

光触媒を用いた水処理システムの研究 1

野口 寛・磯和俊男

1. はじめに

光触媒の水処理への応用のためには、適切な処理対象の選定と光触媒材料や装置構造の工夫が必要となる。物質拡散の遅い水中では多くの場合、反応表面への物質輸送過程が反応の律速となる。光触媒反応の効率を上げるためには、反応表面をできるだけ大きくし、物質拡散速度を高めることが重要である。光触媒材料の面からは、表面電荷や固体酸度などの表面の性質を制御することで物質への吸着性や反応性を高める工夫を行っている。適切な処理対象の選定については、光触媒反応で分解できる多くの有害物質は、既存の技術で処理可能なものが少なくない。そのような場合には、処理速度の面で光触媒反応が利用しにくいのが現状である。光触媒の特長を活かすために、我々は光触媒の還元反応の利用を提案している。浄水処理の酸化過程で生成する臭素酸イオンを対象にして、表面修飾法による光触媒材料の改良を行い、反応効率化を検討した。また、固定化光触媒に表面修飾法を適用した結果を併せて報告する。

2. 臭素酸イオンの還元処理

2.1 目的

浄水処理における酸化処理副生成物の問題は古くて新しい。水道水中に混入する有害物質の低減や殺菌効果の向上のために酸化処理の強化が求められる一方で、酸化過程で生成する副生成物をできるだけ低く押さえることが課題となっている。臭素酸イオンは主にオゾン処理過程で生成する副生成物である。TiO₂光触媒による臭素酸イオンの還元反応はpH依存性が高く、水道水の中性pH域では反応速度が遅い。そこで、光触媒の表面改質を行って反応速度を向上することを試みている。昨年度までの研究で、TiO₂光触媒表面をアルミナ処理して表面電荷を操作することで、触媒表面への臭素酸イオンの吸着性が向上し、分解速度が上昇することを明らかにした。今年度の研究では、表面電荷操作に加え、固体酸度を制御することで分解速度をさらに向上させる方法について検討した。固体酸度の制御については、二元金属酸化物によるTiO₂表面修飾法を利用した。二元金属酸化物にはシリカアルミナを用い、アルミナ相とシリカアルミナ相を共存させることで吸着効果と固体酸度向上効果の両立をねらった。

2.2 光触媒材料の調製

シリカアルミナによるTiO₂光触媒の修飾には、TiO₂懸濁液中でシリカとアルミナを共沈させる方法を利用した。シリカアルミナの原料には珪酸ナトリウムとアルミン酸ナトリウムを用いた。粒子径20nmのアナターゼ粉末(石原産業ST-21)を純水中にpH12で懸濁し、アルミン酸ナトリウム溶液および珪酸ナトリウム溶液を所定量添加した。これに60℃で加温しながら硝酸を添加して中和処理し、熟成の後、濾過および洗浄を行った。得られたケーキを110℃にて乾燥し、乳鉢で粉碎して表面処理TiO₂粉末を得

た。シリカアルミナの表面処理量はAl およびSi 換算で総モル数 0.5mmol/g-TiO₂ と一定にし、シリカ混合比(モル比) 0, 5, 10, 20, 30, 50, 100%の8種類の粉末を作製した。さらに、焼成2時間の一定条件で、200~500 の範囲で焼成温度の異なる粉末を作製した。また、表面処理 TiO₂ 粉末とは別に、表面処理と同様の条件でシリカアルミナ粉末を作製し、結晶相や固体酸度の評価に用いた。

2.3 評価試験結果

(1) シリカ混合量の影響

シリカ混合比0、5、10、20、30、50、100%(モル%)のシリカアルミナ粉末の結晶相の調べた結果が図1である。シリカ混合比 0、5%では含水アルミナの擬ペーサイト相を示した。シリカ比 10~20%の間で擬ペーサイト相が消失し、30%以上でシリカアルミナのアモルファス相となった。シリカ混合比 10~20%で含水アルミナとシリカアルミナが混在した結晶が得られることが明らかとなった。

シリカアルミナ担持 TiO₂ 粉末について、臭素酸分解速度を調べた結果が図2である。0.1mM KNO₃ 水溶液中、0.2g-TiO₂/L の濃度で懸濁させ、pH 7、光強度0.5mW/cm² の条件で分解処理を行った。焼成温度110、300、400 の粉末それぞれについてシリカ混合比の異なる粉末で実験を行い、分解初期の濃度勾配から分解速度 C/t を求めた。図2から、いずれの熱処理温度でもシリカ混合比 10%の条件で臭素酸イオンの分解速度が最大となることが明らかとなった。

(2) 熱処理の影響

シリカアルミナ修飾 TiO₂ 光触媒について、臭素酸分解速度への熱処理の影響について調べた結果が図3である。シリカ混合比 0、10、20、30%についてそれぞれ 110~500 の異なる温度で熱処理した粉末について、上記と同様の分解試験を行い、分解速度を求めた。図3から、シリカ混合比 10%および

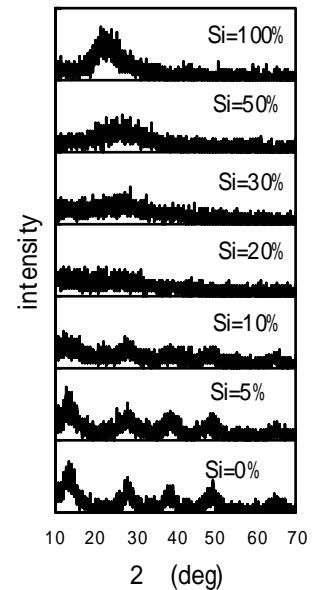


図1. シリカ混合比による結晶相の変化

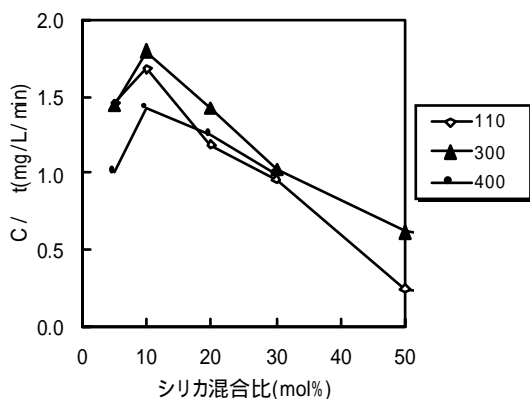


図2. シリカ混合比による臭素酸イオン分解速度の変化

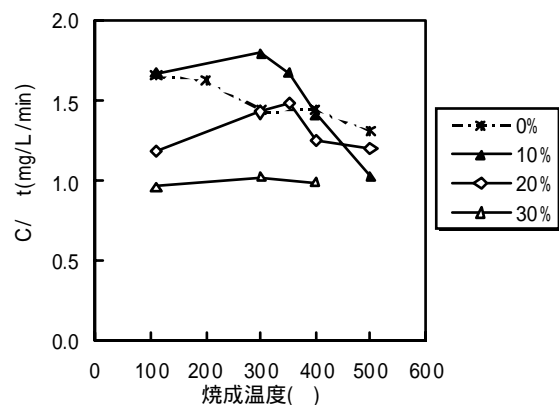


図3. 焼成温度による臭素酸イオン分解速度の変化

20%の粉末では300~350 付近で分解速度が最大となることが明らかとなった。また、シリカ混合比 0%、つまり、アルミナ修飾 TiO_2 光触媒ではこのような極大は見られず、熱処理温度の上昇とともに分解速度が単調に低下した。

(3) 固体酸度および比表面積

分解速度向上の要因として、固体酸や等電点などの触媒表面の化学的な性質の変化と、表面積の増加などの物理的要因が考えられた。これらの寄与を調べるために、固体酸度および比表面積の測定を行った。固体酸度はシリカアルミナ粉末を対象とし、アンモニアによる昇温脱離試験を実施した。比表面積については、シリカアルミナ担持 TiO_2 粉末を対象として、窒素吸着法で測定した。

比表面積の測定結果では、シリカアルミナ担持による比表面積の変化はほとんど認められず、シリカアルミナ担持でわずかに減少した(図4)。

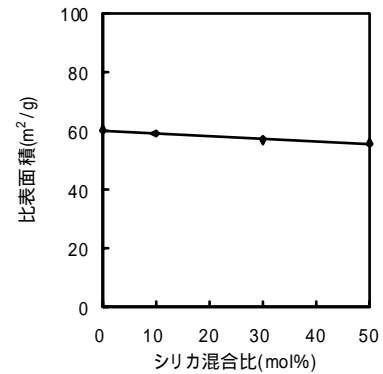


図4. シリカ混合比による比表面積の変化

固体酸度の測定結果では、昇温脱離パターンとして200 と400 に2つの脱離ピークが現れ、シリカアルミナ上に固体酸度の異なる2種類の酸点があることが明らかとなった(図5)。図5のピーク面積値から酸量を求めた結果では、臭素酸分解速度の最も高かったシリカ混合比 10%の条件で最も酸量が多かった(図6)。

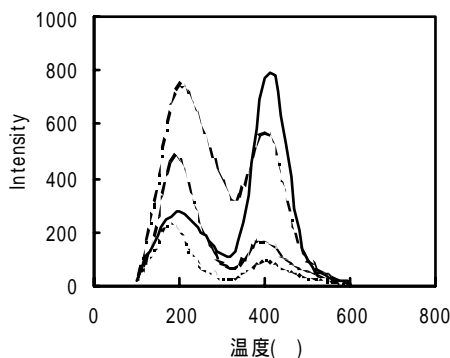


図5. 昇温脱離試験の結果

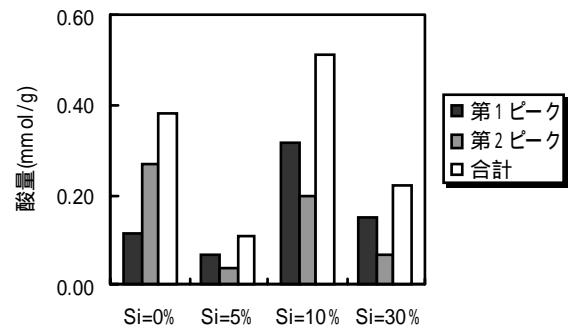


図6. シリカ混合比による酸量の変化

2.4 考察

上記の結果から、シリカアルミナ担持 TiO_2 光触媒では、シリカ混合比 10%、焼成温度 300 で臭素酸イオンの分解速度が最大となることが明らかとなった。熱処理温度の最適値が存在する理由については、吸着性と固体酸度の2つの要因が関与すると考えられた。一般にシリカアルミナでは500 くらいまでは熱処理温度とともに固体酸度が上昇する。一方、吸着効果については、温度上昇とともに比表面積が低下し、吸着性が低下する。固体酸度から見れば熱処理温度が高いほど分解促進効果が大きく、逆に吸

着性からみれば熱処理温度が低いほど分解促進効果が大きくなる。これら 2つの効果がバランスするところが最適条件になると考えられた。また、シリカ混合比に対して最適値が存在する理由は、固体酸度の変化から説明できている。シリカ混合比 10%で固体酸度が最大となり、このとき分解速度も最大となった。さらに、分解速度向上への比表面積の影響については、シリカアルミナ担持による比表面積の変化がほとんど認められなかったことから、比表面積変化が分解速度向上の要因でないことは明らかである。これらの結果は、本研究で明らかにされたシリカアルミナ担持による分解速度の向上効果が、比表面積増大の単純な物理的な要因によるものでなく触媒表面の化学的性質の制御によって実現できていることを示唆している。

3 . 固定化光触媒材料への表面修飾法の応用

3 . 1 目的

TiO₂ 粉末の表面修飾において、分解速度の向上で最も高い効果が得られたのは、シリカ担持 TiO₂ 粉末によるメチレンブルーの酸化分解反応である。メチレンブルー分解速度の向上は、シリカ担持による吸着性の向上が主な要因であり、光触媒表面への物質輸送の向上により処理速度が顕著に増加することを示す好例となっている。そこで、固定化触媒への表面修飾法の応用として、シリカ担持法を TiO₂ 固定化光触媒へ適用し、その効果について検討した。

3 . 2 材料の調製方法

シリカ担持 TiO₂ 光触媒および比較材料として、表 1 に示すように、粉末触媒 4 種類および固定化触媒 7 種類の合計 11 種類の材料を調製した。

TiO₂ 粉末へのシリカ担持は沈殿法で行った。作製手順は上記のシリカアルミナ担持法と同様とし、原料に珪酸ナトリウムを使用した。さらに、熱処理の影響を調べるために、シリカ担持 TiO₂ 粉末および TiO₂ 粉末それぞれについて 450 、 1.5 時間の条件で焼成したものを用意した。

表 1 . 調製材料の一覧

	No.	条件等
粉末触媒	1	シリカ担持 TiO ₂ 粉末 : No.3 に処理量 0.5mmol/g-TiO ₂ でシリカ処理したもの
	2	No.1 を 450 、 1.5 時間の条件で焼成したもの
	3	TiO ₂ 粉末 (ST-21)
	4	No.3 を 450 、 1.5 時間の条件で焼成したもの
固定化触媒	5	TiO ₂ ゾルで固定化したハニカム
	6	シリカ担持 TiO ₂ 粉末をシリケートバインダで固定化したもの
	7	TiO ₂ 粉末をシリケートバインダで固定化したもの
	8	No.5 をシリカ処理したもの : シリカ処理量 5mmol/g-TiO ₂
	9	" : シリカ処理量 15mmol/g-TiO ₂
	10	" : シリカ処理量 25mmol/g-TiO ₂
	11	" : シリカ処理量 25mmol/g-TiO ₂

固定化光触媒としては、アルミナを担体としたハニカム状のものを用いた。TiO₂ ゴルを焼結して固定化したハニカム（ハニカムA）とTiO₂光触媒粉末をシリケートバイндаで固定化したハニカム（ハニカムB）の2種類を用意した。ハニカムAについては、浸漬法でシリカ表面処理を行い、シリカ担持TiO₂固定化ハニカムを作製した。ハニカムBについては、あらかじめシリカを担持したTiO₂粉末をシリケートバイндаで固定化してシリカ担持TiO₂固定化ハニカムを作製した。シリケートバイндаによる光触媒粉末の固定化は次のように行った。TEOS（テトラエチルオルトシリケート）とエタノール、水、酢酸を体積比2:6:1:1で混合したシリケート溶液を作製した。光触媒粉末1.8gに対して3mLのシリケート液を混合し、混合液にハニカムを浸漬した。浸漬後のハニカムを450℃、1.5時間の条件で焼成し、光触媒担持ハニカムを作製した。

3.3 評価試験結果

(1) 吸着試験

作製した粉末触媒および固定化触媒について、0.1mM KNO₃ 溶液中、pH6、吸着平衡時間60分の条件でメチレンブルーの吸着性を調べた。その結果が図7、図8である。粉末触媒では、TiO₂粉末に比べてシリカ担持TiO₂粉末で吸着量が多く、450℃の焼成で吸着性はほとんど変化しなかった（図7）。固定化触媒では、ハニカムBで吸着量が多く、シリカ担持TiO₂粉末を固定化したものとTiO₂粉末を固定化したものでほとんど差は認められなかった（図8）。

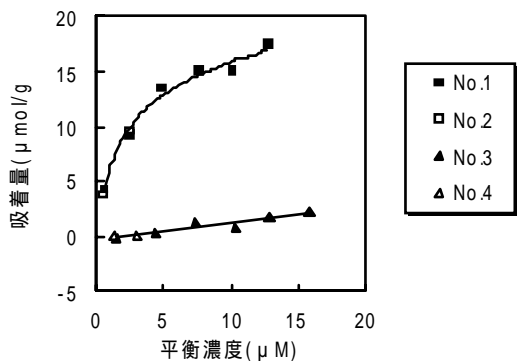


図7. 粉末触媒でのメチレンブルー吸着試験結果

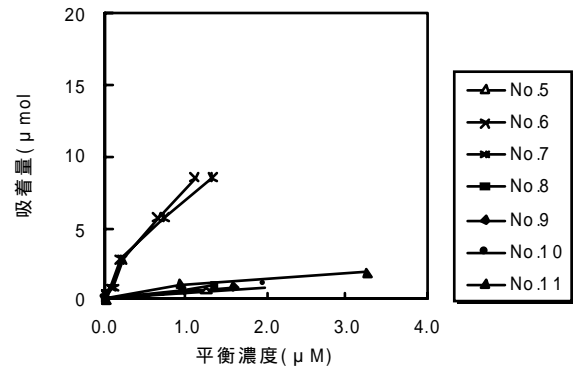


図8. 固定化触媒でのメチレンブルー吸着試験結果

(2) 分解試験

粉末触媒および固定化触媒について、0.1mM KNO₃ 溶液中、pH6、処理水量200mLおよびブラックライト0.5mW/cm²の照射条件で、水中でのメチレンブルー分解試験を行った。粉末触媒については、0.2mg-TiO₂/Lの懸濁液を用いた。固定化触媒については35×45×24の大きさのハニカムを浸漬し、上面から光照射した。分解試験の結果を図9、図10に示した。粉末触媒では、TiO₂粉末に比べてシリカ担持TiO₂粉末で分解速度が大きく、吸着試験の場合と同様に450℃の焼成による分解速度の変化は見られなかった。固定化触媒では、初期濃度の条件の違いはあるが、ハニカムA、ハニカムBのいずれでも分解速度の顕著な向上は認められず、シリカ担持による速度向上は認められなかった（図10）。

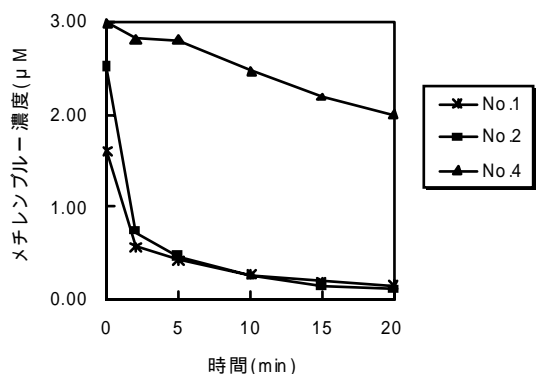


図9. 粉末触媒でのメチレンブルー吸着試験結果

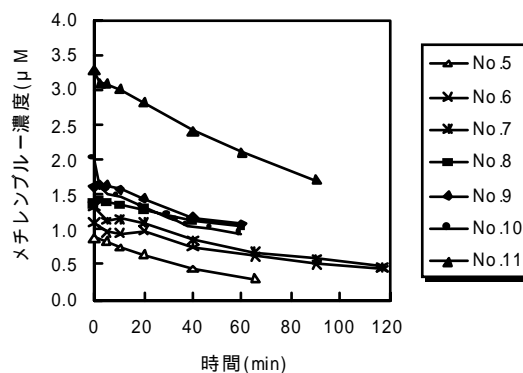


図10. 固定化触媒でのメチレンブルー吸着試験結果

3.4 考察

粉末触媒では、シリカ担持によりメチレンブルーの吸着性が向上するとともに分解速度の向上が見られ、触媒表面へのメチレンブルー輸送効率の向上によって分解速度が向上したと考えられた。これに対して固定化触媒では、ハニカム A、ハニカム B のいずれでも顕著な分解速度の向上が認められなかった。ハニカム B については、シリカ担持 TiO_2 粉末を固定化したものと TiO_2 粉末を固定化したものでも吸着量が同じように増加していたことから、シリケートバインダが吸着量や分解速度に影響したと考えられ、シリケートバインダによってシリカ担持 TiO_2 粉末で得られていた分解速度向上効果が失われた可能性がある。また、ハニカム A については、吸着量と分解速度ともに増加は認められなかった。分解処理後に触媒表面の着色が消失していなかったことから、 TiO_2 触媒表面へのシリカ被覆率が高かったと考えられるが、吸着量の増加が見られていないことと矛盾する。今後、シリカ処理条件や表面被覆状態についての詳細に検討する必要がある。

光触媒を用いた水処理システムの研究 2

野口 寛・磯和俊男

1. はじめに

漁業市場等で利用する海水の安全性を確保するために、殺菌システムの導入が求められている。従来、殺菌方法として塩素剤などの化学薬品やオゾンなどが用いられているが、残留薬品や副生成物などの問題があり、利用が難しくなっている。また、紫外線殺菌法は、副生成物の生成の問題がなく、迅速な処理が可能一方で、不活化率や光回復の点で殺菌効果に限界がある。光回復とは、紫外線照射で一旦不活化されて増殖能を失った菌が、可視光照射下で増殖能を取り戻す現象である。

本研究では、これらの問題を解決するために、光触媒/過酸化水素併用法による海水殺菌システムの実現性について検討した。光触媒/過酸化水素併用法において殺菌水の安全性を確保するためには、処理後の過酸化水素残留濃度を一定値以下にすることが望ましい。また、殺菌水の用途を広げるためにはできるだけ多くの水量を確保することが必要となる。本研究では、過酸化水素 光触媒/過酸化水素の逐次処理を想定し、前段での過酸化水素処理時間をできるだけ長く設定し、過酸化水素の投入濃度をできるだけ低くした条件出しを行うことで、残留過酸化水素の低減化および水量の拡大を図った。さらに、光回復防止の観点からも処理条件の検討を行った。それらの結果から、光回復のない安全な殺菌水を提供するための最適処理条件について検討したので報告する。

2. 実験

(1) 光触媒処理装置

光触媒には、アルミナ多孔体にTiO₂光触媒をコートした光触媒フィルタ(厚さ 24mm)を用いた。光触媒フィルタは、直径約 3mm の空孔がランダムに配列した三次元構造体である。光照射のためのガラス窓を有した反応セルに光触媒フィルタを充填し、面方向から光照射し、垂直方向へ通水する構造とした(図1)。評価試験では、有効容積1.5 L の反応セルを5段直列に5段連結した光触媒処理装置(明電舎製)を用いた(図2)。光触媒処理装置では、各反応セルの光源部には3.4W冷陰極管を8本(片面4本)配置されており、光触媒フィルタ面での強度は約 2 mW/cm²となっている。

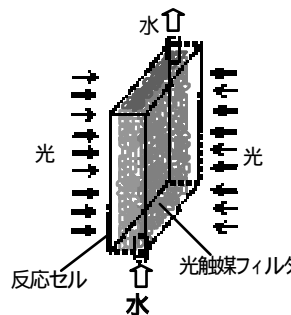


図1. 固定化光触媒



図2. 光触媒処理装置の写真

(2) 実証プラント

実証プラントを静岡県榛原郡相良町の地頭方漁港内に設置し、実海水を処理原水として、最適処理の検討および連続運転による実証試験を実施した。実証プラントの処理フローを図3に示した。実海水をポンプにより汲み上げ、ろ過装置を経て、紫外線殺菌装置にて殺菌処理を行った。紫外線処理装置での殺菌条件は30,000 μW・sec/cm²とした。ろ過後の海

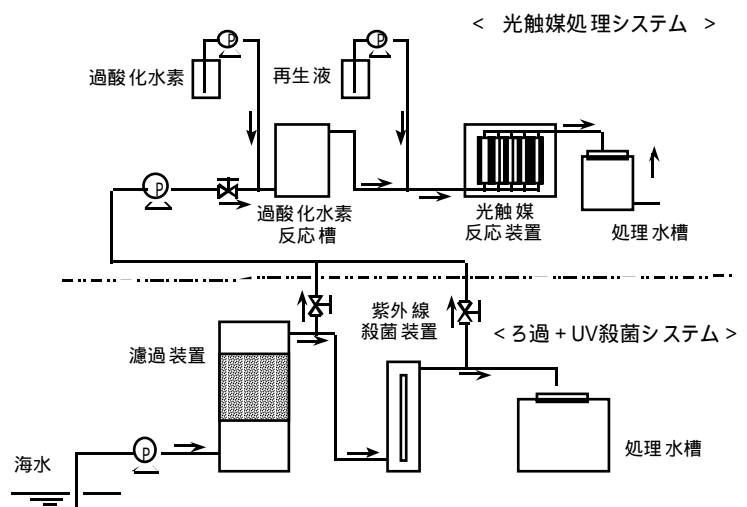


図3. 海水殺菌実証プラントの処理フロー

水または紫外線殺菌後の海水を、過酸化水素反応槽および光処理反応装置に供して処理を行った。実証プラントの写真を図4に示した。

(3) 実験方法

過酸化水素 光触媒/過酸化水素の処理フローにおいて、最初に、前段の過酸化水素処理での殺菌および光回復防止条件を求めた。濾過海水または紫外線殺菌海水を処理原水とし、過酸化水素処理時間を10hrに固定して、初期過酸化水素濃度をパラメータとして殺菌および光回復防止効果を調べた。濾過海水または紫外線殺菌海水に過酸化水素を所定量添加した。10時間後にメンブランフィルタで菌をろ過回収し、純水で洗浄して残留過酸化水素を除去した後、培養した。光回復後の菌数を調べる実験では、培養前に室温、24時間の条件で蛍光灯(近紫外線強度0.034mW/cm²)を照射した。



図4. 海水殺菌実証プラントの写真

次に、後段の光触媒反応装置での残留過酸化水素の除去条件を求めた。光触媒反応装置に過酸化水素を添加した海水を通水し、理論滞留時間の3倍の処理時間で通水して定常状態とした。定常状態において、光触媒処理装置の入口および出口からサンプリングを行い、過酸化水素濃度の測定を行った。

過酸化水素反応槽での殺菌および光回復条件、光触媒処理装置での残留過酸化水素除去条件から、光触媒/過酸化水素併用法の最適処理条件を求めた。その条件のもとで連続運転を実施し、処理の安定性について調べた。処理ルーチンとして、ろ過/紫外線殺菌処理、過酸化水素添加および処理、光触媒処理を日単位で繰り返した。ろ過海水、紫外線処理水、光触媒処理水をサンプリングして、水温、吸光度、過酸化水素濃度、大腸菌群数および一般細菌数を測定した。吸光度は254nmおよび360nmで測定し、紫外線の透過性および溶存物質濃度の評価を行った。

過酸化水素の定量にはDMP法を用いた。また、大腸菌測定にはm-Endo Broth培地を用いたメンブランフィルタ法を利用した。

3. 結果と考察

(1) 殺菌および光回復防止条件

図5、図6は、それぞれろ過海水および紫外線殺菌海水を処理原水として、初期過酸化水素濃度による大腸菌群数の変化を調べた結果である。図5から、ろ過海水を原水とした場合には、完全殺菌のためには過酸化水素の初期濃度14mg/L以上が必要であることが明らかとなった。またこの場合、可視光照射で菌数の増加は認められていないことから、光回復現象は起きないことが確認できた。紫外線殺菌水を処理原水とした場合には、図6から、過酸化水素の初期濃度6mg/L以上で光回復が防止できることが明らかとなった。これらの結果

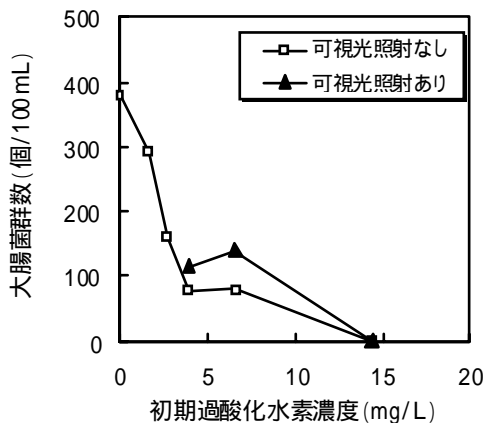


図5. ろ過海水を処理原水としたときの過酸化水素処理における初期過酸化水素濃度と大腸菌群数の関係

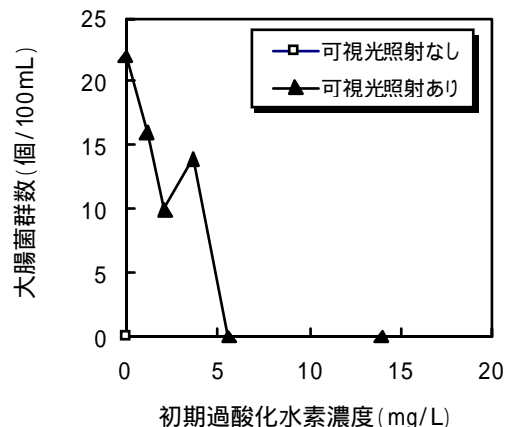


図6. 紫外線殺菌海水を処理原水としたときの過酸化水素処理における初期過酸化水素濃度と大腸菌群数の関係

から、処理時間の一定条件では、殺菌効果よりも光回復防止効果の方が過酸化水素の低い投入濃度で実現できることが明らかとなった。過酸化水素の投入濃度を低くできることは、後述するように、後段の光触媒処理装置において残留過酸化水素除去のための処理時間を短くすることができることを意味し、処理水量の拡大の点で重要である。

(2) 光触媒反応装置での過酸化水素の分解特性

紫外線処理後の海水に過酸化水素を添加した場合に、0.5~2 L/min の流量条件で、光触媒処理装置における過酸化水素の入口濃度と出口濃度の関係を調べた結果が図7である。図7の操作図を用いることにより、入口過酸化水素濃度を任意に決めるときに、所定の出口濃度を達成するための水量条件を求めることができ、光触媒処理装置での必要滞留時間を決めることができる。

(3) 最適処理条件

過酸化水素処理での殺菌、光回復条件および光触媒処理装置での過酸化水素除去条件から最適条件を求めた。光触媒処理後の残留過酸化水素濃度の許容値は、魚介類への安全性、人体への影響から2 mg/L と定めた。処理条件を表1に示した。

表1 . 光触媒/ 過酸化水素併用法での殺菌条件

	殺菌目的	光回復防止目的
処理原水	ろ過海水	紫外線殺菌水
過酸化水素：初期濃度	14 mg/L	6 mg/L
残留濃度	2 mg/L	2 mg/L
処理時間：過酸化水素	10 hr	10 hr
光触媒	8 min	3 min
水量	1.2 m ³ /day	3.1 m ³ /day
ランプ電気代(光触媒装置)	34 円/day	34 円/day

ろ過海水を光触媒/過酸化水素処理する場合には、前段の過酸化水素処理槽での初期濃度を14 mg/Lとし、後段の光触媒処理装置での水量を0.8 L/min、処理時間で8 minの処理時間に設定する必要がある。ろ過/紫外線殺菌水を処理原水として光触媒/過酸化水素処理する場合には、前段の過酸化水素処理槽での初期濃度を6 mg/Lとし、後段の光触媒処理装置での水量を2.2 L/min、処理時間で3 minの処理時間に設定すればよいことが明らかとなった。従って、ろ過/紫外線処理/過酸化水素処理/光触媒処理のフロートすることで、処理水量をもっとも多くすることができ、光回復のない殺菌海水を最大3.1 m³/dayの水量で提供できることが明らかとなった。このときの光触媒処理装置にかかるランプ電気代は34 円/dayで、十分に実用になる範囲にある。

(4) 連続運転試験

過酸化水素が6 mg/L以上となるように一定量で主入し、過酸化水素の処理時間10時間、光触媒の処理時間を3 minとして連続運転を実施した。11月6日に運転を開始し、処理システムの安定性を確認した。運転開始後の6日後の11月12日から17日までサンプリングおよび水質測定を実施した。その結果を図8に示した。254 nmおよび360 nmの吸光度変化から、海水の水質に変化があったことがわかる。一般に360 nm近辺の吸光度は環境水中に含まれる不飽和結合を有する有機物量の指標とされている。吸光度の高いときに過酸化水素の初期濃度が低くなる傾向があり、海水中に含まれる有機物等との反応で過酸化水素が消費されたことを示唆している。水質データの測定期間中では、過酸化水素の初期濃度は6~11 mg/Lの範囲で変化し、光回復防止条件の6 mg/L以上を維持できた。光触媒処理後の過酸化水素濃度については3 mg/L以下となり、貯留中に残留値が減少し、貯留水中の濃度では1 mg/L以下となった。殺菌効果については、大腸菌群数については、紫外線処理水では光回復現象が顕著に認められた。11月15日には光回復後の不活化率が5%となり、殺菌処理前の菌レベルにほぼ近くなった。これに対して、光触媒処理後には光回復が顕著に抑制され、安定した処理が実現できることが明らか

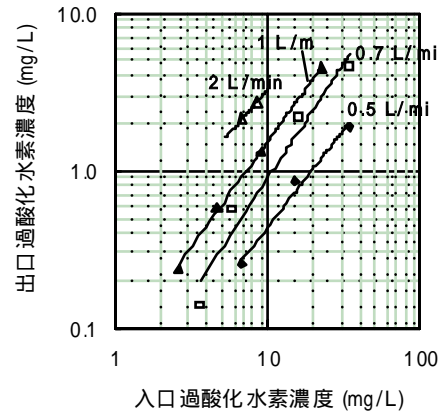


図7 . 光触媒反応装置における入口過酸化水素濃度と出口過酸化水素濃度の関係。図中の数字は処理水量を示す。

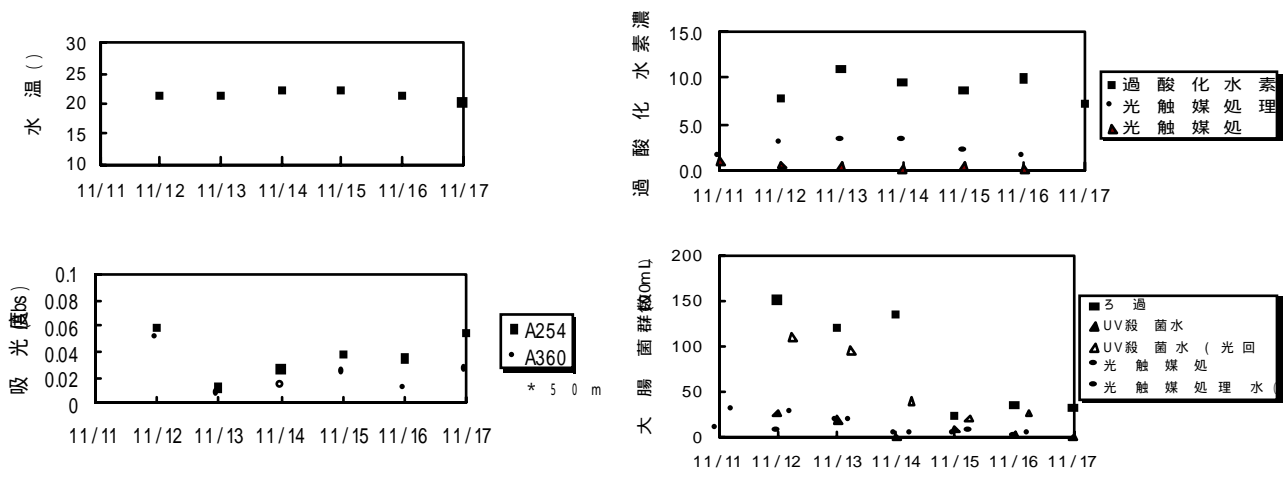


図8. 連続運転試験時の水質変化関係

かとなった。光触媒処理水では、紫外線処理水で最も不活化率が低かった11月15日に光回復後不活化率が76%とやや低かったものの、その他の日では84%以上の不活化率を維持できた。一般細菌数の測定結果を図9に示した。紫外線処理では一般細菌の不活化率は66%にとどまったが、光触媒処理後では不活化率は92%に達し、光触媒/過酸化水素併用処理の導入によって、大腸菌群以外の菌についても顕著な低減効果が得られることが明らかとなった。

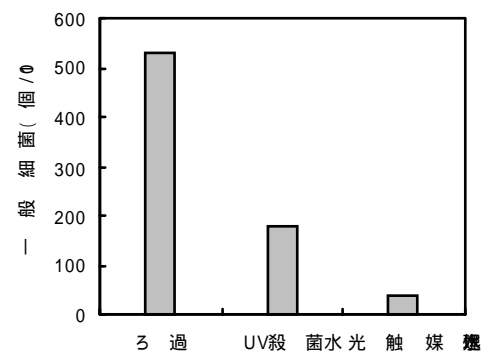


図9 一般細菌数の測定結果

3. 今後の課題と展望

以上から、固定化光触媒を用いた水処理用の光触媒処理装置を用いて、過酸化水素との併用法により、光回復のない安全な殺菌海水が日量3.1 m³/dayの規模で提供できることが明らかとなった。長期の連続運転時の処理安定性について確認が必要であるが、これまで、2ヶ月程度の試験運転および連続運転の範囲では、処理効果の低減は認められておらず、長期運転に十分に対応できると考えている。また、本システムは海水殺菌以外にも十分に適用可能であり、他の用途への適用の可能性について検討していく予定である。