

チタニア・マグネタイトを用いた環境配慮型水処理法の研究

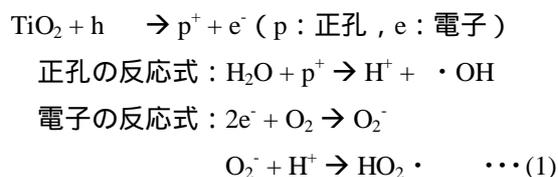
諏訪東京理科大学 正会員 奈良 松範
諏訪東京理科大学 石渡 妙子

1. 目的

多くの開発途上国において、深刻な水不足が続いている。日本であれば、一人当たり毎日、約 200 リットルの水を消費している一方で、国連の報告によれば、世界には 1 日に 20 リットルの水を手に入れるために 30 分以上歩かなければならない人が 11 億人いる。さらに、24 億人が下水道などのインフラとしての衛生設備が整っていない劣悪な水環境で暮らしており、多くの子どもが、水が原因となる病気で死亡しているという現状である。開発途上国において上・下水道のインフラの普及が進まない理由として、政府財源の不足や管理システムの不備が最も大きな要因として挙げられている。そこで、ダム等の建設よりもコストを押さえ、単純な作業で水処理ができ、管理も容易となる水処理システムの構築が急がれている。また、われわれは浄水場で処理を行った水を飲み水として使用しているが、この上水処理のプロセスでは様々な薬品が使われており、ここにも問題点を抱えている。例えば、大腸菌や細菌類を殺菌し発生を抑えるために塩素が使われている。塩素は他の物質(有機物や臭素)と化学反応を起こし、発ガン性物質であるトリハロメタンが発生すること、また残留塩素による健康被害などが問題になっている。日本ではトリハロメタンの総量が年平均で 1 リットルあたり 0.1 ミリグラムという目標になっているが、これは WHO の定める値の約 3 倍の許容量である。以上のような開発途上国における水処理の検討や、わが国における現状の浄水処理における副生物や残留物の発生、コストの問題等を解決するための塩素やオゾン処理に換わる新しい水処理方法の開発が望まれる。本研究では、上記の問題を解決できると期待されている酸化チタン光触媒を用いた水処理法に関する実験的な検討を行った。

2. 方法

通常の酸化チタンは粉状であるので、水処理システムからオーバーフローしてしまう。特に、水処理に粉末状態の触媒をそのまま使用すると、処理後にこの光触媒を回収することが困難となり、半永久的に使用できるという触媒の大きな利点がなくなってしまう。そこで、酸化チタン光触媒を水中で用いる場合には、酸化チタンを何らかの基材に担持し、固定化することが行われる。しかし、有機物を含む材料は光触媒により酸化分解されてしまうので、無機系の材料を用いることになるが、比重が大きくなり沈殿するので、処理効率を確保することができなくなる。以上のように光触媒を利用する場合には、これが回収され再利用できること、そして排水(除去すべき物質)との接触率を高めることができるように水中に懸濁させる必要がある。そこで、本研究では光触媒の固定化法として、酸化チタン光触媒を磁性体のマグネタイトに固定化させる手法を採用した。このハイブリッド型の光触媒は、界面活性剤、マグネタイト、酸化チタン前駆体の硫酸チタニル等を反応させて作製した。ハイブリッド光触媒は、マグネタイト粒子に固定化させるため、粉末の光触媒と同等の処理面積が期待でき、磁石を用いることで容易に回収ができるというメリット生まれる。このハイブリッド光触媒(チタニアコーティングマグネタイト)を用いて、大腸菌の殺菌効果を実験的に確認した。式(1)に、二酸化チタンの光触媒反応の概要を示した。酸化チタン光触媒の特徴として、発生した正孔が直接酸化反応に関与する場合もあるが、正孔が結晶表面の水分や OH 基と反応して、 $\cdot\text{OH}$ (ヒドロキシラジカル)が生じ、このヒドロキシラジカルが酸化反応に関与することが多い。一方、電子は酸化チタンの表面に存在する酸素を還元して、 O_2^- (スーパーオキシドイオン)を生成して、それが水分子と反応して、過酸化水素を経て、OH ラジカルが生じる。



キーワード：水処理、省エネルギー、光触媒、二酸化チタン、マグネタイト

連絡先： 〒391-0292 長野県茅野市豊平 5000-1 諏訪東京理科大学 (TEL) 0266-73-1201

諏訪湖の水質常時監視測定結果(2009年12月)

測定地点	pH	COD (mg/l)	SS (mg/l)	DO (mg/l)	大腸菌群数 (MPN/100ml)	全窒素 (mg/l)	全リン (mg/l)
湖心	7.7	3.5	4	10	380	0.42	0.021
初島西	7.7	3.3	4	11	1400	0.49	0.028
塚間川沖 200m	7.3	3.6	4	10	530	0.38	0.024

3. 結果及び考察

粒度分布測定装置を用いて、作成したマグネタイトの粒径を蒸留水で洗浄した後に調査した結果を図1に示した。この結果から作成されたチタニア・マグネタイトの粒径範囲は0.8μmから6μmであったことがわかる。相対粒子量の割合から、粒径1.5μm前後の粒子が最も多いといえる。なお、マグネタイトの粒径は使用する水溶液の濃度を変えることによって操作できる。つぎに、図2はチタニア・マグネタイトを用いた殺菌実験の結果を示した。UV照射では24時間後には大腸菌群数がゼロになっていたのに対して、チタニア・マグネタイトを添加しUVを照射したものでは3時間後には大腸菌群数をゼロにすることができた。同図には、殺菌後における大腸菌の復活についての実験結果も示した。24時間後に光の照射を止め、暗室の状態では24時間放置した状態が48時間のデータである。その結果、UV照射のみの処理では復活が認められた(2[個/ml]復活)に対してチタニア・マグネタイト処理では復活が認められなかった。したがって、チタニア・マグネタイトを用いることにより大腸菌は完全に殺菌できたと考えられる。図3は本処理を行った場合の溶液のpHの変化を示した。ブランク試験とUVだけの場合はpHが上昇傾向にあるのに対して、チタニア・マグネタイト処理ではpHが低下しており、酸性環境にあることがわかる。光触媒は光の照射エネルギーにより電子と正孔を生み出すが、これらが元に戻る確率は環境に依存している。チタニア・マグネタイト液のpHが高かったことは、光反応により水素イオンが多く発生する状況になっていたと思われる。この現象が殺菌のメカニズムのヒントであり、殺菌に寄与していたものと思われる。

4. 結論

光エネルギーで駆動する省エネルギーな水処理システムの開発の一環として、光触媒を用いた殺菌処理の可能性について実験的な検討を行った。その結果、光触媒のオーバーフローを抑制できるチタニア・マグネタイトの利用可能性を確認することができた。

(文献) Daniela Caruntu; Gabriel Caruntu, Yuxi Chen, Charles J. O'Connor, Galina Goloverda, and Vladimir L. Kolesnichenko, Synthesis of Variable-Sized Nanocrystals of Fe3O4 with High Surface Reactivity, Chem.Mater.2004,16,5527-5534

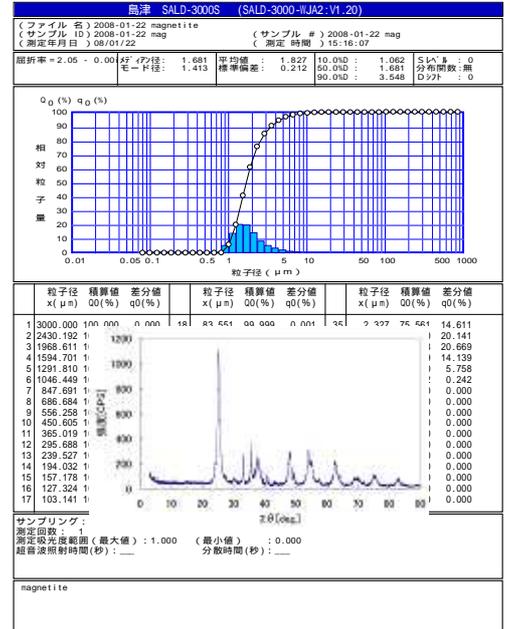


図1.チタニア・マグネタイト粒子の粒径分布とX線回折測定の結果

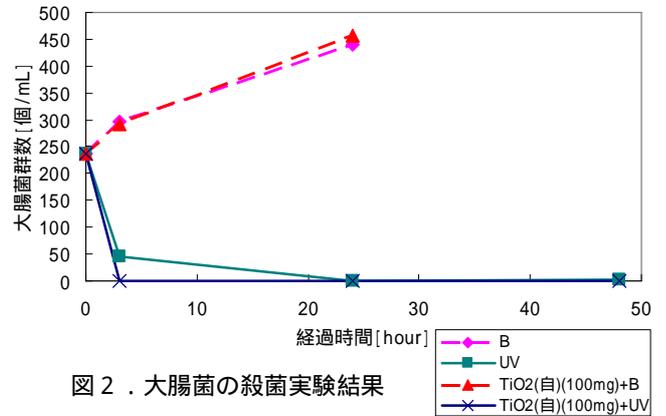


図2.大腸菌の殺菌実験結果

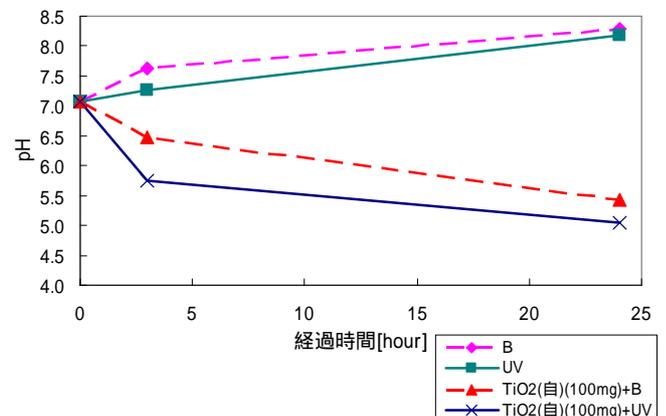


図3.チタニア・マグネタイト処理を行った場合の液中のpH変化