

光触媒分解を利用したフミン酸の分解除去

岩手大学工学部 学生員 ○中村千秋・武山和典
岩手大学工学部 正員 相沢治郎・海田輝之

1. はじめに

水道水中や下水処理水等の排水中にTHM（トリハロメタン）が存在することが知られ、問題となっている。THMは殺菌のための塩素処理の際に水中で塩素と有機物が反応して生成される塩素化合物で、発ガン性、変異原性があると報告されている。THMの前駆物質は主にフミン質であり、微生物では分解しきれなかった安定有機物である。塩素処理は消毒の持続性が高く、我が国で多く利用されている殺菌方法であるが、THMや前駆物質のフミン質を取り除く除去方法の確立はなされていない。例をあげると凝集処理はフミン酸は除去できるが、フルボ酸は除去されにくいといった問題がある。また、微量で処理を困難にしているのも原因の一つである。したがって、本実験はTiO₂を使用してフミン酸を光触媒分解し、その分解除去特性を検討することを目的としている。

2. 実験項目

2.1 実験装置

リアクターはシゲミスタンダードの内部照射型光化学反応装置で、Fig.1に示す。用いた1kw 高圧水銀ランプ（uv・アリオン）は365nmを主波長とし、254nm, 303nm, 313nm, 405nm, 436nmなどが効率よく放射される。ランプによる試料の温度上昇は冷却水によって制御した。また、リアクターは開放系で、容量は約1.2Lである。触媒は酸化・還元力の高いTiO₂、その中でも触媒効果の高いアナタース型を使用した。

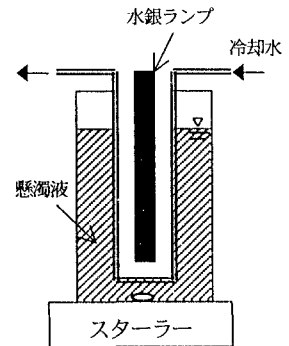


Fig.1 Reactor

2.2 フミン酸の調整

試薬フミン酸（和光純薬製）を0.1NのNaOHに溶かし、一昼夜放置した後、不溶性物質を1μmのメンブレンフィルターで濾過し、pHを1に調整する。それを5000rpmで10分間遠心分離し、沈殿物を採取し、50℃付近で低温乾燥して固体試料にしたものを使用した。

2.3 実験条件

実験条件をTable 1に示す。実験の際にはその適当量のフミン酸を0.1N NaOHに溶かし、HClとNaOHで初期pHを調整した後、適当量のTiO₂を懸濁させ、スターラーによって攪拌しながら照射するという回分式で行った。

Table 1 Experimental condition

条件	パラメーター
TiO ₂ 100mg/l · pH 7	HA=5, 10, 20, 50, 100mg/l
HA 50mg/l · pH 7	TiO ₂ =50, 100, 500, 1000mg/l
HA 20mg/l · TiO ₂ 100mg/l	pH=4, 7, 9

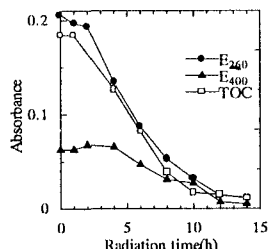
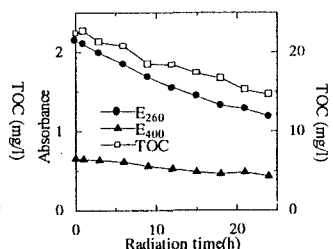
採水は経時的に行い、採水した試料

を10000rpmで10分間遠心分離してTiO₂を分離し、上澄みのフミン酸溶液を採取してTOC、吸光度、pHを測定した。

ここで、THMの生成には不飽和化合物が大きな影響を与えることから、吸光度は不飽和結合の吸収を示し、無機成分の妨害を受けない有機物の代表指標とされている260nmをとった。また、可視部400nmについても測定した。

3. 実験結果と考察

触媒無添加でフミン酸の光分解（増感光分解）に関して実験を行ったが、分解速度は非常に遅かった。Fig.2,3に例としてTiO₂ 100mg/lにおける初期フミン酸濃度を5, 50mg/lとした場合のTOC、E₂₆₀及びE₄₀₀の経時変化を示す。また、Fig.4,5にTOCと吸光度の初期濃度をそれぞれ1とした場合の経時変化を示す。

Fig.2 Change of TOC, E₂₆₀ and E₄₀₀ on photocatalysis (HA=5mg/l)Fig.3 Change of TOC, E₂₆₀ and E₄₀₀ on photocatalysis (HA=50mg/l)

初期フミン酸濃度が 5mg/l の場合、時間の経過とともに腐植特有の暗色は脱色し、実験終了時はほぼ透明であった。分解速度は TOC, E_{260} とも高濃度側で直線的、低濃度側で擬一次反応を示した。両者を比較すると TOC において減少率は初期フミン酸濃度が低い方が大きい、減少速度は高濃度の方が大きくなった。また、Fig.4,5 から、 E_{460} が E_{260} より減少速度が遅いが、それは 400nm の吸光を示す中間生成物が生成されるか、分解されにくい成分があるためと思われる。また、5, 10mg/l の低濃度における E_{260} /TOC と E_{400} /TOC の経時変化を Fig.6 に示す。時間の経過とともに E_{260} と E_{400} の TOC における割合は大きくなり、初期フミン酸濃度 5mg/l では実験開始 10 時間以降に低下した。このことは易分解性成分から分解し、 E_{260} , E_{400} に吸光を示す成分が残るがそれらも最後には分解されることを示している。さらに光触媒分解の速度式としていくつかの有害物質にも適用されているラングミュアの(1)式に基づいて(2)式よりフミン酸初期分解速度の逆数 $1/r$ [s·mg] とフミン酸の初期濃度の逆数 $1/C_0$ [l/mg] の関係を Fig.7 に示す。これより両者は直線関係があり、フミン酸濃度と分解速度が直接に関係していることがわかる。よって Fig.7 から定数 $k = 1.450$ [mg/l·s], $K = 0.123$ [l/mg] と求められる。これらの値は、実験条件は異なるが別の対象物と比べると小さい。よってフミン酸の光触媒分解速度は遅く、 TiO_2 への吸着も少ないことがわかる。 TiO_2 によるフミン酸の吸着実験も行ったが、明瞭な吸着は検出されなかった。

$$r = kKC / (1 + KC) \quad (1)$$

$$1/r = 1/k + 1/kK * 1/C \quad (2)$$

K : 吸着の平衡定数[l/mg], k : 速度定数[mg/l·s]

次に、 TiO_2 濃度を变化させた場合の TOC の経時変化を Fig.8 に示す。 TiO_2 量 500mg/l で最も TOC 分解が早く、1000mg/l において 500mg/l より TOC が減少しないのは、高濃度 TiO_2 は内部への光を遮るものと考えられる。

次に、pH を変えた場合の TOC を Fig.9 に示す。他の研究によると光触媒分解における pH の影響は対象物によって異なり、フミン酸は pH 7 の中性付近が最も分解が大きく、中性付近が最適であることが分かった。

4. まとめ

以上の結果からフミン酸の光触媒分解はラングミュアの式に当てはまる分解をし、さらに中性付近の pH において、あるフミン酸濃度での最適 TiO_2 濃度で行うのがよいことが分かった。また、光触媒分解は難分解性のフミン質分解除去の方法として有効であることも示された。今後は、実際の土壌から抽出したフミン質に関しても同様の実験を行い、さらに NMR 分析によるフミン酸の光触媒分解過程における官能基の変化の検討やフミン質が存在すると思われる下水処理場の最終沈澱池流出水に関する光触媒分解を行う予定である。

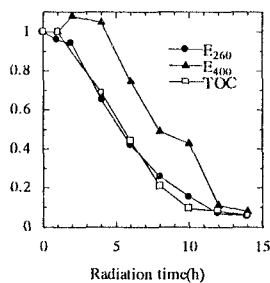


Fig.4 Normalized change of TOC, E_{260} and E_{400} (HA=5mg/l)

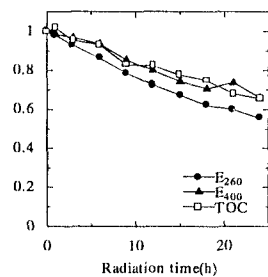


Fig.5 Normalized change of TOC, E_{260} and E_{400} (HA=50mg/l)

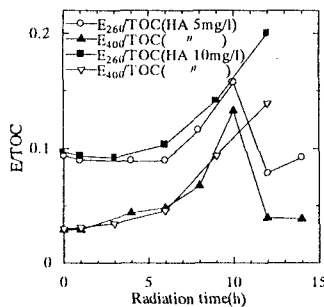


Fig.6 E_{260} /TOC and E_{400} on photocatalysis

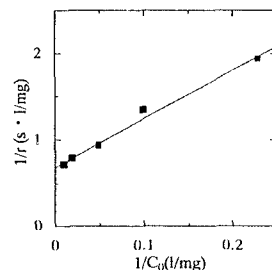


Fig.7 Reciprocal rate vs. reciprocal HA concentration (TiO_2 const.)

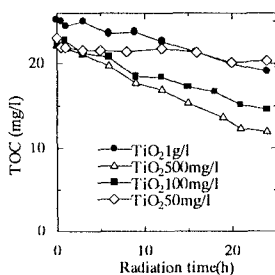


Fig.8 Change of TOC on photocatalysis with TiO_2 change (HA=50mg/l)

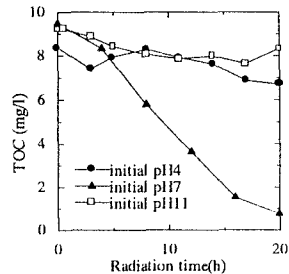


Fig.9 Effect of pH on photocatalysis