

VII-9

自然由来のフミン酸の光触媒による分解除去

岩手大学工学部 学生会員 ○高橋文子 伊藤歩

岩手大学工学部 正会員 相澤治郎 海田輝之

1.はじめに

現在、浄水や下水処理水の消毒には塩素が主に用いられている。しかしながら、塩素は浄水や下水処理水中に含まれるフミン酸と反応し、発ガン性を有するトリハロメタンを生成することが報告されている。従って、塩素消毒によるトリハロメタンの生成を抑制するためには、フミン酸を除去する必要があると考えられる。

本研究では、光触媒を用いて腐葉土から抽出したフミン酸を自然由来のフミン酸として、その分解・除去特性を検討した。

2.実験方法

図 1 に実験装置を示す。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あり、用いた 1 kw 高圧水銀ランプ (uv.アリオン) は 365nm を主波長とする。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 1.2L である。触媒は酸化・還元力の高い TiO_2 、その中でも触媒効果の高いアナタース型を使用した。

自然由来のフミン酸を得るために、腐葉土を 1 M の NaOH に溶かし、一昼夜放置した後、1 μm のガラスフィルターで濾過し、濾液を塩酸で pH 1 に調整した。これを 10,000rpm で 10 分間遠心分離した後、沈殿物を採取し、50℃付近で低温乾燥して固体試料とした。

表 1 に実験条件を示す。実験には固体試料のフミン酸を 0.1M の NaOH に溶かし、HCl と NaOH で初期 pH を調整した後、 TiO_2 を 100mg/l となるように懸濁させ、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。採水は経時的に行い、採水した試料を 10,000rpm で 10 分間遠心分離し、上澄みのフミン酸溶液を採取して TOC 及び吸光度を測定した。ここで、THM 生成には不飽和化合物が大きな影響を与えることから、吸光度は不飽和化合物の吸収を示し、無機成分の妨害を受けない有機物の代表指標である 260nm をとった。また、可視部 400nm についても測定した。

3.実験結果及び考察

図 2 に例として(a)初期フミン酸濃度 10mg/l と(b)初期フミン酸濃度 50mg/l での TOC 濃度、波長 260nm での吸光度 (E_{260})、波長 400nm での吸光度 (E_{400}) の経時変化を示す。この図から、実験開始後 TOC と吸光度は時間の経過にともない減少し、自然由来のフミン酸が光触媒によって分解されることがわかる。図 3 に図 2 の TOC と各吸光度 (E_{260} と E_{400}) の初期値を 1 とした場合での相対値の経時変化を示す。また図 4 に各時間での E/TOC の変化を示す。TOC と吸光度の減少速度を比較すると吸光度のほうが TOC よりもはるかに速く減少しているこ

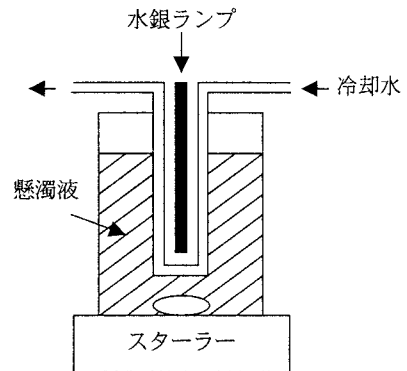
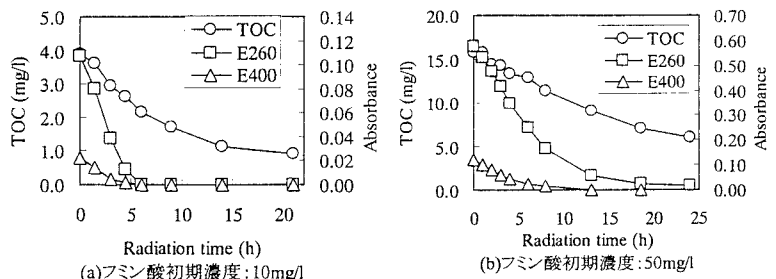


図 1 実験装置

表 1 実験条件

条件	パラメーター
TiO_2 : 100mg/l, pH : 7	HA=5,10,50,100mg/l
HA : 10mg/l, TiO_2 : 100mg/l	pH=4,7,11

図 2 TOC と吸光度 (E_{260} 及び E_{400}) の経日変化

とがわかる。また、 E_{400} と E_{260} の減少速度を比較すると E_{400} のほうが E_{260} よりも減少速度が大きいことがわかる。TOC の減少速度が遅い原因としては、フミン酸の分解過程で生じた中間生成物の分解が遅いためと考えられる。時間の経過とともに E/TOC が減少しているということは吸光度の減少率の方が TOC の減少率よりも大きいことを意味する。中村¹⁾が試薬フミン酸を用いて行った実験では、 E/TOC が実験期間の間に一旦増加する傾向を示したが、本実験では時間の経過に伴い減少していることから、自然由来のフミン酸に含まれる不飽和結合や色度成分の有機物は試薬フミン酸の場合よりも容易に減少することが

分かる。図 5 にフミン酸初期濃度の逆数 ($1/C_0$ [l/mg]) と初期分解速度の逆数 ($1/r_0$ [l·h/mg]) との関係を示す。この図から、フミン酸初期濃度と初期分解速度の逆数は、直線的な関係を持ち、初期分解速度は初期濃度が高いほど速くなることが分かる。これよりラングミュアの式、 $r=kKC/(1+KC)$

K : 吸着の平衡定数 [l/mg]、 k : 速度定数 [mg/l·h]

の吸着の平衡定数 $K=0.06$ [l/mg] と速度定数 $k=0.826$ [mg/l·h] が得られる。本実験から得られた速度定数と、中村¹⁾が試薬フミン酸を用いた実験から得た速度を比較すると、自然由来のフミン酸の方が小さく、分解されにくいことがわかる。

図 6 に種々の pH での TOC の相対濃度の経時変化を示す。pH11 の減少速度は pH7 にくらべると非常に遅く、pH4 の減少速度は pH7 と比べると若干遅いが、同程度であった。よって、フミン酸の分解は、酸性から中性で効率的に起こると言える。

4. おわりに

本研究の結果から、自然由来の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示し、中性付近の pH において効率的に除去が起こることが分かった。今後は光触媒分解によるトリハロメタン生成能の変化やフミン酸の分解過程での官能基の変化を検討する予定である。

<参考文献> 中村千秋, 二酸化チタンを使用した光分解による難分解性物質の除去, 岩手大学大学院修士論文, 1988

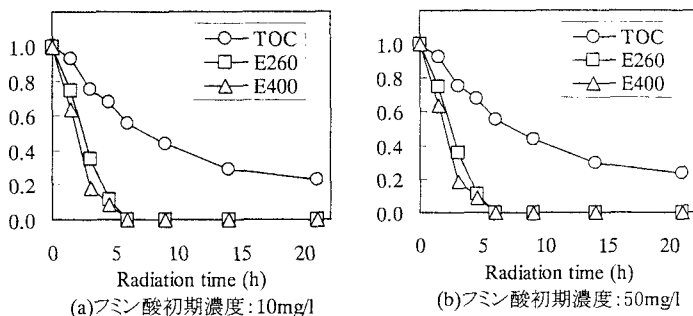


図 3 TOC と吸光度 (E_{260} 及び E_{400}) の相対値の経日変化

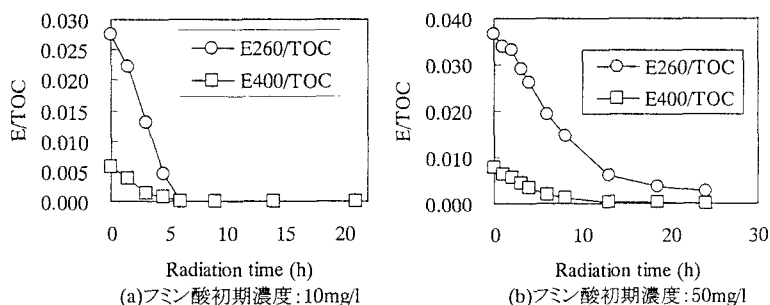


図 4 TOC と吸光度 (E_{260} 及び E_{400}) の相対値の経日変化

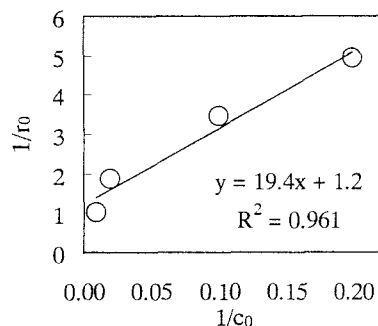


図 5 フミン酸初期濃度の逆数 ($1/C_0$) と初期分解速度の逆数 ($1/r_0$) との関係

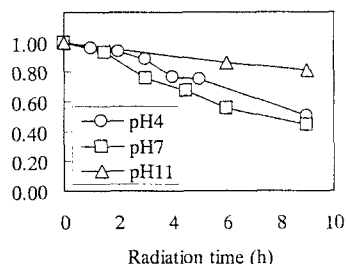


図 6 種々の pH でのフミン酸の相対濃度の経日変化