

O_3/TiO_2 酸化反応を用いた 1,4-ジオキサンの分解に関する研究

東北学院大学	学 生 会 員	○中山 瞬
東北学院大学		鈴木 知宏
東北学院大学	フェロー会員	石橋 良信
東北学院大学	正 会 員	韓 連熙

【序論】

近年、発がん性の疑いがある 1,4-ジオキサンの環境への排出が問題視されている。また、水環境中では加水分解されないため、長期間滞在する可能性がある。この 1,4-ジオキサンを迅速に分解・除去する方法として、促進酸化処理法が注目されている¹⁾。Addamo ら²⁾ はオゾンと二酸化チタン(TiO_2)、UV を併用した促進酸化処理法を用いて水中汚染物質の分解処理を行い、分解効率が向上したことを報告した。

そこで、本研究ではオゾンと光触媒(TiO_2)、光源に太陽レベルの紫外線を持つブラックライト (BL) を併用して水中 1,4-ジオキサンの分解率、多孔質 TiO_2 による吸着効果や電子スピン共鳴装置 (ESR) を用いて OH ラジカル生成について検討を行なった。

【実験方法】

1,4-ジオキサンの初期濃度は 100 mg/L とし、全量を 2 L とした。オゾン濃度は 10, 100, 200 mg/h を用い、オゾン単独実験や O_3/TiO_2 (BL)併用実験を行った。光源として、ブラックライト (東芝; FL10BLB, 最大波長 352nm, 10W) を用いた。 TiO_2 はデグサ P25 (アナターゼ型, 日本アエロジル株式会社)、二酸化チタン (アナターゼ型, 和光純薬工業株式会社) を用いた。反応時間は 120 分とし、20 分ごとに試料を採取し、高速液体クロマトグラフ (HPLC; 島津製作所) を用いて測定を行った。

吸着実験では、各 TiO_2 と粒状活性炭 (和光純薬工業株式会社, 0.2~1 mm) をそれぞれ 0.05 g/L ずつ用い、1,4-ジオキサン溶液と攪拌後 3 時間の試料溶液を採取し、HPLC で測定を行った。

OH ラジカルは、各 TiO_2 を 1 mg ずつ試験管に入れ、スピントラップ剤 (CYPMPO, 10 mM) を添加し、BL を 1 分間照射した後、ESR (日本電子株式会社, JES-TE300) で測定を行った。ESR の測定条件はマイクロ波出力 10 mW, マイクロ波周波数 9.437 GHz, 磁場掃引幅 335.5±7.5 mT, 磁場変調 100 kHz, 変調幅 0.063 mT, 時定数 0.1 sec, 感度 630, 掃引時間 4 min とし、室温下で測定を行った。

【実験結果および考察】

図-1 には O_3 (100 mg/h) 単独実験, 0.05 g/L の TiO_2 (BL) 単独実験, これらの併用実験における 1,4-ジオキサンの分解率を示す。(a) はデグサ P25, (b) は Wako の二酸化チタンを用いた結果を示した。図-1 により、 O_3 単独実験ではほとんど 1,4-ジオキサンの分解がみられなかった。図-1 の(a)と(b)より、 TiO_2 (BL) 単独実験でのデグサ P25 は約 40%、Wako の二酸化チタンは約 10% の 1,4-ジオキサンの分解率であった。さらに、 O_3 と TiO_2 を併用した実験の結果はそれぞれの単独の実験結果の合計より 1,4-ジオキサンの分解率が促進されたことが分かった。このことは、 O_3 の分解が TiO_2 により促進され、OH ラジカルが多く生成されたことに起因していると考えられる。

図-2 には各 TiO_2 と粒状活性炭の 1,4-ジオキサンの吸着率を示す。多孔質であるデグサ P25 はわずかで

あるが粒状活性炭より高い吸着率であり、Wako の二酸化チタンは粒状活性炭と同様な 1,4-ジオキサン

キーワード 1,4-ジオキサン OH ラジカル 二酸化チタン 促進酸化処理法

連絡先: 〒985-0873 宮城県多賀城市中央 1 丁目 13-1 東北学院大学工学部 環境建設工学科 TEL022-368-7341

の吸着率を示した.

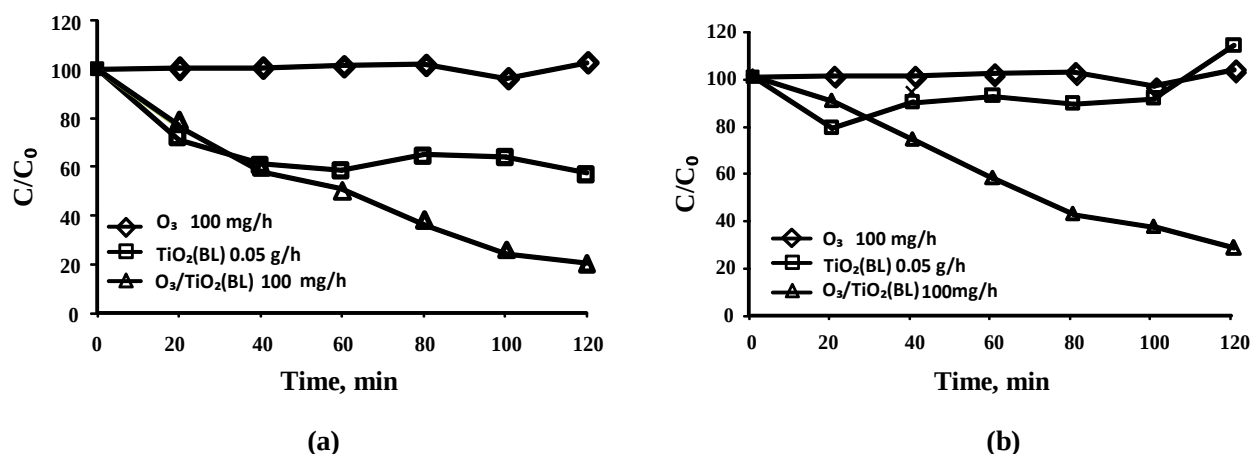


図-1 O_3 単独, $TiO_2(BL)$ 単独および $O_3/TiO_2(BL)$ 併用実験における 1,4-ジオキサン分解率

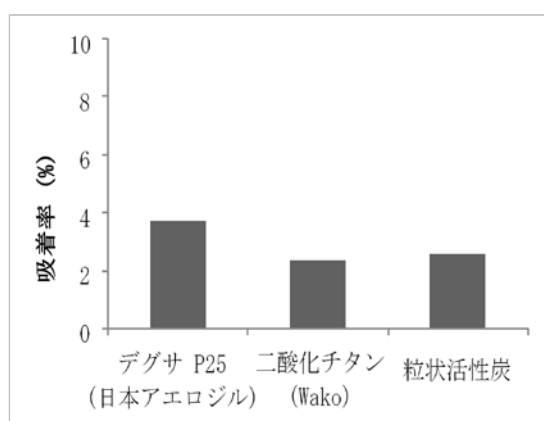


図-2 1,4-ジオキサン吸着率

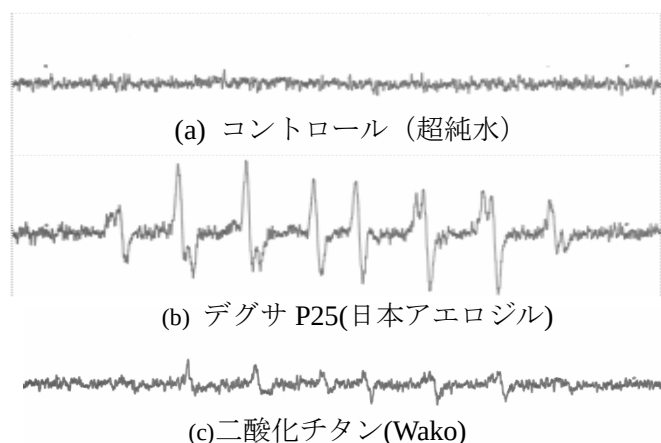


図-3 各 TiO_2 の OH ラジカル生成量

図-3の (a)には溶媒として用いた超純水 (コントロール), (b)にはデグサ P25, また(c)には Wako の二酸化チタンを用いて検出された OH ラジカルの ESR スペクトルを示す. 図-3 により, デグサ P25 を添加した場合が OH ラジカルの生成量が最も多いことがわかった. このことから, $O_3/TiO_2(BL)$ 酸化反応における 1,4-ジオキサンの分解率に最も影響を及ぼすのは OH ラジカルであると考えられる.

【結論】

実験結果により, デグサ P25 が最も高い 1,4-ジオキサン分解率や吸着率, OH ラジカルの生成量を示した. このことより, デグサ P25 は O_3 併用により 1,4-ジオキサン分解を促進させ, 効率的に分解・除去できると考えられる.

【引用文献】

- 1) 井坂 和一, 1,4-ジオキサン含有廃水の処理技術開発動向, 第 56 回日本水環境学会セミナー, 講演資料集, 37-61, 2011.
- 2) M. Addamo, V. Augugliaro, E.G. Lopez, V. Loddo, G. Marci, L. Palmisano, Oxidation of oxalate ion aqueous suspensions of TiO_2 by photocatalysis and ozonation, pp.612, 2005.