

日立プラント建設㈱

○吉川 慎一

同上

大熊那夫紀

同上

奥野 裕

1 はじめに

平成5年12月に新しい「水質基準に関する省令」が施行され、水質項目は85項目に拡充された。今回新たに消毒副生成物、有機化学物質、農薬など微量有機物質の処理が求められている。これら微量有機物質の処理には主に活性炭吸着が用いられているが、この方法では水中からの除去はできても最終的には環境中に放出することとなる。そのため除去と同時に分解できる処理方法の開発を行う必要がある。特にトリハロメタン（以下THM）は4物質（ CHCl_3 , CHCl_2Br , CHClBr_2 , CHBr_3 ）個々に規制があるため、その各々の除去特性の把握が重要である。そこで、本研究では水道水において問題となるような微量な濃度のTHMについて紫外線照射槽に光触媒効果の期待できる二酸化チタンを添加した処理プロセスに関して、THM4物質各々の反応速度定数から、光触媒の効果などについて基礎検討を行った。

2 実験装置及び方法

2.1 実験装置

実験装置を図-1に示す。原水は流量3[L/min]の循環ポンプによって紫外線反応槽と原水タンクを循環する。原水量は15[L]、紫外線反応槽容量は0.385[L]である。

紫外線ランプは185[nm]の波長を含む低圧水銀灯で、出力は8[W]である。分光分布を図-2に示す。

2.2 実験方法

原水はTHM4種の混在系で、4種各々の濃度がおよそ0.1[mg/L]となるよう当社神戸研究所の水道水を用いて調整した。光触媒はアナタース型粉末状 TiO_2 （堺化学工業製 SSP-20 平均粒径0.68[μm])を用いた。

まず、光触媒を添加しない系でのTHM濃度の経時変化を調べた。次に光触媒を1000[mg/L]添加し、その効果を検討した。さらに光触媒添加量についても検討した。

実験は室温で行い、実験中DO、pHのコントロールは行わなかった。THMの分析は上水試験法に準拠した。

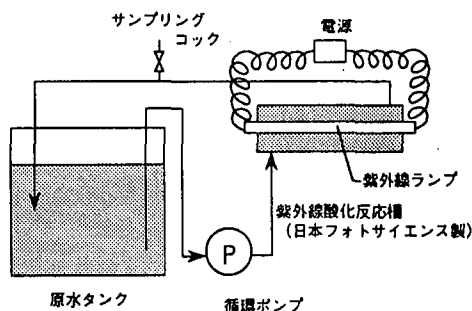


図-1 実験装置

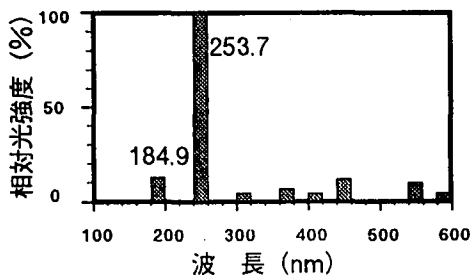


図-2 紫外線ランプの分光分布

2.3 反応定数による評価方法

紫外線によるTHMの分解速度が濃度に関する一次反応であるとする以下の式が得られる。

$dC/dt = -k' C \dots\dots\dots (1)$

C : THM濃度[mg/L]

t : 反応時間[min]

k' : 速度定数[min^{-1}]

これを速度定数k'がランプ強度に比例し、照射水量に反比例するとして紫外線ランプ強度及び照射水量に対して一般化した次式の反応定数kにて評価を行った。

$-dX/dW = kX \dots\dots\dots (2)$

X : THM残存率[-]

W : 紫外線照射量[$\text{W}\cdot\text{h}/\text{m}^3$]

k : 反応定数[$\text{m}^3/\text{W}\cdot\text{h}$]

THM残存率Xとは初期濃度に対するTHM濃度で、吸着及び気化を考慮して紫外線ランプを照射しないブランクの値を差し引いた。即ち、

$X = C/C_0 + (1 - C_b/C_{b0}) \dots\dots (3)$

添字0は初期値、添字bはブランク値を表す。

また、紫外線照射量Wは、単位水量当りに与えるエネルギー量である。

$W = It/V \dots\dots\dots (4)$

I : 紫外線ランプ強度[W]

V : 照射水量[m^3]

3 結果及び考察

3.1 紫外線分解特性

図-3にTHMの残存率（初期濃度(C₀)を基準としたt時間後のTHM濃度(C_t)）の経時変化を示し、(2)式を用いて図-3から得た各々の反応定数kを表-1に示す。紫外線によるTHMの分解はTHM分子中の臭素数が多いほど早く進む傾向があり、CHBr₃の反応定数はCHCl₃のおよそ23倍であった。従って、反応速度の小さいCHCl₃の分解を促進する必要がある。

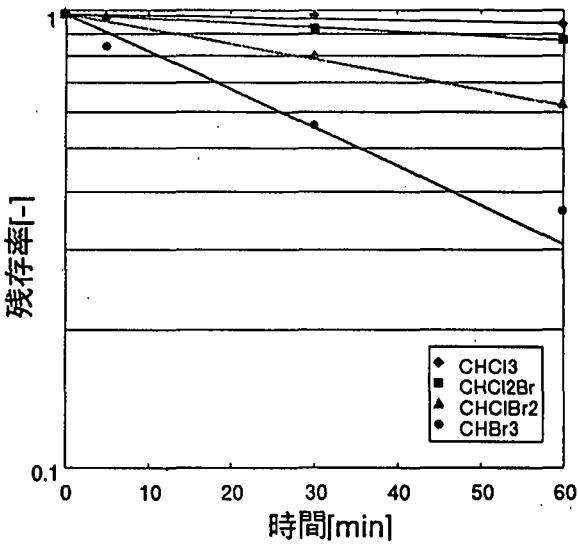


図-3 THM残存率

表-1 反応定数

THM	CHCl ₃	CHCl ₂ Br	CHClBr ₂	CHBr ₃
反応定数[m^3/Wh]	0.08×10^{-3}	0.25×10^{-3}	0.87×10^{-3}	1.83×10^{-3}

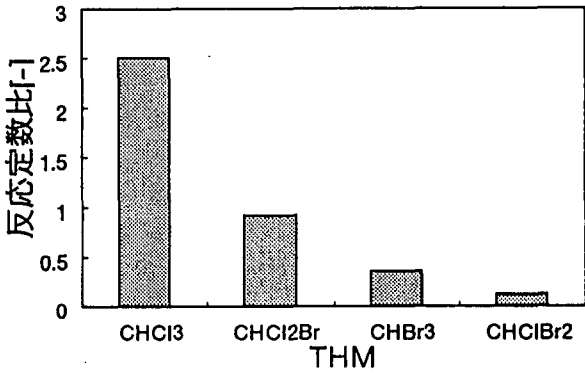


図-4 TiO2 1000[mg/L]時の反応定数比

3.2 光触媒の効果

(1) 各THMの除去特性

図-4に光触媒を1000[mg/L]添加した系の、添加しない系に対する反応定数の比を示す。CHCl₃については光触媒を添加することで反応定数が大きくなり、添加しない時の2.5倍となった。また、CHClBr₂、CHBr₃においてはCHCl₃とは逆に光触媒を添加した系での反応定数が小さくなり、THM分子中の臭素数の少ないTHMほど光触媒添加の効果がみられた。CHBr₃にはTiO₂光触媒効果がないという報告¹⁾があるが、ここでは光触媒粉末が懸濁性物質としてのみ働き、原水の濃度が低いために紫外線酸化の妨げになったと思われる。

(2) TiO₂濃度の影響

図-5に光触媒を5, 10, 50, 100, 1000[mg/L]添加した系の、添加しない系に対する反応定数の比を示す。光触媒の添加によりCHCl₃およびCHCl₂Brでは分解が促進される傾向がみられ、TiO₂濃度が10[mg/L]のときに最も反応定数が大きかった。TiO₂光触媒の効果が最も大きなCHCl₃では、TiO₂光触媒を添加しない系に対して約15倍の反応係数となった。CHClBr₂、CHBr₃では光触媒の添加により分解が妨げられる傾向があるがTiO₂濃度が10[mg/L]以下では添加しない系と大差がなかった。

4 まとめ

(1)185[nm]の紫外線によるTHMの酸化分解の反応定数はTHM分子中の臭素数が多いほど大きくなった。

(2)TiO₂光触媒はCHCl₃の分解を促進するが、紫外線の透過性を低めてCHBr₃の直接的な酸化分解を妨げていた。またCHCl₃の反応定数が最も大きくなるのはTiO₂濃度が10[mg/L]のときであった。

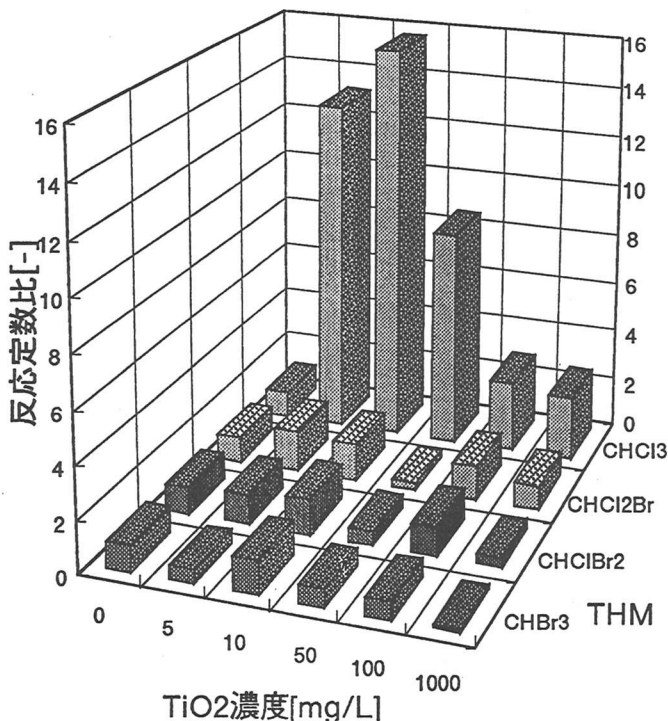


図-5 反応定数比

<参考文献>

- 1)小島次雄, 森下富士夫 : 粉末半導体触媒を用いる光化学反応の分析化学への応用 ; 日産科学振興財団研究報告書, Vol.13, pp161~167, (1990)