

東京大学大学院工学系研究科都市工学専攻 ○武藤真

大瀧雅寛

大垣真一郎

はじめに

二酸化チタンを用いた光触媒は、その強力な酸化力によりほとんどの有機化合物を分解する能力を有しており、従来の水処理に変わる新しい処理技術の一つとして期待されている。光触媒は AOPs (Advanced Oxidation Processes) の一つとして、その酸化力を利用した色度成分の除去、微量汚染物質の除去、また UV との組み合わせから殺菌などの利用が考えられている。また、一方現在の浄水処理において消毒に伴って生じる消毒副生成物、特にトリハロメタン (THM) が大きな問題となっているが、配水管網中の微生物の増殖抑制のためには塩素注入を行なわざるをえない。そこで、浄水原水中の有機物質の制御、または THM 生成能 (THMFP) の低減を目的として光触媒反応を用いることが考えられている。

本研究では、シャーレ型の反応装置を使用して浄水場原水の光触媒処理を行い、THMFP がどのように変化するか分析を行い、併せて TOC の減少などについて調べた。また、実水道原水等の多成分系を扱うときに問題となってくる共存イオンの影響などを、純水中のフェノールに共存させた系での分解実験を行なうことにより調べた。

実験方法

本来、二酸化チタンは直径が数 μm 程度の微細な粉末であり、実際に浄水処理などに光触媒を利用することを考えると、固液分離の操作が必要である。従って、触媒を固定化した装置の開発が望まれている。本研究においてはガラス表面に二酸化チタンを担持した固定化装置を作成し実験を行った。また光源として波長が 254 nm の紫外線を放射する殺菌灯(東芝製 20W)を使用した。

実験に用いた装置は、図 1 のようなシャーレ型の反応装置を使用した。光触媒はシャーレの底面にコーティングしてあり、上方から紫外線を照射した。試料溶液はスターラーで攪拌し触媒と対象物質が十分に接触するようにした。溶液は 150 mL とし、シャーレの径は 10 cm、触媒の表面積は 78.5 cm^2 である。従って、水深は 1.9 cm となる。触媒表面における波長 254 nm の紫外線強度は 8.5 mW/cm^2 であった。

TOC は、試料 5 mL に対して 2 N-HCL を 50 mL 加え 3 分間バージした後水中に残っている不揮発性の有機炭素量を測定した。分析は島津 TOC-5000 を使用した。THMFP は試料に次亜塩素酸ナトリウムを 24 時間後に 1 mg/L 程度残存するように加え、24 時間後に亜硫酸ナトリウムで脱塩素した後にヘッドスペース・GC-ECD 法によって分析した。陰イオン濃度はイオンクロマトグラフ(横河 IC-7000RS)によって測定した。

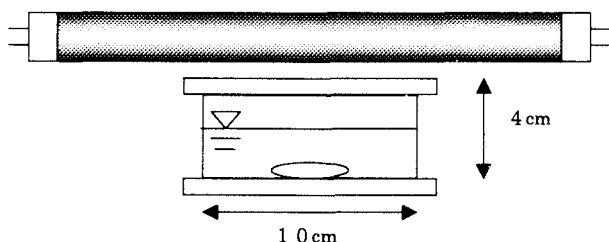


図 1 反応装置

実験の結果と考察

1) 浄水場原水の光触媒処理:THM 生成能を指標とした評価

本実験で採取してきた浄水場原水の水質は、以下の表のようであった。

表 1：浄水場原水水質

TOC	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Br ⁻
2.0	36.5	N.D.	22.0	0.98	31.7	0.60

単位：mg/L

実験に供試するに当たって原水を保留粒子系 0.3 μm のガラスフィルターでろ過した。

浄水場原水を光触媒反応させたときの THMFP の変化を表したのが図 2 である。原水中の臭化物イオンが高いために Br 系の THMFP の割合が高い。

総 THMFP は 20 時間で 138 μg/L から 9 μg/L まで減少している(90%減少)。図の縦軸は対数軸で表わしてある。各 THMFP の減少が直線で近似されるので、1 次反応で表すことができる。そのときの 1 次反応速度定数の値は、CHCl₃ は 0.22 (hr⁻¹)、CHCl₂Br 0.22、CHClBr₂ 0.17、CHBr₃ 0.06 であった。THM 中の臭素の数が増えるにつれて減少速度が小さくなっていることがわかる。これは、臭素の有機物質への付加反応が塩素より卓越しているからだと考えられる。

図 3 は、TOC と吸光度の変化である。TOC は 20 時間で約 50% 減少しており、吸光度は、5 時間で 90% 近く減少していた。これは、光触媒処理において溶存有機物の質的な変化は比較的速く起こっているが有機物を無機化するまでは時間がかかることを示している。また、図 2 と比較して考えると、20 時間後に残っている有機物は THMFP を持たないといえる。260 nm の吸光度は、THMFP と相関があるといわれているが、本実験においては光触媒処理した水に関しては相関が見られなかった。

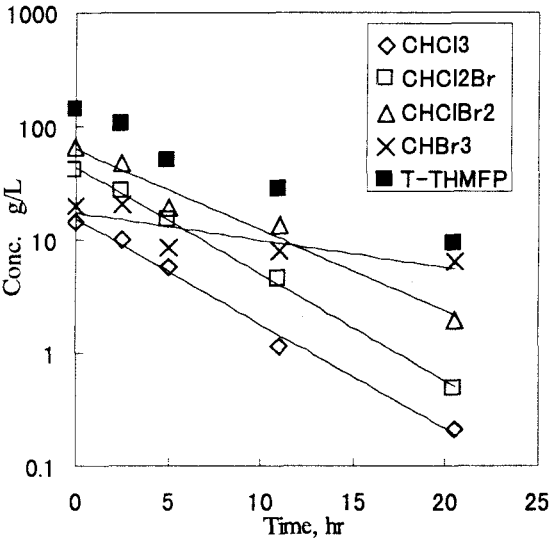


図 2 THMFP の変化

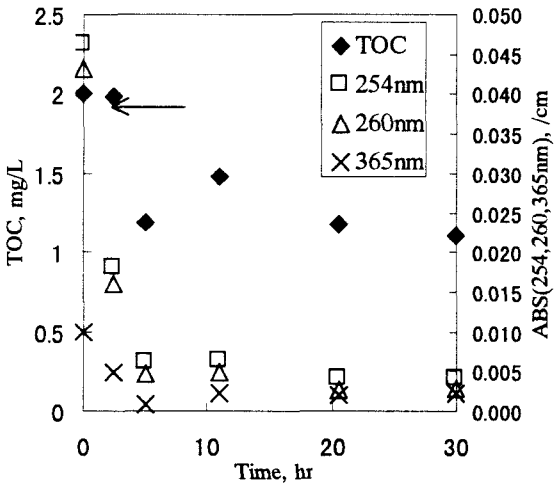


図 3 TOC と吸光度の変化

2) 光触媒反応に与えるイオンの影響実験

前述した実験に示したように浄水原水などは、多量のイオン等を含む。このような共存成分の光触媒反応への影響は少なくない考えられる。そこで純水中にフェノールを溶解し、フェノール分解反応に対するイオンの影響を調べた。フェノールの初期濃度は1 mg/Lとした。共存陰イオンは Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- をそれぞれ1, 10, 100 mg/L になるように調整した。

フェノールの分解は、これまでの実験で1次反応的に進行することが分かっているので、一次反応速度定数 k について比較した。イオンが共存しない時の反応速度定数 k_0 に対する比について示したのが図4である。

Cl^- 、 HCO_3^- とも各々100 mg/L まで共存してもフェノールの分解に対する阻害の影響は見られなかった。一方、 NO_3^- はイオンを加えるにつれてフェノールの分解反応が速くなる傾向が見られた。これは、光触媒反応において負の効果となる正孔と電子の再結合を防いでいるか、酸化還元反応のプロセスの中で硝酸イオンが何らかの促進作用を及ぼしていると考えられる。

また、各物質の陽イオンとしてはナトリウムイオンが共存しているため、 Cl^- 、 HCO_3^- の実験結果から Na^+ の光触媒反応に与える影響は見られなかった。

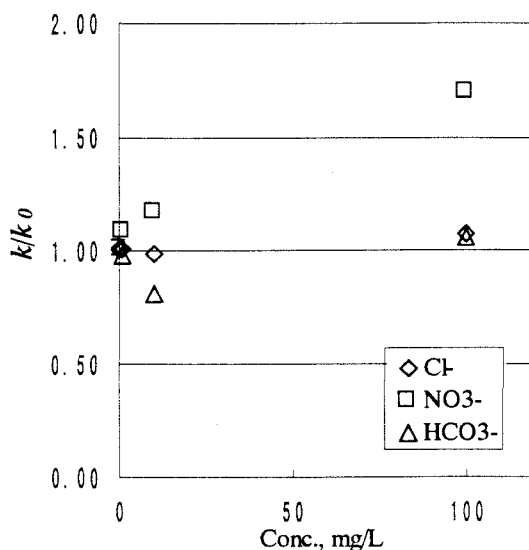


図 4 反応速度定数の比較

結論

- 1) TOC 2 mg/L を含む浄水場原水を試料として供試した光触媒反応において、総 THMFP を 90 % 以上減少させることができた。
- 2) 共存イオンの影響を調べた結果、フェノールの分解反応においては Cl^- 、 HCO_3^- については 100 mg/L まで影響が見られなかった。硝酸イオンを加えた場合には反応が促進される現象が見られた。

参考文献

- 1) Miray B. et al: Photocatalytic Oxidation and subsequent adsorption characteristics of humic acids, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 34, No. 9, pp. 65-72, 1996
- 2) Susan D. et al: Identification of TiO_2/UV disinfection byproducts in drinking water, *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 30, pp. 3327-3334, 1996
- 3) M. Bekbölet: Destructive Removal of humic acids in aqueous media by photocatalytic oxidation with illuminated titanium dioxide, *J. Environ. Sci. Health*, A31(4), pp. 845-858, 1996
- 4) Brian R.: Photocatalytic treatment of humic substances in drinking water, *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 31, No. 5, pp. 1223-1226, 1997