

B-34 TiO_2 を触媒とした光分解による難分解性物質の除去

エヌエス環境(株)

○中村千秋

建設省東北地方建設局

武山和典

岩手大学工学部

相澤治郎・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の除去方法は具体的に示されていない。したがって、本研究は TiO_2 を使用してフミン質のうちの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する。また、岩手県都南浄化センターより最終沈澱池の流出水についても光触媒分解を行った。

2. 実験装置

実験装置を Fig.1 に示す。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 (容量は約 1.2L) で、開放系で実験を行った。用いた 1kw 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。触媒は酸化・還元力の高い TiO_2 (MERCK 社の Titanium (IV) oxide)、その中でも触媒効果の高いアナタース型を使用した。

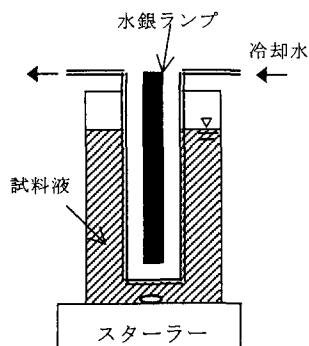


Fig.1 Reactor

3. フミン酸の精製

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 $1\mu\text{m}$ 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、50~60℃付近で低温乾燥して固体試料にしたものをフミン酸として使用した。

4. フミン酸の光触媒分解

4.1 実験条件と測定項目

実験条件を Table 1 に示す。実験の際には適当量の精製フミン酸を 0.1N NaOH に溶かし、HCl と NaOH で初期 pH を調整した後、適当量の TiO_2 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 of photocatalysis of humic acid

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, 11

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 TiO_2 を分離し、上澄みのフミン酸溶液を採取して TOC、吸光度 E、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ため、吸光度は不飽和結合の吸収を示す、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。

4.2 実験結果と考察

触媒無添加でフミン酸の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 TiO_2 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, E_{260} 及び E_{400} の経時変化

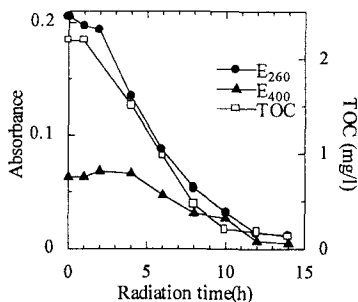


Fig.2 Change of TOC, E_{260} and E_{400} during photocatalysis (HA=5mg/l)

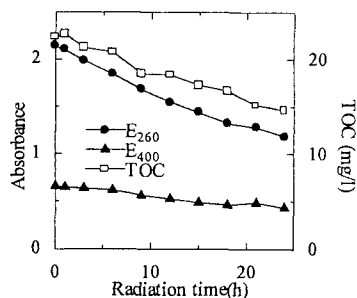


Fig.3 Change of TOC, E_{260} and E_{400} during photocatalysis (HA=50mg/l)

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。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。減少速度は TOC, E_{260} とともに高濃度側で直線的、低濃度側で擬一次反応を示した。両者を比較すると TOC 減少速度は高濃度の方が大きくなり、低濃度では分解速度が小さいことが分かる。また、ある一つの条件で TOC と E を比べると Fig.4,5 から、 E_{400} が E_{260} より減少速度が遅い。これは 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。

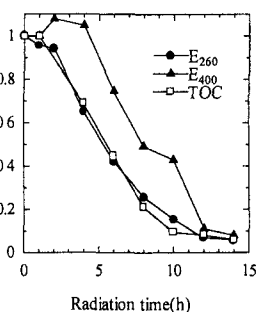


Fig.4 Normalized change of TOC, E_{260} and E_{400} (HA=5mg/l)

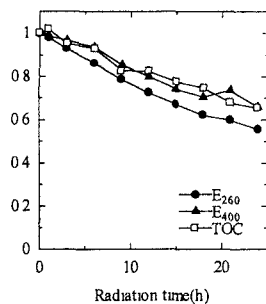


Fig.5 Normalized change of TOC, E_{260} and E_{400} (HA=50mg/l)

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式(1)から、フミン酸初期分解速度の逆数 $1/r$ [h·mg] とフミン酸の初期濃度の逆数 $1/C$ [1/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·h], $K=0.123$ [1/mg] と求められる。

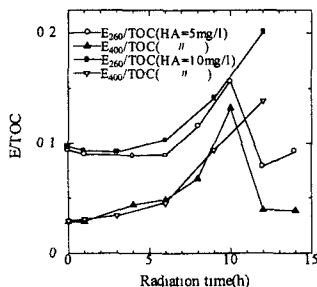


Fig.6 E/TOC of photocatalysis

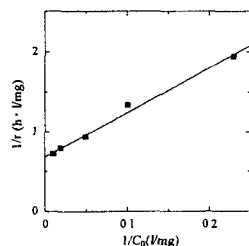


Fig.7 Reciprocal rate vs reciprocal HA concentration (TiO_2 const)

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

K : 吸着の平衡定数 [1/mg], k : 速度定数 [mg/l·h]

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 濃度 500mg/l で最も TOC の分解が大きく、1000mg/l において 500mg/l より TOC が減少しないのは、 TiO_2 濃度が高いため、内部への光の通過を遮るためと考えられる。

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ることが知られており¹⁾、フミン酸の分解では 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。

5.最終沈澱池流出水光触媒分解

5.1 実験条件と測定項目

実験は TiO_2 濃度を 50, 200, 500mg/l と変化させて行い、試料水の pH は 7 付近のため、フミン酸実験の結果から pH の調整は行わなかった。測定項目は TOC, 吸光度 E_{260} と E_{400} , pH, 有機窒素, アンモニア性窒素, 硝酸性窒素, 亜硝酸性窒素、である。

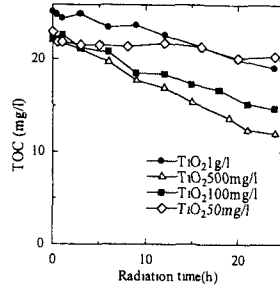


Fig 8 Change of TOC on photocatalysis with TiO_2 change (HA=50mg/l)

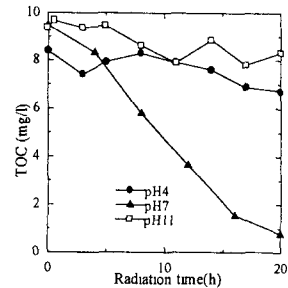


Fig 9 Effect of pH on photocatalysis

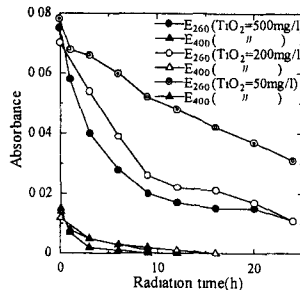


Fig 10 Change of E_{260} and E_{400} on photocatalysis of the effluent

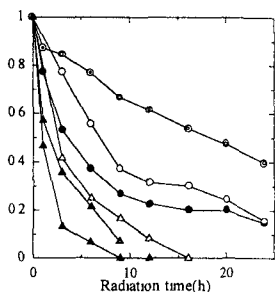


Fig 11 Normalized change of E_{260} and E_{400}

5.2 実験結果と考察

TiO_2 濃度 50mg/l, 200mg/l, 500mg/l における最終沈澱池流出水の光触媒分解での E_{260} , E_{400} の経時変化を Fig.10 に示す。また、各々の初期吸光度を 1 とした場合を Fig.11 に示す。これらから E_{260} が顕著に減少しているが、TOC は減少が少ないため、中間生成物があると思われる。 TiO_2 濃度は 500mg/l で E_{260} , E_{400} が最も減少したが、200mg/l と大きな違いはなかったため、200mg/l で十分だと考えられる。しかし、フミン酸の分解実験と異なるのは E_{400} の減少速度が E_{260} より速いことで、 E_{400} の吸光を示す中間生成物などが生成されないと考えられる。窒素に関しては、最も変化の大きい 500mg/l 濃度を例にとると、硝酸が時間とともに約 0.1mg/l から 4 倍ほど増加し、酸化が起きていることが分かるが、全窒素濃度の減少は約 22mg/l のうち約 2mg/l と微量であり、窒素除去の効果は期待できないことが分かった。

6.まとめ

<フミン酸光触媒分解>

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で表され、除去する際は中性付近の pH において、その濃度に最適な 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と考えられる。今後は NMR を用いた中間生成物の官能基測定も行う予定である。

<最終沈澱池流出水>

流出水の E_{260} の割合は減少したが、有機物の完全分解には至らなかった。また、 TiO_2 濃度 200mg/l 程度で十分なことが分かった。しかし、窒素の除去は期待できないものと考えられる。

<参考文献>

- 1) 田中, Uttam, 二酸化チタンを用いたトリクロロフェノールの光触媒分解に及ぼす pH の影響, 用水と廃水, Vol.36, No.10, pp.37-42, 1994