

光触媒による溶存態 COD の分解除去に関する研究*

大 竹 嘉 尚**・根 岸 正 美**・岡 野 三 郎**

キーワード ①溶存態 COD ②光触媒 ③酸化チタン ④分解除去

要 旨

最近の調査により霞ヶ浦における COD の約60%は、難分解性の溶存態 COD で占められていることがわかつてき。そこで難分解性の溶存態 COD を除去する方法として、最近開発された粒状の酸化チタン光触媒について検討を行った。その結果、紫外線を併用した光触媒により溶存態 COD の効果的な分解除去が可能であり、波長365nm に比べて波長 254nm の紫外線の方が、分解の効果は大きいことがわかつた。またその分解は、試料分解前後の分子量分布パターンから主に高分子側で起こることが推定された。

1. はじめに

近年湖沼の流域や湖内において浄化のためのさまざまな対策が行われているにもかかわらず、一部の湖沼では有機物汚濁の指標である COD が漸増傾向を示している。とくに湖水中の溶存有機物が注目され、その指標である溶存態 COD は霞ヶ浦では COD の約60%を占めていると報告されている¹⁾。また今井ら²⁾は霞ヶ浦の溶存有機物の主要な成分は難分解性であるとの報告を行っている。つまり湖水の浄化のためには発生源対策とともに、溶存態 COD の除去が新たな課題となってきたと考えられる。

汚濁物質の除去方法として光触媒による除去技術が注目されてきているが、NOx、トリクロロエチレンなどの汚濁物質の分解除去など、主に気相系での技術開発が多い。しかし最近になって、微粉末の酸化チタン触媒と同様の性能があり水系においても容易に利用可能な粒状の酸化チタン光触

媒の開発が進められてきている。

そこで本研究では、その強い酸化力により有機物の分解能力を有する粒状の酸化チタン光触媒を用いた溶存態 COD の分解除去について検討した。

2. 実験方法

2.1 光触媒による分解

酸化チタンを利用した光触媒³⁾による水中の有

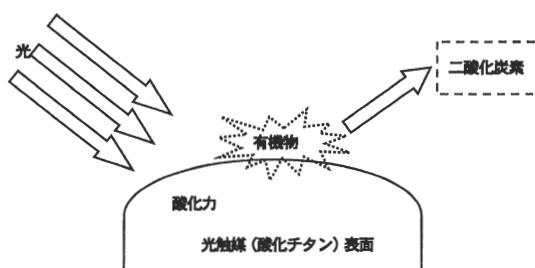


図 1 光触媒による分解

*A Study on the Removal of Dissolved COD Components by Photocatalysis

**Yoshinao Otake, Masami Negishi, Saburo Okano (茨城県公害技術センター) the Environmental Pollution Research Center of Ibaraki Prefecture

機物の分解は、図1のように光(紫外線)を吸収すると酸化チタンの表面に電子が発生し、この電子が周囲にある酸素を活性酸素として、その酸化力により表面上の有機物を分解し、最終的には二酸化炭素と水に分解する。発生した二酸化炭素は大気中へ追い出され、結果として水中の有機物が減少することにより水が浄化される。

したがって光触媒による水中の有機物の効率的な分解除去には、①光触媒と水中の有機物が頻繁に接触すること、②十分な量の光(紫外線)が光触媒表面へ到達することが重要となる。

実験に使用した光触媒(HP- β 型)は、(株)化研⁴⁾が開発製造した酸化チタンを材料とした直径約500 μm の多孔質の球体である(写真1, 2)。その特徴は粉末の酸化チタンから球状多孔質体を製造

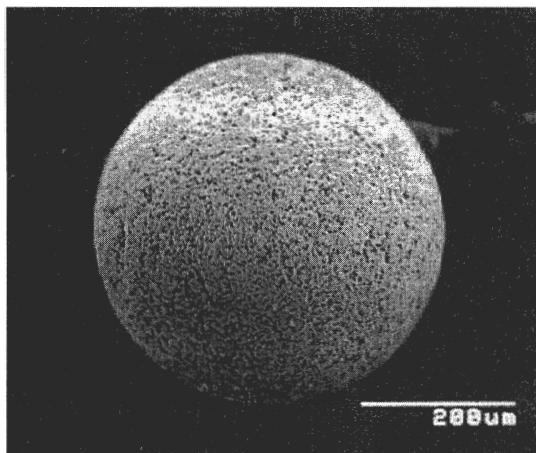


写真1 粒状の酸化チタン光触媒

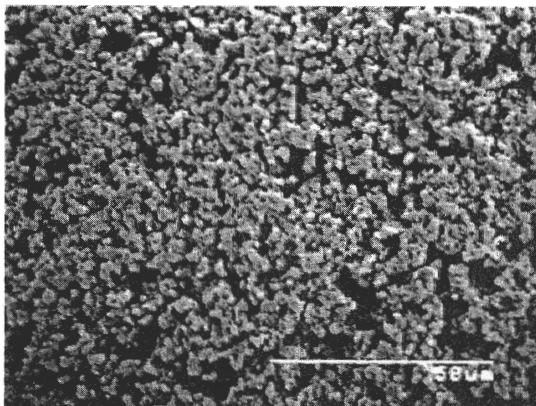


写真2 表面の拡大写真

したものであるが、球状であるにもかかわらず表面積が50 m^2/g と標準的な粉末の酸化チタン光触媒とほぼ同程度の表面積を有することである。

2.2 分解除去方法およびその装置

図2にこの光触媒を使用した回分式の分解除去装置の概略を示した。

- ・処理水槽：1,000ml ガラス製保存びん
- ・ポンプ：イワキ製 V-10型プランジャー式
- ・紫外線ランプ：UVP 製 UVSL-28, 16W
- ・触媒充てんカラム：石英製、 $\phi 10\text{mm}$ (内径 $\phi 7\text{mm}$) $\times 150\text{mm}$

(各機器間はテフロンチューブで連結)

処理水槽を20°Cの恒温水槽中に設置して、処理中の水温を20°Cとした。酸化チタン光触媒0.4gをカラムに投入して流量70ml/minで約600mlの処理対象水をカラムの下から上に向けて通水し流动床を形成して循環処理した。

紫外線の利用効率向上のため紫外線が外部に漏れないように紫外線ランプと触媒充てんカラムをアルミホイルで覆った。分解経過を観察するために適時に処理水を12ml採取して分析に供した。

2.3 試 料

霞ヶ浦湖心の上層水を採取し20lのポリ容器に入れ実験室に持ち帰り、ガラス纖維フィルター(Whatman 製 GF/F, 孔径0.7 μm)のろ液を処理対象水とした。

2.4 各項目の測定

(1) 溶存有機炭素(DOC)の測定

試料中のDOCの量は塩酸酸性下(pH 1以下)で2分間高純度空気を吹き込み、無機炭素を除去後、全有機炭素計(島津製作所製 TOC-5000)で測定した。

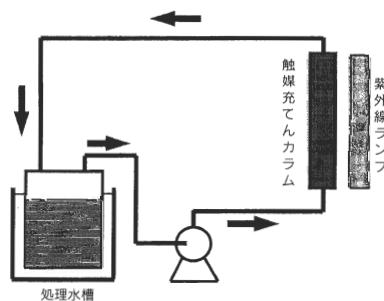


図2 分解除去装置の概略図

(2) 溶存態 COD(d-COD)の測定

JIS K0102(1998)によった。

(3) 吸光度(E 260 nm)の測定

光路長1 cm の石英セルを用いて波長260nm における試料の吸光度を分光光度計(島津製作所製UV-2200)で測定した。

(4) 分子量分布の測定

試料の濃縮を行った後、光触媒による分解前後の試料各500ml をステンレス製容器に入れて凍結し、真空凍結乾燥機(東京理化器械製 FD-1型)を用いて乾燥試料を作成した。さらに50倍の濃縮倍率になるように蒸留水を加え DOC 成分を溶解した。この濃縮液を正確に2 ml を採取し、松原らの方法^{5,6)}により以下の条件でゲルクロマトグラフィーを実施した。

- ・ゲル：セファデックス G-25, 100g(ファルマシアバイオテク製)
- ・カラム：内径2.6cm×100cm(2重ジャケット式20℃恒温)
- ・ゲル充てん高さ：93cm(湿式充てん)
- ・溶離液：蒸留水
- ・溶出速度：1.0ml/min 流下方式(アトーメットリスタポンプ SJ-1211H)
- ・分取：5 ml(ファルマシア製フランクションコレクタ FRAC-200)

クロマトグラムは分取サンプルのDOC の測定により求めた。

3. 結果および考察

3.1 光源と分解除去の特性

光触媒とともに併用する光による効果を把握するために、湖水のろ液550ml を処理対象水として各種条件(照射する紫外線の有無、波長の相違、太陽光)による分解除去実験を行った。

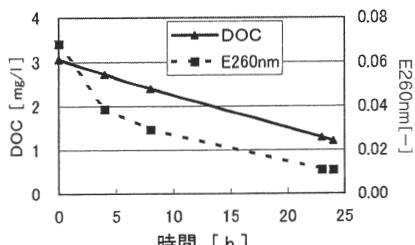


図3 湖水のDOC 分解除去(UV 254 nm 照射)

図3に照射する紫外線の波長が254nm での分解除去実験の結果を示した。DOC は24時間の分解で3.1mg/l から1.2mg/l へ、E260nm では0.068から0.011へとそれぞれ減少した。溶液中のE260nm はフェノールや多環芳香族化合物、腐食物質等の存在を示すものであり⁷⁾、E260nm の値の減少はこれら有機物の分解が進むことを意味すると考えられる。

図4に照射する紫外線の波長を365nm とした場合の結果を示した。DOC は24時間の分解で3.1 mg/l から2.0mg/l に減少したが、この減少の程度は波長254nm の場合と比べて小さかった。照射する紫外線が、波長254nm および波長365nm での分解においては、DOC 2.0mg/l のE260nm の値を見てみると、それぞれ0.022, 0.030とあまり差がなかったことから、波長の相違により有機物分解の形態が変わらないことが示唆された。波長254 nm における分解の方が波長365nm よりもDOC が早く減少することから、波長254nm の紫外線の方が有機物の分解に効果的であることがわかった。

図5に紫外線照射なし(触媒充てんカラムをアルミホイルで被覆して光の照射がまつたくない状態)での分解の結果を示した。24時間の分解実験の結果、DOC は3.1mg/l から2.9mg/l とほとんど

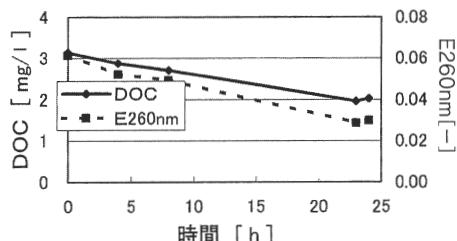


図4 湖水のDOC 分解除去(UV 365 nm 照射)

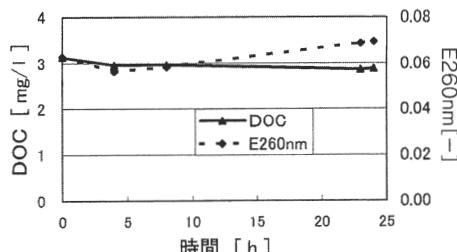


図5 湖水のDOC 分解除去(UV 照射なし)

減少は認められなかった。

図6に平成13年10月31日(少し雲のある晴れ)に実施した太陽光による分解実験の結果を示した。直接太陽光の照射を受けられるよう屋外に触媒充てんカラムを設置した。8時間の分解実験であるが、分解前後のDOCはそれぞれ3.1mg/l, 3.0mg/lとなっており有機物の分解はまったく進まなかった。同様にE260nmも分解の前後でまったく変化しなかったことから、高分子の有機物の分解は起らなかったと考えられる。

3.2 触媒量と分解除去の特性

湖水のろ液(640ml)を処理対象水として、波長254nmの紫外線照射下で光触媒の量をそれぞれ0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8gと変化させ、触媒量の変化に伴う分解について調べた。**図7**に処理対象水のDOCと分解時間の結果を示した。分解開始時には約2.8mg/lあった原水のDOCはいずれの触媒量でも分解時間とともに比較的直線的に減少した。触媒量0.05gにおける23時間後のDOCは2.4mg/lであったが、触媒量0.8gにおいてはDOCが0.43mg/lと減少しており、触媒量が多いほど有機物の二酸化炭素への分解が促進されていることがわかった。

図8に各触媒量におけるE260nmと分解時間の結果を示した。触媒量0.8gにおけるE260nmは触媒量0.05gのものよりも急激な減少が認めら

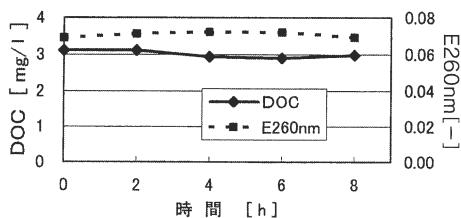


図6 湖水のDOC分解除去(太陽光照射)

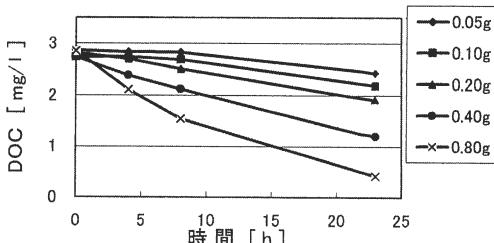


図7 触媒量を変えた分解除去

れた。このようにE260nmはDOCと同様に分解時間とともに減少し、触媒量が多いほどその減少の程度は大きかった。触媒量の違いによるそれぞれのE260nmは、分解開始から約8時間ほどでその差が最大となり、23時間後にはまたその差が小さくなつた。

一方**図7**の触媒量の違いによる各DOCは分解時間とともにその差は大きくなり、最終分解時間の23時間でさらに拡大した。DOCの減少は処理水中のDOC成分が二酸化炭素までに分解され空気中へと系外へ散逸したこと意味している。

これらの実験から酸化チタン光触媒による処理対象水の分解は、DOCの減少が時間とともに直線的に変化していることから二酸化炭素までの分解反応は、分解過程中に一定速度で進んでいるが、二酸化炭素までの分解に至らない高分子化合物の分解反応は、分解初期に盛んに起こっていると考えられる。

図9は処理対象水(650ml)を触媒0.4g、波長254nmの紫外線で長時間分解実験を行った結果を示したものである。**図7,8**の結果と同様にDOCの減少よりもE260nmの方が早く減少しており、分解前にはd-COD 5.7mg/l, DOC 3.4mg/lであつ

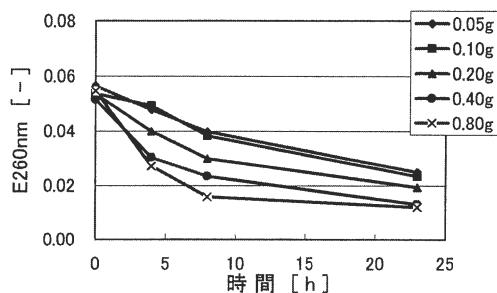


図8 触媒量を変えた分解除去

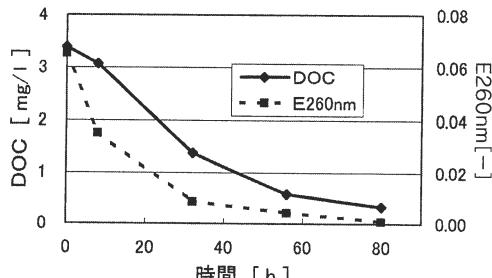


図9 長時間の分解除去

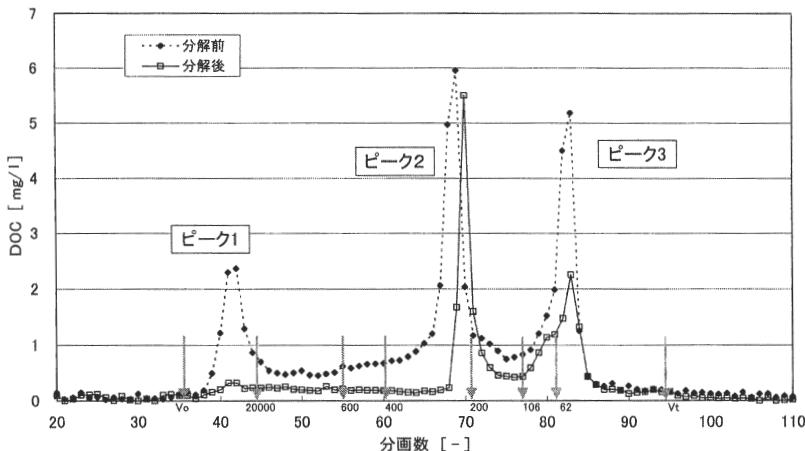


図10 光触媒による分解除去前後の分子量分布

たが、80時間後 d-COD 0.2mg/l, DOC 0.34mg/l へと減少した。このことは分解時間によって、d-COD, DOC とも紫外線を併用した光触媒により任意の濃度まで分解可能であることを示している。

3.3 分解による分子量分布の変化

図10は「3.1」の図3における波長254nmの紫外線を照射した分解実験で行った処理水の分解前の分子量分布を表わしたゲルクロマトグラムである。図中の下向き矢印で示した V_0 は void volume, V_t は total volume を表わしている。ここではおよその分子量を把握するために、平均分子量が既知の6種類のポリエチレン glycole (MW = 62~20,000) の溶出位置を図中に下向き矢印で示した。

分解前の試料の分子量分布は V_0 と V_t の間のすべて分取画分に DOC 成分として存在しており、幅広い範囲にわたっていた。分子量が数万以上 (ピーク 1), 約300程度 (ピーク 2), 約100程度 (ピーク 3) の3つのピークが認められた。今回使用したゲル (G-25) の適正な分画範囲はデキストランの分子量換算で100~5000であるため、分子量数万以上のピークに対しては他のゲルカラムを使用する必要があると考えられる。

光触媒による分解後の試料の分子量分布は、分解前の試料と同様に幅広い範囲にわたっているが、全体としてその DOC の値は分解前に比べると小さかった。分子量数万以上のピーク 1 と約100

程度のピーク 3 の高さが低くなった。とくに分子量数万以上のピーク 1 は著しく減少していることから、光触媒による分解によりその処理対象水中の高分子物質は低分子化し、平均分子量も小さくなつた。つまり、「3.2」で確認された光触媒による分解の初期に DOC の減少に比べて、E260nm の方が早く減少する現象は、光触媒により高分子化合物の分解が促進されていることを示唆していると思われる。このゲルクロマトグラフィーにおける DOC の回収率は95%以上であった。

4. まとめ

- (1) 湖水のろ液を処理対象とし波長254nmの紫外線を照射した酸化チタンの光触媒による分解試験を行った結果、溶存態 COD (DOC) 成分は十分に分解除去可能であった。
- (2) DOC 成分の分解除去は他の条件が同一であれば、酸化チタンの触媒量が多いほど促進された。
- (3) 照射する紫外線の波長は365nmより254 nmの方が分解除去に効果的であったが、太陽光ではまったく分解が促進されなかった。
- (4) 波長254nmの紫外線を照射した分解後の処理水の分子量分布において、分解前にあつた3つのピークのうち分子量数万以上のピークが分解後、著しく減少した。
- (5) 紫外線を併用する光触媒による溶存有機物の分解は、その照射のためのコストを必要と

する。現在は低コスト化をめざした自然光分解型の光触媒の開発が盛んなことから、その光触媒の利用について今後検討していくたい。

一参考文献一

- 1) 茨城県生活環境部霞ヶ浦対策課：霞ヶ浦学入門， p. 149, 2001
- 2) 森田, 今井ら：湖沼において増大する難分解性有機物の発生原因と影響評価に関する研究, (独)国立環境研究所特別研究報告, 2001.1
- 3) 橋本, 藤嶋：酸化チタン光触媒のすべて, (株)シーエムシー, 東京都, 1999
- 4) 長谷川：チタニア光触媒の形態制御技術, 技術ニュース(㈱化研), No. 104, 2001
- 5) 松原, 浦野：フミン質の酸化処理によるトリハロメタン生成能と分子量分布の変化, 水環境学会誌, 21 (5), 281-287, 1998
- 6) 松原, 浦野：フミン質を構成する芳香族成分の分析方法の検討, 水環境学会誌, 17 (1), 50-59, 1994
- 7) Imai A., Fukushima T., Matsushige K., Kim Y. H., Choi K.: Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants, Water Research, 36, 859-870, 2002
- 8) 武内, 森：ゲルクロマトグラフィー（基礎編, 応用編）, 講談社, 東京都, 1972