

特集／環境修復

光触媒による有機化合物の分解についての検討*

山田 豊*¹・上田 彬博*¹

キーワード ①光触媒 ②酸化チタン ③分解 ④低沸点有機化合物 ⑤シリカゲル

1. はじめに

酸化チタンを用いた光触媒は、近紫外線の照射によって発現する強力な酸化反応を利用した防汚、脱臭、抗菌効果により、ビルディング壁面の汚濁防止、トイレや室内の浄化などの表面塗装剤として実用化されている。また近年、光ファイバーを利用したがん治療法など医療器具への応用も検討されている¹⁾。さらに環境対策としては、大気中の窒素酸化物(NOx)低減化の実証試験や水質汚濁成分の処理等の検討が行われている。

そこで、筆者らは最近、環境問題の1つとして注目されている地下水のトリクロロエチレン等低沸点有機塩素系化合物(以下「VOC」という)汚染対策として、光触媒をこれら物質の処理に利用することを検討してきた。VOCによる地下水汚染は、大規模発生源に由来する場合はおおむね汚染対策が進められているが、小規模クリーニング店からの汚染への対策は十分とはいえず、水質汚濁防止法の排水基準を遵守できない場合が多く、地下水汚染の原因の1つとなっている。

また汚染地下水が存在する場合には、土壌も汚染されている場合がほとんどであることから、地下水中のVOCを除去するには汚染土壌も含めた処理が必要になる。現在、主に行われている除去方法として、汚染土壌中にある除去対象物質を真空ポンプを用い強制的に吸引除去する方法と、これに合わせて地下水を揚水してばっ気し活性炭で吸着除去する方法がある。これらの方法では、一

定期間ごとの活性炭の交換や活性炭そのものの処理が必要になり、コストが嵩む要因となっている。一方、活性炭吸着除去の工程に光触媒を用いる処理方法の例²⁾もみられるが、大規模な処理施設が必要なことや建設および維持管理に多額の費用を必要とするため、現在のところ小規模事業場への適用は困難である。

筆者らは、光触媒を利用した小規模事業場向けの低コストで設置できる地下水等のVOC処理装置を開発するため検討を行い報告³⁻⁶⁾した。

平成14年度には気密性、耐久性に優れたステンレス製(一部の器具を除く)の光触媒VOC処理実験装置を作製した。同装置は、実験対象物であるVOCを揮散させ光触媒で分解する経路に加え、難揮発性成分(たとえば農薬、環境ホルモン物質等)を水溶液のまま光触媒で処理できる経路も備えたものである。

埜田⁷⁾は多孔質な担体であるシリカゲルに酸化チタン膜をコーティングして、排ガス中のダイオキシン類の分解実験を行い、高い除去率を得たとしている。そこで、実験ではガラスビーズを基材とした光触媒とシリカゲルを基材とした光触媒について、比較実験を行った。

また青山⁸⁾らは耐水性の酸化チタンコーティングシリカゲルによる染色排水の脱色についての検討を行い、細孔の粒径が脱色効果に影響を与えることを報告している。そこでVOCの処理における細孔径との関連についての検討も合わせて行っ

*Studies on Decomposition of Organic Compounds Using Photocatalysis

*¹Yutaka YAMADA, Yoshihiro UEDA(京都府保健環境研究所) Kyoto Prefectural Institute of Hygienic and Environmental Sciences

たので報告する。

2. 実験方法

2.1 実験で使用した光触媒基材の種類

2.1.1 ガラスビーズ

粒径約 1 mm, 約 2 mm および約 3 mm のガラスビーズを用いた。

2.1.2 シリカゲルビーズ

表に示す性状の耐水性白色粒状シリカゲル(富士シリシア化学(株)製キャリアクト Q30および Q50)を使用した。

表 シリカゲルの性状

シリカゲルの種類	キャリアクト Q30	キャリアクト Q50
平均細孔径(nm)	30	50
細孔容積(ml/g)	1	1
表面積(m ² /g)	100	80
粒子系	1.70~4.00mm(5~10mesh)	

注) 製造メーカーの製品カタログより抜粋

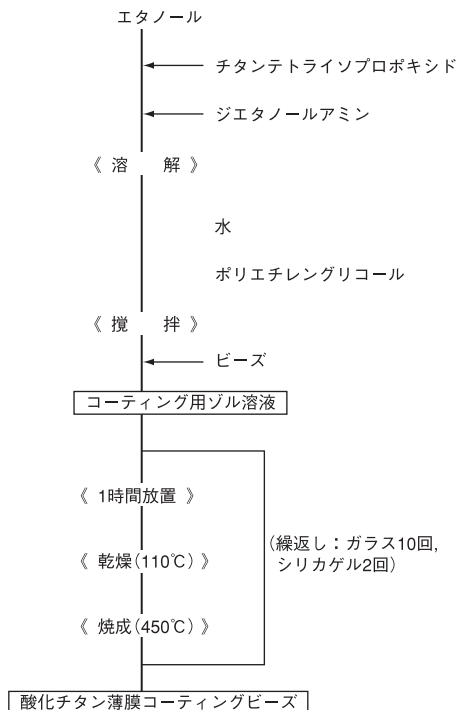


図 1 光触媒コーティング方法

2.2 光触媒のコーティング法

図 1 に示すとおり市販のチタンテトライソプロポキシドとジエタノールアミンをエタノールに溶解し, これに少量の水とポリエチレングリコールを加えて攪拌し, コーティング用ゾル溶液とした。次にガラスまたはシリカゲルのビーズをゾル溶液中に浸し, 攪拌して約 1 時間放置した後, 余分のゾル溶液を除去した。このあと 110°C の乾燥器内で乾燥し, さらに 450°C の電気炉で焼成した。ガラスビーズについてはこの操作を約 10 回, シリカゲルビーズについては 2 回繰り返して, 光触媒としての酸化チタン薄膜ビーズを作製した。

2.3 メチレンブルー溶液退色実験

ガラス製の容器に, 粒径約 1 mm および 2 mm のガラスビーズ並びにキャリアクト Q50 のシリカゲルビーズを基材とした酸化チタン光触媒 8 g を入れ, これにガラスビーズについては 10 mg/l, シリカゲルビーズについては吸着が大きいと考えられたため, 20 mg/l のメチレンブルー水溶液 20 ml を加えて, 波長 365 nm の紫外線を 1,500 μW/cm² の強度で照射した場合および無照射の場合について, メチレンブルーの退色実験を行った。また, 対照として光触媒を加えないでメチレンブルー溶液のみについても照射実験を行った。

メチレンブルー濃度の経時変化の測定は, 紫外可視分光光度計により吸収波長 664 nm で行った。

2.4 VOC 処理実験

2.4.1 実験装置

実験は, 図 2 の気液分離型の VOC 処理装置を用いて行った。同装置は, 試験水を貯留する試験水槽, 気液分離装置, 実験対象物を処理する光触媒反応器から構成される。

気液分離装置内部は, 直径 3 mm の穴を多数開けたステンレス製の板 3 枚で仕切られており, 汲み上げられた試験水は, 散水器により気液分離装置の上部からシャワー状に噴霧された後, この仕切板を通過して装置の底部に落下し, 再び試験水槽に戻る。気液分離装置により水中から空气中に揮散した VOC は, エアーポンプにより光触媒反応器に導かれ, 太陽光線によって光触媒分解される。光触媒反応器を通過した空気は, 再び水槽内の試験水中へ導かれる構造にした。

光触媒反応管は内径 8 mmφ, 長さ 30 cm, 厚さ

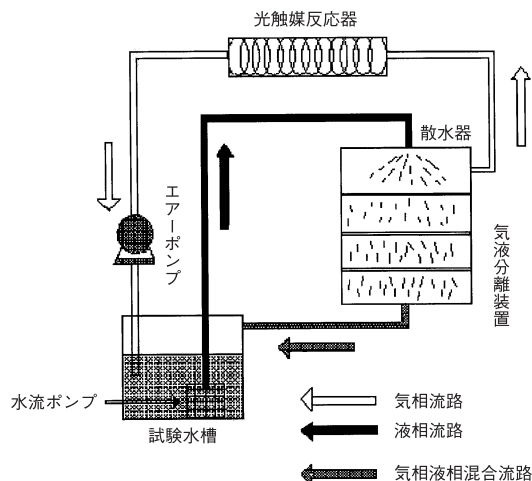


図2 実験装置模式図

試験水槽：実験対象となるVOC標準液を添加した試験水50lが入るステンレス製の水槽(50×50×40cm)

気液分離装置：試験水を水流ポンプによって揚水し、シャワー状に噴霧させる散水機能を備えた装置(80×40×40cm, 前面にアクリル製窓のあるステンレス製)

光触媒反応器：酸化チタンをコーティングしたガラスビーズまたはシリカゲルを充てんしたコイル状ガラス管

1mm, 直径8cm, 総延長約3.5mのコイル状のパイレックス製ガラス管に作製した光触媒ビーズを充てんしたものを使用した。これを2本ずつ並列に連結し, 計4本で実験を行った。

また従来は, 粒径約1mmのガラスビーズに酸化チタンをコーティングし光触媒を反応管に充てんして実験を行ったが, 圧力損失が大きく実用上困難を伴うと考えられたため, 粒径約3mmのガラスビーズ光触媒反応管およびキャリアクトQ30, Q50各々のシリカゲル光触媒反応管を用いて実験を行った。

2.4.2 実験用試験水

トリクロロエチレン, テトラクロロエチレン(いずれも和光純薬(株)製特級試薬)を蒸留水に溶解させて約2~3mg/lの濃度の試験水を作製した。

2.4.3 実験条件

各実験はほぼ晴天時の昼間とし, 光触媒反応器に太陽光を照射して行った。

試験水は50lとし, 試験水の汲み上げ流量は約

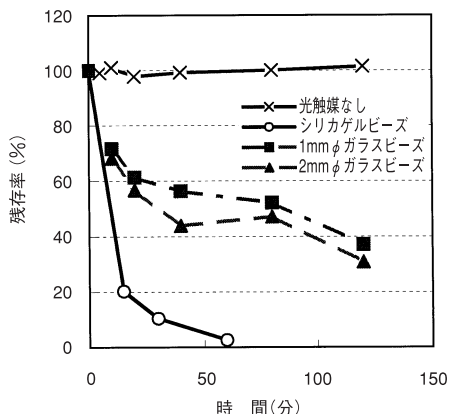


図3 紫外線照射時のメチレンブルー残存率

8l/minで, 空気流量を0.5~3l/minの範囲で変化させて実験を行った。

2.4.4 VOC濃度の測定

(1) 気相中VOC濃度

光触媒反応器前後の気相中のVOC成分を, ガス吸着剤を充てんした捕集管により捕集後, アセトンおよびヘキサンで抽出し, ガスクロマトグラフ・質量分析計(以下「GC/MS」という。日本電子データム製JMS-AX505型)で測定した。

捕集および抽出方法は次のとおりである。

捕集管吸着剤: スペルコ製ORBO-32(large)

捕集方法: 200ml注射筒に捕集管を装てんし, 光触媒反応器通過前後の気相400mlを採取した。

抽出方法: 40mlのガラス製バイアルびん内で吸着剤をアセトン:ヘキサン(1:1)の混液20mlに浸せし, 45分間超音波抽出を行った。

(2) 水相中VOC濃度

水相中のVOC濃度については, 水相40mlを密封してバイアルびんに採取し, GC/MSを用いてヘッドスペース法により測定した。

3. 結果および考察

3.1 メチレンブルー溶液退色実験

酸化チタンコーティング基材の種類による紫外線照射時のメチレンブルーの濃度変化を調べ, 図3に示した。

光触媒を加えずに紫外線照射を行うと, メチレンブルー濃度はまったく減少しなかった。ガラスビーズコーティング光触媒(以下「ガラスビーズ

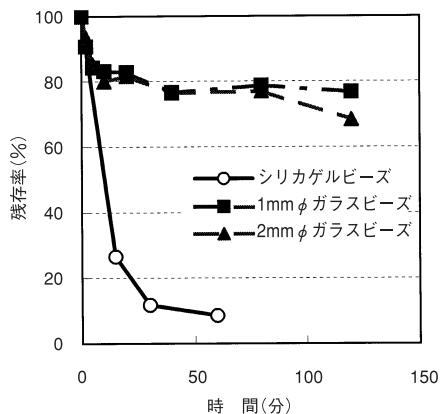


図4 吸着によるメチレンブルー残存率

光触媒」という)では、ビーズの粒径が約1mmと約2mmで大きな差はなく、20分後に初期濃度の約60%、2時間後には30~40%に減少した。

一方、シリカゲルコーティング光触媒(以下「シリカゲル光触媒」という)では、実験開始15分後には初期濃度の約20%程度、60分後には約2.5%まで大きく減少した。

次に、紫外線を照射しないで同じ実験を行い、吸着性の強度を調べ、その結果を図4に示した。その結果、ガラスビーズ光触媒では約10~20分で初期濃度の約80%まで減少し、その後は大きな変化はなかった。

一方、シリカゲル光触媒では、15分後には初期濃度の約26%まで減少したため、これは吸着による減少と考えられた。このためシリカゲル光触媒は、処理対象物の吸着と光触媒の分解を組み合わせた処理が可能であることが確認できた。

3.2 VOC 処理実験

3.2.1 気相中のVOC濃度と気相流量との関係

気相流量の変化とVOC分解率との関係についての検討を行い、図5~7に示した。

処理前の気相中濃度は、トリクロロエチレンが約20~40ppm、テトラクロロエチレン約10~15ppmであった。なお、ガラスビーズ光触媒およびキャリアクトQ50のシリカゲルビーズ光触媒(以下「Q50シリカゲル光触媒」という)については、春季(4月末~5月始め)と冬季(2月)、キャリアクトQ30のシリカゲルビーズ光触媒(以下「Q30シリカゲル光触媒」という)については、冬季(2

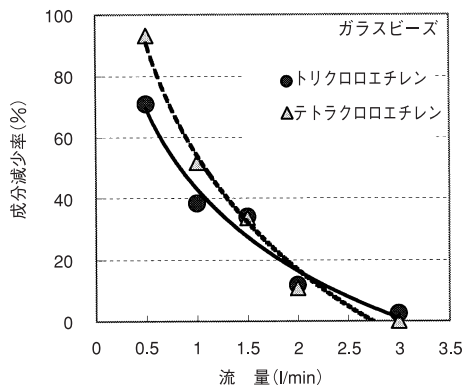


図5 気相流量と成分減少率の関係(1)

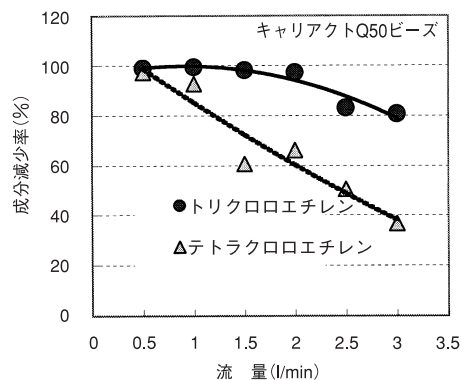


図6 気相流量と成分減少率の関係(2)

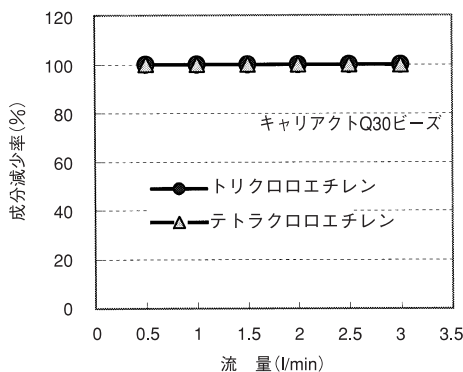


図7 気相流量と成分減少率の関係(3)

月)に実験を行ったが、現在のところ気温や紫外線照射強度とVOCの処理効率との間に一定の関係が得られていないため、これらの結果を合わせて検討を行った。

春季については、気温が16~25℃、紫外線照射

強度(365nm)が $300\sim 500\mu\text{W}/\text{cm}^2$ であり、冬季は気温が $7\sim 16^\circ\text{C}$ 、紫外線照射強度が $150\sim 400\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の範囲内であった。

その結果、ガラスビーズ光触媒による実験では、**図5**に示すとおり、 $0.5\text{l}/\text{min}$ の流量ではトリクロロエチレン、テトラクロロエチレン各々70%、80%程度の減少率があるが、流量の増加とともに急激に低下し、各々、 $1\text{l}/\text{min}$ で約40%、50%、 $2\text{l}/\text{min}$ ではいずれも20%以下となり、 $3\text{l}/\text{min}$ の流量ではほとんど減少しなかった。

一方、Q50シリカゲル光触媒を用いた場合の気相流量と成分減少率との関係を**図6**に示した。

この場合には、トリクロロエチレンでは気相流量 $2\text{l}/\text{min}$ 程度までほぼ100%の減少率であり、この後、流量が増加すると若干減少率が下がるが、 $3\text{l}/\text{min}$ でも80%程度の減少率を保持していた。テトラクロロエチレンでは $0.5\text{l}/\text{min}$ の気相流量ではほぼ100%の減少率であるが、流量の増加とともにほぼ直線的に減少率が低下し、 $3\text{l}/\text{min}$ では約40%となった。

図7に示したとおり、Q30シリカゲルビーズ光触媒による実験結果はトリクロロエチレン、テトラクロロエチレンとも流量 3l までほぼ100%の減少率であった。

このようにシリカゲル光触媒ではトリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの分解率が同粒径のガラスビーズ光触媒に比べて高く、また細孔径が小さく比表面積の大きい方が光触媒による分解と吸着力による相乗作用がより効果的に働いたためと考えられる。

すなわち、ガラスビーズ光触媒ではビーズ表面に酸化チタンが薄膜状にコーティングされているのに対して、シリカゲルビーズ光触媒ではビーズ内部にまでコーティングが及んでいるため、吸着されたVOCが速やかに分解され、細孔径が小さいほどこの効果が高いと推定された。

しかし、シリカゲルの比表面積の大きさが必ずしも光触媒活性の向上に結びつかないとの報告⁸⁾もあり、さらに検討が必要である。

3.2.2 シリカゲル反応管による試験水中 VOC 残存率の時間変化

Q50シリカゲルビーズ光触媒反応管を用いて、試験水中および反応管前後のVOCの濃度変化を

調べた。気相流量は $1\text{l}/\text{min}$ 、試験水の汲上げ流量は約 $8\text{l}/\text{min}$ として夏季(6月)および冬季(2月)に実験を行った。

冬季の実験時の天気はおおむね薄曇りで、紫外線強度は約 $100\sim 340\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 、気温は約 10°C 、夏季の実験時の天気はほぼ快晴であり、気温が約 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 、紫外線強度が約 $110\sim 600\mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった。時間経過に伴う各試験水中のVOCの残存率の変化は、**図8**および**図9**に示すとおりであった。

また、試験水中の開始時における濃度は、冬季にはトリクロロエチレンが約 $2.4\text{mg}/\text{l}$ 、テトラクロロエチレンが約 $1.2\text{mg}/\text{l}$ 、夏季はトリクロロエチレンが約 $1.4\text{mg}/\text{l}$ 、テトラクロロエチレンが約 $0.8\text{mg}/\text{l}$ であった。

実験結果はいずれも時間の経過とともに濃度が低下し、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン各々、実験開始2時間後には冬季は開始時の

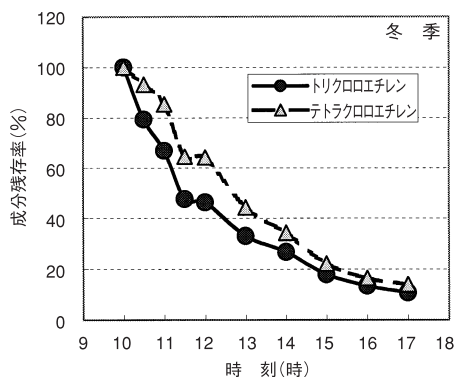


図8 時間経過に伴う試験水中 VOC 残存率(1)

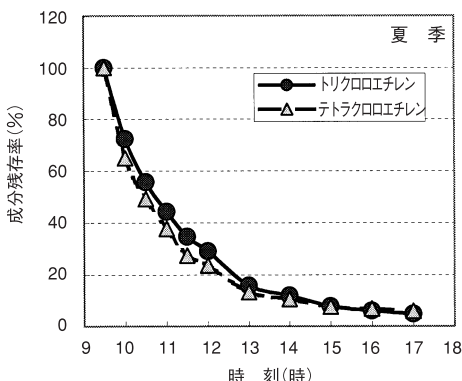


図9 時間経過に伴う試験水中 VOC 残存率(2)

46%, 64%に, 夏季は35%, 27%に, 7時間後には冬季が各々11%, 14%, 夏季が6%, 7%に減少した。

このように本実験装置の気液分離装置によって, ほぼ季節に関係なく1日の昼間で試験水中のトリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンが90%程度気相中に移行し, 効果的に気液分離が行われていることがわかった。

1昼日の気相中の成分減少率の変化は図10および図11に示した。

処理前最高濃度は, トリクロロエチレンが夏季約55ppm, 冬季約30ppmであり, テトラクロロエチレンは夏季約30ppm, 冬季約12ppmであった。冬季, 夏季のいずれもトリクロロエチレンは実験期間中ほぼ100%の減少率を示し, テトラクロロエチレンについても午後3時まではほぼ95%以上の高い減少率を示した。

このように紫外線強度や気温が異なるにもかかわらず

ほぼ同様の高い減少率が得られた。

また細孔径の小さなQ30シリカゲルビーズを使用することにより, さらに減少率を向上させることが可能と考えられる。

また本装置が狭い場所でも設置可能なことから, クリーニング店等の小規模発生源への対応や更には同物質による地下水汚染の除去対策としても装置の規模の拡大や改良により実用化が可能になると考えられる。

4. まとめ

酸化チタン光触媒のコーティング基材として, ガラスビーズとシリカゲルビーズを用いて, メチレンブルー溶液の退色および試験水中のトリクロロエチレン, テトラクロロエチレンの処理について比較実験を行い, 以下の結果を得た。

- ① ガラス製の容器にガラスビーズ光触媒およびQ50シリカゲルビーズ光触媒を用いて, メチレンブルー水溶液の退色実験を行った。その結果, シリカゲルビーズ光触媒は吸着力が非常に強く, 吸着と光触媒による分解を組み合わせた処理が可能であることが確認できた
- ② 同粒径のガラスビーズ光触媒および細孔径の異なる2種類のシリカゲル光触媒を用いて, 気相流量を変化させてVOCの減少実験を行ったところ, ガラスビーズ光触媒は0.5l/minの流量ではトリクロロエチレンが70%, テトラクロロエチレンが80%の高い減少率であったが, 流量の増加とともに急激に低下し, 3l/minの流量では両者ともほとんどVOCの減少がみられなかった。Q50シリカゲルビーズ光触媒では, トリクロロエチレンが気相流量2l/min程度まではほぼ100%の減少率であり, その後, 流量が増加すると若干減少率が下がるが, 3l/minでも80%程度の減少率を保っていた。テトラクロロエチレンでは0.5l/minの気相流量では, ほぼ100%の減少率であるが, 流量の増加とともにほぼ直線的に減少率が低下し, 3l/minでは約40%となった。また, Q30光触媒ではトリクロロエチレン, テトラクロロエチレンとも全流量範囲でほぼ100%の高い減少率であった
- ③ Q50シリカゲルビーズ光触媒反応管を用い

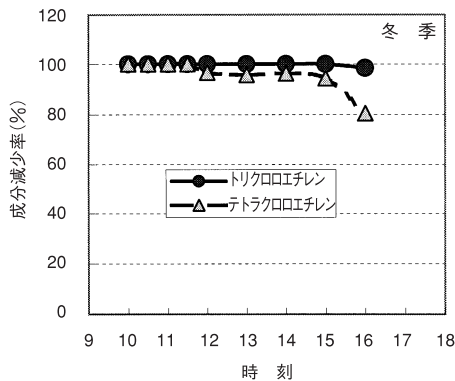


図10 気相成分減衰率の時間変化(1)

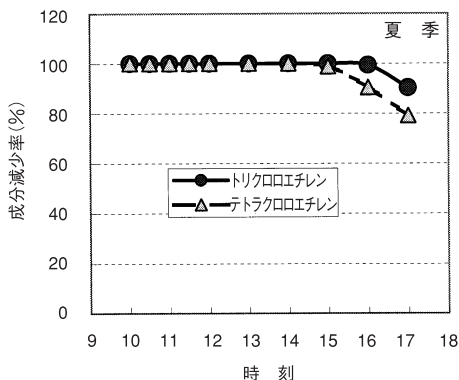


図11 気相成分減衰率の時間変化(2)

て、試験水中および反応管前後の VOC 濃度の昼間の時間変化を、気相流量 1 l/min, 試験水の汲上げ流量 8 l/min の条件で調べたところ、試験水中の VOC 濃度の除去率はトリクロロエチレンが 89%, テトラクロロエチレンが 86% であった。気相中の減少率はトリクロロエチレンがほぼ 100% を示し、テトラクロロエチレンは太陽光線による紫外線強度が約 $150 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ 以上の午後 3 時までほぼ 95% 以上を示した

—引用文献—

- 1) 藤島昭ほか：光クリーン革命，(株)シーエムシー，東京 (1997)
- 2) 山崎裕：光触媒による有機塩化物分解装置，資源環境対策，16 (34)，56 (1998)
- 3) 山田豊ほか：光触媒による有機物の分解についての検討，京都府保健環境研究所年報，43号，43 (1998)
- 4) 山田豊ほか：光触媒による有機物の分解についての検討(監)，京都府保健環境研究所年報，45号，60 (2000)
- 5) 山田豊ほか：光触媒による有機物の分解についての検討(企)，京都府保健環境研究所年報，46号，58 (2001)
- 6) 山田豊ほか：光触媒による有機物の分解についての検討(協)，京都府保健環境研究所年報，48号 (2003)
- 7) 埴田博史：酸化チタン光触媒の実用化と規格化，高機能光触媒の創製と応用技術研究会第 2 回講演会要旨集，27 (2001)
- 8) 青山進ほか：光触媒を利用した有機系廃水の処理に関する研究(第 1 報)，広島県立東部工業技術センター研究報告，第 14 号，53 (2001)