

二酸化チタン光触媒を用いた廃水処理に関する研究

化学環境室 小高 健二, 鍋島 宏司, 森 文彦
素材開発室 吉田 浩之

Study of Treatment to Wastewater using Titanium Dioxide Photocatalyst

Kenji ODAKA, Koji NABESHIMA, Fumihiko MORI and Hiroyuki YOSHIDA

二酸化チタン光触媒は光を当てるだけで機能を発揮し、原理的にはほぼ全ての有害有機物質を分解・無害化することができるため、環境浄化の切り札として注目を集めている。本研究では、これまで当所が蓄積してきた光触媒に関する技術とノウハウを用いて、二酸化チタン光触媒と電気分解さらにオゾン処理を併用した廃水処理装置を作製し、それを用いて難分解性物質であるニトロフェノールや実際に企業から排出される廃水の分解処理試験を行なった。

その結果、二酸化チタン光触媒単独で処理するよりも高効率の分解性能が得られ、難分解性物質を含む廃水について本試験装置で分解処理が可能なことを確認した。

1. はじめに

近年、産業の発展や生活水準の向上に伴い、環境中に放出される環境汚染物質は、増加・多様化の一途を辿っている。これらの中には、従来の処理方法（活性汚泥法・焼却等）では処理が困難な物質も多く含まれており、それらの処理とその高度化が、より一層重要となってきた。

一方、二酸化チタン光触媒は光を当てるだけで機能を発揮し、原理的にはほぼすべての有害物質を分解・無害化することができ¹⁾、さらに二酸化チタン自体は安価で資源的に豊富であり、安全無毒であることから、環境浄化の切り札として注目を集めている。しかし、二酸化チタン光触媒は微粒子であること、光を必要とすること、有害物質が接触しなければならないこと等の理由により、その応用分野は主に大気中であり、水中での使用はまだ研究段階の域をでないのが現状である。

そこで本研究では、これまで当所が蓄積してきた二酸化チタン光触媒に関する技術やノウハウを用いて、二酸化チタン光触媒としての機能に電気分解及びオゾン処理を併用した高度廃水処理装置を作製し、それを用いての難分解性物質や実廃水（ラテックス廃液）の処理について検討を行なった。

2. 実験方法

2.1 廃水処理装置の作製

貯水タンクから送液ポンプを用いて、廃水を石英ガラス製の光触媒反応槽に送り込んで処理を行い、再びタンクに戻す循環型処理装置（図1）を作製した。光触媒反応槽（容量500ml）の中には、電気分解に用いる電極を設置した。陽極板として有機チタンキレート剤を原料に用い、ディップコート法²⁾により二酸化チタン光触媒を担持した導電性ガラス（ITOガラス）に、導電性接着剤で導線を着けその周りをエポキシ樹脂でコートしたものを用い、対極にはPt電極を用いた。

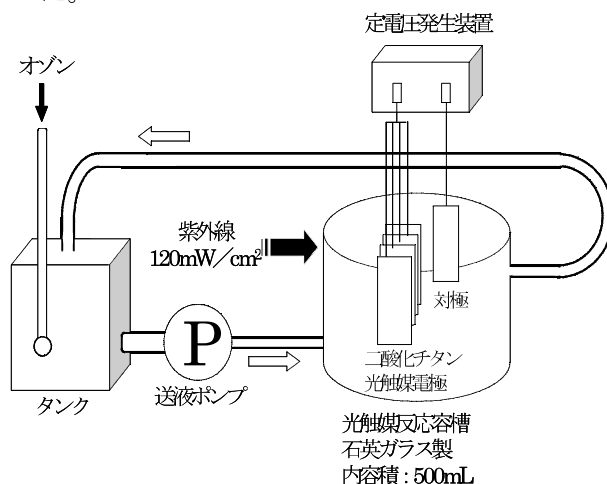


図1 廃水処理装置の概略図

2.2 分解処理条件

図1に示すタンクに処理液700mlを入れ、ポンプで循環し、光触媒反応槽の側面からウシオ電機社製紫外線照射装置UI-502Qにより120mW/cm²の紫外線を照射した。同時に電気分解を併用した場合、電極間に10Vの電圧を印加した。また、オゾン処理を併用した場合は、廃水中の溶存オゾン濃度が約1ppmとなるようにタンクにオゾンを吹き込んだ。

2.3 廃液の分析

所定濃度に調整した酢酸水溶液を擬似廃水として、処理廃水を一定時間ごとに採取し、それをダイオネクス社製イオンクロマトグラフDX-500により酢酸イオン濃度を測定した。また、ニトロフェノール（以下 NP）を擬似廃水として用いた場合、処理廃液を島津製作所社製全有機炭素計TOC-5000により全有機炭素（以下 TOC）を測定した。

3. 結果及び考察

3.1 濃度及び流速と処理能力の関係

作製した廃水処理装置の最適処理条件を検討する為、酢酸を擬似廃水として用い、廃液の濃度を10, 50, 100ppmに変化させ、廃水処理実験を行った。（流速40ml/min, 処理時間5時間）

その結果を図2に示す。初期濃度が低い程、残存率が少なくなる傾向が見られるが、絶対量でみると初期濃度が50ppmのときが最も多く分解していた。溶液の酢酸濃度が高いと、光触媒に到達する光エネルギーを阻害してしまい、反対に濃度が低すぎると、光触媒に接触する量が少なくなり、分解効率が下がってしまったと考えられる。

次に、廃液を光触媒反応槽へ送り込むときの流速の影響を調べる為、処理流速を40~360ml/minに変化させ廃水処理実験を行った。（初期濃度50ppm, 処理時間5時間）

その結果を図3に示す、処理流速が速くなるにつれて残存率も減少し、300ml/min付近でほぼ一定となった。この理由としては、処理流速が上がることにより光触媒に接触する回数が増え分解量も増加するが、300ml/min以上になると反応が起こる前に離れていってしまうものが出現し、分解量が頭打ちになったのではなかと考えられる。

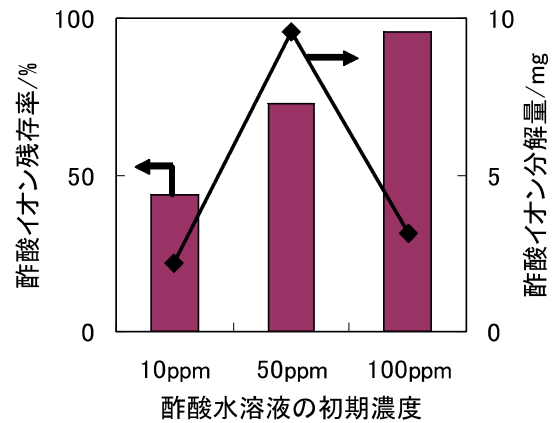


図2 濃度と処理能力(5h処理後)の関係

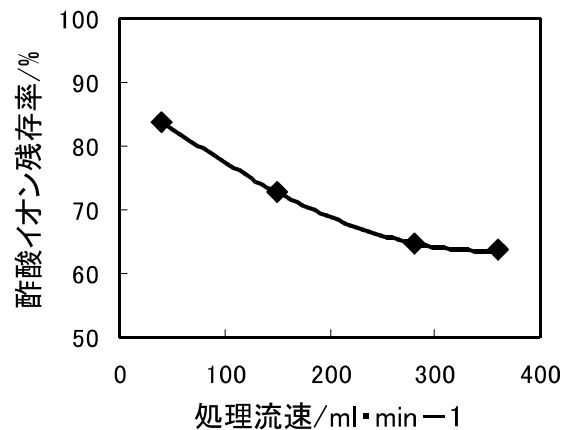


図3 流速と処理能力(5h処理後)の関係

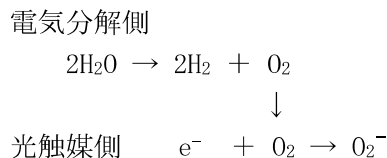
したがって、以後の実験は初期濃度を50ppm, 処理流速を300ml/minの条件で廃水処理試験を行うこととした。

3.2 各処理方法による分解処理効果

難分解性物質であるNPを擬似廃水として用い、光照射と同時に電気分解とオゾン処理を併用した分解処理実験を行なった。また、比較のために光照射、電気分解、オゾン処理それぞれ単独での処理、光照射+電気分解及び光照射+オゾン処理の各処理方法についても分解処理実験を行なった。さらに、企業から提供を受けた実廃水の分解処理実験も同様に行なった。

図4に各処理方法による処理時間5時間までのTOC残存率（初期濃度50ppm）を示す。光照射及び電気分解をそれぞれ単独で分解処理を行なうと、NP、実廃水ともにTOCの減少はほとんど見ら

れなかったが、光照射と電気分解を併用した場合は10%程度のTOCの減少が見られた。電気分解を併用すると、水の電気分解により電極表面に発生した酸素が、二酸化チタン光触媒の光励起によって生成した電子と反応することにより、光照射単独のときよりも有機物を分解できる活性種（主に O_2^- ）の生成が増加したものと考えられる。



オゾン処理を行なった場合は、NP、実廃水共に単独処理でもTOCが初期濃度より約10%減少し、光照射を併用すると、オゾン単独よりさらに10%程度のTOCが減少したことから、オゾンによる酸化処理は、単独でも有機物分解効果が期待できるが、光照射と併用すると、より効果を発揮することがわかった。オゾンによる酸化分解は、部分酸化と促進酸化とに分けることができると考えられる。すなわち、オゾンの酸化力により有機物の一部が部分的に酸化分解され、光触媒反応で分解し易くなる部分酸化と、紫外線によりオゾンが分解する過程で活性種（主に $\cdot OH$ ）が生成し、それが有機物の分解に寄与する促進酸化とが起これ、TOCの減少に繋がったと考えられる。

部分酸化 → 光触媒で分解し易くする
促進酸化

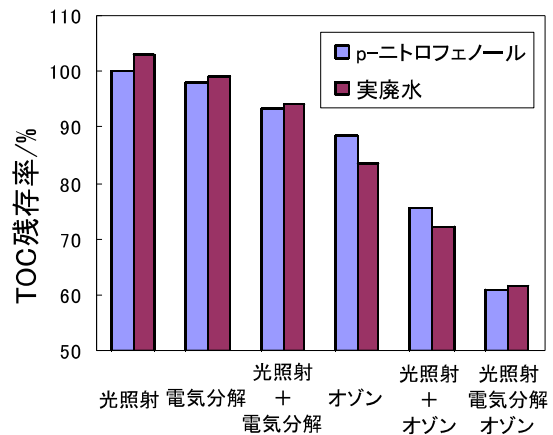
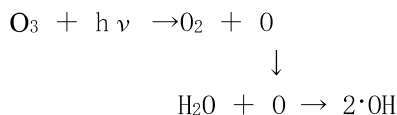


図4 各方法の分解処理効果

さらに、光照射に電気分解とオゾンを同時に併用すると初期濃度から約40%のTOC減少が見られ、他の処理方法より効率よくTOCが減少することがわかった。

4. まとめ

光触媒としての機能に、電気分解及びオゾン処理を併用した廃水処理装置を作製し、その分解処理能力について検討したところ、以下の結果が得られた。

- ①本研究で作製した装置の最適分解処理条件は、初期濃度50ppm、処理流速300ml/minであった。
- ②NP及び実廃液は、光照射に電気分解とオゾン処理を併用した処理方法により5時間の処理で約40%のTOCが減少した。
- ③本研究で作製した装置を用いることで、難分解性物質を含む廃水の処理が可能であることが確認できた。

参考文献

- 1) 埜田博史：光触媒の本，日刊工業新聞社，26（2002）
- 2) 根本久志他：千葉県工業試験場研究報告 13，10（1999）