

環境低負荷型廃水処理技術の開発
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）

倉本恵治，丸下清志，斯波信雄，本多正英，渡部英雄

Development of Technology to Wastewater Treatment
Study of Treatment to Organic Wastewater using The Titanium Dioxide Photocatalyst(1st Report)

KURAMOTO Yoshiharu, MARUSHITA Kiyoshi, SHIBA Nobuo, HONDA Masahide and WATANABE Hideo

In this study, it was investigated methods to decompose organic halogen compounds by titanium dioxide film photocatalyst. In this experimentation, it was used the titanium dioxide film photocatalyst which was prepared on the surface of plate glass, ceramic honeycomb and tertiary ceramic filter. The titanium dioxide film photocatalyst was immersed in solution as wastewater containing 2,4-dichlorophenol and was illuminated by UV lamp. In addition to it, degradation of 2,4-dichlorophenol with biological treatment was studied.

As a result, the titanium dioxide film photocatalyst in the shape of ceramic honeycomb exhibited high decomposition of adsorptive total organic halogen(AOX) and a very small quantity 2,4-dichlorophenol was degraded with biological treatment.

キーワード：酸化チタン，有機塩素化合物，ゾルゲル法，生物処理

1 緒 言

近年の環境に対する社会的関心から、廃水中の有害物質の処理が、より一層重要となってきた。有機塩素化合物は生物処理が困難であり、また活性炭等の吸着法も吸着後の処理に問題がある。そのため、このような難分解性有機塩素化合物の経済的で効率的な水処理技術の開発が強く望まれている。

一方、酸化チタン光触媒は近年、環境分野での利用が期待されており、大気汚染物質であるNO_xの除去¹⁾²⁾や水質汚染物質である各種農薬や有機塩素化合物の分解^{3)~5)}などの研究が報告されている。酸化チタン光触媒の高い酸化力と還元力を利用すれば、ダイオキシン類も含めて多くの有害物質や汚染物質の分解除去が可能であり、希薄な有害物質を含む飲料水の清浄化のみでなく、有害な工場排水の処理や半導体洗浄用の超純水の製造などにも光触媒の利用が期待できることから、積極的に研究が進められている⁶⁾。

前年度、光触媒薄膜の作製と処理能力の持続性、オゾンとの処理能力の比較について検討した⁷⁾。本年度は有機塩素化合物の分解除去について、2,4-ジクロロフェノール（以下 2,4-d C P）水溶液をモデル廃水として各種光触媒材料による吸着性全有機ハロゲン（以下 A O X）処理効果の比較、生分解性について検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 光触媒による有機塩素化合物の処理

実験は、500ml ビーカーを用い、図1に示すような装置を組み立てて行った。また、処理液下方から散気板を用いて微細な酸素ガスの気泡を吹き込みながら行った。光触媒材料は市販品を使用し、形状、処理液濃度等は以下の通りである。

光触媒の形状：ガラス板（厚さ 5 mm）

セラミックに加工（穴は上下方向に貫通）

3次元セラミックフィルタ（網目構造）

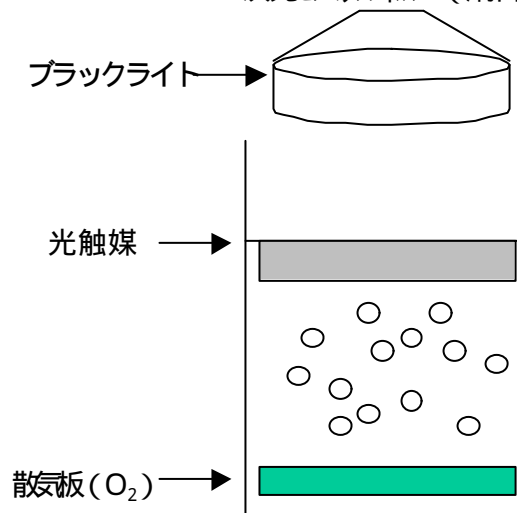


図1 光触媒実験装置

大 き さ : 60 × 60 × 5 , 10 (mm)
 紫 外 線 光 : ブラックライト 波長 360nm
 (電 子 磁 気 工 業 株 社 SA-125)
 散 気 板 : セラミックフィルター
 平均孔径 10 μm
 処 理 液 : 2,4- d C P 水 溶 液 (濃 度 : 100mg/l)
 処 理 液 量 : 200ml
 酸 素 供 給 量 : 50ml/min

なお、処理効果の評価は、全有機ハロゲン分析装置 T O X - 100 (三 菱 化 学 株 社) に よ り 行 っ た。

2.2 連続処理による有機塩素化合物の処理

次に、より実際の処理に近い処理液を循環させての連続処理について検討した。10mg/l の 2,4- d C P 水 溶 液 を 流 速 300ml/min で 循 環 さ せ て、光触媒材料は、2.1 と 同 様 の 3 種 類 を 用 い、図 2 に 示 す よ う な 装 置 を 組 み

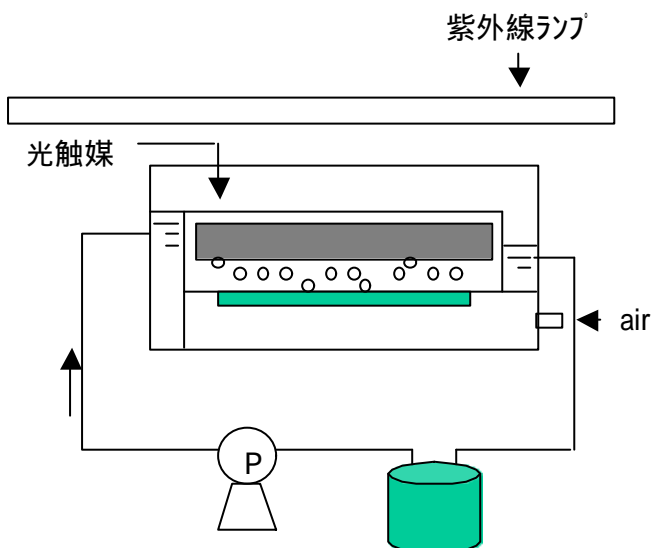


図 2 光触媒による連続処理試験装置

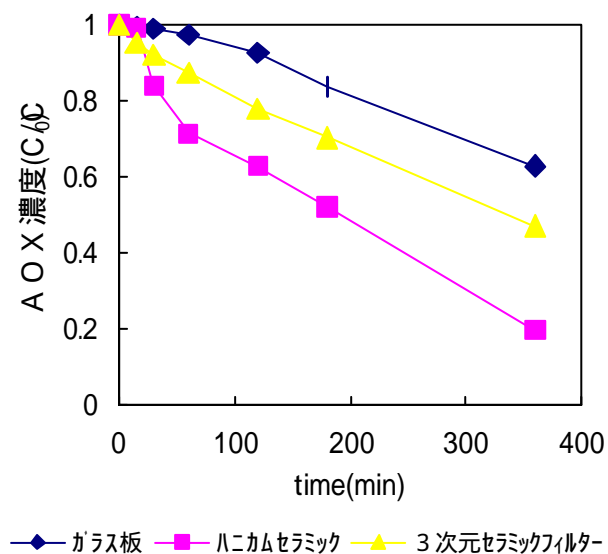


図 3 材料の形状による影響

立てて実験を行った。また、攪拌のために散気板から空気を送り込んでいる。紫外光は、20Wのブラックライト蛍光灯(波長352nm)を2本用いた。なお、光触媒材料の大きさは245 × 125(mm)である。処理効果の評価は、2.1と同様に全有機ハロゲン分析装置 T O X - 100 (三 菱 化 学 株 社) に よ り 行 っ た。

2.3 有機塩素化合物の生分解性試験

有機塩素化合物の生物による分解性試験については、O E C D 法[®]に基づき、生物活性炭の予備的実験を行った。10mg/l に調製した 2,4- d C P 水 溶 液、10mg/l の 2,4- d C P 水 溶 液 を 光 触 媒 (ガ ラ ス 板、セ ラ ミ ッ ク ハ ニ カ ム) に よ り 連 続 処 理 し た 後 の 処 理 液 に つ い て 実 験 を 行 っ た。300ml 三 角 フ ラ ス コ に 処 理 水 200ml を 分 取 し、窒素、リン、鉄などの栄養塩を添加して水酸化ナトリウムで pH を 7 に 調 整 し た 後 に、植 種 源 と し て 河 川 水 を 1 % 添 加、20 暗 所 中 で 振 とう 培 養 さ せ た。2,4- d C P 濃 度 は、高 速 液 体 ク ロ マ ト グ ラ フ (株 島 津 製 作 所) に よ り 測 定 し、検 出 に は U V 検 出 器 (280nm) を 用 い た。

3 実験結果と考察

3.1 光触媒による有機塩素化合物の処理

光触媒の形状の違いによる処理能力の比較のため、3種類の光触媒材料を用いて 100mg/l の 2,4- d C P 水 溶 液 を 処 理 し た 結 果 を 図 3 に 示 す。なお、C₀ は 処 理 水 原 液 の A O X 濃 度 で あり、3 次 元 セ ラ ミ ッ ク フ ィ ル タ ー、セ ラ ミ ッ ク ハ ニ カ ム は、ガ ラ ス に 比 べ 表 面 積 が 大 き い た め 処 理 効 果 は 上 昇 し た と 考 え ら れ る。写 真 1 に 示 す よ う に 3 次 元 セ ラ ミ ッ ク フ ィ ル タ ー は 水 処 理 に も 利 用 可 能 に す る た め、基 材 に S i C を 用 い て お り、セ ラ ミ ッ ク ハ ニ カ ム に 比 べ 耐 衝 撃 性 が 向 上 し て い る。し か し、紫 外 線 照 射 に よ る 光 触 媒 反 応 面 積 は、セ ラ ミ ッ ク ハ ニ カ ム ほ ど 大 き く な い た め、A O X 処 理 効 果 は

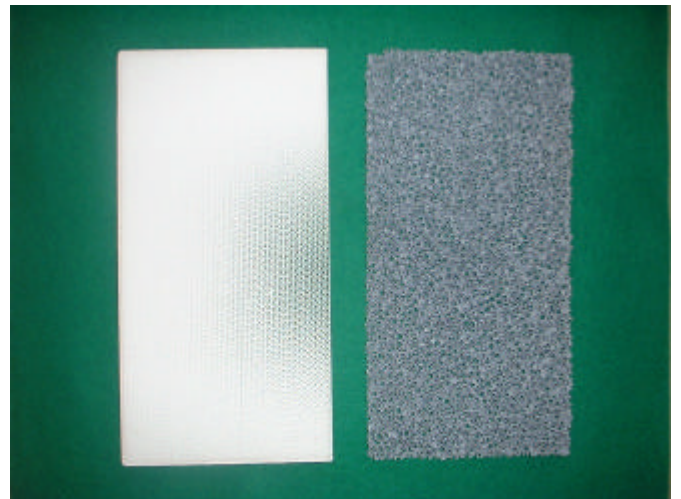


写真 1 光触媒材料

左) ハニカムセラミック 右) 3次元セラミックフィルター

ラミックハニカムに劣る結果になったと考えられる。昨年度、100mg/l の 2,4-d C P 水溶液を用いてオゾンとの処理能力を比較したが、処理液濃度の光触媒処理効果への影響について、2,4-d C P 濃度を 10mg/l に調製し、光触媒で処理したときの AOX 濃度の経時変化を図 4 に示す。処理液が 1/10 の低濃度になった場合、AOX が 180 分でほぼ分解されている。この結果から、光触媒はより低濃度の処理に有効な処理方法であると考えられる。次に、光触媒ハニカムセラミックの厚さによる影響について検討した。既に光触媒がコーティングしてある市販のセラミックハニカムを厚さ 5mm に調製したものをを用い 100mg/l の 2,4-d C P を処理した結果を図 5 に示す。10mm のセラミックハニカムの処理効果は、他の 2 つと比較して高く、ハニカム形状を用

いることによる表面積の増加で効果が上昇したと考えられる。また、ガラス板と 5mm のセラミックハニカムがほぼ同じ処理効果を示しているのは、膜厚の影響があるものと考えられる。

3.2 連続処理による有機塩素化合物の分解

処理液を循環させて、連続処理による有機塩素化合物の処理を行った結果を図 6 に示す。3.1 の実験結果ではセラミックハニカムが最も処理効率が高く、連続処理では 3 次元セラミックフィルターが最も処理効果が良い結果が得られた。さらに、ガラス板とハニカムセラミックの処理効果にはほとんど差が見られなかった。今回用いた装置では、処理水の入口側、出口側ともオーバーフロー形式である。そのため、処理水はほぼ表面を流れるため、このような結果になったと考えられ

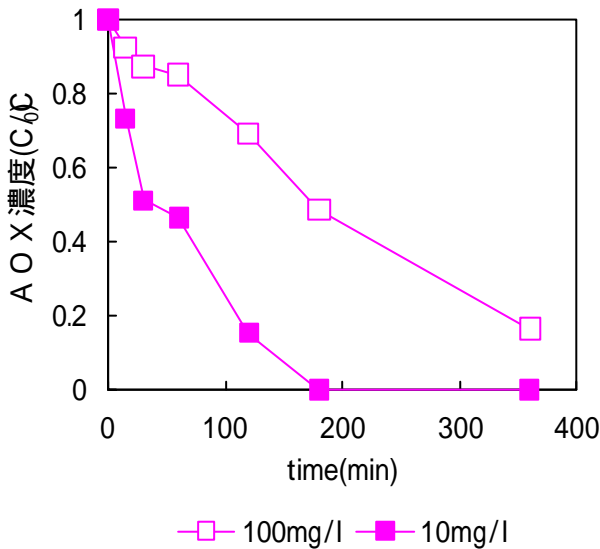


図 4 処理液濃度の影響

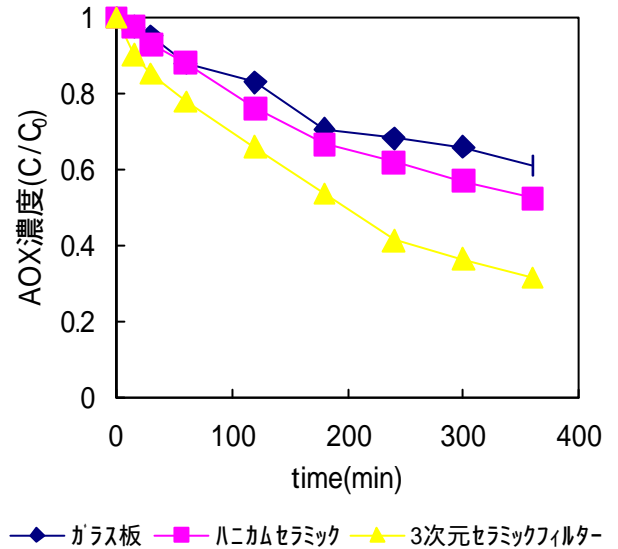


図 6 連続処理による光触媒処理効果

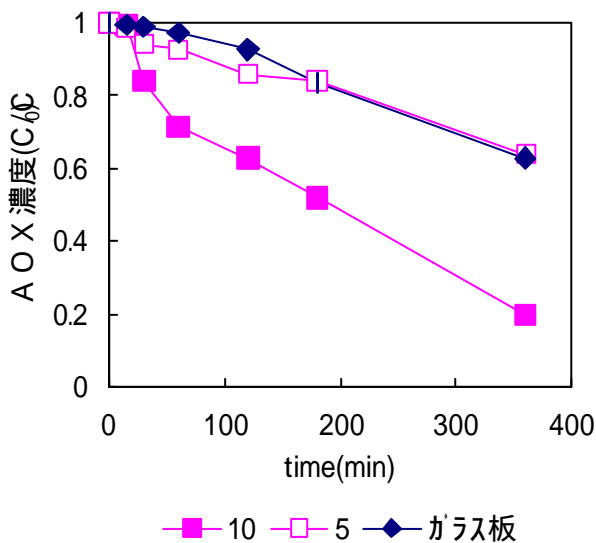


図 5 ハニカムセラミックの厚さによる影響

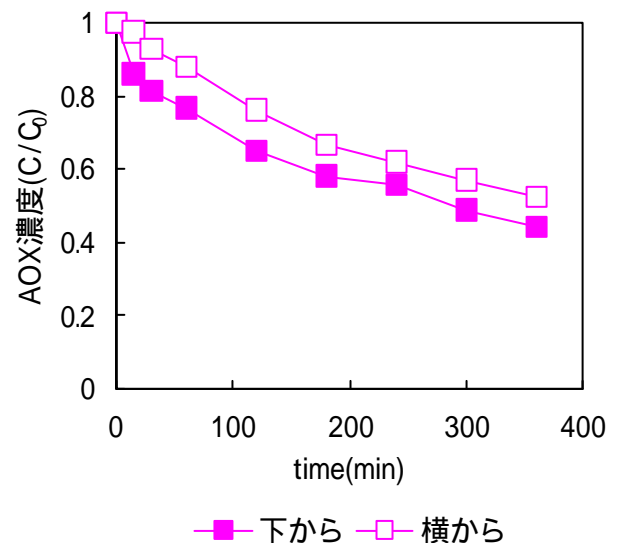


図 7 処理液の流路による影響

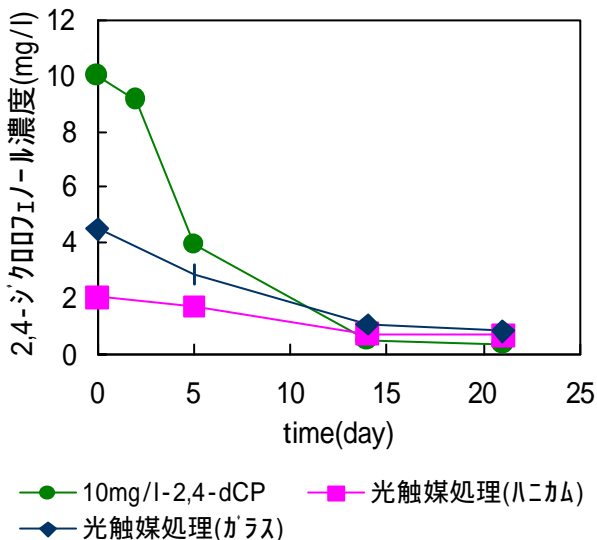


図8 生物処理による処理効果

る。したがって、ハニカムセラミックの処理効果をさらに上げるため、処理水をセラミックハニカムの下から流入させるように装置を改良して実験を行った。その結果を図7に示す。わずかに処理効果の上昇は見られたが、3次元セラミックフィルターより劣る結果であった。この理由として、まだ処理液がハニカム側方を流れる量が多いことや光源の違いなどが考えられるため、今後さらに検討を進めていく。

3.3 生物処理による有機塩素化合物の分解

2,4-d C P水溶液の生分解試験結果を図8に示す。2,4-d C P水溶液を光触媒により連続処理した後の2,4-d C P濃度は、図8に示したようにガラス板を用いた場合 4.5mg/l、セラミックハニカムを用いた場合 2.0mg/lであった。これらの生物処理によって、濃度10mg/lまでの2,4-d C Pは、14日間でほぼ分解されることがわかった。10mg/l水溶液の5日目以降、光触媒処理後の溶液の2,4-d C P減少量が緩やかな理由とし

て、完全に無機化されてなく有機物の共存により、生物分解性に影響があるのではないかと考えられる。これらの結果から、今後生物活性炭処理について検討する。

本研究ではモデル廃水として2,4-d C P水溶液を用いたが、実廃水は着色され、さらには多量の有機物が共存しており、これらの課題について今後検討を進めていく予定である。

4 結 言

有機塩素化合物の分解除去について、2,4-ジクロロフェノールを用いて処理し、次の結果を得た。

- 1) 光触媒による有機塩素化合物の処理は、ハニカム形状が最も高いAOX処理効果が認められ、厚さ10mmまで表面積の増加に伴い、効果は上昇した。
- 2) 生物処理により微量の有機塩素化合物は、ほぼ分解できることがわかった。

文 献

- 1) 西村智明, 西方 聡, 天野 功, 竹内浩士, 指宿堯嗣: 第4回シンポジウム光触媒反応の最近の展開講演要旨集, (1998), 108.
- 2) 松岡雅也, 山下弘巳, 安保重一: 表面, 33(1995), 773.
- 3) 大垣眞一郎, 西田 継: 用水と廃水, 36(1994), 858.
- 4) 田中啓一: 用水と廃水, 36(1994), 871.
- 5) 村林眞行, 岡村和雄: 用水と廃水, 36(1994), 31.
- 6) 最新光触媒技術, (株)エヌ・ティ・エヌ(2000), 9.
- 7) 斯波信雄, 倉本恵治, 本多正英, 丸下清志: 広島県西部工技研究報告, No.43(2000), 59.
- 8) 須藤隆一: 環境微生物実験法(1983), 230.