

照射スペクトル特性を考慮した高効率固定化光触媒水処理装置の開発

Optimization of photocatalysis using immobilized TiO_2 for water treatment considering irradiation spectrum characteristics

9630115 近藤 桐子 指導教官 大瀧雅寛

1 はじめに

過剰な人口集中などに伴い都市部では水道原水の悪化が進んでいる。良好な水源は無尽蔵ではなく、汚れた水源の水も高度処理によって安全な水道水にかえている。

現在実施されている高度処理にはオゾン処理や生物処理などがあるが、副生成物が生成されるなど問題点もあり最適化されるべく研究がなされている。なかでも注目されているのが光触媒反応の水処理への適用である。

光触媒反応の反応影響因子にはいくつかあるが、本研究では光源の照射スペクトルに着目し、その特性を考慮した最適な反応装置の開発を試みる。

2 光触媒反応について

半導体にそのバンドギャップ（二酸化チタンは 3.2eV ）以上のエネルギーを与えると、半導体内部の電子(e^-)が伝導体に励起し価電子帯に正孔(h^+)が生成する。この h^+ と e^- が触媒表面に吸着された化学物質と酸化・還元反応を起こす。これが光触媒反応の原理である。光触媒反応を水処理に適用する場合、 h^+ と e^- が水分子と反応してできた活性種・ $\text{OH}\cdot$ や $\text{O}_2\cdot^-$ が酸化還元反応をおこすと考えられている。

光触媒水処理は懸濁系と固定化系の2つに大別される。懸濁系は粉末または粒状の光触媒を用いるため表面積が大きく、反応効率が高いのが特徴であるが、固液分離の煩わしさがあり、実用化を考えれば、固液分離を必要としない固定化系で実験を行う必要がある。固定化系においては処理対象物質と触媒表面との接触効率を高くするためのリアクターの最適化が必要となる。

3 実験方法

固定化光触媒は石英板（直径 13cm ）に TiO_2 をコーティングしたものを使用した。コーティングはチタン工業製 PC-C2-T の TiO_2 濃度 5% 溶液を引き上げ速度 15mm/sec でディップコーティングし、 120°C 、1時間で焼成した。

光源として中圧 UV ランプを用いた。これは汎用型の低圧 UV ランプ（殺菌灯）とは異なり、 $200\sim 400\text{nm}$ の広い照射波長域を持つランプである。低圧 UV ランプが持つ 254nm の高エネルギー部と、ブラックライトが持つ 360nm の高透過性波長の両方の性質を併せ持つのがこのランプの特性である。

分解対象物としては、フェノール溶液を用いた。反応容器には、 TiO_2 をコーティングした石英板とガラス枠（内径 10cm ）をシールテープで固定した

桶型反応容器を用いた（図1）。フェノール 1mg/l 溶液 40ml を入れ、石英板で蓋をした。マグネティックスターラーを用いて 150rpm で攪拌した。設定した条件では光触媒表面でのランプの線量率は 254nm で約 $90\mu\text{W/cm}^2$ 、 365nm で約 $420\mu\text{W/cm}^2$ であった。

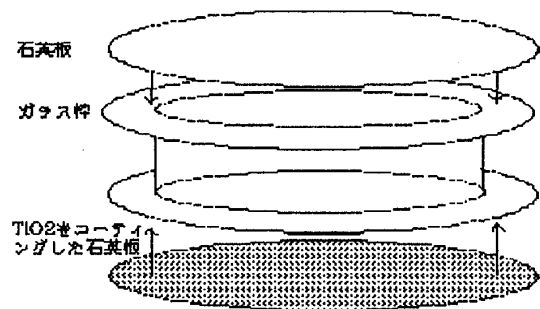


図1 桶型反応容器

フェノールの濃度は HPLC で測定した。

触媒表面積を増やすためには、ランプの特性上、高透過性波長域を考慮して、数枚のコーティングガラスを重ねた装置が考えられる。その場合には透過光の反応への有効性を考慮する必要がある。そこでランプの照射スペクトルをコーティングガラスを透過させた場合及び透過させない場合において測定した。照射スペクトル測定には大塚電子製 MCPD-2000 を用いた。

またコーティングガラスを n ($n=1,2,3,4,5$) 枚重ねた場合と同様の実験を行った。

4 実験結果及び考察

4-1 中圧 UV ランプ照射スペクトルについて

中圧 UV ランプの照射スペクトルを図2に示す。

300nm 以下の波長域はコートガラスを1枚透過させるとエネルギーは 99% 以上減衰した。 300nm 以上の波長域における、コーティングガラスを n 枚透過させたとき照射スペクトルにみられる4つの主な一ク波長 (303nm , 313nm , 334nm , 364.5nm) が反応に寄与していると考えられる。図3に n 枚透過後4波長における相対エネルギー変化率を示す。 334nm , 364.5nm のエネルギーは指数関数的に減少しているのに対し、 303nm , 313nm に関しては規則性は見られなかった。

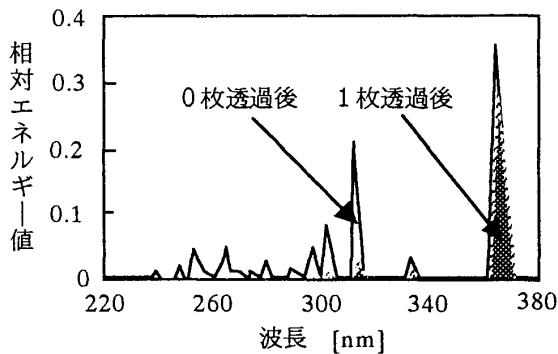


図2 中圧UVランプ照射スペクトル

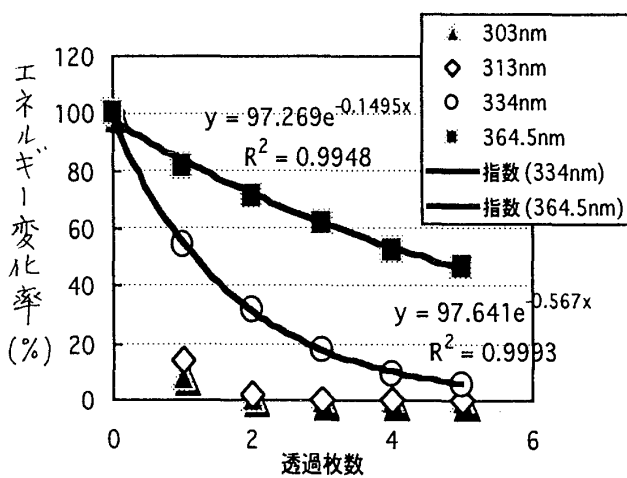


図3透過枚数とエネルギー変化率の関係

4-2 波長による反応への寄与率の算定

コーティングガラスを $n(n=0,1,2,3,4,5)$ 枚透過させた時のフェノール分解実験において、その反応は一次反応として近似でき(式1)、反応速度係数によって反応速度を評価した。

$$dC/dt = -kC \dots (式1)$$

C:溶液濃度 t:時間(分) k:反応速度係数(1/分) $n(n=0,1,2,3,4,5)$ 枚透過の反応速度係数を図5に示す。

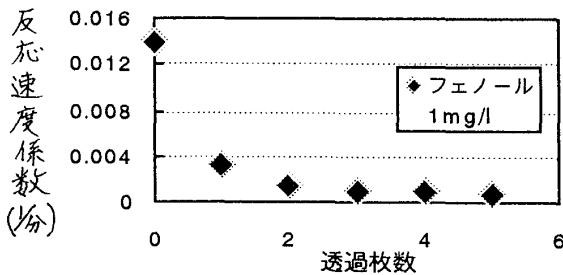


図4 透過枚数と反応速度との関係

n 枚透過後の反応速度から 300nm 以上の4つの

主なピーク波長(303,313,334,364.5nm)の反応への寄与について検討した。各ピーク波長のエネルギー量と一次反応速度係数の関係を次式に示す。文献によりエネルギー量の0.5乗に反応速度が比例するという実験則から

$$\{ax_{(n)}+by_{(n)}+cz_{(n)}+dr_{(n)}\}^{0.5}=w \quad (1 \leq n \leq 4) \dots (式2)$$

$x_{(n)}$ =303nmにおける n 枚透過後の相対エネルギー量

$y_{(n)}$ =313nmにおける n 枚透過後の相対エネルギー量

$z_{(n)}$ =334nmにおける n 枚透過後の相対エネルギー量

$r_{(n)}$ =364.5nmにおける n 枚透過後の相対エネルギー量

w = n 枚透過の一次反応速度係数

$n=1\sim 4$ のデータを用いて a,b,c,d を算出した。結果を(式3)に示す。

$$\{0.0017x_{(n)}+0.000066y_{(n)}+0.000053z_{(n)}+0.0000018r_{(n)}\}^{0.5}=w \quad (n \geq 1) \dots (式3)$$

(式2)における a,b,c,d の比が4波長の反応への寄与比率となる(式4)。

$$a:b:c:d=0.93 : 0.036 : 0.029 : 0.010$$

$$\dots (式4)$$

この結果より、1枚透過以降では303nmの寄与が最も大きく約93%を占めることがわかった。ついで313nmで3.6%、334nmで2.9%、364.5nmで1.0%となった。

透過枚数が0枚の時の反応速度係数と(式3)より算出した300nm以上の反応速度係数より、全体に占める300nm以上の波長の寄与は約74%となった。これより4波長の全体にしめる反応への寄与は以下のようになった。

$$a':b':c':d' = 0.69\% : 2.7\% : 2.1\% : 0.07\%$$

5 まとめ

中圧UVランプを用いた光触媒反応における300nm以上の各ピーク波長の寄与率を算定することができた。これにより n 枚コーティングガラスを透過させた時の各ピークエネルギー量を用いて反応速度を推定することが可能となった。

6 参考文献

- (1) 河口秀樹 「光触媒を利用する農薬汚染排水処理法に関する基礎的研究」水質汚濁研究 14(1991)N0.10
- (2) 小早川紘一、佐藤祐一、藤島昭「酸化チタンを光触媒に固定した反応器による水汚染物質の除去」機能材料 Vol.15 No.4 (1995)
- (3) 斉藤健太郎、大瀧雅寛、大垣眞一郎「近紫外線の透過性を利用した固定化光触媒反応の反応促進に関する研究」第33回日本水環境学会年会講演集 PP.144(1999)