

水処理における固定化光触媒の劣化機構の解明

Deterioration mechanism of immobilized photocatalyst used in water treatment

喜藤理恵 大瀧雅寛

Rie KITO and Masahiro OTAKI

1.はじめに

近年では都市域の拡大化や生活様式の変化により、水道水の水質悪化が進み、難除去物質の混在など、安全な水道水の供給が以前に増して厳しい状況となっている。このような中、高度浄水処理法の一つとして光触媒反応を利用した水処理が脚光を浴びている。

光触媒処理の実用化を考える時、光触媒活性の劣化は避けては通れない課題となるが、その原因と機構については未解明な部分が多い。そこで本研究では光触媒の劣化機構を解明することで、最適な光触媒実用方法について検討していきたい。

2.光触媒反応について

光触媒反応とは、光励起された半導体性物質の表面に発生する一連の酸化還元反応であり、ここで発生する反応活性種は非常に強い酸化力を持つ。具体的には、光触媒（酸化チタン）に 380nm 以下の光を照射すると、その表面に電子・正孔という二つのキャリアが生成し、これらが OH^- や H_2O と反応して $\text{OH}\cdot$ などの反応活性種が生成する。この活性種は非常に強い酸化力を持ち、有機化合物を水と二酸化炭素に無機化することができると考えられている。

光触媒による水処理法として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触媒表面積が大きく反応効率が高いのが特徴であるが、処理後の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が有利であると考えられる。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

3-1. 劣化実験

固定化光触媒はガラス板（直径 8 cm）に TiO_2 をコーティングしたものをを用いた。コーティングは TiO_2 濃度 5% 溶液を引き上げ速度 30mm/sec でディップコーティングし 120°C、20 分で焼成した。

反応容器には、ガラス容器（内径 5 cm）に試料を 20ml 入れて、 TiO_2 コーティングしたガラス板で蓋をし、シールテープで固定した反応容器を用

いた (Fig.1)。それぞれ約 21 時間反応させ、その後 3-2 で述べる効率確認実験に使用した。この際、装置の長時間使用によっておこる温度上昇による影響を抑えるために、断熱材として発砲スチロールを反応容器とスターラーの間においた。

具体的には以下のような実験を行った。

1) 水の剪断力による剥離の影響を調べるために、反応容器にイオン交換水をいれて、マグネティックスターラーの回転による劣化の違いを調べた。回転数は 250rpm, 500rpm, 750rpm, 1000rpm とした。この際、光は暗幕によって一切遮断した。

2) 共存懸濁質の影響を調べるため、反応容器に濃度の異なるカオリン溶液 (1000mg/l, 100mg/l, 10mg/l, 1mg/l) をいれて、マグネティックスターラーを用いて 750rpm で攪拌した。この際、光は暗幕によって一切遮断した。

3) 共存イオンによるスケール形成の影響を調べるため反応容器に濃度の異なる塩化カルシウム、もしくは硫酸マグネシウム (1000mmol/l, 100mmol/l, 10mmol/l, 1mmol/l) を混入し 20W ブラックライトを照射してマグネティックスターラーを用いて 750rpm で攪拌した。

又、pH の影響を調べるために、1000mmol/l pH5, 1000mmol/l pH7, 100mmol/l pH5, 100mmol/l pH7 の塩化カルシウム溶液 4 種類を用意し、20W のブラックライトを照射して、それぞれマグネティックスターラーを用いて 750rpm で攪拌した。pH は 0.5 N の H_2SO_4 を滴下することで調整した。

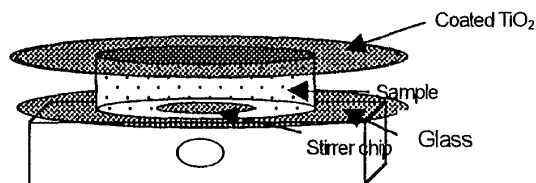


Fig. 1 Reactor for TiO_2 deterioration

3-2. 効率確認実験

3-1 で劣化実験に供試した固定化光触媒の反応活性を調べた。光源としては、20W ブラックライトを使用した。ブラックライトは約 300~400nm の UV-A と呼ばれる近紫外領域の波長を出し、ピークは 365nm 付近にある。対象物質は、1 mg/L のメチレンブルーを用いた。メチレンブルーは、ブラ

ックライトの照射では光分解せず、濃度測定が容易なことから用いることにした。

1mg/L メチレンブルー溶液を 0 分、10 分、20 分 30 分間ブラックライト照射を行い、その後 660nm の吸光度で濃度を測定した。この際、ランプのみの光が照射されるように装置を暗幕で囲った。

4. 実験結果・考察

メチレンブルー分解実験において、その反応は一次反応として近似できた。(式1)

$$\ln(C/Co) = -k t \cdots (\text{式1})$$

C; 溶液濃度 Co; 初期濃度 k; 速度定数 (1/min)
t; 時間 (min)

回転数の異なる固定化光触媒の速度定数 k の経時変化を Fig.2 に、濃度の異なるカオリンを混入した固定化光触媒の速度定数 k の経時変化を Fig.3 に示す。回転数や濁質の濃度が異なっても、劣化速度には大差がなかったことから、水の剪断力や濁質濃度が劣化速度に与える影響はほとんどないと考えられる。

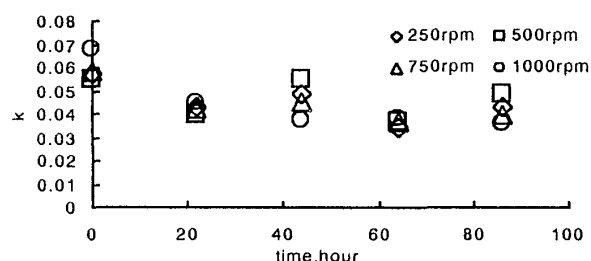


Fig.2 Deterioration of coated TiO₂ with water

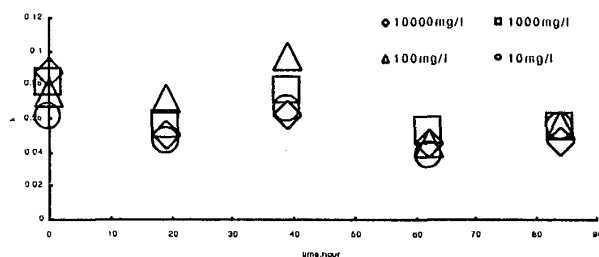


Fig.3 Deterioration of coated TiO₂ with kaolin

濃度の異なる塩化カルシウムを混入したときの 4 つの速度定数 k の時間変化を Fig.4 に示す。投入したカルシウム溶液濃度が高いほど劣化速度が早かった。これは、固定化光触媒表面にカルシウムが付着してスケールが形成し、そのスケールの量が溶液の濃度によって異なったことが原因だと考えられる。硫酸マグネシウムを混入したときは、ほとんど劣化しなかったため、光触媒表面にはほとんどスケールが形成されなかったと考えられる。また、光触媒のスケールの原因としてはマグネシウムよりもカルシウムによるものの方が有力だと考えられる。

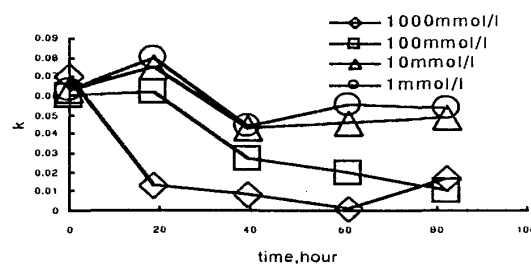


Fig.4 Deterioration of coated TiO₂ with CaCl₂

塩化カルシウム 1000mmol/l の pH5、7、10 のときの速度定数 k の変化を Fig.5 に示す。pH5 のときの劣化速度が最も小さくなるという結果となった。100mmol/l の塩化カルシウムを用いて同様の実験を行ったときも同じような結果となった。このことから、pH が低いほどスケールができにくくなり、劣化しにくくなると考えられる。原因としてはイオン化傾向、もしくは光触媒の表面電荷が正に帯電することで、カルシウムイオンとの反応が起こり酸溶液中ではスケールができにくかったのだと考えられる。

表面にカルシウムのスケールが形成された光触媒の効率回復を期待して、2 日間 pH2 の H₂SO₄ 溶液に浸したが、元々の 4% しか回復しなかった。このことから形成されたスケールの除去には、酸によるイオンの誘出方法ではあまり効果がないことがわかった。

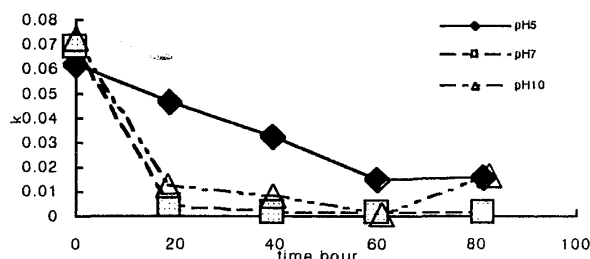


Fig.5 Deterioration of coated TiO₂ depend on pH

5. まとめ

固定化光触媒の劣化の原因として、水の剪断力、懸濁物質、スケールの影響を調べた結果、水の剪断力や濁質による劣化はほとんど見られなかった。塩化カルシウムを混入したときは、表面に形成されたスケールが原因で大きく劣化したが、pH を低くすることで防ぐことができた。また、硫酸マグネシウムを混入したときはスケール形成がほとんど見られず、金属イオンによって阻害反応が異なることがわかった。

6. 参考文献

- (1) 水環境学会誌 第24巻第8号 2001 「水処理における薄膜状固定化光触媒の反応特性に関する研究」
- (2) 國東俊明 2001 東京大学卒業論文 「酸化チタン固定化ガラス管を用いた光触媒処理の反応特性」