

光触媒による汚染水浄化技術の研究

— 揮発性有機化合物とダイオキシン類の水処理実験 —

伊藤 浩* 柴野 一則**

要約： 本研究では、処理対象液中に光触媒粉末を混合して紫外光を照射する懸濁型の光触媒を用いた促進酸化法について、地下水汚染の原因となる有機化合物への適用性を検証するために模擬汚染水により処理実験を行った。揮発性有機化合物の代表的な汚染物質であるテトラクロロエチレン・トリクロロエチレンとその分解生成物については、現実的な汚染濃度での処理が可能であることがわかった。難揮発性の有機化合物であるダイオキシン類については、処理可能な濃度範囲があることがわかった。また揮発性有機化合物とダイオキシン類が複合的に存在する水についても処理可能なことがわかった。

キーワード： 汚染水処理, 光触媒, 促進酸化法, 揮発性有機化合物, ダイオキシン類

目次： 1. はじめに
2. 処理方法
3. 模擬汚染水による処理能力確認実験
4. まとめ

1. はじめに

土壌・地下水汚染、廃棄物処分場、焼却施設の解体工事などで発生する有害物質の処理など、有害物質を含む廃棄物を移動させることなく現地で無害化し、余剰物（二次廃棄物）を発生させず、なおかつ処理コストの低減を可能にする技術が求められている。

光触媒を用いた分解技術は、紫外光を二酸化チタンなどの光触媒に照射することにより高酸化力をもつラジカルを生成し、その高酸化力によって化合物を分解する技術である。有害物質となる化合物そのものを分解するため有害物質を含む廃棄物が発生せず、分解可能化合物も多いため、複合的な汚染に使用でき、二次廃棄物の発生抑制に有効であると言われている。

本研究では、懸濁型の光触媒を使用した促進酸化法により、地下水汚染の原因となったり汚染浄化工事や解体工事から発生する、有害な有機化合物への適用性を検証するために、模擬的に作製した汚染水により処理実験を行った。

2. 処理方法

今回の実験に用いた処理方法は、処理対象液中に光触媒粉末（二酸化チタン）を混合して紫外光を照射する懸濁型の光触媒を使用した促進酸化法による処理方法である。反応槽



写真1 光触媒(酸化チタン)

内で光触媒粒子を混合することにより、有害物質と光触媒との接触面積が増えるため、光触媒を担持する方法に比べ、分解効率が高くなると言われている。図1に、処理フローを示す。光触媒は酸化チタン粉末を使用し、液中に0.05%混入した。反応槽内には紫外光を照射しながら一定流量で光触媒を混入した液を流した。

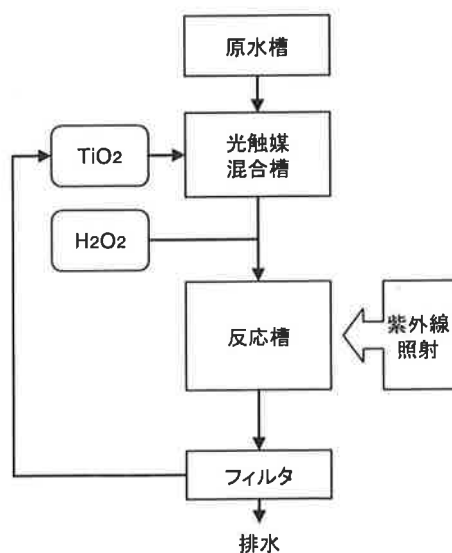


図1 処理フロー

3. 模擬汚染水による処理能力確認実験

地下水汚染の原因となったり汚染浄化工事や解体工事から発生する有害な有機化合物への適用性を検証するために、模擬的に作製した汚染水により処理実験を行った。

実験対象物は、①揮発性有機化合物による地下水汚染の代表的な汚染物質であるテトラクロロエチレン・トリクロロエチレンとその分解生成物、②不揮発性の有機化合物であるダイオキシン類、③それらの複合物の3種とした。

3.1 揮発性有機化合物

3.1.1 実験条件

揮発性有機化合物（VOC）については、地下水汚染事例の多いテトラクロロエチレン（PCE）、トリクロロエチレン（TCE）、シス-1,2-ジクロロエチレン（c-1,2-DCE）を対象とした処理実験を行った。実験条件を表1に示す。

表1 揮発性有機化合物 実験条件

ケース	物質	濃度(mg/l)		照射電力	液量
		処理前	処理後		
1	PCE	0.26	0.003	4Wh/ ℓ・回	150 ℓ
	TCE	0.73	ND		
	c-1,2DCE	1.8	ND		
2	TCE	7.6	ND	4Wh/ ℓ・回	150 ℓ
	c-1,2DCE	14	ND		

*NDは検出限界未満

ケース1はPCE、TCE、c-1,2-DCEの3物質で環境基準値の数倍の比較的低濃度、ケース2では後述する実汚染液を想定しTCE、c-1,2-DCEの2物質で環境基準値の数百倍の高濃度とした。

模擬液は、水道水に対象物質を所定量添加して作製した。模擬液作製後、所定量の光触媒粉末を加え、反応槽へ一定流量で流し処理を行った。処理は、ケース1、ケース2とも、各4回繰り返した。対象物質の濃度は処理前後の模擬液を採取して簡易分析および地下水環境基準に定める方法（公定法）にて分析を実施した。

公定法による分析では、分解生成物の挙動を確認するためジクロロエチレンの異性体であるトランス-1,2-ジクロロエチレン（t-1,2-DCE）、1,1-ジクロロエチレン（1,1-DCE）の分析も実施した。

3.1.2 実験結果

図2および図3にケース1、図4および図5にケース2の実験結果を示す。

ケース1では4回処理、ケース2では2回処理で、全物質が地下水環境基準以下となった。各物質ごとの処理過程をみると1回目の除去率が高く2回目以降は除去率が低下し、低濃度になると除去効率が低下する傾向が見られた。低濃度では、二酸化チタンとの接触効率が落ちるために、酸化効率も落ちたものと考えられる。

処理過程で各物質を比較すると、ケース1では図3の除去率グラフのようにc-1,2-DCE→TCE→PCEの順で、ケース2では図5のようにc-1,2-DCE→TCEの順で除去が進んでいる。ここでの除去とは酸化と考えられ、酸化しやすい化合物から順に進んだものと考えられる。

また、ケース2では、図4からわかるように、c-1,2-DCEの異性体であるトランス-1,2-ジクロロエチレンが処理の過程でわずかに発生している。トリクロロエチレンが酸化する過程で生じたものと考えられ、酸化が順次進行していることを示すものといえる。

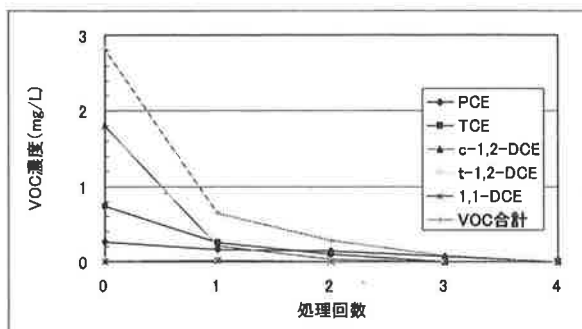


図2 VOC濃度（VOC ケース1）

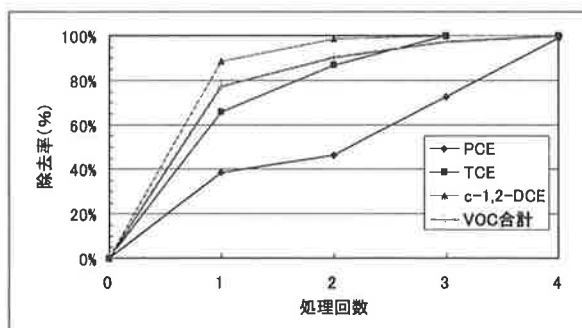


図3 VOC除去率（VOC ケース1）

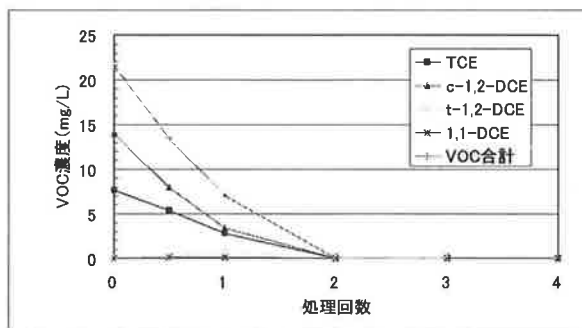


図4 VOC濃度（VOC ケース2）

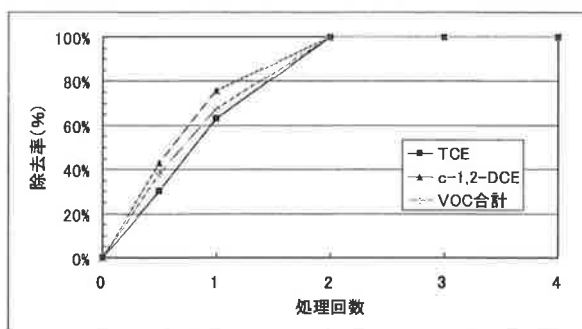


図5 VOC除去率（VOC ケース2）

3.2 ダイオキシン類

3.2.1 実験条件

ダイオキシン (DXN) 類については、PCB を除いた焼却過程で発生するジベンゾジオキシン系とジベンゾフラン系を想定し、毒性の極めて低い異性体を用いた模擬液による処理実験を行った。実験条件を表2に示す。

表2 ダイオキシン類 実験条件

ケース	物質	濃度(pg/ℓ)		照射電力	液量
		処理前	処理後		
1	TeCDD	1,000	27	4Wh/ ℓ・回	150 ℓ
	TeCDF	615	58		
	OCDD	29	14		
	OCDF	53	19		
2	TeCDD	3,800	5,100	4Wh/ ℓ・回	150 ℓ
	TeCDF	2,700	3,800		

毒性の高い 2,3,7,8-テトラクロロジベンゾジオキシンと 2,3,7,8-テトラクロロジベンゾフランを模擬する異性体としては、毒性のない 1,3,6,8-テトラクロロジベンゾ-p-ジオキシン (1,3,6,8-TeCDD、以下 TeCDD) と 1,2,7,8-テトラクロロジベンゾフラン (1,2,7,8-TeCDF、以下 TeCDF) を使用した。

また分解過程における中間生成物の生成状況を確認する目的で、塩素数が多く酸化されにくいオクタクロロジベンゾ-p-ジオキシン (以下 OCDD)、オクタクロロジベンゾフラン (以下 OCDF) も併せて使用した。

ケース1とケース2では、TeCDD と TeCDF の濃度設定を変えた。

模擬液は、揮発性有機化合物の場合と同様に、水道水に対象物質を所定量添加して作製し、光触媒粉末を加え、反応槽へ一定流量で流し処理を行った。処理は、ケース1、2とも、各4回繰り返した。対象物質の濃度は処理前後の模擬液を採取して公定法にて分析を実施した。

ダイオキシン類の場合、水中の粒子成分に吸着しやすいため、分析試料は光触媒粒子を含んだままの懸濁状態で分析を実施した。

3.2.2 実験結果

図6および図7にケース1、図8にケース2の実験結果を示す。

ケース1では2回処理で TeCDD、TeCDF において、90%以上の除去率が得られた。各物質ごとの処理過程をみると揮発性有機化合物と同様に、1回目の除去率が高く2回目以降は除去率が低下し、低濃度になると除去効率が低下する傾向が見られ、対象物質と光触媒との接触効率の低下によるものと考えられた。

OCDD、OCDF では、除去率が50~60%程度で、この原因として、これらの物質は TeCDD、TeCDF に比べて水への溶解率が低く、模擬液が低濃度なために、光触媒との接触効率が初期から低かったことが考えられる。

また、OCDD、OCDF の中間生成物については、低濃度なために明らかな効果の確認ができなかった。

ケース2の実験結果を図8に示す。ケース2では、処理後の試料の濃度が処理前に比べ増加した。

これは、水への溶解度を超える高濃度のダイオキシン類を添加したため、固体分である光触媒粒子に吸着・濃縮を起こしたものと考えられる。もともとダイオキシン類は、難水溶性の性質を持っており、溶解度を超える高濃度になると光触媒粒子に吸着を起こし、酸化反応を阻害したことが原因と考えられる。

したがって、高濃度の水処理においては注意が必要となるが、実際の焼却炉洗浄水などのダイオキシン類汚染水の処理においては、粒子分を光触媒による水処理前に取り除くことにより、水中のダイオキシン類が粒子に吸着・濃縮することは無くなるため、実用上の問題はないと考えられる。

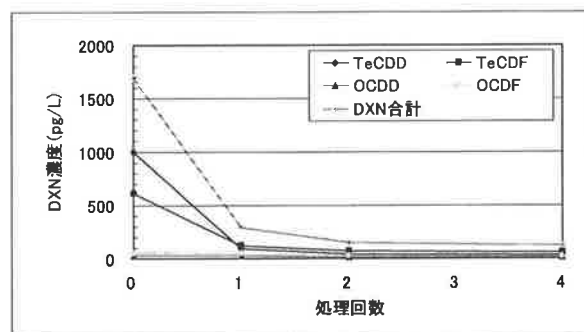


図6 DXN類濃度 (DXN ケース1)

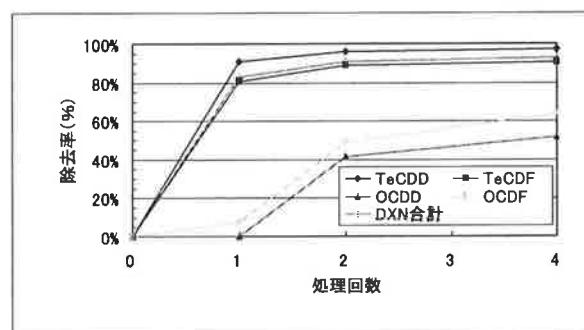


図7 DXN類除去率 (DXN ケース1)

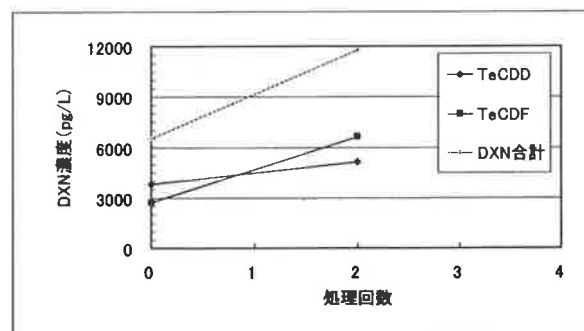


図8 DXN類濃度 (DXN ケース2)

3.3 揮発性有機化合物とダイオキシン類の複合水

3.3.1 実験条件

性質の異なる有機化合物であるダイオキシン類と揮発性有機化合物が複合的に存在する場合の処理状況を確認するため、模擬液による処理実験を行った。模擬液は、ダイオキシン類4物質（1,3,6,8-TeCDD、1,2,7,8-TeCDD、OCDD、OCDF）および、PCE、TCEで作製した。実験条件を表3に示す。

模擬液は、揮発性有機化合物、ダイオキシン類の場合と同様に、水道水に対象物質を所定量添加して作製し、所定量の光触媒粉末を加え、反応槽へ一定流量で流し処理を行った。処理は、4回繰り返した。対象物質の濃度は処理前後の模擬液を採取して公定法にて分析を実施した。分析試料は光触媒粒子を含んだままの懸濁状態で分析を実施した。

表3 複合水 実験条件

物質	濃度			照射電力	液量
	処理前	処理後	単位		
TeCDD	790	16	(pg/l)	4Wh / 1・回	150 l
TeCDF	260	25			
OCDD	3.1	7.5			
OCDF	4.9	9.1			
PCE	0.72	0.008	(mg/l)		
TCE	2.9	ND			

3.3.2 実験結果

実験結果を、図9に示す。1回処理で揮発性有機化合物、ダイオキシン類とも90%以上の除去率が得られ、各物質の除去について問題の生じないことを確認した。

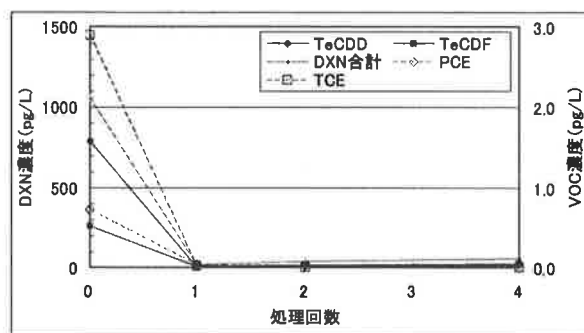


図9 VOCおよびDXN類濃度

4. まとめ

- 1) テトラクロロエチレン・トリクロロエチレンとその分解生成物については、現実的な汚染濃度での処理が可能であることがわかった。
- 2) ダイオキシン類については、処理が可能な濃度範囲があることがわかった。
- 3) 揮発性有機化合物とダイオキシン類が複合的に存在する水についても処理可能なことがわかった。今後は、上記汚染水が発生する実現場での適用を進めて行きたい。

THE STUDY OF TREATING FOR THE CONTAMINATED WATER EXISTING VOCS AND DIOXINS BY PHOTO CATALYST SYSTEM

H.Ito and K.Shibano

We examined the effect of photo catalyst system that is both treating photo catalyst and the advanced oxidation process. Perchlene(PCE) and trichloroethyrene(TCE) in main VOCs were added in the trial examination of water, and the initial concentration of VOCs was almost as same as exact concentration. As results, it is confirmed that the photo catalyst system is purified under environmental quality standard. However, it is require to study influence of composite contamination that PCE, TCE, Dioxin (DXN) and oil. The DXN that is low degradability reduced to under the environmental quality standard by the photo catalyst system.