

論文

光触媒を用いためっき排水処理装置の試作

東 邦彦^{*1)} 小坂幸夫^{*1)} 大塚健治^{*1)} 横澤佑治^{*1)}
 清水秀紀^{*2)} 星野美土里^{*2)} 陸井史子^{*3)}

Trial production of plating wastewater treatment apparatus by photocatalyst

Kunihiko HIGASHI, Yukio KOSAKA, Kenji OTSUKA, Yuuzi YOKOZAWA,
 Hideki SHIMIZU, Midori HOSHINO and Fumiko KUGAI

Abstract : New wastewater treatment equipment using UV radiation and a photocatalyst was developed and its functions were evaluated. A titanium dioxide used as a photocatalyst was fixed on a quartz glass pipe by the sol-gel method. When the glass pipe was put in the water, active oxygen was formed on the titanium dioxide film by UV radiation, and the oxygen degraded any organic substance in the water.

The sol for the fixed film formation consisted of titanium-tetra-n-butoxide, ethanol and water. The sol was coated on the glass pipe, and burned at 500 to construct a clear anatase type titanium dioxide film, which was effective for treatment of wastewater.

A 1KW high pressure mercury lamp was put in the center of the reactor of 5.5L capacity. The mercury lamp was wrapped with the quartz pipe, and air was sent from the bottom of the reactor. The reactor and stock tank of 20L capacity were combined with pumps and pipes.

The equipment system was controlled with a touch panel display. When the wastewater containing malonic acid was treated by the present equipment in a batch method, total organic carbon(TOC) was decreased from 170mgC/L to less than 10Cmg/L in 3hours.

Keyword UV radiation, Photocatalyst, Titanium dioxide, Sol-gel method,
 Wastewater treatment

1. はじめに

平成8年1月より汚泥、スラッジ、廃酸・廃アルカリなど産業廃棄物の海洋投棄が禁止された。めっき工場で発生する脱脂老化液、めっきはく離液、無電解めっき老化液及び水洗水などには難分解性有機物が含まれているため、これまでは産業廃棄物として処分されてきたが、今後は処分が困難な状況にある。これらの廃液及び排水の新たな処理方法の開発が望まれている。

*1) 資源環境技術グループ *2) 製品科学技術グループ

*3) 材料技術グループ

本研究では、平成9年度に開発した固定化光触媒¹⁾を改良し、処理の効率化を図った処理装置を試作を検討した。

2. 実験方法

2.1 光触媒担持体

光触媒担持体は石英ガラス管(外径:8mm, 内径:6mm, 長さ:300mm)を用いた。

2.2 二酸化チタンコーティング液の調整

(a) 試薬:コーティング液には、チタニウムテトラ-n-ブトキシドを用い、溶媒にエタノール+水を用いた。試薬はすべて特級を使用した。

(b)調製:チタニウムテトラ-n-ブトキシドにアルコール+水を加えて希釈し、室温で1時間攪拌して加水分解を進行させ、チタンゾル液を調製した。

2.3 二酸化チタン固定化操作

(a)コーティング:二酸化チタンゾル液に石英ガラス管を浸漬し、引き上げ装置で一定の速度で垂直に引き上げディップコーティングした。引き上げ速度を1.4~6.0 cm/minの範囲で任意に設定できる引き上げ装置を用いた。

(b)乾燥, 焼成: 石英ガラス管にコーティングした膜を湿度20%以内の室温で30分間乾燥を行い、その後、乾燥機で100 で10分間乾燥した。焼成は乾燥後ニクロム炉(400~860)を用いて15分間行った。なお、二酸化チタンゲルをアナターゼ型の二酸化チタンに焼成する温度を決めるため、熱重量分析装置(MAC SCIENCE製, TG-DTA2000)を使用した。また、焼成後の二酸化チタンがアナターゼ型になっていることを確認するためX線回折装置(日本電子製, JIR-5500)を使用した。

2.4 二酸化チタン膜へのパラジウム担持²⁾

石英ガラス管に透明なアナターゼ型二酸化チタン膜を生成させたものを、有機酸でpH4前後に調節した塩化パラジウム溶液(TiO₂ 1 0 :Pd1)に浸漬し、窒素雰囲気中で紫外線照射によって還元処理しパラジウムを担持させた。

2.5 光触媒排水処理装置

処理装置は図1に示すように、内部照射型(紫外線照射用高圧水銀灯1kWを使用)の光化学反応槽(反応容量5L)と貯留槽(容量20L)及び高圧水銀灯冷却用の冷却器からなっている。光化学反応槽は下部から気体を導入でき、固定光触媒の取り外しが可能な反応容器を使用した。固定化光触媒は内筒管の外側に設置した。さらに、貯留槽と反応槽を配管及びポンプで循環できるようにし、

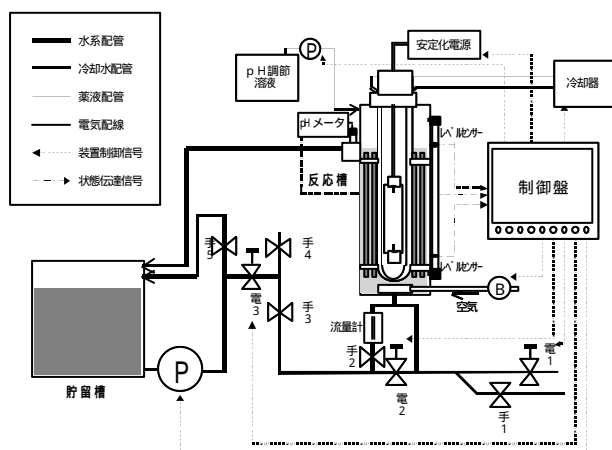


図1 光触媒方式廃液処理装置

バブル操作によって循環処理及び回分処理できるように設計した。処理装置の運転はシーケンス制御によっている。反応槽の高圧水銀灯、水銀灯用冷却器、エアブローア、pH調節用薬液ポンプ、排水循環ポンプ、循環水切り替えバルブについてプログラブルコントローラとこれに接続したタッチパネルディスプレイで行うようにした。特に、pH調節用薬液定量ポンプはpH計からの出力を取り込んでのフィードバック制御方式を取り、常に反応槽内のpHを設定範囲内に保つように薬液を注入できるようにした。また、ランプ点灯装置と冷却器及び各ポンプはそれぞれの電源に過負荷電流が流れた場合に異常と判断し、装置が非常停止するようにした。

タッチパネルディスプレイは、画面上にスイッチや運転時間タイマーを設定し、画面に指で接触することにより操作あるいは入力を可能にした。また、装置内の各部分や配管接続の系統を図示し、さらに稼働部の点滅や残り運転時間を表示するようにした。

2.6 光触媒能の評価

試料として有機酸のマロン酸を用いた。光触媒能を評価するため試料中の有機体炭素量(以後TOC)の測定は全有機炭素測定装置(ヤナコ製, TOC-8L)を使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 二酸化チタンゾル組成の検討

透明な膜及び多量のチタンが存在する膜を得るために表1に示すように、チタニウムテトラ-n-ブトキシド+エタノールさらに反応を促進させるための水を加え、6種類の調合組成について検討した。アルコールの添加が少くない組成のゾル3, 4では白濁しゾル5でははく離し、ゾル6では瞬時に固化してしまうなど良好なゾルや触媒膜を得ることができなかった。一方、チタニウムテトラ-n-ブトキシドに対してエタノールの添加量が多いゾル1, 2は良好であった。特に、ゾル1の組成は、透明でコーティングを3回重ねてもはく離せずに良好な二酸化チタン膜を得ることができた。このゾル1の組成中の二酸化チタンの含有量は40%であった。さらに、作業性もよく、臭気もなく、安定性があり長期保存が可能である。そこで以後の実験ではゾル1の組成で二酸化チタンゾルを調製することにした。

3.2 コーティング速度

二酸化チタンゾルに石英ガラス管を浸漬し、このゾル液から石英ガラス管を引き上げる速度によって二酸化チタン膜の厚さは異なる。引き上げ速度が速いほど膜は厚く付くが、コーティング後の室温乾燥の湿度を20%以上

表1 チタンゾルの調合組成

	(C ₄ H ₉ O) ₄ Ti	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O+α	評価※1
ゾル1	100	237	22	○
ゾル2	100	120	28	○
ゾル3	100	96	22	△
ゾル4	100	60	39	△
ゾル5	100	25	39	×
ゾル6	100	25	20	××

評価※1: ○良好, △白濁, ×はく離, ××瞬時に固化

では膜がはく離する現象が見られた。そこで、引き上げ装置の最大引き上げ速度である6cm/minで引き上げ、室温乾燥の湿度を20%以下に保った結果、良好な二酸化チタン膜が得られた。このときの膜の厚さは、三次元表面荒さ計で測定した結果0.1 μm程度であった。

3.3 二酸化チタンゲルの焼成温度

ゾル1の二酸化チタンゾルの熱分析結果を図2に示す。

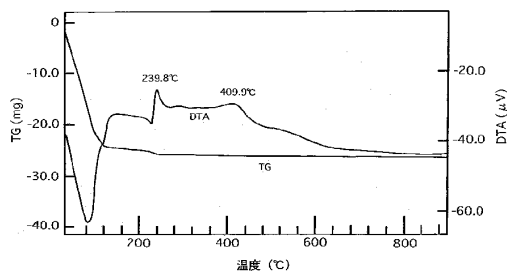


図2 チタンゾルの熱分析

80 付近に吸熱反応, 240 および410 に発熱反応が見られた。80 の吸熱は、溶媒のアルコールおよび水などの蒸発によるものと考えられる。240, 410 の発熱反応は、残存した有機物の燃焼による発熱と考えられる。このことから、有機物のない安定な二酸化チタン膜を得るためには、ディップコーティングによって作成したゲルを500 以上で焼成する必要があることが明らかになった。また、500 で焼成した二酸化チタン膜をX線回折した結果、アナターゼ型のピークを示した。

3.4 二酸化チタン膜の触媒効果

既報¹⁾の方法で作成した溶剤にブタノールを用いた固定化光触媒と今回作成した固定化光触媒を前同様のガラス実験装置(反応容量0.8L)を使用して、マロン酸の処理効果を比較した。その結果、図3に示すように、ブタノールを用いた膜ではTOC 380mgC/L濃度のものを完全に処理するのに90分かかったが、今回のエタノール+水を用いた場合は60分と短縮することができた。

3.5 試作機における処理効果

図4に示すような試作装置を完成した。装置の左側下

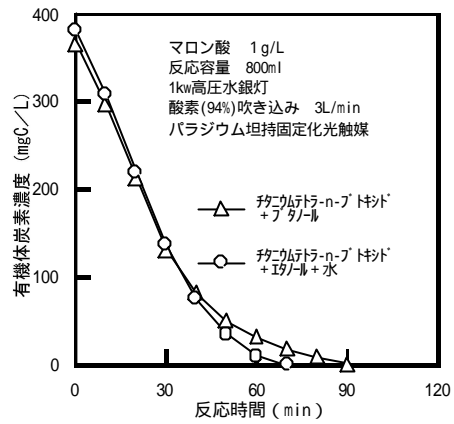


図3 光触媒の処理効果



図4 光触媒処理装置

段に貯留槽を置き、中段に冷却器を置き、上段にタッチパネルディスプレイを設置した。また、右側の奥に固定化光触媒を130本挿入した光反応装置を設置し、それぞれの装置間はポンプ及びバルブなどと配管によって接続されている。

1) 回分処理

試作処理装置を用いてマロン酸を回分式で処理した処理効果について検討した。図5に示すように、TOC 170 mgC/Lのマロン酸が10mgC/L濃度以下に酸化分解するのに、酸素発生装置を用いて酸素の吹き込み量を10L/minとした場合、3時間で処理ができた。同様に吹き込み量10L/minで空気を用いた場合、3時間で残留TOCが50mgC/Lと処理効果が悪かった。これは、空気中には酸素が20%程度しか含まないため、同じ吹き込み量でも酸素濃度が異なるためと考えられる。

2) 循環処理

TOC濃度170mg/Lのマロン酸溶液15Lを貯留槽と光反応装置に循環させながら処理を行った。その結果を図6に示す。回分式と同様に酸素発生装置を用いた酸素を吹き込んで処理する方が処理効果は良かった。処理時間が

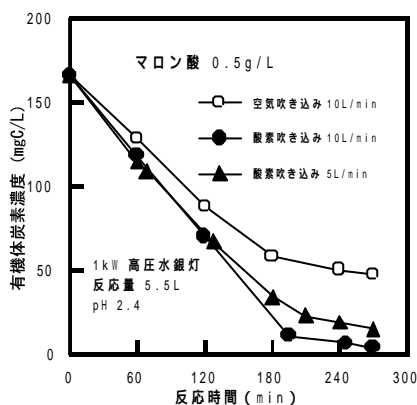


図5 試作装置(回分処理)による処理効果

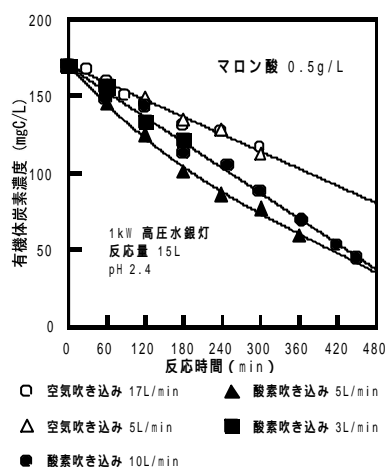


図6 試作装置(循環処理)による処理効果

長くかかっているように見えるが、これは処理量が多いためと考えられる。

そこで処理量の異なるガラス実験装置による処理(処理量0.8L)と試作処理装置の回分処理(5.5L)及び循環処理(処理量15L)の処理速度を比較した。

処理速度は反応開始から30分経過するまでのTOCの減少速度定数を最小自乗法で求め、処理量の関係から単位時間当たりのTOCの処理速度を求めた。その結果を表2に示す。ガラス実験装置の処理容量の小さいものから処理容量の大きい試作処理装置での処理ではそれほど差はなかった。むしろ処理容量の大きい試作処理装置での回分処理の方が若干速かった。

表2 処理速度

装置	処理速度 (mgC/min)
ガラス実験装置 (処理量0.8L)	4.2
試作処理装置(回分処理) (処理量5.5L)	4.5
試作処理装置(循環処理) (処理量15L)	4.1

3.6 タッチパネルディスプレイ導入による効果

タッチパネルディスプレイは、図7に示すように、装置各部の系統や稼働部を図示できるため、運転が視覚的に確認でき、誤動作の防止につながり無人運転を可能にした。また、運転の異常や故障箇所を表示画面から特定できるためメンテナンスの確実性が得られた。

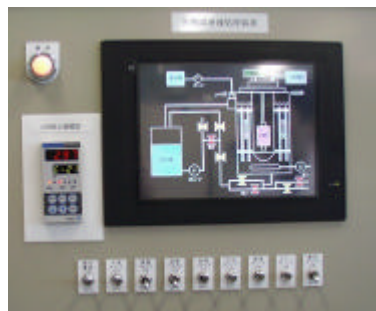


図7 タッチパネルディスプレイ

3.まとめ

新たに開発した固定化光触媒を用い、処理量を5.5Lと拡大した光触媒反応排水処理装置を試作し、処理効果を検討した結果、次のことが明らかになった。

チタニウムテトラ-n-ブドキシド:エタノール:水を組み合わせたゾル液は二酸化チタンを40%含有量し、安定性があり長期保存が可能であった。なお、重ね塗りは3回程度である。

石英管をゾル溶液中から6cm/minの速度で引き上げてゾルを付けて自然乾燥した後、100℃で10分間乾燥し、500℃で15分間焼成することによって透明な膜厚が0.1μmのアナターゼ型二酸化チタン膜を得ることができた。

前回開発した固定化光触媒でマロン酸を完全に処理するのに90分かかったが、今回開発した固定化光触媒では60分と短縮することができた。

試作処理装置による処理速度は、回分処理で4.5mgC/min、循環処理4.1mgC/minとガラス実験装置での処理4.2mgC/minと同程度の結果が得られた。

装置の制御をタッチパネルディスプレイ上で行うようにしたため、装置の運転状態が一目で見ることができ、異常発生などの確認が容易になった。

参考文献

- 1) 東邦彦, 小坂幸夫, 大塚健治, 上部隆男, 吉田裕道, 加沢エリト: 東京都立産業技術研究所研究報告 1,105 (1998).
- 2) 東邦彦, 小坂幸夫, 大塚健治, 上部隆男: 特許第3082036号2000-06-30

(原稿受付 平成12年8月1日)