

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2報)

倉本恵治, 今村邦彦, 丸下清志, 斯波信雄

Development of Technology to Wastewater Treatment
Study of Treatment to Organic Wastewater using The Titanium Dioxide Photocatalyst (2nd Report)

KURAMOTO Yoshiharu, IMAMURA Kunihiro, MARUSHITA Kiyoshi and SHIBA Nobuo

In this study, it was investigated methods to decompose organic chlorine compounds by ozone, TiO₂ photocatalyst. In this experimentation, it was used TiO₂ photocatalyst that was prepared on the surface of ceramic honeycomb and silica gel. In addition to it, degradation of 2,4-dichlorophenol with biological activated carbon method was studied, and examined treatment for wastewater containing organic chlorine compounds with ozone, TiO₂ photocatalyst and biological activated carbon together.

As a result, a very small quantity 2,4-dichlorophenol was degraded for two days with biological activated carbon method. It was obtained treated effluent (COD 27mg/l, AOX 0.4mg/l) from the wastewater (COD 260mg/l, AOX 19mg/l) by means of taking ozone, TiO₂ photocatalyst and biological activated carbon together.

Nuclear magnetic resonance (NMR) analysis was utilized to researched the mechanism of photocatalytic reaction, but it was not detected the dimer and the oligomer of 2,4-dichlorophenol.

キーワード：酸化チタン, 有機塩素化合物, オゾン処理, 生物活性炭吸着

1 緒 言

近年, 産業の発展や生活水準の向上に伴い, 使用・放出される環境汚染物質はますます多様化し, さらに環境問題に対する関心は年々高まりつつあるため, 排水の法規制も順次強化され, 水処理技術の一層の高度化が求められている。有機塩素化合物による環境汚染への対策として実際行われているのは, 汚染物質を活性炭により吸着除去する方法である。しかし, この方法では最終的には活性炭に吸着された汚染物質を処理する必要があり, 2 次的な汚染がないように処理することが課題となっている。

酸化チタンに関する研究は大きく分けて二つ, 光エネルギーの変換方法としての利用, および水中や大気中の有害物質の無害化方法としての利用の研究が行われている。また, 触媒であることから光触媒そのものは変化せず半永久的な寿命といわれ, さらに人体に有害な物質を出さないのが環境に優しい技術であるため, ますますその応用分野が拡大しつつある。

前年度, 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, 生分解性について報告した⁷⁾。本年度は, オゾン, 光触媒による模擬廃水中の 2,4-d C P の処理, 生物活性炭吸着による 2,4-d C

P の処理, オゾン, 光触媒, 生物活性炭吸着処理を併用した工場排水の処理, 2,4-d C P の光触媒による反応メカニズム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: シリカゲル(HQA 5 1, 3 4 ml)

セラミックに加工(60×60×10mm)

(穴は上下方向に貫通)

紫外線光: ブラックライト 波長 360nm

(電子磁気工業株) SA-125)

紫外線強度: 1.2 mW/cm²

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 溶液

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) により行った。

2.2 光触媒処理による有機塩素化合物の反応メカニズ

△

光触媒処理における 2,4-d C P の反応中間生成物について検討した。500 MHz 核磁気共鳴装置 (N M R) JNM-ECP 500 型 (日本電子(株)製) を用いて構造変化の解明を試みた。セラミックハニカムを用いて 100mg/l の 2,4-d C P 水溶液 200ml を光触媒で処理した。有機溶媒に抽出しやすくするために 1ml 塩酸を加え、ジエチルエーテルで抽出し、乾燥、留去後、重クロロホルムに溶かして測定した。

2.3 オゾンによる有機塩素化合物の処理

有機物存在下でのオゾン処理による有機塩素化合物の分解への影響について検討した。オゾン処理は、発生濃度 10g/m³、流量 1L/min の条件で実験した。処理液と容量は以下の通りである。

- 処理液：2,4-d C P 水溶液 (濃度:1000mg/l, 100mg/l)
- 模擬廃水(高濃度, 低濃度) + 2,4-d C P
- 廃水(活性汚泥処理前)
- 廃水(活性汚泥処理前) + 2,4-d C P
- 処理液量：2500ml
- 処理効果は、光触媒と同様 A O X で評価した。

2.4 有機塩素化合物の生物活性炭吸着処理

実験に用いた活性炭槽は、微生物が均一に付着する流動床形式の反応槽を用いた。500ml の三角フラスコを用い、110ml 容積の粉末活性炭 (白鷺WHc(武田薬品工業(株))) を含む有効容積 220ml で、ロータリーシェイカーにより振とう撹拌を行った。活性炭は吸着作用による有機物除去の影響を除くため、予め流入有機物濃度で吸着平衡に調整し、植種のために供試有機物を含む河川水中で 6 時間振とう後、実験に供した。流入水は、10mg/l になるように水道水で希釈し、流速約 15ml/min で流入した。滞留時間は約 15 分である。供試有機物には、2,4-d C P 溶液を用い、濃度は高速液体クロマトグラフ (株島津製作所) により測定した。

2.5 オゾン, 光触媒, 生物活性炭吸着併用による工場廃水の処理

表 1 工場廃水(活性汚泥処理後)分析結果

pH(25)	6.2
SS	62
COD _{Mn} (mgO/l)	260
BOD (mgO/l)	37
塩化物イオン (mg/l)	310
AOX (mg/l)	19
TOC (mg/l)	130

今回実験に用いた廃水の分析結果を表 1 に示す。それぞれの処理量は異なるが、前述のオゾン, 光触媒, 生物活性炭吸着法を用いて処理した。

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

一昨年度, 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²⁾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 1000mg/l, 100mg/l, 10mg/l に調製し, 光触媒で処理したときの A O X 濃度の経時変化を図 1 に示す。処理液濃度が低くなるにしたがって処理効果は上昇し, 10mg/l の低濃度になった場合, A O X 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。

さらに, 光触媒セラミックハニカムの吸着の影響について検討した。ブラックライトを照射しない場合, 酸化チタンをコーティングしない場合とを比較し, その結果を図 2 に示す。酸化チタン光触媒を用いず, プ

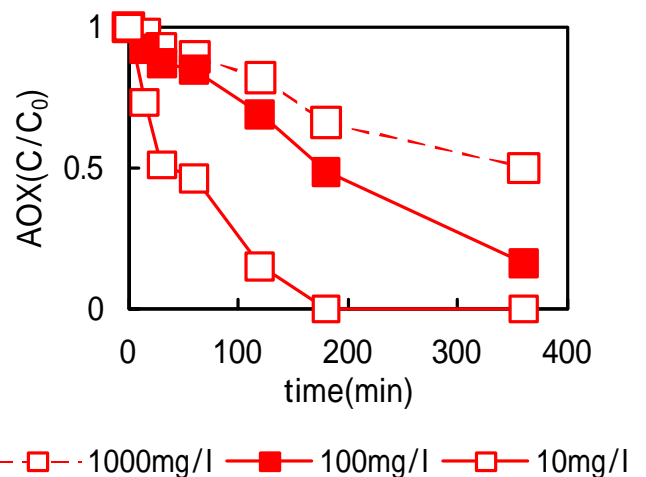


図 1 処理液濃度の影響

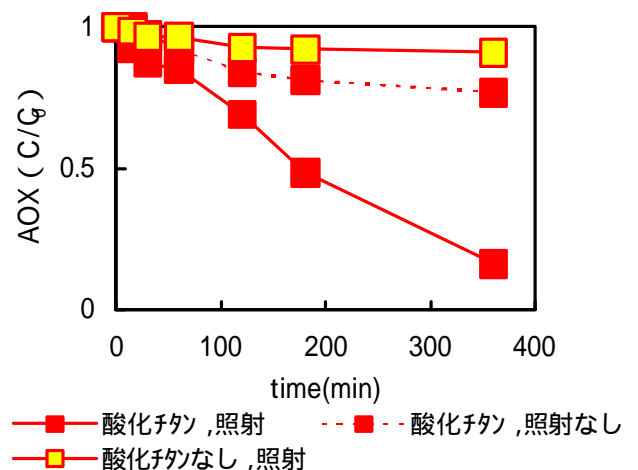


図 2 セラミックに TiO₂ の吸着の影響

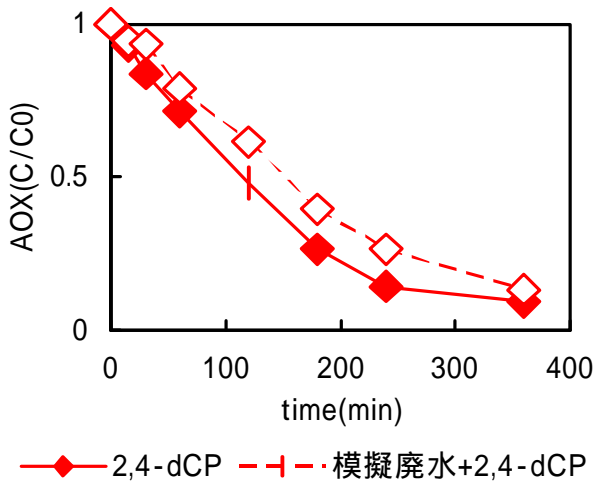


図3 光触媒シリカゲルによる処理効果

ラックライトを用いた場合は 10%程しか減少しなかったが、酸化チタン光触媒を用いた場合は、90%近くも減少した。また、酸化チタン光触媒を用いてブラックライトを照射しない場合は、10数%減少した。

次に、模擬廃水中での光触媒処理効果への影響について、ポリペプトン、グルコース、その他無機塩で溶液を調製して実験を行った。光触媒で処理したときの AOX 濃度の経時変化を図3 に示す。2,4-dCP 初期濃度は、約 20mg/l であった。模擬廃水中でわずかに処理効率が減少しているが、COD濃度 120mg/l では大きな影響は受けなかった。しかし、全有機炭素(TOC)については、模擬廃水中の初期濃度が約 100mg/l、2,4-dCP 水溶液が約 10mg/l と 10 倍程度違うため、水溶液は 80%以上除去できたにもかかわらず、模擬廃水は 50%未満であった。

3.2 光触媒処理による有機塩素化合物の反応メカニズム

2,4-dCP の¹H NMR スペクトル結果を図4 に示す。経時変化に伴う構造変化を解明するには至らな

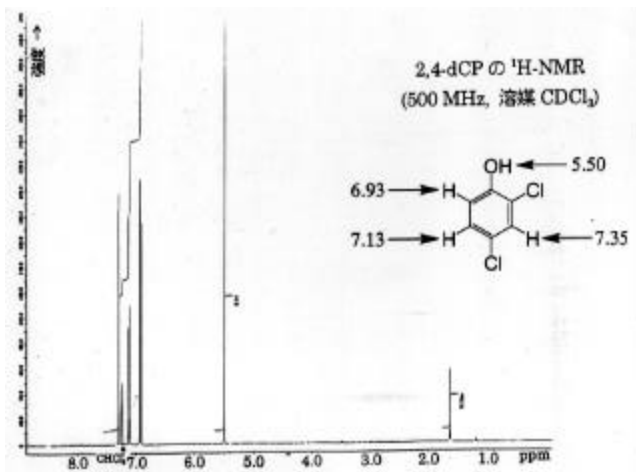


図4 2,4-dCP の¹H NMR スペクトル

ったが、ベンゼン環を有する他の化合物を検出しなかったため、二量体もしくは多量体にはなっていないことがわかった。また、反応が進むにつれてピーク強度が弱くなっているため、2,4-dCP は処理されていることがわかった。構造変化した生成物が、全て常温では気体として逃げてしまう物質あるいは酸で分解してしまう物質であることなどが考えられる。さらに、中性のまま抽出、溶媒を重水素に変えて検討したが同様の結果であった。

3.3 オゾンによる有機塩素化合物の処理

2,4-dCP を添加した模擬廃水中の AOX 濃度は約 10mg/l であり、結果を図5 に示す。有機物濃度により、わずかに処理効率に差は見られるが、今回調整した模擬廃水中では、低濃度の有機塩素化合物(AOX)を選択的に処理できることがわかった。また、TOC については、初期濃度が 800mg/l と 100mg/l で 10 倍近く違うにもかかわらず、双方ともほとんど減少してい

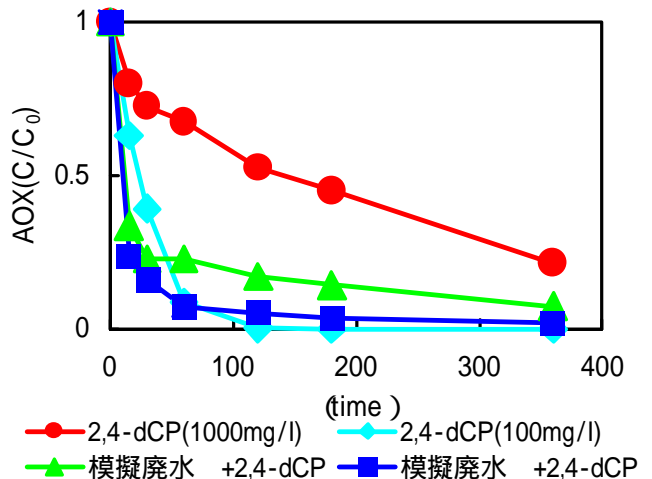


図5 模擬廃水のオゾン処理結果

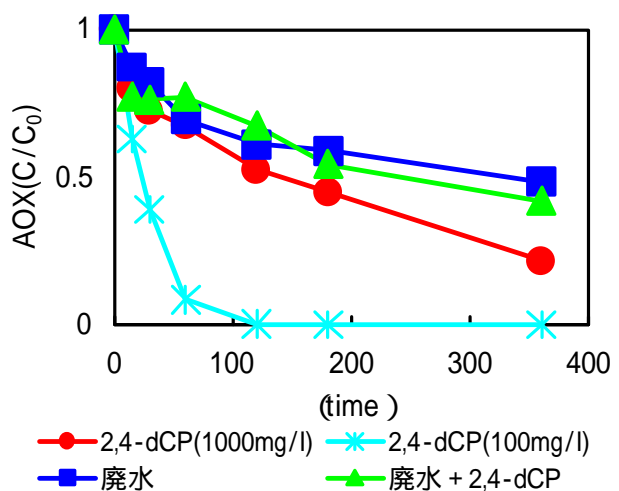


図6 廃水のオゾン処理結果

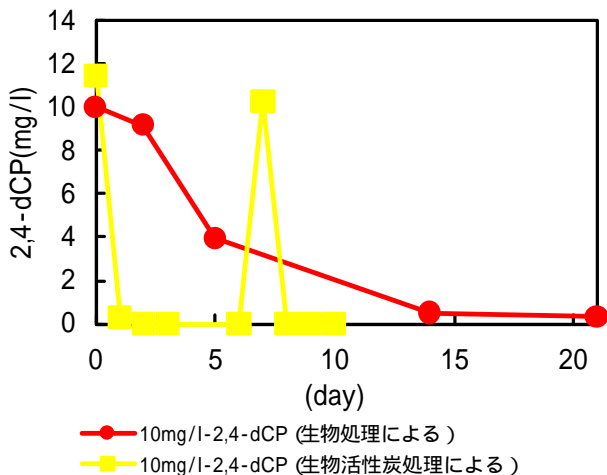


図7 生物活性炭吸着処理結果

かった。

さらに、廃水および廃水に 2,4-dCP を添加した処理液について検討した。廃水中のCOD, BODは約600mg/l, TOCは約300mg/l, AOXは約10mg/lであった。その結果を図6に示す。低濃度のAOXでも実廃水のように多種多様の有機物が大量に残っている溶液中では、有機塩素化合物を処理するのは困難であることがわかった。

3.4 有機塩素化合物の生物活性炭吸着処理

2,4-dCP水溶液の生物処理, 生物活性炭吸着処理の実験結果を図7に示す。生物処理により微量の有機塩素化合物は, 14日間でほぼ分解できることは昨年度確認しており, 生物付着担体として活性炭を用いて処理することにより, 2日でほぼ分解できることがわかった。

3.5 オゾン, 光触媒, 生物活性炭吸着併用による工場廃水の処理

活性汚泥処理後の工場廃水をオゾン処理した。高濃度の模擬廃水中ではオゾン処理することにより, AOX (2,4-dCP)をほぼ除去できたにもかかわらず, 工場廃水中では70%程度しか除去できなかった。模擬廃水中の有機物(COD, TOC)は, ほとんど処理されていなかったが, 廃水ではCODが約20%減少した。BODについては上昇しており, 難分解性の物質が分解性物質に変化して, オゾンがAOXのみでなく, 有機物処理に消費されたのではないかと考えられる。次に, オゾン処理後の溶液を用いて, 光触媒で処理を行った。

表2 工場廃水処理結果

	オゾン処理後	光触媒処理後	生物活性炭処理後
pH(25)	8.2	-	7.7
COD _{Mn} (mgO/l)	170	-	27
BOD (mgO/l)	100	-	-
AOX (mg/l)	4.6	3.7	0.4
TOC (mg/l)	98	88	4.3

AOXの除去率は, わずか20%であった。TOCもわずか25%ほどしか処理されていなかったが, 廃水が着色されており, 紫外線の吸収があることも要因と考えられる。また, 廃水中の他の妨害物質の存在で処理できなかったのか, 有機塩素化合物(AOX)が光触媒で分解できない物質なのかは不明である。最後に, 2,4-dCP分解に用いた生物活性炭で, 同様に滞留時間約15分で処理した結果を表2に示す。今回提供いただいた廃水は, さらに処理された後, 他の系統とも総合して排出されCODが約50~60(mg/l)とのことであり, 本実験により活性汚泥処理後の廃水については, それ以下に処理できる可能性があることがわかった。

4 結 言

有機塩素化合物含有廃水を用いて, 光触媒やオゾン, 生物活性炭吸着を組み合わせた処理について検討した。また, 生物活性炭吸着単独による有機塩素化合物処理についても検討した。さらに, 光触媒を利用した処理における有機塩素化合物の反応機構の解明を行った。

生物活性炭吸着処理により, 微量の有機塩素化合物を2日でほぼ処理できることを確認した。さらに, 実験室において, 活性汚泥処理後の工場廃水(COD 260mg/l, AOX 19mg/l)をオゾン, 光触媒, 生物活性炭吸着を併用してCOD 27mg/l, AOX 0.4mg/lまで処理することができた。また, 2,4-dCPの光触媒による反応メカニズムについて, NMRにより分析した結果, 反応に伴う中間生成物として2量体あるいは多量体等の重合物, 有機塩素化合物は検出されなかった。

文 献

- 1) 倉本恵治, 丸下清志, 斯波信雄, 本多正英, 渡部英雄: 広島県西部工技研究報告, No.44(2001), 67.
- 1) 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.