

水質浄化装置のモジュール化に関する可能性調査

環境・機能材料科 狩野伸自・永石雅基

要 約

ゼオライトと光触媒を活用して、水質浄化能力の向上を図り、各水処理に適用可能な水質浄化モジュールの応用展開の可能性について調査を行った。水中に含有する有害物質を吸着・除去するゼオライト吸着剤と有機物を分解・処理する光触媒転写材（以下、成形体）を活用した水質浄化サンプルを作製し、その結晶構造や活性酸素生成能力および光触媒膜の基材に対する密着性評価を実施した。

ゼオライトに関しては、転動造粒により、ろう石粒子表面へゼオライト層を形成した。X線回折測定の結果、フォージャサイト型であることがわかった。また、光触媒に関しては、600℃で焼成した成形体が最も多く活性酸素（ヒドロキシルラジカル）を生成することがわかった。循環水中に静置した成形体の膜の剥離特性を調査した結果、700℃以上で焼成した成形体は大きな膜の剥離が見られなかった。

キーワード：ゼオライト、フォージャサイト型、光触媒、活性酸素、転写紙、水質浄化

1. はじめに

生簀や活魚水槽等の水質浄化分野において、生物から排出されるアンモニアや有機物質は物理濾過槽、生物濾過槽、活性炭槽など多くの槽を組み合わせて浄化するため、装置が大型でメンテナンス頻度が高い状況となっており、装置の小型化や処理効率の高い水質浄化装置が求められている。

本研究では、当センターが開発してきた要素技術を具現化するため、水中に含有する有害物質を吸着・除去するゼオライト吸着剤と有機物を分解・処理する成形体を活用した水質浄化サンプルを作製した。ゼオライト吸着剤については、量産に対応可能な製造プロセスの検討やゼオライトの同定等を行った。光触媒については、活性酸素生成能力や基材への膜の密着性評価を行った。

2. 実験方法

2-1 ろう石粒子表面へのゼオライトの作製方法

五島から産出されるろう石（BET比表面積：0.5 m²/g、主要鉱物組成：ダイアスポア（AlO(OH)）、石英（SiO₂））をコア材として、その表面にゼオライトを合成することを試みた。五島ろう石は粒子径が3～4 mmのものを使用した。図1に示すように、五島ろう石25 gを丸い回転台に入れ、フライアッシュ100 g、ジオポリマー硬化液（1号珪酸ソーダ水溶液3に対し10規定苛性ソーダ水溶液を1加えたもの）50 g、水12 g、およびバインダー（リカボンドSA-203）2.8 gを添加してフライアッシュスラリーを調製した。フライアッシュスラリーは、五島ろう石を回転させながら垂らし掛け、五島ろう石表面に均等にコーティングするように処理した。このサンプルを温風で乾燥させながら表面にフライアッシュスラリーを固着させ、80℃、80%湿度、24 hrの硬化処理後、3規定の水酸化ナトリウム水溶液中、90℃、24 hrの水熱処理を行うことで、表面にゼオライトを生成させた吸着材を作製した。

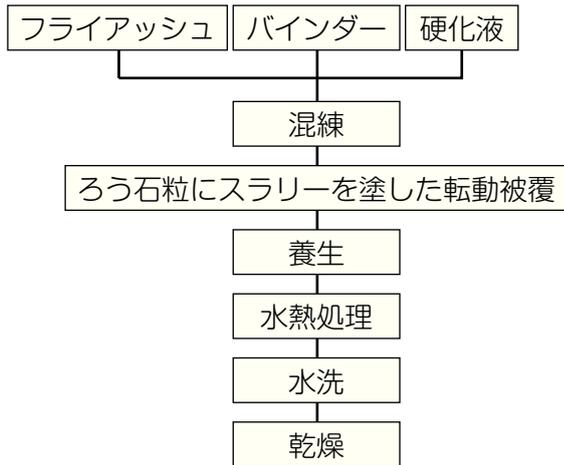


図1 吸着材の作製方法

2-2 表面ゼオライト吸着材の粉体特性評価

作製した表面ゼオライト吸着材の生成相の同定は、フィリップス社製の粉末 X 線回折装置(XRD)を用いて鉱物相の測定を行った。また、作製した表面ゼオライト吸着材の比表面積は、カンタクロム社製の全自動ガス吸着量測定装置(オートソープ1)を用いた窒素吸着法にて測定した。

2-3 成形体の活性酸素生成能力評価

クリストバライト粉末表面に酸化チタンを被覆した酸化チタン被覆シリカ粉末(以下、光触媒)を調製した。光触媒は県内の転写紙メーカーへ提供し、A4版の転写紙(100 mm 角×2)に加工された。光触媒等を含む転写紙は、100 mm×100 mm×1.1 mm(厚さ)のソーダ硝子板(平岡特殊硝子製作製)上へ貼付けた後、50℃、24 hr 乾燥してから550～825℃で酸化焼成した成形体を作製した。図2のような試験装置に10 ppmのジメチルスルホキシド水溶液を500 ml/minの流速で500 ml 循環させた。その中に成形体を浸し、成形体上部から紫外線(三共電気製; 主波長 352 nm, 20 W×2)を照射した。照射後、5 hr 後に10 ml 採水してイオンクロマトグラフ装置(横河アナリティカルシステムズ製, IC7000E 型)で測定した。光触媒反応によって、ジメチルスルホキシド水溶液からメタンスルホン酸(以下、MSA)が活性酸素と等モルで生成するため、イオンクロマトグラフ装置を用いてMSAを定量した。試験方法は、JISR1704(ファインセラミックス-活性酸素生成能力測定による光触媒材料の水質浄化性能試験方法)に準

拠した。

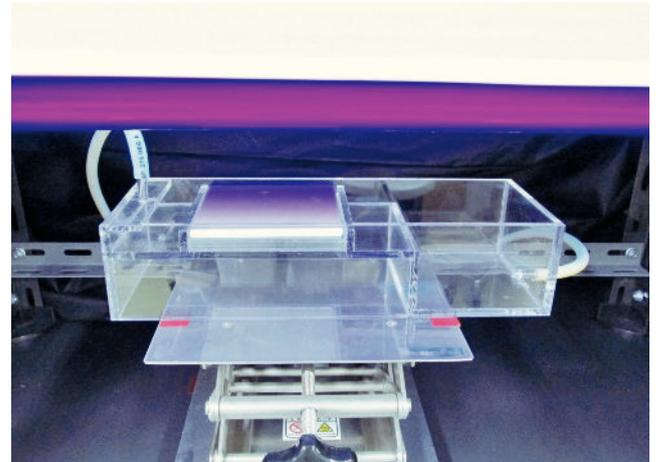


図2 ジメチルスルホキシド分解試験

2-4 循環水を利用した成形体の剥離特性評価

2-3と同様な条件で作製した50 mm×50 mm×(厚さ)1.1 mm 角の成形体(焼成温度:550, 600, 650, 700, 750, 800)をそれぞれ、図3に示す循環水槽(ジェックス製; マリーナ水槽 450, 水容量 35 L)の上部(コトブキ工芸製; スーパーターボゼット・プラス 450, 吐出流速:480 L/hr)内へ4 day 静置して成形体の外観変化を確認した。

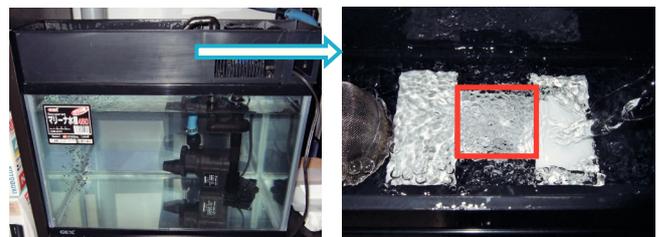


図3 循環水槽(外観) 水槽上部(赤枠が光触媒転写材)

3. 結果及び考察

3-1 ろう石粒子表面へのゼオライトの作製

フライアッシュスラリーのコーティング試験の結果、バインダーを添加しない系では表面層が剥がれ、良好なゼオライト表面層を得ることができなかった。一方、バインダーを添加した系では、図4に見られるように剥離も起こらず良好な表面ゼオライト粒子を得ることができた。



図4 作製した吸着材の外観

3-2 表面ゼオライト吸着材の特性結果

図5にXRD測定を行った結果を示す。この図からフライアッシュの鉱物相である石英とムライトの他に、水熱合成によるフォージャーサイト型ゼオライトのピークが認められ、五島ろう石の表面にゼオライトが生成していることを確認した。

また、作製した表面ゼオライト吸着材の比表面積を測定した結果、 $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ と原料に比べ約20倍の高比表面積となっていた。

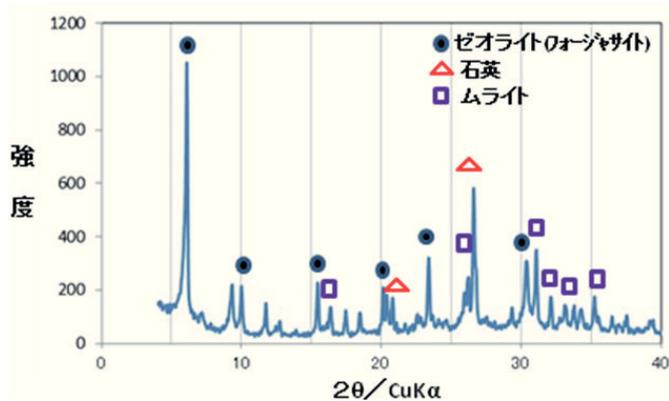


図5 吸着材のXRD測定結果

3-3 成形体のMSA生成量測定結果

各温度で焼成した成形体のMSA生成量測定結果を図6に示す。紫外線照射5hr後に、MSA生成量が最も多かった成形体は、600℃で焼成したものであ

った。600℃よりも高い温度で焼成したものは、次第にMSAの生成量が減少した。825℃で焼成しても、MSA(=活性酸素)の生成が確認された。焼成温度が700℃を超えると、MSAの生成量が大きく低下し始めた。この理由としては、熱処理温度が高くなるにしたがって、光触媒がソーダガラス内へ埋没する量が増加したため、MSA生成量が減少したものと考えられた。

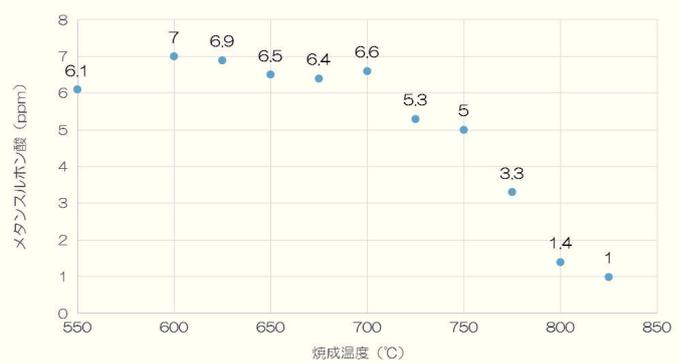


図6 紫外線照射5hr後のメタンスルホン酸生成量と焼成温度依存性

3-4 成形体の剥離特性

循環水槽の上部に4day静置した成形体の外観変化を調査した。その結果を図7に示す。550℃と600℃で焼成した成形体の表面は、光触媒等の膜が剥離しており、基材として使用した板硝子の透明部分が観察された。また、650℃で焼成した成形体については、光触媒等の膜の大きな剥離は見られなかったが、基材の透明板硝子部分が点状に観察された。700℃以上で焼成した成形体については、大きな外観変化は見られなかった。

今回の結果から、600℃までは、光触媒等の膜が基材に対して十分に固定されないことがわかった。650℃から700℃までの成形体は、徐々に光触媒等が基材に固定され始めていると考えられた。700℃より高い温度で焼成した成形体は、ソーダガラスの軟化点に近いため、基材に光触媒等が埋没している割合が高くなり、大きな変化が見られなかったと考えられた。

4. まとめ

以上の結果から、ゼオライトについては、簡易的な作製方法により、ろう石粒子表面にフォージャサイト型ゼオライトを形成することができた。作製した試料の比表面積を測定した結果、 $9.0 \text{ m}^2/\text{g}$ と原料に比べ約

20 倍の高比表面積となることがわかった。

光触媒については、焼成温度を変えることで活性酸素生成量が変化することがわかった。また、 700°C 以上で焼成した成形体については、大きな膜の剥離が観察されなかったため、今回の試験条件よりも流速が小さい環境でモジュール化した場合、循環水中に含まれる有機物を継続して分解する可能性が示唆された。

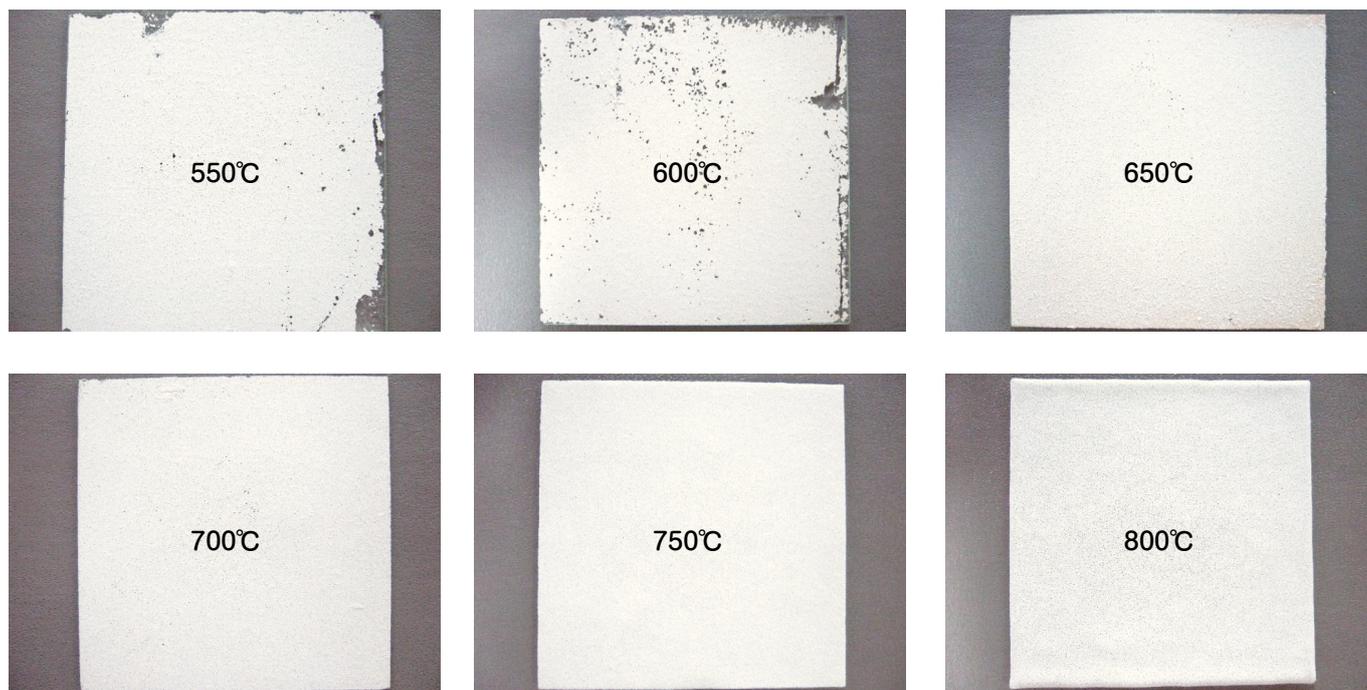


図 7 循環水中に 4day 静置後の成形体の外観