

# 機能性素材を活用した水質浄化装置の製品化に関する研究

環境・機能材料科 狩野伸自, 秋月俊彦

## 要 約

水中に含まれる有害物質を吸着・除去するゼオライトと有機物質を分解する光触媒の各試料を作製し、その能力評価を行い、実証試験も行った。ゼオライトは、県内未利用資源の中でフライアッシュ（石炭灰）よりも高純度シリカ副生成物のシリカを主原料に合成した方が、より白色、微粒で、比表面積、陽イオン交換容量（CEC）いずれも大きな値を示した。合成したゼオライト粉末にアクリル系樹脂エマルジョンと碎石を混練し、180℃で加熱することで、ゼオライト粉末が碎石表面に被覆された粒状ゼオライトを作製した。その粒状ゼオライトについて、5ppm アンモニア水溶液による吸着試験を行った結果、フライアッシュ由来ゼオライトよりも、シリカ由来ゼオライトがアンモニア吸着特性に優れることが分かった。

光触媒は、ガラス、樹脂及び多孔質フィルターを基材にして、その表面に光触媒を被覆した試料を作製した。水溶液中の活性酸素種生成能力を評価したところ、多孔質フィルターを基材にした試料が最も高い活性酸素種生成能を示した。また、光触媒シートのアセトアルデヒド除去能力を評価したところ、光触媒の配合組成や樹脂の種類を変えることで、除去能力が向上した。更に、黒カビ類の増殖抑制のための屋外実証試験では、12ヶ月経過後も黒カビ類の増殖抑制効果が持続することが分かった。

キーワード：粒状ゼオライト、アンモニア吸着、光触媒、活性酸素種、水質浄化、空気浄化、黒カビ

## 1. はじめに

長崎県は、海外へ活魚を輸送する水質浄化システムの開発を平成 24 年度から戦略プロジェクト研究として進めてきた。その中で当センターの研究役割は、活魚の海外輸送を可能にすることを目標として、素材の開発が求められていた。具体的には、活魚が排出するアンモニアや有機物質を除去・分解する素材をシステムに組み込み、装置の小型化やシステム全体の浄化効率を向上させる。これまで著者らは、フライアッシュ、溶融スラグ、碎石粉およびろう石などを用いて、ゼオライトの作製、アンモニアや重金属などを吸着除去する研究、また、水中に含まれる有機物質を分解する光触媒技術<sup>1)</sup>の開発を行ってきた。本研究では、ゼオライト吸着剤の高機能化と低コスト作製方法について検討すると共に、光触媒の水中における活性酸素種生成能力評価、水質浄化以外の応用について検討した。さ

らに、ゼオライト又は光触媒を組み込んだ小型モジュールの試作をそれぞれ行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 県内未利用資源からゼオライト粉末の合成と特性評価

原料には、県内未利用資源であるフライアッシュとシリカについて検討を行った。合成方法は図 1 に示す。フライアッシュ由来ゼオライト粉末の合成にはフライアッシュを 100g、一方のシリカ由来ゼオライト粉末の合成にはシリカを 120g とゼオライト生成に必要なアルミニウムを補うため水酸化アルミニウム 40g を添加した。その後は、いずれも 3 規定の水酸化ナトリウムと 1 規定の塩化ナトリウム混合溶液 1L を添加・攪拌し、乾燥機中 90℃, 24h 加熱処理を行った。室温まで冷却後、吸引濾過を行いながら中性になるまで水洗を

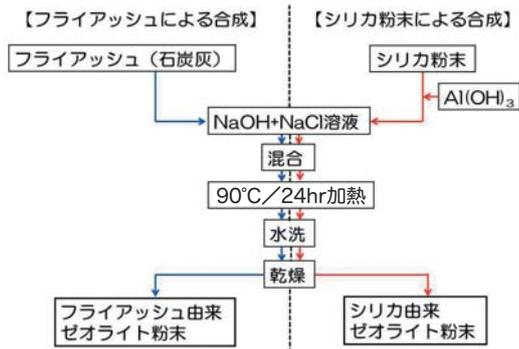


図1. ゼオライト粉末の合成手順

行った。その後、60℃で乾燥し得られた2種類のゼオライト粉末について、電子顕微鏡観察(以下、SEM)と、X線回折測定による結晶相の同定、BET法による比表面積測定、JIS K1478に準拠した陽イオン交換容量の測定を行った。

## 2.2 粒状ゼオライトの作製とアンモニア吸着特性の評価

合成したゼオライト粉末10gにバインダーとして固形分20%に希釈したアクリル系樹脂エマルジョン90gと、粒子径が3~4mmの碎石300gを混練した。その後、混練物をステンレスバット上に広げ、バインダーの固化のため乾燥機中180℃で1h加熱し、ゼオライト粉末を碎石表面に被覆した粒状ゼオライトを作製した。得られた粒状ゼオライト20gを5ppmのアンモニア水溶液100mlのビーカーに入れ、スターラーで攪拌しながら経過時間におけるアンモニア吸着率をスペクトロクアントによるアンモニア濃度を測定することで評価した。

## 2.3 ゼオライトモジュールの作製

2.2で作製した粒状ゼオライトを充填し水質浄化用モジュールとするため、外径40mmのパイプ状と、板状のアクリル製品を切り出して筐体の作製を行った。

## 2.4 光触媒試料の作製

酸化チタン被覆シリカ粉末等(以下、光触媒)を調製した後、県内の転写紙製造企業に依頼してA4版(100mm×100mm2枚)サイズの光触媒を含む転写紙を作製した。転写紙を50mm×50mmの大きさに切り、蒸留水に浸して剥離したフィルムを50mm×50mm×1.1mm厚さの板ガラス(平岡特殊硝子製)上に張合わせて50℃、24h乾燥させた。その後、電気炉にて600℃~750℃で酸化焼成し、光触媒試料を作製した。また、

市販されている酸化チタン(日本アエロジル製:P25)粉末でも比較のため、同様に依頼して転写紙を作製した。それ以外に、50mm×50mmに加工した樹脂(ブリジストン製:エバーライトSF:HR-08厚さ10mm)上に低火度陶土のスラリーを塗布し、焼成することで多孔質フィルターを作製した。その後、県内の光触媒被膜加工企業に依頼して多孔質フィルター上に光触媒等を被覆し、50mm×50mm厚さ8mmの大きさに加工した光触媒試料を作製した。また、樹脂製のシート上に光触媒等を被覆した光触媒試料(以下、光触媒シート)も作製した。

## 2.5 光触媒試料の各種特性評価

### 2.5.1 メタンスルホン酸生成量評価

10種類の光触媒試料(50mm×50mm)を用意し、光触媒表面から生成される活性酸素種を定量した。試験方法は、これまでに報告した内容<sup>1)</sup>と同様な方法で実施した。光触媒反応によって、ジメチルスルホキシド(以下、DMSO)からメタンスルホン酸(以下、MSA)が、活性酸素種と等モルで生成するため、紫外線照射しながら、5h後に10ml採水して、イオンクロマトグラフ装置(サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製、Integrion RFIC)を用いてMSAを定量した。なお、MSAの定量方法は、JIS R 1704「ファインセラミックス-活性酸素生成能力による光触媒材料の水質浄化性能試験方法」に準拠した。

### 2.5.2 光触媒モジュールを活用した水質浄化能評価

図2に示した循環水槽の上部に、モジュールを設置し、その中に光触媒試料を設置した。循環水槽には、100ppmのDMSO水溶液30Lを8L/minの速度で循環させた。光触媒試料(光触媒面積140cm<sup>2</sup>)は、上部からブラックライト(9W/2本:365nm)を照射し、経過時間毎に採水して、イオンクロマトグラフ装置を用いてMSAを定量した。



図2. 光触媒フィルターと小型モジュールの設置(循環水量:30L)

### 2.5.3 光触媒シートのアセトアルデヒド除去評価

光触媒シート (50mm×50mm×厚さ 0.8mm : 25cm<sup>2</sup>) を3種類作製した。各シートは、前処理として表面吸着有機物を除去するための紫外線照射を12h以上行った。その後、標準試験用反応容器内に光触媒シートを設置し、アセトアルデヒドガス 5ppm (相対湿度 50%) を1.0L/min の速度で容器内を通過させた。光触媒シートの上部から 1mW/cm<sup>2</sup> の紫外線強度 (λ=365nm) で3h連続照射した。ガスクロマトグラフ装置 (島津製作所製 型式:GC-2014) 及び超高感度 CO<sub>2</sub> 計 (日本サーモ製 形式: Model 41C) を用いてアセトアルデヒド (7min 毎) 及び二酸化炭素濃度 (1min 毎) を自動測定した。なお、試験方法は、JIS R 1701-2 「ファインセラミックス-光触媒材料の空気浄化性能試験方法:アセトアルデヒドの除去性能」に準拠した。

### 2.5.4 光触媒シートの黒カビ類に対する増殖抑制実証試験

主に醸造工場で見られる黒カビ (黒コウジカビ・黒皮カビ・黒色酵母) 類の増殖抑制効果を確認するため実証試験を行った。試験には、県内企業が保有する A4 版サイズの樹脂製シートの表面に光触媒等を被覆した光触媒シートを使用した。光触媒シートは、県内醸造工場内の醪 (もろみ) 製造工程付近の屋外に設置し、比較のため、光触媒を被覆していない樹脂製のシートも設置した。各種シートは、空に向かって平行になるよう固定した。試料表面の経時変化を確認するため、1ヶ月経過毎に写真におさめ、12ヶ月間観察を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 県内未利用資源から合成したゼオライト粉末の特性評価

フライアッシュ由来とシリカ由来のゼオライト粉末の外観写真と SEM 写真を図 3 に示す。フライアッシュ由来のゼオライト粉末に比べ、シリカ由来のゼオライト粉末は白色で、粒径も約 1μm 以下の微粒であった。また、図 4 に示した X 線回折測定結果から、フライアッシュ由来ゼオライト粉末には、未反応のため残存したと思われる石英やムライトのピークが認められた。それに対し、シリカ由来ゼオライト粉末は、ほぼゼオライト単相であり、しかもピーク強度が非常に高く、シャープであることから、結晶性の良いゼオラ

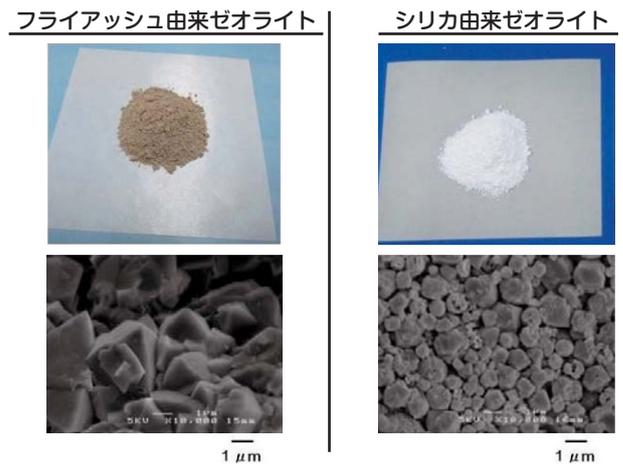


図 3. 合成したゼオライト粉末の外観 (上) と SEM 写真 (下)

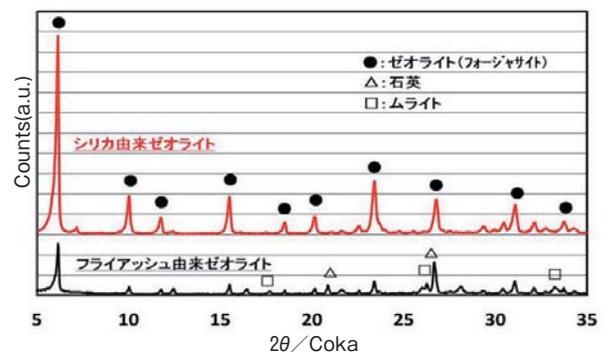


図 4. 合成したゼオライト粉末の XRD 測定結果

表 1 合成したゼオライト粉末の陽イオン交換容量と比表面積

	シリカ由来ゼオライト	フライアッシュ由来ゼオライト
陽イオン交換容量 (cmol/kg)	388	165
比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	452	219

イトが生成しているものと考えられる。そのため、表 1 に示すように、比表面積と陽イオン交換容量のいずれにおいても、シリカ由来ゼオライトが、フライアッシュ由来ゼオライトに比べ、2 倍以上の大きな値であった。

### 3.2 粒状ゼオライトによるアンモニア吸着特性評価

作製した粒状ゼオライトを図 5 に示し、そのアンモニア吸着試験結果を図 6 に示す。砕石のみの試料ではアンモニアの吸着は認められないが、フライアッシュ由来粒状ゼオライトとシリカ由来粒状ゼオライトでは、アンモニアの吸着が確認され、中でも、シリカ由来粒状ゼオライトが、アンモニアの吸着特性に優れることが確認された。



図5. シリカ由来粒状ゼオライト

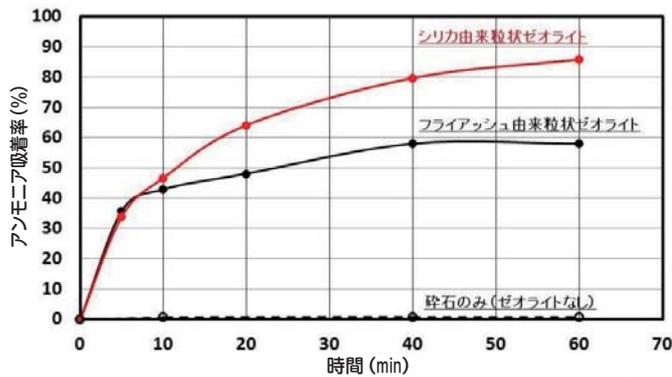


図6. 粒状ゼオライトによるアンモニア吸着特性

### 3.3 ゼオライトモジュールの作製

アクリル製品を切り出して加工した筐体に、作製したシリカ由来の粒状ゼオライトを充填することでゼオライトモジュールを作製した(図7)。基材に角ばった砕石を使用していることから、モジュール内が密充填とはならず、スムーズな水流が得られた。



図7. 作製したゼオライトモジュール

表2 評価した光触媒試料の内容

試料 No	試料内容
1	光触媒研究所製(50 SQA) ガラス面に光触媒
2	樹脂シート両面に光触媒(ST-01)
3	ガラス板に転写紙の光触媒(P 25)
4	ガラス板に転写紙の光触媒(TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 系)
5	樹脂シート両面に光触媒(TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 系)
6	樹脂シート片面に光触媒(TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 系)を溶射
7	樹脂シート両面に光触媒(TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 系)
8	樹脂シート片面に光触媒(TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 系)
9	多孔質フィルターに光触媒(TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 系)
10	多孔質フィルターに光触媒(TiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> 系)

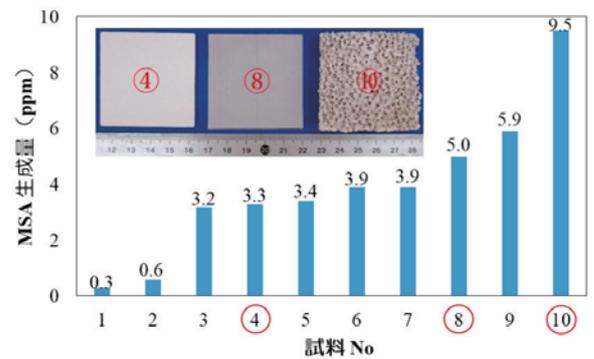


図8. 光触媒試料のMSA生成量

### 3.4 光触媒試料の特性

#### 3.4.1 活性酸素種生成能力

活性酸素種生成能力は、光触媒反応によって、DMSO からMSA が活性酸素種と等モルで生成するため、MSA を定量することで評価される。今回評価した試料内容を表2に示し、その結果を図8に示す。MSA値は、基材がガラス<樹脂<多孔質フィルターの順に高くなることが分かった。これは、DMSO と酸化チタンの接触効率が向上したことや酸化チタン含有量も増加しているためであると考えられた。最も高いMSA値を示したのは、低火度陶土で作製した多孔質フィルターに湿式法で光触媒等を被覆した試料(No.10: 企業、窯元と共同開発品)であった。

#### 3.4.2 光触媒モジュールの水質浄化能力

図2に示した循環水槽の水溶液を定期的に採水し、その水溶液中に生成したMSAの分析結果を図9に示す。紫外線照射時間の経過とともに、MSAの生成量は増加することがわかった。260h後のMSA生成量は、97ppmを示した。この結果から、100ppmのDMSOを含む30Lの水溶液は、約11日間で分解できることがわ

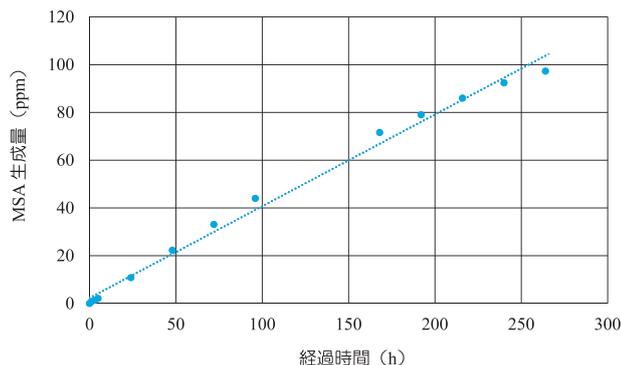


図9. 光触媒フィルターのMSA生成量の時間変化

かった。これまでの研究で、特に分解効率を高めるためには、循環ポンプの流速や光触媒試料の面積を増加すること等<sup>\*2</sup>が必要であることが分かった。

### 3.4.3 光触媒シートのアセトアルデヒド除去能力

県内企業が保有する種類の異なる樹脂表面に光触媒を被覆した光触媒シートを用意した。それぞれのアセトアルデヒド除去量を表3に示す。基材となる樹脂の組合せや基材表面に被覆した光触媒の配合割合を変化することでアセトアルデヒド除去量が増加することが分かった。また、3サンプルとも、光触媒工業会が定めている試料面積よりも1/2の大きさで、「製品の性能判定基準」を上回ることも分かった。

### 3.4.4 光触媒シートの黒カビ類の増殖抑制効果

県内の醸造工場内では、醪を発酵する製造工程があり、その近辺では、黒カビ類の増殖が激しく、短期間のうちにステンレス製の表面を黒色に変えていた。光触媒シートの2ヶ月、6ヶ月、12ヶ月経過後の表面を図10に示す。未処理のシートは、実証試験を開始してから2ヶ月後には、黒色斑点が存在することを目視で確認できた。さらに、時間の経過に伴って、黒色斑点の数が多くなることも分かった。一方、光触媒シートの表面は、黒色斑点は見られず、逆に白くなってい

表3. アセトアルデヒドの除去性能試験結果

サンプル	アセトアルデヒド除去量 (μmol/h)
シート①	0.22
シート②	0.37
シート③	0.40

\*光触媒工業会規定の1/2サイズ

\*光触媒工業会の製品性能判定基準【0.17μmol/h以上】

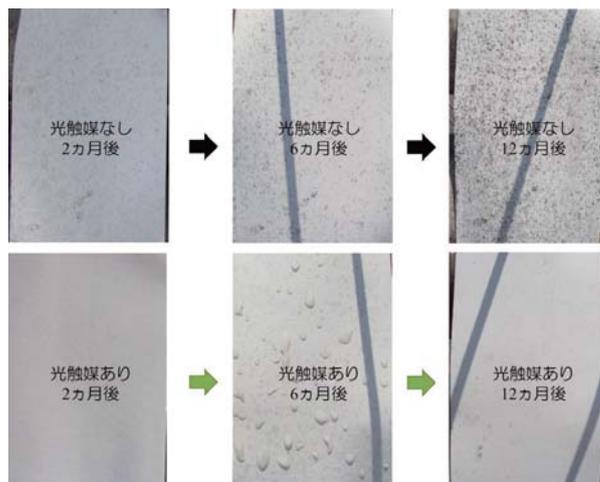


図10. 光触媒シートの屋外実証試験結果

くことが分かった。これは、自然光に含まれる紫外線の照射により、活性酸素種が生成され、黒カビ類の孢子等の有機物を分解し、増殖を抑制していることが考えられた。また、活性酸素種による分解速度が、黒カビ類の増殖速度よりも速いため、増殖を抑制できたと考えられた。

## 4. まとめ

ゼオライト吸着剤や光触媒のモジュールを試作し、アンモニアの吸着特性や有機物質の分解能力等について評価を行ない、以下のことが明らかとなった。

- (1) フライアッシュ由来のゼオライト粉末よりも、シリカ由来のゼオライト粉末が、比表面積と陽イオン交換容量のいずれも、2倍以上の大きい値を示すことが分かった。
- (2) 合成したゼオライト粉末を、砕石表面に被覆した粒状ゼオライトのアンモニア吸着特性は、フライアッシュ由来のゼオライトよりも、シリカ由来のゼオライトが優れることが分かった。
- (3) 合成したゼオライト粉末を、砕石表面に被覆した粒状ゼオライトを筐体に充填することで、ゼオライトモジュールを作製した。基材が砕石であり、密充填とはならないため、流水がスムーズであることが確認できた。
- (4) 種々の光触媒試料を作製した結果、基材をガラス、樹脂、多孔質フィルターに変えると、最も多孔質フィルターが活性酸素種を生成することが分かった。

- (5) 光触媒モジュールの試作を行い、光触媒フィルターの有機物質分解能力を評価した。100ppmの有機化合物を含む循環水では、時間と比例して分解が進むことを確認できた。
- (6) 光触媒シートは空気中に含まれるアセトアルデヒドを除去できることを確認した。その除去量は、光触媒の配合割合や基材の違いによって変化することが分かった。
- (7) 空と平行に設置した光触媒シートは、黒カビ類の増殖抑制効果を1年間持続することを確認できた。

## 謝 辞

本研究を遂行するにあたり、国立研究開発法人 産業技術総合研究所 水環境技術研究グループ 根岸信彰 上級主任研究員には、アセトアルデヒドガスの除去量

の測定と解析結果について、有益なご意見、ご協力を戴きました。また光触媒技術に関する多くのご助言・ご指導も頂き、厚く御礼申し上げます。

長工醤油味噌協同組合の加藤秀男理事には、本研究を遂行するにあたり、光触媒シートの実証試験場所の提供及び経過日数毎の表面観察評価等について、ご理解とご協力を戴き、心より深く感謝申し上げます。

## 文 献

- 1) 狩野伸自、木須一正、増元秀子、馬越啓介、海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発、長崎県窯業技術センター研究報告、62、4-10(2014)
- 2) 狩野伸自、永石雅基、機能性素材を活用した水質浄化装置の製品化に関する研究、長崎県窯業技術センター研究報告、64、9-13(2016)