

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、永石雅基

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吸着剤と有機物質を分解する光触媒転写材（以下、成形体）を活用した水質浄化サンプルを作製した。光触媒に関しては、光触媒モジュールを試作し、そのモジュール内に種々の成形体を装填した。ジメチルスルホキシドが溶解した水溶液を光触媒モジュールに循環させて、一定時間毎に水溶液を分取し、その水溶液に含まれるメタンスルホン酸を定量した。メタンスルホン酸生成量の増加に寄与した条件は、成形体の面積と循環速度であった。また、メタンスルホン酸生成量の紫外線強度依存性や循環水に対する成形体の設置方向の違いも確認した。また、ゼオライトに関しては、県内産砕石粒をコア材としたゼオライト吸着剤サンプルを試作した結果、ゼオライト吸着剤を簡単かつ大量に製造できることが確認できた。

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

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。当センターの研究の役割として、生物から排出され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むことで、装置の小型化やシステム全体の浄化効率を向上させて、長期輸送を可能にするための素材開発が期待されていた。これまで当センターは、フライアッシュ、溶融スラグ、砕石粉およびろう石などを用いたゼオライト吸着材を作製し、アンモニアや重金属などの吸着除去に関する研究や、水中に含まれる有機物質を分解する光触媒技術¹⁾の開発を行ってきた。本研究では、それらの要素技術を活用し、それぞれ小型モジュールの試作に取り組んだ。ゼオライトについては、ゼオライト吸着材の低コスト作製方法について検討した。光触媒モジュールについては、紫外線強度の違いや成形体の設置方向等の諸条件を変えて、有機物質の分解能力を評価した。

2. 実験方法

2.1 ゼオライト吸着剤の低コスト製造方法の検討と生成相の評価

川棚町から産出される砕石粒（BET比表面積：0.4 m²/g、主要鉱物組成：石英（SiO₂）等）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。砕石粒は粒子径が3～4mmのものを使用した。砕石粒1500gを丸い回転台に入れ、フライアッシュ1000g、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）500g、水120g、およびバインダー（リカボンド SA-203）28gを添加してフライアッシュスラリーを調製した。このフライアッシュスラリーを砕石粒に垂らし掛け、砕石粒表面に均等にコーティングするとともに、同時に温風で乾燥させて表面にフライアッシュスラリーを固着させた。この被覆物を、80℃、80%湿度、24hrの硬化処理させた後、3規定の水酸化ナトリウム水溶液中、90℃、24hrの水熱処理を行うことで、表面にゼオ

ライトが生成した吸着剤を作製した。

また、作製した吸着剤の結晶相は、粉末X線回折装置 (PHILIPS製 PANalytical PW1825) を用いて同定を行った。

2.2 光触媒モジュールの作製

県内の電子機器製造企業と連携して、光触媒式水質浄化モジュールを試作した。光触媒モジュールの紫外線部と電源部を図1にそれぞれ示す。紫外線部内には、アルミ製の放熱板と反射板、及びLED基板と紫外線LED素子 (LED ENGIN製: LZ1-00UV00) が固定されている。成形体は、紫外線透過能を有するアクリル製 (縦: 128mm×横: 75mm×高さ: 20mm) 内部に装填した。電源部については、定電流 (直流) 駆動方式に設定した。紫外線LED素子の光変換効率は、30%であるため、電流値と消費電力値から光出力値を算出した。光出力値が、1, 10, 200 mW/cm² 一定となるように電流値を制御した。



図1 光触媒モジュールの外観
上側: 紫外線部 下側: 電源部

2.3 光触媒モジュールの水質浄化能評価

(1) メタンスルホン酸生成量の紫外線強度依存性
成形体の作製方法は、これまでに報告した内容²⁾と同様な方法で作製した。図2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) の上部に光触媒モジュールを設置し、100ppmのジメチルスルホキシド水溶液 30 Lを 0.575 L/minの速度で循環させた。成形体 (光触媒面積 100 cm²) は、光触媒モジュール内に充填し、成形体の上部から紫外線LED (主波長: 365nm) を種々の紫外線強度 (1, 10, 200mW/cm²) で 24hr 照射した。光触媒反応によって、ジメチルスルホキシドからメタンスルホン酸が活性酸素と等モルで生成するため、1hr, 3hr, 5hr, 24hr 後に 10ml 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) を用いてメタンスルホン酸を定量した。なお、メタンスルホン酸の定量方法は、JISR1704「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) 循環水に対する成形体の設置方向の違いによるメタンスルホン酸生成量

図3に示すように、循環水に対して垂直方向に設置した成形体と平行方向に設置した成形体をそれぞれ作製した。光触媒モジュール内には、100 ppmのジメチルスルホキシド水溶液 30 Lを 0.575 L/minの速度で循環させた。成形体 (光触媒面積 152 cm²) は、光触媒モジュール内に充填し、成形体上部から、紫外線LEDを 1 mW/cm²の紫外線強度で照射し、1 hr, 3 hr, 5 hr, 24hr, 48hr, 72 hr, 96 hr 後に 10 ml 採水して、イオンクロマトグラフ装置を用いてメタンスルホン酸を定量した。



図2 光触媒モジュールを設置した循環水槽



図3 循環水に対する成形体の設置方向
上側：垂直型 下側：平行型

(3) メタンスルホン酸生成量の成形体面積依存性

成形体面積が 100cm^2 と 152cm^2 の成形体を作製した。光触媒モジュール内には、 100ppm のジメチルスルホキシド水溶液 30L を $0.575\text{L}/\text{min}$ の速度で循環させた。成形体は、光触媒モジュール内に充填し、成形体の上部から、紫外線 LED を $1\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線強度で照射し、 1hr 、 3hr 、 5hr 、 24hr 後に 10ml 採水して、イオンクロマトグラフ装置を用いてメタンスルホン酸を定量した。なお、成形体は循環水に対して平行に設置した。

(4) メタンスルホン酸生成量の流速依存性

100cm^2 の成形体を作製した。光触媒モジュール内には、 100ppm のジメチルスルホキシド水溶液 30L を $0.575\text{L}/\text{min}$ と $0.085\text{L}/\text{min}$ の速度でそれぞれ循環させた。成形体は、光触媒モジュール内に充填し、成形体の上部から、紫外線 LED を $1\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線強度で照射し、 1hr 、 3hr 、 5hr 、 24hr 後に 10ml 採水して、イオンクロマトグラフ装置を用いてメタンスルホン酸を定量した。なお、成形体は循環水に対して平行に設置した。

3. 結果および考察

3.1 ゼオライト吸着剤の低コスト製造方法の検討および生成相評価

砕石粒を多量に用いたゼオライト吸着剤の製造試験の結果、1回の作製で約 2000g のゼオライト吸着剤を簡単に得ることができた。また、XRD 測定結果から表面生成物は、フライアッシュの鉱物相(石英とムライト)の他、水熱合成によるフォージャサイト型ゼオライトのピークが認められた。多量製造したゼオライト吸着剤でも、表面にゼオライトが良好に生成していることを確認できた。

3.2 光触媒モジュールの水質浄化特性

(1) 紫外線強度依存性

光触媒モジュールの紫外線強度を変化させた場合のメタンスルホン酸生成量を表1に示す。全ての紫外線強度で照射時間の増加に伴い、メタンスルホン酸の生成量も増加した。 24hr 後に最もメタンスルホン酸を生成していたのは、 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線強度であった。この原因としては、紫外線強度が高くなるに従い、成形体から活性酸素生成量が増加し、ジメチルスルホキシドのメチル基を切断する確率も高くなったためと考えられた。しかしながら、紫外線強度が小さくても、一定量のメタンスルホン酸を生成していた。メタンスルホン酸の生成量は、紫外線強度を200倍にしても、わずか1.5倍の増加であった。メタンスルホン酸の生成量が大幅に増加しなかったのは、水中での紫外線の減衰や成形体の設置方向等が寄与しているためであると考えられた。紫外線強度を小さくできれば、大規模な放熱対策が不要となり、装置の小型化や光触媒モジュールのコストダウンを実現できる可能性が示唆された。

表1 メタンスルホン酸生成量の紫外線強度依存性

照射時間(hr)	紫外線強度(mW/cm^2)		
	1	10	200
1	0.1	0.1	0.3
3	0.7	0.7	0.8
5	1.2	1.2	1.5
24	8.3	8.6	12.4

単位 /ppm

表2 メタンスルホン酸生成量の循環水に対する成形体の設置方向依存性

照射時間(hr)	垂直型	平行型
1	0.2	0.4
3	0.9	1.0
5	1.6	2.2
24	11.1	13.1
48	19.6	24.1
72	32.0	39.0
96	45.2	51.9

単位 /ppm

(2) 循環水に対する設置方法(垂直型と平行型)

光触媒モジュール内に成形体を設置する方向を変えた場合のメタンスルホン酸生成量を表2に示す。紫外線照射時間が5hr以降になると、メタンスルホン酸生成量の差がつきはじめ、平行型に設置した成形体が高いメタンスルホン酸生成量を示した。平行型の96hr後は、約52ppmを示し、垂直型は、約45ppmを示した。メタンスルホン酸生成量に差が出た要因としては、垂直型は、循環水の流れが停滞している箇所が多くあり、効率的にジメチルスルホキシドを分解することができなかつたためであると考えられた。一方、平行型は、循環水の流れが停滞する箇所が少なく、活性酸素が効率的にジメチルスルホキシドを分解できたためと考えられた。

(3) 成形体面積の違いによるメタンスルホン酸生成量

成形体の面積を変えた場合のメタンスルホン酸生成量を図4に示す。どちらの試料も、メタンスルホン酸生成量は、時間経過とともに増加した。成形体面積を1.5倍増加すると、それに伴いメタンスルホン酸生成量も増加した。成形体面積を増加することで、酸化チタン含有量も増加し、ジメチルスルホキシド水溶液と活性酸素の接触確率が増加するため、メタンスルホン酸生成量も増加したと考えられた。しかしながら、成形体面積を増加すれば、高い水質浄化能を期待できるが、装置の小型化とは逆方向である。そのため、より効率的に有機物質を分解するためには、他の要素も検討する必要があると考えられた。

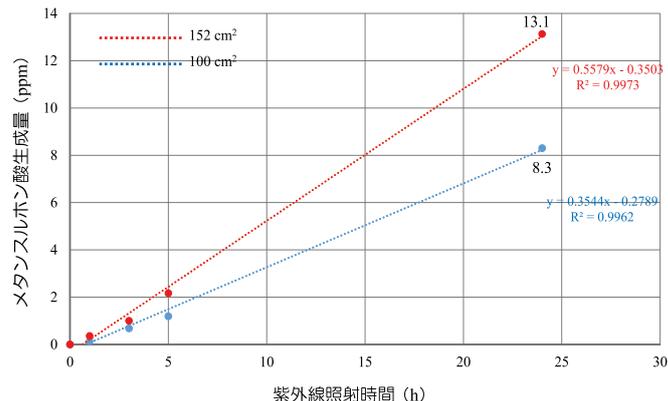


図4 メタンスルホン酸生成量の成形体面積依存性

(4) 循環水の流速の違いによる有機物質分解能

ジメチルスルホキシドと光触媒の接触確率を上げるには、循環水の流速を増加することを考えた。光触媒モジュール内を通過する循環水の流速を変えた場合のメタンスルホン酸生成量を図5に示す。紫外線照射時間の経過とともに、どちらの試料もメタンスルホン酸生成量は増加した。しかしながら、流速が小さいと、24hr後のメタンスルホン酸生成量も少なく、流速が大きいとメタンスルホン酸生成量も増加した。流速を増加することで、ジメチルスルホキシド水溶液と活性酸素の接触確率も増加し、メタンスルホン酸生成量も増加した結果となった。流速を増加すれば、更にメタンスルホン酸生成量の増加が期待されるが、光触媒モジュール内部にかかる水圧の増加も予想されるため、より効率的に水質浄化を行う光触媒モジュールの設計が必要であることがわかった。

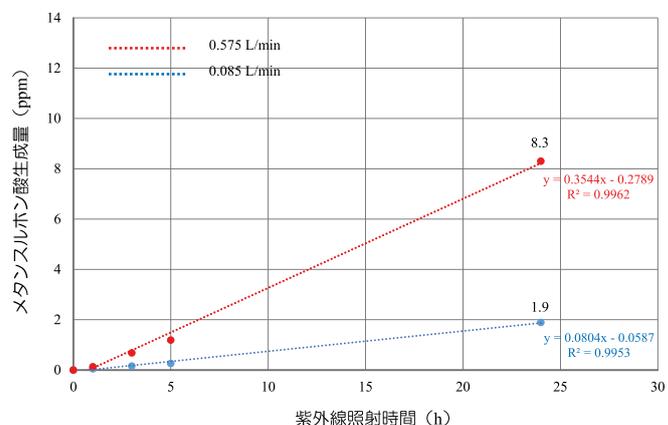


図5 メタンスルホン酸生成量の流速依存性

4. まとめ

ゼオライト吸着剤や光触媒モジュールを試作し、有機物質の分解能力について評価を行ない、以下のことが明らかとなった。

- 1) 砕石粒を使用した表面ゼオライト吸着剤の多量試作の結果、フォーサイト型ゼオライトが良好にできることが確認できた。
- 2) 光触媒モジュールの試作を行い、各種条件を振って、成形体の有機物質の分解能力を評価した。その結果、成形体面積と循環水の流速を増加することでメタンサルホン酸生成量も大幅に増加することがわかった。

文 献

- 1) 狩野伸自、永石雅基、水質浄化モジュール化に関する可能性調査、長崎県窯業技術センター研究報告、63、38-41(2015)。
- 2) 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)。