

チタニア架橋粘土による難分解性化学物質の浄化

木村和幸*¹、伊藤賢次*²

The Purification of the Difficult Disassembly Characteristic Chemical Substance by Titanis-Pillared Clays

Kazuyuki KIMURA *¹ and Kenji ITO *²

Seto Ceramic Research Center, AITEC*¹

Industrial Technology Division, AITEC*²

難分解性化学物質の浄化を目的として、チタニア架橋粘土をガラスビーズにコーティングする最適条件を検討した。その性能を、4-t-オクチルフェノール、ノニルフェノールの分解性能試験により評価した結果、市販の二酸化チタン光触媒粉末をコーティングしたガラスビーズよりも優れた分解性能を有する浄化材であることがわかった。また、評価試験容器などの材質によっては、化学物質が著しく容器に吸着することがわかった。

1. はじめに

チタニア架橋粘土とは、Mica (マイカ)、Saponite (サポナイト)、Montmorillonite (モンモリロナイト) などの層状粘土微結晶と、二酸化チタンの微粒子を分散・固定化された材料である。架橋粘土の層間距離は 2~10nm と極微細であり、多孔体構造に起因する高い吸着性能を有している。また、添加されている二酸化チタン粉末は光触媒機能を有しており、これらの特性を併せ持った材料として期待されている。

一方、内分泌攪乱化学物質 (環境ホルモン) は、正常なホルモン作用に影響を与える外因性物質であり、健康への影響が指摘されているが自然浄化が困難なため、難分解性有機物の浄化技術が求められている。

本研究では、チタニア架橋粘土をガラスビーズにコーティングする技術を検討し、水環境中に存在する有機物をコーティング層に吸着・濃縮させるとともに、光触媒機能により有害有機物を分解・無害化させる、新たな浄化材の開発を試みた。

2. 実験方法

2.1 原材料

架橋粘土は市販のスメクトン (クニミ工業製:スメクタイト系合成粘土:以下 Saponite-Ti) を用いた。二酸化チタン光触媒粉末は、光触媒活性が最大となる Anatase80%,Rutile20%の比率に調製された粉末 (日本エアロジル(株)製、AEROXIDE TiO₂ P-25) を用いた。また、ガラス組成中のナトリウムにより光触媒活性が低下

するためナトリウム成分を含まないガラスビーズ (株ユニオン製、UB-2426S) を基材とした。一方、ガラスビーズに光触媒材料をコーティングした市販の光触媒ガラスビーズ (株光触媒研究所製 BL2.5DX) を用いて分解性能を比較した。

2.2 コーティング

90℃に加熱した精製水に、ポリビニールアルコール (PVA・和光純薬工業(株)製,分子量 1000) を 1 重量% 加えて溶解し、二酸化チタン光触媒粉末と架橋粘土を 1 対 1 で混合してスラリーを調製した。ガラスビーズをスラリーに浸漬した後 105℃で乾燥し、固定化するための加熱処理を行った。温度は、300、400 および 500℃とし、1 時間保持の条件で加熱処理した。

2.3 浄化試験

2.3.1 試験溶液

本実験では、難分解性化学物質として、4-t-オクチルフェノール (4-t-op) とノニルフェノール (np) を対象物質とした。試験溶液は 4-t-op と np の混合アセトン溶液 (各 10μg/ml) を精製水 500ml に溶解し、対象物質濃度が各 100μg/l となるよう調製して用いた。

2.3.2 評価試験

内径 117mm、高さ 22mm のガラスシャーレに試験体 40g と試験溶液 90ml を入れ、テフロン製回転子で攪拌した状態で紫外線ランプを点灯するバッチ式により評価した¹⁾。一定時間経過ごとに試験溶液を採取して、対象物質の濃度変化を測定した。なお、紫外線放射照度は、紫外線照度計を使用して 2mW/cm² となるよう調節した。

*1 瀬戸窯業技術センター 製品開発室 (現セラミックス技術室) *2 工業技術部 材料技術室 (現化学材料室)

3. 実験結果及び考察

3.1 コーティング膜

カルボキシルメチルセルロースや PVA 等の有機結合剤、あるいはリン酸アルミニウムや珪酸ソーダ等の無機結合剤を使用すれば低温での固定が可能であるが、有機結合剤では光触媒粉末が結合剤を分解して脱離が生じる²⁾、³⁾ ため有機結合剤などを使用しない固定化条件を検討した。しかし、ガラスビーズ表面が平滑で吸水性がないため、スラリーの付着量が極めて少量であるばかりか乾燥時にコーティング膜の剥離が生じた。次に、精製水に PVA を 1 重量% 添加し、二酸化チタン及び架橋粘土を各 5 重量% 加えたスラリーを調製し、ガラスビーズを浸漬した後 105°C で乾燥した試料を作製した。その結果、乾燥時の剥離もなく良好なコーティング膜を得ることができた。

この試料を用いて加熱処理温度を検討した。300°C ではガラスビーズ表面が黒化した。これは PVA の炭化によるものと推察される。また、付着強度も小さくコーティング膜の著しい脱離が発生した。400°C では表面が白色となるものの付着強度は不十分で脱離が多く見られた。500°C の条件では白色のコーティング膜が得られ脱離も少量であった。低温で固定する場合は十分な付着強度が得られず、チタニア架橋粘土コーティング膜がガラスビーズ (UB-2426S) から脱離することが懸念される。一方、高温処理では付着強度は増すが、約 600°C 以上では Anatase 型から Rutile 型に転移し、光触媒活性が低下することが知られている⁴⁾。その結果、この結果から、PVA 1 重量%、加熱処理温度 500°C、1 時間保持の条件が最も優れた固定化条件であることがわかった。

3.2 浄化実験

図は、紫外線照射下での 4-t-op の濃度変化を時間の経過とともに示した。Reference はガラスビーズ単体、P-25 はガラスビーズに PVA で AEROXIDE TiO₂ 粉末をコーティングしたものである。

Saponite-Ti が最も優れ約 1 時間 30 分後にはほぼ分解されていた。また、市販の光触媒ガラスビーズ BL2.5DX および P-25 は、光触媒作用により濃度は減少したが、一部未分解の 4-t-op が残存していた。これは、架橋粘土層間に吸着された 4-t-op が架橋粘土中の光触媒作用により吸着または分解されたものと推察される。また、np の濃度変化についても、4-t-op と同様な濃度低下が見られ、Saponite-Ti では、試験溶液中の np がほぼ消失していることが確認できた。

しかし、ガラスシャーレを用いた実験では、試料採取による液面の低下すなわち紫外線放射照度の変化、試験溶液の均質性、回転子と光触媒ガラスビーズやガラスビ

ーズ同士の衝突によるチタニア架橋粘土粒子の脱離、紫外線照射による液温の上昇などの問題があり、反応速度や吸着・分解の量的検討にまでは至らなかった。

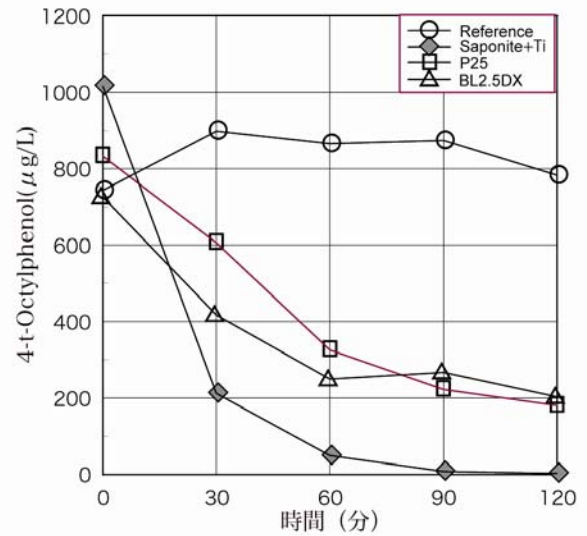


図 4-t-オクチルフェノールの濃度変化

4. 結び

チタニア架橋粘土をガラスビーズにコーティングした浄化材を開発し、有害化学物質の分解・浄化性能について評価した結果は下記の通りである。

- 1) チタニア架橋粘土のガラスビーズ基材へのコーティング技術に関しては、PVA を添加したスラリーにディップコーティング、乾燥、500°C 加熱処理の一連の操作によって、評価が可能な付着強度を有する試料を得た。
- 2) 浄化性能を調べた結果、チタニア架橋粘土をコーティングした試料が最も高い性能を示した。

謝辞

本研究において、試験にご協力いただいた名古屋市工業研究所の大岡氏、岸川氏に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 吉田寿雄: 環境水中の環境ホルモンを対象とした光触媒分解 システムに関する研究、
http://www.sangetsu.co.jp/hibizaidan/pdf/re_yoshida.pdf
- 2) 清野学: 酸化チタン 物性と応用技術 (1991) P187、技報堂出版
- 3) 峠田博史: トコトンやさしい光触媒の本 (2002) P 26、日刊工業新聞社
- 4) 藤嶋ほか: 光触媒の仕組み (2000) P114、日本実業出版