

傾斜組織を有する環境浄化多孔材料の開発

名和正博*¹ 水野修*² 光松正人*² 加藤正樹*³
不二門義仁*²

Development of Functionally Gradient Porous Material for Environmental Purification

Masahiro NAWA、Osamu MIZUNO、Masato MITUMATU、Masaki KATO and
Yoshihito FUJITO

Seto Ceramic Research Center, AITEC *^{1*2}
Research and Development Division, AITEC *³

重量比でよわ土40%、キラ30%、長石廃土30%、外割でガラス屑20%を混合して坯土を作り、坯土30gと市販の白雲土15gを40の金型中で上下に重ね、300kg/cm²の圧力でプレス成形して触媒担体を作成した。酸化チタンの担持はディップコーティング法で行い、原液を4倍に薄めた溶液を使用した。熱処理は600~900で最高温度で30分間保持した。600加熱品は紫外線2時間照射でアセトアルデヒドを98%除去できた。熱温度が高くなるにつれて除去率は低下し、900では3時間照射で14%であった。

また、(株)ノリタケカンパニーリミテドから提供を受けたアルミナ砥粒を主成分とする砥石屑(EC)に酸化チタンをディップコーティング法で担持した。水質浄化実験は市販の熱帯魚飼育用の水槽のフィルター槽に試料を入れ蛍光灯で照らしながら水槽に入れた下水放流水を循環し、リン濃度について測定した。酸化チタン粉末はリンを吸着するが、800に加熱すると急激に吸着量が減少する。これは加熱によりルチルが生成し、吸着に関与するアナターゼ量の減少と表面状態が変化したためと考えられる。

1. はじめに

当センターでは、瀬戸地域の陶磁器製造工場で排出する陶磁器廃棄物、粘土・珪砂鉱山の表層に産出する低級粘土等を再利用して、種々の形状の水質浄化用セラミックス多孔体を製造し、生活雑排水で汚れた中小河川の水質浄化について検討してきた。¹⁾

有機化合物の分解については酸化チタン光触媒が新しい環境浄化材料として注目されている。しかし、酸化チタンは微粉末であり、水質浄化などに使用するには固定化する触媒担体が必要となる。

セラミックス多孔体は光触媒担体として理想的であり、平成13年度は上記の窯業系廃棄物、未利用資源等を使用した傾斜組織を有するセラミックス多孔体を試作し、光触媒担体として使用するための評価を行った。

また、(株)ノリタケカンパニーリミテドとの共同実験で同社の砥石のリサイクルを図るため、砥石屑に酸化

チタン光触媒を担持させた水質浄化材料(EC-T)を開発した。

2. 実験方法

2.1 傾斜組織を有するセラミックス多孔体の試作と評価

2.1.1 使用原料

主要な使用原料の化学分析値と耐火度を表1に示す。

よわ土は、愛知県珪砂工業協同組合第三鉱山から産出する未利用の低級雑粘土である

長石廃土は小原、阿妻地区で産出する風化花崗岩をタイル、ガラス用に長石資源として精製する際に排出される汚泥、で主成分は長石と石英からなり、2%前後の酸化鉄を含んでいる。

キラは、珪砂精製時に排出される微砂で、主成分は石英からなり、雲母や長石類を含んでいる。

ガラス屑はドリンク飲料などの空き瓶ガラスをクラッ

*1瀬戸窯業技術センター応用技術室 *2瀬戸窯業技術センター開発技術室 *3基盤技術部

表1 使用原料の化学成分と耐火度

(単位: mass%)

原料名	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.LOSS	耐火度
よわ土	64.6	20.8	1.43	1.03	0.12	0.67	0.08	2.41	8.42	——
長石廃土	69.9	16.2	2.10	0.28	1.03	tr	2.45	5.42	2.59	SK11
キラ	91.0	4.7	0.27	0.16	0.06	0.08	0.19	1.75	——	——
ガラス屑	72.8	2.3	0.17	0.02	10.5	0.79	11.2	1.15	0.0	

シャーで粉碎したものをを用いた。

2.1.2 セラミックス多孔体の作製

重量比でよわ土 60%、キラ 20%、長石廃土 20%、外割でガラス屑 20%を混合して坯土を作り、坯土 30gと市販の白雲土 15gを 40 の金型中で上下に重ね、300kg/cm²の圧力でプレス成形して触媒担体を作成した。

2.1.3 酸化チタンのコーティングと熱処理

酸化チタン光触媒は石原産業製の STS-21 (40wt%スラリー)を用いた。STS-21 は粒子径 20nm、高分子系の分散剤でスラリー化している。担体への担持はディップコーティング法で行い、原液を 4 倍に薄めたスラリー中に担体を 10 秒間浸漬した。熱処理は 600 ~ 900 の範囲を 100 ごとに電気炉を用い最高温度で 30 分間保持し、実験試料を作製した。

2.1.4 光触媒によるアセトアルデヒドの分解試験

触媒の評価は「光触媒製品のガスバックA法」に準じた方法²⁾で、ブラックライト蛍光灯 20 ワット 2 本を平行に器具に取付け、紫外線強度が 1mw/cm² になるようにランプの真下に試料を入れた容器を置いた。アセトアルデヒド濃度は検知管法で測定した。

2.2 (株)ノリタケカンパニーリミテドとの共同実験

2.2.1 実験用試料の作製

アルミナ砥粒を主成分とする使用済砥石を粉碎した粒径 3 ~ 6mm の砥石屑 (EC) の物性値を表2に示す。これに酸化チタン光触媒 STS-21 (40wt%スラリー)をディップコーティング法で担持した。熱処理は 550、30 分保持で行い試料を作成した。また、必要に応じて 400 ~ 900 で熱処理した試料も作製した。

表2 砥石屑の物性値

項目	物性値
気孔率	4.7%
平均細孔径	1.02 μm
比表面積	460 cm ² /g
かさ比重	0.95
粒径	3 ~ 6 mm

2.2.2 水質浄化実験

水質浄化実験は市販の熱帯魚飼育用水槽を用いた。水槽のフィルター槽に試料を 2kg 入れ蛍光灯で照らしながら水槽に入れた下水放流水 50L を循環し、TOC、リン酸濃度について測定した。表3に下水放流水の分析値を示す。

表3 下水放流水の分析値

項目	測定値
pH	6.6
SS	16 mg/L
COD	19 mgO/L
BOD	24 mgO/L
TOC	16 mg/L

3. 結果及び考察

3.1.1 セラミックス多孔体の焼成特性

酸化チタンの光触媒作用は光エネルギーによって励起された触媒表面にある電子の還元力と正孔の酸化力によって進行し、吸着水分と反応し、OH ラジカル等の酸素活性種を生成する。これらが有機化合物に作用し、炭酸ガスと水に分解する。この反応は表面反応であるが、酸化チタン自身には被酸化物の吸着力がないため、触媒担体には被酸化物の吸着性能に優れた構造を持つ担体が必要される。

セラミックスは焼成温度によって気孔率 (もしくは吸水率) が変化する。焼結が進むと気孔率は小さくなり、強度は大きくなる。実用に当たっては、使用強度と吸着性に関する気孔率とのバランスが必要である。

そこで気孔率の大きい市販の白雲陶器素地と未利用資源等を使用した素地を複合させた触媒担体を試作した。

表4 市販白雲素地の焼成特性

焼成温度	900	1000	1100
見掛け気孔率 (%)	43.2	42.3	30.8
吸水率 (%)	29.0	28.5	17.8
かさ比重	1.49	1.48	1.73

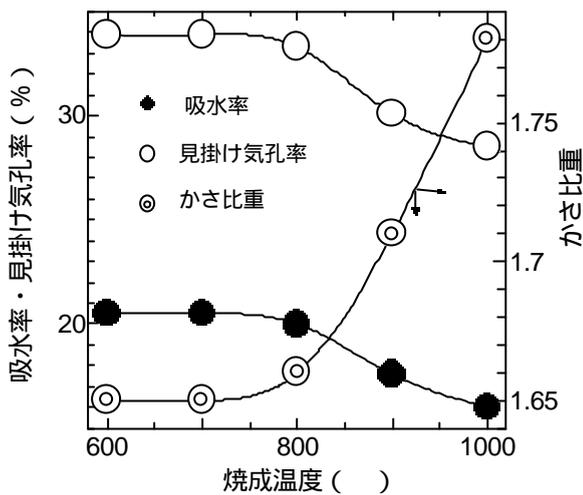


図1 素地の焼成特性

図1に未利用資源等を使用した素地の焼成特性を示す。700 から収縮が始まり、800 焼成では、気孔率約 33 %、吸水率 20 %である。以後焼結が進み、1000 では気孔率 28 %、吸水率は 16 %に下がっている。

表4に市販白雲素地の焼成特性を示す。900 焼成では気孔率が 43.2 %、1000 では 42.3 %と変わらないが 1100 では焼結が進み、気孔率も 30.8 %に低下している。そこでセラミックス触媒担体の機能と、吸水率、気孔率等の物性を考慮し、900 焼成品を光触媒用担体として使用した。

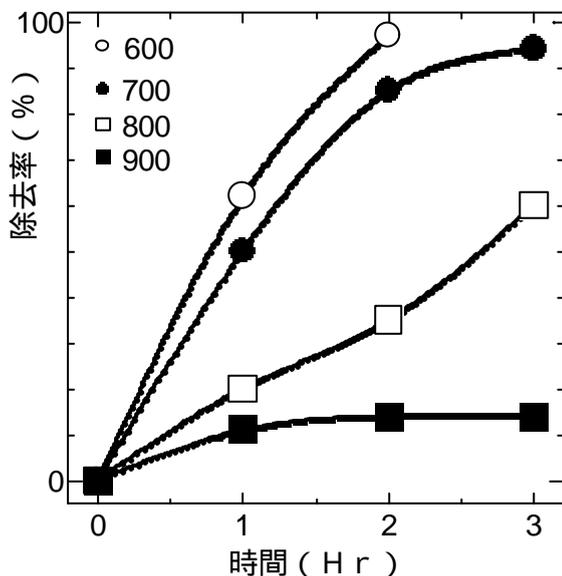


図2 アセトアルデヒドの除去

3.1.2 光触媒能の評価

図2にアセトアルデヒドの除去率を示す。600 加熱品ではブラックライト 2 時間照射でアセトアルデヒドは 98 %除去できた。加熱温度が高くなるにつれて除去率は低下し、900 では 3 時間照射で 14 %であった。

酸化チタンは結晶形にアナターゼ型とルチル型があり光触媒性能はアナターゼ型が良く、ルチル型はアナターゼ型に比べ約 20 %程度の性能といわれている。ルチル型は高温型であり熱処理温度が高いと生成する。そのため低い温度で熱処理する方が望ましい。表5に示すようにX線回折によると 600 加熱では酸化チタンはアナターゼ型の結晶であり、結晶子の大きさも変わっていない。800 加熱ではアナターゼとルチルが共存し、900 では酸化チタンの結晶がアナターゼ型からルチルに完全に転移している。

光触媒反応は光エネルギーで生じた電子及び正孔で行われる。その反応速度は触媒の表面積すなわち被酸化物の吸着量と電子と正孔の再結合速度が律速となる。ルチル型はいったん電子と正孔に解離しても再結合しやすいといわれ、結晶子が大きいことから反応に関する正孔量と表面積の減少により、触媒能の低下が起こると考えられる。

表5 結晶子の大きさ

加熱温度(°C)	400	500	600	700	800	900
アナターゼ	21.0	19.9	21.7	25.8	36.8	-
ルチル	-	-	-	-	50.8	54.2

3.2 (株)ノリタケカンパニーリミテドとの共同実験

3.2.1 水中の有機物量(TOC)の削減

水処理に関する光触媒の反応速度は大気中の汚染物質の分解などに比較し紫外線の吸収、散乱により遅いといわれ、また、大気汚染物質より高濃度のため、実用化が進んでいない。

光触媒をコートした砥石屑(ET)の水質浄化への応用を図るため、作製した試料により下水処理水のTOC除去について検討した。

写真1に酸化チタンをコーティングした砥石屑の電子顕微鏡写真を示す。酸化チタンは砥石屑の一部を被覆し

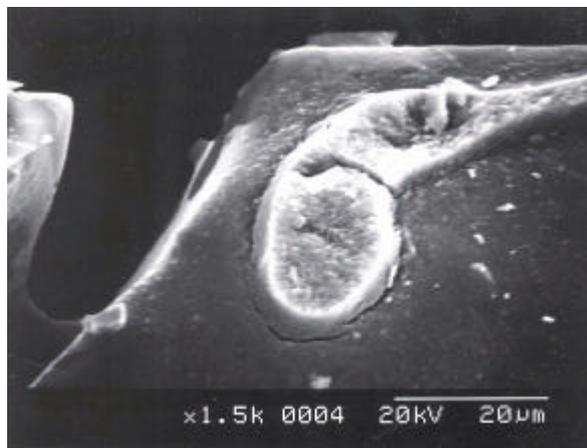


写真1 砥石屑上の酸化チタン被膜(550 °C)

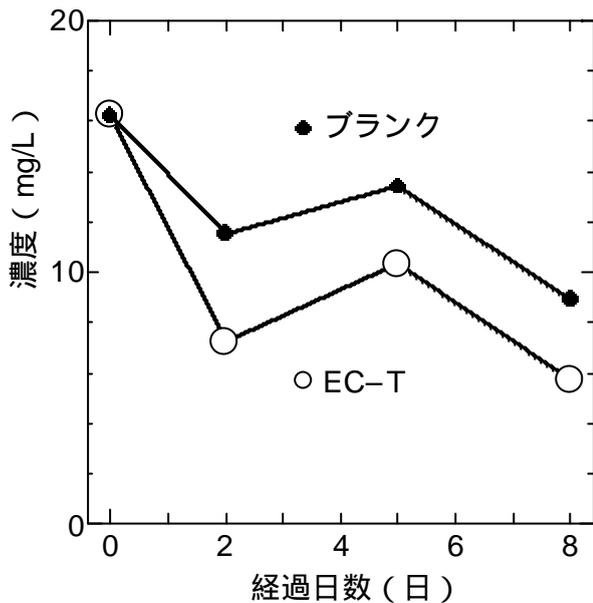


図3 TOCの変化

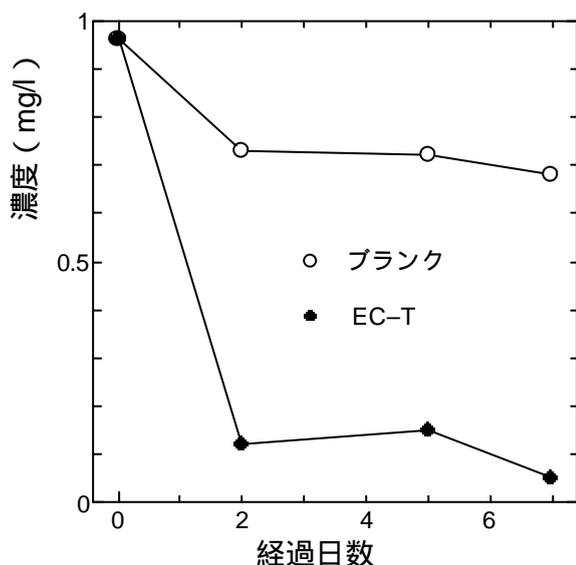


図4 T - Pの濃度変化

ているが、全面を覆っていない。亀裂が生じているものがある。使用した酸化チタン光触媒はX線粒径が20nmと小さく、熱処理にもなう収縮によって応力が生じ、亀裂が発生したと考えられる

TOCはBODやCODと共に水質の有機汚濁の指標として用いられており、水中に存在する有機炭素の量を示している。図3にTOCの経時変化を示す。水槽中の下水放流水は攪拌による沈殿効果により、懸濁物質が沈殿し、ブランクでもTOCは減少する。しかし放流水中の微生物の活動によって有機物が生産されTOCは増えるが、発生した藻類や緑藻類に吸収され低下する。EC-Tもブランクと同様の傾向を示しているが、TOCが低いのは有機物の細孔への吸着と酸化チタン光触媒によ

る有機物の分解が寄与している。

3.2.2 EC-Tによる水中のリンの吸着

図4に下水放流水中のT-Pの濃度変化を示す。T-PはT-Nと共に湖沼や海域の富栄養化の原因物質とされており、その低減が望まれている。酸化チタン光触媒は水中の有機物を分解する。しかし水中の無機イオンに対する作用については殆ど報告されていない。

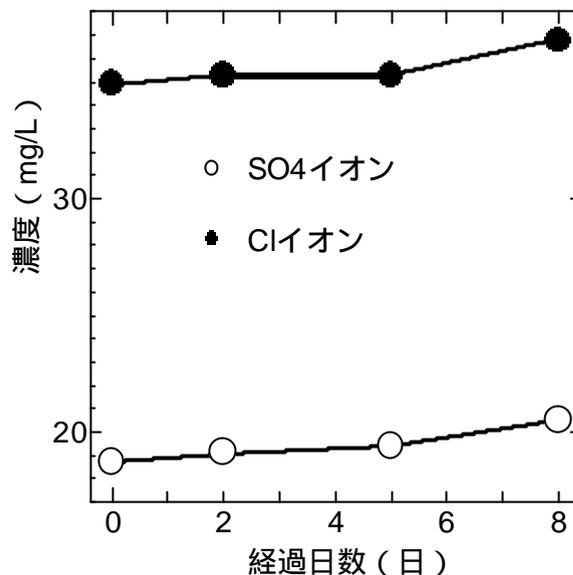


図5 陰イオン類の変化 (EC-T)

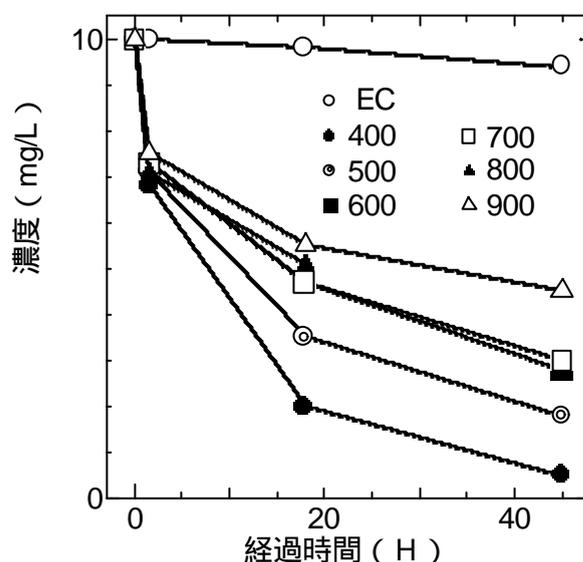


図6 リン濃度の変化 (EC-T)

同じ酸化チタンである含水酸化チタンはアナターゼ微結晶からなり、結晶表面に強い吸着力を示し硫酸根をよく吸着し、 $Cl < SO_4 < PO_4$ の順に親和力が強いとされているが³⁾、図5に示すようにEC-Tでは吸着されていないことから、リンの吸着について探るため、EC-Tの加熱温度による吸着量の変化や吸着に及ぼす光の影響に

ついて検討した。

リンの吸着量は加熱温度に依存し(図6)、酸化チタン光触媒粉末による単独の試験(測定条件、酸化チタン0.5g / リン酸溶液 50ml)では800 熱処理物の吸着量が低い(図7)。

表5の結晶子の大きさを比較すると800 熱処理物はアナターゼとルチルが混在し、結晶子が大きくなること

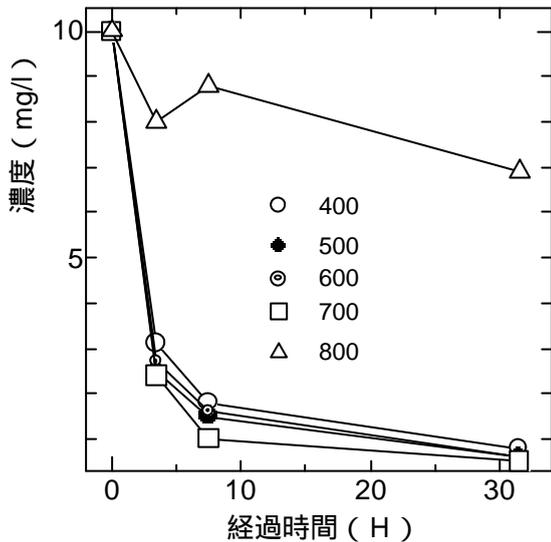


図7 加熱によるリンの濃度変化 (TiO₂粉末)

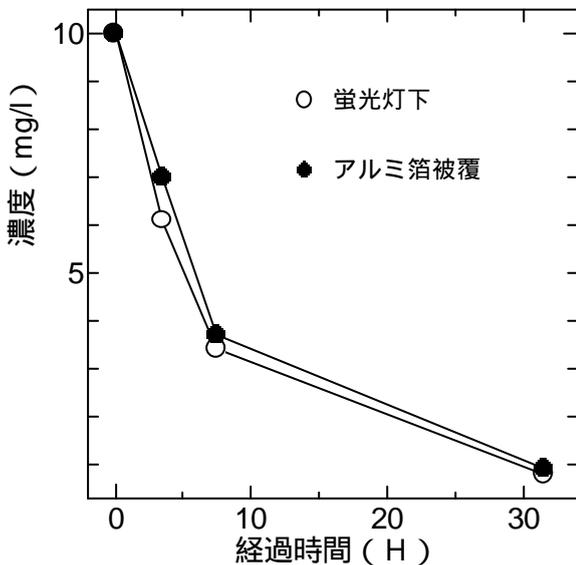


図8 リンの濃度変化 (550)

から吸着に關与するアナターゼの量と表面状態が変化したためだと考えられる。E C - Tはリンを吸着するが光の存在に依存しないので(図8)光触媒作用によるものではなく、アナターゼ微結晶の表面の性質によると思われる。

4. 結 論

- (1) 触媒能の評価では600 加熱では紫外線2時間照射でアセトアルデヒドは98%除去できた。加熱温度が高くなるにつれて除去率は低下し、900 では3時間照射で14%であった。酸化チタンの結晶形がアナターゼからルチルに転移したため光触媒活性が低下した。
- (2) 酸化チタン光触媒粉末はリンを吸着するが、800に加熱すると急激に吸着量が減少する。これは加熱によりルチルが生成し、吸着に關与するアナターゼ量の減少と表面状態が変化したためだと考えられる
- (3) リンの吸着については、光りの影響を受けないので光触媒作用による吸着ではなく、アナターゼ微結晶の性質による。
- (4) 酸化チタンによるリンの吸着は他の陰イオン類の影響を受けず選択的に吸着する。

文 献

- 1) 名和正博, 川浦祐史, 不二門義仁愛知県瀬戸窯業技術センター報告, 28, 6-11 (1999)
- 2) 光触媒性能評価試験法, 光触媒製品技術協議会編 (2001)
- 3) 清野学, 酸化チタン - 物性と応用技術, 技報堂出版 (1991)

謝 辞

今回の研究にあたり、協力いただいた(株)ノリタケカンパニーリミテド、研究開発テクノサービスグループ福田洋一氏、大島武彦氏、田実真紀子さんに深く感謝します。