

セラミックス多孔体を担体とした光触媒による水質浄化の研究

名和正博 水野 修 加藤正樹 沢田拓也* 不二門義仁

Study of Refining Wastewater by Photocatalysis
Using Porous Ceramic Carriers

Masahiro NAWA, Osame MIZUNO, Masaki KATOU, Takuya SAWADO
and Yoshihito FUJITO

瀬戸地区で排出される廃棄物、未利用資源を使用した多孔質セラミックタイルを試作し、セラミックスの表面に酸化チタン光触媒を焼付け、水中の有機物除去について検討した。

重量比でよわ土60%、キラ20%、長石廃土20%、外割で溶融スラグ20%を混合して坯土を作り、タイル状にプレス成形した。試料を700℃から1200℃の範囲で焼成した。光触媒を担持するセラミック担体は気孔率、吸水率を考慮すると1000℃焼成品が良好で、幅1cmあたりの曲げ破壊荷重は11.9N/cm、気孔率は31%であった。

酸化チタン光触媒の担体への担持はディップコーティング法により、10秒間浸漬した。熱処理温度は400~1000℃で行い、実験試料を作製した。800℃まではすべて光触媒効果の大きいアナターゼ型であった。

水質浄化に関する触媒の評価として、メチレンブルー溶液の脱色速度について検討した。500、600℃熱処理品は紫外線照射6時間で1mg/lまで脱色した。700℃熱処理では約3mg/lであった。加熱による光触媒の比表面積の減少、シンタリング等により触媒活性が低下すると考えられる。

1. 緒 言

酸化チタンは光エネルギーによって、電子が充填している荷電子帯から伝導帯に励起し、正孔を作る。光触媒の作用はこれら電子の還元力と正孔の酸化力によって進行し、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ため、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が不可欠である。

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⁾。

平成12年度はこれら未利用資源を原料としたセラミックス多孔体を酸化チタン光触媒の担体として活用するため、担体の焼成温度と気孔率との関係、酸化チタンの熱処理温度等について調べるとともに、水中の有機物の除去について検討した。

2. 実験方法

2.1 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。

溶融スラグは、ゴミ焼却灰を1400℃前後で溶融したガラス状のもので、主成分はシリカとアルミナ、カルシア、アルカリ分から構成されている。

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。

2.2 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%、外割で溶融スラグ20%を混合して坯土を作り、29.9MPの圧力でタイル状にプレス成形し100×100mmの試料を作製した。試料は電気炉で所定の温度で約1時間焼成した。

表1 使用原料の化学成分と耐火度

(単位: wt%)

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
溶融スラグ	54.2	17.6	4.28	1.05	17.5	2.11	2.00	1.53	—	—
キラ	91.0	4.7	0.27	0.16	0.06	0.08	0.19	1.75	—	—

表2 セラミックス多孔体の焼成特性

焼成温度	700℃	800℃	1000℃	1100℃	1200℃
吸水率 (%)	18.2	18.4	17.1	13.3	6.7
気孔率 (%)	32.3	32.4	31.0	25.6	14.1
焼成収縮率 (%)	-0.7	-0.7	-0.4	1.5	4.6
かさ比重	1.77	1.76	1.82	1.92	2.11
みかけ比重	2.62	2.61	2.64	2.57	2.46
幅1cmあたりの 曲げ破壊荷重(N/cm)	5.4	5.6	11.9	41.4	86.8

*未焼成タイルの幅1cmあたりの曲げ破壊荷重は2.7N/cm

2.3 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。担体への担持はディップコーティング法で行い、スラリー中に担体を10秒間浸漬した。熱処理温度は400~1000℃の範囲を100℃ごとに行い、実験試料を製作した。

2.4 光触媒によるメチレンブルーの脱色試験2)

実験は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、直下にメチレンブルー10mg/l 溶液400mLと試料を入れた容器を置き、照射距離65mm、水深7mm、水温21℃で行い、濃度は分光光度計で665nmの波長で測定した。ブランクにはメチレンブルー溶液を使用した。

3. 実験結果と考察

3.1 セラミックス多孔体の焼成特性

表2にセラミックス多孔体の焼成特性を示す。酸化チタンによる有機物の酸化は、表面に生成した酸素活性種による。しかし、酸化チタン自身には吸着力がないため、触媒担体としては被酸化物の吸着性能に優れた構造を持つ担体が要求される。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。

700℃から1000℃焼成では収縮がなく、気孔率約30%、吸水率17% (1000℃) である。1100℃焼成では焼結が進み、気孔率は25%、1200℃では14%に下がっている。曲げ破壊荷重は逆に41.4N/cmから86.8N/cm (1200℃焼成) に大きくなっている。ここではセラミックス触媒担体の機能と、気孔率、曲げ破壊荷重等の物性を考慮し、気孔率には変化がなく、曲げ破壊荷重が上がっている1000℃焼成品を光触媒用担体として使用した。

3.2 酸化チタンの熱処理

500℃、800℃、1000℃で熱処理した酸化チタンのX線チャートを図1から3に示す。酸化チタンは結晶形にアナターゼ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。しかし、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。再結合速度は酸化チタンの欠陥濃度の影響を受けるため結晶度が高い方が望ましいが、熱処理温度を高くすると表面積の減少とルチル化が生じる。そこで、酸化チタンとセラミックス多孔体との付着強度を考慮し400~1000℃で熱処理を行った。

図1、2に示すように500℃、800℃熱処理品はすべて光触媒活性が高いアナターゼ型であった。900℃ではアナター

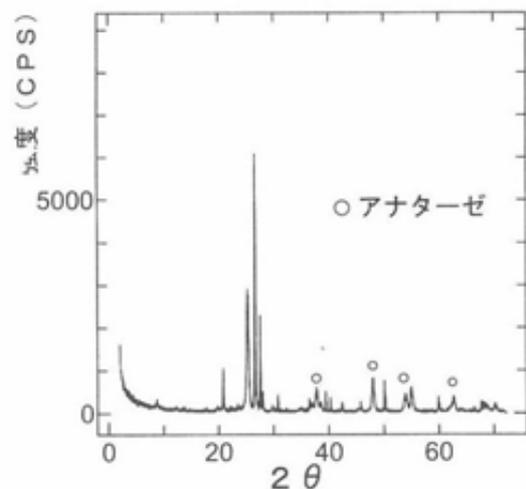


図1 酸化チタンのX線回折(500℃熱処理)

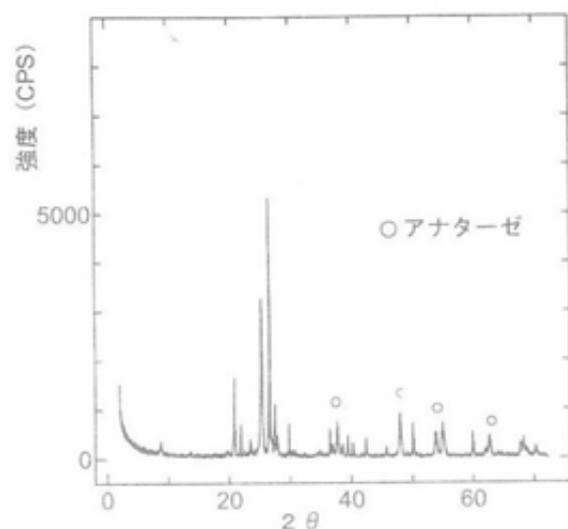


図2 酸化チタンのX線回折(800°C熱処理)

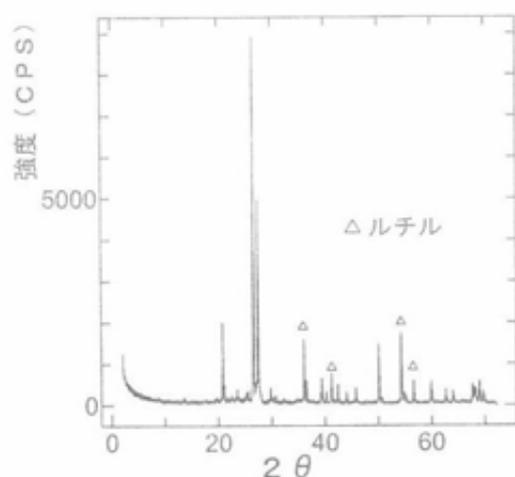


図3 酸化チタンのX線回折(1000°C熱処理)

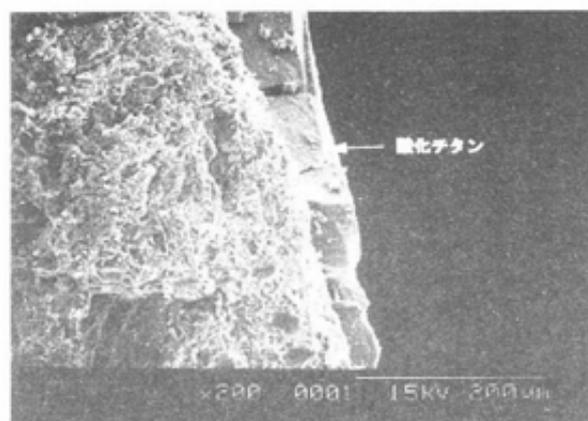


写真1 多孔体と酸化チタン(600°C)

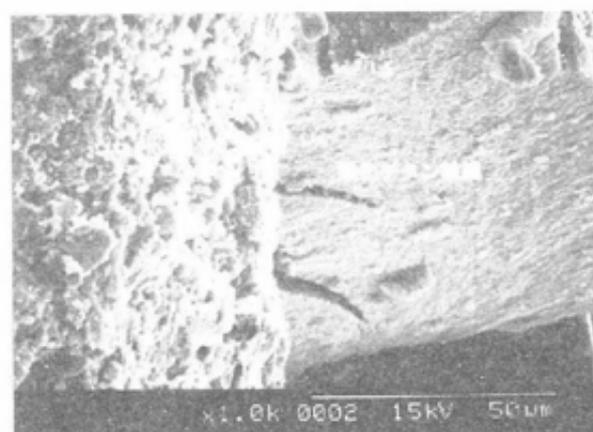


写真2 多孔体上の酸化チタン被膜(600°C)

ゼとルチル型が共存し、酸化チタンをコーティングしたタイルの表面が黄色みを帯び、結晶が析出した。1000°Cではすべてルチル型に転移している。

写真1、2に酸化チタンをコーティングしたタイルの電子顕微鏡写真を示す。コーティング厚みは50~70 μ mで亀裂が生じている。使用した酸化チタン光触媒はX線粒径が20nmと小さく、熱処理にと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。

3.3 水質浄化への応用(メチレンブルーの脱色試験とCOD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べ紫外線の吸収、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。

光触媒の水質浄化への応用を図るため、作製した試料により水中のメチレンブルー(MB)の分解と下水処理水のCOD除去について検討した。

図4にメチレンブルーの脱色を示す。ブランクではメチレンブルーは殆ど分解しないのに比べて、500、600°Cで熱処理した触媒は紫外線照射6時間で1mg/lまで脱色した。メチレンブルーのような分子量の大きい化合物の分解では中間体が生成し、触媒からの脱着が進まず、反応速度が低下すると考えられる。700°Cでは約3mg/lであった。加熱によるアナターゼ型酸化チタンの表面積の減少、シンタリング等により光触媒活性が低下すると考えられる。

CODはBODとともに環境水の有機汚染を表す指標として使われ、湖沼や海域の規制値として用いられている。図5にCODの変化を示す。900°C熱処理品はアナターゼとルチルが混在しているため、活性が低下している。700°Cと800°C熱処理品は同様の値となり、600°Cが最も良好であった。これはメチレンブルーの脱色反応ともよく対応しており、この光触媒体は500~600°Cで熱処理するのが望ましい。

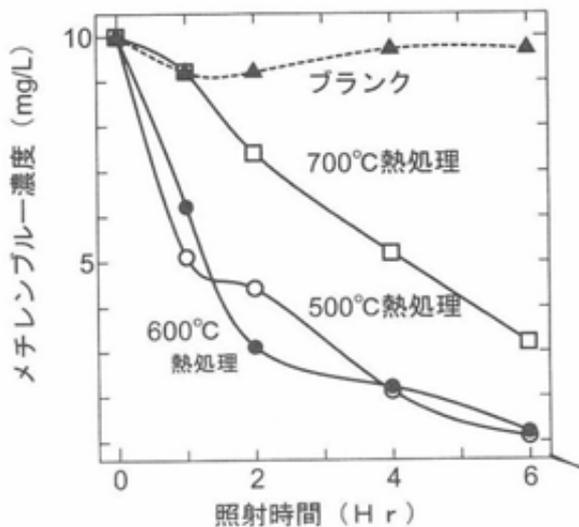


図4 光触媒によるメチレンブルーの脱色

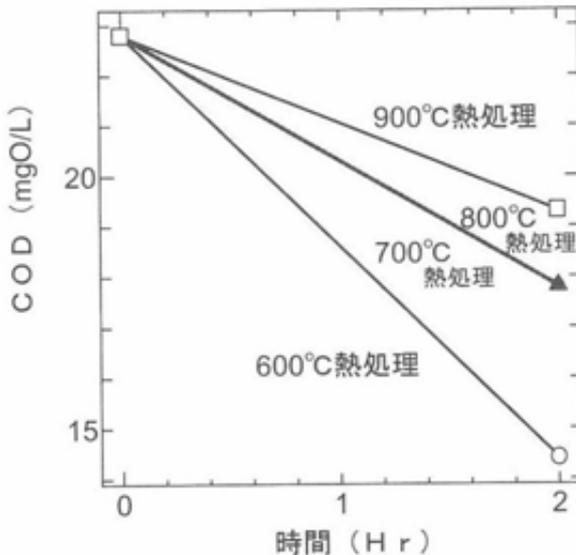


図5 光触媒によるCODの変化

4. 結 論

(1) 重量比でよわ土60%、キラ20%、長石廃土20%、外割で溶融スラグ20%を混合して坯土を作り、29.9MPaの圧力でタイル状にプレス成形した光触媒用セラミック担体は気孔率、吸水率を考慮すると1000°C焼成品が良好で、幅1cmあたりの曲げ破壊荷重は11.9N/cm、気孔率は31%であった。

(2) セラミックス多孔体への酸化チタンの担持はディップコーティング法で行い、10秒間浸漬した。熱処理温度は400~1000°Cで行い、800°Cまではすべて光触媒効果の大きいアナターゼ型であり、ルチル型のチタンはみられなかった。

(3) メチレンブルーの脱色試験では500、600°C熱処理品は紫外線照射6時間で1mg/lまで脱色した。700°C熱処理品では約3mg/lであった。700°C以上の熱処理では酸化チタン光触媒の表面積の減少、ルチル化等により触媒活性が低下すると考えられる。

(4) CODの除去については900°C熱処理品はアナターゼとルチルが混在しているため、活性が低下した。

700°Cと800°C熱処理品は同一で、600°Cが最も良好であった。これはメチレンブルーの脱色ともよく対応しており、この光触媒体は500~600°Cで熱処理するのが望ましい。

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 I, 光触媒製品技術協議会編 (2001)