

光触媒利用によるジクロロメタン処理に関する基礎研究

Removing Dichloromethane by Using TiO_2 Photocatalysis

藤田 淳二 野崎 一伸 西原 幸一

Junji FUJITA Kazunobu NOZAKI Kouichi NISHIHARA

はじめに

二酸化チタン光触媒を用いた殺菌¹⁾, 脱色²⁾, 悪臭物質の分解^{3) 4)}, 有機塩素化合物の分解⁵⁻⁹⁾, 大気汚染物質の分解^{10) 11)}等の研究は, 多くなされている。また, すでに実用化されている技術¹²⁾もある。

今回, 農業, 環境ホルモン, ダイオキシンなどの分析で多量に使用され, その際廃液として出るジクロロメタン含有廃液の処理について基礎的検討を試みた。その結果, 若干の知見が得られたので報告する。

方 法

光触媒の形状, 担持体の種類によって分解除去が異なってくる。そこで, 今回, 石英管に充填した触媒の単位重量当たりの吸着量, 管の単位長さ当たりの分解量を把握するとともに, ジクロロメタンの分解副生成物をGC-MSにより調べた。また, 光触媒を用いた分解処理システムを組み立て, 連続処理を行った。

使用機器等

島津GC9 AM (ECD)

カラム: 2 m, 充填剤DC-550

カラム温度 100°C, 検出器温度190°C

島津GC-MSQP5050

カラム: AQUATIC 60*0.25mm ID 1.0 μ m

(5°C/min) (15°C/min)

温度40°C (3min) \longrightarrow 140°C \longrightarrow 220°C

UVランプ 15W

光触媒 (粒状, 珪藻土に二酸化チタン被覆: I社製)

結果及び考察

1. 光触媒材のジクロロメタンの吸着び分解量

分解処理システムを組み立てる上で, 触媒の単位当たりの吸着量並びに分解量を把握することが重要である。そこで図1に示した装置を組み立て, 吸着及び分解の単位量を測定した。予め空気200mlを注入した装置内 (空気体積255ml) に一定量のジクロロメタン溶液を注入し気化させた後, 上部に付けているシリンジを上下し, ガスを光触媒材中を5回通過させ, その直後を吸着開始0時として示した。図2はジクロロメタンを1.5ml, 図3は0.1mlそれぞれ装置内に注入し, 吸着を見たものである。0時で既に470 μ g/ml, 22 μ g/mlとなっており, それぞれ急激に吸着されていることがわかる。4~5日ではほぼ一定濃度となった。その間, 昼間は, 約2時間間隔で図1のシリンジを用いて, 触媒内を通気した。最初に注入したジクロロメタン量と濃度減衰が止まった時点のジクロロメタン残存量との差を吸着量と見なし, 充填触媒量から触媒1g当たりのジクロロメタン吸着量を計算した。それぞれ61mg/g (ジクロロメタン1.5ml注入し, 初期気中濃度7750 μ g/mlでスタートした場合), 4.1mg/g (ジクロロメタン0.1ml注入し, 初期気中濃度510 μ g/mlでスタートした場合)であった。

つぎに, 充填カラムの単位長さ (1cm), 単位時間 (1時間) 当たりの分解量測定は, 吸着量測定でほぼ減衰が止まった後, 図1で示した装置のブラックライトを点灯しUV照射し, その濃度減衰から単位分解量を計算した。点灯後は約1時間間隔でシリンジを用いて触媒内を通気した。図4で示した最高濃度650 μ g/mlからの減衰では単位長さ当たり1.05mg/時 \cdot cm, 図4で示した初期気中濃度11 μ g/mlの場合では0.06mg/時 \cdot cmであった。計算に当たっては最も減衰の大きい2時間値を用いた。なお, 図5で示した照射後の急激な濃度上昇は, UV照射によ

る温度上昇に伴い吸着していたジクロロメタンが脱離したためと考えられる。しかし、低濃度の図5では見られなかった。

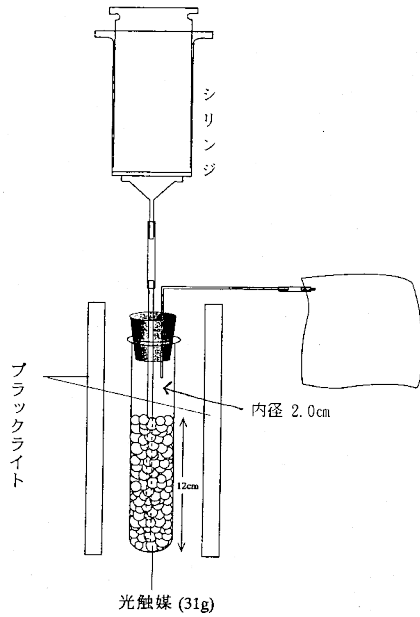


図1 ジクロロメタンの吸着及び分解実験装置

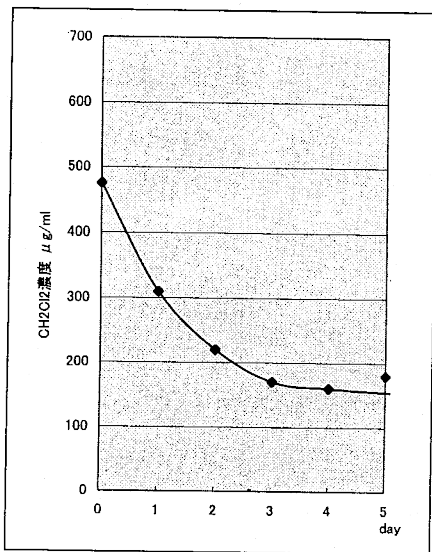


図2 ジクロロメタン1.5ml(1960mg)注入した時の吸着による濃度減衰

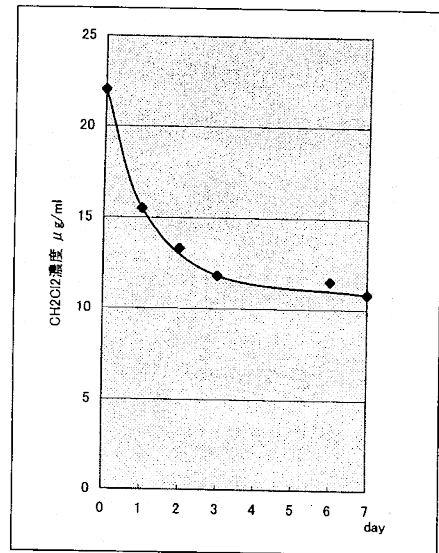


図3 ジクロロメタン0.1ml(132mg)注入した時の吸着による濃度減衰

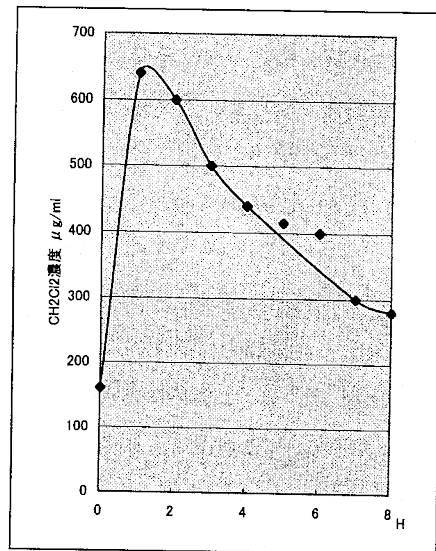


図4 光分解による濃度減衰

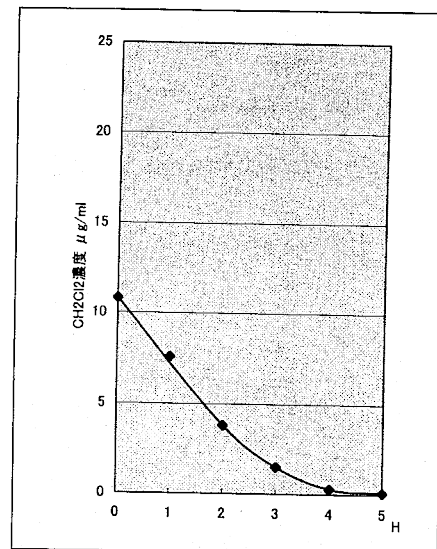


図5 光分解による濃度減衰

2. 分解副生成物

ジクロロメタンの分解生成物を見るため、図6で示す装置を用い、ジクロロメタン溶液をマイクロシリンジで250 μ l注入し、UVランプ点燈20分後に、装置内のガスを一定量採取し、GC-MSで測定した。そのTICを図7に、TIC中のピーク②のマススペクトルを図8にそれぞれ示した。ピーク①、③はそれぞれ塩化水素、クロロホルムのマススペクトルと一致した。光触媒反応でクロロホルムも中間副生成物として生成する事を示している。平田ら¹⁹⁾が行った光触媒を用いず、紫外線照射によるジクロロメタン分解でも中間生成物として微量ながらクロロホルムの生成を確認している。また、クロロホルムと同時に1,2ジクロロエタン、1,1,2トリクロロエタンの生成を確認している。一方著者らが行った光触媒を用いた分解では1,2ジクロロエタン、1,1,2トリクロロエタンの生成は認められなかった。このことから、クロロホルムの生成機構は紫外線照射による場合と異なるものと思われる。次にピーク②については、図8で示したマススペクトルでm/z 98 [COCl₂]⁺、m/z 63 [COCl]⁺が確認されたことからCOCl₂が示唆される。また、図9に示したホスゲンのマススペクトル (NIST62より引用) と一致することからピーク②は、ホスゲンと推定される。

すでにJingfu Fanら¹⁰⁾は、トリクロロエチレンの分解でホスゲンが生成することを報告しているが、ジクロロメタンでも中間副生成物としてホスゲンが生成するものと考えられる。

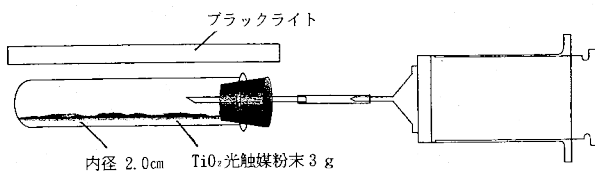


図6 副生成物確認に用いた装置

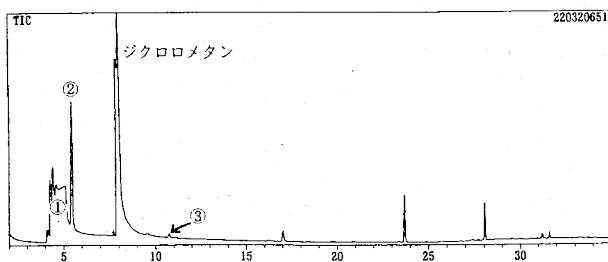


図7 分解物のTIC

3. 分解処理システムによる連続分解処理

光触媒材の単位吸着量や光触媒充填石英管の単位分解量等を参考に図9に示した処理システムを組み立て、分解処理を行った。その結果、表1に示す処理結果を得た。吸着量による削減も含め、約1000ppmの廃水を廃水基準である0.2ppmまで削減できることが分かった。平田ら¹⁹⁾はジクロロメタンの分解を過酸化水素の存在下でUV照射で試み、バッチ式で1500ppmから0.1ppmに100分で分解できることを明らかとしているが、今回の実験で、光触媒を用いることにより連続運転で0.2ppmまで処理できることが明らかとなった。

処理システムは2段処理と活性炭吸着を組み合わせた系である。

- ア) 処理量 5 ml/min
- イ) 曝気量 1.2 l/min
- ウ) 温度 室温 (23°C~27°C)
- エ) 光触媒充填用石英管 内径2.0cm
長さ40cm

1段目 3本直列使用, 2段目 1本使用

- オ) UVランプ 一段目 15W×6本
2段目 15W×5本

1日連続5時間運転 (12:00~17:00) し、運転開始後約4時間後にサンプリングしジクロロメタン濃度を分析した。

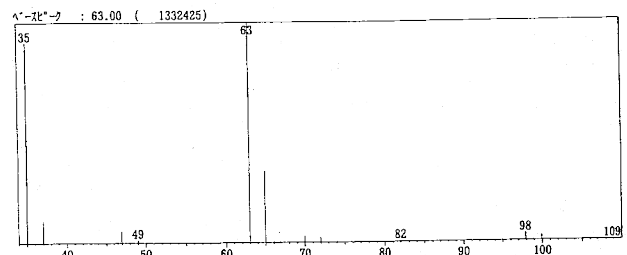


図8 ピーク②のマススペクトル

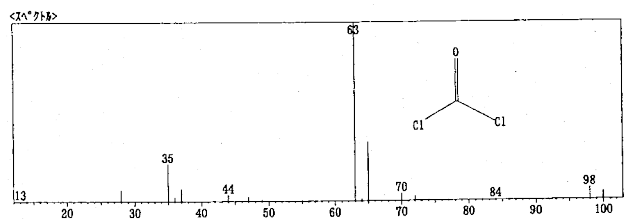


図9 ホスゲンのマススペクトル

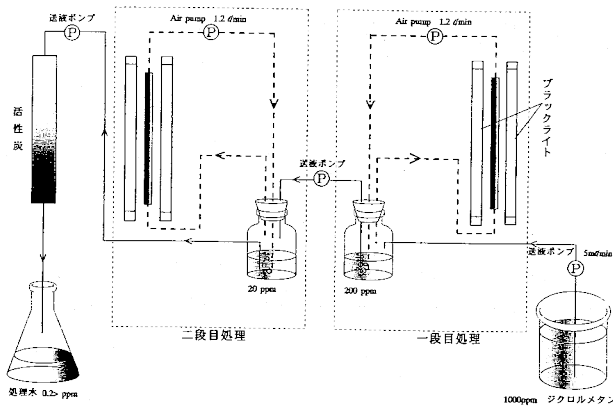


図10 ジクロロメタン処理システム

表1 連続運転によるジクロロメタン処理結果

| | 原水 ppm | 1 段目 | | 2 段目 | | 活性炭処理水 ppm |
|------|-----------|------------|---------------|------------|---------------|---------------|
| | | 処理水 ppm | 循環ガス μg/ml | 処理水 ppm | 循環ガス μg/ml | |
| 第1日目 | 980 | 186 | 32 | 18 | 13 | 0.2 > |
| 2 | 950 | 200 | 34 | 21 | 14 | 0.2 > |
| 3 | 900 | 190 | 31 | 20 | 15 | 0.2 > |
| 4 | 960 | 230 | 35 | 22 | 14 | 0.2 > |
| 5 | 910 | 195 | 34 | 20 | 15 | 0.2 |

ま と め

- 直径2mmの粒状光触媒を用いた場合のジクロロメタン吸着は、気中初期濃度7750 μg/mlの場合61mg/g、気中初期濃度510 μg/mlの場合、4.1mg/gであった。また、分解は、内径20mmの石英管を用いた今回の実験では、気中濃度濃度650 μg/mlでの分解の場合、光分解は1.05 mg/時・cm、11 μg/mlの場合、光分解は0.06mg/時・cmであった。
- 今回試作した処理システムでは、1段目で1000ppmから約200ppmに、2段目で200から約20ppmに低減することができ、これを活性炭で処理すれば排水基準の0.2ppmまで低減可能と考えられる。
- ジクロロメタン分解に際し、中間副生成物としてクロロホルムの生成が確認されるとともにホスゲンの生成が推定された。

文 献

- 埜田博史：色材誌, 71, 2, P113-120(1998)
- 中野仁：第32回日本水環境学会講演集, P81(1998)

- 村澤貞夫：環境管理, 32, 8, P21-26(1996)
- 藤嶋昭：臭気の研究誌, 26, 6, P17-20(1995)
- 谷崎定二, 門上希和夫, 杉嶋伸祿, 鈴木學, 篠原亮太：全国公害研会誌, 22, 3, P104-108(1997)
- 岡村和雄, 吉田俊之, 富岡英和, 山崎裕, 伊藤公紀, 村林眞行：第33回日本水環境学会講演集, P152(1999)
- 久永輝明, 原田賢二, 田中啓一：水処理技術, 28, 7, P31-35(1987)
- 久永輝明, 原田賢二, 田中啓一, 増田等：水処理技術, 29, 8, P23-27 (1988)
- 吉田克彦, 岡村和雄, 富岡英和, 山崎裕, 塩沢健児, 伊藤公紀, 村林眞行：水環境学会誌, 21, 10, P683-689 (1998)
- 竹内浩士, 西方聡：環境管理, 32, No.8, P7-14(1996)
- 指宿堯嗣：セラミックス, 31, 10, P829-832(1996)
- 竹内浩士：工業材料, 44, 8, P106-108(1996)
- 平田彰, 北見秀明：第32回日本水環境学会年会講演集 p 80 (1998)
- Jingfu Fan and John T. Yates (1996) Mechanism of Photooxidation of Trichloroethylen on TiO₂ : American Chemical Society, 118, 4686-4697