

## 第Ⅱ章 「可視光応答型光触媒反応を用いた浸出水処理システムに関する研究」

森 達摩・相子 伸之・矢吹 芳教・豊原 憲子

(大阪府環境農林水産総合研究所)

### ・・・・・・可視光応答型光触媒基板による浅層パドル型反応槽における有機物分解・・・・・・

#### 目的

埋立処分場に可視光応答型光触媒シートを敷いた浅層パドル型反応槽を設置し、難分解性 COD、有機性有害物質等の分解による水質浄化のための処理条件の最適化と実用化に向けた問題点の抽出を行う。

本試験では、マグネトロンスパッタ蒸着法により作製された可視光応答型光触媒の有機物分解特性を解明することを目的として、LED あるいは太陽光を光源として可視光、および紫外光を照射した条件下で有機物の分解試験を行った。

#### 1. LED 照射下における有機物の分解

##### 材料と方法

##### 1) 照射照度と有機物分解の関係

マグネトロンスパッタ蒸着法により作製された可視光応答型酸化チタン光触媒(以下、Vis-TiO<sub>2</sub>; 蒸着面: 0.8 cm×2 cm)を、光路長 1 cm の石英セルに Vis-TiO<sub>2</sub> を光源に対して垂直となるように設置し、メチレンブルー溶液 2 mL を入れて分解性を調べた(写真 1)。光源には 415 nm の可視光、あるいは 385 nm の紫外光を発する LED を用いた。また、初期にメチレンブルー濃度は 0.001% (w/v) とし、660 nm の吸光度を経時的に測定した。



写真1 メチレンブルー分解の試験装置

##### 2) 実浸出水の有機物分解特性

1) と同様に、蒸着面が 0.8 cm×2 cm の Vis-TiO<sub>2</sub> を光路長 1 cm の石英セルに設置し、実際の廃棄物処分場の浸出水を 2 mL を入れ、415nm の LED を照射し、可視光条件下における浸出水中の有機物の分解性を調べた。有機物の指標として紫外線吸光度 (A<sub>250</sub>) を経時的に測定した。加えて、470 nm のさらに長波長の照射下における浸出水中の有機物低減効果を検証した。この試験では、蒸着面が 4.5 cm×4.5 cm の基板を用いて処理量を増加し、A<sub>250</sub> だけでなく、COD ある

いは TOC も測定できるようにした。すなわち、Vis-TiO<sub>2</sub> (蒸着面：4.5 cm×4.5 cm) を、容器底面の寸が 6 cm×6 cm、深さ 12 cm の水槽の底面に設置した。この水槽に 25 mL の浸出水を入れ、底面から 5cm の高さから LED (1.5V×49 個；基盤寸法：6 cm×6 cm) を照射した。なお、この試験における照射照度は 365 nm および 470 nm で、それぞれ 2 W/m<sup>2</sup> および 89 W/m<sup>2</sup> であった。また、浸出水と Vis-TiO<sub>2</sub> の接触を高めるために水槽をツイストミキサー (TWIST MIXER M-300) 上に設置し、12～13 rpm 程度でゆっくりと攪拌した (写真 2)。

対照区には、Vis-TiO<sub>2</sub> を設置せず LED を照射し、対照区の A250、COD、および TOC を 100% として、光触媒処理による残存率を算出した。

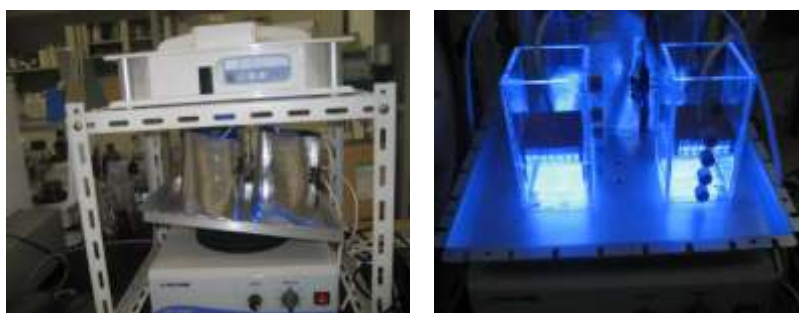


写真 2 有機物分解の試験装置

### 3) 可視光 LED 照射下におけるフミン酸分解試験

容器 (50 mm×50 mm×深さ 20 mm) の底に、石英板に蒸着した Vis-TiO<sub>2</sub> (蒸着面：45 mm×45 mm) を設置し (写真 3)、Aldrich 試薬のフミン酸 (sodium salt) で 25 mg/L、50 mg/L、あるいは 100 mg/L に調整したフミン酸溶液を 25 mL 入れた。対照区は、Vis-TiO<sub>2</sub> を配置せずにフミン酸溶液を入れた。これらの試験区は、上方に LED を設置した照射ボックス (図 1) に静置し、415 nm の波長の光を連続照射した。照射ボックス内の照射照度は 7.43 W/m<sup>2</sup> (標準偏差：2.12) であった。なお、実験中に蒸発した水は同量の蒸留水で適宜補給した。

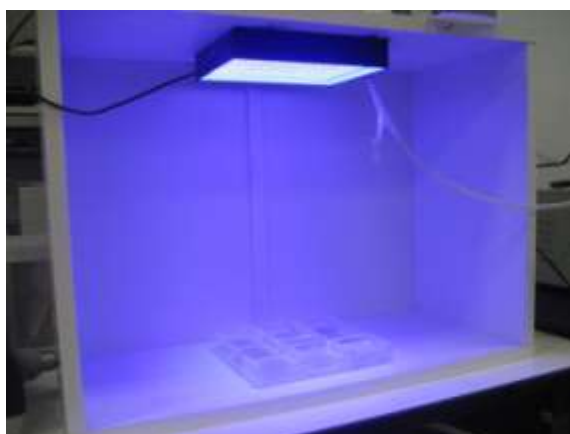


写真 3 照射ボックス

測定項目は、有機物濃度と色の指標である 250 nm と 400 nm の吸光度 (A250 と A400)、COD、および全有機炭素濃度 (TOC) とした。なお、吸光度は経時的に石英セルを用いて測定し、測定終了後は用いた試料を試験区に戻した。一方、COD および TOC は、照射処理終了時に測定した。Vis-TiO<sub>2</sub>

による有機物除去率は、Vis-TiO<sub>2</sub>区と対照区の差し引きと、初期濃度との比率として算出した。

## 結果および考察

### 1) 照射照度と有機物分解の関係

415 nm の LED を照射したとき、Vis-TiO<sub>2</sub>によるメチレンブルーの分解は0から12時間まで1次反応的に起こった(図1)。メチレンブルー分解の1次反応式の傾きの絶対値である反応速度定数( $\text{h}^{-1}$ )と照射照度との関係を図2に示す。分解速度と照射照度の関係は、415 nm あるいは385 nm の LED を照射したときに、それぞれ0.42あるいは0.38に比例した(図2)。このことからVis-TiO<sub>2</sub>は比較的弱い光でも効率的に有機物を分解できることが示唆された。

### 2) 実浸出水の有機物分解特性

415 nm の LED を 35 W/m<sup>2</sup>を照射したとき、浸出水中のA250は、24時間で76%、48時間で45%まで低下した(図3)。一方、365 nm あるいは470 nm の LED を 2 W/m<sup>2</sup>あるいは89 W/m<sup>2</sup>の照度で14日間照射した時のA250は、22%あるいは40%まで低下した(図4左)。また、このときのCODは、それぞれ53%あるいは78%まで低下した(図4右)。また、TOCの残存率は365 nm あるいは470 nm の照射下で、それぞれ41%あるいは56%まで低下した(図には示していない)。Vis-TiO<sub>2</sub>は紫外光照射下だけでなく、415 nm および470 nm の可視光のみを照射しても浸出水中の有機物濃度を低減できるこ

とが明らかになった。一方、浸出水中のA250の残存率は、CODおよびTOCのそれよりもさらに低くVis-TiO<sub>2</sub>を介した浸出水中の有機物の分解は、紫外光を吸収する部位または物質で生じやすいことが示唆された。

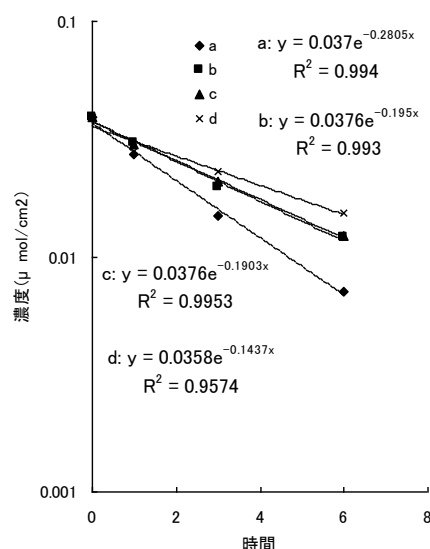


図1 415nmのLEDと照射したときのメチレンブルーの分解  
照射照度 (W/m<sup>2</sup>) : a:48, b:45, c:37, d:29

## 結論

- ① 415 nm および385 nm の LED を照射したとき、メチレンブルーは1次反応的に分解し、分解速度 ( $\text{h}^{-1}$ ) は、照射照度 (W/m<sup>2</sup>) のおよそ0.4乗に比例した。
- ② 365 nm、415 nm および470 nm の LED を照射したとき、浸出水中の有機物濃度を低減できることが明らかになった。特に、A250は、CODおよびTOCよりもさらに低下し、紫外光を

吸収する部位または物質で分解しやすいことが示唆された。

### 3) 可視光 LED 照射下におけるフミン酸分解試験

初期濃度 50 mg/L のフミン酸を入れた試験区において、有機物の指標である A250 は、7 日目までは時間を経るごとにほぼ直線的に低下したが、7 日目以降は、同程度の値で推移した(図 5)。A400、COD および TOC も、A250 の経時変化と同様の傾向を示した。特に、溶液中の TOC が低下していることから、Vis-TiO<sub>2</sub> が可視光のみの照射で、フミン酸を CO<sub>2</sub> まで分解することが示唆された。

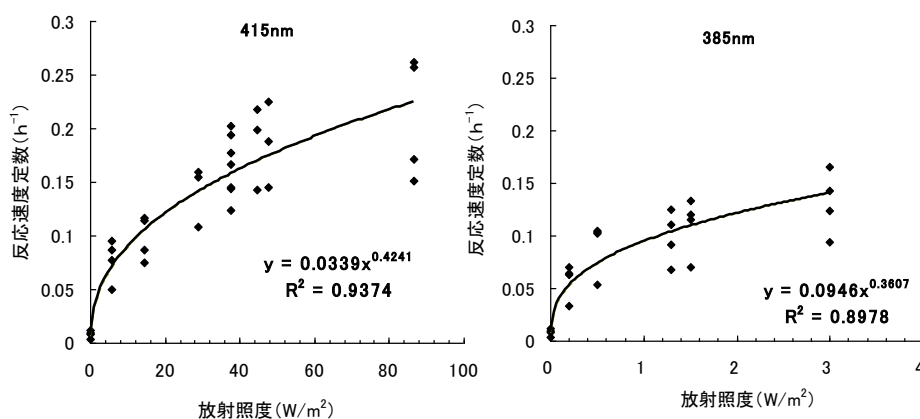


図2 メチレンブルーの分解速度定数  $k$  (h<sup>-1</sup>) と照射照度の関係

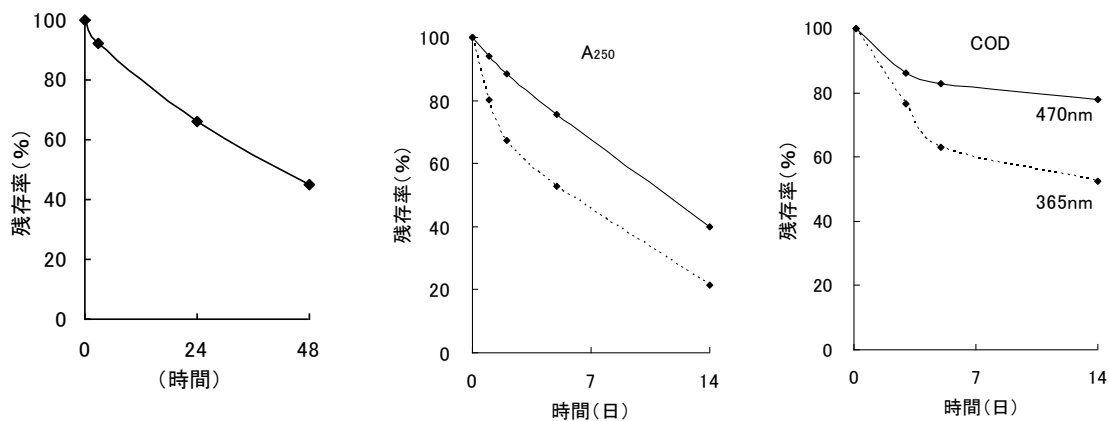


図3 415 nm の LED を照射したときの浸出水中の A 250 残存率の経時変化 (照射照度 : 35 W/m<sup>2</sup>)

図4 365 nm あるいは 470 nm の LED を照射したときの浸出水中の A 250 (左) および COD (右) の残存率の経時変化 (照射照度 : 365 nm, 2 W/m<sup>2</sup> ; 470 nm, 89 W/m<sup>2</sup>)

図 5. 可視光応答型酸化チタンを設置し、LED (415nm) を照射したときの有機物濃度の経時変化  
(初期濃度 : 50mg/L、照射照度 : 7.4W/m<sup>2</sup>)

フミン酸の初期濃度 50 mg/L の 7 日目の有機物除去率は、A250、A400、COD および TOC で、それぞれ 66.5%、38.0%、69.2% および 55.8% であり、A400 の除去率が他の有機物指標のそれに比べて低かった (表 1)。A400 の除去率が低いことは、数値大小はあるものの、フミン酸の初期濃度 25mg/L、100mg/L の試験区でも同様であった。また、光触媒反応は基板上の正孔あるいはそれにより生じたラジカルと対象物質との接触反応であると考えられることから、理論的にはより高い濃度で除去量が高まると考えられたが、TOC の除去量は、今回の試験では初期濃度 100mg/L で最大となり、初期濃度 500mg/L のそれより高い値を示した (表 2)。これは、500mg/L のフミン酸溶液では、1cm の光路長における 400nm 付近の波長の光の透過率が 0.1% と非常に低いことに起因していると考えられた。

図 6 に、25 mg/L、50 mg/L、あるいは 100 mg/L に調整したフミン酸溶液中あるいは LED 照射後の対照区および処理区のフミン酸溶液中の A250 と TOC の関係を示した。A250 と TOC の相関係数  $R^2$  は、0.958 と非常に高く、TOC は、式①により A250 から推定できることが明らかになった。

$$y = 11.218x + 1.8405 \quad \dots \dots \textcircled{1}$$

この式①を用いて、初期濃度：100mg/L、照射照度：7.4W/m<sup>2</sup>のときの A250 の値から推定した TOC 濃度の経時変化を図 7 に示した。推定された TOC 濃度は、式②指数関数に近似し、相関係数  $R^2$  は 0.9999 の非常に高い値であった。

$$y = m \cdot e^{kx} \text{ (ただし、} k, m \text{ はいずれも定数)} \quad \dots \dots \textcircled{2}$$

表 1 415nm の LED を 7 日間照射したときの可視光応答型酸化チタンのフミン酸の分解率

| 初期濃度<br>(mg/L) | 除去率(%) |       |      |     |
|----------------|--------|-------|------|-----|
|                | 400nm  | 250nm | COD  | TOC |
| 25             | 36.2   | 62.3  | 42.9 | 54  |
| 50             | 36.2   | 62.3  | 42.9 | 54  |
| 100            | 36.2   | 62.3  | 42.9 | 54  |

\*除去率は、7 日後の対照区と処理区の差を初期濃度で割った値を示した。

\*初期濃度 500mg/L では 400nm、250nm の吸光度は検出上限以上であったため測定できなかった。

表2 7日間415nmのLEDを照射したとき、  
4.5cm×4.5cmのVis-TiO<sub>2</sub>の  
フミン酸の分解量（照射照度：7.4W/m<sup>2</sup>）

| 初期濃度<br>(mg/L) | 除去量(n |
|----------------|-------|
| 25             | 0.16  |

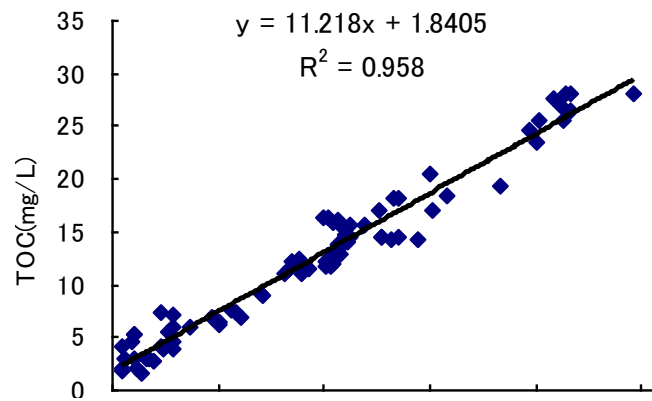


図6. フミン酸溶液中のA250とTOCの関係

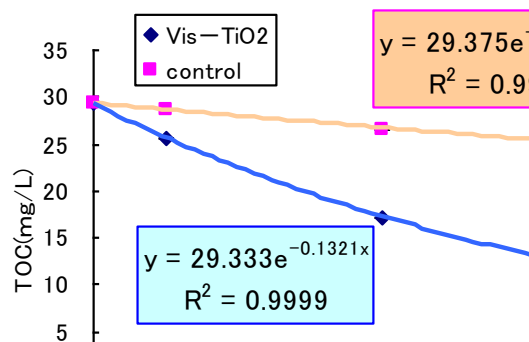


図7. A250から推定したTOCの値の経時変化

（初期濃度：100mg/L、照射照度：7.4W/m<sup>2</sup>）

表 3 初期濃度と分解速度 (mg /m<sup>2</sup> /day) の関係

| 初期濃度<br>(mg/L) | 対照区      |          | Vis-TiO <sub>2</sub> |          | 分解速  |
|----------------|----------|----------|----------------------|----------|------|
|                | <i>m</i> | <i>k</i> | <i>m</i>             | <i>k</i> |      |
| 25             | 8.6      | -0.022   | 8.1                  | -0.139   | 11.7 |

照射照度は 7.4W/m<sup>2</sup>

静置型の本試験では、酸化チタンによるフミンの分解は  $y = m \cdot e^{kx}$  に比例することから分解速度は、その導関数の式③で求められる。

$$\text{分解速度 } y' = k \cdot m \cdot e^{kx} \text{ (ただし、} k, m \text{ はいずれも定数)} \quad \dots \dots \text{③}$$

$x=0$  のときの初期分解速度は定数  $k$  と  $m$  の積の絶対値となり、それぞれの初期濃度における分解速度を表 3 に示した。初期濃度 50 mg/L と 100 mg/L では同程度の値を示し、この濃度範囲では、およそ 40 mg/m<sup>2</sup>/day の分解速度で直線的に分解することが考えられた。

照射照度と式②、式③から求めた分解速度の関係を表 4 に示す。この表から、LED の照射照度を高めると、TOC の分解速度定数 ( $k$ ) は大きくなり、その値から求めた分解速度も高まることが明らかになった。また、TOC 分解速度は照射照度のおよそ 0.7 乗に比例した (図 8)。

表 4 照射照度と分解速度 (mg /m<sup>2</sup> /day) の関係

| 照射照度<br>(W/m <sup>2</sup> ) | 対照区      |          | Vis-TiO <sub>2</sub> |          | 分解速  |
|-----------------------------|----------|----------|----------------------|----------|------|
|                             | <i>m</i> | <i>k</i> | <i>m</i>             | <i>k</i> |      |
| 1.3                         | 29.13    | -0.010   | 28.95                | -0.041   | 11.1 |
| 4.1                         | 28.91    | -0.019   | 28.85                | -0.085   | 23.7 |

初期濃度は 100mg/L



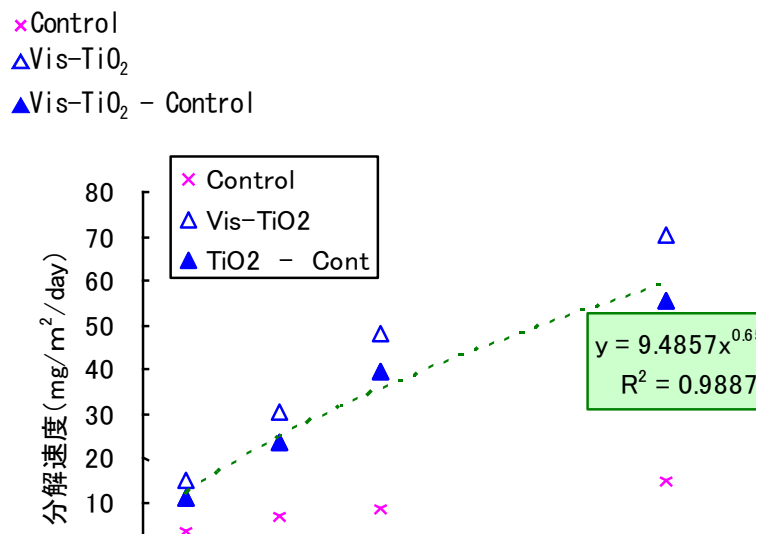


図 8. 分解速度と照射照度との関係

## 結論

- ① Vis-TiO<sub>2</sub> に可視光の LED415nm を照射したとき、フミン酸は分解し、CO<sub>2</sub> と水にまで分解されたことが示唆された。
- ② フミン酸の初期濃度が 50mg/L、および 100mg/L のとき、分解速度は概ね一致した。
- ③ 照射照度が高くなると、分解速度は高まり、照射照度のおよそ 0.7 乗に比例した（照射照度：7.4 W/m<sup>2</sup> まではほぼ直線）。

## 2. 太陽光照射下における有機物の分解

### 材料と方法

#### 1) 太陽光照射下におけるメチレンブルーの分解試験

容器 (50 mm×50 mm×深さ 20 mm) の底に、石英板に蒸着した Vis-TiO<sub>2</sub> (蒸着面 : 45 mm×45 mm) を設置し (写真 4)、0.001% のメチレンブルー溶液を 25 mL (水深 : 10 mm) いれた。この容器は石英板 (可視光と紫外光を透過) でフタをし (写真 5)、晴天、あるいは曇りの日に 10～16 時の 6 時間太陽光を照射した。対照区には、Vis-TiO<sub>2</sub> を設置しない試験区を設けた。これらの試験区から経時的に採水し、水中のメチレンブルーの指標として、660nm の吸光度 (以下、A660) を測定した後、もとの試験区に戻した。なお、照射量は、当所の気象データをもとに求めた。

#### 2) 太陽光照射下における浸出水中の有機物分解試験

1) と同様の容器の底に、石英板に蒸着した Vis-TiO<sub>2</sub> を設置し、浸出水を 25 mL (水深 : 10 mm) いれた。この容器は石英板でフタをし、平成 20 年 12 月 15 日から平成 21 年 2 月 9 日の期間中に、晴天時にのみ 10～16 時の 6 時間の太陽光照射を 1 回とし、1～10 日間繰り返し照射した。対照区には、Vis-TiO<sub>2</sub> を設置しない試験区を設けた。試験中の水の蒸発分は、イオン交換水で補水した。Vis-TiO<sub>2</sub> 区、および対照区はそれぞれ 8 試験区を準備し、照射後 1 日、5 日、および 10 日水質の測定ごとに 2～3 試験区から採水し、採水をした試験区は処理を終了した。また、同様の試験は、平成 21 年 6 月 18 日から平成 21 年 6 月 26 日の期間中に、晴天時の 5 日間についても行った。

水中の有機物の指標として、250nm の吸光度 (以下、A250)、化学的酸素要求量 (以下、COD)、および全有機炭素濃度 (以下、TOC) を測定した。Vis-TiO<sub>2</sub> による有機物の分解率は対照区の A250、COD、および TOC を 100% として算出した。

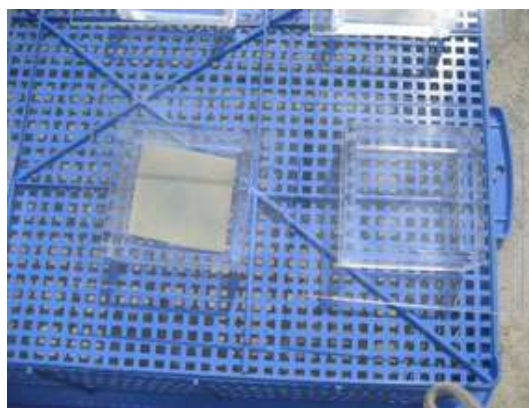


写真 4 有機物分解の試験装置



写真 5 石英板 (左) と塩ビ板 (右)

### 3) 紫外光をカットした太陽光照射下における浸出水中の有機物分解試験

1) と同様の容器に Vis-TiO<sub>2</sub>、あるいは紫外光応答型光触媒（以下、UV-TiO<sub>2</sub>）（いずれも蒸着面は 45 mm×45 mm）を設置し、浸出水を 25 mL 入れた。この容器は石英板あるいは透明塩化ビニール板（以下、塩ビ板；可視光を透過し、紫外光を遮光）でフタをし、晴天時にのみ 10～16 時の 6 時間の太陽光照射を 1 回とし、5 日間繰り返し照射した。対照区には、Vis-TiO<sub>2</sub> あるいは UV-TiO<sub>2</sub> を設置しない試験区を設け、石英板あるいは塩ビ板でフタをした。

水中の有機物の指標として、A250、COD、および TOC を測定し、有機物の分解率は石英板あるいは塩ビ板のフタをした対照区の値を 100% として算出した。なお、石英板、および塩ビ板の紫外光（UVA）の透過率は、実測値からそれぞれ 90%、および 3% であり、石英板では紫外光の多くを透過するのに対し、塩ビ板ではそのほとんどを透過しないことが示された。

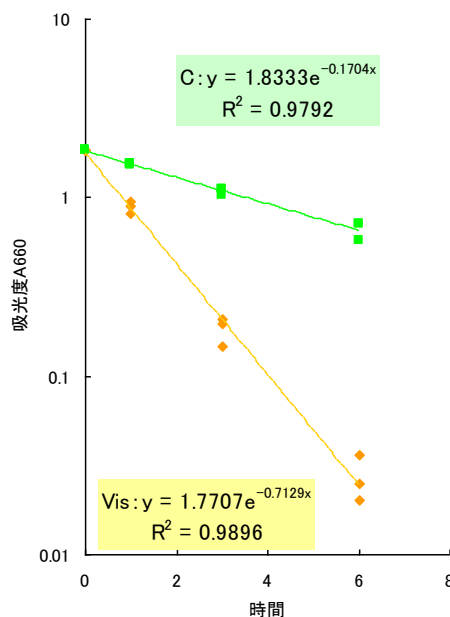


図9 Vis-TiO<sub>2</sub>によるメチレンブルー分解の経時変化

(測定日：H21.4.30； 照射量：17.7MJ/m<sup>2</sup>)

### 結果および考察

#### 1) 太陽光照射下におけるメチレンブルーの分解試験

試験開始時の A660 は 1.87 であったが、Vis-TiO<sub>2</sub> を入れた処理区では、6 時間で 0.01～0.03 にまで低下した（図 9）。一方で、光触媒を入れなかった対照区でも A660 は低下したが、6 時間で 0.35～0.45 までの低下にとどまった。経時的な A660 の低下は、1 次反応的に起こり、片側対数の傾きの絶対値にあたる反応速度定数 (h<sup>-1</sup>) は、Vis-TiO<sub>2</sub> 区、および対照区で、それぞれ、0.713、および 0.170 であり、反応速度は Vis-TiO<sub>2</sub> 区で非常に高かった。

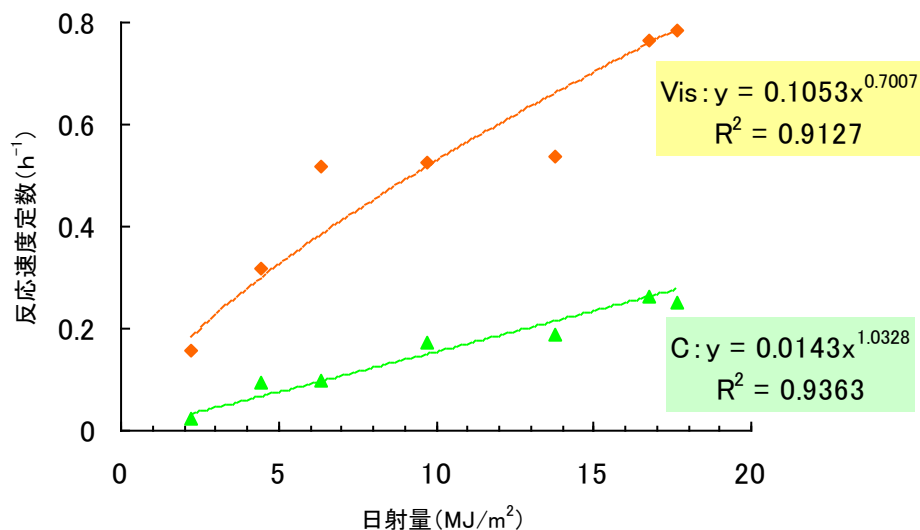


図 10 照射量とメチレンブルー分解率の関係

反応速度定数と照射量を図 10 に示した。反応速度定数と照射量は累乗近似したとき相関係数 ( $R^2$ ) の値が高く、Vis-TiO<sub>2</sub> 区および対照区でそれぞれ 0.913 および 0.936 であった。一方、対照区では照射量のおよそ 1 乗に比例するのに対し、Vis-TiO<sub>2</sub> 区では 0.7 乗と 1 乗より小さい値に比例しており、この関係式が上に凸のグラフとなることから、この Vis-TiO<sub>2</sub> が少ない照射量でも効率的に触媒作用を発揮することが示唆された。

## 2) 太陽光照射下における浸出水中の有機物分解試験

光触媒を入れなかった対照区では、浸出水中の有機物の指標である A250、COD、および TOC は 5 日目以降低下しないのに対し、Vis-TiO<sub>2</sub> を入れた処理区では有機物は直線的に低下した。10 日間太陽光を照射したとき有機物分解率（対照区当たり）は、A250、COD、および TOC でそれぞれ 75%、47%、および 54%であり、A250 のそれで高く、紫外光を吸収する有機物が優先的に分解することが示唆された（図 11）。

この太陽光照射試験は合計で 4 回行い、その際の照射した太陽光の照射量の合計と分解率の関係を図 12 に示した。分解率は、今回実験を行った照射量が 80 MJ/m<sup>2</sup> 以下のときは照射量に比例して直線的に増加し、その相関係数 ( $R^2$ ) は A250、COD、あるいは TOC で、それぞれ 0.996、0.973、あるいは 0.997 の高い値であった。

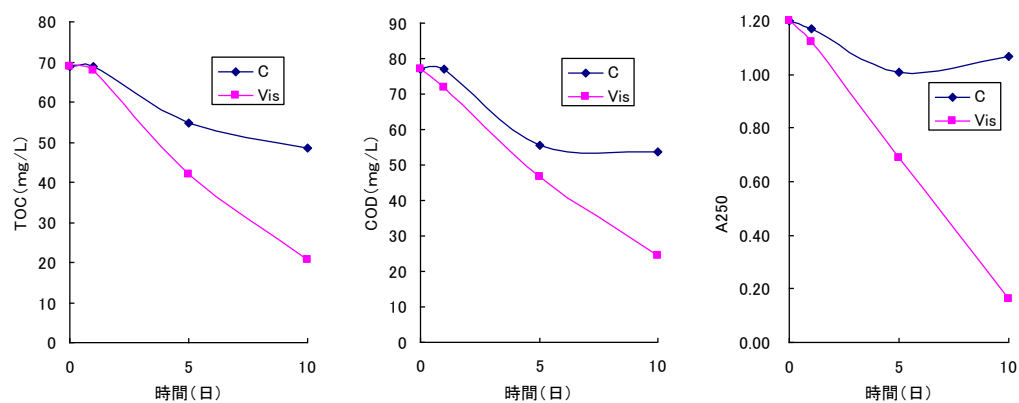


図 11 Vis-TiO<sub>2</sub>による浸出水中の有機物分解の経時変化

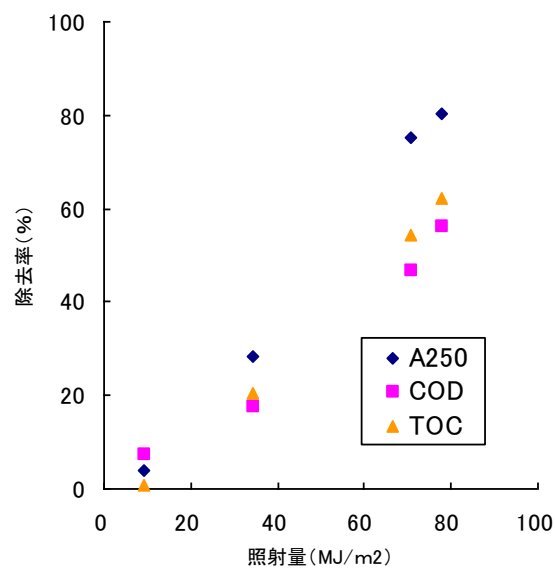


図 12 照射量と有機物除去率の関係

### 3) 紫外光をカットした太陽光照射下における浸出水中の有機物分解試験

塩ビ板でフタをした試験区では、UV-TiO<sub>2</sub>ではほとんど有機物分解をしないのに対し、Vis-TiO<sub>2</sub>では石英板でフタをした試験区と同程度の有機物分解率であった。このことから、Vis-TiO<sub>2</sub>では、太陽光に含まれる可視光のみで浸出水中の有機物を分解することが明らかになった（図13）。

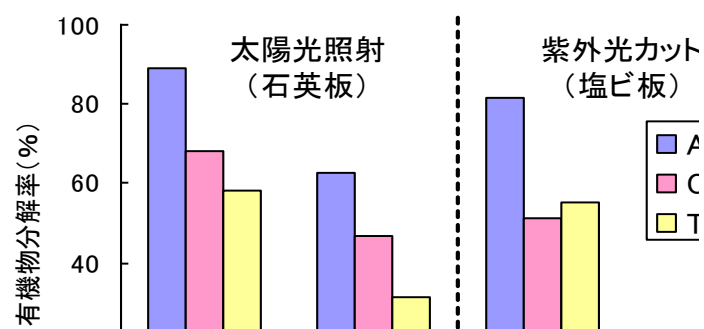


図13 紫外線をカットした太陽光を照射したときの有機物分解

### 3. 太陽光下における可視光応答型光触媒の難分解性有機物の除去速度の算出

#### 目的

ここでは、太陽光と光触媒を使った浸出水処理槽設計のために必要なデータを得るため、フミン酸を難分解性物質のモデル物質として用い、UV-A 照射強度の違いと光触媒基板の COD 成分及び TOC 成分除去速度の関係を明らかにし、太陽光下における浸出水中の難分解性有機物の除去速度を算出した。

#### 方法

##### 1) 紫外光応答型光触媒による COD 及び TOC 成分分解速度の測定

アクリル容器（50 mm×50 mm×深さ 20 mm）の底に、紫外光応答型光触媒（チタニスター；45 mm×45 mm）を設置した。フミン酸（アルドリッチ社製）を 50 mg/L の濃度となるよう蒸留水に溶解し、分解試験用のフミン酸溶液として調整した。このフミン酸溶液 25 mL を光触媒を設置したアクリル容器にいれた（水深：10 mm）。ブラックライトの下、7 cm、15 cm、30 cm、50 cm の位置にアクリル容器を設置し、UV-A 光を照射した。UV-A の照度は、7 cm、15 cm、30 cm、50 cm の位置でそれぞれ、8.65、5.87、2.43、0.62 W/m<sup>2</sup>であった。照射は3日間行い、24 時間後、36 時間後、48 時間後、及び 72 時間後にフミン酸溶液の A250 を測定した。A250 値よりフミン酸溶液の COD 値と TOC 値を算出した。算出には、種々の濃度のフミン酸溶液の A250 値と実測 COD 値及び TOC 値との相関式を用いた。UV-A 強度と基板 m<sup>2</sup>・1 時間当たりの COD 及び TOC 成分除去量（mg）との関係を求めた。

##### 2) 紫外光応答型光触媒と可視光応答型光触媒のフミン酸分解速度の比較

アクリル容器（50 mm×50 mm×深さ 20 mm）の底に、紫外光応答型光触媒を設置した。別のアクリル容器の底にマグネトロンスパッタ蒸着した可視光応答型光触媒（45 mm×45 mm）を設置した。フミン酸溶液 25 mL をこれらのアクリル容器にそれぞれいれた（水深：10 mm）。ブラックライト下 30 cm 位置にアクリル容器を設置し、UV-A 光を照射した。照射は 36 時間行い、6 時間後、24 時間後、36 時間後にフミン酸溶液の A250 を測定した。A250 値よりフミン酸溶液の COD 値と TOC 値を算出した。

次に同様の方法で、太陽光照射時の紫外光応答型光触媒と可視光応答型光触媒の COD 成分分解速度の比較を行った。基板を設置しフミン酸溶液を入れたアクリル容器を太陽光下に 6 時間置き、2 時間後、4 時間後及び 6 時間後に A250 を測定し、フミン酸溶液の COD 値を算出した。

#### 結果及び考察

A250 と COD 及び TOC については、それぞれ、 $R^2=0.9673$  及び  $R^2=0.9583$  と高い相関があり、フミン酸溶液の A250 値から COD 値と TOC 値を算出する妥当性が見いだされた（図 1，2）。

### 1) 紫外光応答型光触媒による COD 及び TOC 成分分解速度の測定

UV-A 照度と光触媒基板 1 m<sup>2</sup> 当たり 1 時間の COD 及び TOC 成分除去量との関係を図 3 に示す。COD 及び TOC 成分除去量は、UV-A の照度の強さに比例して増加した。UV-A が 0.62 W/m<sup>2</sup> の時、基板の COD 成分除去量は 1.2 mg/m<sup>2</sup>/h、TOC で 0.7 mg/m<sup>2</sup>/h であった。UV-A が 8.65 W/m<sup>2</sup>/day の時、基板の COD 成分除去量は 7.3 mg/m<sup>2</sup>/h、TOC で 4.3 mg/m<sup>2</sup>/h であった。COD 成分除去量 ( $y = 0.801x + 0.505$ ,  $R^2 = 0.985$ ) は TOC 成分除去量 ( $y = 0.474x + 0.294$ ,  $R^2 = 0.986$ ) のおよそ 2 倍であった。

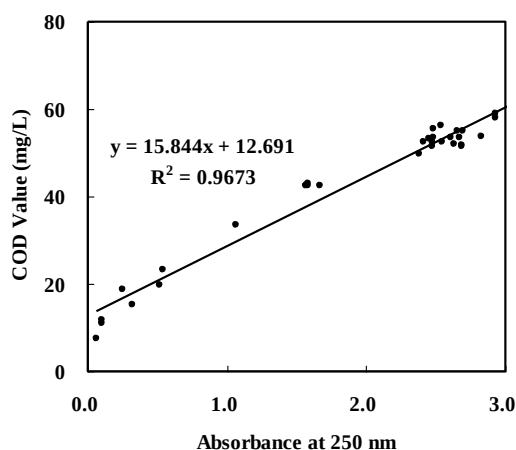


図 1. フミン酸溶液の A250 と COD 値の相関

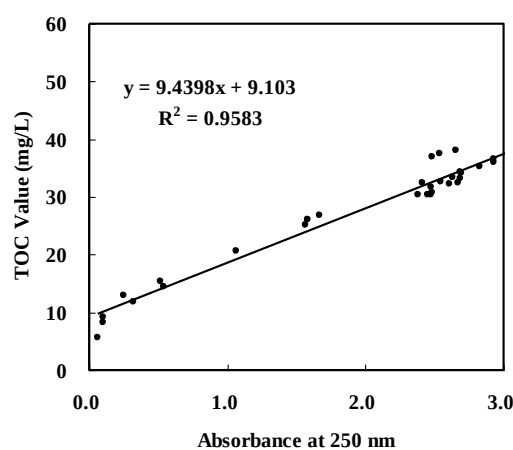


図 2. フミン酸溶液の A250 と TOC 値の相関



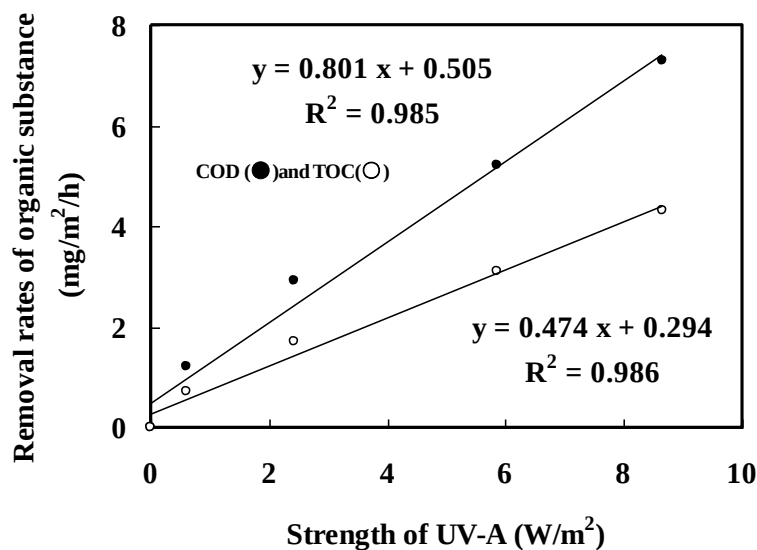


図3. UV-A 照度と光触媒基板のフミン酸溶液の COD 及び TOC 成分除去量の関係

## 2) 紫外光応答光触媒と可視光応答型光触媒のフミン酸分解速度の比較

ブラックライトを 36 時間照射した条件下においては、可視光応答型光触媒と紫外光応答型光触媒のフミン酸溶液の A250 低減効果は、それぞれ、 $y=0.6072x$ 、 $y=0.574x$  であり、両者にほとんど差はみられなかった (図 4)。

これに対して太陽光を 6 時間照射した条件下では、可視光応答型光触媒と紫外光応答型光触媒のフミン溶液の A250 低減効果は、それぞれ、 $y = 0.5643x$ 、 $y = 0.2472x$  であり、可視光応答型が紫外光応答型の 2 倍以上の分解効率を示した (図 5)。

以上の結果を基にすると、可視光応答型光触媒の太陽光下におけるフミン酸溶液の COD 成分分解量及び TOC 成分除去量は以下のように推定される。

日中の太陽光の実測光量子束密度が  $1,516 \mu \text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ 、 $1,382 \mu \text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$ 、 $1,404 \mu \text{mol}/\text{m}^2/\text{s}$  のときの UV-A 実測値は、それぞれ、 $5.42\text{W}/\text{m}^2$ 、 $5.66\text{W}/\text{m}^2$ 、 $5.73\text{W}/\text{m}^2$  であった。このときの測定値から太陽光下における UV-A の値を  $5\text{W}/\text{m}^2$  とすると、UV-A 照度と光触媒基板のフミン酸溶液の COD 成分及び TOC 成分除去量の関係式から、紫外光応答型基板のフミン酸溶液の COD 成分分解量は  $17.2 \text{mg}/\text{m}^2/\text{h}$ 、TOC 成分分解量は  $10.2 \text{mg}/\text{m}^2/\text{h}$  となる。太陽光下における可視光応答型光触媒の COD 成分及び TOC 成分除去量は紫外光応答型のおよそ 2 倍であったことから、太陽光下における可視光応答型光触媒の COD 成分除去量は  $34.4 \text{mg}/\text{m}^2/\text{h}$ 、TOC 成分除去量は  $20.4 \text{mg}/\text{m}^2/\text{h}$  となる。

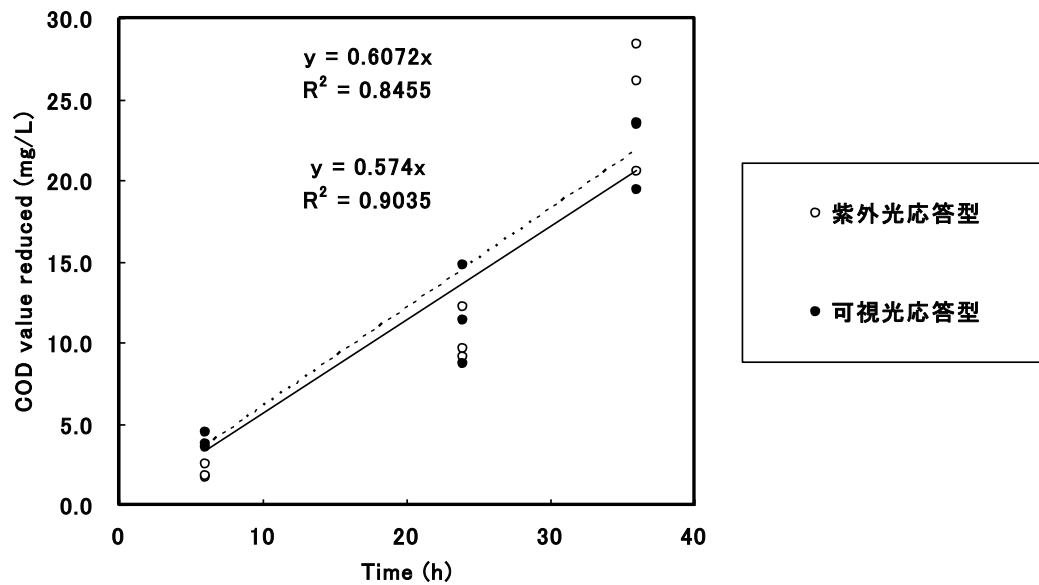


図4. ブラックライト照射下における紫外光応答型光触媒と可視光応答型光触媒によるフミン酸溶液のCOD 減少

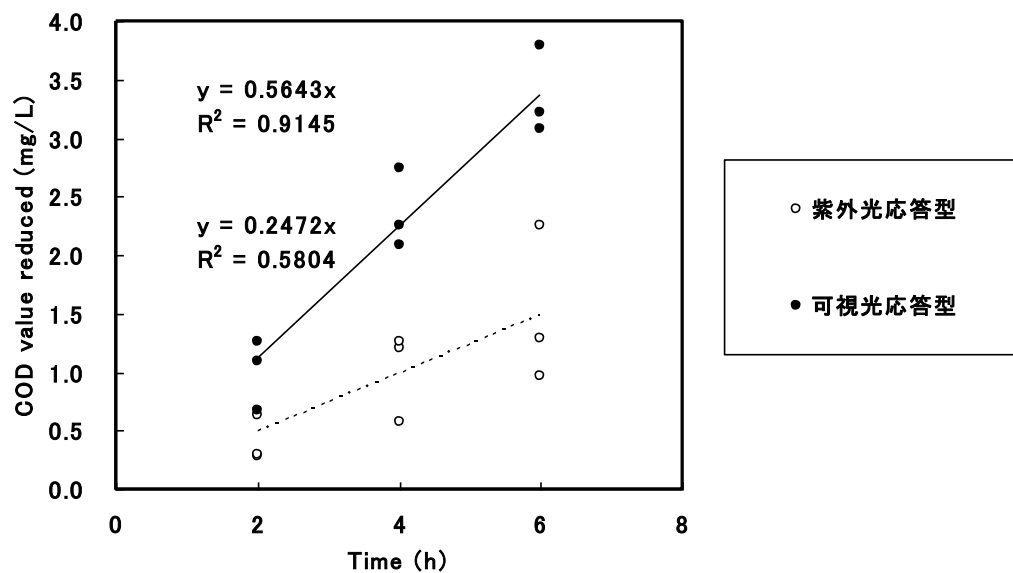


図5. 太陽光下における紫外光応答型光触媒と可視光応答型光触媒によるフミン酸溶液のCOD 減少

## 結論

- ① 本研究で用いた Vis-TiO<sub>2</sub> は、太陽光照射下においてメチレンブルーを 1 次反応的に分解した。
- ② 太陽光照射下において、Vis-TiO<sub>2</sub> によるメチレンブルーの分解と光の照射量には累乗近似に高い相関が見られた。また、このときおよそ 0.7 乗に比例し、本研究で用いた Vis-TiO<sub>2</sub> は少ない照射量でも効率的に触媒反応をすることが示唆された。
- ③ 太陽光を照射下において、Vis-TiO<sub>2</sub> により浸出水中の有機物が分解した。
- ④ 有機物の分解率は、A250 で高く、紫外線を吸光する有機物が速やかに分解されることが示唆された。
- ⑤ 照射量が 80 MJ/m<sup>2</sup> 以下のとき、照射量に比例し有機物分解率が増加した。
- ⑥ 太陽光の紫外線をカットしたとき、Vis-TiO<sub>2</sub> では太陽光照射と同程度の有機物分解であった。
- ⑦ 太陽光照射下において、Vis-TiO<sub>2</sub> による浸出水中の COD、および TOC 分解速度は、紫外光応答型光触媒のおよそ 2 倍であった。
- ⑧ 太陽光照射下における、Vis-TiO<sub>2</sub> の浸出水中の COD、および TOC 成分除去量は、それぞれ 34mg/m<sup>2</sup>/h、および 20 mg/m<sup>2</sup>/h であった。

## 研究発表

- 相子ら (2008) 「廃棄物埋立処分場浸出水に含まれる有機物の分解に関する研究－可視光応答型酸化チタン光触媒の有機物分解効率について－」、日本陸水学会第 73 回大会 (札幌) 講演要旨集、212
- 相子ら (2009) 「可視光応答型酸化チタン光触媒による廃棄物埋立処分場浸出水に含まれる有機物の分解」、第 43 回日本水環境学会年会 (山口) 講演要旨集、569
- 相子ら (2010) 「廃棄物埋立処分場浸出水に含まれる有機物の分解に関する研究－太陽光照射下における可視光応答型酸化チタン光触媒の有機物分解効率について－」、第 44 回日本水環境学会年会 (福岡) 講演要旨集、60
- 相子ら (2011) 「可視光 LED 照射下における可視光応答型酸化チタン光触媒によるフミン物質の分解」、第 45 回日本水環境学会年会 (北海道) 講演要旨集、68

## ．．．．．光触媒の設置方法による分解効率向上試験．．．．．

### 1. ラス基板の積層配置による分解効率向上試験（メチレンブルー分解試験）

#### 目的

触媒基板を積層すると処理水当たりの基板面積が広がるが、太陽光を利用する場合、下層基板に太陽光が照射されないため、処理効率はかわらない。

基板の表面積を大きくする手段として、基板をラス（金網）構造にする方法がある。ラス板の網目を通じて下層部の基板にも光を照射できることから、積層型配置が可能と考えられ、処理の効率化が図れる可能性がある。ここでは、ラス構造紫外光応答型基板を用いて、積層による効率化について検討した。

#### 方法

4.5cm 角の板状基板およびラス構造の紫外光応答型基板（チタニスター、イールド社製）を用い、板状基板、ラス構造およびラス構造基板の２段重ねにおけるメチレンブルーの分解速度を比較した（図１）。なお、実験はブラックライトを上面から照射して行った。

#### 結果及び考察

板状基板とラス構造基板を比較すると、ラス構造による表面積増大によって処理効率が向上することがわかった(図２)。また、ラス構造基板の２段重ねによって、処理水当たりの基板面積が増大し、照射光も有効利用できることから、反応効率が向上することがわかった(図２)。

#### 発表成果

森ら（2010）「廃棄物埋立処分場浸出水に含まれる有機物の分解に関する研究 ―紫外光応答型酸化チタン光触媒ディスクによる有機物分解実験―」，第 44 回日本水環境学会年会（福岡）講演要旨集，431

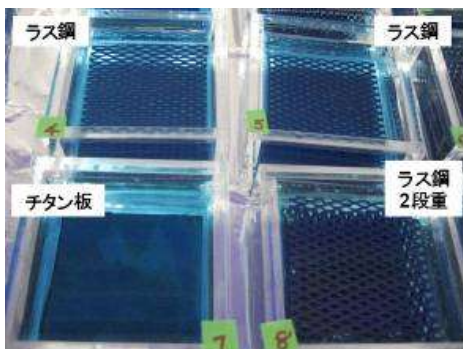


図 1. 基板の処理効率比較試験

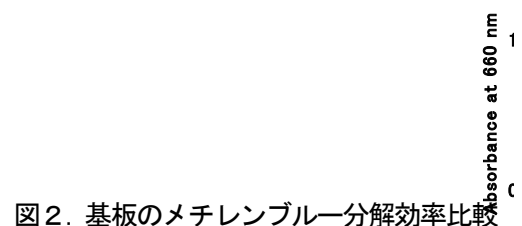


図 2. 基板のメチレンブルー分解効率比較

## 2. 太陽光を利用した可視光応答型光触媒反応槽による浸出水浄化処理試験

### 目的

マグネトロンスパッタ蒸着法によって作製した可視光応答型酸化チタン蒸着基板（45mm×45mm）36枚を用い、硬質ガラス製反応槽（275mm×275mm×深さ30mm、ガラス厚5mm、処理水量1.6L）による浸出水処理試験を実施した。試験では、基板を入れた反応槽に浸出水1.6Lを入れ、チュービングポンプで浸出水を循環させながら、太陽光を照射した（図1）。照射は、午前10時～午後4時までの6時間行った。処理開始日、2、3日目にCODを測定した。

### 結果と考察

3日間の処理で、COD値はおよそ20%低下した（図2）。本装置の触媒単位面積当たり（ $\text{m}^2$ ）の処理水量は22Lであり、触媒単位面積1時間当たりのCOD除去量は $16.1\text{mg}/\text{m}^2/\text{h}$ と試算された。



図1 可視光応答光触媒基板を用いた反応槽

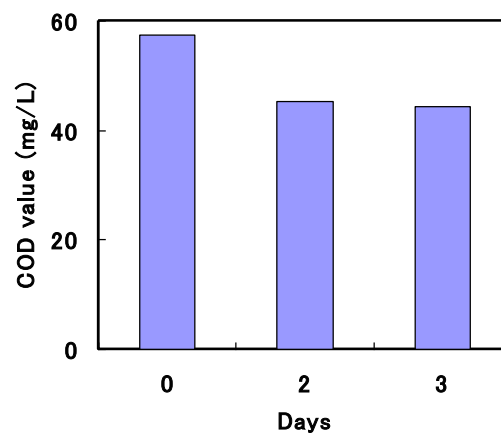


図2 CODの減少

### 3. 光ファイバー太陽光集光装置を利用した光触媒集積反応槽に関する研究

#### 目的

Vis-TiO<sub>2</sub>基板を用いた浸出水処理槽の場合、紫外光にしか反応しない酸化チタン光触媒を用いた場合と異なり、①太陽光集光装置（紫外線がカットされる）を用いて基板両面に太陽光を照射することができるため、処理槽のコンパクト化ができる、②反応槽に透明硝子を用いると破損し易く、反応槽の重量が重くなるが、透明アクリル板（紫外線を吸収する）が使えるため処理槽の軽量化が図れる、というメリットがあると考えられる。

この節では、Vis-TiO<sub>2</sub>基板を両面に配置したラボスケールの透明アクリル製縦型処理槽を作製し、紫外線領域がカットされた太陽光を照射して浸出水の難分解性有機物がどれだけ除去できるかを調べたので結果を報告する。光触媒反応槽のコンパクト化および処理効率の向上を目的として、光触媒資材の多層配置と光ファイバーを使った太陽光集光装置による多方向照射について検討した。

#### 方法

高さ 37 cm×横 21 cm×幅 3 cm の透明アクリル製処理槽を作製し、この内側にマグネτρόンスパッタ蒸着法によって作製した 4.5 cm 角の Vis-TiO<sub>2</sub> 基板を片面 18 枚で両面に配置した（計 36 枚、総基板面積：0.0729 m<sup>2</sup>、図 1）。これを、内面をアルミ箔で覆った遮光箱に入れ、箱の側面に取り付けた 4 本の光ファイバーケーブルから太陽光を照射した。太陽光集光装置（1 2 眼 AS「ひまわり」集光機 XD-50S/12AS（光ファイバーケーブル 15m×2 本装着、ラフォーレエンジニアリング）は、2 機用いた（図 2）。

#### 実験 1；メチレンブルー溶液処理試験

メチレンブルー溶液（1mg/L）1.2 L を処理槽に入れ、晴天時に集光装置で集光した太陽光を照射し、1、3、5 及び 7 時間ごとに採水して溶液の波長 660nm における吸光度（A660）を測定した。

#### 実験 2；浸出水処理試験

24 時間以上曝気処理した浸出水 1.2 L を処理槽に入れ、集光装置で集光した太陽光を 1 日 6 時間、7 日間照射した。1、3、5 及び 7 日ごとに採水し、浸出水の有機物の指標となる波長 250 nm（A250）および色度の指標となる波長 400 nm における吸光度（A400）、COD、および TOC を測定した。



図1 アクリル反応槽（左；メチレンブルー溶液処理時、右；浸出水処理時）



図2 太陽光集光装置

図3 メチレンブルーの分解

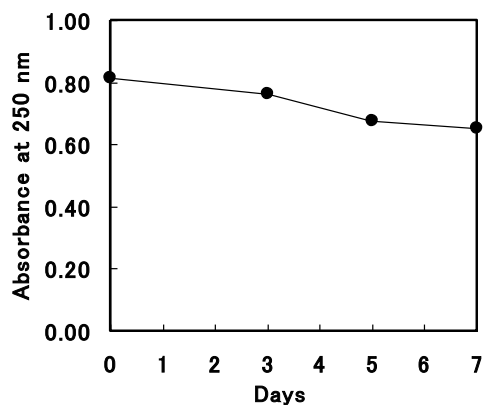


図4 浸出水 A250 の減少

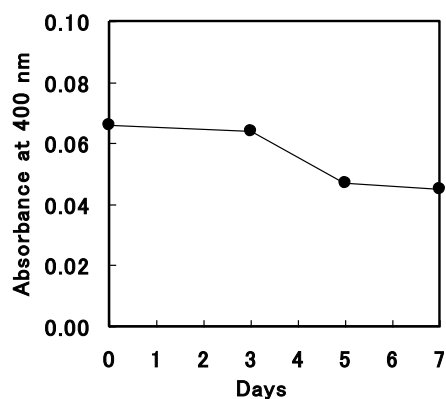


図5 浸出水 A400 の減少

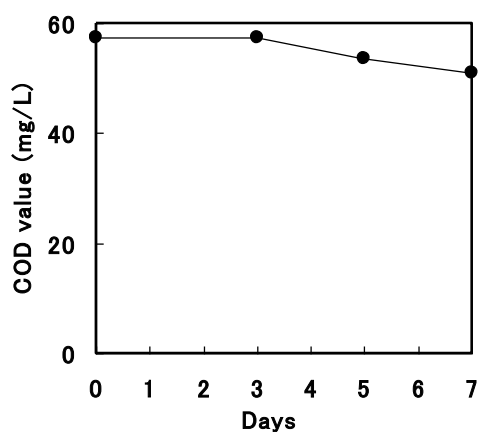


図6 浸出水 COD の減少

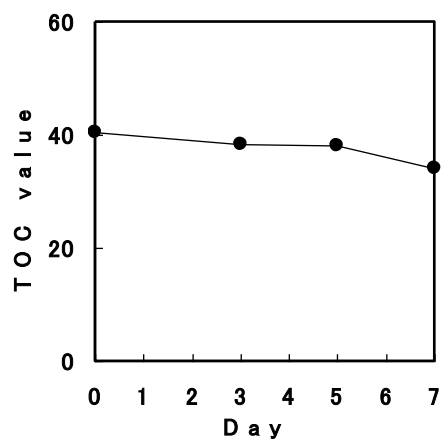


図7 浸出水 TOC の減少

## 結果及び考察

### 実験1；メチレンブルー溶液処理試験

処理前の溶液の A660 は 1.720 であったが、照射とともに減少し、7 時間後には 0.339（低下率 80.3%）となった（図 3）。

### 実験2；浸出水処理試験

処理前の浸出水の水質は、A250 が 0.813、A400 が 0.066、COD 及び TOC がそれぞれ 57.5、40.5 mg/L であった。7 日処理で A250 が 0.651（減少率 21.2%、図 4）、A400 が 0.045（減少率 32.8%、



図 5)、COD 及び TOC がそれぞれ 51.0 (減少率 11.3%、図 6)、40.5 mg/L (減少率 11.2%、図 7) となった。試験期間中の平均日照時間は 6.0 時間で、平均日射量は 12.8MJ/m<sup>2</sup>であった。

本装置における Vis-TiO<sub>2</sub> 基板単位面積当たりの処理水量は 16.5 L/ m<sup>2</sup> であり、浸出水に含まれる難分解性有機物については、基板単位面積 1 日当たりの COD 除去量として 15.29 mg/m<sup>2</sup>/日と試算された。

## 結論

可視光応答型光触媒を用いることによって、太陽光集光装置を光源としても分解処理ができることが明らかになった。

#### 4. 太陽光照射条件下における酸化チタン光触媒処理による浸出水中の難分解性有機物の分解

##### はじめに

近年、廃棄物最終処分場に埋め立てられる廃棄物は焼却灰や不燃残渣等の無機物が主体となっており、そのため廃棄物埋立処分場からの浸出水は一般的に pH や無機塩類濃度が高く、含まれる有機物の多くが難分解性であることから生物処理に適さない場合が多い。酸化チタン光触媒は 380nm 以下の光の照射により表面に電子や正孔を生成し、これらは水や溶存酸素と反応して OH ラジカル等が生じる（峠、2008）。この正孔や OH ラジカルは非常に酸化力が強く、様々な有機化合物の分解が可能であると考えられており、産業廃棄物処分場からの浸出水のように難分解性有機物を多く含む水の浄化処理への応用が期待される。酸化チタン光触媒を用いた浸出水処理を効率よく行うためには酸化チタン光触媒処理により分解されやすい有機物の特性を明らかにすることが重要である。これまでの酸化チタン光触媒による水中の有機物分解特性についての報告は単一物質を対象としたものがほとんどである。しかし、Yasuhara A. *et al.* (1999) は最終処分場浸出水において 100 種類以上の化学物質を検出したが、これは浸出水中の TOC の約 4% にしかすぎないことを報告しているように、浸出水中の有機物は複雑で不均質な混合体である。このため、光触媒処理により分解された浸出水中の有機物を評価する場合には、有機物の特性を切り口にしたマクロ的なアプローチが有効であると考えられる。有機物をマクロ的に評価する手法としては、生分解性試験による易分解性と難分解性の分画（福島ら、2000）、限外ろ過やサイズ排除クロマトグラフィーによる分子量分画、あるいは XAD-8 や DAX-8 等の吸着樹脂を用いた分画方法（Thurman and Malcolm, 1981、Leenheer, 1981、Imai *et al.*, 2001）が挙げられる。本研究では、太陽光照射条件下において酸化チタン光触媒を用いた浸出水処理を実施し、分解される有機物の特性を生分解性試験および樹脂による分画手法により評価することを目的とした。

##### 材料と方法

##### 1) 太陽光照射条件下における酸化チタン光触媒による浸出水処理試験

図 1 に浸出水処理試験の写真を示した。酸化チタン光触媒資材として、耐久性に優れているチタン板の表面を薬剤により処理し光触媒機能を持たせた酸化チタン基板（イールド社 MI-C）を用いた。処理水槽は 60 cm×30 cm、深さ 15 cm の硬化ガラス製で、底面に 29.5 cm×59 cm の酸化チタン基板を置いた（光触媒区）。基板を置かない処理槽を対照区とした。処理槽に浸出水を 3.6 L（深さ 2 cm）入れた。浸出水は、瓦礫や焼却灰等を埋立てた産業廃棄物処分場から採取後、易分解性有機物を除去するため 24 時間曝気し 24 時間静置したものを試験に用いた。処理試験は日当たりの良い野外で実施した。処理槽からの蒸発を防ぐため、光触媒反応に必要な UV-A を約 90% 透過する硬化ガラス製の板で蓋をした。試験は 2009 年 2 月～9 月の期間に 3 回実施した。1、3、7、10、15、30（3 回目の試験のみ）日後に採水を行った。また、処理前と処理を 15 日および 30 日（3 回目の試

験のみ) まで続けた浸出水について樹脂を用いた溶存有機物分画実験に供した。



図 1 酸化チタン光触媒資材を用いた屋外における浸出水処理試験

## 2) 分画手法

### 【生分解試験】

処理前および処理 15 日後の浸出水について、生分解試験を実施した (図 2)。生分解試験は、福島ら (2000) の方法で 25℃、暗所、60rpm で 100 日間培養した。本報告では、100 日間の生分解試験で分解されなかった有機物を難分解性有機物とした。

### 【樹脂による分画】

非イオン性多孔性樹脂 (DAX-8)、陽イオン交換樹脂および陰イオン交換樹脂の 3 種類の樹脂を用いた溶存有機物 (DOM) 分画法は、親水性-疎水性や酸-塩基等の特性に基づいて DOM を分画する方法であり、マクロ的に DOM の特性を評価する手段として優れている。XAD-8 樹脂を用いた溶存有機物分画手法 (Thurman and Malcolm, 1981、Leenheer, 1981、Imai *et al.*, 2001) が提案されているが、XAD-8 樹脂は製造が中止されており入手できない。既報 (Peuravuori *et al.*, 2002) によると DAX-8 樹脂は XAD-8 樹脂とほとんど同等にフミン物質を分画できることが報告されているため、本研究では XAD-8 の代替として DAX-8 (Sigma-Aldrich Supelite、40-60 mesh) を用い、Imai ら (2001) の方法に従い、DAX-8、陰イオン交換樹脂 (Bio-Rad AG-MP-1、50-100 mesh) および陽イオン交換樹脂 (Bio-Rad AG-MP-50、50-100 mesh) の 3 種類の樹脂によるカラム処理により、溶存有機物をフミン物質 (Hydrophobic acids: HoA)、疎水性中性物質 (Hydrophobic neutrals: HoN)、親水性酸 (Hydrophilic acids: HiA)、塩基物質 (Bases: BaS)、親水性中性物質 (Hydrophilic neutrals: HiN) に分画した (図 3)。この分画試験は 2 連で行い、ペリスタポンプを用いてカラムへの通水は約 1 ml/min、カラムからの溶出は 0.5 ml/min 以下で実施した。



図 2 生分解性試験

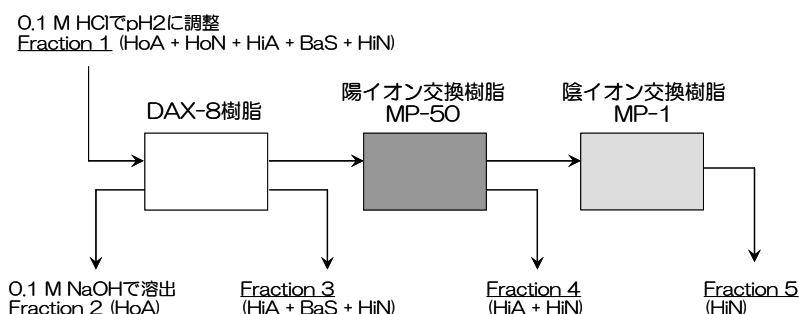


図 3 樹脂を用いた溶存有機物分画手法

### 3) 分析方法

採取したサンプルを用いて、全有機態炭素 (TOC)、溶存有機態炭素 (DOC)、化学的酸素消費量 (COD) および 250nm の吸光度 ( $E_{250}$ ) を測定した。TOC および DOC は TOC 計 (TOC-V<sub>CSN</sub>、Simadzu 製) を用い、COD は酸性化マンガン酸カリウム法により、 $E_{250}$  は吸光光度計 (日立、U-2000) により測定した。DOC および  $E_{250}$  は Whatman GF/F ろ紙 (孔径  $0.7 \mu\text{m}$ ) でろ過した試料を測定に供した。日射量は大阪府環境農林水産総合研究所食とみどり技術センターで測定している気象データを用いた。

## 結果と考察

### 1) 浸出水の水質

3 回の処理試験に供した浸出水の COD、BOD、TOC、DOC および  $E_{250}$  の平均値は、それぞれ 65、6.5、52.9、52.1 および 0.837 であり、TOC の 98.5% は溶存態であった (表 1)。また、BOD / COD は 0.1 であり、この浸出水中の有機物はほとんどが難分解性有機物であることが推察された。

表 1 処理試験に用いた浸出水の水質

| Parameters       | 1 st  | 2 nd  | 3 rd  |
|------------------|-------|-------|-------|
| pH               | 7.8   | 8.4   | 7.8   |
| EC(mS/m)         | 636   | 626   | 618   |
| COD(mg/L)        | 68    | 70    | 58    |
| BOD(mg/L)        | 5.1   | 6.1   | 8.4   |
| TOC(mg/L)        | 53.6  | 64.1  | 40.9  |
| DOC(mg/L)        | 53.3  | 62.8  | 40.3  |
| E <sub>250</sub> | 0.826 | 1.010 | 0.676 |

## 2) 浸出水処理試験の結果

2009 年 8 月から 9 月にかけて実施した 3 回目の試験における TOC、COD および E<sub>250</sub> の経時変化を図 4 に示した。光触媒区において E<sub>250</sub> は指数関数的に減少したが、TOC および COD は直線的に減少する傾向が見られた。この傾向は 3 回の試験で共通していた。光触媒を入れていない対照区でも COD や E<sub>250</sub> はある程度は減少したが、光触媒区の COD や E<sub>250</sub> の減少量は対照区よりも明らかに大きく、酸化チタン光触媒処理により廃棄物処分場浸出水中の有機物を低減できることが確認された。光触媒区における 15 日間の TOC、COD および E<sub>250</sub> 除去率は、それぞれ 24%～38% (平均 30%)、39%～48% (同 45%) および 63%～72% (同 69%) であり、E<sub>250</sub>、COD、TOC の順に高かった (表 2)。積算日射量あたりの平均除去速度は TOC、COD および E<sub>250</sub> で、それぞれで 1.7 mg/MJ、3.0 mg/MJ、0.059 abs/cm・MJ あった (表 3)。

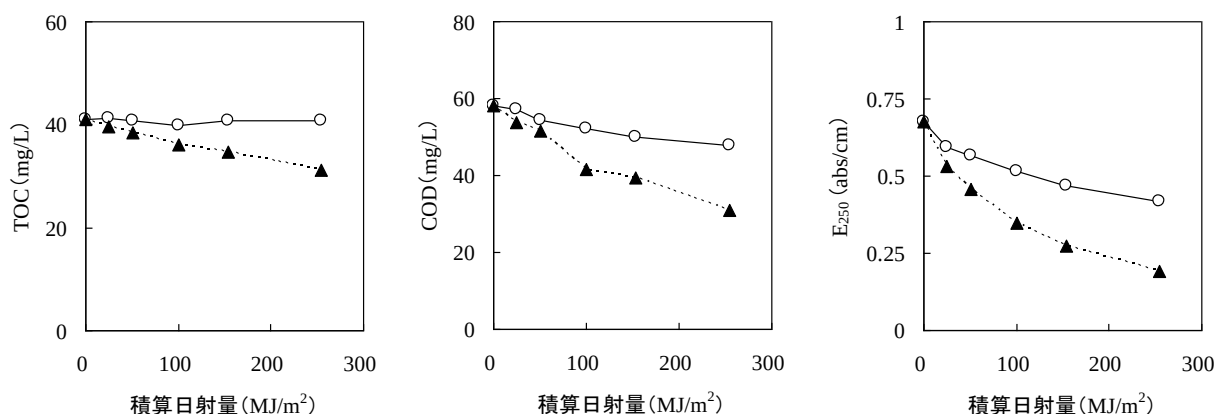


図 4 光触媒による浸出水処理試験  
TOC (左)、COD (中央) および E<sub>250</sub> (右)

表 2 浸出水処理試験における 15 日後の光触媒区の  
TOC、COD および E<sub>250</sub> 除去率 (%)

|                  | 1 st | 2 nd | 3 rd | Average |
|------------------|------|------|------|---------|
| TOC              | 38   | 28   | 24   | 30      |
| COD              | 39   | 48   | 48   | 45      |
| E <sub>250</sub> | 63   | 71   | 72   | 69      |

表 3 浸出水処理試験における 15 日間の光触媒区の  
TOC、COD および E<sub>250</sub> の単位日射量あたりの除去速度

|                              | 1 st  | 2 nd  | 3 rd  | Average |
|------------------------------|-------|-------|-------|---------|
| TOC (mg/MJ)                  | 3.0   | 1.3   | 0.8   | 1.7     |
| COD (mg/MJ)                  | 3.9   | 2.5   | 2.6   | 3.0     |
| E <sub>250</sub> (abs/cm・MJ) | 0.077 | 0.054 | 0.047 | 0.059   |

### 3) 光触媒処理による浸出水中の難分解性有機物の分解

光触媒処理前後の浸出水を 100 日間の生分解試験を実施した結果を表 4 に示した。処理前では 7.5%~17.4%、15 日間の処理試験後の対照区では 8.9%~23.3%、光触媒区では 13.9%~30.9%が 100 日間の生分解性試験で分解可能な有機物であった。したがって、試験に供した浸出水の 82%~92%は微生物により分解されにくい難分解性有機物であることが推察された。処理区の難分解性 TOC 除去率は、1 回目、2 回目および 3 回目で、それぞれ 41.9%、37.8%および 37.0%であり、光触媒処理により浸出水中の難分解性有機物が分解されることが確認された。

表 4 浸出水処理試験における難分解性有機物の除去率

|      | 分解率(%) | 難分解性<br>割合(%) | 難分解性 TOC<br>濃度(mg/L) | 難分解性 TOC<br>除去率(%) |
|------|--------|---------------|----------------------|--------------------|
| 1 st | 処理前    | 7.5           | 92.5                 | 49.6               |
|      | 対照区    | 8.9           | 91.1                 | 46.9               |
|      | 光触媒区   | 13.9          | 86.1                 | 28.8               |
| 2 nd | 処理前    | 17.4          | 82.6                 | 52.9               |
|      | 対照区    | 23.3          | 76.7                 | 45.4               |
|      | 光触媒区   | 29.1          | 70.9                 | 32.9               |
| 3 rd | 処理前    | 16.4          | 83.6                 | 34.2               |
|      | 対照区    | 21.1          | 78.9                 | 32.3               |
|      | 光触媒区   | 30.9          | 69.1                 | 21.6               |

#### 4) 分画試験の結果

光触媒処理試験に供する前の浸出水中の溶存有機物に占める平均割合は HoA が最も高く 33.9% であり、次に高い画分は HiA で 30.8% であった。また HoN、BaS および HiN の平均存在割合は、それぞれ 6.8%、17.0% および 11.5% であった (表 5)。この浸出水では HoA と HiA、すなわち有機酸が DOC の 60% 以上を占めており、これは Imai ら、(2001) により報告されている下水処理水と同様の傾向であった。

光触媒処理試験による各有機物画分の平均除去率を図 5 に示した。また、3 回目の試験における処理前、処理 15 日後、処理 30 日後の各有機物画分の DOC 濃度の変化を示した。光触媒処理による除去率の高い有機物画分は HoA、HoN および BaS であり、分解されにくい画分として HiA および HiN であった。HoA や HoN のような疎水性画分で除去率が高く、HiA や HiN のような親水性画分で除去率が低くなる傾向が見られた。有機物画分の経時変化からも、HoA、HoN および BaS は処理時間が進むにつれて減少する傾向があった (図 6)。

表 5 浸出水中の有機物画分の割合 (%)

| Fraction | 1 st | 2 nd | 3 rd | Average |
|----------|------|------|------|---------|
| HoA      | 32.6 | 38.3 | 30.7 | 33.9    |
| HoN      | 7.0  | 4.2  | 9.4  | 6.8     |
| BaS      | 17.1 | 18.0 | 15.8 | 17.0    |
| HiA      | 32.3 | 31.8 | 28.4 | 30.8    |
| HiN      | 11.0 | 7.8  | 15.7 | 11.5    |

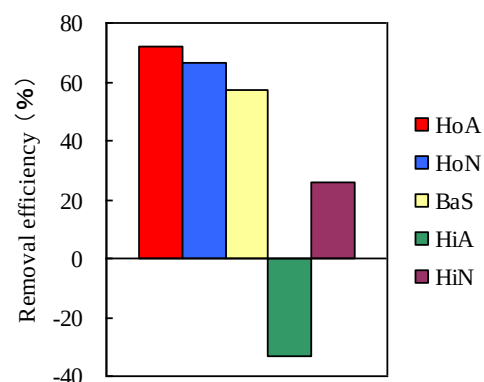


図 5 各有機物画分の平均除去率 (%)

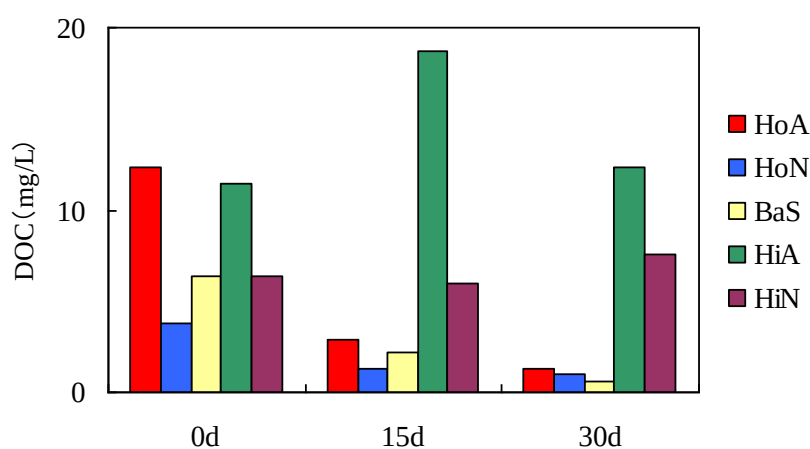


図 6 処理前、処理 15 日後および 30 日後の有機物画分の変化 (3 回目)

## まとめ

太陽光照射条件下における酸化チタン光触媒による浸出水処理試験を実施し、生分解性試験および樹脂による分画を実施することにより、以下の結果が得られた。

- ・ 試験に供した浸出水中の 82%～92%は微生物により分解されにくい難分解性有機物であった。
- ・ 太陽光照射条件下で紫外応答型酸化チタン光触媒資材を用いた処理により、産業廃棄物埋立処分場浸出水中の難分解性有機物を分解できた。
- ・ 試験に供した浸出水では HoA と HiA、すなわち有機酸が DOM（溶存有機物質）の 60%以上を占めた。
- ・ 光触媒処理により分解されやすい有機物画分は、HoA（疎水性酸）、HoN（疎水性中性物質）および BaS（塩基物質）であることが推察された。

## 引用文献

- 福島武彦、石橋敏昌、今井章雄、尾崎則篤、西井祥則、2000、広島湾における溶存有機物の動態、水環境学会誌、23（6）、360-366
- Imai A, Matsushige K and Nagai T. 2003. Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake. Water Research, 37: 4284-4294.
- Imai A, Fukushima T, Matsushige K, Kim Y. H. and Choi K. 2002. Characterization of dissolved organic matter in effluents from water treatment plants. Water Research, 36: 859-870.
- Imai A, Fukushima T, Matsushige K, Kim Y. 2001. Fractionation and characterization of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake, its inflowing rivers, and other organic matter sources. Water Research, 35(17): 4019-4028.
- Leenheer J. A. 1981. Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. Environmental Science & Technology 15(5): 578-587
- Peuravuori J, Lehtonen T and Pihlaja K. 2002. Sorption of aquatic humic matter by DAX-8 and XAD-8 resins Comparative study using pyrolysis gas chromatography. Analytica Chimica Acta 471 (2): 219-226.
- Thurman E. M, Malcolm R. L. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances. Environmental Science & Technology 15(4): 463-466.
- 峠博史、2008、光触媒技術の開発と応用展開ー持続可能な環境浄化技術の産業化ー、Synthesiology、1（4）、287-295
- Yasuhara, A; Shiraishi, H; Nishikawa, M; Yamamoto, T; Nakasugi, O; Okumura, T; Kenmotsu, K; Fukui, H; Nagase, M; Kawagoshi, Y. 1999. Organic components in leachates from hazardous



waste disposal sites. *Waste management and research*. 17(3):186-197

## 5. 浅層パドル、カスケード、回転円板装置、壁泉処理の浸出水処理効率の比較

### 1) 回転円板装置

#### 目的

処分場における浸出水浄化処理システムのなかで、イニシャルコストやランニングコストが比較的高いと言われている回転円板処理装置がある。この研究では、紫外光応答型酸化チタン光触媒資材を用いて回転円板処理装置を作製し、太陽光照射条件下で浸出水処理試験を実施した。

#### 方法

パイレックス製水槽（420 mm×50 mm×120 mm、ガラス厚 5 mm、処理水量 2 L）に、チタニスターφ20 cm 枚を約 1/3 が浸漬するように設置し、低速モーターによって約 1 rpm で回転させた。同じ大きさのチタン板を同様に処置した装置を作製し、これを対照とした。浸出水処理には、曝気処理して室温に 20 日以上放置した浸出水を用いた。この浸出水 2 L を水槽に入れ、1 日 1 回、晴天日の午前 9 時～午後 3 時までの 6 時間、野外で太陽光にあて処理した（図 1）。処理後、蒸発した浸出水と同量の蒸留水を補填した。この操作を 7 日間行い（雨天時等は処理を行わなかったため、連続照射処理ではない）、これを 1 バッチ処理とした。バッチ処理を 3 回行い、スケールや汚れ等の円板への付着による処理効率の低下について調べた。

#### 結果および考察

1 回目のバッチ処理では、COD は、70.0 mg/L から 5 日処理で 51.5 mg/L に低下し、7 日処理で 45.8 mg/L となった。対照は、7 日処理でも 60.8 mg/L までしか低下しなかった。TOC は、50.4 mg/L から 5 日処理で 32.4 mg/L に低下し、7 日処理で 25.2 mg/L となった（図 2）。対照は、7 日処理で

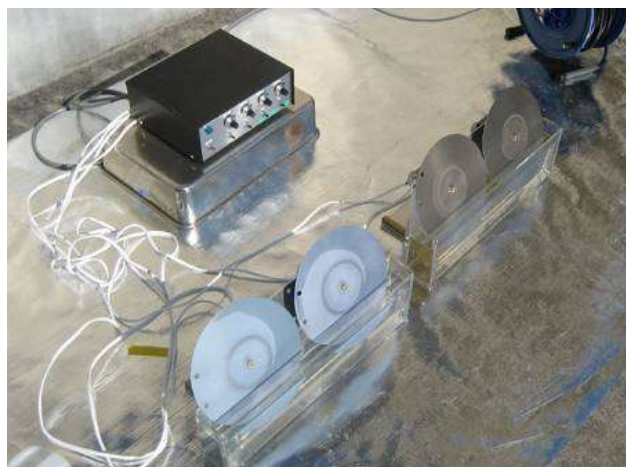


図 1 回転円板装置（左；チタニスター、右；対照チタン板）

も 40.0 mg/L までしか低下しなかった。処理による浸出水の A250 と A400（色度）の削減効果が見られた（図 3、4）。

3 回のバッチ処理における COD の除去率の変化を図 5 に示す。1 回目の処理では、除去率 35% であり、2、3 回目は若干低下する程度であった。

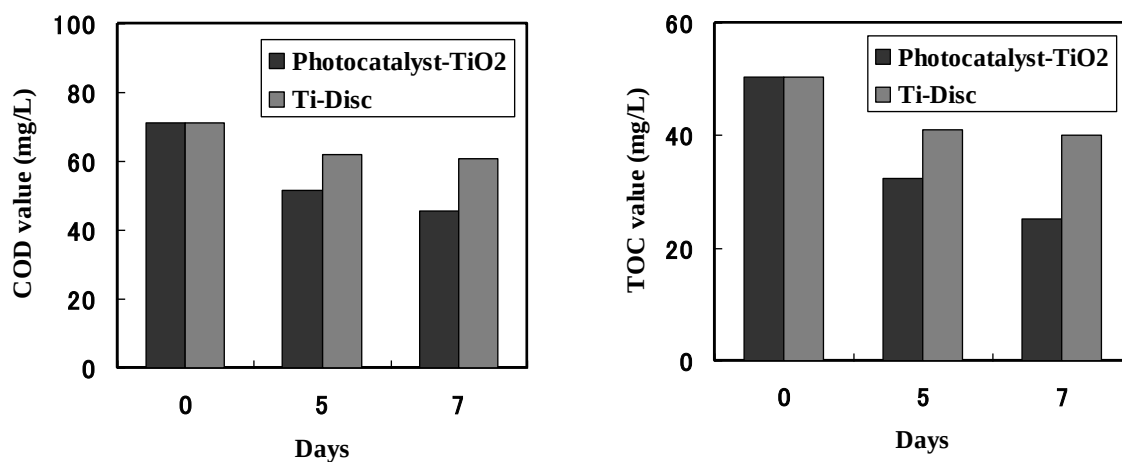


図 2 回転円板装置による COD と TOC の除去

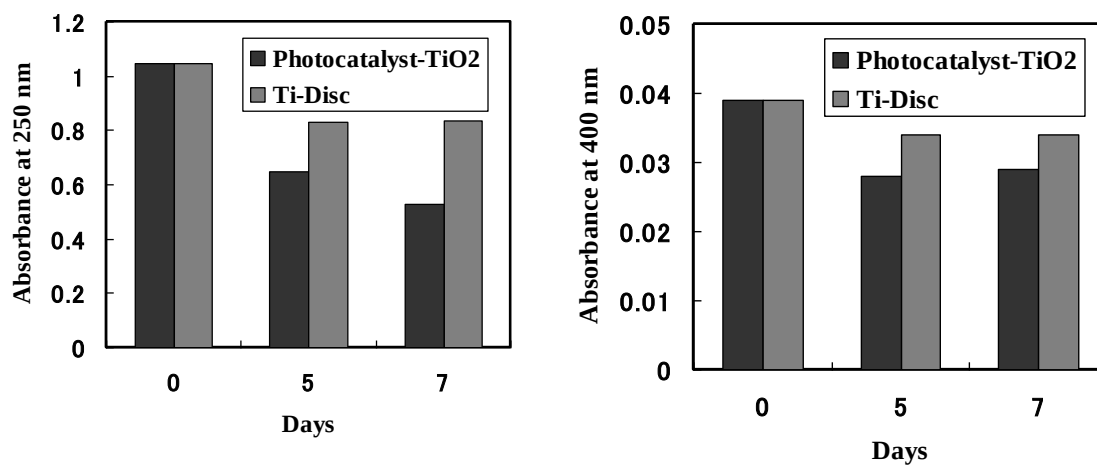


図 3 回転円板装置処理による浸出水の吸光度変化



図4 処理水の色度の変化（左；対照、右；酸化チタン円板）

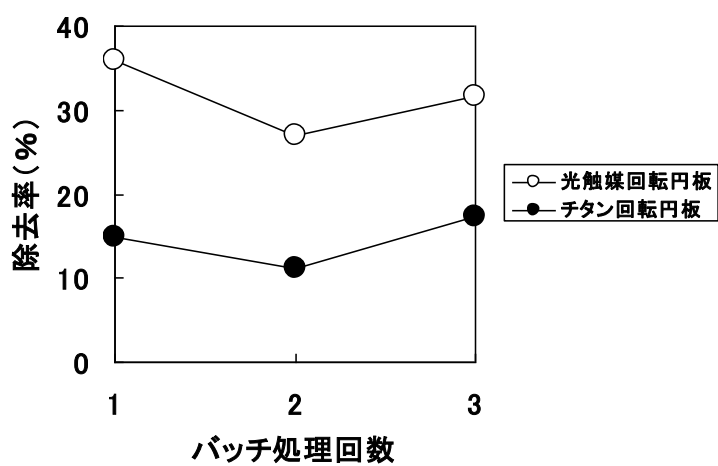


図5 バッチ処理回数とCOD 除去率

## 結論

1. 本処理装置で、放流基準である 60 mg/L 以下に処理することは可能であると考えられる。
2. 3 回の処理では、カルシウム等のスケールに影響はあまりみられなかった。

## 2) 浅層パドル、回転円板装置、カスケード型処理槽の浸出水処理効率の比較

### 方法

ここでは、効率の高い処理法を選定するため、浅層パドル、回転円板装置、カスケード型処理槽（図1～3）について浸出水処理試験（紫外光応答型酸化チタン光触媒を使用）を実施した結果を基に、それぞれの有機物分解効率を比較した。



図1. 浅層パドル



図2. 回転円板装置



図3. カスケード型処理槽

## 結果及び考察

浅層パドル、回転円板装置、カスケード型の COD 除去効率( $\text{mg}/\text{m}^2/\text{h}$ )は、それぞれ、4.3、19.6、50.9 であった (表 1)。日照 8 時間、1 日処理量  $100\text{m}^3$ 、生物処理後に残る難分解性 COD 濃度を 20%削減する条件では、もっとも有効なカスケード型で必要基板面積は  $3,687\text{ m}^2$  と試算され、基板単価を  $8,500\text{ 円}/\text{m}^2$ 、施工費単価  $13,000\text{ 円}/\text{m}^2$  とし、原価償却期間 10 年、1 年の電気代 33 万円とすると、浸出水  $\text{m}^3$  当たりの処理コストは、207 円と試算され、実用可能な技術であると考えられる。

表 1. COD 除去率およびコスト比較

|                                                                               |       | 浅層パドル型 | 回転円板型  | カスケード型 |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|--------|
| COD 除去量( $\text{mg}/\text{m}^2/\text{h}$ )                                    |       | 4.33   | 19.64  | 50.86  |
| 必要面積                                                                          |       | 43,275 | 9,547  | 3,687  |
| 必要施設価格(万円);<br>基板単価 $\text{m}^2$ 当たり 8,500 円<br>施工費 $\text{m}^2$ 当たり 13,000 円 |       | 84,603 | 18,665 | 7,208  |
| $\text{m}^3$ 当たりの処理コスト(円)                                                     | イニシャル | 2,318  | 511    | 197    |
|                                                                               | ランニング | 9.3    |        |        |
|                                                                               | 合計    | 2,327  | 521    | 207    |

処理水量( $\text{m}^3/1\text{ 日}$ ) ; 100

投入浸出水(COD 濃度 ( $\text{mg}/\text{L}$ )) ; 70

削減目標濃度(COD 濃度 ( $\text{mg}/\text{L}$ )) ; 55

削減量( $\text{mg}$ ) ; 1, 500, 000

1 日可動時間(時間) ; 8

### 3) 壁泉型反応槽による浸出水処理試験（可視光応答型基板）

#### 方法

可視光応答型基板（4.5 cm×4.5 cm）45 枚を配置した壁泉型反応槽を作製し（図 1）、ブラックライト及び太陽光下において浸出水を処理し、基板面積・時間当たりの COD 成分除去速度を求めた。



図 1 可視光応答基板を使った壁泉型処理装置

#### 結果及び考察

##### 実験 1：ブラックライト照射下の COD 成分分解速度

3 日間の処理で、総 COD 量は 120 mg から 80 mg に低下し、削減率は 33%であった（図 2）。総 TOC 量は、106 mg から 85 mg に低下した（削減率 20%）。基板  $\text{m}^2$  当たりの浸出水処理量は 20L、基板  $\text{m}^2 \cdot 1$  時間あたりの COD 除去量 5.7mg と試算された。

##### 実験 2：太陽光下の COD 分解速度

8 時間の処理で、総 COD 量は 109 mg から 78 mg に低下した（削減率 28%）。総 TOC 量は、82 mg から 67 mg に低下した（削減率 19%）。基板  $\text{m}^2$  当たりの浸出水処理量は 20L、基板  $\text{m}^2 \cdot 1$  時間あたりの COD 除去量 39.6 mg と試算された。紫外光応答型基板を使った壁泉処理槽のおよそ 1.5 倍の処理効率であった。

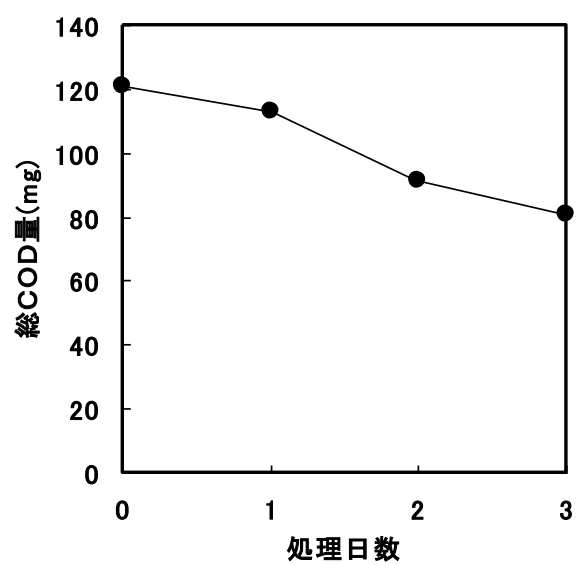


図2 ブラックライト照射下におけるCOD削減量(mg)

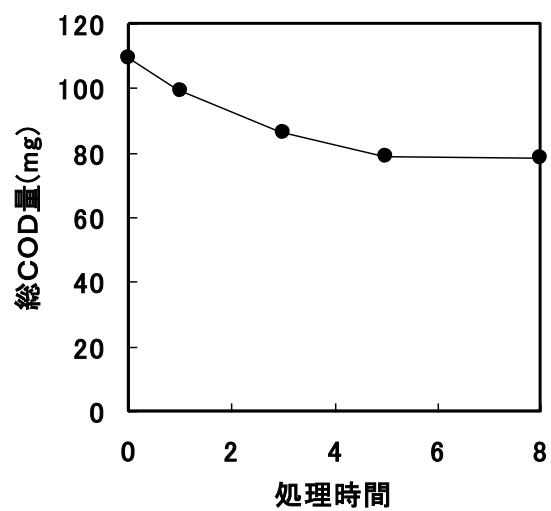


図3 太陽光照射下におけるCOD削減量(mg)



#### 4) 屋外ミニプラント（壁泉型反応槽）による浸出水処理試験

##### 目的

廃棄物埋立処分場からの浸出水は、一般的に、含まれる有機物の多くが難分解性であるため、生物処理に適さない場合が多い。我々の研究グループでは、これまでに紫外応答型酸化チタン光触媒基板を敷いた水槽に浸出水を入れ、屋外の太陽光照射条件下で処理することで、浸出水中の難分解性有機物が分解されることを確認した（矢吹ら、2010；矢吹ら、2009）。しかし、光触媒基板を敷いた水槽に処理原水を溜めるタイプの処理法では、処理原水により光触媒反応に必要な紫外領域の光を吸収されるため、光触媒資材の処理機能が十分に活用できていない。これを改善するため、傾斜をつけた平板状の紫外光応答型酸化チタン光触媒板に浸出水を流下させて薄膜状にして処理する壁泉タイプの処理装置を用いた浸出水処理実験を屋外で行った。

##### 試験方法

壁泉タイプの処理装置を浸出水処理試験に用いた（図 1）。この装置には、1 m×0.5 m の平板状の酸化チタン光触媒（紫外光応答型）3 枚を地表面に対し 30° になるように並列に設置しており、この酸化チタン板の上端から浸出水を 1 L/min で流した。酸化チタン板上を流れた浸出水を装置の下部で容器に受け、容器からポンプで酸化チタン板の上端から流すように循環させた。浸出水は易分解性有機物を除去するため 24 時間曝気後に 24 時間静置したものを試験に供し、1 回の処理試験に 30 L を用いた。試験は晴天時に屋外で行い、9 時～17 時のうちの 6 時間を 1 日分の処理時間とし、2 日分の合計 12 時間の処理を 1 回の試験とした。この試験は、浸出水を入れ替えて 3 回実施した。酸化チタン光触媒資材として、耐久性に優れているチタン板の表面を薬剤により処理し光触媒機能を持たせた酸化チタン基板（イールド社 MI-C）を用いた。

採取したサンプルを用いて、全有機態炭素（TOC）、溶存有機態炭素（DOC）、化学的酸素消費量（COD）および 250nm の吸光度（ $A_{250}$ ）を測定した。TOC および DOC は TOC 計（TOC-V<sub>CSN</sub>、Simadzu 製）を用い、COD は酸性化マンガン酸カリウム法（COD<sub>Mn</sub>）により、 $A_{250}$  は吸光光度計（日立、U-2000）により測定した。DOC および  $A_{250}$  は Whatman GF/F ろ紙（孔径 0.7  $\mu$  m）でろ過した試料を測定に供した。日射量は大阪府環境農林水産総合研究所食とみどり技術センターで測定している気象データを用いた。



図 1 酸化チタン光触媒資材を用いた壁泉処理装置

## 結果および考察

試験に供した浸出水の pH、EC、COD、BOD、TOC、DOC および  $A_{250}$  の平均値は、それぞれ 7.6、548 mS/m、67 mg/L、3.5 mg/L、49.9 mg/L、47.5 mg/L および 1.055 であった（表 1）。BOD/COD は 0.05 と非常に低く、浸出水中の有機物の多くは難分解性有機物であることが推察された。また、DOC は TOC の 95% であり、試験に供した浸出水中の有機物のほとんどが溶存態であった。

浸出水処理試験における COD、TOC および  $A_{250}$  除去率は、平均で 44%、16% および 31% であった（図 2）。処理試験（12 時間分）の積算日射量は平均で  $32.5 \text{ MJ/m}^2$  であり、単位日射量あたりの COD 除去速度は平均で  $16.4 \text{ mg/MJ}$  であった。壁泉タイプの COD 除去速度は、同様に屋外で試験した酸化チタン板を入れた水槽に水を溜める水槽タイプ（ $3.0 \text{ mg/MJ}$ ）<sup>1)</sup> に比べて高い値であった。これは、壁泉タイプの処理装置では、浸出水を 0.1 mm 程度の薄層で処理することが可能であり、水槽タイプと比較して太陽光を有効に利用できたためと推察された。

表 1 光触媒処理に用いた浸出水の水質

|                          | 1 回目  | 2 回目  | 3 回目  | 平均値   |
|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| pH                       | 7.5   | 7.6   | 7.7   | 7.6   |
| EC(mS/m)                 | 548   | 566   | 531   | 548   |
| COD <sub>Mn</sub> (mg/L) | 70    | 70    | 60    | 67    |
| BOD(mg/L)                | 2.5   | 3.9   | 4.1   | 3.5   |
| TOC(mg/L)                | 51.8  | 52.0  | 45.8  | 49.9  |
| DOC(mg/L)                | 48.4  | 49.9  | 44.3  | 47.5  |
| $A_{250}$                | 1.087 | 1.078 | 0.999 | 1.055 |

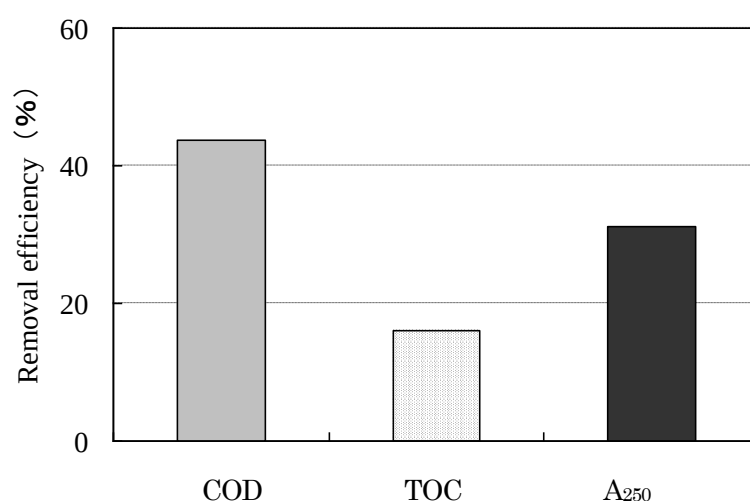


図2 浸出水処理実験による COD、TOC および A<sub>250</sub> 平均除去率

#### 研究発表等

矢吹芳教・相子伸之・豊原憲子・森達摩・安保正一・松岡雅也・竹内雅人・北宅善昭・山田正人・石垣智基、(2010)、廃棄物埋立処分場浸出水に含まれる有機物の分解に関する研究－樹脂分画法を用いた酸化チタン光触媒の処理特性評価－、第44回日本水環境学会年会講演要旨集、641

矢吹芳教・相子伸之・豊原憲子・森達摩・安保正一・松岡雅也・竹内雅人・北宅善昭・山田正人・石垣智基、(2009)、太陽光条件下における酸化チタン光触媒資材を用いた埋立地浸出水処理、第43回日本水環境学会年会講演集、567

## 6. 酸化チタン光触媒資材を用いた壁泉処理による現地における浸出水連続処理試験

### 目的

難分解性有機物を多く含む廃棄物埋立処分場からの浸出水の光触媒資材を用いた処理として、処理原水を溜める浅層パドルタイプや回転円板処理法よりも壁泉処理で処理効率が高いことを確認した。この壁泉処理装置を廃棄物埋立処分場に設置し、連続的に浸出水処理を実施し、長期間の連続運転による除去効率の変化を調査した。

### 方法

#### 1) 現地における連続実証試験

先述の壁泉タイプの処理装置を現地に設置した。この装置下部には25L容量の容器を設置し、それ以上の水が降雨あるいは処理原水として供給されればオーバーフローし、サンプル採取できるように集水用のバケツを設置した（図1）。1日の処理水量は10Lとし、装置下部の容器にペリスタポンプを用いて供給した。なお、浸出水は先述の試験と同様に24時間曝気後に24時間静置したものを試験に供した。

測定項目は、TOC、DOC、CODおよびA<sub>250</sub>を測定した。

#### 2) COD濃度の予測

光触媒による浸出水処理後の放流水のCOD予測濃度を（1）式～（4）式により求めた。

$$C = L / Q \quad (1)$$

$$L = Q_b \cdot C_0 + Q_{in} \cdot C_{in} - V \cdot R \cdot M \quad (2)$$

$$Q = Q_b + Q_{out} \quad (3)$$

$$Q_{out} = Q_{in} - Q_v \uparrow + Q_p \downarrow \quad (4)$$

C：放流水のCOD予測濃度（mg/L）、L：予測日のCOD負荷量（mg）

Q：予測日の水量（L）、Q<sub>b</sub>：水槽内の水量（L）、C<sub>0</sub>：前日のCOD濃度（mg/L）

Q<sub>in</sub>：流入水の流量（L）、C<sub>in</sub>：流入水のCOD濃度（mg/L）、

V：COD除去速度（mg/MJ）、R：日射量（MJ/m<sup>2</sup>）・M、M：触媒面積（m<sup>2</sup>）

Q<sub>out</sub>：放流水の流量（L）、Q<sub>v</sub>：蒸発散量（mm）・M、Q<sub>p</sub>：降水量（mm）・M・3<sup>1/2</sup>/2

また、（4）式の蒸発散量（Q<sub>v</sub>）の予測には（5）式のペンマン式（樫根、1980）を用いた。

$$ET_{pen} = \frac{\Delta}{\Delta + \gamma} \cdot \frac{R_n - G}{l} = \frac{\gamma}{\Delta + \gamma} \cdot f_w \cdot (e_s - e) \quad (5)$$

ET<sub>pen</sub>：蒸発散量推定値（mm）、Δ：気温Tでの飽和水蒸気曲線の勾配（hPa・℃<sup>-1</sup>）

f<sub>w</sub>：風速関数f<sub>w</sub>=0.26(1+0.54u)、u：風速（m・s<sup>-1</sup>）、e<sub>s</sub>：気温Tにおける水蒸気圧

e：空気の水蒸気圧、R<sub>n</sub>：純放射（MJ/m<sup>2</sup>）、G：地中熱伝導量（MJ/m<sup>2</sup>）、γ：乾湿度定数

気象データは、気象庁のアメダスデータ（堺市）および当センターにおける観測データを用い、上式により計算される COD 濃度と実測された COD 濃度から予測式を検証した。また、将来の COD 濃度の予測には、2009 年の観測データを用いた。

## 結果及び考察

### 1) 連続試験における実測値

壁泉処理に用いた浸出水の水質を表 1 に示した。試験に供した浸出水の pH、EC、COD、BOD、TOC、DOC および  $A_{250}$  の平均値は、それぞれ 10.7、578 mS/m、72mg/L、6.5 mg/L、46.2 mg/L、44.4 mg/L および 0.765 であり、BOD/ COD が 0.1 以下であり非常に低く、浸出水中の有機物の多くは難分解性有機物であることが推察された。また、TOC の 95%以上が DOC であり、試験に供した浸出水中の有機物のほとんどが溶存態であった。

処理試験期間中の日射量あたりの平均 COD 除去速度は 20 mg/MJ であり、夏期に実施した試験（16.1 mg/MJ）と同程度であった。連続野外試験において 1 ヶ月実施しても除去速度は減少せず、光触媒資材の劣化による影響は見られなかった（図 2）。

表 1 壁泉処理に用いた浸出水の水質

|                          | 平均値   |
|--------------------------|-------|
| pH                       | 10.7  |
| EC (mS/m)                | 578   |
| COD <sub>Mn</sub> (mg/L) | 72    |
| BOD (mg/L)               | 6.5   |
| TOC (mg/L)               | 46.2  |
| DOC (mg/L)               | 44.4  |
| $A_{250}$                | 0.765 |



図 1 連続野外試験に用いた壁泉処理装置

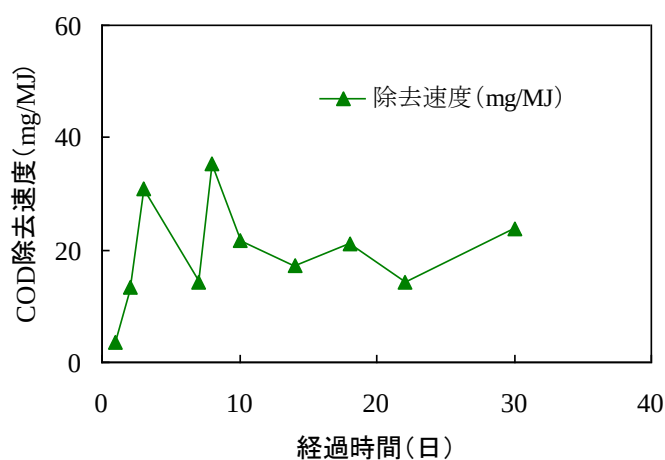


図 2 連続野外試験における COD 除去率

## 2) 予測式の検証

予測式の妥当性を検証するため、1ヶ月間の現地実証試験により得られた実測データと式(1)による予測値とを比較した。実測されたCOD濃度は流入水(COD濃度in)で75mg/L前後を推移し、処理後の流出水(COD濃度out)は60.8mg/Lから81.2mg/Lの間で推移した。CODの結果、実測された処理後の浸出水のCOD濃度(COD濃度out)とCOD濃度予測値が比較的良く一致しており(図3)、(1)式により壁泉型の光触媒処理による浸出水のCOD濃度を予測できることが示唆された。

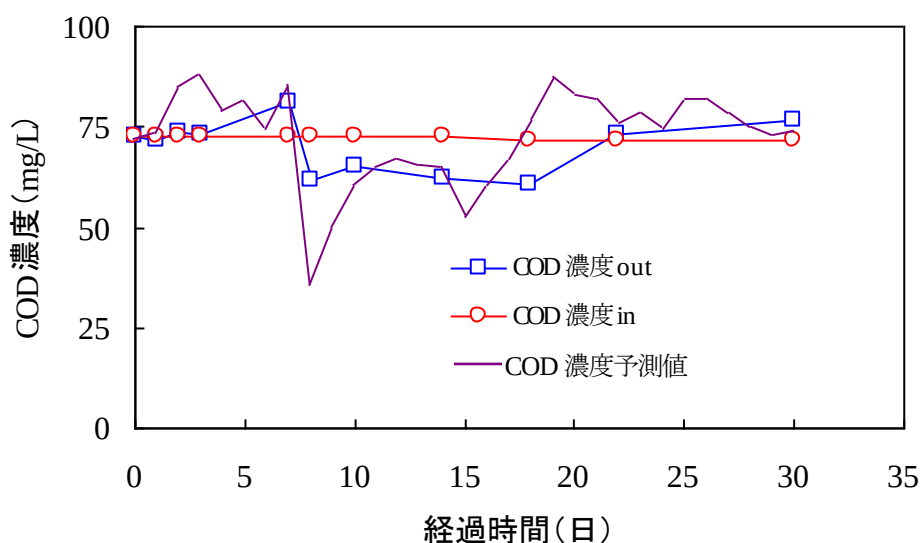


図3 連続野外試験におけるCOD濃度の実測値と予測値の推移

## 3) 現地における光触媒処理を用いた浸出水処理への提言

(1)式と気象データ(図4)を用いて、年間を通じての壁泉型の光触媒処理装置による浸出水処理水の濃度を予測した。処理水量は夏期に装置を設置した埋立処分場から排出される浸出水の最大量である700m<sup>3</sup>、春期および秋期は525m<sup>3</sup>、冬期は350m<sup>3</sup>、使用する光触媒の面積は15,000m<sup>2</sup>、浸出水を溜めて循環させる水槽の容量は500m<sup>3</sup>に設定した。また、連続実証試験の結果に基づいて、処理原水のCOD濃度は75mg/L、光触媒資材のCOD除去速度は20mg/MJとした。

その結果、現状の紫外光応答型光触媒を用いた装置では、COD濃度は降雨などにより40mg/L以下に低下する時期があるものの、現地の排出時の目標値60mg/Lを上回ることが多く、70mg/Lに達する場合も予測された。今回の現地実証試験では、光触媒資材として紫外光応答型を用いている。本事業第Ⅱ章の成果から、可視光応答型光触媒資材は紫外光応答型光触媒の2倍の速度でフミン酸由来の有機物を分解できることが明らかとなっている。また、本事業第Ⅰ章の成果から可視光

応答型光触媒と紫外光応答型光触媒の積層構造構築や HF 処理により、可視光応答型光触媒の活性を大幅に向上させることが可能となっている。したがって、現地実証型壁泉型処理装置による浸出水処理試験で使用した紫外光応答型光触媒を可視光応答型光触媒に置き換えることにより、2 倍以上の処理効率上昇は可能であると思われる。これを考慮に入れ、触媒の COD 除去速度を 2 倍、あるいは 3 倍に設定して COD 濃度を予測した結果を図 5 に示した。触媒による COD 除去速度を 2 倍にすれば、ほとんどの時期で処理水の COD 濃度が 60mg/L を下回ることが予測された。また、触媒による COD 除去速度を 3 倍にすれば、1 年間を通じて、処理水の COD 濃度を 60 mg/L 以下に保たれることが予測された。

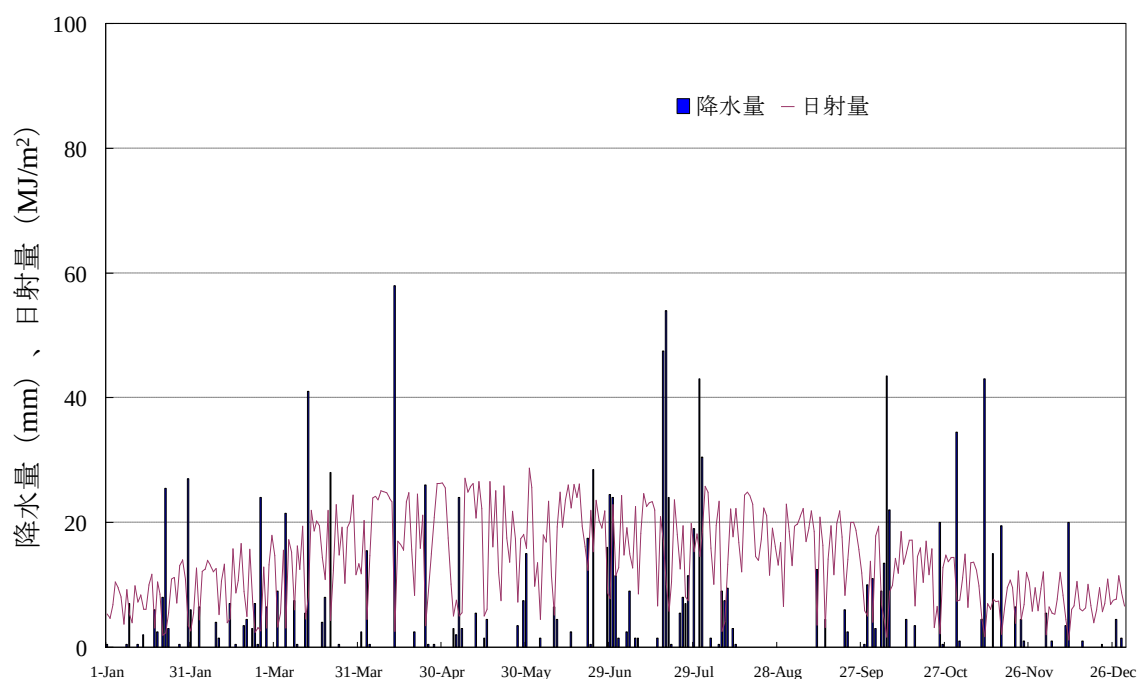


図 4 COD 濃度予測に用いた気象データ

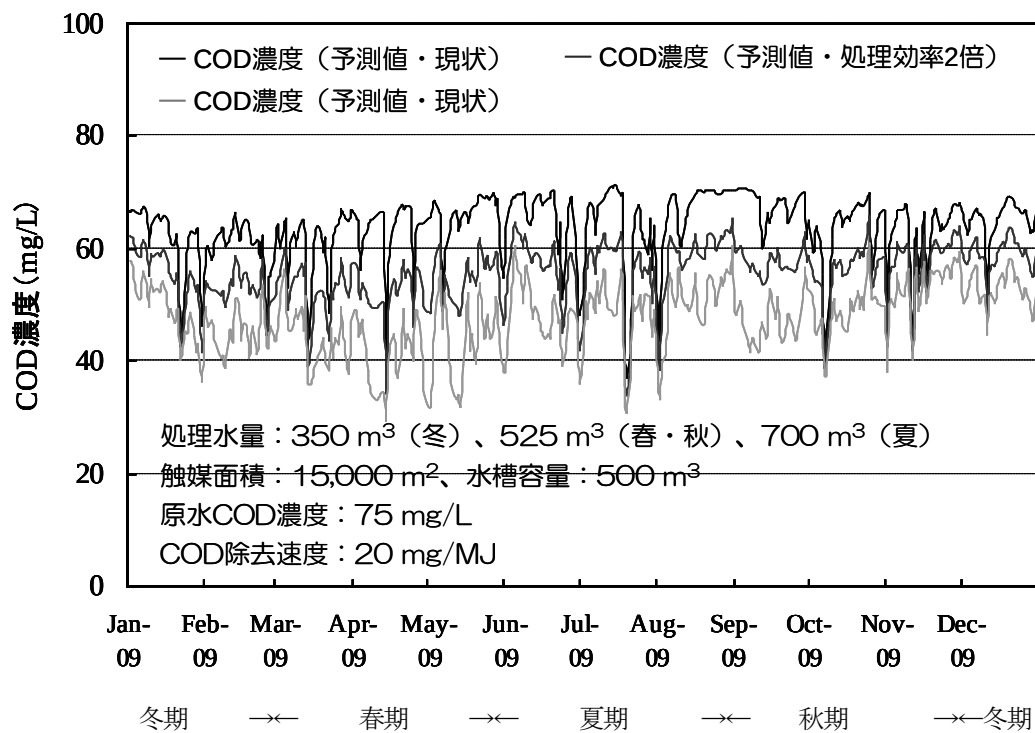


図5 連続野外試験におけるCOD濃度の変動予測

#### 引用文献

榎根 勇、1980、水文学、大明堂、272