

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：30107

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2022

課題番号：19K23538

研究課題名（和文）浄水処理システムへの実装を目指した酸化チタン表面の加工方法の確立

研究課題名（英文）The entrenching of the processing method on the titanium oxide surface: Aiming at implementation in the water treatment system

研究代表者

安藤 直哉（Ando, Naoya）

北海学園大学・工学部・准教授

研究者番号：20847595

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、酸化チタン表面に微細凹凸構造を付与する方法に関する検討、微細凹凸構造を付与した酸化チタンによるアンモニア除去性の確認、水道原水中の溶存態有機物の酸化処理性の確認を行った。では、市販の有機化合物（ポリマー）造孔剤を用い、焼結することで凹凸構造を付与できることを確認した。では、微細凹凸構造を付与により、光触媒反応により水中のメチレンブルーおよびアンモニア除去性が向上した。では、光触媒反応により有機物が分解され、消毒目的で添加される塩素の消費量が多くなることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

浄水処理システムでの使用実績があるアルミナをベースとしたセラミック基材への酸化チタンの修飾を行う。修飾と同時に酸化チタンの焼結を行うが、予め酸化チタンと有機物を混合することで、焼結時に有機物を燃焼消失させ酸化チタン表面への微細凹凸構造の形成を試みる。本方法が確立できれば、すでに実装されているセラミック製品同様に、工業的に供給することが可能となる。

研究成果の概要（英文）：In this study, I investigated a method for imparting a microcavity and convexity structure to titanium dioxide surfaces, confirmed that titanium dioxide with a microcavity and convexity structure removes ammonia, and investigated the effect of ammonia on the surface of titanium dioxide. In , I confirmed that a commercially available organic compound (polymer) as a pore-forming agent can be used to give a concavo-convex structure by sintering. In , The micro asperity structure improves the removal of dissolved methylene blue and ammonia in water through photocatalysis. In , it was found that the photocatalytic reaction decomposes dissolved organic matter and increases the consumption of chlorine added for disinfection purposes.

研究分野：土木環境システム関連

キーワード：光触媒 アンモニア処理 有機物処理 酸化処理 塩素消費量 浄水処理

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

浄水処理における塩素使用量の削減は、発がん性や変異原性のリスクが指摘されている消毒副生成物の生成量の低減につながるため注目されている。塩素処理は、アンモニア分解処理や消毒工程などに用いられている。特にアンモニア分解には、アンモニア 1 mg の分解に対し塩素が 7 mg 以上も必要となり塩素使用量が多い。塩素を使用しないアンモニア処理方法として、酸化チタン (TiO₂) と紫外線 (UV) を用いた光触媒反応によるアンモニア処理方法が提案されているが、TiO₂ の触媒反応が低く、実装が進んでいない。申請者は、TiO₂ 表面に微細凹凸構造を付与し、比表面積を増加させ、かつ照射された UV を光の閉じ込め作用により有効利用できるのではないかと考え本研究を立案した。

2. 研究の目的

TiO₂ 表面への加工には精密加工機械を使用する方法も提案されているが、生産能力が律速となる。そこで、浄水処理システムでの使用実績があるアルミナをベースとしたセラミック基材への酸化チタンの修飾を行い、同時に酸化チタンの焼結を行う。その時に、予め酸化チタンと有機物 (ポリマー) 造孔剤を混合することで、焼結時に有機物を燃焼消失させ酸化チタン表面への微細凹凸構造の形成方法を確認する。本方法が確立できれば、すでに実装されているセラミック製品同様に、工業的に供給することが可能となる。

3. 研究の方法

①TiO₂ 表面への微細凹凸構造付与

アナターゼ型の粉末 TiO₂ 試薬にポリマー造孔剤 (50%粒子径: 4.0, 12.1, 22.8, 50.4 μm) を添加し、超純水と分散剤を加え混合し、セラミック基板 (2.5×10⁻³ m²) に塗布し、800 °C で焼結したものを TiO₂ として使用した。ポリマー造孔剤の配合率 (mass/mass) は 0.0 (TiO₂ のみ), 5.0, 10.0, 20.0 % とした。

②TiO₂ と UV による光触媒反応の確認

(1) メチレンブルー脱色実験

メチレンブルー試薬を超純水、水道水に 1.0 mg/L になるよう添加したものを純水系、市水として実験原水として用いた。メチレンブルー濃度は波長 663 nm の吸光度を測定し算出した。

浸漬実験では、メチレンブルー原水 100 mL を 500 mL ビーカーに計り取り、TiO₂ を一夜浸漬させたのち原水 100 mL を置換し、UV 照射を開始した。

攪拌実験では、浸漬工程までを浸漬実験と同様とし、実験開始前に原水 200 mL に置換し、マグネティックスターラーで攪拌しながら UV 照射を行った。UV 光源には波長 280 nm を主に照射する LED 光源 (UV-LED) または中圧水銀ランプを用いた。照射強度は、測定波長 254 nm に調整された光度計で、気相中で基板面の平均照射強度が任意の設定値となるように調整した。

(2) アンモニア分解実験

アンモニア試薬を水道水に添加したものを市水系として実験原水として用い、攪拌実験を行った。光触媒反応によるアンモニアの分解性を、インドフェノール法によりアンモニア濃度を定量した。

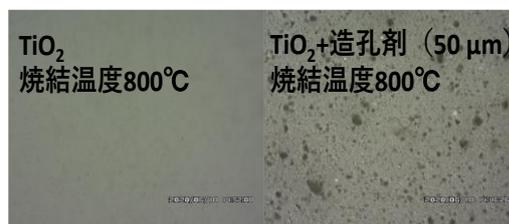


図1 TiO₂ 表面の光学顕微鏡画像

左: TiO₂ のみで 800°C にて焼結
右: TiO₂ と粒径 50 μm のポリマー造孔剤を比率 80:20 で混合し、800°C で焼結
浸漬実験。

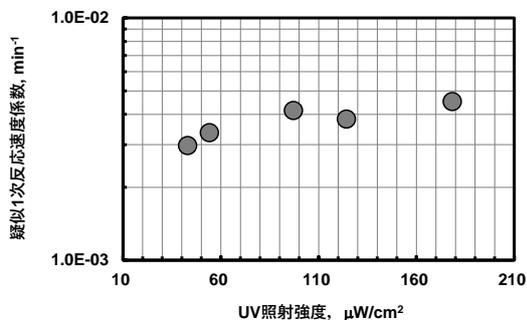


図2 UV 照射強度とメチレンブルー分解速度との関係

UV 光源は LED (ピーク 280 nm), 照射強度測定波長は 254 nm, 照射強度は 43,54,97,124,178 μW/cm², 浸漬実験。

(3) 溶存性有機物分解実験

北海道オホーツク海地域の河川表流水を採水し、実験原水として使用した。実験原水を $20 \pm 1^\circ\text{C}$ まで昇温後、凝集 pH を 6.8 ± 0.1 に調整し、凝集沈殿処理水の E260 が 0.160 ± 0.010 となるよう PACl (塩基度 50) を所定量添加した。その後ろ過 (親水性 PTFE 膜: 公称孔径 $0.2 \mu\text{m}$) を行った。ろ過水 250 mL を 500 mL ビーカーに測り取り、マグネティックスターラーにより十分攪拌しながら、 TiO_2 表面で測定波長 254 nm において UV 強度が 3.5 mw/cm^2 になるよう照射し UV 処理 (UV 系) および UV- TiO_2 処理 (TiO_2 系) を行った。残留塩素濃度は、各処理水に塩素濃度 1.0 mg/L になるように塩素を添加し、所定の時間経過後に塩素濃度を測定した。溶存有機物の指標として E260 は波長 260 nm における吸光度、TOC は TOC 計により測定した。

4. 研究成果

① TiO_2 表面への微細凹凸構造付与

セラミック基板に粉末 TiO_2 のみと、ポリマー造孔剤を混合したものを、 800°C で焼結した。 TiO_2 表面の光学顕微鏡画像を図 1 に示す。 TiO_2 (図左) の表面は滑らかであるのに対し、ポリマー造孔剤を混合した場合 (図右) は、表面への微細凹凸構造を確認した。

② TiO_2 と UV による光触媒反応の確認

(1) メチレンブルー脱色実験

UV 照射強度とメチレンブルー除去率の疑似 1 次反応速度係数との関係を図 2 に示す。UV 照射強度が強い程、疑似 1 次反応速度係数が大きく、照射強度 43、54、97、124、 $178 \mu\text{W/cm}^2$ の反応速度係数は、 3.0×10^{-3} 、 3.4×10^{-3} 、 4.1×10^{-3} 、 3.8×10^{-3} 、 $4.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ であった。一方で、UV 照射強度が大きい程、疑似 1 次反応速度係数の上昇が鈍化した。このところは、 TiO_2 が使用できる光子の量は決まっており、UV 照射強度を大きくしても、光触媒反応性が比例して向上しないと報告されており、本結果も同様の傾向であると考えられる。

ポリマー造孔剤の配合率が光触媒反応にあたる影響を確認するため、配合率が異なる TiO_2 のメチレンブルー除去実験を行い、除去率から疑似 1 次反応速度係数を算出し比較した (図 3)。粒子径が小さいほど疑似 1 次反応速度係数が大きく、光触媒反応によるメチレンブルー除去性が高く、粒子径 5、12、30、50 mm の反応速度係数は 5.3×10^{-3} 、 4.8×10^{-3} 、 3.6×10^{-3} 、 $3.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ であった。この結果より、ポリマー造孔剤の粒子径が小さい、すなわち細かな微細凹凸構造の方がより光触媒反応性が高いことが示唆された。

ポリマー造孔剤の配合率とメチレンブルー除去率との関係を図 4 に示す。純水系および市水系ともにポリマー造孔剤配合率

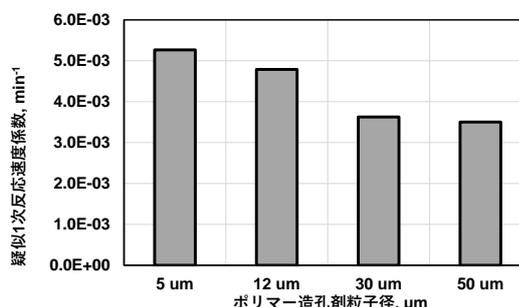


図3 ポリマー造孔剤の粒子径とメチレンブルー分解速度との関係

粒径は 50% 平均粒径

UV 光源は LED (ピーク 280 nm), 照射強度測定波長は 254 nm, 照射強度は $97 \mu\text{W/cm}^2$, 配合率 5.0%, 浸漬実験。

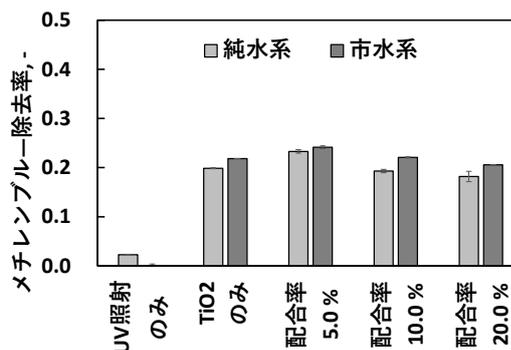


図4 ポリマー造孔剤配合率とメチレンブルー除去率との関係

UV 光源は LED (ピーク 280 nm), 照射強度測定波長は 254 nm, 照射強度は $97 \mu\text{W/cm}^2$, $n=2$, 攪拌実験

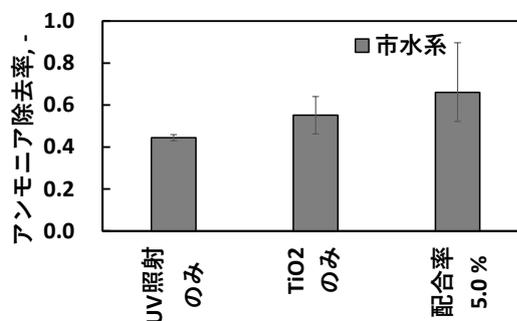


図5 ポリマー造孔剤配合率とアンモニア除去率との関係

UV 光源は LED (ピーク 280 nm), 照射強度測定波長は 254 nm, 照射強度は $97 \mu\text{W/cm}^2$, $n=2$ (UV 照射のみ, TiO_2 のみ), $n=4$ (配合率 5.0%), 攪拌実験。

5%の除去率が最も高く、純水系と市水系のメチレンブルー除去率は0.23と0.24であった。TiO₂のみの除去率は純水系が0.20、市水系が0.22であった。

(2) アンモニア分解実験

市水系におけるアンモニアの除去率を図5に示す。UV照射のみ、TiO₂のみ、配合率5%のアンモニア除去率は0.44、0.55、0.66であり、TiO₂表面に微細凹凸構造を付加することによりアンモニア除去性が向上することが示唆された。

(3) 溶存性有機物分解実験

UV系およびTiO₂系におけるUV照射によるE260の変化を図6に示す。UV照射により凝集沈殿ろ過処理水の0.141 abs 50 mm⁻¹より、照射時間0.5時間ではUV系は0.116 abs 50 mm⁻¹、TiO₂系では0.108 abs 50 mm⁻¹と低下した。また、照射時間1、2時間においてもUV系に対しTiO₂系のE260値が低い傾向を確認した。一方で、照射時間とE260除去率との関係を明確にはできなかった。

UV系およびTiO₂系におけるUV照射によるTOCの変化を図7に示す。UV照射前のTOCは1.4 mg/Lであるのに対し、TiO₂系は照射時間0.5、1、2時間のTOCは1.8、1.5、1.6であった。UV系は1.6、1.5、1.5 mg/Lであった。E260と異なり、TOCはUV照射および光触媒反応による濃度減少が確認できなかった。このことから、UV照射および光触媒反応によって有機物中のE260成分が優先的に分解していることが示唆された。

UV照射および光触媒処理水に塩素を添加し、残留する塩素濃度の比較を行った(図8)。UV系およびTiO₂系の塩素濃度は接触時間1時間では2.1および1.9 mg/L、24時間では1.5および1.2 mg/Lと、時間の経過とともに塩素濃度の低下を確認した。また、TiO₂系はUV系に対しいずれの接触時間においても残留する塩素濃度が低かった。したがって、光触媒反応により、TOCには大きな変化がないものの、有機物中のE260成分が優先的に分解することにより、塩素と反応する有機物成分が増加したと推測できる。

TiO₂表面に微細凹凸構造を付加することにより、メチレンブルー除去性とアンモニア除去性が向上するメカニズムについて、微細凹凸構造によるTiO₂表面の比表面積の増加が考えられた。図9にN₂ガス吸着法により測定した比表面積の結果を示す。TiO₂のみ、配合率5%、配合率20%の比表面積は、11.7、11.9、10.5 m²/gであり、TiO₂のみを基準に考えると配合率5.0%は1.02倍、配合率20%は0.90倍であった。一方で、純水系のTiO₂のみ、配合率5%、配合率20%のメチレンブルー除去率は、TiO₂のみを基準とすると配合率5%は1.15倍、配合率20%は0.90倍であった。したがって、微細凹凸構造による比表面積の増加量から、光触媒反応によるメチレンブルー除去性の向上を説明できなかった。

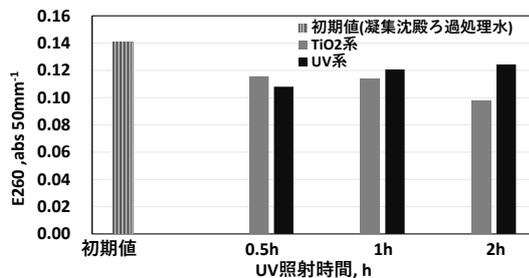


図6 UV照射時間とE260の変化

UV光源は低圧水銀ランプ、照射強度測定波長は254 nm、照射強度は3.5 mw/cm²、n=1、配合率5.0%、攪拌実験。

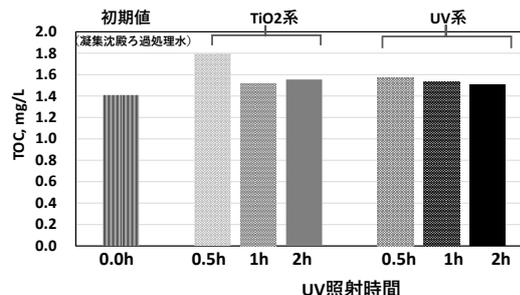


図7 UV照射時間とTOCの変化

UV光源は低圧水銀ランプ、照射強度測定波長は254 nm、照射強度は3.5 mw/cm²、n=1、配合率5.0%、攪拌実験。

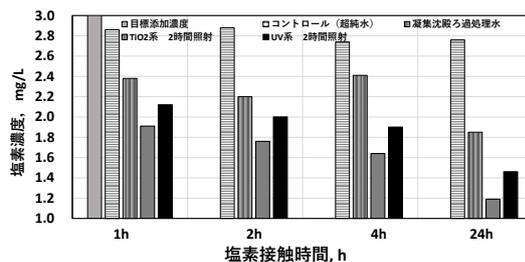


図8 接触時間による塩素濃度の変化

目標塩素濃度3.0 mg/L、遊離塩素濃度を測定、塩素接触中は密閉し室温の暗室で静置。

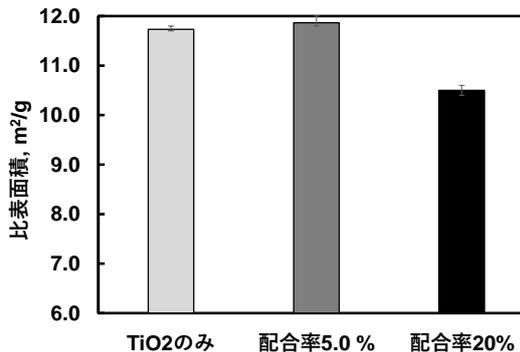


図9 TiO₂の比表面積

n=3、N₂ガス吸着法による細孔分布測定結果。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 安藤直哉
2. 発表標題 紫外線-光触媒によるアンモニア除去に関する基礎研究
3. 学会等名 令和3年度 日本水道協会全国会議（水道研究発表会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 蔵重夏生
2. 発表標題 紫外線と光触媒の組み合わせによる有機物の除去性評価
3. 学会等名 第57回日本水環境学会年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------