

光触媒による水質浄化技術

独立行政法人産業技術総合研究所 サステナブルマテリアル研究部門
環境セラミックス研究グループ長 埜田 博史

酸化チタン光触媒を用いた水処理は、従来の活性汚泥法などの微生物を用いた水処理に比べて、触媒が無機物で耐久性に優れており、pHや温度、毒性などによって反応が制約されず、ダイオキシンを始め、ほぼ全ての有機化合物を炭酸ガスや水へ酸化分解することができ、悪臭の分解や殺菌、防かび、防藻などを行うことも可能である。

1. はじめに

近年、有機溶剤や農薬を始めとする様々な化学物質や生活排水、産業廃水による水質汚染が広範囲に進んでおり、深刻な問題となっている。例えば、産業界やクリーニング業において洗浄液や溶剤などとして広く使用されているテトラクロロエチレンやトリクロロエタンのような有機塩素化合物は、有毒で発癌性を持ち、地下水や河川を汚染しているだけでなく、水道水の塩素処理によっても生成するため、以前から問題となっていたが、最近ではさらに、環境ホルモンなどの地球規模の汚染が人類の生存を脅かす深刻な問題となっている。これは、環境を汚染しているさまざまな化学物質が内分泌攪乱物質としてホルモン様の働きをし、動物の雌の雄化や雄の雌化などの生殖異常などを引き起こすものである。この環境ホルモンなどは1兆分の1gという極めて低い濃度でも働き、地球規模で汚染が進んでいるため、処理が大変困難である。従来、環境汚染物質の処理は捕集して濃縮し、焼却などの熱分解による方法が行われていたが、環境ホルモンに対して同じ方法を採用とすれば、汚染が広範囲に広がっているため膨大な量の水を処理しなければならない。そのためには、化石燃料などの大量のエネルギーが必要となり、それに伴って多量の炭酸ガスが発生し、さらに焼却処理に伴いダイオキシンなどの猛毒物質を生成する恐れがある。したがって、従来の技術で環境ホルモンのような環境中に低濃度で広がっている環境汚染物質を取り除こうとすれば、エネルギー危機と地球温暖化とさらなる環境汚染を招くことになるため、新しい有効な環境浄化技術が求められていた。

光触媒は化石燃料を使用しなくても、太陽光などのクリーンな光のエネルギーを利用するだけで、分解されにくい種々の化学物質を容易に分解・無害化することができる。したがって、光触媒を用いることにより、エネルギー危機を招くことなく、地球規模の環境汚染を浄化することが可能となることから、環境浄化の切り札として大きな期待を集めている。

2. 光触媒の特徴^{1, 2)}

光触媒は光を吸収してエネルギーの高い状態となり、そのエネルギーを反応物質に与えて化学反応を起こさせる物質のことである。光触媒として用いられるのは半導体や金属錯体などであるが、その中で最もよく使用されているのが酸化チタンである。酸化チタンは顔料として広く使用されており、歯磨き粉や化粧品にも使われ、食品添加物としても認められている安全無毒で安価で耐久性に優れた物質である。この酸化チタンに光を当てると、

太陽電池に使われているシリコンなどと同様、マイナスの電荷を持った電子とプラスの電荷を持った正孔が生成する。この電子と正孔は非常に強い還元力、酸化力を持っており、水と溶存酸素などとの反応により、OHラジカルやスーパーオキシドアニオン(O_2^-)などの活性酸素を生じる。有機物を構成する分子中の炭素-炭素結合、炭素-水素結合、炭素-窒素結合、炭素-酸素結合、酸素-水素結合、窒素-水素結合などの結合エネルギーは、 100 kcal/mol 前後であるのに対し、正孔やOHラジカルのエネルギーは 120 kcal/mol 相当以上とはるかに大きいため、これらの結合を簡単に切断して水や炭酸ガスなどの無毒な物質に分解することができる。この作用により、水中に溶け込んでいる種々の有害な化学物質や悪臭物質のような空気中の化学物質を簡単に分解・無害化することができる。さらに、この正孔やOHラジカルは、消毒や殺菌に広く使われている塩素や次亜塩素酸、過酸化水素、オゾンなどよりはるかに強い酸化力をもっているため、殺菌や防カビなどにも使用することができる。そして、光の照射によって、ほぼ全ての有害有機物質を分解・無害化することができ、しかも、有毒な薬品や化石燃料などを使用せずに、クリーンで無尽蔵の太陽光を利用して、拡散した環境汚染物質を安全にかつ効率良く処理でき、半永久的に使用できるなど、数多くの利点を持っている。

3. 光触媒の材料開発^{1, 2)}

酸化チタンなどの顔料を含んだ塗料に太陽光を当てておくと塗料が分解されてぼろぼろになっていくが、光触媒反応はこの無機化合物による光分解反応、つまり塗料の劣化などとして古くから知られており、長い間マイナスのイメージで捉えられていた。そのため、顔料メーカーはこの光触媒反応を抑えるため、酸化チタンなどの顔料の表面を光触媒反応を起こさないセラミックスで被覆するなどの劣化防止の研究を一生懸命行ってきた。ところが、この光触媒反応を逆に積極的に利用しようという研究が1950年代から始められた。本多・藤嶋効果が発見される10年以上前の1956年に既に既に京都工芸繊維大学の加藤真市氏と増尾富士雄氏によって酸化チタンの光触媒反応を利用した過酸化水素の製造方法の特許出願が行われ、57年には米国でも特許出願され、59年に米国特許が成立している^{3, 4)}。そして、1964年には両氏によって工業化学雑誌に「酸化チタンを光触媒とする酸化反応に関する研究(第1報) 酸化チタンを光触媒とするテトラリンの液相酸化」という論文が既に発表されている⁵⁾。この酸化チタン光触媒を用いた有害有機化学物質の分解・無害化の研究は多くの研究者により行われ、炭化水素、芳香族炭化水素、有機塩素化合物、DDT、有機リン化合物などの殺虫剤、除草剤、農薬、有機リン化合物、ダイオキシン、界面活性剤、サリンやタブンなどの毒ガスのモデル化合物、メッキ廃液に含まれるシアン化合物など、これまで100種類以上の物質が、 CO_2 、 H_2O 、 PO_4^{3-} 、 Cl^- などに無機化され、無害化されることが明らかにされてきた。

しかしながら、これらの実験では光触媒として粉末のものが用いられ、有害物質を含んだ水に光触媒を分散して光を照射するという方法が取られており、なかなか実用化が進まなかった。つまり、粉末の光触媒を用いると、処理後の水と光触媒粒子との分離が困難で取扱いが難しいことや、パッチ処理しかできない、つまり連続処理できないなどの欠点があり、なかなか製品化できなかつたわけである。

そこで、このような欠点がなく、取り扱いやすい、基材に固定化した酸化チタン固定化

光触媒の開発が行われた。チタンのアルコキシドからチタニアゾルをつくり、ディップコーティング法によってガラス基板の上にコーティングした後、乾燥、焼成し、これを繰り返すことにより、透明で耐久性に優れた高性能の酸化チタン薄膜光触媒が作製された^{2, 6)}



図1 光触媒ガラスウェア

。透明なガラス基板などの基材の上に固定化した場合、この酸化チタン薄膜光触媒は基板を透過してくる光を利用することができ、水処理などを連続的にかつメンテナンスフリーで行うことができ²⁾、また、抗菌作用²⁾や超親水性²⁾も有する。ガラス器にこの酸化チタン透明薄膜光触媒をコーティングし、世界で初めて製品化された光触媒機能性ガラスウェアを図1に示す^{2, 6)}。

さらに、酸化チタン光触媒は上述したように強力な酸化分解力・殺菌力を示すが、対象物質が表面に来なければ、分解などの反応を起こすことができない。そこで、対象物質を吸い寄せて分解するため、吸着機能を有する透明で多孔質の担体（シリカゲル）に酸化チタン透明薄膜をコートした高性能の光触媒が開発された（図2）。

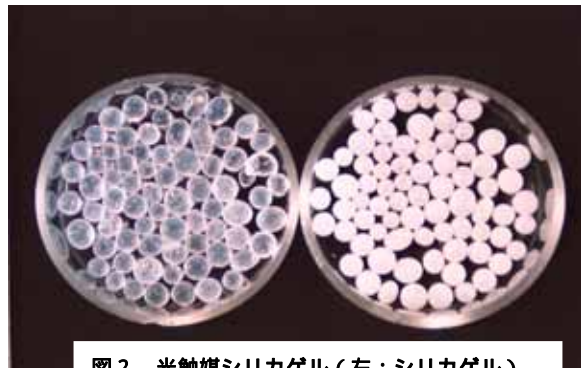


図2 光触媒シリカゲル（左：シリカゲル）

この触媒はシリカゲル内部の細孔の表面にも酸化チタン膜がコートされており、 $450\text{ m}^2/\text{g}$ もの比表面積を持っている。光触媒反応は表面で反応が起こり、表面積が大きいほど、効率が向上するため、この多孔質光触媒は悪臭の分解や水処理を効果的に行うことができ、有害化学物質を吸着して効率良く分解処理することができる。しかも吸着された有害化学物質は光の照射により炭酸ガスなどに酸化分解され、触媒自体は再生される。そのため、この光触媒シリカ

ゲルは自己再生型の吸着剤ということもでき、繰り返し使用することができる。

このような材料開発の進展により光触媒の実用化が大きく進展した。

4. 光触媒の水処理への応用

光触媒は抗菌脱臭など、複数の用途に適用することが可能であるため、人口の高齢化に伴い大きな産業に成長すると予想されている介護分野などの用途にも最適であり、その応用分野は、水処理、空気浄化（脱臭・排ガス浄化）、セルフクリーニング・防汚、曇り止め、大気浄化、抗菌防かびなど、広範囲に及んでいる。そして、さらに土壌浄化、防藻、ぬめり防止、鮮度保持、歯科美容など、新しい分野への応用が進められており、これから

の光触媒産業の発展が期待されている。

現在、水質汚染が全世界に広がっており、特に開発途上国では深刻な状況であるが、光触媒による水質浄化技術は悪臭の分解や殺菌、防かび、防藻などを行うことも可能であり、太陽光の豊富であるがエネルギー事情の悪い開発途上国でも使えるため、大きな期待を集めており、光触媒の応用分野の中で潜在的に最も大きな市場を持っている。

現在、水処理法としては活性汚泥法などの微生物処理が多く用いられているが、有機塩素化合物などの処理が難しく、余剰汚泥の発生が問題となっている。これまで、余剰汚泥は焼却処理や埋め立て処理が行われていたが、埋め立て適地もなくなって埋め立て費用も高騰してきており、焼却した後の灰の処理が問題となっている。

光触媒、特に酸化チタン光触媒を用いた水処理は、従来の活性汚泥法など微生物を用いた水処理に比べて、触媒が無機物で耐久性に優れており、pH、温度、毒性などによって反応が制約されないという特長を持っている。また、酸化チタン光触媒を用いて水処理を行う場合を塩素処理やオゾン処理の場合と比較してみると、塩素処理の場合には水中の有機物と塩素が反応して発ガン性を持つトリハロメタンなどの天然に存在しない有害な有機塩素化合物ができ、オゾン処理の場合も発ガン性のあるアルデヒドや臭素酸イオンができる。これに対し、酸化チタン光触媒を用いる場合には、ほぼ全ての有機物が二酸化炭素にまで完全に酸化され、しかも、塩素やオゾンが有毒であるのに対し、酸化チタンは無害であるため、安全に処理することができる。さらに、塩素処理やオゾン処理の場合には、塩素やオゾンを投入した後は反応が完結するまで止めることはできないが、光触媒では光を照射しているときだけ反応を駆動することができるという特徴がある。

このような多くの利点を持つ酸化チタン光触媒を利用して実際の無害化処理システムを構築する場合、最初に考慮しなければならないことは、光触媒反応が酸化チタンの表面で起こり、そのためには光と水と酸素が必要であるということである。したがって、被処理水が光を通さないようであれば、液層を薄くして光が通るようにしなければならない。また、高濃度の有害物質を処理する場合には、酸素が消費されて不足してくるので、空気を吹き込むなどして酸素を補給する必要がある。そして、水処理に要する時間は水に含まれている有害化学物質の濃度と光の強さ、光触媒の表面積との相関関係で決まり、処理する有害化学物質の濃度が高いほど、また光の強度が弱いほど、処理に時間がかかることになる。この際、水に不溶な物や固形物がある場合には、さらに時間がかかる。そこで、太陽光を使うか人工光を使うかという光源の選択や、フィルターの使用や光を有効に利用するシステムデザインが非常に重要になる。

これまでドライクリーニングの排液に含まれている有機塩素化合物などの有機溶剤は曝気や加熱蒸発などによって排水から除去されていたが、有機溶剤自体はガス化して大気に放出されるため、大気汚染を招いていた。そのため、排液に含まれている有機溶剤を活性炭で吸着して除去するという方法が開発されているが、火災などの危険性があり、管理が難しく、有機溶剤を大量に排出する恐れがあった。しかも、その場合、有機溶剤を活性炭で吸着しているだけであるため、吸着した活性炭をさらに処理する必要がある。

一方、河川や海洋などの水中の有害物質、特にタンカーからの流出原油などを光触媒を用いて無害化処理する場合には、太陽光をいかに有効に利用するかが非常に重要となる。水に浮かぶ酸化チタン固定化光触媒ができれば、太陽光を利用したメンテナンスフリーの

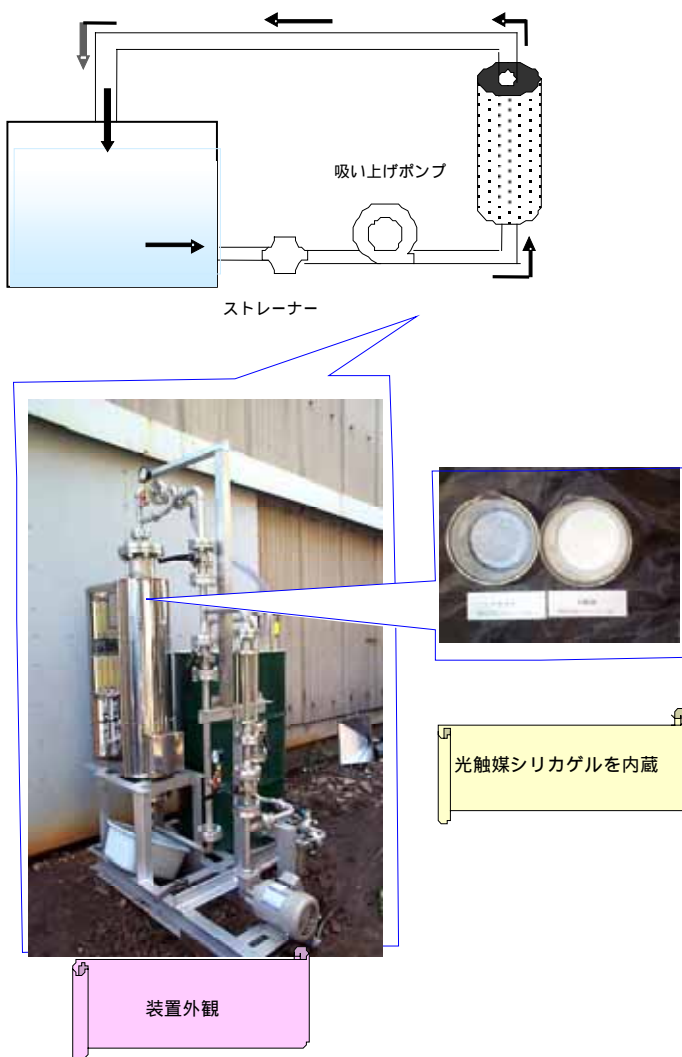
水処理が可能となる。その場合には大量の光触媒が必要となるため、大量生産したときの製品コストとゴミ問題・資源のリサイクルへの寄与をも考慮して、ガラス屑からつくられるリサイクル品の発泡ガラス（球状）を担体として用い、表面に酸化チタン透明薄膜をコートした軽量の水に浮かぶ酸化チタン固定化光触媒が開発された。この水浮の酸化チタン固定化光触媒を用いて、タンカーからの流出原油の分解が行われている。シャーレに入れた海水に三国町の海岸に漂着したナホトカ号からの流出原油を浮かべ、光触媒を入れてよく混ぜて流出原油を付着させた後、直射日光を当てたところ、一週間でほぼきれいに分解されるという結果が得られている^{2, 3)}。ナホトカ号からの流出原油は海水とのエマルジョンになっており、光が適度に酸化チタン固定化光触媒に当たるように原油が光触媒に付着するため、分解が速やかに行われたと考えられる。

さらに、光触媒をコンクリートに適用すると建築や土木などの分野で、幅広い応用が可能である。現在、河川の川底や護岸などで試験的に施工されてきており、水の浄化効果だけでなく、ぬめり防止効果や防かび効果も確認されている²⁾。

環境ホルモンの分解・無害化については北九州市環境科学研究所と産総研によって環境ホルモンの疑いのある化学物質の分解・無害化の実験が行われている。酸化チタン透明薄膜光触媒を直径 2 mm の石英ビーズにコートし、内径 8 mm、長さ 60 cm の石英ガラス管に詰め、環境ホルモンを含んだ水を流し、20 W のブラックライトあるいは殺菌灯からの光を照射することにより、ノニルフェノールやオクチルフェノールなどの環境ホルモンやビスフェノール A などの添加剤、有機リン系や有機塩素系などのさまざまな農薬を容易に分解することができ、NHK の 7 時のニュースでも大きく取り上げられた^{2, 6, 7)}。

現在、廃棄物処理施設の焼却炉からの排ガスのように空気中のダイオキシン類が大きな問題になっているが、製紙工程で発生するダイオキシン類を含んだ廃水や廃棄物焼却場の排ガス洗浄水（スクラバー水）に含まれるダイオキシン類のような水中のダイオキシン類の処理も潜在的な

図3 ダイオキシン類分解・水処理装置



問題となっている。特に最近では河川の水に水質基準以上のダイオキシン類が検出されて問題となっている。そこで、ダイオキシン類を分解処理するため、内部に光触媒シリカゲルと紫外線光源を設置したダイオキシン類分解・水処理装置が開発されている（図3）。

これを用いると排水中のダイオキシン類が99.9%除去され、分析機関でダイオキシン類を含んだ廃水の処理に使われ始めている^{8,9,10}。

さらに、光源として太陽光を利用した水中有害物質無害化処理システムの例を図4に示す。



図4 太陽光利用光触媒水処理システム

これは、縦1m、横1.5mのステンレス製容器に50cm角の石英ガラス板の窓が付いており、受光面が広いので太陽を光源として太陽光の下で使うのに適した構造となっている。これに光触媒シリカゲルを1m²当たり1kg敷き詰め、10ppmのメチレンブルー水溶液を入れて染色廃水の脱色実験を行ったところ、晴れた日の1日で1m²当たり100l程の処理能力が得られている^{6,11}。

以上のように、水中の有機化学物質が低濃度で量が少なく、液が透明な場合には光触媒処理で処理できるが、液が光を通しにくいほど着色していたり、水に不溶な物や固形物がたくさん入っている場合には、光触媒単独では処理に長い時間がかかり処理が困難である。そこで、活性汚泥法などの微生物処理などとの併用が進められている。微生物処理で処理して、光が透る程度にまできれいにしてやると、光触媒処理を効率良く行うことができる。実際の畜舎のし尿を微生物処理した後のまだ着色の残っている処理水を光触媒シリカゲルで処理することにより、脱色に成功している。

さらに、光が透過しにくく光触媒に光が当たりにくいため、処理が困難であった高濃度で懸濁物質を含んだ廃水処理を行うため、水中の懸濁物質を吸着しながら分解しながら沈殿するという新規機能を持った、鉄と酸化チタンを複合化した光触媒が開発された¹²。これを用いると化学的酸素要求量(COD)が60mg/lの農業廃水を農業用水質基準値の6mg/l以下に浄化するのに、通常の酸化チタン光触媒では太陽光下で24時間かかっていたのが、1/24の1時間で処理できるようになり、現在製品化が進められている。

このように光触媒による水処理の実用化が進んでおり、現在、水処理に関連した光触媒製品として、ガラス器や、藻や水ごけの繁殖を抑制する水槽、水が腐りにくく、花を長持ちさせる花瓶などが既に市販されている。また、光触媒を用いた24時間風呂も既に実用化されており、光触媒ペレットや光触媒コンクリートなどの素材や、浄水器、廃水処理装置、飲料水などの浄化・殺菌装置、超純水製造装置、染色廃水の脱色システム、簡易型浄水器、雨水浄化装置、メッキ廃液に含まれるシアン化合物の分解装置、畜舎のし尿処理システムなど、さまざまな開発が進められている。

5 . 終わりに

従来の微生物を用いた下廃水処理では、有機塩素化合物や農薬、界面活性剤などを完全に取り除くことは不可能であり、処理水が悪臭や雑菌などを含むため、これまで下水道などに無駄に流されていた。これに対して光触媒を用いる廃水処理は、ほぼ全ての有機化合物の完全酸化分解が可能であり、悪臭の分解や雑菌の消毒、防かびや防藻などもできる。そのため、光触媒によって高度処理された下廃水を洗車やトイレの水などの中水に利用したり、親水公園などにも利用できるため、貴重な水の有効利用という面からも大きな期待がかけられている。そして、太陽光を用いることで先進国、開発途上国を問わず、世界中どこでも光触媒処理を行うことが可能なことから、光触媒の材料開発の進展に伴い、光触媒による水処理技術はこれからますます発展すると予想される。

参考文献

- [1]秋山司郎、埜田博史：「光触媒と関連技術」、日刊工業新聞社 (2000)
- [2]埜田博史，” トコトンやさしい光触媒の本 ” 日刊工業新聞社 (2002)
- [3]増尾富士雄、加藤真市：” 過酸化水素の製造法 ”、特許公報 昭 34-511 (1959)
- [4]F.Mashio, S.Kato: ” Method for the Simultaneous Production of Hydrogen Peroxide and Carbonyl Compounds ” , US PATENT 2,910,415 (1959) ,
- [5]増尾富士雄、加藤真市：” 酸化チタンを光触媒とする酸化反応に関する研究(第 1 報) 酸化チタンを光触媒とするテトラリンの液相酸化 ”、工業化学雑誌、67、1136 (1959)
- [6]埜田博史：” セラミック光触媒を用いた環境浄化技術 ”、太陽エネルギー、26(2)、13 (2000)
- [7]T.Tanizaki, M.Taketomi, K.Kadokami, A.Hashimoto, Y.Eguchi, M.Suzuki, H.Taoda, K.Kato: ” Removal of Toxic Organic Substrates by Photodegradation Using TiO₂ ” , Proceedings of the Fourth International Conference on Ecomaterials, 543 (1999)
- [8]埜田博史、山田善市、相沢和宇：” 光触媒シリカゲルを用いたダイオキシン類分解装置の開発 ” 環境研究 2001 No.123、10 (2001)
- [9]H.Taoda, M.Fukaya, E.Watanabe, K.Tanaka：” Decomposition of Dioxins by Photocatalytic Silica-gel ” , Proceedings of the 19th Korea-Japan International Seminar on Ceramics, 471 (2002)
- [10] H.Taoda, A.Okabe, H.Tsuruta, S.Mori, T.Aoki：” Photocatalytic Degradation of PCDDs, PCDFs, and Coplanar-PCBs in exhaust fuel gas phase and waste water from waste industrial incinerator ” , ORGANOHALOGEN COMPOUNDS, 63, 296 (2003)
- [11]埜田博史：” 高効率光触媒による水中有害物質の無害化処理 ”、配管技術、1999.12、42 (1999)
- [12]埜田博史：” 新規光触媒による迅速な水質浄化 ” AIST Today 2002.5、8 (2002)