

# 特集

## 水中1,4-ジオキサン新基準の動向と除去・処理技術

# マイクロ波／光触媒法を用いた 水中1,4-ジオキサンの分解

東京理科大学 堀越 智

### はじめに

アメリカ化学会が行っている化学物質のデータベース (CAS: Chemical Abstracts Service) によると、有機および無機化合物の総数は563万種類以上であり、その種類は日々増加している。生活に密着した新規物質の中には、人類や生態系に影響を与える物質もあり、既存の環境浄化法に替わる新たな処理技術の開発が迫られている。1980年代より、二酸化チタン ( $\text{TiO}_2$ ) を水質や空気の浄化のための光触媒として利用する試みが世界中で行われてきた。現在では、高度酸化プロセス (Advance oxidation process: AOP) の一手段として中心的な存在となっている。この光触媒という言葉は、二酸化チタンが注目される以前から使われており、日本でもすでに90年以上前から学術誌に登場している<sup>(1)</sup>。現在では、“光触媒=二酸化チタン”として知られているが、二酸化チタン以外の様々な物質の研究も盛んに行われてきた。しかし、活性、性能、持続性、化学的安定性、安全性、コストの観点からこれに代わる物質は未だなく、現在でも二酸化チタンが光触媒の主流である。

光触媒  $\text{TiO}_2$  を用いた環境浄化に必要な条件は“水・酸素・紫外線”であり、いずれも自然界にありふれたものである。すでに、空気清浄、防汚、殺菌などの分野では実用化が進んでおり、私たちの身近なものにも数多く利用されている。一方、水処理の分野では、既存の手法に比

べ汚染物質の分解速度が遅いなどの問題から、大型化に向いていないと言われてきた。この問題を改善すべく、様々な高度酸化技術と組み合わせた処理法が提案されている。たとえば、オゾンと光触媒を併用した酸化分解<sup>(2)</sup>、超音波キャビテーションとの併用<sup>(3)</sup>などが報告されている。また、筆者らも超臨界水中における光触媒  $\text{TiO}_2$  を用いた難分解性物質の分解を提案した<sup>(4)</sup>。しかし、これらの複合技術は光触媒との相乗効果による分解速度の改善に着目したものが多く、光触媒自体の活性を向上させているわけではない。したがって、光触媒の問題点を根本から改善したわけではないといえる。

筆者らは、光触媒  $\text{TiO}_2$  の触媒活性を向上させるためにマイクロ波 (2.45GHz) に着目した。 $\text{TiO}_2$  を光触媒として駆動させるには紫外線以下の光 (3.2eV以上) が必要であるが、マイクロ波のフォトンエネルギーは約  $1 \times 10^{-5}$  eV であり、光触媒を駆動させるにはエネルギー的に不足することが予想できる。しかし、マイクロ波と紫外線を  $\text{TiO}_2$  へ同時に照射させることで、水質汚染物質の分解が著しく促進することを発見した<sup>(5)</sup>。本稿では、この不思議な現象を利用した、1,4-ジオキサンの分解と、そのスケールアップについて解説する。

### 1 マイクロ波化学

多くの読者は、食品の加熱器具として電子レ

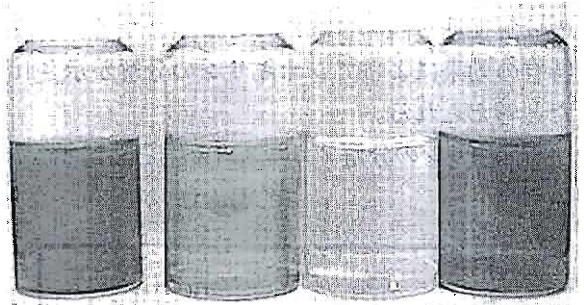
レンジを利用していることであろう。この電子レンジもマイクロ波を利用した加熱装置の一種である。日本における家庭用電子レンジの普及率はヨーロッパと比べて非常に高く、短時間で食べ物だけを温めることのできることから、せっかちな日本人に向けた機械と言われている。マイクロ波とは波長が約1cm~1mの電波の一種であり、名前に使われている“マイクロ”とは、電波の中で最も短い波長域という意味で命名された。ここ10年間、化学分野におけるマイクロ波の利用報告は著しく増加しており、様々な種類のマイクロ波を用いた有機合成専用装置が世界中のメーカーから市販されてきた。この背景には、マイクロ波を用いた化学反応が、既存のヒーターを用いた加熱と比べ、高選択性や短時間高収率合成などの特徴があるためである。一方、環境保全分野においては、そのほとんどが殺菌のための熱源として利用されてきたが、近年では、有害物質の抽出、放射能物質の固化、ダイオキシンの分解などの実用例も増えている<sup>(6)</sup>。

## 2 マイクロ波/光触媒法の評価

光触媒反応におけるマイクロ波の照射効果を検討するため、ローダミンB (RhB) 色素水溶液をモデル排水として用い、その脱色速度から分解効率の評価を行った。実験方法として、光触媒TiO<sub>2</sub>を分散させたRhB水溶液へマイクロ波(2.45GHz) および紫外線を同時照射 (TiO<sub>2</sub>/UV/MW法) させ、脱色度を観測した。一方、紫外線のみをTiO<sub>2</sub>へ照射した通常の光触媒法 (TiO<sub>2</sub>/UV法) を比較実験として行った。また、マイクロ波の照射は水溶液の水温を上昇させることから、マイクロ波の熱的影響を検討するため、ヒーター加熱と紫外線照射を併用した光触媒分解法 (TiO<sub>2</sub>/UV/ヒーター法) も行った。

各分解法によるRhBの脱色溶液の写真を写真1に示す。TiO<sub>2</sub>/UV/MW法はTiO<sub>2</sub>/UV法と

比べ著しくRhB水溶液の脱色速度が速いことが示された。即ち、光触媒法の問題点である水処理時間を短縮させることに成功した<sup>(7)</sup>。一方、マイクロ波加熱と温度条件を一致させたTiO<sub>2</sub>/UV/ヒーター法では、光触媒活性を促進させることはできなかった。一般的に、マイクロ波は加熱源として用いられるが、この手法におけるマイクロ波照射の役割は、熱的效果ではないことが予想された。現在までに、RhB以外の様々な水質汚染物質の分解を行ったが、同様にマイクロ波促進効果が示され、それらは単なる熱によるものではないことが分かった。



RhB水溶液                      TiO<sub>2</sub>/UV/MW  
TiO<sub>2</sub>/UV                      TiO<sub>2</sub>/UV/ヒーター

写真1 各分解法によるローダミンB (RhB) 水溶液の脱色比較

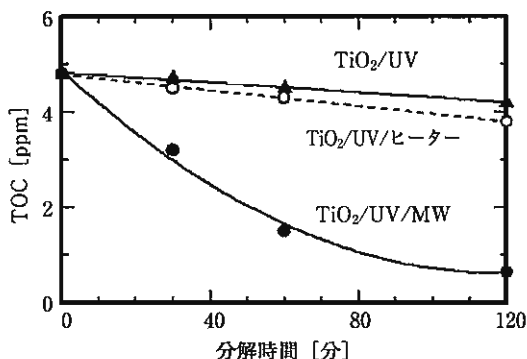
## 3 マイクロ波/光触媒法を用いた1,4-ジオキサンの分解

1,4-ジオキサン (ジオキサンと省略) は主に合成用溶媒、抽出用溶媒、塗料や医薬品の原料、塩素系有機溶剤の安定剤、洗浄剤等に使用されている一般的な有機溶媒である。全世界における生産量は9,000t (1995年調べ) であると推定され、日本の生産量はおよそ半分を占めると言われている。この物質は水に混和する性質を持つことから、水環境へ混入すると選択的に分解を行うことが困難であることが知られている。光触媒を用いたジオキサンの分解についてもすでに発表されているが、分解途中で難分解性中

間生成物が発生するため、処理速度に問題があることが報告されている。

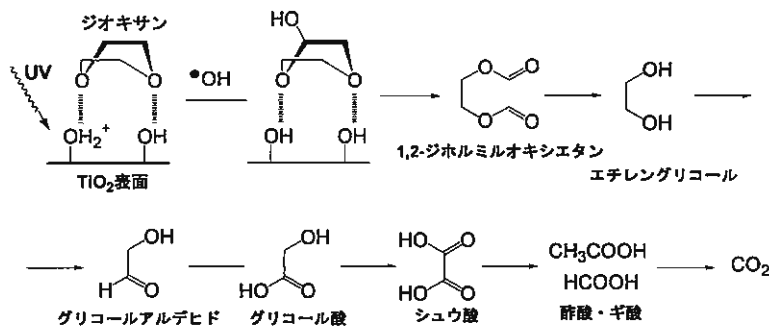
TiO<sub>2</sub>/UV/MW法、TiO<sub>2</sub>/UV法、TiO<sub>2</sub>/UV/ヒーター法を用いた、ジオキサン水溶液の分解に伴う全有機炭素 (TOC) 量の減少変化を第1図に示す<sup>(8)</sup>。2時間の分解において、TiO<sub>2</sub>/UV/MW法では、86%のTOCの減少が観測された。一方、TiO<sub>2</sub>/UV法では13%、TiO<sub>2</sub>/UV/ヒーター法では21%の減少が示された。通常の光触媒反応に比べ、マイクロ波を併用することで約6.6倍の分解促進が示された。また、水溶液の温度条件を一致させたにもかかわらずTiO<sub>2</sub>/UV/ヒーター法と比べ、約4.1倍の分解促進が観測されたことから、マイクロ波特有の効果によってジオキサンの分解が示されたと考えられる。

ジオキサンの分解メカニズムを第2図に示す。



第1図 各分解法を用いたジオキサンの分解に伴う全有機炭素 (TOC) の減少

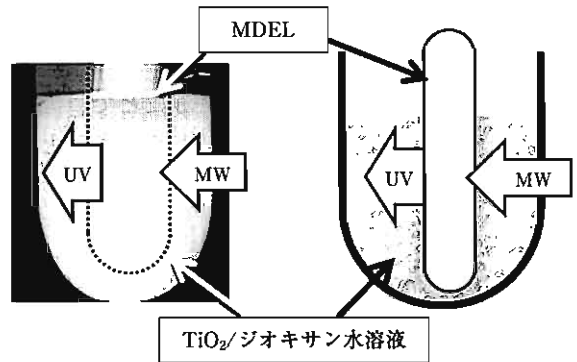
初期分解過程として、ジオキサン分子内の2つの酸素原子がプラスに帯電した二酸化チタン粒子表面へ静電的に吸着する。その後、光触媒によって生成した活性酸素ラジカル種がジオキサンをパーオキシド化またはヒドロキシル化させ、1,2-ジホルミルオキシエタンなどが発生する。この初期分解過程はTiO<sub>2</sub>/UV/MW法、TiO<sub>2</sub>/UV法、TiO<sub>2</sub>/UV/ヒーター法において同様に分解中間生成物が確認された。その後、エチレングリコールなどの分解中間生成物を經由して、有機カルボン酸が生成し、最終生成物としてCO<sub>2</sub>ガスに無機化される。TiO<sub>2</sub>/UV法やTiO<sub>2</sub>/UV/ヒーター法では、1,2-ジホルミルオキシエタンやエチレングリコールなどの分解中間生成物が各分解時間に対して観測されたが、TiO<sub>2</sub>/UV/MW法ではこれらの分解中間生成物がほとんど検出されなかった。この知見を裏付けるために、各分解法を用いた1,2-ジホルミルオキシエタンやエチレングリコール自体の分解を行った。TiO<sub>2</sub>/UV/MW法を用いた1,2-ジホルミルオキシエタンの分解では、TiO<sub>2</sub>/UV法に比べ17倍、TiO<sub>2</sub>/UV/ヒーター法に比べ4倍の分解速度向上が示された。また、エチレングリコールについても同様な傾向であることが分かった。TiO<sub>2</sub>/UV/MW法を用いることでジオキサンの迅速分解が可能となり、その理由として難分解性の分解中間生成物の分解速度が促進したためであることが示唆された。



第2図 ジオキサンの分解メカニズム

#### 4 マイクロ波無電極ランプによるジオキサンの分解のスケールアップ

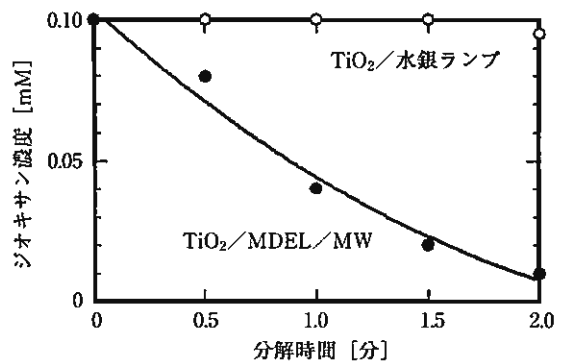
マイクロ波は二酸化チタン光触媒の活性を促進するために有望な手段であり、 $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{MW}$ 法を用いることでジオキサンの分解速度を著しく向上させることができる。しかし、この新しい処理法をスケールアップするためには光源が問題になる。即ち、マイクロ波の電磁界内に金属部品を有した紫外線ランプなどを設置することは金属放電の観点から難しい。一方、マイクロ波照射箱に光照射用の窓を開けることは、マイクロ波の漏えいの問題から窓のサイズに制限があり、効率よく紫外線を照射することはできない。これらの問題点を克服するために、電極や電線を必要としないマイクロ波で点灯する、マイクロ波励起無電極ランプ (MDEL: Microwave Discharged Electrodeless Lamp) を試作した。このランプはマイクロ波 (電波) をエネルギー源とすることから、電極を必要とせず (無電極)、それに伴い電線も使わない (ワイヤレス送電) 構造である。また、電極の劣化が無いためランプの寿命が著しく長く、その形状に制限がないなどの特徴も有する。MDELの詳細は文献を参照してほしい<sup>(9)</sup>。MDELをマイクロ波/光触媒法の光源として利用し ( $\text{TiO}_2/\text{MDEL}/\text{MW}$ 法)、2,4-D除草剤水溶液の分解を行うと、市販の紫外線ランプを用いた既存の光触媒反応と比べ、分解速度が約86倍増加することが既に分かっている。そこで、 $\text{TiO}_2/\text{MDEL}/\text{MW}$ 法を用いたジオキサンの分解を行った。シリンダー型反応容器へ、 $\text{TiO}_2$ 粉末を分散させたジオキサン水溶液を入れ、更に棒状のMDELを投入した。マルチモードマイクロ波照射装置 (電子レンジと同様の構造) を用いて、サンプルおよびMDELが含まれたシリンダー型反応容器へ、マイクロ波を照射した。マイクロ波照射に伴い、MDELが水溶液内部から点灯し、強い紫外線を発生させた (第3図参照)。この



第3図 棒状マイクロ波励起無電極ランプ (MDEL) 点灯の写真 (左) およびイメージ (右)

手法の利点は、マイクロ波を照射することで、光触媒 $\text{TiO}_2$ へマイクロ波および紫外線の同時照射が可能になる点である。また、水中でランプを点灯することができることから、紫外線を効率よく $\text{TiO}_2$ へ照射できる点も加えられる。

$\text{TiO}_2/\text{MDEL}/\text{MW}$ 法を用いたジオキサンの分解に伴う濃度減少を第4図に示す。比較のために、市販の水銀ランプによる光触媒 $\text{TiO}_2$ を用いた分解も行った ( $\text{TiO}_2/\text{水銀ランプ法}$ )。  $\text{TiO}_2/\text{MDEL}/\text{MW}$ 法を用いたジオキサンの分解ではマイクロ波照射2分間の分解で90%の分解が示された。一方、市販の水銀ランプによる光触媒分解 ( $\text{TiO}_2/\text{水銀ランプ法}$ ) では3%の減少率であり、更に1時間連続に行っても、ジオキサン濃度は21%の分解率に留まった。  $\text{TiO}_2/\text{MDEL}/\text{MW}$ 法を用いることで、既存



第4図  $\text{TiO}_2/\text{MDEL}/\text{MW}$ 法および $\text{TiO}_2/\text{水銀ランプ法}$

の光触媒分解に比べ著しい分解促進効果が得られることが分かった。今後、TiO<sub>2</sub>を固定化し、流通連続処理装置をデザインすることで、大量処理が可能なMDELシステムが構築できると考えられる<sup>10)</sup>。

## おわりに

マイクロ波と光触媒を組み合わせることで、ジオキサンやその難分解性中間生成物を迅速に分解できることを解説した。また、MDELを光源として用いることで、その効果を著しく向上させ、さらに装置の簡略化も実現できることについても触れた。これらは、ジオキサンの分解に留まることなく、さまざまな水質汚染物質の分解に利用できると考えられる。

古くから熱源として使われてきたマイクロ波技術は、すでに様々な分野で利用されており成熟した産業技術と言える。しかし、マイクロ波を触媒活性のエネルギー源とする試みや、別の電磁波（光）に変える試みは、新しい分野への利用を広げることができる。古くて新しい技術であるマイクロ波には、まだまだイノベーションの種が眠っているように思える。本報が読者の新しいアイデアに繋がれば幸いである。

## 謝辞

この一連の研究を行うにあたり、多くの大学や企業の研究者の協力のもとで続けることができた。また、多くの実験結果は学生諸君の努力の賜物である。ここに記して謝意を表す。

## <参考文献>

- (1) 徳丸克己：光化学、36、pp.153-162 (2005)
- (2) K. Tanaka, K. Abe, C.Y. Sheng, T. Hisanaga, *Environ. Sci. Technol.* 26, pp.2534-2535 (1992)
- (3) 澤田勝也・平野克比古：水処理技術、39、pp.277-288 (1998)
- (4) S. Horikoshi, H. Hidaka, *Chemosphere*, 51, pp.139-142 (2003)
- (5) 堀越智：ケミカルエンジニアリング、4、pp.255-265 (2009)
- (6) 堀越智・阿部正彦：色材協会誌、82、pp.69-75 (2009)
- (7) S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone, *Environ. Sci. Technol.*, 36, pp.1357-1366 (2002)
- (8) 堀越智・梶谷正次・ニックセルフォーン・阿部正彦：色材協会誌、82、pp.51-55 (2009)
- (9) 堀越智・阿部正彦：色材協会誌、81、pp.449-458 (2008)
- (10) 堀越智・土田晃大・阿部正彦：水環境学会誌、投稿中 (2010)

## 筆者紹介

### 堀越 智

東京理科大学 総合研究機構 准教授  
〒278-8510 千葉県野田市山崎2641  
TEL：04-7121-2439  
FAX：04-7121-2439  
E-mail：horikosi@rs.noda.tus.ac.jp

## Web講座

# ゼロから学ぶPID制御

講師：広井 和男

受講料：6,825円（税込・各コースとも1コースあたり）

PID制御を「基礎コース」「デジタルコース」「アドバンスPIDと応用コース」「FF/FB制御コース」の4コースに分割し、1コース15～20時間を目標に履修できるよう構成したWeb講座です。6ヶ月間の修了後、理解度テストに合格した方には、修了証を発行いたします。

日本工業出版(株)

フリーダイヤル ☎ 0120-974-250 netsale@nikko-pb.co.jp