

膜光触媒による光依存性脱窒リアクターの高効率化

Improvement of photo dependent denitrifying reactor by thin film photocatalysis

洪静蘭 ・ 大瀧雅寛

Jinglan HONG and Masahiro OTAKI

(お茶の水女子大学・人間文化研究科・人間環境科学専攻)

1. はじめに

光合成細菌は、自然水界中に形成された嫌気層の上部層に存在し、下部層で硫酸還元菌や発酵細菌が生成した H_2S や CO_2 を栄養源にして、光合成的に育成している。このことは、光合成細菌が、嫌気層下部から生成されてくる化合物をエネルギーを利用して他の化合物に変換し、その一部を再び嫌気層下部に還元する役割を果たしていることを示す。特に、光合成細菌による H_2S の酸化除去作用は、生態的に重要な意味をもつ。この作用により嫌気層で生成された有毒な還元物質 H_2S が酸化され好気層での水生動物や水生植物の生育が可能な形態になるからである。近年、光合成細菌の中には光合成ばかりでなく、呼吸、発酵⁽¹⁾、あるいは脱窒⁽²⁾によっても生育できる菌種も発見された。

光依存性脱窒汚泥 (photo dependent denitrifying sludge: 以下PDDSと略す)は、脱窒活性汚泥と光合成細菌とが安定した共生する活性汚泥である。この PDDS は光照射条件下でアゾ系酸性染料の分解と脱窒を同時に行うという、これまでにない全く新しい特性を有し^{(3) (4) (5) (6)}、これを用いたアゾ系酸性染料の分解について検討が進められている。しかし、染料の連続脱色処理システムを構築し、染料の処理能力の向

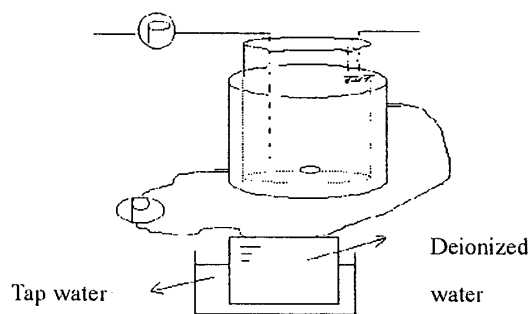
上について検討するにあたり、光を照射するガラス製リアクター壁面に藻類が付着し、リアクター壁面の光の透過性が悪くなるという問題が生じた。

酸化チタンは強力な酸化力を持つ光触媒として注目されており、1980年代から、有機物の酸化分解について研究されてきている⁽⁷⁻⁹⁾。酸化チタンによる光触媒反応の分解対象物質としては、数多くの有機化合物が取り上げられており、環境汚染物質の分解や抗菌、防汚の材料として活発に研究されている。1990年代に入ってから、微生物の殺菌不活化に応用する研究が行われており、細菌では *E.coli*、ウイルスは大腸菌ファージ Q β がある⁽¹⁰⁾。また、酸化チタンコーティング処理を行ったタイル上では、藻類の付着が抑制されることも報告されている。そこで本研究では、より効率的な実験装置の検討するため、光触媒を用いたリアクターを設計し、藻類の付着、繁殖防止について検討を行った。

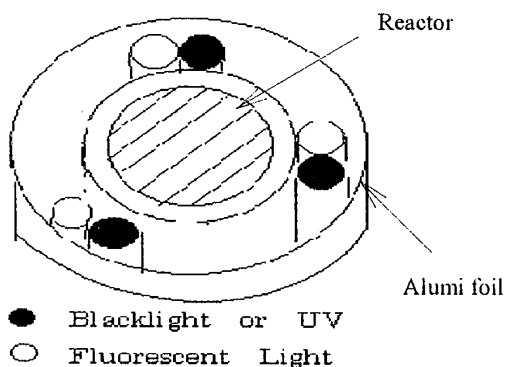
2. 実験材料と方法

2.1 実験装置

PDDS のリアクター壁面の藻類付着を防止するため、図-1 のような二重円筒管型石英リアクターを作製した。二重円筒管の内管部分の高さは 15cm、直径は 9cm、容量



a) improved reactor with photocatalysis



b) Lamp position

図-1 実験装置

は 0.9L で、内壁を光触媒である二酸化チタンの薄膜でコーティングした。光源として、6w 殺菌ランプ三本と 6w 蛍光ランプ 3 本を使用した。冷却水は二重円筒管の下部の注入口から外筒と内筒の間を流れて上部の注出口から出るようにした。途中で貯水槽とローラー式ポンプを取り付け、冷却水を循環させた。PDDS は磁気攪拌子でリアクター内に攪拌させた。

2.2 膜光触媒の焼成法

浸漬法により石英管表面に酸化チタンを薄膜状にコーティングした。使用した酸化チタンは日本曹達株式会社製保護接着層塗

布液 (NDC-100A) と光触媒層塗布液 (NDC-100C) である。引き上げ速度は 30mm/min の速度であり、120°C で 15 分間乾燥させた。酸化チタン層の膜厚はおよそ 1 μm であった。

2.3 用いた菌体と基質

菌体は紅色非硫黄細菌 (Rhodobacter sphaeroides) を用いた。炭素源はメタノールを用い、炭素源以外の基質は表-1 に従った。

表-1: 脱窒培地組成

Composing	Concentration (mg/l)
K ₂ HPO ₄	74.4
KH ₂ PO ₄	10.7
NaCl	60
KCl	28
CaCl ₂	37
MgSO ₄	41
KNO ₃	1,000
CH ₃ OH	555

pH=7-8

2.4 供試染料

Acid Blue 92 (C.I.13390, 東京化成工業、測定吸光波長: 560nm、以下 AB92 と略す) を用いた構造式を図-2 に示す。

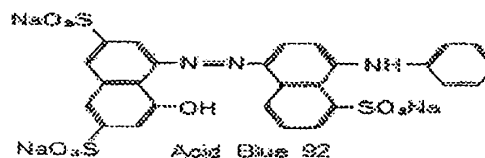
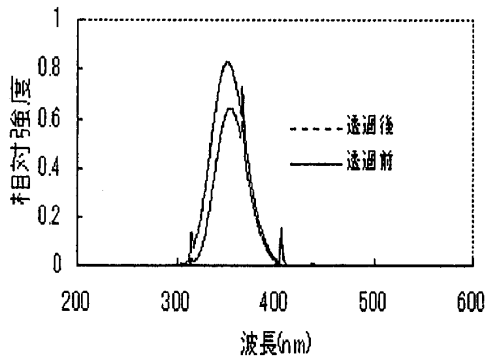


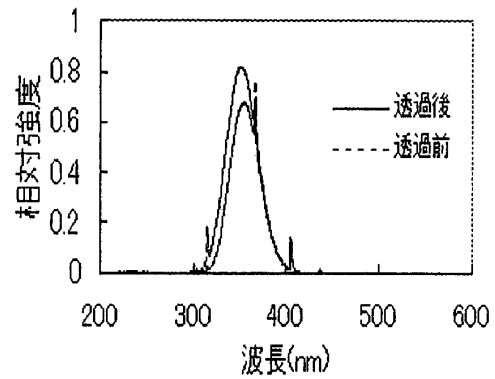
図-2 AB92 の構造式

2.5 光源

光触媒をコーティングしたリアクターがどのような透過光スペクトルを持つのか、

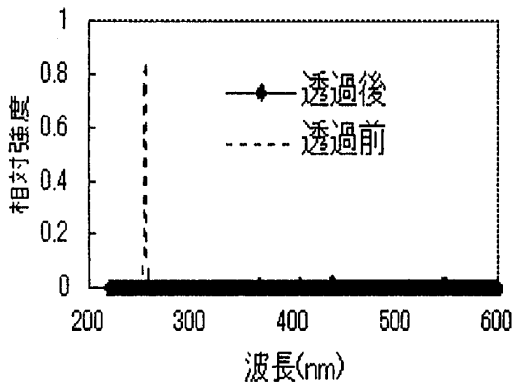


a) 光触媒コーティングガラス

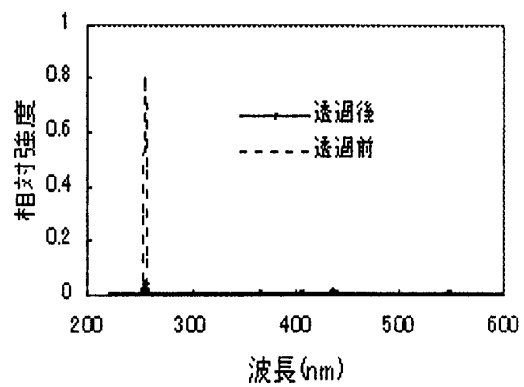


b) 光触媒コーティング石英ガラス

図-3 光触媒透過によるブラックライト照射スペクトルの変化

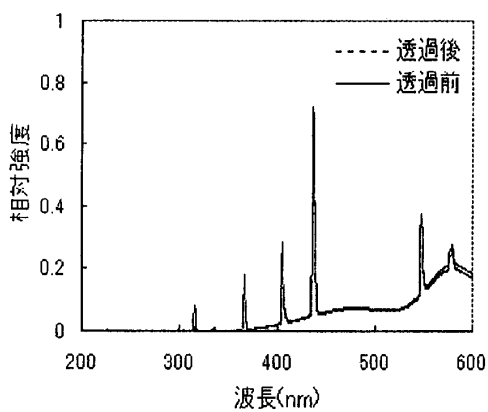


a) 光触媒コーティングガラス

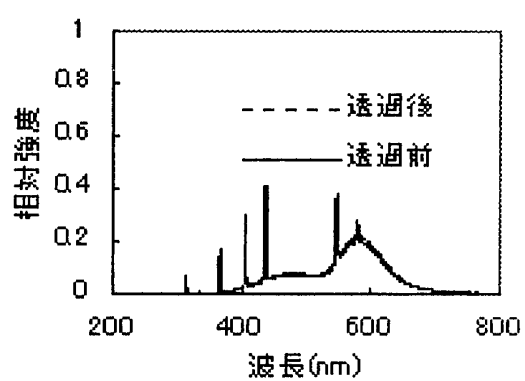


b) 光触媒コーティング石英ガラス

図-4 光触媒透過による定圧 UV 照射スペクトルの変化



a) 光触媒コーティングガラス



b) 光触媒コーティング石英ガラス

図-5 光触媒透過による蛍光灯照射スペクトルの変化

3種の光源を用いて、その透過光スペクトルを測定した。実験に使用した光源は、20W 殺菌ランプ（東芝 GL20）、20W ブラックライトランプ（東芝ブラックライト FL20S-BLB）、20W 蛍光灯ランプ（松下 FL20SS-W/18）である。また PDDS を用いた染料分解実験には、6W 紫外線ランプと6W 蛍光灯ランプを用いた。

3. 実験結果ならびに考察

3.1 照射スペクトルの測定

光触媒透過による各光源照射スペクトルの変化は図-3、図-4、図-5 に表示した。図に示されるように、焼成した膜光触媒は290nm 以下の波長はほとんど吸収し、透過されないことが分かった。従って、透過した UV による微生物の殺菌は起こらないと考えられる。

3.2 藻類発生の要因とリアクター壁面の付着

(1) 藻類発生の要因

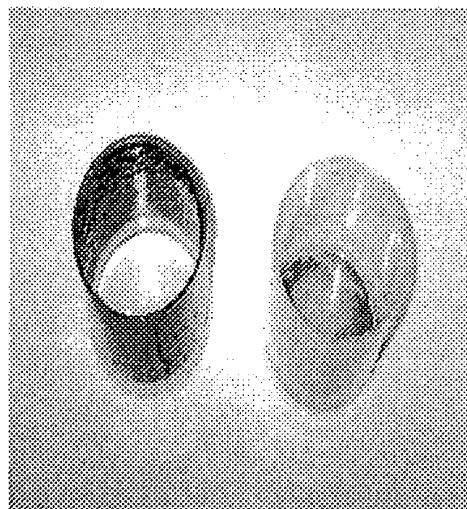
藻類の発生は、水質、水温、光などの因子によって様々な影響を受ける。水質では、水中に溶存する窒素、リン、炭素量による影響が激しく、水温は藻類では25~30℃が活動温度と言われる。また藻類は光合成をするため、そのエネルギー源として光が重要な因子となる。このような要因で発生する藻類は、付着力を有する細胞があったり、粘着物を分泌して部材表面に付着し、発芽した後、付着細胞の上部にある藻本体が成長して行く。

(2) 照射による防藻性能の評価

藻類付着、繁殖防止を確認するため、図-1 と同じように glass 製リアクターを作製

し、蛍光灯のみを照射し、対照実験を行った。膜光触媒を用いた石英製リアクターに藻類の付着と繁殖は見られなかったが、ガラス製リアクター内の PDDS は装置運転の二日目に大量の藻類が繁殖し、汚泥の全体的な色は褐黄色から緑色に変わったことが見られた。そして、一ヶ月後にガラス製リアクター壁面に藻類は壁面に付着する現象も見られた(図-6)。これにより光触媒コーティングしたリアクターでは、付着力を有する藻類の細胞及び藻類の種を分解していたことが明らかになった。

図-7 には、代表的な藻類の防藻に関しての想定されるメカニズムを示している。試験結果より、膜光触媒リアクターでは、UV 照射により生成した活性種の強力な酸化分解力によって、付着物質を分解し、リアクター内の流れによるせん断力により壁面への付着を防ぐと考えられる。



左：UV 照射なし

右：UV 照射あり

図-6 藻類の繁殖と付着

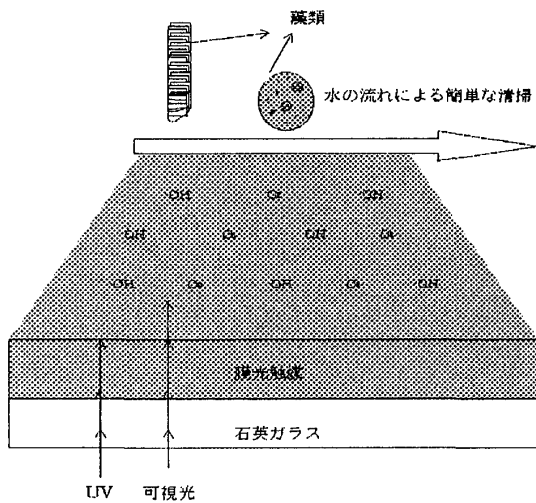


図-7 想定している防藻のメカニズム

3.3 微生物相の影響について

膜光触媒を用いた石英製リアクターに PDDS による AB92 の回分試験結果を図-8 に示す。AB92 は良く分解されたことから、UV ランプは膜光触媒を用いた石英製リアクター内の PDDS の処理能力への影響が少なかったと考えられる。また、光触媒反応による AB92 の分解能力を見るため、

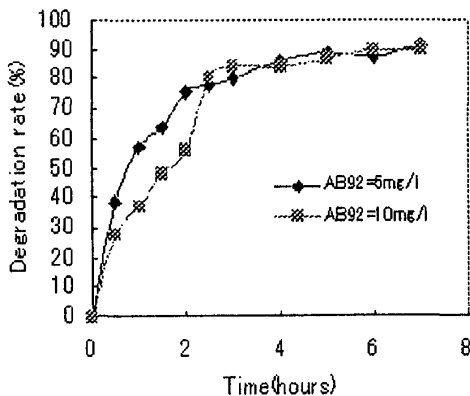


図-8 膜光触媒リアクターに PDDS による AB92 の経時変化 (MLSS : 約 4000mg/l、Temp.25°C)

AB92 のみの溶液を用いて分解させたとき

ろ 90%除去には 15 時間が必要であった。実際 PDDS リアクターでは高濃度懸濁物質との競合となるため、さらに分解効率が悪くなると考えられる。従って、図-8 の AB92 の除去主には、PDDS の働きによるものと考えられる。今後、光合成細菌と脱窒菌の数について調べ、微生物相の影響が有るかどうかを確認する。

3.4 水理的滞留時間(Hydraulic retention time :HRT)

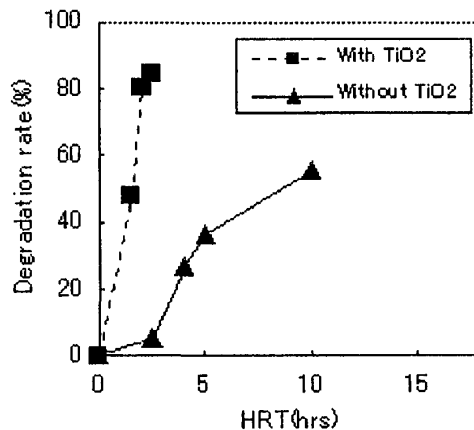


図-9 PDDS による AB92 の分解及ぼす HRT の影響

膜光触媒付き石英製リアクターと対照実験用ガラス製リアクターを用いて、PDDS による AB92 の連続処理実験を行った。図-9 に示したように、HRT は 2.5 時間では石英製リアクター内の AB92 は 80%以上に分解されたが、ガラス製リアクター内の AB92 はほとんど除去できなかった。この原因として、ガラス製リアクター壁面に藻類は壁面に付着され、リアクター内の光の透過性が悪くなったと考えられる。

4. 総括ならびに結論

紅色非硫黄細菌を光照射下で培養すると、

リアクター内に藻類の異常増殖とリアクター壁面に付着により、リアクターの濾過膜の閉塞、異臭味、光透過の防げなど様々な問題が生じる。そこで、本研究は藻類の異常増殖を抑制し、壁面へ付着を防止するために、膜光触媒を用いた石英リアクターによる藻類の付着、繁殖防止効果について検討を行い、次の知見を得た。

- (1) UV 照射なしのリアクター壁面に藻類は壁面に付着する現象と異常増殖現象が見られたが、UV 照射を用いたリアクターは見られなかった。
- (2) AB92 は良く分解されたことから、UV ランプは膜光触媒を用いた石英製リアクター内の PDDS 処理能力に影響しないと考えられる。
- (3) 膜光触媒を用いた石英製リアクターによる AB92 の連続処理において必要な水理学停留時間は大幅に減らすことができた。

5. 参考文献

- (1) Madigan, M.T., J.C. Cox & H. Gest (1980). *J. Bacteriol.*, 142, 908
- (2) Satoh, T., Y. Hoshino & H. Kitamura (1976). *Arch. Microbiol.*, 108, 265
- (3) G. Stucki, C.W. Yu, T. Baumgartner, J.F.G. Valero : Microbial atrazine mineralisation under carbon limited and denitrifying conditions, *Wat. Res.* Vol.29, No.1, pp.291-296 (1995)
- (4) 古川憲治、黒木征一郎、中岡元信 : 光依存性脱窒条件下での染料の微生物分解、*用水と廃水* Vol.40, No.9 , pp.775-781 (1998)
- (5) 黒木征一郎 : 無酸素条件下における難分解性色素の微生物分解に関する研究 熊本大学工学部卒業論文 (1997)
- (6) 洪 静蘭 : 光依存性脱窒汚泥による染料の連続処理に関する研究 熊本大学自然研究科学科修士論文 (2001)
- (7) Huster, K. & Moza, P.N. (1997). Photochemical degradation of dicarboximide fungicides in the presence of soil constituencies. *Chemosphere.*, 35, 33-37.
- (8) Sturini, M., Fasani, E., Prandi, C., and Albini, A. (1997). Titanium dioxide-photocatalysed degradation of some anilides. *Chemosphere*, 35, 931-937.
- (9) R. Franke and C. Franke; Model reactor for photocatalytic degradation of persistent chemicals in ponds and wastewater, *Chemosphere*, Vol.39, No.15, pp.2651-2659, 1999.
- (10) M. Otaki, T. Hirata and S. Ohgaki; Aqueous Microorganisms inactivation by photocatalytic reaction, *Water Science and Technology*, Vol.43, pp.115-118, 2000