

一般研究課題 光触媒を用いた有機物分解と硝化・脱窒機構の
カップリングによる水質浄化システムの構築
助成研究者 中部大学 寺井 久慈



光触媒を用いた有機物分解と硝化・脱窒機構の カップリングによる水質浄化システムの構築

寺井 久慈
(中部大学)

Construction of a waste treatment system by the coupling of
organic compound degradation using TiO_2 photo-catalyst
with the bacterial nitrification and denitrification process.

Hisayoshi Terai
(Chubu University)

キーワード： TiO_2 光触媒、汚水処理、有機物分解、硝化、脱窒

要 旨

多孔質セラミックに酸化チタンをコーティングした光触媒を用いて有機物分解効率および下水処理効率をバクテリアによる分解効率と比較した。また、光触媒作用下で硝化細菌（アンモニア酸化菌 + 亜硝酸酸化菌）を共存させて硝化効率を調べた。その結果、下水レベルの有機物濃度（100 ~ 160ppmBOD）では微生物による有機物分解が卓越し、光触媒による有機物分解が顕著になるのは、有機物濃度が25ppmBOD程度以下になってからであった。しかし、下水処理では放流水基準値（20ppmBOD以下）に達するのに、光触媒作用のない場合（紫外線非照射系）では5日間要したが、光触媒作用下（紫外線照射系）では3日間に短縮された。一方紫外線照射による光触媒作用下でも硝化細菌が機能することが認められた。この場合、紫外線非照射系では亜硝酸が蓄積し、硝酸への酸化活性が弱いのに対して、紫外線照射系ではアンモニアから亜硝酸への酸化速度、亜硝酸から硝酸への酸化速度がともに速く亜硝酸は一次的にのみ蓄積することが認められた。脱窒に関しては脱窒菌を固定化する担体の開発を行なった。鹿沼土を圧縮して100℃で水分を蒸発させた後、800℃まで100℃/時間で昇温・焼結させることにより多孔質孔隙に菌体を保持できる担体を作成した。

しかし、固定化した脱窒菌の脱窒機能、および硝化菌の硝化機能との共役については今後の検討課題として残された。

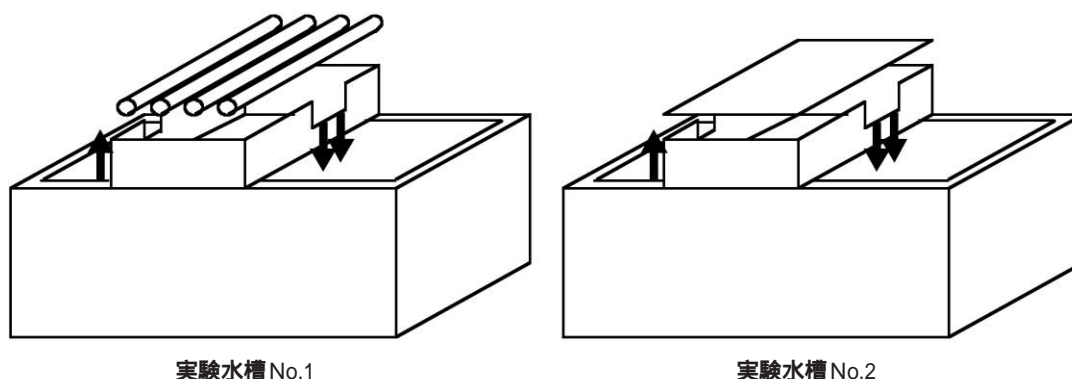
1. はじめに

近年、酸化チタンに紫外線を照射して、その表面に強い酸化力を発生させ有機物を分解する、いわゆる光触媒作用を用いた水中の有害有機物や大気汚染物質を除去するシステムの開発が進められている（埜田2000）。污水处理に関しても光触媒技術は、従来の活性汚泥法を補完して環境負荷を低減する、より高度な水処理を可能にするものと期待されている。通常の污水处理では微生物の有機物分解活性を利用した活性汚泥法が用いられているが、この方法は微生物の増殖をもたらす汚泥が堆積するので、それを除去し、脱水・焼却・埋立てなどの事後処理が必要となる。また、最終的な埋立ては環境に負荷をもたらすため、嫌気消化プロセスによるメタンガス回収や汚泥の堆肥化など負荷軽減技術も併用されている。

本研究の最終目標は、光触媒による污水中の有機物の効率的な分解技術の開発と、硝化・脱窒の微生物過程の効率化による窒素分の浄化技術の開発を合わせて、両者のカップリングによる環境負荷のより少ない污水处理システムの構築を目指すものである（田実他2002、寺井・平沢2002）。その第一段階として、まず污水中の有機物の光触媒による分解効率について検討し、次に光触媒の存在下において分解過程で生成するアンモニウム塩の硝化過程がどのように進行するのか検討した。また、嫌気条件を必要とする脱窒菌の固定化方法についても検討した。

2. 材料と方法

無機多孔質の表面および細孔内に酸化チタン半導体粒子とセラミック粒子をコーティングした光触媒媒体はノリタケカンパニーで開発されている（特願2003-022786）ものを用いた。実験水槽（W470mm × D313mm × H185mm）の上部のトレイ（W310mm × D215mm）に光触媒媒体を23mmの厚さに敷詰め、下部の水槽の水をポンプで上部のトレイに汲み上げ、光触媒層を通過して循環させた。トレイにおける水面は光触媒層から上方に約4mmの高さに保った。実験水槽No.1のトレイの上方に、水面から約30mmの位置に4本の紫外線ランプ（三共電気製20W）を設置し、光触媒に約3.5mW/cm²の強度の紫外線を照射した。実験水槽No.2のトレイの上部には蓋をして光触媒に光が当たらないようにした（第1図）。



第1図 多孔質光触媒媒体を用いる実験水槽の概念図

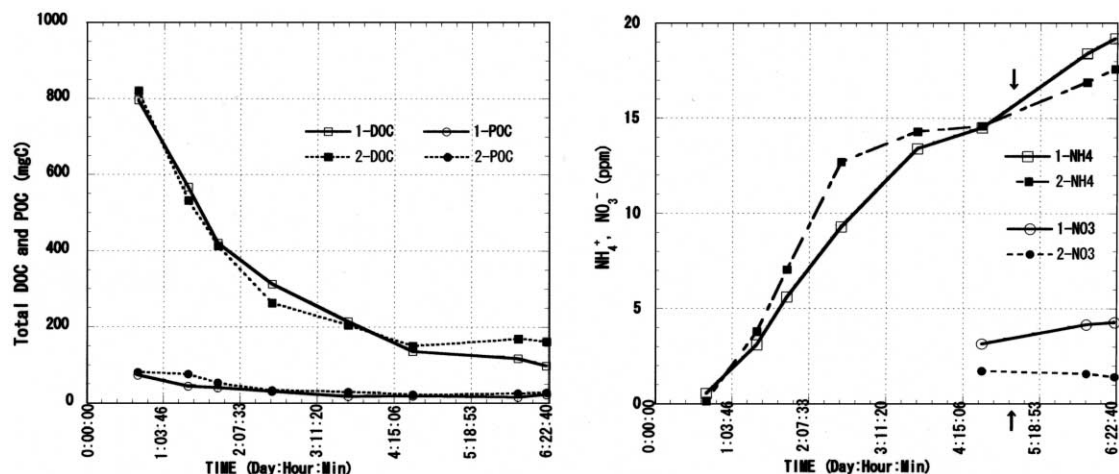
この二つの実験水槽に バクトペプトン 2.5g (1200mgC) を溶解させた 20L の水道水を入れる実験と その知見に基づいて春日井市高蔵寺浄化センターの下水処理水 (最初沈殿水) 20L を入れる実験を室温 (25 ± 1) で行った。後者の場合には、最初沈殿水を採取して研究室に持ち込み、浮遊物をガーゼで取り除いて水槽に汲み入れた。水槽から経時的に試料水を採取し、NH₄⁺ と NO₃⁻ をイオンメータ (TOA-DKK) でモニタリングするとともに、GF/Fろ紙でろ過処理をした。ろ紙は乾燥させて POC 測定用試料とし、ろ液は凍結保存して DOC、NH₄⁺、NO₃⁻、NO₂⁻ の測定用試料とした。DOC 分解がある程度進んだ時点で、各水槽に 10ml の硝化細菌 (アンモニア酸化菌 + 亜硝酸酸化菌 Dupla bacter デュブラジャパン社) を添加した。NH₄⁺、NO₃⁻、NO₂⁻ はイオンクロマトグラフ (日本分光)、DOC は TOC 計 (Shimadzu TOC5000)、POC は CHN コーダー (Yanaco MT-6) により測定した。

3. 結果と考察

1) バクトペプトン分解実験

バクトペプトン添加実験では、光触媒に紫外線を照射した場合 (水槽 No.1) も照射しない場合 (水槽 No.2) も実験開始後 1 日で濁りが生じてバクテリアが繁殖したことが認められた。DOC の経時変化でも、実験開始後 3 日目までは UV 照射系と非照射系の差がなく、ほぼ同じ速度でバクトペプトンの分解が進行している (第 2 図)。

一方、UV 照射により有機物分解の差異が認められた 4 日目に硝化細菌を添加したところ、いずれの水槽も翌日 NH₄⁺ イオンが増加し、UV 照射系では NO₃⁻ イオンの増加が認められた (第 2 図)。



第 2 図 バクトペプトンの分解に対する光触媒の効果 (左) 有機物 (DOC および POC) の経時変化、(右) アンモニウムイオンと硝酸イオンの経時変化 (硝化細菌の添加時点を ↑ ↓ で示す)。

4 日目になり、DOC 濃度が 10ppm (Total DOC 200mg) 以下になって初めて UV 照射系と非照射系の DOC 濃度の低下に違いが認められた。バクテリアは光触媒体の細孔に一部トラップされるので実験終了後、光触媒体を洗浄して洗い出される DOC と POC を測定した。DOC については UV 照射系と非照射系で差は少なかったが POC については UV 照射系が非照射系の 40% と少なくなっていた。光触媒体残留有機物と水槽中の最終有機物量を合わせた全残留有機物量は UV 照射系で 178mgC、非照射系で 307mgC であり、当初の炭素投入量 (1200mg) に対してそれぞれ 15%、26% であった (第 1 表)。

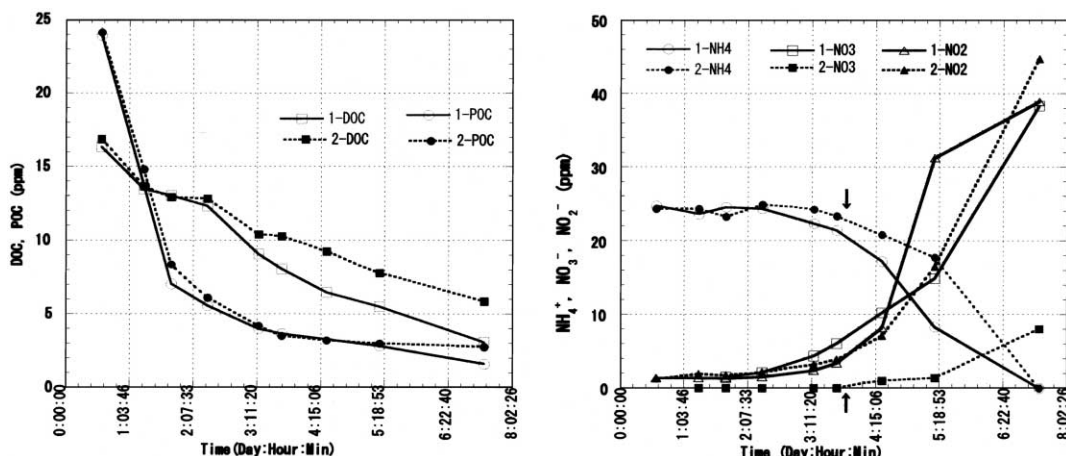
(単位: mg)

水槽 No.	水槽中有機物		光触媒残留有機物		総有機物量 (DOC+POC)
	DOC	POC	DOC	POC	
No.1	98.3	17.4	23.5	38.6	178
No.2	162.0	21.4	28.6	95.0	307

第1表 実験終了時の残留有機物量

2) 下水処理水の浄化実験

下水処理場の最初沈殿水のBOD濃度は100ppm(37.5ppmDOC相当)前後である。実験開始時のサンプリングではTOC濃度は40~41ppmとなっており、ほぼ妥当な値である。しかしその内訳を見ると懸濁態炭素(POC)が溶存態炭素(DOC)を上回っている(第2表)。実験開始後POCは紫外線照射系、非照射系に関わらず1日で3分の1に低下している。これは汚水中の微生物による分解作用に加えて多孔質光触媒体のろ過効果によるものと考えられる。DOCに関しても実験開始後2日目までは紫外線照射系と非照射系で同程度に減少して差が見られない。ここでも10ppmを超える有機物濃度では光触媒作用による有機物分解効果が弱いことを示している(第3図)。



第3図 下水処理最初沈殿水の光触媒による分解実験 (左)有機物(POCおよびDOC)の経時変化 (右)アンモニウムイオン、硝酸イオン、亜硝酸イオンの経時変化(硝化細菌の添加時点を↑↓で示す)。

紫外線照射系と非照射系で実験2日目に有機物濃度の差は認められなかったが、紫外線照射の水槽No.1の濁りがなくなり非照射の水槽No.2と差が認められた。実験3日目からは水槽No.1とNo.2のDOC濃度の差が明かになっている。硝化細菌投入以前(実験2日目)からNo.1水槽でアンモニウムイオンがやや減少し、硝酸イオンがやや増加する傾向が認められているが、3日目の硝化細菌投入によりアンモニウムイオンから硝酸イオンへの硝化が顕著になっている。

水槽No.1では亜硝酸イオンの蓄積は5日目までで、それ以後は硝酸イオンへの酸化が進み亜硝酸の蓄積が弱まっている。これに対して水槽No.2では亜硝酸イオンの蓄積は顕著であるが、硝酸イオンの生成が少ない。

下水処理水分解実験の実験終了時の炭素量を見ると、水槽内、光触媒体内のPOCは水槽No.1がNo.2より低く、DOCを合わせた総有機物量は、水槽No.1で188mg(実験開始時の23%)、水槽No.2で232mg(同28%)となっている。(第2表)



写真1 下水処理実験開始時の下水状況 (左) UV照射系 (右) UV非照射系

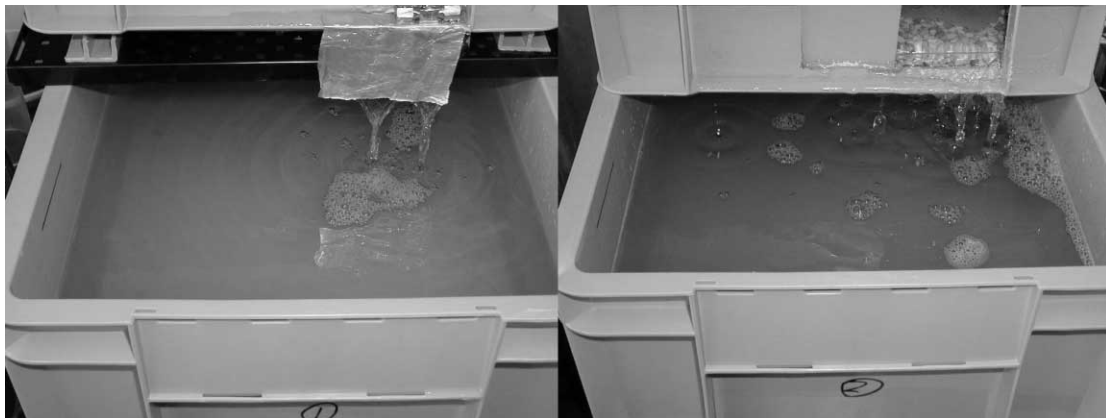


写真2 下水処理実験開始後2日目の状況 (左) UV照射系 (右) UV非照射系

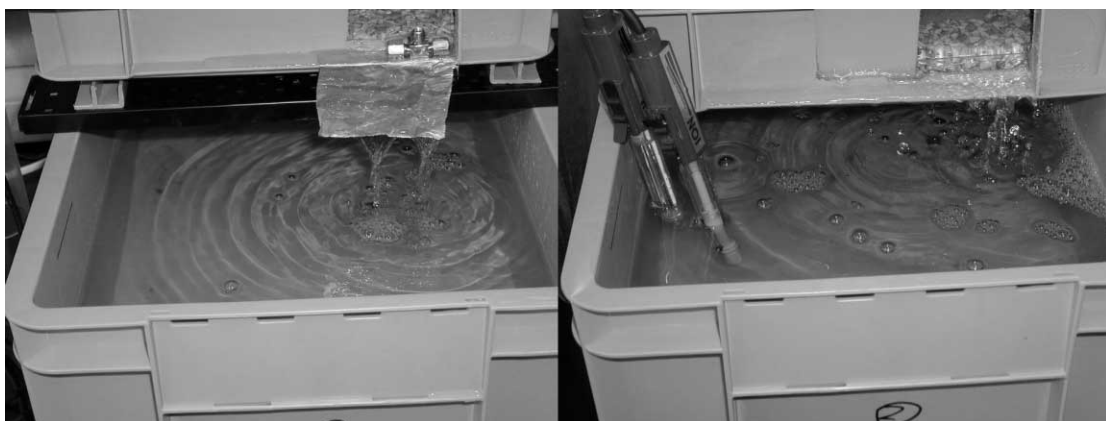


写真3 下水処理実験開始後4日目の状況 (左) UV照射系 (右) UV非照射系

水 槽 No.	実験開始時炭素量(mgC)			実験終了時炭素量 (m g C)					
				水槽内			光触媒体残留		
	DOC	POC	TOC	DOC	POC	TOC	DOC	POC	TOC
No.1	327	478	805	41.1	21.5	62.6	7.4	118	125
No.2	337	482	819	46.3	45.4	91.7	7.1	133	140

第2表 光触媒による下水処理水分分解実験の開始時と終了時の炭素量の比較

以上の結果から以下の知見が得られた。バクトペプトン分解と同様に下水処理水の分解においても光触媒効果はDOC濃度10ppm以下で認められる。実験終了時の水槽内と光触媒体残留POCの炭素量から、紫外線照射系では多孔質光触媒体にPOCを捕捉して光触媒による分解効果が働いているものと考えられる。硝化細菌は光触媒体と共存して硝化作用を発揮できる。光触媒体に紫外線を照射しない時は亜硝酸の蓄積が顕著であり、硝酸への酸化が抑制されている。

高濃度のDOC分解という点ではバクテリアの分解作用が光触媒による有機物分解より卓越することは明かである。しかし、本実験で多孔質光触媒体を用いることによりPOCろ過効果と光触媒による分解効果を相乗させて、下水処理水を最初沈澱水レベル(BOD100ppmレベル)から浄化出来ることを示した。更に、硝化細菌を共存させることにより、処理過程で生成するアンモニウムイオンを極めて効率良く硝酸イオンまで酸化出来ることも示した。下水処理場では24時間の滞留時間レベルで浄化処理のプロセスを行っているので、光触媒を用いた下水処理を実用化するためには有機物分解の効率をもう少し高める工夫が必要である。このために、酸化チタン被覆多孔質セラミックと紫外線接触面積の拡大や水循環システムの改良など、有機物分解効率を高める実験システムを考案して継続して実験している。

また、脱窒菌を固定化する担体を用いて、硝化作用で生成した硝酸イオンを窒素ガスに脱窒する工夫を組み合わせれば効率的な水処理システムとして活用できる(水野 2000)。脱窒菌の脱窒効率は溶存酸素濃度1ppm以下の嫌氣的条件下で高くなる。したがって好氣的な硝化細菌と共存させるためには、多孔質セラミックの孔隙内部に固定化することが望ましい。そこで以下のような脱窒菌の担体を開発した。鹿沼土を粉碎して10%容の水を加えてスラリー状としたものを内径48mmの鉄パイプの中に詰め、 $200 \sim 400 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ の圧力で圧縮し、高さ50mm程度の円柱状に整形した。これを電気炉にて先ず 100°C で水分を蒸発させた後、 $100^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ で 800°C まで昇温して焼結させた。このセラミック担体が菌体を保持できる場所まで確認したが、固定化した脱窒菌の脱窒機能、および硝化菌の硝化機能との共役についての検討は今後の課題として残された。

4. まとめ

光触媒を用いた有機物分解および下水処理への応用実験から、有機物濃度が高濃度(100 ~ 160ppmBOD)レベルでは微生物分解活性が卓越するが、低濃度(25ppmBOD以下)では光触媒効果が顕著に認められた。このことから、光触媒法は、従来の活性汚泥法と併用することにより、環境負荷を低減するための水処理技術として活用できることを明らかにした。また光触媒と硝化菌の硝化機能が共存できること、即ち光触媒による有機物分解で発生するアンモニア成分の亜硝酸、硝酸への酸化が活発に進行することが確認された。このことから脱窒菌の固定化手法を完成させれば窒素成分の完全浄化につなげて環境負荷を一段と低減できることが示された。

謝辞

本研究では、ノリタケカンパニーリミテド研究開発センターの福田洋一氏(テクノグループリーダー)と田実真紀子氏には光触媒研究の機会を与えて戴き、また光触媒も提供戴いたことに深く感謝致します。また、中部大学工学部機械科の平沢太郎講師には本研究の大部分で共同研究戴きましたことを記して感謝致します。

本研究は財団法人日比科学技術振興財団からの研究助成を受けて実施したものです。ご配慮・ご支援いただきました関係者各位に厚く御礼申し上げます。

5. 引用文献

埜田博史 2000. TiO₂光触媒の高機能化と環境分野への応用 「最新光触媒技術」エヌ・ティ・エス, 151 - 194 .

田実真紀子・不二門義仁・名和正博・寺井久慈 2002. 酸化チタンを用いた水質浄化と硝化細菌の挙動．日本陸水学会東海支部会第4回研究発表会講演要旨集 p21.

寺井久慈・平沢太郎 2002. 光触媒を用いた有機物分解と硝化脱窒のカップリングによる水質浄化システムの構築．第18回日本微生物生態学会 講演要旨集 p.134.

水野久松 2000. 天然素材担体等を用いた排水高度処理の実際．「微生物固定化法による水処理」エヌ・ティ・エス, 187 - 210 .