

B - 8 光触媒を利用した光依存性脱窒汚泥リアクターの高効率化

お茶の水女子大学人間文化研究科 ○洪 静蘭

同上 大瀧雅寛

1. はじめに

現在、染色排水には染料だけではなく、染色排水中に高い濃度で含まれる窒素を同時に除去することが求められている場合がある。光依存性脱窒汚泥(photo dependent denitrifying sludge: 以下 PDDS と略す)は、高い脱色速度を持つ脱窒活性汚泥と紅色非硫黄細菌とが安定して共生する活性汚泥であり、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ことができるものである^{1,2,3)}。しかし、光照射によりリアクター内で藻類の増殖及び壁面への付着がおこり、固液分離効率の悪化、光透過量の低下などの問題が生じる。酸化チタンは380nm以下の光を照射すると、その表面に電子・正孔という二つのキャリアが生成し、酸化還元反応がおこる。これらは OH や H₂O などと反応して・OH、・O₂などの反応活性種が生成し、これらによつても酸化還元反応が起る。この光触媒については、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⁴⁾。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、ウィルスは大腸菌ファージ Q_βが対象とされている⁵⁾。また、酸化チタンコーティング処理を行つた玉砂利の表面では、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を設計するため、光触媒を用いたリアクター内の藻類の付着、繁殖防止効果について検討を行つた。

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 蛍光ランプ三本を使用した。冷却水は二重円筒管外筒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循環させた。PDDS は磁気攪拌子によりリアクター内に攪拌させた。光触媒は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。酸化チタンは日本曹達株式会社製保護接着層塗布(NDC-100A)と光触媒層塗布液(NDC-100C)を用いた。引き上げ速度は 30mm/min とし、直ちに 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。また、各光源による光の透過率を調べるために、測光システム(MCPD-2000:大塚電子製)を用いて、光触媒コーティングしたガラスと、していないガラスの透過スペクトルを測定した。

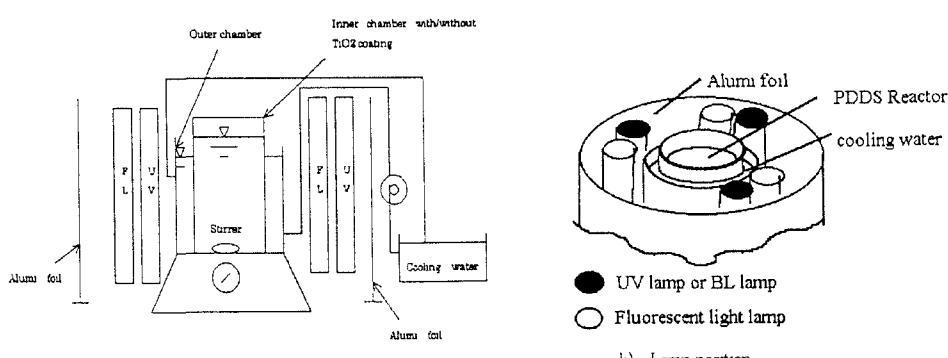


図-1 実験装置

2.2 対象物質

PDDS汚泥の分解対象染料として Acid Blue 92 (C.I.13390, 東京化成工業、測定吸光波長: 560nm、以降 AB92と略す) を用いた。この構造式を図-2に示す。このAB92を表-1の脱窒培地に添加して供試試料とした。

表-1 脱窒培地組成

Composing	Concentration (mg/l)
K ₂ HPO ₄	74.4
K ₂ HPo ₄	10.7
NaCl	6.0
KCl	2.8
CaCl ₂	3.7
MgSO ₄	4.1
KNO ₃	1,000
CH ₃ OH	555

pH=7~8

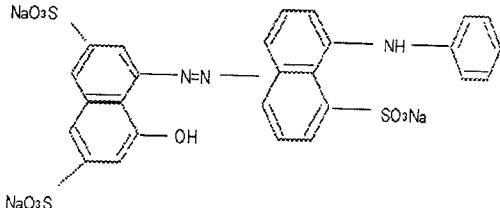


図-2 AB92 の構造

2.3 実験条件

下記の表-2の様にRun1～Run5まで行った。懸濁物質は、光合成細菌の働きをもたない汚泥として東京都小台下水処理場の返送汚泥を用いた。

表-2 実験条件

RUN NO	TiO ₂ の有無	光源	共存液	実験方式
1	X	FL	PDDS	回分式、連続
2	O	FL+UV	PDDS	回分式、連続
3	O	UV	イオン交換水	回分式
4	O	UV	水道水	回分式
5	O	UV	懸濁物質	回分式
6	O	UV	PDDS	回分式
7	X	Dark	PDDS	回分式

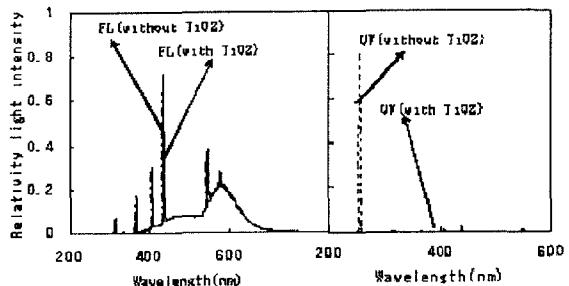


図-3 光触媒透過による各ランプ照射スペクトルの変化

3.実験結果及び考察

3.1 照射スペクトラルの測定

光触媒透過による各光源照射スペクトルの変化を図-3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透過されないことが分かった。従って、透過UV光による微生物への影響は小さいと考えられる。

3.2 照射による防藻性能の評価

(1)回分実験(Run1とRun2)

藻類付着、繁殖防止を確認するため、図-1に示す装置を用いて、Run1とRun2を回分式にて行った。Run2では、リアクターに藻類の付着と繁殖は見られなかったが、Run1ではリアクター内のPDDSに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観察された。実験開始一ヶ月後のRun1及びRun2リアクター壁面への藻類付着の違いを図-4に示す。これによりTiO₂コーティングして、UVを照射したリアクターでは、藻類の付着を抑制する効果が顕著に見られることが明らかになった。

(2)連続実験(Run1とRun2)

Run1とRun2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結果を図-5に示した。HRTが2.5時間ではRun2リアクター内のAB92は80%以上、除去されたが、Run1のリアクター内では5%以下しか除去できなかった。また、Run2のリアクター内PDDSの比染料除去速度はRun1より著しく大きかった。Run1の比染料除去速度は非常に小さかったが、

この原因として Run2 のリアクター壁面に藻類が付着し、リアクター内へ光の供給が悪くなつたことによるものと考えられる。



左:Run1 右:Run2

図-4 リアクター壁面への藻類の付着

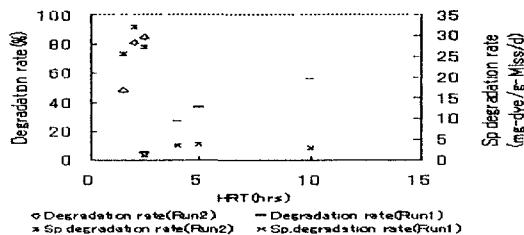


図-5 PDDS による AB92 の連続処理

(3) 光触媒リアクター中の TiO₂ 反応の寄与分(Run3, Run4 と Run5)

Run2 の実験において TiO₂ による AB92 の分解への寄与を調べるために、共存物質下での光触媒分解効果について検討した(図-6)。Run3 の条件下では AB92 の 90%除去には 7 時間が必要であったが、Run4 では約 15 時間が必要であった。さらに、Run5 では AB92 の 60%除去には 24 時間が必要であった。従って、実際 PDDS リアクター内に固定された光触媒は AB92 の分解効果を持つと認められたものの、高濃度懸濁物質共存下での AB92 の触媒による分解効果は、PDDS による分解に比べて非常に小さいと分かった。

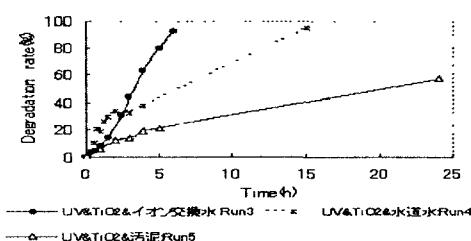


図-6 AB92 の除去速度の経時変化

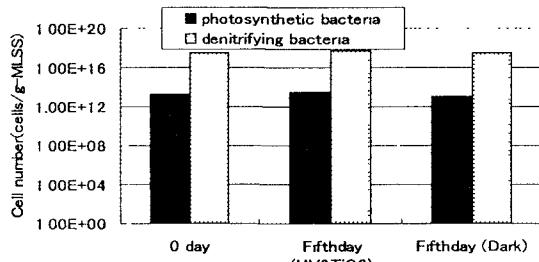


図-7 照射後の菌体量の変化

(4) PDDS 中の細菌数の測定(Run6 と Run7)

図-7 は各状態下的菌体量についての分析結果である。光触媒リアクターにおいて、UV 照射 5 日後の菌体濃度は照射前より大きな違いはないといえる。従って、本実験条件では光触媒の酸化還元力によって、リアクター内の菌体の増殖へは大きな影響を及ぼしていなかったと考えられる。

4.結論

- (1)UV 照射を用いた膜光触媒リアクターにおいては、壁面に藻類付着現象及び異常増殖現象は見られず、光透過率を維持することができた。
- (2)膜光触媒リアクターにより AB92 の連続処理における必要水理学的滞留時間を大幅に減らすことができた。
- (3)膜光触媒リアクター内では、菌体数は影響を受けないことが分かった。

参考文献

- 1)古川憲治、黒木征一朗、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)
- 2)Seiichiro Kuroki, Kenji Furukawa, Masaaki Yoshiyama: Biodegradation of acid azo dyes by newly isolated purple nonsulfur bacteria, Japanese Journal of Water Treatment Biology Vol. 37 No. 2, pp. 69-75 (2001)
- 3)Hong-Jinglan, Masahiro Otaki, Joseph D. Rouse, Kenji Furukawa: Continuous Treatment of Azo Acid Dyes by Photo-Denitrifying Sludge, Journal of Environmental Sciences p.296-302 Vol.14 No.3, 2002
- 4)Huster,K.&Moza, P.N.(1997). Photochemical degradation of dicarboximide fungicides in the presence of soil constituents. Chemsphere., 35,33-37.
- 5)M.Otaki,T. Hirata and S. Ohgaki; Aqueous Microorganisms inactivation by photocatalytic reaction, Water Science and Technology, Vol.43,pp115-118,2000