

18. 開発途上国における低コスト・省エネルギー浄水システムの研究- 2

STUDY ON THE LOW COST AND THE ENERGY-SAVING WATER-TREATMENT SYSTEM IN A DEVELOPING COUNTRY- Part 2

奈良 松範*
Matsunori NARA*

ABSTRACT ; In this research, the water purification system using a photocatalyst was proposed and examination experimental about the effect and practical use possibility was performed. The titanium dioxide which is a photocatalyst is cheap, and exists abundantly as resources. The oxidization/reducing power which this titanium dioxide has are used for the purpose of decomposition removal of the quality of a water pollutant, and sterilization of a disease germ (typically estimated by coli form bacillus). Since the photocatalyst effect which a titanium dioxide has can provide the energy which advances an oxidation-reduction reaction by solar energy, it is energy saving very much in the point of not needing electric power using drained type resources. In old research, it was made difficult to use a photocatalyst for water disposal with many amounts of processing. So, in this research, while confirming the availability of solar energy, it inquired about the increase in the amount of water disposal by adopting the continuous processing method of a multilayer type. From the result of a batch type and a continuation type experiment, the validity of this method has been checked to the glucose which is model waste water, polluted river water, and all the object corruption water of sewage disposal water.

KEYWORDS ; Water treatment, Titanium dioxides, Low cost and save energy, developing countries

1. はじめに

国連の報告書によれば、現在、消毒した安全な飲み水が利用できない人々は、世界で約 25 億人もいる。そのうちの約 8 割がアジア地域で、その次がアフリカの地域の人々である。発展途上国を中心に、飲料水等の水質汚染が原因で病気にかかり死亡する子供たちは毎年 200 万人いると報告されている。さらに、これら開発途上国では今後も急速な人口増加が予想されているため、2025 年には安全な水の供給を受けられない人は 40 億人に増えるだろうと、国連は予想している。もちろん、発展途上国において安全な水が確保できない大きな理由は経済的なものであり、今後、低コストかつ省エネルギー的であり、維持管理が容易な水浄化システムの開発が期待されている。

このような現状に鑑み、本研究では光触媒を利用した水浄化システムの提案を行い、その効果および実用可能性について実験的な検討を行ってきた。光触媒である二酸化チタンは安価であり、かつ資源として豊富に存在している。この二酸化チタンの持つ酸化/還元力を水質汚濁物質の分解除去ならびに病原菌（大腸菌群を用いて評価した）の殺菌を目的として利用する。また、二酸化チタンが持つ光触媒効果は、酸化還元反応を進めるエネルギーを太陽エネルギーによりまかなうことができるため、枯渇型資源を用いた電力を必要としないという点において、きわめて省エネルギー的である。

諏訪東京理科大学システム工学部

Tokyo University of Science, Suwa; System Engineering Division, 5000-1 Toyohira, Chino, Nagano, 391-0292

前報¹⁾では、二酸化チタンを塗布したタイルを用いた一層式の連続処理法に関する報告を行い、COD（化学的酸素要求量）の除去能力および大腸菌群数をパラメータとした殺菌能力を確認した。しかしながら、光源からのエネルギー供給量を一定に維持するために人工光源を利用したこと、および処理量が少なく実用的でない等の課題を残していた。そこで、本報では、適切な処理パラメータの検討、および多層式の連続処理法により水処理量を増加させる可能性について研究を行い、いくつかの知見を得たので報告する。

2. 方 法

光触媒である二酸化チタン（TiO₂）を用いることにより水質の浄化および殺菌を行うことを目的に、薄層流循環式処理システムの構築および当該システムの最適な処理条件を明らかにするために、以下に示した実験を行った。

2. 1. 二酸化チタン

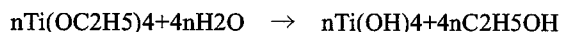
二酸化チタン：titanium dioxide 化学式 TiO₂、分子量 79.9、白色粉末、正方晶系、比重 3.8～4.1（ルチル型）、3.9～4.2（アナターゼ型）、融点 1,858℃、屈折率 2.71（ルチル型）、2.52（アナターゼ型）、食品添加物としても認められており安全な材料である。本実験では、二酸化チタンを固定媒体に担持させるために高温処理を行っているが、酸化チタン自身は 500℃以下の加熱では、変質は生じないと考えられる。

ところで、チタン原料を基材上で直接結晶化して酸化チタンとする以外ほとんどの場合、酸化チタンとバインダー等を含むコーティング材を基材に塗布することで光触媒の機能を付けることになる。しかし、通常使用している塗料で用いられている有機系のバインダーでは、光触媒酸化チタンの持つ強い酸化力により、短期間でチョーキングなどによる劣化が発生するため、酸化に強い無機系のバインダーの使用が必要となる。そこで、本研究では、ゾル-ゲル法を採用した。ゾル-ゲル法は、金属アルコキシドのアルコール溶液を出発原料として、溶液中の化合物の加水分解・重合によって溶液を金属の酸化物あるいは、水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化を得る方法である。二酸化チタン結晶の成膜にあたってゾルゲル法を適用するには、アルコキシドを水に溶解させて加水分解し、溶液を調製する手法を採用した。反応において、チタンテトライソプロポキシド（284.23）、アセチルアセトン（100.12）、エタノール（99.5）、エチルアルコール（46.07）、硫酸（=46.08）、硝酸（=63.01）を使用した。

2. 2. ゾルゲル法による二酸化チタン膜作成

(1) 水溶媒法

チタンのアルコキシド溶液にアルコールを添加して混合溶液をつくる。次に、この混合溶液に加水分解に必要な水、触媒としての硝酸などを加えて出発溶液を調製する。この出発溶液を一定温度で攪拌してアルコキシドの加水分解と重縮合反応を行わせ、チタンの水酸化物微粒子が生成させチタニアゾルを作る。この過程は次の式で表すことができる。



(2) アルコール溶媒法

チタンアルコキシドをアルコールに溶解させる手法であるが、アルコール中といえども、水分を含有している以上、チタンアルコキシドは一気に加水分解が進行するため、白濁し水酸化チタンを生成する。この反応を遅延させるために、アミン類などの抑制剤を添加する。

2. 3. 実験方法

(1) 実験装置および水質測定項目

・グラム染色

器具：パスツールピペット、ピペット用スポイト、スライドガラス、シャーレ、装置：光学顕微鏡（ハイロ

ックス KH-3000)

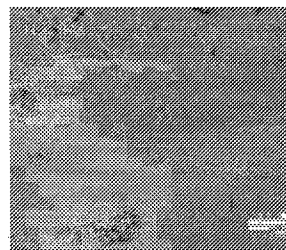
- ・ビルケルチュルク血球計算盤による菌体量測定

器具：ビルケルチュルク血球計算盤、光学顕微鏡(ハイロックス KH-3000)

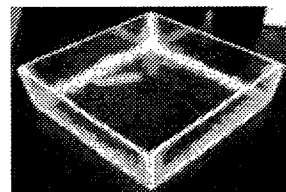
・装置：ブラックライト(東芝 10W、20W)、白色蛍光灯(三菱 10W)、送水ポンプ可変式(マスターフレックス)、恒温機(ISUZU 水晶)、電気釜(SHIMADZU MPN-2N)、電子天秤(SIMADZU AW220)、乾燥機(SHIMADZU P-500K DRYING-OVEN)

本研究で採用した特定酵素基質培地法は、大腸菌群の乳糖発酵性に関与する β -ガラクトシターゼの有無で大腸菌群を判定する方法である。大腸菌培地(コンパクトドライ「ニッスイ」CF 日本製薬株式会社)を使用した。汚染された水中に存在する汚濁物質の量を定量化するために、CODを用いた。COD以外にも汚濁指標となる測定項目は多々あるが、多数の検体を処理する必要があることから、測定が短時間で済むこと、および測定方法が簡易であること等を勘案してCODを選択した。CODは「下水道試験法」にしたがい、 100°C における過マンガン酸カリウムによる酸素要求量：COD-Mnを測定した。

写真：グラム染色後大腸菌



写真：バッチ式反応槽



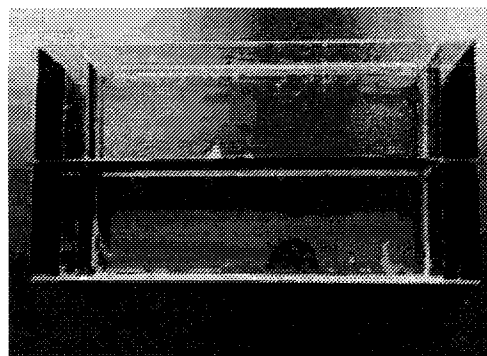
(2) 水処理方法

水処理の方法として、反応層内で水の流れのないバッチ処理システム、および定常的な水の流れが存在する連続処理システムについて、各々のシステムについていくつか条件下で実験を行った。

1) バッチ処理システム

容量が $110\text{mm} \times 110\text{mm} \times 40\text{mm}$ の亚克力製容器を作成してバッチ式反応槽とした。光触媒タイルの大きさは、反応層の投影面積に等しいものを使用した。

写真：連続式反応槽



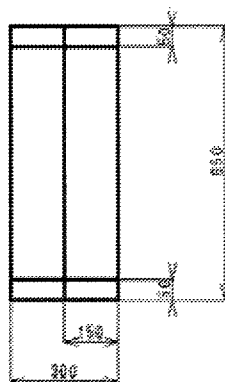
2) 薄層流循環システム

光源は20Wのブラックライトを各流路あたり1本使用した。実験に用いた汚濁水は、長野県諏訪湖の湖畔にて採取した水を用

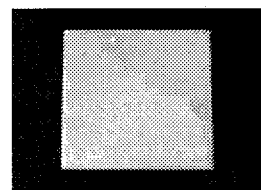
いた。なお、実験に用い

た水は、毎回の実験に先立ち、その日の朝に採水し、同日中に使い切り、水質が環境中で酸化することによる影響を最小限に抑制した。また、送水による水質浄化および大腸菌除去実験は以下の手順で行った。

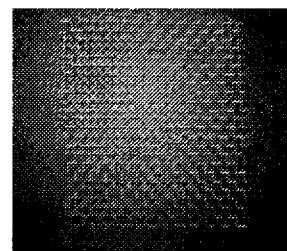
①暗室内に水槽を置き、水槽にタイルを敷きサンプルの水をはる。この水



写真：光触媒タイル



写真：光触媒ネット



槽は式連式である。片方にはコーティングしていないタイル敷く。

②水を循環させるために送水を行う。滞留時間は、1時間、3時間、6時間である。

③、①および②と同じことを水位と光源から板までの距離を変えて行う。変化させる水位は、3cm、5cm、1cmを行う。変化させる光源から距離は、15cm、10cm、7cmで行う。

3. 結果および考察

3. 1. 殺菌効果について

(1) 二酸化チタン粉末による実験

処理対象とした汚濁水は諏訪湖の湖岸にて採取した。汚濁水中の大腸菌を殺菌するために必要な酸化チタン（光触媒）の量を定めるために行ったバッチ実験の結果を図1に示した。実験条件は、ブラックライトを使用して、毎分200回転の攪拌を行った。図中、UVと記載されているのは、ブラックライトの照射のみのケースである。他の実験条件では、光触媒とUV（ブラックライト）を併用した。本条件において二酸化チタンの量は、汚濁水100mlあたりに10mgの使用したものが最も良い効果を得た。

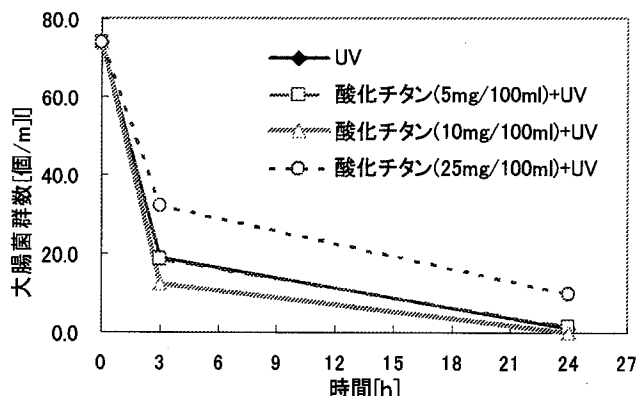


図1. 二酸化チタン粉末を用いた殺菌効果

(2) アルコール溶媒法タイルによる実験
アルコール溶媒法により二酸化チタンをコーティングしたタイルを用いて汚濁水の殺菌効果を測定した結果を図2に示した。処理開始後、3時間の時点において光触媒タイルはブラックライト照射だけの場合に比較して高い殺菌効果を示した。なお、二酸化チタンタイルでは24時間後の殺菌率は100%であったのに対して、ブラックライトのみの処理では100%の除去率を得ることはできなかった。100%の殺菌率が得られない場合、処理の停止により大腸菌の再増殖が発生するので、実質、殺菌の効果は期待できない。

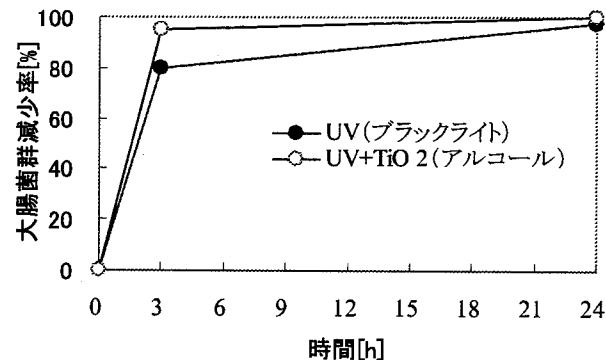


図2 アルコール溶媒法タイルによる減菌効果

(3) 水溶媒法タイルによる実験

水溶媒法により作製した二酸化チタンコーティングタイルを用いて汚濁水の殺菌効果について調べた結果を図3に示した。ブランク試験は、汚濁水を実験時間だけ放置した状態のデータを示している。殺菌率で表示したが、ブランク試験の殺菌率は負の値、処理を何もしない場合、大腸菌は増殖していたことがわかる。また、ブラックライトのみによる処理に比較して、二酸化チタンタイルによる殺菌率は高いことが認められた。水溶媒タイルにおいては、24時間後の殺菌率は100%に達していた。

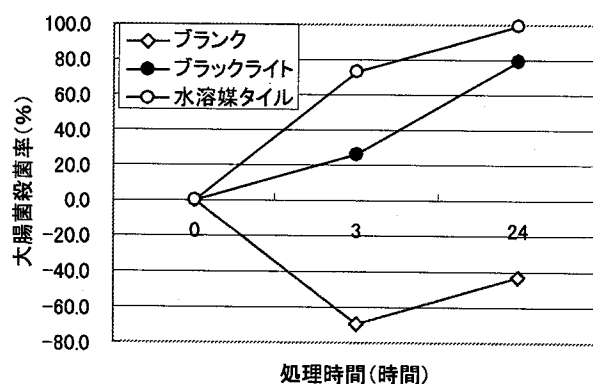


図3. 水溶媒法タイルによる殺菌効果の比較

(4) アルコール溶媒法ネットによる実験

亜鉛製の網では、錆びが生じてしまうことを確認したため、ステンレス製の網を被コーティング材として考えた。ステンレス製の網にコーティングした材料による水質浄化の可能性について実験を行った。二酸化チタンコーティングステンレスを用いて 24 時間処理を行った結果、大腸菌群の減少率が 100% に達した。これまでの実験結果と同様に、UV (ブラックライト) だけの処理では照射を停止した後、除去率が低下した。すなわち、大腸菌群が再増殖していたことがわかる。

(4) ゴルゲル法コーティングにかかる実験

アルコール溶媒法および水溶媒法として記述した方法はゴルゲル法としてまとめられる。実験的に検討したコーティング法および被覆材料について、本研究で得られた大腸菌群減少効果 (滅菌率) の一覧を表 1 に示した。

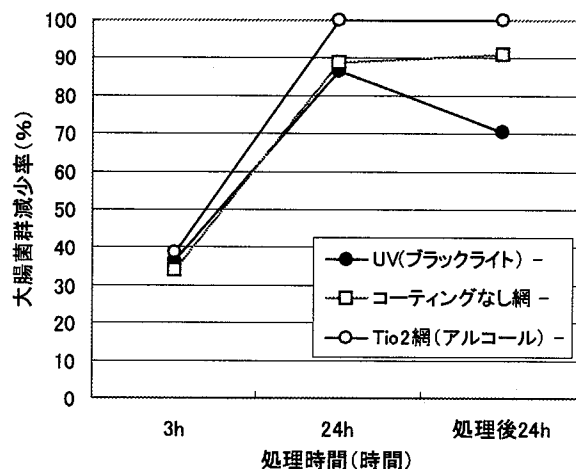


図4. 二酸化チタン担持ステンレスネットの殺菌効果

表中には、一般に用いられている蛍光灯であっても二酸化チタンの光触媒効果が得られることが示されている。アルコール溶媒法にて処理したネットとタイルの併用によれば、連続処理で92%の滅菌率が得られた。

表1 大腸菌群滅菌率一覧(処理時間24時間)

[%]	バッチ実験				連続実験	
	アルコール溶媒法		水溶媒法		アルコール溶媒法	水溶媒法
	タイル	ネット	タイル	ネット		
ブラックライト	100	100	100	92.3	64	92.3
FL灯	-	83.4	-	-	91.9	-

3. 2. 水処理 (有機物の分解) 効果について

光触媒を用いることにより汚濁水中の有機物を加水分解することにより水質浄化が成立するが、ここでは有機物質のモデル物質としてグルコースを用いた有機物の分解確認実験を行った。有機物量の変化をトレースするために COD-Mn を測定した。二酸化チタン近傍における有機物の分解機構において、二酸化チタン表面から発生している電子 (ラジカル) を有効に作用させることがポイントであることから、曝気を行った。図 5 は、ブラックライトの照射のみ、二酸化チタンにブラックライトを照射した場合、そして各々のケースにおいて曝気の有無による違いを考慮し、合計 4 ケースについて実験を行った結果を示した。

UV (ブラックライト) および UV に曝気を追加した処理では、COD を除去することはできなかった。二酸化チタンを用いた場合、曝気の有無にかかわらず COD を除去することができた。UV (ブラックライト) は大腸菌群の滅菌には有効であるが、COD の除去では効果を得ることができないことが確認された。

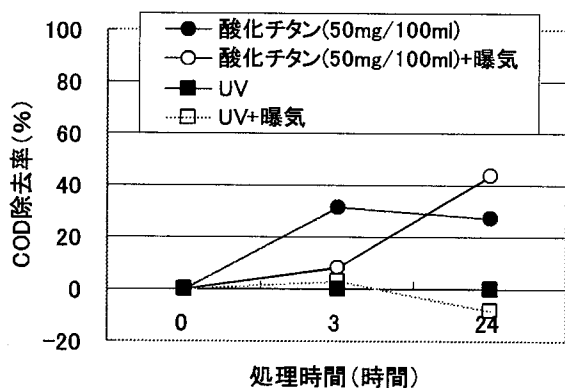


図5 二酸化チタンによるCOD除去実験

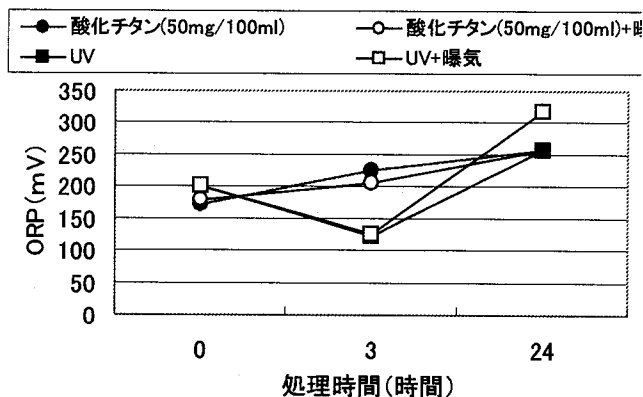


図6 二酸化チタン処理におけるORP変化

図6および図7は、それぞれこの実験における酸化還元電位（ORP：mV）および溶存酸素濃度（DO：mg/L）の変化を示したものである。曝気を行うことにより溶存酸素DO濃度が上昇しており、酸素が十分に供給されていたことがわかる。図8は、溶存酸素濃度DOとCOD除去率の関係を示したものである。予想されたように、溶存酸素の存在量がCODの除去に影響を与えていることが認められた。

3. 3. 高度処理実験

下水の高度処理を目的として、下水処理水を用いた性能確認実験を行った結果を、CODの除去は図9および大腸菌群の減少は図10に示した。処理方式は下水処理水をポンプで循環することにより連続処理を行った。

下水の終末処理場から採取した下水処理水を処理した場合においても、CODについては、UV（ブラックライト）のみの場合に比べて、二酸化チタンの用いた場合の方が処理効果の高いことが確認できた。また、大腸菌群数についても環境基準以下とすることができた。

以上の実験結果から、モデル廃水であるグルコース、汚濁された河川水、そして下水処理水のすべての対象汚濁水に対して本方法の有効性が確認できたと考える。今後、さらなるデータの蓄積が必要ではあるが、水処理への適用の可能性は高いと考える。

4. 結 論

本法は太陽エネルギーおよび光触媒（触媒なので資源消費でない）を主たる構成要素とし、メンテナンスも容易であることから、開発途上国に適した省エネルギー、省コストかつ維持管理が容易な水処理施設として有用であると考えられる。本研究により薄層流循環システムの設計に関するデータを蓄積することができた。しかしながら、まだ、いくつか改良すべき点もあるが、今後、本システムの実用化に向けた研究を進めていきたい。

参考文献

入門ビジュアルサイエンス “光触媒のしくみ”（藤嶋昭・橋本和仁・渡部俊也）

奈良松範、第14回地球環境シンポジウム講演論文集

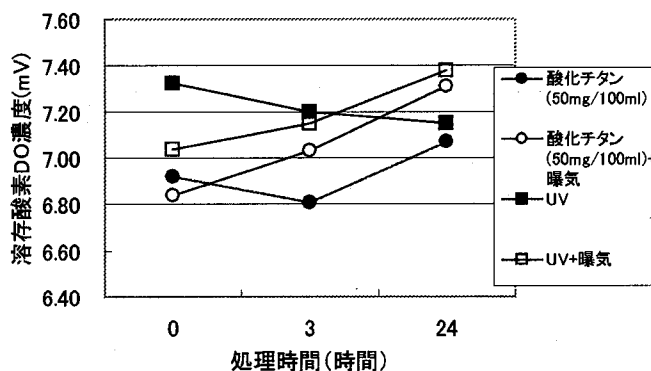


図7 処理中の溶存酸素DO変化

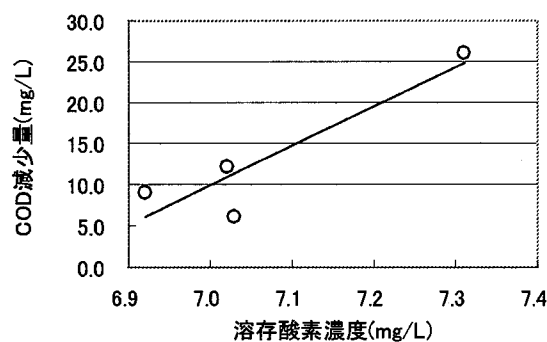


図8 溶存酸素DO濃度とCOD減少との関係

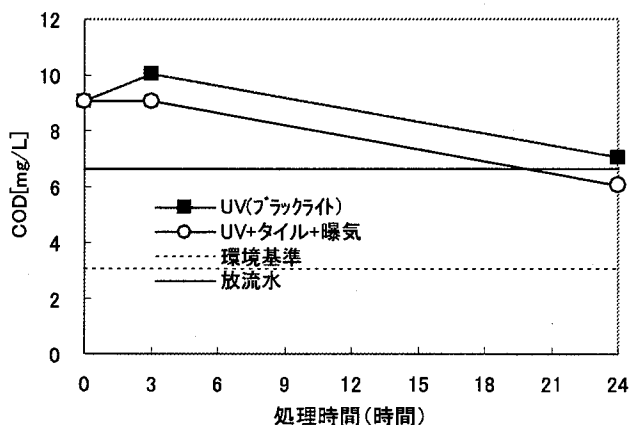


図9 下水処理水の二酸化チタンによる処理

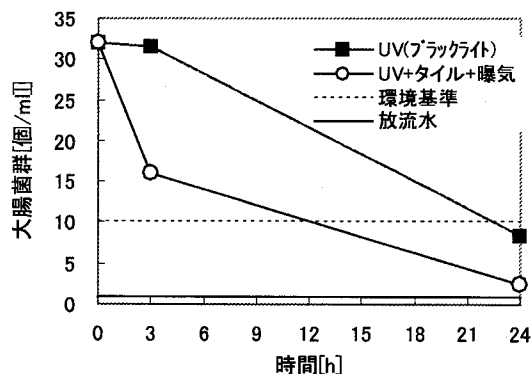


図10 下水高度処理における大腸菌群数