

## 高効率光触媒体を用いた小規模水浄化装置の開発

小林瑞穂<sup>\*1</sup> 栗原英紀<sup>\*2</sup> 井上敏彦<sup>\*\*1</sup> 小川逸郎<sup>\*\*2</sup> 細見正明<sup>\*\*\*</sup>

Development of the Small-scale Water Treatment Equipment Using Efficient Photocatalyst Treatment

KOBAYASHI Mizuho<sup>\*1</sup>, KURIHARA Hideki<sup>\*2</sup>, INOUE Toshihiko<sup>\*\*1</sup>,

OGAWA Itsurou<sup>\*\*2</sup>, HOSOMI Masaaki<sup>\*\*\*</sup>

### 抄録

光触媒処理による観賞魚水槽の浄化装置及び浄化槽放流水の地下浸透処理用付加消毒装置の開発のため研究を行った。観賞魚飼育水の浄化処理では、光触媒複合体の活性炭処理の延長効果が確認された。消毒処理では紫外線と光触媒の組み合わせについて効果が見られ、ワンパス処理にて大腸菌群数残存率約23%となった。

キーワード：光触媒、複合体、吸着、亜硝酸、消毒、観賞魚水槽、浄化槽

### 1. はじめに

#### 1.1 光触媒による環境浄化について

二酸化チタンには光が当たることにより、水分や酸素等から酸化力の高いフリーラジカル等を発生させる光触媒作用がある。その光触媒作用を利用して水や空気中の有害化学物質を分解・無害化できるため、水処理や大気浄化、抗菌製品等に利用されている<sup>1)</sup>。

当所でも空気浄化について光触媒と活性炭等吸着剤を組み合わせた光触媒複合体によって消臭機能付きエアマットの開発を行っており、処理性能が高い結果が得られている<sup>2)</sup>。

本研究では、光触媒複合体の水処理への応用として観賞魚水槽の浄化装置への適用を検討した。また光触媒と紫外線による消毒について浄化槽放

流水の付加消毒装置の開発を目的とし、処理性能の評価を行った。

#### 1.2 観賞魚水槽の浄化装置について

開発しようとする装置の模式図を図1に示した。観賞魚水槽では通常、フィルターにて水をろ過することにより、硝化バクテリア等水中の微生物を利用して水の浄化を行っている。しかしこの方法ではフィルターを設置してから処理が充分できるようになるまで水を浄化する微生物をうまく増殖させる必要があり、期間が1～3ヶ月程度かかる。そのため飼育に慣れていない場合、処理能力を安定させるのが難しく、水質を悪化させてしまうことがある。従って設置後すぐに安定した処理が行える浄化装置が利用できれば、水質管理が容易となる。水槽の水質として重要な項目にアンモニア、亜硝酸があるが、これらは酸化反応により処理が可能である(フィルターによる処理ではバクテリアにより酸化が行われている)。光触媒の反応は酸化反応であるため、これらの物質の処理が可能と考えられる。よって光触媒を用いた処理の応用により、設置後すぐに処理が行える取扱

<sup>\*1</sup> 環境技術部(現 中央環境管理事務所)

<sup>\*2</sup> 環境技術部

<sup>\*\*1</sup> 水産総合研究所(株)

<sup>\*\*2</sup> (株)和幸製作所

<sup>\*\*\*</sup> 東京農工大学 工学部

い易い浄化装置が開発可能と考えられる。

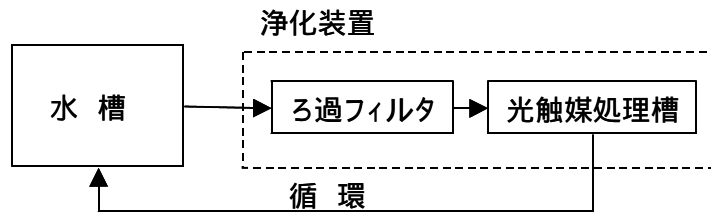


図1 観賞魚水槽浄化装置の模式図

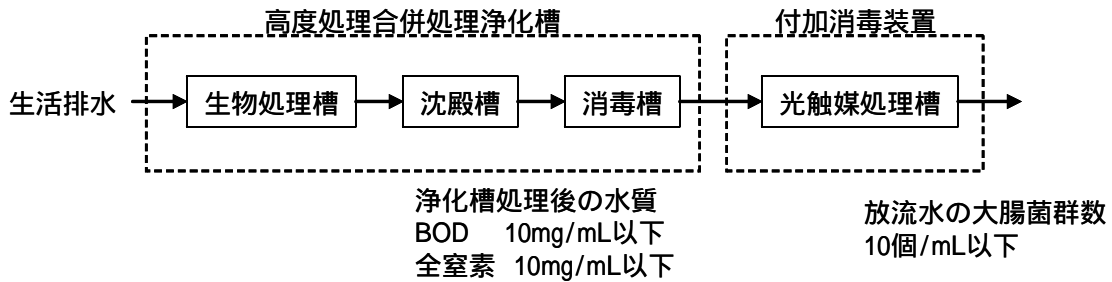


図2 浄化槽放流水の付加消毒装置 模式図

### 1.3 浄化槽放流水の付加消毒装置について

消毒装置は様々な分野で利用されているが、近年浄化槽の後に設置する消毒装置が必要となっている。この消毒装置は、浄化槽で処理した排水を放流先がない地域で地下浸透処理しようとする際、地下水を汚染しないよう排水を消毒する装置である。浄化槽及び付加消毒装置の模式図を図2に示した。

浄化槽では生物処理によって、し尿や生活排水中の有機物を除去し、その後消毒槽にて消毒し大腸菌群数 3000 個/mL 以下にして放流している。地下浸透を行う場合には、地下水の安全のため、さらに消毒を行い、大腸菌群数 10 個/mL 以下とする装置が必要とされる<sup>3)</sup>。

現在、最も代表的な消毒法として塩素消毒が使用されているが、塩素消毒には薬剤補充の必要や変質による性能低下、トリハロメタン生成の懸念があることから、塩素消毒に代わる方法として紫外線による消毒が諸外国で普及し始めている。しかし紫外線による消毒は微生物の細胞内の遺伝子への作用によるため、いったん消毒された細菌等に可視光等が当たることにより「光回復」する現象がある。そこで光回復の抑制技術として光触媒による処理を紫外線消毒と併せて用いる方法に

ついて研究が行われている<sup>4)</sup>。この原理は、光触媒を組み合わせることにより酸化力の強いフリーラジカルが発生し、これが微生物の細胞自体を破壊するためと考えられている<sup>5)</sup>。

浄化槽の消毒装置は一般の家庭での使用が想定されることから、メンテナンスがなるべく少ないものが望ましい。その点、光触媒と紫外線による消毒装置が開発されれば、薬剤等の補充が不要であり、電源を入れておけば消毒効果が継続する。またトリハロメタン等生成しないため、安全な処理となる。

## 2. 実験装置及び方法

### 2.1 処理装置について

各実験に用いた光触媒フィルターは図3に示すものを用いた。このフィルターは光造形を用いて製作し、外形は幅29×長さ146×厚さ15(mm)、内部は幅25×長さ10×高さ12(mm)の10個のセルに仕切られている。水の通過のため、仕切りの短い辺の中央部に沿って1×3(mm)の穴を開けた構造である。穴は流路が長くなるよう、隣の仕切りとは違う側の辺に空けた。ここに直径5mmのガラスビーズに二酸化チタンゾルを焼き付けたもの((株)光触媒研究所製BL5C)または直径5mmのガラスビーズや粒状活性炭(和光純薬製)を充

填後、ガラス板にて蓋をし、市販接着剤にて接着した。

このフィルター6個をガラス面を内側にしてアクリルパイプ(外径50mm長さ180mm厚さ3mm)を取り囲むように固定し、シリコンチューブで直列に接続した。なお、処理装置フィルター部の空隙は光触媒等を充填したとき102cm<sup>3</sup>であった。処理対象水はチューブポンプを用いて装置に流入させた。

処理の際は、アクリルパイプ内の中心部から、ピーク波長253.7nmの紫外線ランプ(東芝ライテック製殺菌ランプGL6)またはピーク波長352nmのブラックライト(東芝ライテック製ブラックライトFL6BLB)を照射して処理を行った。

### 2.2 観賞魚飼育水の処理

観賞魚飼育水の処理では、金魚(体長3~5cm程度の和金)を各水槽で15匹ずつ飼育した水50Lを処理対象とし、処理系列によりそれぞれ別の水槽を用いた。実験中は市販の餌を水槽あたり平日毎日1.0g与えた。処理フィルターは表1の条件で充填したものをを用い、ブラックライトを照射して処理を行った。なお活性炭は新品を水道水で洗浄したものをを用いた。対照は通常の飼育で用いられる上部フィルターにて浄化を行ったものとした。

水質はアンモニア、亜硝酸、硝酸について測定した。分析方法はそれぞれインドフェノール青比色法、ナフチルエチレンジアミン比色法、還元・ナフチルエチレンジアミン比色法にて測定した(共立理化学研究所製水質測定用試薬を使用)。

表1 フィルター充填方法

系列	フィルタ上部	フィルタ下部
活性炭	ガラス10粒	活性炭10粒
光触媒	光触媒10粒	ガラス10粒
複合体	光触媒10粒	活性炭10粒

表2 消毒処理実験系列

系列	フィルター充填物	光源
光触媒+UV	光触媒18粒	紫外線
ガラス+UV	ガラス18粒	紫外線
光触媒+BL	光触媒18粒	ブラックライト
対照	なし	なし



図3 光触媒と活性炭を充填したフィルター

### 2.3 光触媒による消毒性能の評価

大腸菌群を含む試料として2.2と同様、金魚を飼育した水50Lを処理対象とした。なお実験期間中は餌を与えなかった。

フィルターの充填条件および光照射の条件は光触媒の有無と光源の違いにより4系列とし(表2)、光源には紫外線ランプを用いた。それぞれ処理水が装置を1回通過したときの処理性能(水槽内と処理装置出口の比較)及び循環処理の性能(水槽内水質の経時変化)について評価を行った。

また、循環処理では通常流量540mL/hで処理を行ったが、処理水が装置を1回通過したときの処理性能を測定する際には、採水の1時間前から採水後まで流量を200mL/hに変更した。

大腸菌群の測定は簡易培地(日水製薬製大腸菌群数測定用コンパクトドライ「ニッスイ」CF)を用いて行った。

なお、浄化槽における大腸菌群数の基準としては、し尿浄化槽の構造基準について大腸菌群数3000個/mL以下の処理性能を有すること、というものがある。しかしながら実際の浄化槽放流水の大腸菌群数は、合併処理浄化槽の放流水にてその大部分が30個/mL以下であったという調査結果があることから<sup>3)</sup>、本実験でも大腸菌群数30個/mL程度について消毒処理性能の検討を行った。

### 3. 結果及び考察

#### 3.1 観賞魚飼育水の処理性能

図4~6に結果を示す。なお、図における処理日数0日めからブラックライトの照射を開始し、それ以前の期間はブラックライトを照射せずに、装置に水槽の水を流している。

その結果、亜硝酸、アンモニアに関しては光触媒複合体で処理した水槽について、比較的濃度が上昇せず、水質が保たれていた。特に亜硝酸では、光触媒複合体及び活性炭の処理において初期に濃度が低くなる傾向があり、このときの処理効果は主に活性炭の吸着作用によるものと考えられた。しかしその後、光触媒複合体では処理効果が続いたが、活性炭では濃度が上昇する結果となった。

消臭において光触媒複合体の処理性能が高い理由として、吸着剤に吸着した処理対象物が表面拡散やガスの流れによって光触媒表面に移動し、光触媒分解を受けている可能性が考えられている<sup>6)</sup>。今回の水処理についても、活性炭に吸着した物質が光触媒やブラックライトによって処理されることで活性炭の吸着作用が延長されたものと推測された。

硝酸については、光触媒のみの系にて若干濃度が低くなったが、この理由は上記の活性炭吸着 - 光触媒酸化という効果がなく、アンモニアや亜硝酸が処理される割合が低かったためではないかと考えられた。

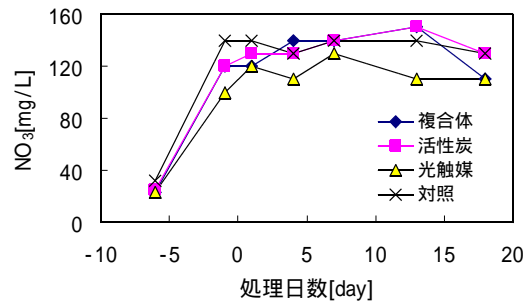


図6 観賞魚飼育水の処理結果(硝酸)

### 3.2 光触媒による消毒性能の評価

図7に循環処理における水槽中の大腸菌群数の経時変化を示す。8日間循環処理を行ったところ、光触媒と紫外線の組み合わせによる処理の場合について大腸菌群数が最も低い値となった。なお、ガラス + UVの系5日目のデータは異常値(146個/mL)を示したため、グラフより除いた。

図8は処理時間5日め以降に処理装置入口(水槽内)と処理装置出口における大腸菌群数を調べた結果である(3日間の平均)。グラフ中の残存率は、処理前の大腸菌群数に対し処理後の数を百分率で表した値である。その結果、光触媒と紫外線の組み合わせによる処理について大腸菌群数の除去率が高く、処理流量200mL/hで約23%であった。

つまり、本研究で用いた光触媒と紫外線の組み合わせによる処理装置では、大腸菌群数30個/mLのとき、ワンパス処理により7個/mLに消毒可能である。よって、実用化のためには処理流量の改良や装置構造の単純化等が必要であるが、本研究で開発した処理装置を応用することにより、適切に処理されている浄化槽であれば放流水の消毒処理が可能である。

なお、実験を行った水は、亜硝酸濃度が40mg/L程度と高い値であったが、消毒処理が充分行われていた。一方、これまでに浄化槽の消毒装置として開発されている電気分解方式では、亜硝酸濃度が高い場合には発生した遊離塩素が亜硝酸の酸化に消費され、大腸菌群数の消毒に有効に働かない

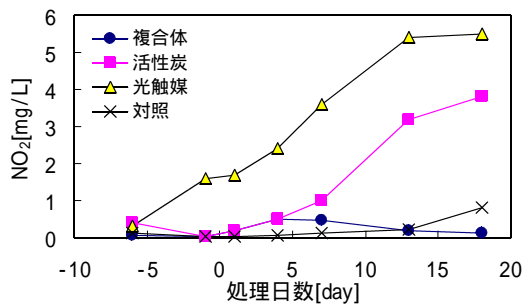


図4 観賞魚飼育水の処理結果(亜硝酸)

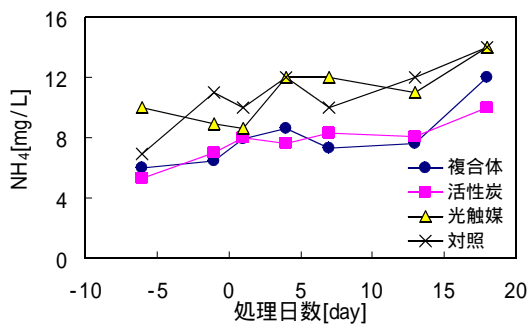


図5 観賞魚飼育水の処理結果(アンモニア)

との報告がある<sup>3)</sup>。よって、亜硝酸濃度が高い水（たとえば養殖池などが想定される）を対象として消毒処理を行う際には、電気分解方式よりも今回検討を行った光触媒と紫外線による方式が有効であると考えられた。

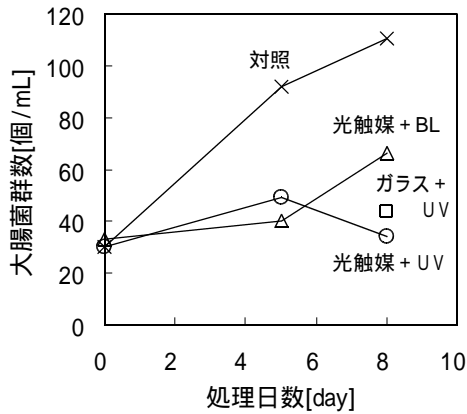


図7 循環処理における水槽中の大腸菌群数の経時変化

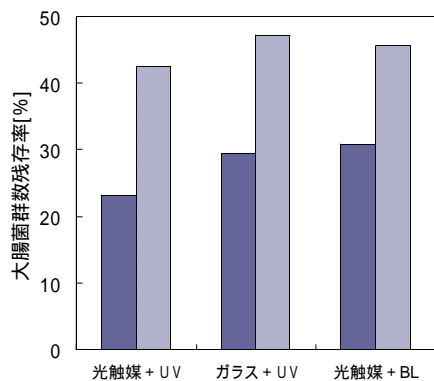


図8 ワンパス処理における大腸菌群数の残存率（処理流量 左：200mL/h 右：540mL/h）

#### 4. まとめ

光触媒複合体による水処理および光触媒と紫外線による消毒処理について、それぞれ観賞魚水槽の浄化装置及び浄化槽放流水の消毒装置の開発を行うため処理性能の評価を行ったところ、以下の結果が得られた。

(1) 観賞魚飼育水を用いて光触媒フィルターによる循環処理を行ったところ、特に亜硝酸について光触媒複合体による吸着処理の延長効果が見られた。

(2) 光触媒と光源の組み合わせによる消毒性能について観賞魚飼育水を用いて光触媒フィルターによる処理を行ったところ、光触媒と紫外線の組み合わせについて大腸菌群数の残存率およそ23%と最も処理能力が高い結果が得られた。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり御助言・御指導いただいたエコデバイス株式会社 青谷寛氏、並びに金魚の飼育についてお世話になりました埼玉県農林総合研究センター水産研究所田中深貴男氏に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 橋本和仁, 藤嶋昭: 酸化チタン光触媒のすべて, シーエムシー出版, (1998)
- 2) 山本誠, 名倉寿夫, 小口正浩, 佐野勝, 岡本波留海, 関根俊彰: 空気循環型消臭機能付きマットの開発と介護空間の快適性向上技術, 埼玉県工業技術センター研究報告, 4, (2002)268-275
- 3) 宮本晃充, 古橋紀美一: 東京都における浄化槽放流水の地下浸透対策、用水と廃水, 41, 10 (1999)909-913
- 4) 江川亮子: 紫外線及び光触媒による消毒効果の評価に関する研究, 東京農工大学工学部卒業論文, (1997)8
- 5) 田中卓実, 相沢貴子, 浅見真理: 紫外線 - 光触媒処理による水中細菌の不活化, 水環境学会誌, 24, 4(2001)233
- 6) 小口正浩, 佐野勝, 小林茂, 岩村響, 山本誠, 鳩野司郎, 今井弘: 無機質複合化素材の開発 (III), 埼玉県工業技術センター研究報告, 4, (2002)102