

菌床しいたけ栽培時に生じる排水の処理Ⅱ

—紫外線LED/酸化チタン光触媒による溶存有機物の分解—

Waste Water Treatment for Shiitake Mushroom Sawdust Based Cultivation II
- Decomposition of Dissolved Organic matter by Photocatalysis (UV-LED/TiO₂)-有澤 隆文*¹, 小山 厚子*¹, 尾北 俊博*², 室内 秀仁*³

Takafumi Arisawa, Atsuko Oyama, Toshihiro Ogita and Hidehito Murouchi

抄 録

紫外線 (UV) LED を光源とした酸化チタン光触媒による溶存有機物の除去・分解効果を検討した。難分解性であるリグニン・タンニン様物質を含有した菌床しいたけ栽培時に生じる排水を試料とし、UV-LED 照射 (365nm) によるバッチ式試験を行った。排水 5L を用いた試験では、TOC (全有機炭素濃度) の分解速度は一次式に近似された。分解速度定数(k)は 0.043/時間であり、24 時間で 72%の TOC が分解した。排水 100L を用いた実証試験では 24 時間で 59%の TOC 除去が可能であり、難分解性溶存有機物の浄化に効果があることを確認した。

1 はじめに

前報¹⁾では、新規に開発した凝集剤(アクト社製水夢)により、菌床しいたけ栽培から生じる茶褐色を呈した排水の色度と濁度を 95%除去し、脱色可能であることを報告した。有機汚濁指標項目である COD と TOC は約 60%除去できたが、処理水中には凝集沈殿不可能なリグニン・タンニン様物質と考えられる難分解性の溶存有機物が残存していた。難分解性溶存有機物は、分解することなく長期間、水圏環境に残留するため、水質悪化の原因物質として注目されている²⁾。また、一般的な生物・化学的な水処理が難しいため、新たな処理方法が必要である。

酸化チタン光触媒は、UV の照射によって、有機物の分解や親水性作用に優れており、ガスの分解、抗菌、防曇、防汚効果を示す製品が市販されている³⁾。特に光触媒は空気清浄機などの製品に利用される場合が多く、大気浄化には効果的であるが水質浄化に関する事例は少ない。一般に UV 照射ランプとしてブラックライトや環境負荷物質を含有する水銀ランプが用いられている。一方、水銀に関する水俣条約⁴⁾では、一般照明用に限られるものの 2020 年には水銀ランプの製造・輸入・輸出が禁止される。

したがって、UV 照射用ランプはレイアウトの自由度が高く、しかも省電力・長寿命である LED へ転換

されることが予想される。

本研究では、今後需要が期待される UV-LED と酸化チタンの光触媒を用い、菌床しいたけ排水の凝集処理液中に残存する溶存有機物の除去・分解効果について検討した。バッチ式試験装置を製作し、有機物分解速度試験では 5L、実証試験では 100L の排水処理を試行した。

2 有機物の分解速度試験

2・1 バッチ式試験装置

排水中の有機物分解速度試験を行うため、UV 透過型アクリル板(スミベック 010 厚さ:8mm)で内寸 290mm×290mm×250mm のバッチ式試験装置(図 1)を製作した。上部からかく拌(かく拌機:AS ONE PM202)可能とした。LED は波長 365nm を発光する日亜化学工業製 NCSU033A を用いた。LED を 9 個配列した基板(150mm×150mm)を 2 枚製作した。基板 1 枚当たりの投入電力を 17.85W に設定し、装置の底面から 18 個の LED により UV 照射を行った。LED の放熱対策としてアルマイト板を基板の裏に装着した。

2・2 酸化チタンの有機物吸着試験

酸化チタン粉末には、光触媒活性が高い石原産業

*1 材料技術担当, *2 (株)キョーシン, *3 (公財)とくしま産業振興機構

社製 ST-01 (アナターゼ型, 粒径 7nm) を用いた。ST-01 は, 比表面積 (300m²/g) が大きいことから, 有機物の吸着能を有することが考えられるため, 分解速度実験の前に吸着能について検討した。

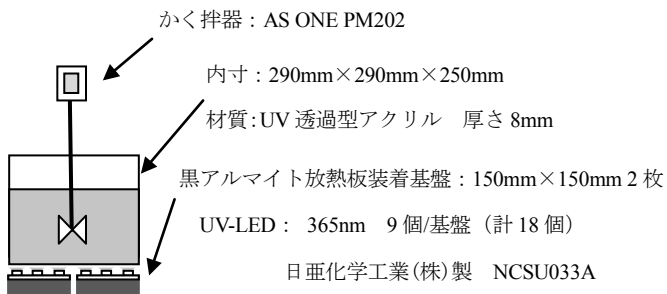


図1 5L バッチ式試験装置概略図

実験は室温においてバッチ式試験装置を用い, UV の影響を避けるため暗所で行った。凝集剤処理 (一次処理) した菌床しいたけ排水¹⁾ 5L に酸化チタン 10g を添加し, 180rpm でかく拌した。任意時間に対する TOC 濃度の変化を図 2 に示す。試料は上澄み液を 1.0μm Glass Fiber フィルター (MS[®] Syringe Filter 25mm) でろ過することによって, 懸濁していた微量の酸化チタン粒子を分離した。TOC の測定は島津製作所製 TOC -V_{CPH} で行った。一次処理水の TOC 濃度 (初濃度 (t=0)) は 81mg/l であった。

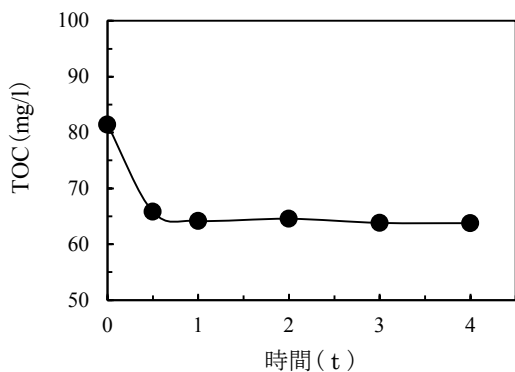


図2 吸着によるTOCの経時変化

酸化チタンは高い吸着能を示した。0.5 時間で排水中の 20% の有機物を吸着し, 以降は平衡に達した。

2・3 光触媒による有機物の分解速度

酸化チタン光触媒による有機物分解速度を求める

ため, UV-LED 照射時間に対する TOC 濃度の経時変化を図 2 に示す。実験の条件は 2・2 と同様とした。酸化チタンは高い吸着能を持つことから, あらかじめ暗所・室温で 3 時間, 有機物を過飽和吸着させた後, UV を照射した。

併せて UV 照射 0, 18, 48 時間後の COD 濃度も測定した。COD の分析は JIS K 0120 17. (COD_{Mn}) で行った。一次処理水の COD 濃度は 120mg/l であり, 3 時間で 27% の吸着が確認された。

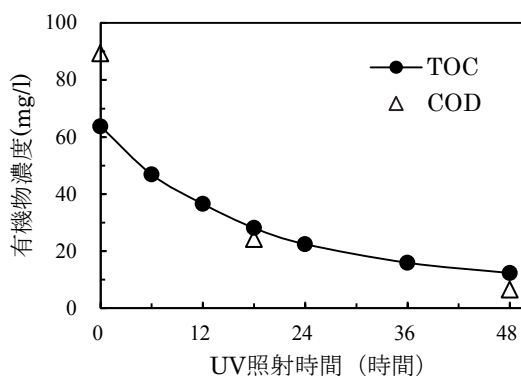


図3 UV照射によるTOCとCODの経時変化

UV 照射時間に対する TOC および COD の除去率は, 式 (1) を用いて算出した (図 4)。

$$\text{除去率 (\%)} = (C_s - C_t) / C_s \times 100 \quad \text{式 (1)}$$

C_s : 一次処理水の有機物濃度

C_t : UV 照射 t 時間後の有機物濃度

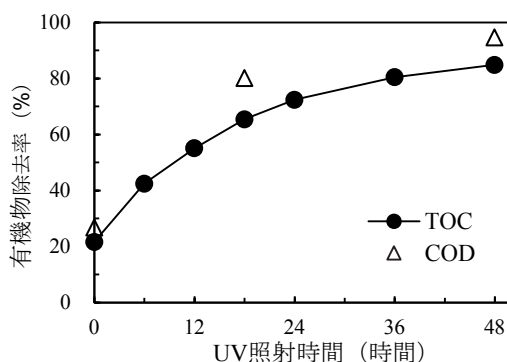


図4 光触媒反応によるTOCとCODの除去率

TOC の除去率は, 照射 12 時間で 55%, 24 時間で 72%, 48 時間で 85% であった。また, COD の除去率は, 照射 18 時間で 73%, 48 時間で 93% であった。

これらの結果から UV-LED 照射による酸化チタン

光触媒反応は、菌床しいたけ排水中に残存している溶存有機物の除去・分解に効果的であった。

また、UV 照射時間における分解に伴う TOC 濃度の対数プロット ($\ln C_t / C_0$) を図 5 に示す。 C_0 は一次処理水中の有機物を酸化チタンに過飽和吸着後の TOC 濃度、 C_t は UV 照射 t 時間後の TOC 濃度である。

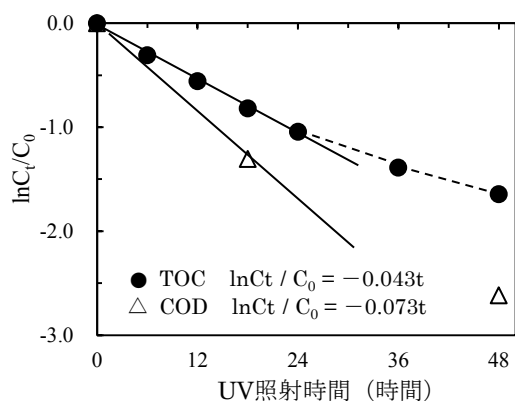


図5 光触媒反応のTOCとCODの分解

TOC の分解は UV 照射 24 時間までは 1 次速度式 (式 2) が成り立ち、相関係数 (r) が 0.999 であった。

$$\ln C_t / C_0 = -kt \quad (\text{式 2})$$

k : 分解速度定数

図 5 の直線の傾きから、光触媒による一次処理した菌床しいたけ排水中の TOC 分解速度定数 (k) は 0.043/時間であった。TOC と同様、COD の分解も 1 次式が成り立つと仮定すると、照射 0 時間と 18 時間の 2 点のみのプロットから得られた COD の分解速度定数は 0.073 となり、TOC より約 1.7 倍高い値が得られた。 COD_{Mn} は、酸化剤である過マンガン酸カリウムの消費量から算出するため、水中の有機物の酸化率や還元性無機イオンの影響を受けやすく、一般的に有機体炭素量を実測する TOC より高い値を示す傾向がある⁵⁾。

3 実証試験

実排水を一次処理した菌床しいたけ排水 100L を処理可能なバッチ式装置を作成し実証試験を行った。試験装置は厚さ 10mm のアクリル板で内径 650mm × 650mm × 690mm の水槽を作成し、室温において上

部から処理水をかく拌した。A4 サイズの基板に 2 × 1 で使用した同じ UV-LED を 35 個配列し、シリコンで防水加工をした。基盤 1 枚当たりの投入電力を 66.5W に設定した。この基板 8 枚を水槽の各側内面に装着することによって、LED の放熱を排水で冷却させるとともに UV を効率良く酸化チタンに照射させた。

本実験では酸化チタンとしてテイカ(株)社製 AMT-100 を 200g 添加した。この酸化チタンは前述の ST-01 と同等の光触媒能を持つことを確認した。UV 照射 0 時間と 24 時間後における TOC、COD、色度(日本電色工業(株)上水色度濁度計 WA2000N)、pH(堀場製作所(株)pH-F8)、リグニン・タンニン(上水試験方法(2001))の分析を行った。各項目の結果とこれらの除去率(式 1)を表 1 に示す。

表 1 照射後の各項目濃度と除去率

項目	照射 0 時間	照射 24 時間	除去率 (%)
TOC (mg/l)	98	40	59
COD_{Mn} (mg/l)	120	37	69
色度	37	4	89
リグニン・タンニン (mg/l)	3.1	0.8	74
pH	7.0	7.4	—

TOC、COD の 24 時間後の除去率は、それぞれ 59%、67%であった。排水基準の日間平均値と同濃度であった COD は約 1/4 にまで低減可能であり、処理量が多くても有機物除去効果が確認された。また、色度やリグニン・タンニンの除去率が 70%以上あることから、UV-LED 照射による酸化チタン光触媒反応は難分解性溶存有機物の分解に効果的であった。

まとめ

バッチ式装置を作成し、UV-LED と酸化チタンの光触媒反応を用いて菌床しいたけ排水中に含まれる溶存有機物の除去・分解について検討した。

その結果、リグニン・タンニン様物質と考えられる有機物の除去・分解に効果が見られた。この分解は一次反応式で近似され、TOC の分解速度定数は 0.043/時間であり、24 時間で一次処理水の 72%が除去可能であった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり(株)アクトの中尾均氏, 榎納由香利氏に御協力を頂きました。記して感謝の意を表します。

参考文献

1) 有澤隆文, 中尾均, 榎納由香利. 菌床しいたけ栽培時に生じる排水の処理—ゼオライト系凝集剤による脱色と浄化評価—. 徳島県立工業技術センター研究報告. 2013, 22, p. 1-4.

2) 岡本高弘, 早川和秀. 琵琶湖における溶存有機物の現状と課題. 水環境学会誌. 2011, 34A(5), p. 151-157.

3) 橋本和仁, 藤嶋昭. 図解 光触媒のすべて. (株)オーム社. 2016, p. 2-17.

4) 経済産業省. 水銀に関する水俣条約 (水銀による環境の汚染の防止に関する法律)

http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/mercury.html

5) 厚生労働省. 過マンガン酸カリウム消費量と全炭素の関係について

<http://www.mhlw.go.jp/shingi/2003/02/s0217-5d.html>