

菌床しいたけ栽培時に生じる排水の処理Ⅲ

－酸化チタンと UV-LED の光触媒能効果－

Waste Water Treatment for Shiitake Mushroom Sawdust Based Cultivation Ⅲ

- Comparison of Photocatalytic Efficiency using TiO₂ and UV-LED -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

光触媒を利用した菌床しいたけ排水処理の実用化を目的とし、各種アナターゼ型酸化チタン粉末や UV (紫外線) LED を用いた実験を行い、酸化チタンの有機物吸着率、光触媒による除去率・分解率について考察した。比表面積が大きい酸化チタンは有機物の吸着能が高く、その結果、除去率も増加した。また排水中の pH を酸性にすることによって酸化チタンと有機物が等電点になり、さらなる有機物の吸着率・除去率の向上が観察された。LED の発光強度 (投入電力量) の増加にともない有機物の分解反応が進行したが、投入電力量あたりの分解効率は低下した。したがって 380 nm 以下の紫外域波長を発光する LED を利用した排水処理では、処理時間とコストの観点から最適な発光強度を設定する必要がある。

1 はじめに

環境浄化では酸化チタン触媒に紫外線を照射して有機物を分解する光触媒反応が利用されている。近年、その光源として長寿命・省エネルギーである UV-LED が台頭してきており、空気清浄器などの大気浄化分野で使用されているが、水処理分野での実用化例は少ない。

これまでにリグニン・タンニン様物質と考えられる難分解性溶存有機物を含有する菌床しいたけ栽培時に生じる排水の浄化に対し、凝集剤¹⁾と光触媒²⁾を用いた処理方法が有効であることを報告した。

本研究では、光触媒による菌床しいたけ排水処理の実用化に向けて小型バッチ式装置を作成し、仕様の異なるアナターゼ型酸化チタンや UV-LED の発光強度・発光波長が光触媒能に及ぼす影響について考察した。

2 実験方法

各種酸化チタン粉末や UV-LED による光触媒反応を評価するため、UV 透過型アクリル板 (スミペック 010 厚さ: 8 mm) で内寸 150 mm×150 mm×70 mm の小型バッチ式試験装置 (図 1) を製作した。

実験は室温で行い、365 nm の紫外線を発光する日

亜化学工業製 LED (NCSU033A) を用いた。150 mm×150 mm の基板の上にこの LED を 9 個配列し、装置の上面から UV 照射を行った。LED 基板への投入電力量を 17.85 W に設定し、放熱対策としてアルマイト板を基板の裏に装着した。

凝集剤で一次処理した菌床しいたけ排水¹⁾1L に酸化チタンを 2.0 g 添加後、マグネットスターラーでかく拌した。有機物の吸着率や除去・分解率の評価は TOC で行い、測定は島津製作所製 TOC-V_{CPH} を用いた。実験に用いた一次処理水の TOC 濃度 (式 1, 2: Cs) は 62±1 mg/l であった。光触媒を用いて二次処理した試料は、1.0 μm Glass Fiber フィルター (MS[®] Syringe Filter 25 mm) でろ過した。

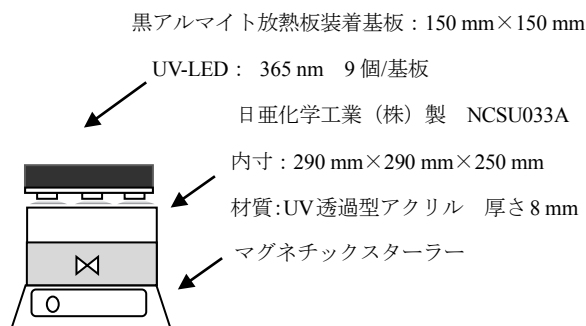


図 1 1 L バッチ式試験装置概略図

*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

評価に用いた TOC の除去率, 吸着率, 分解率は以下の式で算出した.

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

$$\text{吸着率(\%)} = (C_s - C_a) / C_s \times 100 \quad (\text{式 2})$$

$$\text{分解率(\%)} = (C_0 - C_t) / C_0 \times 100 \quad (\text{式 3})$$

C_s : 一次処理水後の TOC 濃度

C_t : UV 照射 t 時間後の TOC 濃度

C_a : 暗所 1 時間後の TOC 濃度

C_0 : C_s を酸化チタンに過飽和吸着した後の TOC 濃度

3 結果と考察

3・1 酸化チタン粉末の比較

酸化チタンの光触媒活性は, ルチル型よりもアナターゼ型の結晶形を持つものが高い. そこで仕様の異なる 3 種類のアナターゼ型酸化チタン (表 1) を用いて TOC 除去率を比較した. 前報²⁾で使用した ST-01 は光触媒能が高い酸化チタンとして知られている. また, テイカ (株) 社製の TITANIX JA-1 は顔料用として使用されており, TKP-102 はアルデヒドガスに対し非常に高い光触媒能を示した.

表 1 酸化チタンの仕様

酸化チタン	ST-01	TITANIX JA-1	TKP-102
結晶子径 (nm)	5	180	15
TiO ₂ (%)	94	99	96
比表面積 (m ² /g)	314	9	110
pH	中性	中性	弱酸性

各種酸化チタンを用い, UV 照射 6 時間後における除去率を図 2 に示した.

TITANIX JA-1 の除去率は 9.2 % であり, ST-01 より低い結果となった.

光触媒反応では酸化チタン表面が反応場となるため, その表面で有機物を吸着できる量, すなわち酸化チタンの比表面積が大きいほど光触媒反応が効率よく進行すると考えられる.

TITANIX JA-1 は顔料用として用いられるため, 他の金属酸化物で表面処理されている可能性もあり, その仕様の詳細は不明である. しかし, TITANIX JA-1 は ST-01 と比較して結晶子径は大きく, その 36

倍であり, 比表面積は小さく, その 1/30 であることから, 吸着する有機物量も少なく, その結果, 除去率も低くなったと推測される.

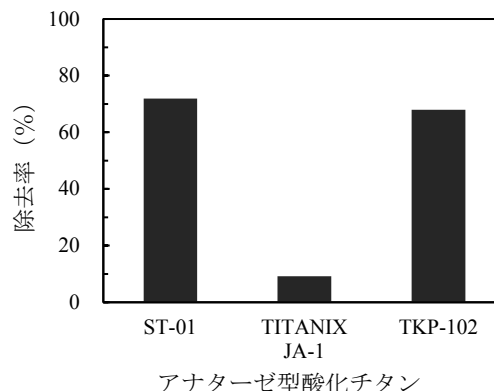
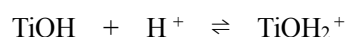


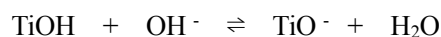
図 2 各酸化チタンの TOC 除去率

一方, TKP-102 の比表面積は ST-01 の 1/3 にもかかわらず, 除去率は, ほぼ同程度であった. TKP-102 の特長として, pH が弱酸性を示すことから, チタン表面の電荷が有機物吸着量に影響を与えることが考えられる. 水溶液中の酸化チタン表面の電荷は pH に依存し, 下式のように酸性の場合は正 (+) に帯電し, 逆にアルカリ側では負 (-) に帯電することが知られている^{4), 5)}.

・水溶液が酸性の場合



・水溶液がアルカリ性の場合



酸化チタン ST-01 の表面電荷が TOC の吸着に与える影響を調べるため, 排水試料の pH を 3 と 10 に調整した場合の吸着率を求めた (図 3). かく拌は UV の影響を避けるため暗所で 1 時間行った. pH の調整には, 塩酸と水酸化ナトリウム水溶液を用いた. pH 無調整の一次処理水の pH は 7.1 であり, 中性であった.

吸着率は水溶液がアルカリ性 (pH 10.0) < 中性 < 酸性 (pH 3.0) の順で高くなった. 特に酸性では処理水中の 50% の有機物が吸着し, 中性の 2 倍, アルカリ性の 3 倍の吸着率を示した.

酸性水溶液で吸着率が増加した理由として、正に帯電している酸化チタン表面と排水中のリグニン・タンニン様物質の分子構造中に多数存在するフェノール性ヒドロキシ基 (-OH) から電離した負の電荷 (-O⁻) が荷電中和したためと考えられる。

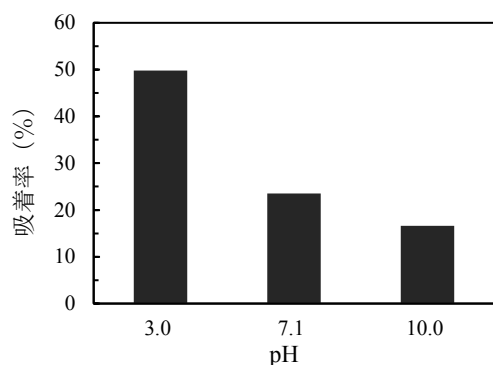


図3 pHによるTOCの吸着率

また、酸性、中性、アルカリ性に調整した排水試料における UV 照射 6 時間後の TOC 除去率を図 4 に示した。

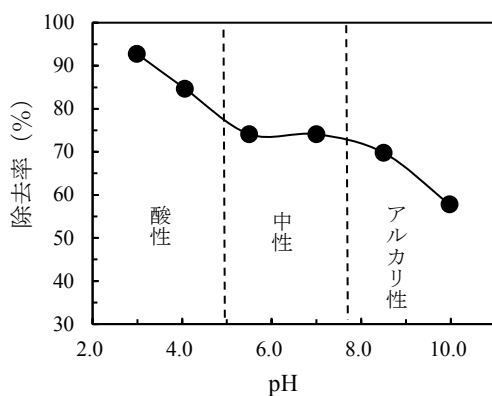


図4 pHによるTOCの除去率

除去率は、中性付近に比べてアルカリ側では低く、酸性側では高くなり、吸着率と同じ傾向を示した。

これらの結果から、光触媒として用いる酸化チタンを選定する場合、比表面積は対象の有機物をその表面で輸送・吸着するための重要な因子である。また、光触媒で効率良く排水処理を行うためには、酸化チタンと目的有機物を等電点とし、吸着量を増加させることも有効な手法と考えられる。

前報²⁾および今回の実験で用いたバッチ式装置では、処理後の酸化チタン粉末を回収することによっ

て再利用が可能である。しかし、粉末粒子の一部は水中で浮遊するため、自然沈降による固液分離回収は困難であった。さらにバッチ式装置では、処理量の増加にともない多数の LED が必要となり、コスト的に問題がある。そこで、光触媒による排水処理を実用化するためには、酸化チタンを活性炭やセラミックなどの高吸着能基材に担持・複合化⁶⁾したユニットを用いて連続通水・UV 照射を行う循環式装置が望まれる。酸化チタンの担持方法には、ゾルゲル法⁷⁾や焼成などが一般的である。しかし、有機物系基材への担持には無機系のバインダーが必要となり、また焼成温度が高いとアナターゼ型から光触媒能活性の劣るルチル型に相転移⁸⁾するなどの制約がある。さらに、水中では担持した酸化チタンが剥離する可能性もあることから、長期間の耐久性に優れた担持方法を考慮する必要がある。

3・2 UV-LED と光触媒能

LED の発光強度に対する TOC 分解率を比較した。実験は前報²⁾の 5L バッチ式試験装置を用いた方法で行った。発光強度の指標として投入電力を用いた。実験に用いた一次処理水の過飽和吸着後の TOC 濃度 (式 3 : C₀) は 77 mg/l であった。

LED (365 nm) 基板に 14.6 W, 30.5 W, 65.9 W, 101.4 W の電力を投入し、12 時間照射を行った。図 5 に照射後の分解率と投入電力量当たりの分解率を表す分解効率 (%/W) を示した。

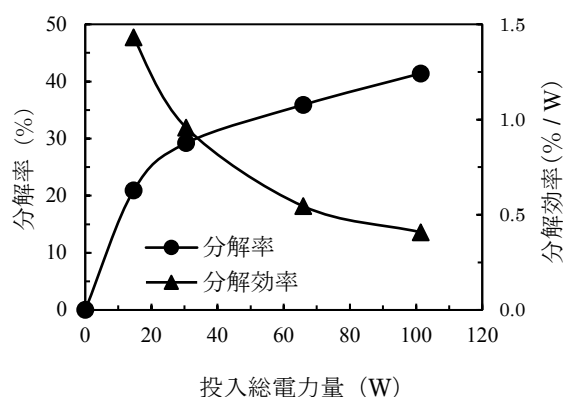


図5 投入電力量とTOCの分解

投入電力量の増加とともに分解率が増加したが、その値は正比例せず、逆に分解効率は低下した。

したがって、酸化チタンの光触媒反応による排水処理の実用化には、処理時間とコストの観点から LED の最適な紫外線発光強度を設定する必要がある。

酸化チタンが光触媒として作用する波長は紫外域であることから、異なる紫外線波長を発光する LED の光触媒能を検討した。365 nm, 375 nm, 385 nm の紫外線を発光する LED (日亜化学工業製) を装着した基板 (150 mm×150 mm) を作成し、それぞれの TOC 除去率について検討した (表 2)。

表 2 各 LED 波長による光触媒能

発光波長	365 nm	375 nm	385 nm
使用 LED	NCSU033A 9 個	NSSU100BT 312 個	NCSU034B 9 個
投入電力 (W)	18.0	23.5	18.0
基盤総光出力 Po (W)	2.25	1.81	3.60
TOC 平均除去率 (%) n=5	54	58	53

385 nm の LED の光出力 (Po) は、365 nm と 375 nm の約 2 倍にもかかわらず、各波長における除去率は 53~58% と同程度の光触媒能を示した。除去率における平均値の検定 (t 検定) を行ったが、各波長間の有意差は見られなかった。

単波長である UV-LED の発光スペクトルは、発光波長をピークとした左右対称の裾の短いシャープな分布を示す。酸化チタンが光触媒として作用する波長は約 380 nm 以下⁹⁾であり、385 nm の LED¹⁰⁾では、そのスペクトルの短波長側の光出力 (全スペクトルの約 1/2) しか利用することができない。したがって 365 nm と 375 nm の LED の約 2 倍の光出力であるにもかかわらず、光触媒としては同程度の光出力しか利用できないため、3 波長ともに除去率は同程度になった。

これらの結果から、酸化チタンの光触媒反応では、発光スペクトルの領域が 380 nm 未満であり、発光強度が大きい LED が有効であった。

4 まとめ

菌床しいたけ排水処理を実用化するため、酸化チタンと UV-LED による光触媒能効果について検討し、以下の知見を得た。

(1) 有機物の吸着能を示す酸化チタンは、比表面

積が大きい程、有機物の除去に効果的であった。リグニン・タンニン様の難分解性溶存有機物の場合、酸化チタンの表面荷電を正 (+) にすることによって等電点となり、さらに吸着率が増加し、有機物除去効果が高くなった。

(2) 光触媒反応では 380 nm 以下の発光スペクトルを持つ LED の使用が有効であった。発光強度の増加にともない、有機物の分解反応は進行するが分解効率は低下するため、最適な発光強度を設定する必要がある。

謝辞

本研究を遂行するにあたり中尾均氏、槇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, 槇納由香利. 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) 有澤隆文, 小山厚子, 尾北俊博, 室内秀仁. 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 -. 徳島県立工業技術センター研究報告. 2016, 22, p. 1 - 4
- 3) 橋本和仁, 藤嶋昭. 図解 光触媒のすべて. (株) オーム社. 2016. P. 42 - 43
- 4) Herrmann, J. Heterogeneous. photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catal. Today. 1999, 53, p. 115 - 129
- 5) Wang, Y. Solar photocatalytic degradation of eight commercial dyes in TiO₂ suspension. Water Res. 2000, 34, p. 990 - 994
- 6) 吉田克彦, 岡村和雄, 平野浩二, 井口潔, 伊藤公紀, 村林眞行. ゴルーゲル法による二酸化チタン薄膜を用いた水中のトリクロロエチレンの光触媒分解. 水環境学会誌. 1994, 17(5), P. 324 - 329
- 7) 亀川孝, 福康二郎, 山下弘巳. ナノ構造制御した二酸化チタン光触媒による水浄化. 未来材料. 2011, 11 (12), p. 24 - 29

8) 浅野誠, 谷口正. アナターゼ型 TiO₂ 焼結体の作成とその光触媒効果. 奈良県産業振興総合センター研究報告. 2000, 16, p.27 - 31

9) Turch, O. Photocatalytic degradation of organic water contaminants. Journal of Catalysis. 1990, 122, p. 178 - 192

10) NICHIA CORPORATION. 2016 NICHIA LED CATALOGUE . p.138