アナターゼ被覆微細中空ガラス球を用いる食品加工廃水処理に関する調査研究

金 丸　茂・木 村 邦 夫*

アジア理化器株式会社 812-0061 福岡県福岡市東区社領 2-11-10

*産業技術総合研究所 基礎素材研究部門 841-0052 佐賀県鳥栖市宿町 807-1 産総研九州センター

１．はじめに

産業廃棄物の海洋投棄はロンドン条約で平成８年より原則全面禁止となったが，焼酎廃液などは同条例が定める除外物質として，海洋投棄の継続が認められている。しかし，同条例は見直され焼酎廃水も禁止される方向である。鹿児島県の焼酎業界は 2001 年までに海洋投棄を全面禁止し，陸上処理へ転換するように迫られていたが，いまだに代替策を見いだせないのが現状である。

また，海苔加工廃水については，一部で活性炭等の吸着材を用いて廃水の浄化が試みられたが満足する結果が得られていない。吸着材による処理は汚染物質の移動であって，いずれ何らかの方法で二次的な処理を行わなければならない。地域によっては，一切の排出が許されずに高い処理費用を支払って，二次的な処理を公共の終末処理場に依頼している。

この様な背景の中，被処理物との分離可能なアナターゼ被覆微細中空ガラス球による廃水の浄化方法は，二次的な処理の必要もなく，浄化した水の循環使用の可能性も大きいことから，食品加工廃水の浄化，循環使用についての調査研究を実施した。

２．アナターゼ被覆微細中空ガラス球の製造

アナターゼ被覆微細中空ガラス球の粒度は，従来 25μm 程度のものが良いとされていたが，これはセメント，コンクリートあるいは塗料等に混合する場合の強度を考えてのことである。しかし今回の水の浄化では強度よりも流体（汚染水）の圧力損失の方が重要と考え，種々の粒径について検討し，製造方法の確立を行った。

２．１　原料の粒度

福島県福島市飯坂町に産出する中野白土（丸中白土(株)のシルト#250）を水簸分級装置を用いて 10 ～ 30μm，15 ～ 45μm，30 ～ 75μm の粒群に分級した。その粒度分布を**図１**に示す。

図に示すように，10 ～ 30μm に分級したものは平均粒径 17μm で 10μm 以下，30μm 以上はそれぞれ 10%以下であった。15 ～ 45μm では平均粒径 21μm，30 ～ 75μm で 40μm であつた。また 15μm 以下 45μm 以上及び 30μm 以下 75μm 以上は全て 10%以下であり，良く分級されていることが確認された。

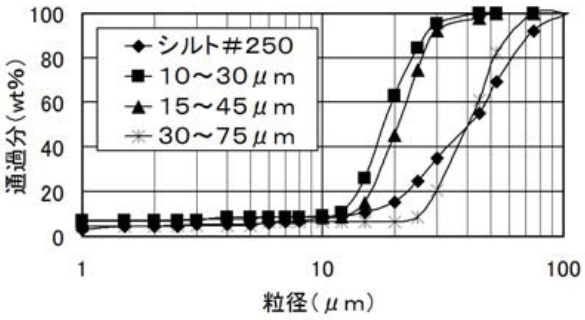

図１　粒度分布

２．２　加熱処理

粒度調整した 3 種類の白土に，加熱発泡後の酸化チタンの被覆量が 5wt%となるようにチタニア水和物を被覆後，加熱発泡装置の設定温度 1000 ℃，炉内通過時間 1.2 秒，試料供給量は 3g/min とし，アナターゼ被覆微細中空ガラス球を得た。炉内通過時間を 1.2 秒としたのは，1000 ℃の加熱処理では，1.8 秒以上の通過時間になると，アナターゼ型の酸化チタンが一部ルチル型の酸化チタンに転移するためである。

2．3　物　性

このようにして試作したアナターゼ被覆微細中空ガラス球の粒子密度，X 線回折パターン，強度及び光触媒能を調査した。

1）粒子密度

粒群分けした 3 種類の白土に酸化チタンを被覆後，加熱処理して得られた試料の平均粒径，粒子密度を**表 1** に示す。その結果，白土粒子が大きい方が粒子密度が小さく良く発泡していることがわかるが，今回最も小さな粒群の 10 ～ 30μm でも，0.84g/cm3 と良く発泡していることが確認された。

表 1　酸化チタン被覆微細中空ガラス球の平均粒径，粒子密度

白土の粒群	粒径（μ m）	粒子密度（g/cm3）
10 ～ 30 μ m	25	0.84
15 ～ 45 μ m	29	0.79
30 ～ 75 μ m	55	0.68

2）X 線回折

被覆した酸化チタンの結晶系を確認するために，X線回折装置を用いて測定，解析をおこなった。測定は電圧：30kV，電流 20mA，ステップ幅：0.05 °，測定時間：2 秒／ステップの測定条件で測定した。結果を**図 2** に示す。

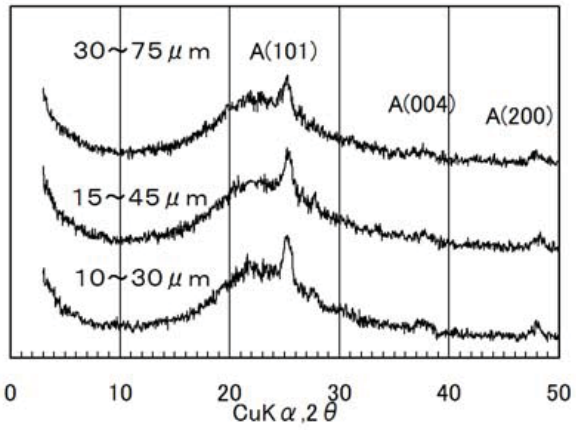

図 2　X 線回折図

図に示すように粒群分けしたそれぞれの X 線回折パターンは，ピークの大きさには差があるものの同じパターンを示し，アナターゼ型の酸化チタンとガラスによるブロードなピークであり，今回の加熱処理条件では被覆した酸化チタンは，全てアナターゼ型であることが確認された。

3）アナターゼ被覆微細中空ガラス球の強度

試作したアナターゼ被覆微細中空ガラス球の粒径と強度の関係を求めるために，静水圧加圧装置を用いて VSI 研究会規格に準じて非破壊率を求めた。非破壊率は，静水圧を付加した後濾過，脱水，乾燥後の粒子密度を測定し次式により求めた。

$$Sc=100-(Dpa^{-1}-Dp^{-1})/(Dt^{-1}-Dp^{-1})\times 100$$

ここで，Sc は非破壊率（%），Dp は試料の粒子密度（g/cm3），Dpa は加圧後の粒子密度（g/cm3），Dt は試料の真密度（2.35g/cm3）。

結果を**図 3** に示す。

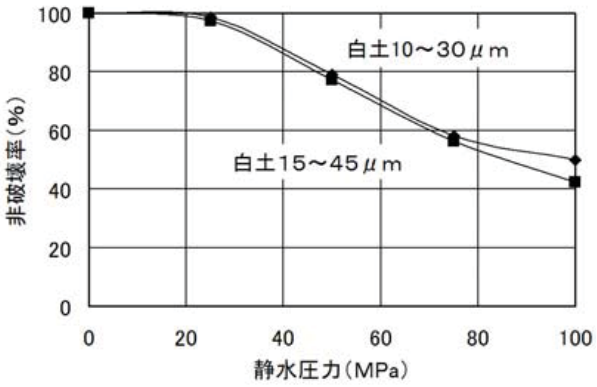

図 3　静水圧による非破壊率

粒径が大きい方が非破壊率は小さく，耐圧強度は弱くなっている。この理由は，加熱処理後の粒子密度でわかるように粒径が大きい方が粒子密度が小さく膨らみ易く，その分アナターゼ被覆微細中空ガラス球の膜厚が薄くなっている為，耐圧強度は弱くなったものと考える。今回最も粗い粒群の 30 ～ 75μm では非破壊率はもっと小さくなると予想されるが，今回目的の水の浄化ではアナターゼ被覆微細中空ガラス球に掛かる水の圧力は，1MPa 以下と小さいため水の浄化装置には充分使用可能と考える。又膜厚が薄くなると紫外線の透過率も良くなり，光触媒がより効率的になると思われる。

4）光触媒能

アナターゼ被覆微細中空ガラス球の粒径と光触媒能の関係を調査するため，NOx 分解能測定装置を用いて，試作した粒径の異なる 3 種類のアナターゼ被覆微細中空ガラス球の NOx の分解能を調査した。測定は，初期濃度 5ppm として UV ランプを照射しながら 10 回循環させた時の NOx 分解の挙動を調査した。試料量は酸化チタンとして 0.01g（アナターゼ被覆微細中空ガラス球 0.2g）をフィルター面積 36.3cm2 の上に分散させた。ガスの流量 500ml/min，UV ランプの紫外線強度は 0.8mW/cm2 である。その結果を**図４**に示す。

以上の結果より，今回製造したアナターゼ被覆微細中空ガラス球に光触媒能があることが NOx の分解により確認された。粒径による光触媒能（NOx の分解能）は，粒径が大きくなる方が若干分解能が下がる傾向を示すが大きな差が無いことも確認された。ことにより今後このアナターゼ被覆微細中空ガラス球の使用方法，目的により粒径を選択使用出来ることが確認された。

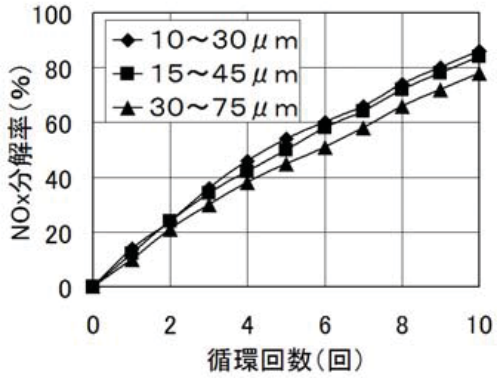

図４　NOx 循環回数と NOx 分解率

３．食品加工廃水の実状

アナターゼ被覆微細中空ガラス球を用いた浄化装置で，食品加工廃水の浄化を検討するため実際の食品加工工場の立地条件，廃水処理の状況，廃水の汚染状況及びその他の問題点等を，食品加工業者数業種，数社を訪問して調査し，アナターゼ被覆微細中空ガラス球を用いた食品加工廃水処理の参考資料とした。

３．１　焼酎廃水

今回調査した大手焼酎メーカーの廃水処理工程を**図５**に示す。図に示す工程で排水処理を行っているのは，大手の数社であるが，浄化処理を行っていないメーカー（現在は海洋投棄）でもメタン発酵，活性汚泥処理を基本とした処理設備を検討或いは計画している。中小メーカーの内数社は近くの処理設備を持ったメーカーへ持ち込んで処理しているが，それ以外は海洋投棄である。このように焼酎廃水の浄化処理は，メタン発酵，活性汚泥処理が主流のようである。また焼酎工場の近辺には，安価な水が豊富にあり，また廃水の多くを処理して肥料，飼料に使用出来るため水のリサイクルは考えられていないため，アナターゼ被覆微細中空ガラス球を用いた廃水の浄化は困難と考える。

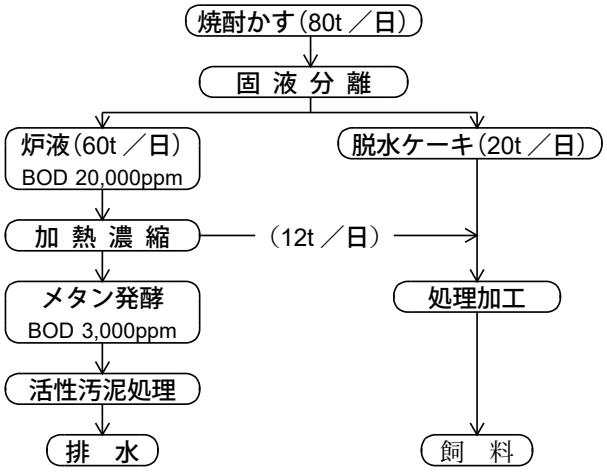

図５　焼酎工場の廃水処理工程

３．２　海苔加工廃水

有明海沿岸の海苔加工業者は約 2,500 軒あり，これらの業者がほぼ毎日，**図６**に示す行程で海苔の生産を行っている。

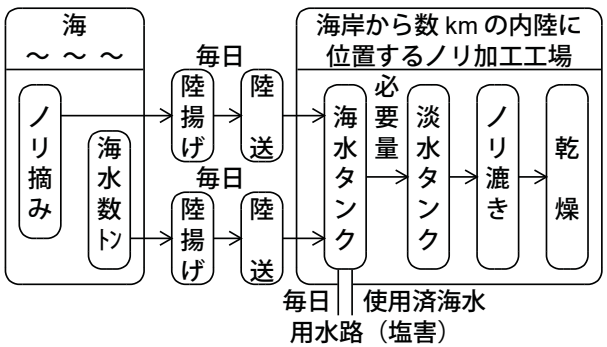

図６　海苔加工工程と排水

有明海ではその期間が毎年 11 月から翌年 2 月までの 4 ヶ月位である。この間廃水が農業用水路へ排出されその量は，平均的海苔加工業者一軒で 4 ～ 5t ／日である。排出される廃水は，①海水である。②海苔由来の色素タンパク（フィコシアニン，フィコエリスリン）を含むため着色している。③ COD，BOD が 30 ～ 50ppm と環境基準をこえている。④タンパクを含むため腐敗臭がある。⑤細菌類も 10^4 ～ 10^6MPN ／ 100ml 含んでいる。

このような廃水であるが，工場排水の排出基準の排出量に満たないので現状では法的規制の対象外である。このため廃水処理は全くされずに農業用水路に排出されるため，地域の農業者が訴訟を起こすような問題が発生している。このような状況からアナターゼ被覆微細中空ガラス球を用いた浄化装置で浄化して海水の循環使用が出来れば地域農業に与える被害も解消し，さらに海苔加工業者の海水を汲みに行く労力も軽減されるため，その意義は大きいものと考える。

３．２　その他の食品加工廃水

鹿児島市内にある澱粉工場，漬け物工場の水の流れを**図７**に示す。鹿児島市内にある工場は市条例により工場排水は一切排出してはならず市の終末処理場で処理する事が義務つけられている。市の終末処理場は廃水の汚染度合いにより処理費用が異なるため各社固液分離，活性汚泥処理等の中間処理で（SS+BOD）が 300ppm 以下となるまで処理して終末処理場に持ち込んでいるが，その費用は数千万円／年掛かっている。このような状況を考えると，中間処理した廃水をアナターゼ被覆微細中空ガラス球を用いた浄化装置で浄化して循環使用できれば，水資源の有効利用及びコスト削減に大きく寄与すると考える。

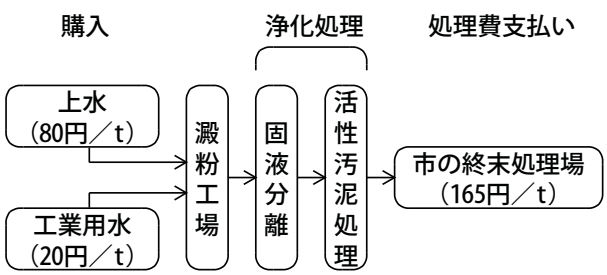

図７　水の流れ

４．アナターゼ被覆微細中空ガラス球を用いた海苔加工廃水の浄化

海苔加工廃水の浄化実験は，疑似海苔廃水を用いて**写真１**に示す試作浄化装置で行った。疑似海苔廃水は，市販の海苔 0.8g を海水 1L に分散後，濾過して作成した。これは実際の海苔加工廃水の 10 倍の濃度であるが，海苔由来の色素タンパクによる着色を処理するために希釈せずにそのまま使用した。その結果**写真２**に示すように浄化層を 1 回通過させるだけで原水の海水と同じ無色透明の状態まで浄化する事が確認された。

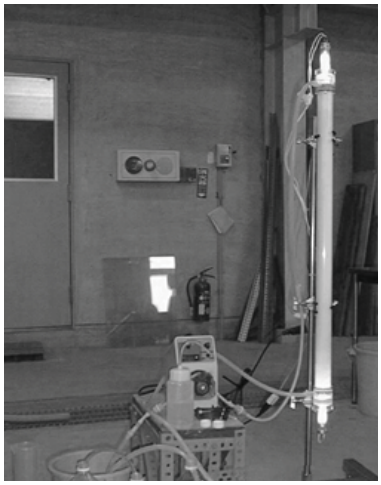

写真１　試作浄化装置

浄化後　　浄化前

写真２　浄化前後の廃水

５．まとめと今後の方針

今回の調査で，食品加工廃水の浄化にアナターゼ被覆微細中空ガラス球を用いた浄化装置が適用可能であることが確認されたので，今後さらに BOD，COD，菌の挙動および浄化処理後の水の循環使用について精査していく予定である。