

磁器質光触媒フィルターを用いた環境浄化

木村 邦夫

元産業技術総合研究所，ケイ・エム・アール 841-0081 佐賀県鳥栖市萱方町 218-34

1. はじめに

当所では，地域密着型環境研究で「ノリ加工用海水の浄化・再生に関する研究」を実施(平成 13 年度～平成 15 年度)した。

九州有明海沿岸は，日本の代表的なノリの産地である。海岸に近い内陸に位置する約 2,500 の小規模業者がノリを加工生産している。ノリ加工場では，毎日数トンの海水が使用されている。しかし，使用後の海水は，何の処理も施されないまま周辺の用水路に放流されるため，産地周辺では塩害が発生し，深刻な環境問題となっている。塩害に加えて，新鮮な海水を毎日採取するための労力並びにコストを考慮すると，排水を環境基準まで浄化し，再利用するのが最も有効と考えられる。

上記研究では，シラスバルーン¹⁾の表面にアナターゼ型酸化チタンを被覆した環境浄化剤(マイクロ・アナターゼ・バルーン，MAB)の製造技術^{2,3)}をベースに，排水処理のための高効率リアクターの開発を行うと共に，既存の技術を融合させたノリ排水用トータル処理システムの構築を目指すことにした。MAB を光触媒粒子としてリアクターに充填し，ノリ加工用海水の浄化に関して種々検討してきた。しかし，リアクター内の圧力損失が大きく，狭いノリ加工工場に設置できる装置の設計指針を得ることができなかった。

そこで，圧力損失がほとんどない三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターを新たに開発した。このフィルターを用いることで，工場に設置する浄化装置の設計指針を得ることができた。また，このフィルターを充填したリアクターを用いて，ノリ加工場におけるノリ加工工程ごとの使用水および廃水の殺菌効果を把握した。

ここでは，上記の三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターの紹介とこれを用いた環境浄化について紹介する。

2. 三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルター

最近，アルミニウム合金の鋳造工程で，異物除去に用いられている SiC 三次元構造(スポンジ構造)のフィルターが光触媒担持体として利用され始めた。異物除去が目的で開発された材料であるため，骨格が大きく，空隙率は 85vol%程度である。これは，従来の光触媒薄膜や，光触媒被覆ガラスビーズよりも浄化能は優れている。しかし，光が照射されている酸化チタンと汚染源の有機物が接触しないと浄化されないことから，SiC は光を遮断するため問題を有している。

三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターは，ポリウレタンスポンジに磁器原料の陶土を含浸し，焼成後，光触媒用酸化チタンコーティング剤に浸漬・熱処理することにより得ることができる。

ポリウレタンスポンジは，ブリヂストン化成製品西日本(株)製 HR-13 を厚さ 10mm あるいは 30mm に切断加工されたものを用いた。

最初に，ポリウレタンスポンジに，下記陶土のスラリーを均一に含浸させ，乾燥後，大気中で昇温速度 10 °C/min で 1300 °C まで昇温し，2 時間保持後，炉冷した。次いで，テイカ(株)製酸化チタンコーティング剤 TKC-303 に含浸させ，乾燥後，大気中で昇温速度 10 °C/min で 400 °C まで昇温し，1 時間保持後炉冷し，三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターを作成した。なお，比較試料として，光触媒担持体として利用され始めた前記の SiC 三次元構造フィルター BS#13 に上記の酸化チタンコーティング剤 TKC-303 に含浸後，上記条件で熱処理した試料を作成した。

今回用いた磁器質フィルターの素材原料となる陶土は，九州，肥前地区(佐賀県有田町，長崎県波佐見町)で主に用いられている天草陶石(産地：熊本県天草下島の西部)をスタンパー粉碎後，水篩して粗粒石英(珪)を除いて製造された鋳込み成

型用陶土(白磁用)を用いた。化学組成を表1に、粉末X線回折図を図1に示す。

表1 使用した陶土の化学組成 (wt%)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
80.47	15.78	0.39	0.03	0.09	0.18	0.63	2.47

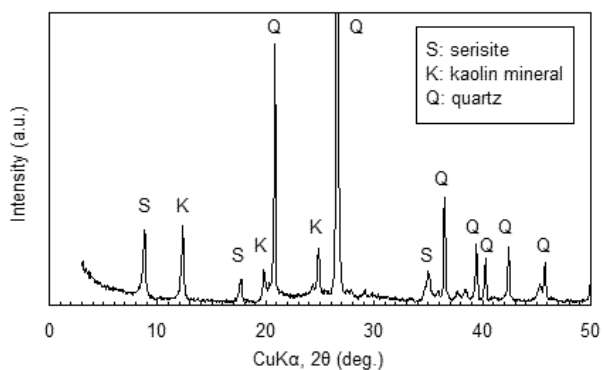


図1 粉末X線回折図

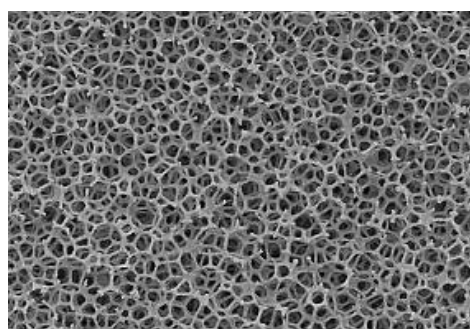
図1の各鉱物の含有割合は、大略、石英(quartz)：50wt%、カオリン鉱物(kaolin mineral)：25wt%、セリサイト(serisite)：25wt%である。

一般の天草陶土に含まれる1μm以下の粒子の含有率は約40wt%と言われており、これは沈降法による粒度分布である。なお、レーザー回折法による粒度分布の平均粒径は、3.36μmであった。

作成した三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターの顕微鏡写真を図2に、比較に用いたSiC三次元構造フィルターBS#13に酸化チタンを被覆したフィルターの顕微鏡写真を図3に示す。

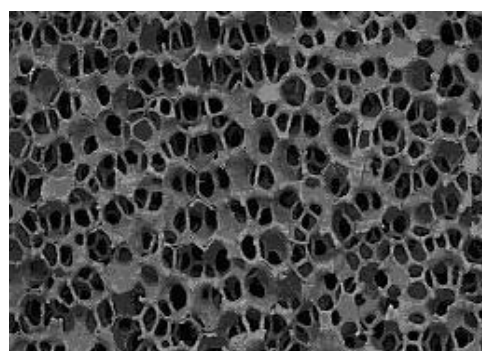
また、三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターの各種物性を表2に、粉碎後測定した粉末X線回折図を図4に示す。

磁器質光触媒フィルターは、空隙率が95vol% (表2)を越え、図2に示すように、三次元構造の骨格が細く、その骨格は図2に示すように、ガラスマトリックスの中に石英微粒子と微細なムライト繊維が分散している構造を有しているため、光の透過率も高い。比較試料は、図3に示すように、骨格が大きく、空隙率は85vol%程度で光が透過しない。



10mm

図2 磁器質光触媒フィルター



10mm

図3 比較試料

表2 磁器質光触媒フィルターの物性

セル数	(/25mm)	13
かさ密度	(g/cm ³)	0.087
空隙率	(vol%)	96.7
圧縮強度	(kg/cm ²)	0.37
比表面積	(m ² /g)	4.48
TiO ₂ 被覆量	(wt%)	8.54

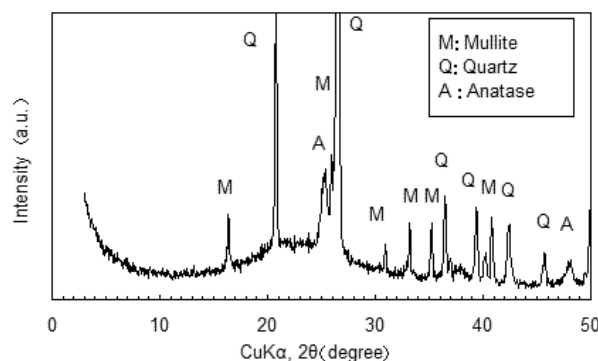


図4 粉碎後測定した粉末X線回折図

約 45 × 45 × 9mm の試料を用い、ガスの流量を 500ml/min 一定とした時の、NOx 浄化能測定結果を図 5 に実線で、比較試料の測定結果を破線で示す。

三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルター(図中実線)は、空隙率が 85vol%程度で光が透過しない骨格からなる上記 SiC 三次元構造フィルター(図中破線)に比べ、10 倍程度の浄化能を示している。また、NOx の浄化能は、光を透過する酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体と比較しても、数倍優れている。なお、図 5 の実線の試料重量は 1.65g、被覆 TiO₂ 量は 0.14g である。

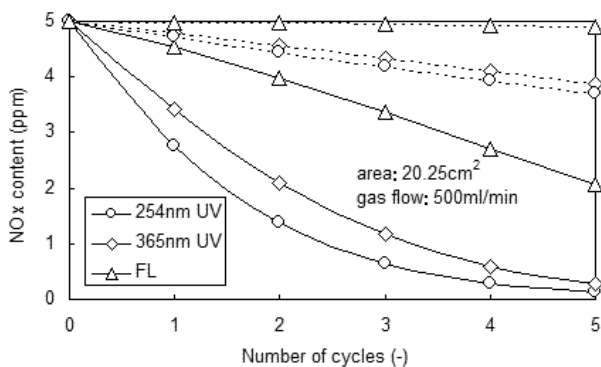


図 5 NOx 浄化能測定結果

3. 高効率リアクターの開発

三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターを用いたリアクターを作成した。三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターは、比較試料の SiC 三次元構造フィルターと比べ、加工性が優れている。15W の UV ランプを使用する場合は、内径 27mm、外径 30mm の透明石英管を内筒として配置し、ランプの種類を容易に取り替え実験できる構造とし、内径 65mm の外筒の間に外径 65mm、内径 30mm、高さ約 27mm のリング状に成形した三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターを 15 個充てんした。装置概要を図 6 に示す。

15W リアクターを用いて、NOx 浄化能を測定した。測定結果を図 7 に示す。酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体を充てんした場合に比べ、浄化能が優れている。これは、紫外線が照射されて

いるフィルター表面の酸化チタン(アナターゼ)と汚染物質(NOx)が接する機会が、酸化チタン被覆微細中空ガラス球状体に比べ、多くなったことに起因すると推察される。なお、フィルターの充てん量は約 100g であり、比表面積(表 2)から算出される全表面積は約 450m² である。

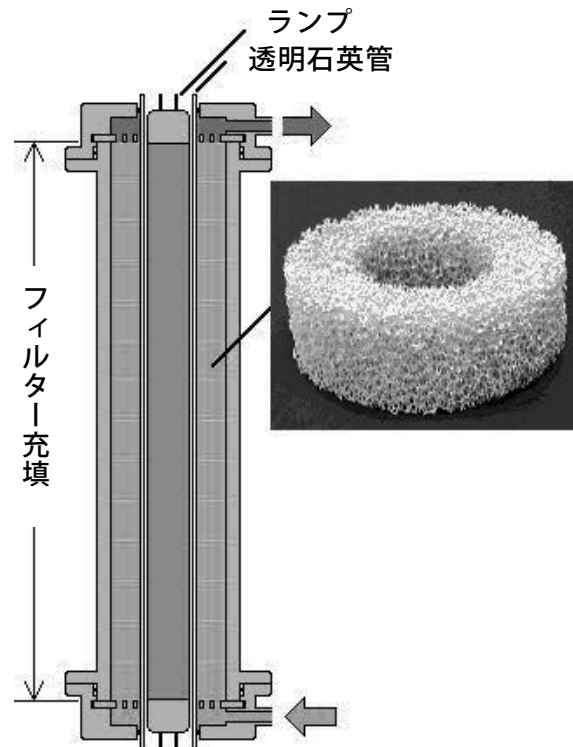


図 6 装置概要(15W リアクター)

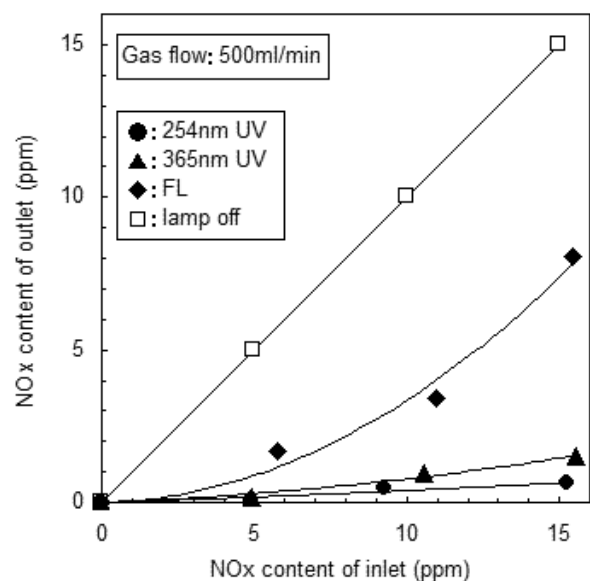


図 7 試作リアクターによる NOx 浄化能

4. ノリ加工用海水の浄化・再生

ノリ加工は、通常、毎年 11 月から翌年 3 月まで行われる。ノリ加工場で使用された数トンの海水は、何の処理も施されないまま、周辺の用水路に放流されるため、産地周辺では塩害が発生し、深刻な環境問題となっている。また、ノリの細胞内に存在する色素タンパクのフィコエリスリン、フィコシアニン、加工過程でノリの細胞が部分的に破壊されるため遊離する。この放流水中には、これらの色素タンパクが溶け込んでいるため淡赤～ピンク色を呈している。この色素タンパクは腐敗しやすく、悪臭の原因にもなっている。

水処理用リアクターとして、図 6 と同様の形態で、透明石英管を使用しない 40W リアクターを作成した。外径約 33mm のランプと内径 66mm の外筒の間隙に外径 66mm、内径 33mm、高さ約 27mm のリング状に成形した三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターを 42 個充てんした。この場合も、このリアクターに流入可能な流量は、リアクター 1 本当たり 10L/min でも可能であった。

ノリ加工期間外では、実操業ノリ加工海水が排出されない。そこで、連携研究機関の福岡県海洋水産技術センター有明海研究所の協力を得て、前年度の摘み取りノリを冷凍保存したノリを用いて疑似ノリ加工海水を調整した。人工海水に冷凍ノリを入れ、家庭用ミキサーで短時間裁断し、一昼夜冷蔵庫で保管した後、定性ろ紙を用いてろ過し、疑似ノリ加工海水とした。

40W リアクターを用いて疑似ノリ加工海水の浄化実験を行った。リアクターを垂直に設置し、下部から送り込んだ。液送速度は、チューブポンプの回転数を変化させて調整した。疑似廃液 4L を 100ml/min で繰り返し通水したときの処理時間と着色度との関係を図 8 に、処理時間と蛋白質含有量との関係を図 9 に示す。なお、処理時間 0.5h は、リアクターを 1 回だけ通過した時に値である。また、図中、PF+GL は殺菌灯を使用したリアクター、PF+BL はブラックライトを使用したリアクター、GL および BL は比較のため、三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターを充てんして

いないリアクターを用いた結果である。なお、着色度は日本電色工業社製の排水着色度計を用いて測定した。蛋白質の定量は、日本分光社製紫外可視近赤外分光光度計を用いて測定した。

環境省の排水基準には、色に関する数値的な規制値は明記されていない。しかし、色に関する規制を行っている地方自治体がある。この中で、和歌山市では、色に関する数値的な規制を行っている。図 11 に記載した規制値は、和歌山市条例第 44 号「和歌山市排出水の色等規制条例」別表第 2 記載の数値である。ノリ加工海水もピンク系の色を呈し、そのまま周囲の用水路に流されるため問題になっている。しかし、周辺自治体では色に関する規制を行っていない。今後、和歌山市等を参考に制定する可能性は否定できない。

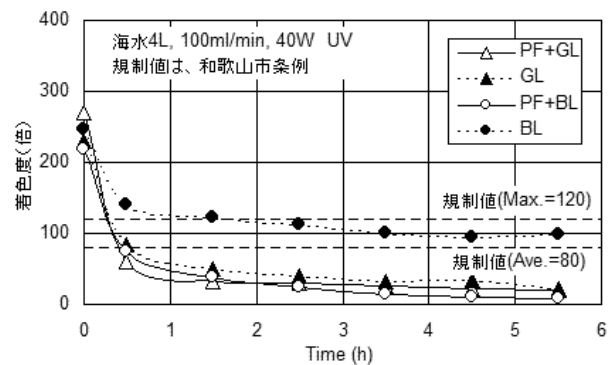


図 8 処理時間と着色度との関係

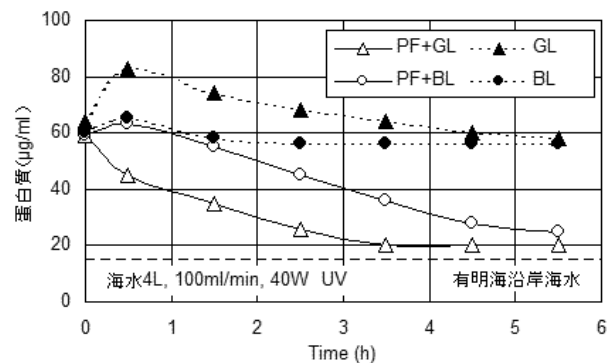


図 9 処理時間と蛋白質含有量との関係

図 8 によると、処理時間 0.5h で、三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターと殺菌灯あるいはブラックライトとの組み合わせで、規制値以下になっている。なお、処理時間 30 分は 100ml/min で 1 回だけ通過させた場合である。比

較のために使用したフィルターを使用しないリアクターの場合、殺菌灯では2回繰り返しで規制値以下になっている。着色度だけを見ると、殺菌灯だけでも規制値以下にすることができることが明らかになった。

また、図9によると、リアクターの違いによる顕著な差異が認められる。比較のために使用したフィルターを使用しないリアクターの場合は、上記の着色度では低下が認められたが、蛋白質の分解は全く認められない。着色度が低下し、蛋白質の含有量が変化していないことから、海水中で攪拌・裁断する過程でノリの細胞が部分的に破壊され溶出した色素タンパクのフィコエリスリン、フィコシアニンが分解され、ほかの蛋白質に変化したと考えられる。

一方、三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターと殺菌灯あるいはブラックライトとの組み合わせで比較すると、蛋白質の分解が認められ、その分解は殺菌灯が優れている。この場合、フィコエリスリン、フィコシアニンが分解され、ほかの蛋白質に変化した後、さらに分解が進んでいると推察される。光触媒による有機物の分解は、最終的には炭酸ガスと水に分解されるが、実験結果では若干残っている。しかし、ノリ加工に使用される海水中には若干の蛋白質が含まれており、同程度に減少すれば、再利用が可能と思われる。

次に、平成16年3月に連携研究機関の福岡県海洋水産技術センター有明海研究所の協力の下、実操業ノリ加工海水を採取した。実操業ノリ加工海水中には、ノリ屑、河川から流入した微粒粘土等が含まれている。微粒粘土はリアクター内に沈積し浄化を阻害する。また、ノリ屑も光触媒による分解は困難である。そこで、浄化実験を行う前に、実操業ノリ加工海水をろ過した。ろ過した供試水4Lを上記の40Wリアクターに繰り返し通水して浄化実験を行った。通水時間30分における流速と着色度・蛋白質濃度との関係を図10に示す。なお、通水時間が30分では、流速100ml/minでは1回だけの通過、流速200ml/minでは、大略2回繰り返し、流速400ml/minでは、大略4回繰り返し

返し通過させたことになる。

着色度に関しては、全ての流速で上記規制値以下になり、大差ない結果ではあるが流速100ml/minが最も低下した。しかし、蛋白質濃度に関しては、流速200ml/min以上で良好な結果が得られた。なお、通水時間が30分では、流速100ml/minでは1回だけの通過、流速200ml/minでは、大略2回繰り返し、流速400ml/minでは、大略4回繰り返し通過させたことになる。このことから、蛋白質濃度を低下させるためには、流速を速め繰り返し通水させる方法が優れていることが明らかになった。

1回だけの通過で、何れの流速においても着色度は規制値以下になった。この値を基に、一般的なノリ加工場で使用・廃棄される海水量3m³の着色度を、製造を行わない時間の半日で規制値以下にする装置を考えると、40W殺菌灯使用のリアクターを10本程度設置した浄化装置となる。また、蛋白質濃度をノリ加工に使用される海水と同程度に減少させるには、40W殺菌灯使用のリアクターを40本程度設置した浄化装置となる。しかし、三次元微細セル構造磁器質光触媒フィルターの目の大きさやリアクターの構造等を改良することにより、浄化能を倍増させる可能性がある。今後、これらの改良を進め、高性能、コンパクトな装置の開発を目指したい。

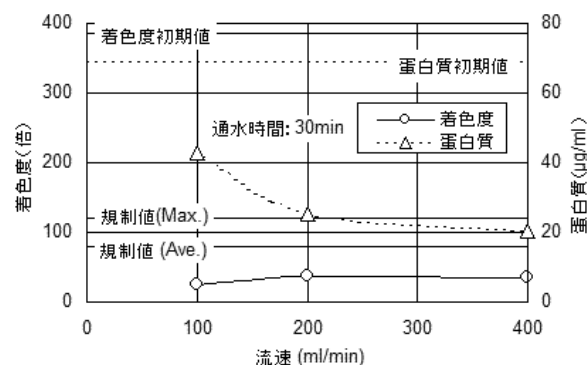


図10 供試水流速と着色度・蛋白質濃度との関係

4. 大腸菌および腸炎ビブリオの殺菌効果4)-6)

前記の15Wリアクターを用いて、大腸菌および腸炎ビブリオの殺菌効果が試験された(国立医

薬品食品衛生研究所，工藤由起子博士)。実験に用いられた菌液は，大腸菌および腸炎ビブリオをトリプティケース・ソイ・ブロス培地(TSB)および2%食塩加 TSB にて一晚培養した培養液をリン酸生理食塩水(PBS)および2%食塩加 PBS にて $10^5 \sim 10^6$ cfu/ml に希釈されている。また，疑似ノリ加工海水 PBS および2%食塩加 PBS にて同様に培養液を希釈した菌液も用いられた。これらをリアクターに満たし，紫外灯を点灯し100～400 ml/min の流速で稼働されている。

生理食塩水中の大腸菌および腸炎ビブリオにおいて100, 150 および 200 ml/min において菌数が効果的に減少したが，300 および 400 ml/min においては減少が少なかった(図11)。これは流速が早すぎてリアクター内で作用時間の足りない菌体の割合が増えたためと考えられる。実際のノリ加工場でのリアクターについてもその規模に応じた流速の決定が重要な検討項目となると考えられる。また，疑似ノリ加工海水では，大差はなかったが100 ml/min が最も菌数の減少が大きかった。

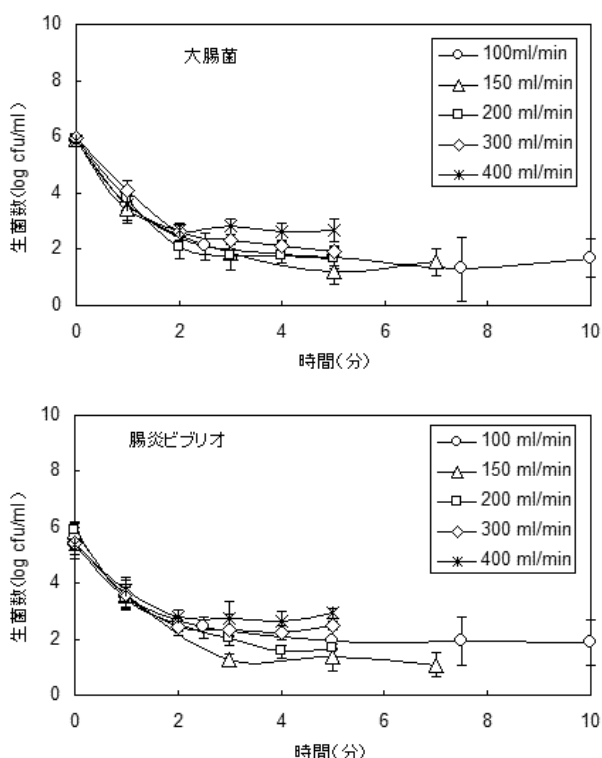


図11 生理食塩水中の大腸菌および腸炎ビブリオの菌数減少

実際のノリ加工場の廃水を用いてリアクターの評価も行われた。菌液を用いて検討した流速などの諸条件によって十分に効果が認められたが，循環して繰り返しリアクターで作用されることによってより菌数を減少させることができた。廃水によっては1回のリアクター処理によって十分であるものと効果が少ないものもあった。この差異の原因が廃水に含まれる塩分やタンパク質の量に関係する可能性を考え測定したが両廃水に差異は認められなかった。リアクターによる殺菌効果の高い廃水の性質を明らかにすることによって，その性質を殺菌効果の低いと思われる廃水にも人工的に作製すれば多くの廃水に対応できるものと考えられる。夏季の海水中の細菌について調査を行ったところ，海水100mlあたり10万個以上の菌を含む場合もあり，海水を利用した食品製造の際には浄化海水を使用することが望ましく，また，海水廃棄についても環境汚染が危惧され浄化を行うことが必要であると思われた。本研究で開発されたリアクターはノリ加工場に限らず多くの製造業において活用の価値があるものと期待される。

参考文献

- 1) 木村邦夫，火山ガラス質堆積物の性状と利用，産総研／研究情報公開データベース(2001).
<http://www.aist.go.jp/RIODB/vglass/welcome.html>
- 2) 木村邦夫，酸化チタン被覆微細中空ガラス球の調整，資源・素材学会 1999 年春季大会講演集(II) 素材編，1-2 (1999).
- 3) Dae-Yong Shin, Kunio Kimura, Preparation of TiO₂-Coated Hollow Glass Microspheres from Titania-Hydrate-Coated Fine Volcanic Glass, Journal of the Ceramics Society of Japan, 107 [9] 775-779 (1999)
- 4) Starvation-induced thermal tolerance as a survival mechanism in a psychrophilic marine bacterium. Applied and Environmental Microbiology. 59: 2653-2656, 1993.
- 5) X. Jiang and T. Chai. Survival of *Vibrio parahaemolyticus* at low temperatures under starvation conditions and subsequent resuscitation of viable, nonculturable cells. Applied and Environmental Microbiology. 62: 1300-1305, 1996.
- 6) Hara-Kudo, Y., Okubo, T., Tanaka, S., Chu, D., Juneja, L. R. Saito, N. and Sugita-Konishi, Y. Bactericidal Action of Green Tea Extract and Damage to the Membrane of *Escherichia coli* O157:H7. Biocontrol Science. 6: 58-61, 2001.