



Title	光半導体による藻類の付着防止
Author(s)	木村, 直人; 岩泉, 孝司
Description	第2回衛生工学シンポジウム (平成6年11月10日 (木) -11日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 8 都市・水・室内等の環境 . 8-4
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 2, 323-328
Issue Date	1994-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7637
Type	departmental bulletin paper
File Information	2-8-4_p323-328.pdf



8-4

光半導体による藻類の付着防止

(株)荏原製作所 木村直人
(株)荏原総合研究所 岩泉孝司

1. はじめに

近年浄水場ではトリハロメタンの問題や高度処理の導入に伴って前塩素注入を控える傾向にある。そのため沈殿池等における藻類発生が問題化しており、その対策として当社では光半導体を応用した。光半導体の光触媒作用によって有機物の分解が可能であることはよく知られている。沈殿池等に発生する藻類は池内構築物、傾斜板や傾斜管・集水トラフ等表面に付着・増殖すると考えられ、この部分に光半導体を固定することで藻類の増殖を抑制しようとするものである。この光半導体による藻類付着防止の効果を実験室レベルで定量的に把握するとともに、実際の浄水場の傾斜管に適用し良好な結果が得られたので以下報告する。

2. 光半導体

酸化チタン(チタニア)に代表される光半導体をそのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光で励起すると、半導体内部に電子(e^-)と正孔(h^+)対が発生する。(図-1)(図-2)

この電子・正孔を表面に取出し有機物と反応させると酸化・還元反応が進行する。これが光触媒反応である。励起電子の持つ還元力よりも、正孔のもつ非常に強い酸化力が特徴である。チタニアのバンドギャップは波長に直すと400nmで、すなわち400nm以下の紫外線を照射することにより反応が進行する。¹⁾

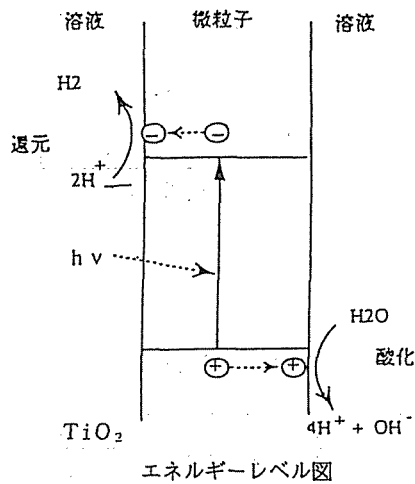


図-1

基準太陽光スペクトル

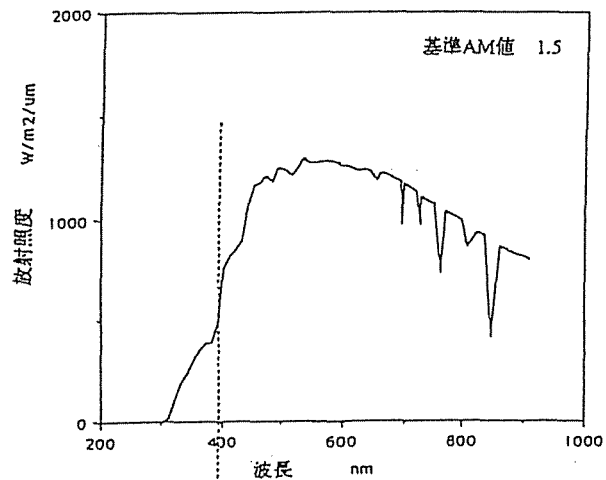


図-2

3. 室内実験

室内実験では、光半導体による藻類付着防止効果を定量的に把握し、沈殿池における構造物の最適設備材料を確認した。

3-1 概要

ステンレスの基材に、光半導体の一種であるチタニアを溶射あるいは塗装したもの及び、塩化ビニル板を試験片として実験に供した。基材へチタニア溶射及び塗装を施こした試験片は(株)信州セラミックス製を用いた。

これらの試験片を同一条件の水槽に浸漬し、藻類の付着状況の変化を観察し、定期的に水槽内の水質を測定した。また、一定期間経過後試験片を取り出し、藻類の付着量と細菌の付着量を測定した。

実験は光源の条件を変えて各々1ヶ月間2回行った。

3-2 試験片

実験に用いた試験片の材質を表-1に、形状を図-3に示す。(表-1)(図-3)

3-3 浸漬槽

図-4に浸漬槽の外観、写真-1に実験装置の全体像を示す。図のような5.8ℓの水槽に5.0ℓの試料水を入れ、試験片を浸漬した。この水槽をウォーターバスに入れ投げ込みヒータを用いて水温を一定に保った。

試料水は水道水(脱塩素水)に表-2に示す栄養塩類及び細菌・藻類種を混合したものを用いた。リンについては微生物の増殖によって減少するため、リン濃度が定量限界以下になった時点で補給した。

表-1 試験片の材質^(注1)

番号	試験片の種類
1	ステンレスにチタニアを溶射
2	ステンレスにチタニアを塗装(30%)
3	ステンレスにチタニアを塗装(60%)
4	塩化ビニール板
5	試験片なし

注1: チタニアの溶射及び塗装は、基材の光の当たる片面にのみほどこした。
 塗装の()内数値は、エポキシ塗料中のチタニアの含有量(重量比)を表す。

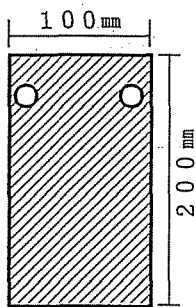


図-3 試験片の形状

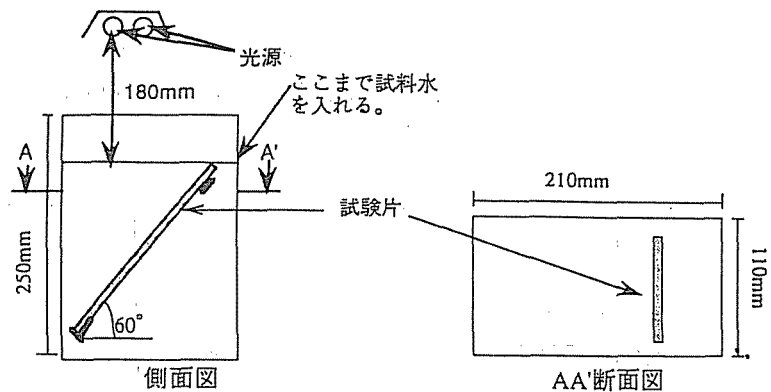


図-4 浸漬槽外観

表-2 試料水水質及び使用した微生物種

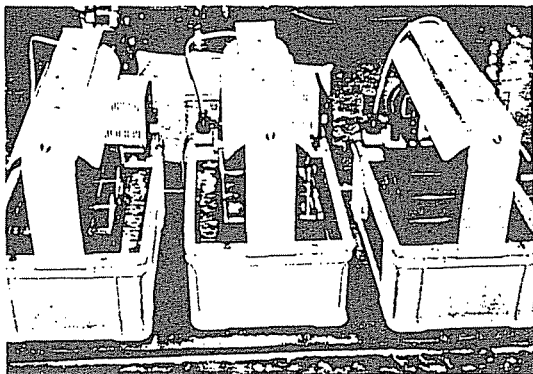


写真1 実験装置外観

項目	含有量	備考
アンモニア性窒素	1.0mg/ℓ (as N)	硫安で添加
リン	0.1mg/ℓ (as P)	リン酸二水素カリウムで添加
グルコース	18mg/ℓ	
Bacillus subtilis	1週間培養した培養液を、試料水1リットル当たり1ml加えた。	細菌
Microcystis aeruginosa		藍藻
Oscillatoria sp.		藍藻
Selenastrum capricornutum		緑藻
Scenedesmus quadricauda		緑藻
Chlorella ellipsoidea		緑藻
Nitzschia palea		珪藻

3-4 光源

光源には自然光(太陽光)に分光分布が近似している蛍光灯を2本使用したものの(実験Ⅰ)と、蛍光灯1本と波長325nm付近の光を効率よく放射するブラックライト蛍光灯を1本使用した(実験Ⅱ)2条件で行った。各光源下での試料水面での照度と波長ごとの紫外線強度を表-3に示す。

表-3 光源

	実験Ⅰ	実験Ⅱ
光源	蛍光灯×2本 (色比較・検査用 東芝 FL20S・D65 20W)	蛍光灯×1本 ブラックライト×1本 (東芝 FL20S・BLB20W)
試料水面での照度	4000~5000 Lux	2000 Lux
試料水面での紫外線強度		
波長		
220~390nm	0.038mW/cm ²	0.074mW/cm ²
310~400nm	0.128	0.867
360~480nm	0.769	0.470

3-5 測定項目及び測定方法

実験期間を約一ヶ月とし、試料水と試験片付着物について表-4に記載する項目をほぼ1日おきに測定した。

表-4 測定項目と測定方法

4. 室内実験結果

試験水槽内及び試験片の観察結果を表-5に示す。

測定項目	測定方法	測定対象	
水温	上水試験法	試料水	
pH	上水試験法(pHメータ)		
溶存酸素	上水試験法(DOメータ・ウィンクラ法)		
アンモニア性窒素	上水試験法(インドフェノール法)		
硝酸性窒素	イオンクロマトグラフィー		
亜硝酸性窒素	上水試験法(スルフェニルアミド・ナフチルエチレンジアミン法)		
COD(T, F)*	上水試験法		
TOC(T, F)*	上水試験法(燃烧酸化式)		
試験片重量	試験前及び試験後に測定		
乾燥重量	上水試験法		試料水・試験片付着
強熱減量	上水試験法		
一般細菌数	上水試験法	試験片付着物	

4-1 水温

水温は実験Ⅰ・実験Ⅱを通じてほぼ25℃に保つことができた。

4-2 pH

スタート時7.4前後であったpHは、藻類の発生が認められなかった水槽ではほとんど一定であったが、藻類の発生・試験片への付着が認められた水槽では藻類の光合成反応によってpH=9.0まで上昇した。

* TはCOD, TOCの総量
Fはろ紙でろ過したのちの溶解性のCOD, TOCを示す。

4-3 溶存酸素

いずれの試験区においても溶存酸素は徐々に上昇したが、特に藻類の発生した水槽での溶存酸素の上昇が顕著であった。

表-5 試験片の観察結果

4-4 栄養塩類

リン酸イオン及びアンモニア性窒素・硝酸性窒素などの栄養塩濃度はいずれの水槽においても減少した。実験初期には細菌の増殖のために消費され、藻類が発生した水槽においては藻類の増殖とともに更に濃度が減少した。

水槽番号	実験Ⅰ	実験Ⅱ
1	試料水は徐々に白濁した。藻類の増殖は観察されなかった。	試料水は徐々に白濁した。藻類の増殖は観察されなかった。
2	1週間目位から緑色の藻類が徐々に付着し始めた	同上
3	藻類の色は緑色のままであった。	
4	1週間目位から緑色の藻類が付着し始めた。その後付着物は緑褐色に変化した。試料水中にも藻類が観察された。	約10日目から緑色の藻類が付着し始めた。その後付着物は緑褐色に変化した。試料水中にも藻類が観察された。
5	1週間目位から試料水中に藻類が観察され、次第に緑に褐色に変化した。	約10日目から試料水中に藻類が観察され、次第に緑褐色に変化した。

4-5 COD・TOC

COD・TOC等の水中の有機物濃度については、実験初期に減少し、その後は実験終了までほぼ一定であった。

4-6 試験片に付着した一般細菌の数

実験Ⅰではいずれの試験片にも $0.5\sim 1.0\times 10^6$ 個/cm²の一般細菌が付着し、実験Ⅱではいずれの試験片にも $0.3\sim 6.5\times 10^3$ 個/cm²の一般細菌が付着していた。藻類の発生が見られない試験片にも一般細菌が付着していることから、本実験に使用した基材の材質とチタニアでは殺藻効果はあるが殺菌効果は期待できないことが解った。

実験ⅠとⅡで細菌数に1000倍ほどの差が出たのは、実験Ⅱで使用したブラックライトに、殺菌に効果のある254nm前後の波長が多く含まれていた影響と考えられる。

4-7 発生した藻類の種類

実験開始時に植種した2種類の藍藻類はいずれの試験片及び水槽内にも認められなかった。

試験片及び水槽内に発生した藻類はいずれも実験開始時に植種した3種類の緑藻と1種類の珪藻であった。

実験初期に緑色を呈していたものが、後期に緑褐色となったものについては珪藻(Nitzshia palea)が優占種であることが解った。

4-8 室内実験まとめ

ステンレスにチタニアを溶射した試験片には実験Ⅰ・実験Ⅱを通じて藻類が発生・付着しなかった。

ステンレスにチタニアを塗装した試験片には、実験Ⅰでは藻類の発生が認められ、実験Ⅱでは全く発生が認められなかった。実験Ⅱに使用した光源は波長310~400nmの紫外線強度が実験Ⅰに比べて7倍程強かったために光触媒作用による藻類増殖抑止効果が高まったと考えられる。

しかしながら、藻類の発生が抑制された試験片及び水槽内に細菌が検出されたことから、今回実験に使用した光半導体には細菌の増殖を抑制する作用は弱かったと考えられる。

5. 実装置試験

室内実験で用いたチタニア系光半導体と同一仕様のもを0.3mmのステンレス鋼板に溶射し、これを素材とする傾斜管沈降装置の藻類付着防止効果を実際の浄水場沈殿池において調査した。調査期間は'94年8月8日~8月12日の5日間で調査期間を通じて前塩素の注入は行っていない。

5-1 設備の概要

傾斜管沈殿池の装置図を図-5に、設備の概要を表-6に示す。傾斜管沈降装置は高さ600mmで上部100mmを光半導体を溶射したステンレス鋼板で、下部を通常材質である塩化ビニール製で構成している。(図-6)装置の上端は水面下約350mmに没水した状態で設置されている。

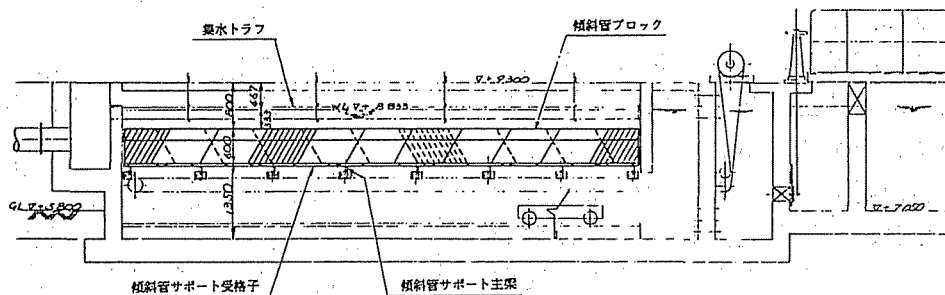


図-5 傾斜管沈殿池装置図

5-2 日射条件

調査期間における日射条件を表-7に示す。5日間を通して天候はほぼ快晴で気温・日射条件は真夏日に相当するものであった。光環境を室内実験I(蛍光灯のみ)と比較すると、照度は約15倍で70000Lux、波長310~400nmの紫外線強度は約19倍の2.4mW/cm²であった。

5-3 原水及び沈殿処理水の水质

原水及沈殿処理水の水质を表-8に示す。原水水质は調査期間を通して比較的安定しており、水温は31℃前後濁度は12度前後であった。色度は20度以上、過マンガン酸カリ消費量も10mg/L前後あり、上水道原水としては有機物が多い原水と言える。また、pHは8.5前後あり導水河川における藻類繁殖の影響が出ているものと考えられた。

沈殿処理水の水质では濁度・色度・総マンガン・総鉄・過マンガン酸カリ消費量共大中に低減されている。各除去率は濁度63~75%、色度36~75%、総鉄79~90%、総マンガン50~80%で過マンガン酸カリ消費量の低減率は44~63%となっている。また、アンモニア性窒素も若干ではあるが低減されており、前塩素注入のない状況で生物による硝化が多少なりともあったものと考えられる。

表-6 設備概要

沈殿池形式	傾斜管沈殿池
池形状	3.15m ^W ×9.0m ^L ×2.28m ^H
池数	2池
処理水量	3300m ³ /d
表面負荷率	9.29mm/min
平均上昇流速	44.9mm/min
傾斜管	対辺距離80mm正六角形傾斜管 傾斜管傾斜角度 60°

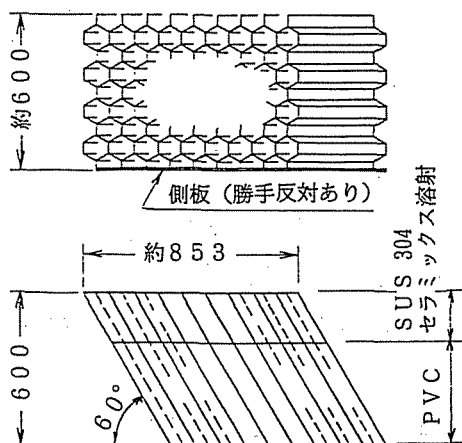


図-6 傾斜管ブロック

表-7 日射条件

	8月8日	8月9日	8月10日	8月11日	8月12日
気 温(℃)	33.6	33.0	34.0	36.7	35.9
日 射 角(°)	65.8	64.6	63.7	63.9	65.1
照 度(Lux)	75411	53320	66400	70960	77820
UVR-40(mW/cm ²)	11.4	8.2	10.2	11.7	12.1
UVR-36(mW/cm ²)	2.6	1.8	2.3	2.6	2.7
UVR-25(mW/cm ²)	0.8	0.6	0.8	0.9	0.9

※照度及び紫外線強度は水面上での値

※日射角は11:00の値、その他数値は9:00~17:00の平均値

表-8 原水及び沈殿処理水の水质

	8月8日		8月9日		8月10日		8月11日		8月12日	
	原水	処理水	原水	処理水	原水	処理水	原水	処理水	原水	処理水
水 温 (℃)	30.7	29.8	31.1	30.4	31.1	30.3	31.2	30.6	31.8	30.8
濁 度 (度)	12.0	4.0	12.0	4.0	11.0	4.0	12.0	3.0	13.0	4.0
色 度 (度)	22	14	30	11	40	12	40	10	4.0	14
pH (-)	8.8	7.4	8.8	7.4	8.3	7.2	8.0	6.9	8.4	7.1
DO (mg/L)	10.7	8.8	10.6	8.0	10.5	8.7	9.5	7.9	9.7	8.1
アンモニア性窒素(mg/L)	0.15	<0.08	0.10	<0.08	0.17	<0.08	0.08	<0.08	0.08	<0.08
総 鉄 as Fe (mg/L)	0.78	0.08	0.65	0.09	0.47	0.10	0.89	0.10	0.78	0.10
溶解性鉄 as Fe (mg/L)	0.03	<0.02	<0.02	<0.02	0.15	0.10	<0.02	<0.02	0.03	<0.02
総マンガン as Mn (mg/L)	0.19	0.04	0.15	0.05	0.12	0.06	0.15	0.03	0.06	0.04
溶解性マンガン as Mn (mg/L)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
過マンガン酸カリ消費量(mg/L)	12.6	4.7	9.4	4.3	10.7	5.3	10.7	5.6	10.6	5.9

※溶解性とは試水でNa5Aろ紙にてろ過したものの値

水質については、通常材質である塩化ビニール製の傾斜管沈降装置のみで構成する同一系列の沈殿池を期間を同じくして調査している。各水質の変化は光半導体傾斜管沈殿池に同様の結果であった。このことより、前述した各水質の低減は凝集沈殿処理に由来するものと判断される。

5-4 傾斜管表面の付着状況

光半導体傾斜管及び比較対象とした通常材質の傾斜管表面の付着状況を写真-2、写真-3に示す。目視による観察では前者の堆積物はフロックが主であるのに対し、後者は部分的に緑色を呈しており、藻類等の生物とフロックが重なるように付着・堆積しているものと思われた。また、後者沈殿池では前塩注入を停止して3日程度で付着物がスカムとなり集水オリフィスを閉塞させる状況となったが、前者沈殿池ではスカムの発生は全く認められなかった。

5-5 実装置試験のまとめ

実装置では光半導体の光触媒作用に必要な紫外光が十分に得られるかどうかの問題となる。傾斜管沈降装置の光半導体の部分は水没しているだけでなく、フロックの堆積や太陽の位置によって日射条件が異なると考えられるが、今回の調査では沈殿池全面において光半導体表面に藻類の付着は認められなかった。

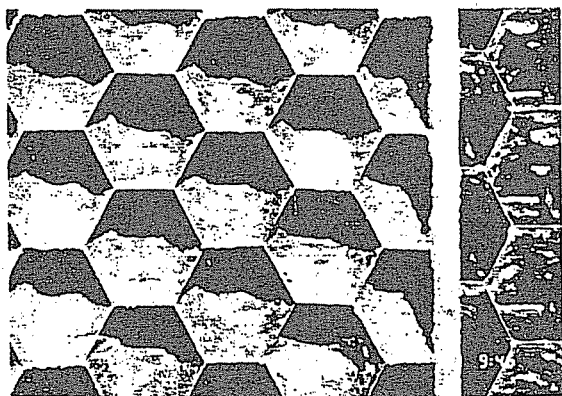


写真2 光半導体傾斜管付着状況

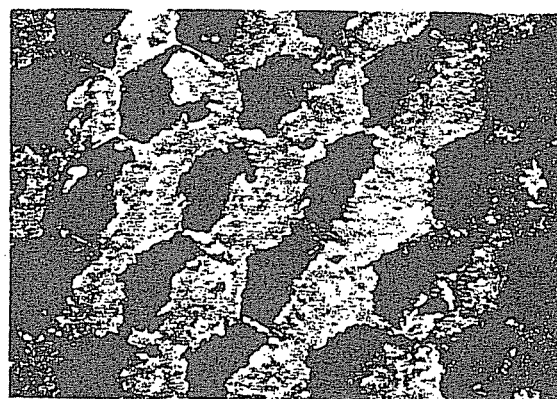


写真3 通常傾斜管付着状況

6. ま と め

ステンレスを基材とするチタニア系光半導体の藻類抑制効果を室内実験及び実装置において確認することができた。今回の試験では上水道沈殿池の傾斜装置を主な対象としたが、藻類抑制の技術は他の広い分野で利用できるものであり、今後は適用例を重ねるとともに各種装置への応用を検討していきたいと考えている。

参 考 文 献

- 1) “光触媒反応を利用した環境汚染物質の除去”
藤 嶋 昭・橋 本 和 仁 化学装置 1994年4月号
- 2) “低温溶射法の開発の背景とその用途”
桜 田 司 工業材料 1992年10月号