

(58) 活性炭吸着、フェントン酸化単独および紫外線併用法による牛舎排水の生物処理水脱色

Decolorization of Effluent of Biological Treatment for Cow Stockbreeding Using Activated Carbon/VUV and Fe/H₂O₂/VUV (Vacuumed Ultraviolet) Treatment

原田浩幸*, 塩道 透**, 井上勝利***

HARADA Hiroyuki*, SHIOMICHI Toru**, INOUE Katutoshi***

ABSTRACT:Decolorization of effluent from biological treatment facilities of cow stock breeding using activated carbon adsorption, and Fenton's oxidation with VUV radiation were studied in lab scales reactor. The pH adjustment is required for a better performance. The activated carbon adsorption without VUV radiation resulted inefficient, but with radiation result the high removal efficiency over 98% on color, 93% on TOC. For the Fenton reactions, quickest color and higher overall TOC removal was obtain. The difference of performance for Fenton reaction and Photo-Fenton reaction were a little.

KEY WORDS: color, photo-Fenton reaction, activate carbon adsorption with VUV radiation

1 はじめに

畜産農家の規模拡大, 居住地との隣接, 家畜糞尿による地下水汚染の概念, 住民の環境問題の高まりなどにより, 畜産環境問題は年々深刻になってきている。平成 11 年に「家畜排泄物の管理の適正化および利用の促進に関する法律(家畜排泄物管理法)」が施行され, 家畜排泄物の野積み, 素ばり貯留の解消を目指すこととなった。糞尿を含む畜産排水を放流するためには適正な処理をおこなうことが必要となり, 現在その処理施設の導入が進んでいる。通常, 畜産排水は活性汚泥法などの処理を行うが, それだけでは色度成分を除去することができず, 処理水は黄色から茶褐色を呈している。現在, 色度は全国一律の排水基準に定められた項目ではないが, 排水の着色を巡る近隣住民とのトラブルは多く, 畜産農家および行政は苦勞している。従来からの畜産排水の脱色方法としては, 活性炭吸着法が一般的であるが, 畜産排水は分子量の大きな有機物を含むため効率的な吸着は望めない。現在, 実用化を目指した方法には硫黄酸化反応¹⁾や凝集と土壌吸着を組み合わせた方法²⁾が提言されている。また最近の試み的な方法に光酸化触媒³⁾が用いられている。光酸化触媒を用いた方法は染料排水の脱色に実績がある⁴⁾⁵⁾。しかし畜産排水は, 染料のように特異吸着を示す波長があるわけではなく, 疎水性有機物に該当する吸収が幅広く存在し, また色度が極めて高いので, 適用できるかどうかは明らかでない。このように畜産排水の脱色法はいまだ確立されていないと言える。そこで本論文はまず適用可能な方法を種々の脱色方法を比較して検討した。次に活性炭吸着やフェントン酸化法をメインの除去方法として, その脱色効率をあげるための pH 調整, 過酸化水素添加および紫外線照射を検討した。比較としてオゾン法や光酸化触媒による脱色も検討した。脱色効率が向上すると活性炭の飽和吸着を延ばせ, フェントン酸化法ではスラッジ発生量を減少できる。対象原水には牛舎からの廃

* 佐賀大学理工学部 機能物質化学工学科(旧 熊本大学工学部環境システム工学科)

株式会社協和エクシオ 研究開発センター *佐賀大学理工学部 機能物質化学工学科

液を生物処理した水を用いた。これは排水量が多い豚舎排水の色度に比べて6～8倍程度高いので、これに対応できれば豚舎排水にも十分対応可能である。

2 実験方法

2.1 生物処理水の性状

東京都東村山市の牛畜産農家から採取した。この農家では搾乳洗浄液、糞と固液分離した尿が混在した廃液を日量約 $50\text{m}^3 \cdot \text{day}^{-1}$ 排出しており、これを、MF 膜を設置した滞留時間 6 日の長時間曝気活性汚泥法で処理している。実験にはこの処理水を熊本大学の実験室まで冷蔵輸送して用いた。

生物処理水の着色がフミン質に起因していると考えたので、 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ のメンブランフィルター (ADVANTECH) でろ過した生物処理水、また比較のために調整した水溶性のフミン酸ナトリウム (和光純薬工業製) $200\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ 溶液を自記吸光光度計 (HITACHI U3200 Spectrophotometer) を用いて測定した。結果を図1、図2に示す。染料のように特定吸光波長にピークが見られるのと異なり、 $200 \sim 320\text{nm}$ の疎水性有機物を示す波長で高い吸光度を示し緩やかに減少した。また、フミン酸溶液と類似の挙動を示した。

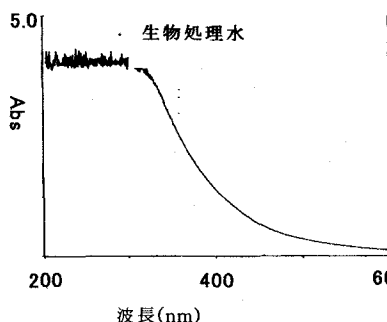


図1 生物処理水吸光光度特性曲線

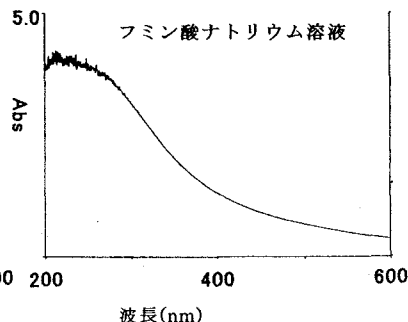


図2 フミン酸ナトリウム吸光光度曲

これから着色の評価にフミン質を含む水の脱色評価で報告されている $455\text{nm}^{(6)}$ の色度を脱色効果の評価基準とした。そこで色度は白金—コバルトを基準液として 455nm の吸光を測定した。また、フミン質であれば酸性側での凝集があると思われたので、生物処理水の pH 調整をおこなった。図3に結果を示す。ここでは用いた現地原水のロットにより色度が多少変動したので、式(1)に示す脱色率で評価した。

$$\text{脱色率}\% = 100 \cdot ((\text{原水の色度}) - (\text{処理水の色度})) / (\text{原水の色度}) \quad (1)^{7)}$$

なお pH の調整には $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ 溶液を用いた。pH6 で約 10%、pH3 では約 30% の脱色が見られた。ろ過の際に SSS が確認されたことから有機物が凝集沈殿し、色度が減少したと考えられた。

フミン酸の分解の評価には疎水性有機物として $255\text{nm}^{(6)}$ の吸光も用いられているが、原水の該当波長の吸光は極めて高いためいずれの処理でも低下が見られなかったので用いず、TOC を TOC 計

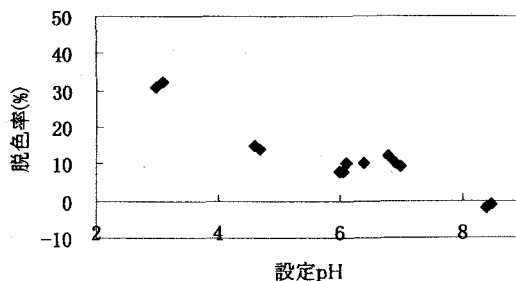


図3 設定 pH による脱色率の変化

(SHIMADZU TOC 550)で測定し評価することにした。

また、原水の分量分布をギルソン社製高速クロマトグラフィーと 10cm の GPS カラム(MICRA Scientific, Inc 製)を用いて分析した。分子量 5 万以下が 26.4%, 5 万～10 万が 73.51%, 10 万以上が 0.09%となった。

2.2 実験装置と実験内容

実験装置の概略(断面)を図4に示す。なおフェントン処理には鉄粉を用いたため、空気攪拌では十分に懸濁できなかった。そのため、200ml ビーカーとスターラー攪器拌を用い実験をおこなった、紫外線併用処理には上端に紫外線ランプを設置した。

図5のリアクターにはオゾン紫外線分解装置(セン特殊光源株式会社製)を用いた。アクリル製カラムの大きさは内径 10cm, 高さ 49.2cm, 有効容積は 4.5ℓである。反応器中央には出力 40W, 紫外線照度 $90 \mu\text{mW} \cdot (\text{cm}^2)^{-1}$, 紫外線強度 $9\text{W} \cdot (\text{cm}^2)^{-1}$, 発光長 38cm の真空高出力低圧水銀ランプ VUV(vacuumed ultra violet) が保護管の中に設置してある。保護管と壁面の距離は 3cm である。紫外線の強度の測定には紫外線強度計(CUSTOM 社製 UV340)を用いた。通気により発泡がみられたので消泡剤 L(和光純薬工業製)を 0.3ml 添加した原水を 3.5ℓ投入し回分的に処理をおこなった。サンプリングは 8 時間ごとに 48 時間までおこなった。

このリアクターでは以下の①～④の実験をおこない、活性炭吸着との結果と比較した。①活性炭単独と活性炭-紫外線の併用実験をおこなった。併用実験では5Cろ紙を用いて活性炭を回収し、あらたに排水添加する繰り返し回分処理をもおこなった。なお活性炭にはやしガラ製の 30～60 メッシュのものを使用した(ナカライタスク製)。

表1 オゾン紫外線分解装置を用いた実験検討内容とそのときの原水性状

実験内容	添加量	方法	紫外線	pH 調整	オゾン供給
活性炭単独	活性炭 $5 \sim 40\text{g} \cdot \ell^{-1}$	回分	照射なし	3	なし (空気攪拌)
活性炭-紫外線併用	活性炭 $10\text{g} \cdot \ell^{-1}$ 過酸化水素 $30\text{mg} \cdot \ell^{-1}$	回分, 繰り返し	照射あり	3	なし (空気攪拌)
二酸化チタン-紫外線併用	二酸化チタン $10\text{g} \cdot \ell^{-1}$	回分	照射あり	3	なし (空気攪拌)
オゾン-紫外線併用		回分	照射あり	3	あり ($66\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)
紫外線単独	過酸化水素 $30\text{mg} \cdot \ell^{-1}$	回分	照射あり	3	なし (空気攪拌)

表2 ビーカパッチ試験によるフェントン酸化実験内容

実験内容	添加量	方法	紫外線	pH 調整
フェントン酸化				
鉄粉量の検討	鉄粉 $5, 10\text{g} \cdot \ell^{-1}$	回分	照射なし	3
pH の影響	鉄粉 $5\text{g} \cdot \ell^{-1}$	回分	照射なし	3
フェントン酸化-紫外線併用	鉄粉 $5\text{g} \cdot \ell^{-1}$	回分	照射あり	3

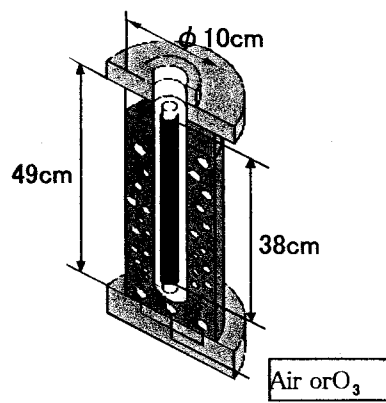


図4 実験装置

畜産での活性炭吸着の検討は少なくいので、フミン質を紫外線で分解し、その後活性炭吸着をおこなっている文献を参考⁶⁾にして、やし殻活性炭を使用した。理由は論文中にあるように着色物質がフミン質に起因していると判断しているためである。通気には供給速度 $4\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ 空気でおこなった。③二酸化チタンと紫外線併用処理をおこなった。二酸化チタンは石原産業製である。通気には供給速度 $4\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ 空気のみでおこなった。④オゾンと併用処理をおこなった。オゾンは供給速度 $4\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ 空気の中に混入して供給速度は $66\text{ mg}\cdot\text{hr}^{-1}$ で送られる。

フェントン処理ではpH3.14 に調整した原水 100 ml に所定の濃度になるように鉄粉(和光純薬工業製)と30%過酸化水素溶液を添加した(関東化学製)。ビーカーの上端にはF4T5Black light 3本を設置した。液面表面での強度は $4.65\text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ であった。

なおすべての実験は室温でおこなった。紫外線を用いる実験では、オゾン使用以外では $30\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ になるように過酸化水素を加えた。表1にはオゾン紫外線分解装置を用いた実験検討内容、表2はビーカー実験検討内容をまとめた。

3 結果と考察

3.1 活性炭を使った処理

図5は色度と活性炭量およびpHの関係を示す。pH8.51 では活性炭の添加量の増加に伴い色度の低下が見られ、活性炭を $40\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ 添加したときの脱色率 28%であった。pH を3.14に調整すると色度が3500までに低下し脱色率は33%になったが、活性炭量添加量に関係なく吸着効果は見られなかった。

これは活性炭の細孔に対し分子量が大きいためと考えられる⁸⁾。

図6、図7は活性炭吸着と紫外線を併用した処理および促進酸化法との脱色率とTOC除去率の比較を示す。ここでは原水性状の多少変動があったので脱色率とTOC除去率で評価した。全ての処理において脱色率、TOC 除去率は時間とともに向上した。紫外線単独、 TiO_2 -紫外線、 O_3 -紫外線処理では処理後の脱色率が70~80%とほぼ同じ値を示した。TOC 除去率は紫外線単独で42%、 TiO_2 -紫外線、 O_3 -紫外線処理では44%、37%であり色度成分の分解はおこるが、無機化まではすすまないことがわかる。 TiO_2 は O_3 より強い酸化力を示し、大きな有機物

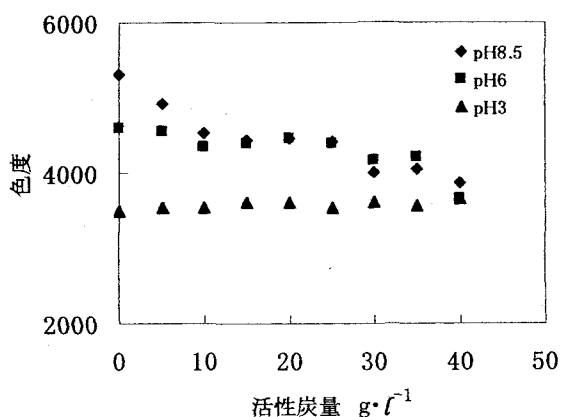


図5 吸着に及ぼす活性炭量と pH の影響

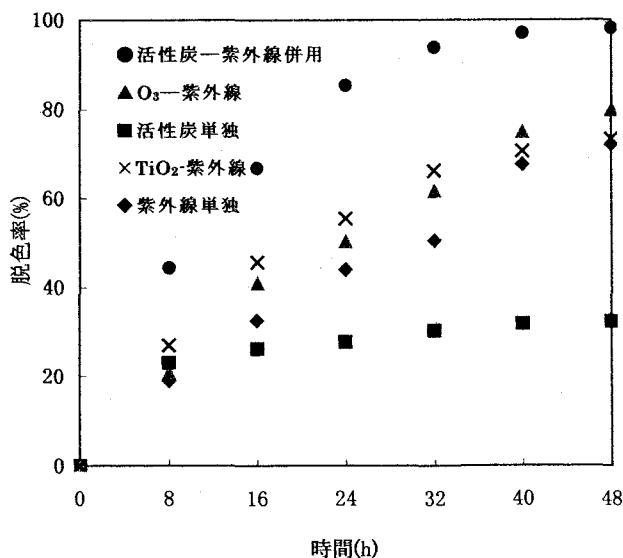


図6 各種脱色法の脱色率の比較

も分解するとある⁹⁾が図6であまりかわらないのは、
 原水の色度が極めて高いので、透
 過によって得られる光エネルギーでは不足するた
 めと考えている。これに対して活性炭単独処理に
 おいて脱色率 32%, TOC除去率 53%の値が紫
 外線との併用ではTOC除去率 89%, 脱色率
 98%に達し効果が顕著となった。

実験開始8時間経過の時点では活性炭と紫
 外線併用処理では脱色率 43%, TOC除去率
 50%に達しており、除去速度が一番大きいことが
 わかる。

表3には原水と48時間後の処理結果をまと
 めた。すべての処理において脱炭酸作用により
 pHが上昇した。T-Nはそのためアンモニア
 ストリピング作用によって減少した¹⁰⁾。T-Pの
 減少については生物処理水中のCaなどと反応したものと考えている。

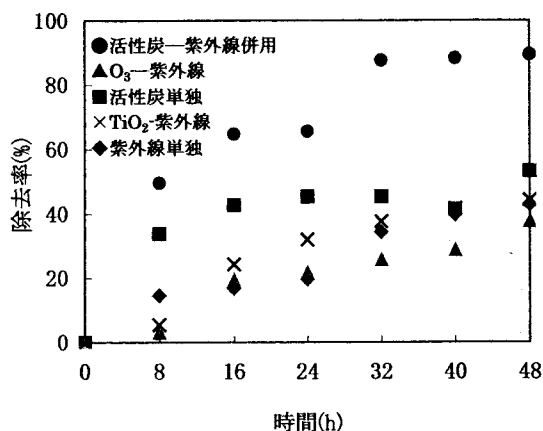


図7 各種脱色法とTOC除去率

表 3 各種脱色法の処理結果(原水と48時間後の処理水)

原水	色度	TOC $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	pH	T-N $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	T-P $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$
活性炭単独(回分)	4875	192.2	8.43	78.3	5.4
活性炭-紫外線併用(回分)	4650	200.6	8.55	66.4	10.7
二酸化チタン-紫外線併用(回分)	2950	120.3	8.52	65.6	9.5
オゾン-紫外線併用(回分)	5057	225.6	8.64	66.4	10.5
紫外線単独(回分)	2925	111.2	8.75	65.6	9.5

処理水	色度	TOC $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	pH	T-N $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	T-P $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$
活性炭単独(回分)	3300	90	9.75	52.1	3.1
活性炭-紫外線併用(回分)	57	22.1	9.77	14.9	1.6
二酸化チタン-紫外線併用(回分)	790	67.1	9.38	35.8	3.4
オゾン-紫外線併用(回分)	1025	140.7	9.70	46.1	2.6
紫外線単独(回分)	820	63.5	9.21	37.8	3.8

図8に原水と処理水の分子量分布の変化、写真1に処理の状況を示す。図8において除去率はTOCの減少の割合を示し、残留率は残ったTOCの中でのそれぞれが占める割合を意味する。活性炭単独処理において分子量5万以上の有機物が除去率24%となった。紫外線単独処理は除去率70%で、特に分子量5万以上の有機物が分解された。活性炭-紫外線併用処理では高い除去率が得られた。これは分子量5万以上の有機物が分解され、活性炭に吸着したと考えられる。TiO₂-紫外線併用、O₃-紫外線併用処理はTOC除去率40%とほぼ同じ値を示したしかしO₃/VUV処理は分子量5万以上の有機物が43.5%も残留しているに対してTiO₂/VUV処理では分子量5万以上の有機物はほとんど残留していなかつ

た。

次に繰り返しの回分実験をおこなった。図7は紫外線を照射するときと照射しないときの繰り返し処理の結果を示す。活性炭単独処理では2回目の処理から脱色率、TOC除去率とも減少して10～20%となる。一方で活性炭－紫外線処理では処理回数とともに脱色率、TOC除去率とも減少するが7回目の処理まで脱色率70%、

TOC除去率50%以上となった。

活性炭－紫外線処理における平均の脱色率83.5%、TOC除去率62.3%となり、単独処理における値に比べ70.5%、39.7%高い。回分処理での結果と比べると脱色率はほぼ同じ値であるが、TOC除去率は10%程度低下した。

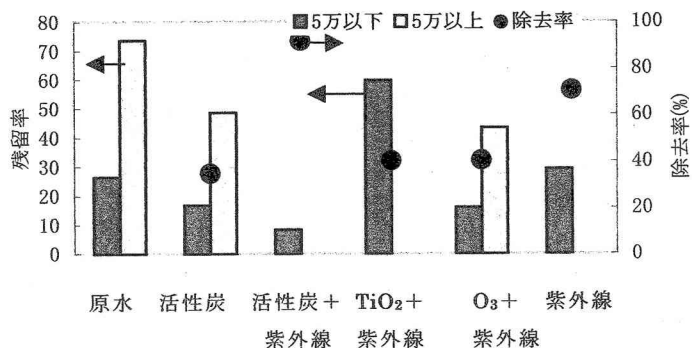


図8 処理に伴う分子量の変化

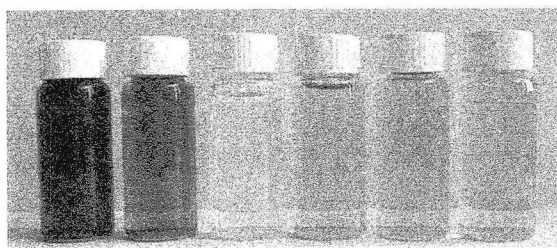


写真1 各種処理と脱色の状況

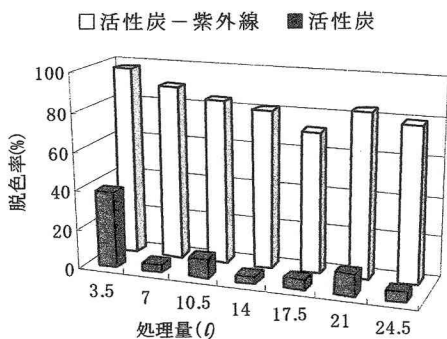


図9 処理量と脱色率の関係

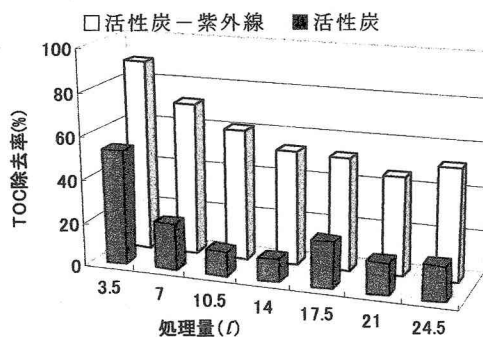


図10 処理量とTOC除去率の関係

3.2 フェントン酸化

濃度の影響を検討した。原水と処理水の結果を表4に示す。10g・l⁻¹ 添加した場合には脱色率

71%であり、5g・l⁻¹ 添加した場合と比較すると約20%程度低下した。TOC除去率においても約24%程度低下した。鉄粉からFe²⁺が溶出し過剰になると逆に反応を阻害すると考えられる。図11,12は紫外線を併用したときの結果を示す。紫外線によって色度および有機物の分解は促進される。pHは3.14から上昇して6.80となった。単独処理では色度が大幅に上昇し、そして減少するのに対して紫外線を併用では増加

の幅は少なかった。これは $\text{Fe}^{3+} + h\nu + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{OH}^\bullet$ (波長400nm以下) の反応式から考えると、溶出した三価鉄が速やかに2価鉄に変化し酸化がおきていると考えられる¹¹⁾。

表4 フェントン法の処理結果(原水と3時間後の処理水)

原水	色度	TOC $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	pH
フェントン酸化(鉄粉量の検討)	3100	227.6	3.14
フェントン-紫外線併用	3600	221	3.14

処理水	色度	TOC $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	pH	脱色率 %	TOC 除去率 %
フェントン酸化(鉄粉量 $5\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	225	104.0	6.25	92.7	54.3
フェントン酸化(鉄粉量 $10\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	900	159.2	6.25	71.0	30.1
フェントン-紫外線併用	47	84.2	6.80	98.6	61.9

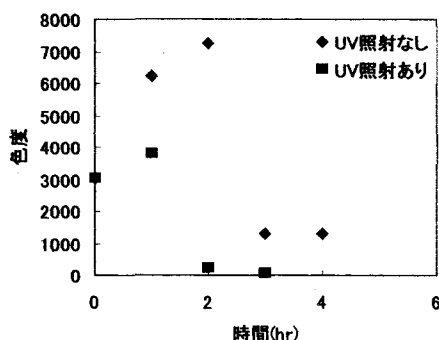


図 11 フェントン法と紫外線併用処理
色度

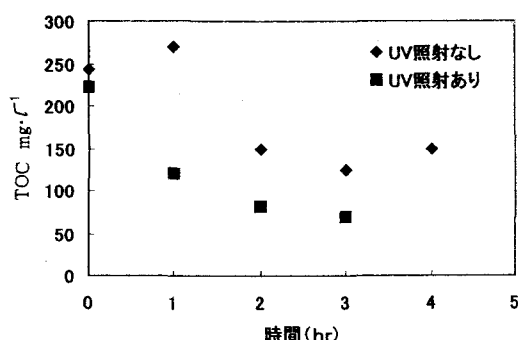


図 12 フェントン法と紫外線併用処理
TOC

4. まとめ

処理量 $50\text{m}^3/\text{日}$ 、処理水を 100～200 度以下に脱色する場合紫外線併用活性炭吸着およびフェントン反応処理が可能となる。ランニングコスト鉄粉代、電気代、薬品代とすると排水量 1m^3 あたり 200 円～250 円程度となる。これは、通常の活性炭吸着に比べ 1/5 程度の値となる。算出基準は著者らが報告した報告に基づく¹²⁾。

牛畜産にともなう生物処理脱流水の脱色を活性炭およびフェントン法で検討した。活性炭単独処理では高い除去率を得ることができなかったが、VUV を照射することで色度、TOC とも90%以上の除去率を得ることができた。この値は他の促進酸化法に比べて高い値であった。また、回分処理の繰り返しにより、この方法で飽和吸着の時期を延ばせることを示した。フェントン処理では、まずpHをさげることで原水の色度を1/3とし、その後の酸化反応で単独でも90%程度の除去率を得られることがわかった。

以上の結果から、牛畜産排水の生物処理越流水のような色度の排水には本法のような手法が極めて有効であることが示された。

参考文献

- 1) 陳昌淑, 田中泰男: 硫黄酸化反応による畜舎汚水の窒素除去と脱色, 日本水処理生物学会誌, 43(12), 25~31(2001)
- 2) 森達摩, 崎元道男: 塩化第二鉄による凝集処理と黒ボク土カラム処理を併用した畜産排水の脱色, 大阪農技センター研究報告, 36, 5~7(2000)
- 3) 森達摩, 崎元道男: 新しい脱色, 畜産の研究, 57, 91~94(2003)
- 4) 中国農業試験場ホームページ【<http://cgk.affrc.go.jp/dbse/seika/nendo/j8/cgk96184.html>】
- 5) 畜産情報ネットワークホームページ【<http://group.lin.go.jp/leio/eto2/eto2-36.html>】
- 6) Miray Bekbolt, Ferhan Ceen and Gulhan Ozkosemen: Photo catalytic Oxidation and Subsequent adsorption characteristic of Humic Acid, Wat.Sci.Tech., 34(9), 65~72(1996)
- 7) K.Vindgppal, D.E. Wynkoop: Environmental Photochemistry on Semiconductor Surfaces, Environmental Sci., Technol., 30, 1660~1666(1996)
- 8) NTS 株式会社: 微生物の固定化法による水処理, 27, 東京(2000)
- 9) 日本表面科学会編: 環境触媒, 193, 共立出版(1997)
- 10) 本多賢吾, 原田浩幸, 上嶋康弘: 豚舎排水の光酸化触媒を用いた脱色, 第 37 回下水道研究発表講演集, 1041~1043(2000)
- 11) Idill Arslan, Ishi Akmehemet Bacioglu, Tuula Tuhnaken, and Detlef Bahmann: H_2O_2 -C and $Fe^{3+}/H_2O_2/UV-C$ versus $TiO_2/UV-A$ Treatment for Reactive Dye Wastewater, Journal of Environmental Engineering, Oct., 903~911(2000)
- 12) 畜産環境整備機構: 畜産環境保全に関する技術開発成果発表会, 39(2003)