

新規化学酸化法による着色廃水の脱色に関する研究

化学室 平良直秀、湧田啓一、喜屋武裕子、比嘉三利

1. 緒言

近年、染色業や各種食品製造業などの工場から排出される着色廃水による環境汚染が問題視されてきている。着色廃水が河川や湖沼などの公共用水域へ排出されるとその着色により著しく景観を損なうため、自治体によっては条例等により廃水の色の規制を行っているところもある。また、浄水場で塩素処理などを行うとそれらの着色廃水の多くが有害なトリハロメタンを生成する可能性が高いことが知られており¹⁾水道水を汚染する危険性がある。

沖縄県では製糖工場から排出される糖蜜廃液やコーヒー、紅茶などの清涼飲料水などを製造している工場などから着色廃水が発生している。現在このような廃水に対して活性汚泥法や凝集沈殿法、フェントン酸化法、活性炭吸着法などによる処理が検討されている²⁾が、着色物質のほとんどが難生分解性であったり、処理コストが高いなどの問題もあるため既存技術では処理が困難である。そのため、着色廃水のさらに効果的な処理法の確立が緊急な課題となっている。

電解処理法は脱色効率が高く、他の処理法に比べランニングコストも安い³⁾ため着色廃水の有効な処理法と考えられる。しかし、通常の電解法では塩化ナトリウムや硫酸などの電解質を廃水中に加えて電解処理を行うため、加えた電解質の後処理が必要である。また塩化ナトリウムなどを電解質に用いた場合は有害な塩素化合物の発生があるなど諸問題を抱えている。

近年、各種着色廃水を電解質を加えずに効率よく脱色処理する方法として、イオン交換膜の一種である固体高分子電解質 (SPE) 膜を用いた電解法が注目されている⁴⁾。本研究では固体高分子電解質膜を用いた電解法により沖縄県内で発生する各種着色廃水の脱色処理を行うことを主な目的としている。

平成9年度は処理対象着色廃水としてコーヒー、紅茶製造廃水、及び糖蜜廃液の性状分析を行った。これらの廃水のうち糖蜜廃液は有機負荷がかなり高く、脱色処理を行う前に何らかの処理が必要であるが、今年度は廃水を希釈したのち生物処理を行って脱色処理用の試水とした。また、コーヒー廃水については有機負荷及び色度の低減をはかるための前処理として凝集剤による凝集沈殿処理を検討した。

一方、糖蜜の高付加価値化としてラム酒への利用が考えられるが、その場合も着色廃水が排出され、その処理が問題となる。そこで、糖蜜を用いてラム酒を製造し、それにとまって排出されるラム酒廃水を処理対象廃水として分析を行った。

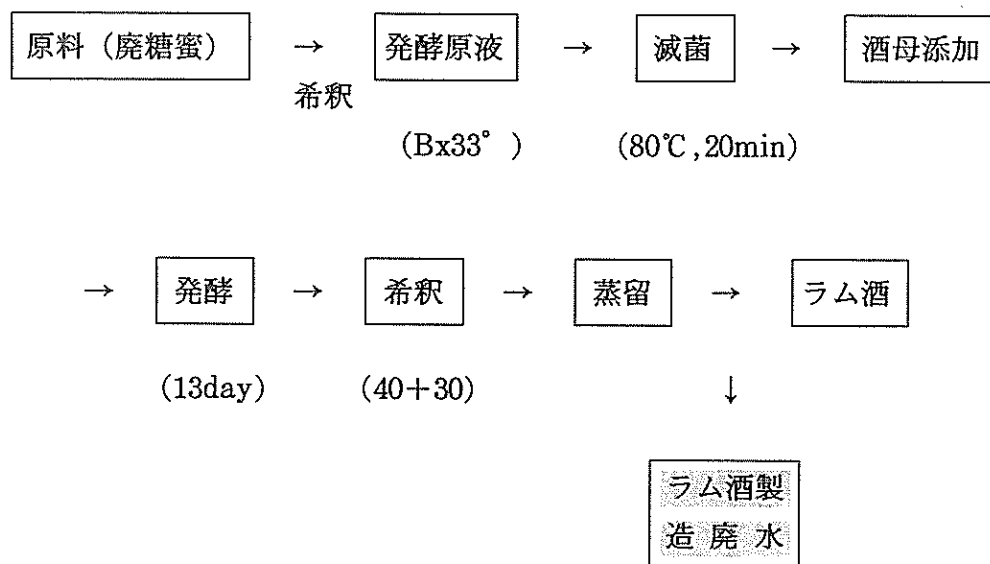
今年度は、電解処理に用いる電極や電解処理装置の作製を行った。また、染料などの脱色に有効であるといわれているオゾン処理法との比較も行うためオゾン処理装置の作製を行った。

作成した装置を用いて、オゾン処理については電圧とオゾン発生量など装置の立ち上げ条件のみを確認し、電解酸化処理については予備試験として、上述した糖蜜廃液の生物処理水について処理を行い、脱色効果を確認した。

2. 実験対象廃水

2-1. ラム酒製造廃水の作製 (廃糖蜜を用いたラム酒発酵)

以下のスキームに示したようにラム酒の製造を行い、その行程から発生してくるラム酒製造廃水を得た。得られたラム酒製造廃水を実験対象廃水とした。



2-2. 糖蜜廃液

製糖工場から発生する廃糖蜜の一部は、残存している糖分をイオンクロマト法などを用いて再回収を行った後に排出され、産業廃棄物として海洋投棄されている。今回製糖季に沖縄県内の製糖工場から採取したものを処理対象廃液とした。

2-3. 清涼飲料水製造廃水

缶コーヒーやウーロン茶などを製造している工場からは難分解性の着色廃水が排出される。今年度はそれらの廃水のうちコーヒー飲料を製造している工程から排出されるコーヒー飲料製造廃水 (以下コーヒー廃水) を対象廃水とした。

3. 実験方法および実験条件

3-1. 廃水の性状分析

化学酸化処理を行うための基礎条件を得るため上記処理対象廃水の性状分析を行った。廃水の pH はガラス電極を用いて測定し、アルカリ度、SS、BOD、COD_{Mn} の測定は J I S K-0102法に準拠して行った。リン (溶存オルトリン酸) 濃度はモリブデン青法、アンモニア濃度は Scheiner の方法⁵⁾で測定した。TOC (全有機炭素濃度) は全有機炭素計 (島津製作所、TOC-5000) で測定した。また、DOC (溶存有機炭素濃度) は孔径 45 μm のフィルターでろ過した後、塩酸で pH 調整をし、TOC と同様に測定した。全窒素濃度は試水をセミマイクロ改良ケルダール法で分解⁶⁾したのち全窒素分析装置 (三菱化成 TN-02型) で測定した。

3-2. 廃水の前処理

3-2-1. 糖蜜廃液の生物処理

製糖工場から糖蜜廃液が排出されるが、一方で工程廃水も着色されている場合が多く、色の除去が大きな課題である。廃水は工場内の洗浄水や樹脂、膜等の洗浄水などであり、着色は糖蜜由来である。今年度は着色成分の分解特性について検討するため易分解性の有機物を完全除去し得られた処理水を各種実験に用いた。すなわち糖蜜廃液を250倍に希釈し十分に有機負荷を小さくした後回分式活性汚泥処理を行った。得られた生物処理水のBODはほぼ0となった。TOCは179.2ppm、CODは323.1ppmであった。

3-2-2. コーヒー廃水の前処理

コーヒー廃水について今年度は凝集沈殿処理による前処理について検討した。コーヒー廃水は凝集剤により色素分等が沈殿することが観察されたためである。用いた凝集剤は硫酸アルミニウムの10%溶液及びポリ塩化アルミニウム(PAC)の10%溶液であった。操作は以下のように行った。まず、コーヒー廃水を10%NaOHでpH7付近に調整し、所定濃度になるように凝集剤を添加した。続いて3分間ゆるやかに攪拌したあと100mlのメスシリンダーに移し、30分間沈降させスラッジ容積を測定した。また1晩(24時間)放置後の容積も測定した。

3-3. 電極及び電解セルの作成

電解処理を行う場合、白金などのように酸素過電圧のあまり高くないアノード材料を用いると水が電解して酸素が発生する反応のみが優先的に起こり、着色物質の分解は起こらない。そこで、水電解反応を抑制しつつ着色物質を分解できるような高い酸素過電圧材料として β -PbO₂に着目した。アノードはチタン繊維焼結体膜(厚さ0.5mm)の上に塩化白金酸アルコール溶液を用いて白金を無電解めっきし、さらにその上からほうふ化鉛を用いた電解めっきにより β -PbO₂を被膜して作成した。またカソードは効率良く水素を発生させることができ、さらに撥水性の優れた材料としてカーボンとテフロンを混合し焼結した膜に白金を担持したものを作成した。カソード側の吸電体として多孔質のカーボンシートを用い、電極面積は10cm²とした。固体高分子電解質膜としてフッ素系イオン交換膜であるナフィオン[®]117(デュポン(株)製)を用いた。

これらの電極及び固体高分子電解質膜をチタン製のフランジ型ハウジングの中に固定したものを電解セルとして用いた。図1に電解セルの構造を示す。

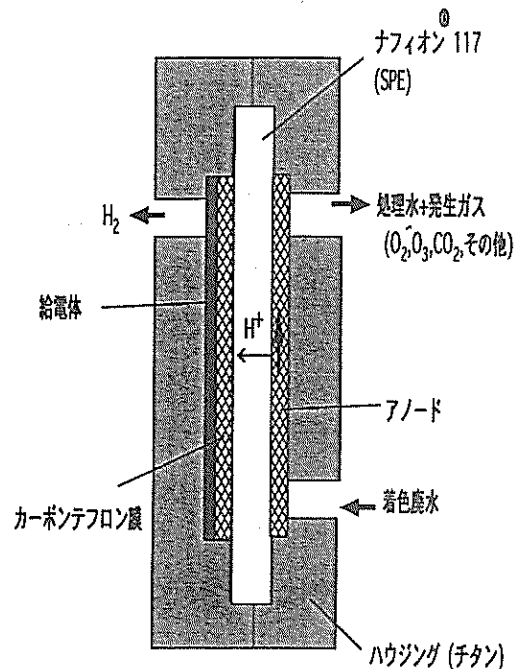


図1 電解セルの構造

3-4. 糖蜜廃液生物処理水の電解処理

3-4-1. 電解条件

3-3で作製した電極を用いて糖蜜廃液生物処理水（以下糖蜜生物処理水）の電解処理を行った。図1で示した電解セルのアノード側で糖蜜生物処理水500mlを流量 $150\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で循環させ、電流密度 $0.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で通電し、電解処理を行った。電解処理液2mlを30分毎にサンプリングし分析を行った。

3-4-2. 電解処理液の分析

吸光度の測定は分光光度計（660型、日本分光工業(株)製）を用いて行った。糖蜜に由来する色成分は短波長側にいくに従い吸収が増加する一般吸収を示すため、可視光の最短波長である400nmの吸光度を測定した。pH、COD、TOCの測定については3-1と同様に行った。

4. 実験結果および考察

4-1. 処理対象廃液及び廃水の性状

処理対象廃液、廃水の性状分析結果を表1、表2及び表3に示す。

ラム廃水及び糖蜜廃液の色は茶褐色および黒褐色であった。これらの色は原料の廃糖蜜に起因し、製糖工場で砂糖を製造する過程で糖とアミノ酸が反応してできるメラノイジンと呼ばれる色素物質によると考えられている⁷⁾。

両廃液とも有機負荷がかなり高く、COD及びDOCはラム廃水で数万ppm、糖蜜廃液で数十万ppmの値であった。また、粘性や発泡性もあるため電解処理やオゾン処理などの化学処理を行う場合に障害になると思われた。さらに糖類なども残存しているため化学酸化を行う前に生物処理などの前処理を行う必要があると思われた。

また、コーヒー廃水の有機負荷量はそれらの1/10程度の値ではあるがTOCが約3,000ppm、BODが800ppm、CODが8,000ppmであった。特徴的なことはBODに比べCODは10倍も高い値で

あるということである。このことは廃水中に含まれている有機物の多くが生分解性が悪く、通常の生物処理では完全には処理しにくいということを示唆している。

表1 ラム酒製造廃水の性状

色調	茶褐色	
水分	85.5	%
灰分	5.5	%
pH	4.6	
粘度	0.02	dpa・s
BOD	26,100	ppm
COD _{Mn}	60,800	ppm
DOC（溶存有機炭素）	42,500	ppm
全窒素	3,612	ppm
リン（溶存オルトリン酸）	344	ppm
全糖	3.9	%
グルコース	2.5	%

表2 糖蜜廃液の性状

色調	黒茶褐色	
水分	55.8	%
灰分	14.0	%
pH	5.0	
粘度	0.03	dpa・s
COD _{Mn}	212,600	ppm
DOC	143,400	ppm
全窒素	13,600	ppm
リン	487	ppm
全糖	20.1	%
グルコース	16.3	%

表3 コーヒー廃水の性状

色調	黒色	
pH	4.8	
BOD	805	ppm
COD _{Mn}	8,122	ppm
TOC (全有機炭素)	3,272	ppm
全窒素	350	ppm
リン (溶存オルトリン酸)	35	ppm

一方、廃液中に含まれる窒素およびリンは各廃液とも十分量存在しているため、前処理もしくは後処理として活性汚泥法などの生物処理を行う場合に、それらの栄養塩類を添加せずに処理が行えらるゝと考えられた。

4-2. コーヒー廃水の前処理

コーヒー廃水に対して凝集剤を用いて行った前処理の結果を表4、表5に示す。

表4 硫酸アルミニウムによるコーヒー廃水の凝集効果

硫酸アルミニウム濃度 (ppm)	スラッジ容積 (%)	
	30分沈降	1晩沈降
200	—	—
500	—	—
1,000	97.1	30~40
2,000	97.6	30~40
3,000	96.1	30~40
4,000	94.9	30~40

表5 ポリ塩化アルミニウムによるコーヒー廃水の凝集効果

ポリ塩化アルミニウム濃度 (ppm)	スラッジ容積 (%)	
	30分沈降	1晩沈降
100	—	—
200	—	—
300	97.0	30
400	97.0	30
500	97.0	30
600	96.5	30
700	97.0	30

これらの表からわかるように硫酸アルミニウムおよびポリ塩化アルミニウムを用いた場合、沈降時間30分間ではほとんどスラッジは沈降しないことがわかった。

硫酸アルミニウムを1,000ppm以上、ポリ塩化アルミニウムを300ppm以上の濃度となるように加えたもので約1晩静置した場合でも、スラッジ容積は30%程度であった。また、後述するが、凝集剤を加えた溶液で電解処理を行うとセル電圧が高くなり電解処理が困難となることが判明した。これらのことから電解処理を行う場合、凝集剤を用いた前処理は困難であるということがわかった。

4-3. 糖蜜廃液生物処理水の電解処理

図2に糖蜜廃液生物処理水の電解処理を行った場合の電解時間と吸光度の関係を示した。電解時間とともに吸収が低下し脱色が進行することが観察された。180分の電解により肉眼観察では蒸留水と区別できないほど脱色が達成された。一方、電解処理液のTOCと電解時間の関係及びCODと電解時間の関係をそれぞれ図3、図4に示した。TOCは初濃度が約180ppmであるが、240分間電解したあとでも110ppmも残存し、除去率は39%であった。また、

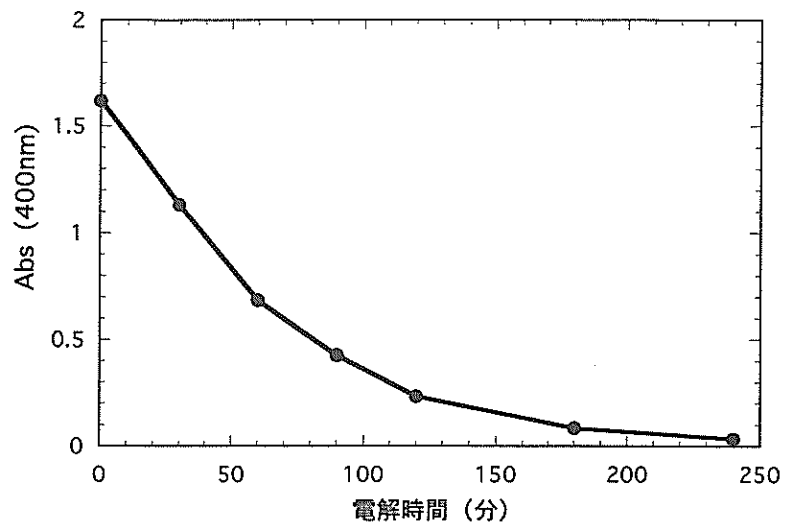


図2 糖蜜廃液生物処理水の電解における電解時間と吸光度の関係

CODも初濃度330ppmが240分電解後は151ppmにとどまり除去率は50%程度であった。このように電解処理により脱色は進行するが、有機物の除去は不完全であることがわかった。

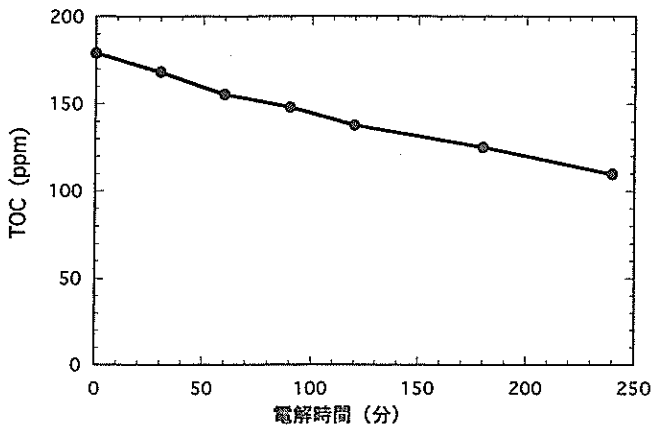


図3 糖蜜廃液生物処理水の電解における電解時間とTOCの関係

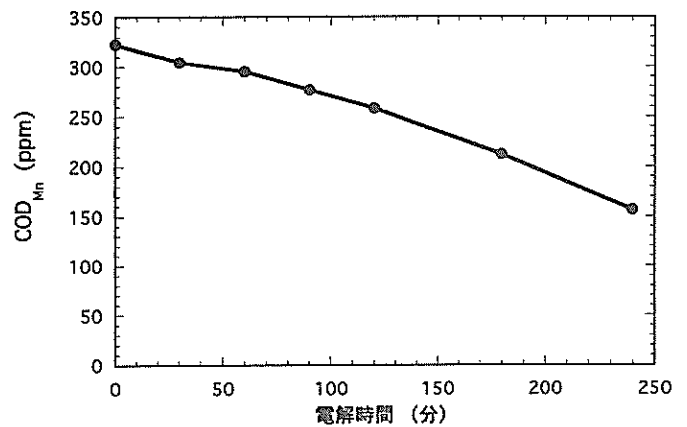


図4 糖蜜廃液生物処理水の電解における電解時間とCODの関係

図5にpHと電解時間の関係を示した。電解処理前の糖蜜生物処理水のpHは9付近であるが、60分電解を行うと3付近にまで低下することが観察された。これは電解によりギ酸、酢酸などの有機酸もしくは硫酸、塩酸等の酸が生成されてくると同時に、処理水中の陽イオン成分が電解質膜を通してカソード側へ移動するためではないかと考えられる。

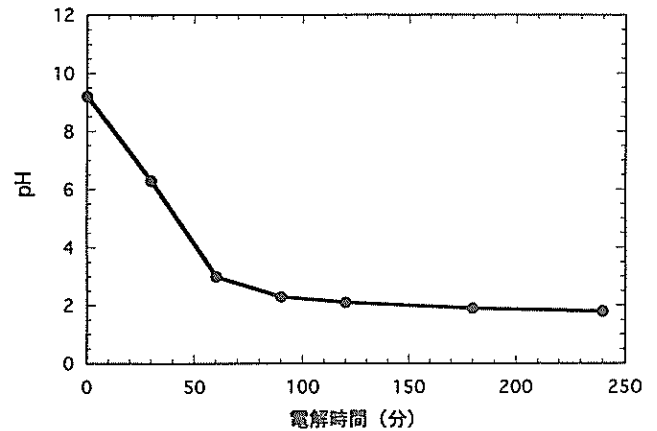


図5 糖蜜廃液生物処理水の電解における電解時間とpHの関係

4-4. 凝集剤の影響

コーヒー廃水を凝集剤で処理した溶液で電解処理を行ったところ電解セル電圧が高い値となり電解が不可能となった。この原因は凝集剤にあるのではないかと考えられたので、凝集剤のみを水に溶解した液で電解処理を行った。

図6にPACの300ppm溶液を電解した場合の電解時間と電解セル電圧の関係を示した。この図からもわかるように電解時間とともにセル電圧が上昇していき1時間もすると40V以上になり電解が不可

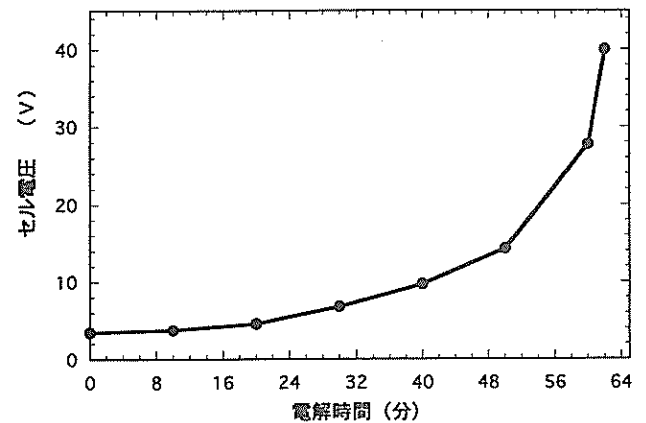


図6 PAC溶液の電解における電解時間とセル電圧の関係

能となった。同様な傾向は硫酸アルミニウムを用いた場合にも観察された。この原因として凝集剤中に含まれるアルミニウムがSPE膜中で立体障害となり導電率を悪くしているのではないかと考えられる。原因については今後追求していきたい。

5. まとめ

沖縄県内で発生する着色廃水の性状分析を行い、前処理を検討するとともに固体高分子電解質膜を用いた電解法による脱色処理の基礎条件について検討した。

糖蜜廃液及びラム製造廃水はともに有機負荷が高く、前処理の必要性があることがわかった。コーヒー廃水についても有機負荷の低減をはかるため凝集剤による前処理を検討した。しかし、硫酸アルミニウム及びPACを用いた場合、凝集効果があまり高くないことが示された。さらに凝集剤を含んだ溶液を電解する際電圧が上昇するため凝集剤による前処理には問題があることがわかった。

糖蜜廃液の生物処理水について電解処理を行ったところ電流密度 $0.2\text{A}/\text{cm}^{-2}$ 、180分の電解によりほぼ完全に脱色が達成された。しかし、有機物の除去については240分電解を行った後でも不完全であった。

糖蜜廃液、ラム酒製造廃水については今後、適切な前処理を行うのが課題である。

一方、電解処理については様々な条件で試験を行い最適な電解条件を決定することが目標である。

参考文献

- 1) 東国茂、山根昌隆、竹田さほり、川原昭宣、脇田慎一(1996) 染料含有着色廃水による汚染の防止に関する調査研究, 水処理技術, 37, 187-200.
- 2) 平成5年度 染料含有着色排水による汚染の防止に関する調査研究報告書(1994) 工業技術院 大阪工業技術研究所
- 3) 野村久志、長谷川潤、高橋勤、若林中、戸河里脩(1992) 染色工業排水の脱色処理技術, 千代田技報, 13
- 4) 平良直秀、村上幸夫、山根昌隆、脇田慎一、竹田さほり、城間純、東国茂、竹中啓恭(1998) 個体高分子電解質を用いた電解法による染料含有着色水の脱色処理 — オレンジIIの電解処理 —, 水環境学会誌, 21(1), 47-50.
- 5) 日本分析化学会北海道支部編(1981) 水の分析第3版
- 6) 日本食品工業学会, 食品分析法編集委員会編(1982) 食品分析法
- 7) 本間清一(1991) 食品メラノイジンの特徴比較, 澱粉化学, 38, 73-79.

謝辞

本研究を行うにあたり多大なご指導、ご協力をいただきました竹中啓恭、東国茂、村上幸夫、山根昌隆、脇田慎一、竹田さほり、城間純の各氏をはじめ工業技術院大阪工業技術研究所エネルギー・環境材料部の皆様に謝意を表します。

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターに

ご連絡ください。