

新規化学酸化法による着色廃水の脱色に関する研究 (2)

開発研究部 平良直秀、新田孝子

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¹⁾。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規制を行っているところもある。

沖縄県では製糖工場やコーヒー、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。また、廃糖蜜を原料にラム酒の製造を予定している企業があるが、製造にともない着色廃水が発生することが予想される。これら廃水中の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²⁾。そのため、効果的な処理法の確立が緊急な課題となっている。本研究では、これらの廃水を効率良く脱色する処理法として、ランニングコストが小さいとされている電解処理法³⁾に着目し、平成9年度より固体高分子電解質 (SPE) 膜を用いた電解処理法⁴⁾を中心に検討してきた。

平成9年度は沖縄県内の工場から排出される各種着色廃水の分析を行い、性状を明らかにした。また、電解処理装置及びオゾン処理装置を作成し、基礎試験を行った。

それらの結果をもとに、今年度は上記廃水に関して、前処理等を行った上で電解処理及びオゾン処理による脱色試験を行った。得られた結果について報告する。

2. 実験方法及び実験条件

2-1. 脱色試験対象廃水

電解処理及びオゾン処理による脱色試験対象廃水として、以下のものを用いた。

①糖蜜廃液生物処理水

糖蜜廃液およびラム酒廃水の着色成分は、原料である廃糖蜜に含まれる色素物質メラノイジンに起因している⁵⁾。また製糖工場では、工場内の洗浄水や樹脂、膜等の洗浄水などの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。今回はそれらに共通して問題となる廃糖蜜由来の着色成分の分解特性について検討した。

平成9年度に行った性状分析の結果、糖蜜廃液及びラム酒廃水は有機負荷がかなり高いことがわかった。そのため脱色試験をする際に、発泡、凝集等の問題が生じ、電解処理等による脱色の効果を評価しにくいことがわかった。そこで、易分解性の有機物を除去し得られた処理水を脱色試験に用いた。すなわち糖蜜廃液を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い得られた処理水 (以下糖蜜生物処理水) を実験対象水とした。

②コーヒー廃水生物処理水

コーヒー廃水について平成9年度の性状分析の結果、色度が高く、やや有機負荷量が高いことがわかった。そのため、前処理法として凝集処理を検討したが、あまり良い結果が得ら

れなかった。そこで、今年度は生物処理について検討した。すなわち、同廃水を用いて馴養した活性汚泥を用いて、活性汚泥処理を行った。処理に際し特に希釈、栄養塩添加などは行わなかった。得られた生物処理水（以下コーヒー生物処理水）を実験対象水とした。

③紅茶廃水

コーヒー廃水と同様に缶紅茶等を製造する工程から紅茶廃水が発生する。スペクトルを測定した結果、パターンは紅茶そのものとはほぼ同じであった。同廃水は廃茶葉の排出や機械の洗浄にともなって排出されるが、他の雑廃水とすぐに混合してしまうため試料を確保するのが困難であった。また、廃水そのものが変質しやすく、保存がしにくいいため、実験用として市販のティーパックをイオン交換水のお湯で抽出したものを紅茶廃水として用いた。

2-2. 試水及び処理水の分析

色度は、適宜希釈して、 $0.45\mu\text{m}$ メンブレンフィルター（バイオフィールド クロマトディスク）によるろ過等を行った後、可視部の最短波長部である 400nm の吸光度を分光光度計（660型、日本分光工業(株)製）で測定し、色度への換算は、和光色度標準液（1000度）を用いて作成した検量線を用いた。pHはガラス電極を用いて測定し、 BOD_5 、 COD_{Mn} の測定はJIS K-0102に準拠して行った。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。Na、K、Mg、Caの分析はICP分析装置を用いた。 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} はイオンクロマトグラフ装置（DX-120型、日本ダイオネクス(株)製）を用いて分析した。

2-3. 電解処理

電解用のアノードとしてチタン繊維焼結体膜（厚さ 0.5mm ）の上に白金をめっきし、さらにその上に $\beta\text{-PbO}_2$ を被膜したものをを用い、カソード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を用いた。カソード側の給電体として多孔質のカーボンシートを用い、電極面積は 10cm^2 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使用した。図1に電解セルの構造を示す。

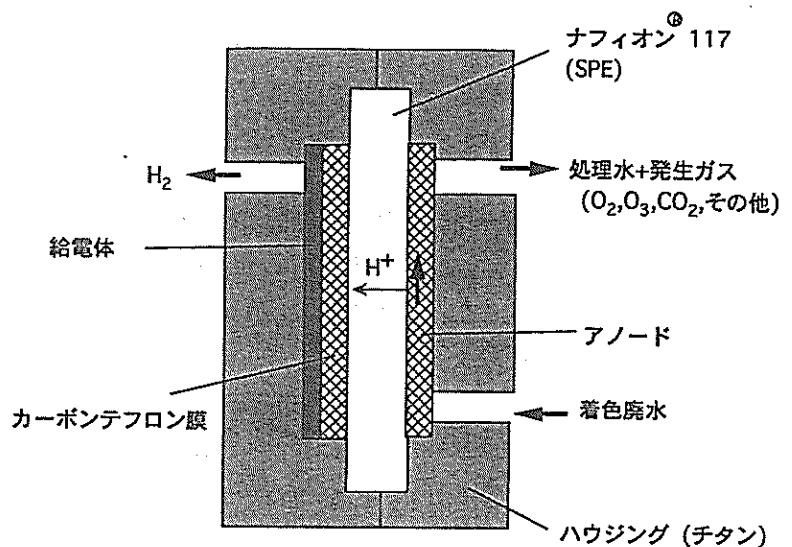


図1 電解セルの構造

作成した電解装置を用いて糖蜜生物処理水、コーヒー生物処理水、紅茶廃水の電解処理を行った。電解セルのアノード側で濃度、pH等を調整した試水500mlを流量 $150\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で循環させ、電流密度 $0.1\sim 0.3\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で通電し電解処理を行った。電解処理液2mlを所定時間毎に採取して分析に供した。

2-4. オゾン処理

反応性や効率などの比較のため、オゾン処理も行った。オゾン処理装置を図2に示す。試水1,000mlを反応槽（内径70mm）に入れ、オゾン処理を行い、所定時間毎に試料を採取して分

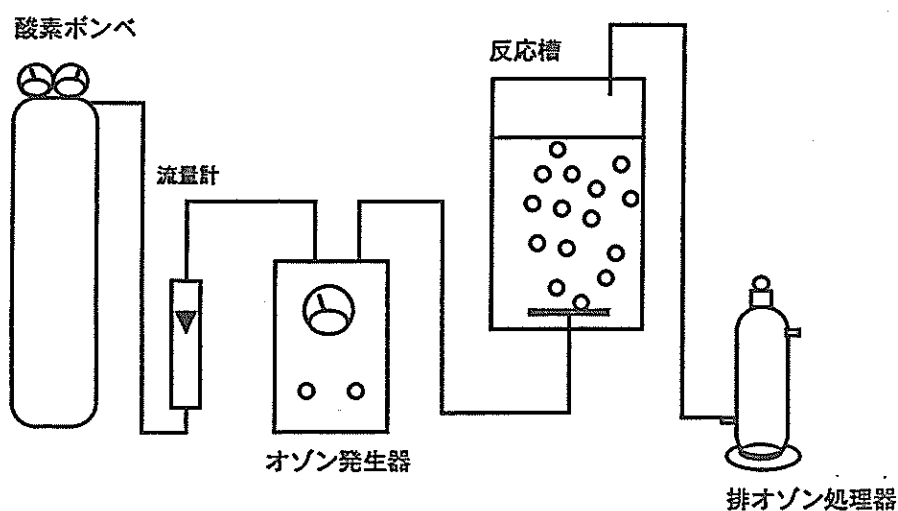


図2 オゾン処理装置

析に供した。反応槽中に送気したオゾンは、酸素ガスをオゾン発生器（日本オゾン製0-1-2型）に通して一部をオゾン化し、オゾン混合ガスとしたものを用いた。送気流量は $1,000\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ 、オゾンガス濃度は $20.6\text{g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ であった。

2-5. 電解処理水の生分解性の測定

今回、糖蜜生物処理水の電解処理水について生分解性の測定を行った。測定にはクーロメーター（OM3100A型、大倉電気株製）を用いた。測定手順は以下の通りである。まず、試料水300mlを反応容器にとり、塩酸を加えてpHを7.2付近に調製した。つづいて、リン酸緩衝液（pH7.2）3mlを加え、硫酸マグネシウム $11\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、塩化カルシウム $14\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 、塩化鉄(III) $0.1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ となるように添加して 20°C の装置中に設置した。温度の安定を確認した後、グルコースとペプトンを用いて培養した植種液を加え、培養試験を行った。生分解性測定での添加汚泥のMLSSは $295\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ であった。

3. 結果及び考察

3-1. 対象試水の性状

今回実験に用いた試水の性状分析結果を表1に示した。

表1 試水の性状

	糖蜜生物処理水	コーヒー生物処理水	紅茶廃水	
色調	黒色	黒色	茶色	
色度	14,000	15,700	1,300	度
pH	8.2	7.1	4.7	
BOD ₅	22	44	290	mg \cdot l ⁻¹
COD _{Mn}	3,100	3,500	850	mg \cdot l ⁻¹
TOC	2,100	2,100	500	mg \cdot l ⁻¹
K	240	330	—	mg \cdot l ⁻¹
Na	226	9.0	—	mg \cdot l ⁻¹
Ca	26.5	7.6	—	mg \cdot l ⁻¹
Mg	4.0	11.0	—	mg \cdot l ⁻¹
Cl ⁻	1,200	5.1	2.7	mg \cdot l ⁻¹
NO ₃ ⁻	1.4	—	—	mg \cdot l ⁻¹
PO ₄ ³⁻	47.2	14.5	9.4	mg \cdot l ⁻¹
SO ₄ ²⁻	941	0.3	4.3	mg \cdot l ⁻¹

アルコール製造廃水など廃糖蜜に由来する色素を含んだ着色有機廃水の前処理として、UASB法等のメタン発酵や、生物担体を用いた活性汚泥法などが実用化及び検討されている⁶⁾。今回は廃糖蜜由来の難分解性色素の分解を目的としているため、効率的な前処理法の検討は今後の課題とすることとし、もっとも簡単な方法である活性汚泥処理を行った。すなわち、糖蜜廃液を十分希釈し、回分式の活性汚泥処理を行った。その結果、BOD₅は22mgO \cdot l⁻¹とかなり小さくなったが、COD_{Mn}が3,100mgO \cdot l⁻¹と依然として高く、色度も14,000であった。

コーヒー生物処理水の場合も糖蜜生物処理水と同様にBOD₅は44mgO \cdot l⁻¹と低減されたが、COD_{Mn}は3,400mgO \cdot l⁻¹と高く、色度は15,700であった。

一方、電解実験に用いるため、TOCを500mg \cdot l⁻¹となるように調製した紅茶廃水の場合、色度が1,300度、BOD₅、COD_{Mn}がそれぞれ290、850mgO \cdot l⁻¹であった。紅茶廃水の場合、他の廃水と比較して有機負荷が低く、発泡性も小さかったため前処理などを行わずに直接電解処理等を行うこととした。

3-2. 糖蜜生物処理水の電解処理

図3に糖蜜生物処理水(初発TOC500mg \cdot l⁻¹)を電流密度0.3

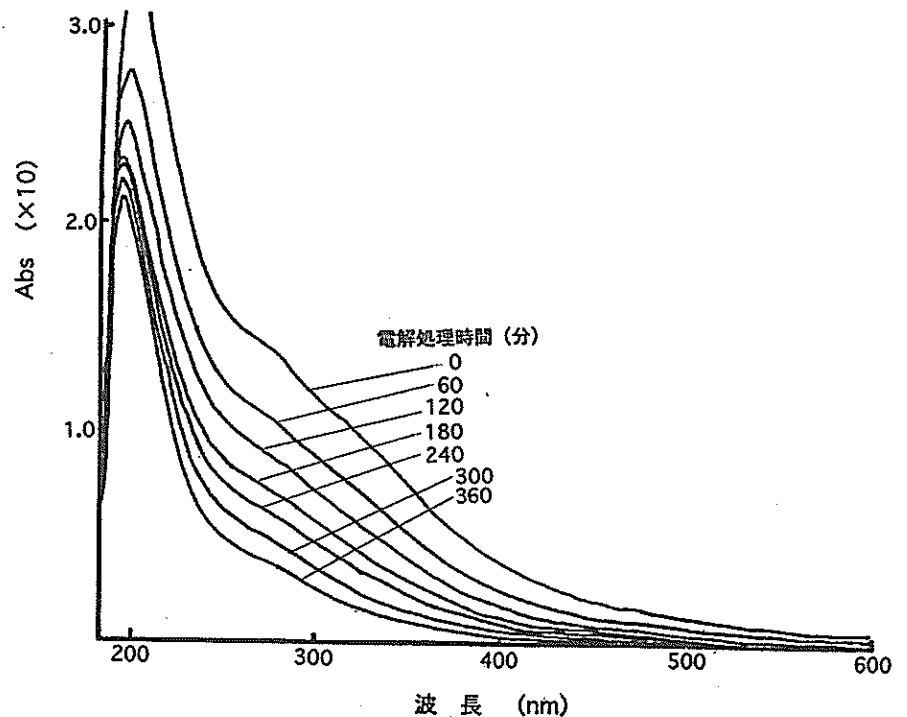


図3 糖蜜生物処理水の電解処理におけるスペクトル変化

$A \cdot \text{cm}^{-2}$ で電解処理した場合のスペクトルの変化を示した。この図からわかるように糖蜜生物処理水のスペクトルは短波長に行くに従い吸収が増加する一般吸収であり、フミン質類などと類似のパターンを示している。また、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。

糖蜜生物処理水は特定吸収を持たないため、可視部の最短波長である400nmの吸光度を測定し、定量的な評価を行った。実験では電流密度、濃度、pH等を変化させて、それらの影響について検討した。

図4に初発TOCを $500 \text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ とし、電流密度を $0.1 \sim 0.3 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ で電解処理を行った場合の

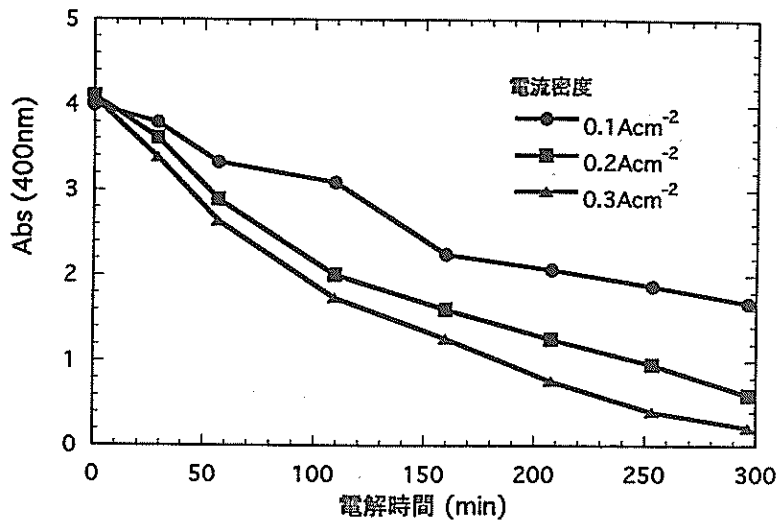


図4 糖蜜生物処理水の電解処理における電流密度の影響

400nmにおける吸光度と電解時間の関係を示した。処理前の吸光度は約4であるが、約300分の電解により、電流密度 $0.1 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の場合で約1.7、電流密度 $0.3 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ の場合で、約0.2まで減少した。

染料などをオゾン処理した場合、一般的に脱色速度はオゾンと染料の濃度によって規定され、注入しているオゾンの濃度を一定とすると擬一次反応になることが知られている^{7), 8)}。同様に電解処理を行う場合、被脱色物質の濃度を $[M]$ 、与えた電解電流を一定とすると反応速度は次のようになると考えられる。

$$V = d[M] / dt = -k \cdot [M] \quad (1)$$

k は定数である。初濃度 $[M]_0$ とし、(1)式を積分すると

$$\ln([M] / [M]_0) = -k t \quad (2)$$

したがって、脱色時間 t に対して、 $[M] / [M]_0$ を対数軸でプロットすると直線関係がえられることが予想される。

図5に電解時間に対して、一定の電解処理後の吸光度と初発吸光度の比、 Abs/Abs_0 を対数軸でプロットした。その結果、各電流密度で行った電解処理について良い直線関係が得られ、

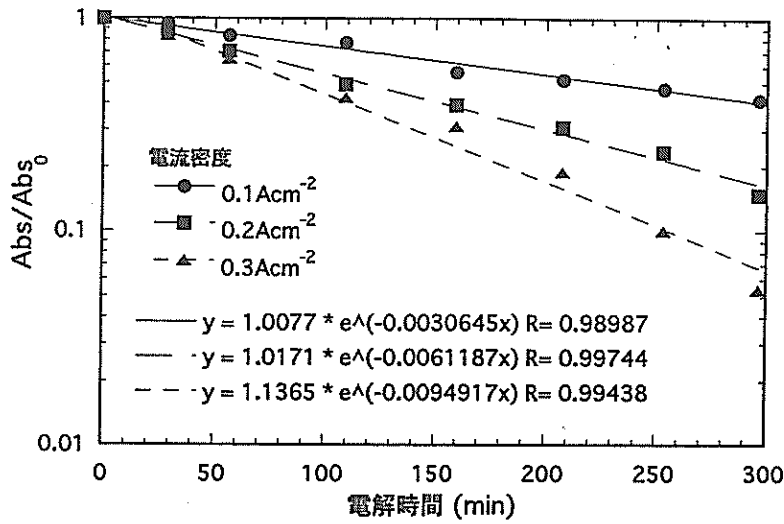


図5 糖密生物処理水の電解処理における電流密度の影響 (電解時間と Abs/Abs_0 の関係)

電解反応が擬一次反応に従って進行することがわかった。色素物質メラノイジンは単一物質ではないといわれており、上述の反応式に必ずしも従わないと思われるが、実際は擬一次反応であった。このことから脱色はメラノイジン分子としてではなく、発色団の分解反応として考えることができる。直線の傾きは電流密度が高くなるにつれて増加し、反応速度が大きくなる傾向がみられた。傾きの大きさは電流密度

にほぼ比例して大きくなった。すなわち電流密度 $0.2A \cdot cm^{-2}$ および $0.3A \cdot cm^{-2}$ で行ったものは $0.1A \cdot cm^{-2}$ の場合と比べてそれぞれ、2倍、3倍速度が大きいことがわかった。

図6に電気量と廃水の脱色量の関係、すなわち電解効率を示した。電流密度 $0.1A \cdot cm^{-2}$ の場合は電解セル電圧が安定せず、はっきりした傾向は得られなかったが、おおむね電流密度が大きくなるに従って、与えた電気量に対する脱色量の値が小さくなり、電解効率が悪くなることがわかった。

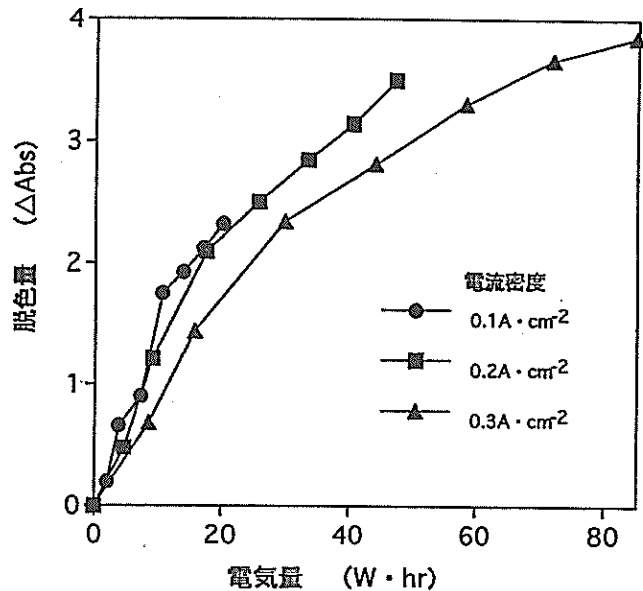


図6 糖密生物処理水の電解処理における電流密度の影響 (電気量と脱色量の関係)

これらのことから、電解処理を迅速に行いたい場合は電流密度を高くし、効率的に行う場合は電流密度を低くすれば良いといえる。

図 7 に電解時間と pH の関係を示した。糖蜜生物処理水の pH は 8.2 であるが、電解処理と

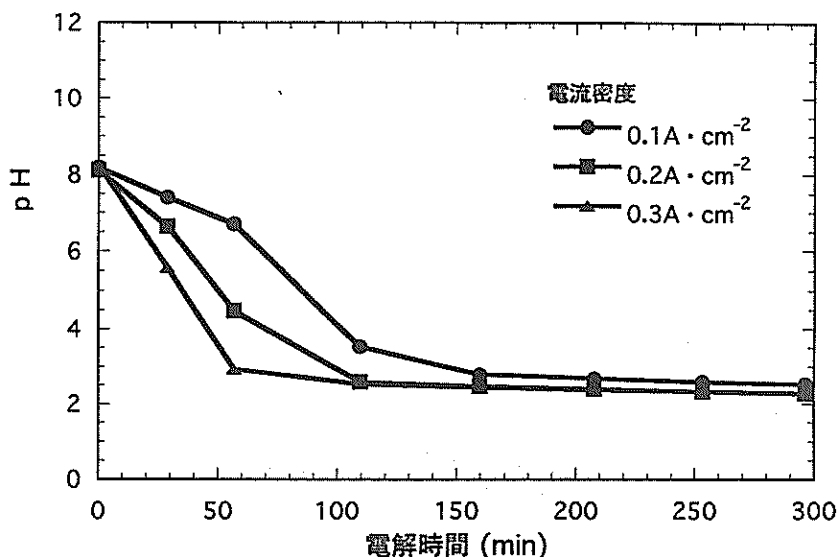


図 7 糖蜜生物処理水の電解処理における電流密度の影響 (電解時間と pH の関係)

もに低下し、2.3 付近に収束することがわかった。また、電流密度が高くなるにつれて pH の低下速度は速くなった。pH が低下する原因は試水中のナトリウム、カリウムなどが電解質膜を通してカソード側へ移動することと、反応に従って有機酸類が生成するためではないかと考えられる。

図 8 に電解処理時間と COD_{Mn} の関係を示した。初発 COD_{Mn} の値は約 750 mg O · l⁻¹ である。電解時間とともに減少がみられ、電流密度 0.3 A · cm⁻² で約 300 分間電解を行った場合、除去率は約 40% であった。

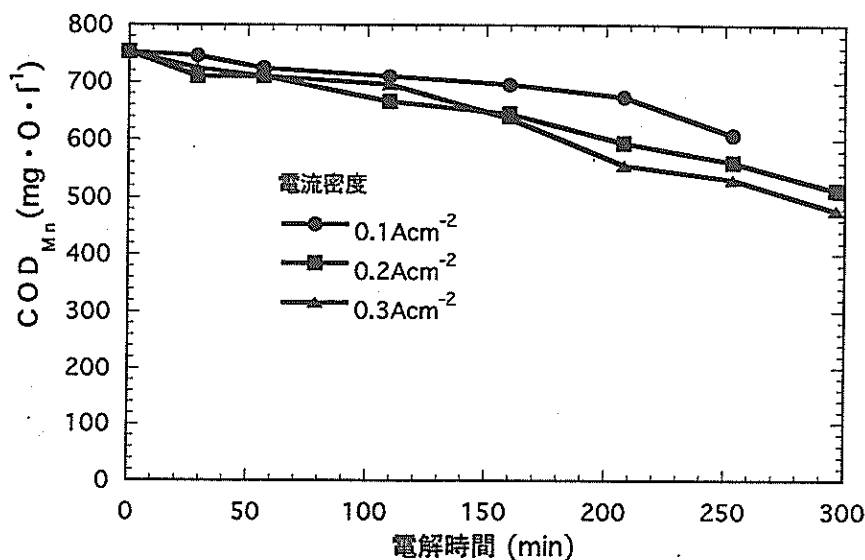


図 8 糖蜜生物処理水の電解処理における電流密度の影響 (電解時間と COD_{Mn} の関係)

図9に電解処理時間とTOC除去率の関係を示した。その結果、除去率は電流密度 $0.3\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の約300分間電解で、25%程度であった。

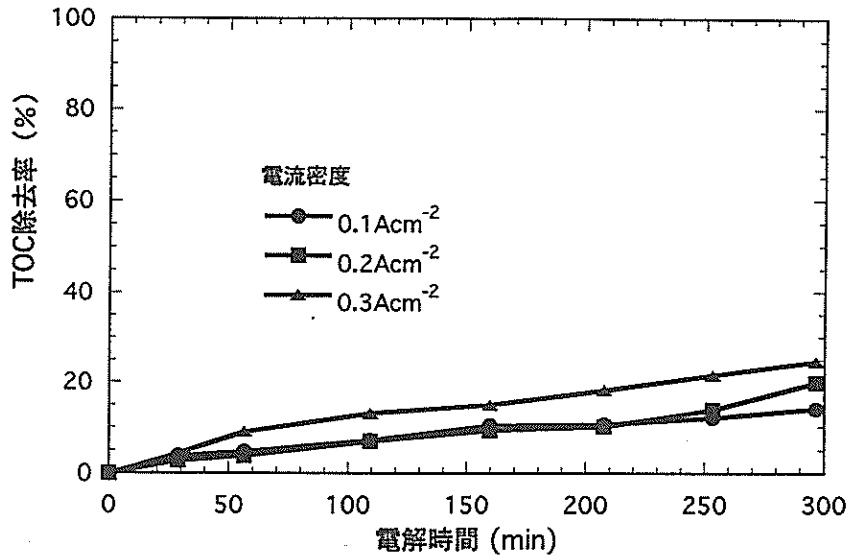


図9 糖密生物処理水の電解処理における電流密度の影響
(電解時間とTOC除去率の関係)

次に濃度の影響を調べるために電流密度を $0.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ とし、初発TOCをそれぞれ250、500、750 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ として、電解処理を行った。その結果を図10に示した。初発TOC 250 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ では約250分の電解により吸光度はほぼ0となった。

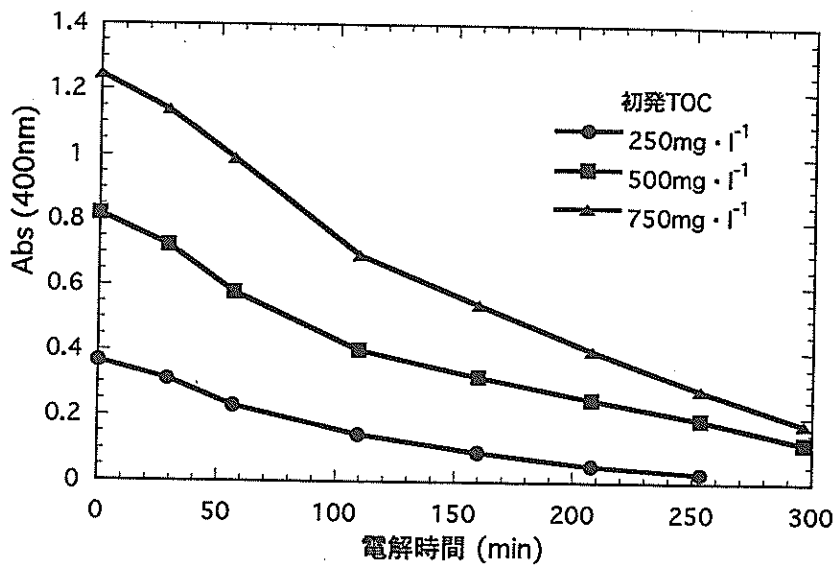


図10 糖密生物処理水の電解処理における濃度の影響
(電解時間と吸光度の関係)

図11に電解時間と脱色度Abs/Abs₀の関係を示した。初発TOC 500mg・l⁻¹および750mg・l⁻¹はほぼ同じ傾きであったが、250mg・l⁻¹の場合はそれらの1.7倍ほど傾きが大きく、速度が速くなる傾向がみられた。

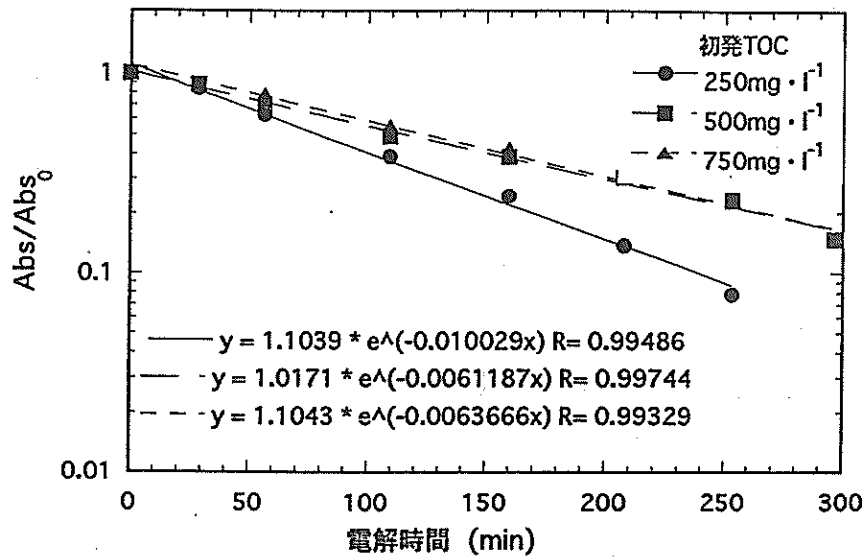


図11 糖密生物処理水の電解処理における濃度の影響
(電解時間とAbs/Abs₀の関係)

図12に電気量と脱色量の関係を示した。この結果、電解初期ははっきりと傾向はつかめなかったが、20W・hr以上になると濃度が高くなるほど電解効率が高いことがわかった。しかし、750mg・l⁻¹を越える濃度になると電解途中で発泡が著しく、懸濁物なども発生しやすかった。

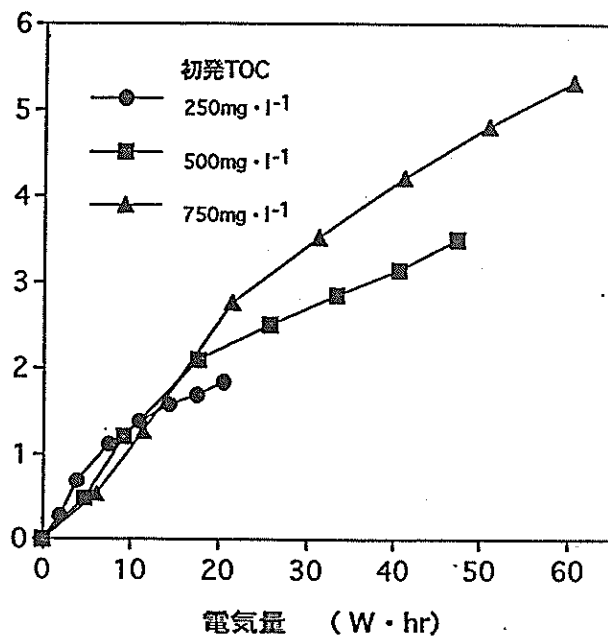


図12 糖密生物処理水の電解処理における濃度の影響
(電解量と脱色量の関係)

図13に電解時間とpHの関係を示した。pHは初発TOC 250mg・l⁻¹で電解を行った場合に若干速く低下する傾向を示したが、各濃度とも最終的にはpH 2～2.5付近になった。

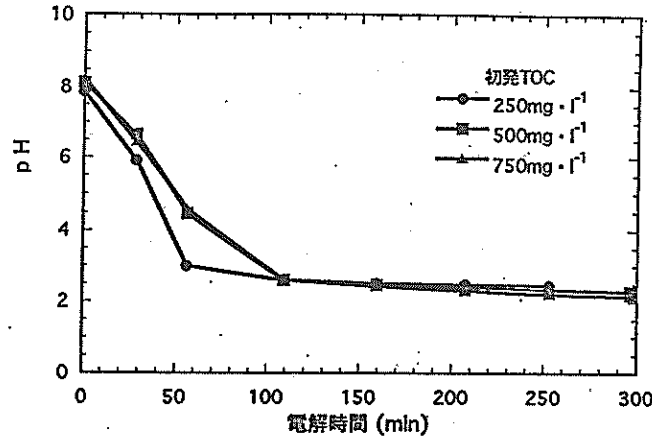


図13 糖密生物処理水の電解処理における濃度の影響 (電解時間とpHの関係)

図14および図15にそれぞれ電解時間とCOD_{Mn}除去率の関係、電解時間とTOC除去率の関係を示した。300分間電解を行った場合、除去率は20～40%であった。

実際に工場で電解処理を行う場合、薬品代や後処理、安全性などを考えるとなるべくpHの調整を行わずに処理ができることが望まれるが、場合によっては調整を行う必要

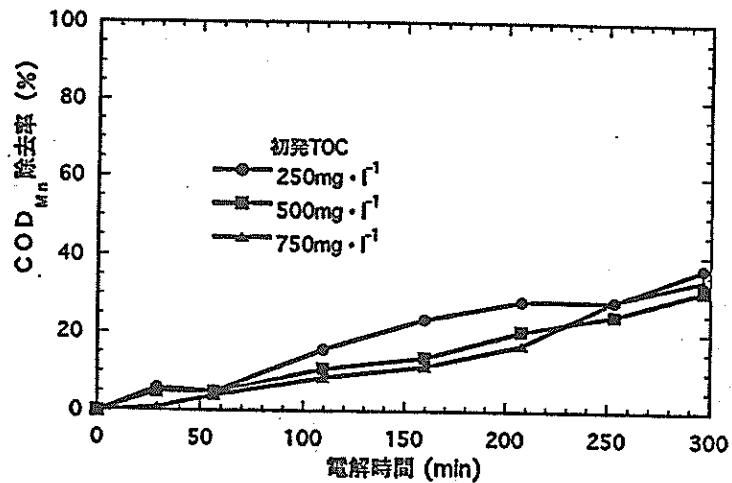


図14 糖密生物処理水の電解処理における濃度の影響 (電解時間とCOD_{Mn}除去率の関係)

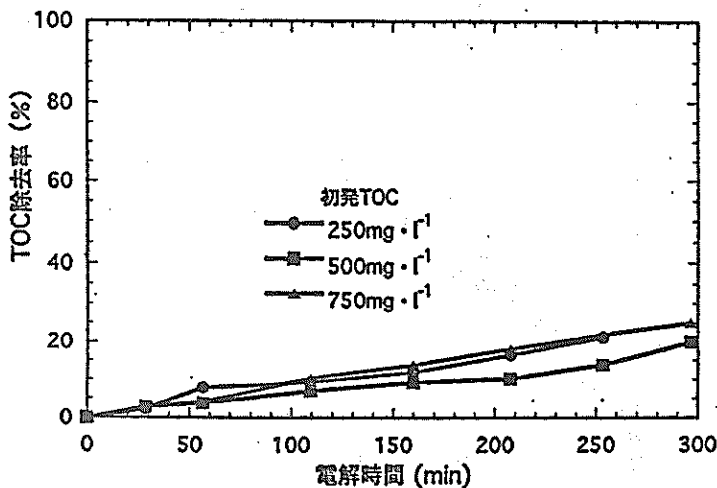


図15 糖密生物処理水の電解処理における濃度の影響 (電解時間とTOC除去率の関係)

性が生じたり、何らかの原因でpHが変動したりすることがあり得るので、その影響について調べた。pHの調整には水酸化ナトリウム溶液、硫酸溶液を用いた。初発TOCを500mg・l⁻¹とし、電流密度は0.2A・cm⁻²で行った。

図16に電解時間と脱色度 Abs / Abs_0 の関係を示した。この図から pH が脱色速度に対し

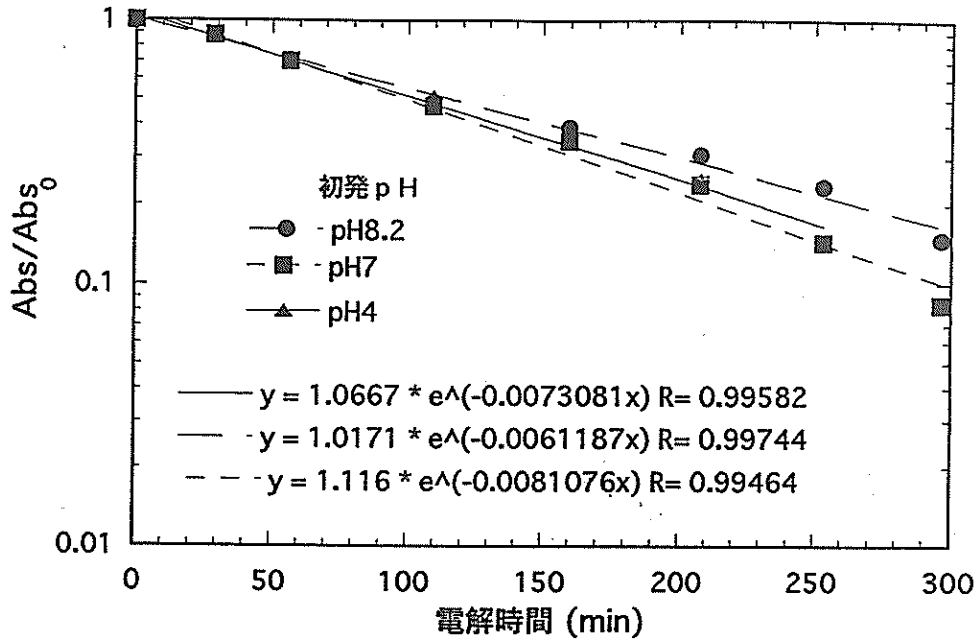


図16 糖密生物処理水の電解処理における pH の影響
(電解時間と Abs / Abs_0 の関係)

てさほど大きな影響を与えないことがわかる。

図17に電解時間と pH の関係を示した。その結果、初発 pH の値に関わらず、電解時間とともに

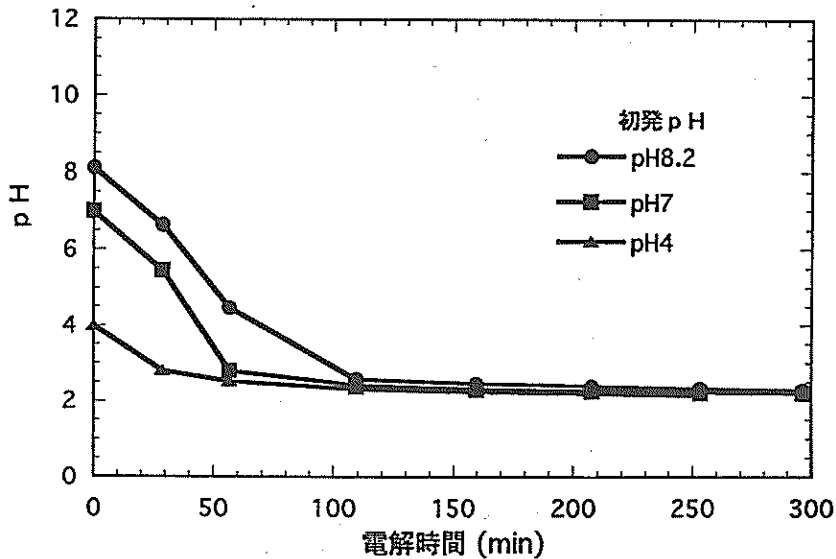


図17 糖密生物処理水の電解処理における pH の影響
(電解時間と pH の関係)

にいずれも pH 2~2.5 付近へ近づいていくことがわかった。COD_{Mn} および TOC の除去率は pH 未調整の場合と同じような傾向を示した。

これらのことから電荷処理を行う際、pH による影響はほとんどないといえる。

3-3. コーヒー生物処理水の電解処理

図18にコーヒー生物処理水を1/4に希釈した液 (TOC約530mg・l⁻¹) について電流密度

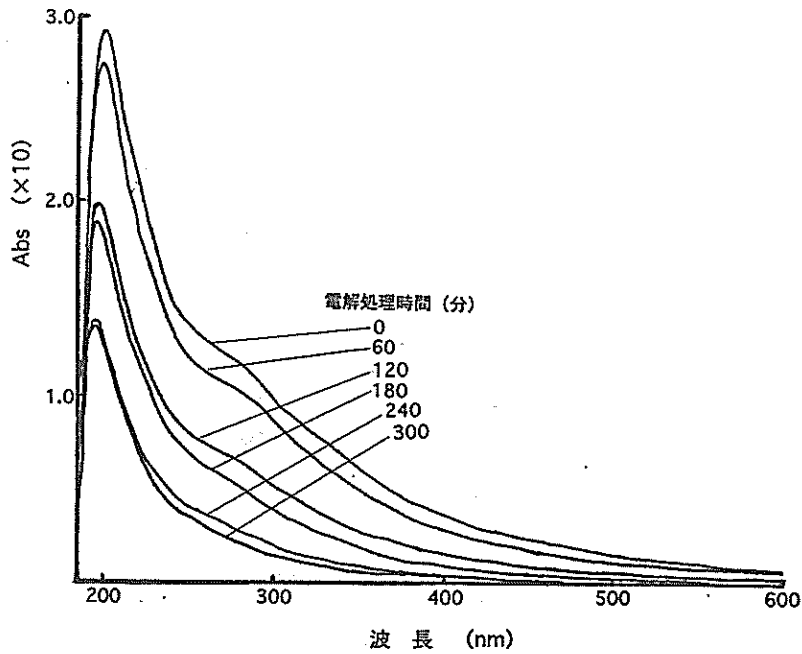


図18 コーヒー生物処理水の電解処理におけるスペクトル変化

0.3A・cm⁻²で電解処理を行った場合の吸収スペクトルの変化を示した。コーヒー生物処理水は280nm付近に緩いショルダーがあるが、短波長へいくに従い吸収が増加する一般吸収に近いパターンを持っている。電解時間にともない全波長域において吸収が減少することが観察された。電解時間240分を越えると、肉眼ではイオン交換水と区別できない程脱色が達成された。コーヒー生物処理水の場合も糖蜜生物処理水と同様に可視部では特定吸収をもたないため、定量的な評価は400nmにおける吸光度を用いることとした。

図19に1/4希釈液に対して電流密度をかえて電解したときの電解時間と脱色度Abs/Abs₀の関係を示した。この図から糖蜜生物処理水と同様に電流密度が高いほど反応速度が大きいことがわかつ

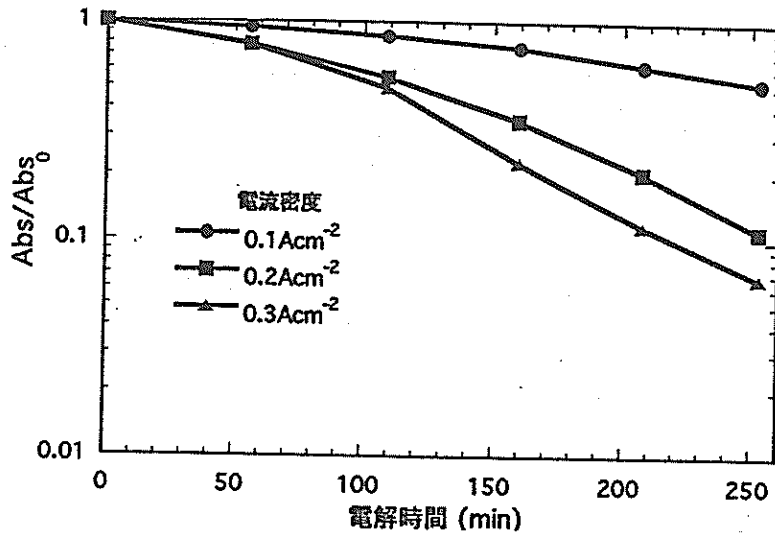


図19 コーヒー生物処理水の電解処理における電流密度の影響 (電解時間とAbs/Abs₀の関係)

た。しかし、電解時間が長くなるほど傾きが大きくなる傾向がみられ、糖蜜生物処理水のように擬一次反応に従わなかった。コーヒー生物処理水の場合、反応の際、複数の中間生成物が生成し、複雑な反応経路によって脱色が進行しているものと思われる。電解効率は糖蜜生物処理水と同様、電流密度が低いほど良い傾向がみられた。

コーヒー生物処理水のTOCは $2,100\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ であるが、今回それを1/2、1/4、1/8に希釈して電解処理を行い、濃度の影響について検討した。図20に電解時間に対して脱色率Abs/Abs₀をプロットした結果を示す。この図からわかるように濃度が低くなるほど、反応速度が大きくなる傾向がみられた。しかし、脱色効率は糖蜜生物処理水と同様に濃度が高いほど良いことがわかった。希釈により処理液量も増加するため、希釈しない状態で電解処理を行うのが得策かと思われる。しかし、濃い液を電解する際、電解途中で懸濁物が生成するのが確認された。そのため原液ではスケールの発生、沈殿物の処理などの問題が起こる可能性があり、最適処理濃度の決定はそれらを含めて検討すべきである。

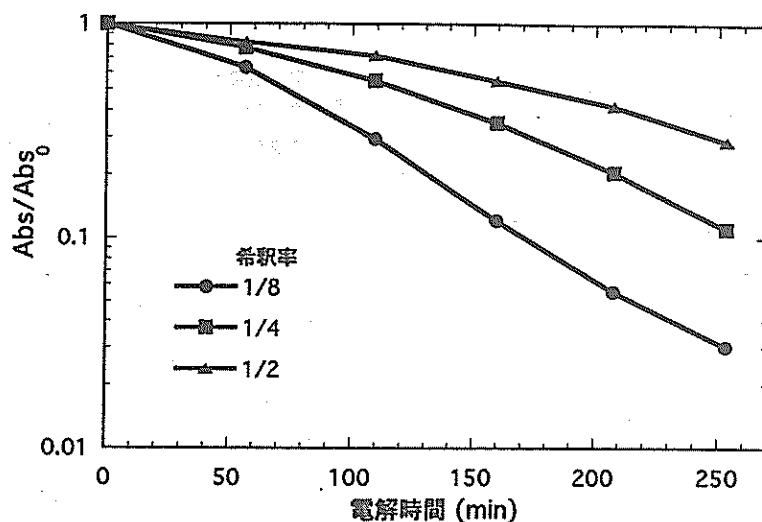


図20 コーヒー生物処理水の電解処理における濃度の影響 (電解時間とAbs/Abs₀の関係)

3-4. 紅茶廃水の電解処理

紅茶廃水は缶入り清涼飲料などを作っている工場で発生する。前述したように保存性等の問題から、今回はモデル的な廃水として市販の紅茶をイオン交換水の熱湯で抽出し、電解処理試験を行った。

図21は紅茶廃水を初発TOCが $500\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ になるように調製し、電流密度 $0.3\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ で電解処

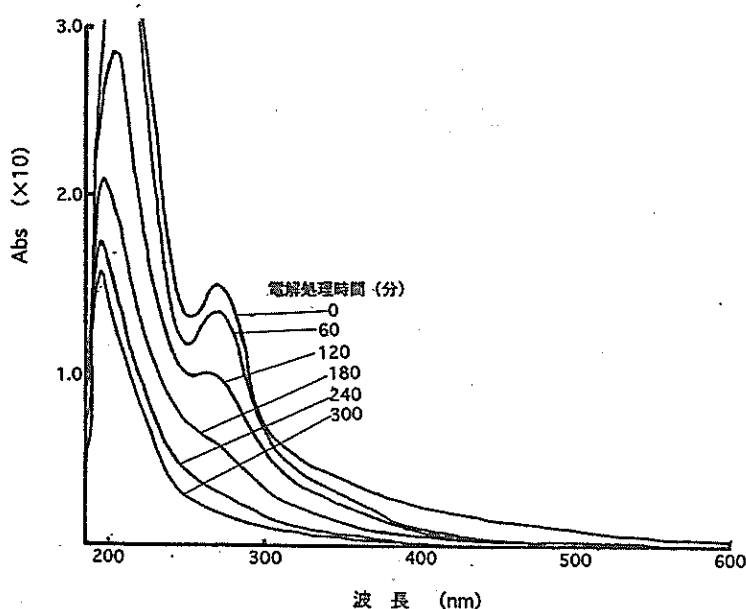


図21 紅茶廃水の電解処理水におけるスペクトル変化

理を行ったときのスペクトルの変化を示したものである。270nm付近に吸収のピークがあるが、全体的には短波長に行くに従い吸光度が増加する傾向がみられた。電解にともない全体的に吸光度が減少し、ピークも消失した。240分の電解により、肉眼ではほぼ無色透明に脱色された。

図22に電解時間と脱色度 Abs/Abs_0 の関係を示した。これもコーヒー生物処理水と同様

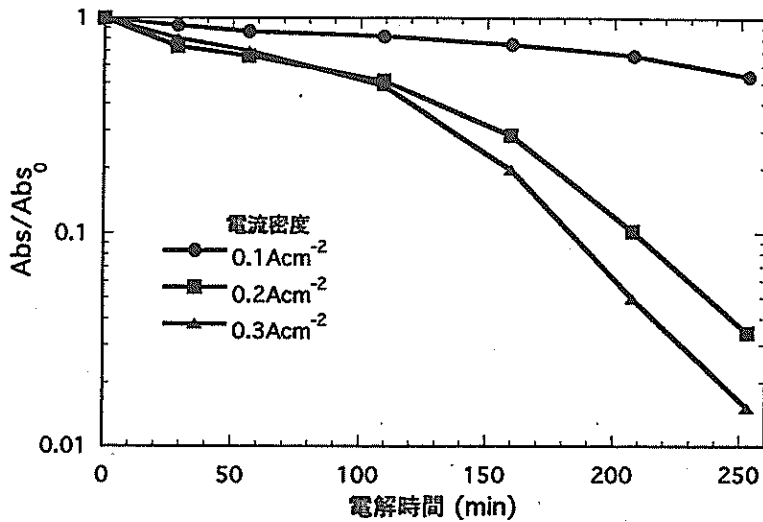


図22 紅茶廃水の電解処理における電流密度の影響
(電解時間と Abs/Abs_0 の関係)

に直線関係ではなかった。しかし、グラフの形状から推測すると、電流密度 $0.2A \cdot cm^{-2}$ および $0.3A \cdot cm^{-2}$ での電解処理の場合、電解時間約160分より前とそれ以降の反応系に分けられる可能性もある。すなわち、反応初期に難分解性の色素物質がこわれ、易分解性の中間体が生成し、後期の反応で急速に脱色するのではないかと考えられる。電流密度 $0.1A \cdot cm^{-2}$ では脱色の速度は小さかった。

電解効率については、糖蜜生物処理水及びコーヒー生物処理水と同様に電流密度が低いほど良いことがわかった。

pHは電解にともない3付近に収束していくことがわかった。

図23に電流密度を一定とし、濃度を変化させた場合の電解時間と脱色率 Abs/Abs_0 の関

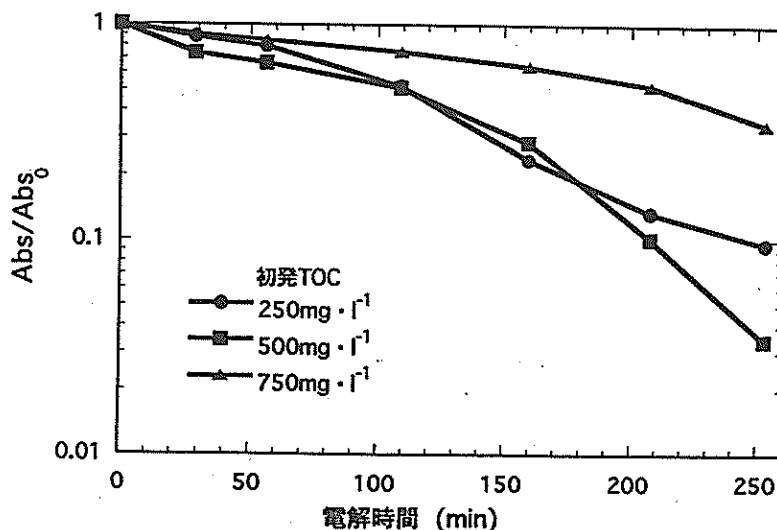


図23 紅茶廃水の電解処理における電流密度の影響
(電解時間と Abs/Abs_0 の関係)

係を示した。初発TOCが $750\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合、それ以下の濃度のものに比べて、反応速度は小さかった。 $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ および $250\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ では電解時間約100分付近から急激に脱色が進行し、図24に示すように電解時間210分付近では吸光度が0.1まで減少した。

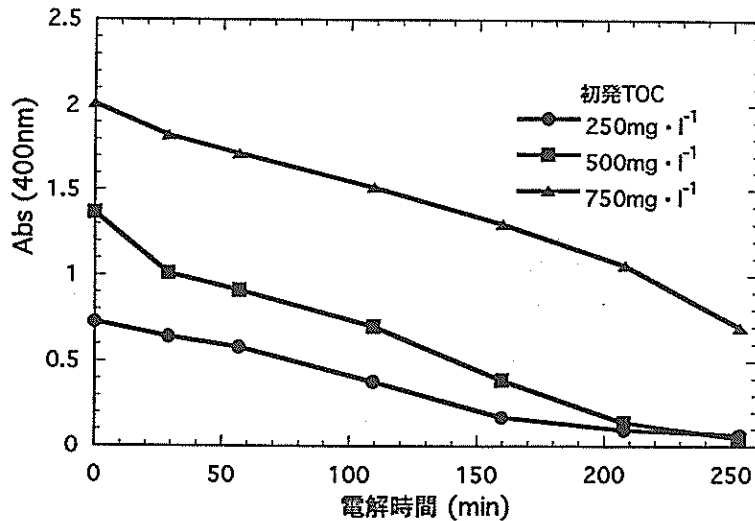


図24 紅茶廃水の電解処理における濃度の影響
(電解時間と吸光度の関係)

図25に電解効率を示した。初発TOC $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ で電解処理を行った場合がもっとも処理効率が良い結果となり、初発TOC $750\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合がもっとも悪い結果となった。糖蜜生物処理水及びコーヒー生物処理水では、濃度が高いほど脱色速度も速く、効率も良かったが、紅茶廃水の場合、初発TOCが $750\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合がもっとも悪く、 $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合がもっとも良い結果となった。このことから、紅茶廃水の場合、前述したように初発段階で含まれる難分解性の物質が律速となっているのではないかと考えられる。高濃度の試水では難分解性物質が多く含まれるため反応速度が小さく、効率が悪いと思われる。

TOC除去率および COD_{Mn} 除去率は、約260分間電解処理を行った場合、それぞれ約50%であった。

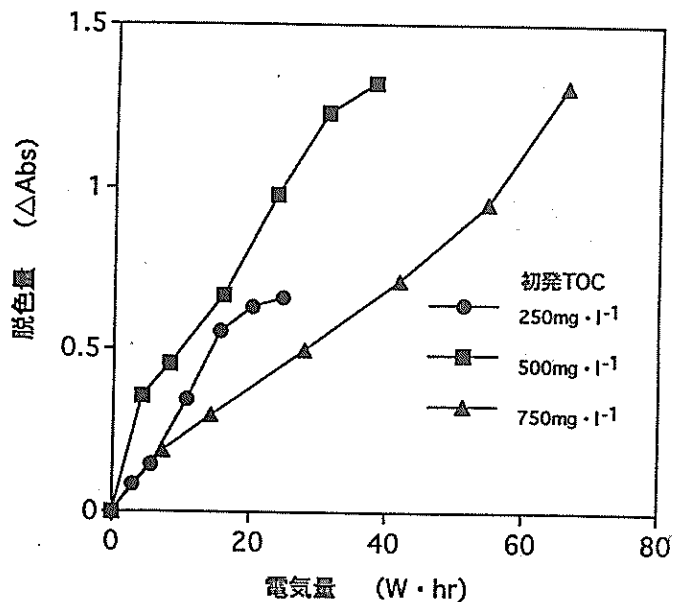


図25 紅茶廃水の電解処理における濃度の影響
(電気量と脱色量の関係)

3-5. 廃水の生分解性

上述の結果から電解処理により各廃水とも無色透明まで脱色が達成されることがわかったが、TOC、 COD_{Mn} などの有機物の完全除去には至らなかった。しかし、電解により難分解性着

色物質分子の部分的な破壊が起こり、生分解性が向上することが予想されたため、今回は糖蜜生物処理水の電解処理水についてクーロメーターを用いて生分解性測定を行った。図26に初発TOCを $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ とし電流密度 $0.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ でそれぞれ0、2、4時間電解処理を行った電解処理水について、クーロメーターで培養試験を行った結果を示した。5日間培養を行った結果、処理前と比較して2時間電解を行ったものでは2倍以上酸素消費量が高くなり、生分解性が向上していることがわかった。

このことから、電解処理と生物処理を組み合わせた処理による有機物の完全除去が期待される。一方、4時間電解処理を行ったものは2時間電解と比べて低い値となったが、これは電解にともない易分解性の有機物の無機化も起こったためと思われる。

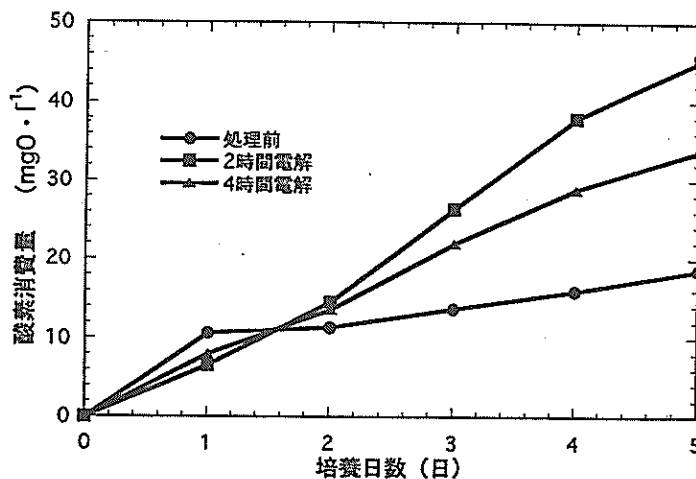


図26 糖蜜廃液生物処理水電解処理水の生分解性

3-6. オゾン処理との比較

近年、染色廃水などの脱色用としてオゾン処理が注目されている。オゾン処理はオゾンの持つ強い酸化力を使って、脱色をおこなうもので、色素分子の持つ共役二重結合に対し、選択的に働くことから脱色性に優れた方法といえる。また装置の制御などもしやすいことなども特徴である。しかし、発生装置や反応槽、冷却器、排ガス処理装置などを設置しなければならないため、システムをコンパクトに設計できにくいという欠点がある。また、管球に寿命があるなどの難点を抱えている。

本研究で検討している電解システムは電源と液槽、電極、簡単な排ガス装置のみで構成できるコンパクトなものであり、工場の中で工程毎に設置できるオンサイト設備を想定している。そのため用途としてはオゾン処理と若干異なるが、処理特性などを比較するため糖蜜生物処理水を対象としてオゾン処理試験を行った。

図27に糖蜜生物処理水（初発TOC $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ）についてオゾン処理を行ったときのスペクトルの変化を示した。オゾン処理時間とともに全波長にわたって吸収の低下がみられた。減少

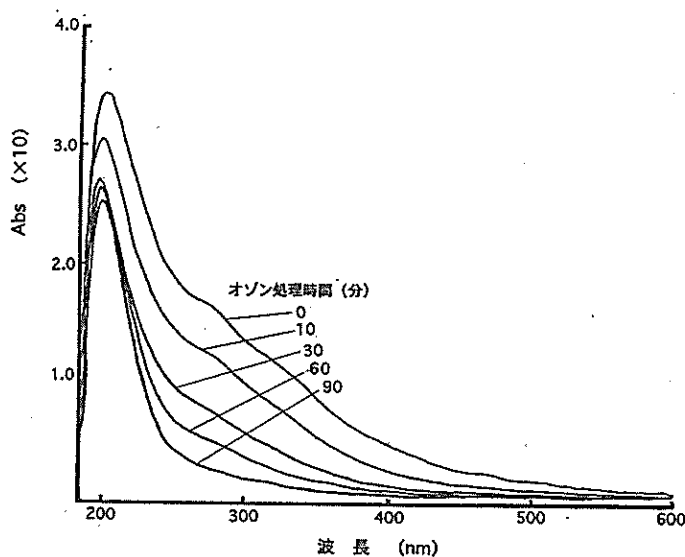


図27 糖蜜生物処理水電解処理水のオゾン処理におけるスペクトル

のパターンとしては電解処理とよく似ている。90分のオゾン処理で肉眼ではほぼ無色透明となった。図28に反応初期のオゾン処理時間と脱色度 Abs/Abs_0 の関係を示した。その結果、良い直線関係で推移しており、擬一次反応であった。脱色のパターンとしては電解処理と良く似通っ

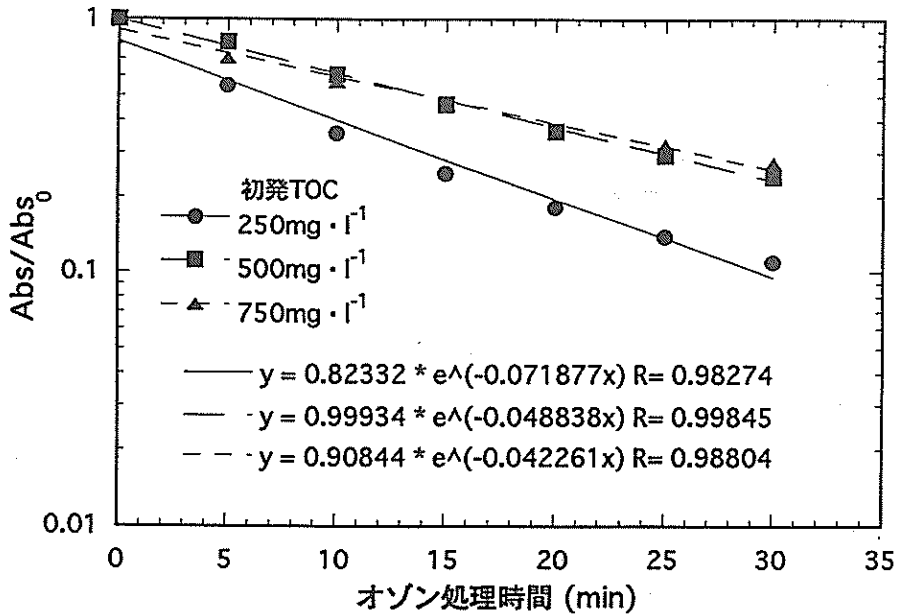


図28 糖密生物処理水のオゾン処理における濃度の影響 (電解時間と Abs/Abs_0 の関係)

ており、脱色速度も $250\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ の場合がもっとも速かった。

図29に各濃度における処理効率を示した。オゾン処理の場合も濃度が高くなるほど電解効率が

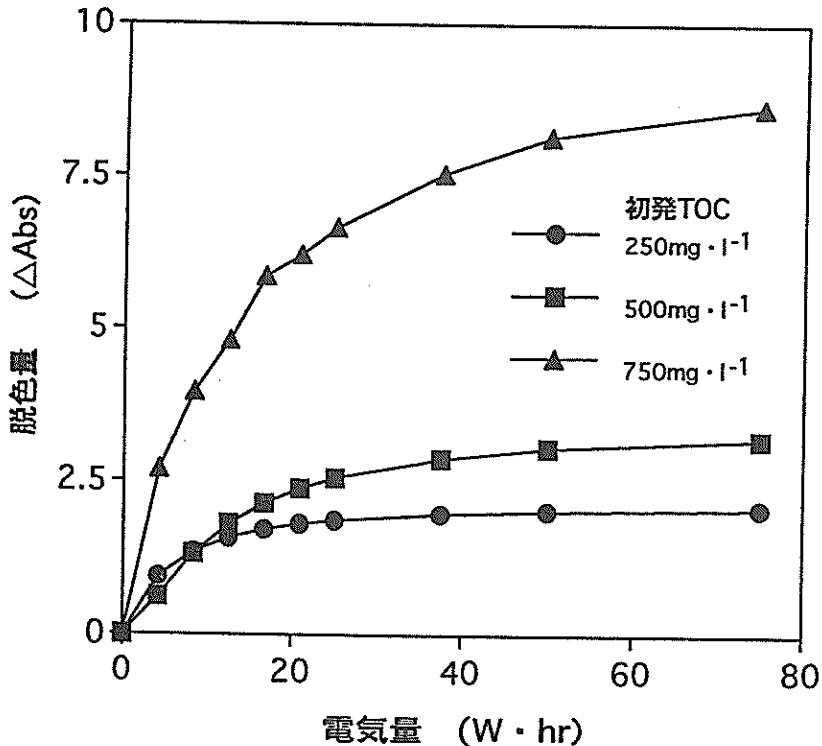


図29 糖密生物処理水のオゾン処理における濃度の影響 (電解量と脱色量の関係)

高く、差は明瞭であった。

図30にオゾン処理時間とpHの関係を示した。電解処理の場合はpH 2付近まで低下したのに

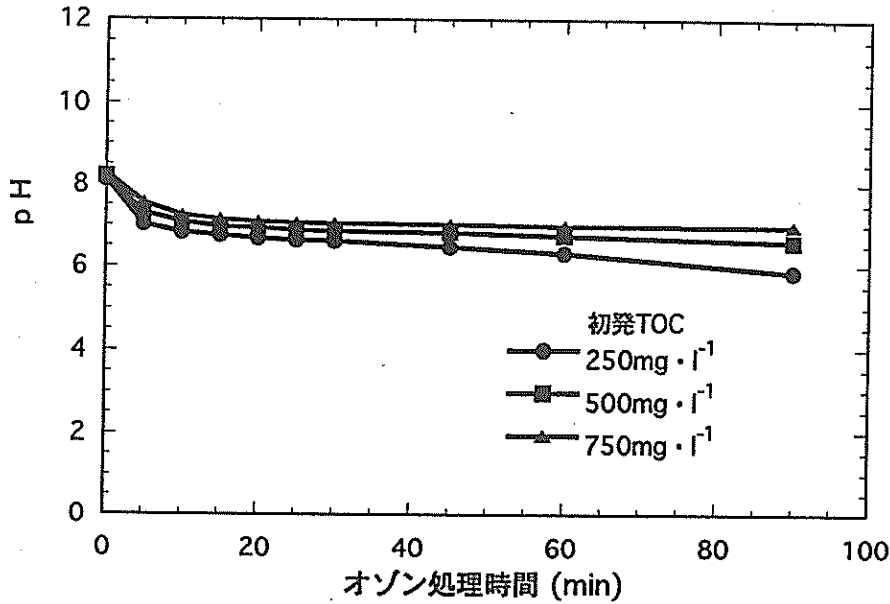


図30 糖蜜生物処理水のオゾン処理における濃度の影響 (オゾン処理時間とpHの関係)

対し、オゾン処理の場合もpHの低下はみられたが、pH 6付近に収束して、それ以下には低下しなかった。前述したが、この要因として、電解処理の場合、陽イオンが電解にともなってカソード側へ移動するためと考えられる。オゾン処理の場合そのようなイオンの移動は起こらない。

図31において、電解処理とオゾン処理の脱色効率の比較を行った。電解処理の場合、初期濃度

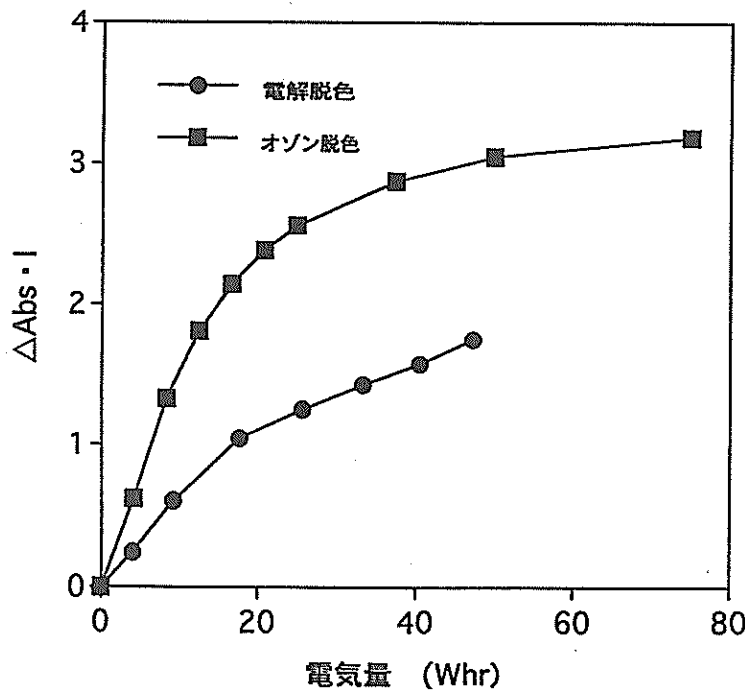


図31 糖蜜生物処理水の脱色処理における電解処理とオゾン処理の脱色効率の比較

が高い溶液では懸濁物の発生等があったため、正味の脱色量を比較ができないと考えられた。そこで、初発TOCが $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 付近のものを用いて比較を行った。また、電流密度は $0.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ が安定して高い脱色効率を示したので、そのときの結果を用いた。図に示したように今回の結果では、どの廃水についても現装置ではオゾン処理が若干効率が低い傾向がみられたものの、ほぼ同等の効率を持つことがわかった。このことから本電解処理は、実用化に近い効率を有しているといえる。電気量 $40\text{W}\cdot\text{hr}$ では、オゾン処理の1/2強の効率であった。電解処理の効率をさらに高めていく方法として、電解セル電圧を低くすることが考えられる。これを改善するため今後、装置の大きさやセル、電極の材料、形状などを検討し、省電力化を検討していきたい。

4. 結 言

沖縄県内で発生する糖蜜、コーヒー、紅茶由来の着色廃水に含まれる着色物質に対して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。

その結果以下のようなことがわかった。

- (1) 初発TOCを $500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 付近となるよう調製した液では、各廃水の場合においても電流密度 $0.2\sim 0.3\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で300分電解処理を行うことにより肉眼で無色透明にまで脱色が進行した。
- (2) 糖蜜生物処理水では擬一次反応に従い脱色が進行するが、コーヒー生物処理水、紅茶について擬一次反応は適用できず、反応が進むに連れて脱色の勾配が大きくなる傾向がみられた。
- (3) 電流密度が大きいほど脱色速度が大きい、電解効率は逆に電流密度が小さいほど高く経済的であった。
- (4) 溶液濃度が高いほど電解効率が高いが、試水によっては、発泡や懸濁などの問題が生じた。
- (5) 糖蜜生物処理水の生分解性は電解処理により向上した。
- (6) 糖蜜生物処理水の脱色処理の場合、電解処理とオゾン処理は同じようなパターンで脱色が進行していることがわかった。
- (7) 処理効率は現装置ではオゾン処理にやや近い値であった。さらに電解効率を高くする方法として電解セル電圧を低くすることが考えられた。それを解決するため、セルや電極の材質や形状、大きさなどを改良することが今後の課題として残った。

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) 染色含有着色廃水による汚染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) 染織工業排水の脱色処理技術、千代田技報、13
- 4) 山根昌隆、村上幸夫、脇田慎一、竹田さほり、東国茂、竹中啓恭 (1996) 固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、第30回日本水環境学会年会講演要旨集、298.
- 5) 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.

- 6) 園田頼和 (1995) 糖蜜排水蒸留排水の処理と利用、環境管理、31(8).
- 7) 男成妥夫 (1978) 水溶液におけるアゾ染料のオゾン酸化反応、日本化学会誌 (11) 1570-1576.
- 8) 高橋信行 (1996) 水溶性染料のオゾン酸化による脱色と色度測定法による評価、水環境学会誌、19(4), 306-314.

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、城間純氏をはじめ工業技術院大阪工業技術研究所の皆様には謝意を表します。

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。