

光触媒による畜産排水の脱色処理

中 村 知 彦*¹

日 置 正*²

[要 旨]

ガラスクロス担持光触媒材料を用いた畜産排水脱色処理を試み、実用化に当たって、適切な処理条件を明らかにすることを目的として、排水浸漬による光触媒活性の劣化評価および水温、溶存酸素量、吐出流量等の処理条件が脱色効率に与える影響について検討を行った。その結果排水中に光触媒材料を暗条件で浸漬した後は着色物質の吸着による触媒活性の低下が認められた。試験排水温度が5℃～30℃の範囲では脱色速度への影響は少なかった。試験排水の窒素バブリング処理により排水中の初期溶存酸素量が減少すると共に、反応速度は減少した。試験排水の吐出流量が150mL/hから920mL/hの範囲で増大するとともに脱色反応速度が増大した。

1 緒言

家畜排泄物は従来、畜産資源として堆肥等に有効利用されてきたが、近年、畜産経営の大規模化や高齢化に伴い資源利用が困難になりつつある。一方下水道整備の進展により、生活排水による汚染は改善が進み、河川の水質浄化が進んでいることから、畜産事業所では新たな排水対策が求められる段階にきており、法令化¹⁾ともあいまって排泄物処理技術の開発が進められつつある²⁾。この中で牛尿や豚尿などを活性汚泥法等で処理を行った場合においても最終放流水が褐色を呈している場合が多く、あたかも未処理のまま放流しているとの印象を与える場合があることから、低コストで効率的な脱色技術の開発が望まれている。

着色排水の脱色処理技術としては、凝集・吸着を併用した方法³⁾、脱色細菌などの生物処理⁴⁾、オゾン処理⁵⁾や電気分解⁶⁾など酸化分解反応を利用した方法など各種の技術が開発され、染色排水の脱色処理などに適用されている。しかしこれらの方

法は導入・維持に係るコストが高いこと、維持管理に一定の技術力を要することから、畜産排水の脱色技術として普及が進まない一因となっている。

一方、酸化チタン光触媒は紫外線照射により水、酸素の存在下で強力な酸化種を生成し、この作用で発現する防汚、抗菌、有害物質の分解等の特性や酸化チタン表面の超親水性等を利用した製品化や開発研究が広く行われている⁷⁾。光触媒を利用した脱色処理についてはその研究例は少ないが⁸⁾、太陽光の利用などにより低コストで省エネルギープロセスとして稼働できる可能性がある。

本研究では敷設が容易で水との接触面積が大きいガラスクロス担持光触媒材料を用いた畜産排水脱色処理を試み、実用化に当たって、適切な処理条件を明らかにすることを目的として、排水浸漬による光触媒活性の劣化評価および水温、溶存酸素量等の処理条件が脱色効率に与える影響について検討を行った。

2 実験方法

2.1 試験排水

実験に用いた排水は豚・牛舎から排出されたし

* 1 研究開発課 主査

* 2 同課 主任研究員

尿排水を自然沈降させ、上澄水を活性汚泥処理した着色排水を容量20Lのポリエチレン製タンクに採取し、冷蔵庫中5℃で保存した。実験直前に最小粒子保持粒径8 μmのろ紙(アドバンテック東洋(株)製 No.2)でろ過し、浮遊物を除去した後、30分空気バブリングを行った。なお、各実験では同一ロットの試験排水を用いた。

2. 2 脱色効率試験

光触媒材料としてガラス繊維上にゾルゲル法で酸化チタンを被覆した日本無機(株)製光触媒クロスを使用した。触媒の定常状態での脱色効率を評価するため、数回脱色実験を行い、一定効率で脱色することを確認した後に本実験に供した

静止系での実験では12cm×7cmの光触媒クロス1枚をABS製樹脂容器に設置し、上方より20Wのブラックライト光源からの紫外線を2 mW/cm²の強度で照射した。試験排水は50mLとしこの場合の水深は5mmであった。

流通系での実験では図1に示すように19cm×14cmの光触媒クロス1枚をABS製樹脂容器に設置し、静止系と同条件で紫外線照射を行った。300mLの試験排水を恒温槽を介して一定温度に設定した

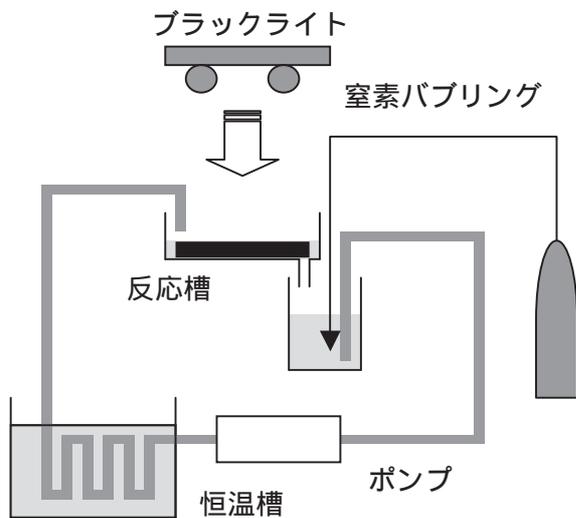


図1 流通系装置概念図

状態でカセットチューブポンプにより循環させた。槽中の水深は5mmとした。特に記載しない限りポンプの吐出流量は920mL/h、試験槽への排水導入時温度は20℃とした。また静止系、流通系いずれも実験は同時に3槽で行った。脱色状態の評価は上水試験法⁹⁾に示された吸光度測定に準拠し、0.5時間毎に紫外可視分光光度計により波長390nmの吸光度を測定することにより行った。

3 実験結果

3. 1 静止系における触媒の劣化評価

光触媒を畜産排水の脱色処理を目的として使用する場合、光源としては太陽光による自然エネルギー利用が、省エネルギーおよび脱色装置の構造が単純化されることによる初期・ランニングコスト低減の観点から望ましい。この場合、夜間は光触媒が紫外線照射されないため、光触媒材料を排水中に浸漬したままにすると、着色物質の吸着による触媒活性の劣化が想定される。そこで脱色反応後の光触媒材料を①排水から取り出し水洗後暗条件で15時間保持した後、試験に供した場合 ②暗条件で試験排水に15時間浸漬後、試験に供した場合 ③水洗後、15時間紫外線照射処理し、試験に供した場合 以上の3条件について脱色反応速度を比較し、光触媒活性変化を検討した。

図2にブランク試験として光触媒材料を試験排水に暗条件で浸漬した場合の吸光度の経時変化を示す。5時間経過後の吸光度変化は-0.01であり、

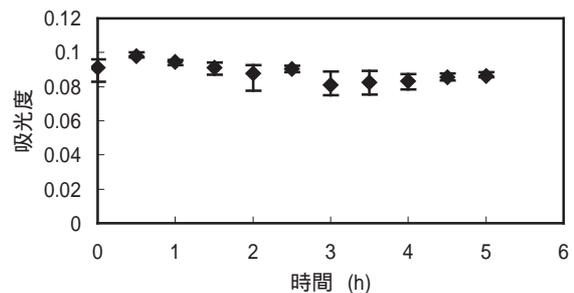


図2 暗条件における吸光度経時変化 (N=3)

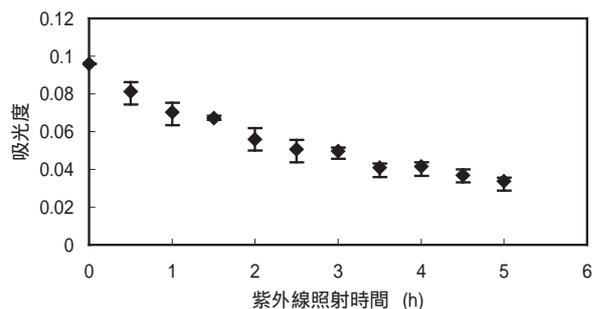


図3-a 触媒材料暗条件保持後の脱色実験における吸光度経時変化(N=3)

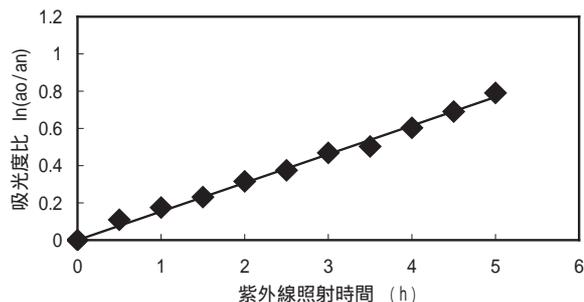


図4 触媒材料の試験排水中浸漬処理後の脱色実験における吸光度比経時変化(条件②: 3槽での平均値)

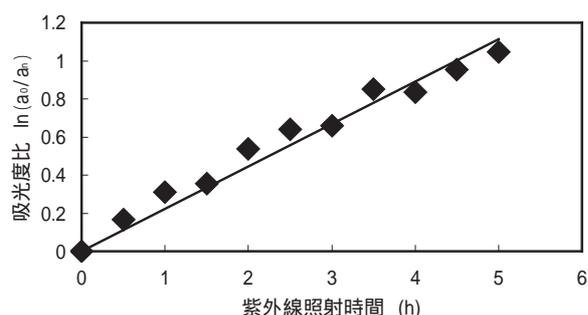


図3-b 触媒材料暗条件保持後の脱色実験における吸光度比経時変化(条件①: 3槽での平均値)

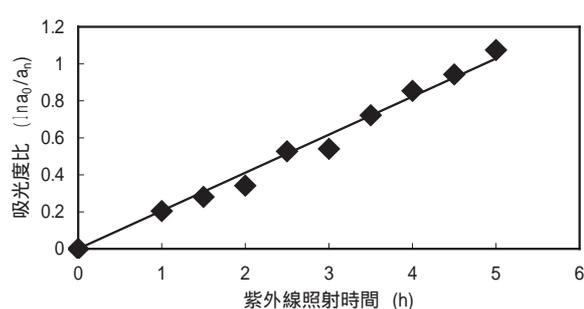


図5 触媒材料紫外線照射後の脱色実験における吸光度経時変化(条件③: 3槽での平均値)

触媒材料に対する発色物質の吸着による脱色効果は無視できる。

図3-aに暗条件で15時間保持した後、試験に供した場合(条件①)の吸光度の経時変化を示す。吸光度は紫外線照射時間とともに単調に減少しており、光触媒反応により発色物質の発色団が分解されていることを示している。この分解反応を発色物質濃度に関する1次反応と仮定すると、以下の関係が成立する。

$$\ln(a_0/a_t) = kt$$

(a_0 : 試験開始時の吸光度、 a_t : t 時間後の吸光度、

k : 反応速度定数、 t : 紫外線照射時間)

吸光度比の対数 $\ln(a_0/a_t)$ と紫外線照射時間 t とをプロットすると、図3-bに示すように吸光度比と紫外線照射時間は良好な直線関係を示したことから、この反応は見かけ上1次反応であり、直線の傾きから求めた見かけ上の反応速度定数は 0.22h^{-1} であった。

図4、図5に条件②、③の場合の $\ln(a_0/a_t) - t$

プロットを示す。いずれも良好な直線関係を示しており、傾きから求めた見かけ上の反応速度定数はそれぞれ 0.15h^{-1} と 0.20h^{-1} であった。排水中に光触媒材料を暗条件で浸漬した場合は取り出した場合と比較して反応速度が約3/4となっており、発色物質の吸着による触媒活性の低下が認められた。また5時間の反応中、直線の傾きはほぼ一定であり、吸着物質の分解が終了することによる速度変化は認められていない。一方、排水中から取り出して暗条件で保持した場合と紫外線照射処理した場合はその後の脱色反応速度はほぼ一致した。これは今回の条件での脱色反応において光触媒反応により着色団が分解され、反応に影響を与える程度の着色物質等の吸着が発生していないことを示唆している。以上の結果から、脱色反応を行う場合、暗条件では発色物質の吸着による触媒活性の劣化をもたらすため、触媒材料の排水中からの取り出し若しくは紫外線照射が必要である。

3.2 流通系における脱色の経時変化に処理液条件が与える影響

畜産排水の脱色処理を行う場合、静止系によるバッチ処理では触媒敷設のための面積が大きくなるため、静止系ではなく排水を循環させる流通系が望ましい。そこで図1に示す循環系装置により脱色反応を行い温度、溶存酸素、ポンプ吐出流量が脱色速度に与える影響について検討を行った。

3.2.1 温度の影響

排水処理施設が設置される環境における水温は夏季30℃、冬季5℃の範囲にあると仮定し、槽への排水導入時温度を5℃、20℃、30℃の3条件に設定し実験を行った。なお実験開始前の溶存酸素量はそれぞれ7.29mg/L、7.92mg/L、7.63mg/Lであった。ln(a₀/a_t) - tプロットから求めた反応速度定数を図6に示す。排水温度が5℃から30℃と上昇に伴う反応速度定数は7%程度の微増であった。従って通常の水温変化が脱色反応速度に与える影響は少ないことがわかった。

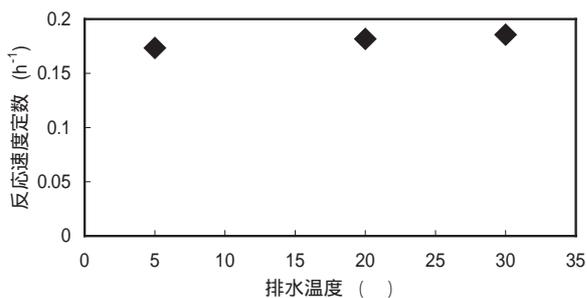


図6 流通系における脱色反応速度定数と排水温度との関係

3.2.2 溶存酸素の影響

畜産排水は処理工程における水温、流通経路や滞留状態、活性汚泥処理の状態などにより溶存酸素量の変化が想定される。そこで実験中、排水を窒素バブリングさせた場合とバブリングを行わなかった場合で排水中の溶存酸素量を変化させ、反応速度への影響を検討した。結果を表1に示す。

窒素バブリングを行った場合は行わなかった場合と比較して反応速度定数が約1/2に減少している。酸素の存在下では光触媒反応による伝導帯電子の関与により様々な酸素由来活性種の生成が確認あるいは反応への関与が示唆されている¹⁰⁾。本実験結果では窒素バブリングにより溶存酸素量が減少し、酸素由来活性種生成が抑制されるため脱色反応速度が減少したものと考えられる。また窒素バブリングを行った場合、溶存酸素量が実験後に増加しているが、これは排水の流動等によるばっ気効果によりバブリングによる脱気以上に系に酸素供給されていると考えられる。一方窒素バブリングを行わない場合、実験前後で溶存酸素量が減少しているが、これは反応速度がバブリングありの場合より大であり、より多量の酸素が消費され、これが酸素供給量を上回っていたためと推定される。実際の光触媒反応では正孔が関与した反応も同時に起こっていると推定され、排水中の溶存酸素から生成した酸素活性種以外の化学種も脱色反応に寄与していると考えられるが、溶存酸素量の減少は脱色反応を抑制するため、ばっ気等が必要である。

表1 溶存酸素量と脱色反応速度との関係

試験排水	溶存酸素量 (mg/L)		反応速度定数 (h ⁻¹)
	実験開始前	実験終了後	
窒素バブリングあり	0.37	2.54	0.09
窒素バブリングなし	7.92	6.72	0.18

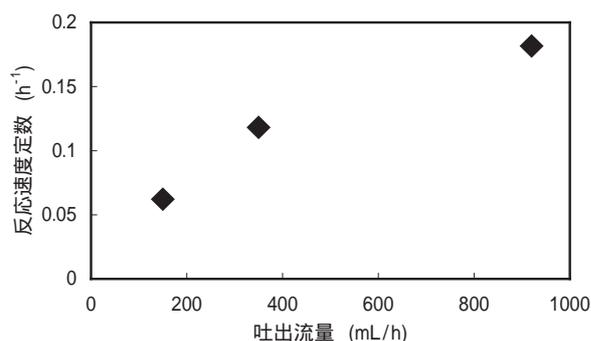


図7 吐出流量と脱色反応速度定数との関係

3. 2. 3 吐出流量の影響

ポンプの吐出流量を150mL/h、350mL/h、920mL/hと変えた場合の、流速が脱色反応速度に与える影響について検討した。図7に吐出流量と反応速度定数との関係を示す。反応速度定数は吐出流量の増大により単調に増大した。電子移動などの光化学反応はpsecオーダーの時間で進行する。脱色反応ではこれ以降の活性種の生成やその拡散などが律速になると推定されるが反応速度全体としては流速に較べ十分に速く、着色物質の触媒表面への拡散、吸着が律速であると推定される。従って今回の流速範囲内では流速が大であるほど脱色反応が促進されていると考えられる。

4 結 言

ガラスクロス担持光触媒材料を用いた畜産排水脱色処理を試み、実用化に当たって、適切な処理条件を明らかにすることを目的として、排水浸漬による光触媒活性の劣化評価および水温、溶存酸素量等の処理条件が脱色効率に与える影響について検討を行った結果、以下の知見が得られた。

- 1) 排水中に光触媒材料を暗条件で浸漬していた場合は取り出した場合と比較して脱色反応速度が約3/4となっており、着色物質の吸着による触媒活性の低下が認められた。
また取り出し後の紫外線照射有無による触媒活性に有意の差は認められなかった。

- 2) 流通系で試験排水温度が5℃～30℃の範囲では脱色反応速度定数の変化が7%以下でありその影響は少なかった。
- 3) 試験排水の窒素バブリング処理により排水中の初期溶存酸素量が減少すると共に、反応速度は減少したことから脱色処理には十分なばつ気を必要とする。
- 4) 試験排水の吐出流量が150mL/hから920mL/hの範囲で増大するとともに脱色反応速度が増大したことから脱色反応では着色物質の触媒表面への拡散、吸着が律速であると推定された。

(謝辞)

光触媒クロスを提供頂いた日本無機(株)増田竜司氏に深謝いたします。また京都府畜産技術センター安富専門員、山岡主任研究員には試験排水の採取にご協力頂くと共に有益な助言を頂きました。併せて感謝致します。

(参考文献)

- 1) 家畜排泄物の管理の適正化及び利用の促進に関する法律 1999年
- 2) 陳 昌淑、田中康男；用水と廃水, 43, 1053 (2001)など
- 3) 趙 慶祥、小林義隆；水処理技術, 27, 49(1986)
- 4) 三村康彦、鈴木 洋他；下水道協会誌, 39, 123(2002)
- 5) 小林健司、立川 肇、恵藤良弘；水処理技術, 16, 1067(1975)
- 6) 長野晃弘、仲本千尋、鈴木昌治；水環境学会誌, 23, 34(2000)
- 7) 藤嶋 昭、橋本和仁、渡部俊也；光触媒のしくみ (日本実業出版社 2000)
- 8) 本多賢吾；熊本大学大学院自然科学研究科修士論文 (2001)

- 9) 上水試験方法1993年度版; 73 (日本下水道協会 1993)
- 10) 窪川 裕、本多健一、斎藤泰和; 光触媒 p36 (朝倉書店 1988)