

(19)日本国特許庁 (J P)

(12)特許公報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3477187号

(P 3 4 7 7 1 8 7)

(45)発行日 平成15年12月10日(2003.12.10)

(24)登録日 平成15年9月26日(2003.9.26)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I
C02F 3/06	ZAB	C02F 3/06
3/08		3/08
3/34		3/34
	101	101
		B
		Z
		D

請求項の数 4 (全12頁)

(21)出願番号	特願2001 - 303395(P 2001 - 303395)	(73)特許権者	501203344 独立行政法人農業・生物系特定産業技術 研究機構 茨城県つくば市観音台 3 - 1 - 1
(22)出願日	平成13年 9月28日(2001.9.28)	(73)特許権者	500476392 陳 昌淑 茨城県つくば市二の宮 2 丁目 5 - 25 ス カイバレー二の宮101号
(65)公開番号	特開2003 - 103280(P 2003 - 103280 A)	(72)発明者	陳 昌淑 茨城県つくば市二の宮 2 丁目 5 - 25 ス カイバレー二の宮101号
(43)公開日	平成15年 4月 8日(2003.4.8)	(72)発明者	田中 康男 茨城県つくば市観音台 3 - 1 - 1
審査請求日	平成13年10月 1日(2001.10.1)	(74)代理人	100072604 弁理士 有我 軍一郎
		審査官	谷口 博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】排水の脱色方法および装置

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】硫黄又は硫黄と炭酸カルシウムとの混合物を充填した反応槽に着色した排水を導入するに際し、該着色排水の流入水 pH を 8 . 0 - 9 . 0 に保持し、曝気を施し、更に好気条件において硫黄酸化反応を生じさせて、該着色排水を脱色することからなる排水の脱色方法。

【請求項 2】生物処理を経た着色排水又は生物処理と硝化脱窒処理とを経た着色排水を脱色処理する請求項 1 に記載の排水の脱色方法。

【請求項 3】硫黄の粒状体又は硫黄と炭酸カルシウムとの混合物からなる粒状体を充填してなる反応槽と、曝気装置と、処理水の pH に応じて通気量を制御する手段と、pH調整手段と、着色した排水を該反応槽に導入する手段、及び脱色した処理水を導出する手段とを備えて

2

なる排水の脱色装置。

【請求項 4】硫黄の粒状体又は硫黄と炭酸カルシウムを含む混合物粒状体からなる硫黄含有濾材床を反応槽内に形成してなる請求項 3 に記載の排水の脱色装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】本発明は、用水（排水等を含む。以下「排水」と単に記す。）の脱色方法及びその装置に関し、詳しくは、好気条件下における硫黄酸化反応を利用し、排水に含有する呈色成分（有機物から生成されたフミン質由来の難分解性成分）を脱色する脱色方法および装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】高濃度有機排水である畜舎排水は、種々な処理により汚濁成分を除去しても、排水に占める有機

物から生成されたフミン質由来の茶褐色を呈する着色成分を除去できない場合が多い。色の着いた処理水は視覚的に汚れて見え、放流の際に問題となることが多い。最近、排水の色についての関心が高まり、規制を設けようとする動きがあり、畜舎排水も今後は脱色処理が求められるようになる懸念がある。

【0003】ところで、畜舎排水を始めとする着色排水の脱色技術には、凝集沈澱法（特開2000-246013号公報、同2000-153280号公報、同平7-299474号公報、同平7-299475号公報、同平11-239795号公報など）、イオン交換処理法（特開平6-304403号公報）、酸化分解法（特開2000-153286号公報、同2000-263049号公報、特開平7-299472号公報など）、紫外線照射法（特開平11-114585号公報）、過酸化水素添加紫外線照射法（特開平10-085771号公報、特開平11-090462号公報など）、膜濾過法（特開平11-010142号公報；水道公論1996年4号、86-89頁）、土壤吸着法（特開平10-156347号公報、特開平10-204446号公報など）、活性炭吸着法（特開平9-248562号公報、特開2000-026114号公報など）、オゾン注入法（特開2001-038344号公報、同2000-051876号公報、特開平8-052482号公報、特開平8-024898号公報など）等の手段がある。

【0004】このうち、凝集沈澱法は、無機凝集剤であるアルミニウム塩類（硫酸アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、塩基性塩化アルミニウム）、鉄塩類（硫酸第1鉄、硫酸第2鉄、塩化第2鉄、塩素化コッパラス）及び有機高分子凝集剤（陰イオン性ポリマー、陽イオン性ポリマー、非イオン性ポリマーなど）を排水に添加し、色成分を凝集させて除去する手法である。この手段は凝集性の乏しい低分子の呈色物質に対しては適用できない。

【0005】イオン交換処理法は、イオン交換樹脂に色度を有する不純物を吸着させて色を除去する方法である。この方法は吸着が進むと、不純物が濃縮されて濃厚な再生廃液が発生するので廃液の処理も考えなければならない。

【0006】また、酸化分解法は、色度原因物質を酸化剤である過酸化水素、次亜塩素酸などを投入して分解又は電気分解して色度を低減させる手法である。最近では、オゾンを注入する方法も用いられている。しかしながら、これらの方法は薬品費などの処理コストが高み、また電力消費コストも高いという問題を抱えている。

【0007】更に、紫外線照射法、オゾン又は過酸化水素添加紫外線照射法も広い意味では酸化分解法であり、前述の酸化分解法と同様に、薬品処理コスト、電力消費コストが高いという問題を有する。

【0008】またさらに、処理コストが低い手段としては土壤吸着法がある。もっとも、この手段は土壤の閉塞の問題と破過した土壤の定期的な交換が必要となるという課題を抱える。

【0009】膜濾過法の場合は、主に飲料水の色を除去するために開発された方法で、原水の色度成分の量が多いときは凝集剤を添加してから膜濾過を施すか、又は活性炭処理を追加する必要がある。

【0010】

10 【発明が解決しようとする課題】上述の脱色方法の多くは、コストが高いこと、運転及び維持管理が煩雑であることなどが難点とされており、処理コストが低い土壤吸着法の場合は、土壤の閉塞の問題と破過した土壤の取替の問題とが存する。

【0011】本発明はこのような従来技術の問題点に鑑みなされたものであって、安価な硫黄と炭酸カルシウム（炭酸石灰）を用い、簡単な方法で着色した排水の脱色を可能ならしめることを目的とする。

【0012】

20 【課題を解決するための手段】本発明は、硫黄の粒状体又は硫黄と炭酸カルシウムとを混合した粒状体を充填した反応槽を用い、排水を曝気することにより好気条件下において、硫黄酸化菌による硫黄酸化反応を生起させ、着色物質（主にフミン質）を酸化分解して脱色を行うことを特徴とする。

30 【0013】本発明は、硫黄又は硫黄と炭酸カルシウムとの混合物粒状体を充填した反応槽に着色した排水を導入するに際し、この着色排水の流入水のpHを8.0乃至9.0の範囲に保持しながら、曝気を施し、更に好気条件において硫黄酸化反応を生じさせて、脱色することを特徴としている。流入する着色排水のpHが前記の範囲にあれば、pH調整は不要である。本発明では、流入水のpHを調整すると共に、通気により硫黄酸化菌の活動を促し、反応槽内のpHを6.5乃至8.0の範囲に維持すると、硫黄酸化反応を好適に進めることができる。

40 【0014】これら排水処理は、生物処理が施された状態の着色排水を脱色処理するとき、処理水の色度を低減でき、好ましい結果が得られる。排水中に窒素成分が含まれている場合にも本発明の技術は好ましく適用できる。脱色に際し使用する硫黄と炭酸カルシウムからなる混合粒状体で形成されたもの（例えばペレット状）は、アルカリ成分の放出が円滑に行われ、緩衝作用によりpHが適正に維持され、その取扱いも容易となる。

50 【0015】本発明装置は、硫黄からなる粒状体又は硫黄と炭酸カルシウムとの混合物からなる粒状体が充填された反応槽と、曝気装置と、処理水のpHに応じて通気量を制御できる通気量制御手段と、酸やアルカリの添加によるpH調整装置と、着色した排水を該反応槽に導入し、また脱色処理を経た後に処理水を導出する手段とを

酸又はアルカリ (pH調整液) の貯蔵槽 1 0 に蓄えられた酸又はアルカリをポンプで例示される酸又はアルカリ (pH調整液) 供給手段 1 1 を介して pH調整槽 7 に送る。そこでは被処理水と酸 (又はアルカリ) とが充分均一に混ざるように攪拌機 9 が備えられ、所定の pH が維持される。

【 0 0 3 0 】更に、硫黄と炭酸カルシウム又はその複合濾材を用いる際に、流入する排水の pH が適正範囲である場合には、図 7 のように pH調整機能部を省くことが可能となる。また、図 5 乃至図 7 において、反応槽 1 は下向流又は流動床の形式を採ることも可能である。既に、述べたように、曝気を間欠曝気とすると、脱色に加えて窒素成分の硝化・脱窒も可能となる。もっとも、脱色効果は間欠曝気にすると連続曝気に比較して低減する。

【 0 0 3 1 】本発明の脱色処理では曝気は間欠的又は連続的に実施される。この通気(曝気)は脱色には不可欠であって、通気量として例えば少なくとも $1 \text{ m}^3 / \text{m}^3 \cdot \text{min}$ が目安となる。

【 0 0 3 2 】

【実施例】本発明は、好気条件において排水に硫酸酸化反応を施すことにより、酸化反応に伴い着色物質 (主にフミン質に由来するもの) を酸化分解せしめ、排水を脱色する方法及び装置であるが、以下に具体的な手法を示す。

【 0 0 3 3 】被処理水として、排水、特に色度の低減乃至高度な脱色を要する排水の代表例として畜舎排水を用いる。着色した畜舎排水の色の除去に、本発明の方法及び装置を適用した例示として畜舎排水を用いているが、勿論本発明は畜舎排水に適用が限定されるものではない。

【 0 0 3 4 】豚舎汚水を HRT 2 日とし、UASBリアクタで嫌気性処理した排水を、供給管から供給し、更に

硫黄含有濾材床に硫酸酸化菌を馴養、馴致し、濾床に微生物相が安定した後、排水の脱色処理を行うものである。

【 0 0 3 5 】実施例 1 - 3 における分析方法は以下の通りである。着色度は着色度計 (NDR - 2 0 0 0、日本電色工業社) を用いて分析した。着色度は $1 5 0 0 0 \text{ rpm}$ 、5 分間遠心分離して浮遊物質 (S S) を除去した後測定した。この着色度計は「希釈法 X Y Z 濃度和検量線」を使用する方法で着色度を測定する機器である。硫酸態硫黄 ($\text{SO}_4^{2-} \text{ S}$) は試料を 5 0 倍に希釈しミリポア H A フィルタで濾過してから、イオンクロマトグラフィ (I C 7 0 0 0 Y o k o g a w a 社) で測定した。

< 実験例 1 > 実験は 20 で行い、全実験での流入水は畜舎排水を UASB リアクタで嫌気処理した後、水道水で 2 倍希釈して作成した。流入水の性状は表 1 に示した。植種源としては独立行政法人農業技術研究機構の畜産草地研究所 (茨城県茎崎町) の畜舎排水を処理している施設の活性汚泥を用いた。表 1 において、TOC とは全有機炭素を、T-N とは全窒素を、 $\text{NH}_4^+ \text{ -N}$ とはアンモニア態窒素を、 $\text{NO}_3^- \text{ -N}$ とは硝酸態窒素を、また $\text{NO}_2^- \text{ -N}$ とは亜硝酸態窒素を示す。更に T-P とは全燐を、 $\text{PO}_4^{2-} \text{ -P}$ とは磷酸態燐を、また $\text{SO}_4^{2-} \text{ -S}$ は硫酸態硫黄を示す。

【 0 0 3 6 】ここでは、脱色が硫酸酸化に付随する現象であることを確認するため、硫黄と炭酸カルシウムとを混合して造粒した濾材である $\text{S}^0 + \text{CaCO}_3$ ペレット (粒径 5 20mm) に加えて CaCO_3 を含まない硫黄成分のみの硫黄粒 (S^0 ペレット (粒径 3 5mm)) 及び硫黄を含まない碎石 (粒径 5 20mm) の 3 種類の濾材を各々 1.4kg 充填した図 1 のカラムを用いて表 2 の条件で実験を行った。

【 0 0 3 7 】実験の結果を表 3 に示す。

【 0 0 3 8 】

【表 1】

カラム	充填材の比較実験		曝気方式の比較実験		通気量の比較実験 (実験C)	pHの比較実験		
	(実験A)		(実験B)			(実験D)		
分析項目	範囲	平均	範囲	平均	初期濃度	D-1 初期濃度	D-2 初期濃度	D-3 初期濃度
pH(-)	7.5-7.8	-	7.2-8.5	-	8.3	6.0	8.0	9.0
Color(U)	635.0-768.0	702.3	459.0-712.0	605.6	1846.0	1362.0	1552.0	1797.0
TOC(mg/L)	117.0-131.0	121.7	104.0-152.0	125.3	220.0	162.0	134.0	131.0
T-N(mg/L)	119.0-226.2	167.5	144.0-175.5	165.4	710.9	632.5	684.5	805.8
$\text{NH}_4^+ \text{ -N}$ (mg/L)	101.9-199.0	142.4	86.3-155.0	118.7	428.9	505.5	516.5	536.0
$\text{NO}_3^- \text{ -N}$ (mg/L)	0-5.6	3.7	5.6-5.8	5.6	0	0	0	0
$\text{NO}_2^- \text{ -N}$ (mg/L)	0-10.1	5.7	0-45.1	18.7	0	0	0	0
T-P(mg/L)	30.2-42.3	35.3	72.9-85.7	76.8	40.4	56.5	97.7	107.4
$\text{PO}_4^{2-} \text{ -P}$ (mg/L)	25.6-30.8	27.7	58.3-71.6	63.6	21.1	32.8	23.1	14.3
$\text{SO}_4^{2-} \text{ -S}$ (mg/L)	21.3-25.4	22.7	22.7-23.6	23.2	11	11.9	10.4	10.7

【 0 0 3 9 】表 1 は実験例 1 - 3 における全実験に用いた流入水の性状を示すものである。

【 0 0 4 0 】

【表 2】

条件	A-1	A-2	A-3
流入水pH	7.5-7.8	7.5-7.8	7.5-7.8
充填材	Greavel	S + CaCO ₃	S
充填材の粒径(mm)	5-20	5-20	3-5
充填材量(kg)	1.4	1.4	1.4
カラム容量(L)	3.0	3.0	3.0
曝気方式	間欠(10min/20min)	間欠(10min/20min)	間欠(10min/20min)
通気量(m ³ /m ³ ・min)	1.0	1.0	1.0
HRT(hr)	13.6	13.6	13.6

【 0 0 4 1 】表 2 は実験例 1 における実験 A の実験条件を示したものである。この実験 A の実験結果を次ぎの表 3 に示す。

【 0 0 4 2 】

【表 3】

分析項目	時間(日)	流入水	A-1	A-2	A-3
pH (-)	1	7.8	7.9	7.9	8.1
	2	7.8	7.8	7.6	7.8
	3	7.8	7.6	7.3	7.8
	7	7.5	7.2	7.0	7.0
	11	7.7	6.8	6.7	5.4
	12	7.7	6.9	6.8	5.2
	範囲	7.5-7.8	6.8-7.9	6.6-7.9	5.2-8.1
着色度(U) 及び 脱色率(%)	1	635	0.3	0.0	-7.7
	2	635	2.8	3.2	-6.0
	3	635	4.1	4.7	-2.5
	7	704	13.5	17.8	11.2
	11	768	27.1	56.6	44.7
	12	768	27.7	52.2	35.7
	範囲&平均	635-768(U)	11.6(%)	19.0(%)	22.5(%)
SO ₄ ²⁻ -S生成量 (mg/L)	1	25.4	-2.9	90.9	14.3
	2	25.4	-2.7	97.0	42.5
	3	25.4	-2.3	104.1	60.5
	7	21.3	2.1	105.1	152.5
	11	21.4	1.3	234.3	278.1
	12	21.4	1.1	357.9	318.2
	範囲&平均	21.32-25.4	0.3	130.7	129.7
Δ着色度/ΔSO ₄ ²⁻ -S (U/mg)	平均		NC	0.9	0.1
	範囲		NC	0.2~1.9	-0.9~1.2
比脱色速度 (U/kg・h)	平均		NC	7.4	3.2
	範囲		NC	1.1~22.8	-4.0~18.0

NC: 計算せず(硫黄を含有していないので)

【 0 0 4 3 】S⁰ ペレットでは実験前半は脱色ができなかったが、実験後半には徐々に脱色率が高くなり、最大 44.7%まで達した。これにより、硫黄だけでも脱色が生じることが確認された。ただし、pHは5.2まで低下した。一方、S⁰+CaCO₃ ペレットでも脱色率は徐々に上昇し最大56.6%を示した。なお、SO₄²⁻-S濃度はS⁰ ペレットとほぼ同じ濃度まで高まったにも拘らずpHは6.8程度であり、CaCO₃ がpHの低下を抑制することが確認された。

【 0 0 4 4 】また、処理水のSO₄²⁻-S濃度と脱色率との相関はS⁰ ペレットがr²=0.918、S⁰+CaCO₃ ペレットがr²=0.824であった。砕石でも脱色率は徐々に上昇したが、最大でも30%程度で他に比べて低かった。砕石での脱色は砕石上の生物膜による好気分解や硝化が関与した可能性が考えられる。

【 0 0 4 5 】S⁰+CaCO₃ ペレットとS⁰ ペレットの単位硫酸酸化量当りの脱色量[着色度 / SO₄²⁻-S (U/mg)] と処理水pHとの関係から、どちらもpHが低いほど着色度 / SO₄²⁻-Sが高まる傾向が見られた。また、S⁰+CaCO₃ ペレットがS⁰ ペレットより 着色度 / SO₄²⁻-S が大きいことも示された(S⁰+CaCO₃ ペレット: 最大1.9、S⁰ ペレット: 最大1.2) (表 3)。なお、1kgの硫黄が1時間あたりに除去する脱色量を表した比脱色速度(U/kg・h)はS⁰+CaCO₃ ペレットが最大22.8 U/kg・h、S⁰ ペレットが最大18.0 U/kg・hであった(表 3)。これより、比脱色速度で示される硫酸酸化に由来する脱色の効率はS⁰+CaCO₃ ペレットの方がS⁰ ペレットより高いことが示唆された。これらの結果より、硫黄単独に比べ、S⁰+CaCO₃ ペレットの脱色性能が優れており、また中和処理も必要ないことから、装置として一層簡便なものとなると考

えられる。

< 実験例 2 > 脱色性能に及ぼす曝気方式及び曝気量の影響を検討するため、実験装置として前記図 1 のカラムを用いて、 $S^0 + CaCO_3$ を 1.0~1.4kg 充填し、表 4 の条件で 2 系列の実験を行った。

【 0 0 4 6 】 実験は 20 で行い、全実験での流入水は畜舎排水を UASBリアクタで嫌気処理した後水道水で 2 倍希

釈して作成した。流入水の性状は表 2 に示した。植種源としては、実施例 1 と同様に、畜産草地研究所の畜舎排水を処理している施設の活性汚泥を用いた。流入水を 3 週間通水し馴養させてから、実験データの採取を開始した。実験結果を表 5 に示す。

【 0 0 4 7 】

【 表 4 】

条件	B-1	B-2	B-3	
充填材	$S + CaCO_3$	$S + CaCO_3$	$S + CaCO_3$	
充填材の粒径(mm)	5-20	5-20	5-20	
充填材量(kg)	1.0	1.0	1.0	
カラム容量(L)	1.5	1.5	1.5	
曝気方式	間欠(10min/20min)	無曝気	連続	
通気量($m^3/m^3 \cdot min$)	1.0	0	1.0	
HRT(hr)	15.0	15.0	15.0	
条件	C-1	C-2	C-3	C-4
充填材	$S + CaCO_3$	$S + CaCO_3$	$S + CaCO_3$	$S + CaCO_3$
充填材の粒径(mm)	5-20	5-20	5-20	5-20
充填材量(kg)	1.4	1.4	1.4	1.4
カラム容量(L)	3.0	3.0	3.0	3.0
曝気方式	連続	連続	連続	連続
通気量($m^3/m^3 \cdot min$)	0.5	1.0	3.0	5.0
HRT(hr)	42.0	42.0	42.0	42.0

【 0 0 4 8 】 実験例 2 における実験 B 及び実験 C の試験条件を示す。実験 B 及び実験 C の実験結果を、次ぎの表 5 に掲記する。

【 0 0 4 9 】

【 表 5 】

分析項目	時間(日)	流入水	B-1	B-2	B-3
pH (-)	1	8.5	7.8	8.0	7.0
	2	8.5	7.5	8.1	6.9
	3	8.5	7.2	8.1	6.6
	7	7.7	6.6	7.5	6.1
	11	7.2	6.2	6.7	5.8
	12	7.2	6.2	6.7	5.8
	範囲		7.2-8.5	6.1-7.8	6.6-8.1
着色度(U)及び脱色率(%)	1	712	22.3	-27.8	44.8
	2	712	21.2	-18.7	36.5
	3	712	26.0	8.1	38.1
	7	574	31.9	6.1	37.8
	11	459	20.3	4.8	31.2
	12	459	15.9	9.2	19.8
	範囲&平均	459-712(U)	24.6(%)	9.3(%)	32.6(%)
SO ₄ ²⁻ -S生成量 (mg/L)	1	23.6	145.2	13.8	358.9
	2	23.6	150.5	9.5	304.7
	3	23.6	164.6	25.1	321.2
	7	23.2	121.2	31.1	195.1
	11	22.7	99.1	39.4	302.0
	12	22.7	103.3	44.6	155.9
	範囲&平均	22.7-23.6	113.0	34.0	217.5
Δ着色度/ΔSO ₄ ²⁻ -S (U/mg)	平均		1.5	1.4	2.9
	範囲		0.7~2.6	0.1~2.4	1.2~7.9
比脱色速度 (U/kg·h)	平均		9.7	3.8	29.2
	範囲		4.9~15.2	0.3~7.4	24.4~37.0

分析項目	時間(日)	流入水	C-1	C-2	C-3	C-4
pH (-)	1	8.3	7.6	7.0	6.9	6.9
	2	8.3	7.8	7.4	7.1	7.2
	4	8.3	7.4	7.2	7.4	7.0
	5	8.3	7.4	8.0	7.2	7.0
	6	8.3	7.8	7.4	7.0	6.8
	7	8.3	7.7	7.2	6.8	6.8
	範囲		8.3	7.4-8.0	7.0-8.0	6.8-7.5
着色度(U)及び脱色率(%)	1	1846	44.1	49.5	54.7	62.4
	2	1846	43.7	50.5	52.8	61.1
	4	1846	45.1	45.9	53.7	57.3
	5	1846	42.5	42.4	53.6	57.6
	6	1846	40.6	42.8	56.9	59.4
	7	1846	42.1	40.2	57.5	58.6
	範囲&平均	1846(U)	42.5(%)	45.4(%)	54.4(%)	58.9(%)
SO ₄ ²⁻ -S生成量 (mg/L)	1	11.0	101.5	115.7	141.5	129.0
	2	11.0	101.7	123.4	162.2	153.7
	4	11.0	101.2	111.3	208.6	187.6
	5	11.0	116.3	101.6	229.0	202.7
	6	11.0	112.1	98.6	232.4	207.9
	7	11.0	104.1	92.0	240.2	215.5
	範囲&平均	11.0	103.6	107.9	197.8	178.8
Δ着色度/ΔSO ₄ ²⁻ -S (U/mg)	平均		7.6	7.8	5.3	6.3
	範囲		6.7~8.3	7.6~8.1	4.3~7.1	5.0~8.9
比脱色速度 (U/kg·h)	平均		13.3	14.3	17.1	18.5
	範囲		12.4~14.1	12.6~15.9	16.3~18.0	17.5~19.6

【0050】脱色率は曝気を行ったカラム(間欠曝気(B-1)、平均脱色率:24.6%、連続曝気(B-3)、平均脱色率:32.6%)が無曝気(嫌気)のカラム(B-2、平均脱色率:9.3%)より高かった(表5)。SO₄²⁻-S濃度が100-150mg/Lの範囲での着色度を連続曝気と間欠曝気とで比較すると、連続曝気の方が2倍近く高かった。このことから連続曝気の方が効率的と云える。連続曝気ではSO₄²⁻-S濃度によらず、ほぼ一定の着色度を示したが、これは分解可能な着色成分がSO₄²⁻-S濃度50mg/Lでも殆ど分解されるため、SO₄²⁻-S濃度がこれ以上上昇しても脱色率の増加が見られなかったものと推測される。無曝気でも硫酸脱室に由来すると考えられる硫酸の生成が見られ、脱色も確認されたが、連続曝気及び間欠曝気に比較して低いレベルであった。無曝気条件でもNO_x-N濃度が高く、硫酸脱室に伴う硫酸生成量が上昇すれば、脱色量も高まる可能性がある。そこで、この点を確認するため、亜硝酸を添加した流入水を用いて、硫酸生成と脱色の関係を把握した。

【0051】この試験では、他の条件を実験例2と同様にして、無曝気条件下での硫酸化量を高めるために流入水のNO₂⁻-N濃度が約500mg/LになるようにNaNO₂を添加して、間欠曝気(E-1)及び無曝気(E-2)の条件でカラム実験を行った。その結果を図2に示した。

【0052】この図2から、無曝気条件下では硫酸化反応に伴う硫酸生成量が約400mg/Lまで高くなっても脱色量はあまり増加しなかった。一方、好氣的硫酸化も生じる条件の間欠曝気の場合、硫酸生成に伴う顕著な脱色量の上昇が見られた。この結果から、嫌気条件下での脱室に伴う硫酸化の場合、着色度/ SO₄²⁻-Sが好気条件下での硫酸化に較べて小さいと考えられる。なお、図3に示したように、無曝気、間欠曝気共に脱室により亜硝酸は除去されていた。このことから、脱色と脱室とを同時に行う場合には間欠曝気適切と考えられる。

【0053】表5に示したように、着色度/ SO₄²⁻-S及び比脱色速度も連続曝気、間欠曝気、無曝気の順で

低くなり、単位硫黄酸化量当たりの脱色量及び硫黄酸化に由来する脱色の効率共に連続曝気が高かった。従って、脱色のみを目的とする場合には連続曝気を選択した方がよいと考えられる。

【 0 0 5 4 】そこで、適切な通気量を調べるため、各通気量における脱色性能を実験Cで検討した。全通気量において処理水のpHは7 - 8を呈し、通気量による差は顕著ではなかった。処理水の着色度は通気量が高いほど低くなる傾向が見られた。

【 0 0 5 5 】SO₄²⁻-Sは前半で全通気量において約100mg/Lまで生成された。その後は通気量3.0及び5.0 m³/m³・minでは、約250mg/Lまで徐々に増加したが、0.5及び1.0 m³/m³・minでは殆ど変化しなかった。着色度 / SO₄²⁻-Sは通気量が少ない方が多少高く、そのため比脱色速度は通気量が多い方が多少高かった(表5)。また、生成されたSO₄²⁻-S量 (SO₄²⁻-S) と除去された着色度 (着色度) との関係から、通気量が1.0m³/m³・minより低いと SO₄²⁻-Sが低下し、それに伴い 着色度も低下することが示された。溶存酸素 (DO) の測定

は行っていないが、通気量が1.0 m³/m³・min未満ではD0が硫黄酸化には不十分になると考えられる。通気量3.0及び5.0m³/m³・minの場合は、硫黄酸化量が増加しても脱色量はあまり増加しなかったが、これは分解され易い着色成分がほぼ分解され尽くしたためと考えられる。

<実験例3>脱色性能に及ぼす流入水のpHの影響を検討するため、塩酸により段階的にpHを調整した3種類の原水を用い脱色性能の比較を行った。前記図1のカラムを用いて、S⁰+CaCO₃ペレットを0.7kg充填し、表6の条件で実験を行った。

【 0 0 5 6 】実験は20 で行い、全実験での流入水は畜舎排水をUASBリアクタで嫌気処理した後水道水で2倍希釈して作成した。流入水の性状は表2に示した。植種源としては、実施例1と同様に、畜産草地研究所の畜舎排水を処理している施設の活性汚泥を用いた。実験結果を表7に示す。

【 0 0 5 7 】

【表6】

条件	D-1	D-2	D-3
充填材	S + CaCO ₃	S + CaCO ₃	S + CaCO ₃
充填材の粒径(mm)	5-20	5-20	5-20
充填材量(kg)	0.7	0.7	0.7
カラム容量(L)	1.5	1.5	1.5
曝気方式	連続	連続	連続
通気量(m ³ /m ³ ・min)	1.0	1.0	1.0
HRT(hr)	21.0	21.0	21.0

【 0 0 5 8 】表6は実験例3における実験Dの実験条件を示したものである。また、この実験Dの結果を表7に掲記する。

【 0 0 5 9 】

【表7】

分析項目	時間(日)	D-1	D-2	D-3
pH (-)	流入水 0	6.0	8.0	9.0
	1	3.8	7.7	8.6
	2	3.8	7.4	8.6
	5	4.0	7.2	8.6
	9	3.6	6.6	7.6
	10	3.6	6.4	7.1
	処理水の範囲	3.6-6.0	6.4-7.7	7.1-9.1
着色度(U) 及び 脱色率(%)	流入水 0	1362(U)	1552(U)	1797(U)
	1	69.5	60.4	49.0
	2	73.6	62.1	48.2
	5	71.2	63.0	51.3
	9	71.0	63.7	58.2
	10	74.1	66.1	59.7
	処理水の平均	70.6(%)	62.6(%)	51.7(%)
SO ₄ ²⁻ -S生成量 (mg/L)	流入水 0	11.9	10.4	10.7
	1	622.3	561.4	106.7
	2	632.4	562.4	131.7
	5	569.9	410.0	112.9
	9	613.9	302.8	299.9
	10	589.9	313.1	302.2
	処理水の平均	601.4	415.6	170.3
Δ着色度/ΔSO ₄ ²⁻ -S (U/mg)	処理水の平均	1.6	2.5	6.1
	処理水の範囲	1.5~1.7	1.7~3.3	3.5~8.2
比脱色速度 (U/kg・h)	平均	65.4	66.0	63.2
	範囲	60.7~68.6	63.7~69.8	57.8~73.0

【0060】pH調節の段階で、最大20%程度の着色度の変化があり、低いpHほど着色度も低くなった。流入水のpHを6に調節したD-1の場合、処理水のpHは実験初期に急激に低下して10日目には3.6までになった。それに対して、pH8に調整したD-2は徐々に6.4まで低下した。pH9に調整したD-3は実験初期には変化が小さかったが、5日以後に7.1まで低下した。着色度は全pHで大きな差が見られなかった。一方、SO₄²⁻-S濃度は流入水pHによって大きく異なり、pH6の場合は1日目に約600mg/Lが生成され、その後はあまり変化が

なかった。pH8の場合も1日目にSO₄²⁻-Sが約600mg/Lが生成されたが、その後は徐々に減少し、8日目には300mg/Lとなり安定した。これに対してpH9の場合は1~6日目まで約100mg/Lであったが、その後徐々に増加し、9日以降に約300mg/Lとなった。

【0061】比脱色速度は大きな差がなかったが、着色度/SO₄²⁻-Sは流入水のpHが高くなると共に上昇することが確認された(表7、図4)。

【0062】以上の結果を纏めると、流入水のpHが低いと硫酸化反応が促進されてSO₄²⁻-Sの生成量は高くなるが、それに伴って脱色に関与しない硫酸化の割合が増加するために、着色度/SO₄²⁻-Sが低くなったものと考えられる。

【0063】また、pHが6程度の流入水の場合、処理水のpHが約4まで低くなり、処理後に中和処理が必要となるので、実用面では流入水のpHが低いことは好ましくないと考える。

【0064】これに対し、流入水のpHが高いと硫酸化反応は多少抑制されるものの、着色度/SO₄²⁻-Sは高まり、低いpHと同程度の脱色量が得られる。従っ

て、高いpHの方が相対的に少量の硫黄消費で脱色が可能になると云える。

【0065】前記の実験から得た知見を総合すると、硫酸化反応を利用して着色排水の色を除去するためには、原水のpHを8.0-9.0に保ち、連続曝気するのが良いと考えられる。

【0066】この知見を取り込んだ硫黄充填反応槽が図5乃至図7に示されたものである。本発明の脱色処理方法及び脱色処理装置は、既述の通り実験結果を総合して、完成されたものである。

【0067】補説すると、図5の反応槽は、硫黄(S⁰)濾材を用いた場合の反応槽である。上向流式で反応槽の下部から流入水を導入する。また反応槽の下部に曝気装置を設けて曝気し、反応槽内の硫酸化反応が好気条件で行われるようにする。硫黄(S⁰)濾材の場合、脱色と共にpH低下が大きいので放流する前、中和槽で中和してから放流する。なお、硫黄(S⁰)のみの場合、処理水のpHと生成SO₄²⁻-S量との相関が $r^2 = 0.909$ であることから、流入水のpHが中性又はアルカリ性のときは、処理水のpHに応じてプロアの制御だけで、通気量の調節によって処理水のpHを調整することができ、pH調節用の液を添加しなくてよい。

【0068】図6の反応槽は、S⁰+CaCO₃ペレットを用いているが、pHメータを設置したpH調節槽を設け、流入水のpHを8.0-9.0程度に自動的に調節しながら、上向流式で反応槽の下部から流入水を導入させる。曝気装置を設けて反応槽の下部から曝気するものであって、反応槽内の硫酸化反応が好気条件で行われる。この反応槽は、効率が優れているので少ない硫黄消費量で脱色を実施する場合に適用できる。

【 0 0 6 9 】 図 7 の 反 応 槽 は、 流 入 水 の p H が 適 正 範 囲 に あ る 場 合 で、 p H 調 整 は 不 要 と な る。

【 0 0 7 0 】

【 発 明 の 効 果 】 本 発 明 は、 曝 気 に よ る 好 気 条 件 下 お け る 硫 黄 酸 化 反 応 を 利 用 す る 脱 色 方 法 及 び 装 置 で あ る が、 硫 黄 と 炭 酸 カ ル シ ウ ム (炭 酸 石 灰) と い う 比 較 的 安 価 で 取 扱 い が 容 易 な 材 料 を 使 用 し て、 着 色 排 水 の 脱 色 の 課 題 を 解 決 で き る。 即 ち、 流 入 水 の 浮 遊 成 分 を 除 去 し て か ら、 要 す れ ば 流 入 水 の p H を 調 節 し て 導 入 す る か、 ま た は 原 水 を そ の ま ま 流 入 し て、 連 続 又 は 間 欠 曝 気 す れ ば 脱 色 で き る。 本 発 明 の 対 象 は、 フ ミ ン 質 由 来 の 着 色 が あ る 放 流 直 前 の 排 水 で あ る。 即 ち、 畜 舎 排 水、 メ タ ン 発 酵 を 始 め と す る 嫌 気 処 理 後 の 各 種 産 業 廃 水、 埋 め 立 て 地 の 浸 出 水 な ど に 適 用 で き る。

【 図 面 の 簡 単 な 説 明 】

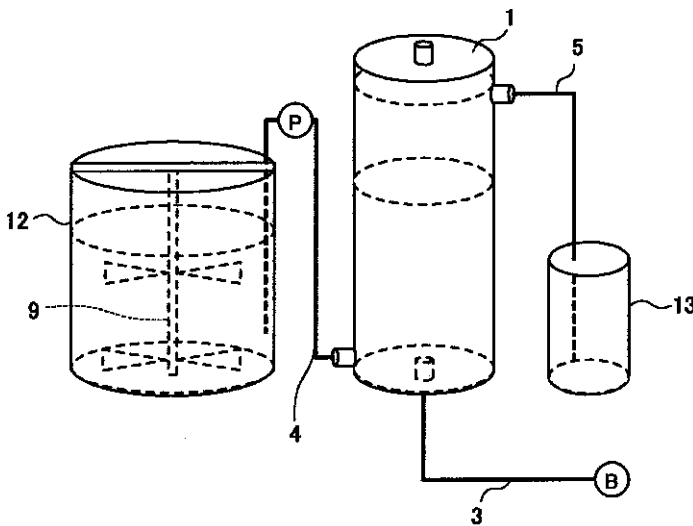
【 図 1 】 本 発 明 の カ ラ ム 型 実 験 装 置 の 模 式 的 側 断 面 図 で あ る。

【 図 2 】 本 発 明 実 施 例 2 の $S^0 + CaCO_3$ ペ レ ッ ト を 用 い た 間 欠 曝 気 と 無 曝 気 の 場 合 に お け る 硫 酸 イ オ ン 生 成 量 と 除 去 さ れ た 着 色 度 の 関 係 を 比 較 し た グ ラ フ で あ る。

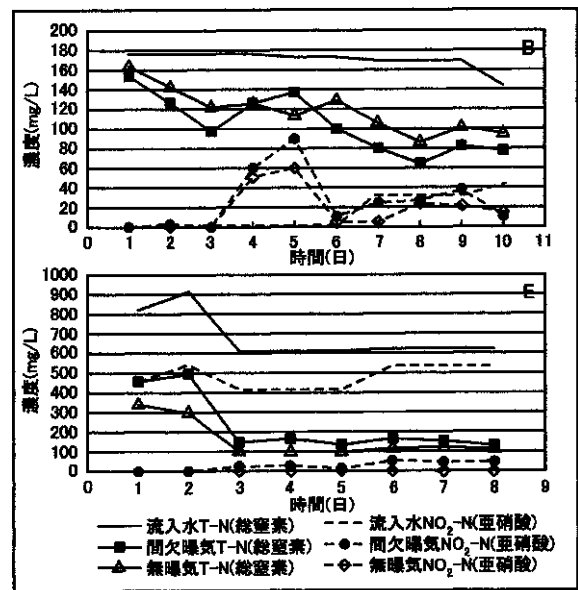
【 図 3 】 本 発 明 実 施 例 2 の $S^0 + CaCO_3$ ペ レ ッ ト を 用 い た 間 欠 曝 気 と 無 曝 気 の 場 合 に お け る 総 窒 素 及 び 亜 硝 酸 濃 度 の 経 時 変 化 を 示 す グ ラ フ で あ る。

【 図 4 】 本 発 明 実 施 例 3 の $S^0 + CaCO_3$ ペ レ ッ ト の 各 p H に お け る 処 理 水 の p H と 着 色 度 / SO_4^{2-} -S と の 関 係 を 示 す 図 で あ る。

【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 5 】 p H 調 整 槽、 通 気 量 調 節 装 置 及 び 曝 気 装 置 を 付 加 し た 上 向 流 式 の 本 発 明 排 水 脱 色 処 理 装 置 の 一 実 施 形 態 で あ っ て、 硫 黄 粒 を 充 填 し た 場 合 の 模 式 的 側 断 面 図 で あ る。

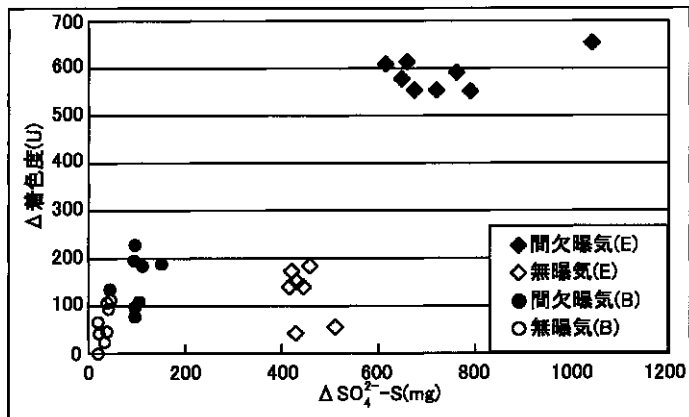
【 図 6 】 p H 調 節 槽 及 び 曝 気 装 置 を 付 加 し た 硫 黄 と 炭 酸 カ ル シ ウ ム の 混 合 材 を 充 填 し た 本 発 明 の 上 向 流 式 か ら な る 排 水 脱 色 処 理 装 置 の 他 の 一 実 施 形 態 の 模 式 的 側 断 面 図 で あ る。

【 図 7 】 曝 気 装 置 を 付 加 し た 硫 黄 と 炭 酸 カ ル シ ウ ム の 混 合 材 を 充 填 し た 上 向 流 式 の 本 発 明 の 排 水 脱 色 処 理 装 置 の 別 な 一 実 施 形 態 の 模 式 的 側 断 面 図 で あ る。

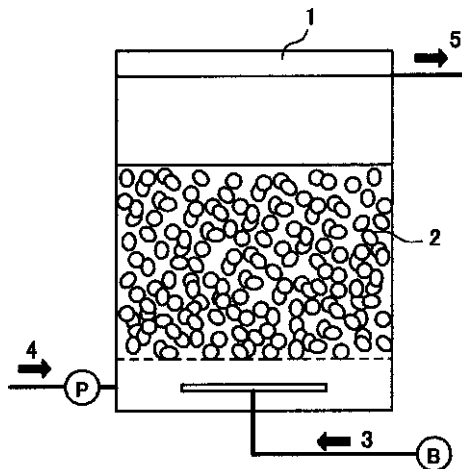
【 符 号 の 説 明 】

- 1 処理槽本体又はカラム
- 2 硫黄含有濾材床
- 3 通気装置 (曝気手段)
- 4 排水供給管 (排水供給手段)
- 5 排出管 (排出手段)
- 7 p H 調整槽
- 8 p H メータ
- 9 攪拌機
- 10 酸又はアルカリ (p H 調整) 貯蔵槽
- 11 酸又はアルカリ供給管 (酸又はアルカリ供給手段)
- 12 被処理水 (流入水) タンク
- 13 処理水 (処理済水) タンク
- 14 通気量調節ライン (通気量調節手段)

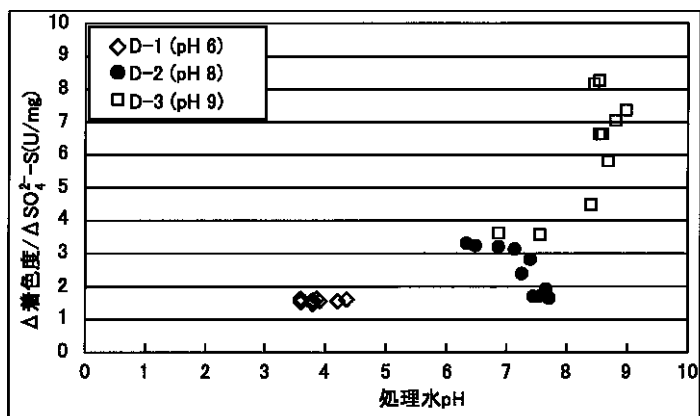
【 図 2 】



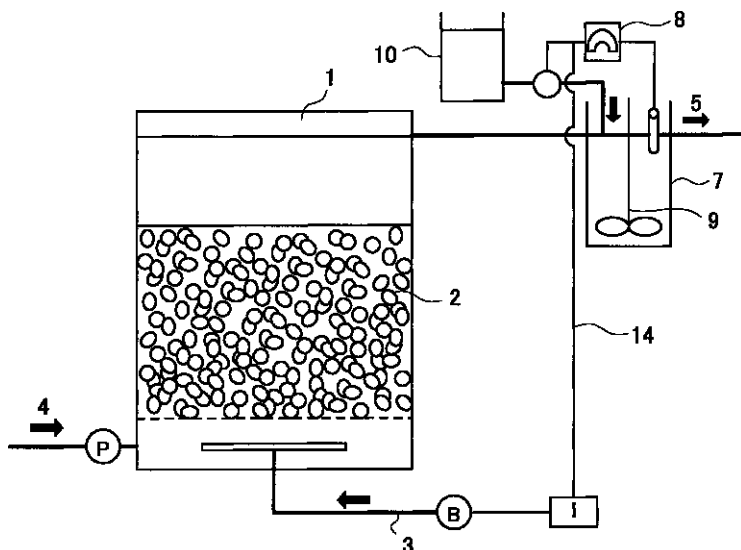
【 図 7 】



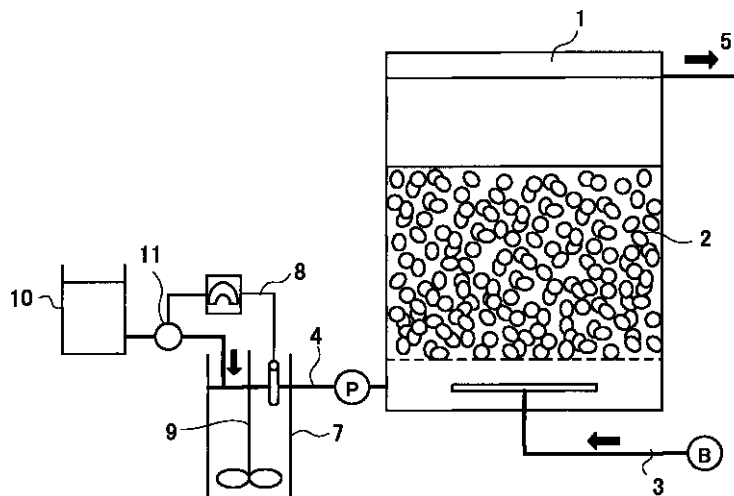
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

- (56) 参考文献 特開 平11 - 285377 (J P , A)
特開 平 6 - 182393 (J P , A)
特開2002 - 346592 (J P , A)
特開2001 - 104993 (J P , A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁷, D B 名)

- C02F 3/06
C02F 3/08
C02F 3/34
C02F 3/34 101