

豊橋技術科学大学 工学部 正員 北尾高嶺

木曾祥秋

日世(株)

八橋亮介

## 1. まえがき

水質の総量規制に対応すべく、CODの除去対策が各地で向題となっている。COD物質のうちでも生物学的に難分解でしかも比較的低分子の物質の除去は最も困難とされ、オゾン処理、活性炭吸着をはじめとして各種の適用可能な処理プロセスが存在するといっても、コストあるいは処理効果の面から十分とはとうてい言い難い。

Fenton 試薬は過酸化水素と第Ⅰ鉄塩の混合物で、ヒドロキシラジカルの生成によって強い酸化力を示すとともに、有効酸素当りの薬剤単価もオゾンよりはるかに安価で、高価な設備も不要であるなど、酸化処理のコストダウンを計るうえできわめて有力と考えられる。本報告では、各種の染料溶液を処理対象の模擬廃水として、Fenton 試薬の処理特性について速度論的見地から実験的検討を加えた。染料溶液を選んだ理由は、処理効果を色度の変化によって検知しうる実験上の利便性のほか、各種の有機物によって着色した廃水の脱色それ自体も重要な向題となっているからである。

## 2. 実験方法

## 1) 試料

表-1のような5種の市販染料をアルコール抽出によって精製後使用した。これらを純水に所定濃度だけ溶解して用いたが、pHの変化による発色の相違を調べるため、pHを変えて吸光度曲線を描き、反応時のpHの変化による効果を補正した。

## 2) 実験操作

所定濃度の染料水溶液20mlをビーカーに取り、所定量の薬品を加えて全量を21mlとして反応させた。反応温度は温度の影響に関する実験以外はすべて25℃とした。pHの影響に関する実験を最初に行い、以後の実験では最大の脱色率を得たpH条件で反応させた。第Ⅰ鉄塩としては $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を所定量だけ1mlの水溶液として加え、pH調整にはNaOHおよびHCl水溶液を使用した。脱色率の算定には、これらの薬品の添加による希釈に関して補正を加えた。

## 3. 実験結果

## 1). pHの影響

5種の染料の脱色率とpHとの関係を図-1に示す。反応温度は25℃、反応時間は20-60分、所定濃度の染料水溶液に $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1mg/ml)を1ml、 $\text{H}_2\text{O}_2$  (6%) 30μlを加えて反応させた。pHの影響はきわめて顕著であり、酸性側にのみ脱色率のピークを示すものと、酸性・アルカリ性の両側にピークを示すものがあるが、いずれも中性域では効果が低く、最大のピークはpH2〜3の間にあった。すなわち、染料ごとに若干の位置の差はあるものの2〜3が至適pH範囲である。

表-1. 実験に使用した染料の種類と模擬廃水中の濃度

| 染料名                          | 染料種 | 構造種  | 原液染料濃度 (ppm) |
|------------------------------|-----|------|--------------|
| Dialuminous Red 4BL          | 直接  | ジスアゾ | 50           |
| Chlorantine Fast Blue 2BL    | 直接  | ジスアゾ | 50           |
| Neolan Blue 2R               | 酸性  | モノアゾ | 80           |
| Cibacrone Blue B-E           | 反応  | モノアゾ | 80           |
| Cibacrone Brilliant Red 2B-E | 反応  | モノアゾ | 100          |

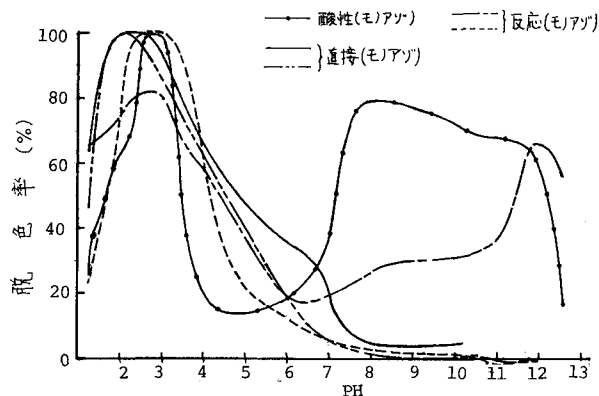


図-1. 染料脱色率のpH依存性

## 2). 反応速度

### (1) 染料濃度の影響

図-2に供試染料としてNeolan Blue 2Rの初濃度を变化させた場合の脱色率の経時変化を示す。脱色は初期には急速に進み、徐々に速度が低下し、ついで一定の速度に達したのち、脱色率95%付近からさらに速度が低下しはじめ、ゆるやかに完全脱色に近づいて行く。他の染料についても同様の傾向が認められたが、明確な直線部が認められないものもあった。図-2において、個々の曲線は指数関数的な曲線とそれに続く直線とから合成されたような形状を示している。しかし、染料の初濃度が異なる曲線間の比較をすると、一定の脱色率に達するのに要する時間は染料の初濃度に大略比例している。このことは反応速度の染料濃度依存性を否定するものであり、初期の曲線部分は別の理由によって説明すべきであると考えられる。

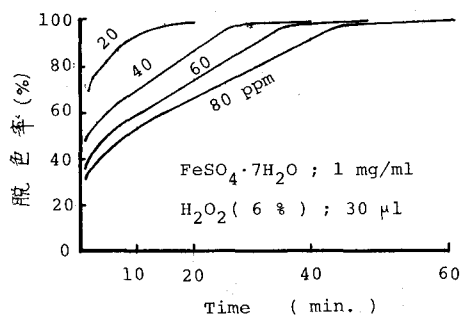


図-2. Neolan Blue 2Rの脱色率の経時変化(染料初濃度パラメーター)

### (2) 温度の影響

Neolan Blue 2Rの脱色速度に及ぼす反応温度の影響についての実験結果を図-3に示す。直線部分の傾きより各温度における反応速度を求め、Arrhenius式より見かけの活性化エネルギーを求めると13.0 kcal/molを得た。すなわち、反応速度の温度依存性は化学反応としてはあまり強くないといえよう。

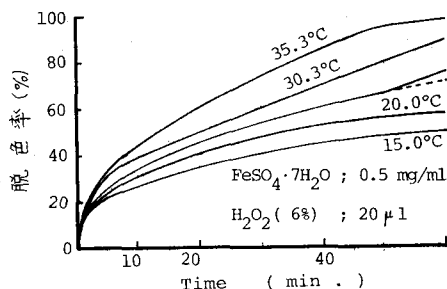


図-3. Neolan Blue 2Rの脱色率の経時変化(温度パラメーター)

### (3) 過酸化水素および第一鉄塩の濃度の影響

Neolan Blue 2R, Dialuminous Red 4BLについて温度25°CでH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の濃度を变えて脱色率の経時変化を求めた。Neolan Blue 2Rを例としてH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の初期濃度の対数と各反応時間における脱色率との関係を図示すると、図-4のように直線関係で近似されることを認めた。Fe<sup>2+</sup>についても図-5のように同様の関係が得られた。こうした関係を理論的に説明することは困難であり、単に経験的な結果としての指摘にすぎない。

著者ら(1)はすでに[Fe<sup>2+</sup>]の影響について報告し、①[Fe<sup>2+</sup>]が高くなるにつれて脱色率が減少する。②[Fe<sup>2+</sup>]が高くなるにつれて脱色率が増大する。③脱色率に最小値をもつ、の3つのケースに分けられること、ならびにそうした3つのパターンに分けられることと反応時のフロック形成状態とに密接な関連があることを見出した。本実験ではフロック形成が無いにもかかわらず脱色速度が[Fe<sup>2+</sup>]とともに増大する結果となったが、[Fe<sup>2+</sup>]の低い領域ではフロック形成の有無によらず、その濃度の増大によって反応が促進されることを意味すると思われる。その他の実験結果については講演時に示す。

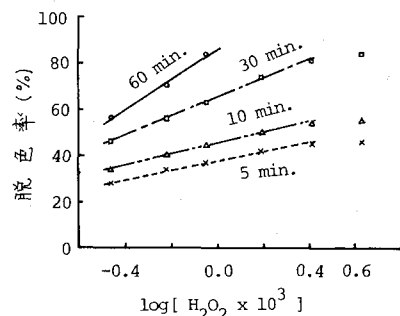


図-4. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の添加量と脱色率(N.B.2R)

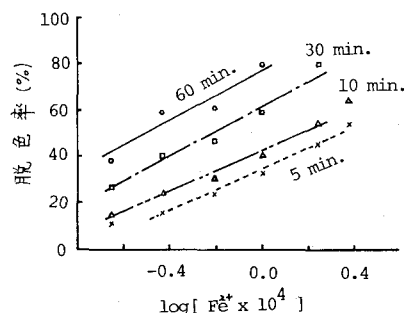


図-5. Fe<sup>2+</sup>の添加量と脱色率(N.B.2R)

(1) 北尾, 八橋: Fenton 試薬による染料の脱色処理, 水処理技術, Vol. 17, No. 8, 735-740 (1976)