

山梨大学工学部

正会員 ○風間ふたば

同上

加藤 健司

1. はじめに

鉄(Ⅱ)酸カリウム(K_2FeO_4)は、酸性でもアルカリ性でも強い酸化力を持つ酸化剤であり、その標準酸化還元電位も過マンガン酸カリウムより大きく、またその分解によって含水酸化鉄が生成される。ここ数年前から K_2FeO_4 を水処理剤へ適用する研究が進められており、演者らもその殺菌作用について一部の研究報告を行なった。 K_2FeO_4 の有機物酸化に関連した報告は比較的少なくさらに水処理など実用的な観点から検討した報告はほとんどない。そこで、下水処理工程水や腐植質を対象として、 K_2FeO_4 の酸化作用の特性について検討を試みた。

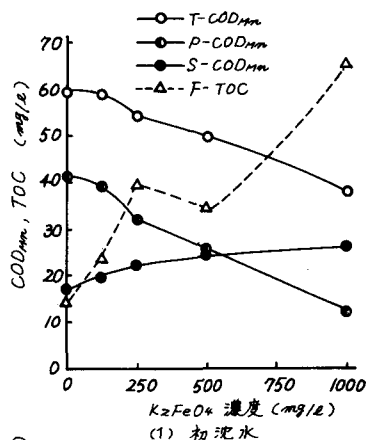
2. K_2FeO_4 による下水処理工程水の酸化

2)

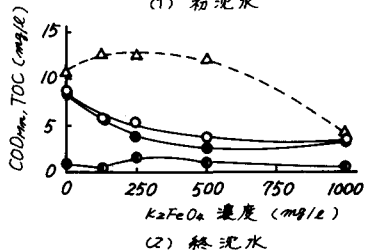
甲府市内の下水終末処理場の初沈水と終沈水を対象とし、Scheyerの方法により合成した K_2FeO_4 を用いて酸化実験を行なった。実験にあたっては100ml容ビーカーに試水40mlを取り、 K_2FeO_4 粉末を一定量ずつ加えたものを二個作成してこれを一組とした。数分攪拌した後24時間静置すると、添加した K_2FeO_4 は完全に分解して含水酸化鉄を含む沈殿部分と上澄み部分に分離した。上澄み部分の有機物量を知るため、一組の試料の一方で上澄み液について $COD_{un}(S-COD)$ を求め、さらに0.45μmフィルターで濾過した液のTOC(F-TOC)を測定した。他の一方の試料は、沈殿部分も一緒に攪拌し、その懸濁液の $COD_{un}(T-COD)$ を測定した。鉄フロックに含まれて沈殿した懸濁性の有機物量(P-COD)は、T-CODとS-CODとの差より求めた。

このようにして求められたCODやF-TOCと、 K_2FeO_4 添加量との関係を図-1に示した。初沈水は、T-CODとして終沈水の6倍以上の有機物を含み、しかもその約70%は沈降しやすい懸濁性有機物である。 K_2FeO_4 の添加量が増すと、T-CODとP-CODが減少するのに対しS-CODは緩慢ながら増大する傾向がみられる。さらにその傾向はF-TOCの場合に顕著であることは、非常に興味深い。このTOC増加は、懸濁性有機物が酸化分解されて可溶化してゆくためと考えられる。また、F-TOCが増加しているのにT-COD、P-CODが減少しているのは、有機物量の減少が起きるのではなく有機物の形態が変化しとみれる。終沈水のT-CODは8.8mg/lと少なく、そのほとんどが溶解性のものである。 K_2FeO_4 の添加にともない、T-CODとS-CODは緩慢ながら減少の傾向を示しているのにP-CODは変化しない。それに対してF-TOCは K_2FeO_4 の添加量が500mg/lまではほとんど横ばいの傾向を示す。ところが500mg/l以上の多量の K_2FeO_4 を添加するとF-TOCの急激な減少が認められる。このことは、無機化による全有機物量の減少であるのかあるいは含水酸化鉄フロックへの共沈によるのかは今のところ明らかではないが、P-CODがあまり変化していないことからみても無機化の可能性が強いようにも思われる。

3) Carrも、天然水や下水に K_2FeO_4 を添加し COD_{Cr} の測定を行なうと濾過液では COD_{Cr} の増加する場合のあることを報告している。またWaiterらの、フェノールに対する酸化実験でもフェノール濃度は減少するが COD_{Cr} はそれほど減少しない例を示している。これらの実験条件はまちまちであるが



(1) 初沈水



(2) 終沈水

図-1 鉄(Ⅱ)酸カリウムによる下水処理工程水の酸化

今回の実験結果も合めいずれも類似の傾向を示している。これらより、 K_2FeO_4 は、その酸化力によってたとえ有機物を完全に無機化させることは困難であっても、その形態にかなり変化を与えることはまちがいないさうである。

3、 K_2FeO_4 によるフルボ酸の酸化

つぎに下水処理場初沈汚泥と市内河川より分離されたフルボ酸溶液を K_2FeO_4 で酸化し、その形態変化をゲルクロマトグラフィーによる分子量分画によって追求してみた。分子量分画にあたっては、セフアデックスG-5ゲルを用い直径2.1cm、長さ58cmのカラムを作成した。溶出液としては0.01M NaCl溶液を用い、5mlずつ分取し、そのTOCと紫外外部吸収(220, 260nm)を測定した。

図-2は、汚泥と底泥より抽出したフルボ酸のゲルクロマトグラムを示しているが、そのクロマトグラムはよく類似しており、図のように大きく3つの画群に分類できた。

この実験にあたっては、 K_2FeO_4 の分解により生成される含水酸化鉄の泥殿がゲルクロマトグラフィーに及ぼす影響を防ぐためにリン酸緩衝液の添加によりpHを7に調整してフルボ酸の酸化実験を行なった。また、酸化の時間後に分子量分画を行なった。

表-1に K_2FeO_4 濃度と各画群中のTOCの割合をまとめた。底泥からのフルボ酸では K_2FeO_4 添加量が増加すると分子量の大きい画群IではそのTOC割合は変化なくほぼ一定であるのに、画群IIでは減少しその変化につれて画群IIIが増加している。これは画群IIの有機物の低分子化が進行したものと考えてよからう。ところが汚泥からのフルボ酸ではこのような傾向は認められずむしろ K_2FeO_4 を少量に添加した時には、画群II,IIIのTOC割合は減少し画群Iの割合が増加したようにみえる。

つぎに汚泥からのフルボ酸の紫外外部吸収のゲルクロマトグラムを図-3に示した。このフルボ酸の画群IIには強い紫外外部吸収を持つ有機物が存在しており、 K_2FeO_4 を添加すると画群IIの紫外外部吸収は急激に減少し特にフラクション番号31の画分の減少が顕著で、それに関連した有機物の構造変化を示唆している。また紫外外部吸収測定で、 K_2FeO_4 の量が増しても画群Iの変化はほとんど認められず、分子量の大きい画群は K_2FeO_4 による酸化作用に対する抵抗性が強いものと思われる。

以上より、 K_2FeO_4 によるフルボ酸の分子量数百程度の有機物に対する酸化作用が示されたがこれらの作用の現われ方は対象となるフルボ酸により異なり一様ではないようである。しかも既述のようにこれらはいずれもリン酸緩衝液中で行なわれたものであり FeO_4^{2-} または Fe^{3+} とリン酸塩との相互作用の影響なども考えられるので、腐植質に対する酸化効果についてはこれらの問題を含めて現在さらに検討を進めている。

＜参考文献＞ 1)加藤、風間、水質汚濁学会講演要旨集 29 (1982) 2)Thompson, Ockerman, and Schreyer, J. Amer. Chem. Soc. 23 1379 (1951) 3)J.D. Carr, NTIS Pub. No. PB 721439 (1977) 4)T.D. Waite, H. Gilbert, J.W.P.C.F. 52 543 (1978)

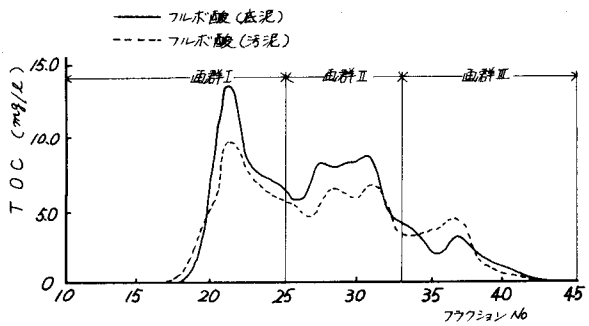


図-2 フルボ酸のゲルクロマトグラム

表-1 鉄酸カルウム濃度と各画群中のTOC割合

(1)フルボ酸 (底泥)				
K_2FeO_4 濃度 (mg/L)	pH	画群I (%)	画群II (%)	画群III (%)
0	7.0	44.4	45.1	10.5
50	7.0	43.1	42.6	14.3
100	7.0	44.9	39.6	15.5
250	7.2	41.0	40.3	19.0
500	7.3	43.3	41.0	15.5

(2)フルボ酸 (汚泥)				
K_2FeO_4 濃度 (mg/L)	pH	画群I (%)	画群II (%)	画群III (%)
0	7.0	43.4	40.4	16.2
125	7.0	43.7	41.0	15.3
250	7.2	42.0	38.9	13.1

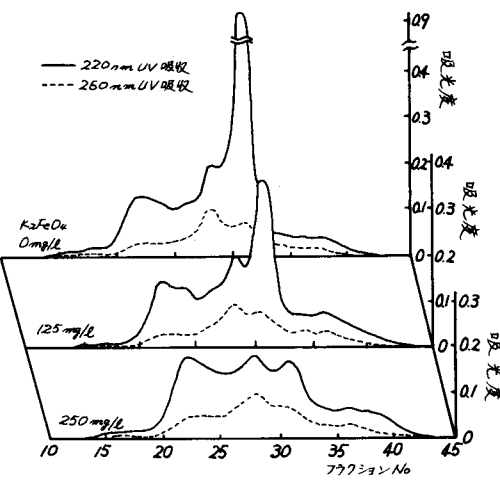


図-3 フルボ酸(汚泥)のゲルクロマトグラム