

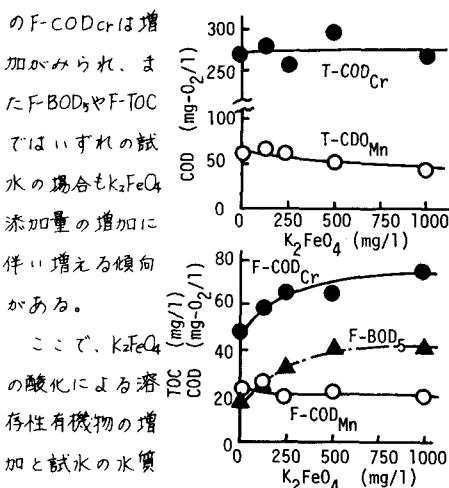
山梨大学工学部 正会員 ○風間ふたば
同上 加藤 健司

1.はじめに 鉄(II)酸カリウム(K_2FeO_4)は表-1のように反応する酸化剤で、分解により水酸化鉄を生成する性質がある。著者らは K_2FeO_4 の特性に着目し、水処理剤としての基礎的研究を進めているが、今回は汚水および都市河川水を対象に、 K_2FeO_4 による水中有机物の酸化について検討した結果を報告する。

2.実験方法 甲府市内の下水終末処理場および市内河川より採取した試水200~500mlに、実験室で合成した K_2FeO_4 粉末(純度95%)を125~1000mg/lとなるよう添加して攪拌後、暗所に24時間放置した。水酸化鉄を含む沈殿部分を攪拌して全有機物濃度(T-COD_{Cr}, T-COD_{Mn})を求め、また0.45μmメンブランフィルター液中の有機物濃度(F-COD_{Cr}, F-COD_{Mn}, F-BOD₅, F-TOC)を測定し、これを溶存性有機物濃度とした。つぎに、初沈水および K_2FeO_4 処理後の液をそれぞれ約20倍に減圧濃縮し、

セファデックスG-15ゲルカラム($\phi 2.1 \times 60\text{cm}$)で分子量分画を行なった。溶離液にpH9.0のNaOH溶液を用い、通過液を5mlずつ分取してTOCと紫外外部吸光度(E_{220}, E_{260})を測定した。なお実験に用いた試水の水質分析結果は表-2のとおりである。

3.結果と考察 図1は、初沈水、終沈水、貢川河川水を用いたときの、 K_2FeO_4 添加量と各有機物測定値の関係を示している。 K_2FeO_4 添加量を増加すると、T-COD_{Mn}はF-COD_{Mn}と同様に、いずれも減少する傾向がみられた。T-COD_{Cr}は測定値の変動はあるものの試水原水の値とほとんど変わらないとみてよかろう。これに対し、終沈水の場合を除いて、溶存性



ここで、 K_2FeO_4 の酸化による溶存性有機物の増加と試水の水質との関係をみると、図2のよう

に懸濁態有機物

		表-1 鉄(II)酸イオンの反応			
純水中での分解反応:		$2FeO_4^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2FeO(OH) + 3/2O_2 + 4OH^-$			
酸化還元反応:		$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e = Fe^{3+} + 4H_2O \quad Eo=2.2+0.03V$			
酸性		$FeO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Fe(OH)_3 + 5OH^- \quad Eo=0.72+0.03V$			

表-2 試水の水質

	初沈水			終沈水		貢川河川水		瀬川河川水	
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
水温 (°C)	18.2	15.0	7.9	15.0	6.4	3.2	5.2	8.0	9.5
pH	17.5	17.0	13.3	17.5	8.8	5.1	8.2	9.5	9.5
SS (mg/l)	167.5	698.0	362.0	1.2	35.4	6.2	3.5	16.8	7.2
IL (mg/l)	134.5	630.0	324.0	N.D.	8.4	3.9	3.0	4.3	4.3
C1 ⁻ (mg/l)	34.8	36.0	36.2	51.2	37.6	11.3	12.7	33.1	33.1
NH ₄ ⁺ -N (mg/l)	44.0	20.8	60.0	12.1	2.7	4.7	4.9	4.8	4.8
NO ₂ -N (mg/l)	109.0	5.0	194.0	4.0	8.0	60.0	43.5	64.0	64.0
NO ₃ -N (mg/l)	0.7	3.1	0.6	7.8	1.9	1.9	0.4	4.5	4.5
PO ₄ ³⁻ -P (mg/l)	3.9	4.0	N.D.	0.9	0.8	N.D.	1.3	N.D.	N.D.
DO (mg-O ₂ /l)	0.1	N.D.	0.6	1.7	9.7	10.6	8.7	6.4	6.4
COD _{Mn} (mg-O ₂ /l)	64.6	246.6	70.4	8.0	5.7	4.8	7.5	5.8	5.8
F-COD _{Mn} (mg-O ₂ /l)	25.3	21.1	—	7.4	5.3	4.1	6.1	4.9	4.9
COD _{Cr} (mg-O ₂ /l)	275.6	10197	310.1	13.5	21.9	14.5	20.3	15.3	15.3
F-COD _{Cr} (mg-O ₂ /l)	49.0	100.5	34.9	11.0	15.2	12.7	17.5	13.0	13.0
BOD ₅ (mg-O ₂ /l)	362.0	672.0	187.0	5.0	11.3	10.6	—	9.0	9.0
F-BOD ₅ (mg-O ₂ /l)	19.0	71.4	—	4.2	14.2	—	14.5	—	14.5

*0.45μm メンブランフィルター液の測定値

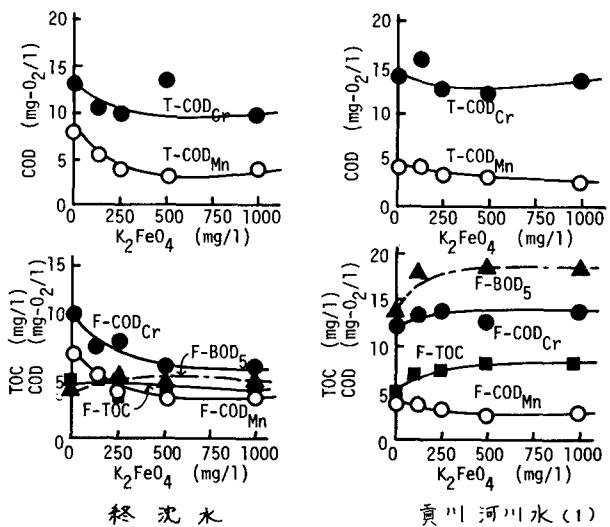


図-1

K₂FeO₄による試水の酸化

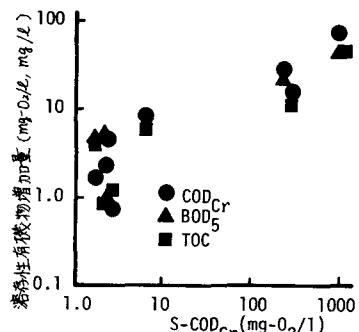


図-2 K_2FeO_4 による溶解性有機物量の増加

試水の懸濁態有機物
図-2 K_2FeO_4 による溶解性有機物量の増加
 $K_2FeO_4 125 \text{ mg/l}, 500 \text{ mg/l}$ 添加したときのゲルクロマトグラムである。分子量4000以上を画群I、4000~100を画群II、100以下を画群IIIとし、各画群中に溶出した炭素量を表-5にまとめた。 K_2FeO_4 添加量の増加につれて画群Iの炭素量が顕著に増加したのは、 K_2FeO_4 により懸濁態有機物が酸化され低分子化して可溶化したためであろう。また画群IIが減少するのに対して画群IIIが増加しているのも、同様に酸化分解によるもので、画群IIにおいてとくにこの傾向が強いものと思われる。図-3で K_2FeO_4 添加量が増加すると画群II、画群IIIともピークが低分子部分に移動していることもこれと示していると考えられる。

また E_{220} , E_{260} の変化をみると、 K_2FeO_4 の酸化により低分子部分で吸光度の減少が着しい。 K_2FeO_4 の酸化による有機物の構造変化を推察するため、紫外部吸光度の高いフラクションの TOC/E_{220} , TOC/E_{260} を求め表-5に付記した。 K_2FeO_4 添加量が増すとこれらはいずれも増加しており、 K_2FeO_4 の作用により紫外部で吸収を持つ化合物の割合が減少していることが明らかとなった。

（参考文献）1) 加藤、風間 水質汚濁学会講演要旨集 29 (1982)

2) 風間、加藤 土木学会第37回年講演要旨集 第Ⅱ部 197 (1982)

3) Thompson, Ockerman & Schreyer, J. Amer. Chem. Soc. 73 1379 (1951)

の多い試水ほど可溶化する有機物量も多いことがわかる。

表-3は、F-TOCに対するF-COD_{Cr}値をまとめたものである。試水によってどの程度は異なるが、ほとんどの場合 K_2FeO_4 添加量が増加すると減少した。またF-COD_{Cr}に対するF-BOD₅値をみると(表-4)、 K_2FeO_4 添加量の増加によって増加する場合が多く、とくに一度生物処理を受けた終済水で著しく、 K_2FeO_4 により生物分解性が高まったものと考えられた。このように、溶解性有機物も K_2FeO_4 の酸化により存在形態が変わることとは確かであろう。

表-3 溶解性有機物の変化 (1)

$$(F-COD_{Cr} (\text{mg-O}_2/\text{l})/F-TOC (\text{mg}/\text{l}))$$

$K_2FeO_4 (\text{mg}/\text{l})$	0	125	250	500	1000
初沈水 (2)	3.02	2.96	2.96	2.70	2.38
(3)	1.78	1.63	1.45	1.69	1.56
終済水	2.22	1.66	2.10	1.42	1.25
貢川河川水 (1)	2.17	2.10	2.16	1.93	1.78
(2)	2.54	1.87	1.88	0.60	0.82
湯川河川水 (1)	1.13	1.20	1.21	1.27	1.10
(2)	3.25	2.61	—	—	3.10

表-4 溶解性有機物の変化 (2)

$$(F-BOD_5 (\text{mg-O}_2/\text{l})/F-COD_{Cr} (\text{mg-O}_2/\text{l}))$$

$K_2FeO_4 (\text{mg}/\text{l})$	0	125	250	500	1000
初沈水 (1)	0.39	0.44	0.48	0.62	0.54
(2)	0.71	0.63	0.49	0.59	0.60
終済水	0.38	0.57	0.64	0.81	0.83
貢川河川水 (2)	1.12	1.31	0.92	1.40	1.33
湯川河川水 (2)	1.12	1.05	0.81	0.68	1.26

表-5 溶解性有機物の変化 (3)

$K_2FeO_4 (\text{mg}/\text{l})$	0	125	500
$\mu\text{g-C}$			
G-I	344	589	888
G-II	1174	849	731
G-III	792	1313	1561
計	2310	2751	3180
TOC/E_{220}			
P-I	411	1144	1789
P-II	133	344	495
P-III	129	321	853
TOC/E_{260}			
P-I	1106	2575	2947
P-II	471	1230	2714
P-III	345	687	2447

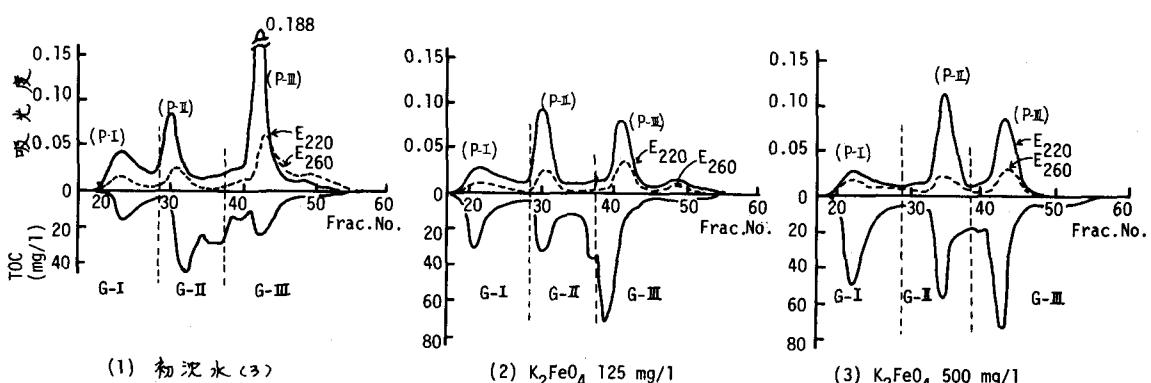


図-3 初沈水および K_2FeO_4 処理水のゲルクロマトグラム