

岐阜大学工学部 正会員 湯浅 晶
 岐阜大学大学院 学生員 ○岸田 孝史
 日本碍子(株) 片岡 哲夫

1. はじめに

過酸化水素と第1鉄塩の混合溶液であるフェントン試薬を酸化剤とするフェントン酸化処理は、酸化力の強いことと処理後の生物分解性の向上、有害な二次汚染成分が残留しないこと、経済的である等の理由で、難生物分解性有機物を多く含む工場廃水の処理に用いられている。フェントン酸化処理では、 $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^- + \cdot\text{OH}$ の反応で発生する水酸基ラジカル($\cdot\text{OH}$)の強力な酸化効果と、 Fe^{2+} や Fe^{3+} の水酸化物による凝集効果の両方が処理に関与するが、それぞれの効果の寄与の度合は対象となる廃水の性質に大きく左右される。本研究では、パルプ廃水のフェントン酸化処理におけるこれらの効果の寄与の度合を検討した。

2. 実験概要

実験試料はKP希黒液を0.45 μm メンブランでろ過後、ろ液を水道水(活性炭吸着処理したもの)で1/1000に希釈したものである。

実験1[フェントン酸化処理実験]

実験手順を図1に示す。 H_2O_2 50, 100, 500, 1000, 1500, 2000 mg/l の各濃度に対して、 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ モル比が0.01~100の範囲で $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 添加量を変化させた。処理水中に生ずる微細フロックを除去するために、PH7に調整後沈澱・ろ過した。処理水中に残留する H_2O_2 や Fe^{2+} はCOD(Mn)の測定を妨害するため、JIS-K8230-1978(KMnO₄滴定による H_2O_2 含量測定法)に準じて H_2O_2 と Fe^{2+} を除去した。また、COD(Mn)の測定は下水試験方法(日本下水道協会)に従った。

実験2[フェントン酸化処理と凝集処理の比較実験]

H_2O_2 濃度1000 mg/l でのフェントン酸化処理実験と、第1鉄塩 $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ および第2鉄塩 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ による凝集処理実験(Fe 濃度0~4000 mg/l の範囲)を行なった。凝集実験の手順は、混入試薬の異なる他は図1の手順と同じである。また、処理水500 ml に対する生成汚泥量(4時間沈澱後のみかけ汚泥量)を測定した。

3. 実験結果と考察

実験1の結果を図2に示す。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ が50 mg/l 以下の領域では、 H_2O_2 濃度の増加とともにCODが減少するが、第1鉄塩量の増加はCOD除去にほとんど寄与しない。

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ が50 mg/l 以上の領域では、第1鉄塩量の増加につれてCODが大きく減少し、 H_2O_2 50 mg/l の場合を除いて $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1000 mg/l ではば一定のCOD除去限界に達する。図3はCOD除去に及ぼす H_2O_2 濃度の影響を示したものである。第1鉄塩濃度が0 mg/l の場合でも H_2O_2 量の増加とともにCODが減少することから、 H_2O_2 自体による有機物の酸化効果が示される。しかし、より大きなCOD除去を得るために必要な $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 500 mg/l 以上のフェントン酸化処理では、 H_2O_2 濃度を100 mg/l 以上に増加させてもCOD除去量の増加にはほとんど寄与しない。

実験2の結果を図4に示す。ただし、便宜上、第2鉄塩 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ の濃度は、Feとして同量となるような第1鉄塩 $[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$ の濃度に換算して示す。

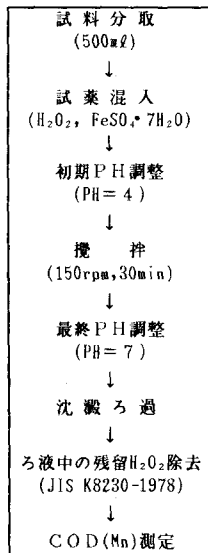


図1 実験手順

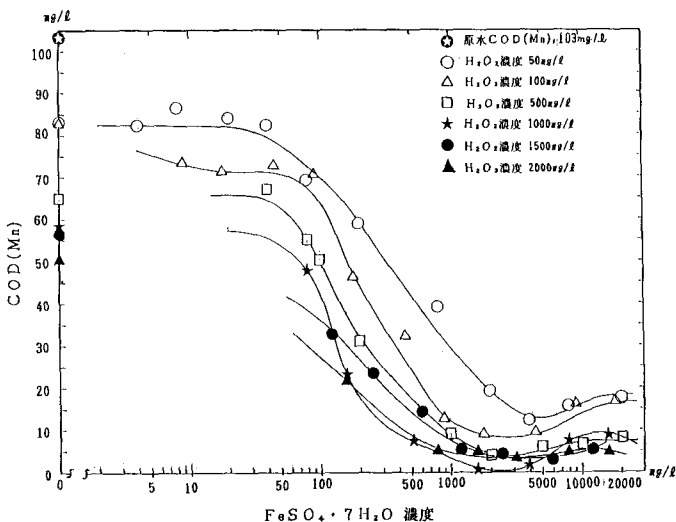


図2 フェントン酸化処理実験結果

第1鉄塩による凝集効果は $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 500mg/l以上でようやくあらわれる(曲線1)のに対して、第2鉄塩では100mg/l($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 換算値として)以上で凝集効果があらわれ始める(曲線2)。フェントン酸化処理(曲線3)において第1鉄塩の効果があらわれ始めるのは $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 100mg/l以上においてであり、第2鉄塩による凝集開始点と一致する。このことと、フェントン酸化処理と第2鉄塩凝集処理で発生する汚泥量がほぼ同じであることを併せ考えると、フェントン酸化処理においては、生成した Fe^{3+} の水酸化物による凝集効果の寄与が大きく、その寄与の度合が曲線2で示される(最大に見積って)と考えてよい。

曲線2と曲線3のCOD除去量の差異は、凝集効果を差し引いたフェントン酸化独自の効果(最小に見積って)とみなされよう。ただし、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ が50mg/l以下の領域でのフェントン酸化処理では第1鉄塩量の増加がCOD除去量の増加に寄与しないことから、この領域では水酸基ラジカル($\cdot\text{OH}$)がほとんど生成されないか、あるいは生成されたとしても($\cdot\text{OH}$)の酸化効果は H_2O_2

独自の酸化効果(H_2O_2 1000mg/lでCOD除去率 30%)以上に強いものとはならない。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 100mg/l以上の領域におけるフェントン酸化処理では、 Fe^{3+} の水酸化物が生じていることから水酸基ラジカル($\cdot\text{OH}$)が生成されていると考えてよいが、この領域での酸化効果もまた、 H_2O_2 のみで達成しうる酸化効果を越えるものとはなっていない。

このようにパルプ廃水のフェントン酸化処理においては、水酸基ラジカルが担う酸化効果の役割を明確に評価することはできないものの、同量の鉄塩濃度(Fe^{3+} , Fe^{2+} とも)での凝集処理よりも大きなCOD除去を達成しうる。 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1000mg/lと H_2O_2 1000mg/l

の条件でのフェントン酸化処理では、COD除去率が約90%に達し、同量の Fe^{3+} による凝集処理におけるCOD除去率(約75%)と比べると、最小に見積もってCOD除去率15%に相当する酸化独自の効果が上乗せされたことになる。

4. まとめ

フェントン酸化法によるパルプ廃水の処理を行なって90%以上のCOD除去率を達成したが、生成した水酸基ラジカル($\cdot\text{OH}$)自体による酸化効果に比べると、同時に生成した Fe^{3+} の水酸化物による凝集効果の寄与の度合の方がはるかに大きいことが示された。

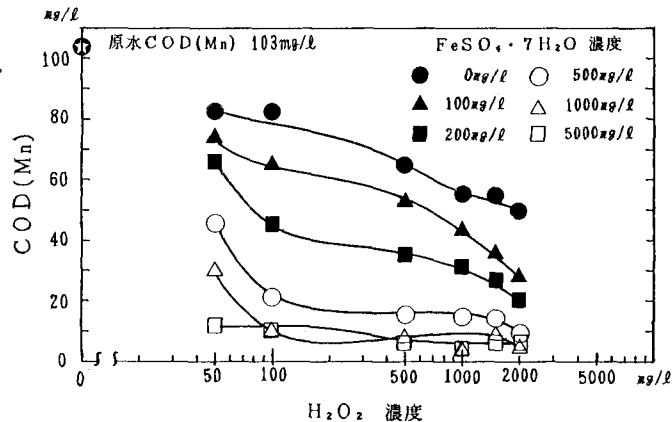


図3 フェントン酸化処理における H_2O_2 濃度の影響

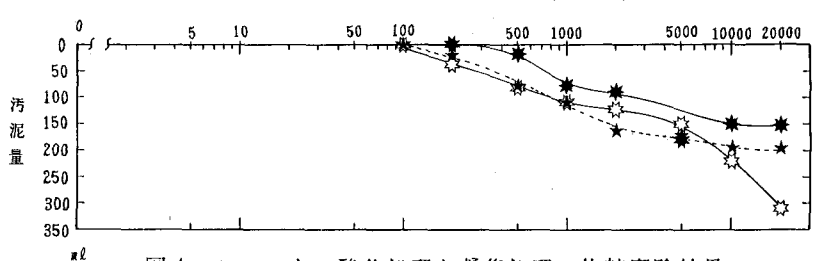
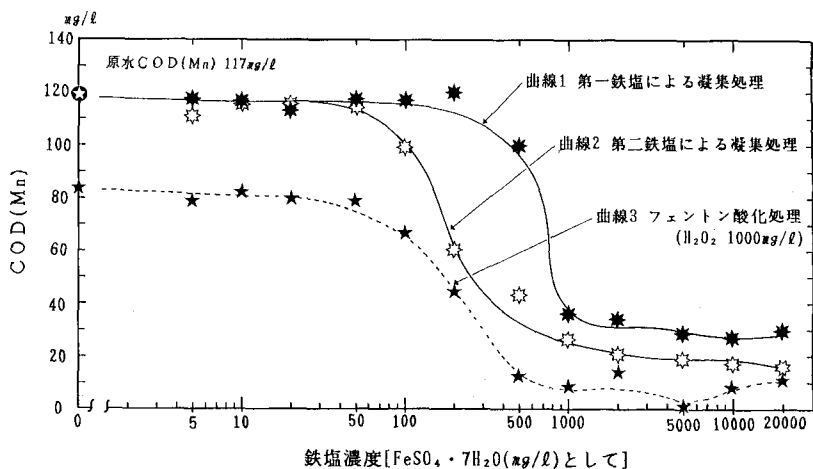


図4 フェントン酸化処理と凝集処理の比較実験結果