

過酸化水素による合成洗剤の除去

室蘭工業大学 正会員 穂積洋

1. はじめに

合成洗剤は、昭和20年代後半から我が国でも使用され始め、昭和30年頃よりその生産量、使用量が急激に増大し、現在では単位平地面積当りの消費量は日本が世界最高であり、また、多種多様の洗剤が用いられている。合成洗剤は本体である界面活性剤とビルダーとが主なり、界面活性剤としてはアルキル・ベンゼン・スルホンート(ABS)が最も広く用いられている。合成洗剤の成分はその使用目的によって相違があるが、弱アルカリ性洗剤の一般的組成は、界面活性剤(ABS) 15~20%、ビルダーとしてトリポリリン酸ナトリウム 20~30%、炭酸ナトリウム 2~5%、珪酸ナトリウム 3~10%、カルボキシ・メチルセルロース 0.5~1.0%、蛍光増白剤 0.2~0.5%、ボクソール、その他 45~50%で、人体に及ぼす影響および環境汚染問題を引起している。

合成洗剤の使用基準は、脂肪酸系以外の場合には界面活性剤の濃度は0.1%以下にしなければならないとされているが、合成洗剤の人体に及ぼす影響について使用当所から有益説と無益説があり、現在もその論争中である。その論争点の主なものとしては、体内吸収性と排泄性、変性、慢性中毒、皮膚障害、発癌と発癌補助性、催奇形性や溶血性等が挙げられる。¹⁾

合成洗剤の安全性に関して疑念が持たれ、合成洗剤の使用そのものが問題とされているが、一方、合成洗剤の消費量の増大、環境汚染も深刻な状況に至っている。使用者初は非生分解性(ハード型)のABSが用いられて問題とし、1960~1970年にかけて世界的に生分解性(ソフト型)のABSに切換えられ、我が国でも85%以上の生分解を目標としてソフト型ABSに切換えられたが、下水処理施設の普及率の低い我が国ではその効果は極めて低く、河川、湖沼等の表流水、地下水や流域の汚染が進行し、水道水源の汚染、魚類、プランクトン、藻類等に対する毒性やビルダーとして用いられているリン酸塩による富栄養化現象等が問題となっている。現状では下水処理施設の整備が急務であるが、活性汚泥等の生物処理ではABSの分解は完全なものではなく、ABS濃度が高いと酵素作用が阻害され²⁾、その処理機能の低下する。また、界面活性剤の細菌への吸着性は非常に強く、ABSの消失は必ずしも生物分解によるものではなく、主として吸着によるものであるとも言われている³⁾。また、富栄養化物質であるリン酸塩は通常の生物処理で除去できず、3次処理が必要である。

合成洗剤による水質汚染の問題とされるのは現在のところ界面活性剤(ABS)とリン酸塩であるが、本研究ではABSを対象とし、酸化剤によるABSの分解除去を目的として実験を行った。

2. 実験方法

実験は過酸化水素と酸化剤とし、触媒としてオキニオンとオキシニオンを用いて行った。反応終了後に溶解性汚染物質が水中に残らないので、上記の混合薬品を用いることとした。実験の手順は次のようである。①1ℓビーカーに蒸留水と入れ、恒温水槽中に静置して所定の水温にするまで放置し、②定量のABSを添加し、マグネチックスターラーで攪拌しつつ溶解し、③次いで、所定のPHとるように希硫酸又は稀水酸化ナトリウム溶液を加え、④所定濃度とるように触媒溶液と過酸化水素溶液と順に注入し、⑤所定の時間、隔毎に採水して、そのABS濃度とPHを測定する。また触媒溶液を添加した後にはPH調整と行ない、その場合のPH、過酸化水素濃度およびオキニオン濃度の経時変化とABS濃度 50mg/l と 0mg/l の場合について測定した。

なお、ABS濃度とオキニオン濃度の測定はそれぞれメレンブルー法およびオルトフェナントロリン法による。過酸化水素濃度の測定は鉄遊離の影響がなくなるように硫酸タン法(濃度 400mU)による⁴⁾。PHはPH

メーターによって測定し、又、参考のために酸化還元電位と測定した。

3. 実験結果と考察

ABS 50 mg/l の供試水の pH と 4.01 を調節し、 H_2O_2 、 $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ と種々の割合で添加して、5 分間反応させた場合の結果と、縦軸に ABS 除去率、横軸に ABS 1 モル当りの $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ モル濃度ととり、ABS 1 モル当りの H_2O_2 モル濃度をパラメーターとしてプロットすると、図-1 に示すようである。この場合の水温は 20°C の一定値に保った。ABS の除去率は $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ の濃度とともに高くなるが、ABS 1 モル当りの $FeSO_4(NH_4)_2SO_4$ の添加量が 6 モルのときに最大の除去率を示し、触媒添加量がそれ以上になると除去率は低くなる。又、ABS の除去率は H_2O_2 添加量の増大とともに高くなる。ただし、ABS 1 モル当りの H_2O_2 の添加量が 6 モル以上では ABS の除去率はそれほど変化せず、 H_2O_2 添加量増大の効果は小さい。図-1 の結果は H. R. Eisenhauer の結果とほぼ同一の傾向を示しているが、その除去率は本実験の方が高い。この点と検討するために、図-1 と同一の実験を蒸留水の代わりにイオン交換水を用いて行ってみた。この場合の結果は図-1 と同一の傾向を示すが、図-1 に比して若干高い ABS 除去率が得られた。イオン交換水は蒸留水に比してその純度が高いため、ABS 除去率の相違は水の純度が異なることによるものと考えられる。図-1 の結果から、以後の実験は ABS 1 モル当りの酸化剤と触媒添加量とそれぞれ 9 モル及び 6 モルの条件で行った。

図-2 と図-3 はそれぞれ ABS 濃度 50 mg/l 及び 100 mg/l の供試水を用いた場合の反応時間に対する残留 ABS 濃度の変化を示したものである。残留 ABS 濃度は反応開始直後に急激に減少し、10 分間の反応で 8.5 ~ 9.0 程度程度の ABS が除去され、反応時間 10 分以上ではその減少は緩やかになり、7.5 時間以降ではほとんど変化せず、反応時間 10 時間程度で残留 ABS はほぼ 100% 除去されている。反応初期における残留 ABS の変化を調べるために、反応時間 0 ~ 5 分間における ABS の経時変化をおいてプロットすると、図-4 に示すようである。反応開始直後の 1 分間で ABS の 75 ~ 80% 程度が除去されている。したがって、瞬時的に反応が進行し

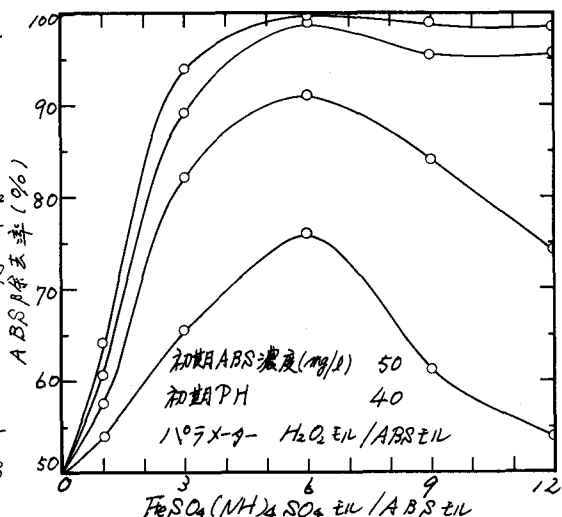


図-1 ABS の除去率及び触媒添加量の効果

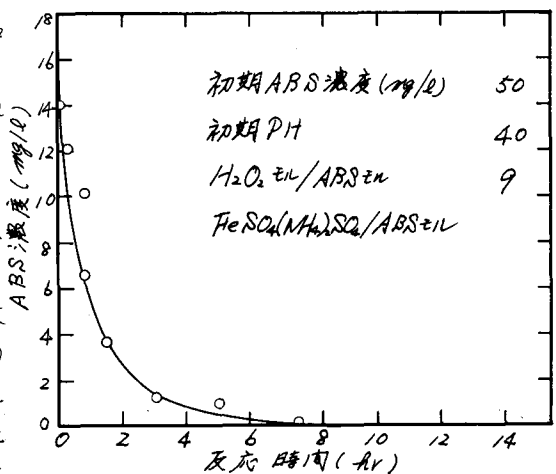


図-2 ABS の経時変化

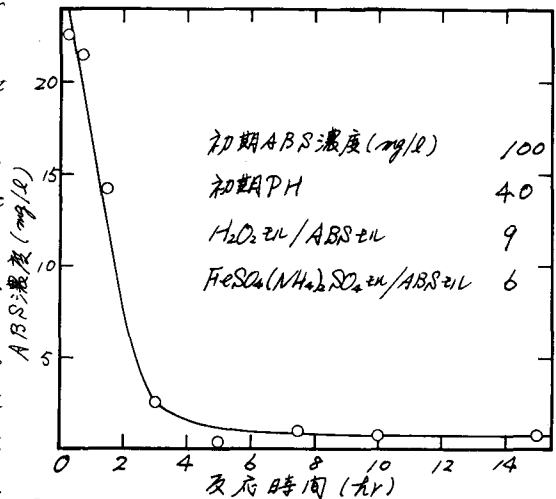


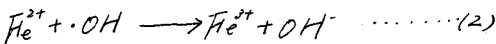
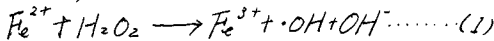
図-3 ABS の経時変化

てあり、初期における反応速度は極めて高いものと考えられる。

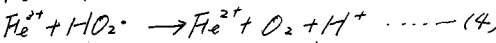
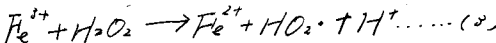
図-5は図-2と同一の条件下におけるオ-鉄の経時変化を示したものである。図-2, 3, 4と同様に、オ-鉄は初期において急激に減少し、反応時間1時間おきの濃度は0近くまで減少し、オ-鉄および人と全てがオ-鉄に酸化されていることを示している。図-6の実線は同様にH₂O₂の経時変化を示したもので、初期における変化は急激で、その後のH₂O₂の変化は極めて緩慢である。又、図-6の破線はABS濃度0mg/lの試水にH₂O₂とFeSO₄(NH₄)₂SO₄を添加したときのH₂O₂の経時変化と、一点鎖線はH₂O₂のみを添加したときのH₂O₂の経時変化を示したものである。H₂O₂は単独の場合にはわずかに減少するのみで、自己分解速度は極めて小さく、減少したH₂O₂のほとんどがオ-鉄とABSの酸化に費やされている。又、ABSが存在しない場合のH₂O₂の変化はABSが存在する場合とそれと比べて大きい。すなわち、H₂O₂とオ-鉄との反応に着目すれば、除去対象物質であるABSは反応阻害物質である。以下に示されるように、ABSはH₂O₂と鉄イオンとの反応で生ずるヒドロキシルラジカルとペルヒドロキシルラジカルによって酸化されるのであるが、その生成反応を妨げる物質としても作用するものである。

H₂O₂は、単独ではその反応速度は極めて遅く、酸化剤としては不利であるが、鉄塩の存在下では次の反応を生じて分解が促進される。

オ-鉄との反応では



又、オ-鉄との反応では



式(1)の反応は明らかに速く、式(2)のそれは非常に遅い。又、式(2)と式(4)のヒドロキシルラジカルおよびペルヒドロキシルラジカルはオ-鉄、オ-鉄の反応は他の反応物質が存在する場合には競合する反応である。反応初期におけるABSの急激な減少は式(1)の反応によるヒドロキシルラジカル・OHとABSの反応によるもので、その後の緩慢な反応は、生成されたFe³⁺とH₂O₂との間に式(4)の反応が生じ、式(1)〜式(4)の

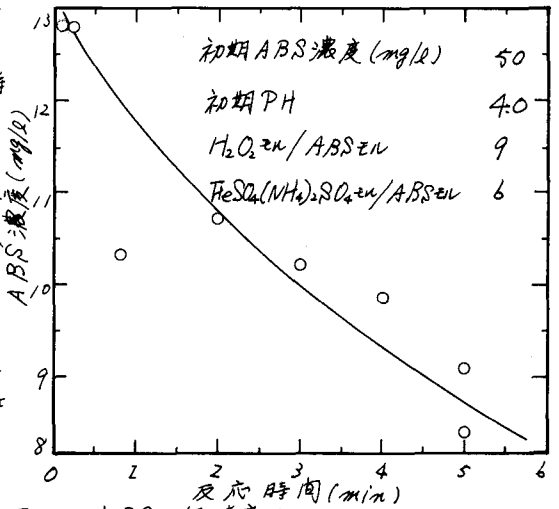


図-4 ABSの経時変化

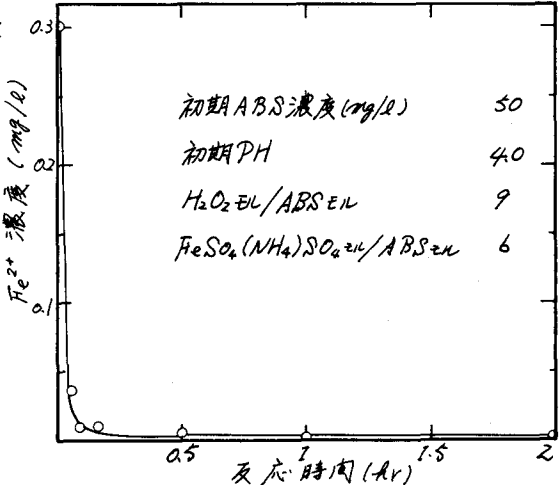


図-5 オ-鉄イオンの経時変化

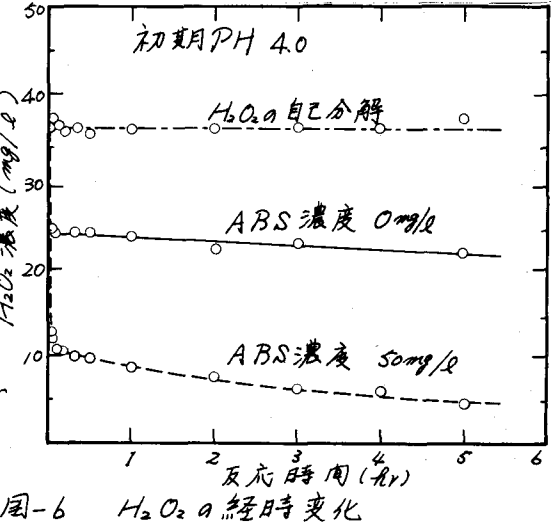


図-6 H₂O₂の経時変化

の反応が同時に進行することによるものと考えられる。
 一方、ABSの緩慢な減少は(13)の遅延反応による
 ことによるものと考えられる。又、図-7の結果は次の
 ように考えられる。H₂O₂量が增大するとABS
 の除去率が低くなるのは当然であるが、Fe²⁺が最適濃度
 以上になると、ABSと・OHとの反応と余剰のFe²⁺と・
 OHとの反応が互いに競合し、ABSの分解に有効な・
 OH量が減少し、その結果、ABSの除去率が低下する
 のと考えられる。

H. R. Eisenhauer は反応終了後のPHと平衡
 PHとし、初期PHと平衡PHの関係と求めた。図-8
 の黒丸はその結果で、初期PHが4~11の範囲ではPH
 変化は小さく、平衡PHは3~3.5程度と定ま
 っている。この点を確かめるために、初期PHの調整順序
 を変えて実験を行った。供試水のPHを調整した後、
 両薬品を添加した場合の初期PHと平衡PHの関係は図
 -8の白丸の如くで、黒丸の値とほぼ同等の結果が得ら
 れた。この場合のPH変化は薬品を添加した瞬間にのみが
 平衡PH付近にまで低下した。一方、図-9は、触媒を
 添加した後PHを調整し、次に酸化剤を添加した場
 合の初期PHと平衡PHの関係と示したものである。平
 衡PHは初期PHより若干低い程度で大きく変化し
 ない。したがって、図-8の結果は、次式のような加水
 分解反応によって生成することによる奇手は少なく、
 FeSO₄(NH₄)₂SO₄溶液の添加そのものによってPHが
 変化することの奇手によるものである。

$Fe^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + H^+ \dots\dots (15)$
 式(15)の反応は単純化して示されているが、鉄イ
 オンは6個の水分子を持ち、PHが以下ではその大部
 分が溶媒性の $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ の形で存在し、PHが高
 くなるにつれて種々の形の溶解部分が混在し、PHが
 以上では $Fe(OH)_4^-$ といった形の負のイオン等が生成さ
 れる。又、PHが4では加水分解反応が起り、種々の形
 の不溶性の水酸化重合物が生成される。このため、系
 のPHは変化するのであるが、図-9の結果ではその変化
 はその程度であるものではないと考慮される。

次に、系のPHとABS除去率の関係を示すと、図-
 10の如くである。この場合のPHとしては平衡PHを用
 いたが、初期PHとの相違は0.1~0.5程度であるから
 横軸はほぼ同様に初期PHに読み換えてよい。ABSの除

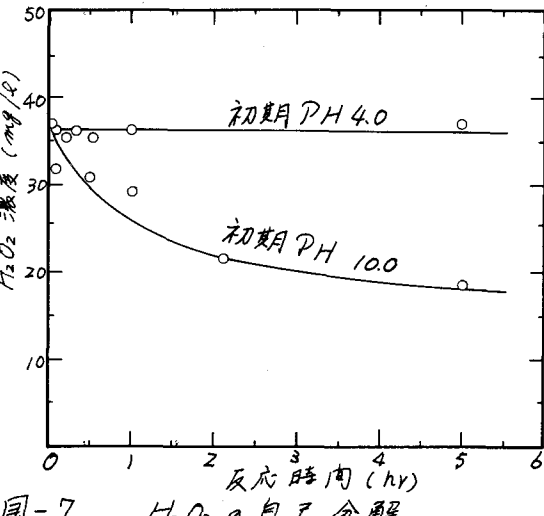


図-7 H₂O₂の自己分解

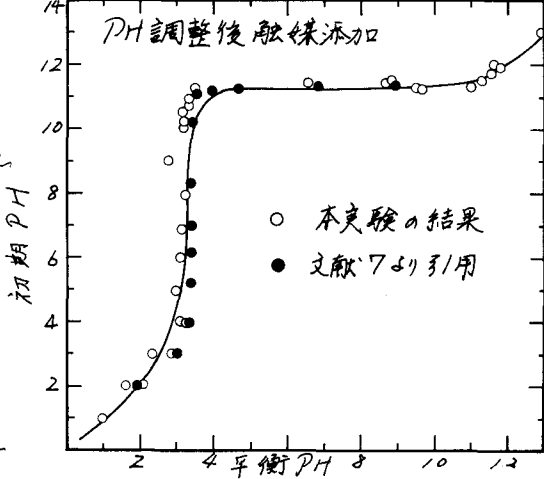


図-8 初期PHと平衡PHの関係

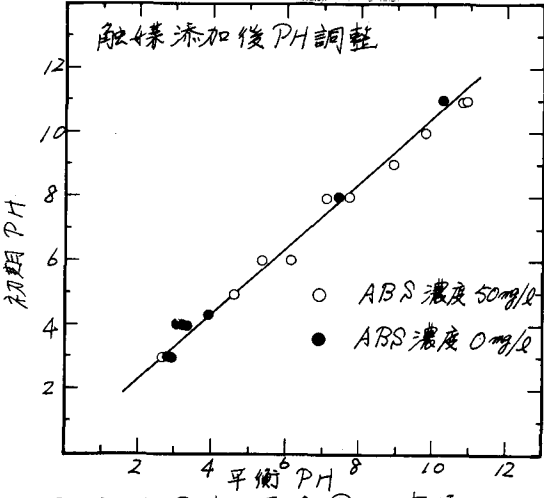


図-9 初期PHと平衡PHの関係

去率に及ぼすPHの影響は非常に大きく、PH2.0付近で最大の除去率が得られ、PHの増大とともに除去率は急激に衰へたり、PH6.5以上ではその除去率は50%以下となる。80%以上の除去率が得られるPHは2~4の比較的狭い領域に限られる。高PH領域においては、図-7に示すようにH₂O₂の自己分解が起り、有効な酸化剤量が減少することに加えて、加水分解反応によって鉄の水酸化重合物の生成され、有効な触媒量が減少するので、ABSの除去効果があるものと考えられる。又、ABSは鉄やアルミニウムの水酸化物に吸着される性質を有しているため、水酸化物の存在するとABSの一部は酸化分解されずに吸着除去され、発生源泥中にABSが残留することになる。したがって、ABSの除去に際してはなるべく低PH側で完全に酸化分解することが望ましい。車のPHが高い場合には酸化反応の他に複雑な加水分解反応が加わり、種々の形の溶解性及び不溶性の水酸化重合物が生じ、さらに、吸着によるABSの吸着機構が追加されるので、ABSの除去機構は低PHにおけるそれらに比して非常に複雑となる。これ等について今後検討することとする。

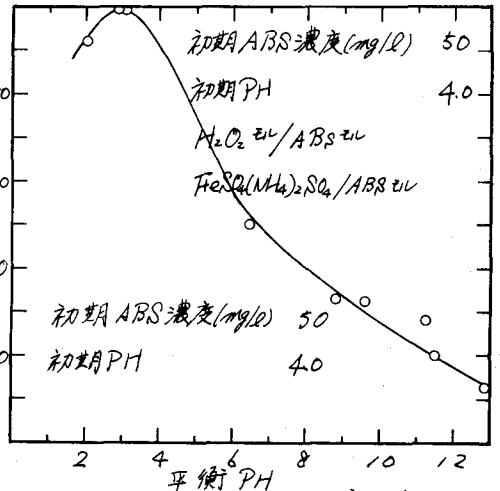


図-10 PHによるABS除去率の変化

次にABSの酸化処理における温度の影響について述べる。図-11は、反応時間45分および5時間におけるABSの除去率と水温の相関を示したものである。反応時間45分ではABSの除去率、水温10℃のとき85%、水温50℃で97%で差がみられるが、反応時間5時間ではABSの除去率、水温10℃で95%、水温50℃で99.9%でその差は小さくなっている。さらに長時間

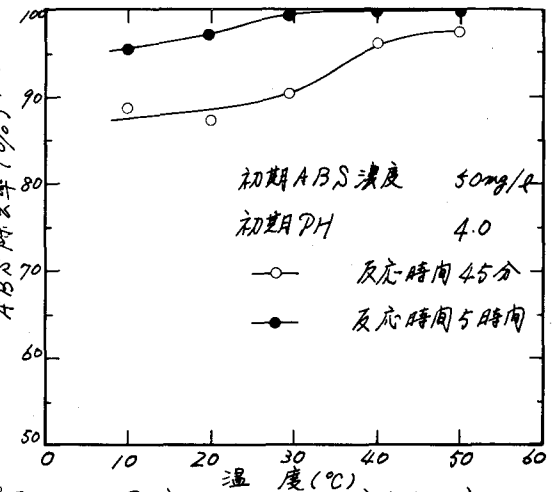


図-11 温度によるABS除去率の変化

の反応と行えばその除去率がほぼ同じになるものと考えられる。ABSの除去速度は水温の上昇とともに大きく増すが、水温10℃でもその速度は比較的大きく、除去率に及ぼす水温の影響はそれほど大きくはない。又、低水温においてもABSの除去率は高く、効果的処理が期待できる。

最後に、触媒として種々の形の鉄塩を用いた場合の結果について述べる。図-12は、水溶液FeSO₄(NH₄)₂SO₄、FeSO₄+Fe₂(SO₄)₃、FeCl₃及びFe₂(SO₄)₃(NH₄)₂SO₄触媒とした場合の反応時間45分、5時間及び25時間におけるABSの除去率と

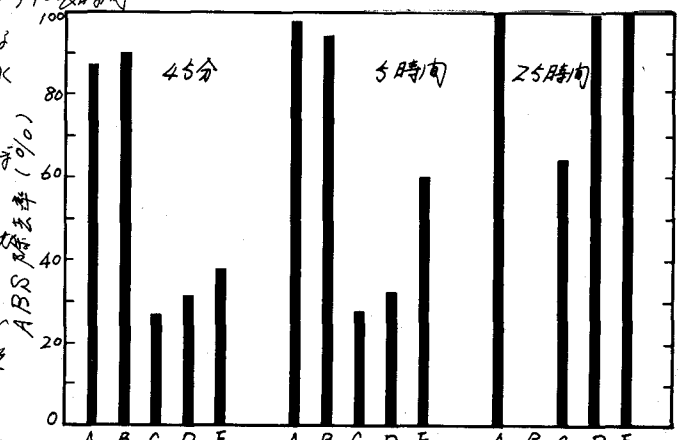


図-12 ABSの除去に及ぼす触媒の効果
A: FeSO₄(NH₄)₂SO₄ B: FeSO₄ (文献7に於て)
C: FeCl₃ D: Fe₂SO₄ E: Fe(SO₄)₂(NH₄)₂SO₄

示したものである。ただし、 Fe_2SO_4 の結果はH. R. Eisenhauerによるものを引用したものである。 $FeSO_4$ (NH_4) SO_4 と Fe_2SO_4 のオキニウム触媒とした場合にはABSの除去効果はほぼ等しく、反応初期に Fe^{2+} 濃度70~90%の高い除去率を示し、反応時間5時間で除去率は97~96%である。オキニウム触媒とした場合のABSの除去率は反応時間45分で26~38%、反応時間50分間で20~60%程度で、オキニウムに比して反応速度が遅くその除去効果は悪い。ただし、長時間の反応を行うと、 $FeCl_3$ とオキニウム触媒とした場合のABSの除去率はオキニウムの場合と同様にほぼ100%となる。オキニウム触媒として用いる場合には式(1)で示される反応が主として進行し、ヒドロキシラジカルが通常より供給されるのに対し、オキニウム触媒と用いる場合には式(3)の反応によって Fe^{2+} が生じ、次に式(1)の反応が進行する。この場合、反応速度の違いは式(1)が得られるので、オキニウム触媒と用いる場合のABSの除去速度はオキニウム触媒と用いる場合に比して遅くなるものと考えられる。オキニウムの中では、 $Fe_2(SO_4)_3$ (NH_4) SO_4 と触媒とする場合の除去速度が速く、 $FeCl_3$ と用いた場合の除去速度が最も遅い。又 $FeCl_3$ の場合には長時間の反応でもABSの除去率は65%程度で、触媒としての効果は最も悪い。これはオキニウムイオンである過酸化水素イオンがオキニウムイオンによる H_2O_2 の分解反応もしくはヒドロキシラジカルとペルヒドロキシラジカルによるABSの酸化分解を阻害しているためであろうと考えられる。

4. あとがき

合成洗剤に含まれている種々の成分の中で現在環境汚染物質として問題とされているABSの過酸化水素とオキニウムによる酸化分解処理について検討した。オキニウム触媒として用いる場合の最適pHは3.0前後で、反応速度は極めて速く、高除去率が得られる。オキニウム触媒とする場合にはオキニウムに比して反応速度が遅く、高除去率を得るためには常温で長時間の反応を行うか、温度を高めて短時間の反応を行う必要がある。オキニウムの中では、 $FeCl_3$ の触媒効果はオキニウムイオンの阻害作用のため最も劣る。

合成洗剤の成分の中でABSと関係する環境汚染上問題とされている高栄養化現象の原因物質であるクニウムと過酸化水素を同時に処理する場合には、まず始めに低pH側でABSを酸化分解処理し、次にpHを高いpH側の処理反応で生成されるオキニウム触媒としてリン酸塩と炭素沈殿法によって除去するといった二段構えの処理が考えられる。これについては現在検討中であり、別の機会に報告することとしたい。

最後に、本研究に当って実験面で御協力頂いた東京工大51年度卒業生奥田邦博君並びに現在卒業論文に取り組んでいる加藤雅幸君に感謝の意を表す。

引用文献

- 1) 今木高, 大木幸介, 高山新一: 洗剤の科学, P.36, P.38, トムス出版, (1975)
- 2) 柳澤文正; 日本の洗剤その経緯, P.110~156, 横文堂出版K.K (1977)
- 3) 門余仁之; 洗剤の技術—L.O.V.による化学公報, P.113~163, 新時代社 (1977)
- 4) 野中八郎; 下水処理プロセスとプロセスの設計, P.17~18, 日本下水道協会 (1967)
- 5) I. J. Higgins & R. G. Burns 著, 緑板邦秀, 船越浩記; 汚染の化学—微生物による浄化—P.42, 地人書館, (1977)
- 6) G. M. Eisenberg; "Colorimetric Determination of Hydrogen Peroxide," I. E. C., Vol. 15, No. 5, P. 207~208 (1943)
- 7) H. R. Eisenhauer; "Chemical Removal of ABS from Wastewater Effluents" Jr. W. P. C. F. Vol. 7, No. 1, P. 567~577 (1965)
- 8) D. F. Bishop et al; "Hydrogen Peroxide Catalytic Oxidation of Refractory Organic in Municipal Waste Waters" I. E. C., Vol. 7, No. 1, P. 110~117. (1968)
- 9) 守永健一; 酸化と還元, P. 32, 養華堂, (1975)
- 10) W. Stumm, G. F. Lee; "The Chemistry of Aqueous Oxon." Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie, 81e Vol. XXII, (1960)
- 11) V. V. Volk, M. L. Jackson; "Alkyl Benzene Sulfonate and Linear Alkylate Sulfonate Adsorption by Alumina and Silica." Jr. W. P. C. F. Vol. 40, No. 2, P. 203~210 (1968)