

新処理技術

難分解性有機物質含有廃液のフェントン法による酸化処理

岡山大学環境管理センター

竹内 文章・伊永 隆史・篠田 純男・高橋 照男

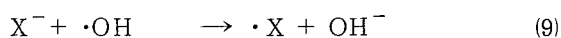
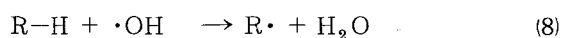
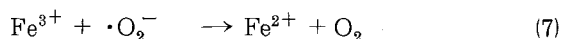
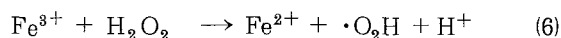
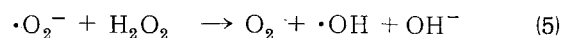
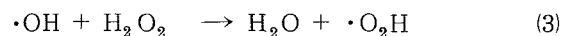
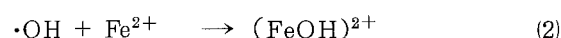
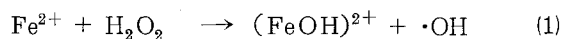
1. はじめに

岡山大学において、教育研究・医療活動に伴って発生する廃液は、多種で不安定な排出特性を持つために、その把握は難しく、総発生量は年々急増加傾向にある。そのなかには処理が困難な難分解性有機物質等を含有するものも増えている。このような廃液としては、非常に高いCOD, BODを示す写真廃液をはじめ病理研究等で使用されるカコジル酸（ジメチルアルシン酸）等の有機ヒ素化合物、ヘマトキシリンによる水銀含有染色廃液、重金属と有機物とが混合した染料・絵具廃液等があげられる。これらの難分解性の有機化合物あるいは有機金属化合物等を含有した廃液は、従来の無機廃液にも有機廃液にも属さないものもあり、既存の凝集沈殿処理法及び常温フェライト化法等の化学的な処理設備による処理では、処理効率が悪く、また焼却処理法では、重金属、排ガスの管理、炉や煙道が痛みやすい等の問題点があるために、現段階では、適切な処理が不可能な場合もあり、濃縮貯留等の消極的方法にたよらざるを得ないものもあるのが現状で、その処理システムの開発及び設備の更新等が環境管理センターでの急務の課題となっている。

そこで本稿では、難分解性有機物質含有廃液の適切な処理方法を検討するために、まずはじめにフェントン法による写真現像廃液の酸化処理を中心に検討し^{1,2)}、さらにカコジル酸廃液への応用についての検討を行い³⁾、実際の難分解性有機廃液あるいは有機物含有無機廃液等の処理または前処理を行ううえでの知見を得たので報告する。

2. フェントン法の反応機構

過酸化水素は、単独では酸化力は弱いですが、フェントン試薬と呼ばれる過酸化水素と第一鉄塩の混合溶液は、強力な酸化力を示す。ここでフェントン法の反応機構を紹介する。この酸化作用は過酸化水素と第一鉄塩の反応によって生成する水酸基ラジカル($\cdot\text{OH}$)による。このラジカルの発生機構とその後のラジカルの挙動は、式(1)~(7)のように説明される。これらの反応によって生成された水酸基ラジカルによる有機物の酸化反応は、素反応として式(8)で示される水素引き抜き反応と、式(9)で



示される陰イオンの酸化反応である。そして、これらの反応で生成した $\cdot R$ や $\cdot X$ が更に $\cdot OH$ や H_2O_2 , $\cdot O_2^-$, $\cdot O_2H$ と反応し有機物が分解される。鉄塩の挙動について考えると、還元性のラジカルによって Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元され、式(1)の反応へ利用される。

3. 実験装置及び方法

実験に用いた装置の概要を図1に示す。反応槽は内径103 mm、深さ155 mmのガラス円筒状である。反応液は恒温槽によって反応温度の設定をし、スターラによって攪はんする。試料はまず濃硫酸でpH調整した後硫酸鉄(II)あるいはその水溶液を加えてから、30 vol %あるいは希釈した所定の分量の過酸化水素水をマイクロフィーダーを用いて徐々に添加した。なお試料としては、岡山大学環境管理センターに持ち込まれた使用済現像液の混合廃液（混合現像廃液）、未使用の現像液または定着液を規格通りに調整したもの及び含有難分解性物質水溶液等を用いた。反応液を予想されるCODに応じて0.5～10mlを正確にサンプリングし、直ちに3N水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応を停止し水酸化鉄(III)を沈殿させた後、CODを100℃酸性過マンガン酸カリウム法で測定することによって、便宜上有機物の酸化分解を評価することとした。

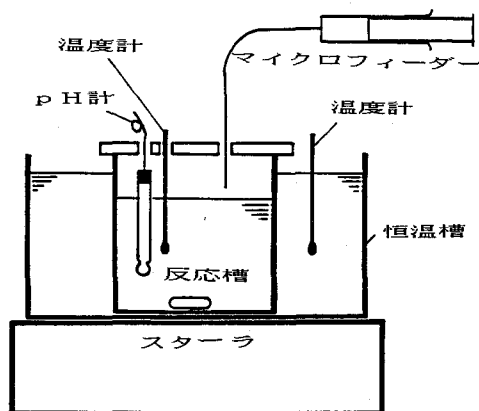


図1 実験装置概要図

液または定着液を規格通りに調整したもの及び含有難分解性物質水溶液等を用いた。反応液を予想されるCODに応じて0.5～10mlを正確にサンプリングし、直ちに3N水酸化ナトリウム水溶液を加えて反応を停止し水酸化鉄(III)を沈殿させた後、CODを100℃酸性過マンガン酸カリウム法で測定することによって、便宜上有機物の酸化分解を評価することとした。

4. 実験結果及び考察

4.1 フェントン法の可能性

写真廃液の処理で、焼却処理方法は別として、凝集沈殿法及び次亜塩素酸ナトリウム等による酸化法では、40%程度しか分解せず、オゾン酸化法、電解酸化法では、処理コストが高価であるにもかかわらず90%程度の分解率しか期待できない。そこでフェントン法によって、どの程度の処理が可能かを把握するために、まず各種現像・定着液等についてフェントン試薬の濃度が十分高い条件で処理を行った結果を表1に示す。いずれもCODの除去率 η_D (CODの減少値を処理前のCODすなわち COD_0 で除した値)は97～100%近くの高い値を得た。この現像液の種類による η_D の相違は、それぞれの有効成分の組成等によるものである。混合現像廃液については、反応開始前に赤紫色であった液は、反応の開始すなわち過酸化水素水の添加とともに黒褐色になり、反応が進行するとともに赤褐色、茶褐色さらに黄色（反応停止後は上澄み液は透き通った無色）へと漸次変化し、反応の進行を目視で観察することが可能であった。また反応が停止するまで二酸化炭素及び酸素等による発泡が生じることをオルザットガス分析装置によって確認した。これらの結果は、反応は激しいが処理効率の良い例である。反応開始から20分程度が、特に激しく、このときの反応液温度 T を測定したところ、初期設定温度 T_0 が298Kの場合で、 T は363K近くまで上昇したことから、反応全体としてかなりの発熱を伴うことがわかった。これは、試料の COD_0 がかなり高く、しかも難

表1 フェントン法による写真現像廃液・現像液・定着液の処理結果

試料	化学的酸素要求量 [mg/l]		COD 除去率 η_D [%]
	処理前 COD ₀	処理後 COD	
混合現像廃液 (A)	12400	81	99.3
混合現像廃液 (B)	22000	198	99.1
混合現像廃液 (C)	62300	291	99.5
コダック D-76	11100	260	97.7
コダック D-19	14300	247	98.3
富士 ミクロファイン	10100	43	99.6
富士 パンドール	10700	199	98.1
富士 コピナール	12000	154	98.7
富士 コレクター	5480	97	98.2
富士 ホビー	56100	94	99.8
コニカ カラー現像液	18500	147	99.2
コダック エクタプリント2	39500	140	99.7
コニカ カラー定着液	89600	482	99.5

$$\text{COD 除去率 } \eta_D = \frac{(\text{COD}_0 - \text{COD})}{\text{COD}_0} \times 100 [\%]$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 5550 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}, [\text{Fe}^{2+}] = 140 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}, \text{pH} = 3, T_0 = 323 \text{ K}$$

分解性有機物質を多量に含有しているためと、酸化分解後のCODを可能な限り低減させることを目標としたため、硫酸鉄(II)の濃度をかなり高くして、高濃度の過酸化水素水を連続添加したためである。このように反応が激しいのは現像廃液特有の現象である。しかしこの処理の後で引き続き化学的処理あるいは生物学的処理等の二次処理を行う場合のように、さほど高い処理効率を要しない場合は、過酸化水素水の添加量を、かなり低減できることもわかった。3~5 vol %程度の過酸化水素水を用いて、同様な実験を行った場合は激しい発泡はなく、発熱も333 K程度でおさまり、 η_D は95%程度まで可能であった。

4.2 最適pHの検討

反応液のpHが処理効率におよぼす影響について検討した。実験は混合現像廃液(A)を用い、pHを1~7に調製し、 $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mol} / \text{m}^3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mol} / \text{m}^3$, $T_0 = 333 \text{ K}$ の条件で実験を行った。設定したpHとCOD除去率 η_D との関係を図2に示す。pHが1~4までは特に著しい相違はなかった。pHが5~7の場合には、処理後のCODも高く十分な酸化処理ができなかった。pHが5以上では鉄(II)イオンが水酸化鉄(III)となって沈殿し、フェントン試薬として機能しにくくなったためではないかと思われる。この図からpHについては、3~4程度の条件が効果的であることがわかる。この結果は、既往文献における好ましい条件とほぼ一致している^{3,4)}。

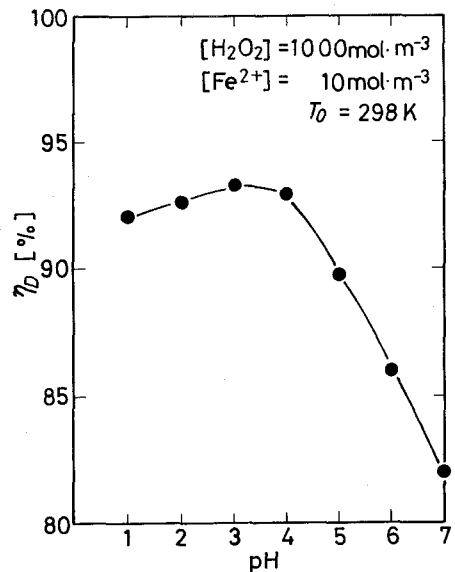


図2 pHの影響

4.3 反応温度の影響

反応温度の影響について図3に示す。混合現像廃液(B)を用い初期設定温度 T_0 は277~363 Kまで変化させた。CODの挙動はいずれの反応温度においても時間の経過とともに減少傾向を示しているが、 T_0 が高いほどCODの減少の度合が急激になり効率的に処理されることを示している。

4.4 写真廃液に含有する難分解性物質の分解性

写真現像液中には、難分解性物質としてメトール（硫酸p-メチルアミノフェノール）1000~20000 mg/l, フェニドン（1-フェニル-3-ピラゾリドン）100~15000 mg/l, ハイドロキノン 2000~45000 mg/l, ベンジルアルコール 3000 mg/l 程度, その他分解しやすい物質として無水亜硫酸ナトリウム 25000~100000 mg/l 等が含まれている。それぞれの難分解性物質 2000 mg/l の溶液について $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mol/m}^3$, $\text{pH} = 3$, $T_0 = 333 \text{ K}$ で, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mol/m}^3$ の条件で実験を行った。図4はその反応時間 t とともに変化する COD/COD_0 の関係を示したものである。この程度の条件で難分解性物質でも, η_0 は約97%となり, かなり分解されていることがわかる。フェントン酸化によってCODは急激に減少しており, 反応を開始してからの時間 t が20分程度までの範囲でCODの減少の度合が著しく,

反応が停止するまでの時間は, 120分程度で十分なことがわかった。なお反応中間体について詳しくは確認はしていないが, 反応終了後のCODがかなり低減できたことと, 4.6で述べるように化学反応的な見地から有害な物質が生成される可能性は低いと考えている。

4.5 経済的・安全条件の検討

試薬の経済性及び反応の安全性について検討するために, まず混合現像廃液(A)を用い $[\text{Fe}^{2+}]$ を4段階, $[\text{H}_2\text{O}_2]$ を3段階に大きく変えて, $\text{pH} = 3$, $T_0 = 298 \text{ K}$ の条件で実験を行ったときの処理状況と結果をまとめて表2に示した。これは各試薬の濃度に対して, 反応時における発泡・発熱と処理後の沈殿生成時における発泡（未反応の過酸化水素による）の安全性, 沈殿生成量, 処理液の脱色性, CODの除去率の項目について評価したものである。この表からH程度の条件が, 発泡, 発

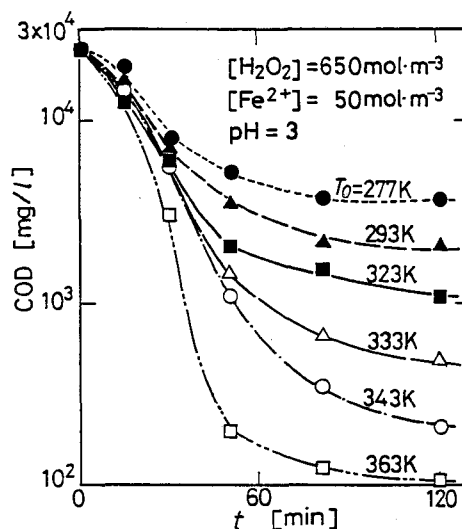


図3 初期設定温度の影響

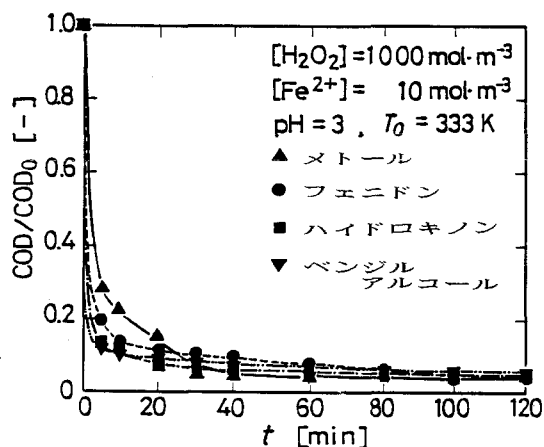


図4 難分解性物質の分解性

表2 試薬濃度による反応性と処理結果の相違

項 目	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
[Fe ²⁺] [mol/m ³]	0.14	0.14	0.14	1.4	1.4	1.4	14	14	14	140	140	140
[H ₂ O ₂] [mol/m ³]	111	555	5550	111	555	5550	111	555	5550	111	555	5550
反応時における発泡現象	極少	少	少	極少	少	少	極少	普通	普通	極少	激	激
反応時における発熱温度[K]	303	303	308	303	308	308	303	318	318	303	333	363
沈殿生成時における発泡現象	無	少	激	無	少	激	無	少	激	無	少	少
沈 殿 物 発 生 量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	少	少	少	多量	多量	多量
脱 色 効 果 (処理液の色)	黒褐	薄黄	薄黄	黒褐	薄褐	透明	黒褐	薄黄	透明	黒褐	薄茶	透明
C O D 除 去 率	50.2	69.5	92.0	55.0	82.1	92.5	57.0	90.6	93.8	72.0	91.8	98.0

COD₀ = 12400 mg/ℓ, pH = 3, T₀ = 298 K

熱及び沈殿量も少なく処理効率も比較的良好であることがわかる。次に同じ試料を用い [Fe²⁺] 及び [H₂O₂] と η_D の関係を図5、図6に示した。これらの図から η_D は、[Fe²⁺] が 10 mol/m³ 程度までは急上昇するが、[Fe²⁺] をそれ以上にしてもさほど効果がなく、沈殿物発生量が増加するだけである。[H₂O₂] については 1000 mol/m³ 程度までは、その増加に伴い η_D は、急激によくなるが、それ以上にしてもさ

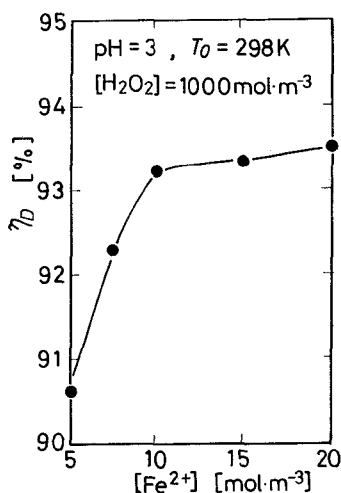


図5 鉄(II)イオン濃度の影響

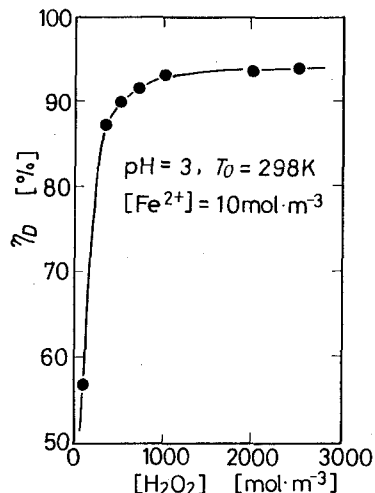


図6 H₂O₂濃度の影響

ほどよくなることとわかる。すなわち [Fe²⁺] は 10 mol/m³ 程度、[H₂O₂] は 500~1000 mol/m³ 程度の条件で、試薬の無駄がなく比較的良好な処理が可能である。さらに加温によって η_D が、著しくよくなることは 4.3 で述べたとおりである。

4.6 フェントン法と生物処理法との組合せ

理想的には、写真廃液等に含まれる難分解性物質を分解する有能な微生物を分離、育種して、それを固定化すること等によって効率的な処理が望まれるが、現段階では、この方面の生物学的研究が進んでなく、濃厚な廃液をいきなり活性汚泥法等の生物処理することは効率が悪く、汚泥及び pH 等の管理が大変なために、ほとんど実用化されていない状況である。

そこで本研究では、フェントン法を前処理として、一般の生活排水のCOD値程度まで落とし、その後生物処理を行う方法について検討し、その結果を図7に示した。ここでは最初CODが22000 mg/ℓの混合現像廃液(B)は、フェントン処理工程の一部でもあるpH=3への酸性化で、無機還元剤等の一部が除去されるので、CODは約半分になる。それを $[\text{Fe}^{2+}] = 10 \text{ mol/m}^3$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1000 \text{ mol/m}^3$, $T_0 = 333 \text{ K}$ の条件でフェントン処理を行い、公共下水道等へ排出される下水の排水基準以下(BODについては600 mg/ℓ)まで落とし、その後一般の活性汚泥(I)、2ヶ月馴養した菌(II)、活性炭粒子に馴養菌を生物膜として付着させた固定化微生物(III)による生物処理を行った。実験は300 mlの三角フラスコに全容が100 mlになるようにフェントン処理液、栄養塩及び活性汚泥等を加え、MLSSは約4700 mg/ℓ (II, III)については(I)の菌量よりも相当少ない)とし、温度 $T = 303 \text{ K}$ で1週間振とうさせてCODを測定した。これらの結果から、混合現像廃液の原液をフェントン法によって、この実験で用いた程度まで前処理しておけば馴養していない一般の活性汚泥でも河川等への排水基準(COD: 日間平均120 mg/ℓ)を超えない程度の処理が十分可能で、フェントン酸化時の過酸化水素水をかなり節約できる。またフェントン処理液中の未分解のCOD成分については、高速液体クロマトグラフィーを用いて分析した結果、大部分はシュウ酸で、その他酢酸等が含まれていることがわかり⁶⁾、これらの物質は、数日間で生物処理が十分可能であることを確認したため処理条件を整えれば、さらに高度な処理及びフェントン試薬量の低減が可能である。海洋投棄による処理の例が少なくないといわれている写真廃液を希釈することなくこの程度あるいはこれ以上の処理ができることは大きな成果といえよう。

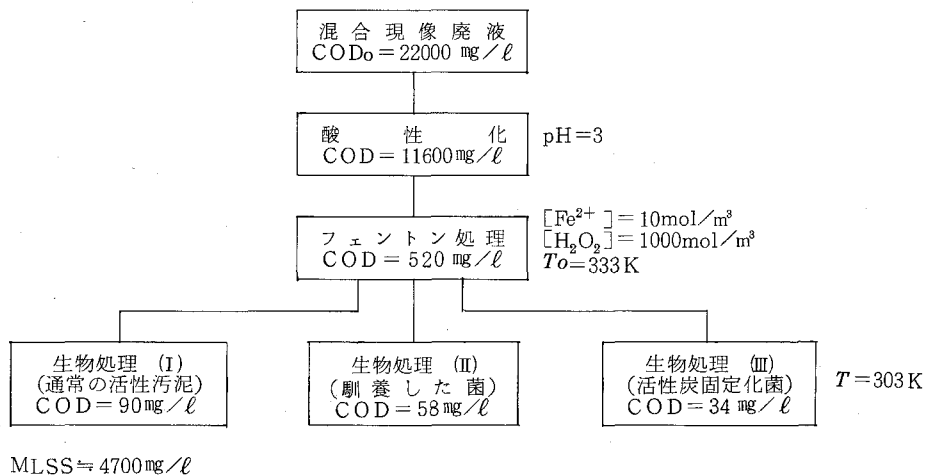


図7 フェントン法と生物処理法との組合せ処理

4.7 他の難分解性物質処理への応用

これまで主に現像廃液について述べてきたが、環境管理センターでこれまでに検討してきたその他の処理困難な廃液への応用例について紹介する。

教育学部から多量に発生する染料・絵具等の重金属及び有機物質の混合廃液について、フェントン法は、COD及び重金属が同時に除去でき、他の次亜塩素酸ナトリウムによる酸化法、活性炭吸着法、凝集沈殿法等に比べ除去率がいずれも高かった⁵⁾。

また有機金属化合物の中でも有機ヒ素化合物は、最近医療をはじめハイテク分野等で広く使用されているが、極めて難分解性であるために効率的な処理が難しい典型的な物質である。ここでは、医学部、歯学部及び附属病院の病理研究で緩衝液等として使用され、処理方法が困難であるとして問題提起されていたカコジル酸廃液について、フェントン法による酸化分解と処理システムに関して実験的検討を行った。まだ実験データが少なく必ずしも十分な結果とは言えないが、有機ヒ素がほとんど無機ヒ素に分解できることと、凝集沈殿法またはフェライト化法等の前処理プロセスとして組み込むことによって適切に処理できることを本学が初めて確かめた⁶⁾。なお本方法は、実際に京都大学環境保全センターにおいてもフェライト化法の前処理として実際に応用されている⁷⁾。

5. おわりに

写真廃液及びその中に含まれる難分解性有機化合物の酸化分解にフェントン法を適用し、回分槽型反応器による実験及び考察を行い次の結論を得た。

- (1) 各種現像液、定着液及び現像液に含有する難分解性物質について処理を行った結果、いずれもCOD除去率が高く効率的な処理ができた。
- (2) 反応開始後20分程度で急激なCODの減少が見られ、反応が停止するまでは120分程度で十分である。
- (3) 処理効率におよぼすpHについては、3～4程度が良く、初期反応温度は、高いほど処理効率は良いが、加温による廃液中の揮発成分の飛散性、反応時の発熱による装置の耐久性等を考慮して設定することが好ましい。
- (4) 過酸化水素水の添加量は、目標とする処理の程度によって著しく異なるが、COD除去率95%程度ならば、3～5 vol %程度のものを写真廃液の原液と等量用い、やや加温すれば十分であった。
- (5) 比較的低い試薬濃度によるフェントン前処理でも、その後生物処理を併用させることによって、混合現像廃液を希釈することなく、CODの排出基準以下までに低減できることを確認した。
- (6) 写真現像廃液のフェントン処理による分解生成物は、大部分はシュウ酸で、その他酢酸等が含まれていることがわかったので、生物処理の前処理プロセスとして適する。

フェントン法の持つ強力かつ迅速な反応性は、難分解性物質含有廃液の処理技術として、写真廃液に限らず他の難分解性物質等に応用できるが、反応機構が複雑で反応の際に発泡、発熱を伴う場合もありうるため廃液及び試薬濃度等の反応条件について実験的・装置的に検討を重ねたうえ、実際の処理プロセスで本処理として活用することも可能な一方、生物処理、沈殿処理等の前処理として組合せて付加的に応用しても機能を発揮できるものと考えている。

使 用 記 号

COD	: 化学的酸素要求量 (COD ₀ 以外は処理液の値を示す)	[mg/ℓ]
COD ₀	: 処理前の化学的酸素要求量	[mg/ℓ]
[Fe ²⁺]	: 鉄(II)イオンの濃度	[mol/m ³]
[H ₂ O ₂]	: 過酸化水素の濃度	[mol/m ³]
MLSS	: 生物処理容器内での活性汚泥の乾燥質量濃度	[mg/ℓ]
<i>t</i>	: 反応(処理)を開始してからの時間	[min]
<i>T</i>	: 反応(処理)容器内の温度	[K]
<i>T₀</i>	: 初期設定温度	[K]
<i>η_D</i>	: COD除去率	[%]

引 用 文 献

- 1) 竹内文章, 黒瀬節夫, 伊永隆史, 篠田純男, 高橋照男: 大学等廃棄物処理施設協議会会報, **6**, 98-103 (1989)
- 2) 伊永隆史, 竹内文章, 黒瀬節夫, 明道 勉, 高橋照男: 水質汚濁研究, **12**(4), 233-238 (1989)
- 3) 伊永隆史, 竹内文章, 城 義信, 黒瀬節夫, 伊沢美代子, 高橋照男: 水質汚濁研究, **12**(11) 736-740 (1989)
- 4) 須藤雅夫, 笹瀬忠久, 米林太久実, 小出耕造: 化学工学論文集, **11**, 1, 70-76 (1985)
- 5) 岡山大学環境管理センター編: 環境資源科学研究成果集 第1巻, p.430-443 (1987)
- 6) 伊永隆史, 竹内文章, 田中雅邦, 高橋照男: 日本化学会中国四国支部大会講演要旨集, **1D** 15 (1989)
- 7) 高月 紘 (京都大学環境保全センター): 私信 (1989)