

## メッキ工場廃水のフェントン酸化処理

### Fenton Oxidation Treatment for Metal Plating Waste Water

伊田 健 司   山口 明 男   田 中   功  
松 下 隆 一   宮 沢 裕 子

Kenji Ida, Akio Yamaguchi, Isao Tanaka  
Ryuichi Matsushita, Hiroko Miyazawa

#### I はじめに

これまでの排水規制において、メッキ工場の排水についてはシアン、クロム(VI)、カドミウム及び鉛等の無機性有害物の処理を主目的としていたため、有機汚濁成分については比較的検討されてこなかった。また、メッキ工場側においても、まだ十分認識していないのが現状である。しかし、近年ではきめ細かい規制に変わり、メッキ工場においても濃度規制におけるBOD、総量規制におけるCOD等の有機汚濁成分についての削減がますます必要となってきた。メッキ工場における有機汚濁成分の排出源として代表的なものは、脱脂工程における脱脂剤、油脂分及びメッキ浴中等に使用されるキレート剤等である<sup>1)</sup>。

通常、有機汚濁成分の排水処理法としては、生物処理法（特に活性汚泥法）が最も汎用化されている。しかし、メッキ工場から排出されるこれら有機汚濁成分には生物分解性の悪いものも多く、また、有害物等を取り扱うメッキ工場においては活性汚泥に対するこれらの有害性について細心の注意を払う必要がある。特に、pH、シアン、有害金属等については、それぞれ生物にとって有害でなくなる範囲まで安定的に前処理（中和、酸化還元、凝集沈殿処理等）を行い、その後生物処理装置に導入することが必要不可欠である。従ってかなりの管理知識、技術が要求され、人材の不足気味である中小零細工場の多いメッキ工場に適用するにはやや応用し難い面を持った方法と言え、実際に採用されている工場もほとんどない。

そこで、メッキ工場で通常行っている化学的反応を利用した処理法の一つとして、フェントン反応を利用した化学的酸化処理法の適用を試みた。フェントン酸化処理法は鉄塩(Fe(II))と酸化剤である過酸化水素を使用し、強力な酸化力を持つヒドロキシラジカル(OH・)、あるいは発生期の酸素を生成させ、これを排水中の有機成分と反応させ、アルキルラジカルを生成させ、酸化反応を進行させるものである。有機塩素化合物の脱塩素をはじめほとんどの有機物を酸化することができる<sup>2)</sup>。

メッキ工場の中でも有機汚濁排水の負荷が比較的高い無電解メッキ工場を対象にその凝集沈殿処理水についてフェントン酸化処理を行い、その処理条件と処理結果について検討した。

#### II 方 法

##### 2・1 供試試料

凝集沈殿処理を行っている無電解メッキ工場廃水。廃水組成は表1のとおりであった。

無電解メッキ工場廃水のため次亜リン酸（無機系）、

表1 廃 水 組 成

	pH	BOD	COD	TOC	E <sub>260</sub>	SS	Cu	Ni
廃水	7.8	61.0	101	-	-	14	1.5	1.8
ろ過*	-	32.0	99.6	74.0	0.136	-	1.3	1.6

(\*)捕捉粒径1μmのガラス繊維ろ紙でろ過した廃水

ホルマリン等の還元剤が多いためCODは高く、また、CODについてはろ過の効果が無いが、BODはろ過の効果が大きい廃水であった。

### 2・2 フェントン酸化処理方法

試料水を200mlビーカーに取り、それに硫酸第一鉄溶液及び過酸化水素溶液を適宜、所要の濃度になるように加え、pHを約3に調整し、ジャーテスターで60分間急速攪拌しながら反応させた。反応終了後に水酸化ナトリウム溶液でpHを約7まで中和し、生成した水酸化鉄をガラス繊維ろ紙(捕捉粒径1μm)で吸引ろ過して、フェントン酸化処理水を得た。

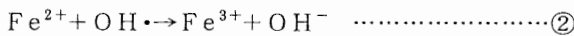
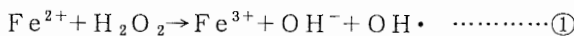
### 2・3 測定

2・2で得た処理水を、pH、BOD、CODについてはJIS K 0102に基づき測定し、TOCについては島津製全有機炭素計TOC-5000を使用し、260nmの紫外部吸光度(以下E<sub>260</sub>という)は島津製自記分光光度計UV-2000で10mmセルを使用して測定した。金属成分についてはセイコー電子工業製プラズマ発光分光分析装置SPS-4000を使用し、測定した。

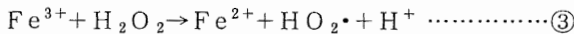
## III 結果及び考察

### 3・1 反応pHの影響

フェントン酸化反応は化学量論的に次の①、②式のように書き表せられ、



過酸化水素が過剰な場合は一部③式となる。



pHは低い方が反応が進むと考えられるため、反応pHについて試験した結果図1のとおりとなった。

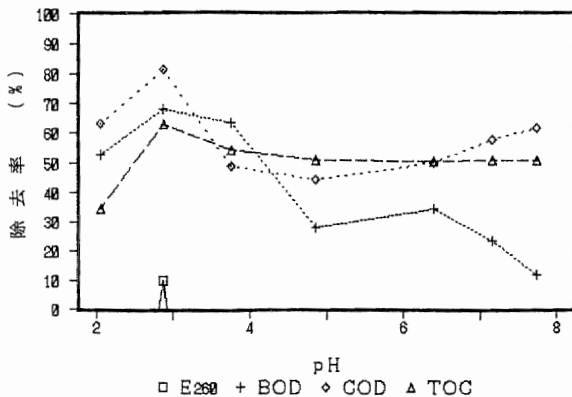


図1 反応pHの影響

pH 3付近の処理結果が良く、pHが高くなるにつれて鉄の水酸化物フロックが生成し、過酸化水素との反応が阻害される傾向にあった。従って、これ以後の試験においては原則としてpH 3に調整してフェントン酸化処理を行った。

### 3・2 反応時間の影響

フェントン酸化処理法は化学的酸化法であり、生物学的処理法に比較して反応時間は早い。有機物は完全酸化すると炭酸ガスまで酸化されるが、中間物としては低級有機酸まで酸化される<sup>2)</sup>。今回の反応時間の影響は図2のとおりであった。COD、TOCの差は小さいがE<sub>260</sub>の変化等と総合して判断すると反応時間は60分で十分と考えられる。従って、以下の試験では反応時間は原則として60分として試験した。

また、適正注入率でフェントン酸化させた後に生成させる水酸化第二鉄は凝集性、脱水性も良く、沈降性も比較的良好であった。図3のとおり反応時間が長い方が若干沈降性が良くなったが大差はなかった。

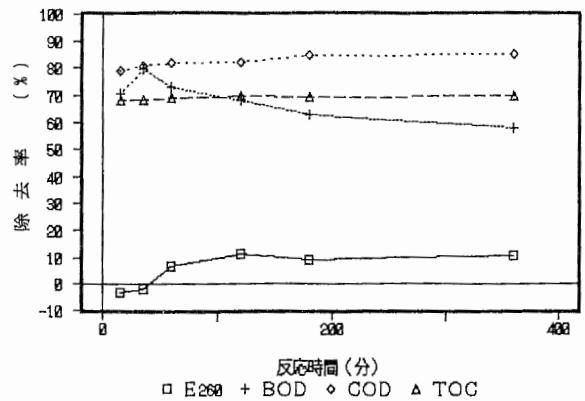


図2 反応時間の影響

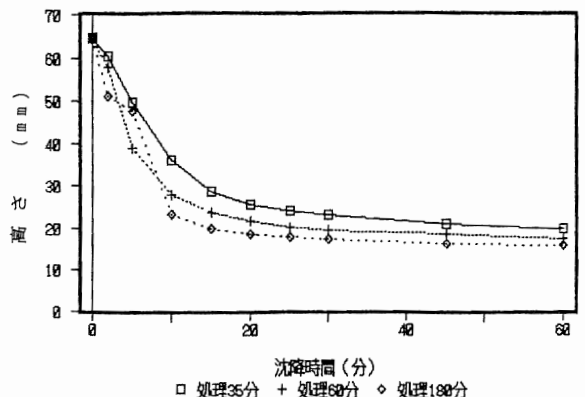


図3 汚泥沈降曲線

### 3・3 鉄(Ⅱ)濃度の影響

フェントン酸化反応を促進する鉄(Ⅱ)濃度の影響を図4, 5に示す。試験を行った工場排水には無電解メッキ浴中に多く含まれるEDTA等のメッキ用キレート剤や、排水処理用として凝集沈殿用のキレート高分子剤等が含まれていた。従って、鉄(Ⅱ)濃度が少ない場合はキレート生成に鉄(Ⅱ)を奪われ、過酸化水素とのヒドロキシラジカル生成反応に寄与する鉄(Ⅱ)が少なくなり、酸化率が悪く、有機汚濁成分の除去及びキレート金属の除去双方について十分な効果が得られなかった。

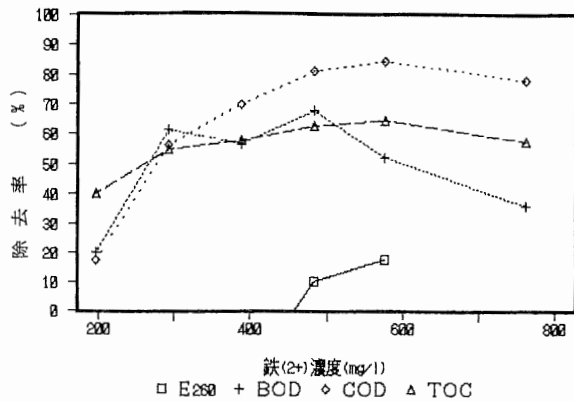


図4 鉄(Ⅱ)濃度の影響

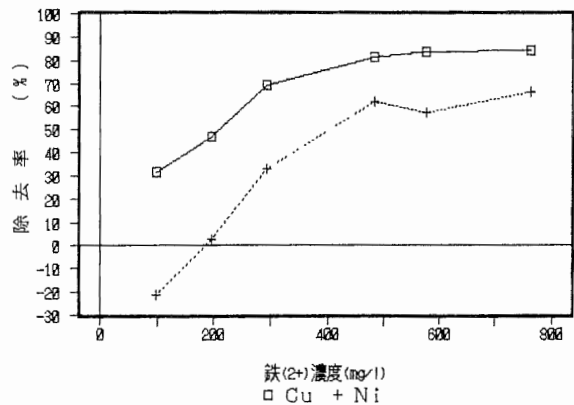


図5 鉄(Ⅱ)濃度の影響

過酸化水素量より鉄(Ⅱ)を過剰に加えた場合は、反応に関与しなかった鉄(Ⅱ)が中和により水酸化第一鉄となるが完全には沈降分離されず過水中に漏出し、溶解性鉄、CODの増加となってしまう処理不十分となった。ヒドロキシラジカルを発生させるのに必要とされる鉄(Ⅱ)濃度は化学量論的に必要とされる量より多く必要であると考えられるが、過酸化水素濃度もやや過剰の方がより効果的であり、結局今回の鉄

(Ⅱ)濃度としては500mg/l程度が最適であった(Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(O)比は約1.6)。

### 3・4 過酸化水素濃度の影響

酸化剤の過酸化水素は3・3の鉄(Ⅱ)濃度の影響の中で述べたことと同様に、少な過ぎれば有機物の酸化率が悪くなるばかりでなく、反応薬品として加えた鉄(Ⅱ)の酸化除去も不十分となって残存してしまう結果となる。過剰になり過ぎると、③式より鉄(Ⅱ)を再生するが速度は遅く<sup>3)</sup>、過酸化水素は化学酸化等に使用される酸化剤の中では廉価であり汚水処理に使用する場合有利であるがやはり大きな無駄となり、また、CODの増加ともなってしまう。最適範囲を選定する必要があった。

過酸化水素濃度の影響は図6に示す。E<sub>260</sub>、TOCは過酸化水素注入率315mg/lより大きくなるとほぼ一定となるが、CODは315mg/lで最高の除去率となる。BODも315mg/lが良く、結局、過酸化水素濃度は315mg/lが最適であった。

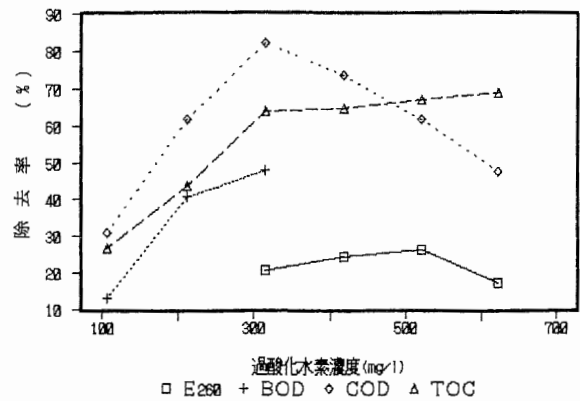


図6 過酸化水素濃度の影響

### 3・5 最適処理条件での除去率

最適条件での今回の処理結果は表2のとおりであった。

表2 フェントン酸化処理結果

		BOD	COD	TOC
平均処理水濃度	mg/l	11.9	18.1	25.8
平均除去率	%	63	82	65

(注)ろ過後の廃水に対する除去率

BODとTOCの除去率は同程度であった。CODが最も除去率が高く、BOD、TOCより約18%高かった。これはTOCは有機物を最終的に炭酸ガスとして分解しないと除去率に関係しないのに対し、CODは測定条件で酸化されない状態(中間酸化生成物)まで酸化されれば良いこと及び無機系還元剤が多かったこと等のためと思われる。BODも中間生成物が生物分解性が高ければ除去率を逆に減少させるため、CODより、低くなったと思われる。しかし、廃水処理上の当面の目標であるBOD20mg/l以下という値は達成できた。

#### IV ま と め

メッキ工場廃水は生物処理法を採用した場合に汚水処理生物に対して阻害要因となる可能性が高い廃水であり、物理化学的方法で溶解有機汚濁成分を除去する方法が期待される。その一つとしてCOD除去、有害有機物分解等において注目されたフェントン酸化処理法を実工場廃水に適用し、その反応条件等を検討した。

- (1) フェントン酸化反応のpHは3付近が最適であった。
- (2) フェントン酸化反応の反応時間は60分で十分であった。
- (3) 鉄(Ⅱ)濃度は最適範囲があり、今回の工場廃水については500mg/lであった。キレート剤が残

存している場合はそれに対応する量だけ過剰に添加する必要があった。

- (4) 過酸化水素濃度はやや過剰な方が良好な結果となったが、CODの増加となり、今回の工場廃水については315mg/lが最適であった。
- (5) フェントン酸化処理はキレート金属の除去にも有効であり、金属キレートは分解され、金属は凝集沈殿可能な状態になった。
- (6) 最適条件での平均処理水濃度、平均除去率はそれぞれBOD11.9mg/l、63%、COD18.1mg/l、82%、TOC25.8mg/l、65%であった。

このようにフェントン酸化処理法は比較的容易にBOD等の低濃度有機汚濁成分の処理が行えるが、適用範囲、適用物質等の検討が更に必要であると考えられる。

#### 文 献

- 1) 通商産業省基礎産業局電気めっき排水処理研究委員会編：電気めっき排水処理指導書，pp86，1987.
- 2) 山本一郎，藍沢正樹：化学酸化法「A-Hipo法<sup>®</sup>」による染色排水のCODと色除去，加工技術，28(2)，11-15，1993.
- 3) 環境エンジニアリング(株)・(社)産業公害防止協会：生物難分解性物質の高度処理に関する研究，産業公害，19(6)，76-87，1983.