〈技術報告〉

鉄粉・過酸化水素酸化による難分解性 COD 成分
含有廃水の酸化処理

和田 洋 六* 直 井 利 之* 本 間 隆 夫**

Oxidation of Chemically Stable COD Components by Hydrogen Peroxide with Iron Powder Catalyst

Hiromutsu WADA*, Toshiyuki NAOI* and Takao HOMMA**

* Technical div., Nihon Wacon, 1-44, Katabiracho, Hodogaya-ku, Yokohama 240 Japan

** Dept. of Industrial Chemistry, Tokai University, 1117 Kitakaname, Hiratsuka 259-12 Japan

Abstract

Wastewater from the production of semiconductor, printed circuits, and IC parts contains chemically stable COD components and chelating heavy metals such as lead borofluoride [$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$]. As conventional treatments of those components by neutralization, coagulation and biological methods are not efficient enough, we examined a treatment by oxidation together with hydrolysis. The subject is oxidized by hydrogen peroxide with iron powder catalyst and hydrolyzed by aluminium sulfate.

The article reports the results of our laboratory and field experiments. With iron powder catalyst, the subject water ($\text{COD}: 4,500\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) was oxidized up to $160\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ in COD value, while the subject was oxidized only up to $270\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ in COD value with ferrous sulfate catalyst. The oxidation with iron powder is considered to be efficient since the amount of Fe-ions from iron powder was less than half of that from ferrous sulfate.

Consequently, with the iron powder catalyst, the volume of sludge from Fe-ions reduced to half of that from process with ferrous sulfate, which will contribute to reducing the volume of industrial waste. The hydrolysis of borofluoric acid with aluminium sulfate removed F^- ions up to $1\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

Key words: COD, oxidation, iron powder catalyst, hydrolysis, sludge volume

1. はじめに

電子産業に係わる排水には、化学薬品に由来する難分解性 COD 成分とキレート状重金属類を含むものがある。これらの廃水は通常、中和凝集沈殿、生物処理、砂汙過、活性炭処理等のプロセスを経て一括処理され、公共水域に放流されている¹⁾。難分解性 COD 成分は上記の従来技術では十分に処理しきれない時があり、公

共水域における有機物汚濁や閉鎖水域の富栄養化等、新たな水質汚濁要因のひとつにあげられている。

過酸化水素は分解生成物が水と酸素であり、後工程への障害や二次汚染の懸念がない。過酸化水素はアルカリ側では酸化力が弱い²⁾が、酸性側で鉄イオンが共存するとフェントン反応に基づく COD 低減効果が得られる²⁾。フェントン反応では通常、硫酸第一鉄が触媒として用いられ、一部では廃水中に溶存している鉄イオ

* 日本ワコン(株)技術部 〒240 横浜市保土ヶ谷区帷子町1-44

** 東海大学工学部工業化学科 〒259-12 平塚市北金目1117

ンを利用した処理方法も考察される³⁾等, COD 成分を含む廃水の処理法としては実用性がある。しかし, 上記の難分解性 COD 成分含有廃水を処理するには解決すべき次の技術的問題点があった。

- (1) 少量の鉄触媒で COD 成分の分解ができ, 処理後に過酸化水素成分を残さない処理技術の確立。(触媒の減量化はスラッジ発生量を減らす。過酸化水素の残留は COD として計測され, 固液分離効果も妨げる。)
- (2) 有機キレート剤やホウフッ酸等, 重金属とキレート形成し易い成分の処理技術の確立。(酸分解処理水中のキレート成分が残留すると中和処理しても重金属やフッ素成分が残留する。)
- (3) 発生スラッジ減量化技術の確立。(スラッジの処理, 処分に係わる研究開発は今日の緊急課題で, 発生量が減れば処分費も軽減でき, 経済的效果も大きい。)

これらの問題点を解決する目的で, 著者らは鉄粉と過酸化水素を用いた難分解性 COD 成分の酸化と, 硫酸アルミニウムを用いたホウフッ化物の加水分解の同時処理を試みた。

その結果, 上記の問題点が解決できる処理方法の確立と, 実用規模の装置で処理効果を確認したので報告する。

2. 基礎実験

2.1 実験方法

本実験ではプリント基板製造工程の廃水を試料水とした。水質はアルカリ性 (pH10以上) で COD 値が高く (3,200~4,500 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$), 銅, 鉛, フッ素等を 8~30 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 含んでいる。本実験では COD4,500 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, ホウフッ酸26.4 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (フッ素イオンとして) を含む実廃水を試料水として用いた。

実験は次の手順で行った。すなわち, 1 l のビーカーに試料水を採り, 攪拌しながら初期水温15~20℃にて,

25%硫酸水溶液を加えて pH を2.0に調整し, 硫酸第一鉄または鉄粉を加えた。次に, 35%過酸化水素水と10%硫酸アルミニウム溶液を加えて, 酸化と加水分解の同時処理を行った。所定時間処理した後, 5%水酸化カルシウム溶液を加え pH8.0に調整した後, 0.02%アニオン系高分子凝集剤溶液を加えて中和凝集処理した。上澄水は No. 5C の濾紙で濾過して処理水とした。

2.2 分析方法

pH, ORP はガラス電極法, COD_{Mn} (以下 COD), フッ素イオン濃度は JIS K0102 の17および34.1に従い, 重金属類は原子吸光法により測定した。過酸化水素濃度は過マンガン酸カリウム滴定法により測定した。TOC は TOC 計により測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 鉄粉触媒による過酸化水素酸化

Table 1 は試料水に25%硫酸溶液を加えて酸性またはアルカリ性とし, 過酸化水素を活性酸素として6,750 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 加え, 長時間にわたって酸化処理を試みた結果

Fig. 1 Effect of ferrous sulfate catalyst in H_2O_2 oxidation

Table 1 Effect of H_2O_2 oxidation in acidic or alkaline solution

Treated time (hr)	Acidic (pH 2.5)		Alkaline (pH 10.0)	
	COD ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	Residual H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	COD ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)	Residual H_2O_2 ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$)
(Raw water)	4500	—	4500	—
2	8000	6500	4200	1200
24	7200	6300	3800	0
48	6800	6200	3600	0
72	6800	6200	3600	0
96	6800	6200	3600	0

Fig. 2 Effect of iron powder catalyst in H_2O_2 oxidation

である。本実験では、過酸化水素 1 mol から活性酸素 (O) が 1 g 原子生成するものとして過酸化水素量を算出している。酸側で処理した処理液は水酸化カルシウム、アルカリ側で処理した処理液は硫酸で pH8.0 に調整後、COD と残留過酸化水素濃度を測定した。過酸化水素を用いて酸側で処理すると COD 値は残留過酸化水素のため原水より大きくなった。アルカリ側では COD 値が多少は低下するが、過酸化水素が無駄に消費されている。いずれの処理方式でも過酸化水素単独では酸化処理不十分で、実用性に乏しいと思われる。

Fig. 1 は試料水を pH2.0 に調整し、鉄触媒としての硫酸第一鉄を加え、過酸化水素を $6,750\text{mg}(\text{O}) \cdot \ell^{-1}$ 添加し、4 時間酸化反応を行った後、5% 水酸化カルシウム溶液で pH8.0 に中和処理した時の結果である。

過酸化水素単独の処理に比べて COD 値は大幅に低下する。酸化液中の鉄イオン濃度は添加した硫酸第一鉄の量に比例して増えており、鉄イオン濃度の増加と共に COD 値も低下しているが、本試料では溶解鉄イオンが $2,000\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ 以上になっても COD 値はそれ以上低下せず、 $240\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ まで処理するのが限度である。Fig. 2 は鉄触媒としての銑鉄粉 (鉄分 94.1%, 粒度分布 62~177 ミクロン) を用い、Fig. 1 と同様の処理を行った結果である。

鉄粉は $3,000\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ まで加えても鉄イオンとして、 $700 \sim 780\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ 程度しか溶解しない。これは、原水を pH2.0 にした時の硫酸濃度に対応したものであろう。ここで注目したいのは、溶解鉄イオン濃度が $800\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ 以下であるにもかかわらず、COD 値が $160\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ にまで低下している事で、明らかに硫酸第一鉄を触媒に用いた時とは結果が異なる。これは、鉄触媒として作用する鉄分が鉄イオンだけでなく、液中に分散している鉄粉と過酸化水素の間でもフェントン反応に基づく COD 低減反応がおきているものと思われる。

この事は、触媒に鉄粉を用いると硫酸第一鉄に比べて、触媒としての溶解鉄イオン量が半分以下で処理しても、それ以上の結果が得られるという事を示唆している。酸化処理液中の鉄イオンが半分以下という事は、中和処理に伴うスラッジ発生量が半分以下に減量できる事を想定させ、廃棄物処理の緊急課題であるスラッジの減量化対策に対応できるものと思われる。

3.2 pH・溶解鉄イオン濃度の影響

Table 2 は初期 pH 値を 1.9~6.1 に設定し鉄粉または硫酸第一鉄 (Fe^{2+} として) を $2,000\text{mg} \cdot \ell^{-1}$ 添加し過酸

Table 2 Effect of pH in oxidation by FeSO_4 or iron powder catalyst. FeSO_4 catalyst data shown in ()

pH		Treated water quality			C O D Treated ratio(%)
Initial	After treated	C O D ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	H_2O_2 ($\text{mg} \cdot \text{O} \cdot \ell^{-1}$)	Fe ($\text{mg} \cdot \ell^{-1}$)	
[Raw water]		[4500]	—	—	—
6.1 (6.0)	6.3 (3.0)	3800 (450)	4300 (52)	20 (1780)	15.5 (90.0)
4.9 (5.0)	5.9 (2.9)	3000 (280)	3200 (25)	35 (1800)	33.3 (93.8)
4.1 (4.2)	4.8 (2.6)	2650 (250)	2400 (15)	60 (1810)	41.1 (94.4)
2.9 (2.8)	3.5 (2.7)	340 (245)	5 (8)	450 (1810)	92.4 (94.5)
1.9 (2.0)	2.5 (2.3)	160 (240)	0 (0)	750 (1850)	96.4 (94.7)

化水素をそれぞれ6,750mg(O)・ l^{-1} 加えて4時間酸化処理した後、5%水酸化カルシウム溶液でpH8.0に中和した時の結果である。[表中の()内の数値は硫酸第一鉄触媒における結果を示す] 硫酸第一鉄を触媒に用いた時の最適 pH 範囲は2~4とされている⁴⁾が、鉄粉を触媒に用いた時の最適 pH は2.0~3.5の範囲に限られる。Table 2の結果から、硫酸第一鉄触媒の場合は原水調整 pH が6.0であっても酸化反応の進行に伴い、pH は2.3~3.0の範囲になる。これは、硫酸第一鉄と過酸化水素の反応および COD 成分が分解して生成する酸によるものと考えられる。これらの事から、鉄粉を触媒に用いて酸化処理を行う処理条件として、原水の pH を2.0~3.5に調整する事があげられる。

3.3 過酸化水素添加量の影響

Fig. 3 は試料水の初期 pH を2.0に設定し、鉄粉触媒2,000mg・ l^{-1} と過酸化水素(H₂O₂-Oとして)をCOD値の0.5~2.0倍量添加して4時間酸化処理を行い、処理水を5%水酸化カルシウム溶液でpH8.0に中和した時のCODとTOCを測定したものである。処理水のCOD, TOC値は過酸化水素添加量の増加に伴って低下するが、COD値の1.5倍量以上の過酸化水素を加えてもCODは160mg・ l^{-1} 、TOCは280mg・ l^{-1} まで処理するのが限界である。

3.4 重金属・フッ素の処理

ホウフッ酸(HBF₄)に水酸化カルシウム等のカルシウム塩を加え、フッ素除去を試みてもフッ化カルシウム(CaF₂)のような不溶性の塩を形成せず、可溶性のカルシウム塩[Ca(BF₄)₂]を生成するだけで不溶化処理できない。

ホウフッ酸に硫酸アルミニウムを添加してpH2.5~3.5にて加水分解すると、ホウフッ酸は式(2)の

ようにF⁻イオンとB³⁺イオンに分解し、フッ素イオンは式(3)のようにフッ化カルシウムとして除去されると考えられる。

この反応は60°C以上に加温すると反応が進行するとされているが、常温でもホウフッ酸に対し3倍モル以上の硫酸アルミニウムを加えて、pH3程度で加水分解すればホウフッ酸の処理ができる⁵⁾。本廃水は酸化反応により必然的に液温が40°C程度まで上昇する。そこで、この発熱現象に着目し(2)式の反応を行い、ホウフッ酸を分解する事を試みた。

液温15~20°Cの原水を pH2.0に調整し、鉄粉を2,000mg・ l^{-1} と過酸化水素を6,750mg(O)・ l^{-1} に加え、硫酸アルミニウム[Al₂(SO₄)₃・18H₂O]をBF₄の1~4倍モル添加して、酸化と加水分解を同時に行った。4時間反応後、5%水酸化カルシウム溶液でpH8.0とし、0.02%高分子凝集剤を加えて凝集し、上澄水をNo. 5Cの汙紙で汙過してフッ素濃度を測定した。

結果をFig. 4に示す。液温は初期温度15°Cの時は最大40°Cまで上昇し、初期温度20°Cの時は43°Cまで上昇した。ホウフッ酸26.4mg・ l^{-1} (フッ素イオンとして)を含む実廃水に、2倍モル以上の硫酸アルミニウムを加えて酸化と加水分解を行うとフッ素は1mg・ l^{-1} 程度まで処理できた。

3.5 過酸化水素残留量とORP, COD値

Fig. 5は初期pH値を2.0に調整し鉄粉2,000mg・ l^{-1} と過酸化水素を6,750mg(O)・ l^{-1} 加えて、4時間酸化処理を行った時の残留過酸化水素とORP(Oxidation Reduction Potential: 酸化還元電位)、COD値の関係を示したものである。過酸化水素は反応開始後1.5時間までは残留し、pH8.0に中和しても盛んに発泡し

Fig. 3 Effect of oxidation in H₂O₂ quantity

Fig. 4 Relationship between BF₄-F and Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O in hydrolysis

て析出物の沈降を妨げたが、2時間を過ぎると残留濃度ゼロとなった。COD値は3時間以上酸化処理してもあまり下がらない。ORP値は1.5時間後あたりで急激な変動を示し、500mvから370mvまで低下した。この変化はCOD値と過酸化水素量の変化にほぼ対応しておりORP値の変化を検知する事で酸化反応の終点を推定でき、工程管理上、簡便で都合が良い。

4. 実装置による実験

4.1 実験方法

Fig. 6 に実装置のフローを示す。2基の反応槽では1バッチ当たり9.5m³の原水を交互に回分処理(酸化・加水分解反応を3.5時間行った)し、それ以降は連続処

Fig. 5 Changes of ORP, H₂O₂ and COD in oxidation time

理した。脱水スラッジの容積と含水率は、触媒に硫酸第一鉄と鉄粉を用いた場合に分けて測定した。

廃水の初期 pH 値は2.0に設定した。触媒(硫酸第一鉄または鉄粉)は1,000または2,000mg・l⁻¹を目標に加えた。過酸化水素の添加量はCODの1.5倍量 [H₂O₂(O)・COD⁻¹]とした。硫酸アルミニウムは原水のフッ素(F⁻)濃度を測定してホウフッ酸(BF₄⁻)に換算しBF₄⁻に対して、Run 1, 2, 4, 5では2倍モル(フッ素イオンの17.5倍), Run 3, 6では1倍モル(フッ素イオンの8.8倍)加えた(Table 3のF⁻はBF₄⁻・Fを示す)。

酸化・加水分解終了後、5%水酸化カルシウム溶液にてpH8.0に中和した。中和液は凝集槽に一定流量(7 m³・hr⁻¹)で送り、0.02%高分子凝集剤を加え、ブロックを大きくした後に沈殿槽に移流させ、上澄水とスラッジに固液分離した。反応槽に設置した攪拌機の大きさは、硫酸第一鉄触媒の時は回転数290rpm, 2.2 kwの攪拌機を使用した。鉄粉触媒の実験では鉄粉が分散しにくかったので回転数290rpm, 3.7kwのものを使用した。

脱水機は全自動式フィルタープレスを用いた。濃縮スラリーの通液戸過は20分行き、次に8 kg・cm⁻²の水圧によるダイアフラム圧搾を5分間行った後、脱水ケーキとして剥離させ、見かけの容積と含水率を測定した。

4.2 実験結果と考察

Table 3 に原水と処理水の水質、添加薬品濃度およびスラッジの容積、含水率の測定結果を示す。

実装置での処理結果は基礎実験とほぼ同様の結果を

Fig. 6 Flow chart of practical equipment

Table 3 Results of experiments in practical equipment

Runs NO	Raw water quality (mg · ℓ ⁻¹)							Treated water quality (mg · ℓ ⁻¹)							Added catalyst (mg · ℓ ⁻¹)		Added Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O (mg · ℓ ⁻¹)	Sludge volume		
	COD	TOC	Cu	Zn	Pb	Ni	F ⁻	COD	TOC	BOD	Cu	Zn	Pb	Ni	F ⁻	FeSO ₄ · 7H ₂ O (as Fe ion)		Fe powder	Volume (ℓ)	Water contents (%)
Run 1	3800	5500	16.5	0.4	8.5	0.4	27.2	790	1200	1100	1.2	<0.1	<0.1	<0.1	2.5	1100	——	480	53	75.5
Run 2	4100	6100	14.4	0.6	8.1	0.6	24.8	250	460	400	0.9	<0.1	<0.1	<0.1	1.8	2000	——	440	100	74.8
Run 3	3700	5450	15.7	0.4	7.9	0.9	21.2	270	720	550	0.7	<0.1	<0.1	<0.1	8.9	2000	——	190	96	76.6
Run 4	4400	6400	17.3	0.7	9.6	0.7	27.1	490	310	250	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	1.4	——	1000	480	44	66.5
Run 5	4600	6850	19.8	0.5	8.0	0.7	22.3	160	290	230	0.2	<0.1	<0.1	<0.1	1.2	——	2100	390	46	65.7
Run 6	4500	6700	18.9	0.4	8.1	0.6	21.9	170	300	260	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	8.3	——	2000	190	43	66.0

示し、硫酸第一鉄触媒を1,100mg・ℓ⁻¹加えた Run 1 の処理水 COD 値は790mg・ℓ⁻¹、2,000mg・ℓ⁻¹加えた Run 2, 3 では COD 値が250~270mg・ℓ⁻¹であった。1 バッチ当たりの脱水ケーキは添加した鉄イオン量の増加に伴い見かけの容積が増え、Run 1 の53ℓ(含水率75.5%)に対し、Run 2, 3 では約100ℓ(含水率74.8~76.6%)と2倍に増えた。フッ素は硫酸アルミニウムの添加量が多い Run 1, 2 では1.8~2.5mg・ℓ⁻¹、Run 3 では8.9mg・ℓ⁻¹となり、基礎実験における Fig. 4 の結果とほぼ一致した。

Run 4, 5, 6 の各処理では触媒に鉄粉(鉄粉)をそれぞれ、1,000, 2,100, 2,000mg・ℓ⁻¹加えて酸化処理した。鉄粉を1,000mg・ℓ⁻¹加えた Run 4 の処理水 COD 値は490mg・ℓ⁻¹、2,000~2,100mg・ℓ⁻¹加えた Run 5, 6 では COD 値が160~170mg・ℓ⁻¹となり、触媒添加量の多い方が COD 処理効果が高かった。

Run 1~6 の酸化・加水分解反応終了時の pH は2.3~2.8であった。反応終了時の温度は、初期温度が15°Cの時は38°Cとなり、初期温度20°Cの時は42°Cまで上昇した。

脱水スラッジ容積は Run 1~3 に比べて、Run 4~6 の方が43~46ℓ(含水率65.7~66.5%)と少なかった。スラッジ容積は加えた鉄分量が同じでも、硫酸第一鉄に比べ鉄粉触媒の方がおよそ半分に減容化できた。フッ素は Run 4~6 を通じて硫酸アルミニウムの添加量が多い方が除去効果が高く、Run 1~3 と同様の傾向が見られた。硫酸アルミニウムの添加量増減に伴うスラッジ量の変化は、添加量の絶対量が少ないためスラッジ容積の増減には影響を与えていないようである。

Run 4~6 の脱水ケーキの含水率はいずれも66%程

度で、Run 1~3 の75%に比べて9%低い。この事は、水分を除いたスラッジ分が1.36倍である事を意味しており、スラッジの脱水性が向上した事を示している。

これにより、スラッジ処分費(1 m³当たり約3.5万円)も半分に節約できた。

5. ま と め

本実験により以下の結果が得られた。

1) 過酸化水素酸化における酸化触媒を硫酸第一鉄から鉄粉に変えた事により、鉄分の量を半分に減らしても、COD 処理効果は良好であった。

2) 過酸化水素酸化に伴い、必然的に発生する熱を利用して、硫酸アルミニウムを用いたホウフッ酸の分解を酸化反応と同時に行ったところ、フッ素イオンとして1 mg・ℓ⁻¹程度まで処理できた。

3) 鉄粉触媒使用量が硫酸第一鉄触媒(Fe²⁺として)の半分で済み、発生スラッジ量が半減し、含水率も低下した。これにより、スラッジ処分費も半分以下に節約できた。

(原稿受付 1993年4月27日)

(原稿受理 1993年9月16日)

引 用 文 献

- 1) 大野茂 (1985) 半導体プロセス排水の処理システム, 化学装置, 27(8), 37-49.
- 2) 和田洋六 (1992) 水のリサイクル (応用編), (社団法人日本技術士会監修), 28-35, 地人書館, 東京.
- 3) 和田洋六 (1978) 特許公報, 昭53-34182.
- 4) 水谷邦彦, 高井将博, 井上英武 (1977) 過酸化水素・鉄塩による廃水の高度処理, PPM, 18(2), 30-38.
- 5) 和田洋六 (1992) 水のリサイクル (基礎編), (社団法人日本技術士会監修), 179-181, 地人書館, 東京.