紫外線処理による有機性汚濁指標としての COD 除去

渡 辺 秀 人*, 本 間 英 夫**

Treatment of COD Bearing Electroless Plating Solution by UV Irradiation

Hideto WATANABE* and Hideo HONMA**

COD-bearing organic compounds must be eliminated in the electroless plating solution, and electrical oxidation is used to reduce high COD concentrations. Removal efficiency greatly decreases at low COD concentrations, which has led to the treatment of low COD concentrations by UV light irradiation.

COD was removed in the following sequence: ultralow $\rightarrow$ low $\rightarrow$ high-pressure mercury lamps. Efficiency is increased by adding ferrous or ferric ions to the treated solution. The removal rate is even further improved by treatment using hydrogen peroxide in combination with ultraviolet-ray exposure.

Key Words: COD, UV, Light Irradiation, Ferrous Ion Ferric Ion, Hydrogen Peroxide

1. 緒 言

近年、排水規制が濃度規制から総量規制に移行し、有機汚濁指標としての COD 規制が非常に厳しくなってきた。COD 除去技術としては活性汚泥法に代表される生物処理法が主流であるが、表面処理工場からの排水中にはシアンイオンや重金属イオンが存在し、これらイオンが汚泥法の活性度を低下させるために生物処理法の適用が困難である。

最近、エレクトロニクス関連部品のメタライジングとして、無電解銅、ニッケル、パラジウム、金めっきなどが使用されるようになってきたが、めっき浴中には多量の錯化剤が含有されている。現在、これらのめっき老化液の処理法として蒸発乾固または海洋投棄がなされている。1996年には排水の海洋投棄が禁止されるために、効率のよい排水処理法が緊急の課題である。高濃度の COD の分解には、酸素過電圧の高い二酸化鉛電極やフェライト、白金クラッド電極などを使用して電解酸化を適用すれば、高濃度の COD の分解には大変有効であるが^{1)~7)}、COD 濃度の低下につれて分解速度が低下する。従って、 H_2O_2 、 Cl_2 などによる酸化処理やオゾン、紫外線による酸化処理があるが、単独で処理することは困難であり、化学的処理と生物的処理、化学的処理と光化学的処理の使用などが検討されている^{8)~10)}。

そこで、本報では低濃度溶液の処理法として紫外線を

利用した光酸化法について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

本研究で使用した実験装置としては、図 1 に示したような内部照射型反応容器を使用し光照射を行った。光源には、高圧水銀灯、低圧水銀灯、超低圧水銀灯の 3 種を使用し、マグネチックスターラおよびエアーかく拌を行いながら、室温下で紫外線照射を行った。供試液には、無電解ニッケルめっき液の錯化剤として多く使用されているクエン酸ナトリウムを用い、濃度は $0.1 \times 10^2 \text{ mol/m}^3$ とした。この溶液の COD 値は約 1000ppm であった。紫外線照射後の溶液の分析方法としては、JISK 0102 100℃過マンガン酸カリウム法により COD の測定を行い、残留 COD から COD 除去率を求めた。(株)島津製作所製細管式等速電気泳動分析装置 ISOTACHOPHORESIS を使用し、リーディング液には $0.1 \times 10^2 \text{ mol/m}^3$ 塩酸、

Fig. 1 Schematic diagram of photo-chemical reaction apparatus.

(a) Cooling tube (b) Water (c) Air (d) Outer tube
(e) Magnetic stirrer (f) Mercury lamp (g) Sample

* 関東学院大学 大学院 (〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町 4834)

Graduate School, Kanto Gakuin Univ. (4834, Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

** 関東学院大学 工学部 (〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町 4834)

Fac. of Eng., Kanto Gakuin Univ. (4834, Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

$0.1 \times 10^2 \text{ mol/m}^3$ - β -アラニン、ターミナル液には $0.1 \times 10^2 \text{ mol/m}^3$ - カブロン酸ナトリウムを用いてクエン酸ナトリウム濃度を測定した。

3. 実験結果および考察

3. 1 COD除去に及ぼす波長の影響

CODの除去率は紫外線の波長に依存すると考えられる。そこで、光源として主波長366nmの高圧水銀灯、245nmの低圧水銀灯、185nmの超低圧水銀灯を使用し、4時間紫外線照射した結果を図2に示した。超低圧水銀灯で照射した場合に最も高い除去率が得られ、続いて高圧水銀灯、低圧水銀灯の順となった。しかし、高圧水銀灯の出力が他の光源と異なり100Wであるために同じ出力として換算すると、COD除去率は超低圧水銀灯 > 低圧水銀灯 > 高圧水銀灯の順と短波長ほど除去率が高かった。

そこで、光源として超低圧水銀灯を使用し、COD除去率に及ぼすpHの影響について調べた。供試液のpH調整には硫酸および水酸化ナトリウムを用い、紫外線照射した結果を図3に示した。その結果、pH 4~5の酸性領域で若干の除去率の向上が確認された。しかしながら、4時間照射後でもおよそ20%程度の除去率であった。

3. 2 光増感剤の光分解への効果

紫外線照射だけでは、4時間で20%程度しか除去されないの、光増感作用が期待される金属⁽¹⁾を供試液中に添加し、COD除去に対する効果について検討した。

Fig. 2 Relation between removal efficiency of COD and main wavelength.

- : High pressure mercury lamp (366nm, 100W)
- : Low pressure mercury lamp (245nm, 30W)
- ▲ : Ultra-low pressure mercury lamp (185nm, 30W)

添加金属としては、銅、鉄、コバルトを用い、光源に低圧水銀灯を使用し4時間照射を行った。その結果、図4に示したように鉄、コバルトを添加した場合に添加効果が認められ、無添加の場合と比較して、およそ2倍の除去速度を示した。これは、添加した金属イオンの増感作用による連鎖的な強い酸化作用⁽¹⁾に基づくためと考えられる。

続いて、光源として超低圧水銀灯を使用し、CODの除去に有効であった鉄、コバルトを供試液に添加し、4時間紫外線照射を行った結果を図5に示した。その結果、鉄を添加した場合に除去効率の向上が認められた。

Fig. 3 Effect of pH on removal efficiency of COD.

- : pH 5.0
- : pH 8.4
- ▲ : pH 11.5

Fig. 4 Effect of metal with photosensitization on removal efficiency of COD.

- : Cu²⁺ 10ppm
- : Fe²⁺ 10ppm
- △ : Fe³⁺ 10ppm
- ▲ : Co²⁺ 10ppm
- : Without additives

Fig. 5 Effect of metal with photosensitization on removal efficiency of COD.

● : Fe²⁺ 10ppm △ : Fe³⁺ 10ppm
▲ : Co²⁺ 10ppm □ : Without additives

Fig. 6 Effect of oxidizing agent on treatment of COD.

● : Hydrogen peroxide
▲ : Potassium permanganate
■ : Sodium hypochlorite

Fig. 7 Relation between removal efficiency of COD and pH.

Fig. 8 Effect of ultraviolet exposure on treatment of COD.

● : UV irradiation with addition of hydrogen peroxide
▲ : UV irradiation without hydrogen peroxide

185nmの光を吸収する際に OHラジカルを発生するが、鉄イオンの添加により鉄塩の光増感効果に基づき、更に OHラジカル発生反応が促進され¹²⁾、有機物の分子からの水素引き抜き反応が促進されるとともに、連鎖的な酸化反応が更に向上したのではないかと考えられる。しかしながら、この場合においても著しい効果はなく、紫外線照射のみと比較して除去率が2倍程度向上するにすぎなかった。

3. 3 酸化剤共存下における光分解への効果

紫外線照射時の金属イオン添加による増感作用に基づく顕著な COD除去効果は認められなかったので、次に酸化剤共存下における有機物の光酸化分解について検討を行った。酸化剤としては、過マンガン酸カリウム、次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素を使用し、超低圧水銀灯で4時間光照射を行った結果を図6に示した。その結果、過酸化水素を供試液中に添加した場合に最も効果が

認められ、4時間で約99%以上の除去率を示した。一方、他の酸化剤を添加した場合は添加効果が認められず、4時間でおおよそ30%程度の除去率であった。

過酸化水素の添加により著しく除去効率の向上が認められたので、次に光分解時の pHの影響について検討した。その結果を図7に示した。pH 6から pH 12付近で著しい除去率の向上が確認された。除去率向上の理由としては、アルカリ領域において過酸化水素が自己分解反応を起こし、有機物の酸化反応を促進させたためであると考えられる。しかし、pHが12以上の場合、過酸化水素の自己分解反応速度が速すぎるために、COD除去率が急激に低下する傾向を示した。

そこで、過酸化水素の酸化反応が主に有機物を分解しているのか、過酸化水素と紫外線との相乗効果で有機物が分解されるのかを確かめるために、COD除去に及ぼす紫外線の効果について検討を行った。供試液に過酸化水素を添加し、超低圧水銀灯無照射および照射を行った場合の COD除去率を調べた結果を図8に示した。その

結果、紫外線照射を行うと5時間ではほぼ100%CODが除去された。一方、無照射では、5時間経過しても、ほとんどCODの分解は確認されなかった。これらのことからCODの分解において、過酸化水素と紫外線の相乗効果が働いていることが明らかになった。

これは、過酸化水素共存下で紫外線照射を行うと、式(1)~(6)のように過酸化水素の光分解により、ラジカルと活性酸素が発生し、有機物分子の水素引き抜き反応を起こし、また、連鎖的に酸化反応が進行し、効率よくCODが除去されたと考えられる。

* : 活性酸素

4. 結 言

光酸化法による低濃度CODの除去について検討した結果、次の結論を得た。

(1) 紫外線の主波長が短波長になるにつれて、COD除去率が向上する傾向にあり、主波長185nmの超低圧水銀

灯を使用し4時間照射しおよそ20%程度の除去率であった。

(2) 供試液中に光増感剤として鉄、コバルトを添加することでCOD除去への効果が認められた。鉄を添加した場合に高い除去率を示し、4時間照射して、約40%除去が可能であった。

(3) 酸化剤として過酸化水素を添加することで、最も高いCOD除去率を示し、4時間紫外線照射することではほぼ100%CODを分解することが可能であった。

(Received January 12, 1995; Accepted March 13, 1995)

文 献

- 1) 李 柱性, 関根太郎; 電気化学, **42**, 642 (1974)
- 2) Ju-Seong Lee, Tarou Sekine; *Denki Kagaku*, **44**, 135 (1976)
- 3) 李 柱性, 関根太郎; 電気化学, **44**, 176 (1976)
- 4) 李 柱性, 関根太郎; 電気化学, **44**, 357 (1976)
- 5) 李 柱性, 関根太郎; 電気化学, **44**, 821 (1976)
- 6) 本間英夫, 三井秀雄; 金属表面技術, **28**, 268 (1977)
- 7) 本間英夫, 福岡由郎, 和久昭夫; 金属表面技術, **28**, 421 (1977)
- 8) 木村輝三; 表面技術, **42**, 1123 (1991)
- 9) 久米道之, 小野さとみ, 大澤松夫; 表面技術, **42**, 854 (1991)
- 10) 東 邦彦, 大塚健治; 工業用水, **415**, 34 (1994)
- 11) Steven N. Frank, Allen J. Bard; *J. Am. Chem. Soc.*, **99**: 14, July 6, 4667 (1977)
- 12) N. Uri; *Chemical Review*, **50**, 408 (1952)