

フェントン反応を利用した染色排水の 高度脱色処理技術

Advanced Decolorization Technology with Fenton Reaction for Dyeing Wastewater

呼子 嘉博* 林 寛一* 中島 陽一*
Yoshihiro Yobiko Hirokazu Hayashi Yoichi Nakashima
岩崎 和弥* 山崎 清* 興津 健二**
Kazuya Iwasaki Kiyoshi Yamasaki Kenji Okitsu

(2004年7月2日 受理)

キーワード：フェントン反応，光フェントン反応，脱色，染色排水，超音波照射

1. はじめに

着色物質を含有する産業排水は廃水処理装置により基準以下の水質に処理され放流されているが，着色度についての規制はなく，染色排水により公共水域が着色される場合も少なくない．これらの着色はきわめて濃度が低い場合でも視覚に感じられるため，汚濁感が強く，しばしば地域住民の苦情の対象となっている．

染色排水などの複雑な水質系においては，「色の定義」や「色の測定法」，さらには規制値を定めることが困難である．また十分に脱色技術が確立されていない現状では染色業界への負担も大きく，現在水質汚濁防止法などでは着色度についての数値規制はない．しかし，和歌山市など数市の地方自治体では独自に数値規制を条例化している．

近年，水環境の着色性，臭気，発泡性などのアメニティを損なう要素が問題視され，河川，ため池などの水資源環境を保全する立場からも，染色排水の脱色技術を確立することが望まれている．ここでは，環境に優しい排水処理法としてフェントン反応に注目し，染色排水の脱色性について検討した．さらに光と組み合わせた光フェントン法，また超音波を利用した超音波フェントン法などの高度処理法についても検討を加え，若干の知見を得たので報告する．

2. 染色排水処理法

染色排水の着色成分の特徴として，染料の構造，染色形態，使用用途別にさまざまな分類ができるが，染料母体の構造からはアゾ系，アントラキノン系が多い．染色形態別では分散染料，反応染料の使用量がきわめて多く，特に，反応染料は染色性が悪く，排水中に残存する比率が最も高いため，脱色処理が強く求められる染料である．表1に各種染料部属の平均的染色率を示す¹⁾．本研究では市販の反応染料を用い，モデル排水の脱色処理を試みた．反応染料は，ビニルスルホン，クロロ(フロロ)トリアジンおよびこれらの異種，同種の二官能基を有し，これらが綿などのセルロース繊維の水酸基と共有結合することにより染色する．その染料母体は，モノアゾ，ビスアゾなどのアゾ染料が多く，アントラキノンのほかピリドン，ピラリゾン，フタロシアニンなど多種多様である．

染色工場排水は単に脱色のみならず，法規制の対象となっているBOD*¹⁾やCOD*²⁾，SS*³⁾成分など各種の汚濁物質も同時に除去しなければならず，できるだけ少ないプロセスで，汚濁物質と着色成分を除去することが必要となる．

表2に各種処理法の一般的な適応性を示す¹⁾．脱色

* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

** 大阪府立大学大学院工学研究科

*¹⁾ 生物化学的酸素要求量

*²⁾ 化学的酸素要求量

*³⁾ 懸濁物質

表1 各種染料部属の平均的染着率(単位：%)

被染色繊維	染料部属	平均的染着率	排水中染料残存率
木綿・レーヨン	反応染料	50~80%	20~50%
	直接染料	70~95%	5~30%
	硫化染料	60~70%	30~40%
	建染染料	80~95%	5~20%
羊毛・ナイロン	酸性染料	80~95%	5~20%
	含金属染料	90~98%	2~10%
アクリル	カチオン染料	95~99%	1~5%
ポリエステル	分散染料	85~95%	5~15%

表2 染色排水処理法と効果

	SS	BOD	COD	脱色	油分
凝集沈澱法(沈澱)	○	○	○	△	△
凝集沈澱法(浮上)	◎	○	○	△	○
生物分解法	△	◎	△	○	
イオン吸着法		△	△	○	
酸化処理法		△	△	◎	
活性炭処理法		△	○	◎	
濾過分離法	○	○	○	○	

◎：効果大 ○：効果中 △：効果小

も含め、単一の処理法で法規制の対象項目をすべてクリアできるものはなく、複数の処理プロセスを組み合わせることが必要となる。脱色のための処理法としては、活性炭処理法および酸化処理法が有効である。活性炭処理法は特に高次処理法として用いられている。酸化処理法としては次亜塩素酸法、オゾン処理法、フェントン法などがあるが、多くの処理法は設備費およびランニングコストが掛りすぎるのが難点である。これらのうち、フェントン法は低コストで低環境負荷が期待できる方法である。しかし、染色排水の脱色への応用例はほとんどない。そこで、フェントン法を利用した染色排水の脱色処理技術について検討した。

3. フェントン反応

フェントン反応²⁾は、酸性のpH域で過酸化水素に鉄(II)化合物が触媒的に作用し、複雑な連鎖反応が起り、次式の反応により、酸化力の強いヒドロキシルラジカル(OH \cdot)を生成し、染料などの有機化合物を酸化分解する反応である。



フェントン反応による処理は、低コストであると同時に、OHラジカルによる分解処理のため環境に優し

い処理法であり、高無機化が期待できる技術である。

(1) 反応染料の脱色性

市販の反応染料64種について、以下の標準フェントン脱色処理実験を行った。

[フェントン法標準処理条件]

モデル排水処理量	: 50ml
モデル排水濃度	: 50ppm
過酸化水素水	: 50ppm
硫酸鉄濃度(鉄分)	: 10ppm
処理pH	: 2.8
処理温度	: 40℃
処理時間	: 20min.

脱色性の評価は、多光源分光測色機(スガ試験機(株)製MSC-2型)を用い、透過法により純水を対照液として処理前後の液を測色し、CIELAB表色系の色差(JIS Z 8730)を求め、次式により脱色率(%)を算出した。

$$\text{脱色率}(\%) = \frac{\Delta E_0 - \Delta E}{\Delta E_0} \times 100$$

ΔE_0 : 純水と処理前液の色差

ΔE : 純水と処理後液の色差

表3に64種の市販反応染料のモデル排水について、

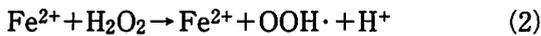
表3 標準フェントン法による市販反応染料の脱色性

脱色率 (%)	ビニル スルホン型	モノクロロ(フロロ) トリアジン型	同種・異種 二官能基型
95.0~100.0	27	12	15
90.0~ 95.0	1	7	1
35.0~ 40.0		1	

フェントン法標準処理を行った結果を示す。標準染料単独のモデル排水では、きわめて高い脱色性を示すことがわかった。脱色性の悪い一試料は、フタロシアニン系の染料で特殊な構造のものである。構造的には、アゾ染料がアントラキノン系より短時間に脱色される傾向を示した。官能基による脱色性の相違を見ると、全体としてトリアジン型に比較してビニルスルホン型が高い脱色性を示している。

(2) 擬フェントン反応

フェントン反応では過酸化水素に鉄(II)が作用するが、鉄(II)の代わりに鉄(III)が作用する反応を擬フェントン反応³⁾という。他の金属化合物を用いてもほとんど脱色反応を示すことはないが、鉄(III)化合物では反応速度は緩やかなものの脱色分解が起こる。これはFe³⁺と過酸化水素が式(2)のように反応し、染料の分解に寄与するためである。



また、生成したFe²⁺により式(1)を主反応として様々な副反応、連鎖反応が複雑に絡み合い脱色が進むと考えられる。

図1に塩化鉄(II)、(III)を用いたC. I. Reactive Black 5(ビスアゾ染料)モデル排水の脱色処理におけるpH依存性を示す。処理pHは反応における重要な因子であり、pH2.8付近で鉄(II)、鉄(III)ともにもっとも高い脱色性を示し、その他のpH域では脱色率は低下し、アルカリ性ではほとんど脱色は起こらない。特に鉄(III)の場合、pHの影響が大きい。これは、鉄(III)がpH2.8付近で活性種Fe(OH)²⁺として存在する確率をもっとも高く⁴⁾、式(2)の反応が速やかに進むと考えられる。鉄(II)、鉄(III)におけるpH依存性が類似をしていることも、式(1)および式(2)の反応が主反応であることを示唆している。他のアゾ染料でもほぼ同様の結果を示した。

図2に鉄(II)、鉄(III)およびそれらを混合した系を用いて、C. I. Reactive Red 22(モノアゾ染料)モデル排水の脱色処理を行った結果を、脱色率と時間の関係で示す。もちろん鉄(II)の比率が多いほど速やかに脱色は進むものの、鉄(III)でも脱色が起こり、

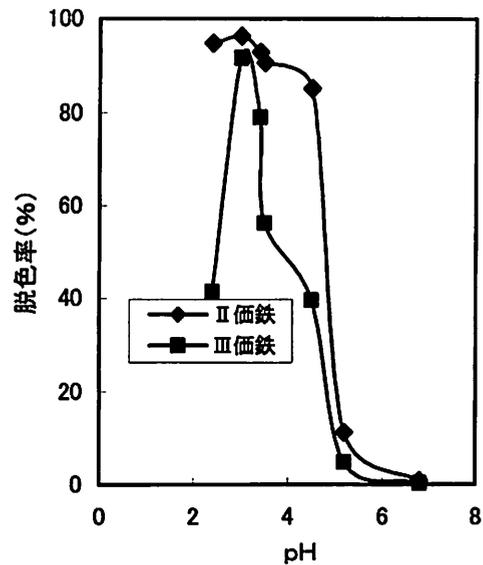


図1 pHと脱色率の関係
30℃, 鉄イオン10ppm, 10min

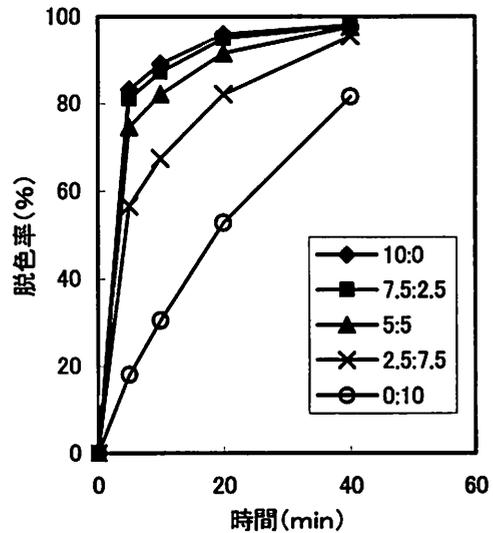


図2 鉄(II):鉄(III)による脱色率と時間の関係
鉄イオン10ppm, 30℃, pH2.8

染料の分解が進んでいることがわかる。なお鉄(II)、鉄(III)または過酸化水素の単独処理では脱色は全く起こらない。

4. フェントン反応を応用した高度処理法

フェントン処理法は環境型の優れた排水処理法であるが、染色工場の実排水は染料の他、界面活性剤などの助剤、加工剤など、様々な無機・有機の化合物を含んでおり多様で複雑である。このような排水を脱色処理するには、多量の過酸化水素水と鉄(Ⅱ)が必要となり、ランニングコストを上げる。同時に、多量の鉄はⅢ価の水酸化鉄の沈澱を生じるため、別途スラッジの処理が必要となる。これらを解決する手段として、過酸化水素/鉄(Ⅲ)の系に紫外線(400nm以下)を照射する光フェントン反応による、染色排水の脱色処理について検討した。すなわち、光フェントン反応では光照射により鉄(Ⅲ)は鉄(Ⅱ)に再生され、効率的に処理が進むと考えられる。また鉄(Ⅱ)が順次再生され、繰り返し使用できるのでスラッジの生成が少なく、同時に他の有機化合物も無機化するため、TOC*⁴⁾の低減化が期待できる。

また過酸化水素は比較的成本の高い薬品であるので、超音波処理により生成すると考えられる過酸化水素を利用した超音波処理—フェントン反応についても検討した。これらの概念図を図3に示す。

(1) 光フェントン反応

[分解処理条件]

フェントン法標準処理条件において、処理液を光・汗試験容器(JIS L 0888)に入れ、380nm付近に強いエネルギーを持つ紫外線カーボンアーク灯式耐光試験機(JIS B 7751)中で処理を行った。

(A) 脱色性

光フェントン反応³⁻⁵⁾では紫外線により、pH2.8付近で生成している錯体の活性種Fe(OH)²⁺が以下の反応により、OHラジカルを生成すると同時に鉄(Ⅱ)が再生される。

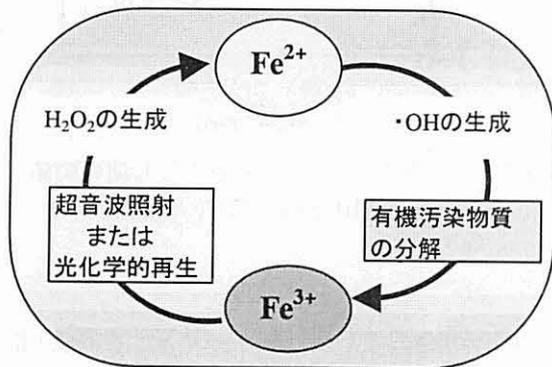
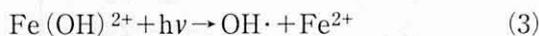


図3 染料分解概念図

*4) 全有機炭素

すなわち鉄(Ⅲ)であっても式(1)および式(2)を含んだ連鎖反応により、染料は容易に分解される。また、過酸化水素を含まない鉄だけの処理でも、速度は遅いものの脱色分解することが認められた。これは紫外線により若干の過酸化水素が生成したためと考えられる。

表4に光フェントン反応を用いて、C. I. Reactive Red 22モデル排水の脱色処理を行った結果を示す。

紫外線の存在により、鉄(Ⅲ)でも鉄(Ⅱ)の場合と同程度にきわめて短時間に染料の脱色分解反応が進むことがわかった。

(B) TOC除去性

反応染料の脱色性は、他の酸化分解法を用いても、比較的容易に脱色分解されるがTOC除去率は小さい。図4に、通常フェントン反応および光フェントン反応を用いてC. I. Reactive Blue 19(アントラキノン染料)モデル排水を処理したときのTOC除去率を示す。TOCの測定には全有機炭素体炭素計((株)島津製作所製SA-5000)を用いた。フェントン試薬の濃度が希薄であることもあり、脱色はされるもののTOCの除去率は比較的低い。しかし、光フェントン反応では短時間にTOCが減少し、かなり無機化が進んでいる

表4 光フェントン法による処理時間と脱色率

鉄イオン	光 有・無	脱色率(%)		
		2.5min	5min	10min
Fe ³⁺	有	78.8	94.4	99.3
Fe ³⁺	無	25.4	45.2	74.8
*Fe ²⁺	無	87.8	94.7	98.5

* フェントン反応

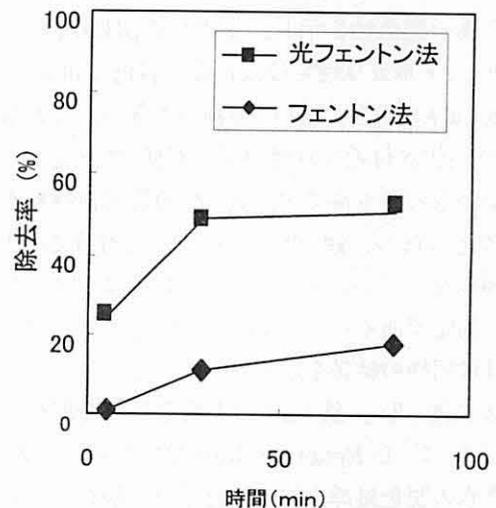


図4 光フェントン法によるReactive Blue 19のTOC除去率

ことがわかる。すなわち、アントラキノン環の開環にとどまらず、無機物質まで分解が進んでいるものと考えられる。この反応では、速やかに鉄(III)が鉄(II)に再生され、OHラジカルが逐次生成するために、有機物を無機物まで分解できるものと推論される。この光フェントン反応では触媒として僅かな量の鉄(III)化合物の存在で効率よく酸化分解反応が進むため、水酸化鉄の生成が非常に少なく、TOCも低減できる。このように大きなメリットを有することから、今後、実用化が期待される技術である。

(2) 高出力超音波照射—フェントン法

[超音波照射実験]

実験には、超音波発生装置 (Kaijo 製—チタン酸バリウム製超音波振動子, 周波数: 200kHz, 出力: 200W) を用いた。反応容器は、容器底が平面で直径 50mm の円筒型のガラス製容器を用いた。所定濃度のモデル排水を反応容器に入れ、容器の底面が振動子表面から 4mm 上方になるように固定し、空気雰囲気下、20℃ の水浴中にて超音波の照射を行った。

超音波照射下ではキャビテーションにより水のホモリシスが起こり、以下のように OH ラジカルが生成する⁶⁾。



これまでの実験から、超音波の照射により染料は比較的速やかに分解され、脱色することがわかっている。反応染料は親水性で不揮発性の有機物であるので、キャビティ内や界面における直接熱分解は起こりにくいと考えられ、OH ラジカルによる酸化分解反応が主反応と考えられる。しかし、OH ラジカルの生成速度に比べ、染料の分解速度はきわめて遅いので、OH ラジカルのほとんどは再結合反応により過酸化水素になると考えられる。

そこで高出力超音波照射—フェントン反応において、tert-ブチルアルコール、硫酸鉄(II)の添加が、20ppm C. I. Reactive Red 22 モデル排水の分解脱色に及ぼす影響について検討した。その結果を図 5 に示す: tert-ブチルアルコールはラジカル捕捉剤であり、500 μM 添加することにより、大幅に脱色分解が抑制されることが確認された。この結果から、超音波照射による染料の脱色は、OH ラジカルによる分解が主反応であると考えられる。また、500 μM の鉄(II)の添加により、染料の脱色分解が著しく促進されることが認められた。このことから、この系では過酸化水素の生成によりフェントン反応が起こり、①式の反応が進行するため、染料が脱色分解されたと考えられる。表

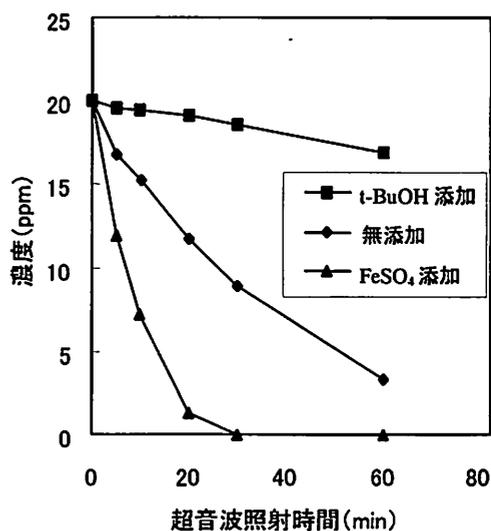


図 5 添加剤が染料の超音波分解に及ぼす影響

表 5 超音波処理に伴う pH 変化 (FeSO₄ 添加)

時間(min)	0	5	10	20	30	60
pH	5.0	4.6	4.4	3.6	3.4	3.1

5 に、鉄(II)添加時の超音波照射処理における pH の経時的变化を示す。表から脱色が進むに従い、pH が低下していることがわかる。この実験は空気雰囲気下で行っているので窒素が酸化され、硝酸、亜硝酸が生成、さらに染料の酸化分解により、有機酸も生成したためと考えられる。

高出力超音波照射法はクリーンで環境に優しい技術であるが、単独の脱色処理技術としては脱色効率が悪く、現状では実用化は難しい。しかし、今後フェントン反応に超音波照射を応用し、生成した過酸化水素の利用や、さらに pH や鉄(II)添加法などの最適化によって、より安価で効率の良い脱色法となることが期待できる。

5. おわりに

フェントン反応、光フェントン反応、または高出力超音波照射—フェントン反応を利用することにより、染色排水を効率的に脱色することができた。特に光フェントン法は有効であり、TOC も低減することができた。

参考文献

- (社)日本機械工業連合会, (社)日本産業機械工業会 編: 産業排水の合理的脱色処理システムに関する調査報告書 —着色排水の現況— (1996)

- 2) G. R. Peyton: *Significance and Treatment of Volatile Organic Compounds in Water Supplies*, Lewis Publishers, Chelsea, 1990, p.313
- 3) M. Perez, F. Torrades, J. A. Garcia-Hortal, X. Domench and J. Peral: *Appl. Catal. B: Environ.*, **36** (2002) p.63
- 4) P. L. Huston and J. J. Pignatello: *Wat. Res.*, **33** (1999) p.1238
- 5) F. Chen, Y. Xie, J. He and J. Zhao: *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **138** (2001) p.139
- 6) J. C. Eklund, D. N. Waler, T. O. Rebbitt, F. Marken and R. G. Compton: *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, **2** (1995) p.1981