

過酸化ニッケルを用いた有機性排水の処理

Treatment of Organic Water by Use of Nickelperoxide

鈴木基之*・藤原啓司*

Motoyuki SUZUKI and Hiroshi FUJIWARA

1. はじめに

産業排水の処理に際して、工程別の排水を選択的に処理する技術の開発は、将来の環境汚染防止のみならず、水資源の有効利用、有用物質の回収等の観点から極めて有効となる。本研究は有機物を含む排水の選択的な処理という観点から特に液相酸化反応において接触酸化に用いられる過酸化ニッケルの有効性に関して検討を加えたものである。過酸化ニッケルは活性酸素を有する固体粒子であり、この酸化能力を有効に利用することによって有機性排水中のCOD(化学的酸素要求量)の低減に役立たせることができることを期待でき、また無機成分中でも酸化により無害化できる物質の処理に対しても有効となる可能性がある。しかし一方において液相の化学酸化であるため、その反応の選択性を明らかにする必要がある。使用後の活性酸素の回復法等が問題点として存在している。本研究においては、過酸化ニッケルが通常の吸着剤、たとえば活性炭等と比して水中の有機物に対してどのような吸着性を有しているか、また吸着した有機物の酸化分解と過酸化ニッケル中の活性酸素量がどのように対応するか等を検討課題とした。

2. 過酸化ニッケルの物性

NiO_x は、結晶硫酸ニッケル($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)と、次亜塩素酸ナトリウムをアルカリ溶液中で反応させ、生成する黒色の粒末であり、構造は確認されていないが、通常のニッケル酸化物より過剰の酸素を含有しているため活性に優れており、触媒単位重量当たり最大約 3.2×10^{-3} g-atomの活性酸素を有している。今回の実験においては、上記粉末を粒状に成型した市販品(有恒金属KK, パニオン)を粉碎・篩分けし、任意の粒径に調整して用いた酸化状態を変化させて実験に用いた。

3. 実験方法

(I) 各種有機化合物水溶液の NiO_x による処理

産業排水中に現れる有機化合物は多種多様であるが、ここでは表1に示す有機化合物を選び、液濃度 50~500 mg/l の水溶液を 30°Cにおいて 5 g/l の NiO_x (48~60 メッシュ)と接触させることによって 20 時間経過後の溶液中の TOC(全有機炭素)、IC(無機炭素)、含窒素有機物についてはさらに TN(全窒素)、 $\text{NH}_4 \cdot \text{N}$ (アンモニア態窒素)および残留有機物濃度を測定する。過酸化ニッケルの含有活性酸素量は 3.0×10^{-3} g-atom/g(標準酸化状態)のものを用いる。

(II) NiO_x 含有活性酸素量の除去特性に対する影響

フェノール水溶液を対象とし、 NiO_x 28~35, 48~60 メッシュの標準酸化状態(Sと記す)のものおよびチオ硫酸ナトリウム溶液により活性酸素を除去したもの(R)、次亜塩素酸ナトリウム溶液により活性酸素を富化した状態のもの(O)を用いて主としてフェノール除去量と表面活性酸素の変化量の対応について検討する。含有活性酸素量の決定は NiO_x 0.1 g を酢酸酸性中で、1.0 g のヨウ化カリウムと約 30 分接触させ遊離ヨウ素を 0.1 N チオ硫酸ナトリウムで滴定する。

含有活性酸素量 (g-atom-o/g- NiO_x)

$$= \frac{N \cdot \text{NO}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{ml})}{1000 \times \text{NiO}_x(\text{g}) \times 2}$$

また酸素富化に用いた次亜塩素酸ナトリウムは市販の有効塩素濃度約 10%のものを適宜希釈して用い、遊離ヨウ素法で滴定して消費量を求めた。

フェノール除去量については内径 4 mm のガラス管に約 0.5 g の NiO_x を層高約 60 mm に充填し、両端をガラス・ウールで固定したカラムとし、原液濃度 100 mg/l のフェノール溶液を 1 ml/min の流量で流通させ、出口 TOC、IC、フェノール濃度を測定する。以上より決定された破過曲線より NiO_x 単位重量当たりのフェノール除去能が含有活性酸素量の差異によりどう変化するかを

* 東京大学生産技術研究所 第4部

表1 過酸化ニッケルによる各種有機化合物の除去

	有機物	分子量	初濃度 (mg/l)	TC 除去率 (%)	IC 生成率 (%)	TON 除去率 (%)	NH ₃ ・N 生成率 (%)
アルコール系	i-プロピルアルコール	60	100	—	—		
	n-ブチルアルコール	74	100	—	—		
	n-オクチルアルコール	130	100	—	—		
	ベンジルアルコール	108	100	—	—		
カルボン酸	安息香酸	122.13	100	—	—		
	フタル酸	166.13	250	39.2	28.9		
	i-フタル酸	166.13	250	41.0	26.0		
	アミグダリン酸	152.15	500	31.7	17.6		
アルヒデド	ベンズアルデヒド	106.1	100	—	—		
	p-ヒドロキシベンズアルデヒド	122	500	67.2	18.8		
OH 化合物	o-クレゾール	108	500	46.2	1.13		
	ヒドロキノン	110	500	79.8	24.4		
	レゾルシン	110	500	82.6	17.3		
	o-キシレノール	122	500	32.5	1.20		
	ベンゾフェノン	182.2	250	6.0	2.49		
NH ₂ 化合物	o-トルイジン	107.16	500	84.1	3.47	91.8	6.35
	p-トルイジン	107.16	500	84.2	3.49	92.5	7.42
	o-アミノフェノール	109	500	70.1	2.96	83.3	7.64
	アントラニル酸	137.14	500	52.5	5.78	72.6	10.5
	ベンゼンスルフォアミド	157.19	500	5.7	3.49	3.9	—
	スルファニルアミド	172.21	250	40.4	7.75	56.3	11.8

求める。

またフェノール除去量の濃度依存性を明らかにするために、異なる入口濃度に対する破過曲線から吸着平衡を算定する。

4. 結果および考察

(I) 有機化合物に対する除去効果

代表的な有機化合物について回分式で除去量を決定した結果を表1に示す。低級アルコール系に対しては有機炭素 (TOC) の除去能を示さず、また NiO_x の酸化作用によりアルデヒド、カルボン酸にまで酸化するとどまり、TOC 除去という観点からは効果が見られなかった。またカルボン酸については、芳香族カルボン酸類についてはかなりの TOC 除去率を示し、IC 成分にまで分解が可能であったが、一価カルボン酸の安息香酸については効果を示さなかった。アルデヒドについても、ベンズアルデヒドについては除去能を示さないが、-OH を有する β-ヒドロキシベンズアルデヒドに対しては TOC 除去能を示す。芳香族 -OH 化合物に対してもかなりの除去能を示す。またアミン化合物についても十分な TOC、TON 除去量を示し、若干の NH₃-N の生成がみられる。このうちフェノール、O-クレゾール、O-キシレノール

ールについて平衡吸着関係を図1に示す。低濃度域から高濃度域まで、ほぼ一定の除去量を過酸化ニッケルが有していることがわかる。

フェノールに関する吸着平衡関係を Freundlich 式で整理すると

$$X = 37.4 \cdot C^{1/9} \quad (C: \text{mg フェノール/l}, \\ X: \text{mg フェノール/g NiO}_x) \quad (1)$$

(II) NiO_x 含有活性酸素量の除去特性に対する効果

フェノール水溶液 100 mg/l に対してカラム法による吸着特性を検討した結果が図2に示されている。それぞれの酸化状態 (R, S, O) の活性酸素含有量を表2に示す。

図に示される如く還元状態 (R) のものではほとんど除去能を示さないのに対し、酸化状態 (O) のものは、出口フェノール濃度が 50% 前後までは標準状態 (S) のものと同様な傾向を示すが、その後標準状態 (S) の破過曲線と異なった形状を取り除去能は向上しているが、その酸素利用速度は比較的遅いことがわかる。表2に示すように、NiO_x 単位重量当たりの含有活性酸素量がフェノール除去能に関与していることから、含有活性酸素量を $0 \sim 3 \times 10^{-3}$ g-atom-O/g-NiO_x の範囲で変化させ

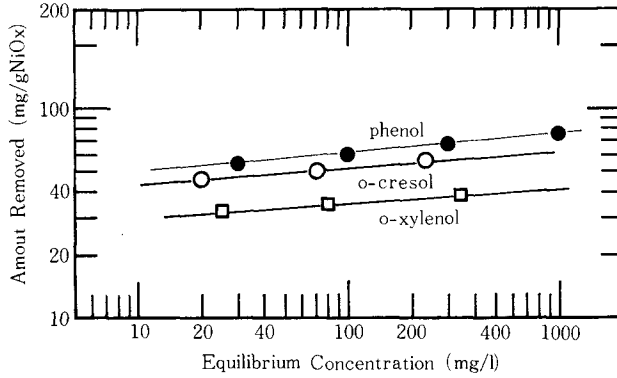


図1 フェノール類の NiO_x による除去量の濃度依存性

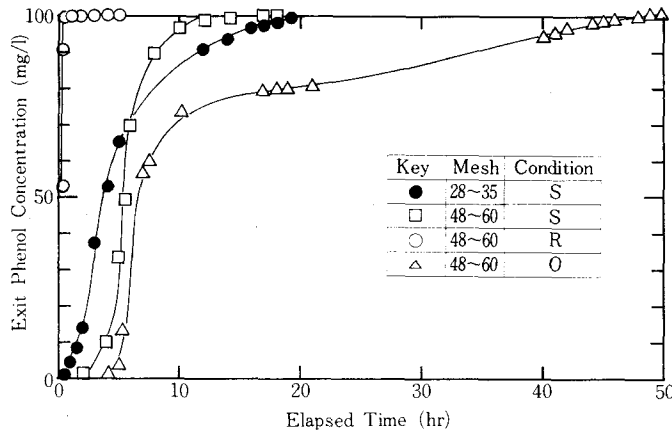


図2 フェノール水溶液のカラム吸着:
NiO_x 0.5 g に対し初濃度 100 mg/l のフェノールを
流量 60 ml/hr にて流通

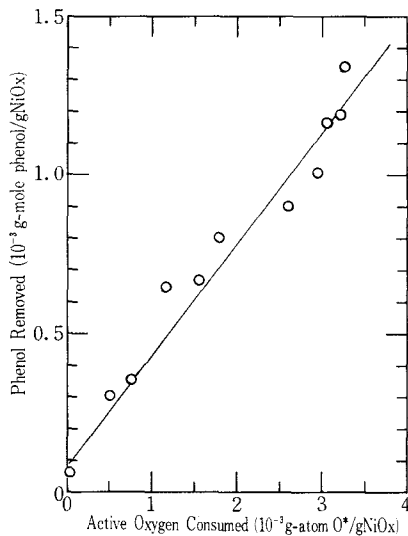


図3 フェノール除去量と消費活性酸素量の関係

表2 過酸化ニッケルの状態によるフェノール除去量変化例

触媒の状態	粒 径	活性酸素量 (g-atom O/g-NiO _x)	除 去 量 (mg/g-NiO _x)
還元: R	48~60	0	0.28
標準: S	48~60	1.2×10^{-3}	70
酸化: O	48~60	3.0×10^{-3}	120

て、それぞれの状態でのフェノール除去能を測定すると図3のようになり、フェノール除去量と消費含有活性酸素量との関係は、1 g-molのフェノール除去に消費される活性酸素量は約 3 g-atom であった。また破過に際して流出 TOC およびフェノール濃度を比較してみると、図4のように初期の流出においてはフェノール以外の TOC 流出成分が少量検出されることがわかった。この内容については、いまだ明らかでない。また含有活性酸素量の多いもの程、この初期 TOC 流出が多いようであった。

またカラム流出液の破過特性から (1) 式の平衡関係

研究速報

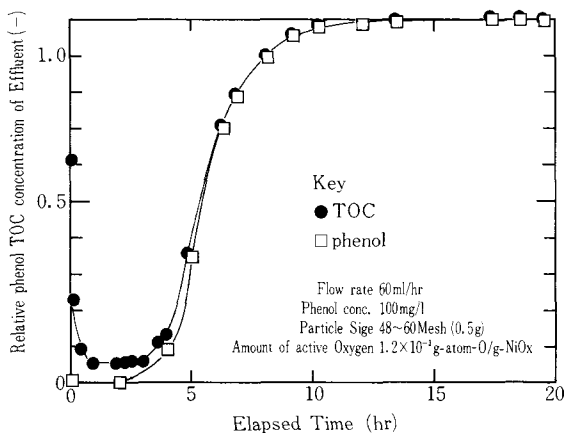


図4 フェノール除去過程の TOC 成分の流出

表3 フェノールの NiO_x 粒子による除去における総括物質移動係数および粒内拡散係数

粒 径	$K_{radv}(\text{sec}^{-1})$	$D_e(\text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1})$
28~35	2.58×10^{-2}	1.12×10^{-6}
48~60	6.43×10^{-2}	1.26×10^{-6}

のもとに、フェノールの NiO_x 粒子内の拡散係数を算出することができる。粒子径 28/35, 48/60 メッシュの各粒子について総括物質移動係数 K_{radv} 、粒子内有効拡散係数 D_e を算出すると表3のようになる。この粒子の大きさでは、粒子内拡散が律速過程である。

5. 結 論

以上の検討から NiO_x は芳香族有機化合物、特に OH 基を有する物質に対して顕著な処理効果を示し、(1)低濃度域から高濃度域迄ほぼ一定の除去量を示すこと、(2)除去量は NiO_x 粒子中の活性酸素量と対応し、フェノールにおいては 1 g-mole 除去するのに必要な活性酸素量は約 3 g-atom である。(3)カラム吸着における流出 TOC は除去フェノールに対してごく一部である、等から単なる物理的吸着ではなく、NiO_x 表面上での化学的な吸着が生じていることが推定される。

通常の NiO_x 粒子が約 3 g-atom/g NiO_x の活性酸素を有することから、フェノールの場合の除去量は 1 g-mole/g NiO_x となり、活性炭を用いる場合等に比して約 1/2 程度と小さいが、使用後の再生法として適当な方法を選ぶことによって実際に有効な選択的処理プロセスを構成することも可能であろう。

さらに再生法の検討とくり返し使用による劣化等の問題を明らかにする必要がある。

(1981年3月27日受理)

