

過酸化水素含有廃水の処理

Treatment of Hydrogen Peroxide Included in Wastewater



(環)技術部 試験課
松井美純
Yoshizumi Matui
久新正三郎
Syozaburo Kyushin

Hydrogen peroxide has been known to decompose by the reductant or catalysts such as activated carbon, copper ion, or catalyst resin.

This report describes the results of the test conducted separately using, powder and granular activated carbons, Cu^{2+} and Zn^{2+} . Hydrogen peroxide decomposition by catalysts belongs to the first order kinetics.

まえがき

過酸化水素は、紙パルプ、繊維の漂白、化学工業における酸化剤、半導体製造工場での洗浄剤などに、また食品工場での漂白、殺菌などにひろく利用されている。

さらに廃水処理においても、光酸化やフェントン処理用としても使用されている。

過酸化水素自体は、水質汚濁防止法の排出規制の対象外であるが、 COD_{Mn} として検出されること、活性汚泥に悪影響を及ぼすことなどの問題があり、分解処理をする必要がある。

当社では、これまで廃水中の過酸化水素の分解について試験検討を重ねてきたので、これらの諸データを要約して過酸化水素含有廃水の処理法として報告する。

1. 過酸化水素含有廃水の排出源

第1表に示す通り過酸化水素の使用範囲は、極めて広いが、廃水処理の対象としては、半導体製造工場の廃水が主体であり、第2表に示すように、過酸化水素の濃度は、数十 mg/ℓ から数十 % に及んでいる。

2. 過酸化水素の分解

過酸化水素は、純水中では分解速度が極めて小さいが、

Pt , Ag , Cu , 金属酸化物、活性炭などの触媒や酵素のカタラーゼが共存すると、速やかに分解する。

一方尿酸、りん酸、馬尿酸は、過酸化水素の分解を阻止する作用があるといわれている。

過酸化水素の分解方法としては、次のものが挙げられる。

1) 自然分解

高 pH 域では過酸化水素はかなり分解されるが、その分解速度は遅く、廃水処理としては実用的でない。

2) 還元剤添加法

亜硫酸ナトリウムなどの還元剤と当量的に、速やかに反応するので最も一般的な方法であるが、高濃度の場合には、処理経費が高くなる。

3) 触媒共存法

触媒として MnO_2 , Al_2O_3 , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} 及び活性炭を使った H_2O_2 の分解についての筆者などの実験に

第2表 半導体製造工場廃水の種類と性状¹⁾

Table 2 Kind and characteristic of waste water in the semiconductor manufacture

Kind of waste water	Component and concentration
SS Line waste water	Silicon powder (Handreds mg/ℓ)
Organic enriched waste liquor	Alcohol Trichloroethylene (100 %)
Organic line water washing liquor	Alcohol (Several mg/ℓ)
Fluorine line enriched waste liquor	HF, CH_3COOH , NH_4OH , H_2O_2 (Several~several tens %)
Fluorine line water washing liquor	HF, CH_3COOH , H_2O_2 (Several~several handreds mg/ℓ)
Acid and Alkali line enriched waste liquor	Mineral Acid, CH_3COOH , H_2O_2 , NH_4OH (Several~several tens %)
Acid and Alkali line water washing liquor	Mineral Acid, CH_3COOH , NH_4OH , H_2O_2 (Several~several handreds mg/ℓ)
RO enriched liquor	P (Several mg/ℓ)
Regeneration waste liquor of ion exchanger	NaOH, HCl (Approx. 1 %)
RO washing water	Polyphosphoric acid (Several %) Surfactant (Several thousands mg/ℓ) Ethylenediaminetetraacetic Acid (Several %)
RO bactericidal waste liquor	Formalin (Several %)
Pipe washing waste water	H_2O_2 (Several %)

第1表 過酸化水素の用途

Table 1 Use of Hydrogen Peroxide

Industrial classification	Use
Paper, Pulp	Bleaching of GP, CGP. Polishing of KP, SP, AP. Bleaching of used and deinked paper.
Fiber	Bleaching and dechlorine of cotton, wool, silk, hemp, synthetic fiber and mixed yarn spinning.
Chemical products	Intermediate raw materials of many organic synthetic chemicals.
Synthetic resin	Polymerised catalyst.
Rubber	Foaming and expanding agent of foam rubber, concrete and brick.
Plasticiser	Raw material of epoxy plasticiser.
Oils and fats	Bleaching of oils, fats, wax and raw material of soap.
Medicines	Oxidole. Intermediate raw material of medicines. Removal agent of hypo from photograph.
Toilet articles	Bleaching of hair. Oxidation of hair dyeing. Washing agent of the mouth.
Foods	Bleaching, bactericide.
Environmental pollution	Industrial waste water treatment (Treatment of H_2S , HCN phenol). Deodor.

よれば活性炭, MnO_2 , Cu^{2+} または Zn^{2+} が特に有効であった。

4) 触媒樹脂法²⁾

西ドイツ, Bayer 社製の Lewatit-OC1045 樹脂は, ポリステレン系の強塩基性アニオン交換樹脂の表面にパラジウム (Pd) を付加した触媒樹脂であり, 充填塔通水法により, 20 mg/ℓの過酸化水素は, 0.1 mg/ℓ以下まで処理可能であり, 本法は低濃度廃水に対して特に有効である。

3. 実験方法

3.1 試料

次の各試料を実験に供した。

1) 模擬試料A

関東化学(株)製特級試薬の過酸化水素水を純水で希釈し H_2O_2 3 400 mg/ℓに調製し, 模擬試料Aとした。

2) 模擬試料B

関東化学(株)製特級試薬の過酸化水素水を純水で希釈し H_2O_2 20 000 mg/ℓに調製して模擬試料Bとした。

3) 模擬試料C

関東化学(株)製各特級試薬を純水に溶解し, H_2O_2 4 000 mg/ℓ, NH_4OH 1 000 mg/ℓ, $NaOH$ 200 mg/ℓ, HCl 100 mg/ℓに調製した後 H_2SO_4 を添加して pH 調整し模擬試料Cとした。

4) 実廃水

半導体製造工場より採取した実廃水で, H_2O_2 630 mg/ℓを含有している。

3.2 分析方法

H_2O_2 の分析は JIS K8230に準拠した過マンガン酸カリウム滴定法によった。すなわち検水を適量とり, 純水で全量 100 ml とした後 $H_2SO_4(1+1)$ 10 ml を加え $N/40$ $KMnO_4$ 液で滴定して H_2O_2 を求めた。

3.3 実験装置および使用薬劑

1) ジャーテスター

6連式ジャーテスター

2) 活性炭カラム通水試験装置

試験装置フローを第1図に示す。

カラム : $\phi 28 \text{ mm} \times 1 000 \text{ mm}^H \times 2$ 塔直列

活性炭充填量 : $\phi 28 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}^H = 308 \text{ ml}/1$ 塔
× 2 塔

充填活性炭銘柄: 粒状活性炭白鷺 X7100

3) 粉末活性炭

武田薬品工業(株)製粒状活性炭白鷺 X7100を粉砕し 200

メッシュ篩を通したもの。

4) 粒状活性炭

武田薬品工業(株)製粒状活性炭白鷺 X7100

3.4 実験方法

1) H_2O_2 の自然分解

模擬試料Aについて, $NaOH$ を添加して pH 5.6~11.9 に調整したサンプルを室温 (25°C) で 24 時間放置した後 H_2O_2 を測定した。

2) 粉末活性炭による H_2O_2 の分解

模擬試料Bについて, $NaOH$ を添加して pH 調整した後粉末活性炭を 500~5 000 mg/ℓ 添加した各条件で, 25~35°C, 50 rpm でジャーテスターにより攪拌し, 経過時間毎にサンプリングし No. 5C ろ紙で濾過した濾液について H_2O_2 を分析した。

3) 粒状活性炭による H_2O_2 の分解

模擬試料Bについて, $NaOH$ を添加し pH 4.9~9.2 に調整し, 粒状活性炭を 1 000~5 000 mg/ℓ 添加して, 25~35°C 50 rpm でジャーテスターにより攪拌し, 経過時間毎にサンプリングし, No. 5C ろ紙で濾過した濾液について H_2O_2 を測定した。

4) 活性炭充填カラム通水による H_2O_2 の分解

模擬試料Cについて第1図に示す通水試験装置により流量 $Q=1.85$ および 9.24 ℓ/h で通水し経過時間毎に1塔目および2塔目各出口よりサンプリングし H_2O_2 を測定した。

5) 実廃水中の H_2O_2 の分解

実廃水に $NaOH$ を添加し pH 1~9.0 に調整した後液温 16°C, 120 rpm でジャーテスターにより攪拌し, 経過時間毎にサンプリングして H_2O_2 を測定した。

4. 実験結果および考察

4.1 pH と H_2O_2 の自然分解速度

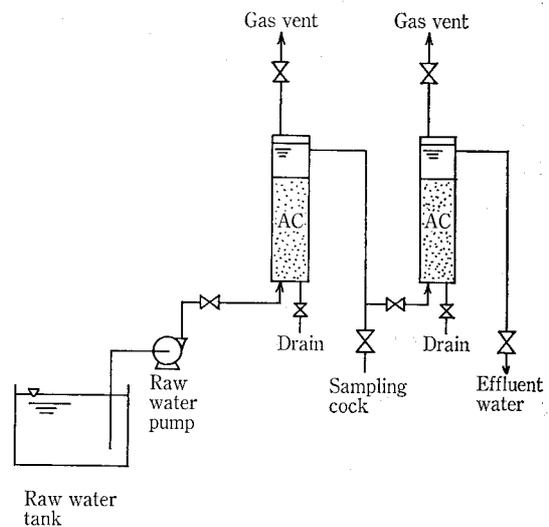
第3表に示すように, pH 10 以上では 24 時間放置により 60% 程度の自然分解が見られるが, 中性から酸性側では全く分解されていない。

また, 模擬試料Bを使った定性単純曝気試験結果でも原

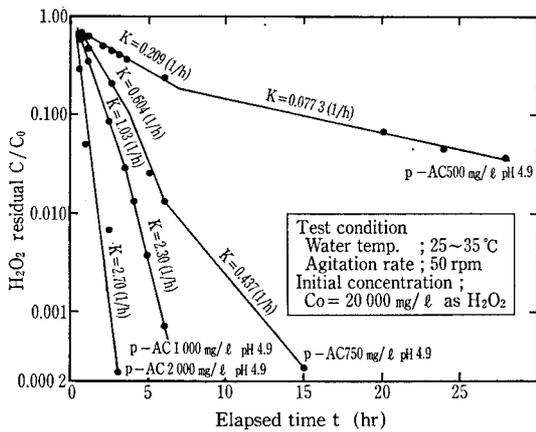
第3表 pH変化に対する経過時間と H_2O_2 の分解率の関係
Table 3 Dependency of decomposition rate of H_2O_2 on the elapsed time at different pH

Test No.	Added NaOH mg/ℓ for pH adjustment	pH		H_2O_2 mg/ℓ		Decomposition of H_2O_2 %
		t=0	t=24	t=0	t=24	
1	0	5.6	5.1	3 390	3 390	0
2	20	8.9	7.8	3 390	3 330	1.7
3	125	10.1	9.4	3 380	3 040	10.1
4	1 100	11.3	10.4	3 320	1 230	63.0
5	3 000	11.9	11.7	3 200	1 170	63.5

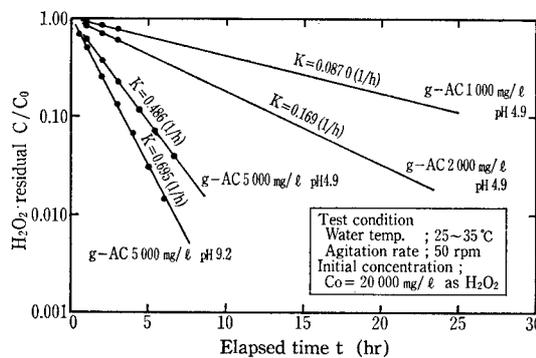
t; Elapsed time (h)



第1図 活性炭カラム通水試験装置フローシート
Fig. 1 Flow diagram of column test apparatus filled with granular activated carbon



第2図 粉末活性炭による H_2O_2 の分解
Fig. 2 Dependency of H_2O_2 decay by powder activated carbon on the elapsed time



第3図 粒状活性炭による H_2O_2 の分解
Fig. 3 Dependency of H_2O_2 decay by granular activated carbon on the elapsed time

水 H_2O_2 20 000 mg/l pH 9.5 に対して 30 l 空気/l 廃水・h の風量で 2 時間曝気した時処理水の H_2O_2 は 19 500 mg/l 除去率は 2.6 % であった。

これらの結果より、廃水処理の見地からは H_2O_2 の分解速度はおそく触媒などが必要である。

4. 2 粉末活性炭による H_2O_2 の分解

反応時間と H_2O_2 の残存率の関係は片対数グラフ用紙にプロットして第2図に示すように、ほぼ直線関係がえられる。

したがって H_2O_2 の分解反応は一次反応とみなすことができる。

ここに、

C_0, C : 初期及び任意時間後の H_2O_2 濃度 (mg/l)

t : 反応時間 (hr)

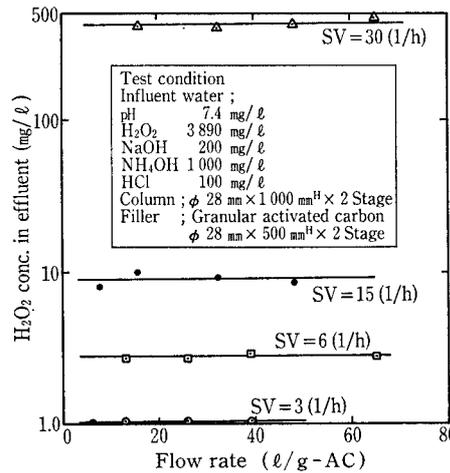
K : 反応定数 (1/h)

とすると、式(1)で表わすことができる。

$$\ln C/C_0 = -Kt \quad (1)$$

H_2O_2 20 000 mg/l, pH 4.9 の廃水を H_2O_2 40 mg/l 以下まで分解処理する場合について試算する。

1) 粉末活性炭 1 000 mg/l 添加して処理する場合



第4図 活性炭充填カラムによる H_2O_2 の分解
Fig. 4 Decomposition of H_2O_2 at different space velocity

第4表 過酸化水素の分解反応における $\ln C/C_0 = -Kt$ 式中の K の値
Table 4 K value in the formula $\ln C/C_0 = -Kt$ at the Hydrogen Peroxide decomposition test.

Test sample	Condition of reaction					K 1/h	
	Initial conc. H_2O_2 mg/l	Rate of agitation rpm	Water temp. °C	pH	Added AC mg/l		
					p-AC		g-AC
20 000	50	25~35	4.9	500	—	0.077 3	
20 000	50	25~35	4.9	750	—	0.437	
20 000	50	25~35	4.9	1 000	—	2.30	
20 000	50	25~35	4.9	2 000	—	2.70	
20 000	50	25~35	4.9	—	2 000	0.169	
20 000	50	25~35	6.0	—	5 000	0.486	
20 000	50	25~35	9.2	—	5 000	0.695	

p-AC; Powder activated carbon g-AC; Granular activated carbon

$C_0 = 20\ 000$ (mg/l) $C = 40$ (mg/l) $K = 2.30$ (1/h) として $\ln C/C_0 = -Kt$ に代入して計算すると $t = 2.70$ (hr) 粉末活性炭単価を 300 円/kg と仮定すると

反応時間: 3 時間

薬剤費: 300 円/m³ 廃水

2) 還元剤亜硫酸水素ナトリウム添加により処理する場合 H_2O_2 20 000 mg/l に対する $NaHSO_3$ の当量は 61 200 mg/l = 61.2 kg/m³ であり亜硫酸水素ナトリウムの単価を 140 円/kg と仮定すると

反応時間: 30 分以下

薬剤費: 8 600 円/m³ 廃水

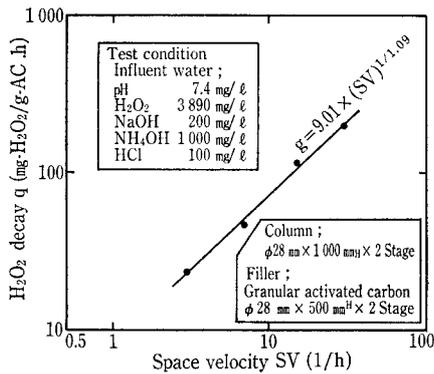
となる。最終的には反応条件や後処理も含めた総合経費と運転操作の難易によって決めるべきであるが、高濃度廃水に対しては、触媒として活性炭を利用する方法は特に有効である。

4. 3 粒状活性炭による H_2O_2 の分解

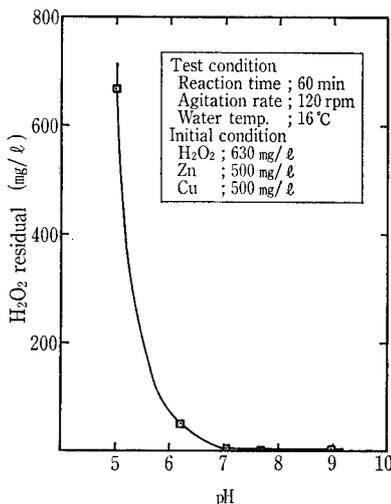
第3図に示すように反応時間と H_2O_2 残存率の関係は、粉末炭と同様に一次反応であり反応定数 K の値は、活性炭の添加量、形状、種類や pH、液温などの反応条件によって定まる。

粉末炭と粒状炭の各場合の K 値を第4表に示す。第4表より粉末炭の方が粒状炭よりかなり接触効率が低いことがわかる。

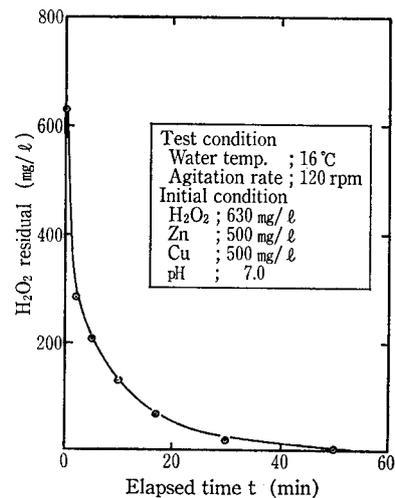
4. 4 活性炭カラム通水による H_2O_2 の分解



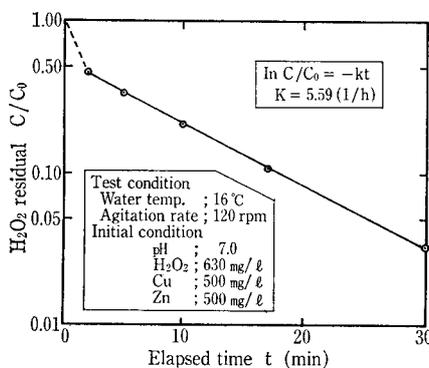
第5図 活性炭充填カラム通水における空塔速度とH₂O₂分解量の関係
 Fig. 5 Dependency of H₂O₂ decay by granular activated carbon on the space velocity



第6図 pHと残留H₂O₂の関係
 Fig. 6 Dependency of H₂O₂ decay on the change of pH



第7図 反応時間とH₂O₂残存量の関係
 Fig. 7 Dependency of H₂O₂ decay on the elapsed time



第8図 反応時間とH₂O₂残存率の関係
 Fig. 8 Dependency of H₂O₂ decay on elapsed time

第4図に示すように流入原水H₂O₂ 3890 mg/lに対してSV=6(1/h)の時処理水H₂O₂ 5 mg/l以下、除去率99.8%, SV=15(1/h)の時処理水H₂O₂ 10 mg/l以下、除去率99.7%, SV=30(1/h)の時処理水H₂O₂ 500 mg/l以下、除去率87.0%まで分解可能である。

第5図に示すようにSV=3~30(1/h)ではH₂O₂の分解量は式(2)で表わすことができる。

$$q = 9.01 \times (SV)^{1.09} \quad (2)$$

q ; 単位活性炭当たりのH₂O₂の分解量 (mg-H₂O₂/g-AC·h)

SV ; 空塔速度(1/h)

これよりSVを決めれば活性炭単位重量当たりのH₂O₂の分解量が推定できる。さらに処理水のH₂O₂濃度も推定できる。

4.5 実廃水中のH₂O₂の分解処理例

第6図に示すようにH₂O₂ 630 mg/l Cu 500 mg/l Zn 500 mg/lの原水においてpH 5以下では、H₂O₂はほとんど分解されないが、pH 7以上では完全に分解されている。

第7, 8図に示すように、H₂O₂の分解反応は活性炭触媒の時と同様に一次反応であり、反応定数Kは5.59 (1/h)である。

第3表と第7図より、廃水中にCu²⁺, Zn²⁺が共存しない場合と比較して過酸化水素の分解速度は、大きく異なりCu²⁺, またはZn²⁺の触媒効果が大きいことがわかる。

むすび

活性炭およびCu²⁺またはZn²⁺を触媒とした過酸化水素の分解処理について比較検討した結果、活性炭触媒が最も優れている。

活性炭による過酸化水素含有廃水の処理技術は、半導体製造工場廃水の処理技術の一つとして当社の特長あるプロセスである。

〔参考文献〕

- 1) 島津和雄ほか: 半導体プロセスにおける排水, 排気処理設備 富士時報 Vol. 56, No. 5 1983年
- 2) S.G. de Silva, Reduction of oxygen with hydrogen at ambient temperature using Lewatit OC 1045 Catalyst-A potential oxygen control method for water systems IWC 45 th (1984)