

亜硝酸によるアゾ染料の脱色

中央大学大学院 学生員 ○原 朗之
中央大学 正員 松尾 吉高

1. はじめに

近年、公共施設の評価に際してアメニティー要素も重要視されており、色度、臭気、泡立ちなど、人の感覚に依存する要因が水の清浄さを判断する上で重要になってきている。染料合成工場や染色整理業など放流水の脱色技術としては、これまでも各種の処理方法が検討されている。我々もオゾン処理に注目し研究を行ったが、その過程で、亜硝酸塩を添加するとそれ単独でアゾ染料の色を低減させる効果があることを見出した。脱色の原因は遊離状の亜硝酸であると推測されたが、ここではそれを確認するために行った追加の脱色実験を紹介し、特徴について若干の考察を行う。

2. 実験方法と測定方法

人工着色排水には純水 4L に供試染料を 0.1g 溶解させたものを使った。使用した染料の構造式を実験結果の項目に示す。この実験に使った施設概略図を図-1に示す。遊離状の亜硝酸は pH を 3.35 に固定した発生槽に亜硝酸 Na を投入し発生させ、チューブを介して一過流で人工着色排水の入った反応槽へ通気継続的に注入された。実験時間は染料によって変化させた。その間試料を定時時間で採水し、水質分析を行った。なお、発生槽の液体が直接反応槽に注入されないようにするため、間にトラッパーを置いた。また、発生槽に乾燥空気（空気流量 780NL/h）をリアクター内に継続的に注入した。また発生槽では pH コントローラを使い、水酸化ナトリウム水溶液と硫酸を随時添加することで pH を 3.35 に維持した。吸光度の測定には吸光光度計（波長 480nm）を、亜硝酸量と硝酸量（ともに asN 表示）の測定はイオンクロマトグラフを用いた。

3. 実験結果

1) Orange I を使用した脱色実験

Orange I を 0.1g、亜硝酸を 100mg/l 相当用いた場合の反応槽内の溶液の吸光度低下の様子を図-2に示す。緩やかではあるが吸光度は低下し、最終的には 90%の除去率となった。図-3は酸化態窒素の変化を示したグラフである。この図より、発生槽の亜硝酸量が減少し、

キーワード：亜硝酸、アゾ基、pH、pKa

連絡先：〒122-8551 東京都文京区春日 1-13-27

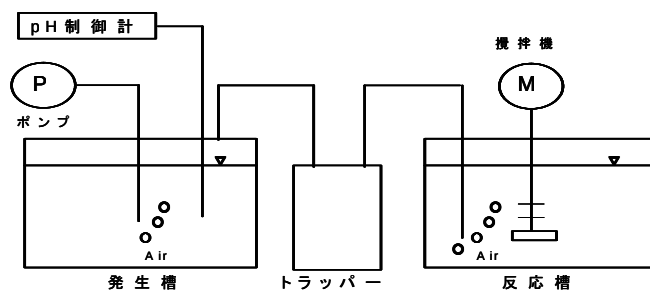


図-1 HNO₂実験装置図

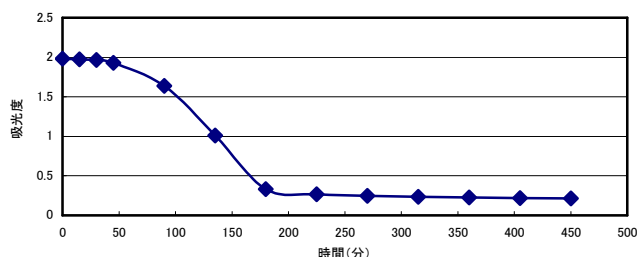


図-2 遊離状の亜硝酸による脱色の様子

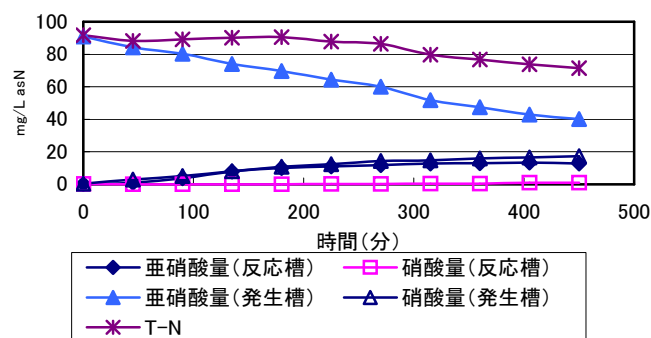


図-3 亜硝酸量と硝酸量の変化

反応槽の亜硝酸量が増加しているのがわかる。反応槽では亜硝酸量の増加とともにpHは5.1から3.3に下がった。また、90分より吸光度低下が顕著に見られた。その時の亜硝酸量は8mg/lでありpHは3.7であった。このことから、色素の低下には一定濃度以上の遊離状の亜硝酸が必要であると推測される。

2) 物質収支の実験

前記の実験では反応槽と発生槽とを合わせたT-N値が30mg/l減少していた。本来、このT-N値は物質収支の面から一定になるはずである。このことより、反応槽に注入された亜硝酸が別の物質になっている可能性も考えられた。そのため、反応槽の後ろに反応槽の排

気ガス中の亜硝酸の回収を目的とした回収槽を設置した実験を行った。(図 - 4) この回収槽には 6.86 リン酸緩衝液を用いた。結果を図-5 に示す。3 つの槽内の酸化態窒素は変化した、全体の T-N 値は一定となった。このことから、脱色反応による亜硝酸消費はなかったと推定される。

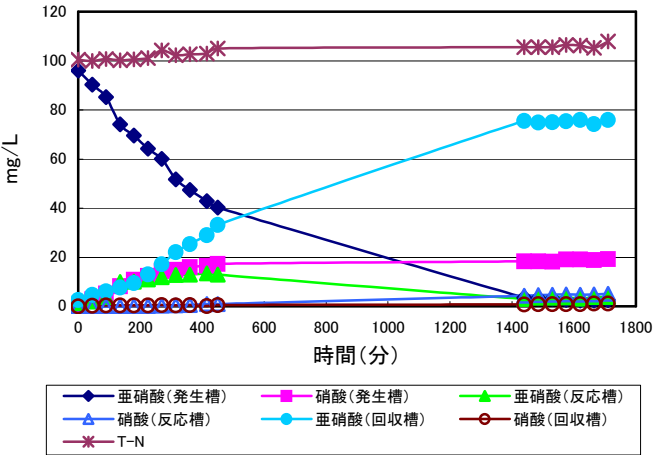
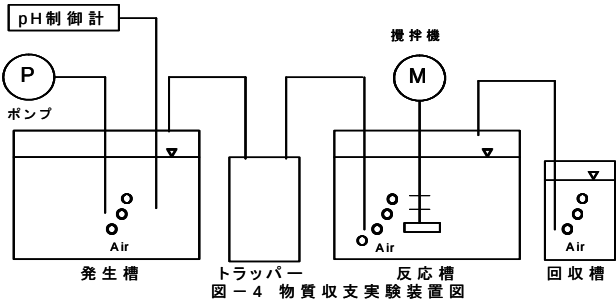


図-5 各槽の亜硝酸量と硝酸量の変化

3) その他の染料による脱色実験

Orange I 以外の他の染料に対しても同様の実験を行った。実験時間は各染料によって異なる。使用した染料の特徴を表-1 に、実験結果を表-2 に示す。脱色率にばらつきがあるものの、アゾ染料のほとんどは脱色された。pH や亜硝酸、硝酸の関係性も Orange I の場合と同様の結果になった。落ち方が顕著でなかった Disperse Orange や Orange II に対しては亜硝酸量を増やした実験を行った。その結果を表 - 3 に示す。亜硝酸量を増やすと除去率が上がったことから、これらの物質も亜硝酸によって除去ができることがわかった。また、Mordant Orange については亜硝酸を加えることによって、pH が下がり粒子状の物質が現れたのでそれを濾過した結果、最終的に表-3 の濾過後のような除去率となった。なお、アゾ基を持たない染料である Methylene blue に対しても同様の実験を行ったが、効果は全く見られなかった。

表-1 染料の特徴

染料名	Metanil Yellow	Methyl Orange	Disperse Orange
構造式	<chem>[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)N</chem>	<chem>CC1=CC=C(C=C1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)S(=O)(=O)C(=O)O</chem>	<chem>Nc1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)[N+](=O)[O-]</chem>
染料名	Orange II	Mordant Orange	Methylene blue
構造式	<chem>[Na+].[O-]S(=O)(=O)c1ccc(cc1)/N=N/c2ccc(cc2)N</chem>	<chem>CC1=CC=C(C=C1)/N=N/c2ccc(cc2)/N=N/c3ccc(cc3)C(=O)O</chem>	<chem>CN1C=NC2=C(N1)N=CN=C2S</chem>

表-2 染料単体での実験結果(%)

染料名	Metanil Yellow	Methyl Orange	Disperse Orange
脱色率(90 分)	73.7	2.9	2.1
脱色率(180 分)	89.1	56.2	3.9
脱色率(270 分)	89.4	72.5	8.5
染料名	Orange II	Mordant Orange	Methylene blue
脱色率(90 分)	0.4	0.1	0.00
脱色率(180 分)	1.2	0.2	0.00
脱色率(270 分)	2.6	70.2(濾過後)	0.00

表-3 亜硝酸量を変化させた時の脱色率(%)

亜硝酸 Na 量(g)	Disperse Orange (%)	Orange II (%)
1	8.5	2.6
2	22.8	11.4
3	27.1	16.2
4	32.5	18.7
5	32.6	20.7

5. 結論

アゾ染料の脱色には遊離状の亜硝酸が関わっている可能性が高いと考えられる。また、物質収支の実験から亜硝酸は染料物質に触媒的に脱色作用をしているのではないかと考えられる。また、染料によっては吸光度低下に違いが見られた。これは亜硝酸とアゾ基の反応が、各染料の構造により違うためだと考えられる。今回の実験で、アゾ染料を脱色しているのは遊離状の亜硝酸であることが確認されたが、確定するにはより詳しく検討していく必要がある。

参考文献

1) 杉光英俊, オゾンの基礎と応用, 光琳, 1996.
2) 化学辞典, 東京化学同人, 1998.
3) 東京都下水道局技術調査年報, 2004.
4) 浅見晶, 亜硝酸による脱色現象, 中央大学大学院理工学研究科土木工学専攻修士論文, 2007.