

光酸化触媒を用いた人工染色排水の処理

熊本大学工学部 原田浩幸

1.はじめに

染色仕上げ加工事業所からの排水は、多くの場合、生物処理一凝集沈殿処理の組み合わせで処理されている¹⁾。しかし、排水中には染料PVAやCMCなどの糊剤、界面活性剤など数種類の難分解性有機物が含まれているため、処理が十分とは言えない。最近、国外ではこのような排水の光酸化触媒を用いた光酸化分解が検討され、染料の分解性が議論されるようになった²⁾。この方法はスラッジの発生がない、触媒の表面で分解がおこるので触媒の寿命が長いなどの特長をもつ。しかしながら、実染料排水に適用するまでには、他成分の染料分解に与える影響、紫外線源の違いによる分解速度の差などを明らかにし、連続処理に向けた基礎的な検討を積み重ねる必要がある。そこで、本研究は界面活性剤を含む人工排水の二酸化チタンを用いた処理おこなって色度成分の分解に与える界面活性剤や無機塩類の影響をブラックライトとUVライトをそれぞれ用いて検討した。そして、固定床法による連続処理の可能性について調べた。

2.光酸化触媒—ブラックライトを用いた処理

2.1.実験

実験材料:人工排水はアゾ酸性染料 100g/m³ (オレンジ(I), オレンジ(II), アシッドブラック, アシッドブルーの4種類をそれぞれ用いた)、炭酸ナトリウム 700 g/m³, 非イオン系界面活性剤 300g/m³ からなる³⁾。図1に染料の構造式を示す。オレンジ(I)とオレンジ(II)はアゾ結合が1個である。構造はほぼ同じでOH基の結合位置が異なる。アシッドブルーもアゾ結合が1つであるが、オレンジ(I)(II)比べると構造が複雑となっている。アシッドブラックはアゾ結合が2個となっている。二酸化チタンの直径は7μm、表面積が300m²/gの石原産業製、ブラックライトは60WのNEC製を3本用いた。リアクターはガラス製の125mlバイアル瓶とした。

実験方法:染料 100g/m³ 水溶液を対照に人工排水の処理を行う。30%過酸化水素溶液 0.01mM、二酸化チタン 1000 g/m³を投入し、一定時間照射毎に、3mlをサンプリングして、ろ過後、分析をおこなった。

分析:着色度は吸光度計を用いて、最大吸収波長の処理前の吸光度との比を着色度残留率としてあらわした。TOCはTOC計によった。

2.2.結果と考察

ブラックライトの紫外線強度はリアクター表面で測定すると3mW/cm²でほぼ太陽光に近い値であった。図2はオレンジ(I)の処理に関するpH、着色度残留率、TOCの時間変化を示す。人工排水のpHは11.1と一定であるのに対して

表1 8時間後の処理結果

着色度残留率(%)	オレンジ(I)	オレンジ(II)	アシッドブルー	アシッドブラック
人工排水	3.2	1.7	2.1	3.6
対照	40	3.7	25	36
TOC(mg/l)	オレンジ(I)	オレンジ(II)	アシッドブルー	アシッドブラック
人工排水	91.2	60.8	89.6	144.4
対照	32.1	19.1	30.3	30.3
pH	オレンジ(I)	オレンジ(II)	アシッドブルー	アシッドブラック
人工排水	11.1	11.2	11.1	11.1
対照	3.7	3.5	3.8	4

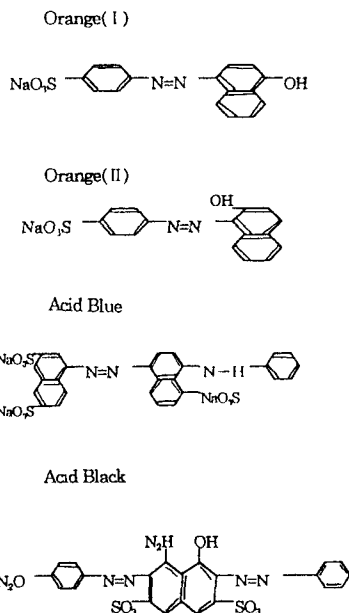


図1 供試染料の構造式

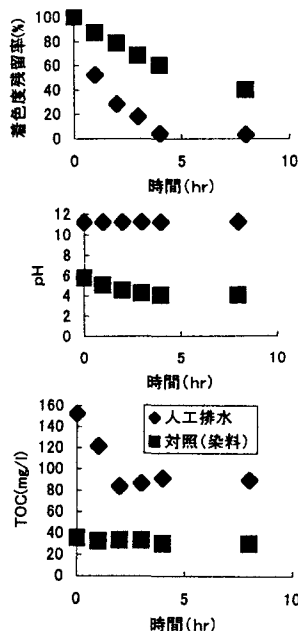


図2 オレンジ(I)の光酸化による分解挙動

染料溶液では 3.7 まで低下した。pH が低下するのは、分解の過程において電子が放出され-OH 基の H が解離しラジカルになるためである⁴⁾。着色度残留率は人工排水の処理では、1 時間後に 50%となり、8 時間後には 3.2%まで低下した。一方、対照の染料溶液では 40%どまりであった。Li ら⁵⁾の染料の初期 pH を変えた実験では、pH の違いによって色度や COD の低減に影響がある。このことから、図2の結果は、オレンジ(I)が高 pH で分解しやすい染料であることを示すか、あるいは界面活性剤の影響を受けているものと思われる。人工排水の TOC は染料溶液の約 5 倍の値となる。その TOC は2時間で 40%減少し、界面活性剤自体も分解することがわかる。表 1 は各染料を含む人工排水と対照の 8 時間処理後の結果である。経時変化はオレンジ(I)とほぼ同様の傾向を示し、いずれの染料でも人工排水の着色度残留率は対照の約 1/10 以上に減少した。

3.光酸化触媒—UV ライトを用いた処理

3.1.目的

2 章において人工排水の着色度残留率の低減が大きいことがわかった。これは pH の違い(無機塩類)によるものか、界面活性剤による効果なのかを明らかにするために、対照 (pH 5 ~6)、人工排水 (pH11.1)、人工排水の組成から界面活性剤を省いた水溶液 (pH11.1)について処理を行い比較検討する。ここでは紫外線ランプを用いブラック ライトとの違いも調べた。

3.2.実験方法

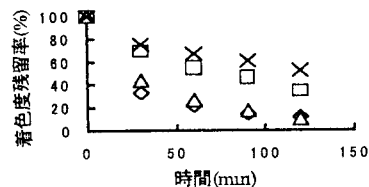
2.1 節に順ずるが UV ライトは 18W、紫外線強度 $10.9\text{mW}/\text{cm}^2$ でブラックライトの約 3 倍である。

3.3.結果と考察

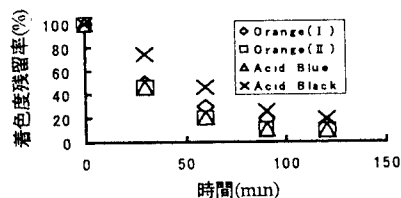
図 3(a)(b)(c)は染料水溶液、人工排水、界面活性剤を省いた人工排水の着色度残留率の経時変化を示す。図の比較から以下のことがわかる。

- (1) オレンジ(I)は高 pH で分解が阻害されるが、界面活性剤の効果により(b)では分解がおこる。
- (2) オレンジ(II)は高 pH で分解が促進される。
- (3) アシッド ブルーは界面活性剤存在下で分解が低下する。
- (4) アシッド ブラックは高 pH で分解が促進される。

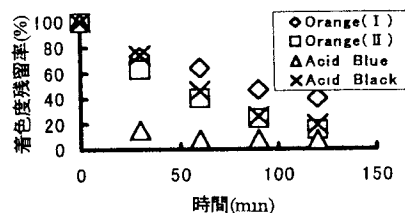
また、オレンジ(I)(II)の比較からパラ位に OH 基が導入されている場合よりもオルト位 OH が導入されていると分解が早いこと、また、アシッド ブルーとアシッド ブラックの TOC の減少が表 1 と同様な傾向でオレンジと比べて少ないことから色度(アゾ結合)に関する分解は速やかにおこるが、構造に関する分解は遅いことがわかる。図 4 はアシッド ブラックの人工排水と人工排水の組成から界面活性剤を除いた排水の処理処理時



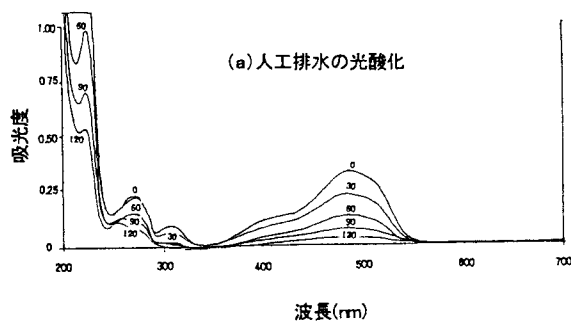
(a)対照(染料水溶液)の光酸化



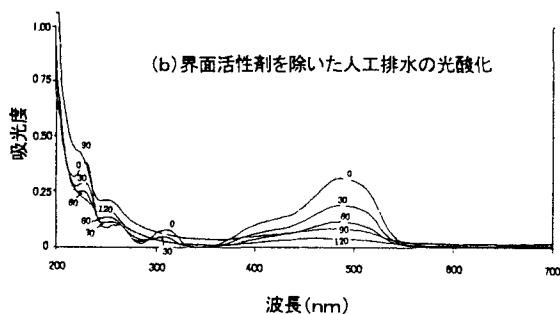
(b)人工排水の光酸化



(c)界面活性剤を除いた人工排水の光酸化
図3 光酸化による着色度残留率の経時変化



(a)人工排水の光酸化



(b)界面活性剤を除いた人工排水の光酸化

図4 アシッド ブラックの光酸化処理によるスペクトルの変化
パラメータ: 処理時間(min)

間をパラメーターとした吸光スペクトルの変化を示す。(a) (b)の比較から 220nm と 270nm 付近のスペクトルは界面活性剤のピークに相当すると見なる。それは時間とともに減少している。最大吸収波長の減少はわずかながら界面活性剤が含まれているほうが少なく、染料との分解競合の結果と思われる。分解に伴う中間体の生成は、時間の経過に伴って増加するスペクトルが見られないので生成していないものと思われ、この傾向は他の染料を含む人工排水でも同様であった。

4. 光酸化触媒—UV ライトを用いた処理(連続処理)

4.1.目的

2,3 章では微細な二酸化チタン粒子を用いたので固液分離が問題となる。そこで、5～7mm のセラミックボールに固定された担体を充填した固定床リアクターによる処理を検討した。

4.2.実験方法

2.1.節の方法に順ずるが、リアクターは直径 1.5cm、高さ 26cm の石英管に平均径 7mm の担体を充填し、下部から微量定量ポンプで人工排水を供給する。サンプルは滞留時間の 3 倍経過時に採取した。

4.3.結果と考察

(1)初期濃度の影響

図 5 に人工排水中のアシッドブルーの初期濃度を変えて 240 分の滞留時間で処理したときの着色度残留率と TOC の残留率を示す。TOC 残留率は着色度と同様に処理前の値を各サンプルの値で除して表す。着色度残留率は染料濃度が 50g/m³ まで 25%一定で、100g/m³ のときに 14.1%に低下した。TOC 残留率はどの染料初期濃度でも 65%程度であった。

(2)滞留時間の影響

図6にオレンジ(I) 50g/m³ の処理における滞留時間の影響を示す。滞留時間が長くなるにつれて着色度残留率、TOC 残留率は低下し、180 分のときに 17%と 79%となり TOC の分解が色度 に比べて遅いことがわかる。

(3)染料の影響

図7は各染料濃度 50g/m³ での 180 分処理後の結果を示す。着色度残留率、TOC 残留率とも染料間での違いは少なく、それぞれ 25%、77%とほぼ同じであった。

5.まとめ

アゾ染料を含む人工排水の光酸化分解を行い分解特性を検討し、以下のことが明らかとなった。回分式では、太陽光に近い紫外線の強度のフラックランプと3倍の強度のUVランプを用いた。染料はpH によって分解特性が異なる。高pH で分解が低下しても、界面活性剤が存在するとその効果によって、色度の分解が大きくなるが構造の大きな分解はおこっていない。分解の進行に伴う中間体は生成しない。連続処理では染料によらず3時間の滞留時間で色度が 25%程度に減少する。

参考文献

- (1) 中島 淳(1994), 用水と排水, No.36, No.1, pp.76-77 (2) Hung-Yee Shu et. al. (1995), Chemosphere, Vol.31, No.8, pp.3813-3825 (3) 野波 亨ら(1996), 光機能シボシウム講演集, pp.67-68 (4) K. Vinodgopal et. al. (1996), Environ.Sci.Techonol., Vol. 30, pp.1660-1666 (5) X.Z.Li et. al. (1996), Wat.Sci.Tech., Vol.34, No.9, pp.49-55

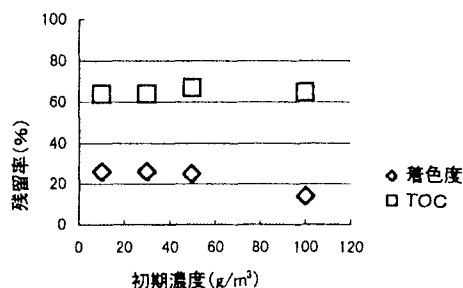


図5 アシッドブルーの光酸化に及ぼす初期濃度の影響
滞留時間:240分

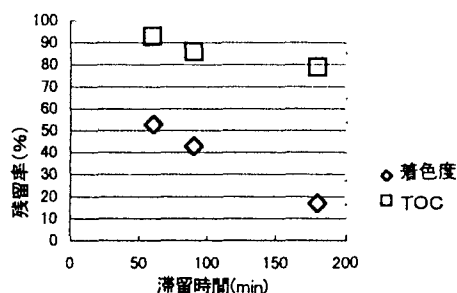


図6 オレンジ(I)の光酸化に及ぼす滞留時間の影響
濃度:50g/m³

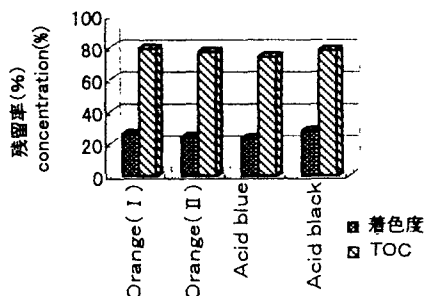


図7 各染料の連続光酸化処理
各染料濃度 50g/m³, 滞留時間180min