



紫外線—光触媒—オゾン系による染料廃液の 処理反応における温度の影響

石井 進¹⁾・ギリ—シュ クマール M. P.²⁾・伊藤 公紀¹⁾・村林 眞行¹⁾

Effect of the Temperature on the Treatment of the Textile Dye Wastewater Using the Combination of Ozone and Photocatalyst

Susumu ISHII¹⁾, Gireesh KUMAR M. P.²⁾, Kiminori ITOH¹⁾

and

Masayuki MURABAYASHI¹⁾

Synopsis

Ozonolysis combined with photocatalysis was used as a new approach for the treatment of textile dye wastewater containing azo dyes. The aqueous solution of Reactive Black 5 was used as a model wastewater of the textile dye. The reaction rates in the color reduction increased with the rise in temperature. The reduction in the total organic carbon (TOC) amounted to 80% of the initial value at room temperature in 180min in the treatment by the combination of ozonolysis and photocatalysis. It amounted to 90% of the initial value at 70°C also in 180min in three types of treatments, i.e. ozonolysis, ozonolysis-photolysis and ozonolysis-photocatalysis but when the temperature was raised, evaporation of some intermediates was found to occur.

1. 緒言

染料及び染料製造工場からの廃液は一般に強く着色しており、環境水中に放出された際に、水中生物の光合成を阻害するなど、色汚染の主要因の一つとなっている。この染料廃液の処理で、オゾン処理が注目を集めている。オゾンは強い酸化力を持ち、脱色に効果があるとされている(高橋, 1994)。また、オゾン処理と紫外線照射を併用することにより、脱色だけでなくTOCの除去にも効果があるとされている(高橋ほか, 1995)。しかし、完全にTOCを除去することはできない。一方、光触媒分解反応は二酸化チタンなどの半導

体に紫外線を照射することにより起こる酸化還元反応である。この反応により有害物質を無害化処理することが試みられている。しかし、液相中では気相中に比べて反応が遅いことが問題とされている。

本研究では、a) オゾン処理、b) オゾン処理—紫外線照射の併用、c) オゾン処理—光触媒分解反応の併用の3つの方法で、pH・温度を変化させ、脱色及びTOC除去への影響を検討した。すでにpHの影響については報告した(Gireeshほか, to be published)ので、ここでは温度の影響と染料の分解過程について報告する。

1) 横浜国立大学 環境科学研究センター 環境計測工学研究室 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台79-7

Department of Environmental Physical Chemistry, Institute of Environmental Science and Technology, Yokohama National University, Yokohama 240-8501, Japan

2) Now in Indian branch of Industrial Speciality Chemical Inc., Illinois, Cochin, Kerala, India.
(1998年10月23日受領)

2. 実験

2.1 試薬

- Remazol Black B HG 150 (以後RB150と略す)
: ダイスタージャパン(株)
{Reactive Black 5 (Fig. 2) : NaCl : 助剤 =
70 : 27 : 3}
- 水酸化ナトリウム : 純正化学(株)試薬特級

2.2 実験装置

本研究で用いた反応装置をFig. 1に示す。RB150 200mgを蒸留水1lに溶かしたReactive Black 5の疑似染料廃液600mlを試料とした。ガラスファイバークロス上にアナタース型二酸化チタンを担持した光触媒(55mm×300mm×2枚; TiO₂担持量3.75mg/cm²; 日本無機(株)製)を使用し、紫外線としてブラックライト蛍光灯(最大値波長352nm; 20W) 6本を用いた。オゾンは、電解式オゾン発生器(ペルメレック電極(株)製 Pureozone SPI2)で発生させ、空気と混合し、オゾン濃度13~14mg/l, 流量120ml/minでガラスフィルター(木下理化工業(株)No. 4)を通して送入した。チタンメッシュはガラスファイバークロスを支えるために用いた。pHはpHコントローラーからの信号を送液ポンプに送り、NaOH(0.1M)溶液で調節した。TiO₂光触媒、チタンメッシュ及びブラックライト蛍光灯は処理の組み合わせに応じて、必要な場合のみ使用した。反応槽の温度は、次項で述べる循環部のガラス管にニクロム線ヒーターを巻き、その電流をスライダックを

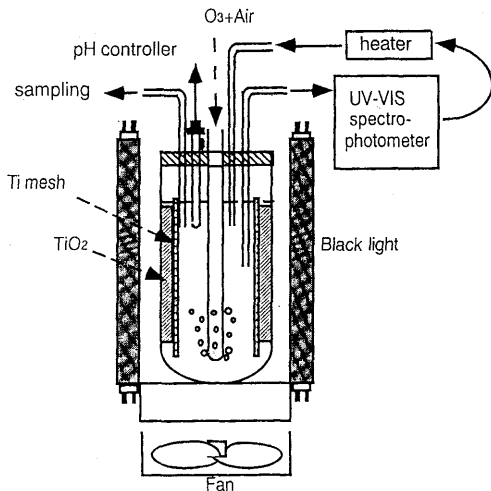


Fig. 1 Apparatus for the degradation of Reactive Black 5

用いて調節することにより制御した。

2.3 測定方法

分光光度計のセルと反応装置をシリコンチューブでつなぎ、ポンプにより試料を循環させ、分光光度計(日立ダブルビーム分光光度計220A)により、on-lineで598nmの吸光度を測定し、脱色反応について検討した。また、TOC分析装置(東レ(株))によりTOCを測定した。

3. 結果及び考察

3.1 脱色反応への影響

RB150 (200mg/l) 溶液の処理において、反応温度を室温(18.5~25°C), 40°C, 50°C, 60°C, 70°Cと変えて脱色反応への影響を検討した。pHについては、先の報告(Gireeshほか, 印刷中)で、オゾン処理、オゾン-紫外線照射併用ではpH7で、オゾン処理-光触媒分解併用ではpH無調節(pH約3)の時にもっとも反応速度が大きかったので、それぞれその値に設定した。pH無調節の場合のpHの変化の様子をFig. 3に示す。それぞれの処理法による、各温度における吸光度の時間変化の様子をFig. 4~Fig. 6に示す。いずれの方法でも、温度が高くなるにしたがって、脱色反応が速くなった。一般に脱色反応は擬一次反応であることが知られており、Fig. 4~Fig. 6の結果を用いて一次の速度定数を求め、さらにそれを使いArrheniusプロットを行い、見かけの活性化エネルギーを求めた。オゾン処理(pH 7)では5.5kJ/mol, オゾン処理-紫外線照射(pH7)では7.9kJ/mol, オゾン処理-光触媒分解(pH無調節)では3.2kJ/molとなった。これらの値をそのまま直接比較することはできないが、大きさは男成による結果(男成, 1978)とほぼ同じで、値としては妥当であると考えられる(Davisほか, 1994; Hofstadlerほか, 1994)。

3.2 TOC除去への影響

脱色と同様に、温度を変えてTOC除去への影響を検討した。pHについては脱色反応の場合と同様に、オゾン処理、オゾン処理-紫外線照射の併用ではpH7で、オゾン処理-光触媒分解の併用ではpH無調節とした。それぞれの場合の結果をFig. 7~Fig. 9に示す。室温では、オゾン処理で約50%, オゾン処理-紫外線照射の併用では約60%, オゾン処理-光触媒分解の併用では約80%までTOCを除去できた。染料の分解ではOHラジカルが大きく関与していると思われるが、

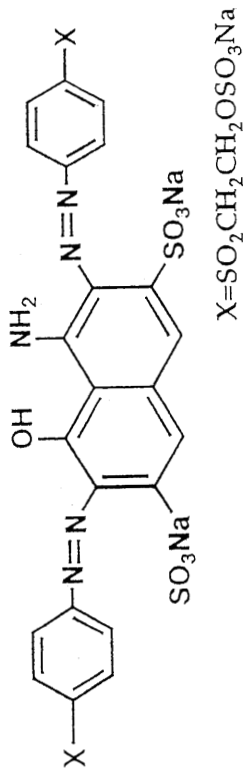


Fig. 2 The structure of Reactive Black 5

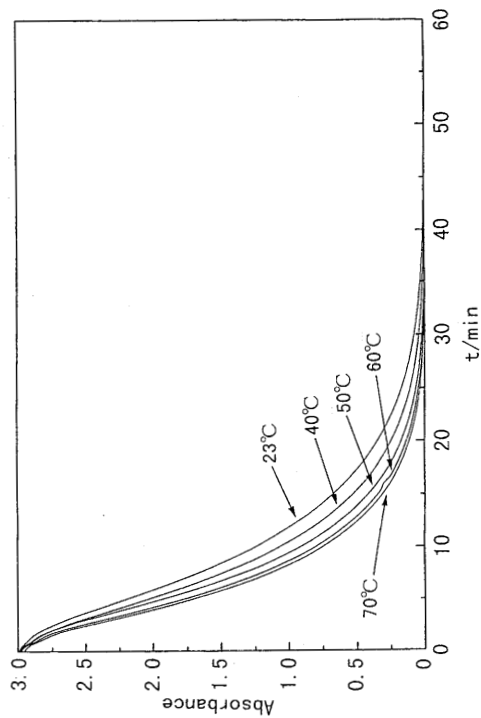


Fig. 4 Effect of the temperature on the color reduction reaction of RB150 (200mg/l) observed in the change of absorbance at the wavelength of 598nm in the treatment by O_3 at pH 7

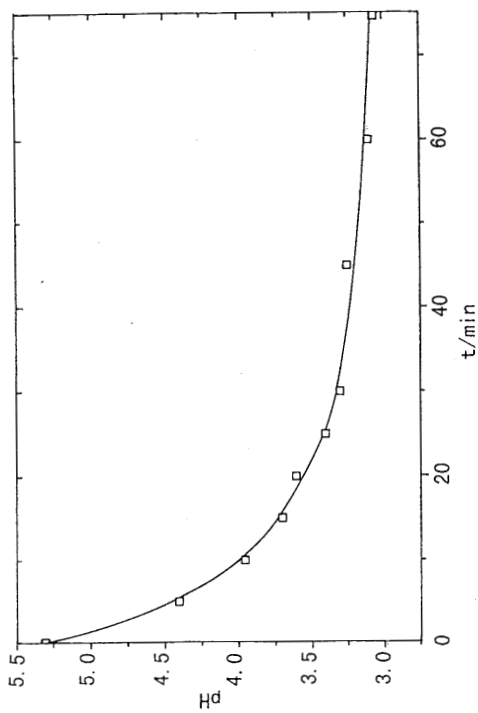


Fig. 3 Change of the pH with time in the sample solution during O_3 treatment

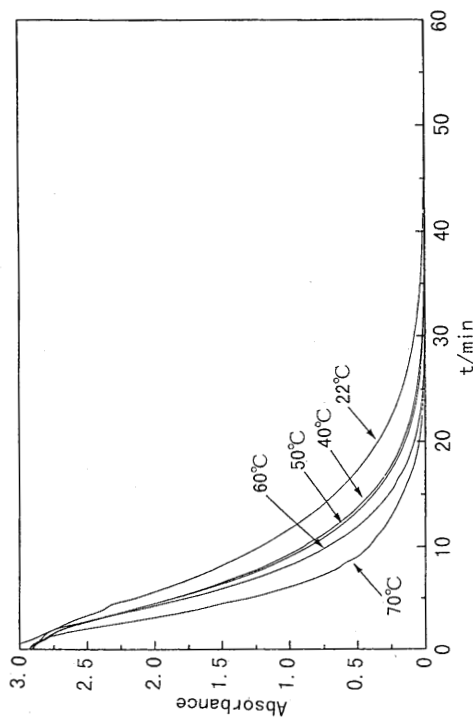


Fig. 5 Effect of the temperature on the color reduction reaction of RB150 (200mg/l) observed in the change of absorbance at the wavelength of 598nm in the treatment by O_3 -UV at pH 7

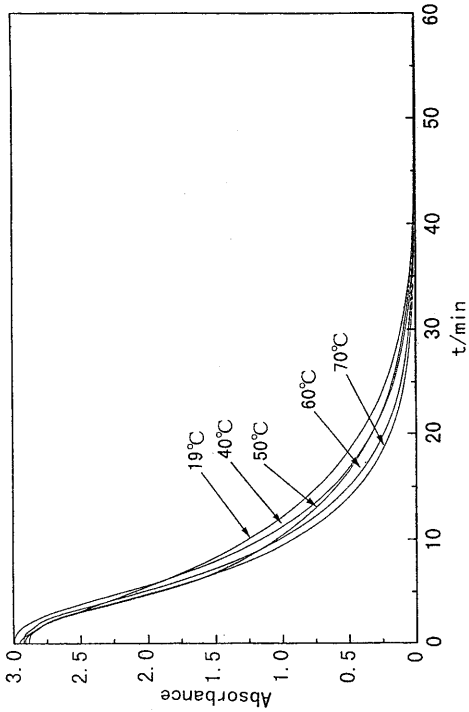


Fig. 6 Effect of the temperature on the color reduction reaction of RB150 (200mg/l) observed in the change of absorbance at the wavelength of 598nm in the treatment by O₃-UV-TiO₂ without pH adjustment

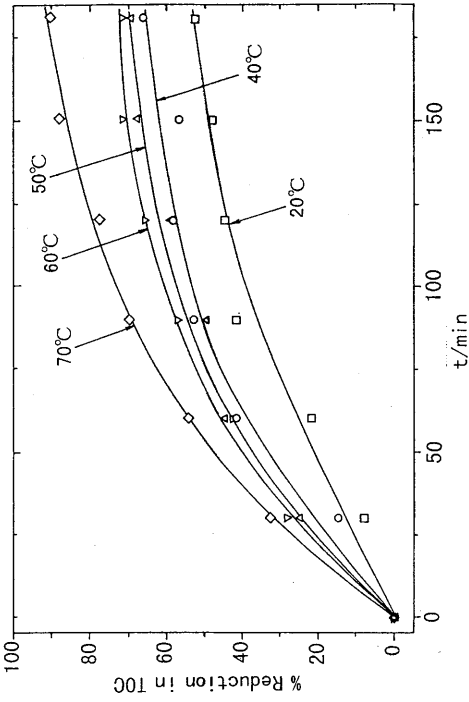


Fig. 7 The change in TOC during the treatment by O₃ at pH 7 at different temperatures

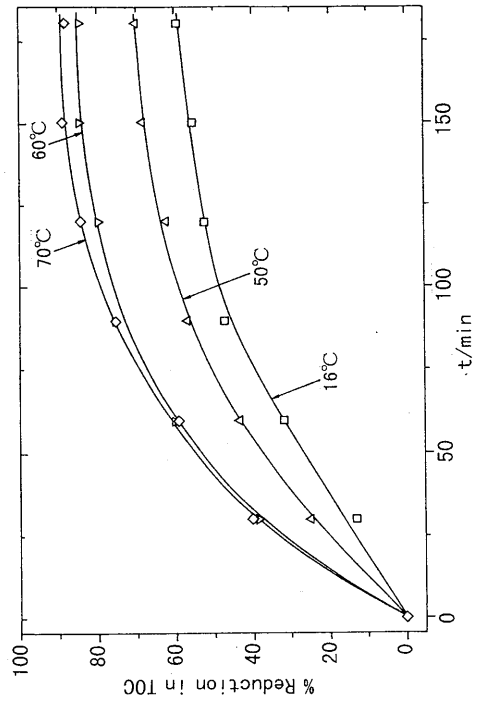


Fig. 8 The change in TOC during the treatment by O₃-UV at pH 7 at different temperatures

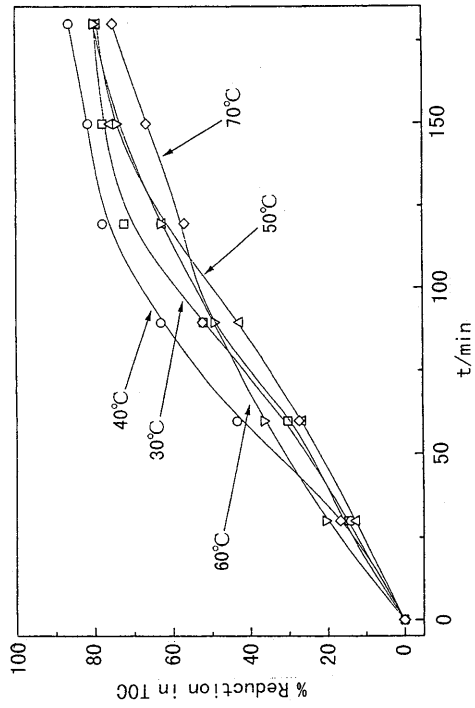


Fig. 9 The change in TOC during the treatment by O₃-UV-TiO₂ without pH adjustment at different temperatures

オゾンに紫外線を照射することで、その生成が促進されたと考えられる。また、オゾンと光触媒を同時に用いることで、オゾンが電子の効率のよい受容体となり、光触媒の電荷分離を促進し、また、オゾンの還元によるOHラジカルの生成をも促進すると考えられる(田中, 1996)。

ところが、オゾン処理、オゾン処理—紫外線照射の併用では、温度が上昇するにしたがって、除去率が上がり、70℃ではオゾン処理—光触媒分解の併用とほぼ同じ約90%まで除去することができた。これは、温度の上昇による酸化分解の促進と、酸化分解により生成した有機酸などの揮散が促進されたことが一因と考えられる(堀川ほか, 1976)。

3. 3 揮散物質の確認

生成した有機酸などの揮散を確認するため、70℃で処理を行った時に生成した気体を蒸留水に接触させて、水溶性物質を抽出し、これをHPLCおよびGC-FIDにより分析した。主な分析条件を以下に示す。

・HPLC (島津LC-10A)

検出器: 紫外分光光度計検出器

カラム: プロディンODS (3) 4.6×250

溶離液: アセトニトリル: 蒸留水: 酢酸 =

1 : 1 : 0.04の混合液

・GC-FID (島津GC-4C)

カラム: G-LサイエンスGasukuropak54

キャリアーガス: 窒素 (3.75kg/cm³)

反応15分後(脱色後)、1時間半後のサンプルのHPLCによるクロマトグラムをそれぞれFig. 10とFig. 11に示す。HPLCの測定条件では、芳香環を持つ物質が検出されやすいが、5.4分に小さなピークが得られただけであった。GC-FIDによるブランク(蒸留水)と反応1時間半後のサンプルのクロマトグラムをそれぞれFig. 12とFig. 13に示す。GC-FIDの測定条件では、鎖状有機物が検出されやすく、8.9分と14.4分に顕著なピークが得られた。このことから、温度の上昇により、一部の鎖状有機物、環状有機物が揮散していると考えられる。しかし、それらがどのような物質かは、特定できなかった。

オゾン処理、オゾン処理—紫外線照射の併用、オゾン処理—光触媒分解反応の併用の3つの方法では、染料Reactive Black 5の分解過程は、それぞれ異なるものと思われ、大まかにはFig. 14のようになるものと推測した(高橋ほか, 1995; 男成, 1978)。硫酸および硝酸が生成し、pHが下がったと考えられる。Fig. 3のpHの低下はFig. 14の式を仮定した計算値と

一致した。NN結合が分解され、ナフタレン誘導体とベンゼン誘導体が生成する。その後、環が開裂し、最終的に二酸化炭素を生成すると考えられる。

4. まとめ

- 1) 温度の上昇に伴い、脱色反応は、幾分加速された。
- 2) 温度の上昇に伴い、TOC除去では、染料の分解と同時に、有機物の揮散が起こっており、温度を上げる場合は、この点を考慮する必要がある。
- 3) オゾン処理—光触媒分解反応の併用の場合は、温度を上げなくとも、80%と比較的高いTOC除去率が得られた。

謝辞: 本研究を進めるに当たって、TiO₂-ガラスファイバークロス光触媒を提供していただいた日本無機(株)、染料を提供していただいた三菱化学(株)、およびオゾン発生器を提供していただいたベルメック電機(株)に謝意を表します。

引用文献

- 高橋信行 1994. 染色排水の特性とオゾン処理の適用。水処理技術, 35: 481-493.
- 高橋信行・中井敏博・佐藤芳夫 1995. 染色排水のオゾン処理。PPM, No.5: 21-29.
- Gireesh Kumar M.P., S. Ishii, T. S. Müller, K. Itoh & M. Murabayashi, Treatment of textile dye wastewater using ozone combined with photocatalyst. Toxicological and Environment Chemistry. (In press)
- 男成妥夫 1978. 水溶液におけるアゾ染料のオゾン酸化反応 (Reactions of ozone with azo dyes in an aqueous solution) 日本化学会誌, 11: 1570-1576.
- Davis R. J., J. L. Gainer, G. O'Neal & I-W. Wu 1994. Photocatalytic decolorization of wastewater dyes, *Water Environment Research*, 66: 50-53.
- Hofstadler K., R. Bauer, S. Novalic & G. Helsler 1994. New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: Photomineralization of 4-chlorophenol. *Env. Sci. Technol.*, 28: 670-674.
- 田中啓一 1996. 光触媒とオゾンによる促進酸化処理。

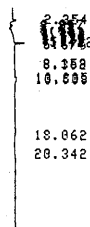


Fig. 10 Chromatogram in HPLC for the sample treated by O_3 for 15min
 The numbers show the retention times.

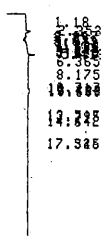


Fig. 11 Chromatogram in HPLC for the sample treated by O_3 for 1.5hr
 The numbers show the retention times.

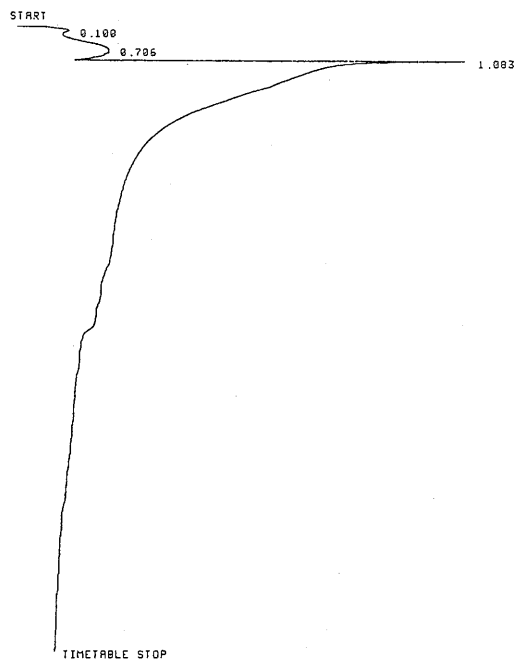


Fig. 12 Chromatogram in HPLC for distilled water
 The numbers show the retention times.

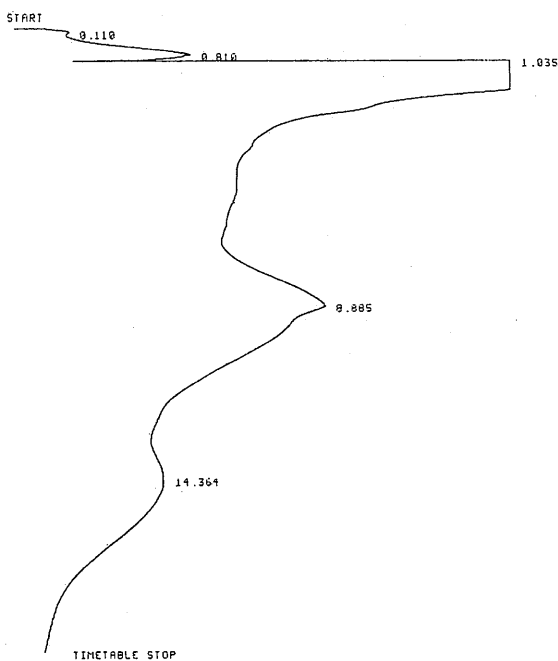


Fig. 13 Chromatogram in GC-FID for the sample treated by O_3 for 1.5hr
 The numbers show the retention times.

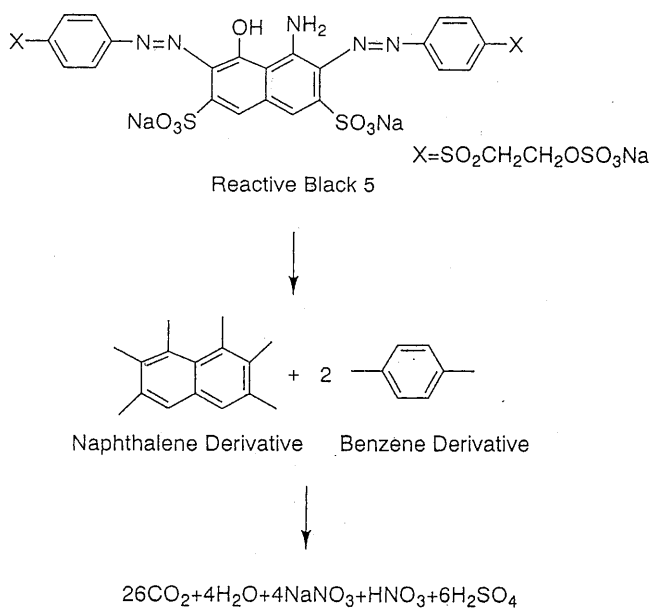


Fig. 14 Presumed process of the degradation reaction of Reactive Black 5

PPM, No.12 : 10-15.

堀川邦彦・若生彦治・佐藤栄一 1976. 染色排水の紫外線照射併用オゾン酸化処理. 工業用水, 214 : 21-24.