

染料廃水のオゾン処理に関する基礎実験 (蛍光染料とオゾン化空気との反応)

森 田 修 吾*

笹 村 泰 昭**

The Fundamental Ozone Treatment Test of the Dye Waste Water
(The reaction of fluorescent dye solution by the ozonized air)

Syūgo MORITA*

Yasuaki SASAMURA**

要 旨

染料廃水のオゾン化空気による脱色反応を市販の蛍光染料水溶液を試料として行い、脱色速度、オゾン消費効率等について検討した。

脱色速度は、染料濃度が薄く、かつオゾン濃度が濃い程大きい。オゾン消費効率は、染料濃度およびオゾン濃度共に薄い方が良い傾向にあった。

Abstract

To decolorize the dye waste water by the ozone, the authors tried blowing the ozonized air into the fluorescent dye solutions, and then studied the decolorization speed and the consumption efficiency of ozone.

It was found that the speed is high in the case of thin dye and high ozone concentration, and that the efficiency is great in the case of thin dye and low concentration.

1. 結 言

近年、産業廃水は、諸産業のめざましい発展と変革によって、ますます複雑化し、それに共なる河川、湖沼、海水の汚染は年々増大しており、大きな社会問題となっている。またそれら廃水の成分も従来の技術では処理できない物質が多く含まれるようになり、これに対処できる新しい処理技術の開発が望まれている。この様な現状に於て設備費等の問題で難点のあったオゾンによる廃水処理が再び注目をひいているのは当然であろう。

オゾンは強力な酸化力に加えて、殺菌、脱臭作用を持つので、これを産業廃水の処理に利用することは欧米では古くから行われている。我国においても、マンガン¹⁾²⁾ でんぶん廃液³⁾ 泥炭水¹⁾ パルプ廃液¹⁾ 等の処理へのオゾンの利用が試みられその有効性が確められている。またオゾンが着色、悪臭の原因となっている官能基や二重結合と反応し、酸化分解、切断、開裂等

を行うことから染料廃水への適用も考えられ、直接アゾ染料とオゾンとの反応に関する報告¹⁾⁴⁾⁵⁾がある。しかし、廃水処理への実用化、あるいはその普及という段階までには至っているとは言えない。我々は、染料廃水のオゾン処理における基礎的データを提供するためで蛍光染料溶液とオゾン化空気との反応を試みその結果を得たので報告する。

2. 実 験

2-1 実験装置および方法

実験装置の概略を図1に示した。

オゾナイザーは先にバルブの漂白試験⁶⁾に使用したものと同一で、実験方法は一定濃度のオゾン化空気を恒温水槽(7)にセットされた染料溶液250mlを入れた反応用ガス吸収ビン(5)に通じ未反応用オゾンは2%-KI溶液200mlを入れた未反応オゾン吸収ビン(6)に吸収させ、反応終了後(5)の染料溶液の吸光度をすばやく測定すると共に、(6)の未反応オゾンをチオ硫酸法によって滴定する。

* 教授 工業化学科

** 助手 工業化学科

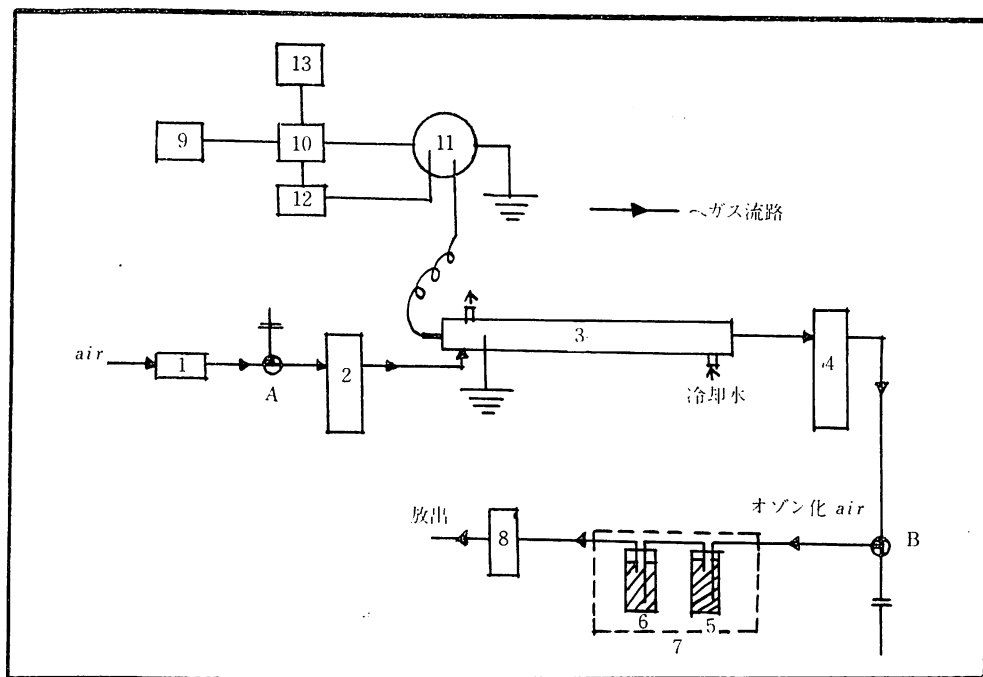
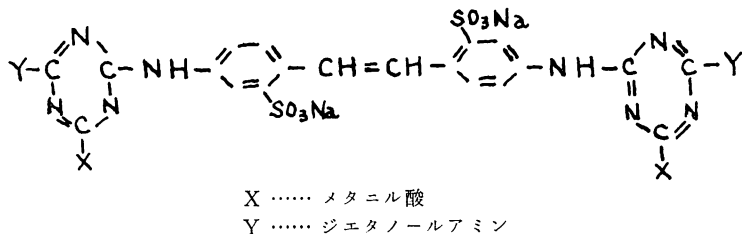


図 1. 実験装置概略

1. 空気コンプレッサー 2. オリフィス型流量計 3. オゾンナイザー 4. マノメーター
5. 反応用ガス吸収ビン 6. 未反応オゾン吸収ビン 7. 恒温水槽 8. 石けん膜流量計
9. 定電圧装置 10. スライダック 11. ネオン管炉用変圧器 12. 電流計
13. 電力計 14. 電圧計

2-2 試料溶液の調整

使用した螢光染料 BN の構造式を下に示す。



試料溶液の調整にあたり、BN 溶液は放置すると日光によるスペクトルの変化を生じ吸光度の測定に好ましくない性質を持つが実験操作中に日光を完全に遮断することは不可能であるので BN 粉末を蒸留水に溶かし 200, 100, 50p. p. m. の溶液を作り通常の透明なガラスビンに保存し、スペクトルの変化が認められなくなった溶液を試料とした。図 2 に吸光度の経時変化を示した。

2-3 実験条件

2-3-1 試料溶液

200, 100, 50p. p. m. の 3 点

2-3-2 オゾン濃度 (Co₃)

使用したオゾン化空気濃度は、1.7, 4.3, 6.2 mgO₃/ℓ の 3 種で、原料空気の送入量はいずれも排出口の石けん膜流量計 (8) で 1.0ℓ/分 となるように調節して行った。

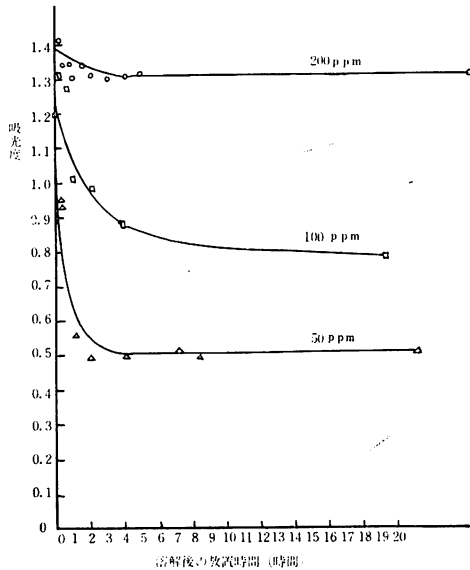


図 2. 日光による吸光度の経時変化

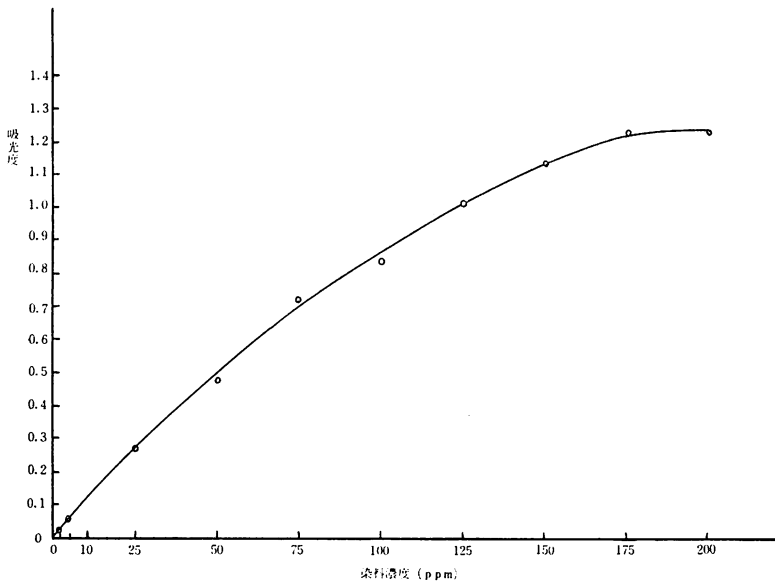


図 3. BN 染料検量線

✓図で見られるごとく、見かけの脱色速度は同一染料溶液ではオゾン濃度が濃い程、同一オゾン濃度では染料濃度の薄い方が速い傾向にある。

得られたグラフからは t を 0 に近づけてももとの初濃度 (Cd_0) の対数値 ($\text{Log} Cd_0$) に一致しないが本報では各直線の勾配に注目し、 $t \rightarrow 0$ の時 $Cd \rightarrow Cd_0$ となるようにグラフを移動して考えその勾配を k とすると次式が得られる

2-3-3 反応温度

反応は吸収ビンを $25^\circ \pm 0.1^\circ\text{C}$ に保たれた恒温水槽 (7) の中に浸して行った。

2-3-4 処理時間

1, 3, 5, 10, 15, 分の 5 点の他に 1—3 点補足した。

2-4 色度の測定

試料溶液の吸光度の測定は島津 SP-20 光電比色計を使用し、測定波長は 200 p. p. m. 溶液の定常化後のスペクトル (図 9) の最大吸収波長 $340\text{m}\mu$ を選び同波長における吸光度の減少をもって色度の減少とした。

1—2 で調整した試料溶液を順次希釈し同波長における吸光度を測定し検量線 (図 3) を得る。

3. 実験結果と考察

3-1 色度の減少

縦軸に残存色度 (Cd) の対数値をとり処理時間 (t) に対してプロットすると図 4 の様なグラフを得る。✓

$$\text{Log } Cd = kt + \text{Log } Cd_0$$

従って

$$Cd = Cd_0 \exp kt \dots\dots\dots 1)$$

一方各々の直線について勾配 k を図 4 より求めると表 1 が得られる。

表 1 より $\text{Log } Co_3$ に対して $-\text{Log } (-k)$ をプロットすると、近似的に図 5 の 3 本の直線が得られる。

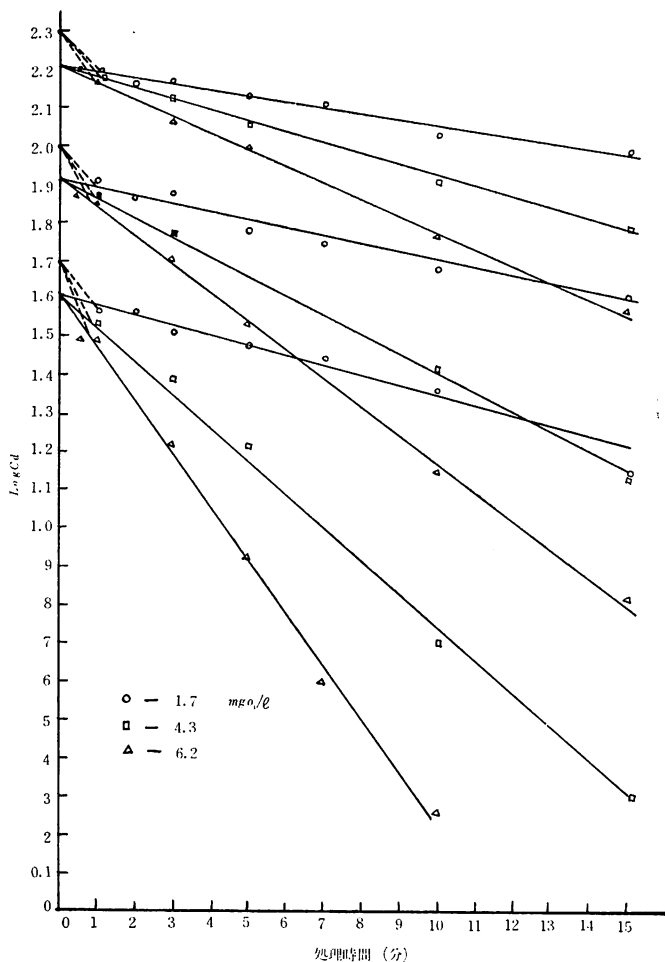


図 4. 処理時間と残存色度との関係

表 1. k 値

Cd_0	Co_3	mgO_3/l	1.7	4.3	6.2
200 p.p.m			-0.016	-0.029	-0.043
100			-0.022	-0.051	-0.075
50			-0.028	-0.083	-0.139

図 5 より

$$-Log (-k) = -\beta Log Co_3 - Log \alpha$$

(ただし α, β は $\alpha, \beta > 0$)

従って

$$k = -\alpha C_{O_3}^{\beta} \dots\dots\dots 2)$$

(1), (2) より残存色度と送入オゾンとの関係を示す式 (3) が得られる。

$$Cd/Cd_0 = \exp -at C_{O_3}^{\beta} \dots\dots\dots 3)$$

よって脱色率 α は

$$d = 1 - \exp -at C_{O_3}^{\beta} \dots\dots\dots 4)$$

(4) より本実験のオゾン濃度範囲においては β が大きい程 d が大となり、図 5 の 3 本の直線の互配の比較より脱色率は染料溶液の初濃度 Cd_0 の小さい試料溶液の方が大きい傾向を示す。

従って実際の染料廃水の処理の場合にもある程度希釈して処理する方法が効果的であと考えられる。

3-2 オゾン消費量と脱色率との関係

供給オゾン量と未反応オゾン量との差より消費オゾン量を算出し、これに対する脱色率をプロットし図 6 を得る。

いずれのオゾン濃度の場合も染料濃度に関係なく未反応オゾン量には差が認められず、さらに 1.7mgO₃/l のオゾン濃度の場合には消費オゾンが非常に少なくオゾン濃度の薄い方が消費オゾンに対する脱色率が大きくなる傾向にある。しかしオゾン濃度 4.3mgO₃/l と 6.2mgO₃/l の場合とは逆転している。

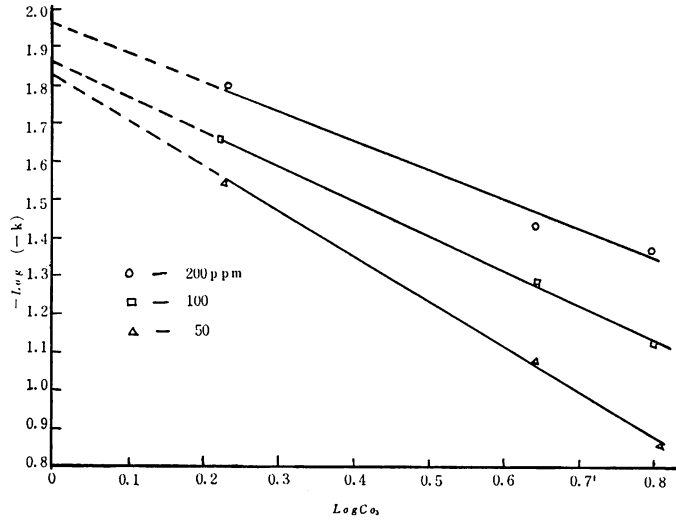
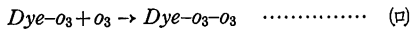
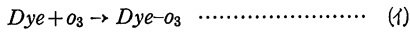


図 5. k とオゾン濃度との関係

このことは例えば、この反応が次式で示すように



脱色反応(イ)と脱色に直接関係のない副反応(ロ)からなりオゾン濃度が濃い場合には(ロ)の反応が(イ)の反応と並列して生じているものと推察される。すなわち反応オゾンのうち脱色反応に使われるオゾンとそうで

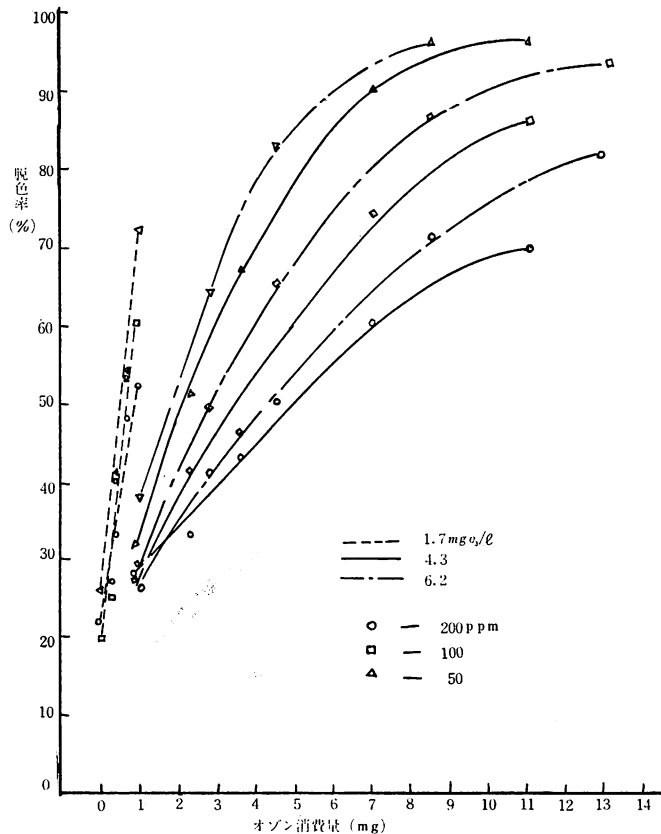


図 6. オゾン消費量と脱色率との関係

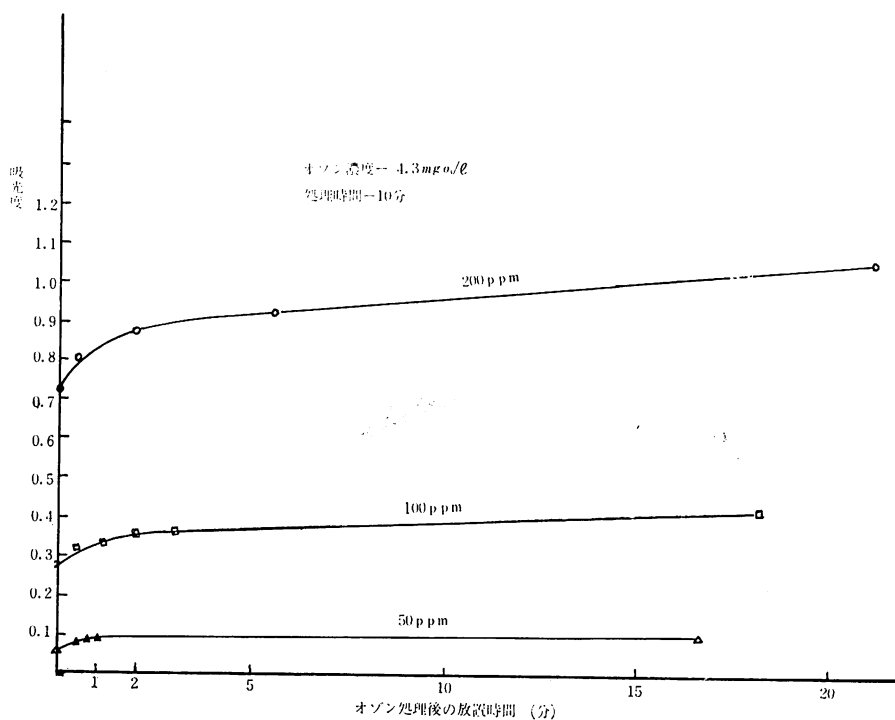


図 7. 色 度 の 復 元

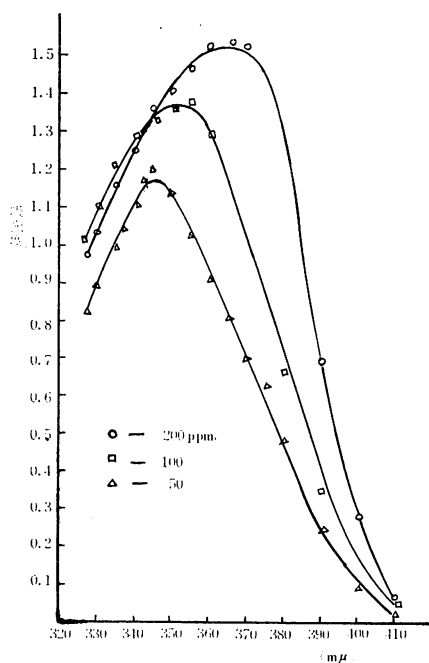


図 8. 溶解直後のスペクトル

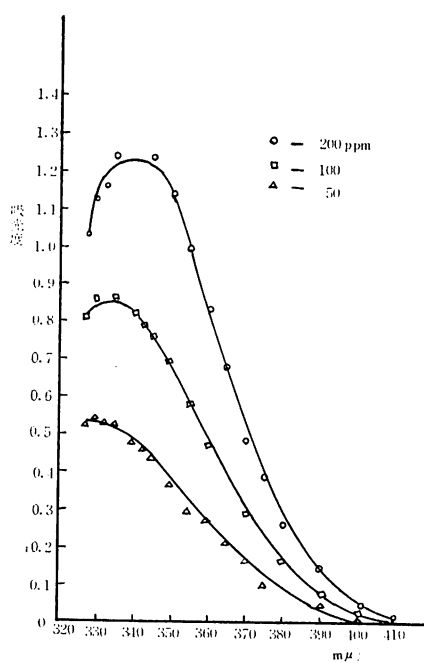


図 9. 定常化のスペクトル

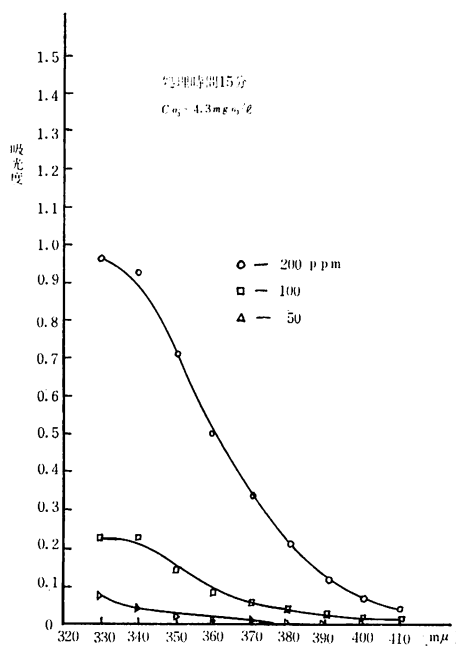


図 10. オゾン処理後のスペクトル

ないオゾンが反応に関与していることを暗示している。

なお $1.7\text{mgO}_3/\text{l}$ のオゾン化空気で染料濃度 50 p.p.m. の溶液を処理し脱色率 70% となるまでに消費されるオゾン量 1.0mg は染料に対して 1.6 倍モル、4.3 で 50p.p.m. の場合の 4.0mg は 6.4 倍モルに相当する。

従って、染料廃水の処理を行う場合にも以上の様な考察のもとにオゾンの製造価格、処理時間等を考慮したうえでの最適オゾン濃度を求めることができるであろう。

3—3 色度の復元

オゾン化空気処理後の染料溶液の吸光度の変化を放置時間に対しプロットすると図 7 のごとくいずれも弱干の色度の復元現象が見られた。このことは染料溶液中に染料の光学異性体すなわちトランス型とシス型と

が存在する⁷⁾ためオゾン化反応によってそれらの平衡が変化することに起因するものと考えられる。

3—4 吸収スペクトルの変化

図 8～10 に本実験の吸収スペクトルを示した。図 8, 9 に見られるごとく染料濃度が薄くなるに従って極大吸収位置が短波長にずれているが図 10 に示した様にオゾン処理によっても吸光度の減少とともに極大吸収波長のいずれが観察される。

4. 結 語

染料 BN の 200, 100, 50p.p.m. の水溶液をオゾン濃度 $1.7, 4.3, 6.2\text{mgO}_3/\text{l}$ のオゾン化空気⁸⁾で処理し、次のことを知った。

1) 本実験の範囲内では脱色速度は同一染料濃度ではオゾン濃度が濃い方が、同一オゾン濃度では染料濃度が薄い方が速く、オゾン消費効率⁹⁾はオゾン濃度染料濃度共に薄い場合の方が良い傾向にある。

2) 染料とオゾンとの反応は、染料溶液の日光による退色、スペクトルの変化、オゾン処理後の色度の復元等複雑な様相を呈する。

3) 図 4 の点線部分、すなわち反応初期における実線部分からのずれについて本報ではその原因を明らかにすることはできなかった。

なお今後の方針としては染料廃水の処理という目的から色度の減少と C.O.D. との関係あるいはオゾンと染料との反応機構、反応生成物についても検討を加える予定である。

参 考 文 献

- 1) 池畑, 用水と廃水 10, 3, p30 ('68)
- 2) 先崎, 池畑, 工業用水 116号, p46 (昭43)
- 3) 熊谷, 池畑, 工業用水 121号, p47 (昭43)
- 4) 池畑, 産業公害 15, 10, p26 ('69)
- 5) 池畑, 日化 22 年会要旨, ('69, 4)
- 6) 森田, 宇野, 山崎, 高瀬, 苫小牧工業高等専門学校紀要第 3 号 (昭和43) p40
- 7) 飛田, 有合誌 27, 12, 1181 ('69)

(昭和45年 1 月 14 日受理)

