

染色排水のための電気化学的脱色システム構築のための基礎的検討

高山勝己^{1*}, 高橋尚也¹, 櫻井理博², 辻本和久², 吉村忠与志¹

¹福井工業高等専門学校物質工学科 (〒916-8507 福井県鯖江市下司町)

²セーレン株式会社研究開発センター (〒913-0038 福井県坂井市三国町米納津 48-113-2)

*takayama@fukui-nct.ac.jp

Development of an Electrochemical and Microbial Degradation System for Textile Wastewater

Katsumi TAKAYAMA^{1*}, Naoya TAKAHASHI¹, Toshihiro SAKURAI²,
Kazuhisa TSUJIMOTO² and Tadayosi YOSHIMURA¹

¹Department of Chemistry and Biology Engineering, Fukui National College of Technology
(Geshi-cho, Sabae-shi, Fukui 916-8507, Japan)

²Seiren Co., Ltd., Technical Center
(48-113-2 Yonozu Mikuni-cho, Sakai-shi, Fukui 913-0038, Japan)

(Received October 6, 2006; Accepted November 9, 2006)

Abstract

The electro-oxidation treatment of textile wastewater containing azo or disperse dyes was investigated. The electrochemical decomposition was performed in two divided cell reactors, each with anode and cathode compartments, using a porous carbon anode. Indirect oxidation by means of chlorine-deriving compounds was the predominating process. In the electrochemical treatment, the BOD of the dye solution increased, and a reduction in the molecular weight distribution was identified by LC-MS analysis. After 6hr of anodic electrolysis and 24hr of biological treatments, the color of wastewater from the textile factory was effectively reduced.

Keywords: Azo Dyes, Disperse Dyes, Electro Chemical Oxidation, Decolorization

1. はじめに

染色工場から出される染色排水の問題は従来から関心が持たれているが、早急な問題としては必ずしも全国的に取り上げられていない。しかし、水の着色は悪臭と同様に容易に感知されやすいものであり、苦情の対象となりやすい。そのため、その対応に苦慮している企業や自治体は少なくない。地方自治体では、川崎市が排水の着色

について独自の測定法を定めて着色規制を実施しているが[1]、その他の地方では実質的な規制を行っていないのが実状である。その原因は、着色問題がローカルであり、着色規制が「水質汚濁防止法」に規定されていないためである。

福井県は繊維産業の盛んな地でもあり、工場から排出される着色排水の処理は重要な研究課題といえる。脱色

のための手段として、活性炭による吸着処理が有効とされているが、膨大な量の固形廃棄物が生じるという問題がある。そこで活性汚泥法をはじめとした微生物処理が検討されているが、処理に時間を要したり、不完全な脱色処理で終わるのが実情である[2-4].

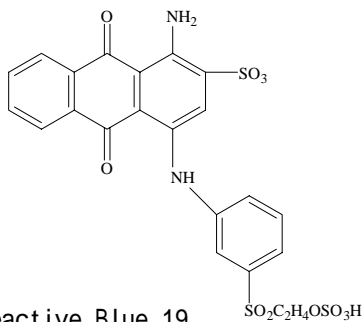
一方、かねてより染料排水の陽極電解処理による脱色法が多くの研究者によって検討されてきた[5-14]. 脱色効率の向上のため、パラジウムや白金等をベースとしたさまざまな組成の電極材料が検討されている。しかしコスト面を考えると炭素ベースの電極が望ましいと考える。炭素電極を用いた電気化学処理と通常活性汚泥処理を組み合わせることで染料排水の脱色を効率的に行えないかという着想に基づいて、諸種の検討を行った。

2. 実験

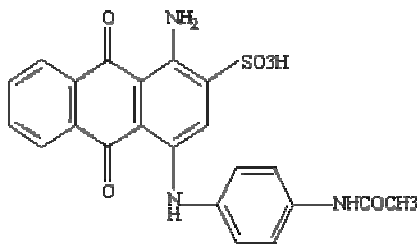
2.1 試薬

2.1.1 染料サンプル

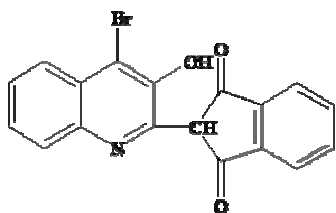
実験に用いた染料の構造を Fig. 1 に示した。染料実排水は染色工場より提供されたものを用いた。



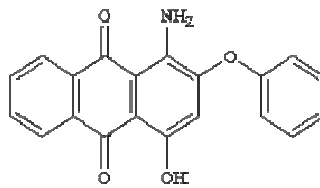
Reactive Blue 19



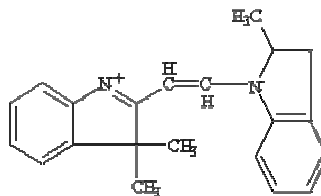
Acid Blue 40



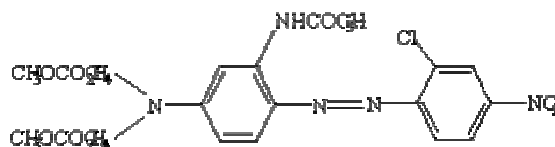
Disperse Yellow 64



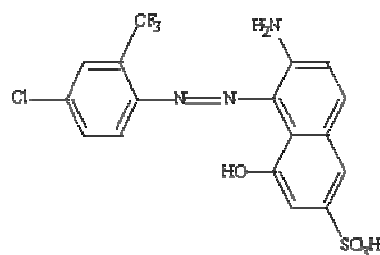
Disperse Red 60



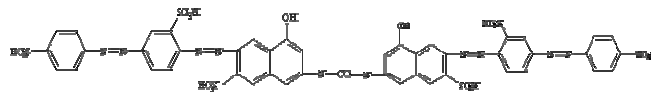
Basic Yellow 21



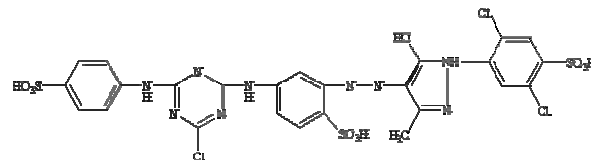
Disperse Red 167:1



Acid Red 266



Direct Red 80



Reactive Yellow 2

Fig. 1 検討に用いた代表的染料の化学構造式

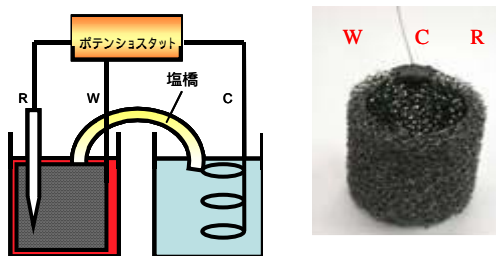
2.1.2 活性汚泥

微生物処理で使用した活性汚泥は、染色工場の活性汚泥処理施設から採取したものを使用した。

2.2 実験操作

2.2.1 電気化学処理

各種染料 50 ppm 水溶液(0.5% KCl 含)を 100 ml 調製し、Fig. 2 に示した実験装置を用いて、24 h、1 V で陽極電気分解を行い、電気化学処理前後の染料の吸光スペクトル変化 (800 nm-200 nm)、電気化学処理前後の pH 変化、および全通電量 [C] を測定した。ここで用いたポテンシostat は北斗電工 HA101、参照電極は BAS 製の Ag/AgCl sat.KCl、作用電極は BAS 製の多孔性カーボン電極、対極は白金コイル(直径 0.1 cm、長さ 10 cm)である。



R:参照電極 (Ag/AgCl sat.KCl)
W:作用電極 (多孔性カーボン)
C:対極電極 (白金コイル)

Fig. 2 染料排水陽極電解処理装置の構成と多孔性カーボン電極 (陽極)

2.2.2 電気化学処理における塩の種類と濃度の脱色効率に及ぼす効果の検討

電気化学処理時に加える塩の種類や濃度を変化させることにより、Acid Blue 40 を対象として染料の脱色効率に与える影響について検討した。塩の種類による効果は濃度 5 mM の KCl、NaCl、Na₂SO₄ の 3 種類の塩を用いて、Acid Blue 40 を対象として 4 h 電気分解を行い、600 nm における吸光度の変化を調べた。

また塩の濃度の変化による影響は、KCl の濃度を 5 mM、10 mM と変化させて 4 h 電気化学処理を行い、600 nm における吸光度変化を調べた。さらに、実排水に対する、各種塩 (KCl、NaCl、Na₂SO₄) の添加の脱色に対する効果(濃度は 5g/l)も調べた。

2.2.3 マススペクトル測定

Disperse Red 167:1, Disperse Red 60 を対象に、電気化学処理前後の溶液のマススペクトル測定を行った。測定には LC-MS 測定装置 (LC: Waters 社, MS: Finnigan 社) を用いた。

2.2.4 生物学的酸素要求量(BOD)および化学的酸素要求量(COD)の測定

電気化学処理前後のサンプル (Reactive Yellow 2, Disperse Yellow 64, Disperse Red 64, 実排水) の BOD 測定および COD 測定を標準法に基づいて行った[15]。

2.2.5 電気化学処理前後の有機酸生成量の測定

F-キット (J.K.インターナショナル(株)) を用いて、乳酸、シュウ酸、蟻酸、酢酸、コハク酸の定量を電気分解前後の染料水 (Disperse Red 60, Acid blue 40, Reactive Yellow 2, Direct Red 80) に対して行った。

2.2.6 エイムス毒性試験

全ての染料に対し、電気化学処理前後の変異原性を Ames Test (S9mix 添加ありとなしの両方) により評価した(16)。ここで、S9mix を添加する場合は、薬物代謝酵素により化学物質が体内で代謝され、毒性が発生しないかを確認するための手法である。

2.2.7 活性汚泥を用いた脱色処理

各種染料水に対し、下記の各条件下において微生物処理を行った。

- ・処理法 : 微生物処理のみ (好気条件下)
- ・処理法 : 微生物処理のみ (嫌気条件下)
- ・処理法 : 電気化学処理 (24 h) + 微生物処理 (好気条件下)
- ・処理法 : 電気化学処理 (24 h) + 微生物処理(嫌気条件下)

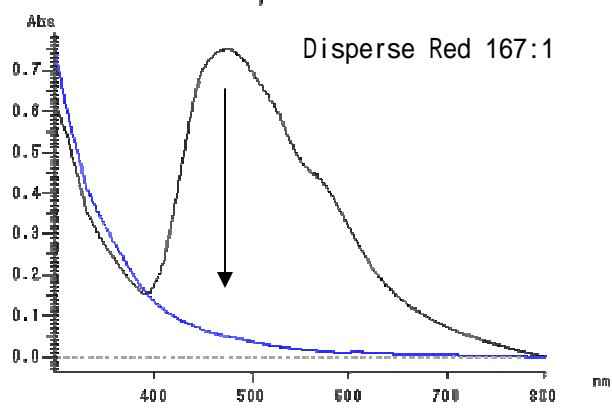
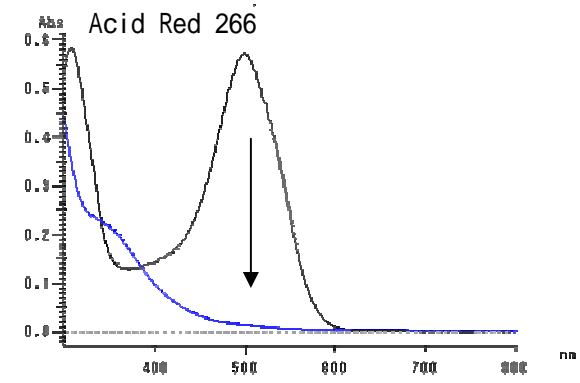
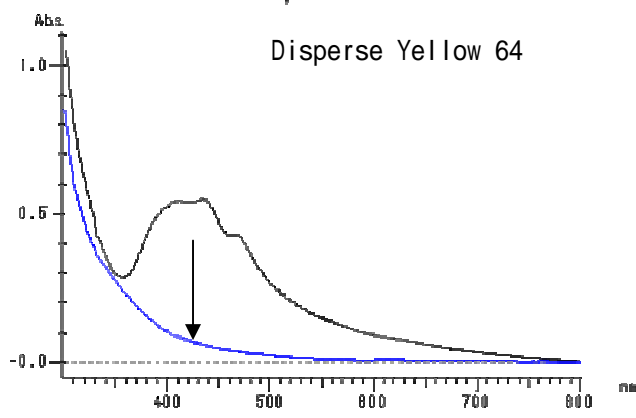
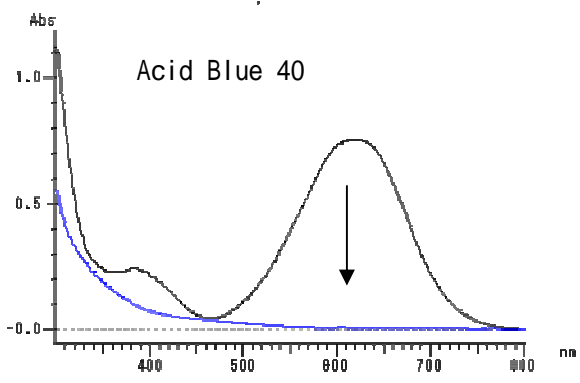
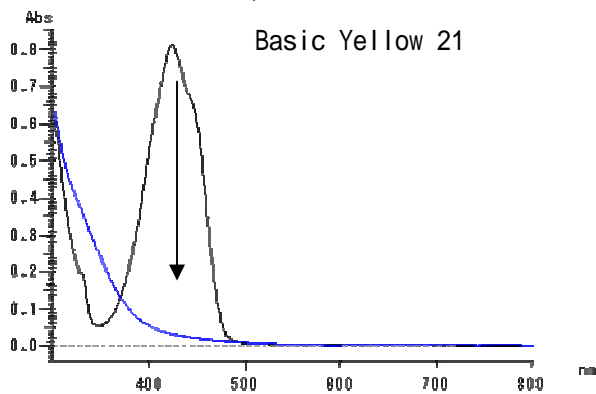
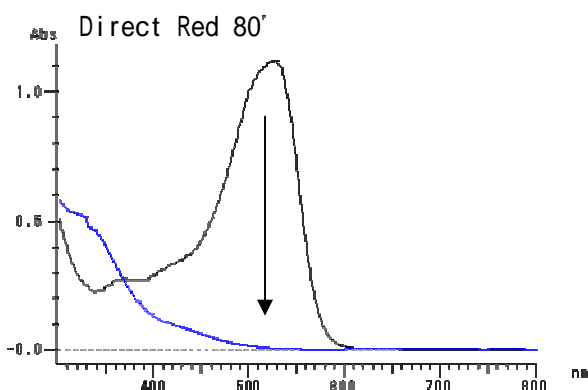
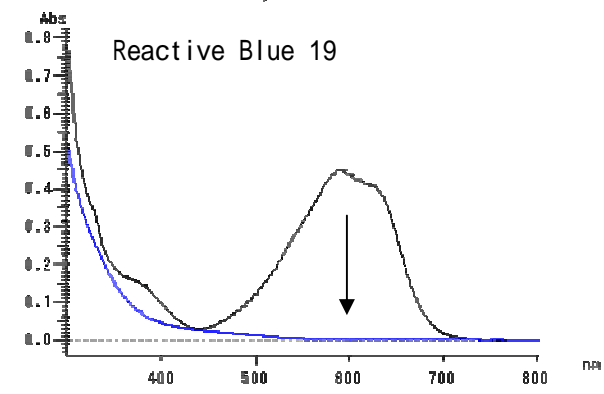
ただし処理法 ・ については電気化学処理後の反応液を用いるため微生物処理溶液は電解質を含み、pH は酸性となっている (後述)。ここで好気条件処理では、100 ml 三角フラスコに染料サンプル 20 ml と活性汚泥 1 ml (乾燥固形分 0.07 g) を添加し、37 °C、72 h 振とう (60 rpm) 後、24 h 毎の吸光度と pH 値を測定した。嫌気条件処理では、15 ml 遠沈管に電気化学処理液 15 ml と活性汚泥 0.75 ml(乾燥固形分 0.05 g)を混合し、37 °C で 72 h 静置後、24 h 毎の吸光度と pH 値を測定した。

3. 結果と考察

3.1 電気化学処理

Fig.3 に、電気化学処理前後の吸光スペクトルの変化を示した。脱色能に顕著な違いがあることが分かり、なかでも Reactive Blue 19, Acid Blue 40, Direct Red 80, Acid Red 266, Basic Yellow 21, Disperse Red 64 の 6 種は特に高い脱色率を示し、また染料水が無色透明になった。Disperse Red 167:1, Reactive Yellow 2, Direct Yellow 86 に

においては中程度の脱色率が確認され、Disperse Red 60、実排水においては殆ど脱色されなかった。これらの染料水をいかに処理するかが今後の課題である。電気化学処理前後の pH 値は全ての試料において、初期の 7.0 程度から 2.0 程度まで低下した。これは主として電解により生成する過塩素酸が寄与しているものと考えられる[8, 9, 11]。また、通電量は 20.0~200.0 [C] の範囲で変化した。



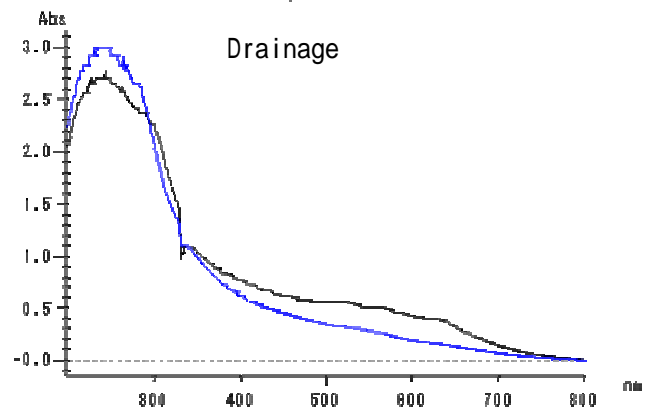
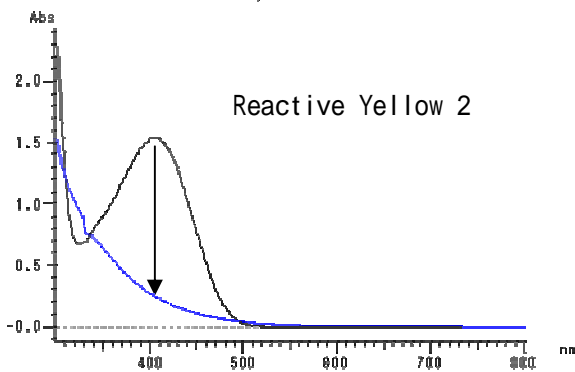
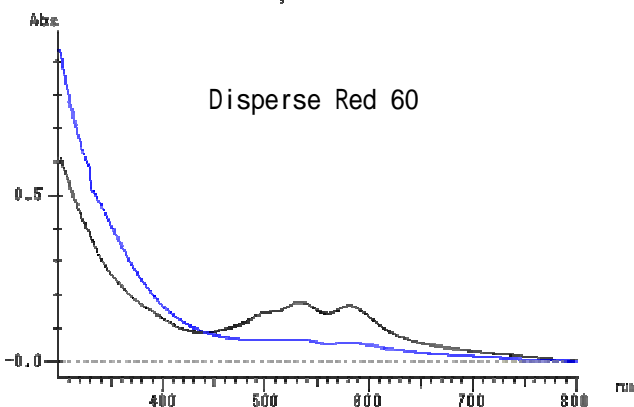
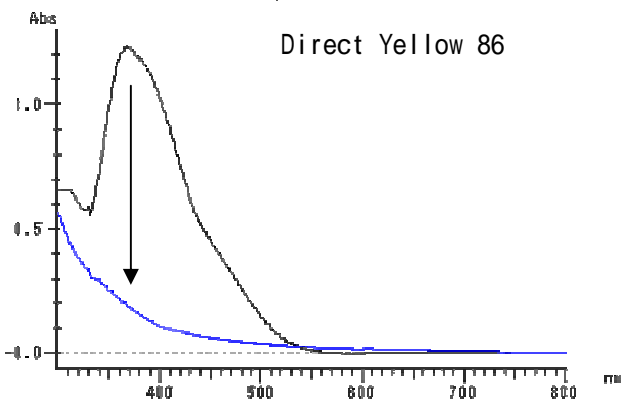


Fig. 3 各種染料の電気化学処理前後の吸収スペクトル変化



3.2 塩の種類と濃度による脱色効率の変化

Acid Blue 40 を対象として、塩の種類を KCl, NaCl, Na₂SO₄ と変えて電気分解を行った場合の脱色能との比較、および塩の濃度を変えた時 (KCl; 5 mM または 10 mM) の脱色能との比較から、塩の種類とその濃度は脱色の度合いに顕著な影響を与えないことがわかった。ただし、ここで対象とした Acid Blue40 は最も脱色されやすい染料の1つであり、脱色が困難な他の染料に対しても同様の検討を行う必要があると考えられる。それは脱色が困難な染料を含む実排水を対象にした場合、用いる塩の種類により脱色の度合いに差が生じたためである。その脱色の効果は KCl > NaCl >> Na₂SO₄ となった。この結果より、先に述べたような、染料の脱色には間接的電気化学酸化、すなわち塩素イオン存在下での過塩素酸の生成による分解反応が関わっていると思われる。

3.3 マススペクトル測定

Fig. 4 に、Disperse Red 167:1 および Disperse Red 60 における電気化学処理前(a)と処理後(b)の LC マススペクトル測定結果を示した。Disperse Red 167:1 では、電気化学処理後に染料の低分子化が進んでいることがわかった。これに対し、Disperse Red 60 では低分子化の傾向がみられなかった。これは Fig. 3 で示した吸光スペクトル測定において、Disperse Red 167:1 のピーク波長の吸光度が減少しているのに対して Disperse Red 60 の吸収は殆ど変化がない結果とよく一致する。

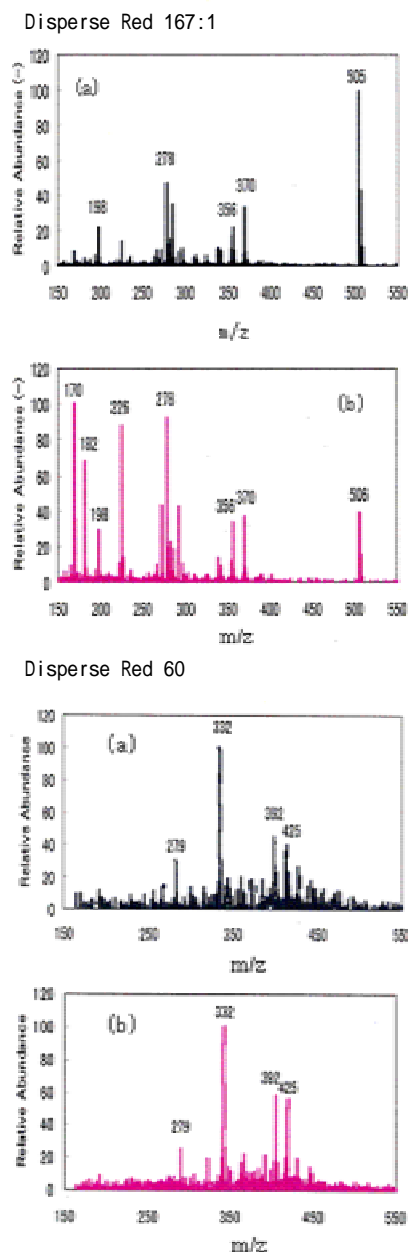


Fig. 4 2種の染料に対する電気化学処理前(a), 後(b)のマススペクトル変化

3.4 生物的酸素要求量 (BOD)および化学的酸素要求量 (COD)の測定

Fig.5に Reactive Yellow 2, Disperse Yellow 64, Disperse Red 60と実排水の電気化学処理前後のCOD値とBOD値をX・Y座標にプロットしたものを示した。検討した全ての染料に対して電気化学処理前後のCOD値では顕著な変化はみられなかったが, Reactive Yellow2とDisperse Yellow 64においてはBOD値が増大した。これは電気化学処理によって染料の分解が進み, 微生物が利

用できるレベルまで低分子化したためと考えられる。しかし, Disperse Red 60と実排水ではBOD値, COD値ともに顕著な変化は見られなかった。Disperse Red 60に関しては先のReactive Yellow 2とDisperse Yellow 64に比べ電気化学処理による染料の分解が進まず, BOD値は増大しなかったと考えられる。また実排水に関しても多種の染料の混合物であり, 難分解性の染料が含まれている可能性があるため, BOD値は増大しなかったと考えられる。

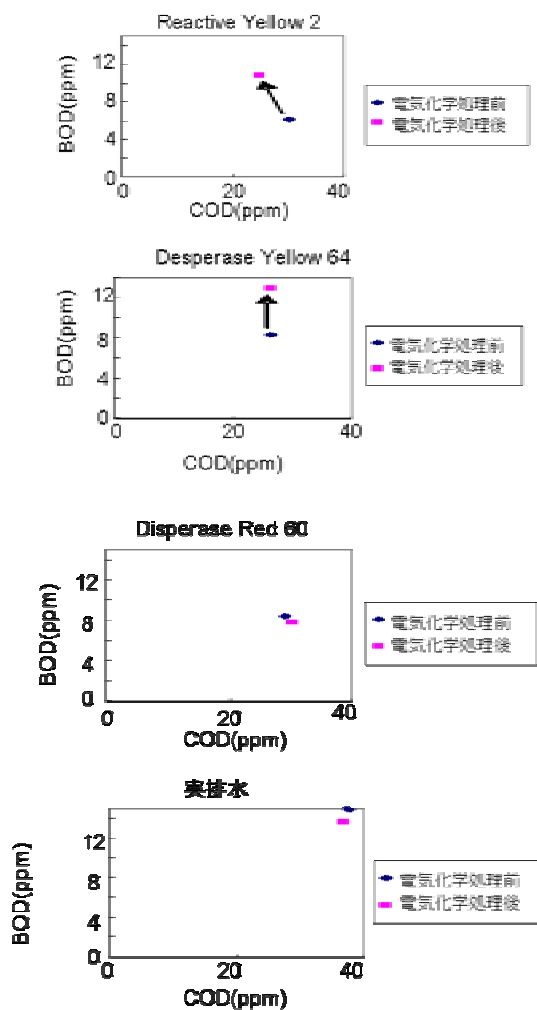


Fig. 5 電気化学処理前後のCOD - BOD変化

3.5 電気化学処理前後の有機酸生成量の測定

各染料 (Disperse Red 60, Acid Blue 40, Reactive Yellow 2, Direct Red 80)の電気化学処理前後における有機酸(乳酸, シュウ酸, 蟻酸, 酢酸, コハク酸)の生成確認試験を

行った。Acid Blue 40のみが新たなシュウ酸とコハク酸の生成が確認された。他の3つの染料は有機酸の生成はみられなかった。染料排水の電気化学処理によって新たな有機酸が得られることは、廃棄物の再資源化という観点から注目される現象である。

3.6 毒性試験

各染料の電気化学処理前後における Ames Test を行ったところ、電解前の段階で陽性と判断された染料は Basic Yellow 21, Direct Yellow 86, Reactive Yellow 2 の3種であった。しかしこれらの染料は電気化学処理後、変異原性が見られなくなった。これは電気化学処理により、染料が変異原性のないものに分解されたためと考えられる。

3.7 活性汚泥と組み合わせた脱色処理

電気化学処理のみでは脱色がほとんど不可能な Reactive Yellow 2, Disperse Red 60, Disperse Yellow 64 の3種と実排水を対象として、電気化学処理と微生物処理（好気ならびに嫌気条件）を組み合わせた脱色処理の能力向上を検討した(処理法 Ⅰ)。また、脱色処理能力の比較として、微生物処理のみの場合についても検討した(処理法 Ⅱ)。

Fig. 6 に3種の染料サンプルに対する最大吸収波長(Reactive Yellow 2: 400 nm, Disperse Red 60: 500 nm, Disperse Yellow 64: 400 nm)における吸光度の経時変化を示した。処理法 Ⅰ(好氣的微生物処理)と処理法 Ⅱ(電気化学処理 + 好氣的微生物処理)を比較すると、Reactive Yellow 2 は電気化学処理を施すことにより、効果的に脱色されていることがわかる。

Disperse Red 60, Disperse Red 64 の2種については微生物処理のみでも脱色できる傾向にあるが処理法 Ⅱを適用した方が無色透明に近くなった。処理法 Ⅲ(嫌氣的微生物処理)と処理法 Ⅳ(電気化学的処理 + 嫌氣的微生物処理)の比較においても同様のことが言える。

一方、実排水に対してはピーク波長を特定できなかった。そのためピーク面積(800 nm ~ 300 nm)の経時変化を測定し、Fig. 7 にその結果を示した。実排水においても、処理法 Ⅱより処理法 Ⅳの方がより脱色されており、このことから微生物処理前に電気化学処理を施すことの有効性が示された。

ところで、処理法 Ⅱは電気化学処理後の反応液をそのまま微生物処理に用いるため、排水の pH 値が酸性(pH2-3 付近)に変化している。それゆえ、電気化学処理により低分子化した成分をさらに生分解させるために投入した汚泥中の微生物群が死滅してしまう可能性がある。微生物処理後の排水中の固形物(活性汚泥)を顕微鏡

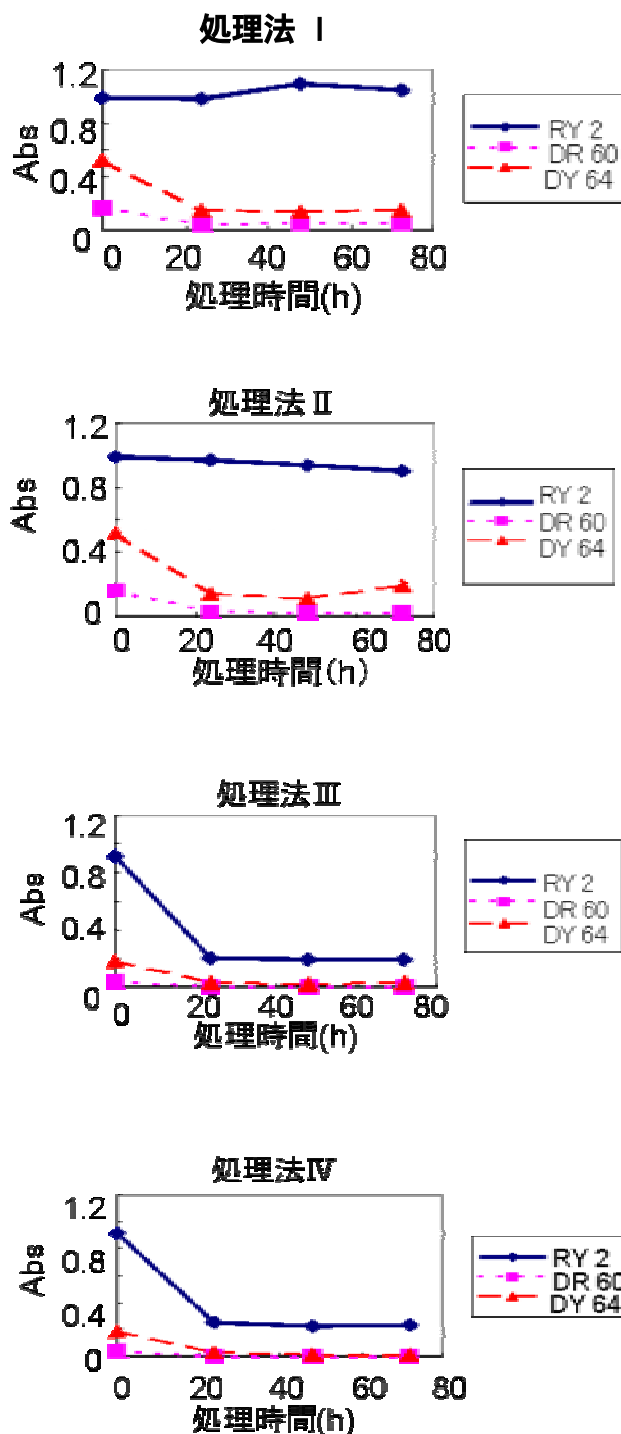


Fig. 6 染料の微生物処理と電気化学 - 微生物複合処理の脱色経時変化比較

観察したところ、染料が繊維状フロッグに吸着(着色)していることが確認された。このフロッグを分離することで上澄みは脱色されるが、さらにこの吸着した染料を微生物によって分解することができれば理想的である。微生物に吸着した染料の迅速な分解条件の探索を今後の

研究課題としている。

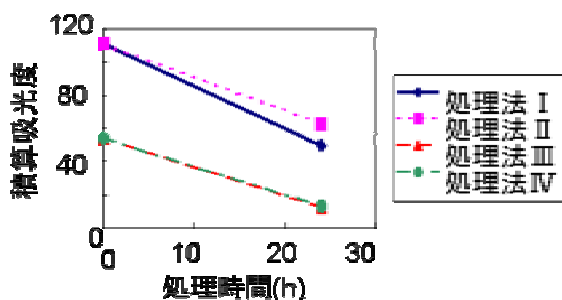


Fig. 7 実排水に対する微生物処理と電気化学 - 微生物複合処理の脱色経時変化比較

4. 結論

電気化学処理により、染料の脱色や低分子化、毒性低下、BOD 値の上昇等が確認できた。また、電気化学処理のみで染料水が完全に透明になるもの、ある程度脱色されるものなど、含まれている染料によって差がみられた。マススペクトル測定では脱色されやすい Disperse Red 167:1 染料に限り、低分子化されていることが確認できた（脱色と低分子化の因果関係の実証）。また電気化学処理においては、微量ではあるが有機合成の出発物質として有用なコハク酸等の有機酸を生成する染料(Acid Blue 40)があることも見出され、染料排水の新しい利用法としての展開が示唆された。

今後は、ここで得られた知見に基づいて、電気化学処理と活性汚泥処理を組み合わせた染料排水の完全脱色システムの構築にむけて研究を継続する予定である。

謝辞

最後に、本研究は、福井県産学官共同研究促進補助金事業の助成を受け、セーレン(株)と共同で行われたものであり、ここに関係各位の皆様へ感謝申し上げます。

引用文献

- 1) 環境バイオとインダストリー
http://www.pluto.dti.ne.jp/~keaton/bioprevention/2-8.html
- 2) K. Nakagawa, K. Hori, 微生物などによる染色廃水の脱色と再利用, 染色研究, 47, p49-59 (2003).
- 3) 小島 昭: NEDO 地域コンソーシアム研究成果報告書,

- 3(2000).
- 4) M. Nakaoka, H. Minami, Y. Maeda, M. Takeo, Decolorization of reactive dyes and dyeing wastewater by microorganisms under anaerobic conditions, *SENI GAKKAISHI*, **51**, 23-28 (1995).
- 5) S. J. Ergas, B. M. Therriault, and D. A. Reckhow, Evaluation of water reuse technologies for the textile industry, *J. Environ. Eng.*, **132**, 315-322 (2006).
- 6) E. N. Leshem, D. S. Pines, S. J. Ergas, and D. A. Reckhow, Electrochemical oxidation and ozonation for textile wastewater reuse, *J. Environ. Eng.*, **132**, 324-330 (2006).
- 7) A. Roessler, O. Dossenbach, W. Marte, and P. Rys, Electrocatalytic hydrogenation of vat dyes, *Dye and Pigments*, **54**, 141-146 (2002).
- 8) L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, and S. N. Kaul, A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and fenton reagent, *Wat. Res.*, **35**, 2129-2136 (2001).
- 9) L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S. N. Kaul, S. Daniele, and M. D. D. Faveri, Electrochemical oxidation of dyeing baths bearing disperse dyes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3241-3248 (2000).
- 10) J. Naumczyk, L. Szpyrkowicz, F. Z. Grandi, Electrochemical Treatment of Textile Wastewater, *Wat. Sci. Tech.* **34**, 17-24 (1996).
- 11) L. Szpyrkowicz, J. Naumczyk, F. Z. Grandi, Application of Electrochemical Processes For Tannery Wastewater Treatment, *Toxicol. and Environ. Chem.*, **44**, 189-202 (1994).
- 12) S. H. Lin and C. F. Peng, Treatment of textile wastewater by electrochemical method, *Wat. Res.*, **28**, 277-282 (1994).
- 13) A. Wilcock, M. Brewster, and W. Tincher, Using electrochemical technology to treat textile wastewater: Three case studies, *American Dyestuff Reporter*, 15-23 (1992).
- 14) M. S. E. Abdo and R. S. Al-Ameeri, Anodic oxidation of a direct dye in an electrochemical reactor, *J Environ. Sci. Health*, **A22**, 27-45 (1987).
- 15) 日本分析化学会北海道支部: 水の分析 第4版, (株)化学同人 (1996) .
- 16) 早津彦哉: 化学と生物実験ライン 3 変異原物質試験法, 廣川書店 (1990) .