<ノー ト>

固体高分子電解質を用いた電解法による 染料含有着色水の脱色処理 —オレンジ II の電解処理—

平 良 直 秀* 村 上 幸 夫* 山 根 昌 隆*
協 田 慎 一* 竹 田 さほり* 城 間 純*
東 国 茂* 竹 中 啓 恭*

Application of Solid Polymer Electrolyte for Treatment of Water Colored by Dyestuffs. —Treatment of Orange II—

Naohide TAIRA*, Yukio MURAKAMI*, Masataka YAMANE*,
Shin-ichi WAKIDA*, Sahori TAKEDA*, Zyun SIROMA*,
Kunishige HIGASHI* and Hiroyasu TAKENAKA*

* Department of Energy and the Environment, Osaka National Research Institute, Agency of Industrial Science and Technology, Ministry of International Trade and Industry, 1-8-31, Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563 Japan

Abstract

A solution of Orange II, one of the typical azo dyestuffs was electrolyzed by Solid Polymer Electrolyte (SPE) electrolysis with two high oxygen overvoltage anodes, PbO_2 and SnO_2 without adding any electrolytes. The solution was decolorized completely by the 120 minutes electrolysis, using PbO_2 anode at current density of $0.2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$. However, even after 180 minutes of electrolysis with PbO_2 anode at $0.3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 60% of total organic carbon (TOC) and 35% of chemical oxygen demand (COD) remained. Biodegradability of the electrolyzed observed at high current density condition (about $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) and longterm electrolysis (about 200 hours). TOC reduction was higher for SnO_2 electrode doped with 1% Sb than for PbO_2 . Although Sb doping reduced cell resistance, the electrolytical cell voltage for SnO_2 (8.5V) was much higher than that of PbO_2 (3.5V).

Key words: Solid Polymer Electrolyte, electrolysis, Orange II, decolorization, biodegradability

1. はじめに

染料などを含む着色廃水による環境汚染が問題視されてきている。これらの廃水が河川や湖沼などの公共用水域へ排出されるとその着色により著しく景観を損なうため、自治体によっては条例等により廃水の色の規制を行っているところもある。また、浄水場で塩素処理などを行うとトリハロメタンを生成する可能性が高いことが知られており、水道水を汚染する危険性がある。現在このような廃水に対して凝集沈澱法や活性汚泥法、オゾン酸化法、活性炭吸着法などによる処理が検討されている。ところが、染料のほとんどが難分解性であったり、処理コストが高いなどの問題もあるため既存技術では処理が困難である。そのため、染料を含む廃水のさらに効果的

な処理法の確立が緊急な課題となっている。

電解処理法は脱色効率がよく、他の処理法に比べランニングコストも安い¹⁾ため、染色廃水の有効な処理法と考えられる。しかし、通常の電解法では塩化ナトリウムや硫酸などの電解質を廃水中に加えて電解処理を行っている。そのため、加えた電解質の後処理が必要であり、塩化ナトリウムなどを電解質に用いた場合は有害な塩素化合物の発生があるなど諸問題を抱えている。

そこで今回、染料を含む廃水を電解質を加えずに効率よく脱色処理する方法として、イオン交換膜の一種である固体高分子電解質 (SPE) 膜を用いた電解法について検討した。対象染料として代表的なアゾ系色素の一種である C. I. Acid Orange 7 (オレンジ II) を用いた上記電解法による処理特性について報告する。

2. 固体高分子電解質 (SPE) を用いた電解法の特徴

SPE を用いた電解法とは、アノードとカソードの間にイオンを通過させることのできる SPE の膜をはさみ、アノード側で廃水を循環させ、通電を行って電解を行う方法である。日本国内ではこの電解法による高効率水素製造を目的に研究が行われている³⁾。しかし、廃水の処理に応用された例はほとんどなく、新規な処理法といえる。この電解法は通常の電解法と違い硫酸や塩化ナトリウムなどの電解質を加えないため、後処理の必要がなく、有害な塩素化合物の発生がない。また、電流密度を高くとることができるため装置を小型化することができ、工程ごとのオンサイト処理が可能となるなどの利点が期待される⁴⁾。

3. 実験方法

3.1 試薬

分析には特級試薬を用いた。オレンジ II はナカライテスク(株)から購入したものを特に精製せずにそのままイオン交換水に溶かして $89\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ 溶液を調製し電解処理に用いた。

3.2 アノード、カソード材料及び電解装置

酸素の生成速度を遅くするような酸素過電圧の高い特殊なアノード材料を用いると、酸素生成を抑制しながらオゾン生成や染料の分解を行うことが可能となる。本実験では、アノードの材料として酸素過電圧の高いことで知られている $\beta\text{-PbO}_2$ 電極 (以下、 PbO_2 電極) および SnO_2 電極を用いた。 PbO_2 電極はチタン繊維焼結体膜の上に PbO_2 を電解メッキして作成した。また、 SnO_2 電極は dip 法で作成した。すなわち、無水アルコールで希釈した無水 SnCl_4 中にチタン繊維焼結体膜を浸し、取り出し後直ちに水蒸気雰囲気中で 600°C で加熱、加水分解させることにより被覆した。この操作を何回か繰り返すことにより被膜を厚くした。なお、導電性を高めるため無水 SnCl_4 液中に若干量の SbCl_3 を加え、 Sb をドーピングしたものに関しても電解特性を調べた。

カソードとして Pt を担持したカーボン膜ガス拡散電極を用いた。カソード側の給電体として多孔質のカーボ

ンシートを用い、電極面積は 10cm^2 とした。

これらの電極をチタン製のフランジ型ハウジングの中に固定したものを反応セルとして用いた。

SPE 膜としてフッ素樹脂系イオン交換膜であるナフィオン 117[®] (Du Pont 製) を用いた。

Fig. 1 に電解セルの構造を示した。アノード側でオレンジ II 水溶液 ($89\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 450ml を流量 $150\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で循環させ、電流密度 $0.1\sim 0.3\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ の定電流で通電し電解処理を行った。このときのセル電圧は $0.1\sim 0.3\text{V}$ であった。電解処理液 2ml を 30 分毎にサンプリングし分析を行った。

3.3 分析

試料液の吸光スペクトルと吸光度は可視紫外分光光度計 (日立 320) で測定した。また、全有機炭素量 (TOC) は全有機炭素分析計 (島津 TOC-500) を用い、有機酸、硫酸イオンなどの陰イオン成分はイオンクロマトアナライザ (横河 IC-7000) で測定した。COD の測定は JIS-K0102 (Mn 法) に準拠して行った。BOD は pH 調整を行い、栄養塩類を添加し、植種を行った後クーロメーター (オークラ製、北海試式記録呼吸計 BOD 測定装置) で測定した。植種液は河川水を用いてペプトンおよびグルコースで培養を行ったものを使用した。高速液体クロマトグラフによるオレンジ II 及び分解生成物の分離分析は島津 LC-6 A を用いた。なお、カラムは Shim-Pac CLC ODS (内径 4.6mm , 長さ 25cm), 溶離液は水: メタノール = $40:60$ を使用し、 460nm の吸収波長で検出を行った。

4. 結果と考察

4.1 PbO_2 電極を用いた電解酸化によるオレンジ II の分解

オレンジ II は Fig. 2 に示したように可視部 480nm 付近に特性吸収を持つが、電解時間とともにその吸収が低下、消失していくことが確認された。電流密度 $0.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で電解処理を行った場合、約 120 分の電解で吸収が完全に消失した。一方、 200nm 付近の紫外部の吸収は電

Fig. 1 Schematic diagram of the electrolytical cell

Fig. 2 Changes in absorption spectra of electrolyzed solution as a function of electrolysis time. PbO_2 electrode was used at current density of $0.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$

Fig. 3 Formation of SO_4^{2-} in electrolyzed solution at different current density, using PbO_2 electrode.

解にともなって徐々に低下する傾向はみられたものの電解を180分間行った後でも依然として吸収がみられた。また、高速液体クロマトグラフィーによる分離分析の結果からも、オレンジIIのピークの減少・消失と中間生成物の生成および減少が確認された。しかし、この場合も中間生成物は残存し完全分解までは至らないことがわかった。これらのことは、電解によりオレンジII分子中のアゾ結合($-\text{N}=\text{N}-$)は速やかに切断され、それによって480 nm 付近の吸収は急激に消失するが、分解にともなって生成してくる中間生成物などは分解されにくいということを示唆している。

オレンジII分子の $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基は電解により SO_4^{2-} などに分解されると予想されたため、電解処理液の SO_4^{2-} 濃度の分析を行った。Fig. 3 に示したように、電解とともにオレンジII分子の $-\text{SO}_3\text{Na}$ 基は SO_4^{2-} へと分解していき、電流密度 $0.3\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で180分間電解処理を行った場合、約60%が SO_4^{2-} へと分解された。一方、アゾ染料をオゾン酸化した場合、シュウ酸などの有機酸が生成してくることが知られており⁹⁾、電解を行った場合でもそれらの有機酸の生成が起こることが予測されたが、実際には酢酸やシュウ酸の生成はみられずギ酸のみの生成が確認された。また、オレンジII溶液の電解処理前のpHは7付近であるが、電解により4以下に低下した。これは上述した電解にともなって生成してくる SO_4^{2-} やギ酸などの生成によるものと考えられる。

電解処理におけるオレンジIIの分解は電極表面での直接分解と発生してきたオゾンによる二次的分解の両方が考えられる。水のみを電解した場合は発生したオゾンがすべて電解槽の外へ排出されるが、オレンジII電解の場合は発生オゾンの一部が分解のために消費されると思われる。Table 1 からわかるように、電解にともなうオゾンの発生量は処理対象のオレンジIIの濃度 ($89\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) と比較して小さく、また、水のみを電解を行った場合とほぼ同量のオゾンが発生している。このことから、オレンジIIの分解に及ぼすオゾンの寄与は小さく、電極表面での直接電解の方が卓越していると考えられる。

Fig. 4 に電解にともなう液中のTOC (初濃度: $52\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) およびCOD (初濃度: $105\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) の除去率を示した。脱色に関しては電流密度 $0.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で、120分間電解を行うことによりほぼ完全に達成できたが、電流密

Table 1 Rate of gas generation and concentration of ozone by electrolysis at current density of $0.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, using PbO_2 electrode.

	Generated gases $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$		O_3 concentration $\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$
	Cathode (H_2)	Anode (O_2 , O_3 , etc.)	
Electrolysis of water	15.0	7.5	20.0
Electrolysis of Orange II solution	15.0	7.5	18.0

Fig. 4 COD and TOC reduction in electrolyzed solution at current density of $0.3\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ with PbO_2 electrode.

度 $0.3\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で180分間電解を行った場合でもTOCで約60%, CODで約35%が分解されずに残存し、有機物の完全処理は達成されなかった。

4.2 PbO_2 電極による電解処理液の生分解性

電解処理によるオレンジIIの完全無機化は困難であり、電解処理した溶液中に有機物が多く残存することがわかった。しかしながら、電解を行うことで溶液の生分解性が向上することが期待されたため、生分解性の指標として溶液のBODの測定を行った。電解前のオレンジII溶液のBOD値はほぼ0で、生分解性がほとんどないが、電流密度 $0.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ および $0.3\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で180分間電解を行うとBOD値が $10\sim 15\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ へ上昇し、生分解性が向上した。

以上のことから電解処理単独ではオレンジIIの完全無機化は困難であるが、生物処理と組み合わせることで、電解によって生じた分解生成物除去を含めたより効率的な処理が達成できると考えられる。

4.3 SnO_2 電極による電解酸化

PbO_2 電極を用い、硫酸など強酸性の電解質溶液中で電解を行う際、電極の劣化が指摘されている⁶⁾。本研究で用いているSPE膜も膜表面にスルホン酸基が付いた構造であるため、本質的には硫酸と同じような強酸の電解質である。そのため PbO_2 電極の劣化が問題になると思われる。実際に電流密度の高い($0.5\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ 以上)厳しい電解条件や長時間(200時間以上)電解を行った場合、SPE膜との接触面で多少の電極の劣化がみられた。そのため電極を劣化させないような電解条件を見つけ出すか、もしくは PbO_2 に替わるような電解効率が高く、耐食

Fig. 5 Absorbance (482nm) reduction of electrolyzed solution with various electrode.

Fig. 6 Relationship between percentage of Sb doped and TOC removal after 180 minutes of electrolysis.

性の電極材料を用いることで、より安定した電解処理が達成される。そこで、染料などの電解処理において高い電解効率を持つことが知られている SnO_2 を多孔質チタンに被覆した電極を用いて電解特性を調べた。 SnO_2 はしばしば透明導電性被膜として利用されている^{8,9)}が、導電性を高めるためなどの理由で活剤として Sb をドーピングさせる場合が多いことから Sb を 0～2% ドープしその効果を調べた。

Fig. 5 に電解時間と 482nm における吸光度の関係を示した。 PbO_2 電極を使用した場合と比較して可視部の脱色効果はほぼ同等であることがわかった。また、脱色に関していえば Sb をドーピングしたものとそうでないものでは大きな差はみられなかった。

TOC の除去率に関しては Sb のドーピング量により異なった結果が得られた。Fig. 6 は Sb のドーピング量と電流密度 $0.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で 180 分間電解した後の TOC 除去量の関係を示したものである。TOC は Sb を 1% ドープした

電極で電解した場合に最も多く除去され、約 56% の除去率が得られた。これは PbO_2 電極を用いた場合 (除去率約 40%) よりも高い値である。しかし、 SnO_2 電極を用いた場合、セル電圧は約 12V で、かなり高い値であった。Sb をドーピングすると多少電圧が下がり 8～9 V になったが、それでも PbO_2 電極を用いた場合 (約 3 V) の 3 倍もの電圧をとることがわかった。

以上の結果から電極材料の耐食性とセル電圧については多少改善の必要性があるということがわかった。

5. ま と め

固体高分子電解質を用いた新規電解法で代表的なアゾ染料の 1 つであるオレンジ II 溶液の電解処理を行い、その電解特性を検討し、以下の結論を得た。

1) $\beta\text{-PbO}_2$ 電極を用いた場合、電流密度 $0.2\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ で 120 分間電解処理を行うと視覚的にほぼ完全に脱色されたが、有機成分の除去は不十分であった。

2) 電解処理前のオレンジ II 溶液は生分解性がほとんどなく難分解性であるが、電解処理により生分解性が向上した。

3) SnO_2 電極を用い PbO_2 電極と同程度の脱色効果が得られることがわかった。セル電圧は Sb をドーピングすることで低くすることができ (8.5V 以上)、 PbO_2 電極 (約 3 V) と比較してかなり高い値であった。

(原稿受付 1997年6月5日)

(原稿受理 1997年10月6日)

参 考 文 献

- 1) 東国茂, 山根昌隆, 竹田さほり, 川原昭宣, 脇田慎一 (1996) 染料含有着色排水による汚染の防止に関する調査研究, 水処理技術, **37**, 187-200.
- 2) 野村久志, 長谷川潤, 高橋勤, 若林中, 戸河里脩 (1992) 染色工業排水の脱色処理技術, 千代田技報, **13** (2), 64-67.
- 3) 竹中啓恭 (1986) ソーダと塩素, **37**, 323.
- 4) 山根昌隆, 村上幸夫, 脇田慎一, 竹田さほり, 東国茂, 竹中啓恭 (1996) 固体高分子電解質を用いた電解法による染料含有着色水の脱色処理, 第30回日本水環境学会年会講演要旨集, 298.
- 5) 市川廣保, 和田慎二, 辰巳憲司 (1988) 過酸化水素添加紫外線照射によるアゾ染料の酸化分解, 公害, **23**, 369-376.
- 6) Foller, P. C. and Tobias, C. W. (1982) The Mechanism of Disintegration of Lead Dioxide Anodes under Conditions of Ozone Evolution in Strong Acid Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* **129**, 567-570.
- 7) Stucki, S., Kotz, R., Carcer, B. and Suter, W. (1991) Electrochemical wastewater treatment using high overvoltage anodes, *Journal of Applied Electrochemistry* **21**, 99-104.
- 8) 石川朝邦 (1958) ガラスや磁器に対する透明導電性被膜, 窯協, **66**, 250-259.
- 9) 伊藤公洋, 大本修 (1965) 電導性透明薄膜に関する研究 (第 1 報), 芝浦工業大学研究報告, **14**, 123-129.