

ISSN 0386-5874
土木研究所資料第1441号

工場排水等に起因する着色の
脱色に関する調査報告書
(その2)

昭和54年1月

建設省土木研究所
水質研究室

序

水の清浄さ、または汚なさの程度は、本質的には水に含まれている個々の汚濁物質の量によって規定すべきであるが、一方、人が水の清浄さを判断する場合には、水の色、濁り、泡立ち、臭気などの感覚的な要因が大きな意味を持つので、これらについても十分な考慮を払う必要がある。特に、水の着色に関しては、現在は環境基準、排出基準、あるいは除害施設基準のいずれにも直接的な規制はなく、また間接的にも殆んど規制されてはいないが、下水処理の分野においても、染色工場廃水その他の着色工場廃水を多量に受入れている下水処理場では、放流水に色が残存し、放流先水域に不快な外観を与えている事例もいくつみられ、当面している大きな研究課題の1つといえよう。

現在の段階では、着色の程度を表示する方法も十分満足なものとはいえず、また、色の除去方法についても技術的、経済的な観点から解明すべき事項が多く残っている。このため、昭和51年度から下水道事業調査費により、下水道への工場廃水等の受入れに伴う処理水の着色への影響と、脱色処理法に関する調査を開始した。本調査の目的は、染色工場廃水などの着色廃水を対象として、都市下水と合併処理する場合の生物処理による脱色効果を調べると共に、3次処理としての脱色処理、着色廃水を単独で処理する場合の脱色処理などについて技術的、経済的な観点から検討し、着色工場廃水を公共下水道に受入れる際の基本的方針の策定に資することにある。

本調査は大部分浜松市下水道部への委託調査によって実施しており、第2報として本報告書にとりまとめた成果も浜松市下水道部の調査によって得られたものである。浜松市においては、下水道区域内に多くの染色工場が存在しているため、下水処理場からの放流水がかなり着色しているという問題点を持っている。このため、従来から独自に脱色に関する調査を行なっているが、より一般的な観点からの調査を依頼すべく下水道事業調査費により調査委託したものである。浜松市および担当の職員の方々に深く感謝する次第である。

なお、本報告書においては実験に使用した機器、材料等の商品名を一部記載しているが、これは実験条件を明確にするために記載したものであり、それら特定の商品の使用を推薦したり、優劣を認定したりするためではない。

目 次

1 ま え が き	1
2 着色性物質を排出する工場の実態調査	
2-1 は じ め に	2
2-2 調 査 方 法	4
2-3 工場の作業内容と工程	5
2-3-1 建 染 染 料	
2-3-2 ナフトール染料	
2-3-3 分 散 染 料	
2-3-4 硫 化 染 料	
2-3-5 直 接 染 料	
2-3-6 酸 性 染 料	
2-3-7 酸性媒染染料	
2-3-8 含 金 染 料	
2-3-9 反 応 染 料	
2-3-10 塩 基 性 染 料	
2-3-11 顔 料	
2-4 排水の水質の性状と経時変化	37
2-4-1 建染染料排水	
2-4-2 ナフトール染料排水	
2-4-3 分散染料排水	
2-4-4 反応染料排水	
2-5 ま と め	63
3 着色排水を含む下水の活性汚泥処理による脱色効果を知るための実験	
3-1 は じ め に	65
3-2 実験に供した試料と実験方法	65
3-3 実験結果と考察	67
3-4 ま と め	77
4 着色排水を含む下水の2次処理水の脱色に関する物理化学的実験	
4-1 は じ め に	79
4-2 実験に供した試料と実験方法	79

4-3 実験結果と考察	81
4-3-1 オゾン酸化処理	
4-3-2 活性炭吸着処理	
4-4 ま と め	88
5 着色性物質を排出する工場排水の脱色に関する物理化学的処理実験	
5-1 は じ め に	89
5-2 実験に供した試料	89
5-2-1 建染染料排水	
5-2-2 ナフトール染料排水	
5-2-3 分散染料排水	
5-2-4 反応染料排水	
5-3 実 験 方 法	90
5-3-1 薬 品 処 理	
5-3-2 オゾン酸化処理	
5-3-3 活性炭吸着処理	
5-3-4 併 用 処 理	
5-4 実験結果と考察	97
5-4-1 建染染料排水	
5-4-2 ナフトール染料排水	
5-4-3 分散染料排水	
5-4-4 反応染料排水	
5-5 ま と め	164
6 総 括	168

1. ま え が き

着色排水を排出する工場としては染色工場、染色工場、染料製造工場、化学工場、食料品等の製造工場、紙パルプ製造工場等、多くの業種のもものがあげられるが、最も代表的で、かつ影響の大きいものは染色工場排水であるため、本調査では現在まで主として染色工場排水に起因する下水の着色の問題を取り扱ってきた。

前報においては、着色の測定・表示方法、多種の染色工場排水の混入した下水の活性汚泥処理による着色の変化、および着色した2次処理水の3次処理による脱色について調査した結果をとりまとめた。着色の測定・表示方法については、純水との色差である「着色度」によって色の強さを表示するのが現段階では適当であるとした。この方法によれば、溶解性物質による着色のみならず、浮遊物質による着色をも含めた色の強さを表わすことができる。また、種々の染色排水を混合して含む染色工場排水と家庭下水との活性汚泥による合併処理実験を行なった結果、浮遊物質による着色はある程度除去できるが、溶解性物質による着色は殆んど除去されず、染料の種類によってかなり相違することがわかった。更に、染色工場排水による着色の著しい下水処理場の2次処理水を用いた脱色処理実験により、3次処理としての脱色についてはオゾン酸化処理と活性炭吸着処理とが有効であることを示した。

しかしながら、染色工場排水に起因する色の脱色に関しては、上記のように含まれている染料の種類によって処理効率などが異なるので、前報に引き続いて染料別に脱色処理等の調査を実施してきた。染料は大別すると8種類程度に分類されるが、本報告ではそのうち4種類の染料についての調査結果をまとめた。主な調査内容は、それぞれの染料を使用している染色工場の作業内容と工程や、排水の水量・水質変動の実態調査、4種類の各染料を単独に含む排水と家庭下水との混合下水（染色排水の混合率10%）の活性汚泥処理実験、これらの活性汚泥処理水のオゾン、活性炭による脱色処理実験、および染色工場排水のみの物理化学処理による処理実験などである。本報で取扱った染料以外の種類の染料については、第3報としてとりまとめる予定である。

2 着色性物質を排出する工場の実態調査

2-1 はじめに

着色性物質を排出する代表的な工場としては染色工場がある。染色工場から排出される着色性物質はもちろん染料であるが、染色工場において使用される染料は主として加工する繊維の種類により異なってくる。各繊維に対する各染料の染色特性は表2-1-1に示す通りである。また、国内の染料・顔料の消費推移を通産省大臣官房統計資料によりみてみると図2-1-1のようになる。

表2-1-1 繊維別適用染料¹⁾

染料	繊維	モメン	麻	羊毛	絹	再生セルロース繊維	アセテート	トリアセテート
直分	接散	R, At	R, At	G	G	R, At	△×	×
1:2型金属錯塩分散		△×	△×	△	△	△×	R	R, T, C
塩基性(カチオン)		△	△	△	△	△	△	△
(均染性)酸性		S, △	S, △	G, △	G, △	S, △	△	△
1:1型金属錯塩		×	×	R	R	×	×	×
(超)ミリング酸性		□	□	R	R	□	□	×
1:2型金属錯塩		△	△	R	R	△	△	×
ク		△	△	R	R	△	△	×
アゾイック		△	△	R	R	△	△	×
硫		△	△	R	R	△	△	×
バ		△	△	R	R	△	△	×
可溶性バット		R	R	A	A	R	R	R
反応(セルロース用)		R	R	A	A	R	□	△
分散反応		R	R	S	S	R	□	△
		R	R	R	R	R	G	G
		R	R	R	R	R	×	×
		△×	△×	△	△	△×	G	G

R:最適, G:可能, At:後処理を伴う, S:一部可能, A:特別な方法で可能 C:キャリアー染色法

66-ナイロン	6-ナイロン	アクリル繊維	アクリル繊維(酸性染料可染型)	モダクリル繊維	ポリエステル繊維	ビニロン	ポリウレタン繊維	塩化ビニール繊維	ポリプロピレン繊維	改質ポリプロピレン繊維
S, Ch	G	△×	△	G	×	G	G	×		△
R, T	R	R, T	△	R	R, T, C	R	R	R	G, △	G
R, T	R	△	△	G	△	R	R	×		G
S, △	S, △	R, T	R	R	×	G	G, △	G		△
Ch	R	R	R	R	×	△	G	×		×
R, T	G	△	R	R	×	G	G	×		△
G	G	△	R	R	×	G	G	×		△
R, T	R	△	R	R	×	G	R	×		△
R, T	G	△	R	R	×	G	R	S		△
G	G	×	△	△	G	R	G	G		G
G	G	△	△	G	×	R	G	×	△	△
S, T	G	G	△	G	Th	R	S	×	△	△
G	G	G	G	G	G	G	G	S		△
G	R	×	G	G	×	G	G	×		×
R	R	G	G	G	G	G	G	G		G

Ch: Chemnyl 法, T: 高温染色法, Th: サーモソル法, △: 汚染, ×: 不染, □: 繊維損傷

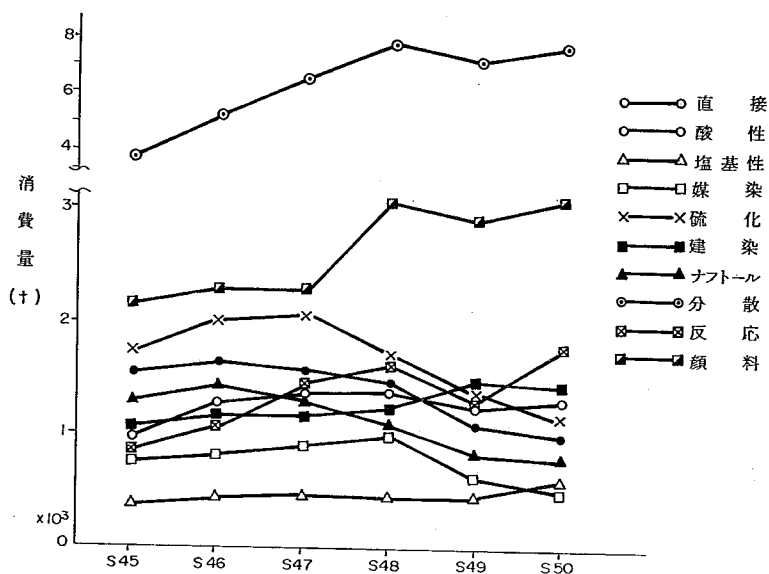


図 2-1-1 染料・顔料の消費推移

昭和 50 年を例にして全体の染料に占める各染料の比率を求めてみると、表 2-1-2 のようになる。

表 2-1-2 染料の消費比率

単位：%

直接	酸性	塩基性	媒染	硫化	建染	ナフトール	分散	反応	顔料
5.5	6.6	3.1	2.6	6.2	7.1	4.3	39.6	9.1	15.9

染色排水は加工繊維により使用する染料が異なるため、それに伴い加工助剤も異なってくるため、排水中に含有される成分も異なってくる。その一例を表 2-1-3 に示す。また同一繊維品を加工していても、染色工場における加工内容が違えば異なった排水の性状となるし、また経時変化が大きい。染色加工は、ファッションの流行に大きく左右されるため、色相、柄などの推移により季節変動も大きい。従って染色着色排水の脱色処理実験する場合にも、まず染色工場の実態調査をすることが必要であると考え、使用染料別に染色工場の作業内容と工程の調査と、そこから排出

される排水の水質の性状の経時変化を調査した。

表 2-1-3 各種染料とそれに使用される助剤²⁾

染料部属	廃水中の主成分
直接染料	染料, 芒硝, 食塩, 炭酸ソーダ, 界面活性剤
反応性染料	染料, 苛性ソーダ, 磷酸ソーダ, 重曹, 芒硝, 尿素, 界面活性剤
酸性染料	染料, 芒硝, 硫酸アンモン, 酢酸, 硫酸, 界面活性剤
酸性媒染染料	染料, 酢酸, 芒硝, 重クロム酸ソーダ, 界面活性剤
金属錯塩染料	染料, 硫酸, 酢酸ソーダ, 硫酸アンモン, 芒硝, 界面活性剤
カチオン染料	染料, 酢酸ソーダ, 炭酸ソーダ, 酢酸アンモン, 界面活性剤
硫化染料	染料, 硫化ソーダ, 炭酸ソーダ, 芒硝
建染染料	染料, 苛性ソーダ, ハイドロサルファイト, 芒硝, ロート油
ナフトール染料	染料, 苛性ソーダ, 塩酸, 亜硫酸ソーダ, 酢酸ソーダ, 界面活性剤
分散染料	染料, キャリヤー(各種), ハイドロサルファイト, 界面活性剤
顔料	顔料, アンモニア, アルギン酸ソーダ, 樹脂, 鉱物油

3-2 調査方法

浜松市内には大小合わせて90余の染色工場があり、そのうち各染料を使用している代表的な染色工場を選び実態調査をした。

工場の作業内容と工程の調査は建染, ナフトール, 分散, 硫化, 直接, 酸性, 酸性媒染, 含金, 反応, 塩基性の10染料、および顔料を使用している染色工場を1~4社選び直接染色工場に出向いて、その染色工場で加工している繊維品、作業内容、工程と染色加工する際使用する助剤、化学薬品、及びその使用目的等について調査した。

排水の水質の性状と経時変化の調査は、今年度は前述した10染料のうち建染, ナフトール, 分散, 反応の4染料を取り上げ、各染料について排水のサンプリングが容易な染色工場を1社選び実施した。選定した染色工場は表2-2-1に示す通りである。

表 2-2-1 調査工場名

	染色工場名			
建染染料	M	S	晒染工場	
ナフトール染料	M	T	染工	
分散染料	T	K	染工	
反応染料	E	S	染工	

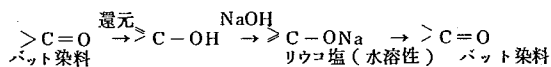
調査は1染色工場について5回行ない、採水は自動サンプリング装置にてAM9:00から1hr毎に各染色工場の操業状況に合わせて行ない、水質試験は採水を実施した翌日に行なった。水質試験項目はPH、濁度、SS、COD、アルカリ度、ヨウ素消費量、着色度(T)、着色度(S)とし、着色度(T)、着色度(S)の測定セル長は10mmで測定した。ただ反応染料排水については反応染料排水の生物処理が可能かどうかの資料を得る目的でBOD、全N、全P、全リン酸塩も合わせて採水した試料の一部について測定した。着色度の測定方法は「工場排水等に起因する着色の評価方法と脱色に関する調査報告書(その1)」、土木研究所資料第1366号、昭和53年3月、による方法で、他は下水試験法、工場排水試験法によった。また全Pは混合試薬法にて測定した。

2-3 工場の作業内容と工程

2-3-1 建染染料

(1) 概要

建染染料はバット染料とも呼ばれ、化学構造上アントラキノン系とインジゴイド系とに大別される。いずれも染料分子中に発色団としてカルボニル基($>C=O$)をもち、親水基を含まないため、アルカリ還元液で還元し、可溶性のリウコ塩とする。その形で繊維に吸収させた後それを酸化させ元の不溶性染料とし染着させる染料である。以上を反応式で示すと次のようになる。³⁾



又、建染染料を母体とし、その可溶性リウコ塩を安定した染料があり、それを可溶性建染染料という。

(2) 繊維に対する染色性

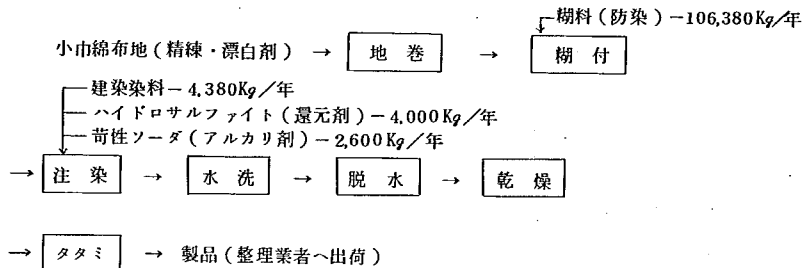
建染染料のリウコ塩は、各種繊維に対して直接染着性があるが、リウコ塩による染色は、染浴がアルカリ性のため木綿・麻・再生セルロース繊維(ビスコース人絹・銅アンモニア人絹等)には適するけれども、絹・羊毛等動物性繊維には、弱アルカリ性型染料以外はあまり適さない。又半合成繊維(アセテート繊維等)にも適さない。ナイロンにはかなり染着性があるが、中色以上には染めることはむずかしい。ビニロンには概して良好な染着性を示しているが、木綿よりは劣る。

(3) 工場の作業内容と工程

建染染料を使用している工場としては、MS晒染工場、DD染化、IE染工の3社について調査した。それらの工場の作業内容、工程と染色加工する際使用する助剤等の化学薬品及びその使用目的を示す。

① MS晒染工場

当工場における染色加工品は、小巾綿布（ゆかた）で、その加工量は180万 m /年で、着色排水量は127,000 m^3 /年である。又、染色加工方法は注染法である。その作業工程と使用する助剤、及びその使用目的は次に示す通りである。なお工程内の数値は年間の使用量を示す。



（注） 加工量、着色排水量、染料及び助剤等の使用量は、昭和52年度の量である。

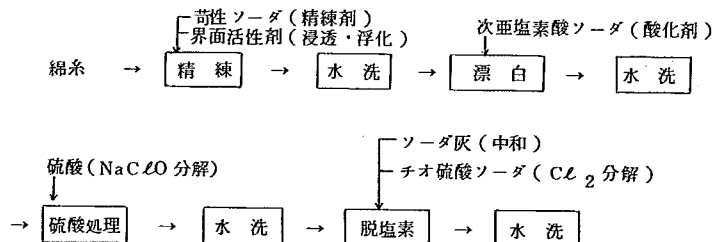
地巻とは、染色するとき簡便化を図るために布地をロール状に巻いておく作業のことで、糊付は布の不染部に糊料を塗布し、防染するために行なう工程で、このような染色方法を注染といっている。

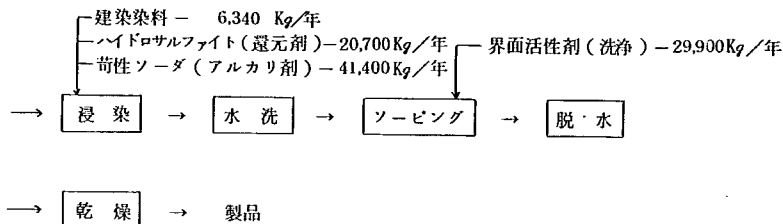
注染工程においては建染染料をアルカリ還元液で還元し、可溶性のリウコ塩とするためにハイドロサルファイト（ $Na_2S_2O_4$ ）と苛性ソーダ（ $NaOH$ ）を加え染色する。水洗はリウコ塩の酸化（水中及び空気中の酸素により酸化する）・未染着の染料及び糊料の洗い落としを目的で行ない、後は脱水、乾燥、タタミの工程を経て整理業者へ出荷される。

着色排水の発生する工程としては、水洗工程から排出されるものがほとんどを占め、その他注染工程における染色後の染料残液があげられる。

② DD染色

当工場における染色加工品は綿糸で、その加工量は460 t /年で、着色排水量は133,000 m^3 /年である。又、染色加工方法は浸染である。その作業工程と使用する助剤、及びその使用目的は次に示す通りである。





まず最初に入荷した綿糸を繊維中の不純物を除去するために、苛性ソーダ (NaOH) ・界面活性剤を添加した精練浴に浸す。

一般に、アルカリ精練剤による精練では、繊維中の不純物はアルカリのケン化 (油脂質) ・溶解 (にわか質) ・浮化 (ろう質) ・分解 (でんぷん及びたんぱく質のり) などの諸作用によって除去される。このような役割を果たすアルカリ精練剤の種類を表 2-3-1 に、それら精練剤のアルカリ性の強さの比較表を表 2-3-2 に示す。又、界面活性剤は浸透・浮化・分散などの作用により、いっそうの精練効果をあげている。

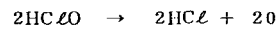
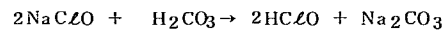
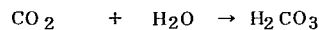
表 2-3-1 アルカリ精練剤の種類 4)

名 称	英 語	分子式	分子量	市販品の形状 品位	応 用
水酸化ナトリウム (かせいソーダ)	caustic soda	NaOH	40	白色の棒状又は塊 状 90~98% NaOH	木綿・麻
炭酸ナ トリウム	ソーダ灰	soda ash	Na_2CO_3	106 白色粉末 58% Na_2O 99.18% Na_2CO_3	木綿・麻・ 絹・羊毛・ 人絹・スフ
	結晶ソーダ	crystal soda	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	286 無色結晶 20% Na_2O 30% Na_2CO_3	同上
重炭酸ナトリウム	sodium bicarbonate	NaHCO_3	84	白色結晶 36.9% Na_2O	絹
セスキ炭酸ナトリウム (テキスタイルソーダ)	sodium sesqui carbonate (textile soda)	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	226	無色針状結晶 41.1% Na_2O	羊毛・絹 人絹
けい酸ナトリウム (水 ガ ラ ス)	sodium silicate	Na_2SiO_3	122	無色濃ちような 液体	絹・人絹 スフ
ほ う 砂	borax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	382	無色結晶	絹
三りん酸ナトリウム	trisodium phosphato	Na_3PO_4	164	無色結晶	合成繊維
ア ン モ ニ ア 水	ammonium water	NH_4OH	35	無色液体 比重 0.91 25% NH_3	羊毛

表 2-3-2 アルカリ精練剤の強さ⁴⁾

種 類	PH (1%溶液)
かせいソーダ	13.3
けい酸ナトリウム	12.4
三りん酸ナトリウム	12.1
炭酸ナトリウム	11.5
ほう砂	9.0
重炭酸ナトリウム	8.3

次に繊維のもつ天然色素を除去(酸分解)するために漂白処理をする。下式に示すように、漂白するために次亜塩素酸ソーダ(NaClO)で処理すると、 NaClO は空気中の二酸化炭素(CO_2)による炭酸(H_2CO_3)によって分解して次亜塩素酸(HClO)となり、色素を酸分解する。⁴⁾



さらに希硫酸(H_2SO_4)による酸処理をほどこすと、繊維中に吸着して残留している NaClO が、下式のように反応して HClO を生じ、さらに漂白される。⁴⁾



漂白後、繊維中に残留している塩素化合物を除去しないと、染色した場合むら染めとなるため、チオ硫酸ソーダ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)で処理して、塩化物として酸化力を失わせる。又この際、副産物として酸(H_2SO_4 ・ HCl 等)が生成するため、中和を目的としてソーダ灰(Na_2CO_3)等のアルカリ剤を添加する。それらを化学式で示すと次の様になり、又化学漂白剤の種類を示すと表 2-3-3 のように分類される。

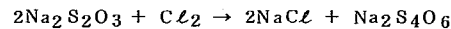
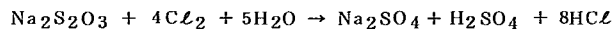
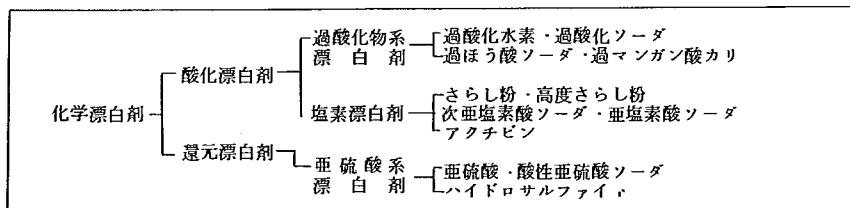


表 2-3-3 化学漂白剤の分類⁴⁾

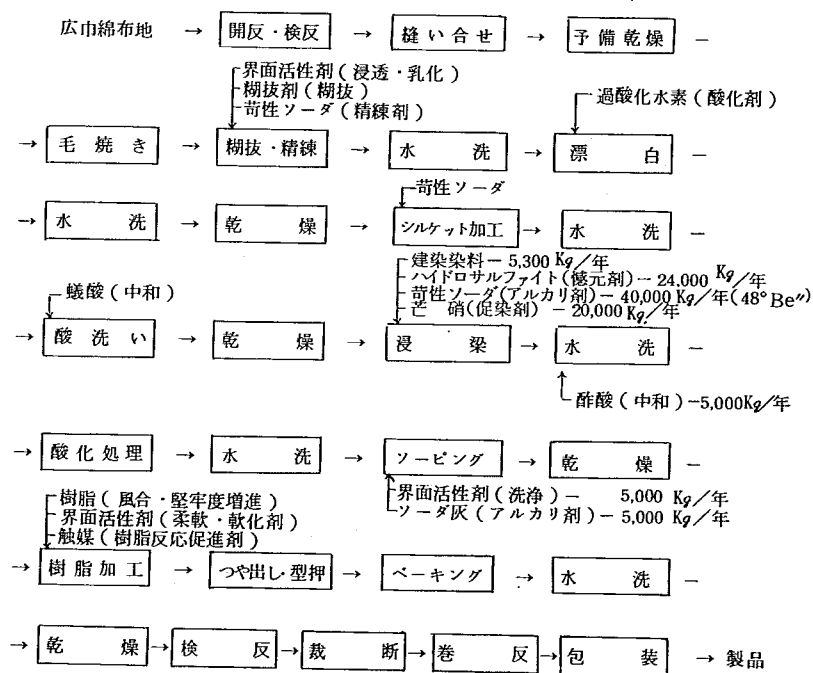


次に染色工程に移るわけであるが、繊維を染浴に浸し染色する方法を浸染といい、前述したように建染染料を可溶化するためにハイドロサルファイト ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) と苛性ソーダ (NaOH) を添加した染浴にて染色する。そして未染着の染料を洗い落す目的と吸着染料を不溶化するために水洗する。以後ソーピング・脱水・乾燥・の工程を経て製品となる。

これらすべての工程は、半連続式 (バッチ式) であり、又着色排水の発生する工程としては、浸染工程後の水洗・ソーピング・脱水工程であり、その他浸染工程における染色後の染料残液があげられる。

③ IE染色

当工場における染色加工品は、広巾綿布で、その加工量は $4,280,000\text{m}/\text{年}$ で、着色排水量は $77,000\text{m}^3/\text{年}$ である。又、染色加工方法は浸染 (無地染) である。その作業工程と使用する助剤及びその使用目的は次に示す通りである。



入荷した広巾綿布を検反し、連続的に染めるため布を縫い合わせ、次の工程の毛焼きを完全にするために、布に含有している水分を蒸発させて除くために予備乾燥して毛焼きをする。

毛焼きは、綿布の表面には不規則な毛羽があり、このために光沢を害し外観が悪く、又、機械捺染を行なうときなど作業上のいろいろな欠点や困難を伴うので、この毛羽を除去するために行なう工程である。⁴⁾

次に繊維のもつ不純物を糊拔剤・苛性ソーダ (NaOH) ・界面活性剤にて除去する。

糊拔剤には、表 2-3-4 に示すように、酵素剤・酸化剤・アルカリ・酸などがあるが、実用上酵素剤が多く用いられ、糊拔効果から見れば、酸化剤>酵素剤>アルカリ>酸の順⁵⁾である。これら糊拔剤を使い分けるには、生地にどのような糊がついているかわからなければ、適正な糊拔はできない。おもな糊料をあげると表 2-3-5 の示す種類があり、一般に綿などの短繊維にはでんぷんのりが絹・再生セルロース (レーヨン等) 織物及び一部長繊維織物にはでんぷん・ふのり・ゼラチンなどの糊か、又は合成繊維には合成糊料が用いられている。

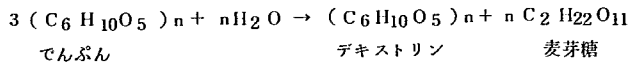
表 2-3-4 糊拔剤の種類 ^{4) 5)}

酵 素 剤	麦芽ジアスターゼ	ジアスタホール、アミラジン、マルトーゼ、ネオマルツ、ビオラーゼ、ニッコー・アミラーゼ、ミヤラーゼ、ビोटেকス、オコナーゼコンク、ラビターゼ、ネオマルツ
	細菌ジアスターゼ	
酸 化 剤	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ , K ₂ S ₂ O ₈ , NaBrO ₂ , H ₂ O ₂ , NaClO	
アルカリ・酸	苛性ソーダ・硫酸・塩酸	

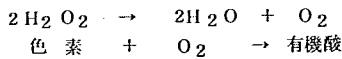
表 2-3-5 糊料の種類 ⁵⁾

天 然 糊 料	でんぷん類	小麦でんぷん (しょうふ), コンスターチ 可溶性でんぷん, デキストリン
	たんぱく類	にかわ, ゼラチン
	海 草 類	ふのり, アルギン酸ナトリウム
合 成 糊 料	CMC, PVA	

当工場としては、糊拔剤として酵素剤を使用しており、次式に示すように、でんぷん質糊料は加水分解され、可溶性のデキストリン (C₆H₁₀O₅)_n となり、たんぱく質糊料も又加水分解されて可溶性のアミノ酸 (RCH(NH₂)COOH) となつて除去されている。⁴⁾



そして次の漂白工程で、過酸化水素 (H_2O_2) により、繊維のもつ不純色素を酸化分解させ、有機酸として除去し、白さを増進させる。その反応式を下に示す。⁴⁾



次に苛性ソーダ (NaOH) にてシルケット加工する。綿繊維を苛性ソーダの濃い溶液で処理すれば著しく収縮し、それが緊張で処理されれば、緊張を除いた後でも収縮しないで絹のような光沢を生じ、しかも染料・薬品の吸収も著しく増加する。このような処理をシルケット加工といい、その様な性能が生じる理由は、セルロースが苛性ソーダと反応して、アルカリセルロース ($((\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2\text{NaOH})_n$) となり、繊維の太さが増して長さが収縮し、これが緊張して行ない、そして水洗すればアルカリセルロースはさらにセルロース水酸化物 ($((\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_2\text{H}_2\text{O})_n$) になり、天然よりがなくなって横断面は円形に近くなるためである。⁴⁾

次にシルケット加工する際使用した苛性ソーダが繊維に残留しているため、蟻酸 (HCOOH) で酸洗いし、前述したように建染染料・ハイドロサルファイト・苛性ソーダにて染色させる。

布を連続浸染する場合、当工場は染色する機械の型によりジッカー法とバットスチーム法で染色している。

ジッカー法とは図 2-3-1 に示すような機械で、染槽⑤に建染染料・ハイドロサルファイト・苛性ソーダ等の混合した染液を入れ、その中に布を連続に浸して染色する方法である。

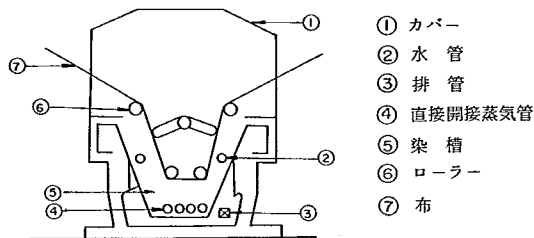


図 2-3-1 ジッカー法⁵⁾

ジッカー法は浴比が小さく取扱いが簡単で色合わせも便利であるが、しかし張力がかかり両端や両耳部が濃色に染まりやすい欠点がある。

バットスチームは図2-3-2に示すような機械で、まず最初に布をピグメントパッドで浸し、建染染料を付着させ、乾燥機で乾燥した後、ハイドロサルファイト・苛性ソーダの混合液を入れたケミカルパッドで処理し、湿润状態で蒸熱させ、溶解・拡散・反応させ染着する方法である。この方法は、染色時間が短く、能率的である。

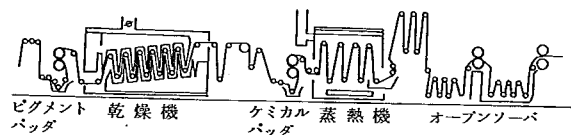


図2-3-2 バットスチーム法⁵⁾

次に繊維に残留している苛性ソーダを酢酸 (CH_3COOH) で中和し、繊維に吸着した染料を不溶化するため過酸化水素で酸化する。

そして未染着の染料を洗い落とすために界面活性剤・ソーダ灰 (Na_2CO_3) で水洗・ソービングして、風合を良くしかつ堅牢度を増加するために界面活性剤・触媒を添加した樹脂で樹脂加工し、つや出し、型押しをする。

つや出しとは、樹脂が付着した布をロールとロールの間に通すことにより、圧力がかかり布に付着した樹脂層の表面が平滑になることによって、つやが出ることをいい、型押しとはロールにある型を調刻しておいて、その型を布の表面につけることをいう。

次に樹脂を固着するためにベーキング (乾熱処理) して未固着の樹脂を洗い落とすために水洗する。そして乾燥・検反・裁断・巻反・包装の工程を経て製品となる。

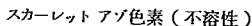
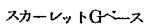
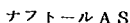
着色排水の発生する工程としては、浸染工程後の水洗・酸化処理・水洗・ソービング工程であり、その他浸染工程における染色後の染料残液があげられる。

2-3-2 ナフトール染料

(1) 概要

ナフトール染料は、顕色染料、不溶性アゾ染料、アイス染料とも呼ばれ、最近ではアゾイック染料の名称でも現われている。化学構造上β-ナフトール属とナフトールAS属に大別され、不溶性のアゾ染料は下漬剤 (カップリング成分) と顕色剤 (ジアゾ成分) との二部分から成り立っている。繊維を下漬剤で処理して吸収させ (下漬)、次に顕色剤をジアゾ化した液中に浸す (顕色) とはじめて繊維上に色素が生成し、繊維を染着させる染料である。

3) ひ色に染まる。



ている。

に使用されるナフトール染料はこの種のものが多い。

(2) 繊維に対する染色性

る。

絹・羊毛は下漬液のアルカリ性のため応用が少ない。

(3) 工場の作業内容と工程

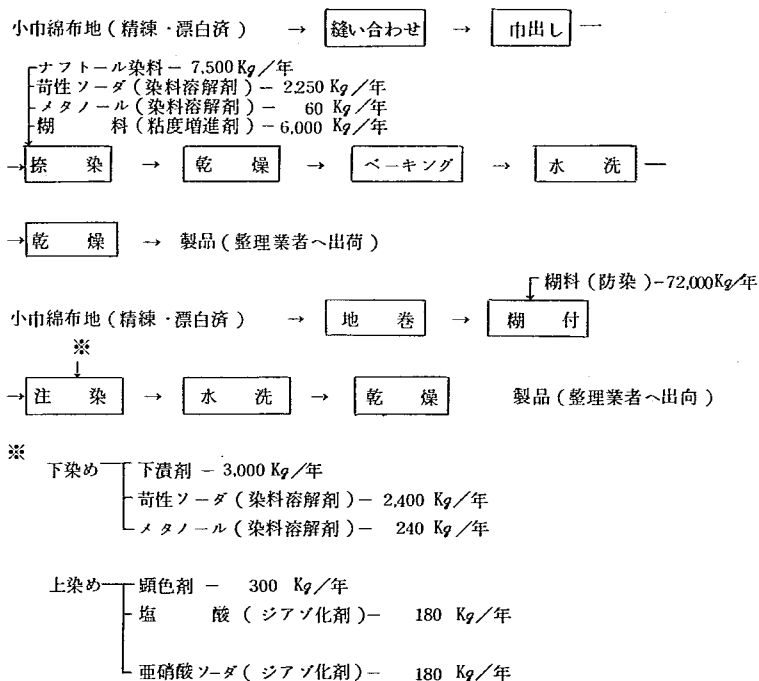
ナフトール染料を使用している工場としては、MT染工とKJ染工の2社について調査

した。それらの工場の作業内容・工程と染色加工する際使用する助剤等の化学薬品及びその使用目的を示す。

① MT染工

当工場における染色加工品は、小巾綿布（ゆかた・着尺）で、染色加工方法は機械捺染法（着尺）と注染法（ゆかた）である。機械捺染法による加工量は 900 万 m / 年、着色排水量は 60,000 m³ / 日で、注染法による加工量は 180 万 m / 年、着色排水量は 75,000 m³ / 年である。

その作業工程と使用する助剤、及びその使用目的は次に示す通りである。



最初に機械捺染法で加工している工程について述べる。捺染とは布に模様の柄をプリントして染める染色加工方法であるが、綿布を捺染する前に、プリントする柄にずれが生じないようにするために巾出しを行ない、そして捺染をする。

機械捺染する場合の機械の種類には、ローラー捺染機・フラットスクリーン捺染機・ロータリースクリーン捺染機があり、当工場はロータリー捺染機を使用している。又、ナフトール染料を捺染で使用する場合、二つの染法がある。一つは、あらかじめ下漬剤で処理し乾燥

した生地に顔色剤を含む捺染糊を印捺して発色させ染着する方法で、もう一つは前述したようにラビトーゲン染料のように安定化した顔色剤と下漬剤の混合物を含む捺染糊を印捺・乾燥し、ベーキング（蒸熱）して発色させ染着する方法である。当工場は後者の方法で捺染している。

捺染工程では、下漬剤の方を可溶化するための苛性ソーダ（ NaOH ）・メタノール（ CH_3OH ）とプリントする模様をの糊ををはっきりさせるため、染料液の粘性度を増進させる糊料を添加した染料捺染糊が使用される。

そしてベーキング処理して発色させ、未反応の染料及び糊料を洗い落とすために水洗し、乾燥して製品（着尺）として出荷する。着色排水の発生する工程としては、水洗工程から排出されるものがほとんどを占め、その他捺染工程における染色後の染料残液があげられる。

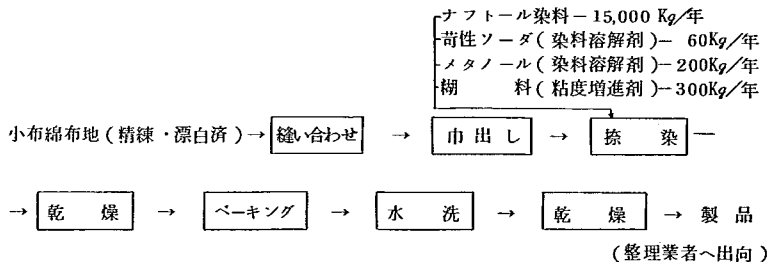
次に注染法で加工している工程について述べる。最初に、入荷した綿布を地巻し、不染色部に糊料を塗布して防染する。そして注染するわけであるが、その時前述した捺染法と違う点は、下漬剤を苛性ソーダ・メタノールで溶解したものと顔色剤を塩酸（ HCl ）・亜硝酸ソーダ（ NaNO_2 ）でジアゾ化したものとを別々の容器に入れ、同時に綿布上にたらし、カップリング反応をさせ染着させる点である。酢酸ナトリウムは、余分の塩酸を中和し、下漬剤とカップリングしやすくするために添加するものである。

着色排水の発生する工程としては、水洗工程から排出されるものがほとんどを占め、その他注染工程における染色後の染料残液があげられる。

② KJ 染工

当工場における染色加工品は、小巾綿布（ゆかた）で、その加工量は 360 万 m / 年で、着色排水量は 27,600 m^3 / 年である。又、染色加工方法は機械捺染法である。

その作業工程と使用する助剤及びその使用目的は次に示す通りである。なお着色排水の発生する工程としては、MT 染工と同じである。



2-3-3 分散染料

(1) 概 要

分散染料は、従来の再生セルロース繊維（人絹等）用染料では染色にくい半合成繊維（酢酸繊維等）を染色するために特に造られた酢酸繊維用染料の中に含まれ、不溶性染料の水に分散した懸濁液から繊維を染色する染料で、染色する機構としては固溶体生成によるものと考えられる。⁶⁾

分散染料は化学構造上モノアミノアゾ系とニトロアリルアミン系及びアントラキノ系が大部分を占め、前者には黄・橙・赤・褐色系が多く、後者には青・紫系が多い。大部分はアミノ基（ $-NH_2$ ）又はその置換基・ニトロ基（ $-NO_2$ ）・水酸基（ $-OH$ ）のような酢酸繊維に対して染色性を与える基をもち、スルホン基（ $-SO_3H$ ）等の可溶性基はもたない。

しかし分散性染料も厳密に言えば水に対してきわめて小さい溶解度を有し、それが染色性及び均染性に影響するものである。そしてアミノ基にヒドロキシエチル基（ $-CH_2CH_2OH$ ）のような親水基を導入して分散性を向上する方法が広く応用されている。

市販の分散性染料は水に不溶又は難溶の色素を本体とし、これに可溶化・分散・保護・懸濁などの作用をもつ薬剤や希釈剤（亡硝・デキストリン等）が混入されているが、染浴にも適当な分散剤を添加する場合もある。

又、分散染料は応用上から直接型（一般型）・顕色型・金属後処理型に分類される。⁶⁾ 直接型は、多くのものはモノアゾ系かアミノアントラキノ系の塩基性の不溶性染料で、分散剤を用いて分散液とし、その中で繊維を操作して染色させる。⁶⁾ 顕色型は、芳香族アミンを主体とするものか遊離のアミノ基を有するもので、直接型と同様に繊維に吸収させた後ジアゾ化して適当な顕色剤で顕色する染料である。⁶⁾ 金属後処理型は金属錯塩化のできる分散染料で、染色後金属錯塩を形成させ、洗濯堅牢度を向上させるために用いられる。⁶⁾

(2) 繊維に対する染色性

分散染料は、酢酸繊維（半合成繊維＝アセテート）に大きな親和性を有し、染料の分散浴で直接に染色する。このときの染色は染料分子が酢酸セルロースの実質を通して拡散される。すなわち水に溶けない染料が微粒子の形で繊維に溶解される（固溶化）ために起る。

分散染料の染色の速度と染色濃度は、染料の分散度と染色における温度と時間に著しく左右される。染浴が酸性・中性・アルカリ性の場合でも染色性はあまり変らない。すなわち比較的広範囲のPHの染浴で染色できる。

木綿・再生セルロース繊維にはほとんど染色しないが、絹・羊毛には多少染色するものがある。ナイロンに対してはすぐれた染色性を示し、繊維が不均一であっても均染しやすい。

ビニロンにはかなり染色するが、酢酸繊維の場合より染色性と染め色の鮮明度がやや劣る。

又、ポリエステル繊維のほか、他の合成繊維にもよく染着する。

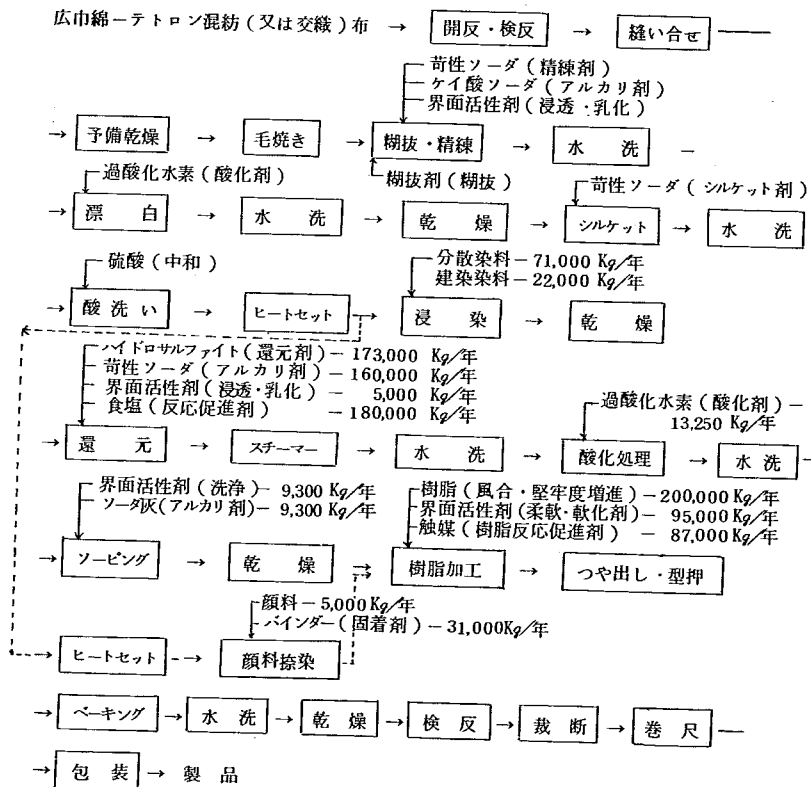
(3) 工場の作業内容と工程

分散染料を使用している工場としては、TK染工・DD染色・TG染工・FT工業の4社について調査した。それらの工場の作業内容・工程と染色加工する際使用する助剤等の化学薬品及びその使用目的を示す。

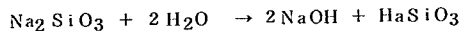
① TK染工

当工場における染色加工品は、広巾綿-テトロン混紡（又は交織）布で、その加工量は、7,650万m²/年で、着色排水量は234,600m³/年である。又、染色加工方法は、浸染法と機械捺染法である。

その作業工程と使用する助剤及び使用目的は次に示す通りである。



以上の工程を経て染色されるわけであるが、前述した他の工場の工程及び使用する助剤等の異なる点としては、まず精練の工程でケイ酸ソーダ (Na_2SiO_3) を添加している。これは下式に示すように、水と反応して苛性ソーダ (NaOH) を生成し、より一層の精練効果を⁴⁾ 上げる作用をしている。

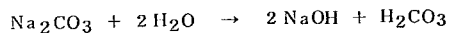


浸染の工程では、分散染料と建染染料の混合染浴に綿・テトロン混紡（又は交織）布を浸し、布の表面に染料を付着させ、蒸熱（スチーマー）でまずテトロン繊維側に分散染料を染着させ、次に建染染料を還元して綿繊維側に染着させると同時に、綿繊維側に付着している分散染料とテトロン繊維側の未染着の分散染料を洗い落すためにハイドロサルファイトと苛性ソーダの混合溶液に浸している。このほか還元工程において、界面活性剤はハイドロサルファイト及び苛性ソーダを繊維に浸透させ、前述した反応を促進するために添加し、食塩（ NaCl ）と芒硝（ Na_2SO_4 ）等の中性塩は、建染染料の溶解度を減じ、相対的に綿繊維に対する溶解度を増進するため、すなわち染着を良くするために添加している。

そして蒸熱（スチーマー）して前述した反応をより一層促進させ、建染染料を不溶化するためと繊維上に残留している余分のハイドロサルファイトを除去するために、過酸化水素で酸化処理して、未染着染料を洗い落すために水洗している。

以上のような工程を一般に還元洗浄と言っている。⁵⁾

又、その次のソービングの工程で界面活性剤のほか、ソーダ灰（ Na_2CO_3 ）を添加しているが、ソーダ灰は下式に示すように、



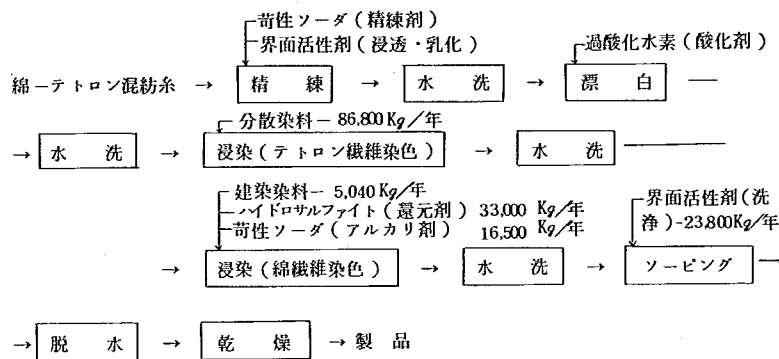
水と反応して苛性ソーダを生成し、精練工程のところで述べたのと同様に、より一層の洗浄効果を⁴⁾ 上げると作用をしている。このような無機塩の添加物を一般にビルダーと言っている。

着色排水の発生する工程としては、浸染工程後の還元・水洗・酸化処理・水洗・ソービング工程であり、その他浸染工程における染色後の染料残液があげられる。

② DD染色

当工場における染色加工品は、綿・テトロン混紡糸で、その加工量は 3.663 t/年で、着色排水量は 153,000 m³/年である。又、染色加工方法は浸染法である。

その作業工程と使用する助剤、及び使用目的は次に示す通りである。



2-3-1で述べたように綿糸を建染染料で染色する場合には、漂白工程で次亜塩素酸ソーダを使用していたが、ここでは過酸化水素を使用している。過酸化水素を使用している理由としては、塩素系漂白剤を使用すると、繊維中に塩素が残留するため、脱塩素を完全にしないと後の染色の工程でむら染め等の悪影響を及ぼすため、脱塩素処理の工程が必要であり、非常に面倒になると同時に次亜塩素酸ソーダの酸化力が過酸化水素より強いために、合繊(テトロン)を損傷するためである。一般に酸化力の強さを各漂白剤の酸化電位から比較すると次亜塩素酸ソーダ>過マンガン酸カリ>さらし粉>亜塩素酸ソーダ>過酸化水素の順⁵⁾になるといわれている。

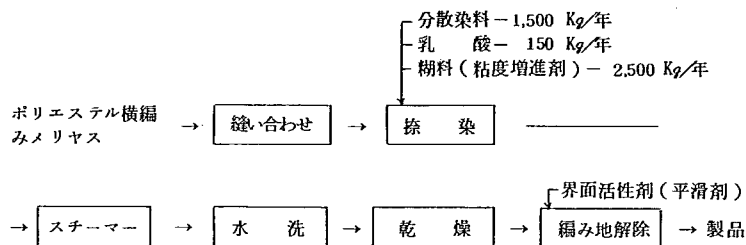
前述したTK染工の場合は、連続的にすべての工程を処理しているが、当工場の場合には、糸染であるため半連続(バッチ)的に行なわれ、TK染工とは異なり、まず分散染料でテトロン繊維側を約120℃の高温で染着させ、建染料とナイドロサルファイト及び苛性ソーダの混合液に浸して未染着の分散染料を還元洗浄すると同時に、建染染料を繊維に吸収させた後、過酸化水素で建染染料を不溶化させ染着している点である。以後2-3-1②と同様な工程で加工されている。

着色排水の発生する工程としては、テトロン繊維浸染後の水洗・還元洗浄工程と綿繊維浸染後の水洗・ソービング・脱水工程であり、その他浸染工程における染色後の染料残液があげられる。

③ TG染工

当工場における染色加工品は、ポリエステル繊維横編みメリヤスで、その加工量は80,000 Kg/年で、着色排水量は39,600 m³/年である。又、染色加工方法は、機械捺染法である。

その作業工程と使用する助剤、及び使用目的は次に示す通りである。



従来の布を染色する捺染機では、メリヤスのように伸縮性があるものは、模様になすれを生じて使用できない。しかし当工場では、これを利用して、色を混ぜあわせて第三色を生じさせるように横編みメリヤスを捺染した後、編み地を解除して糸とし製品化して商品価値を得ている。

当工場では捺染するとき乳酸 ($\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$) を添加している。乳酸は、水に溶解して酸性を示し、又還元性を有しているため、分散染料をポリエステル繊維に吸収させる促進剤の役割を果たしている。³⁾

分散染料と乳酸が入っている糊を捺染後、蒸熱して繊維に染着(固溶化)させて、水洗・乾燥・編み地解除の工程を経て製品となる。乾燥工程で付着させている界面活性剤は、編み地を解除しやすくする役目を果たしている。

着色排水の発生する工程としては、捺染工程後の水洗工程であり、その他捺染工程における染色後の染料残留があげられる。

なお当工場においては、分散染料の染色加工の際、一般的に行なわれている還元洗浄を行わず、水洗しているだけである。還元洗浄の有無は、還元洗浄を行なった方が一段と洗濯堅牢度等が優れているが、還元洗浄する際使用するハイドロサルファイト等が排水中に排出されるため、公害対策上から中止している。

④ FT工業

当工場における染色加工品は、ポリエステル繊維メリヤスで、その加工量は180,000Kg/年で、着色排水量は27,000 m^3 /年である。又、染色加工法は、機械捺染法である。その作業工程と使用する助剤、及び使用目的は次に示す通りである。

当工場は、水洗でなく還元洗浄を行なっている。着色排水の発生する工程としては、還元洗浄工程から排出されるものがほとんどを占め、その他捺染工程における染色後の染料残液があげられる。

硫化染料は染色力が小さいので、多量の染料を使用しないとよく染まらないため、木綿の染色には染浴に中性塩を加え、染料の溶解度を減じて染色を促進させる場合もある。

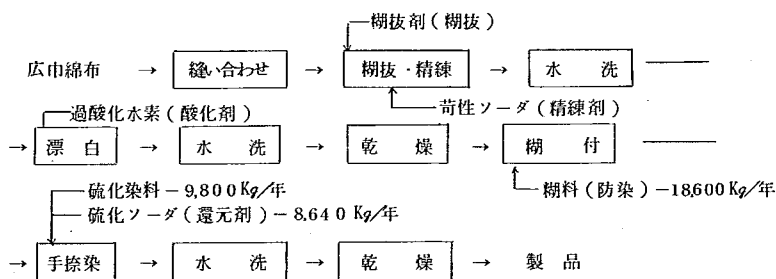
(3) 工場の作業内容と工程

硫化染料を使用している工場としては、SY染工を調査した。

当工場の作業内容・工程と染色加工する際使用する助剤等の化学薬品及びその使用目的を示す。

① SY染工

当工場における染色加工品は、広巾綿布（風呂敷）で、その加工量は144万 m^2 /年で、着色排水量は102,000 m^3 /年である。又、染色加工方法は、手捺染法である。その作業工程と使用する助剤、及びその使用目的は次に示す通りである。



前述したように硫化染料を硫化ソーダにて還元溶解したものに糊料を添加したものを、布に手捺染して繊維に吸収させ、空気中の酸素にて酸化することによって不溶性として染色させている。着色排水の発生する工程としては、手捺染工程後の水洗工程から排出されるものがほとんどを占め、その他手捺染工程における染色後の染料残液があげられる。

2-3-5 直接染料

(1) 概要

セルロース繊維を媒染することなく、中性塩浴で直接に水溶液から吸収染色でき、羊毛・絹・ナイロン等のアミノ基($-NH_2$)と化学結合(イオン結合)して染色するアニオン染料を直接染料という。化学構造からみればスルホン基($-SO_3H$)を含んだ色素酸のナトリウム塩(一般式 $D-SO_3Na$)で、大部分がアゾ系染料であるが、オキサジン系・フロシアン系に属するものもある。

直接染料の直接性に関する諸説はいろいろあるが、まだ決定的⁶⁾⁷⁾といい難い。その諸説を以下に記述する。

④ 繊維素鎖の副原子価あるいは Van der Waals の凝集力が染料分子を与えることが第一で、このためには対応する染料分子も十分な長さで副原子価を与える所の水酸基($-OH$)とアミノ基($-NH_2$)を持たなければならない。

⑤ 多数の連続した共役二重結合が必要で、この鎖が長い程副原子価が強くなる。

⑥ 染料分子が長い鎖状で、かつ平面状に配列していなければならない。

なお直接性に関して留意すべきことは、スルホン基($-SO_3H$)の影響であって、一般にスルホン基の数が分子量に比較して多過ぎることは染料の水に対する溶解性すなわち親和が増して逆に繊維に対する親和が弱められることになる。又、スルホン基の位置が共役二重結合形成を妨げることなく、適当に分布して双極子の性質が全鎖状にわたって均一であることが直接性のために望ましいとされている。

直接染料は一般に洗濯・水洗・湿潤堅牢度が劣る。これは水溶性であるという染料の構造的本質からきている。それらの堅牢度を増進するために、ジアゾ顕色処理法・カップリング処理法・ホルマリン処理法・金属塩処理法・カチオン活性剤処理法・樹脂加工法等の後処理を施す必要がある。⁶⁾

(2) 繊維に対する染色性

直接染料は、種々の繊維に最も簡易な手段で直接染色性を有するのでその用途は極めて広い。実際の染色では、緩急を調節するために染浴に適当な助剤を加える。木綿・再生セルロース繊維は食塩($NaCl$)又は亡硝(Na_2SO_4)を加えた中性かそれに炭酸ソーダ(Na_2CO_3)を加えた弱アルカリ性浴でよく染まり、絹・羊毛は少量の酢酸を加えて弱酸性浴でよく染まる。半合成繊維にはほとんど染まらない。ナイロンは絹に似た染色性を有するが、6ナイロンは66ナイロンより一般によく染まる。ビニロンにはよく染まらないものが多いが、染料の中には染色のよいものがある。

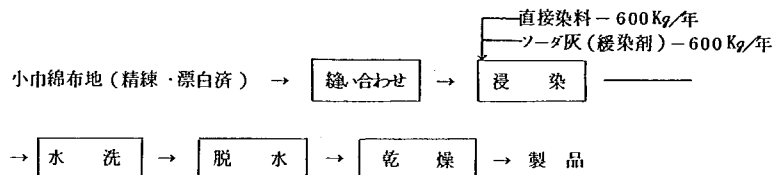
(3) 工場の作業内容と工程

直接染料を使用している工場としては、KG染工とUH染工の2社について調査した。それらの工場の作業内容・工程と染色加工する際使用する助剤等の化学薬品及びその使用目的を示す。

① KG染工

当工場における染色加工品は、小巾綿布(丹前裏地)で、その加工量は72万 m /年で、着色排水量は120 m /年である。又、染色加工方法は浸染法である。その作業工程と使用する助剤、及びその使用目的は次に示す通りである。

浸染の工程で直接染料の染浴に、ソーダ灰(Na_2CO_3)を添加している。ソーダ灰は、水に溶解してその水溶液は弱アルカリ性を呈する。直接染料綿染で、ソーダ灰を染浴に加える



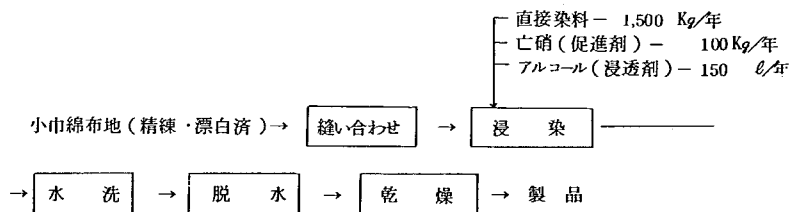
ときは、染料の水に対する溶解度を増し、相対的に繊維に対する溶解度を減じて緩染されるようになる。このように染着を促進するために用いられる薬剤を促進剤といい、染着を緩やかにするために用いられる薬剤を緩染剤という。このような促進剤・緩染剤の役目を果たす化合物を表2-3-6に示す。着色排水の発生する工程としては、浸染工程後の水洗・脱水工程から排出されるものがほとんどを占め、その他浸染工程における染色後の染料残液があげられる。

表 2-3-6 促進剤と緩染剤 3)

種 別	お も な 例
酸性助剤	酸 類 硫酸, 酢酸, ぎ酸, しゅう酸
	酸性塩類 重硫酸ナトリウム, 硫酸アンモニウム, 酢酸アンモニウム, 重酒石酸カリウム（酒石英）
アルカリ性助剤	ア ル カ リ アンモニア水
	アルカリ性塩類 炭酸ナトリウム, リン酸一水素ナトリウム
中性助剤	中性塩類 食塩, 硫酸ナトリウム（芒硝）

② UH染工

当工場における染色加工品は、小巾綿布（丹前裏地）で、その加工量は120万 m/年で、着色排水量は1,200 m³/年である。又、染色加工方法は浸染法である。その作業工程と使用する助剤、及びその使用目的は次に示す通りである。



当工場では、浸染の工程で直接染料の染浴に亡硝 (Na_2SO_4) を加えている。直接染料の綿染で、染浴に亡硝を加えると著しく綿に対する染着力を増進する。これは亡硝の添加によって染料の溶解度を減じ、相対的に繊維に対する溶解度を増進させるためである。又、染料を繊維によく浸透させるためアルコールを添加している。

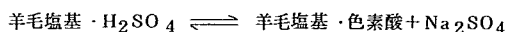
着色排水の発生する工程としては、浸染工程後の水洗工程から排出されるものがほとんどを占め、その他浸染工程における染色後の染料残液があげられる。

2-3-6 酸性染料

(1) 概要

酸性染料はスルホン基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、又はカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) のような酸性基を含む色素酸の主としてナトリウム塩で、スルホン酸塩が多いので $\text{D}-\text{SO}_3\text{Na}$ の一般式で示される。羊毛・絹等の動物繊維を概して酸性浴からよく染色する染料で、化学構造からアゾ系のほか、トリフェニルメタン系・アントラキノ系・ニトロ、ニトロソ、キサンタン・アジン及びキノリン系等の染料があり、酸性アゾ染料は最も多く広く各色にわたっている。

動物繊維はアミノ基とカルボキシル基を共有するが、酸性染料の染着機構は主として繊維の塩基性基 (アミノ基) がカチオンとなり、水溶液中でアニオンとなった色素酸 (染料アニオン) との化学結合の造塩作用により染着すると考えられ、例えば羊毛を硫酸酸性浴で染色する場合下式に示すようにまず羊毛塩基へ酸の結合が行なわれ、ついで色素酸との交換結合に進むものと考えられる。⁶⁾



この反応は可逆的で、普通染色の際に加えられる亡硝 (Na_2SO_4) 等が水中でアニオンになるため染料アニオン (色素酸) との結合を防止し、染着量を減少させ均染効果を与えることから説明できる。

(2) 繊維に対する染色性

酸性染料は絹・羊毛に対し酸性浴で直接に染着するが、木綿に対しては染着性がない。この理由としては前述したように絹・羊毛などのたんぱく質繊維の塩基性成分と酸性染料の色素酸とが結合するため、木綿が染まらないのはセルロース繊維が塩基性成分を持たないためである。又、羊毛は絹より塩基性が強い ($-\text{NH}_2$ 基が多い) ので絹よりよく染まる。

酸性染料は半合成繊維に対して染着性をもっていない。ナイロンには染着性があるが、羊毛より塩基性が弱いので限度がある。ビニロンに対してはほとんど染着性をもっていないが染料中にはある程度染まるものがある。

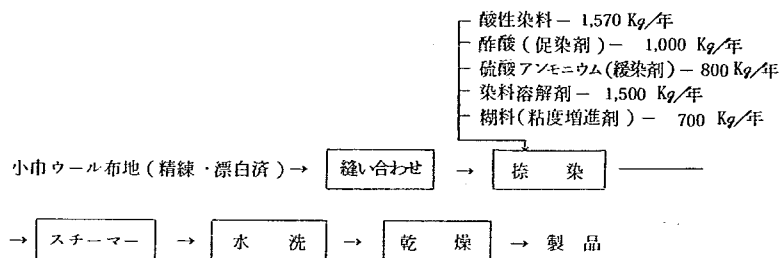
(3) 工場の作業内容と工程

酸性染料を使用している工場としては、NT染工を調査した。

当工場の作業内容・工程と染色加工する際使用する助剤等の化学薬品及びその使用目的を示す。

① NT染色

当工場における染色加工品は、小巾ウール布（着尺）で、その加工量は292万 m^2 /年で、着色排水量は119,000 m^3 /年である。又、染色加工方法は機械捺染法である。その作業工程と使用する助剤、及びその使用目的は次に示す通りである。



ウール布地を酸性染料で捺染するとき、助剤として酢酸（ CH_3COOH ）・硫酸アンモニウム（ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ）・染料溶解剤等を加えている。

酢酸は、酸性染料による羊毛の染色促進剤で、硫酸アンモニウムは酸性染料による羊毛の染色における緩染剤で、染浴にこれを加えると染浴のPHが調節され、染着が緩徐になり、繊維の内部までよく浸透して均染が得られる。

染料溶解剤は染浴を酸性にして、酸性染料を羊毛のカチオン基とイオン結合させる役目を果している。

着色排水の発生する工程としては、捺染工程後の水洗工程から排出されるものがほとんど占め、その他捺染工程における染色後の染料残液があげられる。

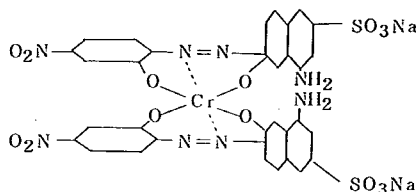
2-3-7 酸性媒染染料

(1) 概 要

酸性染料の一般的な欠点としては水溶性のスルホン基を有するために、湿潤堅牢度すなわち洗濯などに弱いことである。そこで不溶性の染料金属錯塩を繊維上形成させて、上記の欠点を補うと同時に日光堅牢度も向上させようというのが酸性媒染染料で、この染料の多くはクロム化合物によって最もよく固着発色するので、酸性のクロム染料又はクロム染料ともいわれる。

酸性媒染染料は酸性染料と媒染染料との両方の性質をもった羊毛・絹の堅ろう染めに適する染料で、化学構造からみれば酸性染料で述べたように動物性繊維のアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）とイオン結合するのに必要な酸性基（ $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ ）と媒染染料と同様に金属と結合して不溶性の

金属錯塩をつくるために必要な水酸基を持っている。その不溶性金属錯塩の一例を示すと次のようになる。⁶⁾



酸性媒染染料は染色上①先媒染法（クロムモルダント法）、②クロム後処理法（アフタークロム法）、③一浴クロム法（メタクロム法）に適する染料に分類され、①は予めクロム媒染した繊維上に染色する法であり、②は酸性染料と同じように染めた後、重クロム酸塩を加えて煮沸する法で最も広く行なわれ、③は染浴中に初めからクロム酸カリと硫酸アンモニウムの混合物を入れ、煮沸に従ってアンモニアが発散し酸性が増加して染着と同時に媒染される方法であるが、各々の染色法に適した構造の染料を使用しなければならない。^{3) 6)}

酸性媒染染料には化学構造上アゾ染料の外にアントラキノ系及びトリフェニルメタン系染料があるが、アゾ系染料が大部分を占め色相も全範囲にわたっているが、ただ緑・赤など極めて鮮明な色に乏しい。

(2) 繊維に対する染色性

酸性媒染染料は一般に酸性浴で羊毛・絹に染着する。羊毛はクロム後処理法で、絹には先媒染法でよく染着する。木綿・半合成繊維には染着しないが、ナイロンには相当よく染着する。又、ビニロンに対してはほとんど染着しない。

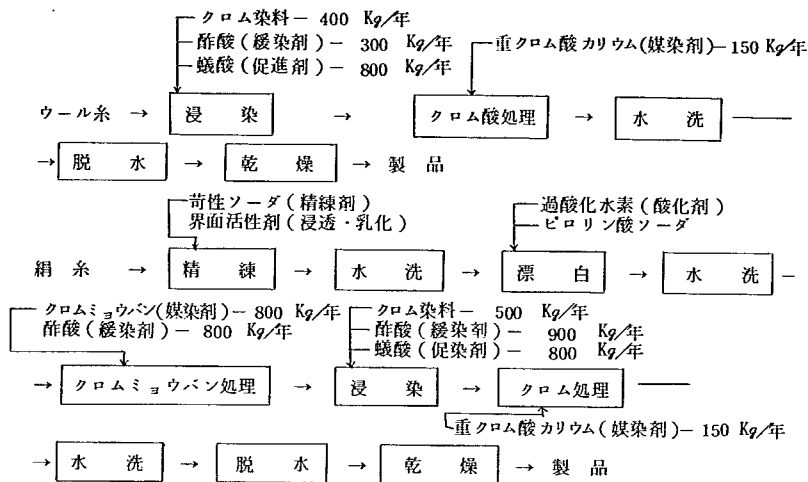
(3) 工場の作業内容と工程

酸性媒染染料を使用している工場としては、NM染工を調査した。

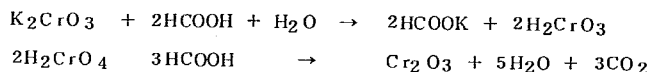
当工場の作業内容・工程と染色加工する際使用する助剤等の化学薬品及びその使用目的を示す。

① NM染工

当工場における染色加工品は、ウール及び絹糸で、ウールの加工量は17,800Kg/年で、着色排水量は5,340 m³/年である。又、絹の加工量は22,200Kg/年で、着色排水量は6,660 m³/年である。それらの染色加工方法は浸染法である。その作業工程と使用する助剤、及びその使用目的は次に示す通りである。

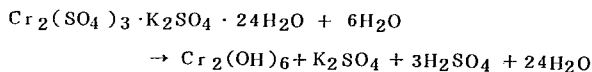


ウール糸の場合、クロム染料に緩染剤としての酢酸を加えた染浴に糸を浸し、98℃に上昇後、吸収促進剤としての蟻酸を加え、重クロム酸カリウムで媒染させる。下式に示すように重クロム酸カリウムは、蟻酸により分解し三酸化クロム (CrO_3) を生じ、繊維上の CrO_3 が羊毛によって還元されて Cr_2O_3 となり、繊維上の染料と結合して不溶性となり、固着発色させる。³⁾



着色排水の発生する工程としては、クロム処理工程後の水洗・脱水工程から排出されるものがほとんどを占め、その他浸染及びクロム処理工程の残液があげられる。

絹糸の場合、クロムモウバン ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$) と酢酸で媒染後、クロム染料・酢酸・蟻酸の混合液で不溶性とし固着させている。そして再度クロム酸カリウムで媒染する。下式に示すようにクロムモウバンは、水と反応して生じた $\text{Cr}(\text{OH})_3$ が媒染の役目を果している。³⁾



着色排水の発生する工程としては、クロム処理工程後の水洗・脱水工程から排出されるものがほとんどを占め、その他クロムモウバン処理・浸染及びクロム酸処理工程の残液があげられる。

2-3-8 含 金 染 料

(1) 概 要

銅、クロムなどの金属錯塩を繊維上に形成して日光、洗濯などの堅牢染色を得ようとする努力は染料化学の広い分野において行われ、すでに酸性媒染染料においてはクロム後処理法により、直接染料においてもその構造によって銅又はクロム処理で堅牢度を増進しうることが前述した通りである。これらは染料と金属塩とを反応させ不溶性金属錯塩を造ることによって染着させるのであるが、染色前に予め染料分子に金属を化合させ可溶性の錯塩を形成させた染料が開発され、この染料を含金染料又は金属錯塩染料という。

含金染料を金属との染料分子の結合数によって、金属1原子に染料1分子が結合したもの(1:1型)と金属1原子に染料2分子が結合したもの(1:2型)とに分れる。⁶⁾ 1:1型は強酸性で染着し、染料分子中のスルホン基($-\text{SO}_3\text{H}$)が繊維の塩基性根と結合すると同時に金属が一種の塩基性根として作用し、繊維の酸性根と結合して強固な染色をとげるものと考えられる。強酸性にする理由としては染着速度を緩和して均染性を得るためで、スルホン基は酸性によって染着を速められるが、金属は強酸性において繊維との結合を抑制されて均染効果を生ずるものと思われる。1:2型は弱酸性〜中性で染着し、この染料は溶解性をスルホン基を求めず、染料分子を2分子することによって得る点にあり、スルホン基が全くない又はスルホアミド($-\text{SO}_2\text{NH}_2$)に変っているのが特徴である。又、含金染料は、酸性媒染染料ほど堅牢度が良くなく、高価であるので薄い染色に使用される。

金属としてはほとんどがクロム(Cr)であるが、コバルト(Co)、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、銅(Cu)などがある。

(2) 繊維に対する染色性

含金染料は、酸性媒染染料と同じく羊毛・絹等動物性繊維に対し非常によく染着し、アクリル繊維にも非常によく染着する。又、ナイロン・ビニロン等の合成繊維にもアクリル繊維ほどではないが染着する。

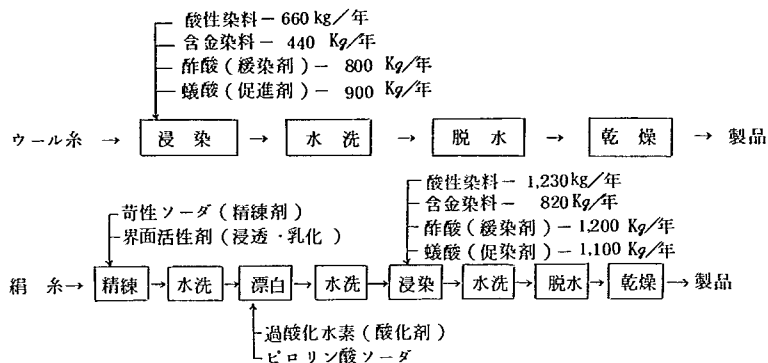
(3) 工場の作業内容と工程

含金染料を使用している工場としては、NM染工を調査した。

当工場の作業内容・工程と染色加工する際使用する助剤等の化学薬品及びその使用目的を示す。

① NM染工

当工場における染色加工品は、ウール及び絹糸で、ウールの加工量は48,800 m/年、着色排水量は14,600 m³/年である。又、絹の加工量は91,200 m/年で、着色排水量は27,400 m³/年である。それらの染色加工法は浸性法である、その作業工程と使用する助剤及びその使用目的は次に示す通りである。



当工場では含金染料に酸性染料を併用している。

含金染料は、前述したように金属と先に反応させ、錯塩を形成させた染料であるので、媒染工程がない。他の工程及び助剤等は、酸性媒染染料と同じである。

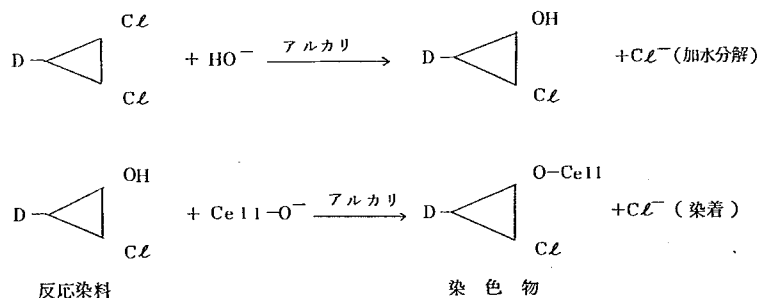
着色排水の発生する工程としては、ウール及び絹糸の場合とも、浸染工程後の水洗・脱水工程がほとんどを占め、その他浸染工程における染色後の染料残液があげられる。

2-3-9 反応染料

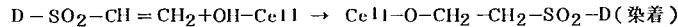
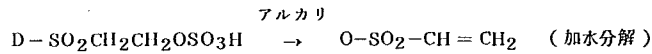
(1) 概要

反応染料は分子中に繊維中のアミノ基 ($-NH_2$) 又は水酸基 ($-OH$) と反応できる活性反応基をもち、それにより繊維と反応して染着する。反応基としては①モノ及びジクロロトリアジン、②トリクロロビリミジン、③2,3ジクロロキノキサリン、④オキシエチルスルホン酸の硫酸エステル (ビニルスルホン酸誘導体、アクリルアミド誘導体) などがある。⁵⁾ 反応染料はおもにセルロース繊維に用いられるが、直接性は低い。反応染料とセルロースとの反応は下式に示すように考えられている。

(ジクロロトリアジン基を含む染料)



(ビニルスルホン基を含む染料)



反応染料はアルカリ性溶液中でセルロースとの反応と加水分解とが並進する。中性塩を含む染浴にした方が加水分解は緩やかに進行するため、繊維を中性塩を含むアルカリ染浴にし、セルロースと染料の反応をさせる。⁵⁾

反応染料はセルロース繊維と化学結合(共有結合)するため、染色物の堅牢度、特に洗濯・日光性が優れている。又、反応染料は化学構造上アゾ系・アントラキノ系・フタロンヤニオン系などがある。

(2) 繊維に対する染色性

反応染料は、セルロース系の繊維を染色する目的で開発され、セルロースの水酸基(-OH)と共有結合して染色するため、木綿・麻・再生セルロース繊維等には非常によく染まる。又、羊毛・絹等の動物性繊維は、カルボニル基(>C=O)をもち、これは $\text{>C} < \frac{\text{OH}}{\text{H}}$ となりやすいため、これら動物性繊維にもよく染色する。ナイロン・ビニロン・ポリウレタン等の合成繊維にも植物性繊維・動物性繊維ほどではないが染色する。

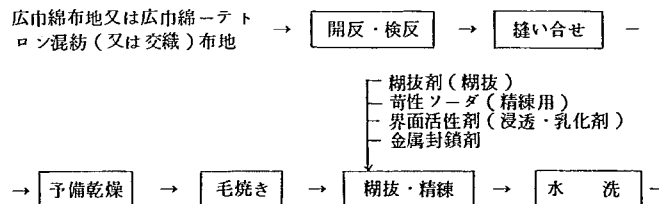
(3) 工場の作業内容と工程

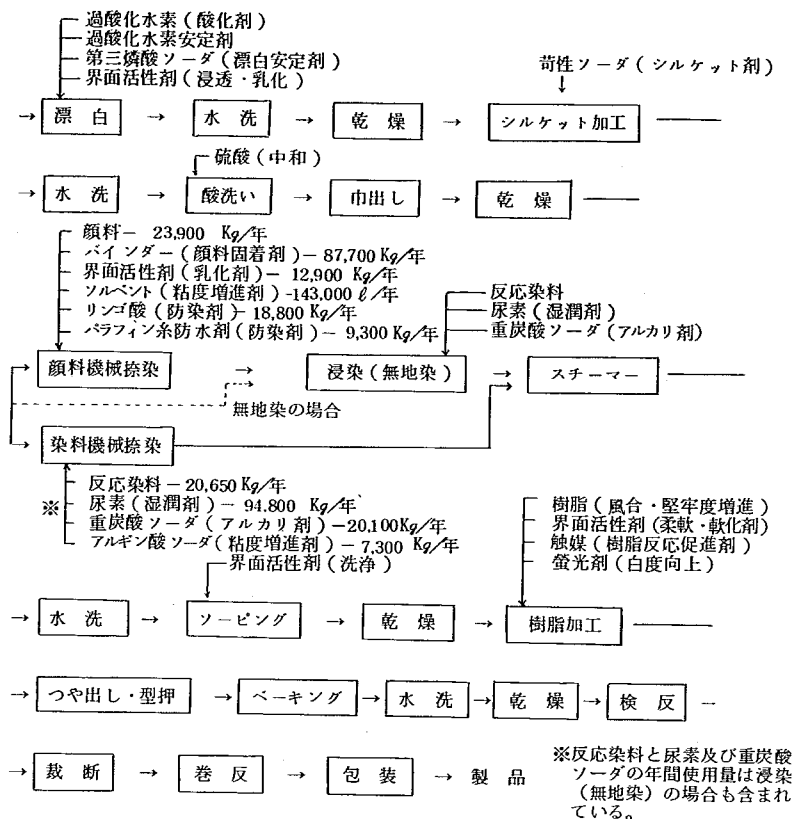
反応性染料を使用している工場としては、ES染工を調査した。

当工場の作業内容・工程と染色加工する際使用する助剤等の化学薬品及び使用目的を示す。

① ES 染工

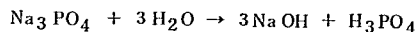
当工場における染色加工品は、広巾綿及び綿-テトロン混紡(又は交織)布で、綿布の加工量は1235万 m^2 /年で、着色排水量は340,000 m^3 /年である。又綿-テトロン混紡(又は交織)布の加工量は65万 m^2 /年で、着色排水量18,000 m^3 /年で、それらの染色加工方法は、機械原染法と浸染(無地染)法である。テトロンには、反応性染料は染色しないが、その特性を生かして、当工場では霜降りにして商品価値を得ており、その作業工程と使用する助剤、及びその使用目的は次に示す通りである。





前述した他の工場と違う点は、精練工程で金属封鎖剤を使用していることで、この目的は用水として工業用水を使用しているため、カルシウム及びマグネシウム等の不純物を含有しそれら金属が精練の工程で使用している界面活性剤と反応して不溶性の金属せっけんとなり、界面活性剤が浪費され、又繊維に付着して精練・漂白・染色においてむらをつくる原因となり、光沢や手ざわりも害するためである。

又、漂白の工程で第三磷酸ソーダを添加している。これは、下式に示す様に第三磷酸ソーダ



ーダが水と反応して苛性ソーダを生成し、アルカリ性を程するため、安定剤として働き、⁴⁾
 H_2O_2 を除去に分解させ、漂白作用をゆるやかにしている。すなわち、このために繊維が酸化されて弱ることが少なく、又有効酸素がガスとなってむだに発散することもなくなる。

反応染料はアルカリ剤で加水分解させ、セルロース繊維と共有結合させ染着するので、捺染の工程で苛性ソーダを添加し、又繊維に湿潤性を持たせるために尿素 ($\text{NH}_2\text{CO NH}_2$) と粘度増進剤としての合成糊料であるアルギン酸ソーダ(高分子有機化合物)等を添加したものを捺染し、蒸熱(スチーマー)して染着させる。

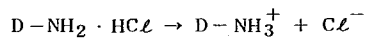
顔料捺染は、顔料を繊維表面に固着させるバインダー、顔料を溶液中に分散・乳化させる界面活性剤・捺染するのに必要な粘度を与えるソルベント・顔料捺染したところ以外を次の工程の地染で反応染料で染着させるとき、顔料捺染したところまで染着するのを防止するためのリンゴ酸 ($\text{COOH} \cdot \text{HC}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$) 及びパラフィン系防水剤等を添加して捺染する。以後、水洗・ソービング・乾燥等の工程を経て製品となる。

着色排水の発生する工程としては、スチーマー工程後の水洗・ソービング工程から排出されるものがほとんどを占め、その他捺染工程後の染料残液があげられる。

2-3-10 塩基性染料

(1) 概 要

塩基性染料は化学構造上からみれば、発色団を含む芳香族塩基である。塩基性としては、アミノ基 ($-\text{NH}_2$)・アルキルアミノ基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 等) を持ち、主としてその色素塩基の塩酸塩となっているが、硫酸塩・硝酸塩・しゅう酸塩又は亜化亜鉛と複塩となっているものがある。下式に示すように酸性基を含まず色素イオンが水溶液中でカチオンとなる。⁵⁾



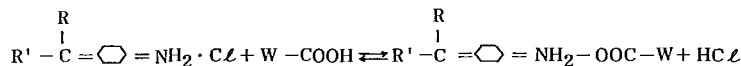
色素塩基(塩酸塩) 色素イオン

塩基性染料は色素純度が高く、色相が彩かであるが堅牢度が低い。

塩基性染料と同属のもので、アクリル繊維を染着する染料をカチオン染料といい、アクリル繊維中のスルホン基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 又はカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) とイオン結合して染着し、同じく着色力が大きく色相が彩かであるが、しかしこの染料は堅牢度特に日光堅牢度が高い。

(2) 繊維に対する染色性

塩基性染料は動物性繊維(絹・羊毛)には直接染着する。それは下式に示すように絹・羊毛繊維中の酸性成分と塩基性染料の色素塩基とイオン結合して有色塩を生成するためである。³⁾



塩基性染料(色素塩基の塩酸塩) 羊毛酸 色素塩基-羊毛酸
(染色羊毛)

塩基性染料はPHの影響を受けやすい。染浴のPHが大きくなると、染料カチオンは水酸イオン ($-\text{OH}$) と結合して繊維の吸着量が減少する。

又、植物性繊維（木綿等）には直接染着しないが、あらかじめタンニン酸アンチモンを吸収させて（タンニン酸媒染）おけば染着する。半合成繊維に対しては多くの染料は相当染着性がある。ナイロンに対して直接染着性があるが、その程度は絹よりかなり少ない。ビロンに対しては多くの染料はうす色程度に染着する。又、アクリルにも染着するが、先に述べたように塩基性染料に属するカチオン染料は非常によく染着する。

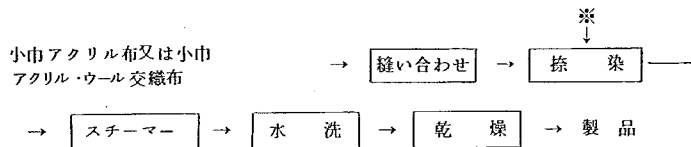
(3) 工場の作業内容と工程

塩基性染料を使用している工場としては、HN染工を調査した。

当工場の作業内容・工程と染色加工する際使用する助剤等の化学薬品及びその使用目的を示す。

① HN染工

当工場における染色加工品は、小巾アクリル及び小巾アクリル・ウール交織布で、アクリル布の加工量は63,720m/年で、着色排水量は1,440m³/年である。又染色加工方法は機械捺染法である。その作業工程と使用する助剤、及びその使用目的は次に示す通りである。



※ ペースト状の場合

塩基性染料－1,150 Kg/年
 酒石酸（促染剤）－38 Kg/年
 糊料（粘度増進剤）－2,300 Kg/年
 塩素酸ソーダ（還元防止剤）－40 Kg/年
 スベック防止剤－230 Kg/年

パウダー状の場合

塩基性染料－1,150 Kg/年
 酢酸（緩染剤）－80 Kg/年（90wt%）
 酒石酸（促染剤）－38 Kg/年
 染料溶解剤－1,150 Kg/年
 糊料（粘度増進剤）－2,300 Kg/年
 塩素酸ソーダ（還元防止剤）－40 Kg/年
 スベック防止剤－230 Kg/年

ペースト状の場合は、酒石酸と糊料、パウダー状の場合は、酢酸・酒石酸・染料溶解剤を加えて捺染している。酒石酸は促染剤であり、酢酸は緩染剤である。又、ペースト状は染料が溶解した状態のものであるため、染料溶解剤を加えていない。

着色排水の発生する工程としては、スチーマー工程後の水洗工程から排出されるものがほとんどを占め、その他捺染工程後の染料残液があげられる。

2-3-11 顔料

(1) 概要

顔料は大きく分類して無機顔料と有機顔料とがあり、有機顔料はさらに細分される。それを

表 2-3-7 に示す。

表 2-3-7 顔料の種類 ³⁾

顔 料	無機顔料		
	有機顔料	レ　　キ	酸性染料系 塩基性染料系 媒染染料系
		ピグメント	ア　ゾ　系 建　染　染料系 フタロンアミン系

顔料染色法に用いられる顔料は、樹脂で繊維に固着させて染色する樹脂固着顔料で、顔料樹脂染料とも呼ばれ、市販品には捺染用と浸染用とがある。この顔料は、①堅牢なもの、②色調が鮮明で少量で濃色が得られるもの、③粒子が微細で平均したものが適当である。

顔料はペーストあるいは粉末製品でその分散性をよくするために分散剤が混入されている。又、染色用顔料の固着剤としては繊維に対する固着力（接着力）が大きく、堅牢で、固着部分を堅くしないものでなければならない。その主なものを表 2-3-8 に示すが、この固着剤は混合して使用される場合が多い。

表 2-3-8 染色用顔料の固着剤 ³⁾

分　　　　　類			お　も　な　例
合　成　樹　脂	熱硬化性	縮合系	尿素ホルマリン樹脂、ブタノール変性尿素ホルマリン樹脂 メラミン　ホルマリン樹脂、グリコール変性メラミン　ホルマリン樹脂
		縮合系	アルキッド樹脂、油脂変性アルキッド樹脂
	熱可塑性	重合系	ビニル樹脂（ポリビニル　アルコール、ポリ酢酸ビニル）
セ　ル　ロ　ー　ス 誘　導　体	セルロース　エステル		ニトロセルロース
	セルロース　エーテル		メチルセルロース、エチルセルロース

顔料による染色は繊維に対し親和力のない顔料を、接着性のある樹脂で繊維に固着するのでこの樹脂で顔料を固着する染色法の形式は、樹脂の溶媒の種類によって、④W/O型エマルジョン法、⑤O/W型エマルジョン法、⑥水分散法に分けられる。

W/O型エマルジョン法は、油の中に水が微粒子となって分散している油中水滴型エマルジ

エマルジョンによる方法である。すなわち樹脂の溶媒溶液（油相）中に水滴が分散しているもので、顔料は油相中に分散している。W/O型にも図2-3-3に示すように2通りある。（A）は油外相が顔料着色され内相が分散された水からなるもので、（B）は油外相中に第3相としてエラストマ（特殊の樹脂がゲル状で存在するもの）を分散させたものである。一般に油溶性の乳化剤はW/O型エマルジョンをつくりやすい。

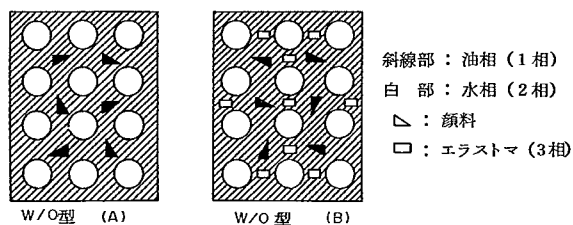


図2-3-3 W/O型エマルジョン³⁾

O/W型エマルジョン法は、水の中に油が微細な粒子となって分散している水中油滴型エマルジョンによる方法である。O/W型も同じく2通りあり、それを図2-3-4に示す。（A）は外相が連続した水相からなり、その中に油が分散され水相が顔料着色されているもので、（B）は油相が顔料着色されている。一般に水溶性の乳化剤はO/W型エマルジョンをつくりやすい。

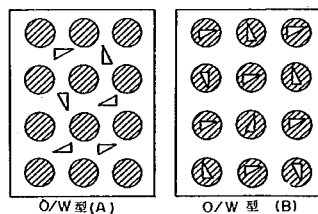


図2-3-4 O/W型エマルジョン

O/W型エマルジョンは水で自由に薄めることができるが、元来低粘度であるから糊料を加えて補う必要があり、又、適当な乳化剤を使用しないと、顔料を添加するとき沈殿やゲル化分離が起こることがある。

水分散法は、水溶性樹脂溶液中に顔料を分散させる方法である。

樹脂の固着法としては、一般に高熱処理（キュアリング）が行なわれている。

(2) 繊維に対する染色性

顔料染色法は、各種繊維の淡色及び中色系に応用され、その色相は鮮明で、顔料が繊維に対して親和性がなく、又超微粒子であるため、浸透性と均染性のよい染色が得られる。日光や洗濯堅牢度も良く、塩素漂白・ドライクリーニング・汗などに対しても良好な堅牢度を示しているが、固着剤を使用するために風合が悪いのが欠点である。

(3) 工場の作業内容と工程

顔料を使用している工場としては、TK染工とES染工の2工場を調査した。それらの工場の作業内容・工程と染色加工する際使用する助剤等の化学薬品及びその使用目的は、2-3-3、2-3-9で前述した通りである。TK染工の場合、染色加工量は8,900万 m^2 /年で、着色排水量は30,600 m^3 /年である。又、ES染工の場合は、染色加工量、着色排水量は顔料と反応染料を併用して染色加工しているため算出が不可能だった。

着色排水としては元来顔料捺染では、顔料が繊維と親和性がないため、顔料をバインダーで繊維表面に固着させ染色するので、水洗する工程がない。しかし機械捺染機のローラの付着顔料を洗い落とすためごく少量であるが、顔料で着色した排水が発生する。

2-4 排水の水質の性状と経時変化

建染・ナフトール・分散・反応染料を使用している染色工場の染色工程以降で発生する着色排水の水質の性状と経時変化調査を行なったが、その調査年月日は表2-4-1に示す通りである。

表2-4-1 調査年月日

(昭和52年)

対象染料	調査工場	調査回数				
		1	2	3	4	5
建染染料	MS晒染工場	3月31日	5月12日	6月9日	10月27日	11月29日
ナフトール染料	MT染工	4月27日	5月19日	6月16日	10月12日	11月16日
分散染料	TK染工	4月 ¹⁴ / ₁₅ 日	6月 ⁷ / ₈ 日	9月 ¹ / ₂ 日	11月 ¹¹ / ₁₂ 日	12月 ⁸ / ₉ 日
反応染料	ES染工	6月22日	7月28日	9月19日	11月1日	12月1日

2-4-1 建染染料排水

調査工場のMS晒染工場は、2-3-1で述べた様に、小巾綿の注染によるゆかたの生産を行っている。

採水時刻は、午前9時から16時まで1時間毎に行った。採水箇所は当工場処理装置前ビットである。

また、当工場の排水量は約60 m^3 /hである。調査結果を表2-4-2に示し、5回の採水の平均値を図2-4-1～8に示す。表中―は、採水試料が少量の為測定不可能となったものである。

表 2-4-2 建築染料排水調査結果

測定項目	時刻 回数	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00
pH	1	7.9	7.4	7.5	8.8	9.5	4.0	7.8	8.2
	2	7.1	7.5	7.5	7.3	8.9	7.5	7.4	7.6
	3	7.2	7.5	7.6	8.1	7.5	7.6	7.5	7.5
	4	8.0	7.4	7.3	6.9	8.6	8.2	8.2	8.0
	5	7.7	8.1	7.6	—	7.1	6.8	7.5	5.9
濁 度 (度)	1	383.0	57.0	77.0	166.0	237.0	223.0	305.0	898.0
	2	305.0	424.0	910.0	23.5	150.0	228.0	205.0	110.0
	3	27.5	440.0	100.0	125.0	17.2	130.0	720.0	820.0
	4	105.0	65.0	55.0	70.0	55.0	11.0	132.0	185.0
	5	130.0	178.0	212.0	—	15.3	122.0	138.0	277.0
S S (mg/L)	1	430.0	90.0	112.0	205.0	260.0	252.5	317.5	880.0
	2	319.0	1406.7	1592.5	29.0	134.0	160.0	130.0	54.0
	3	147.3	410.0	196.0	177.0	44.0	312.9	755.0	860.0
	4	71.5	52.5	52.0	47.3	36.6	12.0	143.2	143.0
	5	72.0	—	—	—	82.0	197.1	63.0	150.7
C O D (mg/L)	1	91.5	32.7	39.2	151.3	184.3	109.8	78.4	107.8
	2	54.1	93.1	96.4	13.9	47.5	42.3	40.9	31.7
	3	20.6	75.2	42.8	66.3	11.9	44.4	77.2	77.2
	4	54.3	24.6	31.1	24.6	80.9	31.1	45.3	64.0
	5	40.7	—	—	—	11.4	52.3	42.8	52.8
ヨウ素消費量 (mg/L)	1	76.2	31.8	31.8	495.3	825.5	241.3	108.0	190.5
	2	11.7	32.9	70.5	14.1	37.6	49.3	24.7	20.0
	3	26.5	45.9	30.4	243.4	4.2	222	29.6	31.7
	4	12.7	0	0	0	67.0	21.6	37.3	69.4
	5	9.1	—	—	—	3.8	11.0	34.1	70.2
アルカリ度 (mg/L)	1	120.2	80.2	75.2	200.4	220.4	—	95.2	130.3
	2	80.2	90.2	80.2	60.1	70.1	70.1	70.1	80.2
	3	72.3	82.3	84.3	105.4	56.2	74.3	84.3	70.3
	4	66.3	41.2	70.3	63.3	58.2	55.2	62.2	80.3
	5	76.3	—	—	—	63.3	31.1	72.3	28.1
着色度(S) (10 mm)	1	2.1	3.4	1.5	4.2	4.3	1.6	1.5	1.8
	2	0.9	1.0	2.7	1.1	0.8	1.4	1.0	1.5
	3	1.9	1.2	2.2	11.2	1.7	4.4	2.0	1.4
	4	2.2	0.7	1.3	1.1	32.5	19.0	8.6	11.7
	5	1.8	8.9	4.3	0.6	0.7	6.1	2.2	1.0
着色度(T) (10 mm)	1	20.5	11.5	8.7	63.7	53.3	21.0	17.5	33.5
	2	9.3	22.7	25.5	5.3	22.9	13.1	9.2	11.8
	3	10.7	17.5	12.9	45.9	3.9	14.8	30.4	23.8
	4	12.1	5.7	18.6	7.8	51.0	26.2	20.8	29.3
	5	13.2	26.6	26.3	5.9	3.0	34.0	12.2	17.7

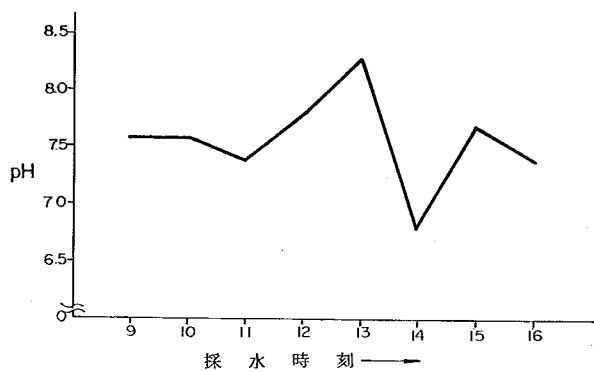


図2-4-1 pH

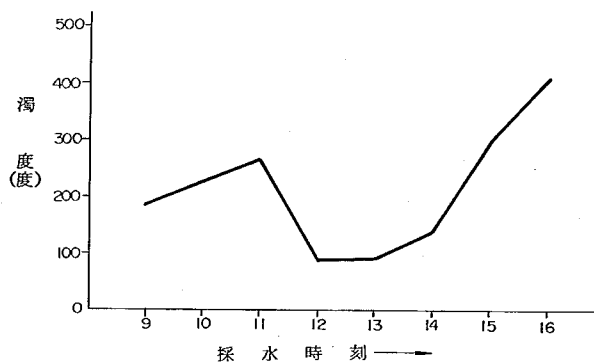


図2-4-2 濁度

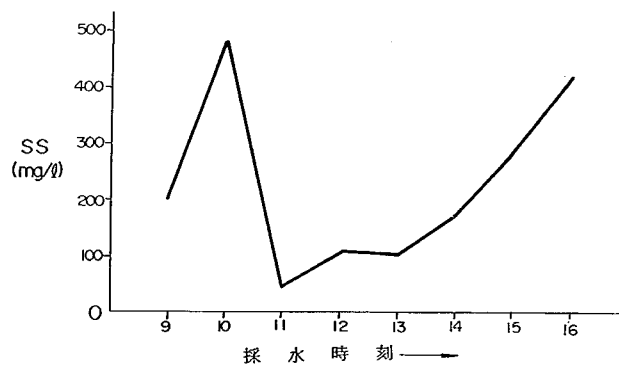


図2-4-3 SS

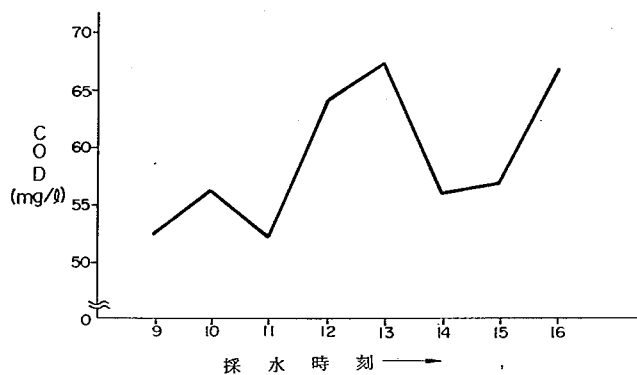


図2-4-4 C O D

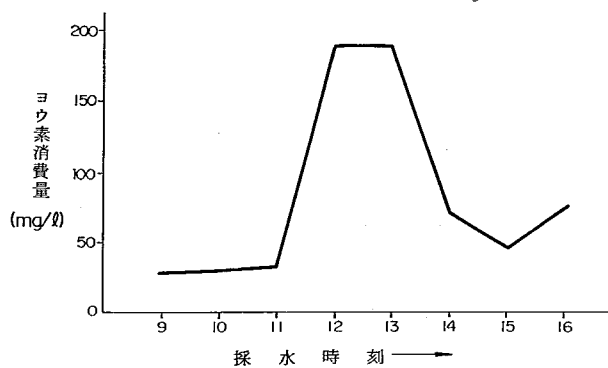


図2-4-5 ヨウ素消費量

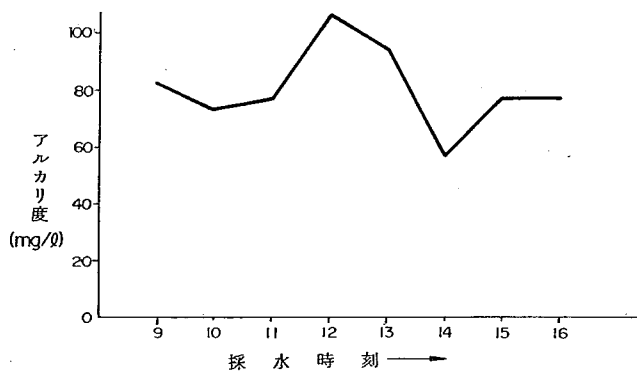


図2-4-6 アルカリ度

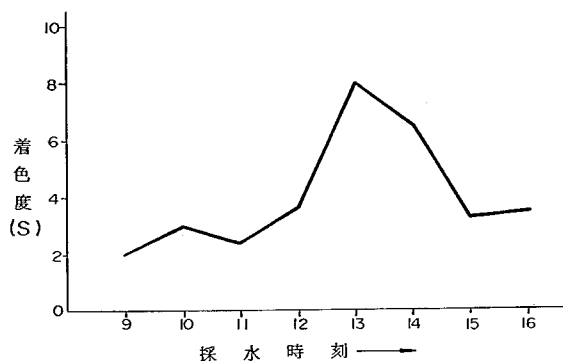


図2-4-7 着色度 (S)

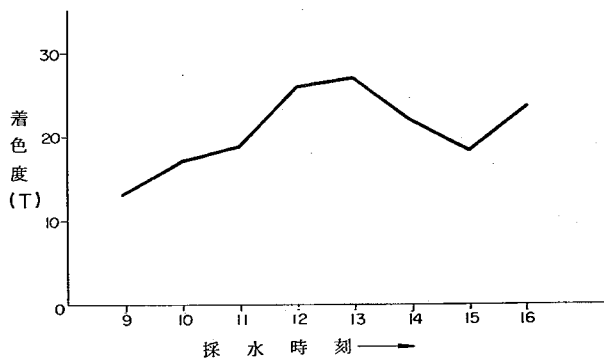


図2-4-8 着色度 (T)

当工場は、小巾の綿の注染によるゆかたの生産を行っているが、還元性物質により染料を固着させ酸化発色させる方法を取っている。

本排水の特徴として、糊付工程でベントナイトを使用している為、他の水質項目と比較して、濁度、SSの値が非常に高くなっている。経時変化については図2-4-2～8からも変動が激しい事が判るが、表2-4-1から季節変化についても大きい事が判る。これは、ゆかたの生産の最盛期が12月から6月にかけてであり、1回～3回の調査がこの最盛期に当たる。よって、pHを除く他の測定項目について、1回～3回が4、5回の調査時より値が高くなっている。

しかし、綿の建染染料染色の特色である還元・アルカリ剤を使用しているにもかかわらず、pH COD、ヨウ素消費量、アルカリ度の値が低い。これはゆかたの注染という染色方法が、他の建

染料染色と比較して水洗工程での洗浄水量が多く希釈され濃度が低くなったためと思われる。

着色度 (T) はコロイド状の染料、ベントナイトが値を高くしているのに対し着色度 (S) はこれらが不溶解分質として汙紙に付着するので値は低くなっている。色相は、図 2-4-9 で示された色度図から主波長が 465~480 nm の間にあり青色を示しているが、これはこの工場での使用染料が青色系の染料だけを使用しているからである。

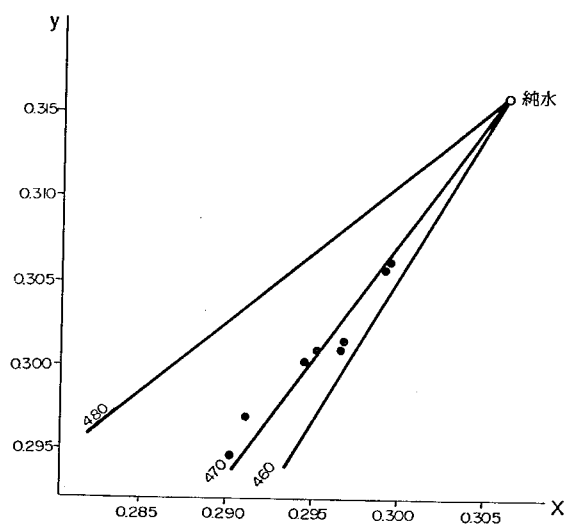


図 2-4-9 建築染料排水の色度図

2-4-2 ナフトール染料排水

調査工場の MT 染色は、2-3-2 で述べた様に、小巾の綿、ウールの機械ロール捺染を行なっている。

採水時刻は、午前 9 時から 16 時まで 1 時間毎に行った。採水箇所は、当工場処理装置前排水溝である。

また、当工場の排水量は約 $40 \text{ m}^3/\text{h}$ である。

調査結果を表 2-4-3 に示し、5 回の採水の平均値を図 2-4-9 ~ 17 に示す。表中一は採水試料が少量の為測定不可能となったものである。

表 2-4-3 ナフトール染料排水調査結果

測定項目	時刻 回数	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00
pH	1	6.1	6.1	5.7	5.5	5.9	6.1	6.3	6.3
	2	5.4	5.8	5.5	5.0	5.9	5.2	5.7	5.0
	3	6.3	6.5	6.8	6.3	6.7	6.4	6.3	6.1
	4	5.8	6.0	6.0	6.0	6.5	6.4	6.3	6.1
	5	6.8	6.4	5.9	5.5	6.7	6.2	6.1	6.2
濁 度 (度)	1	19.7	15.7	14.2	11.1	3.6	18.6	7.2	17.1
	2	17.8	19.0	21.7	14.8	3.3	17.8	16.4	23.3
	3	23.3	30.9	72.0	59.0	3.2	30.4	32.4	26.0
	4	8.3	11.5	14.6	15.2	3.2	25.9	30.2	28.2
	5	2.9	4.3	3.4	4.8	1.3	2.7	3.7	2.3
S S (mg/L)	1	12.5	10.5	7.5	6.5	2.0	12.0	4.0	9.0
	2	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	18.0	17.0	29.0	29.0	5.0	16.0	19.0	12.0
	4	2.0	6.0	8.4	6.4	0.4	14.0	16.4	16.0
	5	8.0	10.0	6.8	8.4	6.0	8.0	6.4	7.2
C O D (mg/L)	1	51.5	30.7	22.2	24.4	7.6	46.9	15.2	30.4
	2	39.0	19.1	31.7	33.7	2.3	52.3	20.5	26.4
	3	35.0	40.9	72.3	53.9	1.5	38.6	42.9	46.5
	4	27.1	34.9	35.6	30.9	4.8	63.4	70.3	51.5
	5	10.8	20.9	23.5	40.0	2.4	45.8	65.4	48.0
ヨウ素消費量 (mg/L)	1	18.5	1.8	1.8	9.2	1.8	3.7	1.8	7.4
	2	3.8	0	0	2.5	2.5	6.3	6.3	6.3
	3	5.0	5.0	48.9	13.8	1.3	3.8	5.0	2.5
	4	2.5	2.5	7.6	3.8	0	7.6	8.9	5.1
	5	1.3	1.3	2.5	2.5	0	0	2.5	0
アルカリ度 (mg/L)	1	35.1	30.1	30.1	25.1	30.1	30.1	50.1	40.1
	2	12.5	20.0	17.9	0	30.1	10.0	20.0	0
	3	44.2	52.2	65.3	41.3	63.3	48.2	38.2	36.1
	4	29.1	31.1	34.1	31.1	55.2	45.2	36.1	31.1
	5	48.2	42.2	38.2	27.1	56.2	47.2	32.1	37.1
着色度(S) (10mm)	1	7.9	2.4	0.8	0.5	0.1	3.8	0.7	1.6
	2	4.0	1.3	2.0	4.0	0.4	7.4	1.8	1.8
	3	4.6	3.7	22.3	5.8	0.3	2.6	6.2	3.9
	4	2.3	1.6	1.6	1.5	0.3	1.4	1.1	1.4
	5	0.6	0.6	0.7	4.6	0.5	6.7	6.6	3.1
着色度(T) (10mm)	1	10.4	5.8	5.5	2.7	0.1	9.5	1.2	7.4
	2	7.5	4.5	7.9	9.9	1.5	20.0	7.3	9.8
	3	7.7	12.7	40.2	17.9	0.5	9.7	12.1	8.4
	4	7.7	8.1	8.0	9.7	0.3	11.7	12.1	11.4
	5	0.8	1.4	1.5	8.9	0.3	9.9	9.7	5.3

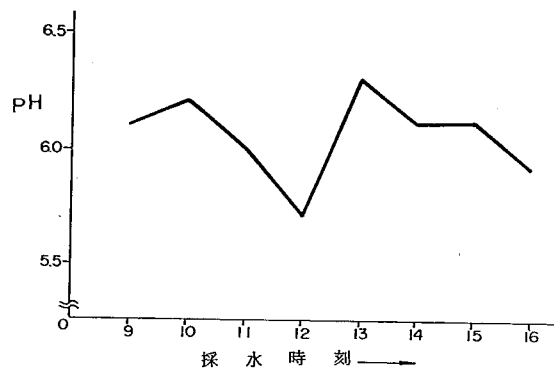


図2-4-10 pH

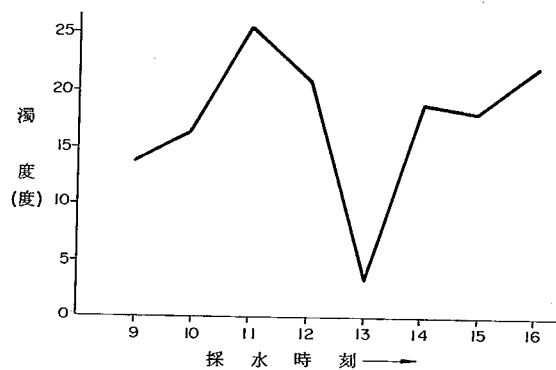


図2-4-11 濁度

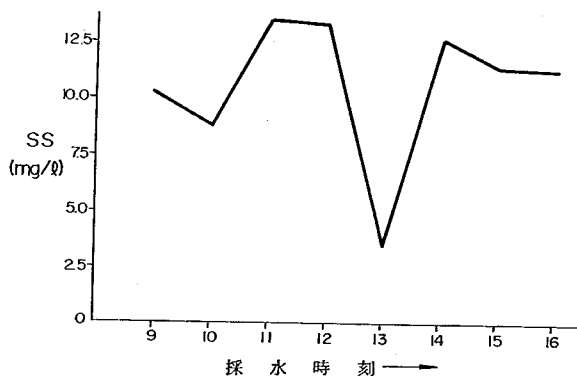


図2-4-12 SS

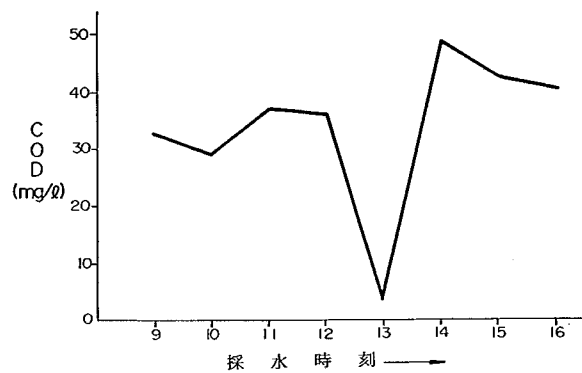


図2-4-13 COD

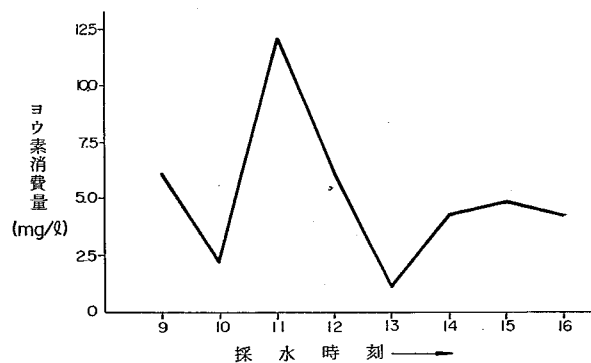


図2-4-14 ヨウ素消費量

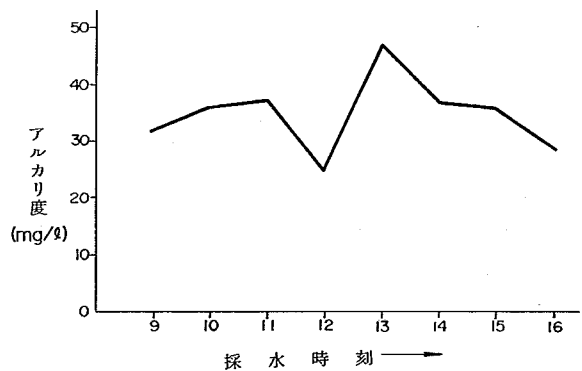


図2-4-15 アルカリ度

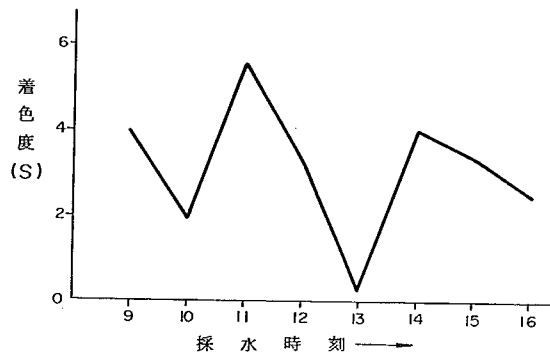


図2-4-16 着色度 (S)

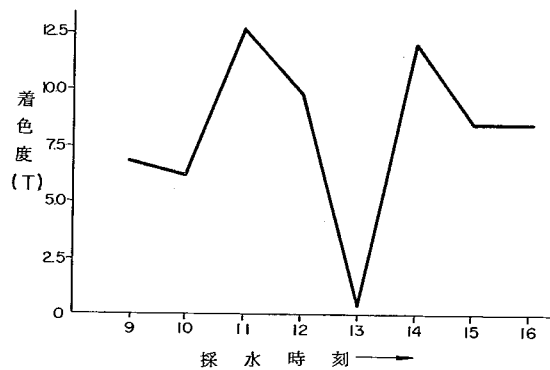


図2-4-17 着色度 (T)

当工場は小巾の綿、ウールの機械捺染及び注染を行っているが、ウールの着尺の生産に伴い酸性染料を使用している為、ナフトール染料排水の中に一部酸性染料排水が混入している。

本排水の特徴として、機械捺染（ロール捺染）の印捺後、ベーキングで固着される為、水洗後の排水が水質・着色度とも低い値を示している。

しかし、前述の様に酸性染料排水が混入している為、酸性染料促染剤として使用している酢酸の影響でpHの値が低くなっている。ナフトール染料単独使用の排水は一般的に中性である。

又、経時変化による各水質項目間の相関性を検討すると、pHとアルカリ度、濁度、SS、COD、ヨウ素消費量、着色度の変化が類似している。13時付近で値が低くなっているが、これは昼食

休憩による影響と思われる。表2-4-3より季節変動は、2-4-1で前述した様にゆかたの生産の最盛期が1〜3回の調査の時で、やはり4.5回の調査時より値が高くなっている。

着色度は、全体的に低くなっているが、酸性染料排水の混入の程度により、着色度(S)/着色度(T)の比率が変化し、又、酸性染料排水の混入比率が高い場合は着色度(S)が非常に高くなる。排水の色相は、図2-4-18〜19の色度図から溶解性着色分は主波長500C〜590nmで、青紫、だいたい、だいたい赤色を呈しているのに対し、全着色分としては主波長450〜500cmnで、紫・青紫色を呈し色相が全く違っている。これは、全着色分の色相は主としてナフトール染料の主染料である青色系統を示しているのに対し、これが沓紙によって除去された溶解性着色分の色相としては、だいたい、だいたい赤色と、酸性染料の色相が主として出ているものと思われる。

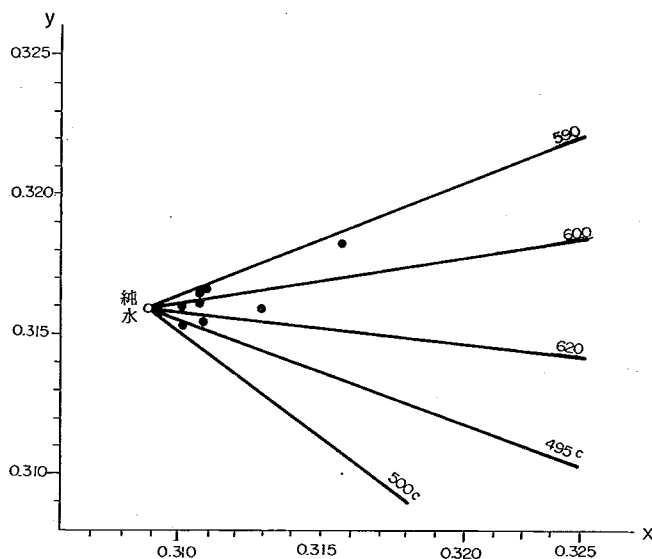


図2-4-18 ナフトール染料排水溶解性着色分による色度図

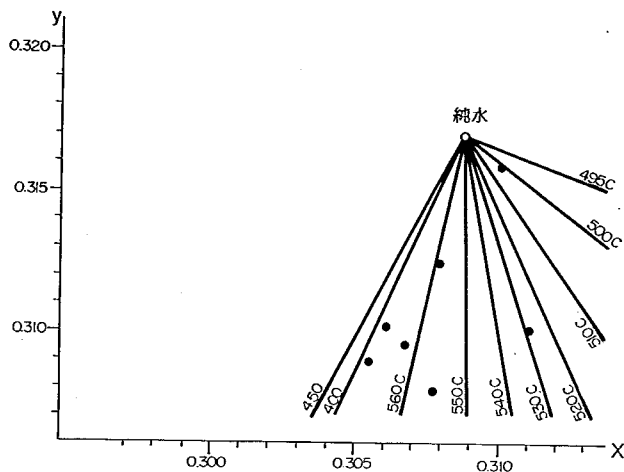


図 2-4-19 ナフトール染料排水の全着色分による色度図

2-4-3 分散染料排水

調査工場のTK染工は、2-3-3で述べた様に、広巾綿-テトロン混紡の浸染¹・サーモゾル染色）と機械捺染を行っている。

採水時刻は午前9時から翌朝8時まで1時間毎に行った。採水箇所は、水洗機直下の排水溝である。

また、本工程での排水量は $40 \text{ m}^3/\text{h}$ である。

調査結果を表2-4-4に示し、5回の採水の平均値を図2-4-20～27に示す。表中一は、採水試料が少量の為測定不可能となったものであり、特に19:00、8:00については自動サンプリング装置の吸込側ホースのトラブルにより採水出来なかったものである。図中……は、測定回数が1回の為破線記入とした。

本工場は、広巾綿-テトロン混紡の機械捺染と浸染の生産を行っているが、調査は、綿-テトロン混紡の浸染(無地染)工程排水を採水した。なお、綿の部分に染色するのに建染染料が使用されており分散染料排水中一部に混入している。

本排水の特徴は、洗浄工程で建染染料固着と分散染料染色の堅牢度の向上を目的に還元洗浄、ソービングを行っている為、pH、COD、ヨウ素消費量、アルカリ度の値が高い。これはハイドロサルファイト、苛性ソーダ、界面活性剤が大きな要因となっていると思われる。経時変化を

表2-4-4 分散染料排水調査結果

測定項目	時刻 回数	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00	19:00	20:00	21:00	22:00	23:00	24:00	1:00	2:00	3:00	4:00	5:00	6:00	7:00	8:00
pH	1	10.7	10.8	12.2	12.5	11.5	11.5	11.7	11.7	11.9	11.8	—	12.3	12.8	12.1	11.2	11.6	11.0	11.9	11.0	11.5	10.0	10.0	8.6	—
	2	11.4	11.8	11.7	9.5	11.8	12.4	10.3	11.4	11.3	11.6	11.4	11.3	11.9	12.0	12.0	11.8	11.9	11.8	11.9	9.7	11.6	11.7	10.0	11.9
	3	11.7	11.5	11.4	11.6	11.7	11.2	11.0	11.5	11.5	11.5	—	11.6	11.9	11.8	11.9	11.7	11.5	11.5	11.6	11.9	11.9	11.7	11.8	—
	4	11.0	10.8	9.8	—	—	—	11.0	11.3	11.4	11.0	—	10.7	10.8	10.8	10.6	10.6	10.8	10.8	10.9	11.5	10.8	11.2	10.0	—
	5	11.0	11.2	11.5	11.4	11.4	11.1	12.1	10.6	11.6	11.0	—	11.7	10.0	7.6	10.7	11.1	11.1	11.0	11.6	11.3	11.3	11.3	11.3	—
濁度 (度)	1	3.8	5.2	9.5	12.0	11.3	11.2	12.2	11.9	9.8	10.2	—	10.7	10.8	8.2	10.2	13.2	5.0	3.1	4.2	16.7	6.3	1.9	2.0	—
	2	5.2	6.7	5.3	1.1	6.1	32.4	3.9	14.7	5.1	3.7	8.0	3.9	17.4	24.2	20.1	11.3	45.0	432	46.6	3.8	5.1	3.0	0.9	3.0
	3	14.7	13.1	8.3	12.3	14.2	10.7	11.5	13.0	12.7	11.0	—	6.2	6.3	8.0	5.8	9.8	3.8	11.1	2.2	5.2	8.7	8.2	25.5	—
	4	36.0	0.2	13.1	—	—	—	3.2	3.1	3.5	5.9	—	3.0	3.3	3.3	3.5	3.8	3.7	3.6	3.2	4.7	3.6	7.8	10.8	—
	5	3.2	2.3	2.7	7.5	9.5	1.9	11.2	15.5	44.2	110.0	—	37.5	8.5	2.5	2.5	7.2	10.0	7.1	18.0	12.0	3.5	6.0	5.0	—
SS (mg/L)	1	9.0	68.0	27.0	35.5	28.5	20.0	18.0	19.0	28.0	32.0	—	10.0	43.0	21.0	53.0	100.0	18.7	17.3	22.0	43.3	61.3	20.0	11.3	—
	2	8.5	11.5	11.5	3.0	17.7	2.4	7.2	—	12.4	10.0	—	7.2	26.8	26.8	32.0	16.4	42.8	28.4	28.8	6.0	18.4	17.2	2.0	11.6
	3	64.5	50.0	33.3	33.3	26.0	13.0	1.0	36.0	32.0	18.0	—	14.0	29.0	39.0	14.0	25.0	17.0	60.0	6.0	4.0	5.0	15.0	23.0	—
	4	28.0	22.0	54.7	—	—	—	11.3	2.7	10.7	5.3	—	2.7	5.3	0.7	4.7	3.3	0.7	3.3	3.3	1.3	1.3	8.7	10.0	—
	5	8.4	10.8	11.0	13.5	14.0	8.8	25.2	17.6	42.0	33.6	—	37.2	10.8	0.	9.0	6.8	8.0	5.6	17.2	—	15.6	28.7	12.8	—
COD (mg/L)	1	34.3	31.4	59.8	70.6	52.9	38.2	46.1	42.2	42.2	43.1	—	62.7	116.7	86.3	109.8	55.9	45.1	36.3	46.1	229.4	33.3	22.5	25.5	—
	2	69.3	59.4	62.4	5.4	100.3	514.9	34.7	66.3	63.4	56.8	88.4	105.6	303.6	442.2	547.9	297.0	653.5	514.9	633.7	16.8	37.0	49.5	22.3	87.1
	3	89.9	71.3	46.2	60.7	72.2	69.3	46.7	81.8	112.2	65.3	—	84.2	128.7	98.2	64.1	57.0	144.3	99.0	82.9	108.0	160.4	135.0	210.5	—
	4	804.0	784.5	65.4	—	—	—	176.5	235.3	274.6	164.7	—	78.4	117.7	113.7	137.3	120.1	133.4	137.3	86.3	139.7	100.9	142.9	112.1	—
	5	71.8	198.1	356.6	415.9	224.5	250.9	415.9	171.7	831.9	594.2	—	584.3	120.8	19.8	89.1	150.0	155.1	138.6	193.1	95.1	116.4	126.3	170.8	—
ヨウ素消費量 (mg/L)	1	533.4	419.1	1244.6	1778.0	673.1	571.5	137.7	596.9	520.7	117.6	—	1168.4	4699.0	1143.0	1016.0	736.6	397.7	457.2	444.5	1365.3	266.7	177.8	118.5	—
	2	590.6	590.6	614.2	47.2	141.7	5846.4	165.4	378.0	551.2	566.9	637.8	779.5	2362.2	1594.5	2834.6	1535.4	1890.0	1535.4	1535.4	106.3	141.7	59.1	5.9	1358.3
	3	739.8	386.0	302.7	505.5	808.3	517.9	295.9	949.4	1035.8	813.8	—	838.5	1011.1	775.1	588.1	657.6	838.5	872.6	719.3	704.6	1041.2	801.5	1208.4	—
	4	2780.7	2905.3	684.8	—	—	—	1543.9	2116.7	1950.7	1182.9	—	859.1	859.1	871.6	859.1	821.8	983.6	933.8	884.0	1444.3	846.7	1469.2	1095.7	—
	5	846.7	508.0	1735.7	1439.3	1524.0	1365.3	3810.0	786.2	3386.7	3344.0	—	4286.3	1496.1	67.5	889.0	1397.0	1397.0	1185.3	1735.7	1143.0	1609.7	1270.0	1312.3	—
アルカリ度 (mg/L)	1	240.5	250.5	531.1	781.6	370.7	350.7	380.8	380.8	390.8	370.7	—	511.0	1212.4	501.0	330.7	340.7	250.5	350.7	260.5	591.2	700.4	130.3	110.2	—
	2	572.1	691.4	641.3	83.2	775.5	1364.7	190.4	501.0	485.0	535.1	511.0	450.9	1107.2	1164.3	1238.9	815.2	955.8	785.1	837.3	94.4	416.5	446.8	184.7	975.9
	3	769.1	542.2	483.9	598.6	664.6	447.8	212.8	433.7	483.9	437.7	—	399.6	435.7	564.2	457.8	471.9	506.0	419.7	435.7	538.1	632.5	496.0	597.4	—
	4	828.3	826.3	198.8	—	—	—	492.0	695.8	724.9	421.7	—	326.3	339.4	359.4	336.3	337.3	353.4	369.5	364.5	581.3	336.3	533.1	346.4	—
	5	431.7	394.6	710.8	611.4	640.6	534.1	1435.7	258.0	1109.4	401.6	—	1259.0	292.2	58.2	336.3	520.1	514.0	459.8	830.3	705.8	554.2	603.4	514.0	—
着色度(S) (10mm)	1	0.7	0.7	0.4	0.9	0.4	0.5	0.4	0.4	0.3	1.2	—	0.4	5.0	13.4	20.3	0.6	0.3	1.6	1.1	0.3	0.1	0.4	0.2	—
	2	2.4	1.7	0.7	0.4	7.7	3.7	0.4	2.7	1.0	2.2	1.8	3.3	35.4	52.8	72.6	37.8	89.0	62.1	60.6	91.2	4.6	52.8	3.2	4.1
	3	1.2	12.3	0.7	0.9	0.7	1.1	0.3	2.4	6.6	2.2	—	3.4	10.4	8.4	2.4	0.8	9.6	7.5	3.8	6.8	10.8	19.6	19.7	—
	4	43.8	83.4	7.1	—	—	—	6.4	9.6	20.4	4.3	—	1.9	2.1	1.0	3.7	3.5	3.1	3.2	1.3	1.4	1.6	5.6	12.6	—
	5	1.7	5.7	15.0	13.5	13.2	10.9	14.0	5.1	50.2	47.3	—	21.1	1.0	1.0	1.7	3.9	3.6	3.4	5.7	1.3	1.2	1.7	4.5	—
着色度(T) (10mm)	1	1.0	1.1	0.8	3.5	1.4	1.7	1.5	1.3	1.4	1.4	—	1.2	8.5	15.9	22.3	1.5	0.7	0.8	2.7	9.0	0.8	7.2	4.2	—
	2	2.7	2.2	1.4	0.5	8.3	4.9	0.4	1.6	1.1	2.5	2.1	3.0	34.0	60.5	78.6	38.4	113.4	65.6	67.2	91.2	6.5	56.1	4.0	4.3
	3	1.9	13.4	1.1	1.3	1.8	1.2	0.9	4.7	7.6	2.6	—	3.5	9.5	7.9	2.5	1.8	8.4	7.5	2.9	5.8	11.4	29.7	20.6	—
	4	62.3	86.5	7.1	—	—	—	7.6	11.0	25.7	4.9	—	2.1	2.6	1.3	4.7	4.1	3.9	3.5	1.8	1.5	2.2	6.4	17.7	—
	5	1.9	1.4	16.8	16.2	15.3	12.3	15.5	6.2	67.9	70.8	—	34.5	2.1	1.1	1.9	4.4	4.1	4.0	8.4	2.1	1.3	2.2	5.3	—

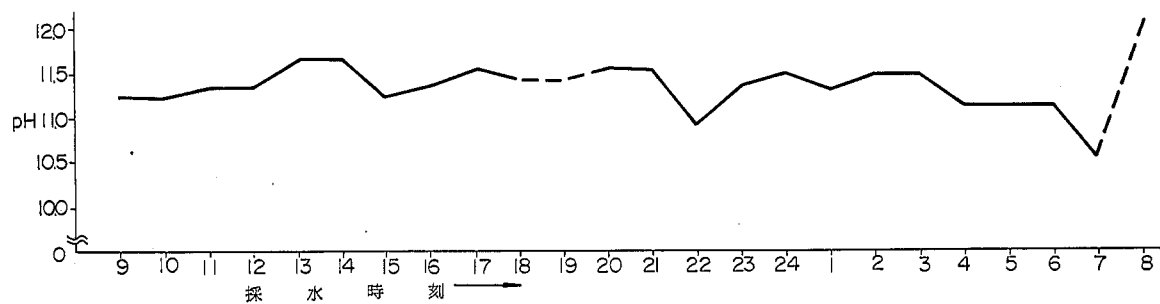


圖 2-4-20 pH

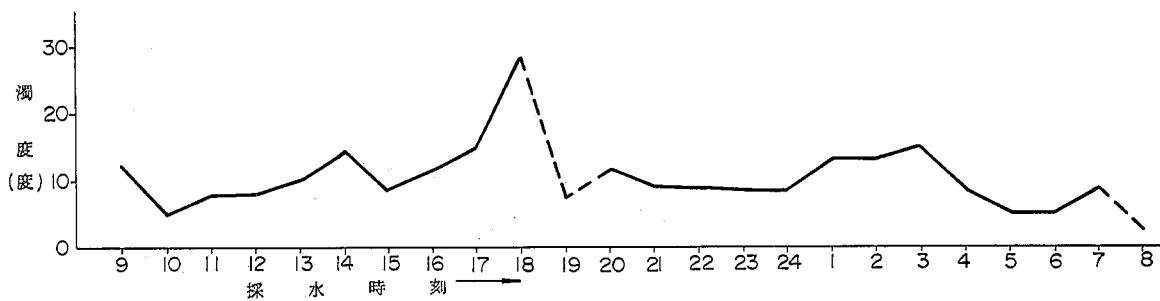


圖 2-4-21 濁 度

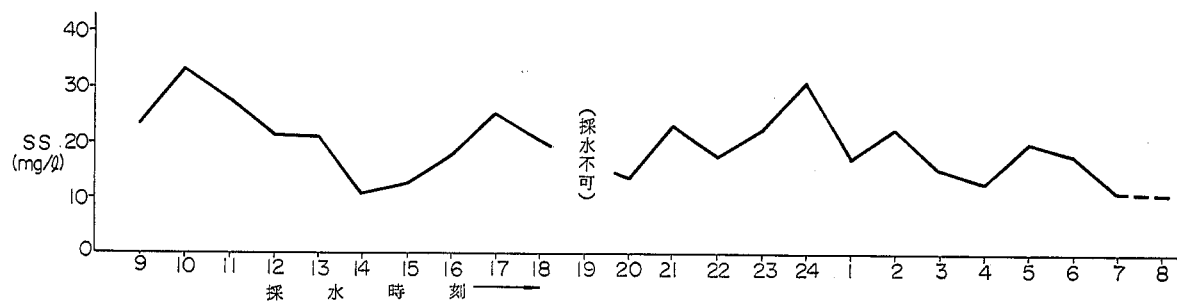


図 2-4-22 SS

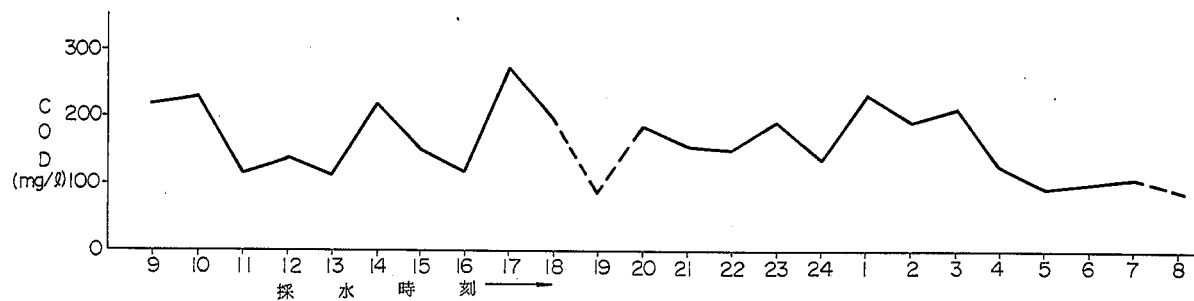


図 2-4-23 COD

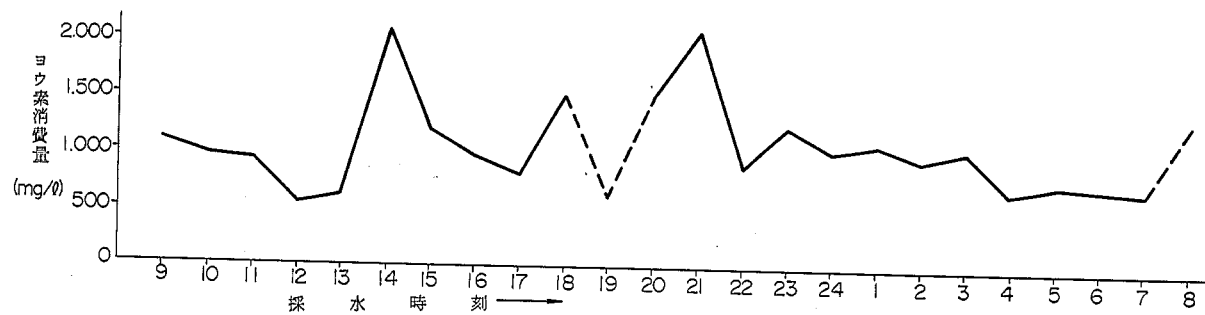


図 2-4-24 ヨウ素消費量

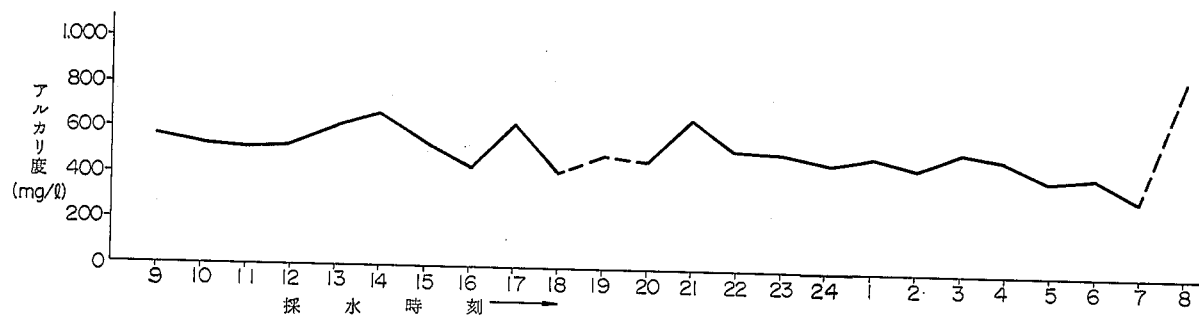


図 2-4-25 アルカリ度

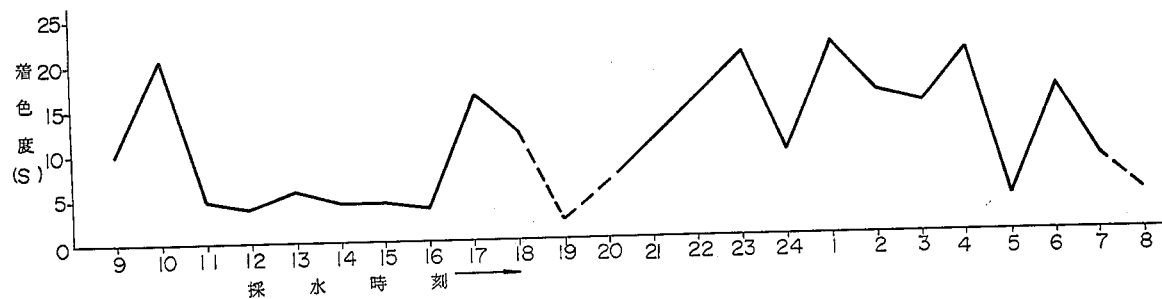


图 2-4-26 着色度 (S)

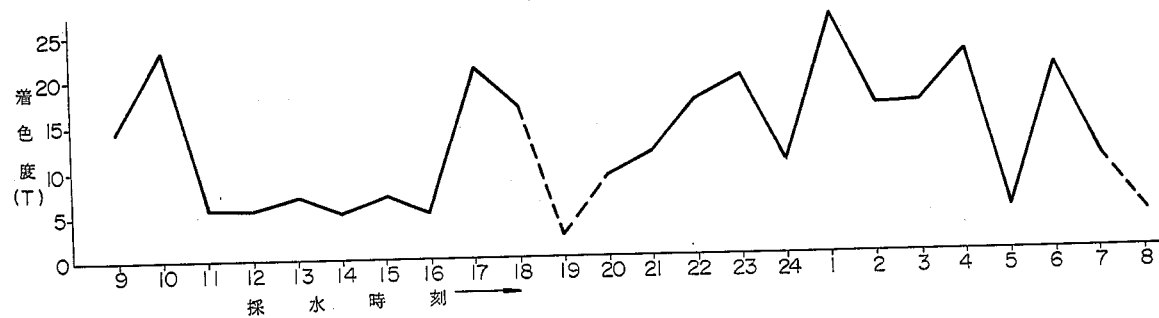


图 2-4-27 着色度 (T)

みれば pH, アルカリ度, SS, 濁度はほぼ一定した値を示しているのに対し, COD, ヨウ素消費量, 着色度の時間変動は非常に大きい。特に着色度の時間変動は本工場における染色工程では淡色から濃色へと染色するという工程を採用しており、このことが着色度の低い時刻と高い時刻が今回の調査でもはっきり現われている。

また、分散染料は疎水性染料であるため、着色度 (S) / 着色度 (T) の比率は低いと思われるが、今回の調査では着色度 (S) / 着色度 (T) が 6.6% と非常に溶解している着色分が多い。この理由として考えられることは、ハイドロサルファイトと苛性ソーダにより染料が排水に溶解したまま排出されることが原因と考えられる。分散染料排水の色度図の一部を図 2-4-28 に示したが、色相の経時変化はあまり認められず、ほぼだいたい系の色相を呈していた。

また、表 2-4-4 からわかる様に水質性状の季節変動はあまり認められなかった。

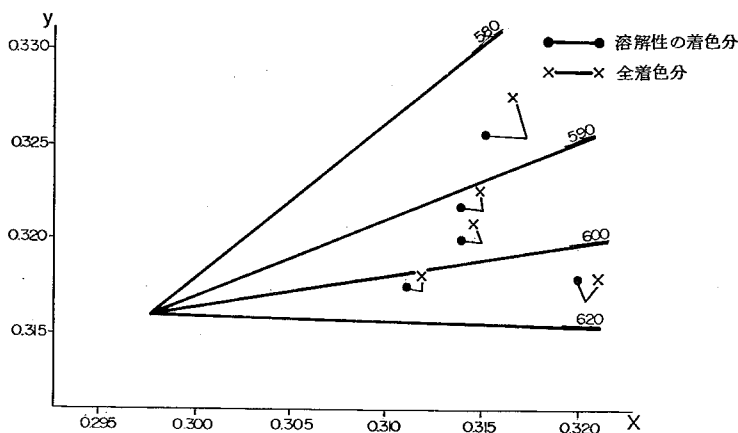


図 2-4-28 分散染料排水の色度図

2-4-4 反応染料排水

調査工場の ES 染工は、2-3-7 で述べた様に広巾の綿、綿-テトロン混紡の機械捺染と無地染の生産を行っている。

採水時刻は 9 時から 19 時まで 1 時間毎に行った。採水箇所は、水洗乾燥機直下の排水溝である。

また、本工程での排水量は $120 \text{ m}^3/\text{h}$ である。

調査結果を表 2-4-5 に示し、5 回の採水の平均値を図 2-4-29 ~ 40 に示す。表中一は、採水試料が少量の為測定不可能となったものであり、図中 は、測定回数不足の為破線記入とした。なお、BOD・全 N・全 P・全 PO_4^{3-} の項目は抽出して調査を行った。

表 2-4-5 反応染料排水調査結果

測定項目	時刻 回数	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00	19:00
pH	1	7.3	8.0	8.6	7.5	8.1	7.6	7.1	8.1	7.7	7.6	7.5
	2	12.7	17.5	12.6	12.1	10.1	12.6	12.7	12.6	10.5	10.2	—
	3	7.3	7.4	8.8	8.4	8.9	7.8	7.5	7.2	7.3	—	—
	4	11.7	11.5	11.2	11.6	11.6	11.7	11.6	11.7	11.4	11.7	—
	5	9.3	11.4	11.6	10.5	11.2	11.1	11.5	11.5	11.6	—	9.6
濁 度 (度)	1	14.4	9.8	10.6	9.8	17.5	25.2	31.0	14.1	18.6	25.1	12.7
	2	14.2	19.4	12.7	21.5	12.5	24.5	7.1	9.8	18.0	27.1	—
	3	18.5	16.8	3.2	8.0	7.2	19.8	15.8	19.7	15.9	—	—
	4	19.2	20.6	20.3	18.3	17.0	19.0	21.3	19.7	21.3	15.3	—
	5	3.8	10.2	18.6	12.9	15.6	16.6	12.2	11.9	15.8	—	15.0
SS (mg/L)	1	22.6	16.7	18.7	15.3	22.7	38.7	32.7	20.7	29.3	32.0	—
	2	10.0	11.3	4.0	12.7	8.7	18.7	13.3	9.3	12.7	18.7	—
	3	27.5	13.0	5.5	8.5	7.0	16.5	13.0	17.0	13.0	—	—
	4	30.5	26.5	27.0	23.0	26.0	32.5	26.0	28.0	30.5	24.0	—
	5	11.2	21.0	36.8	23.2	30.8	24.4	21.6	27.6	33.2	—	31.6
COD (mg/L)	1	83.2	101.0	105.0	79.2	114.9	132.7	241.6	134.7	126.7	142.6	47.5
	2	140.6	122.8	95.0	136.6	73.3	164.4	89.1	63.4	136.6	136.6	—
	3	63.4	95.0	49.5	37.6	51.5	63.4	71.3	99.0	41.6	—	—
	4	297.0	246.0	265.4	246.0	310.7	284.8	291.2	349.5	323.6	284.8	—
	5	39.6	141.9	282.9	201.4	217.9	257.5	229.7	233.7	277.3	—	163.4
ヨウ素消費量 (mg/L)	1	0	0	0	0	0	6.4	0	0	6.4	6.4	0
	2	7.6	7.6	15.2	40.6	12.7	30.5	7.6	12.7	17.8	5.1	—
	3	31.8	127.0	88.9	12.7	114.3	0	63.5	101.6	125.5	—	—
	4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	—
	5	3.8	0	0	0	0	0	0	0	0	—	0
アルカリ度 (mg/L)	1	88.4	64.3	84.3	53.2	69.3	85.3	59.2	70.3	80.3	97.4	68.3
	2	1,024.1	1,024.1	1,245.0	602.4	80.3	1,305.2	1,435.7	1,435.7	125.5	210.8	—
	3	110.4	95.4	125.5	63.3	91.4	81.3	61.2	94.4	50.2	—	—
	4	588.3	424.7	337.3	512.0	454.8	591.4	546.2	622.5	393.6	513.0	—

	5	79.3	273.1	400.6	160.6	236.9	264.1	400.6	475.9	508.0	—	200.8
着色度 (S) (10mm)	1	50.0	57.8	608	55.1	72.1	81.6	100.2	86.0	99.2	92.0	45.9
	2	78.7	59.8	67.8	81.2	37.0	25.9	39.0	23.1	91.6	89.1	—
	3	746	74.5	29.4	43.5	67.6	703	71.7	85.4	33.5	—	—
	4	42.7	39.3	57.1	62.2	69.8	75.1	82.0	31.4	33.9	66.0	—
	5	38.1	19.6	56.7	26.2	28.6	32.7	40.9	30.4	16.6	—	76.2
着色度 (T) (")	1	51.0	59.6	66.0	67.3	74.1	96.5	116.0	89.7	102.9	100.0	48.1
	2	82.4	70.2	70.0	83.6	37.9	75.0	39.6	23.6	93.7	94.2	—
	3	77.1	76.8	29.6	45.6	70.1	74.4	74.3	87.2	35.0	—	—
	4	46.2	43.2	61.2	64.3	71.7	76.7	83.6	34.4	37.5	72.9	—
	5	39.9	23.4	67.7	31.2	33.6	39.9	48.4	36.1	22.0	—	85.6
B O D (mg/L)	1	—	—	—	—	236.7	253.8	391.0	147.3	—	—	—
	2	143.0	—	—	160.4	—	540.0	—	—	222.4	—	—
	3	—	192.2	—	—	—	98.9	113.7	130.7	—	—	—
	4	817.5	—	—	—	—	—	807.5	817.5	752.5	—	—
	5	—	—	469.1	—	—	475.7	—	421.3	493.3	—	—
全 N (mg/L)	1	—	—	—	—	53.5	336.8	88.0	223.9	—	—	—
	2	178.4	—	—	272.1	—	199.9	—	—	130.2	—	—
	3	—	189.5	—	—	—	80.4	878	217.3	—	—	—
	4	138.9	—	—	—	—	—	171.1	135.2	103.7	—	—
	5	—	—	130.4	—	—	1788	—	182.4	134.4	—	—
全 P (mg/L)	1	—	—	—	—	13	1.3	1.6	—	—	—	—
	2	3.9	—	—	5.4	—	10.8	—	—	10.6	—	—
	3	—	75.5	—	—	—	2.0	2.0	2.2	—	—	—
	4	6.5	—	—	—	—	—	7.0	6.1	4.9	—	—
	5	—	—	5.3	—	—	6.6	—	5.4	12.6	—	—
全 PO ₄ ³⁻ (mg/L)	1	—	—	—	—	10.0	4.5	12.9	6.2	—	—	—
	2	15.0	—	—	20.0	—	44.5	—	—	37.0	—	—
	3	—	140.0	—	—	—	7.6	7.7	6.5	—	—	—
	4	21.4	—	—	—	—	—	24.8	21.0	17.0	—	—
	5	—	—	18.7	—	—	23.8	—	22.3	49.0	—	—

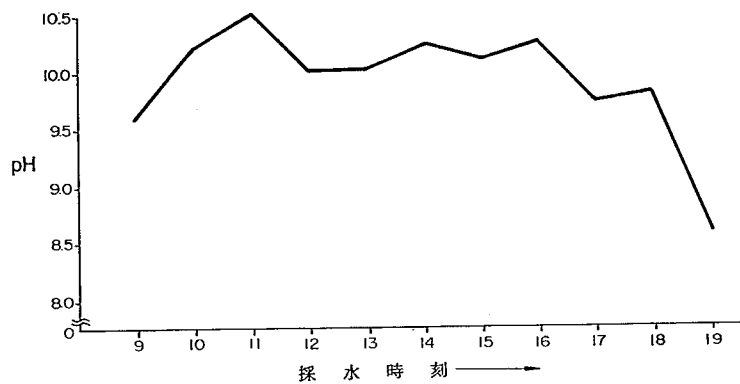


図 2-4-29 pH

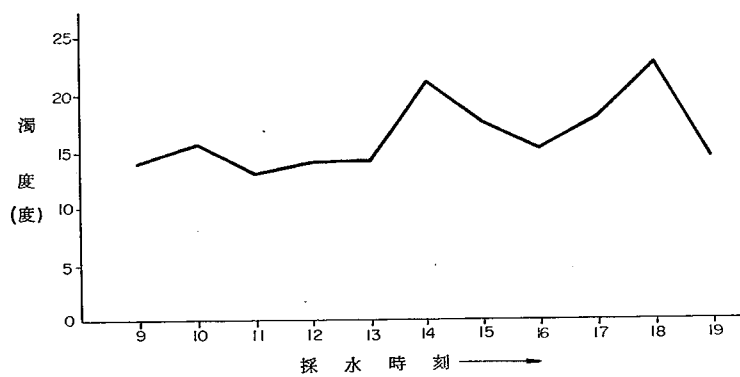


図 2-4-30 濁 度

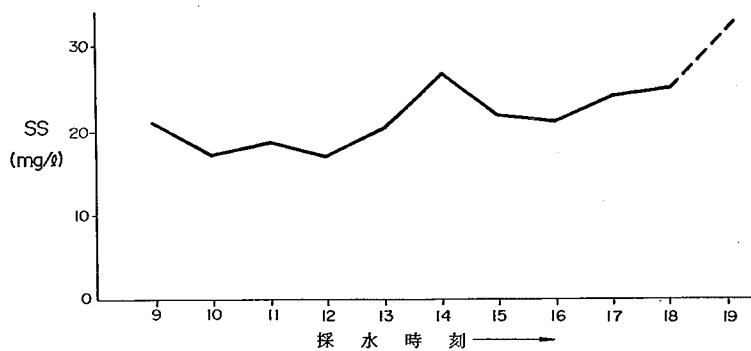


図 2-4-31 SS

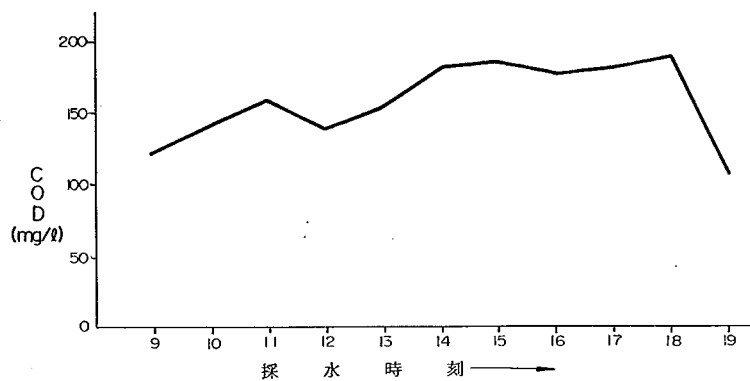


図2-4-32 C O D

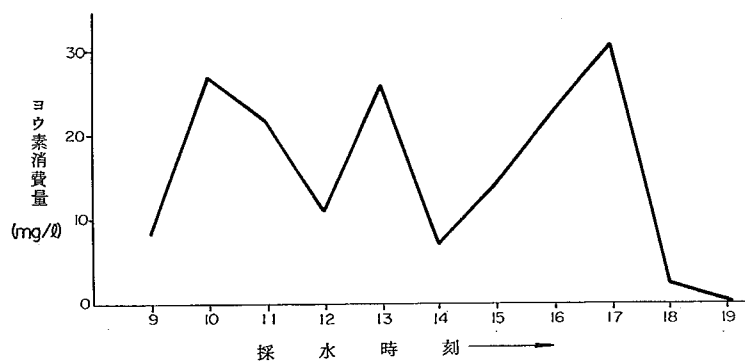


図2-4-33 ヨウ素消費量

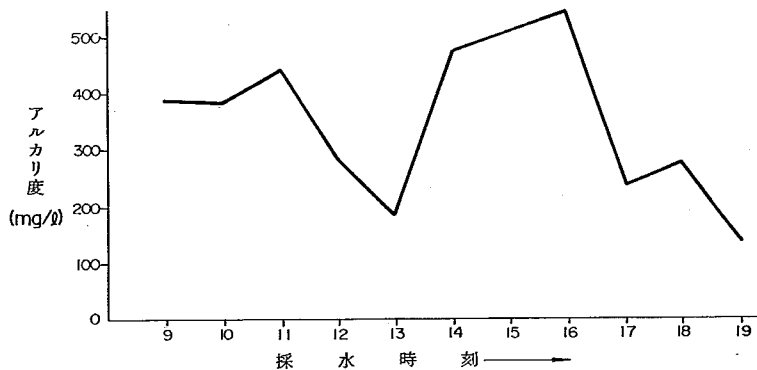


図2-4-34 アルカリ度

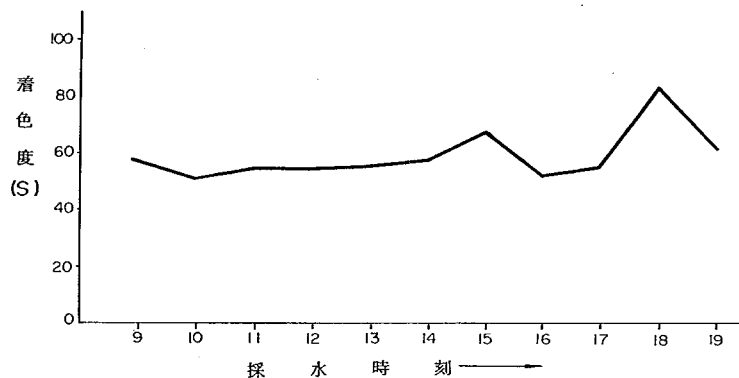


圖2-4-35 着色度 (S)

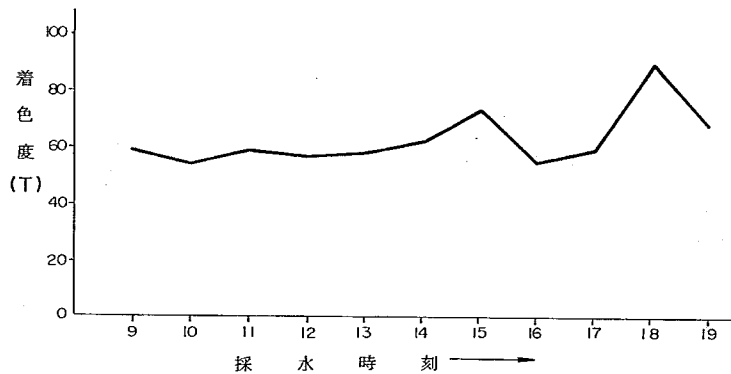


圖2-4-36 着色度 (T)

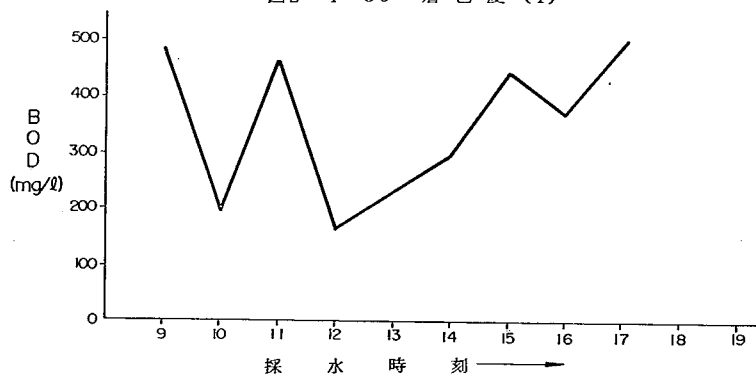


圖2-4-37 B O D

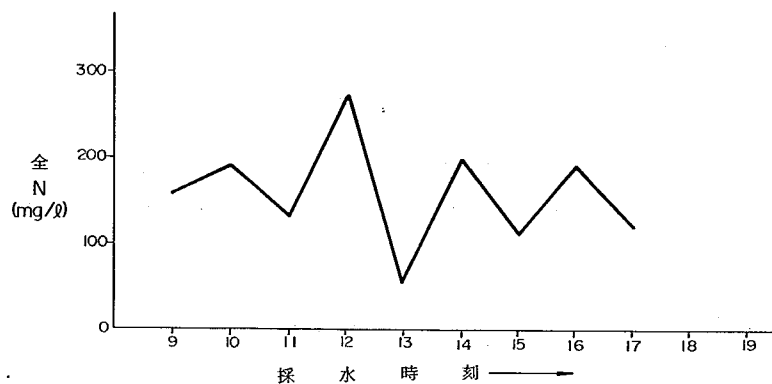


図2-4-38 全 N

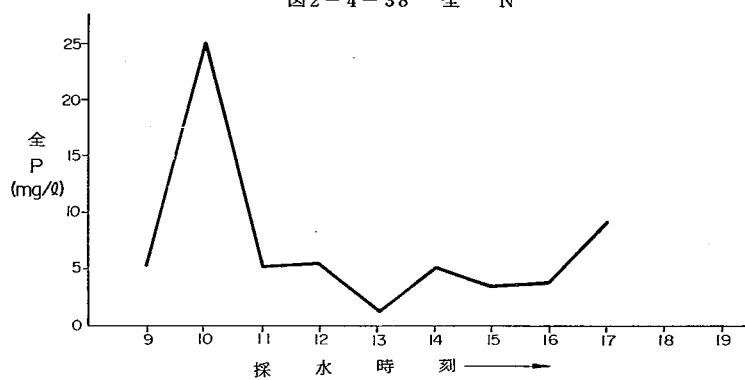


図2-4-39 全 P

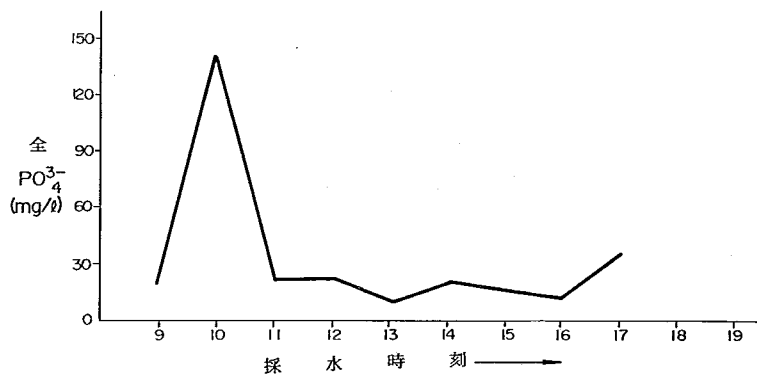


図2-4-40 全 PO_4^{3-}

本工場は広巾の綿、綿－テトロン混紡の機械捺染を行なっているが、本調査では広巾の綿の機械捺染排水を採水したが、プリント染色に使用している顔料が少量だが、本排水中に混入している。

当工場においては調査期間中、工場内の排水系統を変更し、3回の調査までは通常の反応染料排水であったが、4回以降の調査では精練・漂白排水が染色工程排水に混入する様になり、表2-4-5からわかる様に3回までの調査結果と4回以降の調査結果のPH、COD等が精練漂白排水の影響を受け大きく相違している。pH、CODの相違を図2-4-41～42に示す。

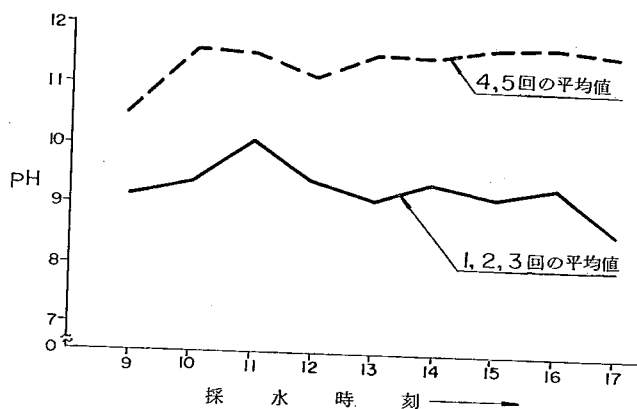


図2-4-41 pHの相違

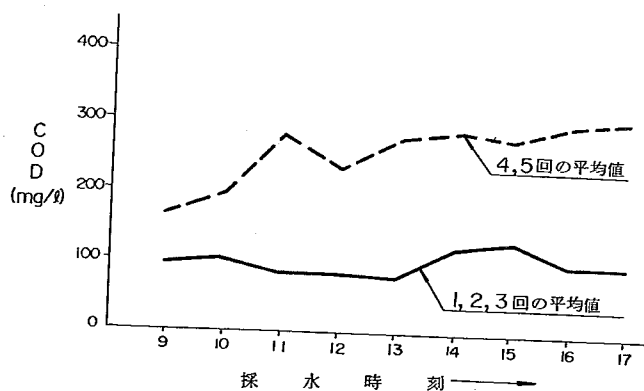


図2-4-42 CODの相違

図 2-4-41~42 でわかる様に、pH、COD の値が精練・漂白排水流入により非常に高くなり、特に COD の値は通常の反応染料排水と比較して 2 倍以上となっている。従って通常の反応染料排水の pH は 9.0 前後、COD は 100 mg/l 程度である。濁度、SS の値は低く、又、ヨウ素消費量も低い。

表 2-4-5 より反応染料は溶解性染料の代表的なものとされているため、着色度 (S) / 着色度 (T) は 93% と高い。又、着色度の変動は図 2-4-35~36 でみるとあまり認められないが、表 2-4-5 からは非常に時間・日変動があることがわかり、又、他の建染・ナフトール・分散染料排水の着色度と比較して非常に高いことがわかる。この原因としては各染料の染着率にもよるが、染色加工品の着色濃度、染色方法等が考えられ、表 2-4-6 に各種染料の染着率を示す。

表 2-4-6 各種染料の染着率 8)

染料部属	染着率 (%)
直接染料	20 ~ 90
反応性染料	70 ~ 90
酸性染料 (酸性浴)	90 ~ 100
媒染・酸性媒染染料	90 ~ 100
カチオン染料	90 ~ 100
硫化染料	20 ~ 60
硫化建染染料	30 ~ 70
建染染料	60 ~ 90
分散染料	90

反応染料排水の色度図を図 2-4-43 に示すが、色相は色度図から多様であることがわかる。

なお、2-2 で述べた反応染料排水の生物処理の可能性については、BOD : N : P として、 $100 : 4.5 : 2$ で十分生物処理出来るものと思われる。特に全 N が高いのは染色工程において尿素を使用していることが影響している。

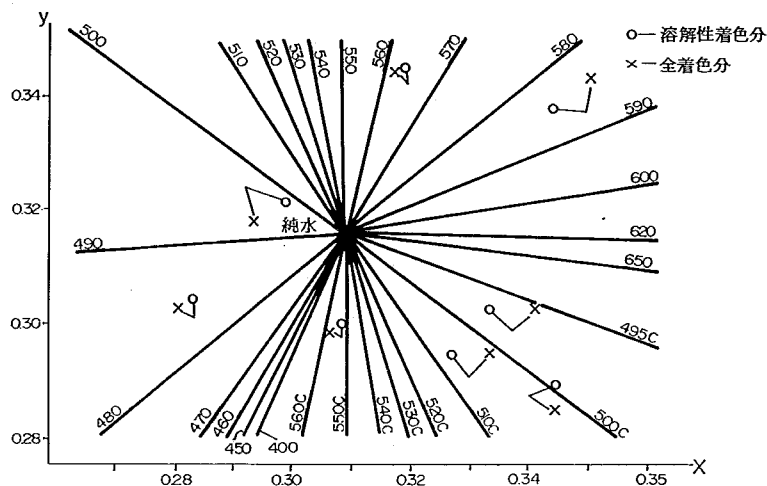


図 2-4-43 反応染料排水の色度図

2-5 ま と め

着色性物質を排出する工場として代表的な染色工場を取り上げ工場の作業内容と工程の実態調査を行なうとともに、建染、ナフトール、分散、反応の4染料を使用している染色工場の排水の水質の性状と経時変化を調査した。

染色工場で使用される染料は主として、そこで染色加工される繊維品によって決まり、又、使用染料によって染色加工する際用いられる助剤等も異なり、また同種類の染料を使用しているても染色加工方法等が異なるとまたそこで用いられる助剤等もまた異なると言われているが、今回の実態調査でもこれらの事が明らかになった。又、染色工場からの排水は染料による着色もさることながらそこで使用されているアルカリ剤、還元剤、界面活性剤、クロム等の有害物質などが下水道へ流入した場合、下水処理に与える影響は非常に大きいものと思われる。

染色工場の染色工程以降から排出される排水の水質の性状と経時変化調査で明らかになったことは、前述した様に染料の種類、染色加工方法等により各染料別染色排水は全く異なった性状を示し又、時間、日、季節変動も大きいことである。建染染料排水は濁度、SSが非常に高い値を示した。これは建染染料排水の特質ではなく、今回の調査工場がゆかたの注染加工を行なっていることから防染剤にベントナイトを使用しているためである。一般的に建染染料は苛性ソーダ、ハイドロサル

ファイトにより溶解し染色するため、その排水はpHが高く、ヨウ素消費量も高い値を示す。しかし、今回はやはり注染染色という特殊染色方法のため染料使用量に対する水洗水量の比率が高いことからあまり高い値にはならなかった。この様に建築染料排水として水質調査を行なったが染色加工方法からくる特殊性のため通常とは異なった性状を示した。ナフトール染料排水は機械捺染工程排水のためSS、濁度等も低く、着色度も低い。又、この排水中に一部酸性染料排水が混入しているため、ナフトール染料排水のpHは通常中性であるがpH 6.0前後と弱酸性を示した。又、酸性染料排水の影響のため全着色分と溶解性着色分の色相が全く異なっていたが、これは、疎水性染料のナフトール染料は排水中でコロイド状態で存在するのに反し、酸性染料は親水性染料のため排水中に溶解しているためであって、全着色分による着色は使用比率の高いナフトール染料による着色が主であるのに対し、溶解性の着色分は酸性染料による着色が主であることから、色相が異なったものである。分散染料排水は洗浄工程において還元洗浄を行なっているため、排水中に苛性ソーダ、ハイドロサルファイト等を含み、pH、アルカリ度、CODが非常に高い値を示した。SS、濁度はほぼナフトール染料排水と同様に低く、又、着色度の時間変動も激しかった。なお、この排水中にも分散染料以外の建築染料が一部混入した。反応染料排水の特長は他の染料排水と比べ着色度が非常に高いことである。これは染料の染着率により生じる結果と思われる。本調査中に工程排水系統の変更により染色工程排水とは別に精練・漂白排水が混入し、pH、CODを高めたが、反応染料排水の特長としてはpH、COD、SS、濁度、着色度等は平均すると時間変動による差はあまり認められなかった。又、染色助剤として尿素を使用しているため全Nも多く、BOD:N:Pの比率も生物処理が可能となる値であった。

以上、今回の調査では他の染料排水の混入、他の工程排水の混入、特殊な染色方法等により必ずしも単染料排水の調査結果とはならなかったが、概略の水質の性状と経時変化については明らかにすることが出来たと思う。今後の課題としては他の染料を使用している染色工場の水質調査も脱色処理を検討する際の基礎資料となるので実施する必要がある。

参 考 文 献

- 1) 有機合成化学協会：「染料便覧」丸善（1974）
- 2) 宮田：「染色工場廃水処理について (I)」繊維加工 Vol.24 No.3（1972）
- 3) 文部省：「染色2」実教出版（1966）
- 4) 文部省：「染色1」実教出版（1966）
- 5) 大沼：「新編染色」東京電機大学出版（1974）
- 6) 細田：「理論製造染料化学」技報堂（1968）
- 7) 黒木：「解説 染料の化学」楳書店（1977）
- 8) 有機合成化学協会：「染料便覧」丸善（1959）

3. 着色排水を含む下水の活性汚泥処理による脱色効果を知るための実験

3-1 はじめに

公共下水道処理区域内に着色排水を排出する工場が着色物質を大量に排出する場合には、それにより終末処理場へ流入する下水は著しく着色を呈するものと予想される。昭和51年度においては着色排水として染色工場排水を取り上げて一般家庭下水との混合下水を対象として活性汚泥処理により脱色効果が期待出来るかどうか室内実験を行なったところ、染色排水でも染料により脱色効果があるものとなないものがあることが明らかになった。そこで本年度においては染料別に行なっどの染料が活性汚泥処理により脱色効果があるかどうかを明らかにするため多くの種類の染料の中から反応、硫化、分散、塩基性の4染料排水について実験すると同時に生し尿の下水マンホール投入、嫌気性消化処理等、終末処理場において何らかの方法で生し尿を処理している処理場がわが国には88箇所あり、¹⁾生し尿の処理による下水の着色度の上昇も考えられるので前述した4染料排水と合わせて活性汚泥処理による室内実験を行なって、その脱色効果を明らかにすることとした。

3-2 実験に供した試料と実験方法

本実験に供した染色着色排水としては、2-3で述べた各使用染料の工場の中から反応染料排水はES染工、硫化染料排水はSY染工、分散染料排水はTK染工から採水したものを試料とし、又、塩基性染料排水は実験期間中に塩基性染料による染色加工を行なっている染色工場がなかったためモデル排水を作製し、それを実験試料とした。モデル排水は表3-2-1に示す染料を適量、水に溶解した30分間煮沸し染料濃度が約50mg/ℓになる様に水で希釈して実験試料とした。

表3-2-1 モデル排水作製に使用した塩基性染料

日本化薬(株)製	Kayacryl Navy Blue BL, Kayacryl Red S, Kayacryl Yellow RS
保土谷化学(株)製	Methylene Blue BH, CRYSTAL VIOLET POWDER, Rodamine B, DIAMOND GREEN GH

生し尿は本市中部浄化センター生し尿投入口で採水した。又、これら着色排水と混合させる一般家庭下水としては浜松市遠州浜浄化センターの沈砂池で採水したものを実験試料とした。そして着色排水と一般家庭下水との混合比率は染色排水については10%、生し尿については1%として実験用の原水を作製した。又、着色排水のpHが著しく酸性、アルカリ性の場合はpH調整してから混合した。

前述した原水は図3-2-1に示すような活性汚泥室内実験装置を用いて連続実験を行なった。
処理条件、実験期間については表3-2-2に示す。

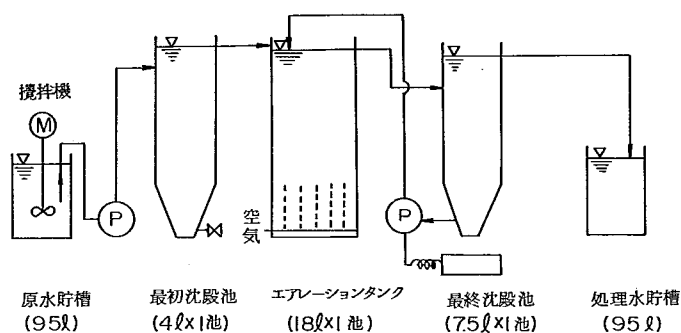


図3-2-1 実験装置の概要

表3-2-2 実験条件

処 理 水 量	55 mℓ/min
最初沈殿池沈殿時間	約 1.2 hr
エ ア レ シ ョ ン 時 間	約 5.5 hr
最終沈殿池沈殿時間	約 2.3 hr
エアレーションタンク内温度	20 ℃
エ ア レ シ ョ ン 方 式	標準活性汚泥法
実 験 期 間	28日間(前半の14日間は馴致期間)

装置は透明アクリル樹脂製で散気装置は塩化ビニール製の細管に細孔をあけ空気はエアーポンプにて送気した。原水は毎日調整作製し原水貯槽に入れ微量定量ポンプにより処理装置へ送水する。最初沈殿池における生汚泥は汚泥発生状況により間欠的に引き抜き、活性汚泥の返送は微量定量ダイヤフラムポンプによりタイマーを用い間欠運転で行ない、余剰汚泥の引抜きはエアレーションタンク内のSV、MLSSを測定し適宜行なった。又、活性汚泥用の種汚泥としては浜松市弥生浄化センターの活性汚泥を用い、表3-2-2に示したように14日間の馴致期間を設けて本実験を行なった。

本実験においての水質分析方法は下水試験法、工場排水試験法によった。なお着色度の測定は、「工場排水等に起因する着色の評価方法と脱色に関する調査報告書（その1）」、土木研究所資料第1366号、昭和53年3月の方法による。測定セル長さは着色度（S）については100mm、着色排水については10、100mm、着色度（T）は10mmとした。なお着色度（S）については測定セル長の区別をするため測定したセルの長さにより着色度（S）₁₀、着色度（S）₁₀₀と記すこととする。

3-3 実験結果と考察

本実験に用いた着色排水の着色度を表3-3-1に示す。反応染料排水の着色度は2-4-4の

表3-3-1 着色排水の着色度

	着色度（S） （測定セル100mm）	着色度（S） （測定セル10mm）	着色度（T） （測定セル10mm）	着色度（S） ／着色度（T）
反応染料排水	85.0 （35.9～109.8）	64.3 （4.3～89.1）	66.1 （4.8～90.7）	95.5 % （89.6～98.2）
硫化染料排水	59.8 （9.7～78.9）	9.6 （10.8～14.8）	37.7 （27.3～53.5）	26.4 % （2.9～49.3）
分散染料排水	73.3 （30.0～100.1）	16.1 （3.3～34.1）	38.5 （13.0～59.0）	39.4 % （8.2～57.8）
塩基性染料排水	122.0 （77.8～139.5）	65.3 （11.6～112.5）	75.4 （18.5～116.0）	82.5 % （60.5～99.5）
生し尿	102.4 （100.8～103.4）	64.6 （45.1～79.9）	86.6 （85.2～88.7）	73.2 % （52.1～87.0）

経時変化調査結果と比較すればほぼ平均的な着色度の排水を試料として用いているが分散染料排水は2-4-3の調査結果を比較すると非常に着色している排水を試料としたことがわかる。硫化染料排水は今回は経時変化調査を行わず、又、塩基性染料排水もほぼ反応染料排水と同程度の着色度となるようにモデル排水を作製したので、実際の染色工場排水との比較は出来ない。又、生し尿の着色度は反応染料排水並みに非常に着色していることがわかる。又、反応、塩基性染料排水と生し尿の着色度（S）₁₀がほぼ同じであるのに対し着色度（S）₁₀₀の値がそれぞれ異なるのはその着色排水の呈している色相等が微妙に影響しているものと思われる。着色度（S）／着色度（T）は親水性染料である反応、塩基性染料排水が高い値を示しているのに対し疎水性染料の硫化、分散染料排水は低い。又、生し尿も親水性染料並みの値を示している。一般家庭下水を採水した遠州浜浄化センター流入下水の水質を表3-3-2に参考として示す。本実験では遠州浜流入下水の採水

表 3-3-2 遠州浜浄化センター流入下水の水質

濁 度 (度)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	着色度(S) (測定セル100mm)	着色度(S) (測定セル10mm)	着色度(T) (測定セル10mm)
143.2 (330~382.0)	107.0 (23.3~417.7)	57.3 (23.4~90.7)	15.3 (5.5~27.1)	1.3 (0.4~4.6)	2.3 (0.4~5.9)

時刻が一定していなかったため各水質項目とも大きくその値が変動している。

次に原水と処理水の水質を表3-3-3~4に示す。各着色排水と表3-3-2に示した遠州浜浄化センター流入下水により調整して作製した原水の水質は、各染料排水・生し尿により大きくその値が異なっている。濁度、SSは一般家庭下水、その他の水質は着色排水の影響を主として受け、その様な値を示していると考えられる。分散染料排水と反応染料排水が表3-3-1より着色度(S)₁₀₀がそれ程の差がないのに一般家庭下水で混合した原水の着色度(S)₁₀₀は約3倍の差になっていることがわかる。これは着色排水の着色度(S)₁₀₀が同じでも着色排水の色素濃度が異なっているためである。本実験においての分散染料排水の色相はほとんど黄色系、反応染料排水は赤色系を呈しており色相により着色度と色素濃度との関係が全く異なっている²⁾ことからこの様な結果となったわけである。又、反応染料と塩基性染料の着色度(T)が10%の差しかないのに着色度(S)₁₀₀では大きな差となっている。これは分散染料の場合とは異なりモデル排水のため排水中の染料は実際の染色工場から排出される染料とは異なり構造的にまだ痛めつけられていないから

表 3-3-3 原水の水質

	濁 度 (度)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	着色度(S) (測定セル100mm)	着色度(T) (測定セル10mm)
反 応 染 料	114.2 (50.8~185.0)	89.1 (46.0~139.0)	50.8 (39.6~60.7)	74.1 (12.9~92.6)	15.4 (3.2~20.0)
硫 化 染 料	66.1 (36.5~168.0)	73.8 (52.7~108.0)	40.4 (32.4~47.9)	15.4 (10.2~22.2)	5.6 (3.6~7.9)
分 散 染 料	161.5 (46.5~368.0)	172.6 (73.0~268.8)	82.0 (38.7~116.8)	23.5 (15.5~54.7)	8.9 (4.0~27.5)
塩基性染料	108.3 (45.0~187.0)	106.3 (69.0~150.0)	48.1 (36.4~56.2)	24.5 (9.3~102.1)	13.3 (5.3~48.3)
生 し 尿	156.1 (60.0~382.0)	123.7 (67.0~335.0)	64.3 (47.5~112.9)	25.1 (20.7~32.6)	5.4 (3.1~11.5)

表 3-3-4 処理水の水质

	濁 度 (度)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	着色度 (S) (測定セル100mm)	着色度 (T) (測定セル10mm)
反 応 染 料	4.0 (1.9~17.3)	7.7 (0.4~30.8)	18.4 (135~27.1)	70.0 (11.8~86.8)	12.1 (1.1~16.1)
硫 化 染 料	11.7 (4.2~34.3)	23.8 (10.8~54.1)	14.6 (9.4~25.2)	7.0 (5.3~8.3)	2.4 (1.4~5.1)
分 散 染 料	14.6 (3.2~34.0)	24.2 (3.8~54.8)	26.4 (20.3~40.9)	19.1 (15.4~33.3)	3.4 (2.4~9.6)
塩基性染料	15.0 (4.7~29.0)	21.4 (6.0~34.0)	17.1 (11.8~24.2)	24.2 (7.7~98.8)	6.3 (1.5~35.2)
生 し 尿	12.2 (5.1~24.2)	10.4 (4.7~23.2)	24.1 (15.8~35.0)	23.2 (19.6~33.7)	2.7 (2.2~3.8)

一般家庭下水中の不溶性物質に染着することにより、 $0.45\mu\text{m}$ のメンブランフィルターで濾過すれば濁質分と一緒に取り除かれ着色度(S)₁₀₀として低い値を示すことが原因と考えられる。この様にモデル排水にて実験を行なう場合、実際の排水とは全く異った性質を示すので注意を要すると思われる。

各着色排水毎の除去率を求めてみると図3-3-1~2の様になる。吸光度は色素物質濃度に比例するから着色度とは別に原水の最大吸収波長における吸光度から吸光度除去率を求めて図3-3-3に示し、又、活性汚泥の性状は表3-3-5の通りである。

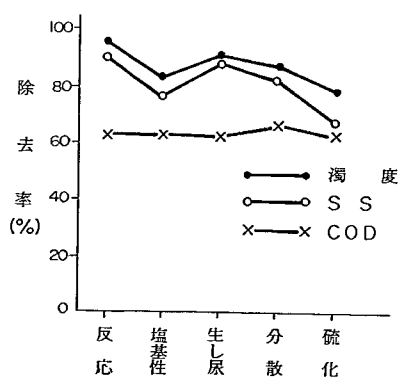


図 3-3-1 濁度, SS, COD の除去

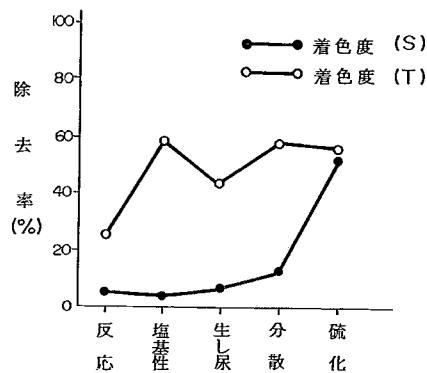


図 3-3-2 着色度の除去

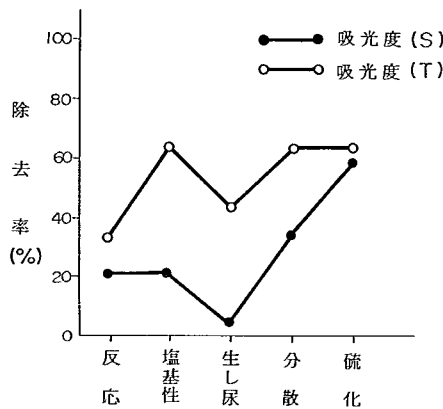


図 3-3-3 吸光度の除去

なお、MLSSの測定は各着色排水につき3～4回の測定だったのでSVIについてはMLSSを測定した場合についてだけ算出した結果である。原水のBOD/COD比を経験上から2.0、最初沈殿池におけるBOD除去率を35%としてBOD負荷を求めてみると表3-3-6のようになる。図3-3-1よりCOD除去は各着色排水ともほぼ同程度の除去率を得たのに対し濁度、SSの除去は反応、分散染料、生し尿がよい結果となったが塩基性、硫化染料の場合が悪い。塩基性、硫化染料ともSVIは高くなくバルキングを起こしていないし、この原因については今回の実験では脱

色効果に重点をおいたので明らかにすることは出来なかった。

表 3-3-5 活性汚泥の性状

	PH	DO (mg/L)	SV (%)	MLSS (mg/L)	SVI
反 応 染 料	7.4 (7.1~7.6)	1.2 (0.3~3.1)	13.0 (5.0~24.0)	561 (378~672)	174 (119~212)
硫 化 染 料	6.6 (5.7~7.2)	1.5 (0.4~2.9)	8.0 (5.0~14.0)	1,319 (880~1,786)	64 (48~78)
分 散 染 料	6.8 (6.2~7.2)	1.8 (0.8~5.0)	12.0 (7.0~15.5)	1,108 (976~1,272)	99 (78~134)
塩 基 性 染 料	7.3 (6.9~7.8)	3.2 (0.9~6.9)	13.0 (7.0~24.0)	1,061 (600~1,590)	117 (98~145)
生 し 尿	7.6 (7.4~7.9)	1.5 (0.2~3.1)	11.5 (2.0~28.0)	1,034 (970~1,150)	141 (82~183)

表 3-3-6 BOD 負 荷

反 応 染 料	0.52 Kg/SS・Kg/日
硫 化 染 料	0.18 "
分 散 染 料	0.42 "
塩 基 性 染 料	0.26 "
生 し 尿	0.36 "

脱色効果について各着色排水毎にみてる。反応染料は活性汚泥処理では全く着色度の除去が期待出来ないことがわかる。原水中に占める一般家庭下水は90%で、一般家庭下水単独処理の場合着色度(S)100の除去は30~35%である。²⁾従って逆に反応染料排水は活性汚泥処理により着色度(S)100が増加しているものと思われる。これらを明らかにするため色度図上に原水と処理水の一部をプロットしてみると図3-3-4のようになる。図3-3-4から反応染料による原水の着色は主波長が700~500nmの範囲であることから赤紫を呈している。これが活性汚泥処理されると主波長が600~650nmに変化し色相も赤に変化している。これは赤紫系の染料が活性汚泥処理されることにより何らかの化学変化をして赤色系に変化し原水に比較し処理水の刺激純

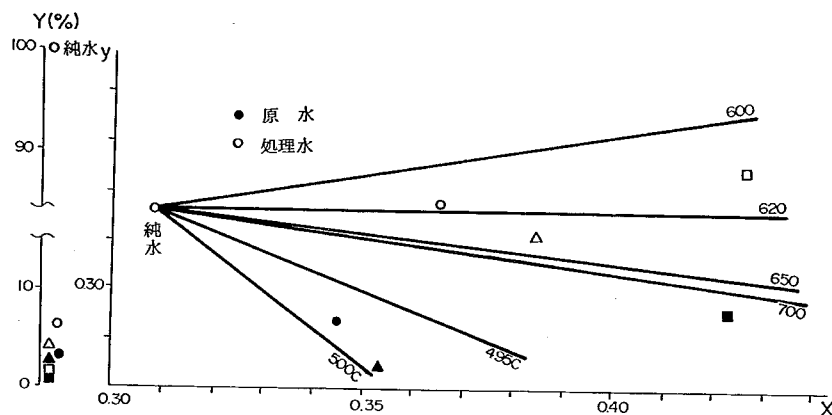


図 3-3-4 反応染料の色度図 (S)

度が増加し、明度が少しばかり上昇しても着色度 (S)₁₀₀ としてはほとんど変わらないことになる。染色排水だけについてみれば赤紫色がより彩かな赤色になり刺激純度が増加し着色度 (S)₁₀₀ の除去率は負になっていると思われる。このように原水の色相が赤紫色から処理されると赤色に変化することから吸光度 (S) の除去率は着色度 (S)₁₀₀ 除去率に比べ高い。親水性染料として代表的な反応染料は活性汚泥処理では全く脱色効果が期待されず、逆に色相が変化し刺激純度が増加して着色度 (S)₁₀₀ が増加しているものと思われる。着色度 (T) は反応染料排水中に染料等により着色している濁質分及び一般家庭下水中の不溶性着色分が活性汚泥に吸着除去されることが予想されるから着色度 (S)₁₀₀ の除去率と比較すればはるかに高くなっている。

塩基性染料は親水性染料であるから、着色度 (S)₁₀₀、吸光度 (S) 除去率ともほぼ反応染料排水と同じような結果になっているのに対し、着色度 (T)、吸光度 (T) 除去率は反応染料排水とは反対にほぼ疎水性染料排水並みの除去率となった。この理由としては前述した様にモデル排水のため一般家庭下水の不溶性物質に染着することから原水の着色度 (T) に占める着色度 (S) の比率が低く、活性汚泥処理によりその染着した不溶性物質が除去されることからこの様な結果となった。よって実際の染色工場から採水した染料排水で実験すれば反応染料と同じ様な結果になったと思われる。

生し尿についても前述した 2 染料と同様な結果となった。一般家庭下水中の着色分は一般家庭下水中に含まれている生し尿の着色分がどの程度占めているかであるが、前述したように一般家庭下

水の着色度 (S) $_{100}$ が活性汚泥処理で 30～35% 除去出来るのに生し尿を 1% 混合した下水は全く除去されていない。又吸光度 (S) についても反応、塩基性染料とは異なり着色度 (S) $_{100}$ と同様に全く除去されていない。これらを明らかにするため色度図上に原水と処理水の一部をプロットしてみると図 3-3-5 の様になる。又、一般家庭下水単独処理の例を図 3-3-6 に示す。

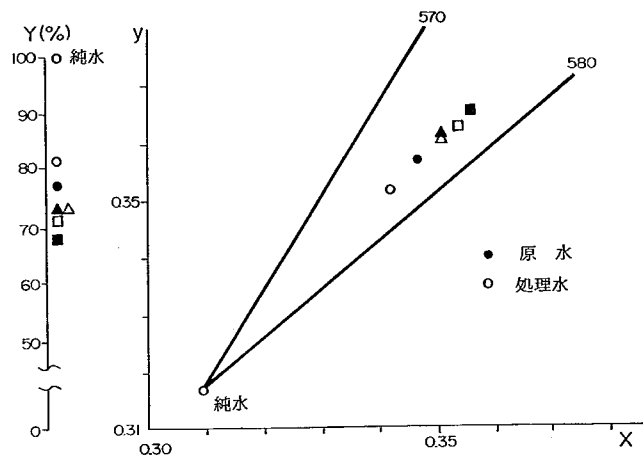


図 3-3-5 生し尿の色度図 (S)

図 3-3-5 から生し尿による原水と活性汚泥処理した処理水の着色は主波長が 575～580nm の範囲であるから黄色を呈している。刺激純度は処理することにより減少し、明度も増加し着色度 (S) $_{100}$ の除去が僅かに行なわれていることがわかるが一般家庭下水単独処理の場合と比較して非常に刺激純度の減少と明度の増加割合が小さい。この理由として考えられる事は一般家庭下水の着色度 (S) $_{100}$ の除去は一般家庭下水中の生し尿による着色分を除去しているのではなく、他の汚濁源により着色した着色分を除去することで行なわれているか、あるいは生し尿は一般家庭に 1～2 ヶ月間貯留され、そこで徐々に嫌気性分解をしているものをバキューム車で運んでくるのに対し、一般家庭下水中に含まれる生し尿は非常に短期間に処理場に流入するため、その差がこの様な着色の除去の違いに見われたものと思われる。従って生し尿は反応染料と同じ様に全く除去されずに逆に着色度 (S) $_{100}$ としては増加している可能性が大きいと思われるが明らかでない。

分散染料は疎水性染料の代表的なものであり反応染料等と異なり活性汚泥処理で十分脱色出来るものと思われるが、本実験においては図 3-3-2～3 に示す様に予想とは異なる結果となっ

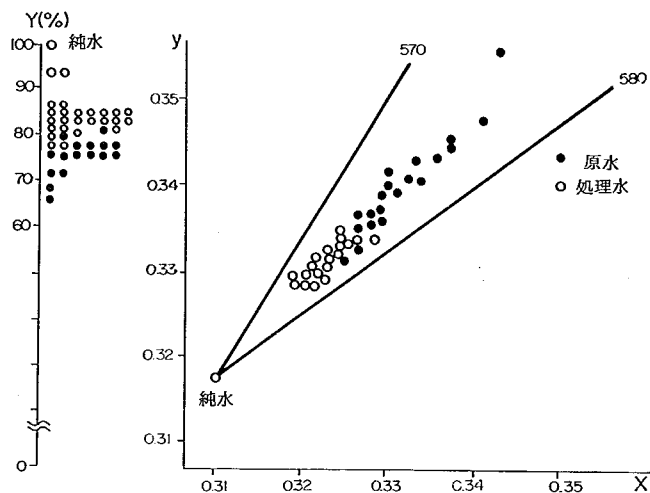


図 3-3-6 一般家庭下水の色度図²⁾

た。分散染料は表 3-3-1 に示す様に着色度 (S) / 着色度 (T) = 0.394 と 0.45 μm 以上の着色分の割合が多く、それらについては着色度 (T) の除去率が硫化染料の場合とほぼ同じであるため、活性汚泥処理で除去されていることがわかるが、逆に着色度 (S)₁₀₀ の除去は非常に悪い。これらの色度図を表わすと図 3-3-7~8 のようになる。図 3-3-7 に示す様に溶解性の着色分は赤色系を呈していたものが処理されることにより黄色に色相が変化すると同時に刺激純度も非常に増加することがわかる。又、原水が黄色を呈しているものは処理されても色相は同じで逆に刺激純度が増加している。明度は 3 つのうち 2 つは上昇しているのに対し、1 つは逆に減少している。従ってこのことから着色度 (S)₁₀₀ の除去率は負となった事がわかるが、活性汚泥処理で何故この様な結果になるかは明らかでない。

全着色分については図 3-3-8 に示す様に赤~赤紫色を呈している原水は処理されると黄色に色相が変化し刺激純度も少し増加している。又、原水が黄色を呈しているものは溶解性の着色の場合とは逆に大きく刺激純度が減少していることがわかる。この様に黄色を呈していない原水を処理すると溶解性の着色分の影響をうけ刺激純度が多少増加しても明度の上昇率が大きいので着色度 (T) の除去率は着色度 (S)₁₀₀ に比較すれば大きくなる。原水が黄色を呈していたものは前述した様

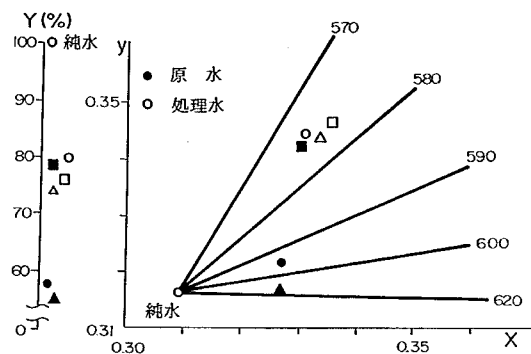


図 3-3-7 分散染料の色度図 (S)

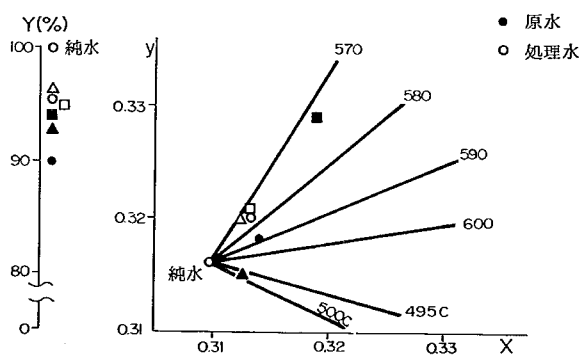


図 3-3-8 分散染料の色度図 (T)

に溶解性の着色分は全く除去されていないのに対して、全着色分で見れば刺激純度が大きく減少していることから不溶解性の着色分は活性汚泥処理により除去されることが明らかになった。又、吸光度 (S) の除去率が着色分 (S)₁₀₀ の除去率に対して高いのも反応染料と同様、処理すること

により色相が変化するためである。分散染料は疎水性染料であるから活性汚泥処理で比較的脱色効果があると思われていたが、分散染料のうち不溶性分については脱色されるが溶解性分については反応染料等の親水性染料と同じ様に全く脱色されず、逆に染料排水だけについてみれば色相が黄色に変化し刺激純度が増加し着色度 (S)₁₀₀ としては増加することが明らかになった。

もう1つの疎水性染料である硫化染料については色度図として表わすと図3-3-9~10となる。表3-3-1より硫化染料の着色度 (S) / 着色度 (T) は26.4%と非常に溶解性の着色分が小さい。又、図3-3-9に示す様に混合下水の溶解性の着色が硫化染料排水により着色していても活性汚泥処理することにより染料が吸着除去され処理水の色相はすべて黄色に変化し脱色されていることがわかる。これは硫化染料排水中の溶解性分の着色はほとんど0.1~0.45 μ m位のコロイドとなっているからであろう。

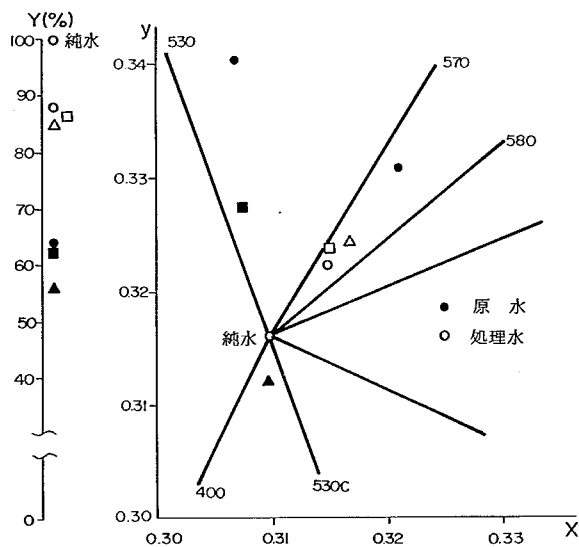


図3-3-9 硫化染料の色度図 (S)

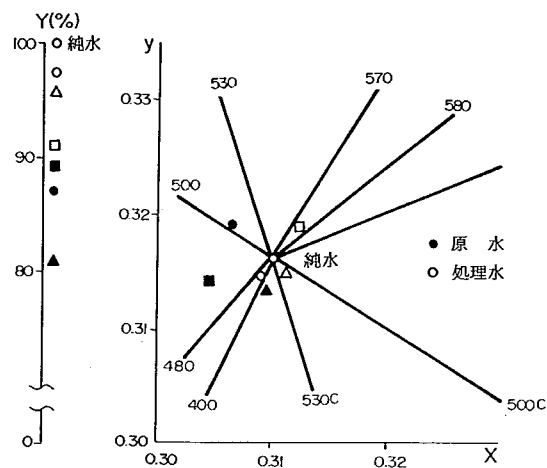


図 3-3-10 硫化染料の色度図(T)

又、全着色分についてみれば溶解性の処理水の着色は黄色を呈しているのに対し、いろいろな色相を処理水が呈していることがわかる。これは処理水中に活性汚泥(SS)が多い場合はその活性汚泥の着色が処理水全体の着色に大きな影響を及ぼし、そのSSの色を呈し、又、逆に処理がよく処理水のSSが非常に少ない場合、処理水全体の着色は溶解性分の着色、すなわち、一般家庭下水による着色の影響が大きく黄色を呈するものと思われる。

3-4 ま と め

着色排水としては反応、硫化、分散、塩基性染料排水と生し尿を一般家庭下水と一定の比率で混合した試料を活性汚泥処理し、その着色排水の脱色が可能かどうか実験を行なった。親水性染料の反応、塩基性染料排水、並びに生し尿は着色度(S)/着色度(T)が70%以上と、ほとんどが溶解性の着色分であるため活性汚泥処理では全く脱色出来ず、逆に着色排水だけについてみれば活性汚泥処理され何らかの化学反応をして色相が変化し刺激純度が増加し、着色度(S)₁₀₀の除去率は負となった。又、色相が変化することから、原水の最大吸収波長における吸光度(S)の除去率は着色度(S)₁₀₀除去率と比較して高い結果となった。塩基性染料排水は直接工場で採水出来なかったのでモデル排水にて実験を行なったが実排水とは異なった現象を起こし、モデル排水による実験の危険性の一端を示した。又、大部分が溶解性の着色分により着色している着色排水でも不

溶解性の着色分については脱色されることが明らかになった。これは色度図上からも明らかであるが、実験の種汚泥が実験の経過とともにだんだん黒ずんで行き、染料が活性汚泥に吸着除去されていくことからわかる。

疎水性染料である硫化、分散染料排水については、同じ疎水性染料であっても脱色効果が大きく異なることがわかった。硫化染料排水は溶解性、不溶解の着色分ともに活性汚泥処理で十分脱色出来るのに対し、分散染料排水の場合は不溶解性の着色分は脱色出来るが、溶解性による着色分は反応染料排水と同様な結果を示した。この原因については硫化染料排水の溶解性に分類される着色分は $0.1 \sim 0.45 \mu m$ のコロイド状態で存在しているのに対し、分散染料排水中の溶解性の着色分は、染色工程中に用いられている薬品と化学変化し完全に溶解している状態で排水中に排出されることからこの様な違いになったものと推察されるが、明白でない。

今後の課題としては、疎水性染料でも分散染料排水についてみられたように予想に反した結果を示すことがあったので、他の種類の染料排水についても実験を行ってみる必要がある。又、今回の実験では混合比率が 10 % と低く、安田ら³⁾によると染色排水の混合許容限度は色素量として 3 ~ 5 ppm であると報告していることから、疎水性染色排水の混合比率が高い場合の活性汚泥処理による脱色効果の検討、あるいは、反応染料排水などの様に活性汚泥処理すると色相が変化し、刺激純度が上昇し着色度 (S) 100 も増加するという原因の究明等が上げられる。R.H. Southerらは、^{4) 5) 6)} 染色排水中の Cr, Cu, Ni, CN などによる毒物が、又、柏谷は⁷⁾ 硫化物等の染色助剤が生物処理に与える影響について報告している様に、脱色効果とは別に染色排水中に含まれている物質等が活性汚泥処理に及ぼす影響なども重要な問題となる。

参 考 文 献

- 1) (社) 日本下水道協会：「公共下水道統計」(昭和 48 年度版)」 第 30 号
- 2) 建設省土木研究所下水道部：「工場排水等に起因する着色の評価方法と脱色に関する調査報告書 (その 1)」、土木研究所資料第 1366 号、昭和 53 年 3 月
- 3) 安田ら：「染色排水の下水処理に及ぼす影響」用水と廃水 Vol. 11, No. 8, (1959)
- 4) R. H. Souther et al : Sewage Ind Waste 29, (1957)
- 5) R. H. Souther et al : Sewage Ind Waste 30, (1958)
- 6) R. H. Souther : Am Dyestuff Reprtr 47, (1958)
- 7) 柏 谷：「工場群からの排水と家庭下水との共同処理に関する研究(I)」 土木研究所報告 133 号の 3

4. 着色排水を含む下水の2次処理水の脱色に関する物理化学的実験

4-1 はじめに

昭和51年度の調査研究ではいろいろな着色排水が流入している浜松市中部浄化センター2次処理水の脱色処理実験を行なったところオゾン酸化と活性炭吸着による処理方法で顕著な脱色効果が認められた。第3章に示した実験において各着色排水毎の混合下水2次処理水が得られるため、各着色排水についても同様に脱色効果が期待出来るかどうかオゾン酸化と活性炭吸着処理法にて実験を行なった。又、これらの着色排水を含まない一般家庭下水単独処理の2次処理水についても同様な実験をして比較してみた。

4-2 実験に供した試料と実験方法

実験に供した試料としては3の実験にて得られる各着色排水毎の2次処理水である。

オゾン酸化処理は図4-2-1に示す様に回分実験で行なった。又、本実験に使用したオゾン発生機の仕様を表4-2-1に示す。実験試料の反応オゾン量の調整はオゾン発生機の通電時間を変えることにより行ない、オゾン反応ビンからの余剰オゾンを測定し、次式から反応オゾン量を求めた。なお、オゾン濃度測定法はヨウ化カリウム法によった。

$$\text{反応オゾン量 (mg/L)} = \{ \text{単位時間当りのオゾン発生量 (mg/分)} \times \text{通電時間 (分)} \} - \text{余剰オゾン量 (mg)}$$

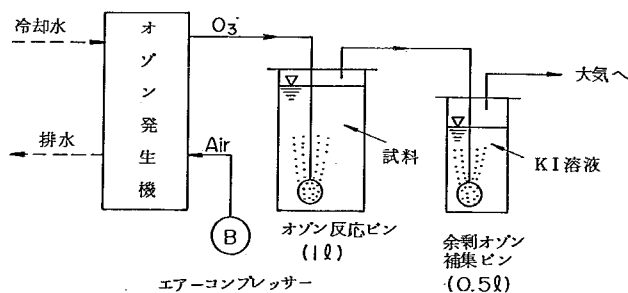


図4-2-1 回分実験装置

※ オゾン反応ビンのガラスフィルターの孔径 ～ G1
 余剰オゾン補集ビン " ～ G2

表4-2-1 オゾン発生機の仕様

電源及び容量	単相100V 50/60 Hz 50VA	
オゾン発生量	方 式	無 声 電 圧
	原料ガスの種類	乾 燥 空 気
	原料ガスの量	1.5 ℓ/min
	生 成 量	0.9 g/Hr (50Hzの場合は5/6倍)
	生成量可変範囲	0～100% (電圧調整器による電圧調整)
	オゾナイザ印加電圧及び消費電力	12K 25W/Hr (50Hzの場合は5/6倍)
冷 却 条 件	方 式	水 冷
	必 要 水 量	0.1 ℓ/min 以上
原料ガスの乾燥	乾燥剤 (シリカゲル) による	

1 試料あたり反応オゾン量を5回変化させ、その際の反応オゾン量の調整は試料の着色度等の水質の性状に合わせ適宜オゾン発生機の通電時間を変化させて行なった。そして各着色排水の2次処理水毎に3回行なった。

活性炭吸着処理実験は最も基礎的な等温吸着実験とした。実験に供した活性炭としては昭和51年度の中野浄化センター2次処理水の供試炭のうち、最も脱色性能が優れていたもの、ほぼ中位のもの、最も脱色性が劣っていたものとしてクラレGWC(II)、タケダX-6000、三菱Diahope 006の3種類の活性炭について行なった。これら供試炭の特性を表4-2-2に示す。

表4-2-2 供試炭の特性¹⁾

項目 供試炭名	粒 度 mesh or mm	乾燥減 量 (%)	見掛比 重 (g/cc)	硬 度 (%)	PH	比 表 面 積 (m^2/g)	強 熱 残 分 (%)	ヨウ素 吸着量 (mg/g)	メテレン ブルー 脱色力 (ml/g)	ベンゼン 吸着量 (%)
クラレ ミカルKK GWC(II)	8~32 mesh JIS K1412	1.8 JIS K1412	0.408 JIS K1412	90.9 JIS K1412	80 JIS K1470	754.3 N ₂ BET法	72 JIS K1470	785 JIS K1470		20.3 JIS K1412
タケダ薬 品工業KK X- 6000	8~32 mesh JIS K1412	5.0以下 JIS K1412	0.4~ 0.45 JIS K1412	90以上 JIS K1412		900~ 1,200 N ₂ BET法		850 以上 JIS K1470		
三菱化成 工業KK Diahope 006	0.5~ 1.5mm JISK 1412		0.44~ 0.47 JISK 1412	88~ 92 三菱化成 法		1,100 ~1,250 N ₂ BET 法	3~5 JISK 1470	1000 ~1,100 EPA法	200~ 220 JISK 1470	

供試炭を乳鉢にて粉碎して、100 mesh のフルイに通過したものを105～110℃に調節した恒温乾燥器中で2時間乾燥し、デシケーター中で放冷した。そして容量500mlの共栓三角フラスコにこの供試炭を0.02, 0.05, 0.1, 0.2 mgをおのおの測りとり、これにミリポアフィルター（孔径1μm）で吸引濾過した供試料500mlを加えよく振り混ぜ、20℃に調整した恒温室に一昼夜放置した後、メンブランフィルター（孔径0.45μm）で吸引濾過した。次にその濾液を着色度（S）測定法に準じて測定し、その着色度吸着量を算出した。又、各着色排水の2次処理水毎に3回比較実験を行なった。

なお、着色度の測定は、「工場排水等に起因する着色の評価方法と脱色に関する調査報告書（その1）」、土木研究所資料第1366号、昭和53年3月の測定方法により、他は下水試験法、工場排水試験法により測定した。着色度（S）の測定セル長は100mm、着色度（T）の測定セルは10mmである。

4-3 実験結果と考察

4-3-1 オゾン酸化処理

原水の水質を表4-3-1に示す。反応オゾン量と着色度（S）、着色度（T）除去率の関係を図4-3-1～2に示す。又、2次処理水の溶解性着色分がオゾン酸化により脱色される模様を反応、生し尿、一般家庭下水の3つを取り上げ色度図上に示すと図4-3-3～5のようになる。

表4-3-1 原水の水質

	濁度 (度)	SS (mg/L)	着色度（S） (測定セル100 mm)	着色度（T） (測定セル10 mm)
反応染料	13.3 (6.2 ～ 19.3)	22.6 (14.6 ～ 28.3)	56.2 (33.2 ～ 83.8)	10.0 (4.0 ～ 18.2)
硫化染料	13.2 (11.2 ～ 15.6)	14.7 (12.7 ～ 18.0)	9.2 (8.0 ～ 11.0)	2.1 (1.5 ～ 2.8)
分散染料	8.6 (5.0 ～ 13.5)	9.1 (5.6 ～ 15.6)	26.1 (24.2 ～ 28.9)	3.2 (2.9 ～ 3.7)
塩基性染料	7.3 (3.0 ～ 14.0)	16.3 (9.2 ～ 26.0)	9.4 (5.6 ～ 14.2)	3.2 (1.3 ～ 6.9)
生し尿	11.2 (5.3 ～ 21.0)	12.8 (8.8 ～ 20.4)	24.1 (20.6 ～ 30.2)	2.9 (2.2 ～ 3.8)
一般家庭下水	7.3 (3.8 ～ 13.5)	13.9 (7.2 ～ 25.2)	8.5 (7.9 ～ 9.0)	1.0 (1.0 ～ 1.0)

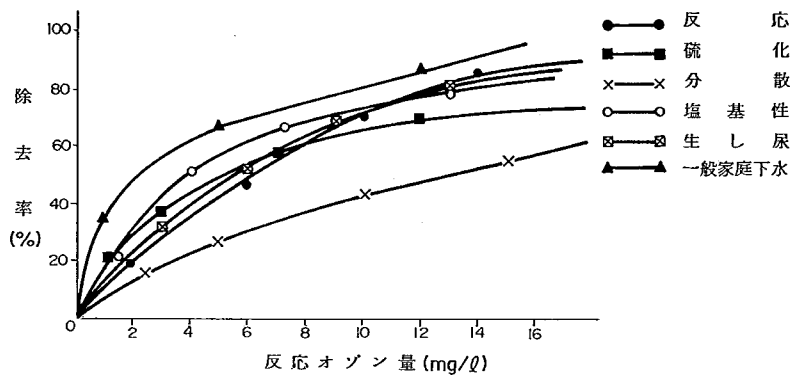


図4-3-1 着色度 (S) の除去

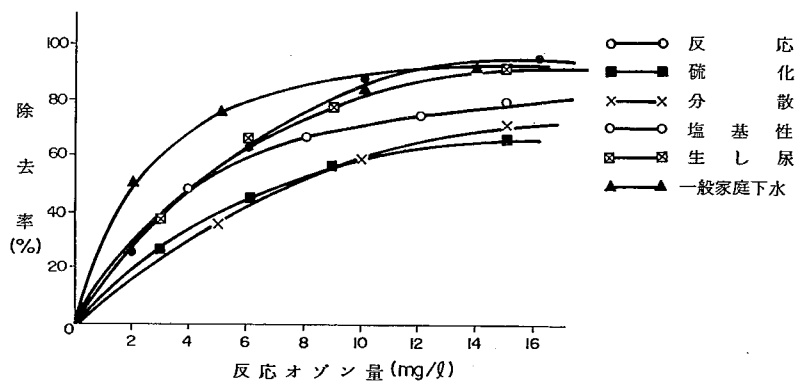


図4-3-2 着色度 (T) の除去

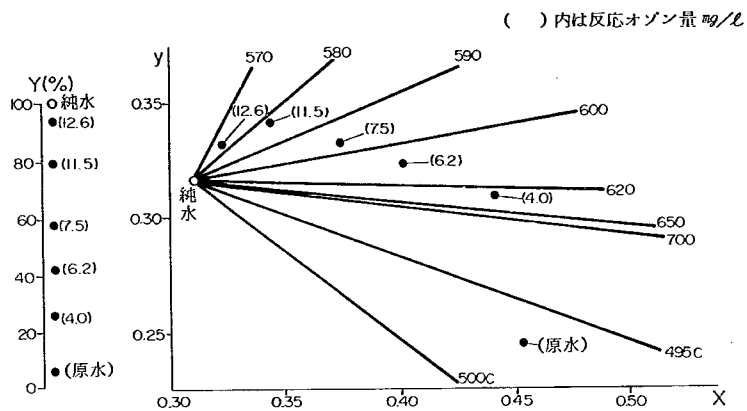


図4-3-3 反応染料排水の色度図

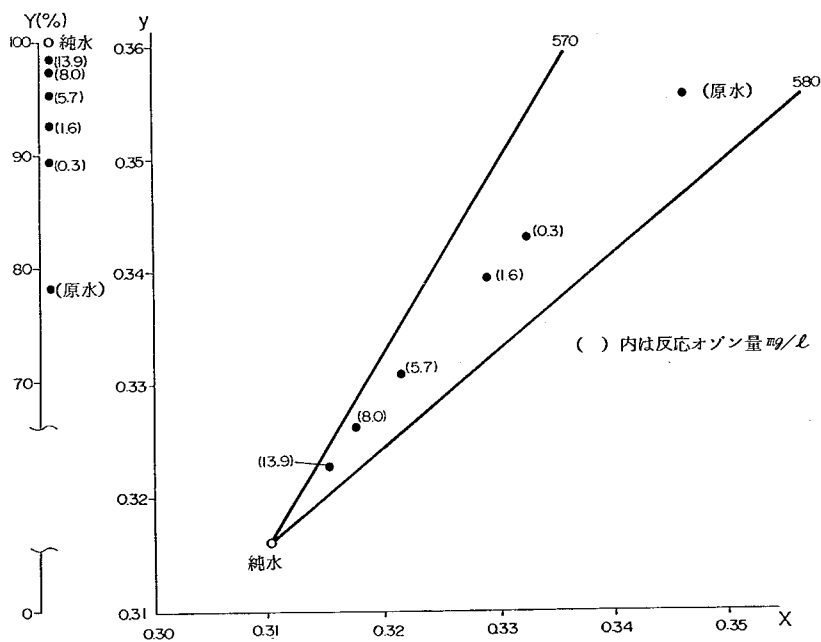


図4-3-4 生し尿の色度図

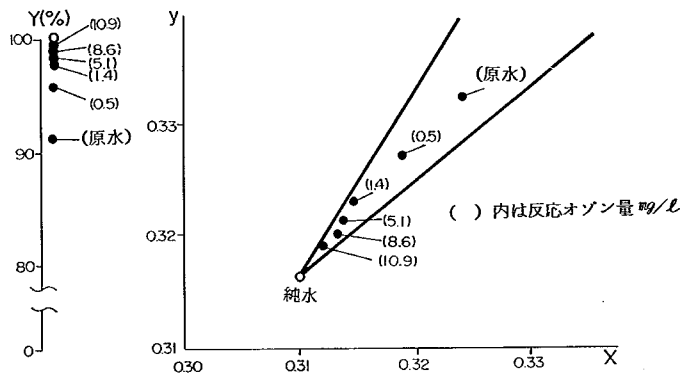


図4-3-5 一般家庭下水の色度図

図4-3-1～2から着色排水により2次処理水のオゾン酸化による脱色効果は大きな違いがあることがわかる。反応染料排水の2次処理水の様に主として2次処理水の着色が溶解性分によるものの方が硫化染料排水の2次処理水の様に不溶解性分によるものと比較して脱色効果が顕著である。

小沢ら²⁾によると溶解度の大きな染色着色排水をオゾン処理すると、オゾンが染料分子の不飽和結合団を最も速く攻撃しその発色機構を破壊すると述べていることから、やはり2次処理水の場合でもまず溶解性の着色分を脱色し、それから不溶解性の着色分の脱色反応にオゾンが消費されることから、前述した結果になったものと思われる。塩基性染料排水の着色度(T)除去率が反応染料排水と比較して著しく劣っているのは3で述べた様に塩基性染料排水はモデル排水のため一般家庭下水のSS分等に染料が染着し、それが2次処理水の着色にも影響を及ぼしているため、このような結果となった。反応染料排水の2次処理水の脱色が反応オゾン量が少量の場合除去率が悪いのは表4-3-1に示す様に他の着色排水の2次処理水と比較して着色度が高いのが大きな原因である。これは着色度と色素濃度との関係が比例関係でなく、着色度が高い場合、オゾン酸化により色素濃度除去が行なわれても着色度の除去としてはなかなか現れないためである。このことは他の着色排水の2次処理水の着色度(S)と原水の最大吸収波長における吸光度(S)の除去率がほぼ同じであるのに対し反応染料の場合は異なっている。反応染料排水の場合の着色度(S)と吸光度(S)の除去率の関係を図4-3-6に示す。

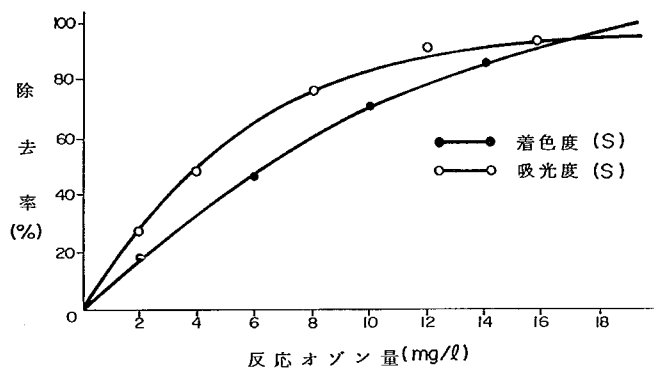


図4-3-6 反応染料排水の2次処理水の着色度(S), 吸光度(S)の除去率

分散染料排水の溶解性の着色分は3で述べた様に活性汚泥処理では着色度(S)としては全く除去されず色相が黄色を呈し2次処理水中に残り、2次処理水中に完全に溶解しているものと思われるがオゾン酸化では他の着色排水と比較して脱色されにくい。この原因については明らかでない。従って2次処理水中にたとえ溶解している着色物質でも、その着色排水の着色性状等により脱色効果が著しく違い、又、2次処理水中の着色分のうち不溶解性のものが大半を占めている場合の脱色は一般的に溶解性による着色分が大半を占めている2次処理水の脱色と比較すれば効果が劣ることが明らかとなった。

4-3-2 活性炭吸着処理

活性炭の細孔分布が異なることから活性炭の種類によりその脱色性能に差があることは知られているが、今回の等温吸着実験でも同様な結果となった。原水の着色度(S)を表4-3-2に示す。

表4-3-2 原水の着色度(S)

反応染料	硫化染料	分散染料	塩基性染料	生し尿	一般家庭下水
56.4	9.4	25.2	11.0	22.5	8.7
(333 ~ 839)	(7.7 ~ 107)	(21.8 ~ 28.3)	(6.6 ~ 15.7)	(18.8 ~ 27.9)	(8.7 ~ 8.7)

前述した3つの活性炭にて行なった等温吸着実験結果より求めた K , $1/n$ 値を表4-3-3に示し、塩基性染料排水と一般家庭下水を除き他の着色排水の2次処理水に対して一番脱色効果が認められたクラレGWC(Ⅱ)についての等温吸着線を図4-3-7に示す。

表4-3-3 K , $1/n$ 値

	K			$1/n$		
	クラレ GWC(Ⅱ)	タケダ X-6,000	三 菱 Diahope -006	クラレ GWC(Ⅱ)	タケダ X-6,000	三 菱 Diahope -006
反 応 染 料	177.0	123.0	0.45	0.18	0.21	1.51
硫 化 染 料	38.0	22.2	0.25	0.70	0.89	0.72
分 散 染 料	26.6	9.7	0.14	0.87	1.19	2.48
塩 基 性 染 料	22.2	26.0	0.83	1.48	1.28	1.61
生 し 尿	62.0	52.0	8.0	0.48	0.42	0.73
一 般 家 庭 下 水	36.0	51.0	16.0	0.57	0.65	0.82

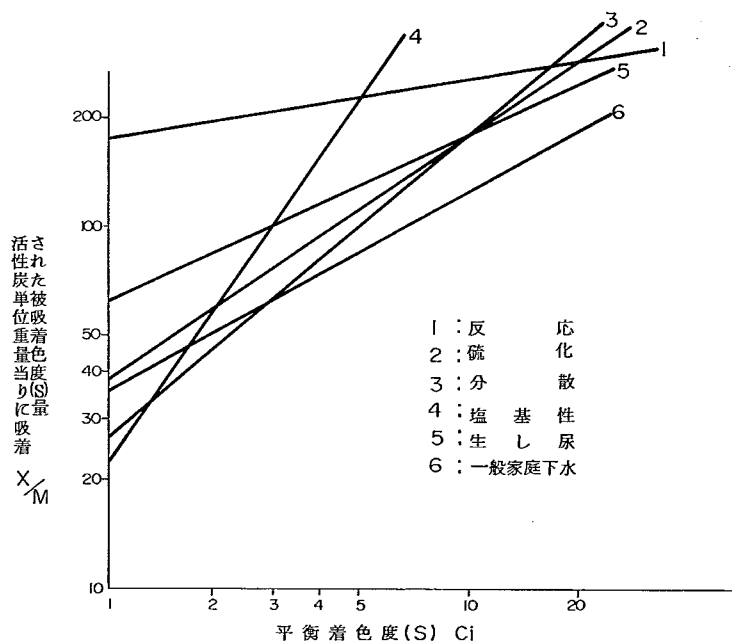


図4-3-7 クラレGWC(Ⅱ)の等温吸着線

活性炭の等温吸着実験ではオゾン酸化による脱色処理と同様着色排水により脱色性能に大きな差が生じたと同時に活性炭の種類によっても差が認められた。表4-3-3、図4-3-7より反応染料排水が特に脱色性能がよく塩基性染料排水が一番悪い。又、生し尿と一般家庭下水はオゾン酸化とは逆に生し尿の方が活性炭の場合は脱色されやすい。塩基性染料排水の2次処理水の脱色性能が特に劣った原因については明らかでないが、ただ前述した様にモデル排水でなく実排水の場合についてもこの様な結果となるかは疑わしい。活性炭による脱色は活性炭の細孔分布の状態と2次処理水中の着色分の分子の分布状態により決まるであろう。

反応染料排水の2次処理水が活性炭により脱色される模様を図4-3-8に示す。活性炭吸着による脱色処理はオゾン酸化による脱色処理とは異なり着色物質そのものを吸着除去することから脱色が進行することがわかる。

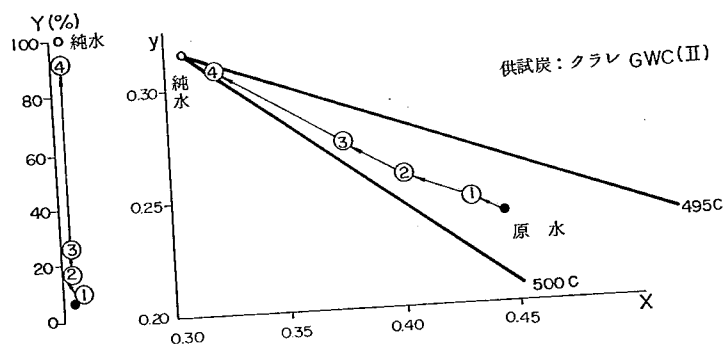


図4-3-8 反応染料排水の色度図
(活性炭吸着)

4-4 ま と め

第3章の着色排水を含む下水の活性汚泥処理による脱色効果実験から得られる2次処理水をオゾン酸化と活性炭吸着による処理法で脱色処理実験を行なった。

2次処理水の着色は主として溶解性の着色分によるもの、主として不溶解性の着色分によるものとに分けられるが、オゾン酸化処理による脱色は前者の場合は分散染料排水を除いて非常に脱色効果があった。オゾンは、まず溶解している発色機構を破壊することからこのような結果となるものと考えられる。分散染料排水の溶解している着色分の場合は他の溶解している着色の脱色と比較して著しく効果が劣るが、この原因については明らかにすることは出来なかった。又、活性炭吸着による脱色も、着色排水によりその脱色性能が大きく違ふと共に活性炭の種類によっても大きく異なることが明らかになったが、これは活性炭の細孔分布と2次処理水中の着色物質の分子の分布により決まるものと思われる。

今後の課題としては、疎水性染料の代表的なものの1つに上げられている分散染料排水の2次処理水に黄色を呈して残存する溶解性の着色分が他の溶解性の着色分と比較して脱色効果が劣る理由、又、各着色排水の2次処理水の着色分の分子量分布や、その分布と活性炭吸着性能との関係等についてゲル透過などにより明らかにすることがあげられる。

参 考 文 献

- 1) 建設省土木研究所下水道部：「着色排水等に起因する着色の評価方法と脱色に関する調査報告書（その1）」、土木研究所資料第1366号、昭和53年3月
- 2) 小沢ら：第9回下水道研究発表会講演集（1972）

5 着色性物質を排出する工場排水の脱色に関する物理化学的処理実験

5-1 はじめに

着色性物質を排出する工場排水の代表的なものとして染色工場からの排水がある。下水道処理区域内にこれらの染色工場が立地している場合、そこから排出される着色排水の脱色処理方式として、下水管渠に流入させる前に脱色処理をする除害施設方式、共同除害施設方式と、各染色工場からの着色排水を一括して処理し公共用水域へ放流する特定公共下水道による処理方式が考えられる。本年度はこれらの方式による脱色処理の可能性について検討してみるための染色工場排水から排出される着色排水の物理化学的脱色処理実験を行なった。

脱色処理実験を行なう場合、染料によりその脱色効果が著しく違うことが認められているため各染料別の染色工場排水の脱色処理実験を行なうこととし、今回は建築、ナフトール、分散、反応の4染料排水について脱色効果が期待される薬品処理、オゾン酸化処理、活性炭吸着処理と、これらを併用した処理についてそれぞれ実験を行なった。

5-2 実験に供した試料

本実験に供した試料としては染色工場において染色工程以降から排出される着色排水を採水したものとした。また採水した試料は水質の変化を防止するため原則として冷蔵庫に保管し実験毎に各々取り出して実験用試料として用いた。なお活性炭によるカラム連続通水用の試料については、同一試料を大量に必要とするため前述したように冷蔵庫には保管しなかった。また、実験上の必要上、一部染料を溶解したモデル排水を作製し実験用の試料として用いた。

5-2-1 建築染料排水

建築染料排水は2-4-1において水質の性状と経時変化調査を行なったMS晒染工場は前述したように通常の建築染料排水の性状とは異なるので2-3-1で述べたDD染色、TH染色、TE染工の3社の着色排水を採水し実験試料とした。なおDD染色、TH染色からの試料の採水は染色染浴の残液を水で30倍に希釈したものを実験試料とした。なお薬品処理ではDD染色、オゾン酸化処理では前述した3社のほかにMS晒染工場から採水したものを試料として実験を行なった。

5-2-2 ナフトール染料排水

ナフトール染料排水は2-3-2で述べたMT染工、KJ染工の2社から採水し試料とし、なお2-4-2において述べたようにMT染工の排水中には、一部酸性染料排水が混入しているため必ずしもナフトール染料排水だけではない。薬品、オゾン酸化処理とも2社から採水したものを試料として実験を行なった。

5-2-3 分散染料排水

分散染料排水は2-3-3で述べたTK染工、DD染化、TG染工、FT工業の4社から採水し試料とした。なお分散染料排水は2-4-3で述べたように還元洗浄する際ハイドロサルファイトを用いているためヨウ素消費量が高く、オゾン消費が著しいため、還元性物質のない分散染料排水についての脱色処理の効果をみるため、市販の染料を10mg/l程度の濃度に水で希釈したモデル排水を作製し試料とした。

薬品処理、オゾン酸化処理では前述した4社、活性炭による等温吸着処理ではTK染工から採水したものを試料として実験を行なった。なおオゾン酸化処理実験では前述したモデル排水についても同様にこなってみた。

5-2-4 反応染料排水

反応染料排水は2-3-9で述べたES染工で採水したものを試料として実験を行なった。なお2-4-4で述べたように実験試料には一部顔料が混入している場合、あるいは当工場において排水系統の変更により精練排水が混入している場合もあり、必ずしも2-3-9で述べた染色工程以降で発生する反応染料排水ではない試料を一部実験に供したものとと思われる。

5-3 実験方法

5-3-1 薬品処理

薬品処理による脱色処理実験は建染染料排水、ナフトール染料排水、分散染料排水、反応染料排水について行なった。本実験はジャーテスターによる回分実験で行ない使用した薬品

表5-3-1 薬品名

	薬 品 名	摘 要
無 機 凝 集 剤	硫 酸 バ ン ド	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 \sim 18H_2O$ として
	P A C	アルミナ分10%
	塩 化 第 二 鉄	$FeCl_3$ として
	硫 酸 第 一 鉄	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ として
	消 石 炭	$Ca(OH)_2$ として
高 分 子 凝 集 剤	アニオン系高分子凝集剤	東亜合成(株)製A-101
	カチオン系高分子凝集剤	〃 C-10
Penton 試薬	過酸化水素・硫酸第一鉄	過酸化水素(有効分35%)
酸 化 剤	次亜塩素酸ソーダ	有効塩素6%
還 元 剤	ハイドロサルファイト	—

は表5-3-1に示す通りである。各染色排水についての適用薬品および添加量はそれぞれ予備実験を行なって決め、薬品、添加量の組合せを1染料排水あたり約80ケース選定し実験を行なった。各染料排水あたり1ケースにつき異なる試料で4回の回分実験をした。攪拌条件、実験の手順等は通常のジャーテスターによる実験とは同様に行なったが、Fenton¹⁾²⁾³⁾試薬による実験についての反応pHは2~4が最適であると報告されているので本実験においては反応pHを4とした。また反応時間についても0.5~3時間必要としていることから反応時間については0.5~1時間とした。また無機凝集剤の最適凝集pHは、硫酸バンドで5.5~8.0、PACは7.8前後、硫酸第一鉄は8.5~11.0、塩化第二鉄は8.5~11.0であるが、⁴⁾予備実験の結果から本実験における凝集pHは硫酸バンド7.5、塩化第二鉄7.0、硫酸第一鉄9.0としpH調整剤としては消石灰を用いた。なお反応染料排水については凝集pHを変えた。このことについては5-4-4で後述する。

5-3-2 オゾン酸化処理

本実験は図5-3-1に示すように回分実験で行なった。また本実験に使用したオゾン発生機の仕様は表5-3-2に示す通りである。実験試料の反応オゾン量の調整はオゾン発生

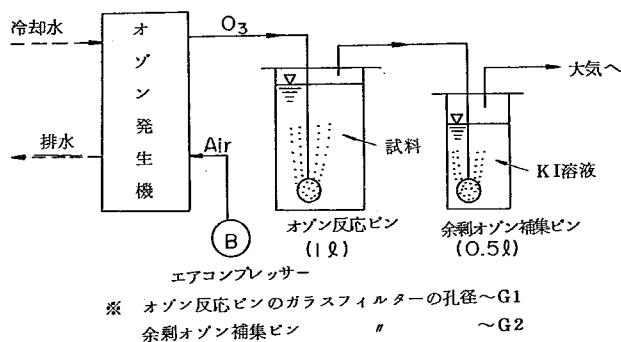


図5-3-1 回分実験装置

機の通電時間を変えることにより行ない、オゾン反応ビンからの余剰オゾンを測定することにより反応オゾン量を求めた。すなわち下式に示す通りである。

$$\text{反応オゾン量 (mg/l)} = \{ \text{単位時間当りのオゾン発生量 (mg/分)} \times \text{通電時間(分)} \} - \text{余剰オゾン量 (mg)}$$

表 5-3-2 オゾン発生機の仕様

電源および容量		単相 100V 50/60Hz 50VA	
オゾン発生量	方 式	無 声 電 圧	
	原料ガスの種類	乾 燥 空 気	
	〃 の 量	1.5 l/min	
	生 成 量	0.9 g/Hr (50Hzの場合は5/6倍)	
	生成量可変範囲	0~100% (電圧調整器による電圧調整)	
冷 却 条 件	オゾナイザ印加電圧および消費電力	12K 25W/Hr (50Hzの場合は5/6倍)	
	方 式	水 冷	
原料ガスの乾燥	必 要 水 量	0.1 l/min 以上	
	乾燥剤 (シリカゲル) による		

なおオゾン濃度測定法はヨウ化カリウム法によった。1試料あたり反応オゾン量を5回変化させ、その際のオゾン発生機の通電時間の調整は試料の着色度等の水質の性状にあわせ適宜変化させた。オゾン酸化処理による脱色処理実験は建染、ナフトール、分散、反応の4染料排水について行ない、1染料排水あたり10以上試料をかえて行なった。

5-3-3 活性炭吸着処理

本実験は等温吸着実験、吸着速度実験、カラム連続通水実験により行なった。実験を行なった染色排水としては親水性染料である反応染料と疎水性染料は分散染料排水とした。なお分散染料排水については等温吸着実験だけを行なった。実験に供した活性炭としては表5-3-3に示す通りである。

表 5-3-3 実験に供した活性炭とその特性

項目 供試炭名	粒 度 mesh or mm	乾 燥 減 量 (%)	見 掛 比 重 (g/cc)	硬 度 (%)	PH	比 表 面 積 (m ² /g)	強 熱 残 分 (%)	ヨウ素 吸着量 (mg/g)	メレ ン ブルー 脱色力 (m/g)	ベンゼン 吸着量 (%)
ビツバ ーグ社 Calgon SGL	0.65~ 0.80 mm JIS K 1412	2.0以下 JIS K 1412	0.48 JIS K 1412			950~ N ₂ BET法	0.8以下 JIS K 1470	900 以上 JIS K 1470		
ビツバ ーグ社 Calgon CAL	0.50~ 0.60 mm JIS K 1412	2.0以下 JIS K 1412	0.44 JIS K 1412			1000~ 1100 JIS N ₂ BET法	8.5以下 JIS K 1470	1000 以上 JIS K 1470		

タケタ薬 品工業 X- 7000	8~32 mesh JIS K 1412	5.0以下 JIS K 1412	0.45~ 0.5 JIS K 1412	98 以上 JIS 1412		900 ~ 1200 N ₂ BET法		900 ~ 1150 JIS K 1470		
タケタ薬 品工業 X- 7100	X-7000 を酸洗して精製したもの									
タケタ薬 品工業 X- 6000	8~32 mesh JIS K 1412	5.0以下 JIS K 1412	0.4~ 0.45 JIS K 1412	90 以上 JIS K 1412		900 ~ 1200 N ₂ BET法		850 以上 JIS K 1470		
クラレケ ミカル KW	6~32 mesh JIS K 1412	2.0 JIS K 1412	0.430 JIS K 1412	97.0 JIS K 1412	7.8 JIS K 1412	1100 N ₂ BET法	3.1 JIS K 1470	1080 JIS K 1470		36.8 JIS K 1412
クラレケ ミカル GW(I)	8~32 mesh JIS K 1412	2.1 JIS K 1412	0.442 JIS K 1412	89.8 JIS K 1412	8.0 JIS K 1470	1070.4 N ₂ BET法	6.4 JIS K 1470	924 JIS K 1470		28.4 JIS K 1412
クラレケ ミカル GW(II)	8~32 mesh JIS K 1412	1.8 JIS K 1412	0.408 JIS K 1412	90.9 JIS K 1412	8.0 JIS K 1470	754.3 N ₂ BET法	7.2 JIS K 1470	785 JIS K 1470		20.3 JIS K 1412
第一炭素 工業 DSW-I	8~32 mesh JIS K 1412	2.0 JIS K 1412	0.402 JIS K 1412	99.0 JIS K 1412	5.6 JIS K 1470			1014 JIS K 1470		41.2 JIS K 1412
フジサワ 薬品工業 A-CW	8~32 mesh JIS K 1412 改正法		0.40 ~ 0.50 JIS K 1412 改正法	93 以上 フジサワ 法	8~10 JIS K 1470	1000 以上 N ₂ BET法	10 以下 JIS K 1470	1000 以上 JWWA K 113		28 以上 JIS K 1412
三井コー クス工業 SL 1030 F	10~32 mesh (0.5~ 1.5) JIS K 1412	3.0 以下 JIS K 1412	0.49 ~ 0.51 JIS K 1412	99 以上 JIS K 1412	8.5~ 9.5 JIS K 1470	900 N ₂ BET法	15~16 JIS K 1470	990 JIS K 1470	160 JIS K 1470	
三井コー クス工業 SL 1300 S										
三菱化成 工業 Diahope 006	0.5~ 1.5mm JIS K 1412		0.44 ~ 0.47 JIS K 1412	88~92 三菱化成 法		1100~ 1250 N ₂ BET法	3~5 JIS K 1470	1000~ 1100 EPA法	200 ~ 220 JIS K 1470	
三菱化成 工業 Diahope 008	0.42 ~ 1.68mm JIS K 1412		0.45 ~ 0.47 JIS K 1412	90~98 三菱化成 法		1100~ 1200 N ₂ BET法	4.3~ 6.0 JIS K 1470	1100~ 1150 EPA法	170 ~ 210 JIS K 1470	

丸 ツル ミコール GL- 30	8~32 mesh JIS K1412		0.40 JIS K1412	93.2 JIS K1412	8.9 JIS K1470	1010 N ₂ BET法	4.0 JIS K1470	997 JIS K1470	170 JIS K1470	
丸 ツル ミコール GL- 30N	GL-30 を酸洗して精製したもの									
二村化学 工業 丸 CW- 130A	10~30 mesh JIS K1412	1.6 JIS K1412		95.0 JIS K1412	6.3 JIS K1470		2.8 JIS K1470	1150 JIS K1470	200 JIS K1470	40.0 JIS K1412
二村化学 工業 丸 CW- 130B	10~30 mesh JIS K1412	1.9 JIS K1412		95.0 JIS K1412	10.0 JIS K1470		4.6 JIS K1470	1150 JIS K1470	200 JIS K1470	40.0 JIS K1412
二村化学 工業 丸 CW- 830B	8~30 mesh JIS K1412	1.8 JIS K1412		94.5 JIS K1412	10.5 JIS K1470		4.7 JIS K1470	1140 JIS K1470	170 JIS K1470	38.2 JIS K1412
太平洋研 丸 BAC- MP	0.25 ~ 0.60mm JIS K1412		0.5 ~ 0.6 JIS K1412			800 ~ 1200 N ₂ BET法		800 ~ 1200 JIS K1470		
太平洋研 丸 BAC- LP	0.40 ~ 0.84mm JIS K1412		0.5 ~ 0.6 JIS K1412			800 ~ 1200 N ₂ BET法		800 ~ 1200 JIS K1470		

(1) 等温吸着実験

供試炭を乳鉢にて粉砕して、100meshのフィルに通過したものを105~110℃に調節した恒温乾燥器中で2時間乾燥し、デシケーター中で放冷した。そして容量500 mlの共栓三角フラスコにこの供試炭を0.2、0.5、1.0、2.0 gをおのおの測りとり、これにメンブレンフィルター（孔径1 μ m）で吸引濾過した供試料500 mlを加えよく振り混ぜ、20℃に調整した恒温室に一昼夜放置した後、メンブレンフィルター（孔径0.45 μ m）で吸引濾過した。つぎにその濾液を着色度(S)測定法に準じて測定し、その着色度吸着量を算出した。なお反応染料排水についてはすべての供試炭につき3~5回、分散染料排水については反応染料排水に対して効果が認められた10種類以上の活性炭を選び、各々の供試炭について3回実験を行なった。また活性炭の吸着能に及ぼすpH、温度、溶解性CODの影響を求めため、昭和51年度の実験において最も脱色性能が優れていたクラレGWC(II)を供試炭として行なった。なお分散染料排水についてはpHの影響についてのみ実験した。実験方法としては前述した通常の方法で行ない、pHは12、10、8、6、4の5段階に、

溶解性CODは硫酸バンドの添加を400、800 mg/l の2段階に変化させることにより実験試料の溶解性CODを調整し、各々2回実験した。

(2) 吸着速度実験

実験に供した試料としては硫酸バンドを0、1,500、2,000、2,500 mg/l 添加し、凝集沈殿処理して得られる処理水とした。供試炭としては表5-3-3よりクラレGWC(II)、タケダX-6000、三菱Diahope-008、カルボンSGLの4種類である。実験方法としては5-3-3(1)と同様粉末炭を用い、前述した適量の実験試料に粉末炭を0.5 g/l 添加しラボスターラーで攪拌し、時間の経過に従って一定量の活性炭懸濁液を抜き取り、同時に先ず孔径1 μm のメンブレンフィルターで濾過し、さらに孔径0.45 μm のメンブレンフィルターで吸引濾過し、濾液のCODと着色度(S)を測定した。活性炭懸濁液吸引採取時間としては5、10、30、60分とした。実験回数としては各試料、供試炭につき1回行なった。

(3) カラム連続通水実験

本実験における実験装置は図5-3-2に示す通りである。反応染料排水は2-4-4の水質調査結果からSS、濁度とも10~30 mg/l であるためカラム通水の前処理としては急速濾過法とした。

反応染料排水を原水貯槽に入れ、重力濾過方式にて急速濾過した後、所定の高さに供試炭を充填したカラムに下向流方式にて通水し実験を行なった。供試炭としては吸着速度実験と同様クラレGWC(II)、タケダX-6000、三菱Diahope-008、カルボンSGLの4種類とし、4つの供試炭を同時に実験することは実験装置数等により不可能のため同一の排水を2つの供試炭にてカラム通水し、2つの供試炭のうち1つをクラレGWC(II)として比較実験を行なった。実験条件は、急速濾過については表5-3-4に示す通りであるがカラム通水実験はLV=100 $\text{m}^3/\text{日}$ 、また図5-3-2に示す様に4カラムにて行ない、そ

表5-3-4 急速濾過処理の実験条件

塔内径、長さ、材質	30 ϕ , 3.5m, 塩化ビニール製
最大損失水頭	2.5m
珪砂充填高さ	30cm
アソスラサイト充填高さ	70cm
珪砂均等係数、有効径	1.35~1.4, 0.6 mm
アソスラサイト均等係数有効径	1.35~1.4, 1.8 mm
線流速 (LV)	300 $\text{m}^3/\text{日}$

それぞれのカラムにサンプリングコックを設け各カラムとも等量の活性炭を充填しておいた
ので各々のサンプリングコックから処理水を採水すればS V=4、2、1.3、1.0の条件
となった。試料の通水は試料の着色度により7~21日間行なった。なお採水した排水の
pHが高い場合は pH 調整して実験試料とした。

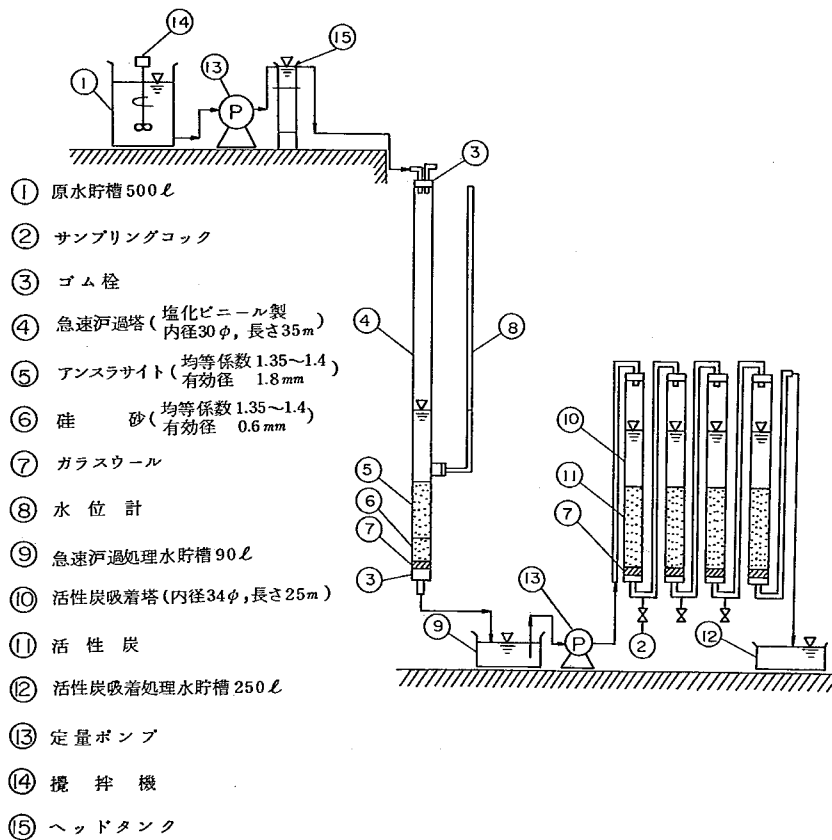


図 5-3-2 カラム連続通水実験装置

5-3-4 併用処理

併用処理は5-3-1～3の各単独処理では期待した脱色効果が得られなかった場合、あるいは単独処理よりも他の処理方法と併用処理した方が脱色効果が向上する場合について実験を行なった。各々の実験方法は5-3-1～3と同様である。

水質試験項目は水温、pH、濁度、SS、COD、アルカリ度、ヨウ素消費量、吸光度(S)、吸光度(T)、着色度(S)、着色度(T)とし測定は各処理法の必要性に応じて行なった。また、着色度(S)、着色度(T)の測定セル長は10mmで測定し、着色度の測定方法は「工場排水等に起因する着色の評価方法と脱色に関する調査報告書(その1)」、土木研究所資料第1366号、昭和53年3月の方法により、その他は下水試験法、工場排水試験法により測定した。

5-4 実験結果と考察

5-4-1 運染染料排水

(1) 薬品処理

2-4-1においてMS晒染工場での建染染料排水の水質の経時変化調査は注染工程排水のためベントナイト等の濁質が多量に含有されており、この排水を試料として予備実験したところ脱色処理より、むしろ濁質除去が重点になるため建染染料排水はDD染色から採水したものを試料とした。

実験に供した試料の水質は表5-4-1に示す通りである。

表5-4-1 実験試料の水質

	水 温 (℃)	p H	濁 度 (度)	S S (mg/l)	アルカリ度 (mg/l)	着色度(S)	着色度(T)
最 大	11.0	12.3	9.0	14.4	385.5	18.2	22.7
最 小	7.0	10.3	0.1	0.1	204.8	3.7	7.0
平 均	9.5	11.1	4.7	5.6	257.4	9.0	13.0

この試料は前述した様にDD染色から採取したもので、DD染色は2-3-1で作業内容を述べたが合繊の綿側の方の染色に建染染料を使用しているもので、そこから排出される排水は糸染のためバッチ式で染色加工して水洗するため、一工程のうちで排出される排水の水質は著しく変動し、最初に排出される排水は着色度も高く、水洗の最終工程ではもう着色度がほとんどない排水が排出されるので、どの段階で採水するのが良いか判断が難しいため、この実験での試料は染色残液を30倍に水で希釈したものを用いることとした。(実際の工程でも水洗されることにより約30倍に希釈される)2-3-1で述べた様に建染染料は苛性ソーダとヒドロサルファイトを助剤として染色することから排水はアルカリ性を示している。しかしアルカリ度は低く、濁度、SSも少ない。また着色

度も低く、着色度(S)/着色度(T)の平均値は 69.3 %であった。

無機凝集剤の単独処理実験による実験結果は図 5-4-1~2 に示す通りである。

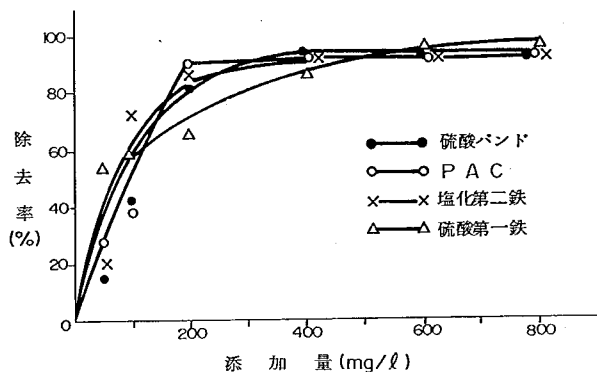


図 5-4-1 無機凝集剤添加による着色度(S)の除去

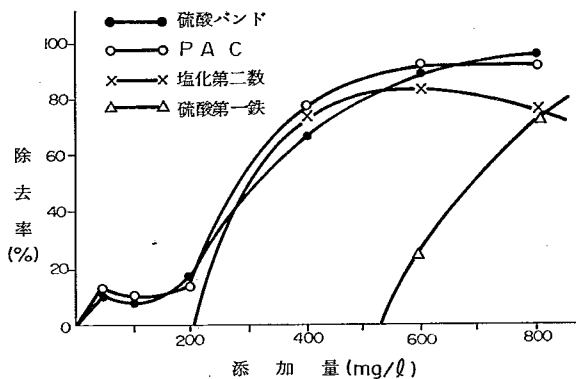


図 5-4-2 無機凝集剤添加による着色度(T)の除去

着色度(S)については 4 つの無機凝集剤ともほぼ同様の除去率を得ることがわかった。すなわち 90 % 以上の着色度(S)の除去率を得るには硫酸バンド、PAC、塩化第二鉄では、400mg/l 以上、硫酸第一鉄では 600mg/l 以上の添加量で期待出来ることがわかる。逆に着色度(T)の除去率については図 5-4-2 から硫酸バンド、PAC は同じアルミ塩のためほぼ同様な結果を得たけれども、塩化第二鉄、硫酸第一鉄は前者と全く異なった結果となった。すなわち塩化第二鉄による処理の場合は添加量 200mg/l、硫酸第一鉄は 550mg/l

までは除去率が負になる。着色度(T)の除去の模様を1例をあげて色度図上に表わしてみると図5-4-3~5の様になる。

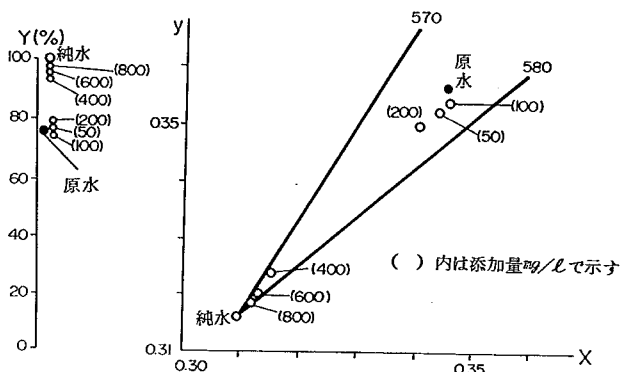


図5-4-3 硫酸第一鉄添加による色度図

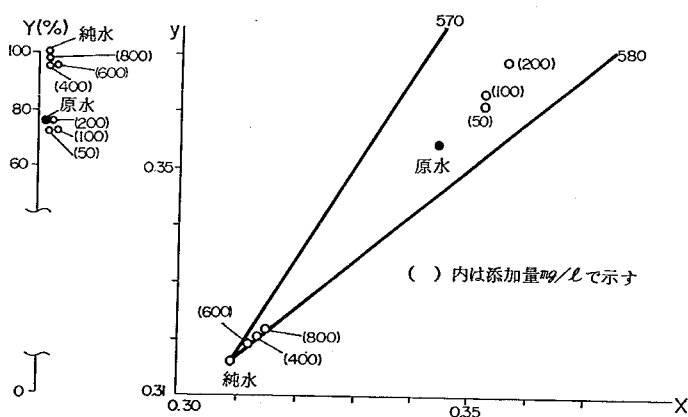


図5-4-4 塩化第二鉄添加による色度図

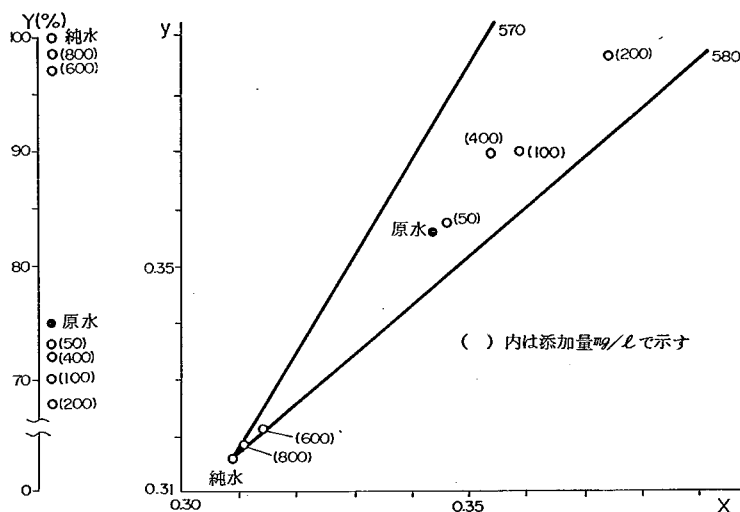


図 5-4-5 硫酸第一鉄添加による色度図

なお PAC については硫酸バンドとは同様な色度図となる。図 5-4-3 から硫酸バンド添加による脱色は添加量の増加とともに刺激純度が減少し明度が増加することにより純水との色差がなくなることで行なわれるわけだが、たゞ添加量 50 mg/l の処理の場合よりも添加量 100 mg/l の処理の場合の方が除去率が低下する理由としては 50、100 mg/l の添加でもフロクの形成はあるけれども沈降するだけの大きなブロックにはならず処理水中に沈降せずに残るためどうしても 50 mg/l より 100 mg/l の添加の方が微細なフロクが形成されるためにそれが処理水の着色度(T)の増加をもたらしている原因である。塩化第二鉄と硫酸第一鉄添加による脱色処理を図 5-4-2 と図 5-4-4~5 よりみると硫酸バンド添加による脱色処理とは異なり塩化第二鉄では添加量 200 mg/l まで、硫酸第一鉄では 500 mg/l まで原水よりも刺激純度が増加し、明度が減少することで原水よりも着色度(T)が増加する結果となっている。これは原水の色相が主波長が約 576nm であるため黄色を呈しており、また凝集剤中に含まれている鉄塩が微細なフロクだけを形成し沈降せずに処理水中に残るためその鉄分の色の影響が出ている。塩化第二鉄の場合は 200 mg/l 以上の添加量から次第に沈降しうる大きなフロクを形成するようになる。また、600 mg/l 程度の添加が除去率のピークとなり、それ以上は過剰の添加となる。また、硫酸第一鉄では 500 mg/l 以上の添加で初めて凝集沈殿し、それより少量の場合は一鉄が原

水中の溶存酸素により酸化され水酸化第二鉄に変化するとどまり塩化第二鉄と同様処理水中に鉄分の影響が生じる結果となる。またアルミ塩と比較して鉄塩による脱色処理はどうしても処理水中に鉄分が残るため着色度(T)の除去は劣る。

また原水の最大吸収波長における吸光度は色素濃度に比例するけれども吸光度除去率は着色度除去率と同様の結果となった。微細なフロックを大きなフロックに形成させ沈降を促進する目的でアニオン系高分子凝集剤と前述した無機凝集剤との併用処理について硫酸バンドを1例にして実験結果を図5-4-6~7に示す。

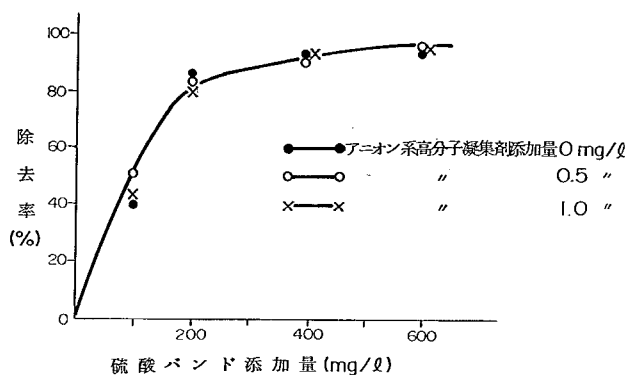


図5-4-6 硫酸バンドとアニオン系高分子凝集剤添加による着色度(S)の除去

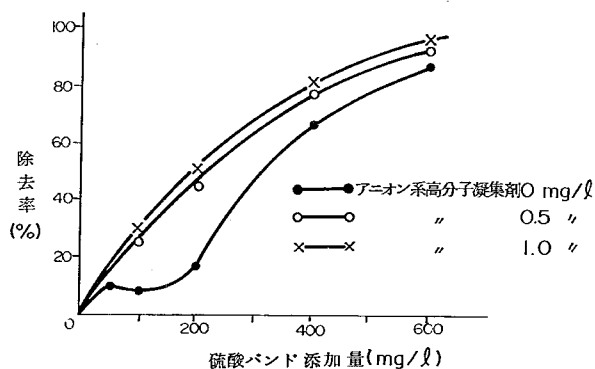


図5-4-7 硫酸バンドとアニオン系高分子凝集剤添加による着色度(T)の除去

図5-4-6~7からアニオン系高分子凝集剤を添加することにより着色度(S)の除去は無添加の場合と比較しても大きな相違は認められなかったが着色度(T)の除去については効果があることがわかった。これは前述した様にアニオン系高分子凝集剤の添加により微細なフロックが大きなフロックを形成し沈降するためである。実際の排水処理施設ではアニオン系高分子凝集剤を1~2 mg/l 添加している例が多い。またアニオン系高分子凝集剤を添加した場合のもう1つの利点は凝集沈殿処理する際発生する汚泥の濃縮化である。このことについてメスシリンダーによる30分後のSVについて無機凝集剤600 mg/l 添加の場合の例を図5-4-8に示す。図5-4-8からアニオン系高分子凝集剤を1 mg/l 添加すると無添加の場合と比較してSVが40~60%減少し凝集沈殿処理から発生する汚泥の処理の大きな利点となる。また各無機凝集剤により大きくSVも異なっているが、

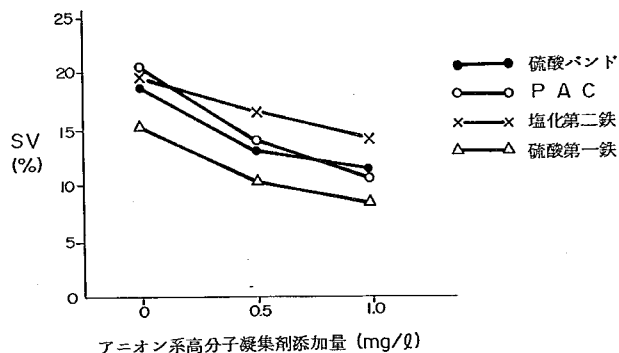


図5-4-8 アニオン系高分子凝集剤を添加することによるSVの変化

これは原水のpH、凝集pH、及び凝集剤の酸性度が影響している。硫酸第一鉄のSVが他の凝集剤より小さいのは、建築染料排水は表5-4-1に示す様に原水のpHが11.1と高く、また硫酸第一鉄の凝集pHが9.0~10.0と他の凝集剤に比較してアルカリ性側にあり、また酸性度も塩化第二鉄などと比べ小さいためである。また鉄塩とアニオン系高分子凝集剤との併用処理では塩化第二鉄はアニオン系高分子凝集剤の無添加の場合と比較してほとんど着色度除去率の向上は認められなかったが、硫酸第一鉄では50~70%程度除去率が向上した。しかしアルミ塩と比較すればやはり除去率が劣った。

排水処理における酸化剤としては塩素、オゾンが広く用いられているが前者については有機塩素化合物の生成により放流先の水域に生息する水生動物への毒性の増大が問題とな⁴⁾っており、後者については設備費、運転費とも一般的に高価であると言われている。過酸

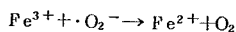
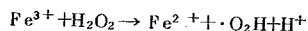
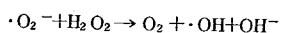
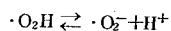
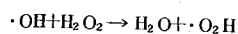
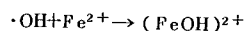
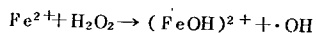
化水素は分解すれば酸素と水だけであり有害な酸化物を生成しない。また有効酸素当たりの価格も表5-4-2に示す様に安く、過酸化水素単独では酸化力は弱い¹⁾が、過酸化水素

表5-4-2 代表的酸化剤の価格

酸 化 剤	純 度	単 価	活性酸素単価
過 酸 化 水 素	35%	140円/kg	850円/kg-(o)
次亜塩素酸ソーダ	有効塩素 12%	30 "	1,109 "
オ ズ ン	100%	570* "	1,710 "

*) 発生変動費のみ

と鉄塩とを共存させると強力な酸化力を発揮する。特に過酸化水素と第一鉄塩の溶液は、⁶⁾
Fenton 試薬とよばれ、その反応機構については次の様に結論づけられている。⁷⁾



この反応の際生成するヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)が強力な酸化力を発揮するわけである。Fenton 試薬による染色排水の脱色処理についての有効性はすでに報告されている¹⁾²⁾³⁾が、運染染料について脱色処理が可能かどうか実験した結果を図5-4-9~10に示す。Fenton 試薬による脱色処理は前述した無機凝集剤による脱色効果と比較して著しく劣っている。特に過酸化水素の添加量が脱色効果に及ぼす影響はあまり認められなかった。²⁾北尾らによれば脱色率は過酸化水素濃度が高くなるにつれて増加するが、 Fe^{2+} の濃度変化(9.5~47.5mg/l)に対しては、① Fe^{2+} 濃度が高くなるにつれて脱色率が減少する(フロック形成しない)、② Fe^{2+} 濃度が高くなるにつれて脱色率が増大する(フロックを形成する)、③脱色率に極小値を持つ(少量のフロックを形成する)、の3つのパターンに分れるとしているが、今回の実験においては前述した3つのパターンにあてはまるものはなかった。過酸化水素の添加による効果があまり認められず、むしろ硫酸第一鉄の添加量の方が脱色効果に大きく影響を及ぼしている。この理由として考えられる点は運染染料排水に含まれるハイドロサルファイトによる還元作用によって過酸化水素の活性酸素を消費するためであろうと思われる。

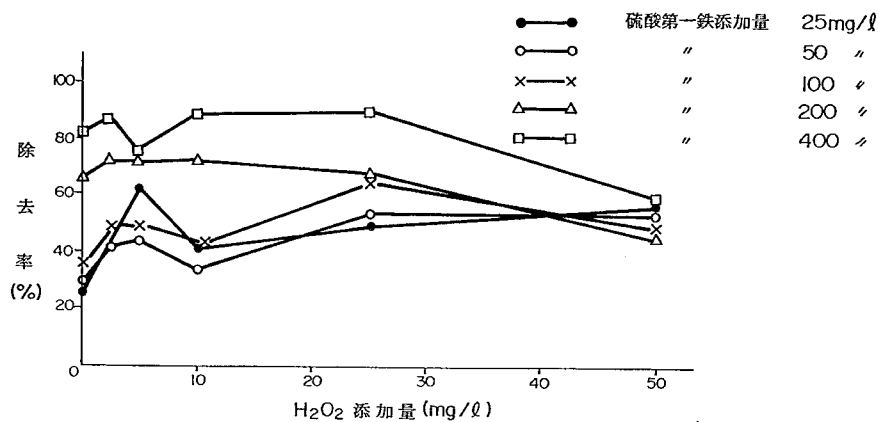


図 5-4-9 Fenton 試薬添加による着色度(S)の除去

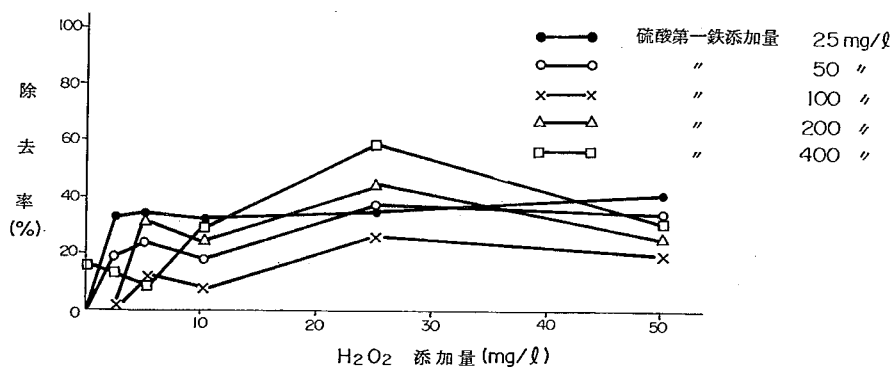


図 5-4-10 Fenton 試薬添加による着色度(T)の除去

実験試料のヨウ素消費量とCODを表5-4-3に示す。

図 5-4-3 実験試料のヨウ素消費量とCOD

	ヨウ素消費量 ($\frac{mg}{l}$)	COD ($\frac{mg}{l}$)
最 大	874.9	85.8
最 小	222.3	42.6
平 均	469.1	66.2

1) 水谷らによると過酸化水素の添加量とCOD除去との関係について図5-4-11のような結果を得、染色排水の脱色処理の場合は $H_2O_2(O)/COD_{Cr} = 1.0$ 以下の少量で済むと報告している。本実験についてみると過酸化水素添加量 100 mg/l の場合について

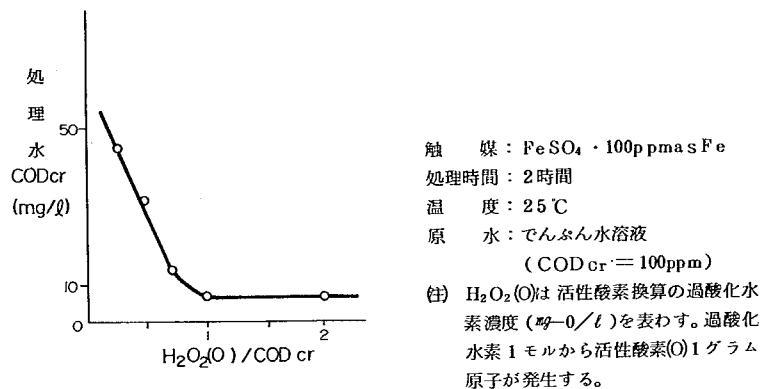


図 5-4-11 過酸化水素添加量の影響¹⁾

みてみると $H_2O_2(O)/COD_{Mn} \approx 0.36$ である。

建染染料排水の薬品処理による実験について述べたが無機凝集剤による処理では硫酸バンド、PACのアルミ塩による場合は着色度(T)の除去は 600 mg/l 以上添加すれば90%以上の除去率を得られるのに対して塩化第二鉄、硫酸第一鉄の鉄塩による処理は平均して90%以上の除去率を得ることは出来なかった。これとは逆に着色度(S)の除去については無機凝集剤の種類により大きな相違は認められず 600 mg/l 以上の添加で90%以上の除去率を得ることが明らかになった。これは建染染料は疎水性染料のため $0.45\mu\text{m}$ 以下の染料分子でも容易に凝集するからである。また、アニオン系高分子凝集剤を添加することにより着色度(T)の除去効果も向上し汚泥量も減少した。硫酸第一鉄の凝集pHが高く、また建染染料排水もアルカリ性のため、硫酸第一鉄とアニオン系高分子凝集剤の併用により(例えば硫酸第一鉄 $800 \sim 1,000\text{ mg/l}$ 、アニオン系高分子凝集剤 $1 \sim 2\text{ mg/l}$ の添加等)アルミ塩と同じような除去率を得られればpH調整剤としての消石灰の添加量も他の凝集剤と比較して少量でよく、図5-4-8に示すように汚泥量も少量となり有利である。Fenton 試薬の建染染料排水の脱色処理は不適であることがわかった。これは建染染料排水中に含まれているハイドロサルファイトの影響により過酸化水素の酸化力が弱められるためであると思われる。

(2) オゾン酸化処理

本実験に供した試料の水質は表5-4-4に示す通りである。

表5-4-4 実験試料の水質

	水 温 (℃)	P H	濁 度 (度)	S S (mg/l)	C O D (mg/l)	ヨウ素消費 量(mg/l)	着色度(S)	着色度(T)
最大	14.0	12.8	3.8	14.4	792.2	2282.0	52.1	56.9
最小	9.5	10.9	0.1	2.0	29.0	165.1	2.0	2.4
平均	10.5	11.7	1.2	5.2	139.8	678.3	13.1	15.9

建築染料は前述した様に苛性ソーダとハイドロサルファイトにより染料溶解させ染色するため表5-4-4よりハイドロサルファイトが排水中に含有しているためヨウ素消費量が非常に高いことがわかる。オゾン酸化処理の場合、排水中に還元性物質があるとオゾンがその酸化にまず消費され本来の他の物質除去が困難となり、オゾン酸化による処理そのものがその排水処理には不適となる。図5-4-12に建築染料排水の様にヨウ素消費量が高い排水をオゾン酸化処理する際の反応オゾン量とヨウ素消費量との関係を示す。原水の

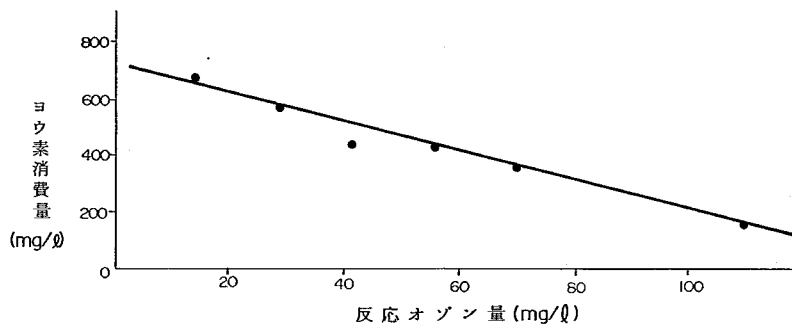


図5-4-12 オゾン酸化による排水のヨウ素消費量の減少

ヨウ素消費量は722 mg/lあったが原水に供給するオゾンはすべて還元性物質と反応し、ヨウ素消費量が50～100 mg/lに低下するまで図5-3-1の余剰オゾン補集ビンには全く余剰オゾンが補集されなかった。この様に建築染料排水のオゾン酸化処理による脱色処理は不適である。実際に実験した中からヨウ素消費量が高い試料と低い試料について着色度(T)の除去と反応オゾン量との関係の1例を図5-4-13に示す。

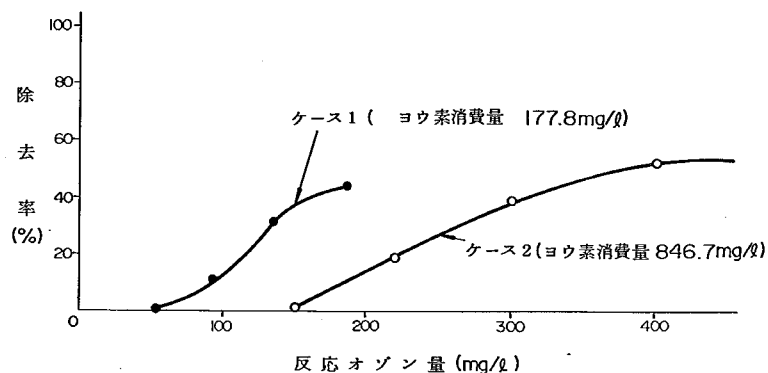


図 5-4-13 オゾン酸化による着色度(T)の除去

また、2-4-1で述べた様にMS晒染工場の建築染料排水は染料の使用量に対して水洗工程での水洗水量が多量なためヨウ素消費量も通常の建築染料排水と比較して低いため当工場から採水した試料についても同様にオゾン酸化による脱色処理実験を行なってみたのでその結果を図5-4-14に示す。なお前述した様に濁質分が高いため2時間沈殿させ、その上澄液を実験用の試料とした。図5-4-14より無機凝集剤添加による脱色効果と比べ非常に劣ることがわかる。

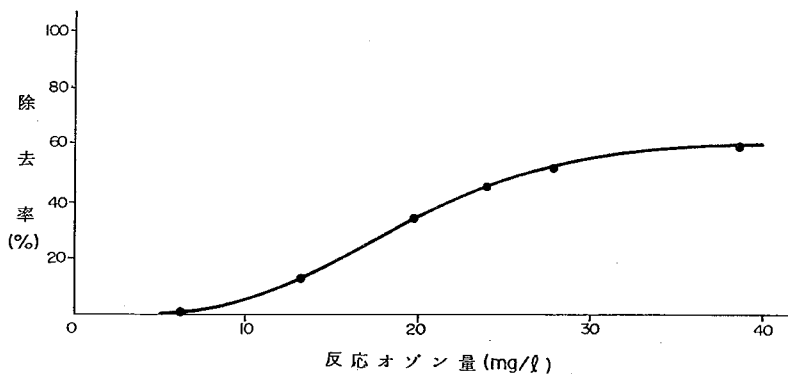


図 5-4-14 ヨウ素消費量の低い建築染料排水のオゾン酸化による着色度(T)の除去

図5-4-13～14より建築染料排水のオゾン酸化による脱色処理は前述した様に排水のヨウ素消費量が高いことと、またヨウ素消費量がたとえ低くても建築染料が疎水性染料

であるため排水中に溶解していくオゾンと反応しにくい凝集沈殿処理と比較すると効果は劣ることが明らかになった。従ってオゾン酸化処理による建築染料排水の脱色処理は不適である。

5-4-2 ナフトール染料排水

(1) 薬品処理

実験に供した試料の水質は表5-4-5に示す通りである。

表5-4-5 実験試料の水質

	水 (C) 温	P H	濁 (度)	S (mg/l)	アルカリ度 (mg/l)	着色度(S)	着色度(T)
最 大	29.0	7.3	87.0	76.5	63.0	4.7	19.7
最 少	19.0	5.4	7.8	3.6	0	0.4	5.8
平 均	26.0	6.3	28.4	18.9	33.2	2.5	9.0

この試料は前述した様にMT染工、KJ染工の2社から採水したもので、MT染工は2-3-2で作業内容を述べたが、小巾のウール染色に使用している酸性染料が排水中に一部混入している為、必ずしもナフトール染料排水だけではない。

2社とも機械(ロール)捺染で熱処理後の水洗工程の排水である為、COD、ヨウ素消費量、アルカリ度は低く、濁度、SSも少ない。また、着色度も低く着色度(S)/着色度(T)の平均値は27.8%であった。

しかし、pHはMT染工の排水が酸性染料溶解に使用する酢酸の影響で5.4~6.7と弱酸性を示している。KJ染工の排水はpH 7.2~7.3であった。無機凝集剤の単独処理実験による実験結果は図-4-15その(1)~16その(1)に示す通りである。

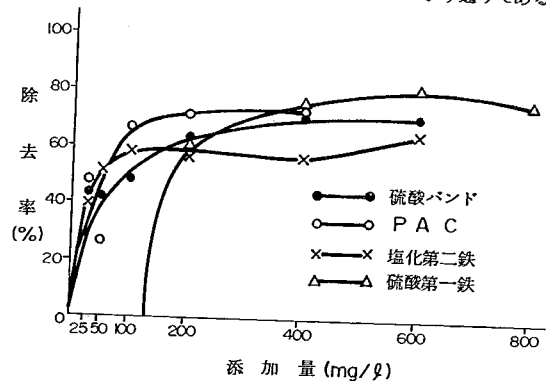


図5-4-15 無機凝集剤添加による着色度(S)の除去(その1)

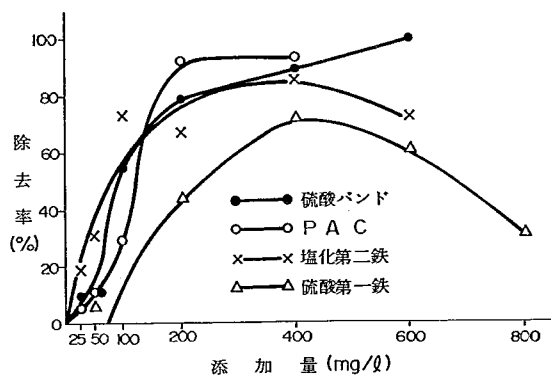


図5-4-16 無機凝集剤添加による着色度(T)の除去(その1)

着色度(S)除去はPAC、硫酸バンドで400 mg/l以上の添加ではほぼ70%の除去率しか得られないのに対し、硫酸第一鉄では600 mg/l位の添加で80%以上の除去率を得た。これとは逆に着色度(T)除去率は硫酸バンド、PACのアルミ塩では200 mg/l以上の添加量で80%以上の除去率を得たのに対し、塩化第二鉄、硫酸第一鉄の添加では80%以上の除去率を得ることは出来なかった。この様に着色度(S)と着色度(T)の除去について凝集剤により全く逆の結果を得た理由としては、前述した様にナフトール染料排水中に一部親水性の酸性染料の排水が混入していることにより、溶解性の着色分はナフトール染料による着色よりむしろ酸性染料によって着色しているとも考えられ、無機凝集剤のうち硫酸第一鉄はその還元作用により水溶性の物質も他の無機凝集剤と比較して凝集力が強く、その結果着色度(S)の除去率として最も高い結果となったと思われる。着色度(T)の除去率は図5-4-2の建築染料の処理結果とはほぼ同じであるが除去率が少し劣る。

これは、前述した様に酸性染料排水による着色分の除去が図5-4-15(その1)に示す様に劣るためである。ナフトール染料だけを使用しているKJ染工の排水についての実験結果を図5-4-15(その2)～16(その2)に示す。

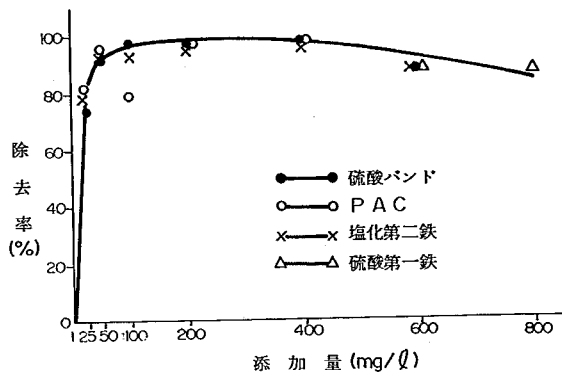


図 5-4-15 無機凝集剤添加による着色度(S)の除去(その2)

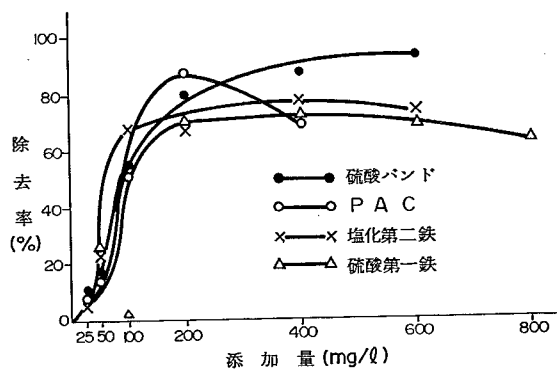


図 5-4-16 無機凝集剤添加による着色度(T)の除去(その2)

このことから、ナフトール染料の単独排水では建染染料とはほぼ同様な結果となった。従って酸性染料排水のような親水性染料が混入していないナフトール染料排水の無機凝集剤添加による脱色は建染染料排水と全く同様なものと考えてよい。ただ、添加量と除去率との関係が建染染料排水と同様でないのはアルカリ度、着色度等の水質の性状が異なるからであろう。

着色度(T)の除去の模様を1例をあげて色度図上に表わしてみると図5-4-17～20の様になる。

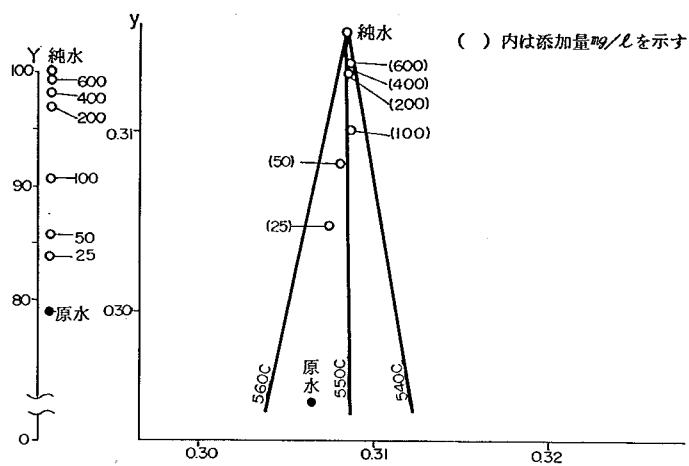


図5-4-17 硫酸バンド添加による色度図

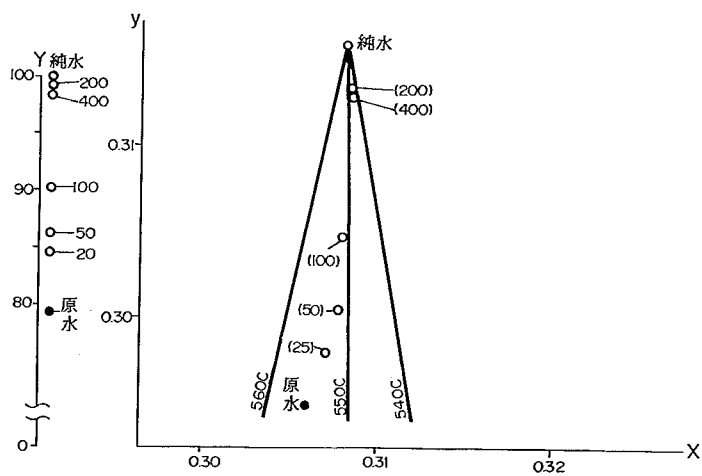


図5-4-18 PAC添加による色度図

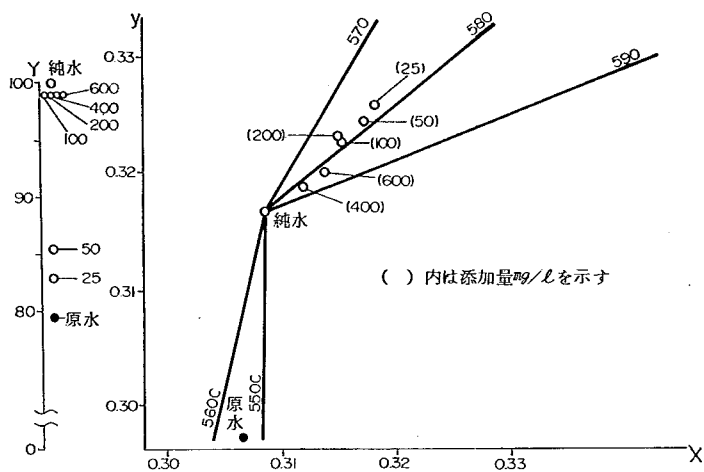


図5-4-19 塩化第二鉄添加による色度図

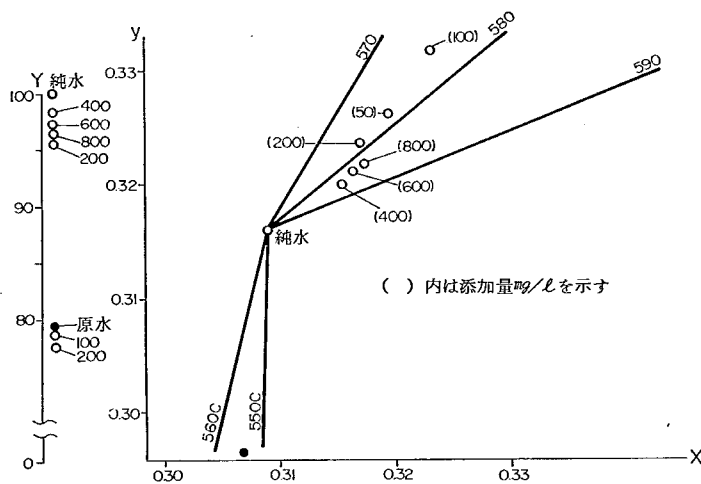


図5-4-20 硫酸第一鉄添加による色度図

図5-4-16～17から硫酸バンド添加による脱色は添加量の増加とともに刺激純度が減少し明度が増加することにより純水との差がなくなり着色度(T)が除去されることで行なわれる。PACについても硫酸バンドと同じ様に脱色されていくが図5-4-16と図5-4-18から添加量200mg/lを越すと除去率が悪くなる。これは、添加量過剰によりフロック形成が遅延し、測定時に大きなフロックとして形成される為であり、いわゆる凝集時間が長くなり着色度(T)を大きくしている。塩化第二鉄添加による脱色は図5-4-19からアルミ塩と比較して処理水の色相が原水とは全く異なり、青紫から黄になっていることが判る。これは硫酸第一鉄についても言える。これは鉄塩の微細なフロックが処理水に残留している為鉄分の色が出るからである。塩化第二鉄は添加量400mg/lで刺激純度の減少、明度の増加がピークに達し、それ以上は過剰添加になる。また硫酸第一鉄は50mg/lの添加より100mg/l添加の方が、刺激純度が増加し、明度も減少している。これは200mg/l以上の添加で初めて凝集沈殿し、それより少量の場合は一鉄が原水中の溶存酸素により酸化され水酸化第二鉄に変化するにとどまっているからであり着色度(T)を大きくしている。アルミ塩と鉄塩と比較すると図5-4-20から判る様に処理水中に鉄分が残留するため鉄塩の方がアルミ塩に比べ着色度(T)除去率が劣る。

アニオン系高分子凝集剤と無機凝集剤との併用処理について硫酸バンドを1例にして実験結果を図5-4-21～22に示す。

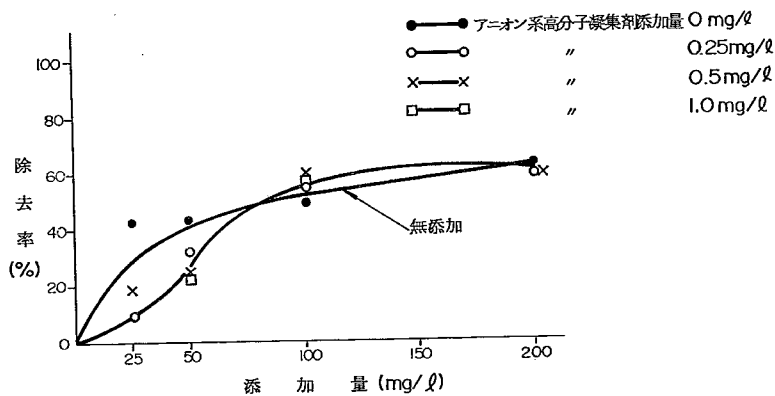


図5-4-21 硫酸バンドとアニオン系高分子凝集剤添加による着色度(S)の除去

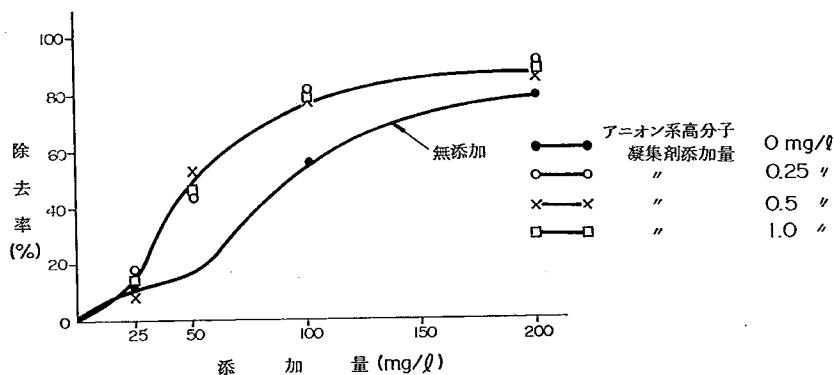


図 5-4-22 硫酸バンドとアニオン系高分子凝集剤添加による着色度(T)の除去

図 5-4-21 ~ 22 からアニオン系高分子凝集剤を添加することにより着色度(S)の除去は無添加の場合と比較しても大きな相違は認められなかったが、着色度(T)の除去については建築染料排水と同様効果があることがわかった。これは前述した様にアニオン系高分子凝集剤の添加により微細なフロックが大きなフロックを形成し沈降するためである。またアニオン系高分子凝集剤添加によるSVの変化を図 5-4-23 に示す。なお無機凝集剤の添加量は 200 mg/l である。

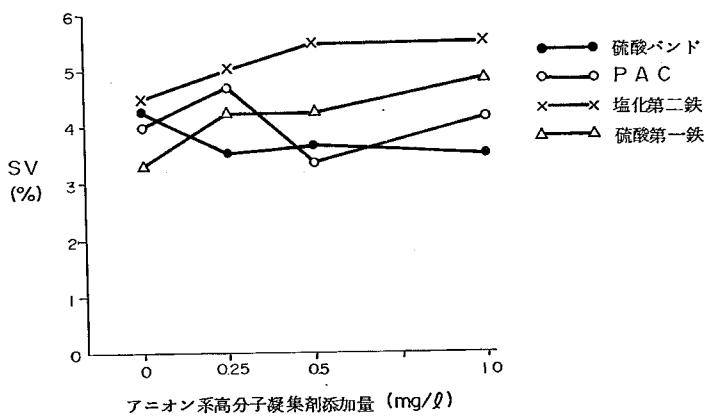


図 5-4-23 アニオン系高分子凝集剤を添加することによるSVの変化

図5-4-23から各無機凝集剤によりSVが多少異なるがアニオン系高分子凝集剤を添加すると無添加のSVより10%前後増加している。この理由として考えられる点は図5-4-23に示す様にアニオン系高分子凝集剤無添加でもSVが3~4.5%と低く、アニオン系高分子凝集剤を添加することにより大きなフロックを形成しシリンダー底部でフロックが空間をつくり沈殿していることがあげられる。鉄塩とアニオン系高分子凝集剤との併用は建築染料排水の脱色処理結果と同じようにアルミ塩と比較すれば劣った結果となった。

排水処理における酸化剤の利用については5-4-1で述べたが、ナフトール染料排水について行なったFenton試薬による脱色処理の実験結果を図5-4-24-(1)~24-(2)に示す。

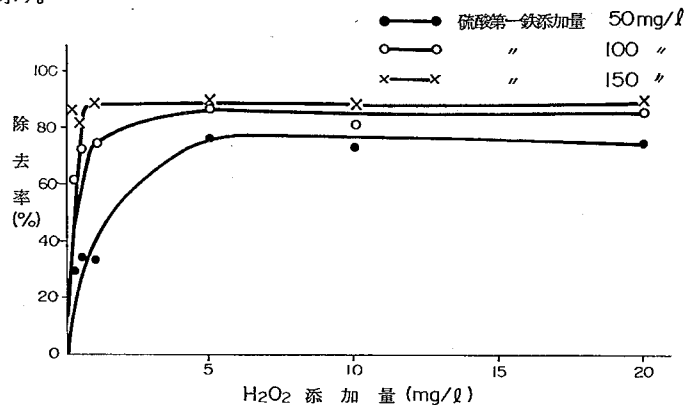


図5-4-24-(1) Fenton試薬添加による着色度(S)の除去

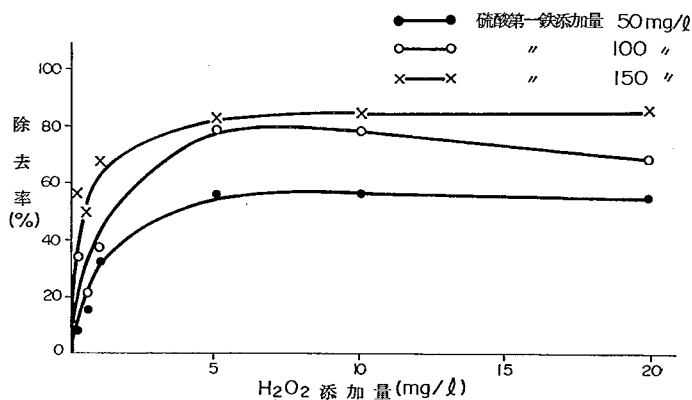


図5-4-24-(2) Fenton試薬添加による着色度(T)の除去

図5-4-24-(1)~24-(2)から判る様に前述した無機凝集剤による脱色効果と比較して添加量が少量で効果がある。これは過酸化水素の酸化力と硫酸第一鉄の鉄塩が共存し強力な酸化力が発揮され脱色効果が得られたと思われる。着色度(S),(T)の除去は過酸化水素の添加量が5 mg/l でピークとなり、それ以上の過酸化水素添加量増加による除去の向上は得られなかった。Fenton 試薬によるナフトール染料排水の脱色は硫酸第一鉄添加量により過酸化水素添加量が同量の場合着色度除去率の差が顕著になることから5-4-1で述べた様に、 Fe^{2+} 濃度が高くなるにつれて脱色率が增大する(フロックを形成する。)というパターンであると思われる。また、Fenton 試薬の最大の利点であるSVの減少については、図5-4-23に示したように無機凝集剤添加の場合でもSVが非常に小さいことから30%程度の減少にとどまった。

ナフトール染料排水の薬品処理による実験について述べたが無機凝集剤による処理では硫酸バンドで着色度(T)の除去で600mg/l 以上添加すれば90%以上の除去率を得たことに對し、PAC、塩化第二鉄、硫酸第一鉄では90%以上の除去を得ることが出来なかった。着色度(S)については硫酸第一鉄添加による除去が最高であったが、90%以上の除去を得ることは出来なかった。これは今回の実験試料に酸性染料排水が一部混入している為ナフトール染料排水だけの場合は建築染料と同様な結果を得ることが出来た。これはナフトール染料が疎水性染料であることから容易に無機凝集剤により凝集するためである。Fenton 試薬については硫酸第一鉄添加量150mg/l、過酸化水素添加量5.0 mg/l で着色度(S),(T)とも80%以上の除去が出来、SVも無機凝集剤とアニオン系高分子凝集剤併用処理と比較して30%近く減少したが、ナフトール染料排水のPHが中性であることから、Fenton 試薬による処理がPH4.0の反応であり、PH調整剤の添加及び操作等を考慮すると無機凝集剤(アルミ塩100~200mg/l)とアニオン系高分子凝集剤(1~2 mg/l)添加の併用処理が一番有利であると思われる。

(2) オゾン酸化処理

本実験に供した試料の水質は表5-4-6に示す通りである。

表5-4-6 実験試料の水質

	水 温 (C)	pH	濁 度 (度)	S S (mg/l)	C O D (mg/l)	ヨウ素消費 量(mg/l)	着色度(S)	着色度(T)
最大	29.0	7.1	188.0	22.8	77.0	7.6	10.0	23.4
最小	20.5	5.3	4.3	3.2	15.0	0	1.3	2.6
平均	25.0	6.1	42.8	11.1	34.1	3.5	3.6	9.6

表 5-4-6よりナフトール染料排水は 前述した建築染料排水と比較してヨウ素消費量が低いことからオゾン酸化処理において還元性物質にオゾンが消費されることなく直ちに排水の酸化にオゾンが消費される。図 5-4-25～26 にオゾン酸化処理の実験結果を示す。

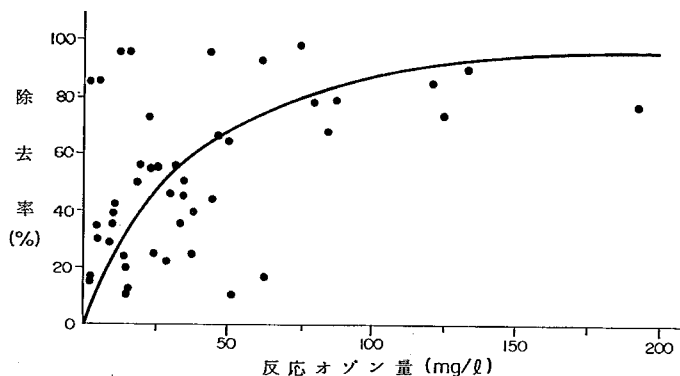


図 5-4-25 オゾン酸化による着色度(S)の除去

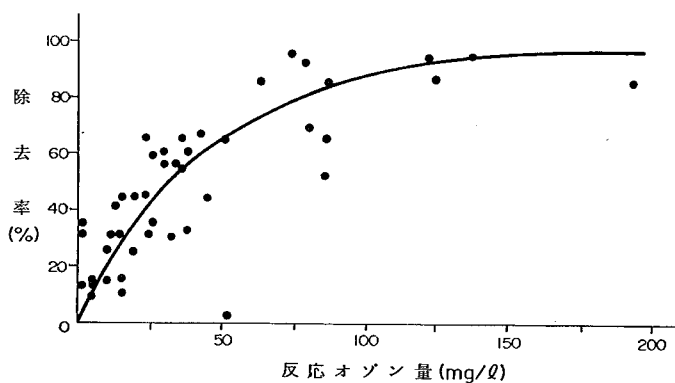


図 5-4-26 オゾン酸化による着色度(T)の除去

図 5-4-25～26 から着色度(S)、(T)の除去は試料によりバラツキはあるが反応オゾン量 110mg/l では $\geq 90\%$ の除去を得られた。

着色度(T)の除去の模様を図 5-4-27 の色度図に示す。

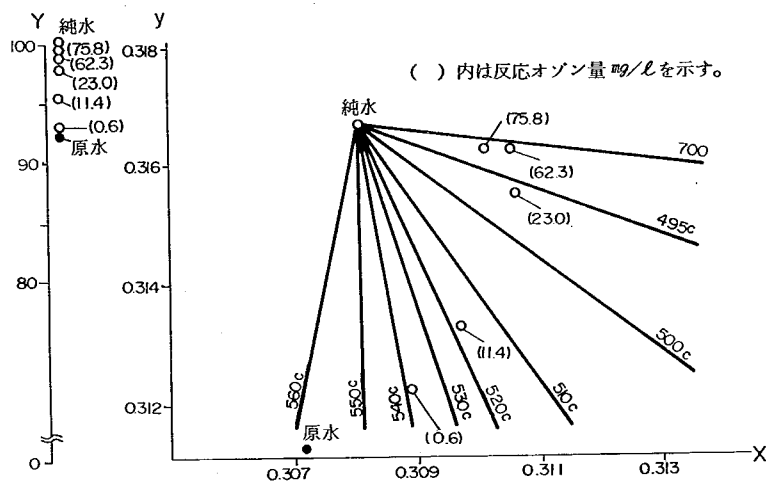


図 5-4-27 オゾン酸化による色度図

図 5-4-27 から排水中に青紫色を呈していた染料がオゾン酸化され次第に色相を変化させ黄色になっていくことがわかる。また色相の変化と同時に刺激純度の減少と明度が上昇し、純水との色差がなくなり着色度(T)が除去される。

ナフトール染料排水は 5-4-1 の建築染料排水の様に還元性物質が含まれていないため、反応オゾン量が建築染料排水より少量で着色度を除去することが出来るが、ナフトール染料が疎水性染料であるため排水中に溶解していくオゾンと反応しにくいことを考慮すると、凝集沈殿処理が有効と思われる。

5-4-3 分散染料排水

(1) 薬品処理

実験に供した試料の水質は表 5-4-7 に示す通りである。

図 5-4-7 実験試料の水質

	水 温 (℃)	pH	濁 度 (度)	S (mg/ℓ)	S (mg/ℓ)	アルカリ度 (mg/ℓ)	着色度(S)	着色度(T)
最 大	23.5	11.1	183.0	171.0	428.7	31.9	61.0	
最 小	10.5	6.1	1.4	1.2	36.1	1.9	2.4	
平 均	15.5	7.5	45.2	26.6	166.7	11.4	22.1	

分散染料排水は 5-2-3 で述べた T K 染工、DD 染化、T G 染工、F T 工業の 4 社の

排水を試料とした。TK染工は2-3-3で述べた通り広巾の合繊のテترون側の染色に分散染料を使用している。なお綿側の部分を染色するのに建染染料が使用されており、一部分散染料排水中に混入している。排水の特徴は、洗浄工程で還元洗浄、ソービングを行っている為、pH、COD、アルカリ度の値も高く、経時変化による変動も大きい。DD染色の排水は2-3-3で作業内容を述べたが合繊糸のテترون糸の染色に分散染料を使用しているが実験試料は5-4-1、(I)で述べたように水で30倍希釈して使用した。排水はやや酸性側を示し、アルカリ度、濁度、SSも少ない。TG染工とFT工業は、横編メリヤス（ポリエステル100%）の染色に分散染料を使用している。しかし、洗浄工程でTG染工は水洗湯洗のみで、FT工業は還元洗浄を行なっている。両排水とも中性に近く、濁度、SSも少ない。今回は4社の排水を試料としたが、アルカリ度の高い排水についてはアルカリ度を下げるため原水のpHを7.0にして実験を行なった。着色度(S)/着色度(T)の平均値は51.6%であった。

無機凝集剤の単独処理実験による実験結果は図5-4-28～29に示す通りである。

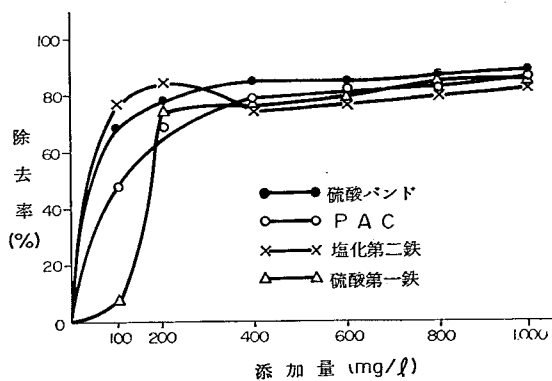


図5-4-28 無機凝集剤添加による着色度(S)の除去

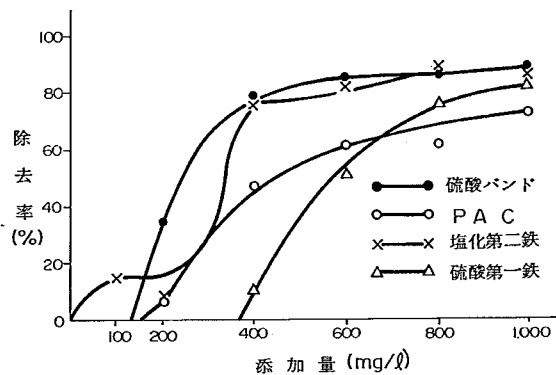


図 5-4-29 無機凝集剤添加による着色度(T)の除去

着色度(S)は硫酸バンド 400mg/l、PAC、硫酸第一鉄 600mg/l、塩化第二鉄 800mg/l 以上の添加量で 80% 以上の除去率を得たが、建築、ナフトール染料排水と比較して除去率が劣る。この理由としては黄色の色相が処理水中に残留したからである。

着色度(T)の除去率については図 5-4-29 から硫酸バンド添加による場合が一番良く建築、ナフトール染料排水の場合と異なり塩化第二鉄の方が PAC 添加による場合より良い結果となっている。PAC 添加による着色度(T)の除去率が他の凝集剤と比較して悪かった理由としては、PAC は排水中の溶存塩類、M アルカリ度などの各種の影響を受けやすいと言われており、これらが微妙に影響したためと思われる。

着色度(T)の除去の模様を 1 例をあげて色度図に表わしてみると図 5-4-30～33 の様になる。

図 5-4-30 から硫酸バンド添加による脱色は添加量 100mg/l で明度が低下し着色度(T)が増加するが、その後の添加量増加とともに刺激純度が減少し明度が増加することで純水との色差がなくなり着色度(T)が除去される。PAC においても図 5-4-29 と図 5-4-31 から硫酸バンドと同様に除去されるが添加量 800mg/l の時、明度が低下し着色度(T)が増加したが、この原因については明らかでない。また塩化第二鉄と硫酸第一鉄添加による着色度(T)の除去はは建築染料排水の場合と同様である。

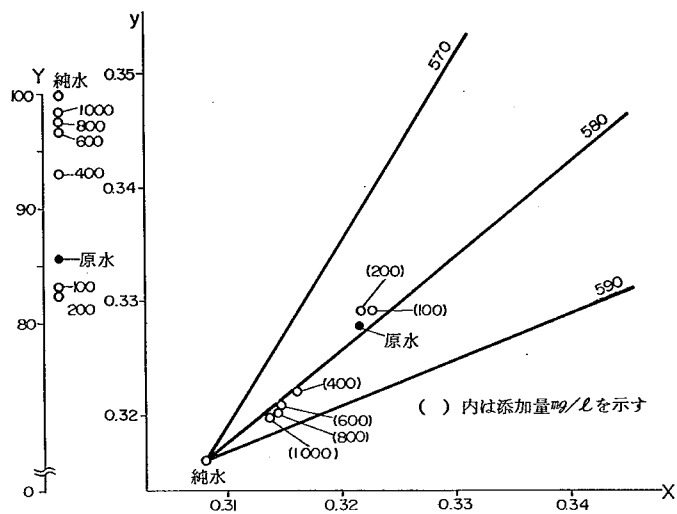


図 5-4-30 硫酸バンド添加による色度図

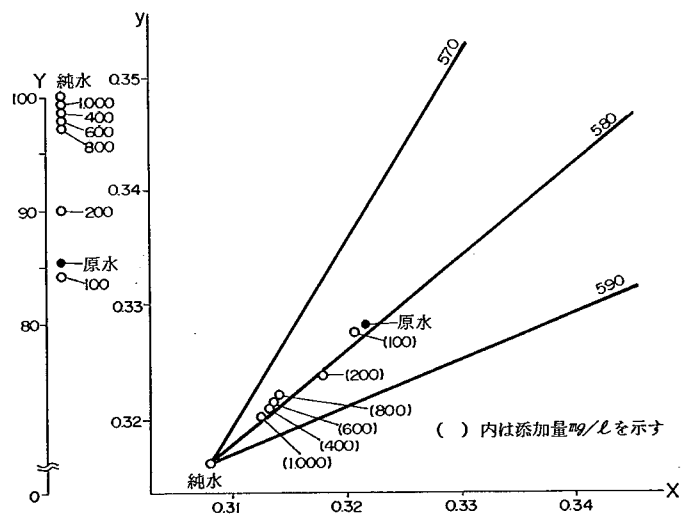


図 5-4-31 PAC添加による色度図

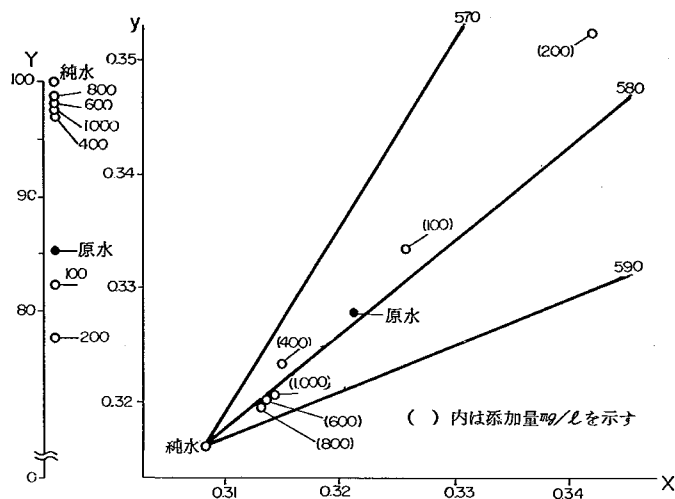


図 5-4-32 塩化第二鉄添加による色度図

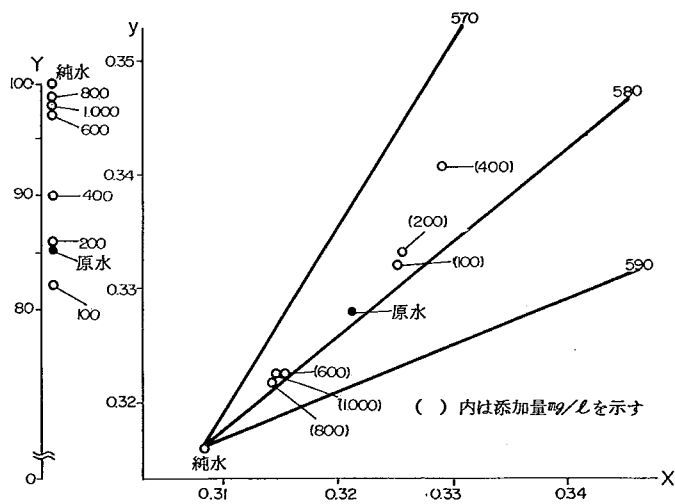


図 5-4-33 硫酸第一鉄添加による色度図

アニオン系高分子凝集剤と前述した無機凝集剤との併用処理について硫酸バンドを1例にして実験結果を図5-4-34～35に示す。

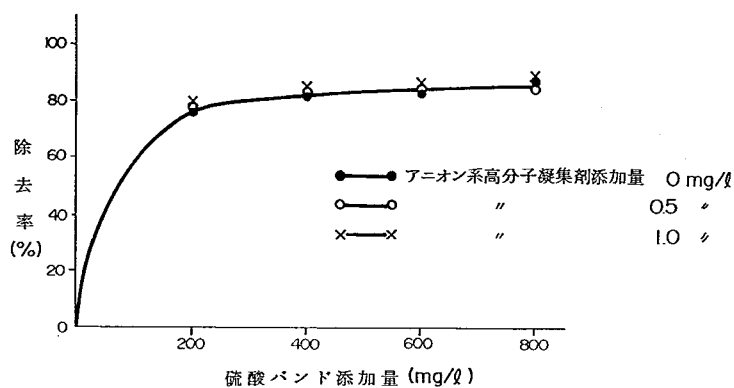


図5-4-34 硫酸バンドとアニオン系高分子凝集剤添加による着色度(S)の除去

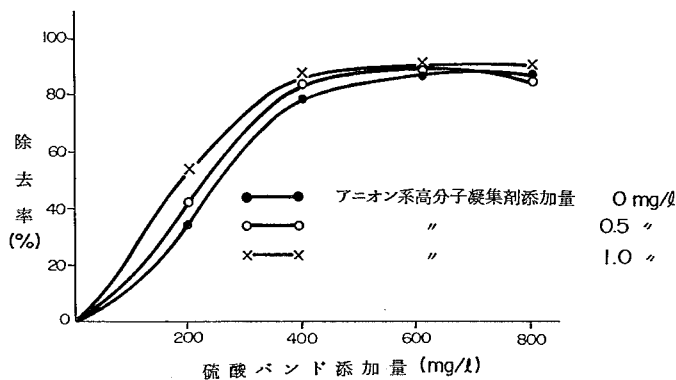


図5-4-35 硫酸バンドとアニオン系高分子凝集剤による着色度(T)の除去

図5-4-34～35からアニオン系高分子凝集剤を添加することにより着色度(S)の除去は無添加の場合と比較してもやはり大きな相違は認められなかった。着色度(T)の除去では硫酸バンド添加量400mg/lまでは効果が認められたがそれ以上の添加量では着色度(S)と同様大きな相違は認められなかった。無機凝集剤800mg/l添加の場合のSVの変化を図5-4-36に示す。

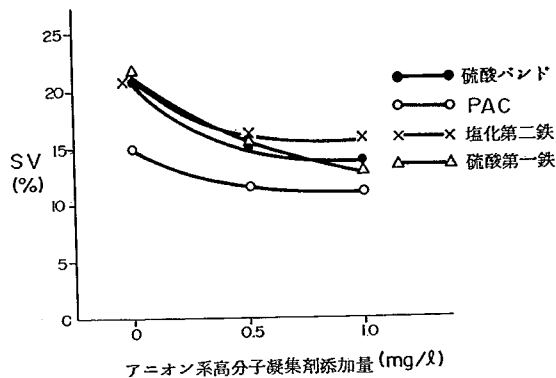


図5-4-36 アニオン系高分子凝集剤を添加することによるSVの変化

アニオン系高分子凝集剤を1 mg/l 添加すると無添加の場合と比較してSVが25～40%減少し汚泥の処理に大きな利点となる。また、無機凝集剤によりSVが異っているが、PACのSVが他の凝集剤と比較して少ないのは、ナフトール染料排水の場合と同じ様な原因から着色度(T)除去率が悪いことからフロックが完全に沈降しなかったことが原因と思われる。

一般にカチオン系高分子凝集剤は水溶性染料のスルホン基と容易に反応して凝集し、脱色出来ると言われているが、本実験は先に述べた様に無機凝集剤では除去できない黄色の着色物質を除去する目的で無機凝集剤とアニオン系高分子凝集剤との併用処理実験をした。無機凝集剤は硫酸バンド、硫酸第一鉄を使用した。実験結果は図5-4-37～38に示す通りである。

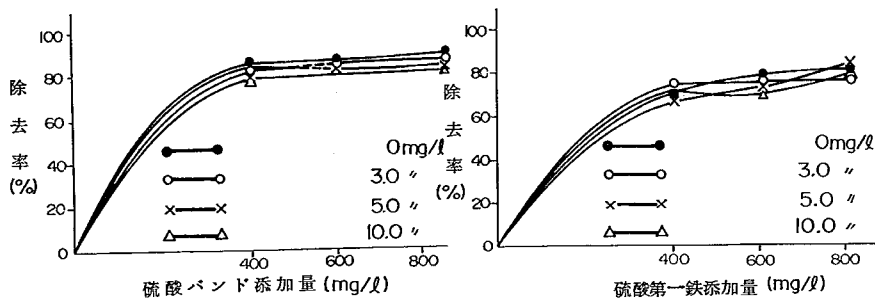


図5-4-37 カチオン系高分子凝集剤と硫酸バンドとアニオン系高分子凝集剤(1 mg/l)添加による着色度(S)の除去

図5-4-38 カチオン系高分子凝集剤と硫酸第一鉄とアニオン系高分子凝集剤(1 mg/l)添加による着色度(S)の除去

図5-4-37～38から着色度(S)除去率のカチオン系高分子凝集剤添加の有無による相違は認められなかったが、カチオン系高分子凝集剤を添加した方が若干悪くなっている場合がある。この理由としては凝結作用をおこしているが凝集作用まで至らなかったため着色度(S)の除去が悪化したと思われる。これらを色度図で示すと図5-4-39のようになる。

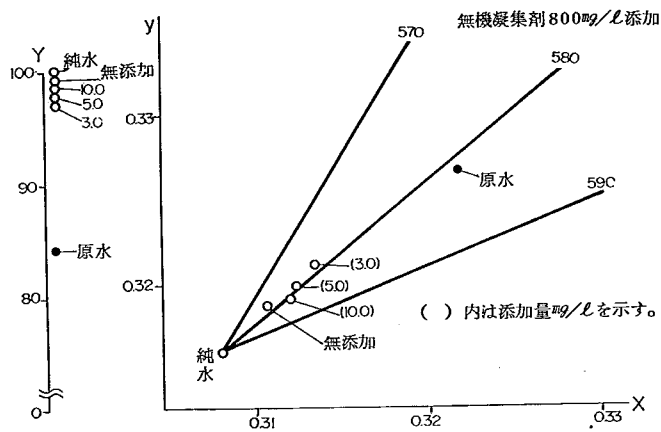


図5-4-39 カチオン系高分子凝集剤添加による色度図

次に Fenton 試薬の実験結果を図5-4-40～41に示す。

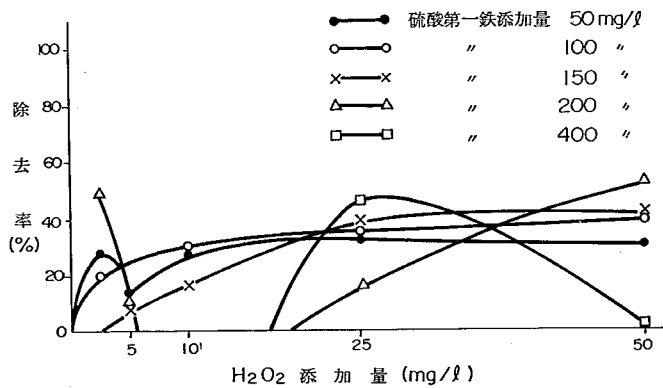


図5-4-40 Fenton 試薬添加による着色度(S)の除去

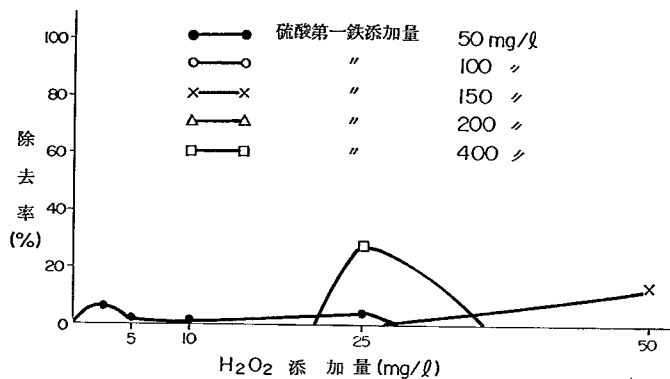


図 5-4-41 Fenton 試薬添加による着色度 (T) の除去

図 5-4-40～41 からわかる様に前述した無機凝集剤による脱色効果と比較して著しく劣っている。特に過酸化水素の添加量が脱色効果に及ぼす影響はあまり認められなかった。また、 Fe^{2+} の濃度が高くなるにつれて脱色率が減少する（フロック形成しない）傾向が見られ着色度 (T) においては除去率の大半が負になった。

今回の実験試料のヨウ素消費量が低いことから還元性物質が少なく過酸化水素の活性酸素を消費しないことから、除去率低下の要因が明確に判断出来ない。

分散染料排水の薬品処理による実験について述べたが無機凝集剤による処理では各凝集剤とも着色度 (S) について添加量 1.000 mg/l で除去率 85 % を得たが、建築染料排水と比較して除去率が低い。この理由としては黄色の着色分が処理水中に残るためである。着色度 (T) については硫酸バンド、塩化第二鉄添加量 800 mg/l で 87 % の除去率を得られたのに対し、PAC、硫酸第一鉄については 80 % 以上の除去率を得ることが出来なかった。特に PAC は除去効果が低かった。また、アニオン系高分子凝集剤を添加することにより着色度 (T) の除去率向上はあまり認められなかったが、汚泥量は、25～40 % 減少の効果が認められた。カチオン系高分子凝集剤添加による分散染料排水の凝集沈殿処理水特有の黄色の着色分は除去出来ず逆に着色度 (S) が増加するという効果となった。また Fenton 試薬による脱色処理は実験試料のヨウ素消費量が低いにもかかわらず、全くその効果が認められなかったが、その原因については明らかでない。

一般に分散染料で染色加工する場合は、堅ろう度を上昇させるため還元洗浄を行なっているのが通例である。そのため分散染料排水の水質の性状としては 2-4-3 で述べたように、pH、アルカリ度、ヨウ素消費量が高い値を示すので無機凝集剤で処理する場合ア

ルカリ度を低下させてから添加する必要がある、また、Fenton 試薬等の酸化力による脱色処理も困難であると思われる。

(2) オゾン酸化処理

本実験に供した試料の水質は表 5-4-8 に示す通りである。

表 5-4-8 実験試料の水質

	水 温 (C)	pH	濁 度 (度)	S S (mg/l)	C O D (mg/l)	ヨウ素消費 量(mg/l)	着色度(S)	着色度(T)
最大	27.0	11.1	32.3	24.0	163.4	722.0	26.0	39.9
最小	17.0	6.1	3.7	0.8	28.7	0	2.1	3.8
平均	21.0	7.4	13.0	8.9	69.2	66.5	8.3	15.5

本実験に供した試料は 5-2-3 で述べた様に TK 染工、DD 染化、TG 染工、FT 工業の 4 社の排水と、モデル排水として三井東圧ポリエステル用分散染料の中から 6 種の染料を選び 10 mg/l 程度の濃度に水で希釈し試料としたものを使用した。分散染料排水は 2-3-3 で述べた様に一般的に還元洗浄を行なっているが、今回試料とした TG 染工場は湯洗いだけであり、DD 染化は染料残液を水で 30 倍希釈したものである為還元性物質が混入していない。そこで今回の実験は還元洗浄排水、還元洗浄を行っていない排水、そして、疎水性である分散染料そのもののモデル排水と 3 つの試料について行なった。図 5-4-4 2 に還元洗浄排水、図 5-4-4 3 に還元洗浄をしない排水、図 5-4-4 4 にモデル排水の実験結果を示す。

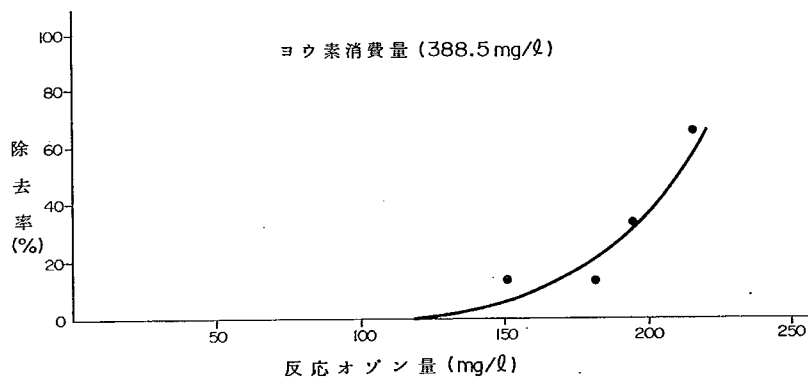


図 5-4-42 還元洗浄排水のオゾン酸化による着色度(T)の除去

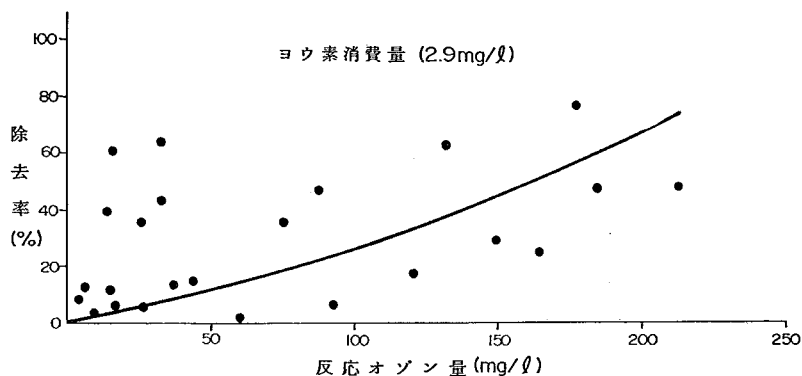


図 5-4-43 還元洗浄をしない排水のオゾン酸化による着色度(T)の除去

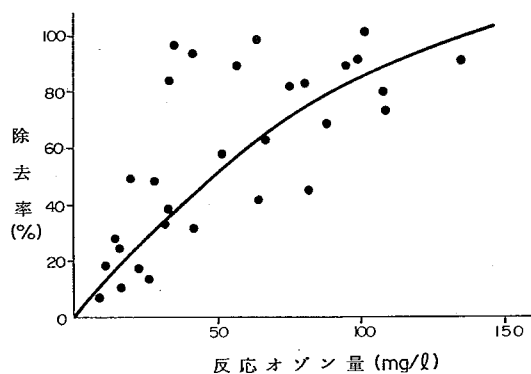


図 5-4-44 モデル排水のオゾン酸化による着色度(T)の除去

図 5-4-42 から還元洗浄排水を試料とした実験では反応オゾン量 120mg/l まで原水に供給するオゾン還元性物質と反応し着色度(T)の除去効果を著しく阻害している。図 5-4-43 の還元洗浄をしない排水の試料の実験においては、還元性物質がないため直ちに反応を示し、脱色効果が出ているが、排水の試料の違いにより反応オゾン量と除去率との関係には非常にバラツキがあり、除去効果はあまり認められなかった。図 5-4-44 のモデル排水による実験は実排水の処理と同様染料によりバラツキが認められるが実排水の処理と比較すれば非常に除去率が向上している。これは 2-3-3 で述べた様に実排水中には糊料等のいろいろな薬品が混入しているのに対しモデル排水はただ染料を溶解しているだけで染料の分解にだけオゾンが消費されるためにこのような結果になったと思われる。

以上の結果から分散染料排水のオゾン酸化処理は、モデル排水による実験で除去率 90

%以上の効果は認められたものの前述の様に一般には還元洗浄工程を経た排水が大部分を占めていることから、オゾンと還元性物質が反応し除去効果を阻害することや、たとえ還元洗浄しない排水においても図5-4-43でわかる様に疎水性染料のため除去効果があまり認められなかったことを考慮すると不適当と思われる。

(3) 活性炭吸着処理

疎水性染料の代表的な分散染料排水が活性炭吸着により脱色効果があるかどうか実験するため5-2-3で述べた様に、TK染工の排水を試料にし、等温吸着処理による実験を行った。実験結果は表5-4-45、表5-4-9に示す通りである。

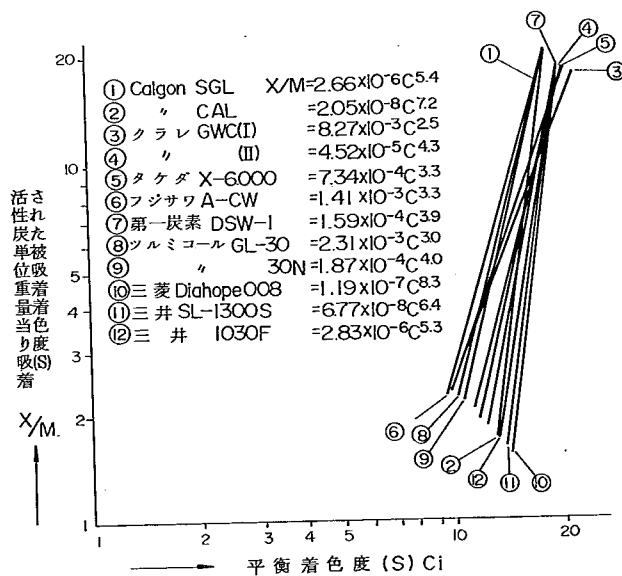


図5-4-45 各供試炭の吸着能力の比較

表 5-4-9 各供試炭の $1/n$ 、K 値

供 試 炭 名	$1/n$	K
CalgonSGL	5.4	2.66×10^{-6}
CalgonCAL	7.2	2.05×10^{-8}
クラレGWC(II)	2.5	8.27×10^{-3}
クラレGWC(I)	4.3	4.52×10^{-5}
タケダX-6000	3.3	7.34×10^{-4}
フジサワA-CW	3.3	1.41×10^{-3}
第一炭素DSW-1	3.9	1.59×10^{-4}
ツルミコールGL-30	3.0	2.31×10^{-3}
ツルミコールGL-30N	4.0	1.87×10^{-4}
三菱Diahope008	6.3	1.19×10^{-7}
三井SL-1030S	6.4	6.77×10^{-8}
三井SL-1030F	5.3	2.83×10^{-6}

本実験は試料の pH 7.0、温度 20℃において 12 種類の活性炭について実験を行なったが、表 5-4-9 から各供試炭とも吸着性能が悪く $1/n$ でクラレGWC(II)の 2.5 が最高で、一般に活性炭処理においては $1/n$ が 0.1~0.5 の時は吸着されやすく、2 以上では吸着されにくいと言われるが、クラレGWC(II)でも吸着されにくい部類に入る。また、K 値も小さな値になった。次に $1/n$ の値が一番小さかったクラレGWC(II)について試料の pH 変化による吸着能力の比較をした実験結果を図 5-4-46 に示す。

図 5-4-46 の結果から試料 pH 4.0 の $1/n$ 値が 0.75 とかなり小さな値となり吸着能力がよくなっているが、分散染料染色は前述した様に還元洗浄しており、そのため排水の pH、アルカリ度が高くなることから、pH を 4.0 に落すことは硫酸等の酸を大量に必要とし、また、たとえ pH 4.0 にしても $1/n$ が 0.5 以下にならないことから活性炭吸着による脱色効果は期待出来ない。これはやはり分散染料が疎水性染料であり、水に溶解していないため親水性染料と比較して活性炭による吸着除去は困難である。

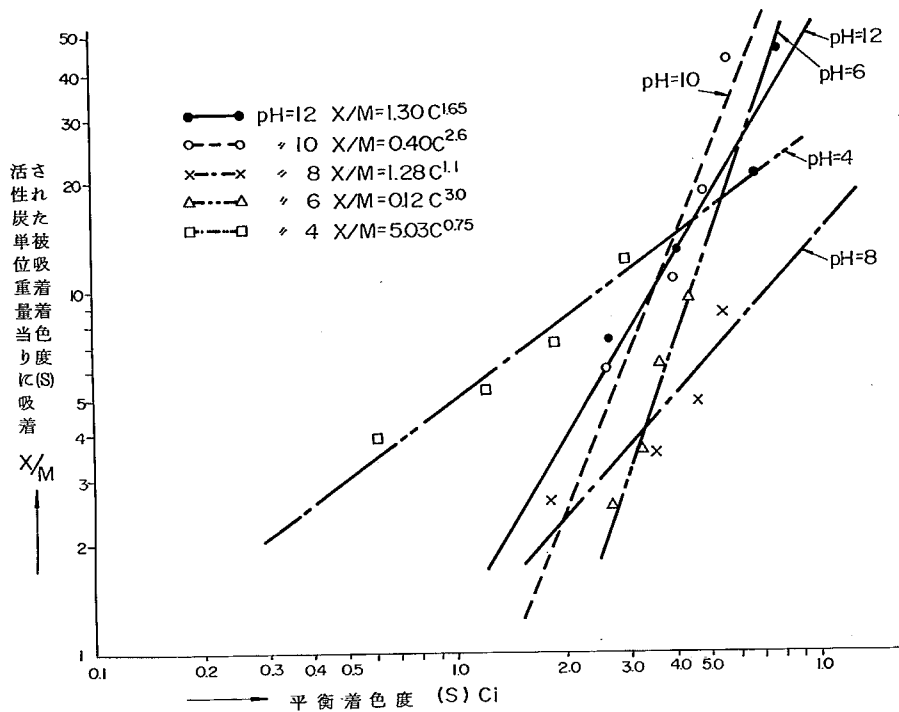


図5-4-46 クラレGWC(II)の試料pH変化による吸着能力の比較

(4) 併用処理

分散染料排水は着色度が比較的低い場合無機凝集剤添加により除去が可能であるが、着色度が高くなると建染染料、ナフトール染料排水とは異なりアルミ塩で処理しても処理水に黄色の着色分が残留し除去の効果を阻げる。本実験は着色度の高い分散排水の凝集沈殿後の処理水を、オゾン酸化処理、活性炭吸着処理することにより処理水中に残る黄色の着色分を除去出来るかどうか実験を行なった。実験に供した試料はDD染色で採水したもので着色度(T) 63.0に希釈し、硫酸バンド1.000mg/l、アニオン系高分子凝集剤2mg/l添加した凝集沈殿処理水をオゾン酸化、活性炭吸着処理の試料とした。なお、凝集沈殿処

理水の着色度(T)は7.6、着色度(S)は5.4であった。

① オゾン酸化処理

実験結果は図5-4-47に示す通りである。なお、除去率は凝集沈殿処理水に対しての数値である。

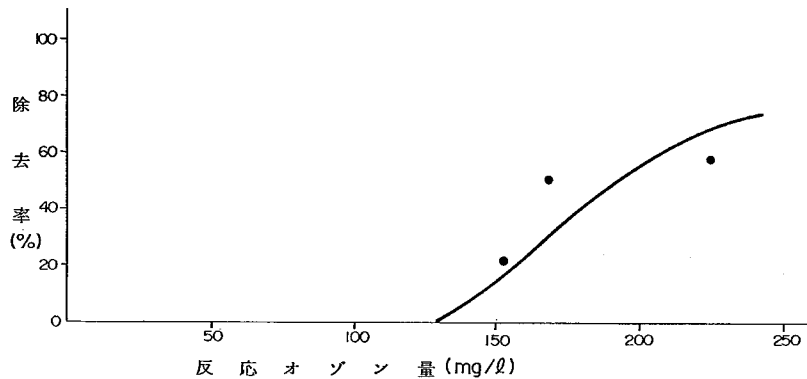


図5-4-47 オゾン酸化による着色度(S)の除去

図5-4-47から反応オゾン量130mg/lで除去効果が現われ200mg/lの反応オゾン量で除去率60%前後の効果が認められたが、着色度(T)としては2.5~3.0の値までしか除去されていない。この分散染料排水は最初の還元洗浄排水を採取したものであるため、排水中に含まれているハイドロサルファイト等の還元性物質が凝集沈殿処理しても除去できず処理水に残留するため、これらがオゾンとまず反応するために反応オゾン量が130mg/lまで着色性物質と反応しないためである。

従ってオゾン酸化による凝集沈殿処理水の脱色は還元性物質が排水に含まれている場合は適用できる方法とは言えない。

② 活性炭吸着処理

活性炭吸着処理は、クラレGWC(Ⅱ)、三菱Diahop006、タケダX-6000の3つの供試炭により等温吸着処理により実験を行なった。実験結果は図5-4-48に示す通りである。

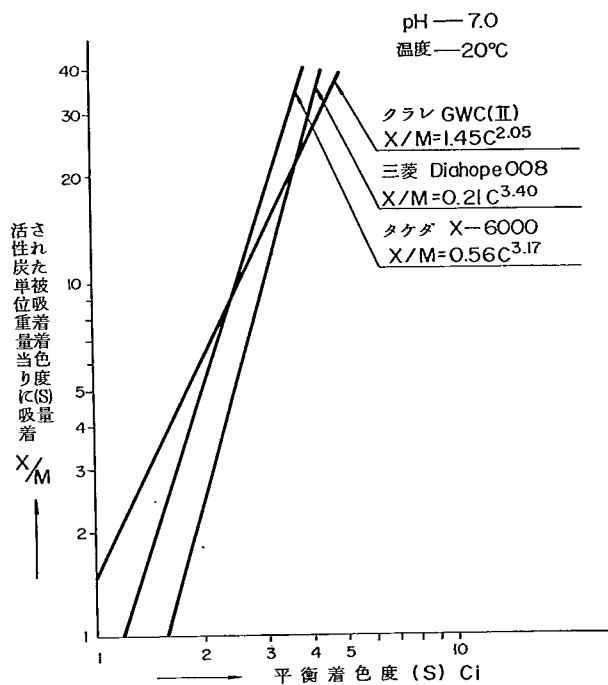


図5-4-48 各供試炭による吸着能力の比較

図5-4-48からクラレG.WC(II)が3つの供試炭の中で $1/n$ 値が2.1と一番良く5-4-3(3)で述べた活性炭直接処理とは同じ結果となったが、やはり凝集沈殿処理水の着色分でも活性炭による吸着除去は効果があまりないことがわかる。

着色度の高い分散染料排水について併用処理にて脱色処理実験を行なったが、原水からの着色度(S)として最終的には90%以上の除去は期待出来るが、オゾン酸化処理の場合は処理水に含有している還元性物質のため脱色効果が阻害されたり、また、活性炭吸着処理では非常に吸着除去が困難な着色分であることが明らかになった。

5-4-4 反応染料排水

(1) 薬品処理

実験に供した試料の水質は表5-4-10に示す通りである。

表5-4-10 実験試料の水質

	水 温 (°C)	pH	濁 度 (度)	SS (mg/L)	アルカリ度 (mg/L)	着色度(S)	着色度(I)
最 大	17.0	11.3	38.2	60.4	965.8	85.9	89.6
最 小	8.5	8.0	1.9	6.0	82.3	20.7	24.5
平 均	12.7	10.3	20.8	29.2	332.7	49.3	51.3

この試料は、ES染工から採取したもので、機械捺染後の水洗工程(2-3-9参照)から出る排水を対象とした。

この排水には、2-4-4で述べたように精練・漂白工程からの排水が混入している場合がある。濁度、SS、アルカリ度等の変動が激しいことも、精練・漂白工程からの排水の影響と思われる。

凝集処理を行う場合、凝集 pH は最も大切な因子で、生成するフロック容量にも影響する。硫酸第一鉄は、pH 7.7 位から白色の水酸化第一鉄 ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) を沈殿しはじめ、空气中で容易に酸化され、まず緑色つぎに黒色 $\text{mFe}(\text{OH})_2 \cdot n\text{Fe}(\text{OH})_3$ を生じ、最後に錆色の水酸化第二鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となる。この水酸化第二鉄は pH 2.2 から沈殿しはじめ非常に強いアルカリ性にしてもほとんど溶解しないといわれている。鉄塩はこうに広い pH 範囲で凝集するが、最適 pH は前述したように硫酸第一鉄による凝集の場合 9.0~11.0 とされている。塩化第二鉄はフロックを生成するのに酸化を必要とせず、最適凝集 pH は 3.5 以上で範囲が広い。^{4) 8)}

又、アルミニウム塩としての PAC、硫酸バンドは、アルカリ剤と反応して不溶性の水酸化アルミニウムを生成する。水酸化アルミニウムのコロイド粒子は次第にゲル化してか状フロックとなって沈殿する。pH は、水酸化アルミニウムが縮合して沈殿するまでの反応を左右する主要な因子と考えられており、pH 3 で単核アコ錯イオン ($\text{Al}(\text{OH})_2\text{n})^{3+}$) として存在し、pH 4~7 では徐々に縮合反応をおこして種々の重合度をもった塩基性多核アルミニウム錯イオンを形成しているといわれている。⁴⁾ アルミニウム塩が沈殿を生成する pH 域は鉄塩に比べて巾が狭く適正 pH 巾は 5.5~8.0 の範囲にあり、pH がこれより高くても低くても沈殿量が急に減少し、極端な場合には沈殿を全く生じないことが知られている。⁸⁾

しかし反応染料排水を無機凝集剤(硫酸第一鉄・塩化第二鉄・硫酸バンド等)で脱色する場合、凝集 pH をいくらにしたら最も効果的か、各凝集剤を 2000mg/L 添加し、pH を 3 段階に変化させて行なった。その結果を図 5-4-49 に示す。この結果から硫酸第一鉄は

pH 8.5より pH 10・11.5の方がよく、10と11.5との差があまりないので pH 調

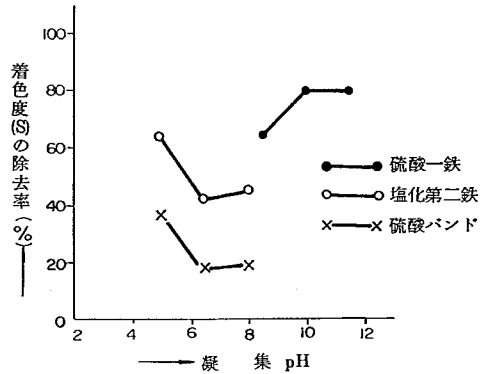


図 5-4-49 無機凝集剤の凝集 pH の影響

整剤（消石灰）の添加量・

発生汚泥量が少ないとの理

由から pH 10 を以後の実

験の凝集 pH とした。又塩

化第二鉄と硫酸バンドは、

pH 5 がよく、一般に pH

が高い方が水酸基が多く凝

集性が良いように考えられ

るが、反応染料のように親

水性染料の脱色は、凝集

pH が低い方がよいといわ

れているが、本実験でも同

じ様な結果となった。以後

塩化第二鉄、硫酸バンドの

凝集 pH を 5 として実験した。

無機凝集剤の単独処理実験による結果は図 5-4-50～51 に示す通りである。

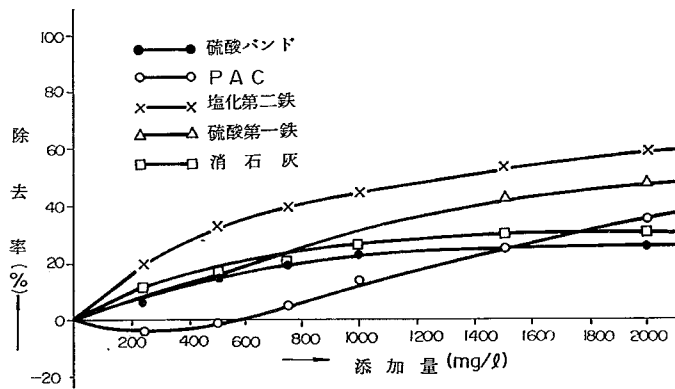


図 5-4-50 無機凝集剤添加による着色度(S)の除去

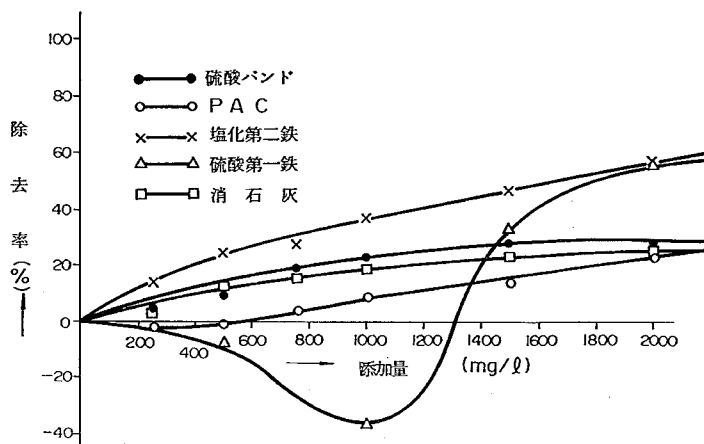


図 5-4-51 無機凝集剤添加による着色度(T)の除去

これより明らかなように無機凝集剤単独による、反応染料排水の脱色は無理であることがわかる。田中らは、硫酸バンド、塩化第二鉄では脱色できないが、硫酸第一鉄による脱色処理では不可能でなく、一部の染料を除いて、2000mg/lの添加量で脱色でき、ただ問題なのは一旦脱色しても短時間に復色してしまうために、実際の排水処理装置によって処理する上でかなり困難をとまうと報告している。

しかし今回の実験では、硫酸第一鉄を最高2000mg/l添加しても約50%程度しか除去できなく、悪いながらも塩化第二鉄の方が良い結果となっている。

この原因としては、次のような点があげられる。

田中らの実験に供した試料は、実際の工場排水ではなく、染料0.1%、炭酸ナトリウム2.0%、硫酸ナトリウム5.0%の組成の溶液を作製し、これを還流冷却器を有する容器に入れ2時間煮沸し加水分解させたモデル排水と市販の染料を単に水で希釈したオリジナル排水で行なっているため、COD等の汚濁度が低い。しかし本実験は実際の工場排水を試料としているため、COD等の汚濁度が高く、硫酸第一鉄の還元作用による脱色が、これら汚濁質の酸化分解に費やされるためと考えられる。又前述した様に、実験試料中には精練・漂白工程の排水が混入している場合があり、これら酸化剤の混入により硫酸第一鉄の還元作用による脱色を妨げていると思われる。

硫酸第一鉄の処理の場合、添加量を増加すれば、よりいっそうの脱色処理が可能と思われるが、図、5-4-52に示すように硫酸第一鉄2000mg/l添加するとSVが約3.4

となりこれ以上添加しても、汚泥処理の面から芳しくなく、実際の排水処理では不可能であらう。

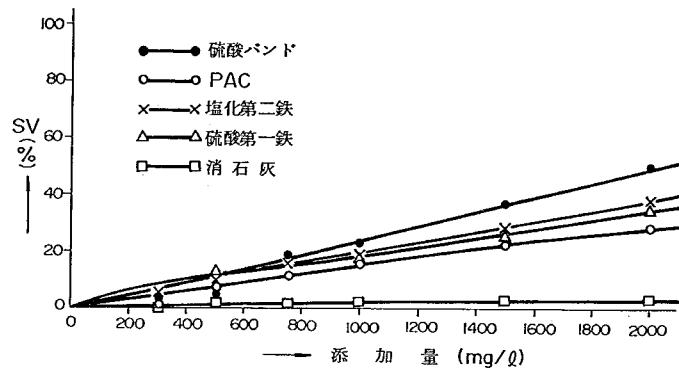


図 5-4-52 無機凝集剤添加による SV の変化

次にカチオン系高分子凝集剤を添加した場合の結果と図 5-4-53 に示す。ただし、沈降促進用に PAC 500 mg/l、アニオン系高分子凝集剤 2 mg/l を添加した。

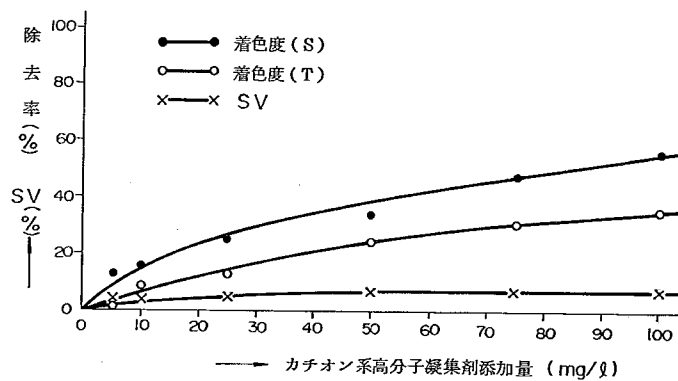


図 5-4-53 カチオン系高分子凝集剤添加による着色度の除去と SV の変化

一般にカチオン系高分子凝集剤は水溶性染料のスルホン基と容易に反応して凝結し、脱色できると言われているが、無機凝集剤添加の場合と同様、カチオン100mg/ℓ添加しても着色度(S)の除去率は約50%しか期待できなかった。

従って処理コスト、及びカチオン系高分子凝集剤の多量の添加による処理水の毒性等、多くの問題点があり、反応染料排水の脱色処理には適していない。

次に次亜塩素酸ソーダによる酸化処理結果を図5-4-54に示す。図5-4-54からわかるように有効塩素として200mg/ℓを添加しても約60%しか除去されていない。

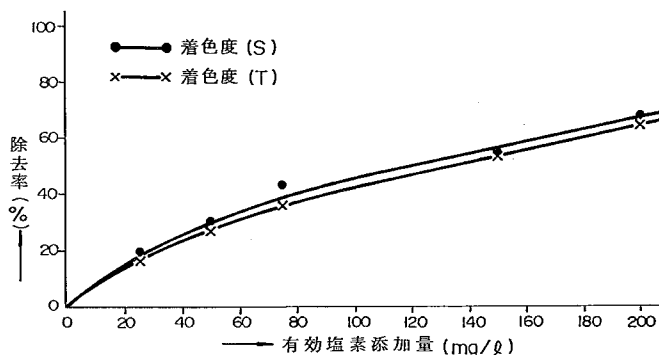


図5-4-54 次亜塩素酸ソーダによる着色度(S)・(T)の除去

その原因としては、塩素の酸化力が、COD等の汚濁物質の酸化に費やされ、脱色までいかないのか又は次亜塩素酸ソーダの酸化力そのものが弱いかの2つの理由が考えられる。各種酸化剤の酸化力の違いを表5-4-11に示す。

表 5-4-11 各種酸化剤の酸化力¹⁰⁾

酸化剤	電 極 反 応	還元電位 E ₀ (Volt)
オゾン	$O_3 + 2H + 2e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$	2.07
オゾン	$O_3 + H_2O + 2e^- \longrightarrow O_2 + 2OH^-$	1.24
塩素ガス	$Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	1.36
次亜塩素酸	$ClO + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$	0.89
過酸化水素	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	1.77

そこで次亜塩素酸ソーダ単独処理とPAC・アニオン系高分子凝集剤を添加し、汚濁物質を除く前処理をしてから次亜塩素酸ソーダで酸化処理する併用処理とを比較実験してみた。その結果を図5-4-55に示す。

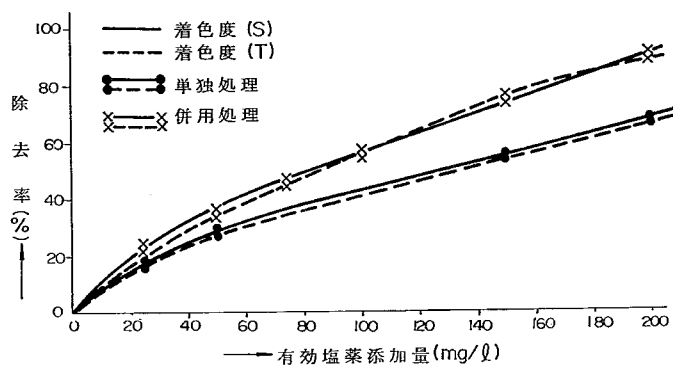


図5-4-55 単独処理と併用処理による除去率の相違

これより有効塩素添加量が0～50mg/lまではあまり顕著な差はないが、150.200mg/lでは着色度(S)(T)とも約20%除去率が良くなっている。原水のCODは371.9mg/l、濁度は23.1mg/lであり、PAC、アニオン系高分子凝集剤で前処理するとCODで26.1%、濁度で82.2%の除去が得られているが、それに応じてあまり除去率が良くなっていない。従って、濁度・COD等の汚濁物質の脱色処理に及ぼす影響も多少あるが、それよりも次亜塩素酸ソーダそのものの酸化力が弱いため、脱色効果があまり期待できないものと考えられる。しかし次亜塩素酸ソーダによる処理は、汚泥が全く生成せず汚泥処理を必要としない点が利点である。

次にFenton試薬による脱色処理結果を図5-4-56に示す。

5-4-1で前述したようにFenton試薬で処理した場合、三つのパターンに分れるとしているが、反応染料の場合は、 Fe^{2+} の濃度が高くなるにつれて、多少ではあるが除去率が增大している。

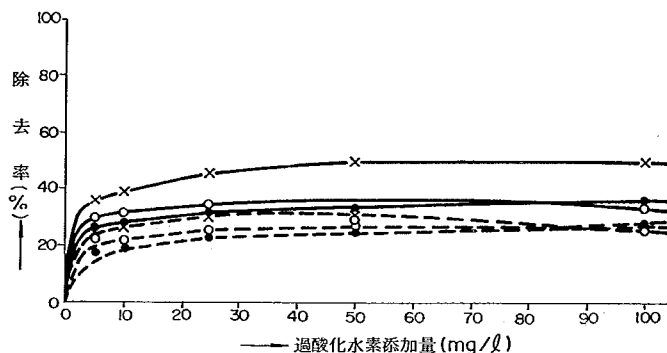


図5-4-56 Fenton 試薬による着色度(S)・(T)の除去

しかし硫酸第一鉄 400 mg/l 過酸化水素 100 mg/l 添加して、着色度 (S) で約 50%、着色度 (T) で約 35% しか除去されなく、しかも前述したように硫酸第一鉄の添加量を増すことにより多少ではあるが、除去率が良くなる傾向はあるが、過酸化水素の添加量が 5 mg/l 以上ではほぼ平衡である。硫酸第一鉄又は過酸化水素の添加量を多くした場合脱色効果が向上するか、過酸化水素添加量を 100 mg/l と一定にし、硫酸第一鉄添加量を変化させた場合と硫酸第一鉄添加量を 400 mg/l と一定にし、過酸化水素添加量を変化させた場合の 2 通りの実験をしてみた。その結果を図 5-4-57 に示す。

これよりわかるように、硫酸第一鉄を増加させても、微細な鉄のフロックが生成するだけで、沈降するだけの大きなフロックにはならず着色度 (T) の除去率が悪くなり、着色度 (S) もそれ程良くなっていない。又過酸化水素添加量を増加させても、着色度 (S) (T) とほとんど変化しない結果となった。

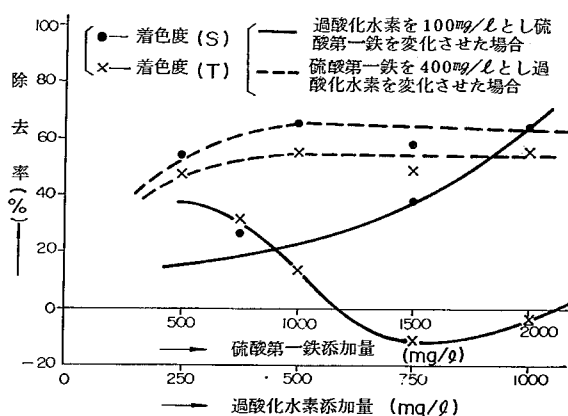


図5-4-57 硫酸第一鉄及び過酸化水素添加量を変化した場合の着色度除去率変化

この原因としては、Fenton試薬の酸化力が弱く、実験試料中に含まれている汚濁物質等の酸化に消費されるものと思われる。又硫酸第一鉄添加による処理水中に残留する鉄分等も脱色効果を弱めさせている一因であろう。

前述した硫酸第一鉄単独による脱色処理では、あまり良い結果が得られなかったが、アルカリ性において第一鉄塩は溶液中の溶存酸素によってかなり急速に酸化されて第二鉄塩となる。従って硫酸第一鉄と溶液中の溶存酸素を消失させる以上に添加しないと、事実上第二鉄塩による凝集沈殿を行なっているにすぎない。

そこで田中らは、反応染料排水に第一鉄塩以外の還元剤、例えばヒドロサルファイト・亜硫酸水素ナトリウム・亜硫酸ナトリウムのように安価でしかも分解後毒性がないものを加えて、あらかじめ溶存酸素の大部分を消失させてから、硫酸第一鉄を加えるならば、脱色に必要な硫酸第一鉄の量はきわめて少量になり、又脱色効果も良く、フタロシアン系の反応染料排水を硫酸第一鉄で脱色した場合の経時的な復色現象もこれらの還元剤を併用すると、一定時間抑制することができると考え、実験したところ、良い結果を得ることができたと報告している。

そこで本実験においても、ヒドロサルファイト・硫酸第一鉄の併用による脱色処理実験を試みた。その結果を図5-4-58～59に示す。

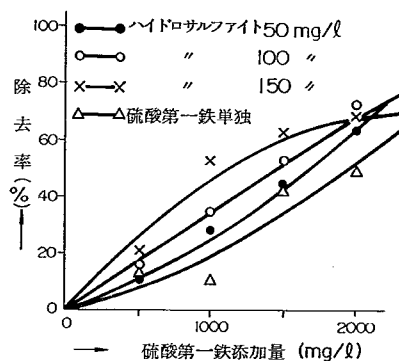


図5-4-58 ハイドロサルファイトと硫酸第一鉄の併用による着色度(S)の除去

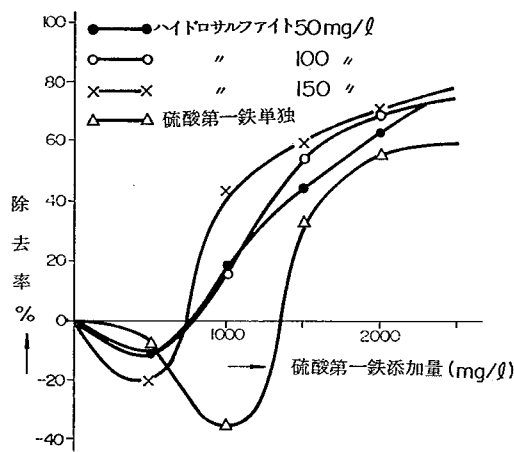


図5-4-59 ハイドロサルファイトと硫酸第一鉄の併用による着色度(T)の除去

9) 田中らは、反応染料の染料濃度 50 mg/l のモデル排水について実験したところ、還元剤併用量の増加とともに、脱色に必要な第一鉄量が減少して、例えばフゾ系反応染料では、ハイドロサルファイト 40 mg/l のとき硫酸第一鉄 700 mg/l が必要であるのが、ハイドロサルファイト 150 mg/l に増加すると硫酸第一鉄 200 mg/l ですんだと報告している。

本実験でも着色度 (S)・(T) と同様な傾向が得られ、着色度 (S) については、40% 除去する場合、ハイドロサルファイト 50 mg/l で、硫酸第一鉄 1500 mg/l が必要であるが、ハイドロサルファイト 150 mg/l に増加すると、硫酸第一鉄は 750 mg/l に減少している。田中らは実排水の場合でもハイドロサルファイト 150 mg/l ・硫酸第一鉄 1000 mg/l 添加でほとんど脱色できたと報告しているが、本実験では前述した様に硫酸第一鉄単独処理よりハイドロサルファイトを添加することによって除去率は向上したが、ハイドロサルファイト 150 mg/l 、硫酸第一鉄 2000 mg/l 添加しても着色度 (S)・(T) と同約 70% しか除去出来なかった。この原因としては前述したように、本実験で使用した試料中には精練・漂白工程排水が混入しており、その中に含有されている苛性ソーダによりアルカリ度が高く又同様に含有している過酸化水素が硫酸第一鉄の還元力を減少させているためか、濁度・COD等の汚濁度が高いため、それらに費や

されるためと考えられる。しかし後者の点については、田中らの試料は COD_{Cr} で平均 $575\text{mg}/\ell$ 、本実験の試料は COD_{Mn} で平均 $170\text{mg}/\ell$ であり、 COD_{Cr} と COD_{Mn} の相関関係は、排水の種類により違うため、比較することは難しいため、はっきりしたことはいえないが COD による影響はあまりないものと思われる。

硫酸第一鉄又はハイドロサルファイトの添加量をもっと増加すれば、脱色効果も向上すると思われるが、硫酸第一鉄の添加量を増せば、発生する汚泥量がより多くなり、汚泥処理の面からあまり感心できないし、逆に硫酸第一鉄 $3000\text{mg}/\ell$ 添加でハイドロサルファイト $150\text{mg}/\ell$ 添加すると、ハイドロサルファイト無添加の場合と比較して、ヨウ素消費量が10倍も増加するので、ヨウ素消費量の低減処理を必要とし、エアレーションではなかなか除去できないため、ハイドロサルファイト添加量をこれ以上増すことはやはり適当ではない。

ゆえに精練漂白排水の混入しているものと、混入していないものとを比較実験してみた。その結果を図5-4-60に示す。

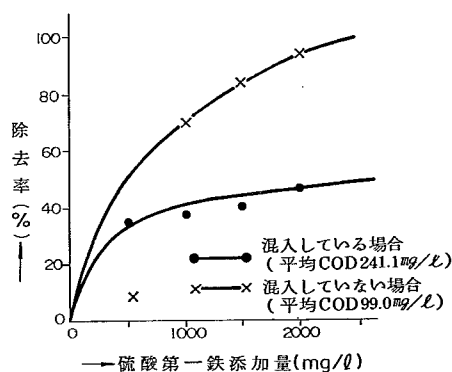


図5-4-60 精練漂白排水の混入有無によるハイドロサルファイト・硫酸第一鉄併用処理の着色度(S)除去
(ハイドロサルファイト添加量 $150\text{mg}/\ell$)

これから明らかなように精練・漂白排水の混入していない、水洗工程だけの排水を対象⁹⁾として脱色処理すれば、約90%の除去率が得られた。しかし田中らも報告しているよう

に、反応染料の分子構造により、脱色されやすいものとしにくいものがあり精練・漂白排水の混入していない反応染料排水中の染料がたまたま脱色されやすい分子構造であったかも知れない。

以上反応染料の薬品処理による実験について述べたが、無機凝集剤単独では十分な脱色効果が得られなかった。これは反応染料が親水性染料であるため、当然な結果と思われる。

又カチオン系高分子凝集剤の併用処理でもカチオン $100\text{mg}/\text{L}$ で約50%の着色度(S)除去率しか得られなかった。カチオン系高分子凝集剤は、排水中に含まれるアニオン荷電懸濁粒子に対して荷電の中和及び架橋吸着による凝集作用と排水中に溶解しているアニオン性水溶性物質と結合し、不溶性複合体を形成して折出凝結させる作用をもっているが、反応染料も水に溶解してアニオンとなるので、脱色できそうに思われるが、しかしそれほどの効果はなかった。その原因としては、反応染料分子を不溶性の複合体に形成させる能力が小さいためと思われる。

次亜塩素酸ソーダ・Fenton試薬等の酸化剤による脱色処理も十分な脱色が得られなかったが、しかしPAC・アニオン系高分子凝集剤で前処理して濁質分を除去してから、次亜塩素酸ソーダ（有効塩素として $200\text{mg}/\text{L}$ ）添加して酸化処理した場合には、着色度(S)・(T)とも約90%の除去率が得られた。

ハイドロサルファイト・硫酸第一鉄の併用処理では、ハイドロサルファイト $150\text{mg}/\text{L}$ 硫酸第一鉄 $2000\text{mg}/\text{L}$ の添加で、着色度(S)・(T)とも約70%の除去率しか得られなかったが、しかし本実験で使用した試料中には精練・漂白排水が混入しており、これを分離すれば脱色効果はさらに向上するものと思われる。

(2) オゾン酸化処理

本実験に供した試料の水質は表5-4-12に示す通りである。

表5-4-12 実験試料の水質

	水温 ($^{\circ}\text{C}$)	PH	濁度 (度)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	酸素消費 量(mg/L)	着色度(S)	着色度(T)
最大	18.5	9.4	52.0	80.3	539.3	10.1	80.1	84.5
最小	11.5	6.0	3.7	6.8	20.8	0	6.2	6.5
平均	17.0	7.3	16.3	27.9	172.5	2.3	44.5	48.8

これより明らかなように濁度・SS・COD・着色度(S)・(T)等の水質変動が激しいことがわかる。これは2-4-4で述べた様に経時変化、工程排水の変更等によるも

のと思われるが、特にCODについては精練・漂白工程の排水の流入により、相当通常の水洗工程の排水と比較して高くなっている。

そこでCODの高い試料と低い試料とを分けて予備実験したところ着色度除去率—反応オゾン量との関係に大きな相違があった。

原水の着色度(S)を約70%除去するのに要するオゾン量と原水CODとの関係を図5-4-61に示す。

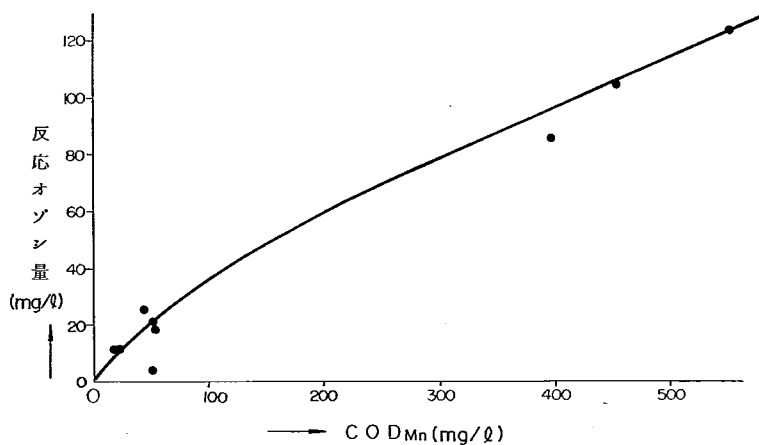


図5-4-61 原水CODとその着色度(S)を70%除去するのに要するオゾン量との関係

CODの高い排水が必ずSS等の他の汚濁物質も高いという関係もなく、又オゾン酸化によるCODの低下があまり認められないことから、COD成分を酸化分解するのにオゾンが消費されるということも考えられないが、しかし図5-4-61からわかるようにCODが高い程着色度(S)を除去するのにオゾンが多量に要することがわかる。

従って、CODの高い試料と低い試料とを別々にオゾン処理した。その結果を図5-4-62～63に示す。

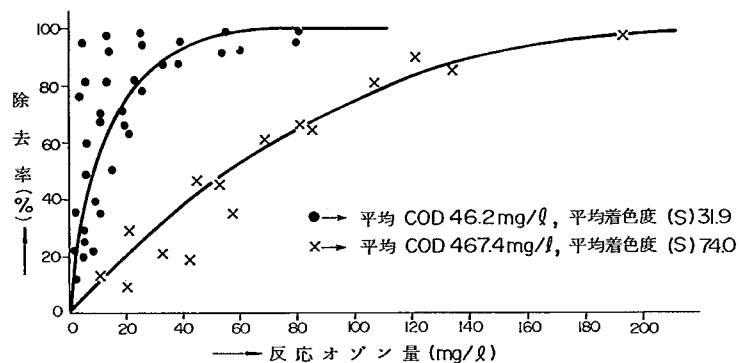


図5-4-62 オゾン酸化による着色度(S)の除去

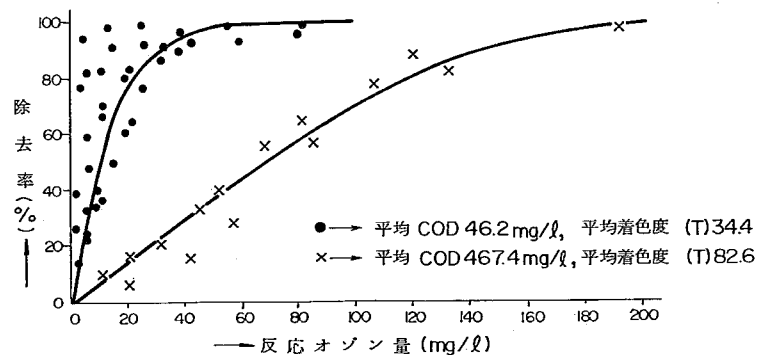


図5-4-63 オゾン酸化による着色度(T)の除去

これからわかるように、反応染料排水をオゾン酸化により脱色処理する場合、排水中のCODにより大きく着色度除去率と反応オゾン量との関係が相違していることがわかる。しかし試料のCODが高いと着色度(S)・(T)も高いという関係があり、CODの差だけでなく、着色度(S)・(T)の差も関係しているのではないと思われる。

そこで吸光度除去率は染料濃度除去率を表わすので、吸光度(S)除去率と反応オゾン

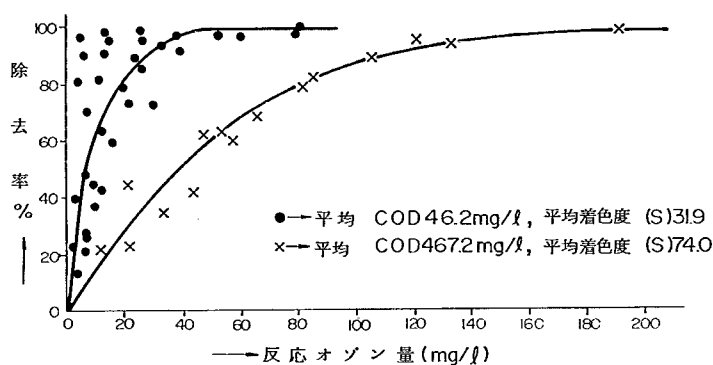


図 5-4-64 オゾン酸化による吸光度(S)除去

これより吸光度 (S) 除去率は、着色度 (S) 除去率に比べて、同じ除去率を得るのに必要なオゾン量が少なくて済むことがわかる。又吸光度 (S) 除去率は、着色度の高い試料と低い試料 (又は COD の高い試料と低い試料) を比べると、同じ除去率を得るのに必要なオゾン量の差が、着色度 (S) 除去率よりも多少ではあるが小さくなっている。

従って前述した相違の生じる原因としては、COD の違いによる影響だけでなく、着色度の違いもあると思われる。

又着色度除去率と吸光度除去率に差が生じる理由としては、吸光度が色素濃度に比例するのに対し、着色度は刺激純度と明度により表わされ、図 5-4-65 の色度図に示すように、反応オゾン量が 8.3 mg/l までは明度の上昇はあるが、刺激純度はほとんど減少せず、純水との色素があまり変らないのに対し、色相は青紫から赤へと変化することにより原水の最大吸収波長における吸光度としては除去されているようになるためである。

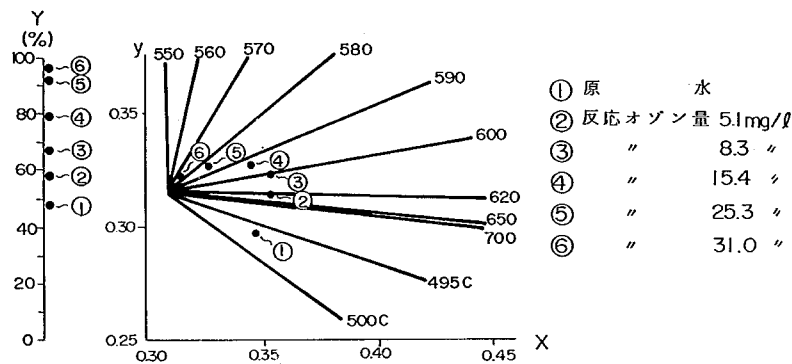


図 5-4-65 オゾン酸化処理による色度図上の変化(着色度(S))

以上反応染料排水のオゾン酸化による脱色処理は、反応染料が親水性染料であり、ヨウ素消費量も低いため、十分なオゾンを供給すれば、着色度(S)(T)とも90%以上の除去率が得られる。しかしCODが何らかの形で非常にその脱色処理に影響している。又反応染料排水は他の染料排水に比べ、着色度が高く90%以上の除去率を得ても、その処理水は意外に着色しており、又オゾン処理水は最終的に活性炭処理水とは異なり黄色を呈する。

(3) 活性炭吸着処理

① 等温吸着実験

活性炭吸着処理において、吸着能に及ぼす因子としては、pH、温度、被吸着質の濃度、接触時間、活性炭の粒子径等¹²⁾などがあげられる。

本実験ではこのうちpH・温度の変化が吸着能に及ぼす影響についてクラレGWC(II)を供試炭として実験した。その結果を図5-4-66～67に示す。

図 5-4-66 吸着能に与える pH の影響

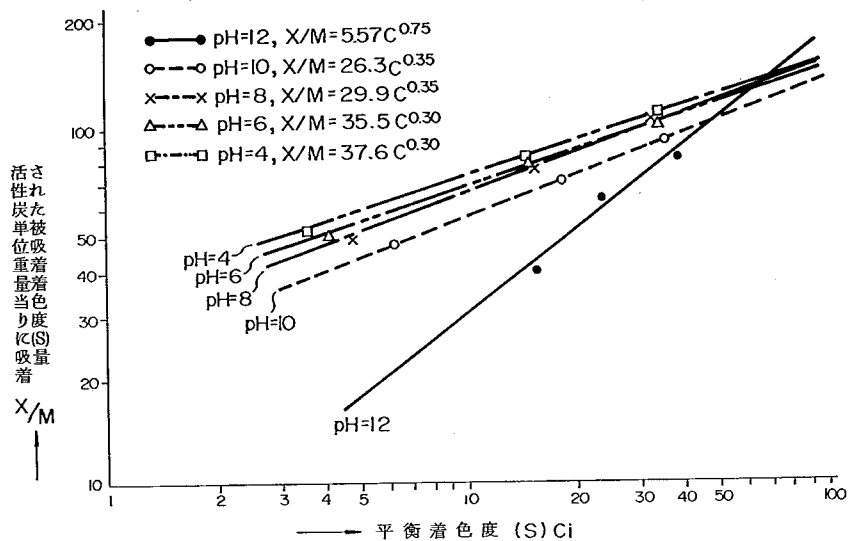


図 5-4-66 吸着能に与える pH の影響

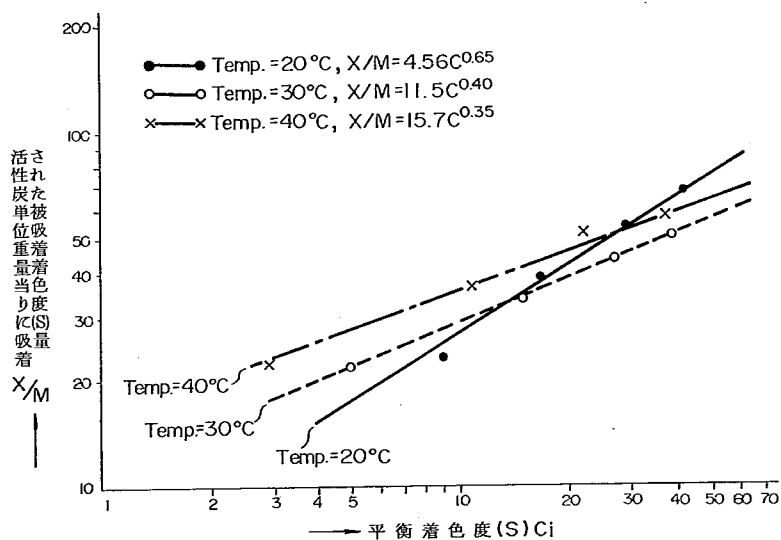


図 5-4-67 吸着能に与える温度の影響

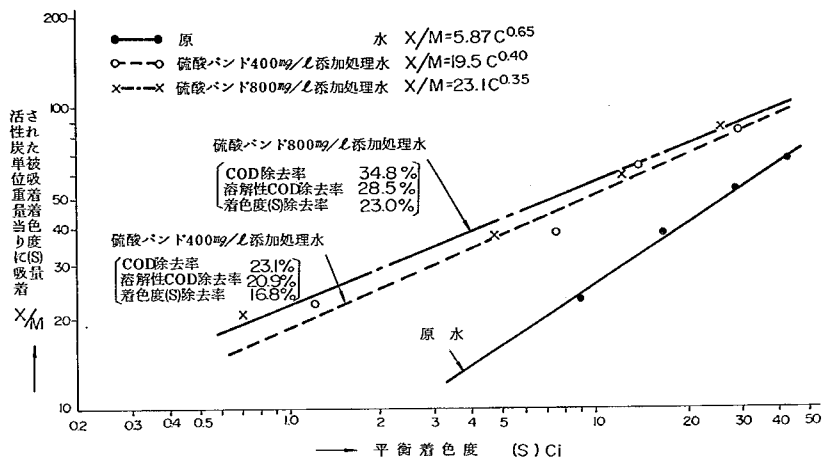


図5-4-68 排水中に含まれる汚濁物質が吸着能に与える影響 (pH7.0)

表5-4-13 各供試炭の $1/n$ 、K値

供試炭名	$1/n$	K値	供試炭名	$1/n$	K値
Calgon SGL	0.70	1.55	三井SL-1030F	0.75	1.3
Calgon CAL	0.65	2.3	クラレKW	0.65	1.0
クラレGWC(II)	0.10	19.5	タケダX-7000	0.45	2.3
クラレGWC(I)	0.30	12.0	タケダX-7100	0.60	1.9
タケダX-6000	0.30	15.0	三菱Dia hope 006	1.70	0.04
フジワ A-CW	0.25	13.3	二村 CW-830B	1.10	0.13
第一炭素DSW-1	0.40	7.1	二村 CW-130A	0.70	0.84
ツルミコールGL-30	0.45	6.6	二村 CW-130B	0.60	2.2
ツルミコールGL-30N	0.60	3.1	太洋化研BAC-LP	1.15	0.11
三菱Dia hope 008	0.50	4.9	太洋化研BAC-MP	1.30	0.08
三井SL-1030S	0.40	6.6			

これよりわかるように各供試炭により、吸着能にかなり差があることがわかる。クラレ

GWC (Ⅱ) が一番 $1/n$ が 0.10 と小さく、K 値も 19.5 と大きく、吸着性能がすぐれている。このように活性炭の種類によりかなり吸着能に差がある理由としては、活性炭の吸着能力は、細孔の内部表面（壁面積）が吸着の場を提供するものとされている点から、¹⁷⁾ 活性炭の細孔分布が関係すると思われる。

② 吸着速度実験

溶液中の被吸着物質を活性炭で吸着除去する場合は、少量の活性炭でしかも速く除去することが望ましい。吸着は、被吸着物質が流体中から活性炭粒子表面に移動したのち、拡散によって内部表面に到達して吸着される。すなわち、

- ① 活性炭表面に被吸着物質が移動する速度
- ② 活性炭粒子内の細孔内での拡散速度（粒内拡散）
- ③ 活性炭内部表面での吸着反応の速度

が関係し、これらの速度のうち最も遅い速度を有する過程により全体の速度が支配され、¹⁴⁾ ③の内部表面での吸着反応速度は速く、①、②に比べて問題とされている。

そこで供試炭としてクラレ GWC (Ⅱ)、タケダ X-6000、三菱 Dia hope-008, calgon SGL の計四種類の活性炭の吸着速度を比較するとともに、硫酸バンドで前処理して COD 等の汚濁物質を除去することでどのように吸着速度が変化するか実験してみた。¹⁴⁾ ただし活性炭添加量は、立本が 70% 脱色するのに要する活性炭量が良いと報告しているので、等温吸着線より 70% 脱色するに要する活性炭量を求めたところ、約 0.5 g/ℓ となった。なお原水の着色度 (S) は 56.5 で溶解性 COD は 330.1 mg/ℓ である。又試料 pH は 7.0 とした。これらの実験結果を図 5-4-70~73 に示す。

図5-4-6よりpHが低い方が $1/n$ が小さくK値が大きくなり吸着特性が良くなっている。¹³⁾ 豊田は 活性炭による有機物の吸着は、pH 4付近で最高の値を示し、pHが高くなると共に吸着性が低下し、特にpH 8をこえると急激に低下すると報告しているが、¹⁴⁾ 立本は 直接染料・酸性染料・塩基性染料・硫化染料の4つの染料排水を脱色する場合pHの吸着能に与える影響について実験したところ、直接・酸性・硫化は中性付近で、塩基性は酸性側で吸着量が一段と良好な結果を得たが、その理由として、活性炭は酸・アルカリをよく吸着し、¹⁵⁾ 両性物質は活性炭の液相吸着の特徴のひとつである不可逆的作用と活性炭の等電点がある酸性付近で最も効果的に吸着されるが、液相中では不可逆的な作用を示すので、可逆的な吸着作用の少しでも強い領域に近い方が吸着量としては有効であり、よって中性付近でよい吸着量を示し、塩基性染料が酸性側に広い吸着能を示したのは、電気的に負の物質であるためと報告している。

本実験では、前述したように反応染料については、pHが低い方が吸着能が良い結果となった。この理由としては、立本が報告している塩基性染料と同様に、反応染料も電気的に負の物質であるためと思われる。

又図5-4-6により温度が高い方が良い吸着能を示していることがわかる。活性炭の吸着機構は、化学的機構と物理的機構とに大別される。¹⁴⁾ 化学機構とは活性炭の表面官能基と被吸着質分子との間に働く吸着力が化学結合をなすものであり、物理的機構とは活性炭の細孔組織に被吸着分子が入り込むことによるものである。温度を上げることによって染料分子が運動エネルギーを得て、活性炭の細孔組織に入り込める割合が高くなり、物理的機構が促進させられるため、温度上昇と共に吸着能が良くなったと思われる。

次に反応染料排水に含まれる汚濁物質が、活性炭の染料吸着能に及ぼす影響を調べるため、反応染料排水を硫酸バンド添加により凝集沈殿処理した前処理水と原水とを試料として、クラレGWC(Ⅱ)を供試炭として等温吸着実験した。その結果を図5-4-68に示す。なお原水の平均CODは 61.8 mg/l 、平均溶解性COD 53.9 mg/l 、平均着色度(S) 54.8 である。

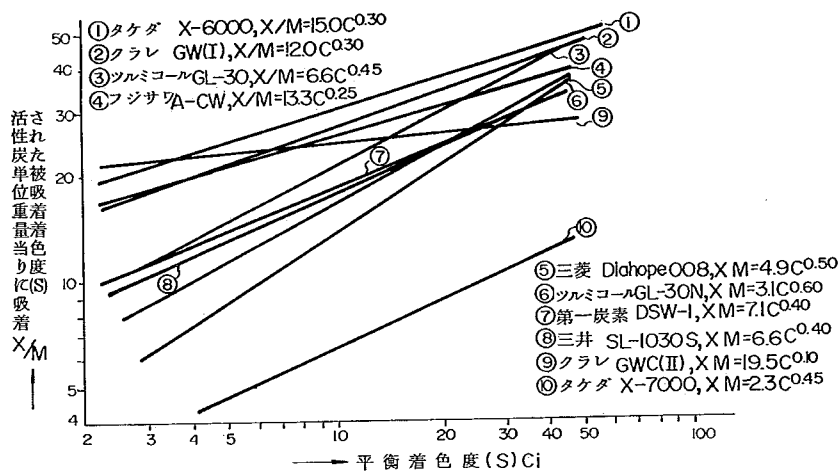


図 5-4-69 各供試炭の吸着能の比較

硫酸バンドでは反応染料排水のCODの除去は、あまり効果が認められなかったが、凝集沈殿処理水の方が吸着特性が良くなることわかる。これは、活性炭吸着は、微量の吸着に顕著な効果を示すためである。¹⁴⁾すなわち染色排水中には、染料のほかに2-3-9で前述したように染色助剤などが混入しているため、活性炭は染料のみならず、これらの物質を同時に吸着し、染料に対する吸着能は減少され、これらを除去することにより、染料の活性炭に吸着される割合が増加するためである。¹⁶⁾従って硫酸バンドのみならず他の処理法で、よりCOD等の汚濁物質を除去することにより、もっと吸着能が向上すると思われる。しかし活性炭吸着処理における前処理の有無は、吸着能だけでなく、ランニングコスト等の経済面も含めて総合的に検討する必要がある。

以上 pH・温度・前処理の有無等の吸着能に与える影響について実験してきたが、5-3-3で前述した計21種類の活性炭について、活性炭の種類によりどのくらい吸着能に差があるか、pH 7、温度 20℃として実験した。その結果を図5-4-69と表5-4-13に示す。ただし表5-4-13の供試炭のうち吸着能の優れているものを選び、図5-4-69に等温吸着線として示した。なお原水の平均着色度(S)は51.9である。

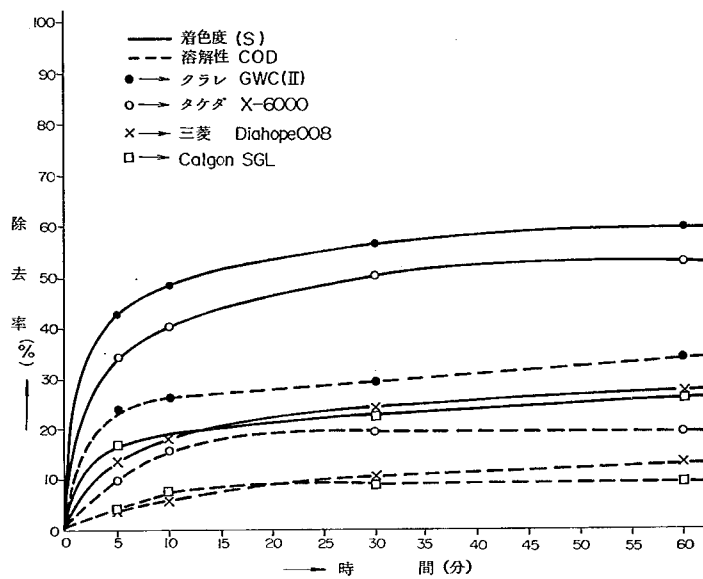


図 5-4-70 原水を対象とした吸着速度

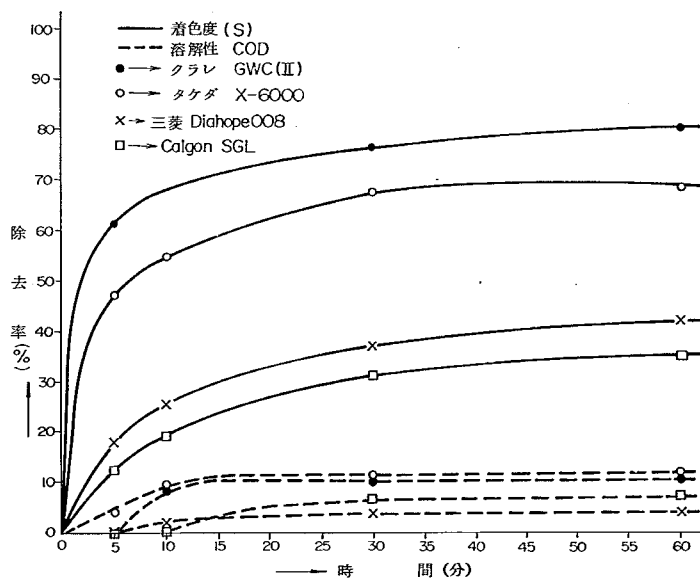


図 5-4-71 硫酸バンド 1,500 mg/L を添加した処理水
(溶解性 COD 17.6% 除去、着色度 (S)
24.8% 除去) を対象とした吸着速度

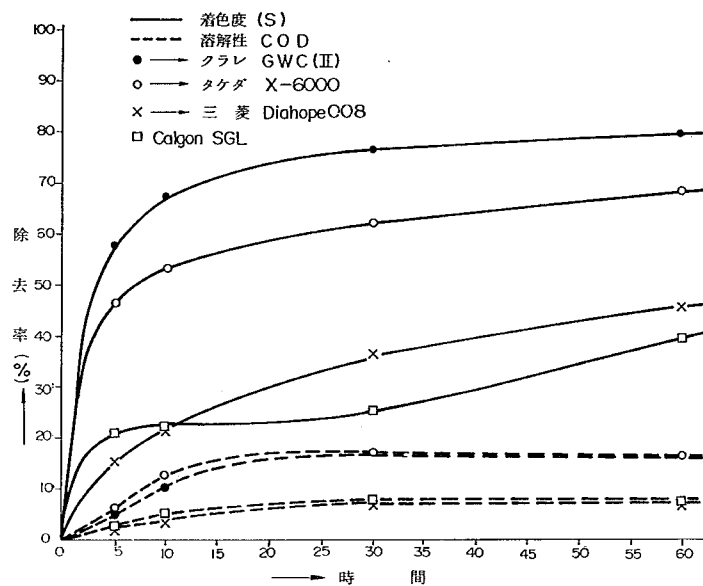


図 5-4-72 硫酸バンド 2,000mg/ℓ を添加した処理水
(溶解性COD 23.5%除去、着色度(S)
23.8%除去)を対象とした吸着速度

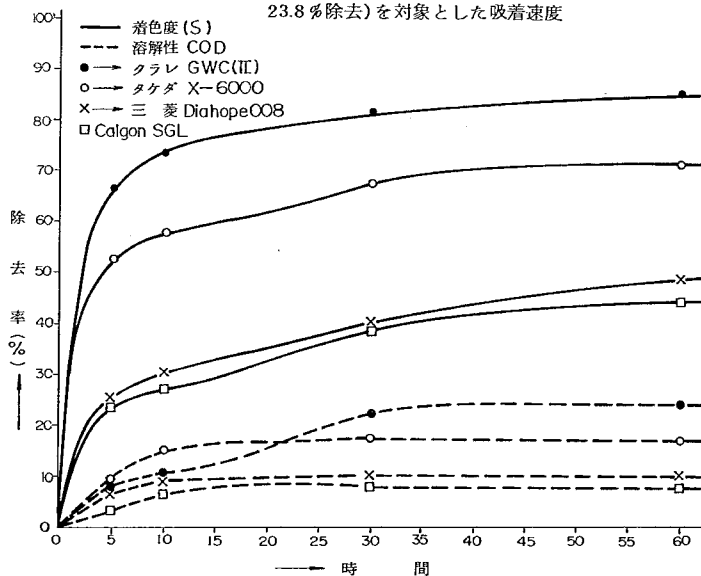


図 5-4-73 硫酸バンド 2,500mg/ℓ を添加した処理水
(溶解性COD 26.1%除去、着色度(S)
28.0%除去)を対象とした吸着速度

以上の結果から原水及び前処理したものもクラレGWC (II)、タケダX-6000、三菱Dia hope-008、Calgon SGLの順に吸着速度が劣り、又前処理してCOD等の汚濁物質を除去すればする程、吸着速度が増し、図5-4-69に示す等温吸着実験と同じような結果となった。

これは5-4-4-(3)-①で前述したように、活性炭は染料のみならず、COD等の汚濁物質も同時に吸着し、染料に対する吸着能を減少し、これらを除去することにより、染料の活性炭に吸着される割合が増加するためである。ゆえに吸着速度の面からもCOD等の汚濁物質を前処理して除去した方が良いと思われる。

又溶解性CODの除去に比べて着色度(S)の除去の方が良い結果となっている。従ってこれらの供試炭はCODの除去よりも染料の除去の方が優れている。

(3) カラム連続通水実験

カラム通水実験は、供試炭としてクラレGWC (II) をベースとして、タケダX-6000 三菱Dia hope-008、Calgon SGLを用い比較検討してみた。

LV=100m/日、SV=4での実験結果を図5-4-74~76に示す。

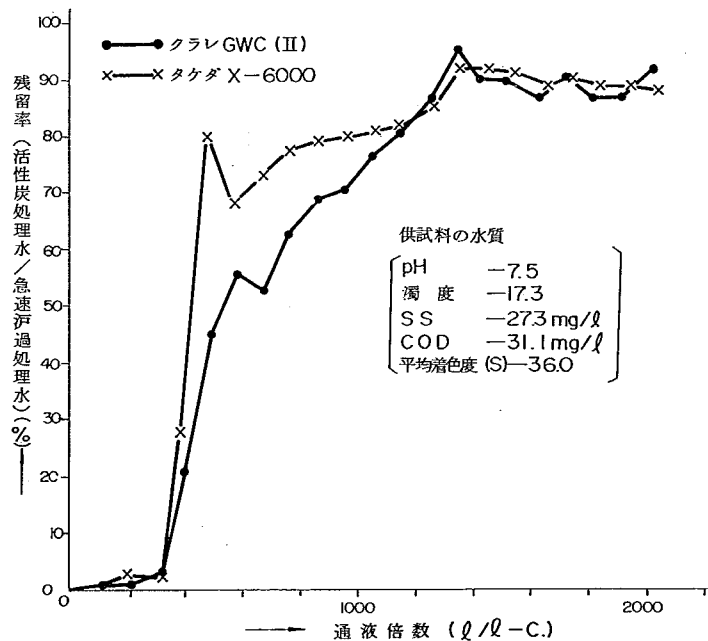


図5-4-74 クラレGWC (II) とタケダX-6000 とを比較通水した時の破過曲線

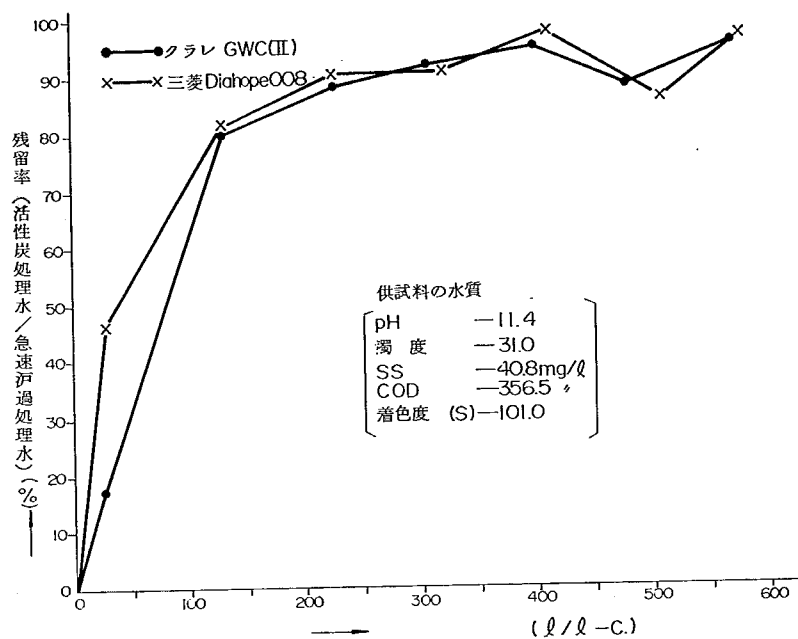


図5-4-75 クレラGWC(III)と三菱Diahope 008を比較通水した時の破過曲線

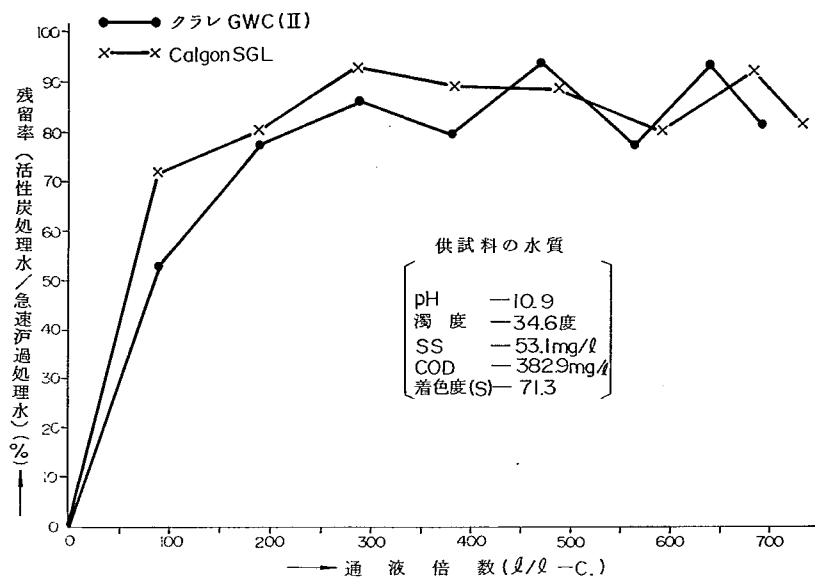


図5-4-76 クランGWC(Ⅱ)とCalgon SGLとを比較通水した時の破過曲線

これより等温吸着実験や吸着速度実験のときより顕著ではないが、タケダX-6000三菱Dia hope-008、Calgon SGLよりクラレGWC(Ⅱ)の方が、多少吸着能が良いと言える。又供試炭クラレGWC(Ⅱ)の三回の通水結果から、破過状態に達するまでの通液倍数の値が相当違う。この原因としては、原水の水質の性状が異なることが原因である。

次にSVによりどの程度吸着能に差が生じるかクラレGWC(Ⅱ)を供試料として実験した結果を図5-4-77に示す。

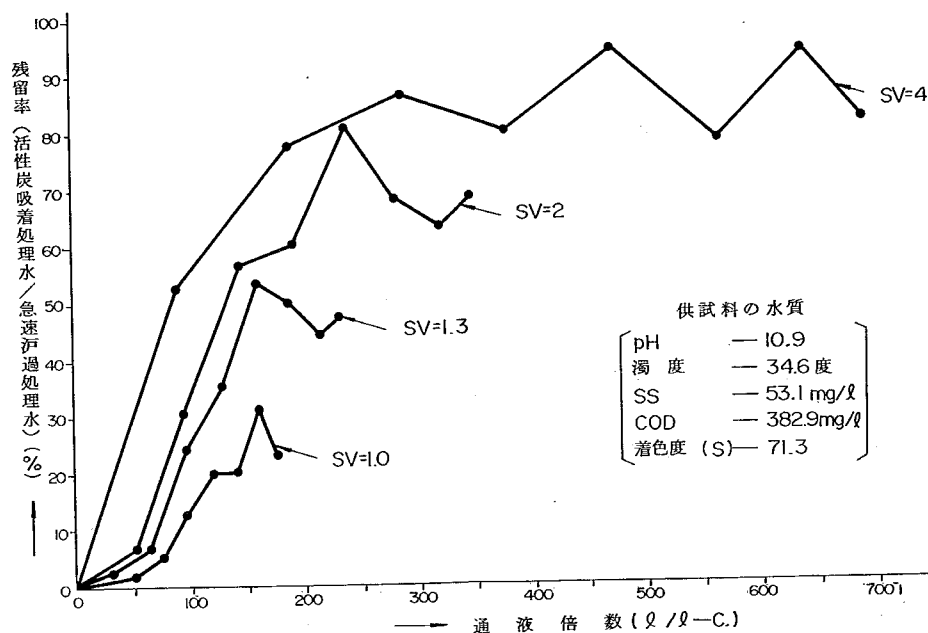


図5-4-77 SVを変化させた場合の破過曲線

これよりわかるように、SVが小さい程、同じ残留率に達するまでの通液倍数が大きくなっている。つまり吸着能が良くなっている。この原因としては、SVが小さくなる程、活性炭との接触する割合が大きくなるため、完全な吸着ができるためである。

以上、等温吸着、吸着速度・カラム通水実験等で反応染料排水の脱色を検討してきたが十分脱色は可能であるが、活性炭の種類により相当脱色効果に差があり、クラレGWC(II)が優れていた。しかし活性炭の評価をするにあたっては、活性炭の性能の点のみからでなく、再生炭の吸着性能の変化がないこと、機械的強度、耐摩耗性及び耐熱衝撃性が大きく、再生時の損失が小でなければならない等の基本的問題などの経済的観点を含め、総合的に判定しなければならない。又 pH、温度、COD等の汚濁物質が脱色の吸着能に相当影響し何らかの前処理をすればより吸着能が向上すると思われる。しかし性能のみだけでなく、前述したように、ランニングコスト等の経済面を考慮する必要があり、この点が今後の課題である。

(4) 併用処理

5-4-4-(2)で前述したようにオゾン酸化処理によって、反応染料排水は十分脱色が可能であるが、しかし排水中に含まれる汚濁物質の有無によりその脱色効果は相当差があることが明らかになった。そこでPACとアニオン系高分子凝集剤によりそれらを除去し前処理したものと前処理しないものをオゾン酸化処理して、その脱色効果を比較してみた。その結果を図5-4-78に示す。なお原水のCOD 260.8 mg/l 、着色度(S) 49.6、着色度(T) 52.6である。

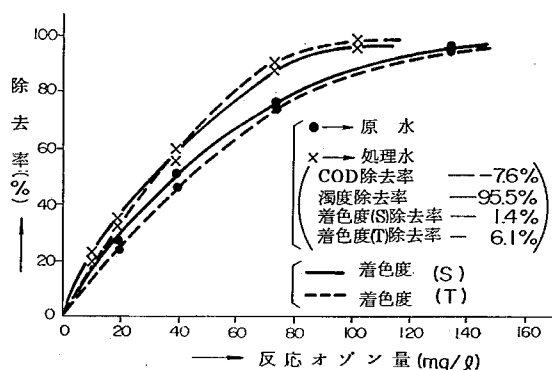


図5-4-78 凝集沈殿処理水と原水のオゾン酸化処理による着色度除去

図5-4-77から着色度除去率として90%を得るに必要な反応オゾン量は、凝集沈殿処理水では 80 mg/l 、原水では 120 mg/l である。凝集沈殿処理水のCODは76%と除去されていないが、濁度が95.5%除去されているため、濁質分に消費されていたオゾン量だけ少なく済んだと思われる。このことからCODよりもむしろCODに現われない何らかの濁質分がオゾン酸化による脱色を妨げていると思われる。

このように濁度として現われる汚濁物質を何らかの前処理をして除去すれば、より良い処理が得られると思われるので、今後経済面も含めて検討する必要がある。しかしこの妨害物質が精練排水が混入したことにより排水中に含まれたのか、また染色工程から排出されるのか明らかでない。

硫酸第一鉄による着色度(S)除去率は、前述した様に 2000 mg/l の添加で約50%しか得られなく、又オゾン酸化処理した場合は、90%以上の除去率は得られるが、処

理水が最終的に黄色を呈し、それ以上脱色することはできない。

そこで硫酸第一鉄・フニオン系高分子凝集剤で脱色処理した凝集沈殿処理水を、オゾン酸化処理及び活性炭吸着処理することにより、さらに脱色できるかどうか、又オゾン酸化処理水の黄色の着色分が活性炭吸着処理で脱色できるかどうか検討してみた。ただし活性炭吸着処理は等温吸着実験だけとした。その結果を図5-4-78、79、81に示す。なお凝集沈殿処理水と染色着色排水を含んでいる本市中部浄化センター2次処理水のオゾン酸化及び活性炭吸着処理による着色度除去との相違をみるため、オゾン酸化は図5-4-78、活性炭吸着処理は図5-4-79～80に示した。又凝集沈殿処理水と2次処理水の水質は表5-4-14に示す通りである。

表5-4-14 凝集沈殿処理水と2次処理水の水質

	濁 度 (度)	着色度 (S)	着色度 (T)
凝集沈殿処理水	7.2	6.2	11.3
2 次 処 理 水	3.8	22.5	3.0

※測定セル長さは100mmである。

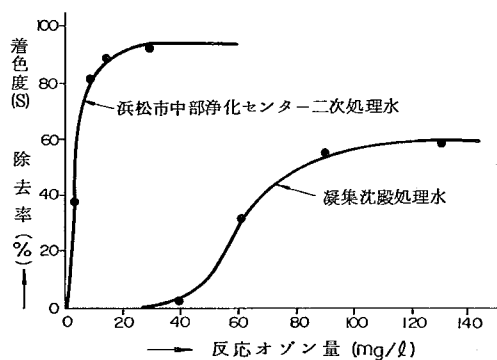


図5-4-79 凝集沈殿処理水と2次処理水のオゾン酸化処理

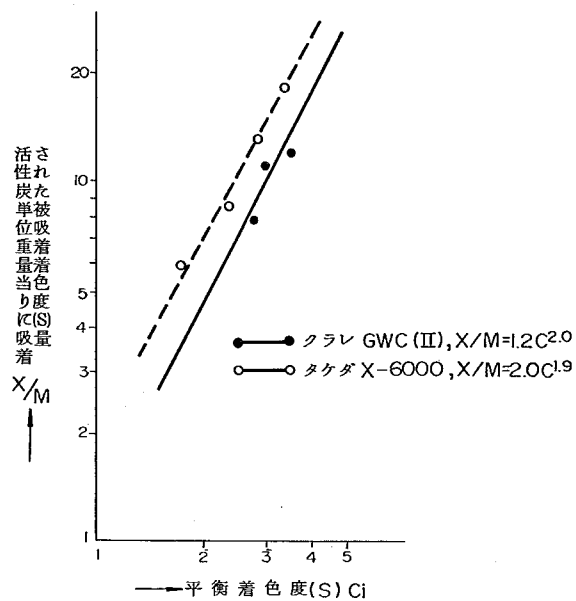


図5-4-80 凝集沈殿処理水の等温吸着線

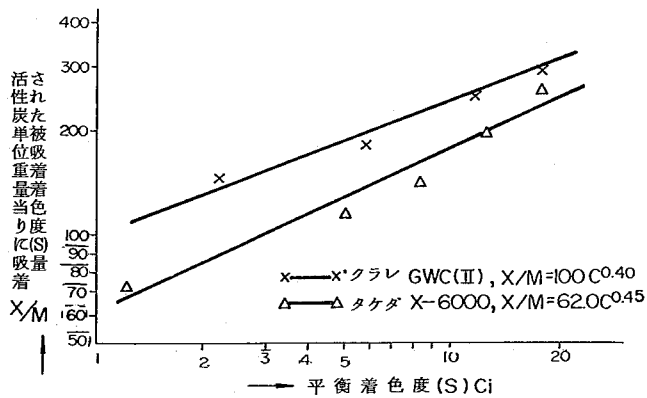


図5-4-81 2次処理水の等温吸着線

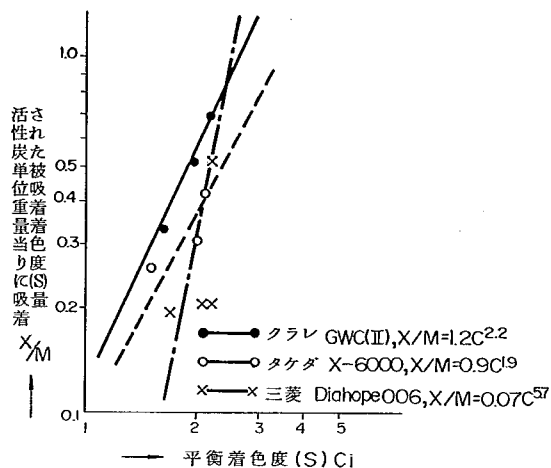


図5-4-82 オゾン酸化処理水の等温吸着線

硫酸第一鉄・アニオン系高分子凝集剤による凝集沈殿処理水のオゾン酸化による着色度 (S) は約60%の除去が得られているが、それに要するオゾン量が、 $100\text{mg}/\text{L}$ 以上必要であり、本市中部浄化センター二次処理水のオゾン酸化処理と比べて、非常にその除去効果が悪いことがわかる。特に反応オゾン量が $40\text{mg}/\text{L}$ までは除去率が負となっている。これは凝集沈殿処理水に残留している硫酸第一鉄の鉄分がオゾンにより酸化され、酸化鉄となり、その影響で処理水が黄色になるためである。又図5-4-78のアルミ塩での凝集沈殿処理水と比較して除去率が60%で平衡になるのも前述した酸化鉄が残るためである。

活性炭吸着処理でも2次処理水と比較して非常に脱色性能が劣ることがわかる。これもやはり活性炭では凝集沈殿処理水中の鉄分が除去されないためであろう。

又同様オゾン酸化処理水中の黄色の着色分の除去は、活性炭でも非常に困難であることが明らかになった。反応染料排水を直接活性炭で脱色処理する場合は、非常に脱色性能が認められたが、オゾン酸化し、最終的に黄色に変化した処理水を同じ様に脱色する場合は、ほとんど脱色性能が認められなかった。これは排水中の着色物質の分子がオゾン酸化され変化し活性炭では吸着されない分子に変ったからと思われる。

5-5 まとめ

建築染料は疎水性染料であるので、建築染料排水は無機凝集剤添加により容易に脱色処理出来ることがわかった。着色度（S）については、硫酸バンド・PAC・塩化第二鉄400mg/ℓ、硫酸第一鉄600mg/ℓ以上の添加量で、90%以上の除去率が得られた反面、着色度（T）については、硫酸バンド・PAC等のアルミ塩では90%以上の除去率が得られたが、塩化第二鉄・硫酸第一鉄等の鉄塩による処理では得られなかった。これは鉄分が処理水中に残るためである。またアニオン系高分子凝集剤を添加して、フロックを大きくすることにより着色度（T）除去率も向上し、汚泥量も減少することがわかった。

Fenton試薬及びオゾン酸化による脱色処理は建築染料排水中に含まれているハイドロサルファイトの還元作用によりFenton試薬の酸化力・オゾンが消費されるため良い除去率が得られなかった。

ナフトール染料排水の無機凝集剤による脱色処理では、着色度（T）については、硫酸バンド600mg/ℓ以上の添加量で90%以上の除去率が得られたのに対し、PAC・塩化第二鉄・硫酸第一鉄では90%以上の除去率が得られなかった。着色度（S）については、硫酸第一鉄600mg/ℓの添加量の83%の除去率が最高であり、90%以上の除去率が得られなかった。これはこれら実験に供した試料中に酸性染料排水が一部混入しているためであり、これが混入していないナフトール染料単独排水では、ナフトール染料が建築染料と同様に疎水性染料のため建築染料排水と同じ脱色効果が得られた。

又アニオン系高分子凝集剤を添加することによりさらに着色度（T）の除去率が得られた。しかし建築染料排水のようにSVの減少が得られなかった。これはアニオン系高分子凝集剤が無添加の場合でも、SVが3～4.5%と低く、添加することによって大きなフロックを形成させてもシリンダー底部でフロックが空間をつくり沈殿しているため顕著な効果が数値上現われなかったと思われる。

Fenton試薬については、建築染料排水の脱色処理とは異なり、硫酸第一鉄150mg/ℓ、過酸化水素5.0mg/ℓの添加量で着色度（S）・（T）とも80%以上の除去率が得られ、SVも無機凝集剤とアニオン系高分子凝集剤の併用処理と比較して30%近く減少した。

オゾン酸化処理では、反応オゾン量110mg/ℓで、着色度（T）は90%以上の除去率が得られたが、しかしナフトール染料が疎水性染料でありオゾンとなかなか反応せず、薬品処理と比較して不利であろう。

分散染料排水は、薬品処理・オゾン酸化処理・活性炭吸着処理・併用処理について脱色実験した。

まず薬品処理については、無機凝集剤による処理では各種凝集剤とも着色度（S）について添

加量1000mg/lで除去率85%を得たが、着色度(T)については、各凝集剤に非常に相違が認められ、硫酸バンド、塩化第二鉄600mg/lの添加で80%以上の除去率を得た。しかし、建染・ナフトール染料排水の除去率と比較して多少劣るのは処理水中に黄色を呈した着色分が残留するためであるが、この原因については明らかにすることはできなかった。

又無機凝集剤にアニオン系高分子凝集剤を添加して、SVが30~50%が低減したが、着色度(T)の除去率の向上はあまり期待できなかった。又カチオン系高分子凝集剤を添加して着色度(S)の除去率の向上を計ったが除去率の向上は得られなかった。

Fonton試薬による処理は、ハイドロサルファイト等の還元性物質が少ないにもかかわらず除去率が悪かった。一般に分散染料を使用している工場では、還元洗浄を行っており、さらに除去率が悪くなると思われるので、Fonton試薬等の酸化力による脱色処理は、困難である。

次にオゾン酸化処理については、実験試料としては、還元洗浄をしている排水と還元洗浄をしていない排水並びにモデル排水を用い実験したが、モデル排水だけは90%以上の着色度(T)除去率が得られたが他の排水は、その中に含有している糊料・還元性物質等の助剤の影響で良い除去率は期待できなかった。又活性炭吸着処理でも、分散染料が疎水性であるため脱色効果がなかった。

分散染料排水の脱色処理は無機凝集剤添加による方法が良いが、しかし処理水に黄色を呈した着色分が残留するため90%以上の除去率が得られない。そこで凝集沈殿処理水の残留着色分を除去するため、さらにオゾン酸化及び活性炭吸着等の併用処理を行なったが、オゾン酸化は処理水中に残留している還元性物質により、又活性炭吸着処理は分散染料が疎水性であるため脱色効果は認められなかった。

反応染料排水も、前述した分散染料排水と同様の処理法について実験した。

薬品処理については、無機凝集剤単独処理及びカチオン系高分子凝集剤との併用処理は十分満足する着色度除去率が得られなかった。又次亜塩素酸ソーダ及びFenton試薬等の酸化力による脱色処理は、反応染料を分解させるだけの酸化力がなく、又濁質等の影響により良い除去率が得られなかったが、次亜塩素酸ソーダの場合、PAC等の無機凝集剤とアニオン系高分子凝集剤とにより濁質分等を除去しておけば、多少ではあるが、除去率の向上が得られるが、満足するものではない。

ハイドロサルファイトと硫酸第一鉄の併用処理では、精練・漂白排水を分離すれば、ハイドロサルファイト150mg/l、硫酸第一鉄2000mg/lで、着色度(S)・(T)とも90%以上の除去率が得られたが、反応染料の化学構造によってもその処理が相当影響されると思われ、今回の実験では一概には断定できない。

又オゾン酸化処理では、十分なオゾンを供給すれば、着色度(S)・(T)とも90%以上の

除去率は得られるが、黄色味が残る、又試料の着色度・濁度・COD等の汚濁物質の影響により、相当オゾン量に差があった。そこでPAC等の無機凝集剤で凝集沈殿して、濁質分を除去した後、オゾン処理したところ、多少ではあるが、オゾン量の低減が得られた。

活性炭吸着処理では、活性炭の種類により吸着能に差があり、吸着能の良い活性炭を用いれば十分な着色度除去率が得られた。また pH、温度等の水質の性状、被吸着質の濃度、接触時間等が吸着能に及ぼす影響が相当あることが明らかになった。

硫酸第一鉄で凝集沈殿処理しても期待する着色度除去率が得られないためさらに脱色するために、オゾン酸化・活性炭吸着等の併用処理を検討してみたが、残留する鉄分の影響により十分な除去率が得られなかった。又オゾン酸化処理水は、前述した様に、黄色味が残留するため、活性炭吸着による脱色を試みたが、十分な脱色効果が得られなかった。

今後の課題としては建染、ナフトール、分散、反応の4染料排水の脱色処理実験を行なったところ、建染、ナフトール、分散の疎水性染料排水は無機凝集剤（特に硫酸バンド）とアニオン系高分子凝集剤添加により十分その脱色効果が認められるが、分散染料排水の場合は着色度の高い排水を処理した場合、処理水中に黄色を呈した着色物質が残り、その除去はオゾン酸化、活性炭吸着処理でもその除去は困難であり、その最適な除去方法を見出すことが1つの課題である。反応染料排水は親水性染料であるため、薬品処理では硫酸第一鉄とハイドロサルファイトの併用、次亜塩素酸ソーダ等の酸化剤による脱色処理が効果があり、またオゾン酸化、活性炭吸着処理による脱色はさらに効果が認められたが、後者の場合、排水中の汚濁物質を除去する前処理をすることで、さらに脱色効果が向上することから、ある一定の除去率を得るのにどの方法が良いかはコスト、処理の安定性等を含めて今後の課題となる。

5 参考文献

- 1) 水谷ら：「過酸化水素・鉄塩による廃水の高度処理」PPM Ⅱ2 (1977)
- 2) 北尾ら：「Fenton試薬による染料の脱色処理」水処理技術Vol. 17 №8 (1976)
- 3) 北尾：「Fenton試薬による染料の脱色」京都市染織試験場研究報告(昭和50年度)
- 4) 豊田：「水処理における無機凝集剤の作用と応用」水処理技術Vol. 13 №3 (1972)
- 5) J.A.Zillich: J. Water Pollut. Control Fed., 44 (1972)
- 6) H.J.H.Fenton: J. Chem. Soc., 65 (1894)
- 7) W.G.Bard, J.H.Baxendale, P.George, K.P.Hargrove, : Trans. Faraday Soc., 47 (1959)
- 8) 用廃水管理業書編集委員会：「凝集沈殿」工学図書(1966)
- 9) 田中ら：「染色加工排水の水質汚濁対策技術に関する研究」
東京都立繊維工業試験場業務報告 (1973)
- 10) 野路：「オゾンの水処理利用について」福井県繊維工業試験場業務報告(1972)
- 11) 田中ら：「染色加工排水の水質汚濁対策技術に関する研究」
東京都立繊維工業試験場業務報告 (1973)
- 12) 北川：水処理技術, Vol 11, No 10, (1970)
- 13) 豊田：用水と廃水, №7, (1965)
- 14) 立本：活性炭吸着法による水処理に関する研究(1976)
- 15) 北川：科学と工業 33, 1 (1959)
- 16) 北川：PPM, №5 (1971)
- 17) Schilow.N.ら：Z. Physik.Chem., A149 (1930)

6 総 括

着色性物質を排出する工場として染色加工、染料製造工場、化学工場、食料品等の製造工場、紙・パルプ製造工場等があるが、なかでも代表的な工場としては染色工場である。工場排水等に起因する着色排水として染色工場排水を取りあげ、その脱色処理について調査研究をした。

- ① 染色工場で使用される染料は主としてそこで染色加工する繊維品によって決まり、また染色工程において用いられる薬品は染料の種類、染色方法等により異なることから染色工場排水の脱色実験の基礎資料とするため、前述したような事柄を明らかにするため 90 余の浜松市内の染色工場の中からそこで使用されている染料の種類別に工場の実態調査をし、染色加工品、染色助剤等、工場の作業内容と工程について明らかにした。また前述した様に染料の種類等によりそこで用いられる染色助剤等が異なり、またそれらの使用量が変化し、ならびに染色加工はファッションの流行等に影響をうけることから、そこから排水される水質の性状は非常に相違し、変動することが予想されるため、今回は建染、ナフトール、分散、反応染料の 4 種類の染料排水について、その水質の性状と経時変化調査をした。

この調査から染料の種類、染色加工方法等により各染料別染色排水は全く異なった性状を示し、また時間、日、季節変動も激しかった。各染料排水の着色度(T)の平均値は建染染料排水で 20 ~ 25、ナフトール染料排水で 5 ~ 10、分散染料排水で 10 ~ 20、反応染料排水で 60 ~ 80 と反応染料排水の着色度(T)の値が非常に高いことがわかった。これは染料の着率などが影響していると思われる。また染色工場排水中には染色加工中に用いられるアルカリ剤、還元剤、クロム等の有害物質が含有しているため脱色処理をする際、それらが処理の妨害因子となる可能性がある。

- ② 染色工場排水として反応、硫化、分散、塩基性の 4 染料排水と生し尿を一定の混合比率で一般家庭下水と混合した試料を原水として活性汚泥処理により脱色効果が期待出来るかどうか室内連続実験をした。着色度(S)/着色度(T)の値の低い着色排水、すなわち疎水性染料である硫化、分散染料排水の着色度(T)の活性汚泥処理による除去率は 60 % 程度であった。また疎水性染料排水の溶解性の着色分は硫化染料排水の場合は着色度(S)除去率として 50 % 以上の結果を得られたが、分散染料排水の場合は溶解性の着色分は活性汚泥処理され色相が黄色に変わり、刺激純度が増加して、着色度(S)の除去率は分散染料排水だけについて言えば負になった。他の着色度(S)/着色度(T)の値が高い親水性の着色排水である反応、塩基性染料排水、生し尿の溶解性の着色分は分散染料排水と同様、着色度(S)の除去率は負となった。着色度(S)/着色度(T)の比率が高く着色度(S)の除去が困難なため、着色度(T)の除去率も当然低い値となった。しかし塩基性染料排水は実排水ではなくモデル排水のため染料が一般家庭下水中の濁質分に染着し、活性汚泥処

理によりそれらが除去されるため着色度(T)の除去率は反応染料排水とは異なり高い結果となった。今回の実験においては親水性の着色排水の着色度が活性汚泥処理されると負になる原因については明らかにすることが出来なかった。

- ③ 各々の着色排水と一般家庭下水とを混合させた下水の活性汚泥処理による脱色処理実験から得られた2次処理水を対象としてオゾン酸化と活性炭吸着処理による脱色処理実験をした。オゾン酸化による脱色は主として溶解性の着色物質により着色している2次処理水は非常に効果が認められ反応オゾン量として8 mg/l で60%以上の着色度(S)除去率を得たけれども、分散染料排水の2次処理水の溶解している着色分は非常に脱色効果が悪かった。これに対して主として不溶解性の着色物質により着色している2次処理水の脱色は前述した2次処理水の脱色に比較して効果が劣る。これはオゾンが先ず溶解している発色機構を破壊することから、この様な違いが生ずる。分散染料排水の2次処理水の脱色効果が何故悪いのかその原因については明らかでない。活性炭吸着による脱色はやはり着色排水の種類、活性炭の種類により大きくその脱色性能が異なることがわかった。オゾン酸化による脱色と同様に主として溶解性着色物質により着色している2次処理水の脱色が容易であるが、分散染料排水、塩基性染料排水の2次処理水の脱色性能が悪く、この原因については明白でない。疎水性染料である硫化染料の2次処理水の脱色性能はオゾンと同様に悪かった。活性炭吸着による脱色は活性炭の細孔分布と2次処理水中の着色物質の分子分布状態によりその性能が決まることから、それらを明らかにすれば2次処理水の脱色処理に適しているかどうか判断出来る。また主として不溶解性の着色物質により着色している2次処理水の脱色は2次処理水中の活性汚泥を除去すれば着色度(T)も低下することから濾過による処理が良いと思われる。

- ④ 染色工場排水の脱色処理方式として8次処理方式とは別に除害施設方式、共同除害施設方式、特定公共下水道方式が考えられるが、これらの方式による染色工場排水の直接脱色処理の可能性について建築染料、ナフトール染料、分散染料、反応染料の4染料排水について薬品処理、オゾン酸化処理、活性炭吸着処理、並びにそれらの併用処理について脱色処理実験をした。建築染料、ナフトール染料、分散染料排水は疎水性染料であるため無機凝集剤添加による凝集沈殿処理が有効で、オゾン酸化、活性炭吸着処理は有効でない。特に脱色処理の場合は鉄塩による処理は処理水中に鉄分が残留するため、それが多少処理水の着色度を高めるため、アルミ塩、特に硫酸バンドとアニオン系高分子凝集剤による凝集沈殿処理が望ましい。たゞ分散染料排水の場合は原水の着色度が高い場合、処理水中に黄色を呈した着色物質が残り、その処理水の残留着色度の除去はオゾン酸化によっても、また活性炭吸着処理によってもその除去効果は悪い。特にオゾン酸化による凝集沈殿処理水の脱色は分散染料排水中に含まれている還元性物質によりオゾンが消費され多量のオゾンを供給しないと脱色することが出来ないことがわかった。反

応染料排水の脱色は前述した疎水性染料排水とは異なり、凝集剤添加による脱色処理はほとんど期待出来なかった。僅かに硫酸第一鉄場合 2,000~3,000mg/l と多量に添加すると他の無機凝集剤と比較して脱色効果は認められた。これは硫酸第一鉄の還元作用が影響しているものと思われる。また酸化剤として次亜塩素酸ソーダによる脱色は有効塩素として 150~200mg/l の添加で着色度(S)除去率が 50~90 % という結果を得たが添加量が多く、残留塩素による 2 次公害の恐れもあり実用的でない。硫酸第一鉄の還元作用による脱色効果を高めるためハイドロサルファイトと硫酸第一鉄による脱色処理実験を行なった結果、完全に脱色することは出来なかったが、ハイドロサルファイト添加による脱色効果の上昇は認められた。以上のように反応染料排水の薬品処理はあまり良い結果を得られなかったがオゾン酸化と活性炭吸着による脱色処理は反応染料が親水性染料のために非常にその効果が認められた。オゾン酸化による脱色は反応染料排水の性状によりそのパターンが分けられる。すなわち排水の COD が低い場合、少量の反応オゾンで 90 % 以上の着色度除去率を得られるのに対し、COD が高い場合は同じ除去率を得るのに数倍の反応オゾンを必要とすることが明らかになった。しかしオゾン酸化することで排水中の COD 除去がなされるかどうかというとその様なことはなかった。また COD が高い排水は精練排水が混入しれ場合であり単に染色工程排水だけでは容易にオゾン酸化により脱色出来ることがわかった。また反応染料排水中の汚濁物質を凝集沈殿させた処理水は未処理水と比較して少ないオゾン量で脱色出来ることから COD には現われない何かの物質がオゾンによる脱色を妨げているものと予想される。またオゾン酸化処理した時処理水に呈する黄色は活性炭吸着処理によってもその除去が困難なものであった。活性炭吸着による脱色はそれぞれの活性炭の細孔分布が異なることから、活性炭の種類により大きくその性能に差が認められた。また反応染料排水中に含まれている汚濁物質を除去することにより脱色性能が向上することが明らかになった。これは染色助剤等の汚濁物質が排水中に混入していると活性炭は染料のみならず、これらの物質をも同時に吸着し、染料に対する吸着能は減少され、これらの物質を除去することにより染料の活性炭に吸着される割合が増加するためである。このことは等温吸着実験、吸着速度実験の両方から認められた。またカラム連続通水実験でもやはり活性炭の種類により脱色性能の差が認められたが等温吸着実験よりも顕著でなかった。また SV が脱色性能に及ぼす影響も大きく、SV が小さい程、同じ残留率に達するまでの通液倍数が大きくなることがわかった。これは SV が小さくなる程活性炭との接触する割合が大きくなるために完全な吸着が行なわれるためである。

- ⑤ 今後の課題としては染色工場からの排水は染色加工する際に用いられる染料によりその性状が全く異なることから、今回調査出来なかった他の染料排水の水質性状と経時変化調査は脱色処理実験を行なう上での基礎資料となるので調査する必要がある。着色排水の活性汚泥処理

による脱色処理実験では一般的に分散染料排水は疎水性染料であり活性汚泥処理で脱色効果があると思われていたが、分散染料排水中の溶解性の着色分は全く今回の実験では除去出来なかった様に、着色排水によりその脱色効果が異なることが明らかになったので、今回実験を行わなかった他の着色排水について各々実験をして明らかにする必要がある。また硫化染料排水の様に主として不溶解の着色物質により着色している着色排水は活性汚泥処理により十分脱色出来ることがわかったが、今回の実験ではその混合比率が 10 % と低く、この混合比率を上げた場合、同じ様に活性汚泥処理で脱色出来るかどうか大きな問題点である。また逆に反応染料排水のように主として溶解性の着色物質により着色している着色排水の着色度(S)は活性汚泥処理により増加することが明らかになったが、なぜ着色度(S)の除去率が負になるのかその原因を調査する必要がある。染料排水中には染色工程で使用されている種々の助剤が混入しており、これらが活性汚泥処理に与える影響についてもやはり一般家庭下水と混合処理する場合は重要な問題点である。

着色排水を含な 2 次処理水の脱色実験ではオゾン酸化による脱色が昭和 51 年度の調査研究結果と同様非常に有効であることが明らかになったが、たゞ分散染料排水の 2 次処理水中に含まれている黄色を呈した溶解性の着色分の除去が他と比較して非常に悪い。これは活性炭吸着による除去も同様な結果となったため、これらの原因についても調査する必要がある。

染色排水の脱色処理実験では疎水性染料排水は無機凝集剤、特に硫酸バンド添加による凝集沈殿処理で非常に脱色効果が認められたが、前述した様に疎水性染料は活性汚泥処理で十分その脱色効果が認められているため、それらの染色工場排水を一般家庭下水と活性汚泥で混合処理する場合はその混合比率と排水中に含まれている物質が活性汚泥処理に及ぼす影響が大きな問題であり、それによりどの程度の処理が必要か決まってくる。またこれとは別に特定公共下水道で処理する場合はその放流先の公共用水域の着色度等が処理水の着色度を定める大きな要因となり、また BOD、SS 等の一般水質項目も規制対象となり、これらと合せてその処理方式が決まってくる。また反応染料排水は前述したように活性汚泥処理では全く着色度除去が認められないから何んらかの処理を必要とし、オゾン酸化と活性炭吸着による脱色処理が効果的であるが、これもやはり疎水性染料排水と同様に混合比率等により大きくその処理が違ってくる。以上、染色工場排水の脱色は染料の種類、脱色処理方式、混合比率等に大きく左右され、それらの基本的な事柄によって脱色処理方法、コスト等が決定される。