

I S S N 0386-5874

土木研究所資料第1545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3)

昭和55年1月

建設省土木研究所
下水道部水質研究室

序

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かみられ、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や、3次処理としての脱色方法について調べると共に、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つて実施しており、第3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つ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つている。このため、従来から独自に脱色に関する調査を行なつてはいるが、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
2-1 は じ め に	2
2-2 調 査 方 法	2
2-3 排水の水質性状と経時変化，並びに当該工場の作業内容・工程…	3
2-3-1 酸性染料排水	3
2-3-2 酸性媒染・含金染料排水	5
2-3-3 塩基性染料排水	8
2-3-4 直接染料排水	10
2-3-5 硫化染料排水	12
2-3-6 多種染料混合排水	14
2-4 ま と め	20
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	22
3-1 は じ め に	22
3-2 実験に供した試料と実験方法	22
3-3 実験結果と考察	26
3-4 ま と め	38
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	40
4-1 は じ め に	40
4-2 実験に供した試料と実験方法	40
4-3 実験結果と考察	42
4-3-1 オゾン酸化処理	42

4-3-2	活性炭吸着処理	49
4-4	ま と め	52
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处理実験	54
5-1	は じ め に	54
5-2	実験に供した試料	54
5-3	実 験 方 法	54
5-3-1	薬品凝集処理	54
5-3-2	オゾン酸化処理	55
5-3-3	活性炭吸着処理	57
5-3-4	併 用 処 理	60
5-4	実験結果と考察	61
5-4-1	直接染料排水	61
5-4-2	塩基性染料排水	79
5-4-3	酸性染料排水	107
5-4-4	硫化染料排水	120
5-5	ま と め	134
6.	総 括	137

1 ま え が き

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研究は着色排水を排出する工場として代表的な染色工場を取り上げ、そこから排出される染料による着色排水の脱色処理について主として研究しているものである。

昭和51年度においては工場排水等に起因する着色の評価方法として既存の方法を検討した結果、純水との色差を「着色度」として表わす方法が現段階では最適であると考えられ本研究において適用することにした。また、活性汚泥処理による染色工場排水の脱色効果を知るための実験を多種類の染料排水が混合して流入している本市南ポンプ場流入下水と一般家庭污水だけを処理している本市遠州浜浄化センター流入下水を試料として室内実験し、活性汚泥処理で除去可能な染料と不可能な染料があることを明らかにした。そして活性汚泥処理では除去不可能な染料が残留している本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コスト的にみてオゾン酸化処理が最も効果的で、次に活性炭吸着処理であった。反面、薬品凝集沈澱処理ではLIME法だけがある程度の効果が認められた。昭和52年度においては昭和51年度の調査結果から活性汚泥処理による染料除去は染料の種類により大きな相違が認められたことから染料の種類別に行ない、その除去効果を明らかにするため、反応、硫化、分散、塩基性の4染料排水と染色工場排水とは別に生し尿についても活性汚泥処理実験を行ない、また、その実験から得られる各々の2次処理水についてオゾン酸化と活性炭吸着処理による脱色処理実験を行ない、各々の染料排水の脱色効果について明らかにした。

下水道処理区域内の染色工場排水の脱色処理方法は染料等により着色していない一般下水と一緒に処理する活性汚泥処理、並びに活性汚泥処理では除去脱色出来ない染料等を3次処理によって処理する脱色処理方式とは別に、除害施設方式、特定公共下水道方式等により染色工場排水を直接脱色処理する方式も考えられ、この方式によっても染料の種類により染色排水の脱色効果が大きく相違することが予想されたので、やはり染料の種類別に脱色処理実験を行なうこととし、先ず、すべての染料排水について実態を把握するため染色工場の作業内容と工程、及び、建築、ナフトール、分散、反応の各染料排水の水質性状と経時変化の実態調査と前述した4染料排水について薬品凝集沈澱処理、オゾン酸化、活性炭吸着、並びにこれらの併用処理の各処理方法で脱色処理実験を行ない一応の成果を得ることが出来た。

昭和53年度は、前年度の継続で活性汚泥処理による脱色効果を知るための実験、及びその2次処理水を対象としたオゾン酸化、活性炭吸着による脱色処理実験では酸性、直接、建築、ナフトールの各染料排水、顔料排水と嫌気性消化槽脱離液について行ない、また、工場の実験調査では酸性媒染・含金、硫化、塩基性、直接、多種染料の各染料を使用している工場について行ない、直接脱色処理実験では酸性、直接、硫化、塩基性の各染料排水について昭和52年度と同じ処理方法で実験を行なったので報告する。

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工場として染色工場を取り上げ、そこから排出される着色排水は染色加工する際の染料、及び助剤等の使用薬品、また、染色加工方法により大きくその性状も異なることから、前年度から染色工場の実態を把握するため染料の種類別に浜松市内の染色工場のなかから1～4社抽出し、工場の作業内容と工程、並びに排水の水質性状と経時変化の実態調査を行なって来たが、本年度は酸性、酸性媒染・含金、塩基性、直接、硫化、多種染料の各染料について実施した。

2-2 調査方法

昭和52年度に10種類の染料と顔料を使用している染色工場を1～4社抽出し、その工場の作業内容と工程の調査として加工している繊維品、その染色加工量、作業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ので、本年度はその補充調査を行なった。また、排水の水質性状と経時変化調査は1染料につき1染色工場を選んで行なったが、多種染料使用工場については2工場とし、1調査工場につき5回の採水調査をした。なお、塩基性染料排水だけは4回であった。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。また、これらの染色排水は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(昭和52年)」P27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。

なお、調査対象工場と調査年月日は表2-2-1に示す通りである。

表2-2-1 調査工場と調査年月日

昭和53年

調査日		1	2	3	4	5
染色工場名						
酸性染料	中富染工(株)	3月16日	5月17日	7月7日	10月5日	11月21日
酸性媒染・含金染料	中村染工(株)	4月20日	6月2日	7月17日	9月8日	10月18日
塩基性染料	原野染工(株)	4月24日	7月18日	10月26日	11月17日	——
直接染料	河合染色工場	6月6日	7月3日	8月21日	10月23日	11月24日
硫化染料	(株)杉山染工	3月30日	5月19日	6月29日	8月22日	10月12日
多種染料	大同染化(協)	4月4日	5月24日	7月13日	8月31日	11月7日
	鈴六染工(株)	4月17日	6月8日	7月28日	9月11日	11月16日

2-3 排水の水質性状と経時変化，並びに当該工場の作業内容・工程

2-3-1 酸性染料排水

中富染工場の染色加工品は小巾ウール布（着尺）でその加工量は292万m/年，着色排水量は119,000m/年，染色加工方法は機械捺染法でその作業内容と使用する助剤，及びその使用目的は次に示す通りである。

酸性染料—1,570 Kg/年
 酢酸（促染剤）—1,000 Kg/年
 硫酸アンモニウム（緩染剤）—800 Kg/年
 染料溶解剤—1,500 Kg/年
 糊料（粘度増進剤）—700 Kg/年

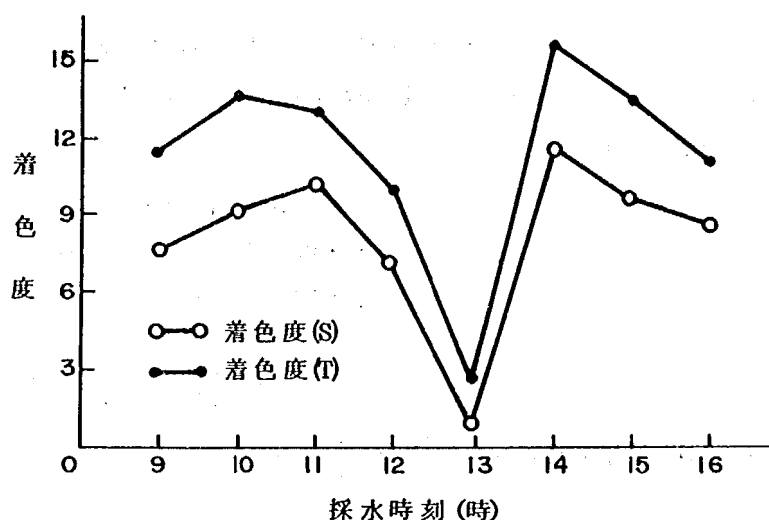
小巾ウール布地（精練・漂白済）→ 縫い合せ → 捺 染
 → スチーマー → 水 洗 → 乾 燥 → 製 品

当工場における水質調査は午前9時から午後4時まで行ない，採水箇所は当工場処理装置前ピットである。調査結果を表2-3-1に，5回採水した着色度平均値を図2-3-1に示す。

表2-3-1 酸性染料排水の水質調査結果

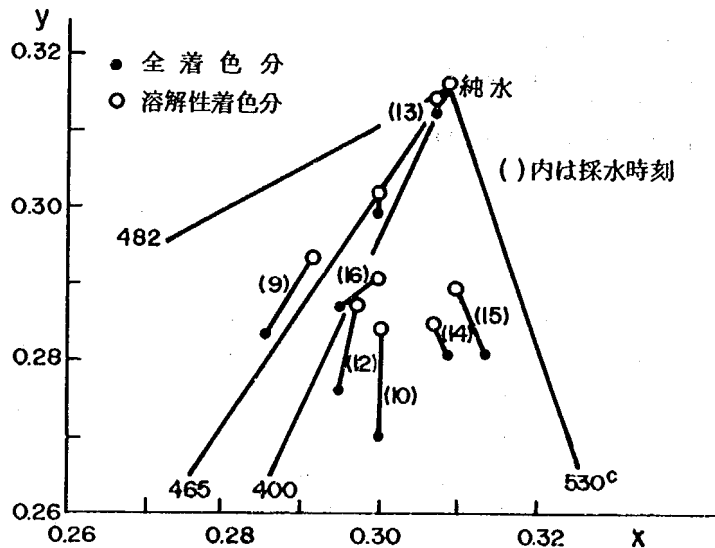
時刻 項目	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00
P H	6.3 (4.6~7.0)	7.0 (5.7~8.9)	6.6 (4.1~7.9)	6.9 (6.5~7.3)	7.1 (6.5~7.5)	6.6 (5.2~7.0)	6.5 (5.0~7.1)	6.8 (5.9~7.3)
濁 度 (度)	14.0 (5.0~35.6)	20.4 (6.7~41.4)	17.3 (1.8~26.3)	17.2 (7.8~45.9)	9.2 (4.0~18.5)	18.5 (12.7~32.4)	29.0 (16.4~58.0)	22.6 (5.2~43.0)
S S (mg/L)	15.2 (4.8~36.0)	18.9 (6.4~34.7)	16.2 (7.6~23.6)	16.7 (4.8~39.3)	7.6 (2.0~16.5)	16.3 (9.6~26.7)	20.6 (13.6~32.0)	13.8 (2.0~27.3)
C O D (mg/L)	46.4 (19.5~128)	70.9 (12~146)	69.5 (19.6~132)	42.1 (3.2~146)	8.8 (2.2~16.0)	72.9 (12.5~135)	69.7 (32.7~146)	58.3 (6.4~132)
ヨウ素消費量 (mg/L)	4.6 (0~11.4)	67.6 (5.1~194)	29.2 (0~119.4)	6.9 (1.3~20.3)	1.8 (0~5.1)	8.9 (0~20.3)	9.9 (0~20.3)	6.1 (0~10.2)
アルカリ度 (mg/L)	41.7 (0~59.2)	63.6 (120~138)	50.6 (0~96.4)	52.0 (38.2~64.0)	47.7 (18.1~58.0)	43.1 (6.0~58.0)	40.7 (0~58.0)	41.1 (7.0~54.0)
着色度(S) ₁₀	7.7 (0.5~25.2)	9.2 (0.3~26.8)	10.1 (1.0~29.2)	7.1 (1.0~26.4)	0.7 (0.2~1.0)	11.5 (2.4~30.7)	9.6 (1.6~36.4)	8.5 (0.3~27.3)
着色度(I) ₁₀	11.2 (1.0~39.9)	13.7 (1.9~40.4)	13.0 (1.7~35.9)	10.3 (1.3~37.7)	2.3 (0.2~8.1)	15.6 (3.8~38.6)	13.6 (3.2~44.9)	11.0 (0.6~34.3)

図2-3-1 酸性染料排水の着色度



酸性染料による染色は強酸性浴 (PH約2~3), 弱酸性浴 (PH約4~5.5), 中性浴 (PH約6~7), 弱アルカリ性浴 (PH約7~8.5) の染浴で行なわれているが、¹⁾ 前述した様に当工場での染色助剤、薬品からみれば中性浴で行なっていることがわかり、これが排水のPHに現われPH6.0~7.0になっているが、しかし表2-3-1からわかる様にPHが酸性になっている場合もあり必ずしも中性浴で染色していたとは思われない。表2-3-1から各水質の最小値と最大値の差が大きいことから日・季節変動は非常に大きい、着色度を平均値で示した時間変動は13:00の昼食休憩を除けば日・季節変動に比べ小さいが、しかし個々の除水日の時間変動は日・季節変動並みに大きかった。濁度、SS、CODはあまり高くなく、ヨウ素消費量、アルカリ度も低く、酸性染料は親水性染料であるから着色度(S)/着色度(T)は70%前後となっている。色相は染色する柄によって当然異なってくるけれども1例として11月21日に調査した時の色相を図2-3-2に色度図として示す。色相としては青~青紫~紫色で親水性染料排水のため溶解性着色と全着色とが同一色相となっていることがわかる。またBOD:N:Pは100:32.6:0.4とNが多いがこれは染色助剤に硫酸アンモニウムを使用していることが原因と思われる。

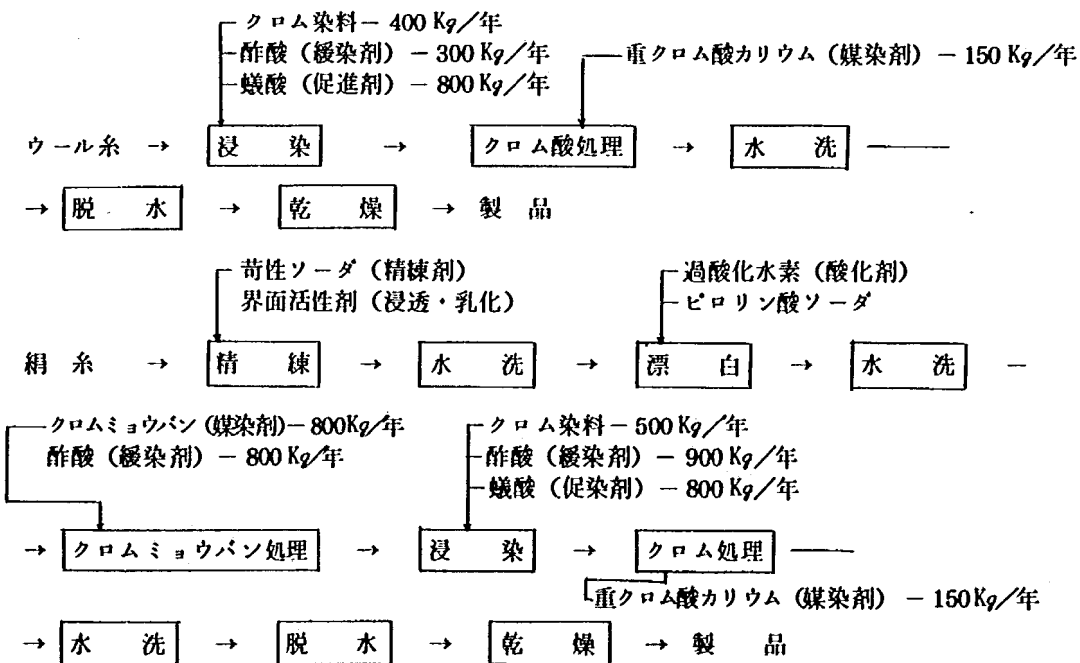
図 2-3-2 酸性染料排水の色度図 (1 例)



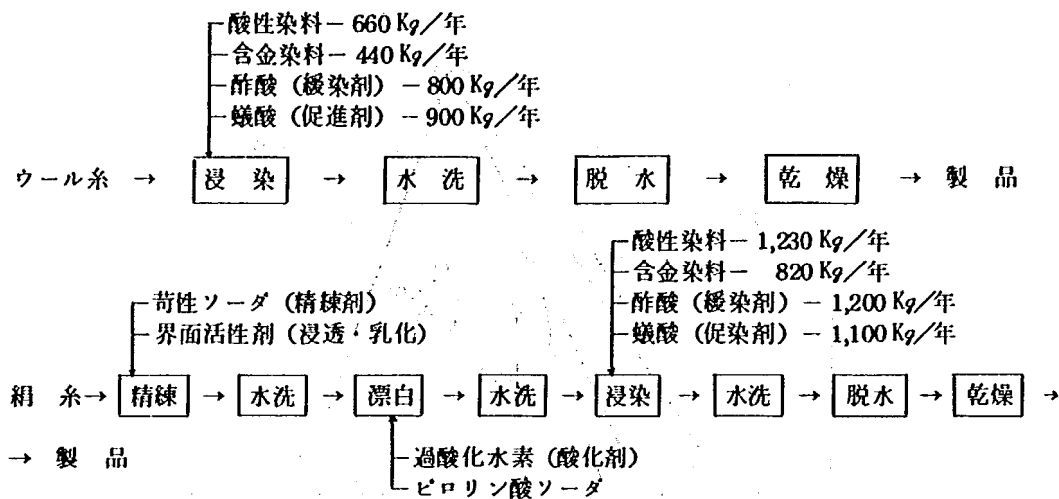
2-3-2 酸性媒染・含金染料排水

中村染工場の染色加工品はウール・絹糸でそれぞれの加工量はウール 6.6 t/年, 絹 113.4 t/年, 着色排水量は 54,000 m³/年, 染色加工方法は浸染法でその作業内容と使用する助剤, 及びその使用目的は次に示す通りである。

○酸性媒染染料の場合



○含金染料の場合



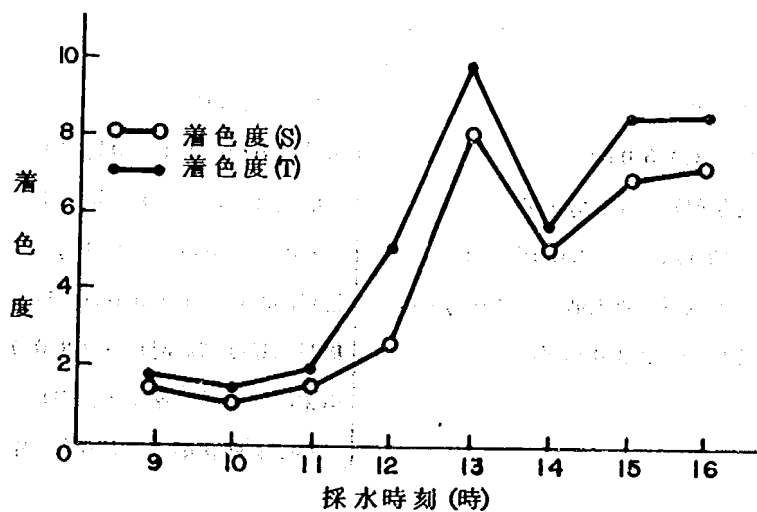
なお当工場においては含金染料と併用して染色している。

当工場における水質調査は2-3-1の中富染工機と同様な方法で実施したが、当工場の場合精練・漂白の前処理工程排水と染色工程排水との分離が困難であったため総合排水について採水調査した。調査結果を表2-3-2に、5回採水した着色度平均値を図2-3-3に示す。

表 2-3-2 酸性媒染・含金染料排水の水質調査結果

項目 \ 時刻	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00
P H	6.7 (6.3~6.9)	6.7 (6.3~7.0)	6.8 (6.4~7.0)	6.0 (4.8~7.0)	5.7 (4.9~6.9)	5.5 (4.9~6.3)	6.0 (5.0~6.8)	5.9 (4.6~7.3)
濁 度 (度)	48.1 (12~1050)	36.9 (17.0~68.1)	61.9 (26.3~104.0)	61.0 (16.1~82.0)	51.3 (23.6~82.5)	45.1 (27.0~74.0)	54.9 (30.5~114.0)	56.8 (20.0~71.0)
S S (mg/L)	14.4 (1.0~25.0)	12.9 (1.2~20.5)	27.1 (2.1~45.3)	26.8 (3.4~36.0)	25.1 (1.5~66.5)	13.2 (5.6~19.5)	18.4 (2.4~44.5)	20.6 (6.5~33.5)
C O D (mg/L)	34.6 (12.5~66.2)	34.3 (8.6~68.6)	37.5 (19.6~58.8)	48.7 (34.6~62.3)	49.9 (21.6~85.5)	49.2 (38.7~61.6)	40.6 (25.5~65.8)	51.0 (41.2~60.8)
ヨウ素消費量 (mg/L)	8.7 (1.3~17.8)	13.7 (5.1~22.9)	12.7 (0~24.1)	17.5 (1.3~38.1)	11.4 (0~49.0)	8.4 (0~26.7)	8.6 (0~20.3)	19.6 (5.1~39.4)
アルカリ 度 (mg/L)	74.3 (50.2~108.4)	70.5 (45.2~106.6)	69.9 (40.2~99.0)	44.2 (0~78.3)	26.3 (0~68.3)	20.9 (0~56.2)	31.7 (0~59.2)	45.0 (0~95.4)
着色度 (S) 10	1.5 (0.3~2.2)	1.0 (0.2~2.1)	1.5 (0.6~2.5)	2.6 (0.7~6.9)	8.0 (3.3~34.9)	5.0 (0.3~18.0)	6.9 (0.2~27.0)	7.1 (0.1~16.6)
着色度 (T) 10	1.6 (0.4~2.4)	1.3 (0.5~2.1)	1.9 (0.8~3.5)	5.0 (1.3~17.0)	9.7 (0.8~40.2)	5.6 (0.7~19.5)	8.4 (0.6~33.2)	8.5 (1.3~20.5)

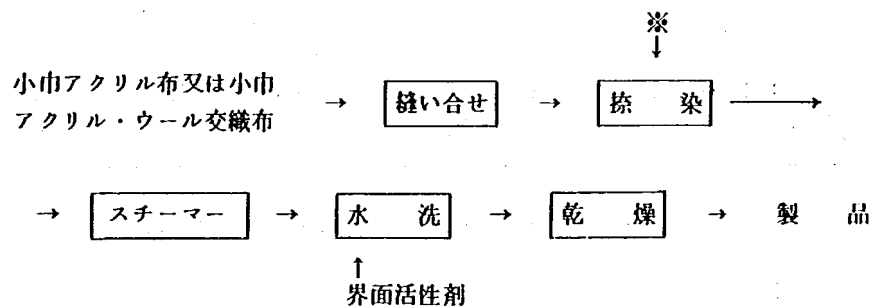
図 2-3-3 酸性媒染・含金染料排水の着色度



酸性媒染染料による染色は、酸性浴で染色してからクロム媒染し、また、含金染料による染色も染料分子と金属原子との結合の違いで強酸性浴、微酸性浴、中性浴で染色することから一般的にはそこからの排水は酸性である。当工場では精練も行なっており、そこからの排水は苛性ソーダの影響でアルカリ性であるが、これらの排水が混合し表2-3-2に示す様にPHは弱酸性から中性となっている。この排水の特長としてSSに比べ濁度の値が高いが、これは精練工程で使用している界面活性剤により排水が白乳化しているためである。濁度は前述理由で比較的高い値であったが、SS、COD、ヨウ素消費量、アルカリ度とも低い。着色度は図2-3-3に示す様に午前に比べ午後の方が非常に高く、また、表2-3-2よりPHは午後に弱酸性となっていることから、当工場の排水の特徴として午前に比べ午後の方が精練排水より染色排水の影響が大きく現われていることがわかる。酸性媒染・含金染料は親水性染料であるから着色度(S)/着色度(T)は50~90%となっている。時間・日・季節変動も酸性染料排水と同様大きかった。なおBOD:N:Pは100:11.7:0.9であった。

2-3-3 塩基性染料排水

原野染工場の染色加工品は小巾アクリル及びアクリル・ウール交織布で、アクリル布の加工量は66,720m/年、着色排水量は1,440m³/年、染色加工方法は機械捺染法でその作業内容と使用する助剤、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 - 1,150Kg/年
 酒石酸(促染剤) - 38Kg/年
 糊料(粘度増進剤) - 2,300Kg/年
 塩素酸ソーダ(還元防止剤) - 40Kg/年
 スベック防止剤 - 230Kg/年

パウダー状の場合

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

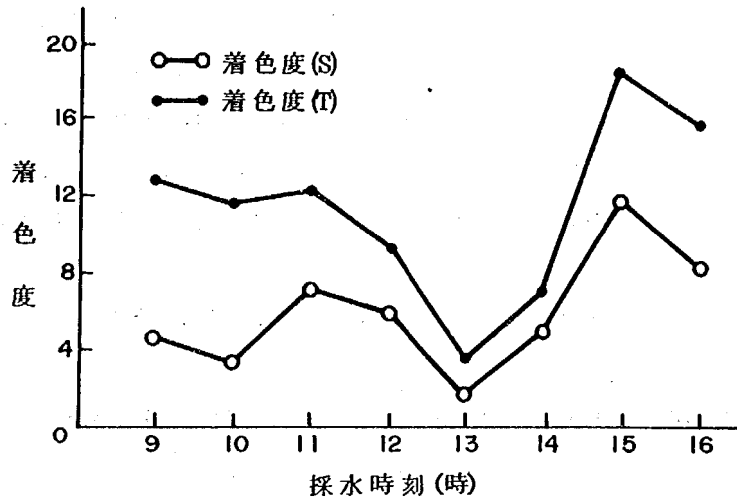
当工場における水質調査は2-3-1の中富染工場と同様な労法で実施したが、前述した様に塩

基性染料（ここではカチオン染料）で染色加工するアクリル布量が少ないため5回の採水調査が出来ず4回に留まった。調査結果を表2-3-3に、4回採水した着色度平均値を図2-3-4に示す。わが国の昭和51年度における塩基性染料のうちでアクリル繊維の染色加工に用いられるカチオン染料は70%を占めている²⁾。カチオン染料による染色は染色助剤から、そこから排出される排水は中性～弱酸性となるが今回の調査でも表2-3-3からPHは6.2～7.0であった。この排水の特徴として濁度、SS、CODが以外と高い。これは捺染工程で用いられている糊料が比較的多く排水中に含まれているのが原因と考えられる。ヨウ素消費量、アルカリ度は低く、着色度も前述

表2-3-3 塩基性染料排水の水質調査結果

項目 \ 時刻	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00
P H	6.5 (62~69)	6.6 (63~65)	6.4 (63~65)	6.5 (63~67)	6.7 (63~70)	6.7 (63~70)	6.5 (62~69)	6.5 (63~69)
濁度 (度)	36.4 (109~673)	46.5 (146~995)	31.3 (156~525)	17.8 (156~219)	10.7 (30~140)	19.9 (94~422)	87.7 (62~2380)	21.7 (54~528)
SS (mg/L)	48.5 (35~1440)	42.4 (20~1200)	39.5 (115~720)	25.6 (110~380)	9.6 (36~152)	27.2 (88~325)	63.5 (56~1750)	28.7 (48~730)
C O D (mg/L)	104.7 (198~2139)	98.4 (288~2099)	107.4 (509~1371)	76.4 (566~1203)	36.4 (74~648)	75.2 (503~1175)	135.4 (594~2059)	101.1 (469~2059)
ヨウ素消費量 (mg/L)	2.9 (1.3~38)	3.5 (1.3~64)	3.8 (1.3~64)	3.2 (1.3~51)	4.5 (1.3~64)	8.8 (35~227)	12.4 (38~292)	11.1 (38~241)
アルカリ度 (mg/L)	36.6 (261~450)	36.3 (261~480)	33.1 (191~640)	30.3 (161~500)	31.1 (181~510)	36.1 (91~492)	21.8 (100~340)	27.3 (141~361)
着色度(S) 10	4.6 (0.7~80)	3.1 (14~48)	7.0 (15~141)	5.9 (13~154)	1.9 (05~33)	4.9 (08~87)	11.8 (34~265)	8.2 (25~147)
着色度(T) 10	12.8 (0.8~349)	11.5 (35~325)	12.4 (24~319)	9.4 (30~271)	3.3 (11~74)	6.9 (12~151)	18.3 (42~437)	15.7 (36~402)

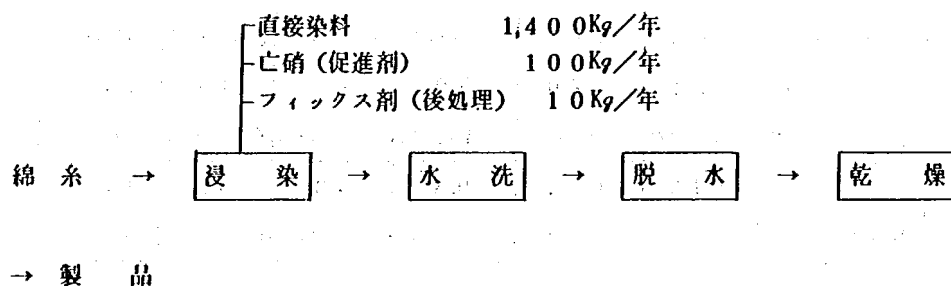
図 2-3-4 塩基性染料排水の着色度



した酸性染料排水並みであるが、塩基性染料は親水性染料であるにも拘わらず着色度(S)/着色度(T)は平均して50%程度と低い。これは前述した様に排水中の糊料が影響していると思われる。なお、BOD:N:Pは100:15.9:0.8であった。

2-3-4 直接染料排水

河合染色工場の染色加工品は綿糸で、その加工量は113.4t/年、着色排水量は10,500m³/年、染色加工方法は浸染法でその作業内容と使用する助剤、及びその使用目的は次に示す通りである。



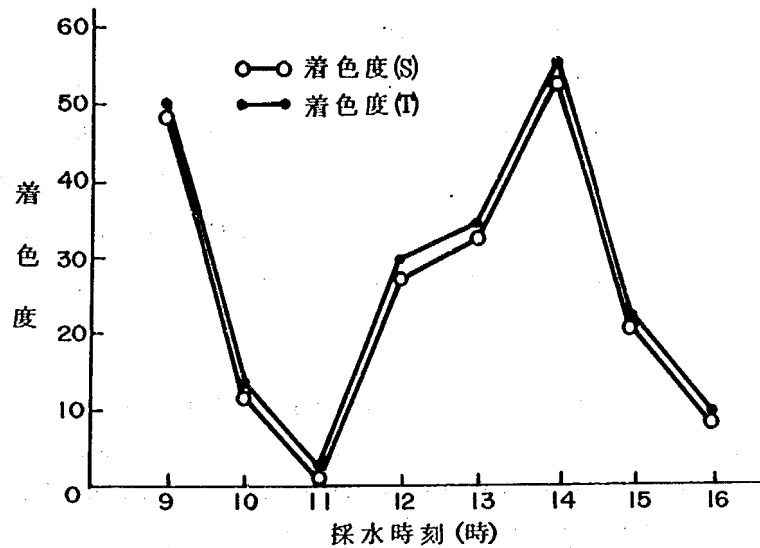
水質調査結果を表2-3-4、5回採水した着色度平均値を図2-3-5に示す。直接染料による染色は中性～弱アルカリ性で行なわれることから排水のPHもほぼ同じ様な結果となっており、また、濁度、SS、COD、ヨウ素消費量、アルカリ度とも非常に低い。着色度は今回7工場調査

した中で、後述する硫化染料排水と同様に非常に高い値となっており、また、時間変動も図2-3-5から平均値でも大きい。これは直接染料の染着率が20~90%と低く、当工場の染色はパッチ式で、また、小企業のため染色機も2台しかないことから、染色直後は非常に着色度が高く、水洗(4~5回程度)するに従い低くなるという経時変化がそのまま現われている結果であろう。着色度(S)/着色度(I)は平均して90%と非常に比率が高いが、これは直接染料が親水性染料で、また、濁度、Sとも低く濁質分による着色の影響が少ないためである。BOD:N:Pは100:50.6:7.9とNが高い値を示しているが、これはフィックス剤として第4アンモニア化合物などが用いられているためであろう。

表2-3-4 直接染料排水の水質調査結果

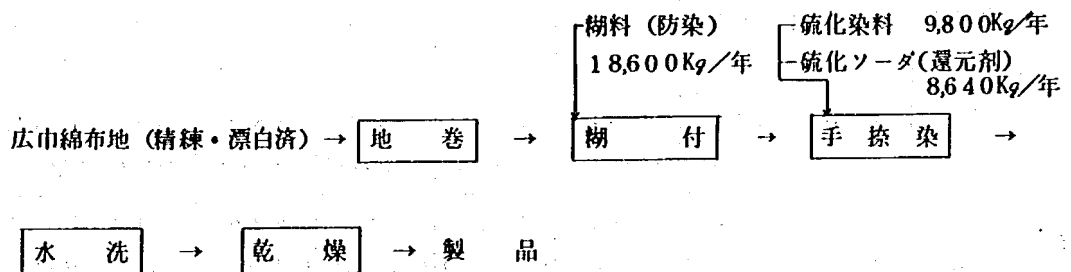
項目 \ 時刻	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00
P H	7.3 (7.1~7.8)	7.3 (6.1~9.8)	7.2 (6.8~8.1)	7.5 (6.9~9.0)	7.3 (7.0~7.7)	7.7 (6.9~8.3)	8.4 (7.1~10.1)	7.7 (6.8~9.6)
濁度 (度)	4.4 (0.9~9.7)	5.1 (3.7~7.6)	4.5 (1.4~10.0)	5.2 (2.5~7.0)	1.9 (0.5~3.8)	2.4 (0~3.5)	6.7 (1.4~18.6)	3.9 (1.4~8.9)
S S (mg/L)	2.5 (1.7~4.0)	2.7 (0.5~6.0)	2.3 (0~5.0)	4.7 (0~10.0)	1.6 (0~3.0)	5.9 (0.5~18.0)	7.1 (0~30.0)	3.9 (0~11.0)
C O D (mg/L)	22.0 (2.5~80.2)	15.0 (4.2~46.4)	12.5 (4.9~29.0)	30.2 (7.1~64.6)	27.6 (3.0~106.9)	43.7 (4.6~91.2)	24.6 (3.8~49.5)	15.6 (8.5~37.6)
ヨウ素消費量 (mg/L)	0.5 (0~2.5)	0.5 (0~2.5)	0.3 (0~1.3)	2.3 (0~3.8)	4.6 (0~19.1)	3.8 (0~17.8)	9.7 (0~42.3)	3.3 (0~10.2)
アルカリ度 (mg/L)	42.0 (4.2~59.2)	53.6 (15.1~108.1)	50.6 (4.22~71.3)	65.3 (7.2~121.5)	44.4 (35.1~64.2)	58.2 (4.2~91.4)	87.9 (34.1~194.8)	55.4 (30.1~82.3)
着色度(S) 10	48.2 (0.4~119.8)	12.5 (0.1~35.6)	1.8 (0.9~6.1)	27.2 (0.2~113.9)	32.4 (0.1~107.7)	52.6 (0.4~109.3)	21.4 (1.1~89.9)	8.9 (0.2~39.4)
着色度(I) 10	49.6 (0.6~120.7)	13.5 (0.2~38.4)	2.2 (0.9~6.1)	29.5 (0.3~115.6)	33.2 (0.2~110.1)	55.3 (0.6~112.1)	22.3 (1.1~89.9)	10.8 (0.6~40.4)

図 2-3-5 直接染料排水の着色度



2-3-5 硫化染料排水

例 杉山染工の染色加工品は広巾綿布（風呂敷）で、その加工量は 144 万 m /年、着色排水量は 102,000 m^3 /年、その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。

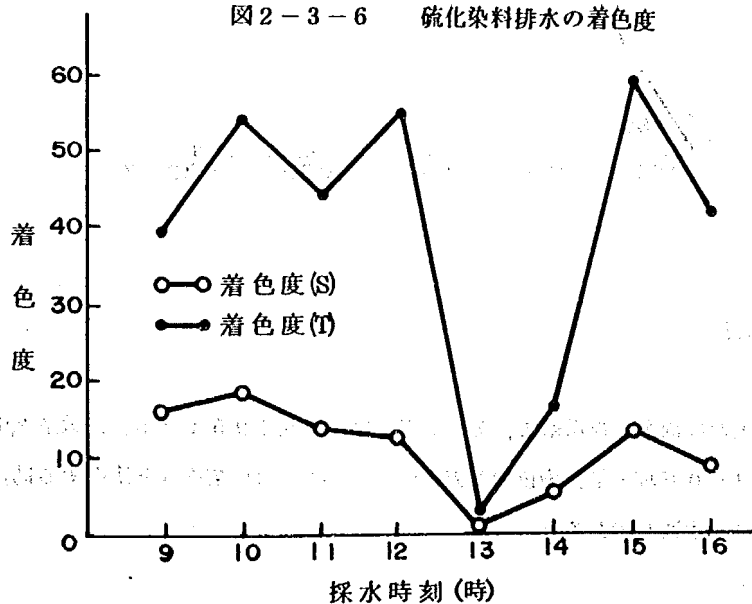


水質調査結果を表 2-3-5、5 回採水した着色度平均値を図 2-3-6 に示す。硫化染料による染色は染料をアルカリ性還元作用を有する硫化ナトリウムで還元し、ロイコ化合物の状態として繊維に染着させて行なうことから、表 2-3-5 のように排水はアルカリ性を呈している。SS も比較的高いが、これは排水の PH を 7.0 に PH 調整した後測定したもので、そのため硫化染料が硫化ソーダで溶解していたものが酸の添加で不溶性になったことと、糊料の混入が考えられる。アルカリ

表2-3-5 硫化染料排水の水質調査結果

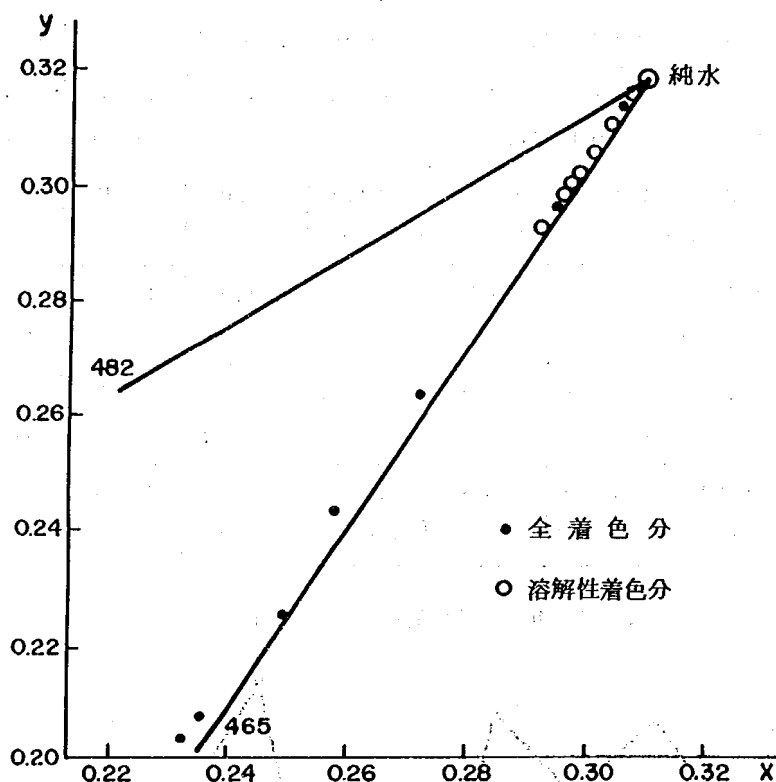
項目 \ 時刻	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00
P H	8.0 (6.6~11.1)	8.8 (7.4~9.6)	8.4 (7.0~9.6)	8.2 (7.3~8.7)	7.0 (6.7~7.3)	7.3 (6.6~8.4)	8.6 (7.3~9.4)	7.7 (6.5~9.2)
濁度 (度)	43.0 (8.3~102.0)	63.6 (33.0~90.0)	44.9 (36.0~76.0)	68.4 (56.0~76.0)	5.5 (4.1~6.9)	20.5 (13.2~38.0)	50.4 (48.0~95.0)	49.6 (17.8~65.0)
S S (mg/L)	88.9 (2.25~271.1)	138.8 (4.40~212.0)	91.4 (4.50~173.9)	163.3 (108.0~226.1)	8.8 (6.0~14.0)	56.2 (2.38~108.0)	196.4 (108.8~321.6)	104.1 (4.30~157.7)
C O D (mg/L)	66.3 (14.1~156.0)	103.3 (6.13~147.1)	88.7 (5.49~153.0)	102.4 (76.1~113.7)	7.1 (3.9~13.1)	44.8 (2.81~138)	123.4 (60.9~165.9)	89.8 (41.2~121.2)
ヨウ素消費量 (mg/L)	79.7 (2.0~190.5)	134.8 (76.2~194.7)	97.8 (6.35~190.5)	140.8 (114.3~165.1)	3.0 (0~7.6)	28.9 (7.6~61.0)	159.5 (6.5~199.0)	112.8 (86.4~121.0)
アルカリ度 (mg/L)	66.1 (27.1~125.5)	70.7 (32.1~97.4)	51.8 (30.1~76.3)	57.2 (45.2~76.3)	30.5 (20.1~39.2)	40.7 (22.1~53.2)	62.6 (5.32~78.3)	54.8 (3.31~81.3)
着色度(S) 10	16.6 (2.5~51.5)	18.2 (1.23~23.0)	12.9 (4.7~23.9)	12.6 (8.0~22.6)	1.1 (0.7~1.7)	5.1 (1.9~6.7)	12.9 (6.1~28.3)	7.9 (4.2~13.8)
着色度(I) 10	39.1 (6.9~78.6)	53.6 (4.39~66.6)	43.4 (20.5~82.9)	53.5 (4.40~66.8)	2.1 (0.8~3.0)	16.4 (2.9~27.9)	57.3 (35.4~68.9)	41.0 (17.0~59.8)

図2-3-6 硫化染料排水の着色度



度は低いがヨウ素消費量は他の染料排水に比較すれば高く、これは硫化ソーダの影響である。CODも硫化ソーダと糊料の影響で比較的高い値を示している。硫化染料は疎水性染料であるため着色度(S)/着色度(T)は20～50%と溶解性着色分が少ないことがわかる。3月30日の採水結果を色度図で現わすと図2-3-7の様になる。主波長465～482nmの範囲にあり全着色分、溶解性着色分とも青色を呈しているが、疎水性染料のため全着色分と溶解性着色分との刺激純度が大きく違うことがわかる。BOD:N:Pは100:13.3:2.1であった。

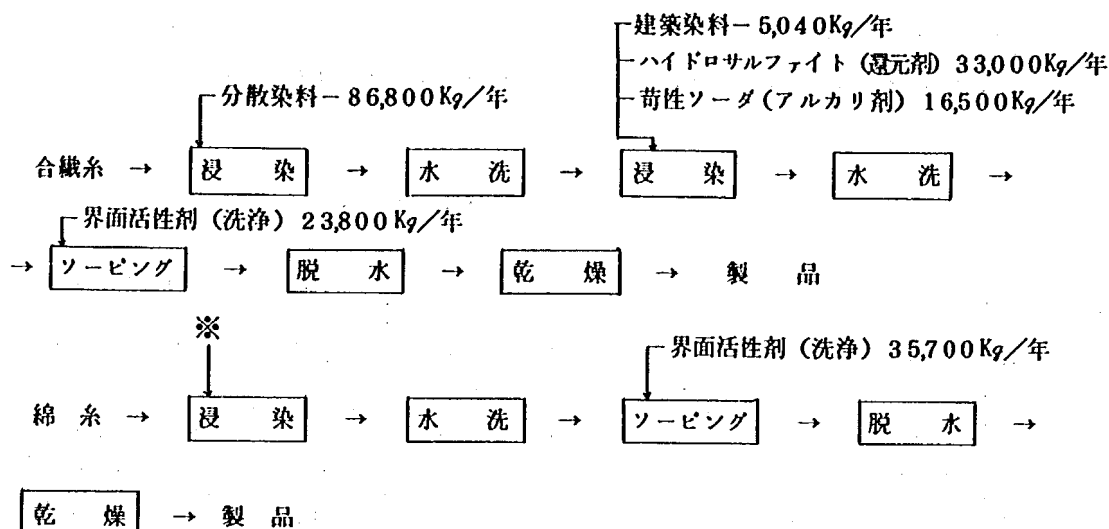
図2-3-7 硫化染料排水の色度図(1例)



2-3-6 多種染料混合排水

(1) 大同染化(協)

大同染化協の染色加工品は綿糸と合繊糸で、その加工量は綿糸5,495t/年、合繊糸3,663t/年、着色排水量は360万 m^3 /年、染色加工方法は浸染法でその作業内容と使用する助剤、及びその使用目的は次に示す通りである。



※	建染染料	8,960Kg/年	ナフトール染料 (下漬剤)	9,000Kg/年
	ハイドロサルファイト (還元剤)	15,400Kg/年	苛性ソーダ (溶解剤)	7,200Kg/年
	苛性ソーダ (アルカリ剤)	26,500Kg/年	メタノール (")	800Kg/年
	反応染料	5,000Kg/年	顕色剤	900Kg/年
	硫酸ナトリウム (固着剤)	127,000Kg/年	塩酸 (ジアゾ化剤)	500Kg/年
	炭酸ナトリウム (")	10,000Kg/年	亜硝酸ソーダ (")	500Kg/年
	硫化染料	56,000Kg/年		
	硫化ソーダ (還元剤)	94,000Kg/年		
	炭酸ナトリウム (溶解剤)	15,600Kg/年		

水質調査結果を表2-3-6に、5回採水した着色度平均値を図2-3-8に示す。当工場における使用染料比率は表2-3-7に示すように親水性染料は反応染料だけで97.1%が疎水性染料である。排水のPHは染色助剤として苛性ソーダ、硫化ソーダ等を使用しているためアルカリ性を示し、アルカリ度も高く、ヨウ素消費量はハイドロサルファイト、硫化ソーダの還元物質が排水中に含まれているため、他の染料排水に比べても高い値を示し、また、CODも比較的高い。糸染のため染色機からの排水の着色度変動は激しく、図2-3-8の着色度平均値は、15時採水を除けばほぼ一定しているが、個々の調査日の結果をみるとやはり大きい。着色度(S)/着色度(I)は25~85%と疎水性染料の割合は比較的溶解分による着色の比率が高い。この原因については分散、建築染料がハイドロサルファイトと苛性ソーダによって溶解された状態のままで排出されているからであろう。4月4日に採水調査した結果を色度図で示すと図2-3-9のようになる。排水の色相は

多様で全着色による色相と溶解性着色分による色相が異なっているものもあるが、これは前述した様にほとんどが疎水性染料であることが原因であろう。BOD:N:Pは100:6.2:0.3とPの比率が低かった。

表2-3-6 多種染料混合排水の水質調査結果(その1)

項目 \ 時刻	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00
P H	9.3 (63~117)	9.9 (89~113)	10.6 (91~119)	10.5 (90~118)	9.4 (71~116)	9.9 (88~114)	10.6 (69~120)	10.9 (89~120)
濁度 (度)	9.4 (24~200)	14.9 (40~380)	14.1 (69~239)	26.7 (31~840)	15.8 (20~230)	8.8 (18~112)	18.5 (32~600)	18.9 (99~387)
S S (mg/L)	9.2 (28~173)	4.7 (20~93)	4.9 (20~76)	5.1 (0~153)	9.4 (10~293)	6.7 (05~175)	12.9 (42~235)	12.7 (10~393)
C O D (mg/L)	42.0 (24~167)	64.1 (274~1217)	66.0 (157~1359)	104.8 (104~3565)	68.8 (68~2659)	39.6 (74~891)	279.4 (523~9112)	54.8 (204~1019)
ヨウ素消費量 (mg/L)	104.1 (0~2540)	87.6 (0~2359)	302.6 (53~8763)	313.0 (102~10287)	148.6 (0~7303)	168.4 (0~5842)	688.8 (1123~19812)	314.7 (0~10922)
アルカリ度 (mg/L)	245.0 (21~6585)	149.8 (683~3032)	337.7 (803~7480)	302.0 (803~7851)	147.2 (361~4980)	146.4 (532~3765)	578.6 (412~12430)	321.3 (763~4759)
着色度(S) ₁₀	2.4 (11~37)	7.8 (06~221)	8.1 (08~175)	9.1 (04~409)	4.5 (03~178)	2.8 (05~73)	34.8 (114~819)	8.8 (32~232)
着色度(T) ₁₀	3.6 (12~62)	9.8 (07~284)	9.4 (10~192)	11.1 (06~492)	17.2 (07~800)	3.9 (08~120)	60.6 (142~922)	11.3 (39~250)

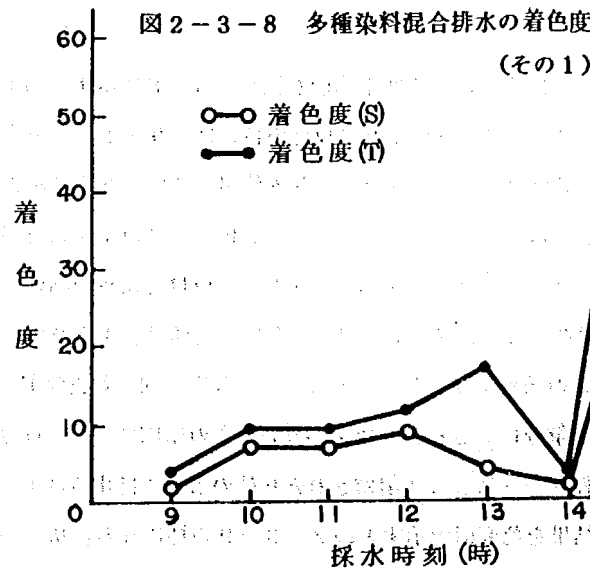
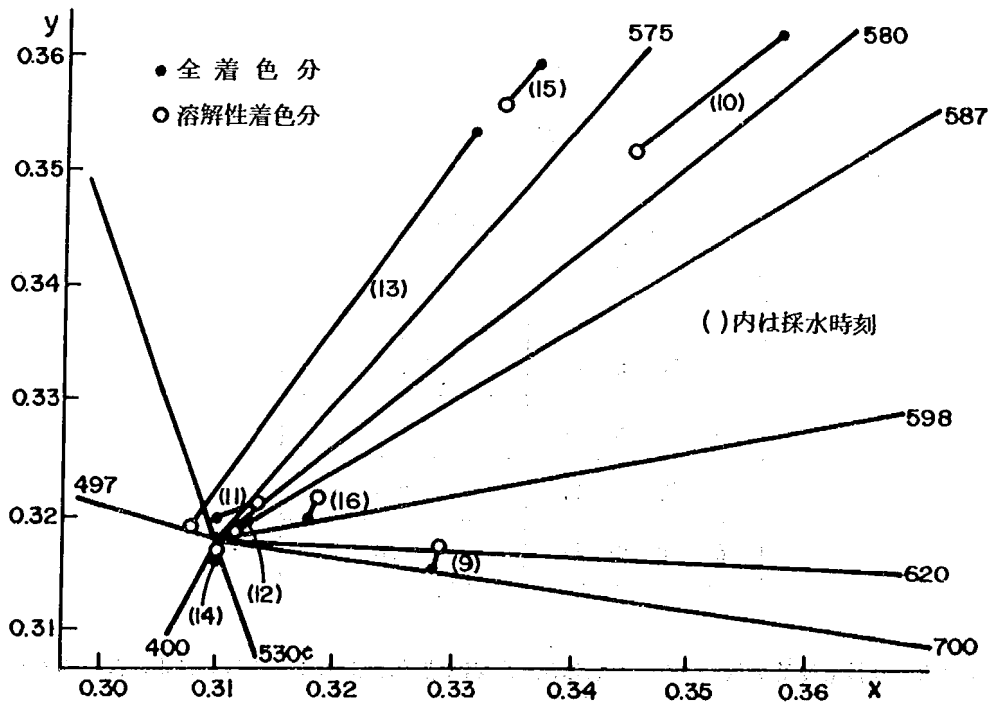


表 2-3-7 使用染料比率

	比 率 (%)
分散染料	50.8
建染染料	8.2
硫化染料	32.8
ナフトール染料	5.3
反応染料	2.9

図 2-3-9 多種混合染料排水の色度図 (その 1)



(2) 鈴六染工機

鈴六染工機の染色加工品は広巾合織、綿布でその加工量は各々396万 m /年、着色排水量は585,000 m /年、染色加工方法は浸染法でその作業内容の概略と使用する助剤、及び使用目的は次に示す通りである。当工場における使用染料比率は表2-3-8に示す様に反応染料比率

が72.6%と非常に高いことがわかる。当工場は午前8時から午後12時まで操業していたので午前9時から午後12時まで採水することにした。水質調査結果を表2-3-9, 着色度平均値を図2-3-10, また9月11日に採水調査した結果の色度図を図2-3-11に示す。PHは弱アルカリ性からアルカリ性となっているが、これは染色助剤として苛性ソーダ等を使用しているからで、従ってアルカリ度も比較的高い。濁度、SSは低い、CODは非常に変動しておりその値も意外と大きい。

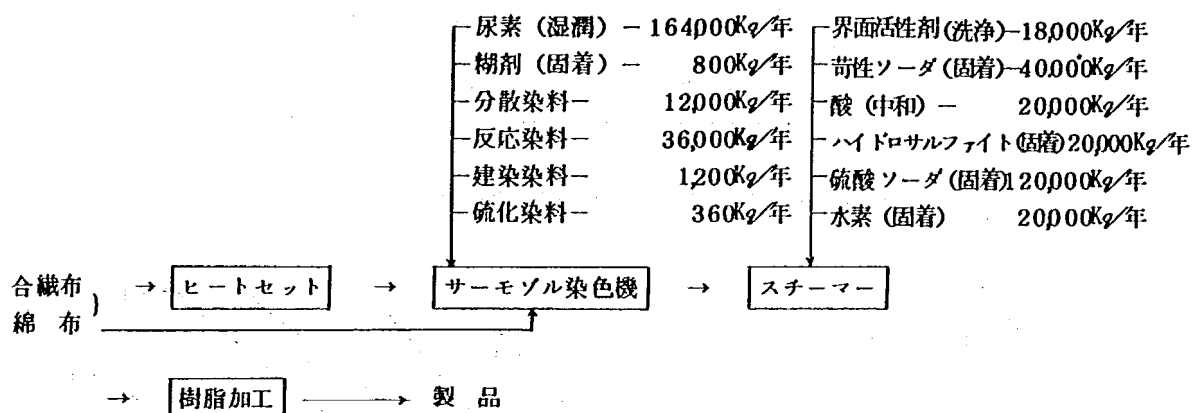


表2-3-8 使用染料比率

	比 率 (%)
分 散 染 料	24.2
反 応 染 料	72.6
建 染 染 料	2.4
硫 化 染 料	0.8

ヨウ素消費量も変動が激しいが、これは反応染料で染色加工している時の排水は低い値を示し、分散、建染、硫化染料で染色加工する場合は染色助剤としてハイドロサルファイト等の還元性物質を使用するため、そこからの排水は高い値を示すためである。着色度は昼間に比較的高く、夜間には低いという傾向が認められる。着色度は昼間時においては7~25の間で変動しているが、今回調査した染料排水のなかでは直接、硫化染料に次いで高い。当工場では反応染料比率が表2-3-8に示す様に72.6%と高いことから、前年度の反応染料排水の着色度と比較してみると $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{4}$ 程度である。これは染色方法の違いとか、反応染料比率が100%でないという事が原因と思われる。

表 2-3-9 多種染料混合排水の水質調査結果 (その2)

時刻 項目	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
P H	8.2 (7.1~9.2)	9.2 (7.0~11.2)	9.2 (7.2~11.4)	9.1 (8.3~10.6)	9.3 (7.6~12.2)	7.9 (5.1~9.8)	8.6 (7.2~10.6)	8.6 (4.4~10.2)	8.3 (6.9~9.8)	8.7 (7.4~10.2)	7.8 (7.0~10.5)	8.9 (6.5~10.7)	7.9 (7.0~9.0)	10.2 (9.5~10.5)	8.2 (6.9~9.9)	9.0 (8.7~9.4)
濁 度 (度)	6.9 (2.4~13.2)	11.6 (6.0~21.0)	15.2 (2.3~56.0)	18.1 (4.2~43.3)	6.7 (2.6~10.2)	22.6 (0~135)	34.1 (5.6~134.0)	19.2 (3.7~62.1)	8.0 (1.2~15.1)	6.6 (3.7~9.0)	7.4 (2.0~10.5)	5.9 (1.4~9.2)	12.7 (3.0~24.8)	7.2 (5.9~9.2)	4.5 (1.4~7.1)	10.1 (1.4~20.7)
S S (mg/L)	6.4 (2.0~13.2)	10.5 (2.0~15.6)	15.7 (3.5~51.4)	20.4 (6.0~45.0)	5.8 (3.0~8.0)	12.0 (3.5~18.8)	7.8 (2.0~14.0)	14.4 (5.0~46.5)	14.4 (2.5~38.5)	6.5 (3.5~8.8)	7.8 (1.3~12.5)	5.7 (3.5~7.0)	12.7 (6.4~20.4)	8.9 (7.6~10.5)	7.0 (6.5~8.0)	8.8 (3.5~12.5)
C O D (mg/L)	16.9 (5.9~30.1)	43.7 (11.3~100.7)	66.7 (14.5~252.9)	43.0 (13.8~87.7)	31.6 (11.9~72.6)	35.7 (21.7~71.0)	31.8 (11.3~86.8)	37.0 (10.1~94.1)	25.6 (12.2~53.6)	17.1 (15.1~19.6)	23.1 (9.9~50.0)	37.5 (9.2~84.3)	19.0 (6.8~46.1)	25.1 (18.2~32.2)	16.7 (14.5~21.8)	21.8 (8.3~38.1)
ヨウ素消費量 (mg/L)	4.8 (0~12.7)	78.2 (0~21.7)	213.4 (0~101.6)	21.6 (3.8~54.6)	85.4 (3.8~34.9)	40.7 (6.4~64.8)	39.4 (0~10.9)	35.9 (0~9.1)	24.5 (0~10.2)	12.2 (2.5~17.8)	11.4 (0~3.6)	63.8 (2.5~22.2)	3.3 (0~1.2)	72.7 (14.0~10.1)	14.6 (0~5.7)	6.1 (0~1.2)
アルカリ度 (mg/L)	77.8 (6.23~104.0)	145.2 (5.62~30.9)	214.3 (7.13~71.6)	117.6 (7.50~17.2)	152.1 (5.32~41.0)	74.2 (11.1~10.5)	98.9 (5.72~17.6)	146.2 (0~37.0)	90.3 (6.83~11.4)	92.1 (4.82~15.9)	74.2 (4.42~17.2)	107.4 (7.40~16.3)	57.8 (4.72~6.4)	140.4 (9.14~18.4)	91.3 (5.63~12.2)	86.7 (6.63~10.4)
着色度(S) ₁₀	14.9 (2.8~30.1)	20.5 (1.9~70.2)	9.0 (1.4~76.7)	15.9 (1.2~28.4)	7.6 (3.5~13.0)	17.6 (6.7~38.4)	7.3 (1.2~21.5)	11.9 (3.1~42.9)	23.1 (1.7~79.8)	8.5 (4.7~10.0)	6.6 (1.7~13.0)	8.0 (1.3~13.4)	1.8 (1.0~2.2)	2.6 (1.8~4.0)	6.7 (0.5~20.0)	7.2 (0.8~15.9)
着色度(T) ₁₀	15.7 (3.0~31.8)	22.4 (2.1~70.9)	13.6 (1.9~27.3)	24.7 (2.0~62.9)	8.1 (3.6~14.6)	20.7 (7.1~40.2)	15.0 (3.5~56.6)	16.1 (3.5~62.4)	24.7 (1.8~83.3)	9.7 (5.7~12.6)	7.5 (2.3~14.5)	9.2 (1.5~16.8)	2.3 (1.1~3.0)	3.7 (2.6~5.5)	7.1 (0.8~20.8)	9.6 (0.8~20.1)

図 2-3-10 多種染料混合排水の着色度 (その2)

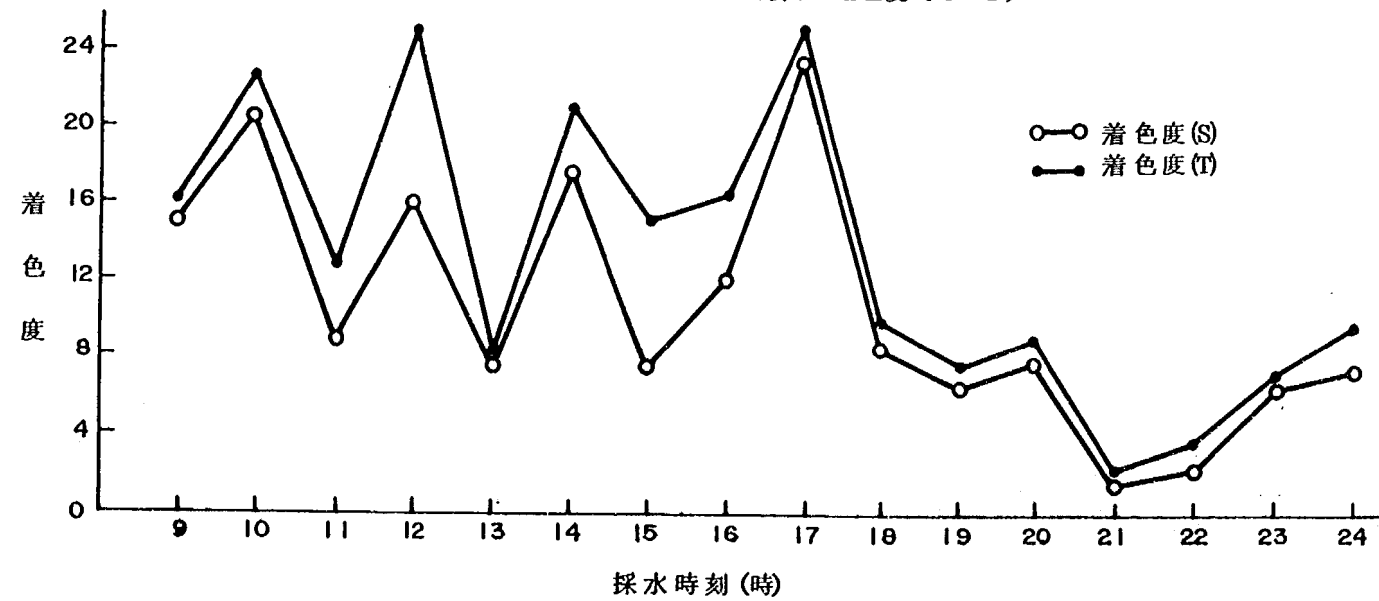
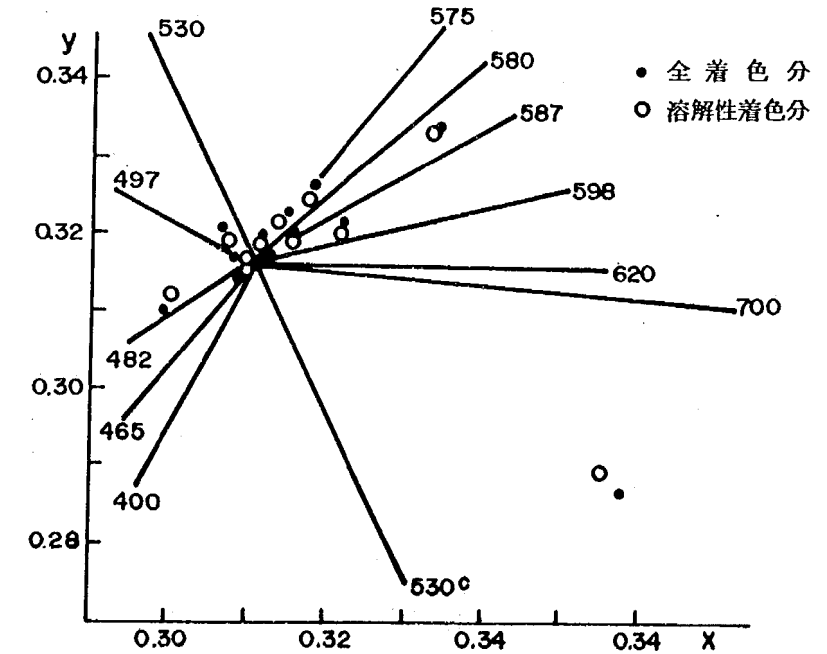


図 2-3-11 多種染料混合排水の色度図 (その2)



また、反応染料比率が高いことから着色度(S)/着色度(I)は82%と溶解性着色分による着色が大半を占めている。色相も図2-3-11に示す様に多様で、前述した理由から全着色分の色相がそのまゝ溶解性着色分の色相となっている。BOD:N:Pは100:44.9:8.6とNとPが非常に多い。特にNが多いのは反応染料の染色助剤として尿素を使用しているためである。

2-4 ま と め

前年度に引続いて酸性、酸性媒染・含金、塩基性、直接、硫化、多種染料の各染料を使用している染色工場の作業内容と工程、排水の水質性状と経時変化調査の実態調査をした。

作業内容と工程調査は前年度にほぼ終了し報告済であるため今回の調査はその補充調査を行なった。染色工場において使用する染料、染色方法の違いによりそこで用いられる染色助剤、その使用量、及びそこから排出される着色排水量、排水の水質性状等、大きく異なることがわかった。酸性染料排水はすべての水質項目ともあまり高くなく、着色度は平均して7~16位で、酸性染料は親水性染料のため着色度(S)/着色度(I)=70%と溶解性の着色分が多かった。酸性媒染・含金染料排水は調査対象工場で精練・漂白工程排水との分離が困難であったので、それらを含めた総合排水について調査した。従ってSSに比べ濁度が界面活性剤の影響で高く、着色度も染色工程排水だけのものより低くなっていたと思われ、染色工程排水のみならば酸性染料排水並みの着色度と予想される。塩基性染料排水は他の染料排水と比べ濁度、SS、CODが以外と高かったが、これは捺染工程の糊料が排水中に多く含まれているのが原因で、このことが塩基性染料であるのに着色度(S)/着色度(I)=50%と酸性染料等と比べ、はるかに小さな比率となった。直接染料排水の特長としては染料の染着率が低いことから排水の着色度が非常に高いことがあげられる。また、調査した工場が零細企業でバッチ式で綿糸を染色しているため着色度の時間変動が非常に激しかった。硫化染料排水は濁度、SS、CODも意外と高く、染色助剤として苛性ソーダ、硫化ソーダを使用しているため、PHもアルカリ性でヨウ素消費量も高かった。着色度(I)は硫化染料が直接染料と同様に染着率が低いことから高くなっているが、着色度(S)は着色度(I)に比べれば非常に低い。これは硫化染料が疎水性染料であるからこの様な結果となった。多種染料混合排水は比較的疎水性染料の使用比率が高い工場と、それとは逆に親水性染料の使用比率が高い工場と2つの染色工場で調査した。PHは両工場ともアルカリ性を示し、濁度、SSは低く、COD、ヨウ素消費量、アルカリ度は前者が高く、着色度は後者が高い結果となった。これは使用している染料が異なることから染色助剤等も相違していることが原因である。着色度(S)/着色度(I)は前者が25~80%、後者が82%と前者は疎水性染料比率が97.1%と比率が高いにも拘らず溶解性着色分が多いが、この原因については明らかにすることは出来なかった。BOD:N:Pの比は各染料排水により異なっているが、生物処理で直接処理出来るものと尿素、リン酸等の栄養剤を添加して初めて生物処理が可能な排水があることがわかった。

一応、各染料を使用している工場の実態調査を行なったが、同じ染料を使用していても染色方法等の違いにより大きくその排水の性状も異なることから、今回の調査で各染料を使用している染色工場の実態が明らかになったとは言いがたい。従って、脱色処理計画を策定する場合には必要に応じてより綿密な調査を行なう必要がある。

〔参考文献〕

- 1) 大沼亥久三ら： 新編「染色」東京電機大学出版局
- 2) 日本精密化学協会： Fain Chemical年鑑(1978)

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

公共下水道区域内に着色排水を排出する工場が多く立地し、かつ多量の着色排水を排出する場合、その影響により終末処理場に流入する下水は著しく着色を呈することになる。本市の終末処理場である中部浄化センターはその一例である。

そこで、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、それと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どの程度脱色されるか室内実験したところ、染料の種類により脱色効果に差があることが明らかとなった¹⁾。昭和52年度では、反応、硫化、分散、塩基性の4染料排水と生し尿について、下水がどの程度着色し、また活性汚泥処理によりどの程度脱色可能か実験した。生し尿を行なった理由はマンホール投入、嫌気性消化処理等何らかの方法で処理している終末処理場があり、それによる着色も考えられるためである。その結果については昭和52年度報告書²⁾に示した通りである。

本年度においては残りの酸性、直接、建染、ナフトールの4染料排水と顔料排水、並びに脱離液の計6種類について、昭和52年度と同様に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にした。脱離液は多くの処理場が下水処理より発生する生汚泥及び余剰汚泥を嫌気性消化処理をしており、そこからの消化槽脱離液を流入下水に戻し、再び処理するプロセスを採用しており消化槽脱離液による下水の着色も考えられるため行なった。

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、浜松市内の染色工場の中から表3-2-1に示す染色工場を抽出した。なお当該工場の作業内容・工程等は「昭和52年度工場排水等に起因する着色排水の脱色に関する調査報告書」²⁾に述べてある。

表3-2-1 実験に供した染色着色排水採取工場

酸性染料	直接染料	建染染料	ナフトール染料	顔料排水
中富染工(株)	氏原染工	大同染化(協)	上嶋染工(株)	東海染工(株)

これら染色工場の染色工程及び水洗工場から排出される着色排水のみを対象として採取し実験試料とした。ただし顔料排水は採水が不可能であったため、実際に使用されている調合顔料(顔料、パイonder等混ぜたもの)を提供してもらい、それを使用水量から算出した希釈倍率200倍に工業用水にて希釈したものを実験試料とした。また、脱離液は本市中部浄化センター消化槽越流例から採取し

た。表3-2-2に実験に使用した各着色排水の着色度を示す。

表3-2-2 着色排水の着色度

	着色度(S) ₁₀₀	着色度(S) ₁₀	着色度(I)	着色度(S) / 着色度(I)
酸性染料	110.0 (85.1~133.2)	28.5 (12.7~92.8)	43.5 (31.1~108.2)	69.1 % (36.8~100.0)
直接染料	105.4 (99.1~109.9)	56.3 (22.0~83.3)	62.0 (25.2~84.9)	90.0 % (86.5~98.1)
建染染料	56.6 (26.7~91.6)	9.4 (3.4~19.5)	12.0 (4.7~26.2)	71.1 % (24.9~95.5)
ナフトール染料	68.5 (35.2~104.2)	10.6 (3.9~18.9)	18.8 (12.5~24.7)	52.8 % (31.2~80.0)
顔料	87.1 (72.6~95.4)	34.1 (11.4~79.8)	58.0 (40.6~94.3)	53.2 % (21.5~84.6)
脱離液	35.7 (27.7~47.0)	4.0 (2.9~5.5)	114.5 (110.6~116.0)	3.5 % (2.5~4.8)

本実験に用いた着色排水の着色度を昨年、本年度に実施した実態調査結果と比較してみると、まず酸性染料排水は着色度(S)₁₀、着色度(I)とも平均値で約3倍程度実験に使用した着色排水の方が高くなっている。酸性染料排水の着色度は一般的に低く、この着色排水を一般家庭下水と混合希釈するために、その着色度が低いと混合試料（以後原水と呼ぶ）の着色度が、着色排水よりも一般家庭下水の影響を受け、原水の色相が黄味を帯して、家庭下水単独排水の処理となんら変わりなく、実験の意味がなくなってしまう、そのためなるべく濃い排水を採水し使用することを心がけたためである。

直接染料排水について比較してみると、排水の性状と経時変化で調査対象とした工場が糸染の浸染でバッチ式のため、その変動が著しく、平均的な着色度としては25程度であった。今回実験に使用した着色排水は小巾織布の浸染を行なっている工場で、前述の実態調査した工場とは染色方法等が違いため、そこから排出される排水の水質性状は当然異なることから比較することは無理があるかも知れないけれども糸染工場の排水の着色度と比べれば平均値で約2倍程度高い値となっている。

建染染料排水は排水の性状と経時変化で調査対象とした工場は、小巾綿布の注染を行っており、多量の糊料を使用するため濁度・SS等が高く、かつ染色後糊料を洗い落とすために多量の水を使用する。それに対して今回に実験に使用した試料は糸染の浸染のバッチ式であり時間変動が激しく、糊料も使用せず、水も注染法ほど使用しない。従って、直接染料排水と同様実態調査を実施した工場と今回実験に使用した試料を採取した工場とは全く染色方法が異なっているので比較することは出来ない。

ナフトール染料排水は、実態調査した工場と実験に使用した着色排水を採水した工場の作業内容及

び工程等はほぼ類似しているが、しかし前者の場合、ナフトール染料のみを採水することが排水系路の関係から不可能であったために、酸性染料が一部混入してしまい、また本実験に使用した着色排水は、酸性、直接排水で前述した同様の理由により、なるべく濃い排水を採水するように心がけたために、実験に使用した着色排水の方が着色度(S)₁₀、着色度(I)とも平均値で約2.5倍程度高い数値となっている。

表3-2-2の着色度(S) / 着色度(I)の値は、着色のうち溶解性に起因するものの割合を示す目安となるため、親水性染料である酸性及び直接染料は、その値が大きくなるのが当然のことであるが、疎水性染料である建染及びナフトール染料と顔料が、昭和52年度報告書に示してある硫化染料の26.4%、分散染料の39.4%と比較すると、大きくなっている。その原因としては、建染染料は染料を苛性ソーダとハイドロサルファイトにて還元溶解してから繊維に吸着させ、過酸化水素が空気中の酸素にて酸化して不溶化させることにより染着させる染法をとるため、その酸化が実験に使用した排水は不十分であるためと考えられる。また、ナフトール染料は、下漬剤(カップリング成分)と顕色剤(ジアゾ成分)とを繊維上でカップリング(反応)させて不溶化して染着させる染料であるため、実験に使用した排水は、未カップリングの染料による着色による割合が高かったためと思われる。このことは、水洗により、溶出してくる染料は未カップリング状態であることを考えれば当然のことと思われる。しかし、この傾向は昭和52年度2-4の排水の性状と経時変化では同じ様になっているが、5.の物理化学的実験に使用した試料は着色度(S)/着色度(I)の値が小さく、異なっている。その原因については明らかでない。顔料は、市販品において、有機顔料:0.05~1.00 μ 、無機顔料:0.1~1.0 μ 、カーボンブラック:0.003~0.010 μ といわれている。乾燥によって凝集が起こり、数 μ から、時には100 μ に達する大きさの粒子が形成することがあり、顔料粒子を分散して安定化させるためには界面活性剤等の分散剤が添加されている。また、粒子を小さくすることによって染着力の増大をはかると同時に、分散安定化を向上させるため、各メーカーは、そのことに技術を集中しており、最近販売されている顔料は、よりその粒子が細分化されていると言われている¹⁾。以上より、顔料の粒径は一般的に1.0~0.1 μ の範囲にあるため、我々の採用している着色度(S)量は0.45 μ のメンブランフィルターを通過した着色分を対象にしているため、着色度(S) / 着色度(I)の数値が大きくなったと思われる。

また、脱離液は、生し尿の73.2%と比較すると、3.5%と非常に小さい数値となっている。その理由としては、嫌気性消化処理があまり良く処理されていないため脱離液に多量の固形物が含まれているためである。

これら着色排水と混合させる一般家庭下水としては、本市遠州浜浄化センターに流入している流入下水を沈砂池で採水したものを使用した。その流入下水の水質を表3-2-3に示す。本実験では遠州浜流入下水の採水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。ま

た、着色度(S) / 着色度(I)の値は、平均値で63.5%と親水性染料並みの値を示している。

表3-2-3 遠州浜浄化センター流入下水の水質²⁾

濁度 (度)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	着色度(S) ₁₀₀	着色度(S) ₁₀	着色度(I)	着色度(S) / 着色度(I)
143.2 (33.0~382.0)	107.0 (23.3~117.7)	57.3 (23.4~90.7)	15.3 (5.5~27.1)	1.3 (0.4~4.6)	2.3 (0.4~4.6)	63.5% (18.6~100)

これら着色排水と混合させる一般家庭下水との混合比率は、染色排水については10%、脱離液は⁵⁾嫌気性消化処理をしている終末処理場の場合流入下水に占める平均的な比率が0.5%程度であったため、本実験では0.5%として実験原水を作製した。また、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。

実験に使用した装置は図3-2-1に示すように、最初沈殿池4ℓ、エアレーションタンク18ℓ、最初沈殿池7.5ℓの小型の活性汚泥室内実験装置で、材質は透明アクリル樹脂製であり、また実験条件及び実験期間は表3-2-4に示す通りである。

図3-2-1 実験装置の概要

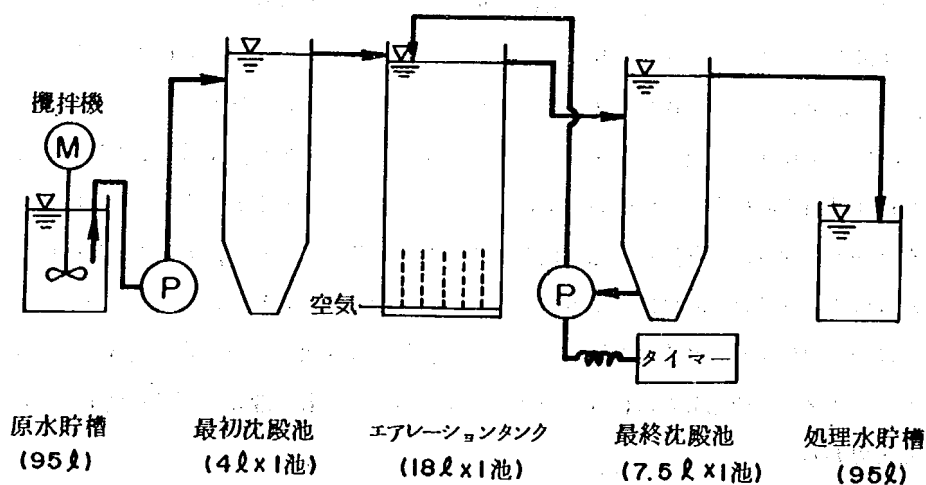


表3-2-4 実験条件及び実験期間

処 理 水 量	55 ml/min
最初沈澱池沈澱時間	約 1.2 hr
エアレーション時間	約 5.5 hr
最終沈澱池沈澱時間	約 2.3 hr
エアレーションタンク内温度	20℃
エアレーション方式	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）

原水は毎日調整作製し、原水貯槽に入れ微量定量ポンプより処理装置へ送水する。なお実験中に原水中の浮遊物質が沈澱するのを防ぐため、原水貯槽において常時緩速攪拌を行なった。

最初沈澱池の生汚泥は最初沈澱池における汚泥の発生状況により適宜に引抜いた。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て間欠運転で行ない、その返送量及び余剰汚泥引抜き量はエアレーションタンク内のSV、MLSS等を測定し、その結果から適宜行なった。エアレーション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、また、活性汚泥の種汚泥としては家庭下水のみを処理している本市弥生浄化センターの活性汚泥を用いた。そのため、実験期間は染色排水に慣らすため、本実験の前に14日間の馴致期間を設けて計28日間として実験を行なった。なお、エアレーションタンク内の水温は実験期間中20℃に保持した。

原水及び処理水の水質は毎日、エアレーションタンク内のPH、SV、DOも毎日、MLSSは1染料排水当り3～4回測定し、水質分析方法は下水試験法、工場排水試験法に準じて測定した。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（昭和52年）¹⁾」P.27の方法により、測定セルの長さは着色度(S)については100mm、10mm、着色度(I)は10mmとし、着色度(S)は測定セルの長さの区別をするため、測定セルの長さにより着色度(S)₁₀₀、着色度(S)₁₀と記すこととする。

3-3 実験結果と考察

原水と処理水の水質を表3-3-1～2、エアレーションタンク内のPH、DO、SV、MLSS、SVI、BOD負荷等の活性汚泥の性状を表3-3-3に示す。ただし表3-3-3に示したBOD負荷は原水のBODを測定していなかったため、原水のBOD/CODの比を経験上から2.0、最初沈澱池におけるBOD除去率を30%として原水のCODから換算して求めた概略の値である。また、SVIはMLSSの測定が各着色排水につき3～4回の測定だったのでMLSSを測定した場合につ

いてだけ算出した値である。

表 3-3-1 原水の水質

	濁度 (度)	S S (mg/L)	COD (mg/L)	着色度(S) ₁₀₀	着色度(I)
酸性染料	114.2 (50.8~185.0)	98.4 (64.0~133.3)	47.1 (38.6~59.4)	26.8 (14.9~52.4)	7.6 (3.3~23.6)
直接染料	66.1 (36.5~168.0)	93.4 (59.0~147.0)	43.5 (33.7~68.3)	54.0 (21.4~87.3)	10.4 (3.1~16.4)
建染染料	161.5 (46.5~368.0)	99.1 (77.0~141.9)	62.4 (49.5~89.1)	17.4 (9.0~24.2)	2.9 (1.2~4.1)
ナフトール染料	108.3 (45.0~187.0)	102.3 (36.0~157.1)	64.9 (40.8~124.8)	16.0 (11.7~20.2)	3.0 (2.1~4.6)
顔料	176.9 (105.0~300.0)	104.9 (54.0~138.0)	55.7 (39.2~87.4)	42.3 (15.7~93.5)	12.1 (4.9~28.7)
脱離液	164.4 (127.0~189.0)	233.6 (108.0~340.0)	66.5 (57.6~75.3)	13.7 (9.1~16.2)	10.9 (1.5~13.0)

表 3-3-2 処理水の水質

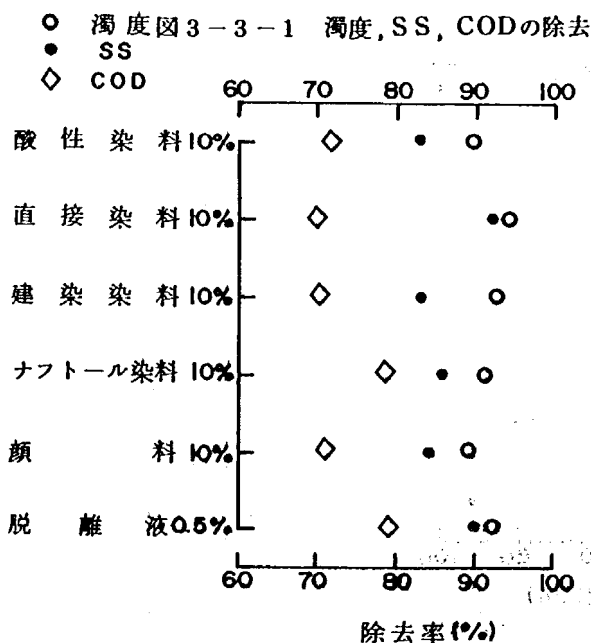
	濁度 (度)	S S (mg/L)	COD (mg/L)	着色度(S) ₁₀₀	着色度(I)
酸性染料	10.8 (5.2~31.5)	16.9 (7.2~29.6)	12.5 (9.0~16.8)	13.9 (8.5~25.3)	2.2 (1.4~5.2)
直接染料	4.4 (2.4~7.4)	6.5 (2.0~19.0)	12.5 (8.4~18.4)	29.6 (12.2~54.6)	4.1 (1.3~8.4)
建染染料	9.3 (5.2~13.0)	15.6 (2.5~34.4)	17.6 (13.9~21.8)	15.0 (9.9~17.6)	2.1 (1.4~2.7)
ナフトール染料	11.3 (4.1~29.5)	13.3 (3.6~25.2)	12.1 (9.4~17.8)	11.7 (7.4~15.4)	1.4 (0.6~2.1)
顔料	15.6 (5.8~48.0)	14.8 (2.4~26.4)	15.3 (10.5~24.8)	18.8 (9.1~85.1)	2.6 (0.7~9.2)
脱離液	13.0 (6.7~24.0)	21.1 (8.8~53.2)	14.1 (9.2~21.3)	10.9 (7.9~18.2)	2.1 (0.7~12.9)

表 3-3-3 活性汚泥の性状

	P H	D O (mg/L)	S V (%)	MLSS (mg/L)	S V I	BOD負荷 (Kg/ss-Kg/H)
酸性染料	6.4 (5.7~7.0)	1.2 (0.3~2.5)	22.9 (15.0~39.0)	1367 (964~1760)	161 (136~193)	0.21
直接染料	6.8 (6.3~7.2)	2.4 (0.5~4.7)	19.4 (10.0~31.0)	1529 (1022~1730)	124 (116~137)	0.15
建染染料	7.1 (6.5~8.3)	2.5 (1.1~4.5)	17.7 (7.0~26.0)	1525 (1256~2068)	117 (97~127)	0.23
ナフトール染料	6.5 (5.7~7.0)	1.2 (0.3~5.7)	26.0 (2.10~36.0)	1947 (1462~2278)	153 (144~158)	0.22
顔料	7.3 (7.1~7.7)	2.3 (1.0~4.6)	29.5 (11.0~44.0)	2157 (1444~2546)	131 (111~149)	0.15
脱離液	6.5 (5.4~7.2)	0.9 (0.4~1.6)	20.9 (12.0~41.0)	1999 (1746~2394)	122 (102~171)	0.20

各着色排水の原水の水質を比較してみると、使用した一般家庭下水及び各着色排水の水質が異なるため、濁度、SSは一般家庭下水、着色度は着色排水の影響によりかなり変動している。原水の着色度(S)₁₀₀は表3-2-2の各着色排水の着色度(S)₁₀の違いがそのまま原水の着色度(S)₁₀₀の違いになっている。着色度(I)は特に顔料、脱離液の値が高いが、これは顔料の場合は不溶解性の着色した顔料がそのまま着色度(I)に現われ、脱離液は前述した様に固形物が多く含まれていることからSSも一番多く、この固形物が着色度(I)を高めている。

COD、SSおよび濁度の除去率を図3-3-1に示す。濁度はどの着色排水も約90%前後の除

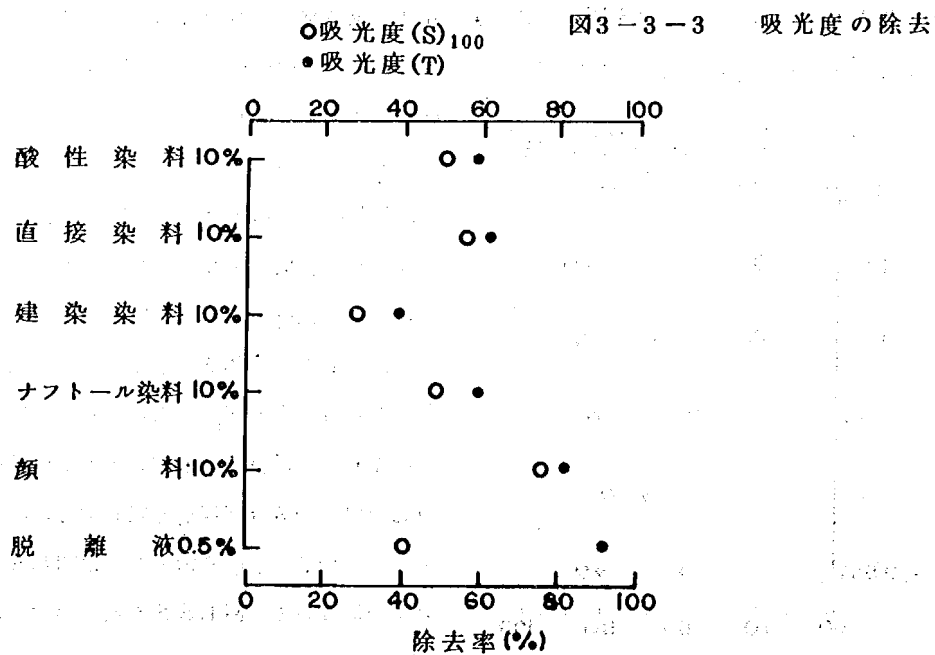
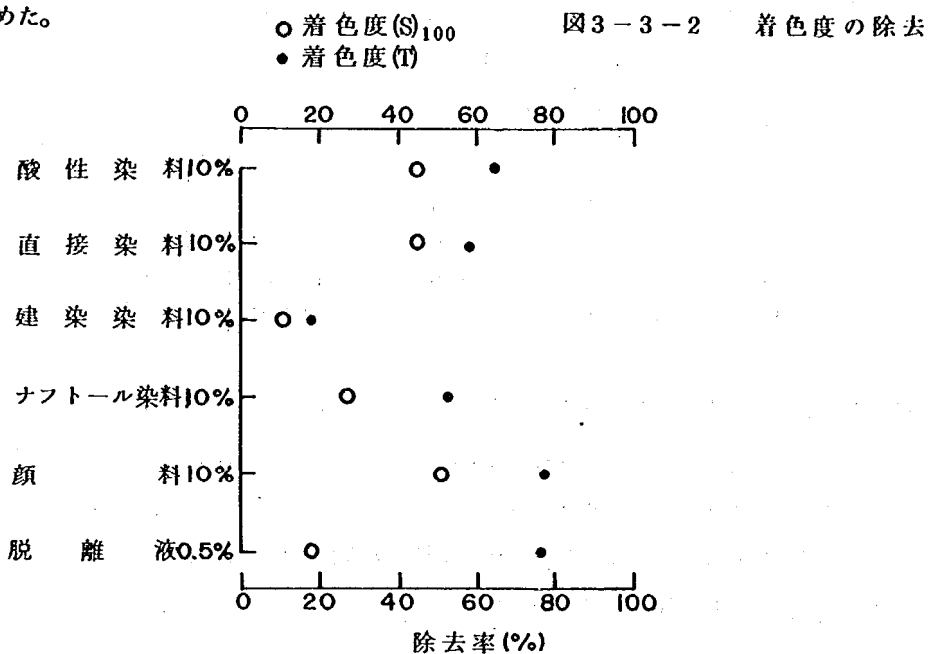


去率となったのに対し、SSは直接染料と脱離液はほぼ濁度と同じ除去率であるが、他は約10%除去率が劣っている。

COD除去率はナフトール染料と脱離液の場合は80%、他も70%以上の除去率が得られており、着色排水による差はあまり認められなかった。しかし昭和52年度(反応、硫化、分散、塩基性、生し尿²⁾)の場合の65%程度よりも約10%前後良く、昭和51年度¹⁾の家庭下水単独の場合の80%程度と同じぐらいの除去率となっている。この原因としては昭和52年度の実験に比較してMLSSを通常の標準活性汚

泥法の1500~2000mg/lに保持することが出来、BOD負荷を低減させることが出来たためであろう。処理水、活性汚泥の水質等からほぼ満足出来る活性汚泥処理結果と言える。

各着色排水毎の着色度の除去率を図3-3-2、吸光度による除去率を図3-3-3に示す。吸光度は着色物質濃度と比例関係があると言われているので、吸光度除去率は着色度とは別に原水の最大吸収波長における吸光度と、同じ波長における活性汚泥処理水の吸光度との差を原水の吸光度で割って求めた。



着色度(S)₁₀₀の除去率は、親水性染料といわれている直接、酸性染料排水が50%程度で、疎水性染料といわれている建染染料排水が10%程度であり、ナフトール染料排水が25%程度となっている。¹⁾これは昭和52年度の親水性の反応染料の5%程度と疎水性の硫化染料の50%程度と比較すると逆の結果となっている。前述したように、実験に供した着色排水の着色度(S) / 着色度(I) の値が、建染染料排水では完全に酸化されてなく、溶解状態にある染料分子により着色している割合が大きいため71.1%と高く、またナフトール染料排水でも同様に溶解状態にある未カップリング成分により着色して52.8%となっているためもあると思われるが、しかし酸性染料排水の69.1%、直接染料排水90%と比較しても高い値とも言えず、その点を明らかにするために、それらの色度図を図3-3-4~7に示す。

これより酸性、直接染料の場合は、活性汚泥処理することによって刺激純度は低下し明度は増加しているのが、明らかに脱色されていることがわかるが、建染、ナフトール染料の場合は明度は増加しているが、刺激純度は同程度あるいは増加している。原水の90%が一般家庭下水であることを考慮すると、建染、ナフトール染料の溶解性成分による着色は活性汚泥処理することによって強まるものと考えられる。

図3-3-4 酸性染料の色度図(溶解性着色分)

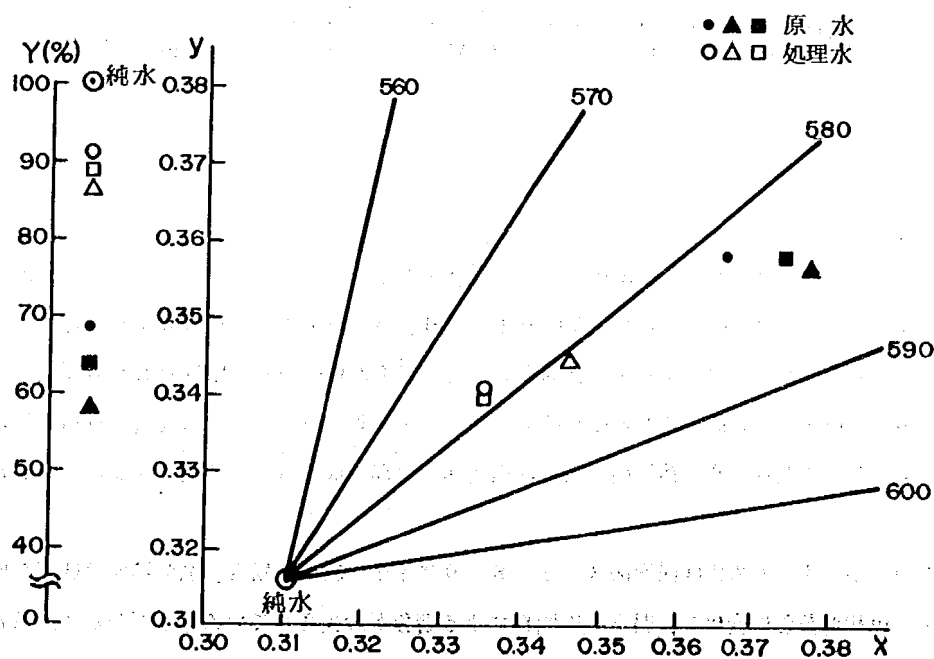
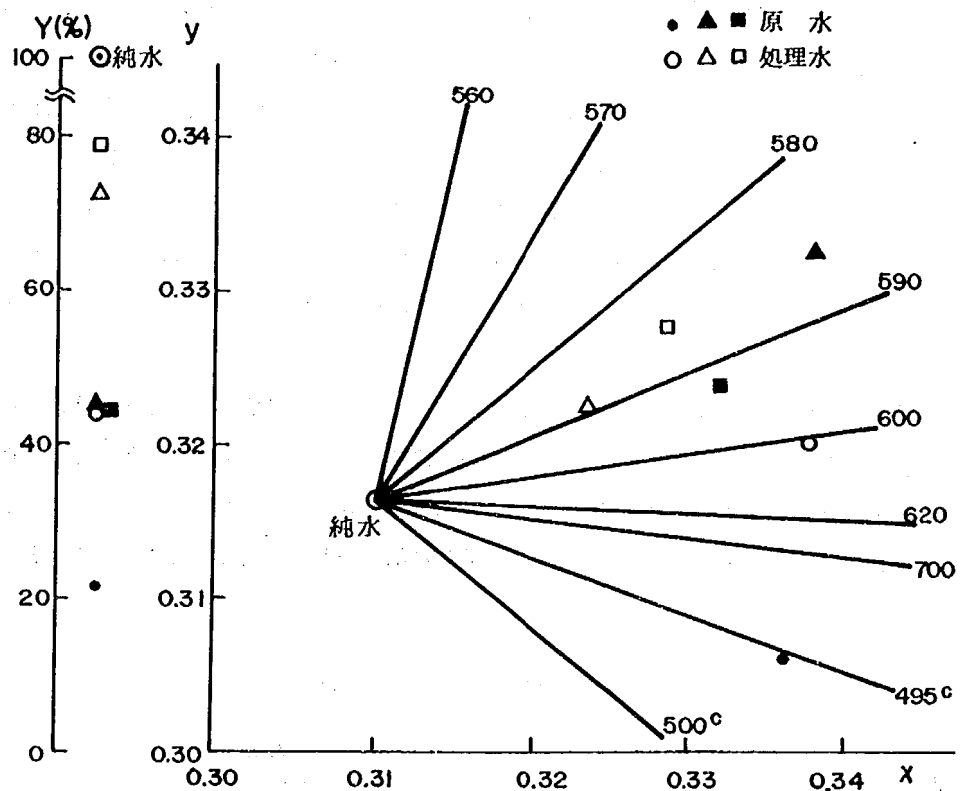


図3-3-5 直接染料の色度図(溶解性着色分)



また、顔料の着色度 $(S)_{100}$ の除去率は約50%とある程度除去されるのに対し、脱離液の着色度 $(S)_{100}$ の除去率は約20%と悪い。顔料は前述したように $0.1 \sim 1.0 \mu$ の微粒子である不溶解成分で着色しているため、 0.45μ のメンブランフィルターを通過したそれ以下の粒径の着色度 (S) も不溶解性であるため、活性汚泥処理することによりある程度除去できるためと思われる。これは硫化染料排水の処理と類似している。また脱離液の溶解性着色分は活性汚泥処理ではまったく除去できないと思われる。

以上の点を明らかにするため色度図を図3-3-8~9に示す。顔料の場合、刺激純度は低下し明度が増加して、色相が黄色に変化し、明らかに顔料による着色が除去されていることがわかる。また、脱離液の場合、刺激純度は減少、明度は増加傾向にあるが、その傾向が非常に小さく、脱色されにくいことを示し、建築、ナフトール染料と同様、原水中の90%が一般家庭下水であることを考えれば脱離液の溶解性成分による着色は活性汚泥処理することによって強まるものと考えられる。

図3-3-6 建築染料の色度図（溶解性着色分）

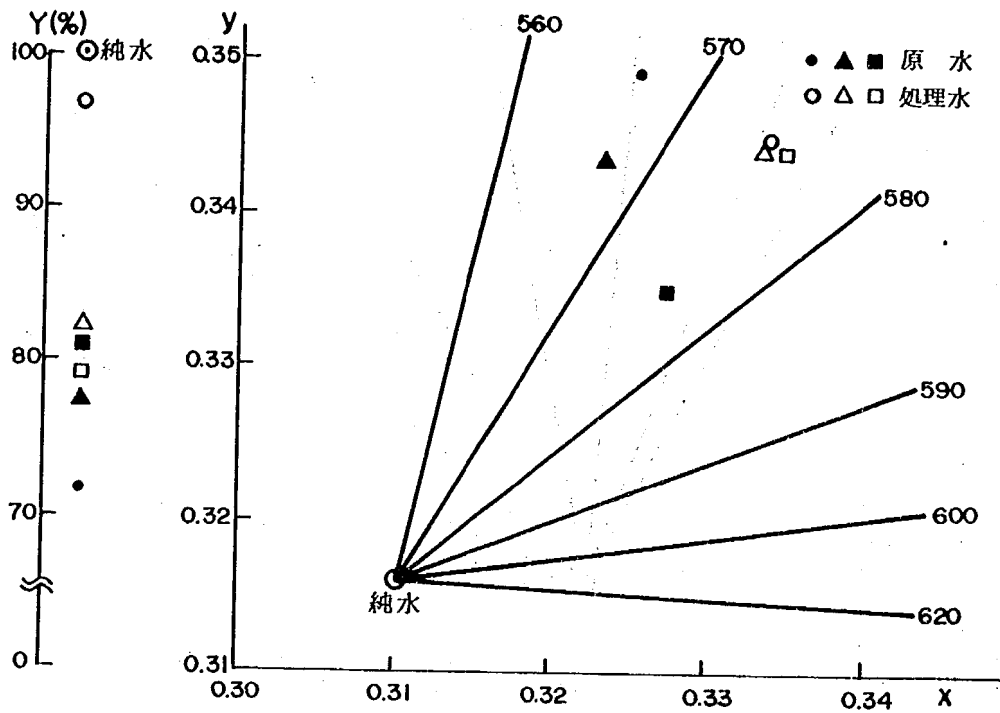
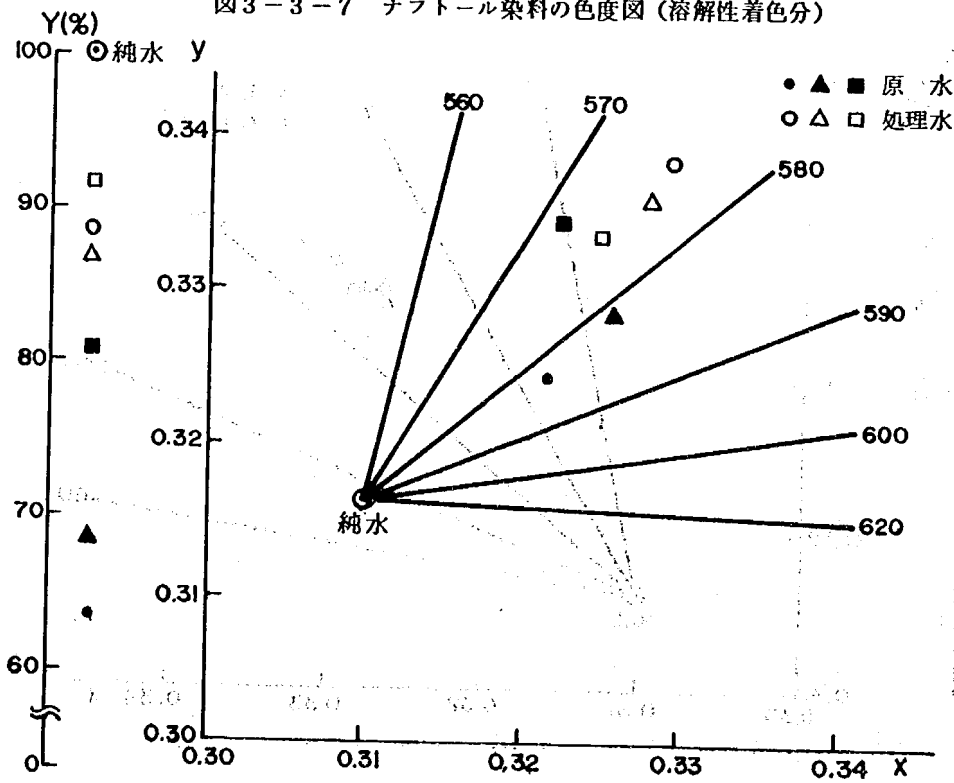
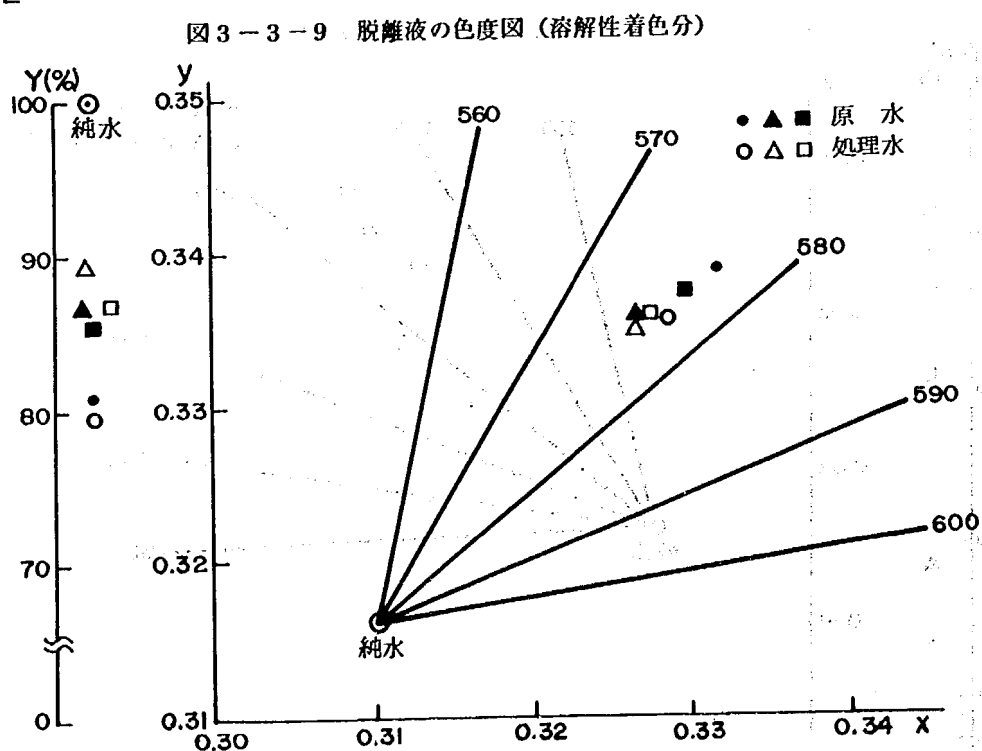
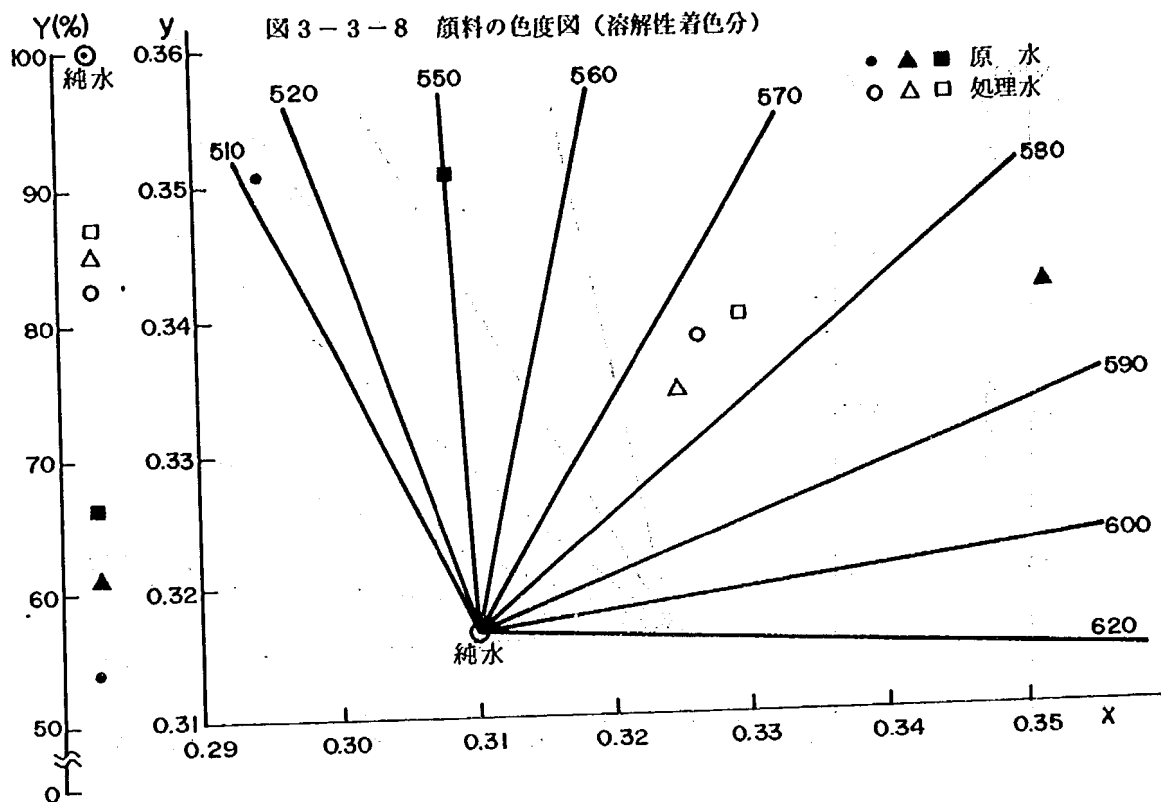


図3-3-7 ナフトール染料の色度図（溶解性着色分）





次に、着色度(T) 除去率は酸性、直接、建染、ナフトール、顔料とも着色度(S)₁₀₀のほぼ10～20%除去率が良くなっている。全着色分は、溶解性着色分と不溶解性着色分を加えたものであることを考えれば、不溶解性着色分は活性汚泥処理により十分除去できるため、その分だけ除去率が向上することは当然である。これに対し脱離液の場合、着色度(T) 除去率は着色度(s)₁₀₀ 除去率よりはるかに良く80%程度となっている。これは表3-2-2より着色度(S) / 着色度(T) の値が3.5%と小さく、脱離液の場合は不溶解性成分=浮遊物質により着色しているため、それが活性汚泥処理されることにより除去されたためである。

各着色排水の着色度(T)の色度図を図3-3-10～15に示す。これから酸性、直接染料排水は刺激純度がある程度減少し、明度もある程度増加して除去されているのに対し、建染、ナフトール染料排水は、明度は少し増加しているが、刺激純度が変化していないかあるいは増加している傾向があり、除去されにくいことがわかる。また、顔料、脱離液は刺激純度は減少し明度は増加して、かつその傾向が酸性、直接染料排水と比較して甚だ大きく、除去されやすいことを示している。

吸光度(S)₁₀₀ (T) 除去率と着色度(S)₁₀₀ (T) 除去率に比べると酸性、直接、ナフトール染料排水と顔料は、吸光度(S)₁₀₀ 除去率は着色度(S)₁₀₀ 除去率よりも良くなっているが、吸光度(T) 除去率は着色度(T) 除去率とほとんど変りなく、建染染料排水と脱離液は吸光度(S)₁₀₀ (T) とも着色度(S)₁₀₀ (T) より良くなっている。

吸光度除去率が着色度除去率を上回っている場合は図3-3-5～16の色度図から明らかな様に活性汚泥処理により色相が変化した場合である。

図3-3-10 酸性染料の色度図(全着色分)

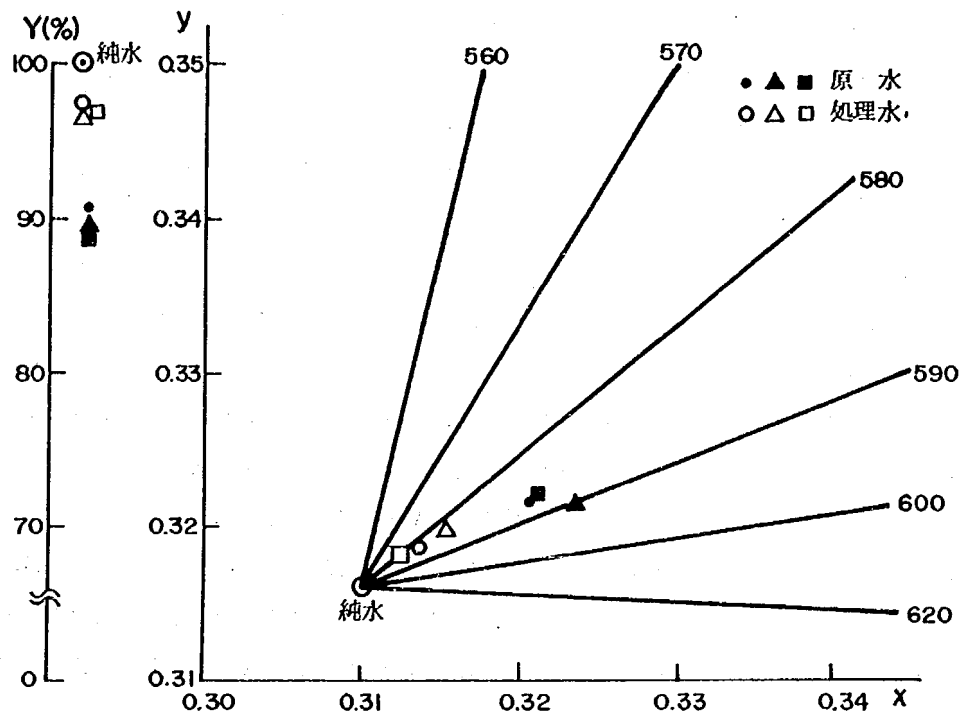
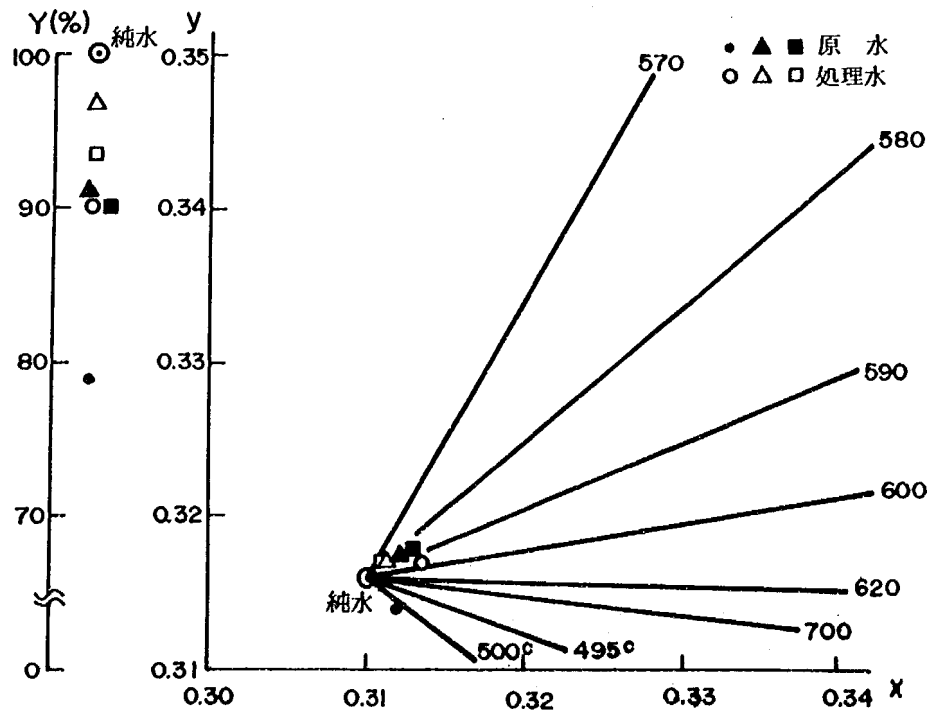


図3-3-11 直接染料の色度図(全着色分)



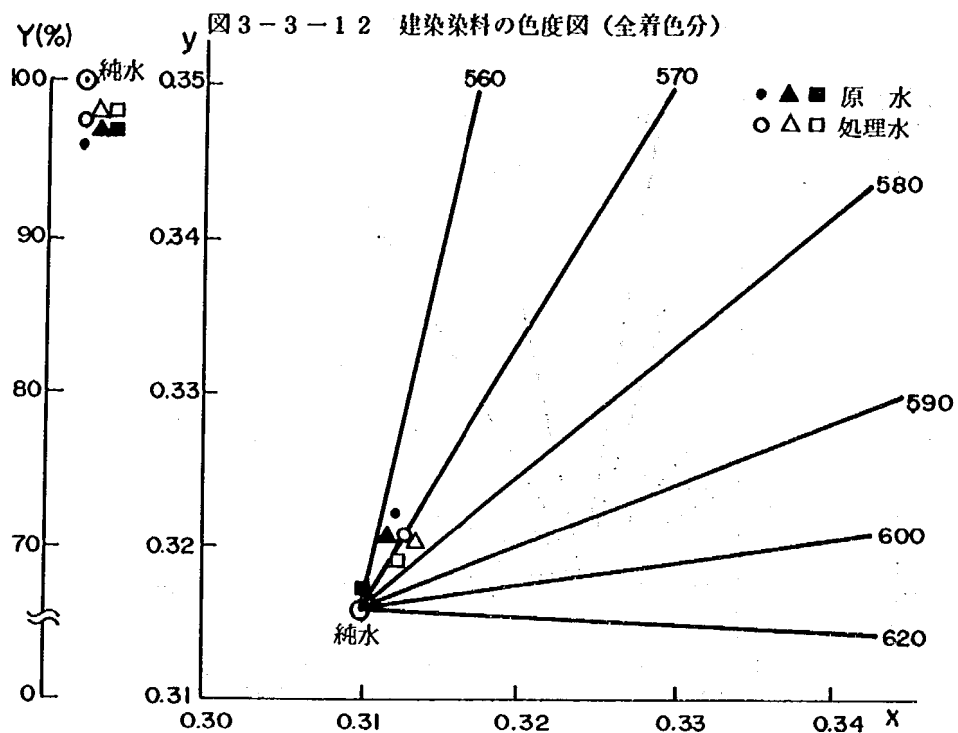


図 3-3-1 3 ナフトール染料の色度図 (全着色分)

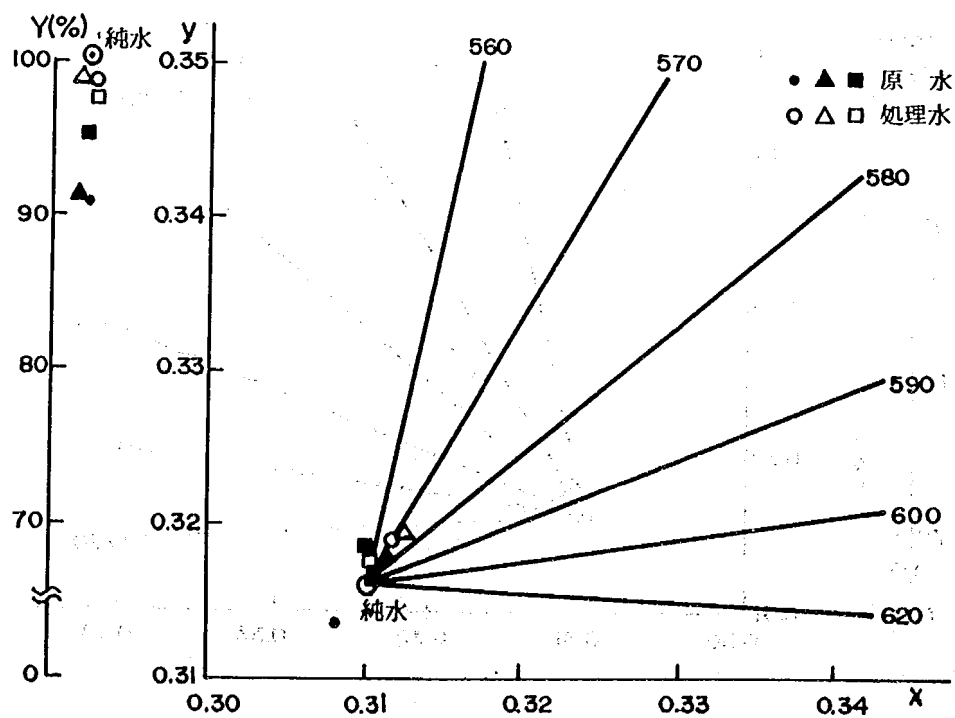


図3-3-14 顔料の色度図(全着色分)

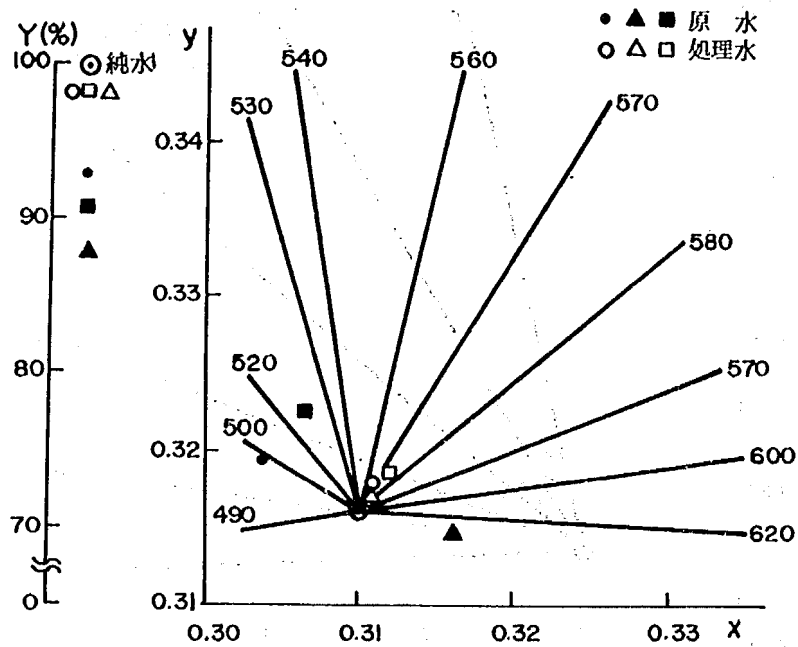
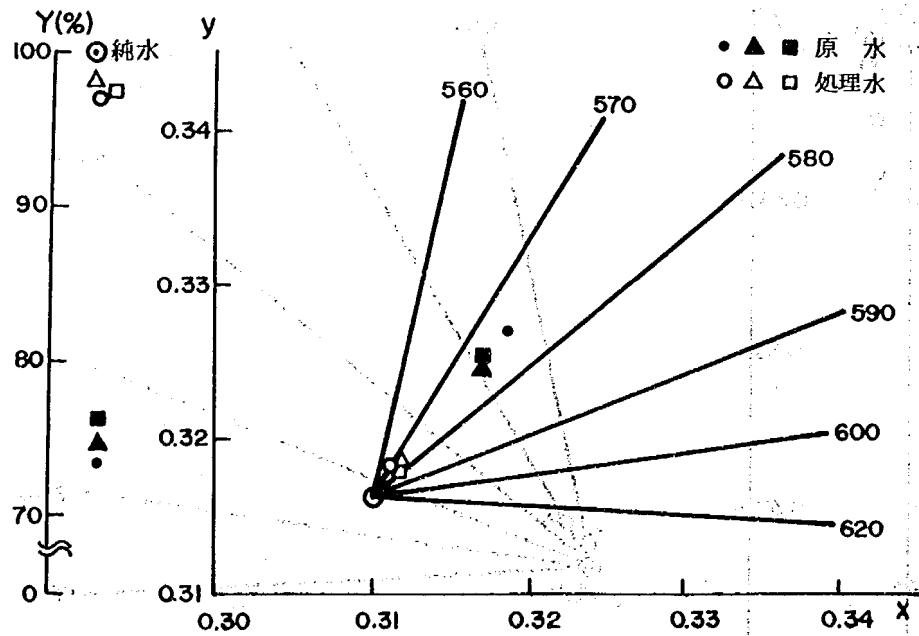


図3-3-15 脱離液の色度図(全着色分)



3-4 ま と め

昭和52年度の反応、硫化、分散、塩基性染料排水と生し尿と同様に、今年度は酸性、直接、建染、ナフトール染料排水と脱離液について、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た場合、その着色排水の脱色が可能であるかどうか実験を行なった。

一般に疎水性染料と言われている建染、ナフトール染料は、明度はある程度増加するが刺激純度が増加するため着色度除去率は低かった。これは活性汚泥処理することにより、溶解性成分による着色が強まるためと建染染料は苛性ソーダとナトリウムサルファイトにより還元溶解してから繊維に吸着させ酸化処理することにより染着させる染料であるので、その酸化が十分でなく染料が溶解状態である割合が高いため、また、ナフトール染料は水洗により溶出する染料は未カップリング成分で溶解しているためと思われる。そのことは着色度(S) / 着色度(I)の値71.1%, 52.8%からも裏付けられる。

親水性染料である酸性、直接染料は着色度(S) / 着色度(I)の値が69.1%, 90%で溶解性成分により着色しているにも拘わらず、刺激純度が減少し明度が増加してある程度着色分が除去されており、親水性染料でも酸性、直接染料は汚性汚泥処理である程度除去出来ることがわかった。これは分子量の大きさなどが影響しているものと考えられる。

顔料は1.0~0.1 μ の不溶解性の微細粒子であるため、着色度(S) / 着色度(I)の値が親水性染料なみに53.2%と大きい、0.45 μ のメンブランフィルターを通過する着色度(S)分も不溶解であるため、活性汚泥処理をすることにより、刺激純度が減少し明度が増加して色相が黄色に変化することにより除去されることがわかった。

脱離液は着色度(S) / 着色度(I)の値が3.5%とかなり小さく、溶解性成分による着色割合が少ないが、しかしその溶解性着色分は、活性汚泥処理ではまったく除去され難いことがわかった。

このことは色度図において刺激純度の減少及び明度の増加割合が小さいことからわかり、建染、ナフトール染料と同様に活性汚泥処理することによって溶解性成分による着色が強まると考えられる。しかし着色度(I)は前述した様に着色度(S) / 着色度(I)の値が小さく、全着色分に占める不溶解性着色分が大部分のため除去率が良かった。

今後の課題としては、今回の実験では混合比率が10%と低く、安田らによると下水に占める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⁶⁾から、この混合比率をアップした場合、今回の実験と同じことがいえるかどうか、またナフトール、建染染料や脱離液のように活性汚泥処理すると色相が変化し、刺激純度が上昇することによって着色度(S)₁₀₀が増加する点の原因究明が上げられる。今回の実験では、反応、分散、硫化、酸性、直接というように染色的分類によって脱色を検討してきたが、例えば同じ反応染料でもアゾ系、アントラキノ系、フタロシアニン系、²⁾というように化学構造上からも分類されるため、その化学構造上の分類による脱色も検討する必要も

7)8)9)

あると思われる。その外、R. H. Southerらは染色排水中のCr, Cu, Mi, CNなどの毒性成分が、また、¹⁰⁾柏谷は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思われる。

<参考文献>

- 1) 浜松市下水道部：「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」
昭和52年
- 2) 浜松市下水道部：「着色排水に起因する着色の脱色に関する調査報告書」
昭和53年
- 3) 文部省：「染色2」実教出版(1966)
- 4) 有機合成化学協会：「染料便覧」丸善(1970)
- 5) 日本下水道協会：「公共下水道統計(1973年度版)第30号」
- 6) 安田靖一, 田村伊三郎：「染色排水の下水処理に及ぼす影響」用水と廃水 Vol. 1 No. 8,
(1958)
- 7) R. H. Souther & T. A. Alspaugh, "Textile Wastes-Recovery and Treatment"
Sewage & Industrial Wastes,
Vol 129, No. 8 (1957)
- 8) R. H. Souther & T. A. Alspaugh, "Current Research on Textile Waste Treatment".
Sewage & Industrial Wastes,
Vol 30, No. 8, (1958)
- 9) R. H. Souther et al: Am Dyestuff Rept 47, (1958)
- 10) 柏谷 衛：「工場からの排水と家庭下水との共同処理に関する研究(1)」土木研究所報告
133号の3, (1967)

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52年度の反応、塩基性、分散、硫化染料と生し尿等の着色排水を含む下水を活性汚泥処理実験結果及び今年度の酸性、直接、建染、ナフトール染料と脱離液等の着色排水を含む下水を活性汚泥処理実験結果から、不溶解性物質＝浮遊物質による着色はよく除去できるが、一部の染料を除いて溶解性物質による着色は殆んど除去できず、逆に着色が強まることさえあることが明らかとなった。

このため、より以上の脱色を望むとするならば、3次処理の形で行なう必要がある。

昭和51年度でいろいろな染料着色排水が流入している本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、オゾン酸化処理と活性炭吸着処理に顕著な脱色効果が認められたため、これらの処理方法にて単一着色排水を含む下水を活性汚泥処理した2次処理水を脱色処理実験して、また一般家庭下水を活性汚泥処理した2次処理水についても同様な実験をして比較してみた。ただし反応、塩基性、分散、硫化、生し尿については昭和52年度に実験しているため、今年度は残りの酸性、直接、建染、ナフトール、顔料、脱離液について実験した。

4-2 実験に供した試料と実験方法

実験に供した試料は、3の実験で得られる活性汚泥処理室内実験の処理水を用いた。

オゾン酸化処理は図4-2-1に示す様に回分実験で行ない、本実験に使用したオゾン発生機の仕様は表4-2-1に示す通りである。

図4-2-1 回分実験装置

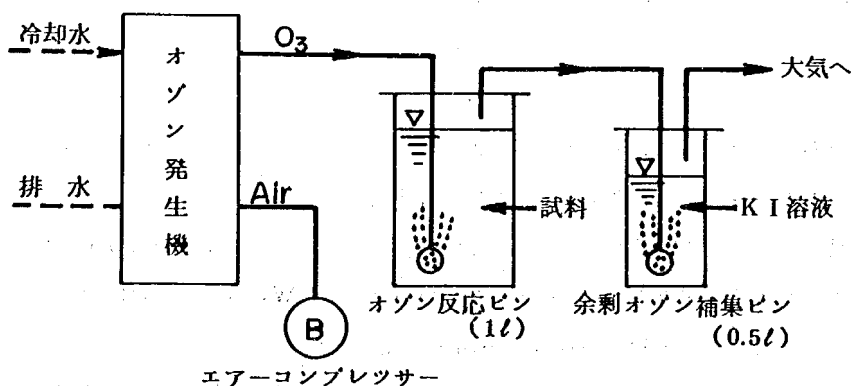


表4-2-1 オゾン発生機の仕様

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)
	オゾンナイザ印加 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	

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。そして各着色排水の2次処理水毎

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

に3回行ない、1試料当り反応オゾン量を5段階変化させ、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。

活性炭吸着処理実験は等温吸着実験だけとした。実験に供した活性炭としては昭和51年度の本市中部浄化センター2次処理水の脱色実験で、最も優れていたクラレGWC(Ⅱ)、ほぼ中位のタケダX-6000、最も劣っていた三菱Diahopf 006の3種類とした。

これらの供試炭はすべて石炭系で、クラレGWC(Ⅱ)、三菱Diahopf 006は破碎炭、タケダX-6000は球状炭で、その特性は表4-2-2に示す通りである。

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 (%)	P H	比 表 面 積 (m ² /g)	強 熱 残 分 (%)	ヨウ素 吸着量 (mg/g)	メチレン ブルー 脱色力 (ml/g)	ベンゼン 吸着量 (%)
クラレ ケミカルKK GWC (II)	8~32 mesh JIS K1412	1.8 JIS K1412	0.408 JIS K1412	90.9 JIS K1412	8.0 JIS K1470	754.3 N ₂ BET法	7.2 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	1,000 ~1,100 EPA法	200~ 220 JISK 1470	

等温吸着実験の試験操作は次のようにした。活性炭を乳鉢にて粉碎し、100メッシュのふるいを通過したものを105-110℃に調節した恒温乾燥器内で2時間乾燥させた後、デシケータ中で放冷したものを供試活性炭とした。容量500mlの共栓三角フラスコにこの供試炭を1ℓ当り0.01, 0.05, 0.10, 0.30gを各々測りとり、これに1μミリポアフィルターで吸引ろ過した供試料500mlを加えてよく振り混ぜ、20℃に調節した恒温室に一昼夜放置した後、0.45μメンブランフィルターで吸引ろ過した。吸着試験前後の供試料の着色度(S)₁₀₀を着色度(S)測定法に準じて測定し、その差を着色度吸着量とした。試験は各着色排水の2次処理水毎に3回行ない、その結果を算術平均した。

なお、着色度の測定は、「工場排水等起因する着色の評価方法と脱色に関する調査報告書(昭和52年)」P. 27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)の測定セル長さは100mm、着色度(T)の測定セル長さは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。ただし着色度(S) / 着色度(T) の値は、着色度(S)₁₀を測定しなかったため、着色度(S)₁₀₀ / 着色度(T)₁₀ × 10より求めた概算値である。従ってナフトール染料、脱離液では100%以上の値になった。3で前述した様に、活性汚泥処理により一般的に溶解性物質による着色は除去されにくい、不溶性物質=浮遊物質による着色は十分に除去されるので、本実験に使用した原水は溶解性物質による着色している割合が高いと考えられる。そのことはこの概算値より明らかである。

表4-3-1 原水の水質

	濁度 (度)	S S (mg/l)	着色度(S) ₁₀₀	着色度(I)	着色度(S) 着色度(I)
酸性染料	5.0 (4.0 ~ 5.6)	10.6 (7.4 ~ 16.6)	8.9 (7.1 ~ 12.8)	1.3 (1.0 ~ 1.8)	66.7 % (59.2 ~ 72.0)
直接染料	3.1 (2.5 ~ 4.0)	2.6 (1.5 ~ 3.2)	17.8 (13.5 ~ 23.6)	2.4 (1.5 ~ 3.0)	77.3 % (63.1 ~ 90.0)
建築染料	7.2 (4.0 ~ 11.7)	13.1 (11.4 ~ 15.6)	14.2 (13.7 ~ 14.4)	2.4 (2.4 ~ 2.4)	59.0 % (54.1 ~ 60.0)
ナフトール染料	3.3 (2.0 ~ 8.0)	11.9 (8.4 ~ 16.0)	8.2 (7.1 ~ 8.8)	0.8 (0.7 ~ 0.9)	103.9 % (78.9 ~ 110.0)
顔料	6.3 (3.5 ~ 8.2)	6.7 (5.1 ~ 8.3)	22.9 (9.6 ~ 47.7)	4.1 (1.1 ~ 7.3)	64.7 % (25.3 ~ 103.6)
脱離液	6.8 (3.7 ~ 10.2)	6.8 (4.2 ~ 8.3)	11.7 (9.4 ~ 13.5)	1.0 (0.7 ~ 1.2)	123.9 % (102.5 ~ 135.0)
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)	84.7 % (79.0 ~ 90.0)

図4-3-1 着色度(S)の除去

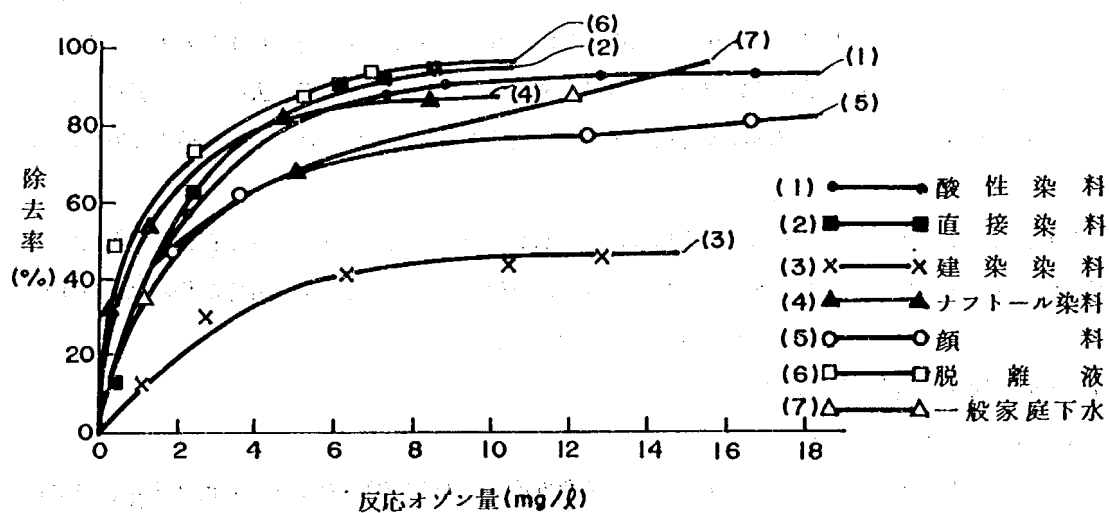


図4-3-2 着色度(I)の除去

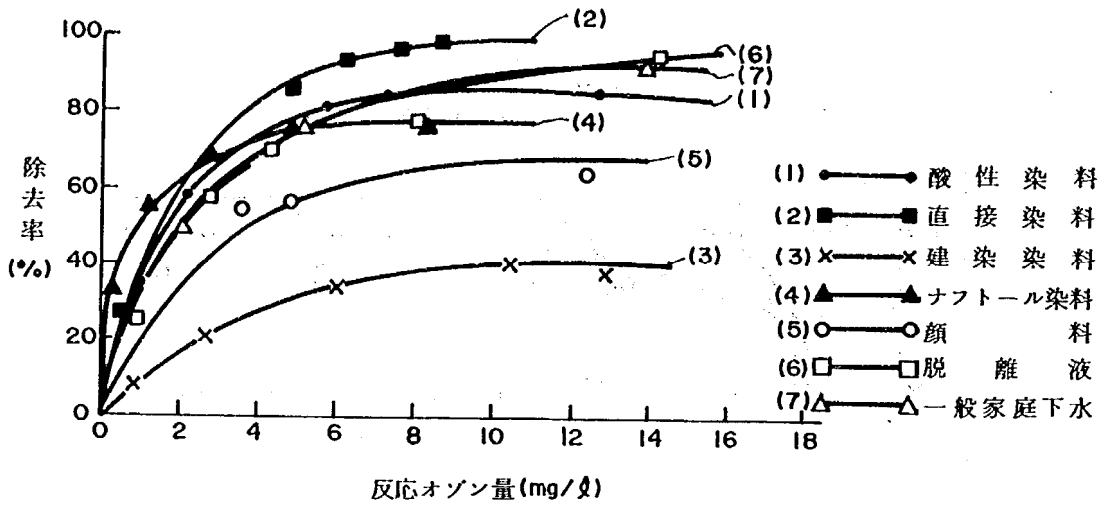
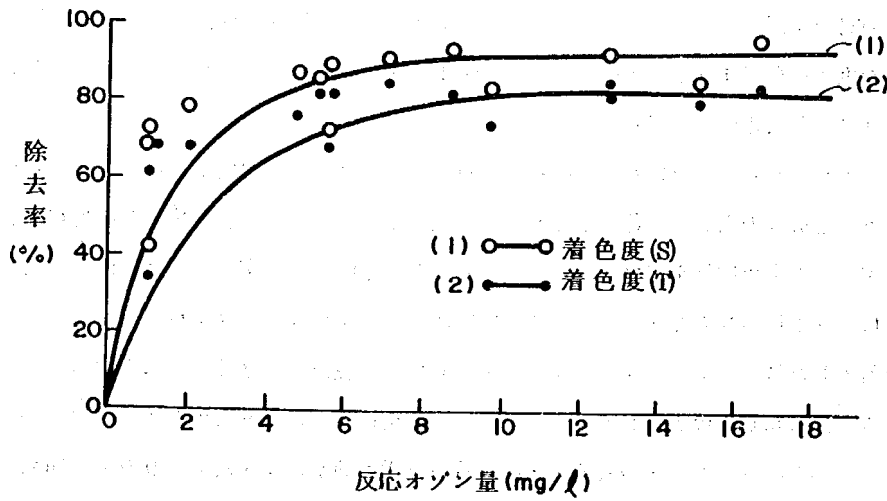
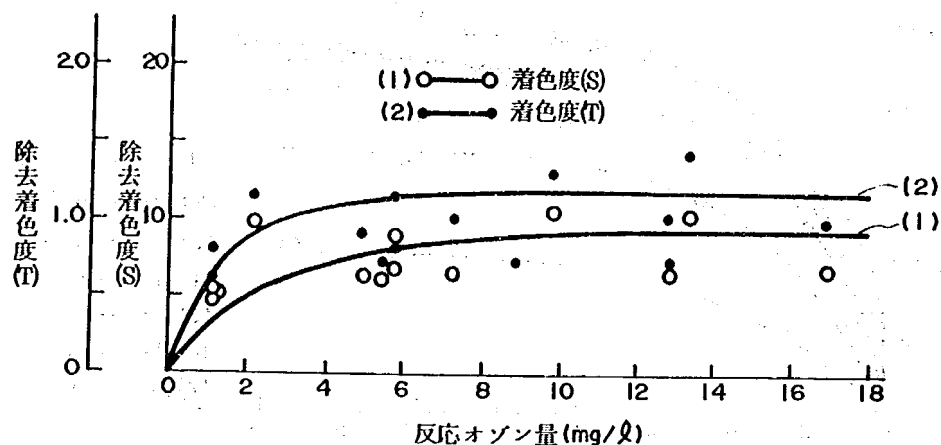


図4-3-3 反応オゾン量と着色度除去率の関係のバラツキ (酸性染料)



(mg/l)
(mg/l)

図4-3-4 反応オゾン量と除去着色度(S), (I)量の関係(酸性染料)



反応オゾン量と着色度(S)₁₀₀, 着色度(I) 除去率の関係を図4-3-1~2に示す。各々の曲線は図4-3-3に一例を示す様に反応オゾン量と着色度(S)₁₀₀, (I)除去率との関係が非常にバラツキがあるため、ほぼ中間的な値をグラフ化したものである。また、同様に酸性染料排水を例にとり反応オゾン量と除去着色度を図4-3-4に示したが、図4-3-3の反応オゾン量と着色度除去率との関係よりバラツキが大きいことがわかる。

図4-3-1~2から各着色排水の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。³⁾小沢らによると溶解度の大きな染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が、着色度(S), (I)除去率は、酸性、直接、ナフトール染料と脱離液の場合非常に高い。これは酸性、直接染料は親水性染料であり、ナフトール染料も3.で前述した様に未カップリング成分により着色し、脱離液も活性汚泥処理することにより不溶解性物質=浮遊物質が除去されるため、いずれも溶解性成分により着色している割合が高いためであろう。しかし図4-3-1の着色度(S)₁₀₀/着色度(I)の値が建染染料の59.0%, 顔料の64.7%と酸性染料の66.7%を比べてもあまり変りないが建染染料、顔料の着色度除去率が悪い。

顔料は0.45 μmメンブランフィルターを通過する着色度(S)分も所詮不溶解であるため除去率が悪い結果となったと考えられるが、建染染料は溶解性成分により着色している割合が酸性染料と変りなく、建染染料に使用するハイドロサルファイト等の還元性物質が2次処理水中に残存するかどうか測定したところ、十分活性汚泥処理で酸化され除去されているため、その影響とも考えられない。

しかしながら建染染料排水は活性汚泥処理では還元性物質は酸化除去されるが、染料分子が酸化されて不溶化するまで行なわれなく活性汚泥処理で除去されずに2次処理水に残存する。従って、これはあくまで推測であるが、オゾンが還元溶解状態にある建染染料分子を酸化するのに費やされ、³⁾酸化された建染染料分子は不溶解性であるため、小沢らが報告している様にオゾンは不溶解状態にある分子は分解し難く、この様な結果となったと考えらるとつじつまが合う。しかし建染染料分子が不溶解性になるならば着色度(1)除去率が良くなると思われ矛盾が生じるが、染料分子の大きさは染料の種類、構造等により種々さまざまであり、また排水中では単分子として存在するより染料と染料、染料と水、染料と助剤というように相互作用により会合して存在しているといわれ、⁴⁾染料の単分子の大きさ及び染料と染料の会合度を測定した結果、表4-3-2~3に示すようになっていたと報告されている。この表の各染料は多種類の染料の中の一部であるが、染料分子が単一あ

表4-3-2 染料の単分子の大きさ ⁴⁾

酸性染料	オレンジII	約 14 Å
塩基性染料	クリスタルバイオレット	14 Å
建染染料	シカゴブルー-6B	27 Å
直接染料	インダンスレンブリリアントグリーン	14 Å

表4-3-3 種々染料の会合度 (拡散法) ⁵⁾

	染料名	温度 (°C)	染料濃度 (%)	食塩濃度 (N)	拡散係数 cm ² /sec×10 ⁶	粒子半径 cm×10 ⁻⁸	粒子量	会合度
酸性染料	Orange II	25	0.005~0.01	0.02	5.1	4.77	413	1.2
	Fast Red AV	25	0.005~0.01	0.02~0.02	3.6	6.65	1123	3.0
	Fast Red AV	25	0.02	0.05	2.5	9.7	3450	9.2
	Polar Yellow R	25,60	0.01	0.05	—	—	—	350
直接染料	Benzopurpurine 4B	25	0.002~0.01	0.01~0.02	2.4	10.0	3810	5.6
	Benzopurpurine 4B	25	0.005~0.02	0.02	2.1	11.7	6100	9.0
	Congo Red	25	0.005	0.01	2.1	12.0	6280	9.0
	Congo Red	25	0.005~0.01	0.02~0.05	1.9	13.1	8560	12
	Congo Red	25	0.05	0.1	1.5	16.2	16200	24
塩基性染料	Methylene Blue	25	0.005	0.01~0.02	—	—	—	1.8
	Methylene Blue	25	0.02	0.05	—	—	—	2.2
	Crystal Violet	25	0.005	0.01	—	—	—	2.1
	Crystal Violet	25	0.01	0.05	—	—	—	2.6

るいは会合存在していても我々の採用している溶解、不溶解の境界である 0.45μ より小さく、建築染料分子が酸化されて不溶解性になったとしても、 0.45μ メンブランフィルターを通過し着色度(I)除去率の良い結果は望めなく、従って着色度(I)除去率も悪い結果となったと思われる。また我々の採用している着色度(S)は溶解あるいは不溶解を表わす指標でなく、着色分子の大きさが 0.45μ 以上かあるいは 0.45μ 以下かを表わす指標に過ぎないということになる。

一般家庭下水単独の場合の2次処理水と比較すると、酸性、直接染料及び脱離液は着色度(S)・(I)とも脱色効果が良い。昭和52年度の実験では、どの着色排水(反応、塩基性、硫化、生し尿)も一般家庭下水単独の2次処理水の場合より劣っていたので、その点が多少違っている。この排水は一般家庭下水単独の2次処理水よりオゾンにより酸化脱色されやすいと思われる。また、着色排水を含む下水を活性汚泥処理した2次処理水をオゾン酸化処理した場合、共通して言えることは、除去率が60~70%程度までは反応オゾン量にほぼ比例して脱色されるが、それ以上の除去率を得る場合には、単位反応オゾン量当りの除去量が少なくなってくることである。

図4-3-5~8に酷性、脱離液、建築、顔料の色度図を示す。どの場合もオゾン酸化すること

図4-3-5 酸性染料の色度図(溶解性着色分)

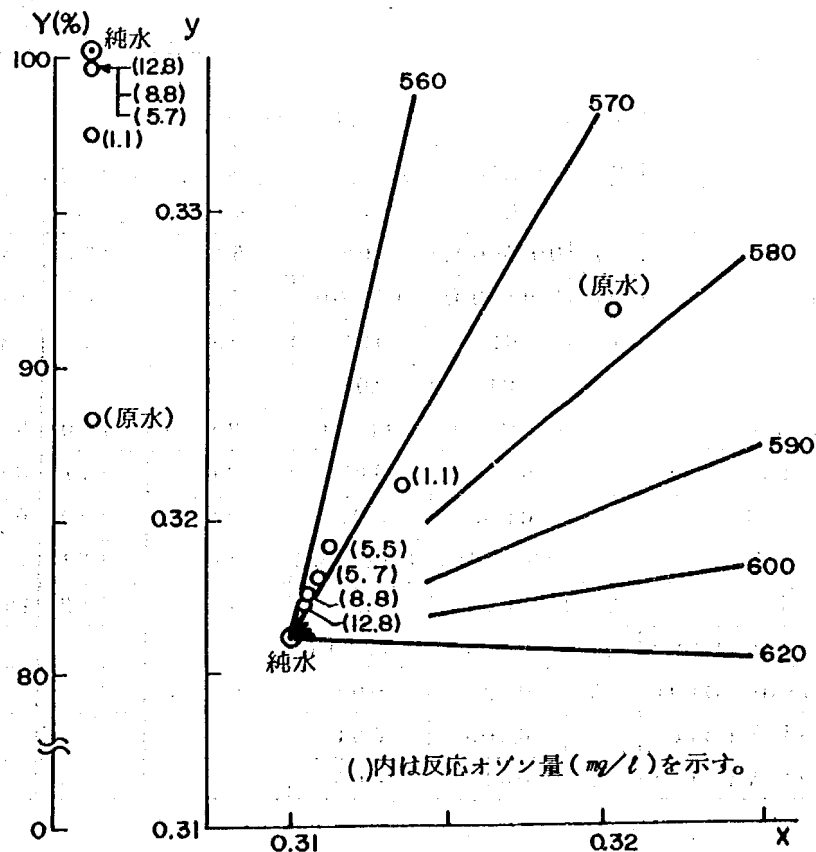


図 4-3-6 脱離液の色度図 (溶解性着色分)

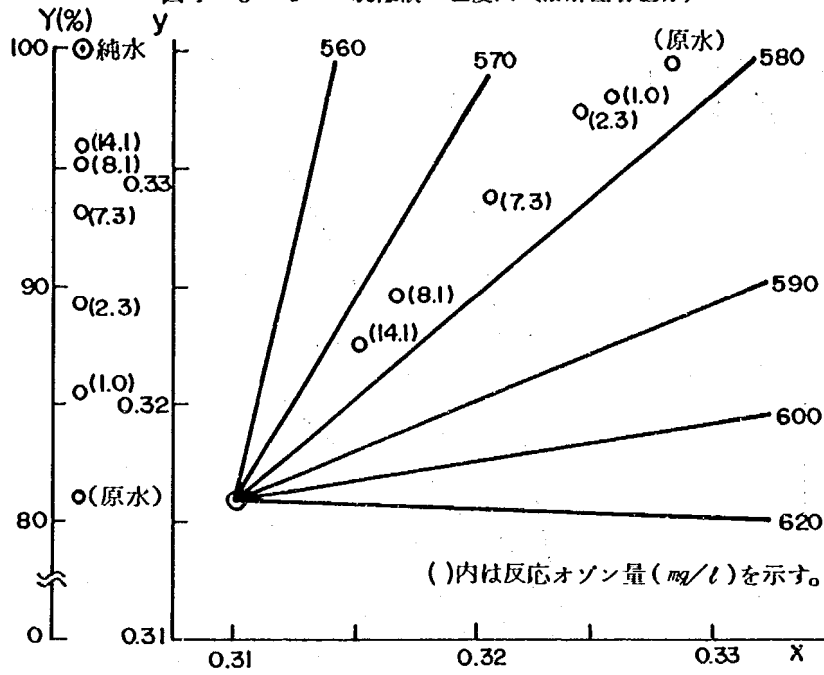


図 4-3-7 建築染料の色度図 (溶解性着色分)

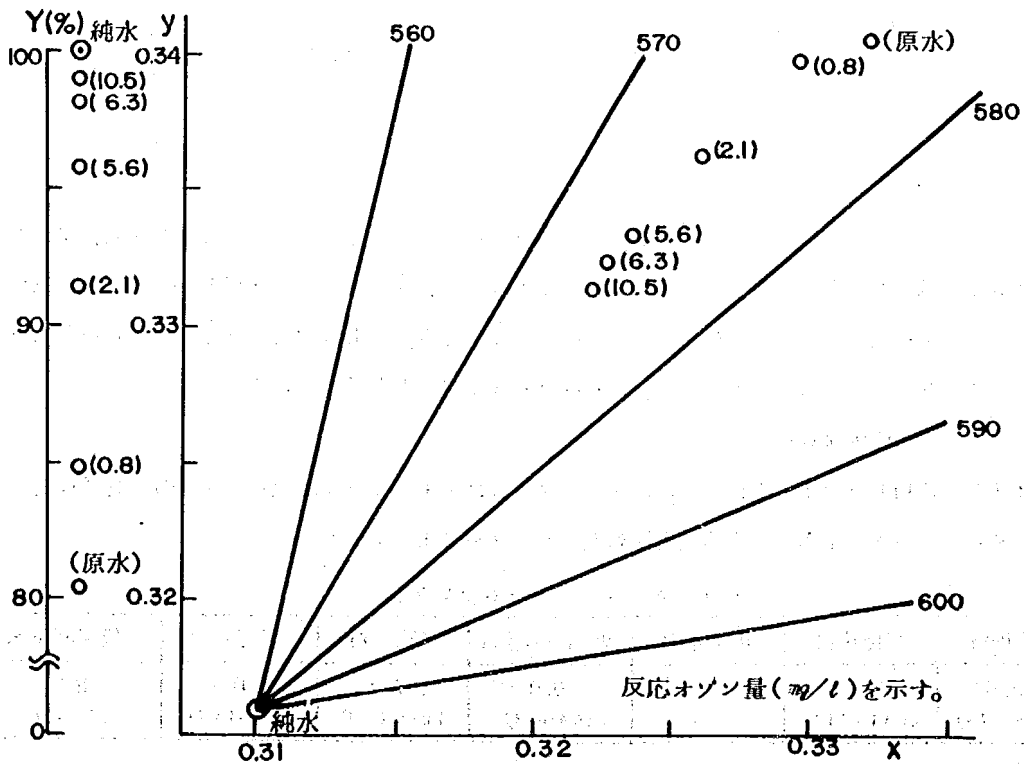
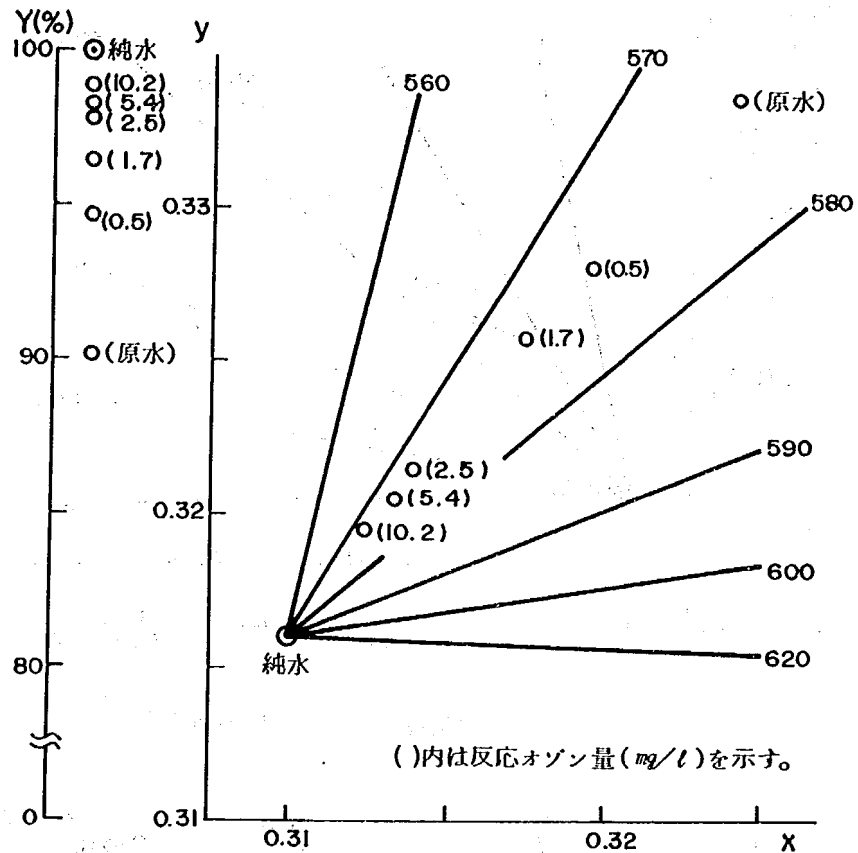


図4-3-8 顔料の色度図(溶解性着色分)



により、刺激純度が減少して、明度が増加して脱色されていることがわかる。しかし建染、顔料の刺激純度の減少割合が、酸性、脱離液と比較して小さく、脱色しにくいことがわかる。また、色相は、昭和52年度の反応染料の様に高濃度の排水がないため、原水(二次処理水)の色相がし尿色の黄色であり、オゾン酸化処理しても、色相は変わりなく同じ色を呈している。

4-3-2 活性炭吸着処理

本実験に使用した原水の着色度 $(S)_{100}$ を図4-3-4に示す。オゾン酸化処理と同様に比較検討するために、一般家庭下水単独を活性汚泥処理した2次処理水も示した。

表4-3-4 原水の着色度 $(S)_{100}$

酸性染料	直接染料	建染染料	ナフトール染料	顔料	脱離液	一般家庭下水
23.6 (16.1~27.8)	18.9 (13.1~24.6)	15.4 (13.8~16.4)	6.9 (6.6~7.3)	22.4 (10.0~45.3)	10.8 (8.7~12.7)	8.7 (8.7~8.7)

活性炭による溶存有機物の平衡吸着には通常次のような Freundlich の式が適用される。ここで X は被吸着物質質量、M は活性炭重量、C は吸着後の平衡濃度、K および n は定数である。上式

$$X/M = K \cdot C^{1/n}$$

を色の吸着にあてはめる場合、X および C として本来は着色原因物質またはそれと 1 次関係にある指標を用いるべきであるが、着色原因物質濃度の測定手段がないので、着色度 S_{100} を用いて近似的に検討することとした。

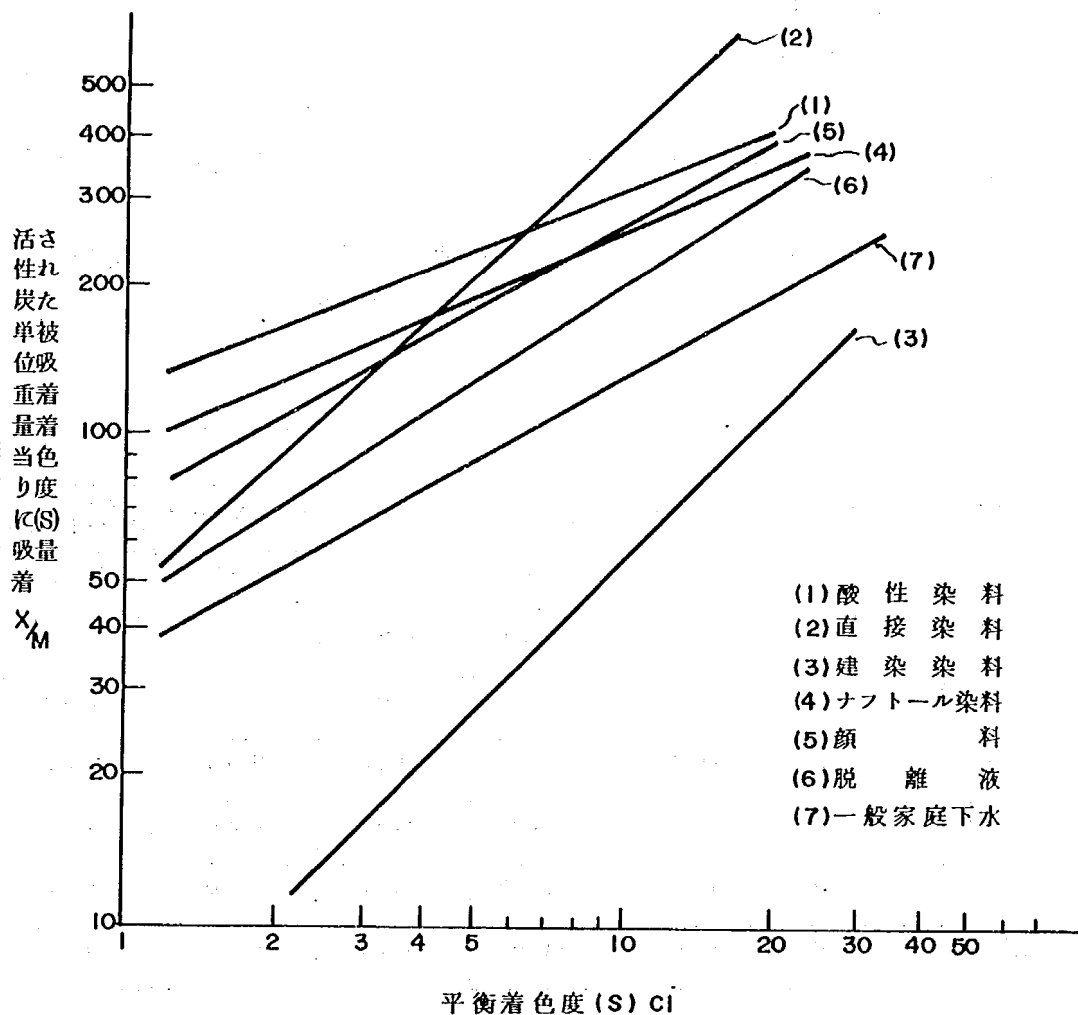
4-2 に前述した 3 つの活性炭を供試炭として等温吸着実験した結果より求めた K, $1/n$ 値を表 4-3-5 に示す。また、クラレ GWC III の等温吸着線を図 4-3-9 に示す。

表 4-3-5 各供試炭の K, $1/n$ 値

	K			$1/n$		
	クラレ GWC III	タケダ X-6000	三菱 Diahope 006	クラレ GWC III	タケダ X-6000	三菱 Diahope 006
酸性染料	138.5	83.8	21.0	0.35	0.50	0.75
直接染料	46.0	18.5	2.21	0.95	1.15	1.35
建染染料	5.50	15.5	0.95	1.0	0.75	1.50
ナフトール染料	93.0	80.0	27.7	0.45	0.55	0.75
顔料	75.5	95.5	6.3×10^{-2}	0.55	0.38	3.0
脱離液	45.2	52.0	3.52	0.65	0.60	1.55
一般家庭下水	36.0	51.0	16.0	0.57	0.65	0.82

活性炭の等温吸着実験ではオゾン酸化による脱色実験と同様着色排水の種類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り差が認められた。一般に K 値が大きい程吸着容量が大きく、 $1/n$ 値が 0.1 ~ 0.5 の時吸着されやすく、2 以上ではされにくいとされている。これより活性炭の種類についてはどの着色排水でも三菱 Diahope 006 が一番吸着能力が悪く、酸性、直接、ナフトールではクラレ GW (II)、建染、顔料、脱離液、一般家庭下水ではタケダ X-6000 が一番吸着能力が優れている結果となった。排水の種類ではどの供試炭についても酸性、ナフトール染料が特に良く脱色されており、直接、建染染料が悪い。また、オゾン酸化処理で脱色され難かった顔料が活性炭吸着処理では脱色されやすい結果となっている。前述した様に顔料は 0.45μ 以下の大きさの着色分子も不溶解性であることにかわりなく、その点を考慮するとオゾン酸化法は着色分子が溶解性・不溶解性ということに左右されるが、活性炭吸着法はその影響よりも活性炭の吸着

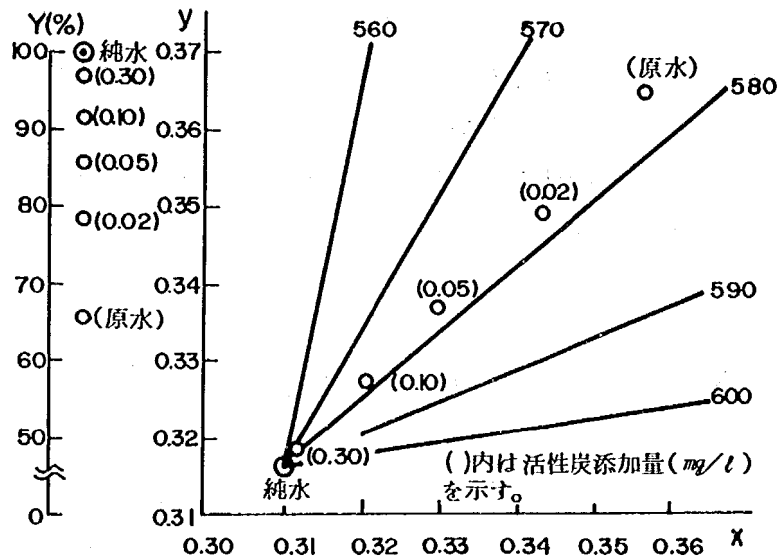
図4-3-9 クラレGWC (II) の等温吸着線



法はその影響よりも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とされて¹⁾いるから、活性炭の細孔分布の状態と2次処理水中の着色物質の分子の大きさが影響して、このような差が生じたと思われる。

酸性染料排水を含む下水の2次処理水が活性炭により脱色される様子を図4-3-10の色度図に示す。これより活性炭吸着処理による脱色は着色物質そのものを吸着除去することによって脱色されるため、刺激純度が直線的に減少して、明度が増加することにより脱色が行われることがわかる。

図4-3-10 酸性染料の色度図(溶解性着色分)



4-4 ま と め

3の実験で得られる着色排水を含む下水を活性汚泥処理した2次処理水をオゾン酸化法と活性炭吸着法にてさらに脱色実験したところ、次の様なことが明らかとなった。

着色排水を含む下水を活性汚泥処理した2次処理水は、活性汚泥処理されることにより、不溶解性物質=浮遊物質による着色分が主に除去されるため、溶解性物質により着色している割合が大きく、オゾン酸化による脱色は、まず溶解している発色機構を破壊することにより行なわれるため、建染染料と顔料を除くその他の着色排水は着色度(S)、(T)除去率と反応オゾン量との関係はそれほど差はなく、5mg/lの反応オゾン量で約80%の除去率が得られ、オゾン酸化法による脱色は十分可能であることが明らかとなった。しかし建染染料は還元溶解している染料分子を酸化して不溶解とするのにオゾンが消費され、顔料は0.45μの着色度(S)分も所詮不溶解であることにかわりなく、十分な脱色効果が認められなかった。

活性炭吸着法による脱色は着色排水の種類及び活性炭の種類により脱色効果にかなり差があり、直接、建染染料を含む下水の活性汚泥処理をした2次処理水以外は、活性炭吸着法で十分脱色が可能であることが明らかとなった。また、不溶解成分により着色しているためオゾン酸化処理では十分な脱色効果が認められなかった顔料が良い脱色効果が得られた。この原因としては、着色分子が溶解性と

不溶解性ということよりも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とされているから、活性炭の細孔分布の状態と2次処理水中の着色物質の分子の大きさが影響していると思われる。

今後の課題としては、建築染料排水を含む下水の二次処理水のオゾン酸化処理をした場合、前述したことはあくまで推測であり、その脱色機構の解明と各着色排水の2次処理水の着色分子の分布がどのような様になっており、その分布と活性炭の細孔分布とどのような関係がある等についてゲル濾過などの方法により明らかにする必要があると思われる。

<参考文献>

- 1) 浜松市下水道部：「着色排水等に起因する着色の脱色に関する調査報告書」
昭和53年
- 2) 浜松市下水道部：「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」
昭和52年
- 3) 小沢建樹，松岡宏昌，前田満雄，橋本雄三郎，谷口靖子，木村明：「排水のオゾン処理における界面活性剤の影響」第9回下水道研究発表会講演集，（1972）
- 4) 黒木宣彦：「染色理論化学」 慎書店（1966）
- 5) E. Valko：Trans. Faraday Soc. 31, 236, （1935）
- 6) 河添邦太郎：新化学工学講座「吸着」，日刊工業新聞社（1957）
- 7) Schilow, N, Schatunowskaja, N, Scrmutow, T.：Z. Physik. Chem., A149, 211, （1930）

5. 着色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

着色物質を排出する工場排水として染料を排出する染色工場排水を取り上げ、まえがきにも述べた様に染料の種類によりその脱色処理効果も大きく異なることから前年度から染料の種類別に染色工場排水の脱色処理実験を行ってきたが、本年度は直接、塩基性、酸性、硫化の各染料排水について脱色処理効果が期待される薬品凝集沈澱、オゾン酸化、活性炭吸着処理とこれらを併用した処理法についてそれぞれ実験し、除害施設方式、特定公共下水道方式による脱色処理の可能性について検討した。

5-2 実験に供した試料

染色工場排水は染料により着色していない精練、漂白の前処理工程排水と染料により着色している染色工程以降の排水とに区別されるが、本実験では後者の排水を採水し試料とした。採取した染色工場は2で調査した工場と同様で表5-2-1に示す通りである。試料の水質は5-4-1~4に記した。

表5-2-1 試料を採取した工場

	染色工場名
直接染料排水	河合染色工場
塩基性染料排水	原野染工㈱
酸性染料排水	中富染工㈱
硫化染料排水	備杉山染工

5-3 実験方法

5-3-1 薬品凝集沈澱

薬品凝集処理による実験はジャーテストによる回分実験で行ない、使用した薬品・凝集剤は表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・凝集剤、及び添加量はそれぞれ予備実験を行なって決め、薬品・凝集剤添加量の組合せを1染料排水あたり約80ケース選定し、1ケースにつき異なる試料で4回行なった。なお、添加量は表5-3-1の摘要欄に示したもので算出した。凝集PHもやはり個々の凝集剤、染色排水について予備実験を行なって決め、PH調整剤としては消石灰を用いた。攪拌条件は凝集剤の併用を考慮して急速攪拌(150rpm)、中速攪拌(80rpm)、緩速攪拌(50rpm)の3段階の攪拌を行なうこととし、攪拌時間は凝集剤単独で用いる場合は3、1、5分、凝集剤を併用する場合はそれぞれ5、2、10分とした。なお、

硫酸第一鉄と過酸化水素のFenton試薬は反応PH4.0, 150rpmで30分間攪拌した後, PH7.0に調整しアニオン系高分子凝集剤を1~2mg/ℓ添加した後, 前述した攪拌条件でそれぞれ5, 2, 10分攪拌し, また, 硫酸第一鉄とハイドロサルファイトの処理ではPH11.0でそれぞれ5, 2, 10分同攪拌した。攪拌終了後30分間静置し, その上澄液500mlを採取し凝集処理水とした。

表5-3-1 使用した薬品・凝集剤

	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
Fenton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	—

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量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。

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

図 5-3-1 回分実験装置

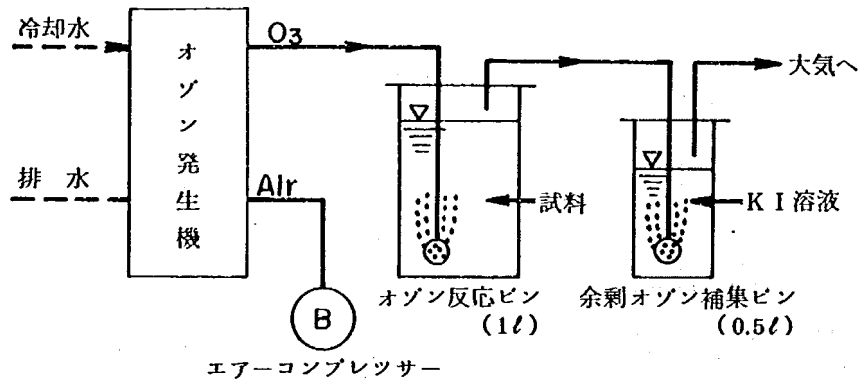


表 5-3-2 オゾン発生機の仕様

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)
	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)
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	

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 活性炭吸着処理実験

本実験としては等温吸着実験、吸着速度実験、カラム連続通水実験である。なお、疎水性染料排水である硫化染料排水は等温吸着実験だけ行なった。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¹⁾

項目 供試炭名	粒 度 mesh or mm	乾 燥 減 量 %	見 掛 比 重 (g/cc)	硬 度 %	P H	比 表 面 積 (m ² /g)	強 熱 残 分 %	ヨウ素 吸着量 (mg/g)	メチレン ブルー 脱色力 (ml/g)	ベンゼン 吸着量 %
ビツバ ーグ社 Calgon SGL	0.65~ 0.80mm JIS K1412	2.0以下 JIS K1412	0.48 JIS K1412			950~ N ₂ BET法	0.8以下 JIS K1470	900 以上 JIS K1470		
ビツバ ーグ社 Calgon CAL	0.50~ 0.60mm JIS K1412	2.0以下 JIS K1412	0.44 JIS K1412			1000~ 1100 N ₂ BET法	8.5以下 JIS K1470	1000 以上 JIS K1470		
タケダ薬 品工業KK X- 7000	8~32 mesh JIS K1412	5.0以下 JIS K1412	0.45~ 0.5 JIS K1412	98以上 JIS K1412		900~ 1200 N ₂ BET法		900~ 1150 JIS K1470		
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~ 1200 N ₂ BET法		850 以上 JIS K1470		
クラレケ ミカルKK GWC (I)	8~32 mesh JIS K1412	2.1 JIS K1412	0.442 JIS K1412	89.8 JIS K1412	8.0 JIS K1470	1070.4 N ₂ BET法	6.4 JIS K1470	924 JIS K1470		28.1 JIS K1412
クラレケ ミカルKK GWC (II)	8~32 mesh JIS K1412	1.8 JIS K1412	0.408 JIS K1412	90.9 JIS K1412	8.0 JIS K1470	754.3 N ₂ BET法	7.2 JIS K1470	785 JIS K1470		20.3 JIS K1412
第一炭素 工業KK DSW 1	8~32 mesh JIS K1412	2.0 JIS K1412	0.402 JIS K1412	99.0 JIS K1412	5.6 JIS K1470			1014 JIS K1470		41.2 JIS K1412
KK 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	

KK 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 KK 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 KK 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
フジサワ 薬品工業 KK A-CW	8~32 mesh JIS K1412 改正法		0.40~ 0.50 JIS K1412 改正法	93以上 フジサワ 法	8~10 JIS K1470	1000 以上 N ₂ BET法	10 以下 JIS K1470	1000 以上 JWWA K113		28 以上 JIS K1412
三菱化成 工業 KK Diahope 008	0.42~ 1.68mm JIS K1412		0.45~ 0.47 JIS K1412	90~93 三菱化 成法		1100~ 1200 N ₂ BET法	4.3~ 6.0 JIS K1470	1100~ 1150 FPA法	170~ 210 JIS K1470	

(1) 等温吸着実験

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500 mlの共栓三角フラスコにこの供試炭を所定量添加し、これにミリポアフィルター（孔径1 μ）で吸引ろ過した供試料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、着色度を測定した。PHによる吸着性能の相違をみるため直接、塩基性、酸性染料排水はPHを4段階に変化させ異なった試料についてクラレGWCⅢを供試炭として3回、また、PH7.0で表5-3-3の12種類の供試炭について異なった試料で5回行ない、硫化染料排水はクラレGWCⅢでPH変化を1回、PH7.0で12種類の供試炭についてそれぞれ3回行なった。

(2) 吸着速度実験

本実験は直接、塩基性、酸性染料排水について行ない、供試炭としては表5-3-3の中からクラレGWCⅢ、タケダX-6000、カルゴンSGL、三菱Diahope-008の4種である。まずクラレGWCⅢで吸着速度実験を行なう試料に対し等温吸着実験をし、着色度(S)₁₀として70%程度吸着除去出来る活性炭量を求め吸着速度実験の活性炭添加量を求めた。実験試料に5-3-3(1)と同様粉末炭を前述した様に等温吸着実験より求めた活性炭量を添加し、水温を20℃に保ちながら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、瞬時に先ず孔径1 μのミリポアフィルターでろ過し、さらに孔径0.45 μのメン

ブレンフィルターで吸引濾過し、その濾液のCODと着色度(S)₁₀を測定した。

活性炭懸濁液の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染料排水につき1～3回行なった。

(3) カラム連続通水実験

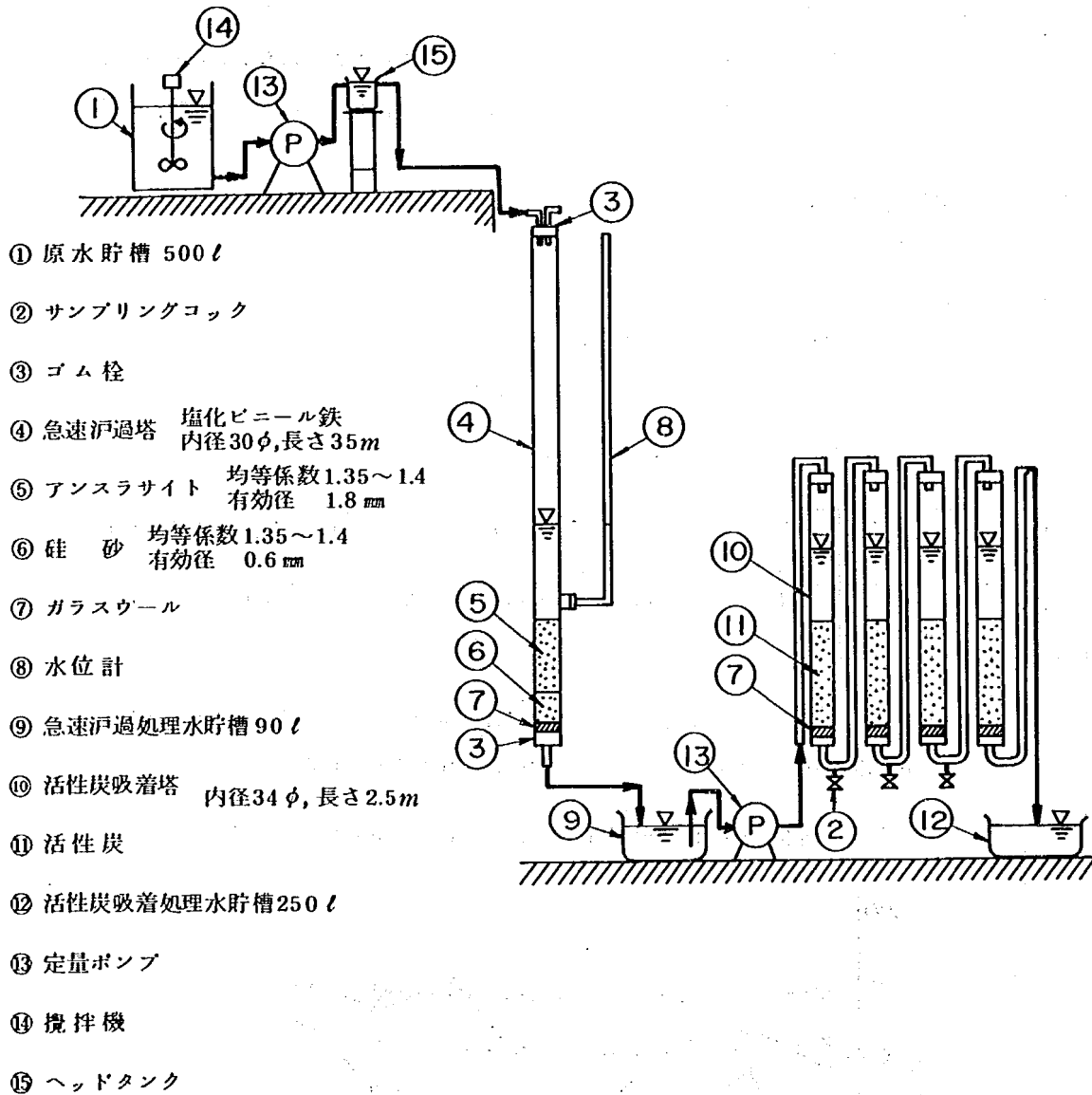
カラム連続通水実験は直接、塩基性、酸性染料排水について図5-3-2に示す実験装置にて行なった。2-3から各排水の濁度、SSが5～30mg/l程度であるため前処理として急速濾過をし、濾過水をカラム通水した。急速濾過処理の実験条件は表5-3-4に示す通りである。

表5-3-4 急速濾過処理の実験条件

塔内径, 長さ, 材質	30φ, 3.5 m, 塩化ビニール製
最大損失水頭	2.5 m
硅砂充填高さ	30 cm
アソスラサイト充填高さ	70 cm
硅砂均等係数, 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 m/日

試料を原水貯槽に入れ、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、供試炭としては吸着速度実験と同様にクラレGWCⅢ, タケダX-6000, 三菱Diahope-008, カルゴンSGLの4種とし、4種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GWCⅢとして比較実験を行なった。実験は図5-3-2に示す様に4カラムにて行ない、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各々のサンプリングコックから処理水を採水すればSVが変わるようにしておいた。カラム通水の実験条件はLV=100 m/日, SVは各染料排水の着色度が2-3から明らかな様に異なっているため、酸性、塩基性染料排水は同一としたが直接染料排水については着色度が高いため小さくなる様に活性炭充填量を決め実験した。

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(I)、着色度(S)、着色度(I)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(I)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(昭和52年)」P27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 直接染料排水

(1) 薬品凝集沈澱処理

実験に供した試料の水質は表5-4-1に示す通りである。2-3-4で述べた経時変化調査と比較してみてもほぼ平均的な直接染料排水と思われる。

表5-4-1 実験試料の水質

水温 (℃)	PH	濁度 (単位)	SS (mg/L)	COD (mg/L)	アルカリ度 (mg/L)	着色度(S) ₁₀	着色度(I)
26.5 (22.0~29.5)	6.9 (6.3~7.5)	9.3 (1.4~27.9)	10.1 (5.6~17.3)	30.1 (6.9~79.8)	56.0 (10.0~74.0)	57.9 (5.4~107.3)	59.8 (7.8~109.1)

凝集処理を行なう場合、凝集剤添加量と同様に最も重要な因子であることから、硫酸アルミニウム、塩化第二鉄、硫酸第一鉄について添加量500mg/Lで実験してみた。

図5-4-1 凝集PH変化による着色度除去率

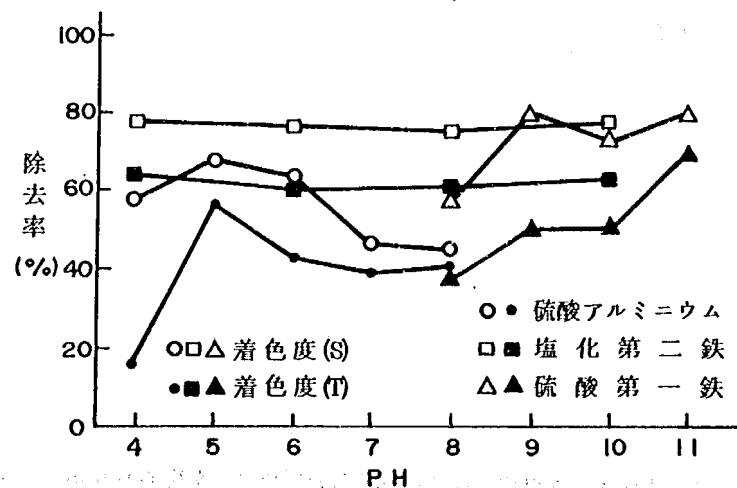


図5-4-1から硫酸アルミニウムはPH5が一番除去率が高く、塩化第二鉄はPHによる着色度除去率の変化は少なく、また、硫酸第一鉄はPH9~11でほぼ同じ除去率が得られることがわかったので本実験においては凝集PHとして硫酸アルミニウム5.0、塩化第二鉄4.0硫酸第一鉄10.0で行なった。無機凝集剤による脱色処理結果を図5-4-2~3に示す。

図5-4-2 無機凝集剤による着色度(S)除去

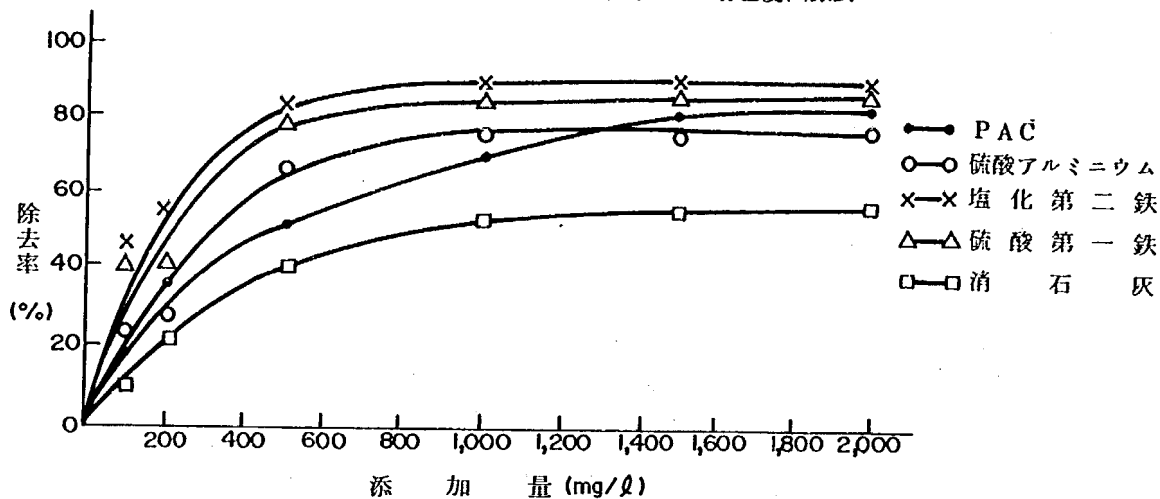
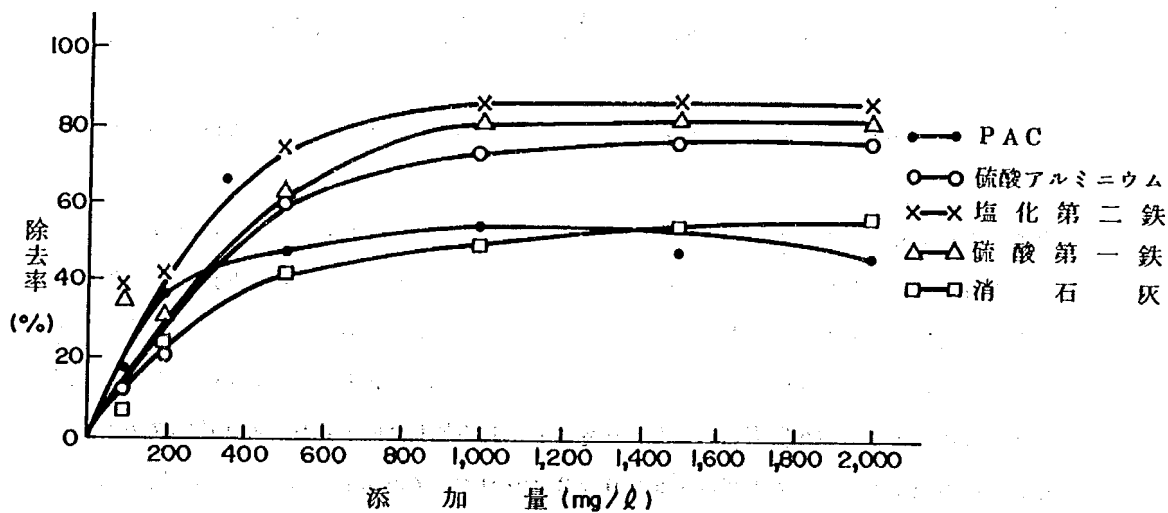
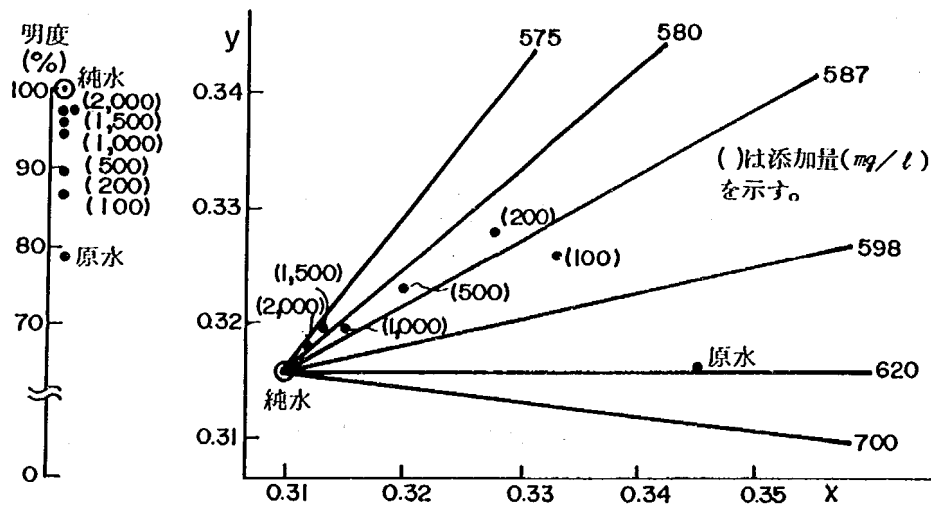


図5-4-3 無機凝集剤による着色度(T)除去



直接染料は親水性染料でも図5-4-2~3から無機凝集剤で脱色可能であることがわかる。特に塩化第二鉄、硫酸第一鉄による着色度除去率は添加量500~1000mg/ℓで80%以上得られる。アルミ塩は鉄塩に比べ僅かに劣り、特にPACは着色度(ℓ)の除去が1000mg/ℓの添加でピークとなり、1000mg/ℓ以上は逆に除去率が低下している。これはPACの場合硫酸アルミニウムと異なり凝集PHを一定に保たなかったため、添加量が1000mg/ℓ以上になるとPHが5.0以下となり水酸化アルミニウムが生成しないためである。従って濁度も非常に高い値となった。塩化第二鉄添加による着色度(ℓ)の除去を色度図上で表わすと図5-4-4のようになる。原水は主波長が620nmで赤色の色相を呈しているが塩化第二鉄を添加すると色相もだいだ

図5-4-4 塩化第二鉄添加による色度図(全着色分)



いから黄色へと変化し、刺激純度も減少し、明度が増加し純水に次第に近づき着色度が除去されて行くことがわかる。

次にカチオン系高分子凝集剤による着色度除去を図5-4-5に示す。ここでは硫酸アルミニウムと併用して実験したがカチオン系高分子凝集剤を添加すると無添加の場合と比べ0~30%除去率が向上した。しかし、排水によってその効果に大きな差が認められカチオン系高分子凝集剤を添加してもほとんど効果がなかったものもあった。次亜塩素酸ソーダの酸化による脱色は図5-4-6に示す通り有効塩素として100mg/ℓ以上添加しないと80%の着色度除去が得られない。次亜塩素酸ソーダとしては1500~2000mg/ℓ添加する必要がある。反応染料排水と同様に直接染料排水は着色度が高いため多量の酸化剤が脱色処理には必要なことがわかる。

図 5-4-5 カチオン系高分子凝集剤添加による着色度除去

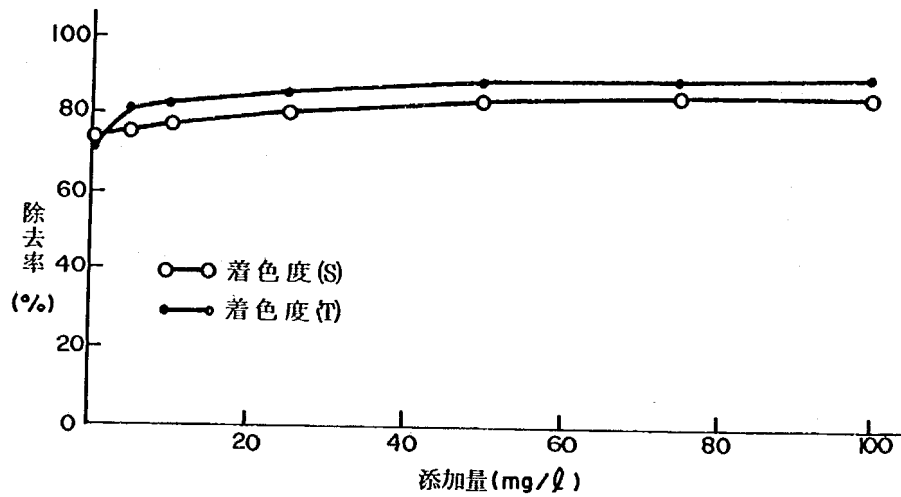
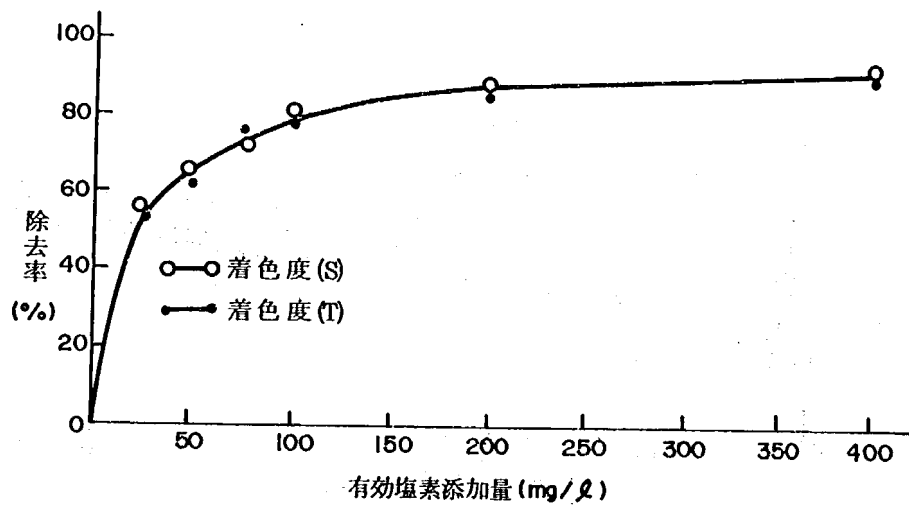


図 5-4-6 次亜塩素酸ソーダ添加による着色度除去



同じ様に酸化処理として過酸化水素と硫酸第一鉄 (Fenton 試薬) による処理効果を図 5-4-7~8 に示す。なお過酸化水素無添加の場合は図 5-4-2~3 の硫酸第一鉄の処理結果とした。Fenton 試薬による脱色は硫酸第一鉄の単独処理と比較して硫酸第一鉄の添加量が 200 mg/l の場合は過酸化水素の添加量が多くなる程着色度除去率は上昇するが 400 , 600 , 1000 mg/l では過酸化水素の添加量が増しても除去率に変化がなく、着色度 (T) は逆に低下する傾向がある。硫酸第一鉄 1000 mg/l の場合を色度図で表わすと図 5-4-9 の様になるが、着色度 (T) の除去が

図 5-4-7 Fenton 試薬による着色度(S)除去

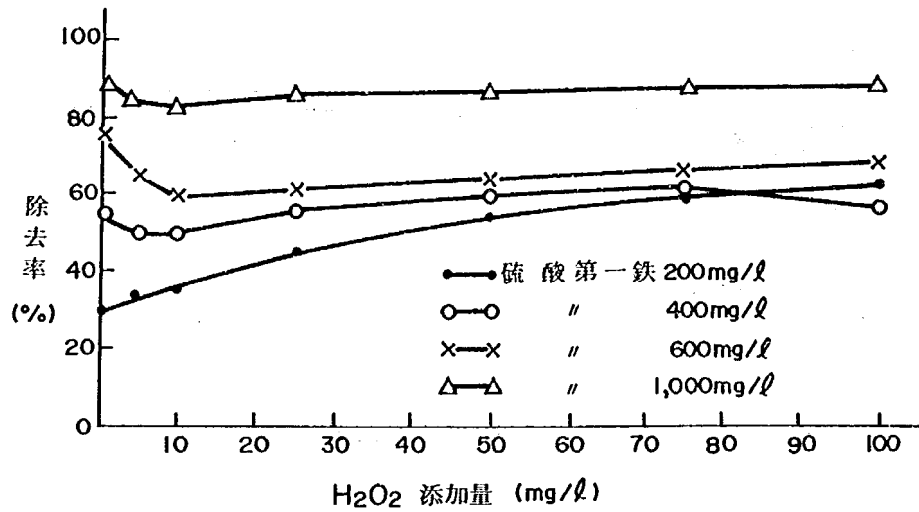
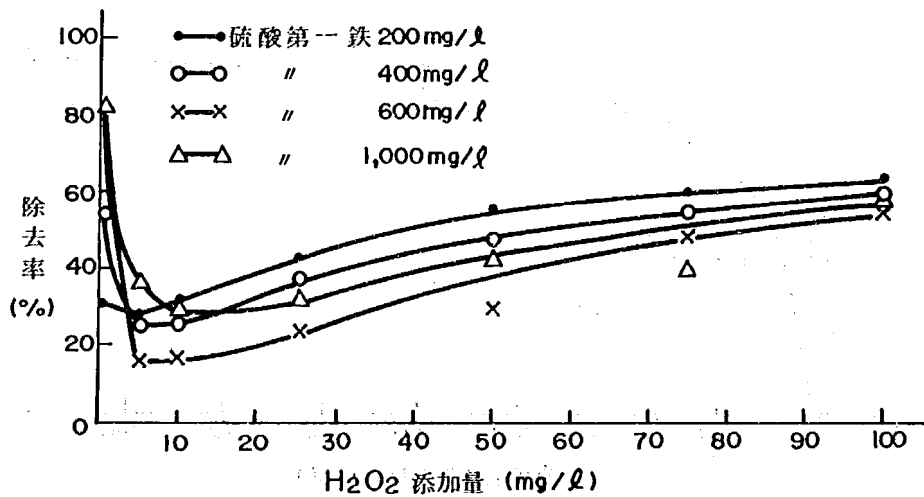


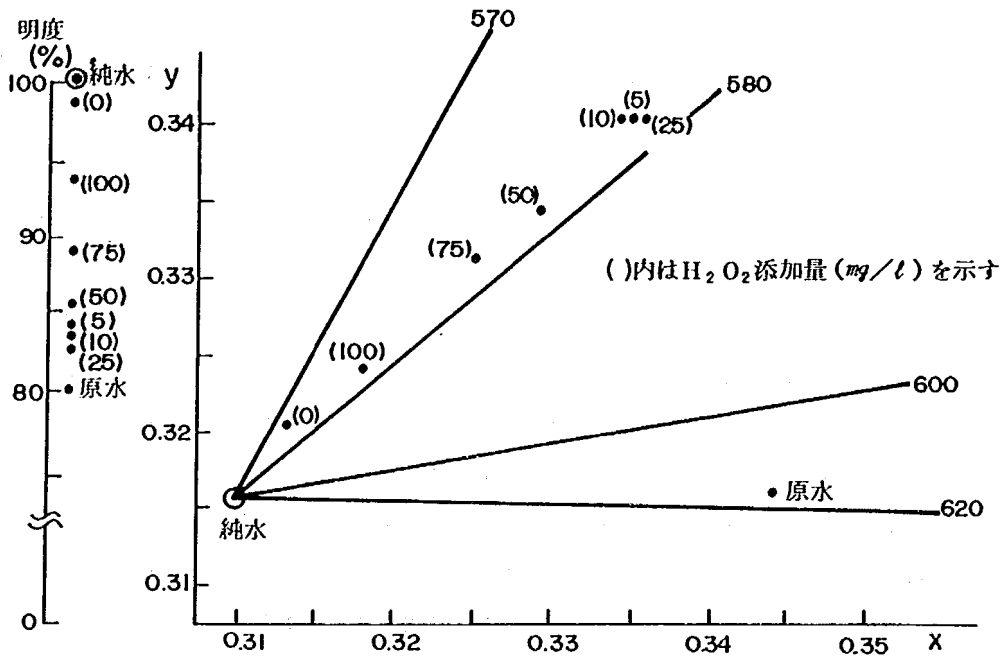
図 5-4-8 Fenton 試薬による着色度(I)除去



悪いのは硫酸第一鉄と過酸化水素との反応によって生成した酸化鉄が微細で沈降するまでのフロックに成長せず酸化鉄の黄色の着色分が処理水に残留するためである。従ってこの水酸化鉄を除去する方法として精密ろ過が研究されている。³⁾

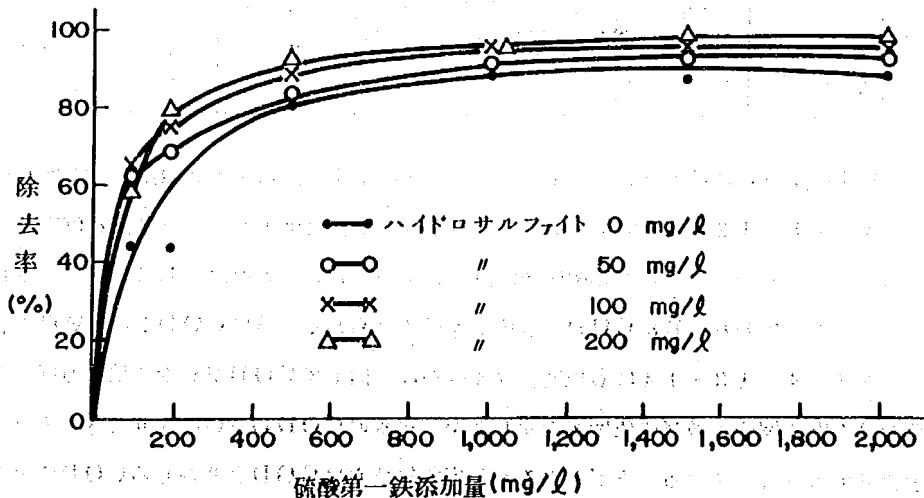
Fenton 試薬による酸化・凝集処理は硫酸第一鉄単独と比較して脱色効果については大した差はなかったが汚泥量は Fenton 試薬の方が非常に少なく、硫酸第一鉄単独処理と比較して $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ であったが、これは凝集 PH の違いによるものと思われる。

図5-4-9 Fenton試薬添加による色度図(全着色分)



ハイドロサルファイトと硫酸第一鉄とによる処理は図5-4-10に示す様に硫酸第一鉄単独処理と比較してハイドロサルファイトと併用して処理した方が着色度S除去率は向上する。特に硫酸第一鉄の添加量が少ない時にはハイドロサルファイトの還元により硫酸第一鉄は水酸化第二鉄ではなく第一鉄塩が生成し脱色していることを示している。

図5-4-10 ハイドロサルファイト・硫酸第一鉄による着色度S除去



薬品凝集沈殿処理による直接染料排水の脱色処理は無機凝集剤ではアルミ塩よりも鉄塩の方が脱色効果が認められたが、鉄塩の場合でも添加量 2000 mg/L で着色度除去率は 90% 程度であった。カチオン系高分子凝集剤と硫酸アルミニウムの併用処理では硫酸アルミニウム単独処理に比べ除去率は $0 \sim 30\%$ 向上し、カチオン系高分子凝集剤の脱色効果は認められたが $25 \sim 100 \text{ mg/L}$ 添加する必要がある。酸化処理として次亜塩素酸ソーダによる処理を試みたが 90% の着色度除去率を得るには有効塩素として 400 mg/L 添加しなければならず、現実的な処理とは言えない。酸化と凝集処理を兼ねた Fenton 試薬による処理は着色度除去率としては硫酸第一鉄の単独処理と比較して着色度(S)はほとんど差がなく、逆に着色度(I)としては低下した。これは水酸化鉄の微細なフロックが処理水に残るため、これを取り除くためには精密濾過が必要になる。たゞ、Fenton 試薬による脱色処理の特長としては通常は無機凝集剤単独処理と比べ発生する汚泥量が非常に少ないことであった。硫酸第一鉄とヒドロサルファイトによる処理は硫酸第一鉄単独処理に比べ硫酸第一鉄の添加量が少ない時に特に着色度除去率の向上が認められた。これはヒドロサルファイトの還元作用により、硫酸第一鉄を添加してもすぐ第一鉄塩が生成し脱色に寄与するためである。直接染料排水は表 5-4-1 に示す様に平均着色度が 60.0 位と着色度が高いため、仮りに一般家庭下水並みに脱色するとすれば一般家庭下水の着色度(S)が 1.3 、着色度(I)が 2.3 であるから着色度除去率としては原水に対して 96% 以上の除去率が要求される。このことから薬品凝集沈殿処理で安定的な処理をするにはヒドロサルファイトと硫酸第一鉄による還元凝集処理だけが可能であろう。

(2) オゾン酸化処理

実験に供した試料の水質は表 5-4-2 に示す通りである。

表 5-4-2 実験試料の水質

水温 ($^{\circ}\text{C}$)	P H	濁度 (度)	S S (mg/L)	COD (mg/L)	ヨウ素消費量 (mg/L)	着色度(S)	着色度(I)
26.0 (23.5~28.0)	7.3 (6.7~8.4)	14.3 (5.2~66.5)	20.9 (2.8~74.8)	27.7 (9.7~138.4)	9.1 (0~51.3)	44.1 (5.3~106.8)	48.7 (8.0~107.1)

オゾン酸化による処理結果を図 5-4-11~12 に示す。試料を 10 回変えて実験したけれども図 5-4-11~12 から反応オゾン量と着色度除去率、反応オゾン量と除去着色度(S)量との関係は非常にバラツキが多く一定の相関関係は得られなかった。この原因としては排水の水質性状の相違によるものと思われ、特に COD、着色度等が考えられるが特に COD が高い試料の脱色効果が悪い。図 5-4-13~14 に着色度、吸光度がほぼ同じで COD が異なる試料の反応オゾン量と着色度除去率の関係、並びに色度図を示したが、排水の COD の違いにより大きくオゾン酸化による脱色効果も異なっていることがわかる。反応染料排水は COD よりむしろ COD 成分となって

いない濁質の影響が大きかったが、直接染料排水の場合は(4)併用処理でも後述するが、明らかにCOD成分が脱色に影響を及ぼしている。しかし、直接染料排水のCODは凝集沈澱処理で容易に除去出来ることから非溶解性成分であると思われ、オゾンでは溶解性成分をまず破壊することから反応染料排水中の濁質分、直接染料排水のCOD分には関係なく脱色反応して当然の様に思われるが、実験結果はその逆となった。これらの点については何故なのか明らかでない。

オゾン酸化による直接染料排水の処理は排水の水質性状により脱色効果が大きく相違することから安定的な処理はむずかしいと言える。

図5-4-11 直接染料排水のオゾン酸化による着色度(S)除去

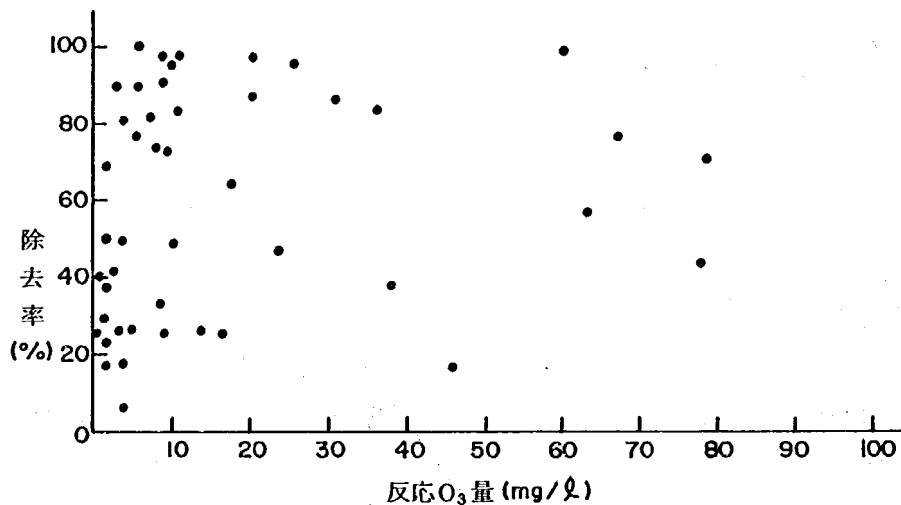


図5-4-12 除去着色度(S)量と反応O₃量の関係

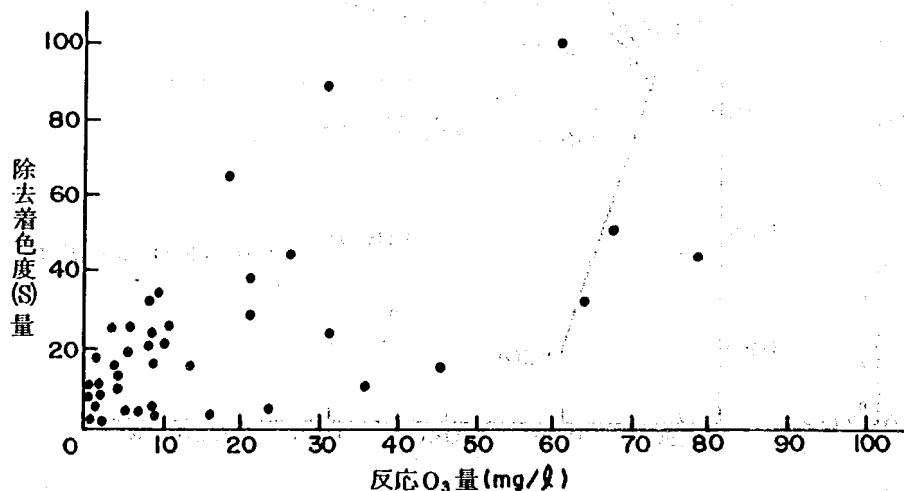


図5-4-13 CODの異なる排水のオゾン酸化による着色度(S)除去の相違

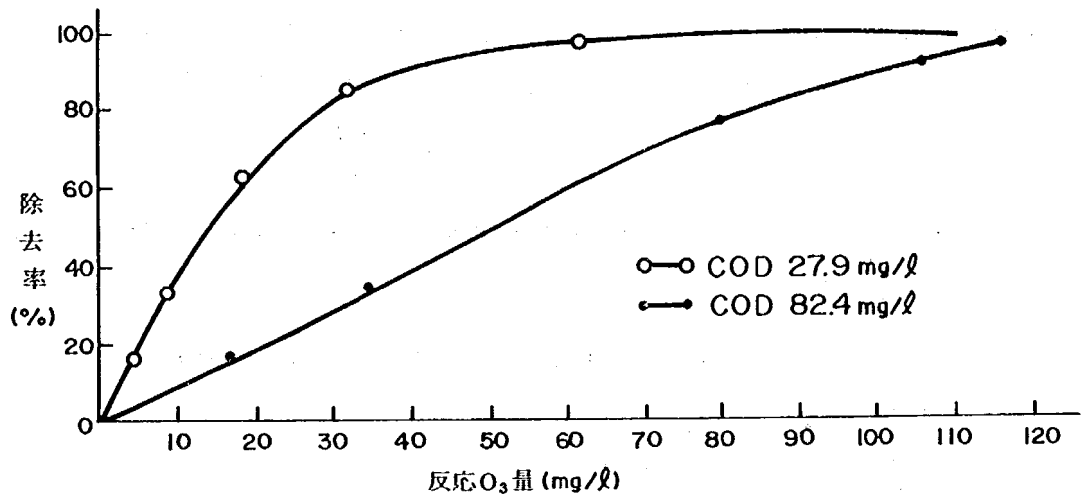
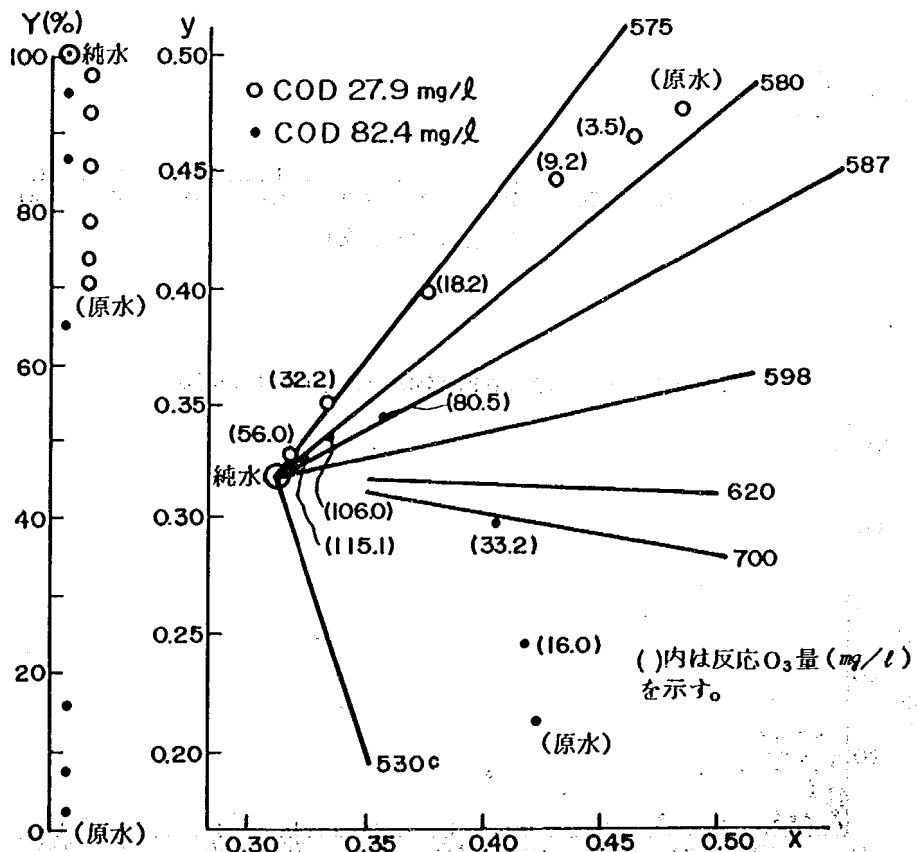


図5-4-14 オゾン酸化による色度図 (溶解性着色分)

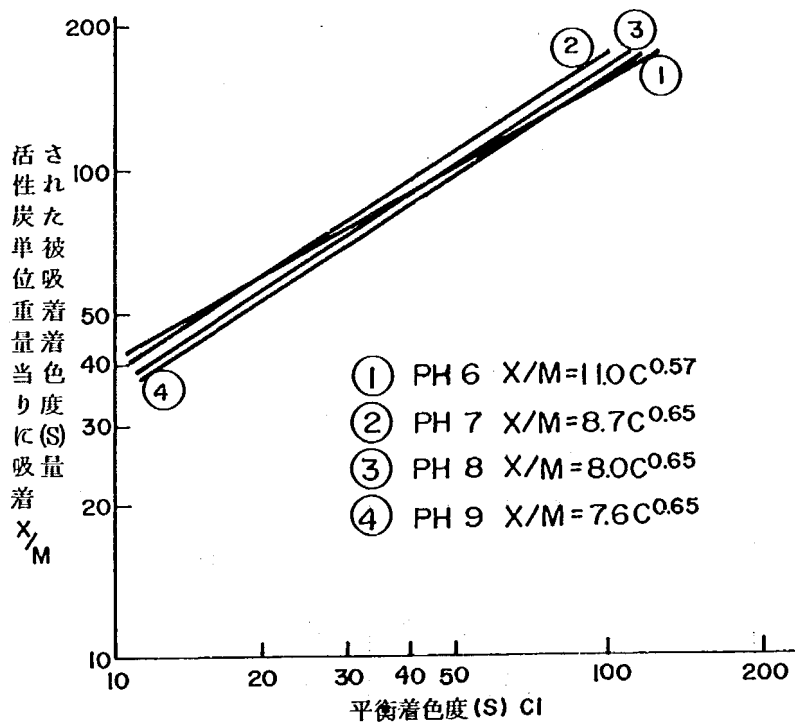


(3) 活性炭吸着処理

① 等温吸着実験

活性炭吸着処理においてPHが吸着能に及ぼす影響についてクラレGWCⅢを供試炭として、直接染料排水はPHがほぼ中性であるからPHを6, 7, 8, 9の4段階に変化させ実験してみた。原水の着色度(S)は59.0～59.7であった。図5-4-15からPHの影響はあまり大

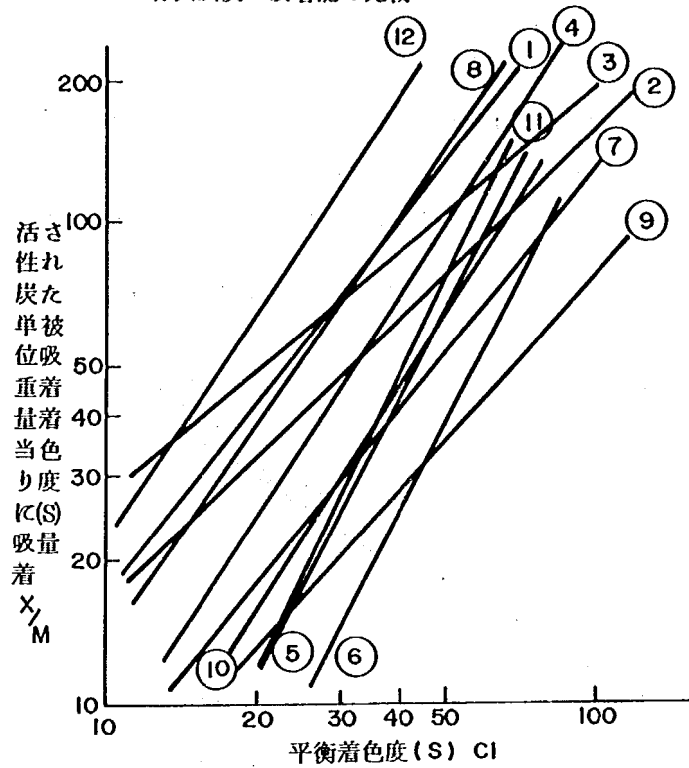
図5-4-15 吸着能に及ぼすPHの影響



きくないが酸性になるほど吸着能が向上している。直接染料排水は中性付近で最もよい結果となることが知られているが、今回でも同様な結果を得た。

活性炭の種類による吸着能の差は図5-4-16に示す通りである。PHは7.0とし、原水の着色度(S)は62.2～65.2であった。図5-4-16から活性炭により吸着能に大きな差があることはわかったが、一番吸着性能が良好であった第一炭素DSW-1で $K 4.0$, $\frac{1}{n} 0.85$ と同じ親水性染料の反応染料排水と比較して劣っているが、これは反応染料排水よりも分子が大きいと考えられ、一般的に吸着され易いとされている $\frac{1}{n}$ が0.1～0.5より大きく活性炭による脱色は非常に有効な処理法とは言えない。活性炭により吸着能力が異なるのは細孔分布が異なることが原因である。

図5-4-16 各供試炭の吸着能の比較

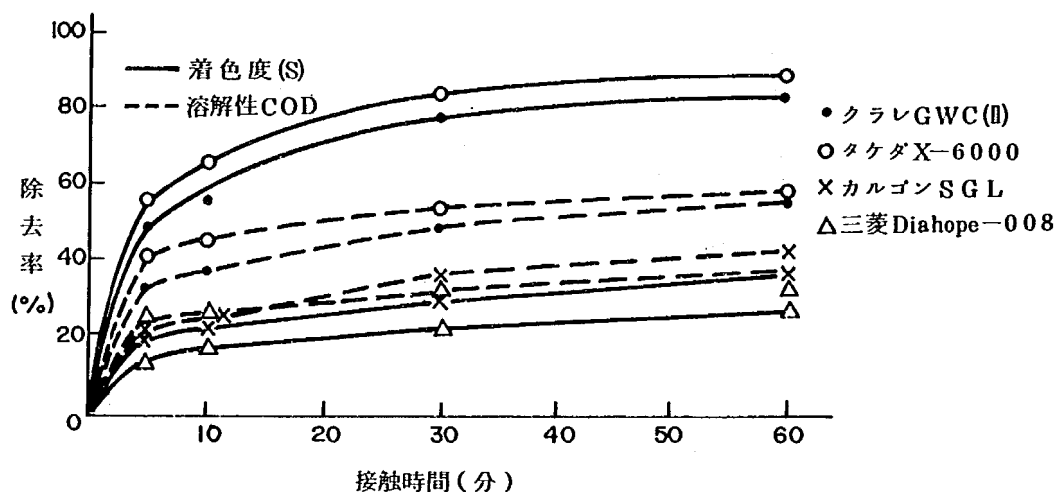


	供 試 炭 名	
1	クラレ G W C (I)	$X/M = 1.0 C^{1.26}$
2	〃 (III)	$X/M = 1.8 C^{0.88}$
3	第 1 炭 素 DSW-1	$X/M = 4.0 C^{0.85}$
4	ツルミ GL-30	$X/M = 0.25 C^{1.55}$
5	〃 GL-30N	$X/M = 0.02 C^{1.96}$
6	三菱 Diahope-008	$X/M = 0.01 C^{1.96}$
7	タケダ X-7100	$X/M = 0.42 C^{1.26}$
8	〃 X-6000	$X/M = 0.59 C^{1.40}$
9	二 村 CW-130B	$X/M = 0.50 C^{1.11}$
10	カルゴン SGL	$X/M = 0.20 C^{1.55}$
11	〃 CAL	$X/M = 0.03 C^{1.98}$
12	フジサワ A - CW	$X/M = 0.67 C^{1.53}$

② 吸着速度実験

各供試炭による着色度(S), 溶解性CODの吸着速度を測定した結果を図5-4-17に示す。なお試料の平均着色度(S)72.6, 溶解性COD26.0mg/lであった。等温吸着実験と同様に活性炭の種類によって吸着速度も異なることがわかった。吸着性能は等温吸着実験とほぼ同様

図5-4-17 吸着速度



であったが、クラレGWC(II)とタケダX-6000が逆になった。どの活性炭も着色度(S), 溶解性CODは20分以内に大体、その活性炭の吸着容量に応じ除去率の向上が見られるが以後漸次緩慢となっている。クラレGWC(II), タケダX-6000は溶解性CODよりも着色度(S)の除去率が良く、カルゴンSGL, 三菱Diahope-008はその逆となった。

③ カラム連続通水実験

カラム連続通水実験を試みた結果を図5-4-18~20に示したがこれはSV4.0の場合である。

またSVを変化させた場合のカラム通水実験結果を図5-4-21に示す。

カラム通水実験ではクラレGWC(II)が他の活性炭に比較して優れた吸着性を示したが、クラレGWC(II)で平均着色度(S)60.0の直接染料排水ではLV100m/日, SV4.0で通水した場合着色度(S)除去率50%程度となるには400~600l/l-Cの通液量で達してしまうことになる。直接染料排水のカラム通水の特長として例えば図5-4-20のクラレGWC(II)とカルゴンSGLの実験結果の様に試料1では両活性炭ともほぼ同じ吸着性能を示しているが、試料2では大きな差を生じている様に、同じ直接染料排水でも染料の分子量の大きさが異なることから活性炭の吸着性能も大きく変化することがわかった。

SVを変化させた場合は初期にはSVの違いにより着色度残留率も相違しているが通液倍数

図5-4-18 カラム通水実験 (その1)

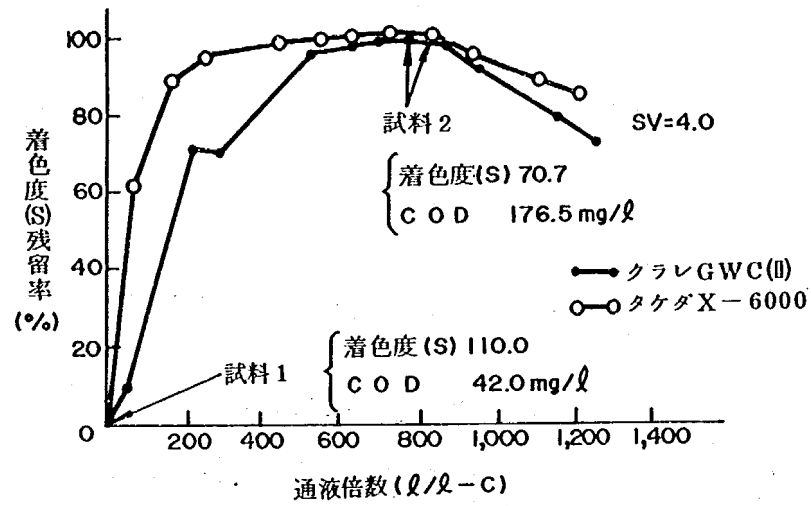


図5-4-19 カラム通水実験 (その2)

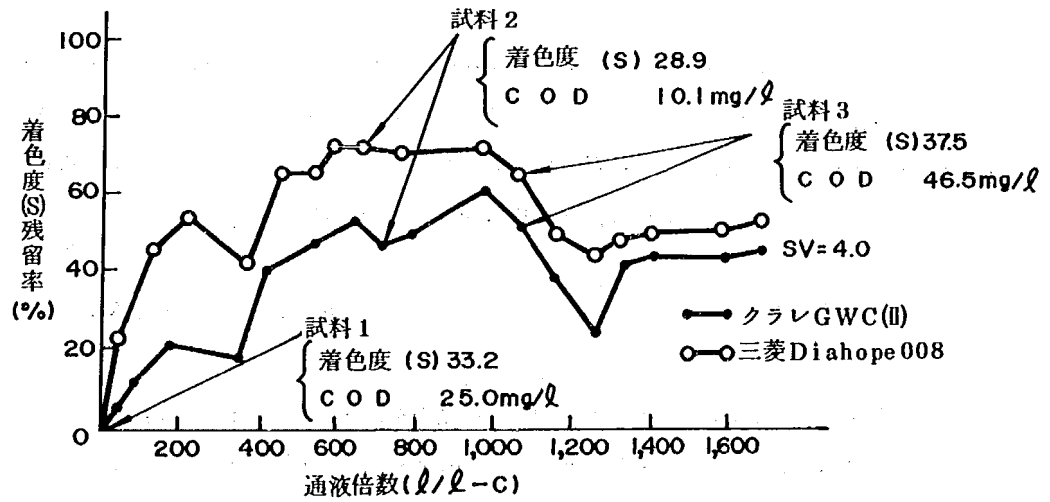


図5-4-20 カラム通水実験 (その3)

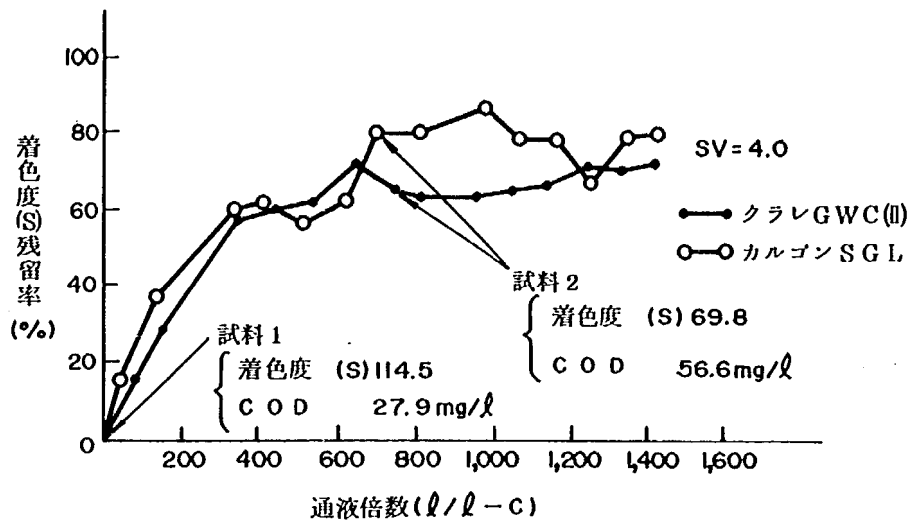
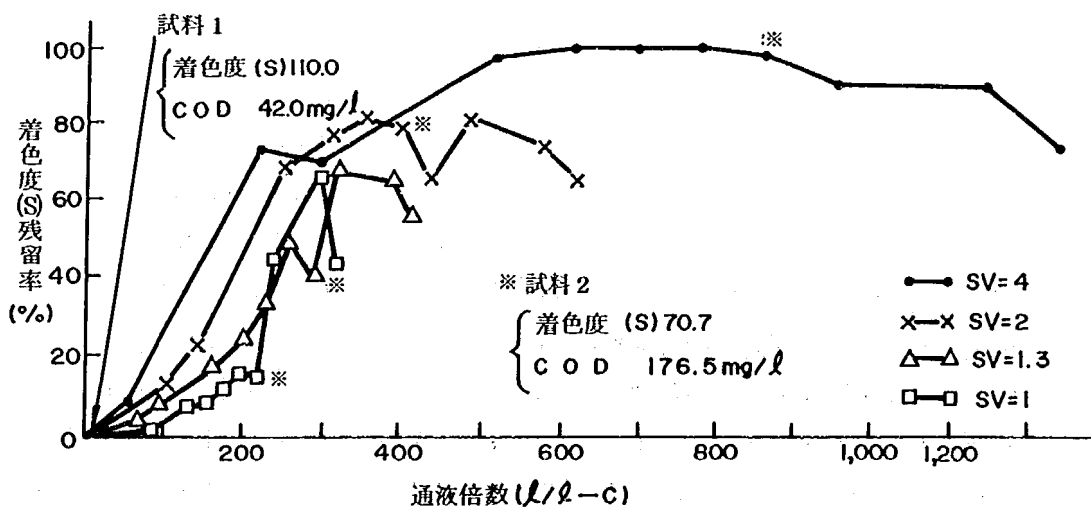


図5-4-21 SVを変化させた場合のカラム通水実験



300 $l/l-C$ では残留率もほぼ同じ値となり、試料を交換してから再びSVの違いにより残留率も変ってきた。SV 4.0の場合最初の試料に対して750 $l/l-C$ で破過に達したが通水する試料を変えたことで再び残留率も低下するようになった。これは活性炭のpore構造は内部で連結するか、または一部分連絡している細い円筒形かイソクビン形のもので活性炭の内部で網目状をなしていると言われ、poreは10~1000 Åの径をもつmicro-poreと1000~100000 Åの径をもつmacro-poreに大別されるが、最初の染料排水中の

染料はmacro-poreに入り込み次第に小さいporeに浸透するが染料分子より小さいporeには入れず通水することにより染料分子以上のporeが次第に染料により飽和となり破過に達したものと思われ、試料を変えたことで染料分子が最初の試料の染料分子より小さく、活性炭内にまだ吸着出来るporeがあったため着色度除去率がよくなったものと思われる。しかし、 $SV=1$ 、 1.3 、特に $SV=1$ の場合は試料を交換してからも残留率はしばらく上昇し、そして低下しているが、この理由については明らかでない。

活性炭吸着法による脱色処理実験を行なったが、直接染料は親水性染料のため活性炭により排水中の染料は吸着除去出来るが、反応染料と比べて劣り、等温吸着実験で一番吸着性能が良かった第1炭素DSW-1でも $K 4.0$ と $\frac{1}{n} 0.85$ であるから直接染料は吸着されやすい物質であるとは言えなかった。また排水のPHにより吸着性能も変化し、酸性になる程吸着性能が向上した。活性炭の種類により吸着性能も大きく異なり、また等温吸着実験、カラム通水実験の結果から同じ直接染料排水でも排水中の染料の違いにより吸着性能も異なることがわかった。これは染料分子の大きさとporeの分布の違いが原因と考えられる。直接染料排水の平均着色度(S)は60前後と高く、また前述した様に活性炭により脱色されやすい染料とも言えないので活性炭による単独処理は有利な方法であるとは言えない。

(4) 併用処理

前述した様に直接染料排水は着色度が非常に高いため、薬品凝集沈澱処理、オゾン酸化処理、活性炭吸着処理の併用処理を行なってみた。図5-4-22に直接染料排水を硫酸アルミニウム $2000\text{mg}/\text{L}$ 添加して得られた凝集沈澱処理水の等温吸着実験結果を示す。凝集処理する前の着色度(S)は116.5で硫酸アルミニウムによる処理で着色度(S)は12.4と凝集沈澱処理してもまだ相当着色していることがわかるが、活性炭で十分脱色出来ることが明らかになった。図5-4-16の直接染料排水を何んら処理しないで直接等温吸着実験した結果と比較するとはるかに凝集沈澱処理した処理水の方が吸着性が優れていることがわかる。これは直接染料排水中に含まれている染料以外の他の物質が除去され染料が吸着されやすくなったこと、活性炭吸着の場合は被吸着物質が微量なほど吸着性が良くなるという性質から、凝集処理して着色度(S)は $\frac{1}{10}$ 、染料濃度でみればそれ以上に除去された結果、活性炭による吸着能が向上したものと思われる。次に凝集沈澱処理水をオゾン酸化処理した結果を図5-4-23に示す。凝集処理は硫酸アルミニウム $2000\text{mg}/\text{L}$ 、アニオン系高分子凝集剤 $2\text{mg}/\text{L}$ 添加したものであるが、表5-4-3に原水と処理水の水質を示す。また原水を直接オゾン酸化処理した結果を図5-4-24に示す。なお図5-4-23の着色度(S)除去率は凝集沈澱処理して得られた処理水に対してのものである。図5-4-24より着色度(S)、CODの高い原水を直接オゾン酸化処理しても反応 O_3 量として $150\text{mg}/\text{L}$ で着色度(S)除去率として90%程度であり、処理水の着色度(S)としては表5-4-

図5-4-22 凝集沈殿処理水の等温吸着実験

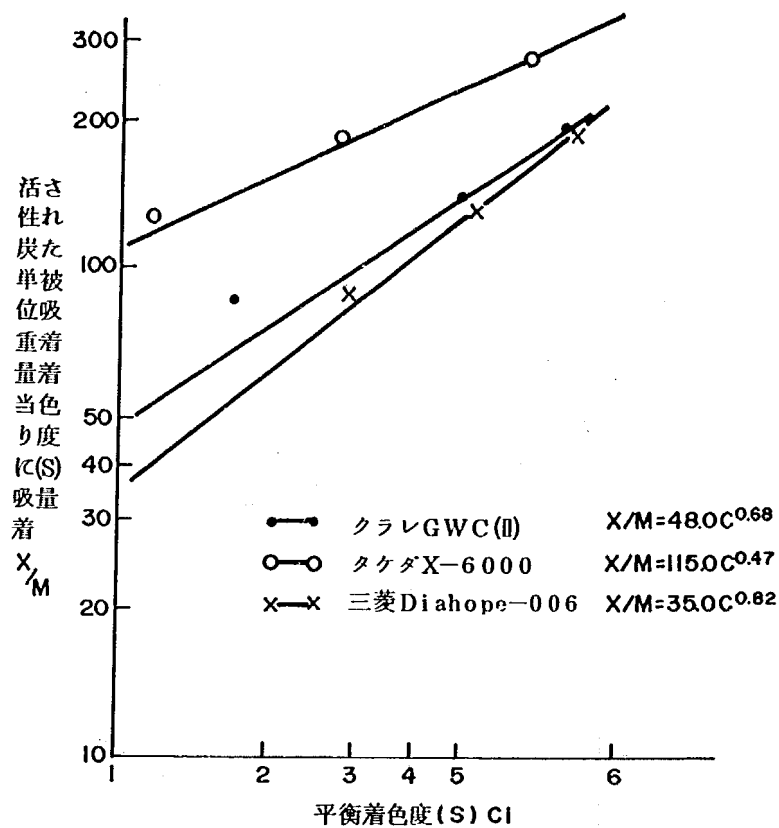


表5-4-3 実験試料の水質

	原 水	処 理 水	除 去 率
濁 度(度)	6.2	7.0	- 12.9 %
S S (mg/L)	5.4	2.6	51.9 %
C O D (mg/L)	82.4	9.6	88.3 %
着 色 度(S)	105.3	7.9	92.5 %
着 色 度(T)	106.8	11.1	89.6 %

図5-4-23 凝集沈澱処理水のオゾン酸化による着色度(S)除去

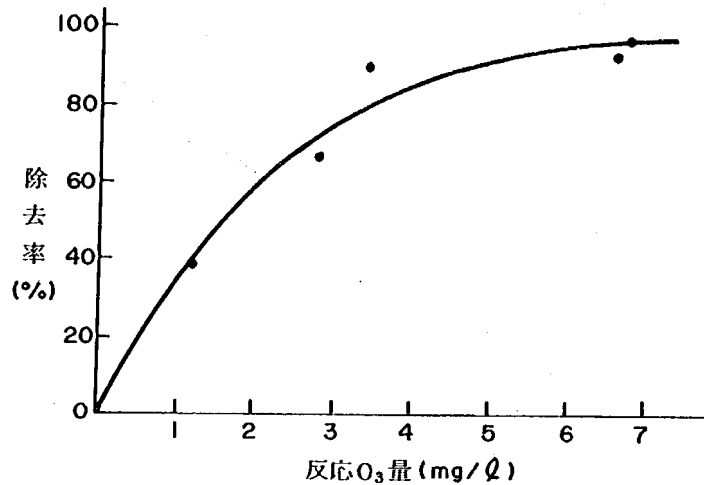
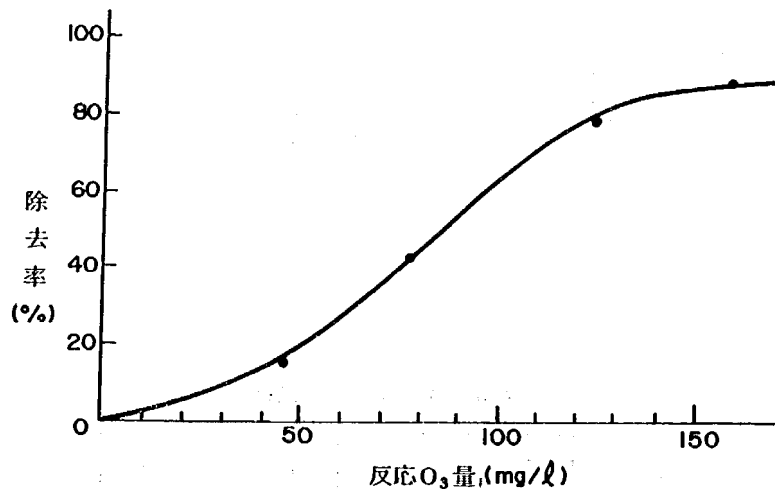


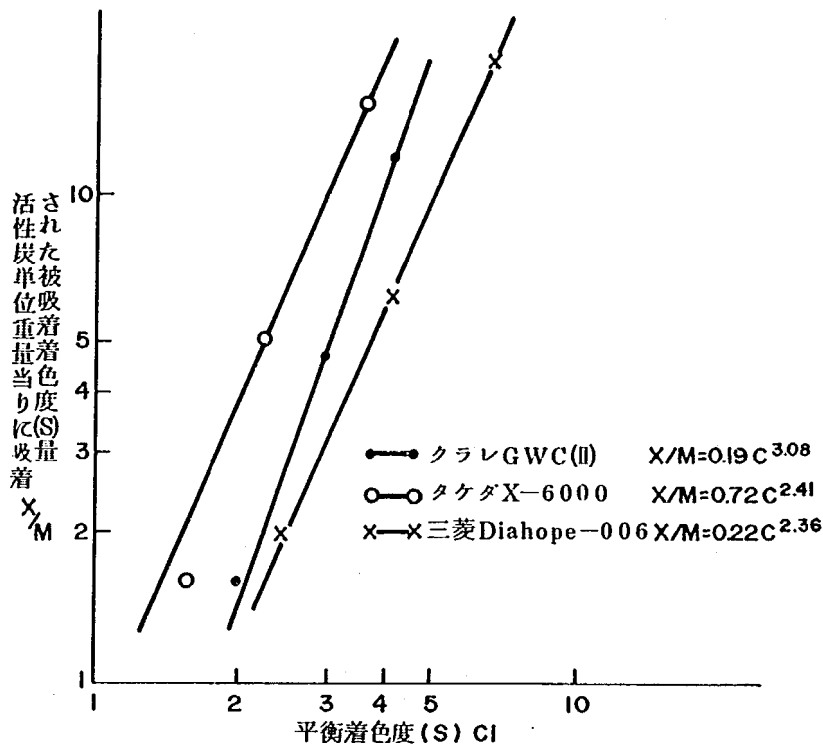
図5-4-24 原水の直接オゾン酸化による着色度(S)除去



3に示した凝集処理水並みであり、着色分がまだ相当残留していることがわかる。これに対して図5-4-23に示す様に凝集沈澱処理してCOD、着色度が90%程度除去された凝集沈澱処理水のオゾン酸化による着色度(S)除去は反応O₃量として5mg/lで90%程度の除去率が得られ着色度(S)としては1.0程度と殆んど着色していない程度の処理水が得られることがわかる。

次にオゾン酸化処理した処理水を等温吸着実験した結果を図5-4-25に示す。オゾン酸化処理水の平均着色度(S)は7.4である。図5-4-22に示した凝集沈澱処理水に比較して非常に吸着性が悪く、また、図5-4-14に示した直接染料排水の等温吸着実験結果と比較しても悪いことがわかる。
1)
反応染料排水のオゾン酸化処理水の活性炭による脱色効果はよくなったが、直接染料排水でも同様な結果とな

図5-4-25 オゾン酸化処理水の等温吸着実験



った。これはオゾン酸化によって染料の化学構造が変化し活性炭に吸着されにくい物質になったためと思われる。

併用処理による直接染料排水の脱色処理実験を行なったが、直接染料排水の着色度が高いため、凝集沈澱処理、オゾン酸化処理、活性炭吸着処理では十分満足する処理水が得られなかったり、単独処理では不利な場合もあるため、凝集沈澱処理と活性炭吸着処理、オゾン酸化処理、並びにオゾン酸化処理と活性炭吸着処理の併用処理実験したところ、オゾン酸化処理と活性炭吸着処理の併用処理ではオゾン酸化処理水の着色分の活性炭による吸着性が悪く良い結果が得られなかったが、他の併用処理では十分期待出来る処理結果となった。

(5) 要 約

直接染料は親水性染料であるけれども無機凝集剤で十分脱色出来ることがわかった。アルミ塩に比べ鉄塩による脱色効果が良く、添加量として1000mg/ℓ以上で80%以上の着色度除去率を得た。オゾン酸化による脱色は排水の性状に著しくその脱色効果が左右され、一定した反応O₃量と着色度除去率の関係は得られなかった。活性炭吸着による脱色処理は同じ親水性染料である反応染料と比べ、はるかに脱色効果が劣り、活性炭吸着により脱色され易い排水とは言えな

かった。しかし直接染料排水の着色度は高く、薬品凝集沈澱処理、オゾン酸化処理の単独処理では期待出来る脱色効果が得られなかったり、単独処理より各処理法の併用処理の方が有利な場合もある。薬品凝集沈澱処理では反応染料排水で効果が認められた硫酸第一鉄とヒドロサルファイトの処理で90%以上の着色度除去率を得ることが出来、また、凝集沈澱処理した処理水の活性炭の等温吸着実験、オゾン酸化処理実験を行なったところ、ほとんど着色分が残留しない処理水を得られることがわかり、また活性炭吸着処理、オゾン酸化処理の単独処理より著しい脱色効果の向上が認められたことから、一般家庭下水並みまで脱色するには併用処理で、また、それ程の処理を必要としないならば鉄塩による凝集沈澱処理が良いと思われる。

5-4-2 塩基性染料排水

(1) 薬品凝集沈澱処理

実験に供した試料の水質は表5-4-4に示す通りである。

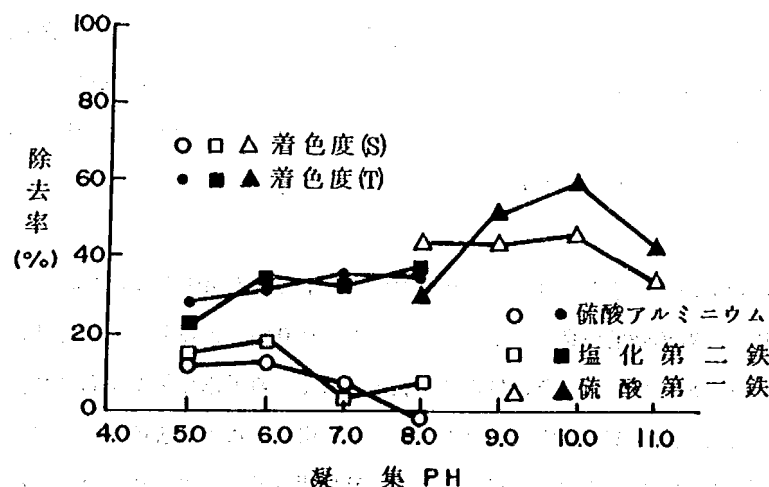
表5-4-4 実験試料の水質

水温 (℃)	P H	濁度 (度)	S S (mg/L)	COD (mg/L)	アルカリ度 (mg/L)	着色度(S) ₁₀	着色度(T)
21.3 (17.5~30.5)	6.6 (6.1~7.2)	61.8 (11~201.0)	80.7 (8.8~311.0)	95.4 (9.2~174.3)	43.4 (29.2~63.3)	6.9 (0.5~18.0)	16.2 (1.9~56.8)

表5-4-4から各水質の変動が激しいことがわかる。これは沈澱槽から汚泥が流出したり、水洗工程だけの着色排水や水洗工程と捺染工程の混合着色水など期待した試料が得られなかったため、各々作業内容等が異なるところから採水した結果からと思われる。

5-4-1と同様に、硫酸アルミニウム、塩化第二鉄、硫酸第一鉄について添加量1000mg/Lで凝集PHの影響を実験した。その結果を図5-4-26に示す。硫酸アルミニウムの着色度(S)

図5-4-26 凝集PH変化による着色度除去率



除去率についてはPH 5～6の範囲が一番良く、着色度(Ⅱ)除去率はPHが増すほど向上している。
塩化第二鉄の着色度S除去率についてはPH 6が一番良く、着色度(Ⅱ)除去率はPH 5が一番悪く
PH 6～8ではほとんど変らなかった。また、硫酸第一鉄は着色度(S), (Ⅱ)除去率ともPH 10が
一番良い結果となった。従って凝集PHは硫酸アルミニウムは5, 塩化第二鉄は5, 硫酸第一鉄
は10として実験した。

無機凝集剤単独による脱色処理結果を図5-4-27～28に示す。

図5-4-27 無機凝集剤による着色度S除去

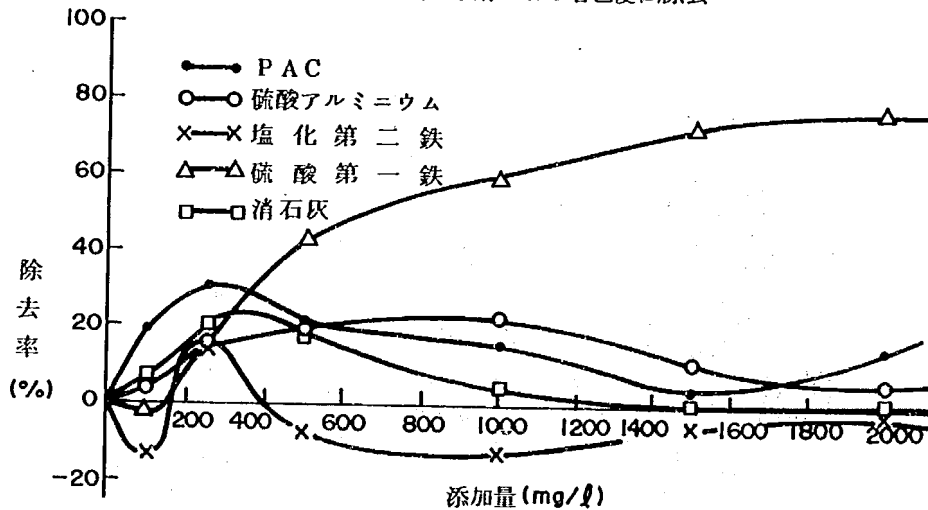
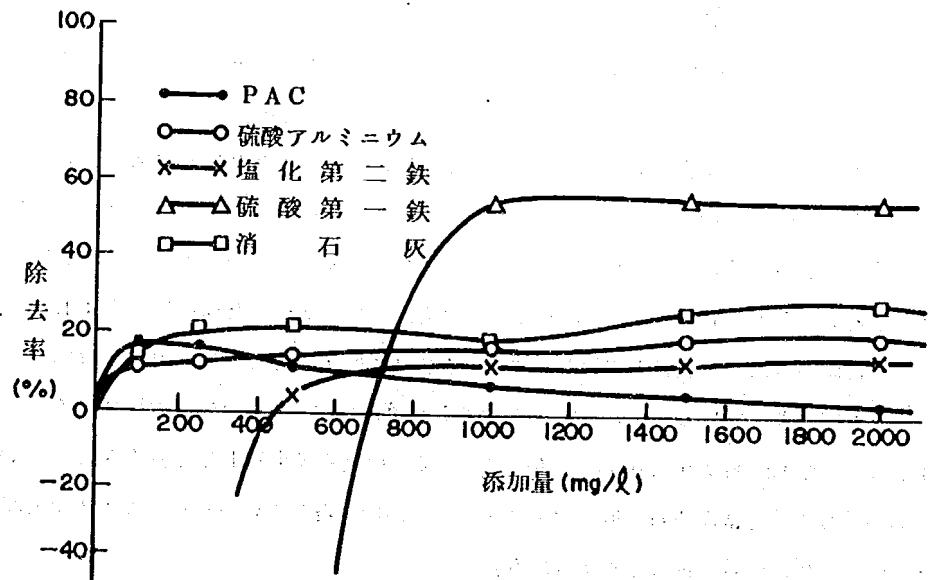


図5-4-28 無機凝集剤による着色度(Ⅱ)除去



これより着色度(S)・(I)除去率とも硫酸第一鉄が優れているが、他の凝集剤は非常に悪い。しかし硫酸第一鉄でも添加量2000mg/lで着色度(S)は約80%，着色度(I)は約50%しか除去されなく、十分満足する値とは言えず、従って無機凝集剤単独では塩基性染料排水の脱色は難しい。凝集作用はゼータ電位や分子間のVander Waals力により起こるとされており、ほとんどの凝集剤の金属イオンがカチオン性に電離し、直接、酸性染料はアニオン性、塩基性染料はカチオン性に電離するため、塩基性染料の場合この分子間引力が働かないためこのような結果になったと思われる。

図5-4-29 PACと硫酸第一鉄の色度図

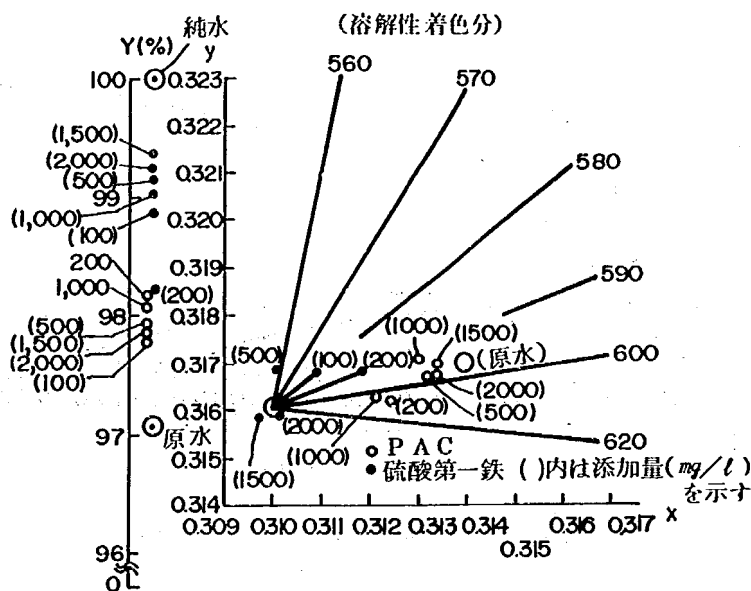


図5-4-29に示したPACと硫酸第一鉄の色度図より、硫酸第一鉄の方がPACより刺激純度の減少及び明度の増加が大きく脱色されていることがわかる。

次にカチオン系高分子凝集剤による着色度除去は図5-4-30に示す通りである。カチオン系高分子を添加しても無添加の場合と着色度(I)除去率は殆んど変化なく、着色度(S)除去率はかえって減少する傾向があり、カチオン系高分子凝集剤を添加しても効果がないことがわかる。着色度(I)除去率を大きく上回っているのは1回目の実験試料が前述した様にSS341.0mg/lという様に汚泥が流出した試料を実験したため、着色度(I)除去率としては50~80%の除去率となったことが影響している。これを除いて考えると図5-4-30の破線の様になる。図5-4-31に示した色度図より刺激純度が多少増加して、明度も多少減少して脱色されていないことが明らかである。塩基性染料は溶液中でカチオン状態に電離しているため、カチオン系凝集剤では全く反応しないためであると考えられる。

次亜塩素酸ソーダの酸化による脱色は図5-4-32に示す通りである。次亜塩素酸ソーダ単

図 5-4-30 カチオン系高分子凝集剤添加による着色度除去

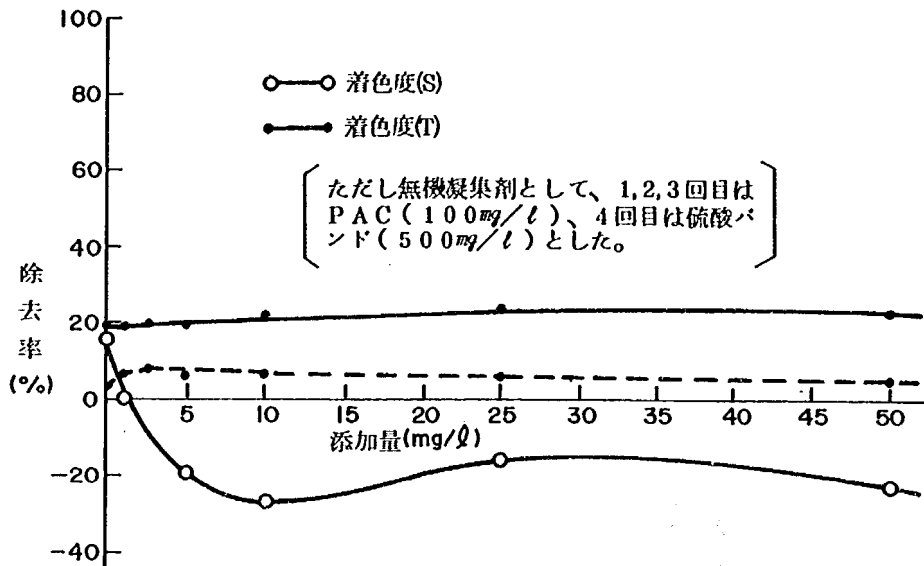
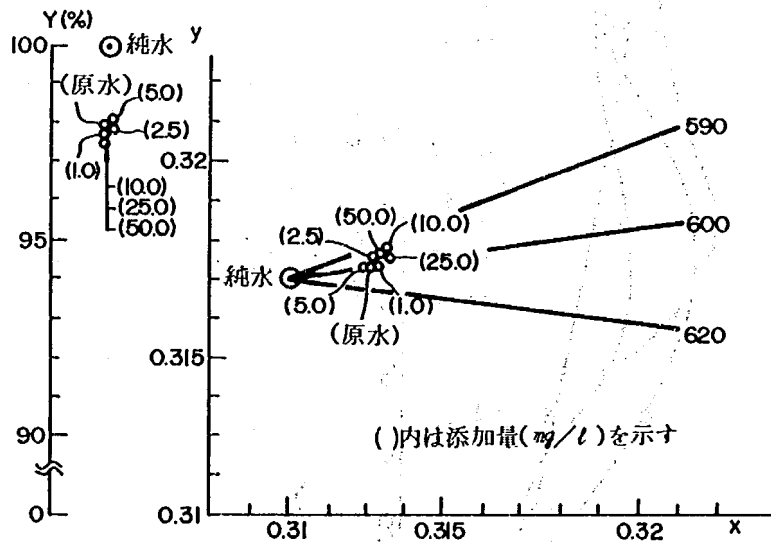
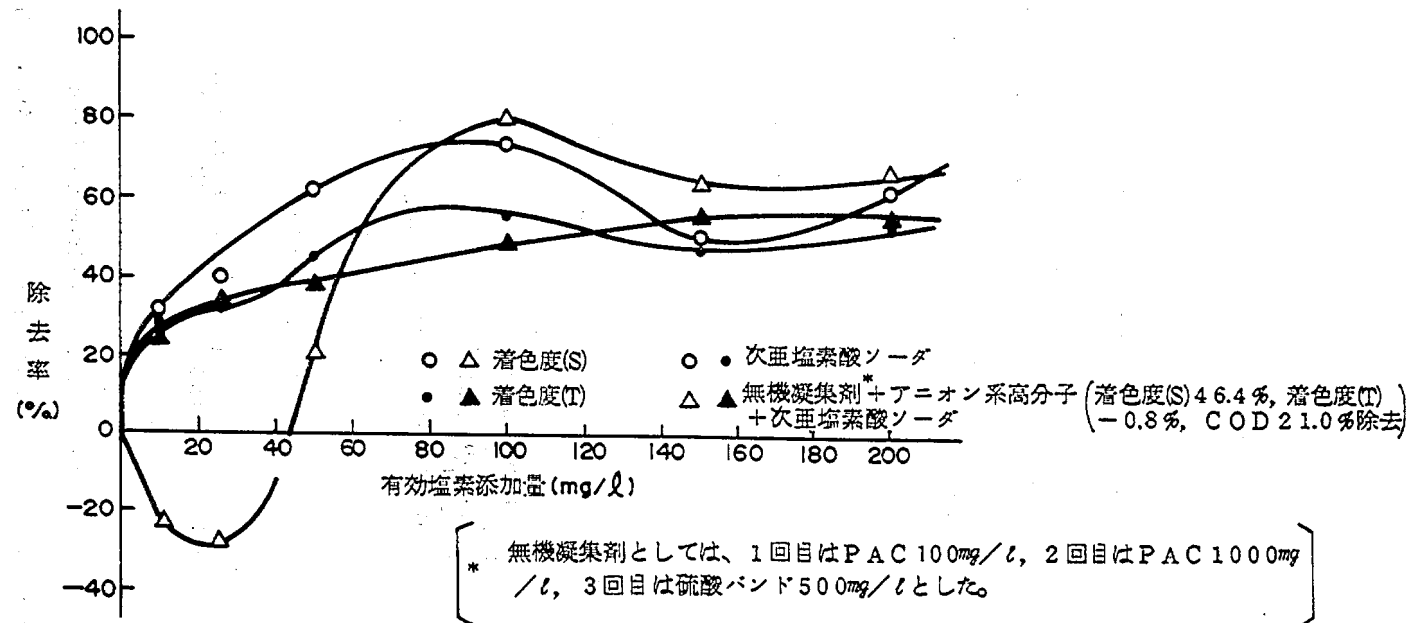


図 5-4-31 カチオン系高分子凝集剤の色度図 (溶解性着色分)



独処理とPAC及び硫酸バンドとアニオン系高分子凝集剤で前処理した上澄液を次亜塩素酸ソーダで酸化処理した場合とを比較検討してみた。前処理を行なっても、行なかない場合と比べてもそれほど差はなく、両者とも有効塩素100mg/lで着色度(S)除去率は約75%、着色度(T)除去率としては約50%をピークとして、それ以上添加量を増加しても、変化がない結果となった。

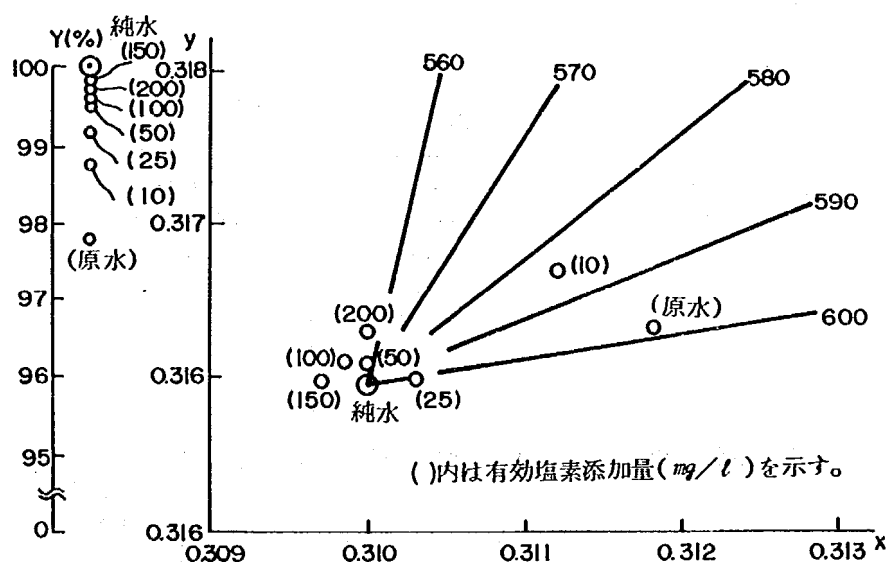
図 5-4-3 2 次亜塩素酸ソーダ添加による着色度除去



PAC、硫酸アルミニウムで凝集沈澱して前処理した結果、着色度(I)は-0.8%と殆んど変化ないが、着色度(S)46.4%、COD21.0%と若干であるが除去されており、どうして前処理の有無に関係のない結果となったかは明らかでない。また、図5-4-33の色度図より刺激純度が減少し、明度が増加することにより脱色され、色相が主波長600nmのだいたい赤から～帯黄だいたいに変化していることから、酸化脱色が行なわれたことがわかる。

同じ酸化処理として過酸化水素と硫酸第一鉄(Fenton試薬)による処理結果を図5-4-34～35に示す。

図5-4-33 次亜塩素酸ソーダの色度図(溶解性着色分)



過酸化水素を併用すると硫酸第一鉄単独よりも着色度(S)・(I)除去率とも劣り、硫酸第一鉄添加量が大きくなる程悪く、Fenton試薬による塩基性染料排水の脱色は無理であることがわかる。また、図5-4-36に示した硫酸第一鉄800mg/lの場合の色度図より、前述した直接染料排水と同様に硫酸第一鉄と過酸化水素との反応によって生成した酸化鉄の黄色の着色分が処理水に残留するために、処理水の着色度(S)・(I)の主波長が570～580nmとなり、黄色味を呈していることがわかる。これらの原因としては、塩基性染料排水中には建染、硫化染料排水の様に還元物質は含まれておらず、その影響とは考えられない。田中らは染色工程にもちいる薬剤のうち酢酸のような水溶性低分子有機物が凝集沈澱法や活性炭吸着法の処理効率の低下の大きな原因となっていると報告しているが、塩基性染料排水中にも昭和52年度報告書2-3で述べた様に

図5-4-34 Fenton試薬による着色度(S)除去

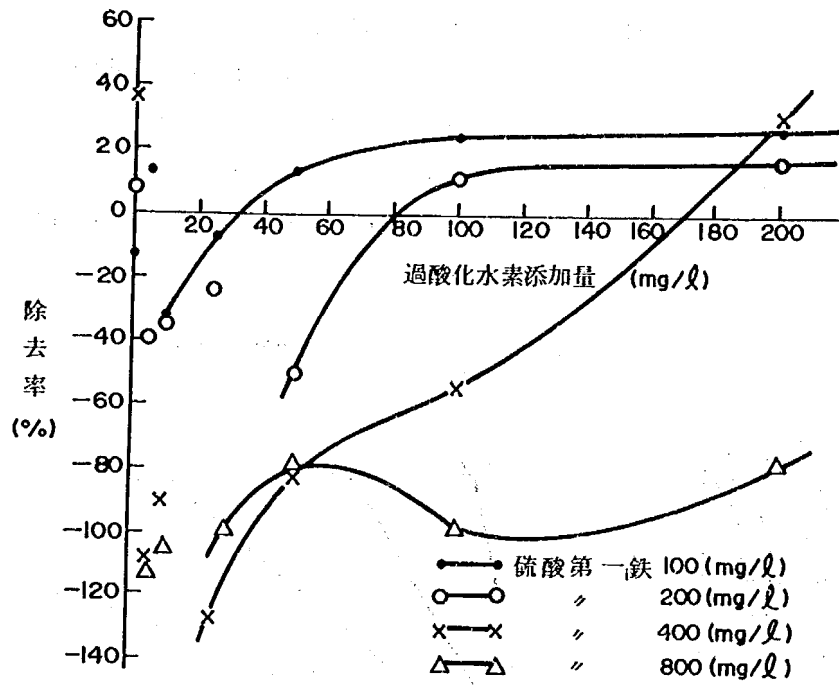


図5-4-35 Fenton試薬による着色度(D)除去

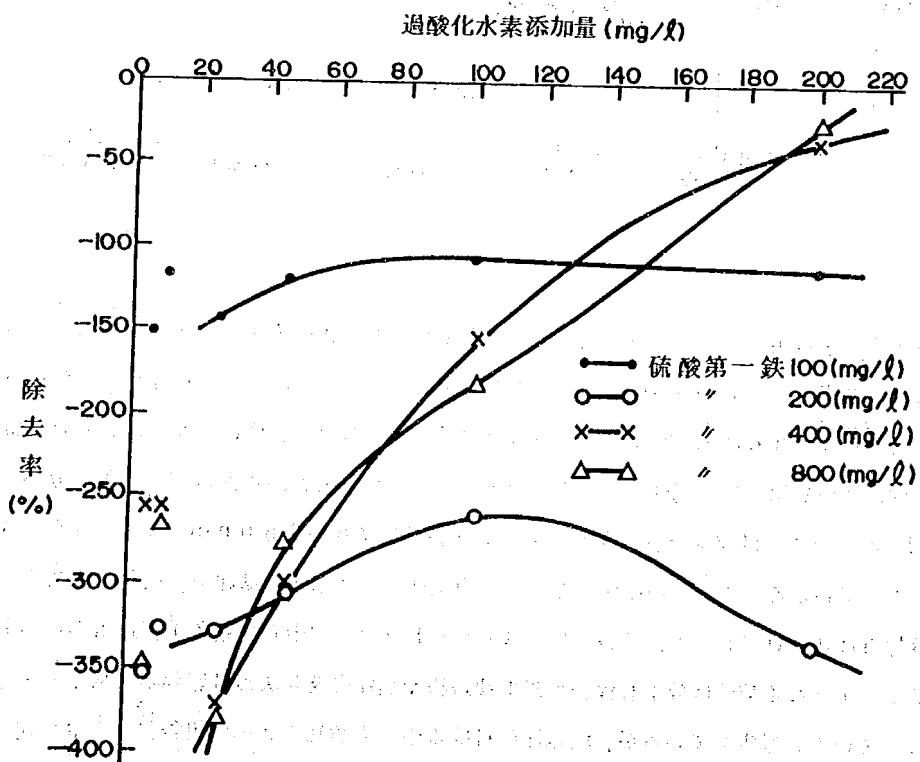
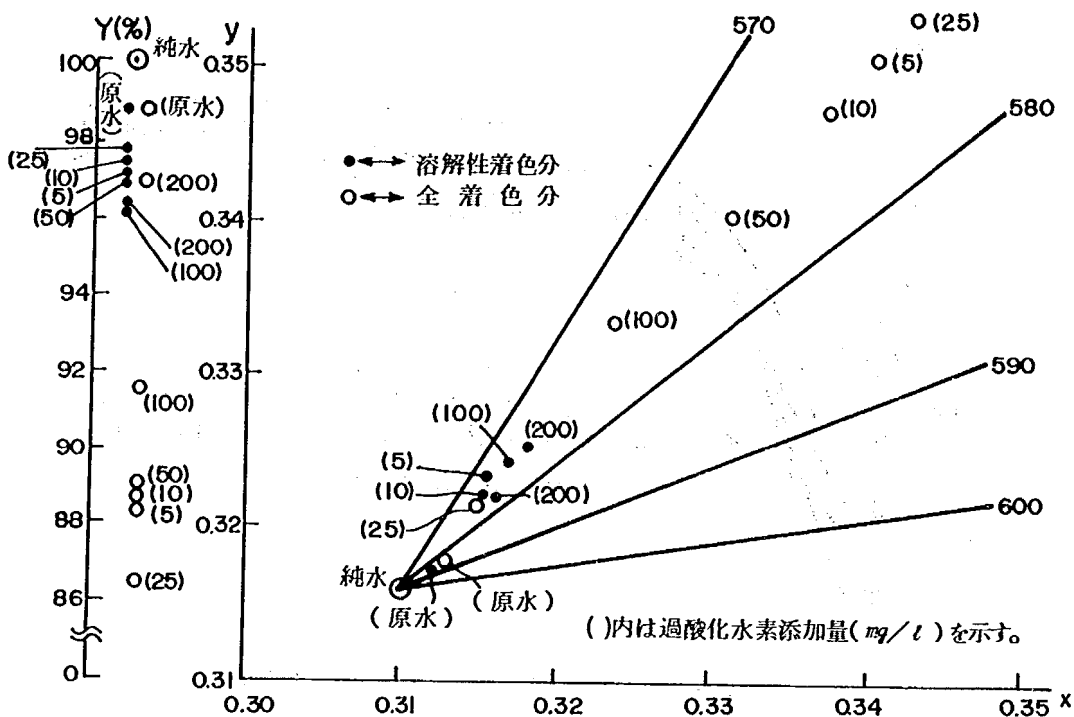


図5-4-36 Fenton試薬の色度図



酢酸が含まれており、これが除去率が悪い原因かもしれないが、その点は明らかでない。

次にハイドロサルファイトと硫酸第一鉄とによる処理結果を図5-4-37～38に示す。着色度(S)・(I)とも硫酸第一鉄単独と比べて、ハイドロサルファイトを併用することにより、除去率が多少ではあるが向上している。これは田中らの行った実験と同様にハイドロサルファイトを添加することにより排水中の溶存酸素がとり除かれ、第二鉄塩でなく、第一鉄塩が生成して硫酸第一鉄の還元力による脱色が行われたことを示している。しかしハイドロサルファイトを添加すると、ヨウ素消費量・COD等が増加するため、それを除去する必要があると思われる、ハイドロサルファイトの併用の是非は、脱色のみならずそれらの点も含めて総合的に検討しなければならない。

薬品凝集沈澱処理による塩基性染料排水の脱色処理を検討したが、硫酸第一鉄単独か硫酸第一鉄とハイドロサルファイトの併用処理だけ効果が認められた。硫酸第一鉄単独の場合、添加量2000mg/lで着色度(S)は約80%、着色度(I)は約50%、硫酸第一鉄とハイドロサルファイトの併用の場合、硫酸第一鉄2000mg/l、ハイドロサルファイト150mg/lで着色度(S)

図5-4-37 ハイドロサルファイト・硫酸第一鉄による着色度S除去

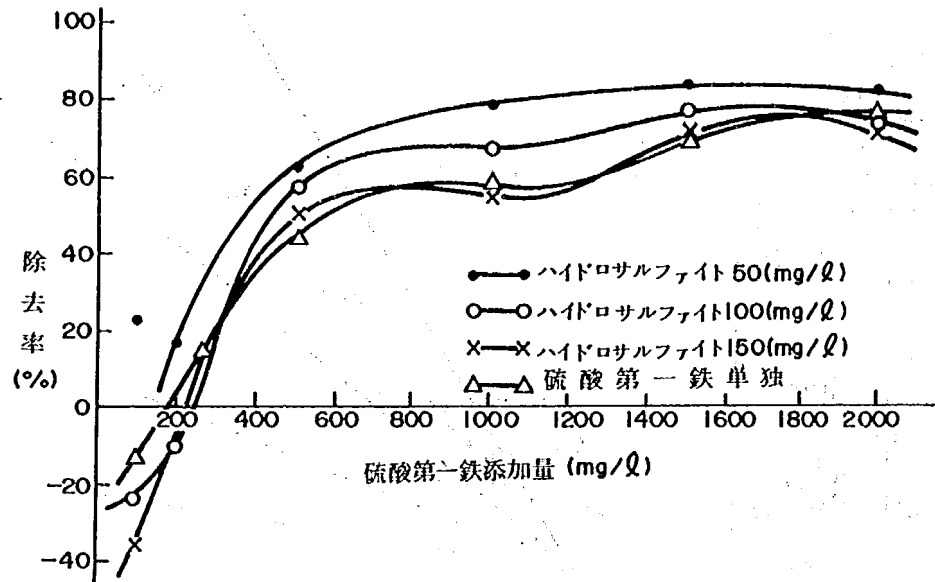
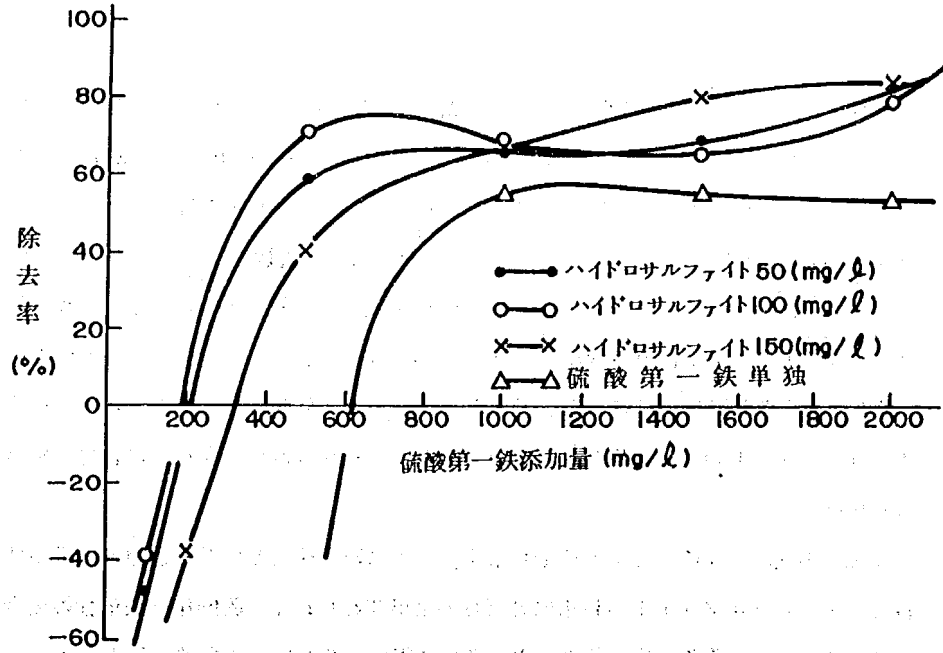


図5-4-38 ハイドロサルファイト・硫酸第一鉄による着色度II除去



・(I)とも約80%の除去率となった。仮りに一般家庭下水並みに脱色する必要があるとすれば、表5-4-4に示す様に塩基性染料排水は着色度が低いにも拘わらず、満足する処理は硫酸第一鉄・ハイドロサルファイトの併用処理だけである。しかしハイドロサルファイトを添加するとヨウ素消費量、COD等が高くなり問題がある。このように塩基性染料排水を薬品凝集沈澱処理で脱色することは難かしいが、この原因としては塩基性染料が溶液中で電離してカチオン性を示し、凝集剤のほとんどがまたカチオン性となりVander Waals力が働かないためこの様な結果になったと思われる。

(2) オゾン酸化処理

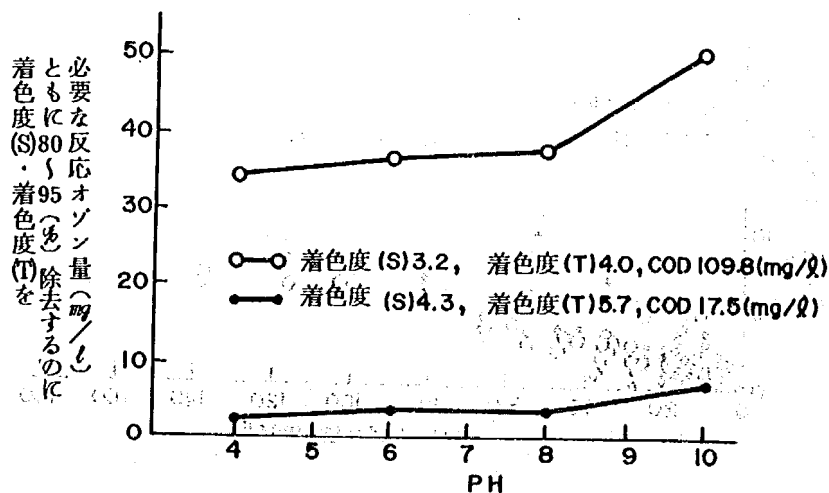
実験に供した試料の水質は表5-4-5に示す通りである。

表5-4-5 実験試料の水質

水温 (℃)	P H	濁度 (俵)	S S (mg/l)	COD (mg/l)	ヨウ素消費量 (mg/l)	着色度(S) ₁₀	着色度(I)
19.3 (11.0~29.0)	5.8 (3.8~7.2)	45.7 (7.6~215.0)	46.3 (9.4~221.0)	330.3 (175~832.0)	7.6 (0~17.0)	6.7 (0.4~17.4)	11.7 (2.1~49.9)

塩基性染料排水は酢酸を使用するため、排水が弱酸性を呈している。この弱酸性のままオゾン酸化した方が良いが、それとももっと酸性あるいはアルカリ性の方が良いか、その点を明らかにするためにPHを4、6、8、10と変化させオゾン酸化処理をしてみた。その結果を図5-4-39に示す。ただし着色度(S)、(I)とも80~95%除去するのに必要な反応オゾン量とPHの関係で表わすこととした。

図5-4-39 塩基性排水のオゾン酸化による着色度(S)・(I)除去に及ぼすPHの影響



染色排水をオゾン酸化処理にて脱色する場合、PHの及ぼす影響が大きい、図5-4-39よりPHの影響は若干PHが低い方が良い傾向があるがそれほどの差はない。PHよりむしろPH以外の水質の方がはるかに大きいと言える。そのため以後の実験はPHを未調整の弱酸性で行なった。その結果は図5-4-40～41に示す通りであるが、前述した直接染料排水の場合と同様に、試料を10回変えて実験したが、反応オゾン量と着色度(S)・(T)除去率、反応オゾン量と除去着色度(S)・(T)の両関係も非常にバラツキが大きく一定の相関関係が得られなかった。この原因としては、直接、反応染料排水と同じく表5-4-5より排水の水質性状の相違からと思われ、濁度、SS、COD、着色度の大きい方が脱色されにくいと言えるが、特にどの影響が大きいと言うことは難しく、それらの影響が複雑に絡み合っていると思われる。

図5-4-40 塩基性染料排水のオゾン酸化による着色度(S)・(T)除去

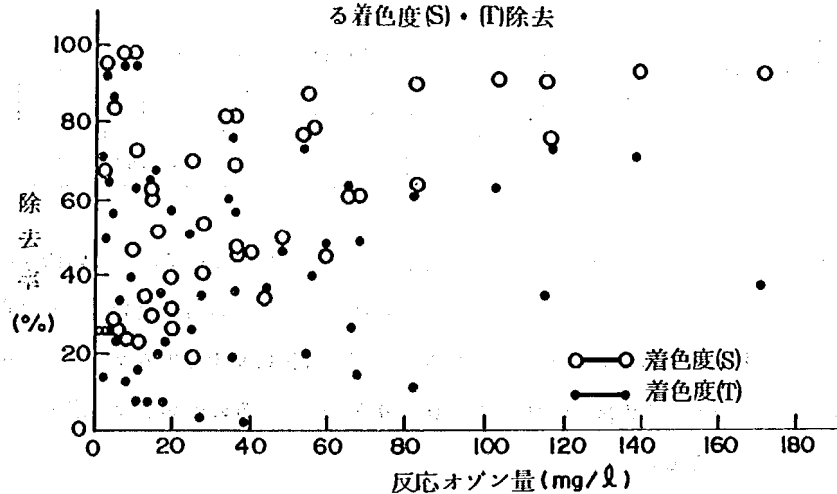
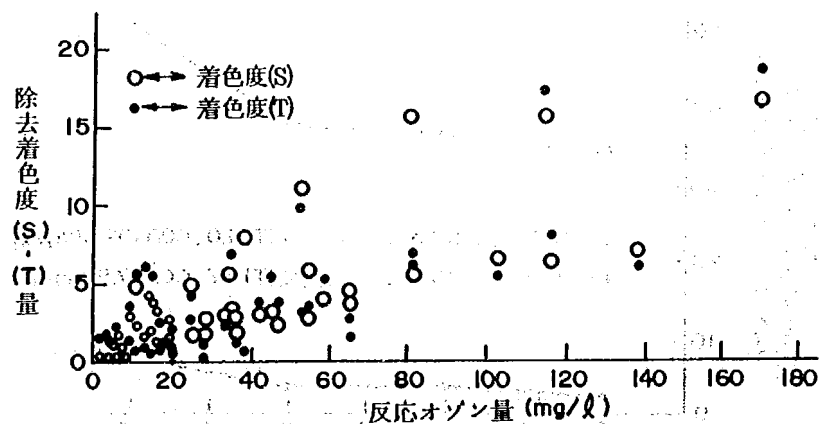
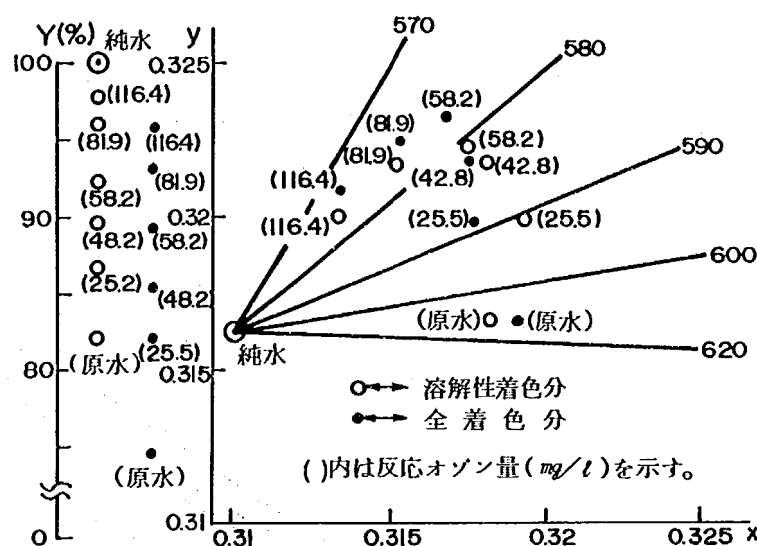


図5-4-41 除去着色度(S)・(T)量と反応オゾン量の関係



塩基性染料排水をオゾン酸化処理をした場合の色度図上の変化を図5-4-42に示す。オゾン酸化処理をすることにより、最初は、刺激純度はほぼ変化なく色相が変わり明度が増加し、反応が進むにつれて刺激純度も減少し始め、脱色されていくことがわかる。また、主波長は570～580nmの黄味が残留し、昭和52年度の反応染料、5-4-1(2)の直接染料排水と同じ結果となった。

図5-4-42 オゾン酸化による色度図



以上、塩基性染料排水をオゾン酸化処理にて検討したが、前述した直接染料排水と同様に排水の水質性状により脱色効果が大きく相違するため、安定した処理は難しいと思われる。

(3) 活性炭吸着処理

① 等温吸着実験

等温吸着実験としてはPHの吸着能に及ぼす影響と活性炭12種類の吸着能の比較を行なった。

前者はクラレGWC(Ⅲ)を供試炭として、塩基性染料排水が弱酸性を呈しているため、PHを4, 5, 6, 7, 8の5段階に変化させ、後者はPH7として実験した。実験に供した試料の着色度(S)は表5-4-6、それらの結果は図5-4-43～44、表5-4-7に示す通りである。

表5-4-6 実験試料の着色度(S)

吸着能に与えるPHの影響の実験の原水					各供試炭の吸着能の比較の実験の原水
4	5	6	7	8	
5.0 (2.8～7.6)	4.7 (2.8～7.0)	4.4 (2.9～6.1)	4.7 (2.8～7.0)	4.7 (2.8～7.4)	5.0 (2.8～7.3)

5)
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、塩基性は酸性で吸着能が一段と良好な結果となったと報告している。

図5-4-43よりPHが5, 4と低い方が $1/n$ が0.45と一般に吸着されやすいとされている0.1~0.5の範囲に入るが、PH7の0.55と大した差はなく、また、PHが低い方がK値が小さく吸着容量が少なくなっている。これらの点を考慮すると本実験ではPHによる吸着能の差はあまりない結果となった。また、図5-4-44、表5-4-6から活性炭の種類により吸着能に差があることがわかる。二村CW-130Bが $1/n$ 0.80, K値46.0と一番吸着能力が良い結果となっている。図5-4-43は5回の実験を平均したものであるが、全ての排水についてこのことが言える。

図5-4-43 吸着能に及ぼすPHの影響

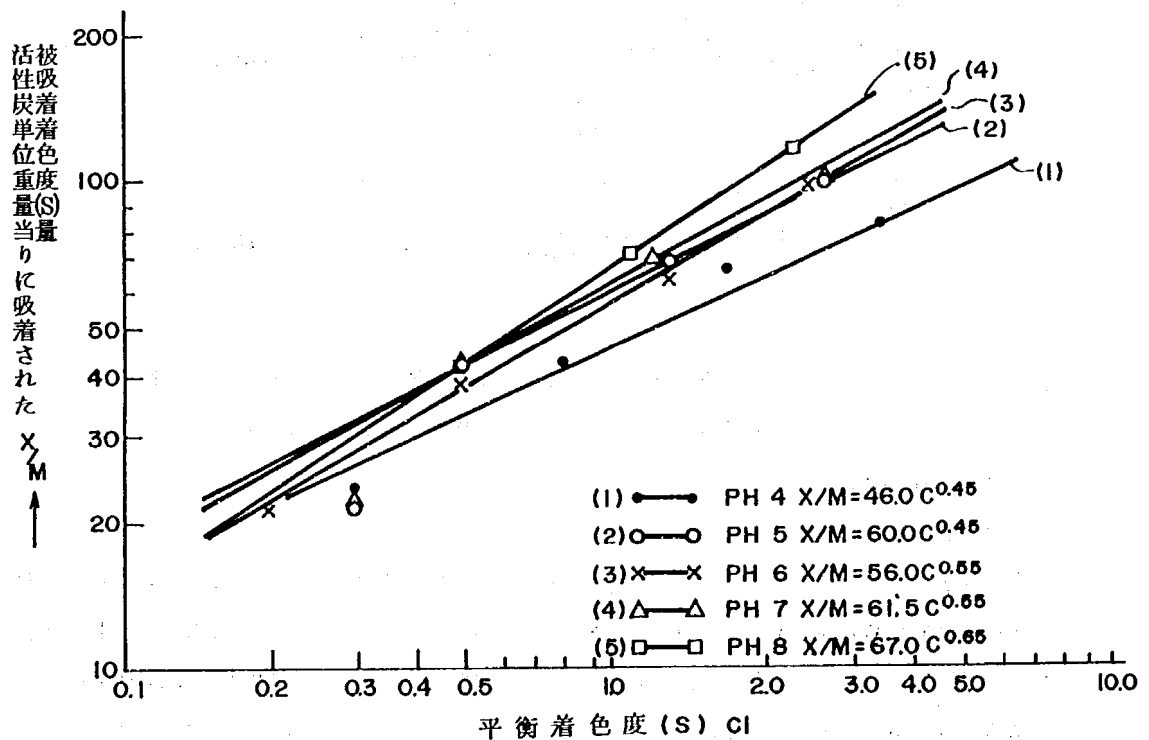


図5-4-4 各試供炭の吸着能の比較 (PH=7)

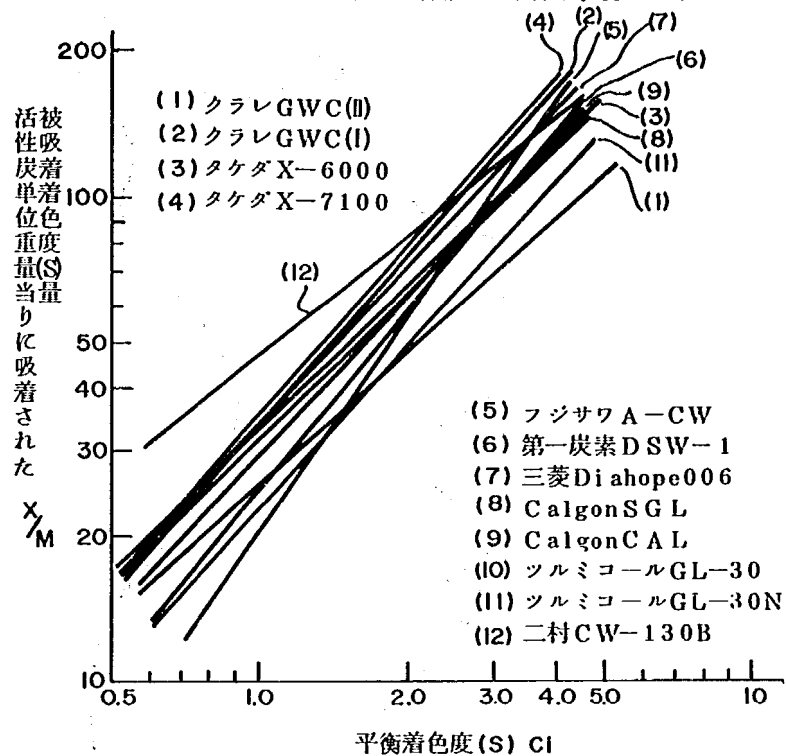
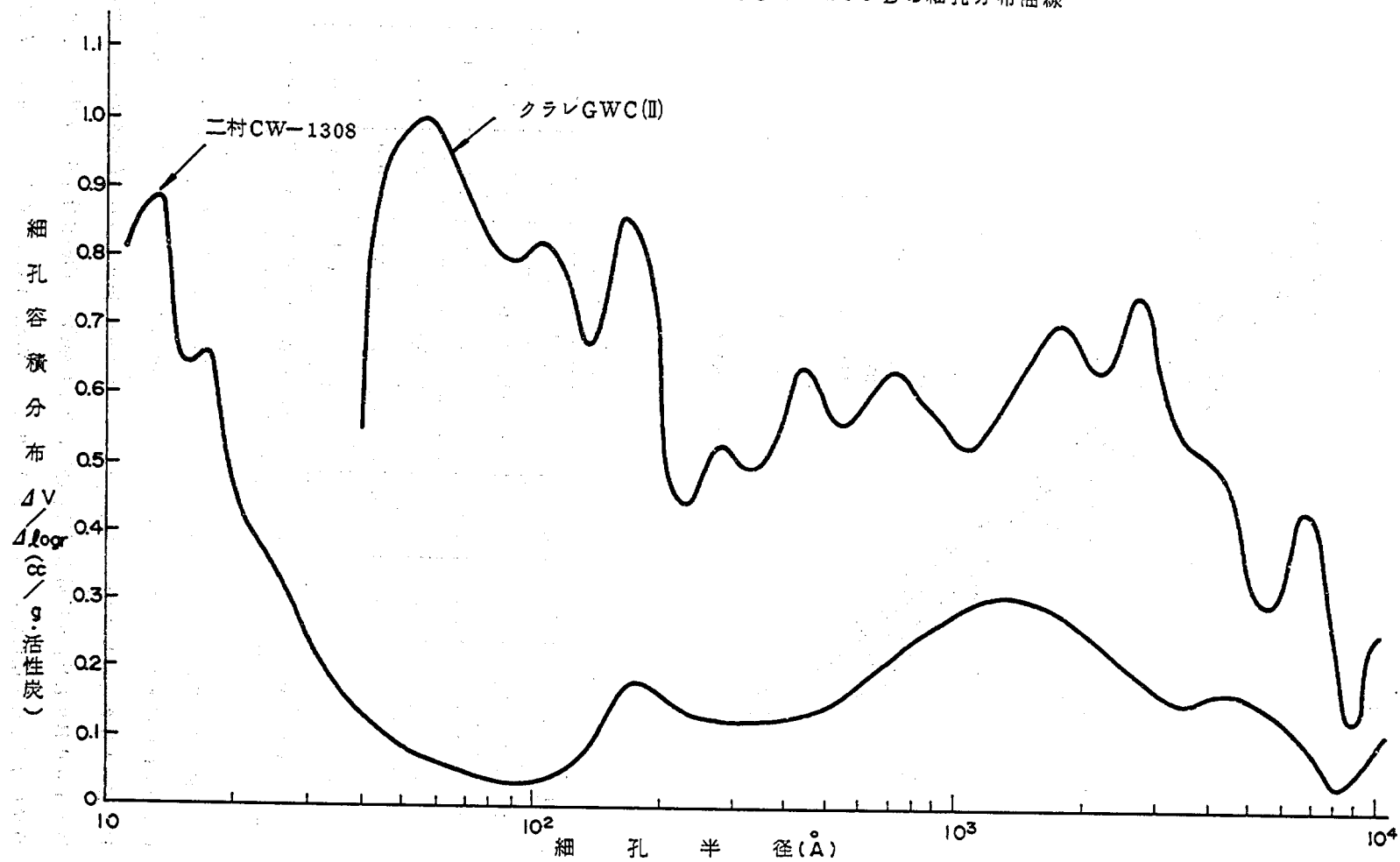


表5-4-6 各供試炭の1/n及びK値

供試炭名	1/n	K値	供試炭名	1/n	K値
クラレGWC(II)	0.90	24.5	三菱Diahope008	1.20	24.6
クラレGWC(I)	1.15	32.4	タケダX-6000	1.05	29.1
フジサワA-CW	1.00	35.0	タケダX-7100	1.20	31.5
第一炭素DSW-1	1.10	28.6	CalgonCAL	0.90	34.4
ツルミコールGL-30	1.45	19.7	CalgonSGL	1.00	30.4
ツルミコールGL-30N	1.10	22.3	二村CW-130B	0.80	46.0

この活性炭はヤシガラ系であり石炭系の活性炭に比較して細孔が小さい。図5-4-45にクラレGWC(II)と二村CW-130Bの細孔分布曲線を示す。これからもわかるように二村CW-130Bの方が全般的に細孔が小さい。他の染料排水で吸着性能が悪かった二村CW-130Bが塩基性染料排水で良い結果になった原因はこの細孔分布を考慮すると、塩基性染料分子が他の染料分子の大きさよりも小さいためと思われる。このことは前述した表4

図 5-4-45 クラレGWC(Ⅱ)と二村CW-130Bの細孔分布曲線



— 3— 2～3 の単分子の大きさ及び会合度からも裏付けられる。また、図 5— 4— 4 3 のクラレ GWC(Ⅱ)の実験結果と図 5— 4— 4 4 のクラレ GWC(Ⅲ)の実験結果と比較すると図 5— 4— 4 4 の方が $1/n$ が大きく K 値が小さく、吸着能が悪くなっている。これは吸着能に及ぼす PH の影響の実験は 3 回、各供試炭の吸着能の比較の実験は 5 回行ない、それを算術平均したわけであるが、3 回目までの実験はお互いに同じ試料を用いたが、後者の 4、5 回目の試料のうち 4 回目の試料の吸着能が悪かったためこの様な差となった。これらの点を考慮すると塩基性染料の場合も試料により吸着されやすいものとされにくいものがあり、吸着されやすいものは $1/n$ が 0.1～0.5 の範囲に入り、十分活性炭吸着処理が可能であるが、吸着されにくいものは $1/n$ が 1.0 以上となり、まったく不可能ではないが、難しいと言える。¹²⁾ 水内、⁵⁾ 立本は塩基性染料は活性炭により吸着されやすく、また、秋山らは塩基性染料の活性炭吸着処理について活性炭による吸着性は良いが染料によりかなりの差が認められこの染料は親水性であることを考えれば、吸着処理は充分可能であると報告しているが、塩基性染料排水を活性炭吸着処理にて脱色することは塩基性染料の一部の染料を除けば十分可能であることが、等温吸着実験結果から明らかになった。

② 吸着速度実験

塩基性染料排水を活性炭吸着処理にて脱色する場合、活性炭の種類により吸着速度がどの様に違うか実験してみた。その実験内容としては供試炭クラレ GWC(Ⅱ)、タケダ X— 6000、三菱 Diahope 008、Calgon SGL の吸着速度を比較するとともに、凝集沈殿法にて前処理して COD 等の汚濁物質を除去することにより、吸着速度がどの様に変化するか、凝集剤の添加量を 2 段階変えて得られた処理水について検討した。凝集剤としては PAC、アニオン系高分子凝集剤を使用した。実験に供した試料の着色度(S)及び溶解性 COD は表 5— 4— 7、実験結果は図 5— 4— 4 6～4 8 に示す通りである。ただし試料の PH は 7.0 とした。

表 5— 4— 7 実験試料の着色度(S)、溶解性 COD

原 水		凝 集 沈 殿 処 理 水			
		P A C — 500 mg/ℓ アニオン系高分子凝集剤— 2 mg/ℓ		P A C — 1000 mg/ℓ アニオン系高分子凝集剤— 2 mg/ℓ	
着色度(S)	溶解性 COD	着色度(S)	溶解性 COD	着色度(S)	溶解性 COD
7.5 (7.4～7.7)	143.5 (141.4～149.9)	5.7 (5.1～6.2)	94.1 (91.6～96.5)	7.9 (7.8～7.9)	71.3 (71.3～71.3)

図5-4-46 原水を対象とした吸着速度(その1)

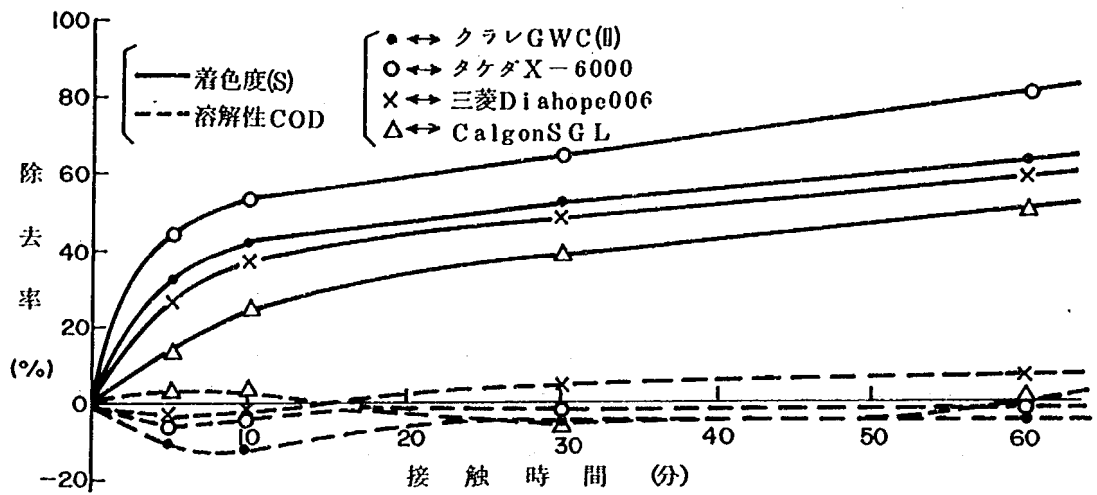


図5-4-47 PAC 500^{mg}/ℓ, アニオン系高分子凝集剤 2^{mg}/ℓを添加した凝集沈殿処理水 (溶解性COD 34.5%除去, 着色度(S) 24.7%除去)を対象した吸着速度(その2)

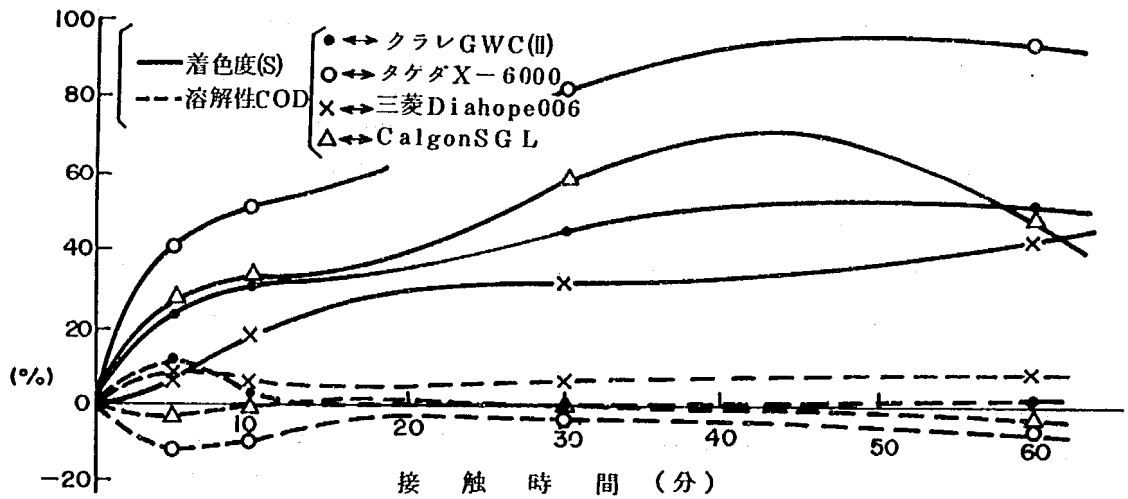
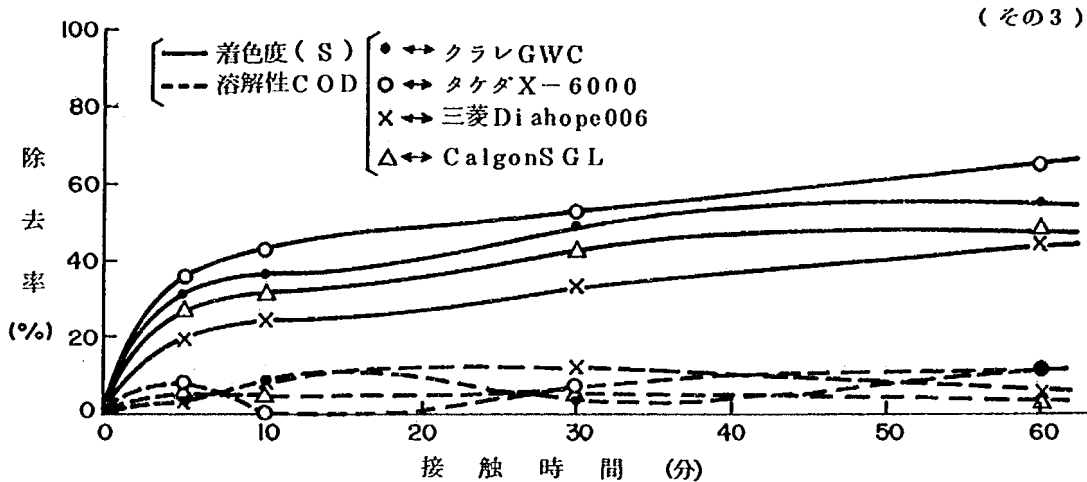


図5-4-48 PAC 1000 mg/l, アニオン系高分子凝集剤 2 mg/l を添加した凝集沈殿処理水
(溶解性COD 50.3 %除去, 着色度(S) 4.7 %除去) を対象とした吸着速度



供試炭の種類による除去率の差は等温吸着実験と相違し, 着色度(S)についてはタケダ X-6000 が, 溶解性 COD については三菱 Diahope 008 が凝集処理の有無に拘わらず一番吸着速度が速く良い結果となった。図5-4-46~48を比較することにより凝集処理の有無による各供試炭の除去率の差は, 着色度(S)についてタケダ X-6000, Calgon SGL は PAC 500 mg/l, アニオン系高分子 2 mg/l 添加した凝集処理水の場合が, クラレ GWC(II), 三菱 Diahope 008 は原水の場合が一番良く, 溶解性 COD については各供試炭とも PAC 1000 mg/l, アニオン系高分子 2 mg/l の場合が一番良くなっている。凝集処理することにより着色度(S)は PAC 500 mg/l, アニオン系高分子 2 mg/l 添加した場合が, 溶解性 COD は PAC 1000 mg/l, アニオン系高分子 2 mg/l 添加した場合の方が良く除去されている。活性炭は着色濃度が低い方, 要するに微量の吸着に顕著な効果を示すとされており, その点から考えると着色度(S)について, タケダ X-6000 及び Calgon SGL が PAC 500 mg/l, アニオン系高分子凝集剤 2 mg/l 添加した処理水の場合が良い結果となったことは当然であると思われるが, しかしクラレ GWC(II), 三菱 Diahope 008 についてはあてはまらない。

1)

反応染料の場合 は, 溶解性 COD が除去されればされるほど吸着速度が速くなったが, これは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, 従って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したためと着色度(S)も低くなったためであるが, 塩基性染料排水は必ずしも前述した様な結果にならなかった。

溶解性CODの除去率は着色度(S)に比較して非常に悪いが、着色度(S)とは異なり凝集処理して溶解性CODの濃度を低くすれば低くするほど吸着速度が上昇する傾向が顕著ではないが認められた。溶解性COD除去率が非常に悪いのは、前述した様に塩基性染料排水中の酢酸が吸着され難く処理水に残留するためと思われる。

塩基性染料排水を対象とした活性炭の吸着速度を供試炭クラレGWC(Ⅱ)、タケダX-6000、三菱Diahope 008、Calgon SGLについて検討してみたが、タケダX-6000が一番吸着能が速く良い活性炭であると言えるが、しかし凝集沈殿処理の有無が着色度(S)の吸着速度に及ぼす影響については明らかにすることはできなかった。

③ カラム連続通水実験

SV=3.75で通水した結果を図5-4-49~51, SV=1.5で通水した結果を図5-4-52~54に示す。LV=100m/日としてSVを変化することによりどの程度吸着能に差が生じるか、供試炭クラレGWC(Ⅱ)を用いて実験した結果を図5-4-55に示す。ただし実験に供した試料の着色度(S), CODは図中に示した通りであり、着色度(S)残留率は急速ろ過処理水に対しての値である。

図5-4-49~51より、SV=3.75の時のクラレGWC(Ⅱ)とタケダX-6000、三菱Diahope 008、Calgon SGLの吸着能の差が顕著でない。前述した等温吸着実験結果の表5-4-6より、供試炭二村CW-130Bが一番吸着能が良く、この供試炭と他の供試炭との差はあるが、クラレGWC(Ⅱ)、タケダX-6000、三菱Diahope 008、Calgon SGLの4種類を見てみると、差はあまりなく、カラム通水と同様な結果となっている。しかし図5-4-52~54よりSV=1.5の時のクラレGWC(Ⅱ)とタケダX-6000、Calgon SGLの吸着能の差が生じている。これはSV=3.75の時は、塩基性染料排水の着色度が低いため、それを除去するために必要な活性炭量が十分であり、活性炭の種類による差が現われなく、この様な結果になったと思われる。また、等温吸着実験で一番吸着能の良かった二村CW-130Bを供試炭として通水実験した場合、活性炭の種類による吸着能の差がより顕著になるかは等温吸着実験はあくまで簡易的な方法であるので疑問であり、通水実験を行わなければ断言することはできない。供試炭クラレGWC(Ⅱ)の図5-4-49~51及び図5-4-52~54の通水結果から残留率がある一定値に達するまでの通液倍数が違うことがわかる。これは原水の水質の性状が異なるためであると考えられる。図5-4-49, 52の破過曲線で試料が変わることにより、残留率が低下しているが、これは5-4-1(3)で前述した様に、試料が変わることにより、着色物質の分子の大きさが違うため、また新しい細孔に吸着されるためと思われる。

クラレGWC(Ⅱ)と三菱Diahope 008、クラレGWC(Ⅱ)とCalgon SGLを比較通

図5-4-49 カラム通水実験(その1)

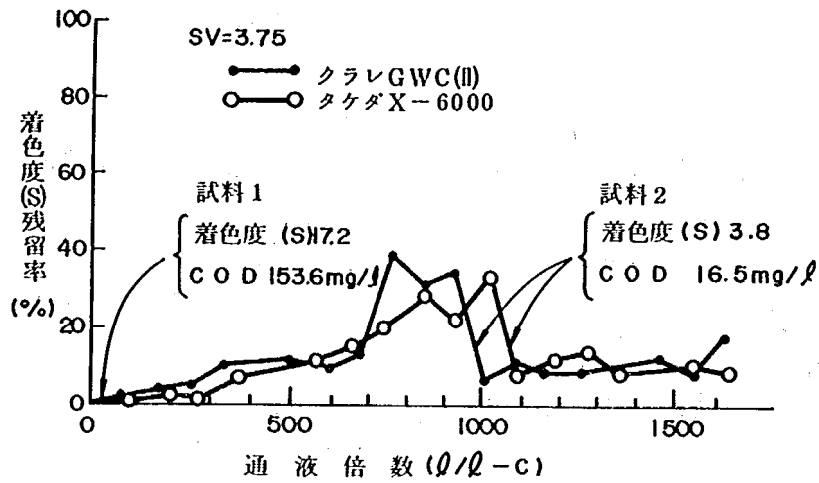


図5-5-50 カラム通水実験(その2)

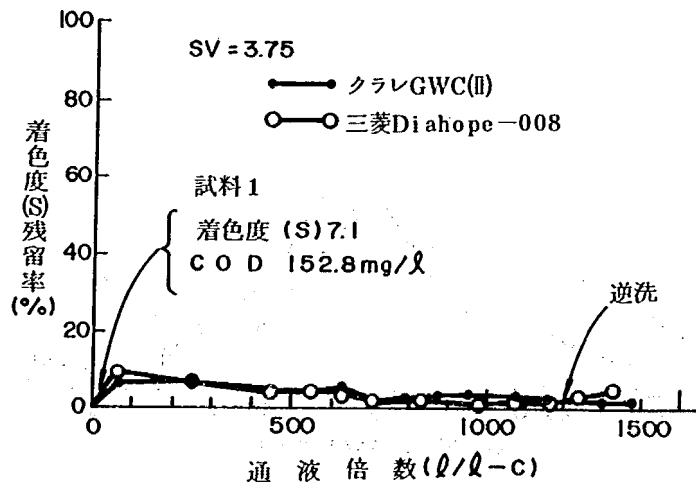


図5-4-51 カラム通水実験(その3)

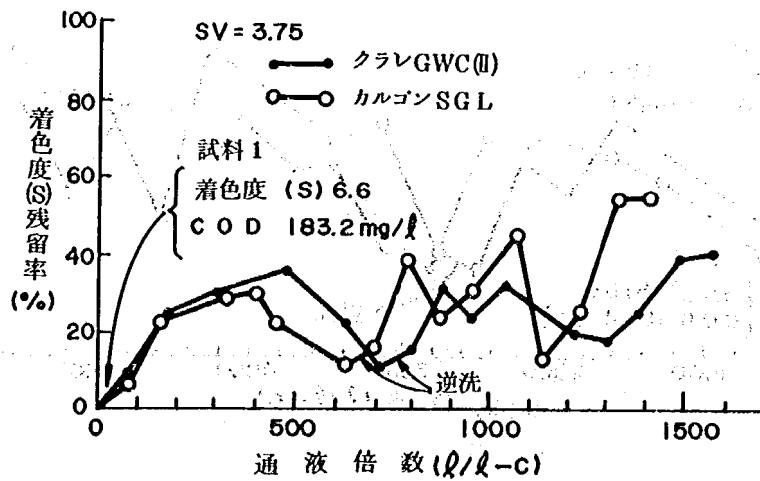


図5-4-52 カラム通水実験(その4)

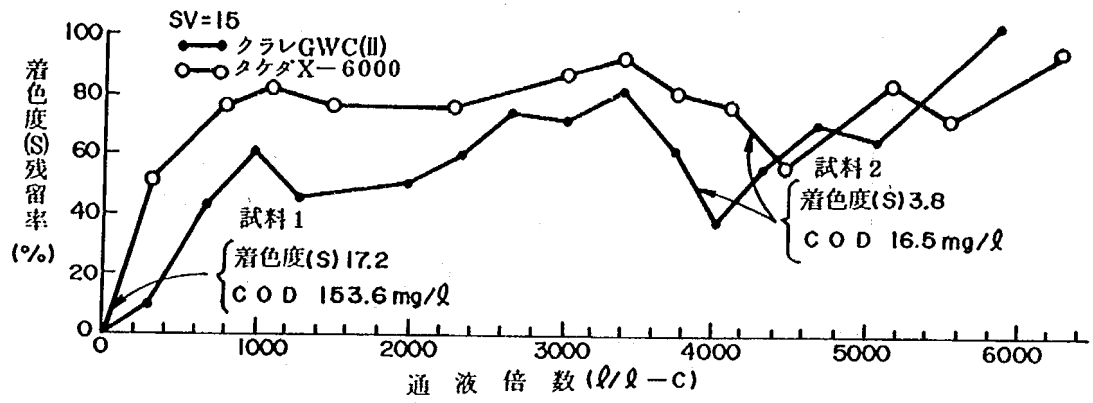


図5-4-53 カラム通水実験(その5)

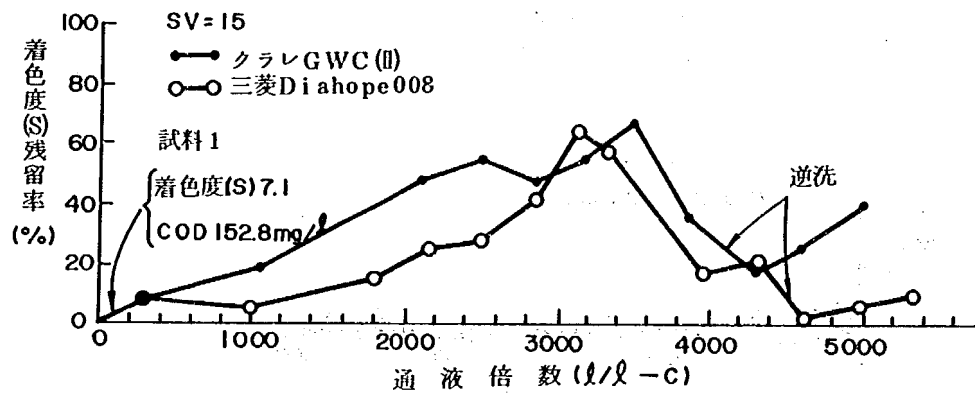


図5-4-54 カラム通水実験(その6)

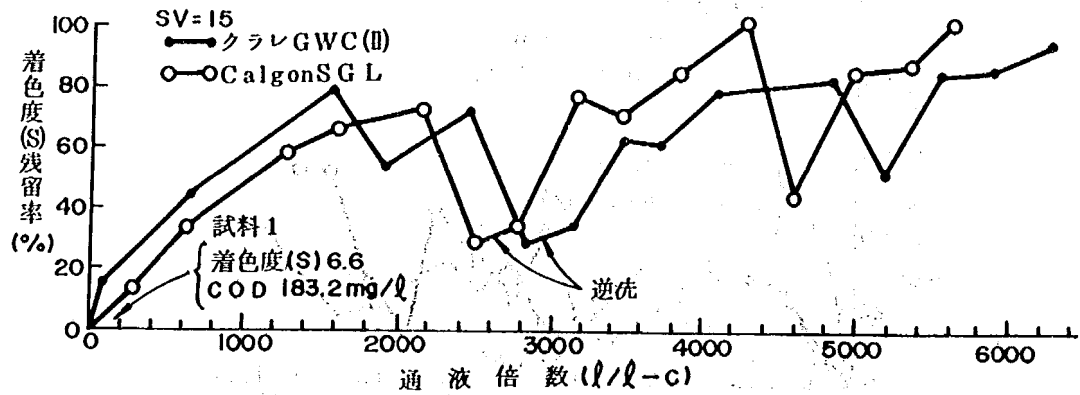
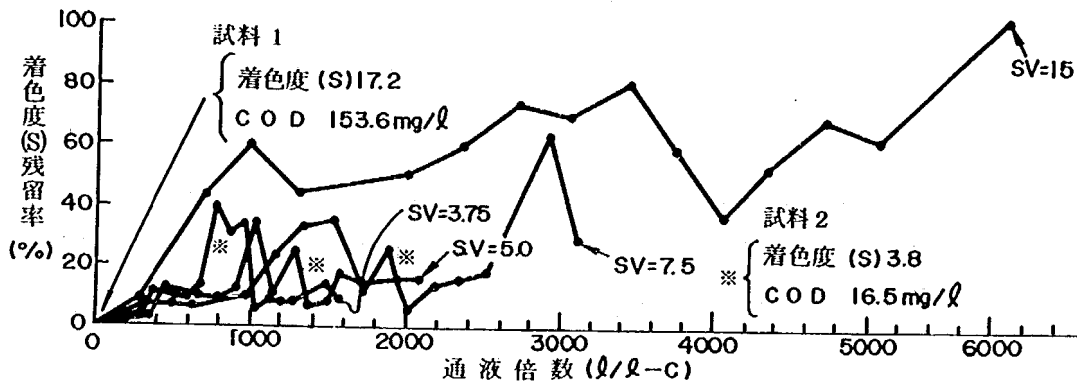
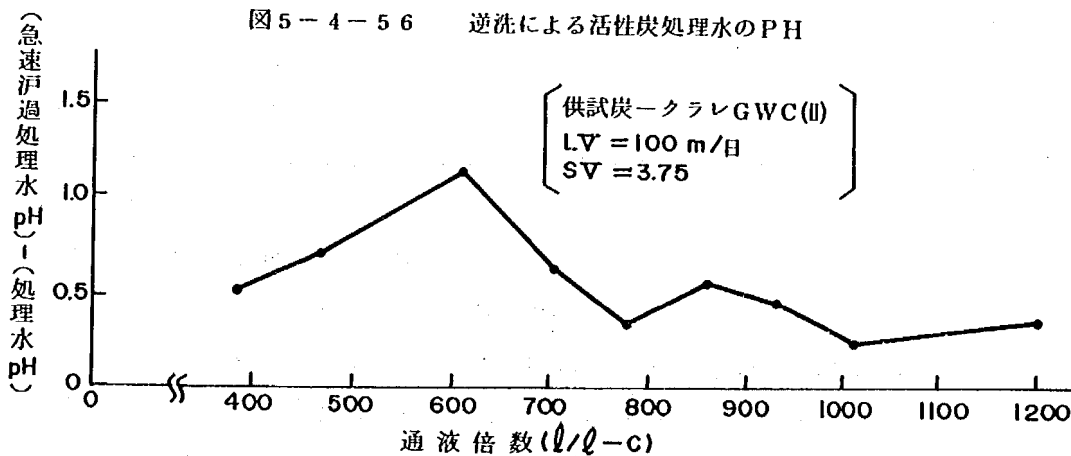


図 5-4-55 SVを変化させた場合のカラム通水実験



水した実験では目づまりが生じたために途中で逆洗をした。目づまりが生じ始めると PH が徐々に下がり（酸性側に変化）、処理水が白濁し硫化水素臭が認められるようになったが、逆洗することによりその傾向が弱められる現象がみられた。図 5-4-56 に（急速汙過水 PH）-（処理水 PH）と通液倍数の関係を表した。

図 5-4-56 逆洗による活性炭処理水の PH



これより逆洗することにより PH の低下傾向が弱められていることがわかる。処理水の PH 低下について Tofflemire, Weber¹⁴⁾らは 活性炭吸着塔内が嫌気性となり、活性炭層に生息した嫌気性細菌（硫酸還元菌）により硫酸塩が硫化水素に還元されて硫化水素が発生するためと報告しており、また、丸山¹⁵⁾は 活性炭処理水に、硫化水素臭とともに白濁が認められたと報告している。処理水の白濁化について谷垣¹⁶⁾らは硫化水素が水中の溶存酸素によって酸化されて生成したコロイド状イオウが、白濁現象の原因物質であることを確認し、

長時間エアレーションにより、この白濁現象を消失させることも見出したと報告しているが、本実験でも目づまりを起こした汚泥が、嫌気性になることにより硫化水素が発生してPHが下がり、逆洗することによりその汚泥が除去されて、その傾向が低減したと思われる。

2)
図5-4-55よりSVを小さくすることにより反応染料と同様に、変動が激しく顕著ではないが、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。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、完全吸着がしやすくなるからである。

次に供試炭クラレGWC(Ⅲ)の塩基性染料排水を通水する前と後、要するに吸着前と吸着後の細孔分布曲線を図5-4-57に示す。これより吸着前と吸着後の細孔半径 $100\text{ }\overset{\circ}{\text{A}}$ 以上の細孔容積分布が殆んど変化がないが、 $100\text{ }\overset{\circ}{\text{A}}$ 以下特に $30\text{ }\overset{\circ}{\text{A}}$ 以下の細孔容積分布の減少割合が著しいことがわかる。従って細孔半径 $30\text{ }\overset{\circ}{\text{A}}$ 以下の細孔が塩基性染料排水の吸着に供したと言える。しかしながら昭和52年度報告書に記述した様に、塩基性染料排水中には染料の外に、酢酸、酒石酸、糊料等の他の物質が含有しているため $30\text{ }\overset{\circ}{\text{A}}$ 以下の細孔が染料の吸着、要するに脱色に供したかは明らかでない。ただし塩基性染料分子の大きさが $30\text{ }\overset{\circ}{\text{A}}$ 以下であり他の染料分子の大きさより小さいことがわかる。これは前述した等温吸着実験結果と一致する。

以上、活性炭吸着処理にて塩基性染料排水の脱色を検討してきたが、染料の種類により吸着されやすいものと吸着することが不可能であるとはいかないまでも、されにくいものがあり、等温吸着実験では二村CW-130Bの供試炭が一番吸着能が良かった。この活性炭はヤシガラ系であり、細孔が小さいので塩基性染料分子は他の染料分子と比較すると小さいと思われる。吸着速度実験では着色度(S)については凝集沈殿処理の有無による顕著な吸着速度の差は認められなかったが、しかし溶解性CODによる差は少し認められ、活性炭の種類による差はどの試料についてもタケダX-6000が一番良い吸着速度を示した。カラム通水実験ではSVが小さい時は供試炭クラレGWC(Ⅲ)とタケダX-6000、三菱Diahope 008、Calgon SGLの吸着能の差があまり認められなく、等温吸着実験結果と同じになったが、SVが大きい時は差が生じた。また、SVが小さい程同じ残留率に達する通液倍数が大きくなった。等温吸着実験で一番吸着能が良かった二村CW-130Bを使用して、吸着速度及びカラム通水実験すればより顕著な吸着能の差が現われるかもしれない。しかし等温吸着実験はあくまで簡易的手段であるため断言出来ないが、その吸着性を実験してみる余地はあると思われる。塩基性染料は反応染料と同様、親水性染料の中でも活性炭に吸着されやすい染料と言われていることから排水の水質の性状にあった活性炭を選定さえすれば十分処理が可能と思われる。

図 5-4-57 供試炭クラレGWCⅡの吸着前と吸着後の細孔分布曲線(その1)

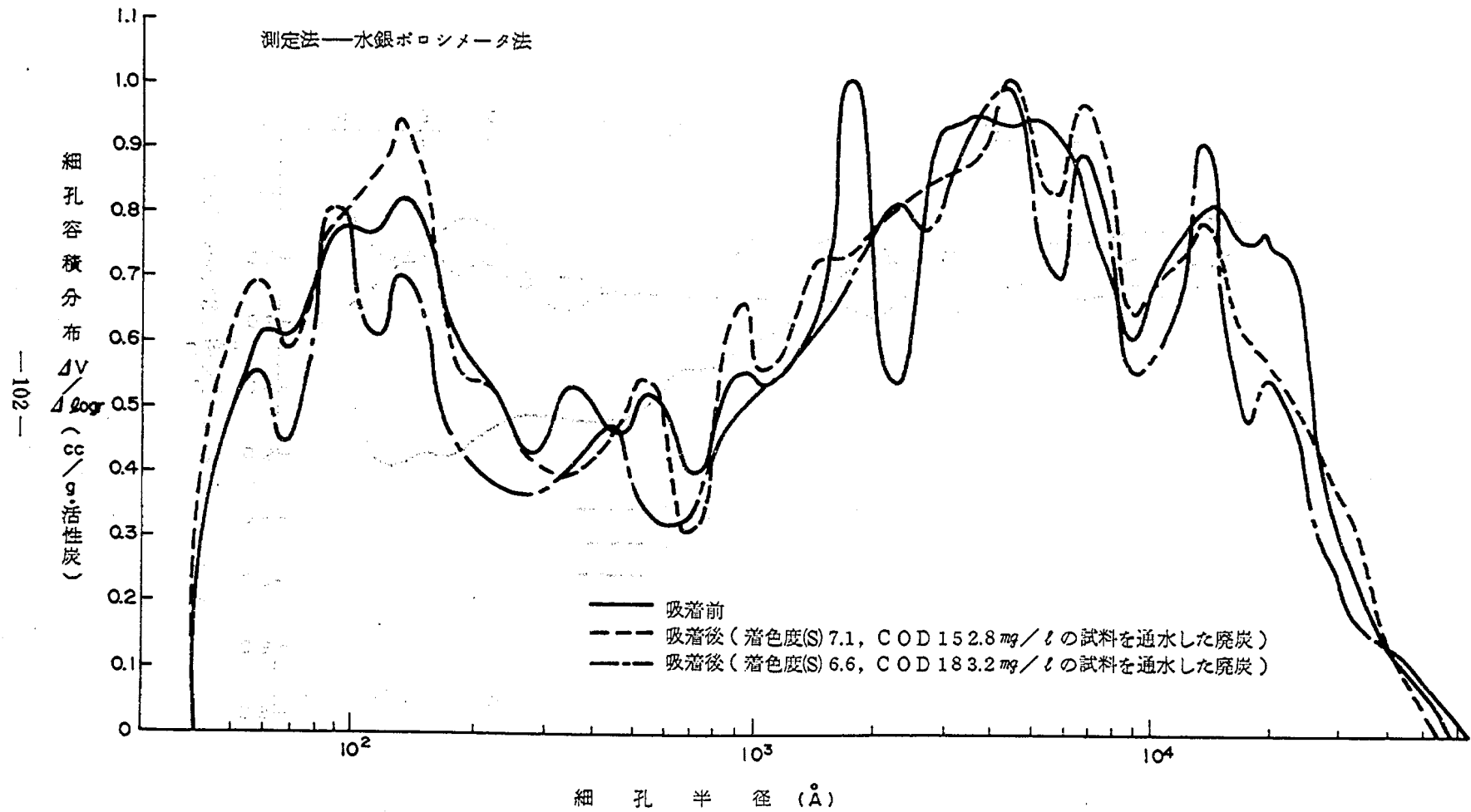
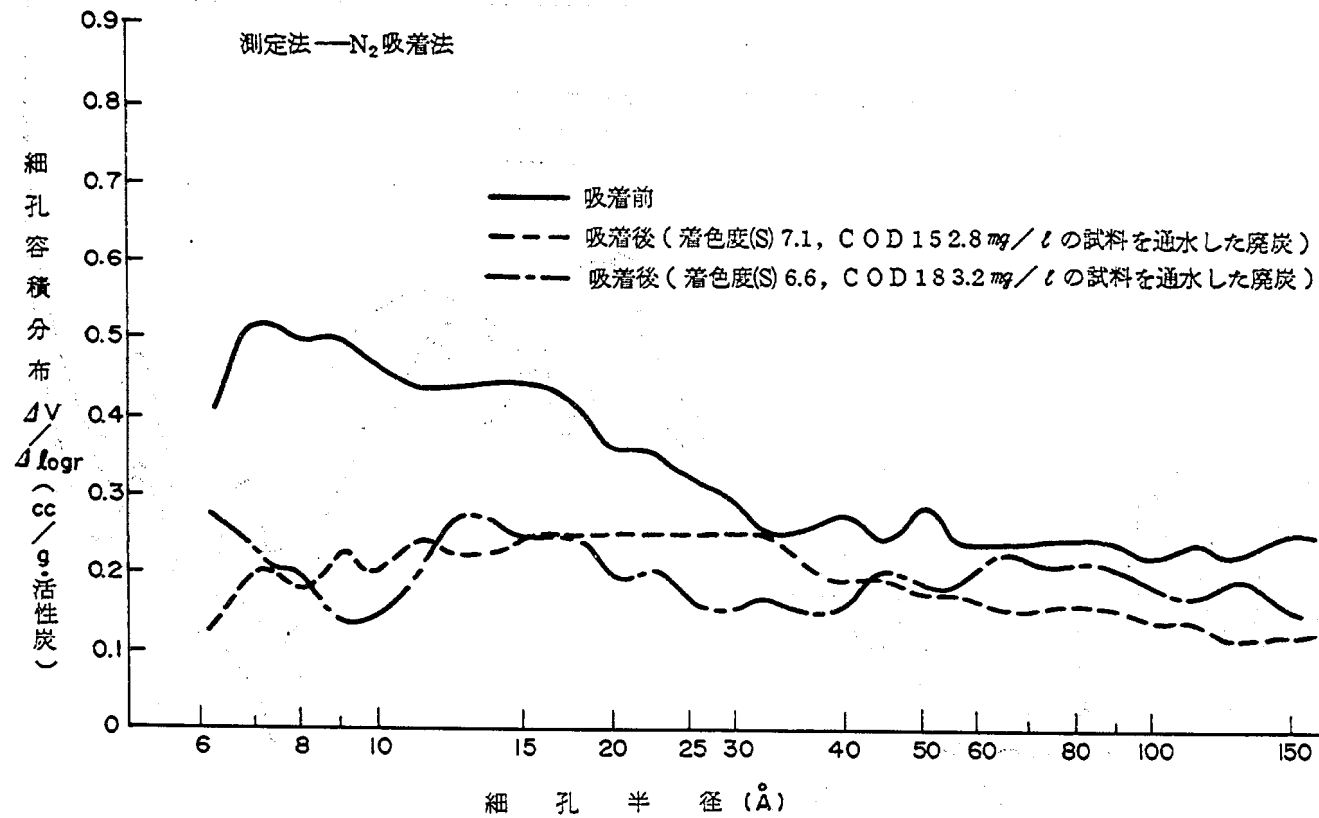


図 5-4-57 供試炭クラレGWC(Ⅱ)の吸着前と吸着後の細孔分布曲線(その2)



(4) 併用処理

(1)で前述した様に、凝集沈殿単独処理では塩基性染料排水の脱色は難しく、凝集処理と何んらかの処理を併用する必要がある。そこで硫酸第一鉄 2000 mg/l 、アニオン系高分子 2 mg/l で処理した上澄液をさらに活性炭吸着処理をした場合どうか、等温吸着実験してみた。また、(2)で前述した様に塩基性染料排水をオゾン酸化処理すると、排水の性状によりその脱色効果に差があり、かつオゾン酸化生成物による黄味が残る。そこでPAC($500\sim 2000\text{ mg/l}$ 添加)とアニオン系高分子凝集剤(2 mg/l 添加)により凝集沈殿処理をした上澄液をさらにオゾン酸化処理したらどうか、また、オゾン酸化処理した処理水の黄味が活性炭吸着処理にて除去できるかどうか等温吸着実験により実験した。それらの結果を図5-4-58~60に示す。

図5-4-58 凝集沈殿処理水の等温吸着実験

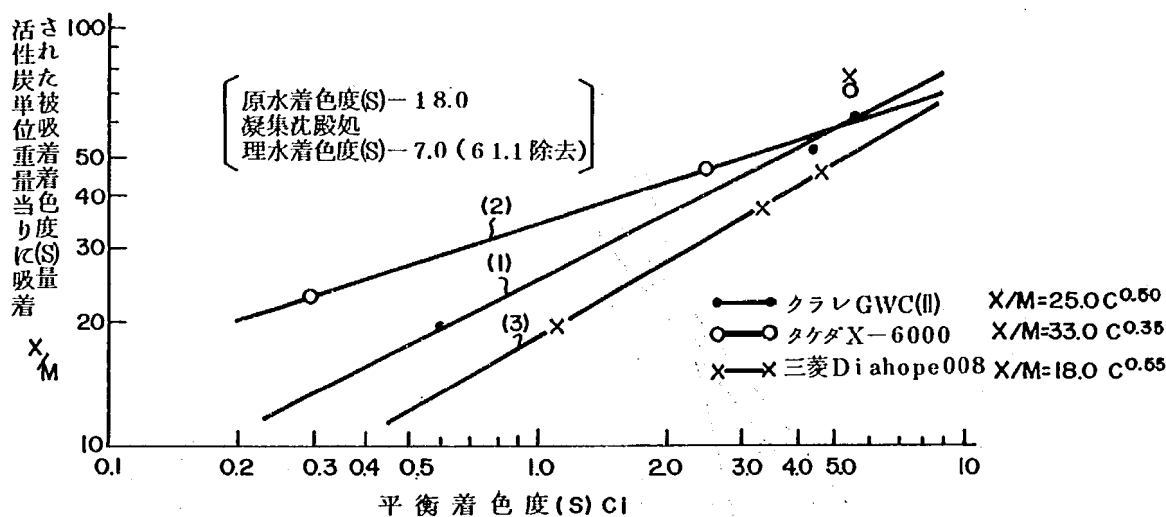


図5-4-59 凝集沈殿処理水のオゾン酸化処理による着色度(S)除去

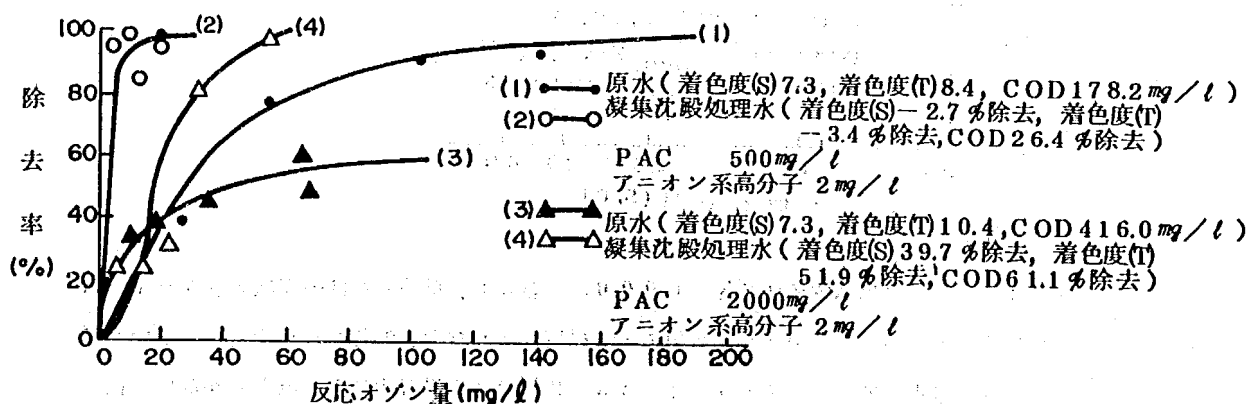


図5-4-60 凝集沈殿処理水のオゾン酸化による着色度(1)除去

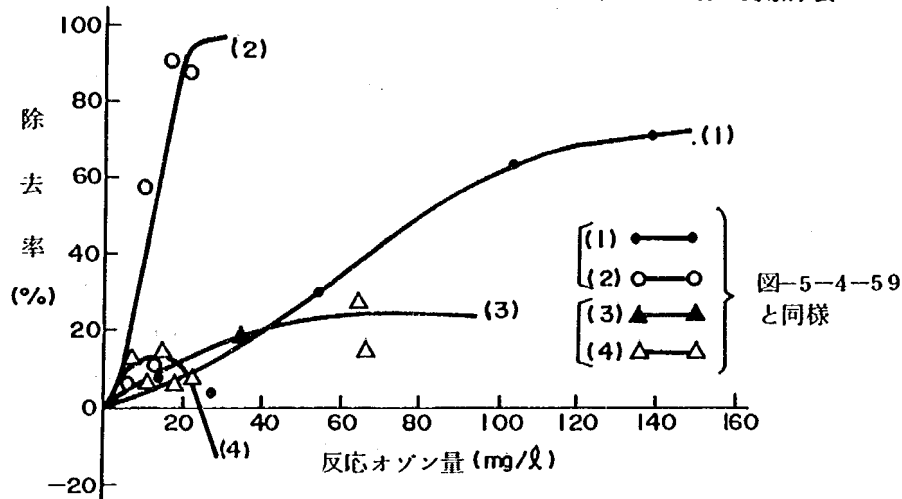


図5-4-61 オゾン酸化処理水の等温吸着実験

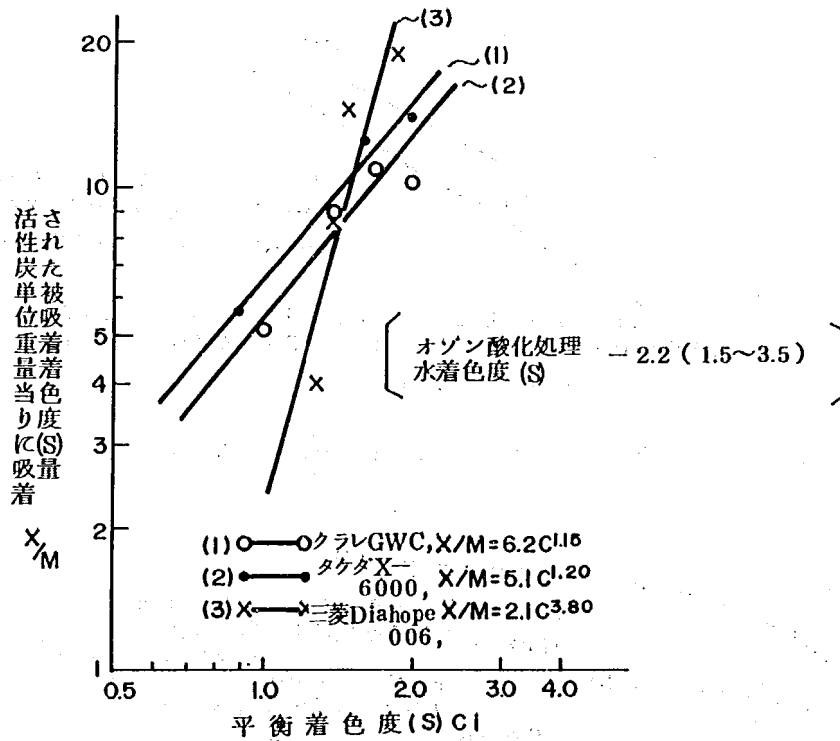


図5-4-58より供試炭タケダX-6000.0が一番良く、前述した(3)の実験の図5-4-44と比較すると1/n がさらに小さく、K値もある程度大きくなり、吸着されやすくなっているが、しかしクラレGWC(1)について図5-4-43と比較すると吸着能にそれほど差がない。従っ

て吸着されやすい排水については凝集沈殿処理を前処理としてどこしても吸着能に差が生じないことがわかる。これは吸着速度実験結果と一致している。塩基性染料排水は凝集沈殿処理では十分満足出来る脱色は出来なかったが、凝集処理水の残留着色分は活性炭により吸着除去出来ることが明らかになった。次に凝集処理水のオゾン酸化処理による脱色処理は図5-4-59~60より、2種類の排水について行なったわけであるが、凝集沈殿処理をほどこすことにより着色度(S)、(I)除去率の向上割合が著しく相違し、着色度(I)除去率は凝集沈殿処理をすることによりかえって減少するものがあることがわかる。この差が生じる原因は排水の種類の相違によることは明らかであるが、向上割合が悪い方が着色度(S)、(I)、COD等の除去率が良く、排水のどの性状が影響してこのような結果になったかはわからない。

オゾン酸化処理後の酸化分解生成物の黄味が活性炭で除去できるか検討した結果、図5-4-61よりクラレGWC(Ⅱ)が一番吸着能が良いが、しかし $1/n$ が1.15と大きく難しいことがわかる。これは反応染料、5-4-1(4)の直接染料と同じ結果になったが、これはオゾン酸化処理することにより着色分子が酸化分解されて、分子の大きさが小さくなり、これら3種類の供試炭の細孔では、この酸化分解生成物をとらえることができなくなったためであり、石炭系の活性炭でなく、細孔が小さいヤシガラ系の活性炭では除去できる可能性があり、実験してみる余地があると思われる。

(5) 要 約

塩基性染料排水の脱色を薬品凝集沈殿、オゾン酸化、活性炭吸着法にて検討してきたが、塩基性染料は親水性であり、排水中に酢酸などの低分子有機物が含有し、染料分子も小さいことから薬品凝集沈殿では十分な脱色が得られなく、しいて言えばハイドロサルファイトと硫酸第一鉄との併用処理だけが満足する結果となった。

オゾン酸化法では排水の性状により反応オゾン量と着色度除去率との関係のバラツキが大きく、安定した処理は困難であると思われ、また、活性炭吸着法でも排水の性状により吸着されやすいものと吸着されにくいものがあり、等温吸着実験では二村CW-130Bの供試炭が一番吸着能が良かった。この活性炭はヤシガラ系であるため、細孔が小さく、その点から考えると塩基性染料の分子は他の染料分子の大きさより小さいと思われる。しかし等温吸着実験しか行なっておらず、その点はカラム通水実験を含め検討する必要がある。吸着速度実験ではタケダX-6000が一番良く、前処理して溶解性CODを除去すれば吸着速度が若干向上したが、着色度(S)についてはその様な傾向は認められなく、その原因については明らかにすることはできなかった。

カラム通水実験では供試炭クラレGWC(Ⅱ)、タケダX-6000、三菱Diahope 008、Calgon SGLによる吸着能の差がSVが小さい場合は認められなく、等温吸着実験と同様

な結果となったがSVが高い場合は差が生じた。また排水の種類、SVにより吸着能に差が生じた。塩基性染料は反応染料と同様親水性染料の中でも活性炭に吸着されやすい染料と言われていることから排水の水質性状にあった活性炭は選定すれば十分処理が可能と思われる。前述した様に凝集沈殿処理しても着色分が残留するため、これを除去する目的で凝集処理水の活性炭等温吸着実験、オゾン酸化実験を行なったところ、残留着色分は十分除去することは出来るが、オゾン酸化の場合やはり凝集処理をしない試料を対象とした場合と同様、凝集処理水の水質性状により脱色効果が大きく影響されることがわかった。

今後の課題としては、ゲル濾過等で塩基性染料分子の大きさを明らかにして、その大きさにあった細孔を持っている活性炭を見出すことなどが上げられる。

5-4-3 酸性染料排水

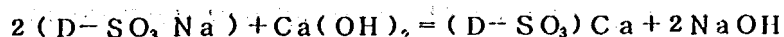
(1) 薬品凝集沈殿処理

実験に供した試料の水質は表5-4-8に示す通りである。2-3-1の経時変化調査と比較して濁度、CODが今回の試料は低く、着色度は平均値でみるとほぼ程度であるが、しかも4試料のうち3試料の着色度(S)が表5-4-8の平均値より低い着色度(S)であった。

表5-4-8 実験試料の水質

水温 (℃)	P H	濁 度 (度)	S S (mg/l)	COD (mg/l)	アルカリ度 (mg/l)	着色度(S)	着色度(I)
19.0 (12.5~24.0)	6.7 (6.3~7.2)	10.3 (4.1~25.7)	18.0 (6.6~23.0)	21.0 (10.2~35.4)	55.9 (25.1~72.3)	4.9 (1.0~8.2)	6.4 (1.8~20.1)

無機凝集剤による脱色処理結果を図5-4-62~63に示す。なお凝集PHは酸性染料も直接染料と同様親水性染料であるから図5-4-1より硫酸アルミニウム、塩化第二鉄はPH5、硫酸第一鉄はPH10で実験をした。着色度(S)は消石灰を除き2000mg/l以上の添加で50%以上の除去率が得られるが2000mg/l添加しても60%程度である。これは前述した様に実験試料の着色度(S)が非常に低いことが影響している。着色度(S)が5.0~8.0程度の試料では80~90%の除去率が得られた。消石灰は他の無機凝集剤に比較して添加量が少ない場合は除去率が悪いが1000mg/l以上の添加量になると消石灰の方が除去率が向上する。これは酸性染料がカルシウム塩と次の様に反応して有色沈殿するからである。¹⁹⁾



着色度(I)は各凝集剤により非常に除去率に変化があった。PAC、硫酸アルミニウムのアルミ塩は2000mg/l以上の添加で60~70%の除去率が得られ逆に鉄塩は1000mg/l以上添加しないと60%以上の除去率を得ることは出来ない。鉄塩の除去率が悪いのは試料の着色度(I)が表5-4-8に示す様に低いので水酸化鉄の影響が処理水に現われるためである。PACが

図 5-4-62 無機凝集剤による着色度(S)除去

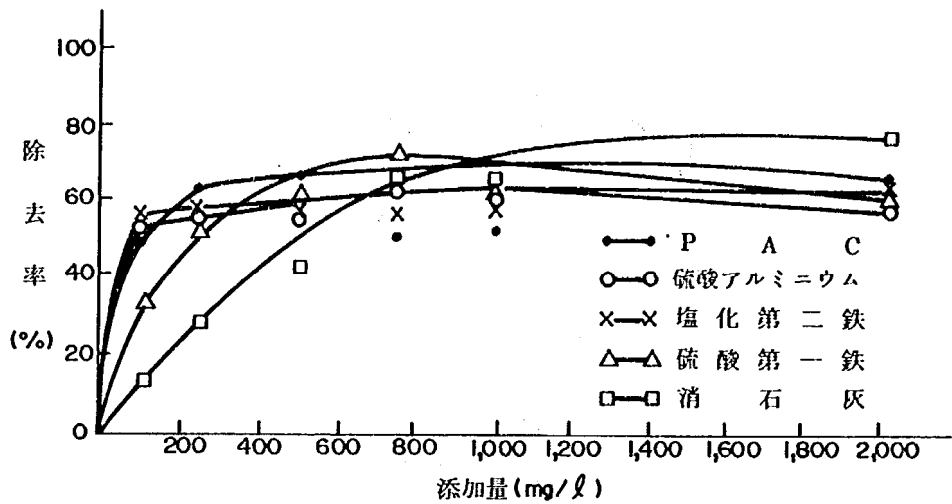
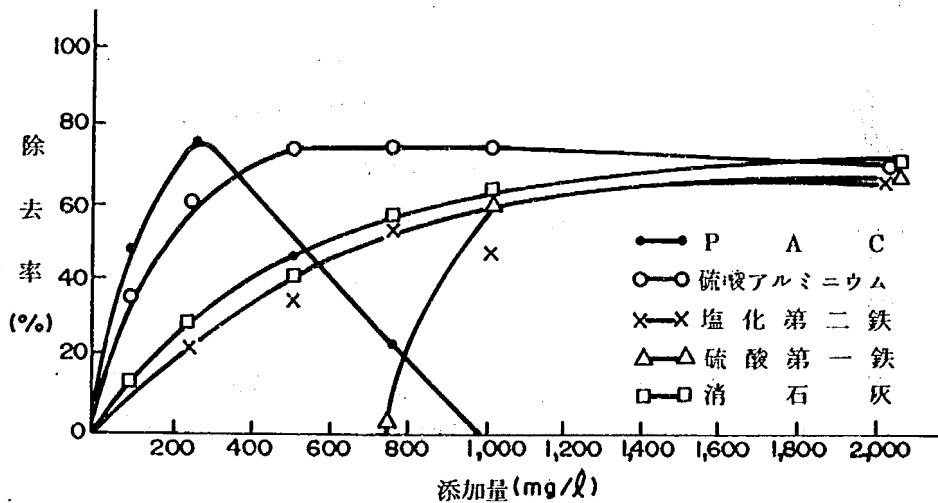


図 5-4-63 無機凝集剤による着色度(I)除去



200 mg/l 以上から除去率が低下したのは 5-4-1 (I) で述べた様に PH 5.0 以下となったためである。アニオン系高分子凝集剤と無機凝集剤併用による着色度の除去は図 5-4-64 に示す様に無機凝集剤単独処理と比較し着色度(I)の除去効果が向上することがわかる。これは硫酸第一鉄添加により生成した微細なフロックをアニオン系高分子凝集剤が沈降除去し得るフロックに生成させたためである。次にカチオン系高分子凝集剤と PAC による着色度除去を図 5-4-65 に示す。カチオン系高分子凝集剤の効果はアニオン系高分子凝集剤とは逆に着色度(I)より着色度(S)の除去効果が大いことがわかる。次亜塩素酸ソーダによる酸化処理結果を図

図 5-4-64 アニオン系高分子凝集剤による着色度除去

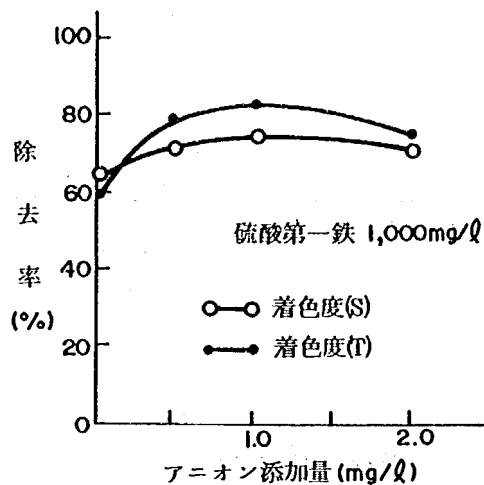
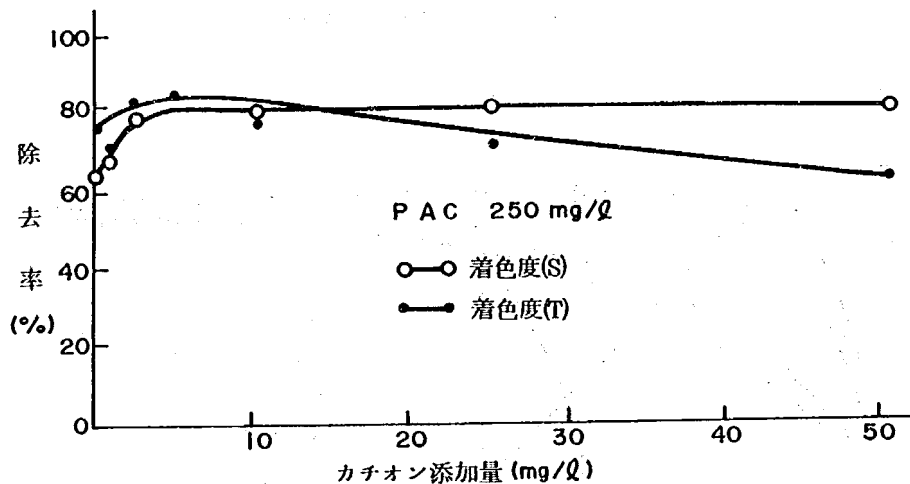
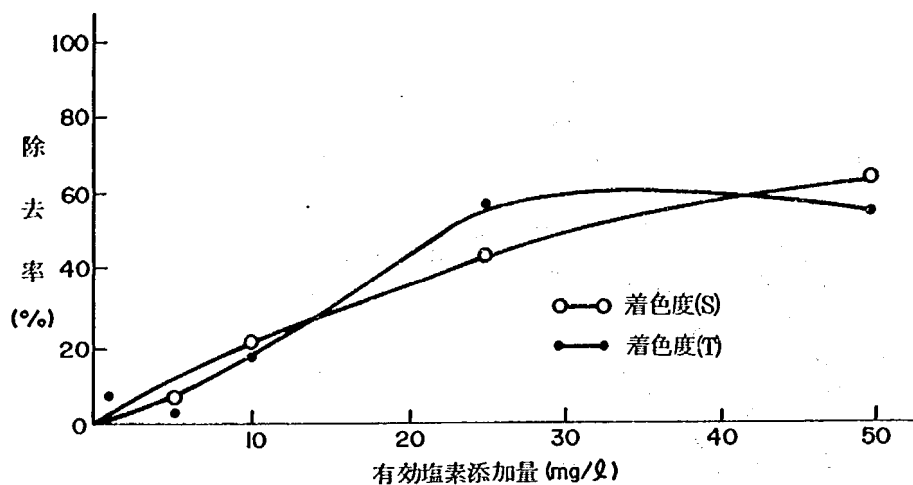


図 5-4-65 カチオン系高分子凝集剤による着色度除去



5-4-66 に示したが、着色度除去率として無機凝集剤並みの60%程度を得るには有効塩素として40~50mg/L位添加しなければならないことがわかる。また酸化凝集処理として過酸化水素と硫酸第一鉄による処理結果を図5-4-67~68に示す。着色度(S)除去は硫酸第一鉄単独処理に比べ過酸化水素との酸化凝集処理した方が除去率が向上しているが、際立って向上しているとは言えない。着色度(T)は着色度(S)と比べ多少の違いはあるにしても過酸化水素を添加すると除去率が大きく向上することがわかる。過酸化水素の添加量が少量の場合は硫酸第一鉄の添加量としては少ない方が除去率がよく、逆に過酸化水素の添加量が多くなると硫酸第一鉄の添加量が多い方が着色度(T)除去率は良い。このことから過酸化水素と硫酸第一鉄の添

図 5-4-6 6 次亜塩素酸ソーダによる着色度除去



加量はやはりある一定の比率で決める必要があると思われる。着色度(T)除去率が硫酸第一鉄単独処理より向上している一因としてFenton 試薬によって生成するフロックは非常に微細なために大きなフロックにするためアニオン系高分子凝集剤を 2 mg/l 添加していることがあげられる。

図 5-4-6 7 Fenton 試薬による着色度(S)除去

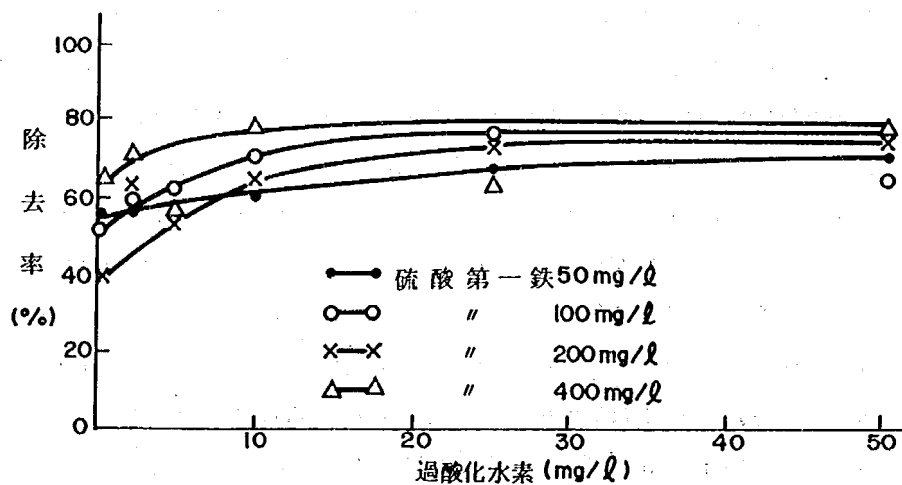
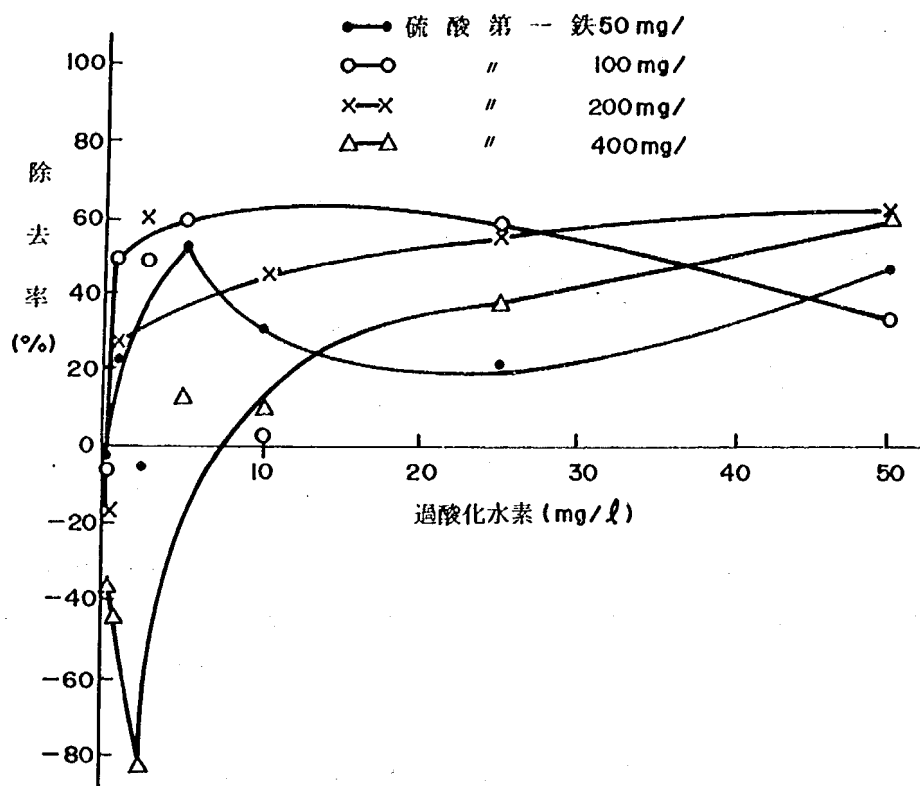


図 5-4-68 Fenton 試薬による着色度(I)除去



酸性染料排水の薬品凝集沈殿処理による脱色処理は無機凝集剤でも十分脱色が可能で、添加量として $100 \sim 1,000 \text{ mg/l}$ で着色度除去率として60%程度となり、着色度(S)除去は各凝集剤にそれ程の差がなかったが、 2000 mg/l の添加では消石灰が他の凝集剤より10~20%除去率が良かった。着色度(I)除去はアルミ塩の方が鉄塩に比べはるかに効果が認められた。これは鉄塩添加によって生ずる水酸化鉄の色が処理水に残り、前述した様に酸性染料排水の着色度が低いことから余計にその影響が強く出るのである。着色度(S)の除去効果を向上させるにはカチオン系高分子凝集剤を、着色度(I)の除去効果を向上させるにはアニオン系高分子凝集剤を無機凝集剤と併用すればよいことがわかった。次亜塩素酸ソーダによる酸化処理は有効塩素として $40 \sim 50 \text{ mg/l}$ 添加すれば着色度除去率として60%程度となるが、期待した程の効果は得られなかった。Fenton 試薬による脱色処理は硫酸第一鉄単独処理と比較して過酸化水素との酸化凝集処理の方が除去率の向上は認められたが、安定した処理結果を得ることは出来なかった。直接染料排水と異なり酸性染料排水の着色度が低いため薬品凝集沈殿処理単独でも十分に脱色処理が可能である。アルミ塩か鉄塩とアニオン系高分子凝集剤併用による処理が望ましいと思われる。

(2) オゾン酸化処理

実験に供した試料の水質は表5-4-9に示す通りである。

表5-4-9 実験試料の水質

水温 (℃)	P H	濁度 (度)	S S mg/l	COD mg/l	ヨウ素消費量 mg/l	着色度(S)	着色度(I)
19.5 (16.5~24.0)	7.1 (6.5~7.7)	13.6 (5.0~28.0)	15.6 (3.4~52.0)	30.7 (9.5~71.3)	18.1 (0~82.4)	3.4 (1.2~13.0)	5.5 (1.7~23.9)

図5-4-69~70に反応 O_3 量と着色度除去率, 図5-4-71に反応 O_3 量と除去着色度(S)量との関係を示したがやはり排水の性状により大きく除去効果が相違していることがわかる。しかし酸性染料排水は着色度が低いため1~15 mg/lの反応オゾン量で60%以上の着色

図5-4-69 オゾン酸化による着色度(S)除去

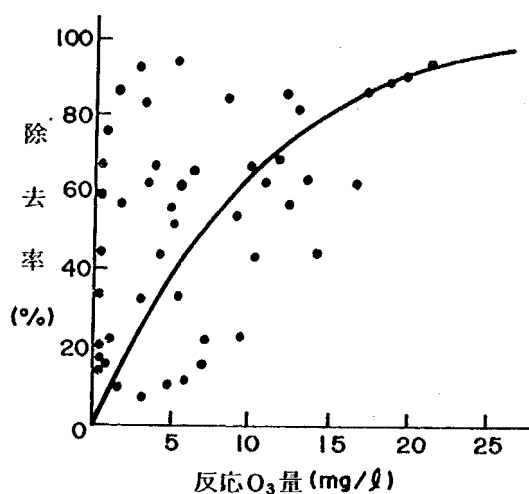


図5-4-70 オゾン酸化による着色度(I)除去

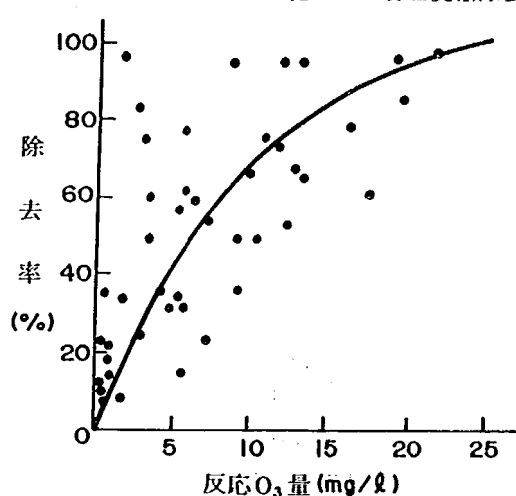
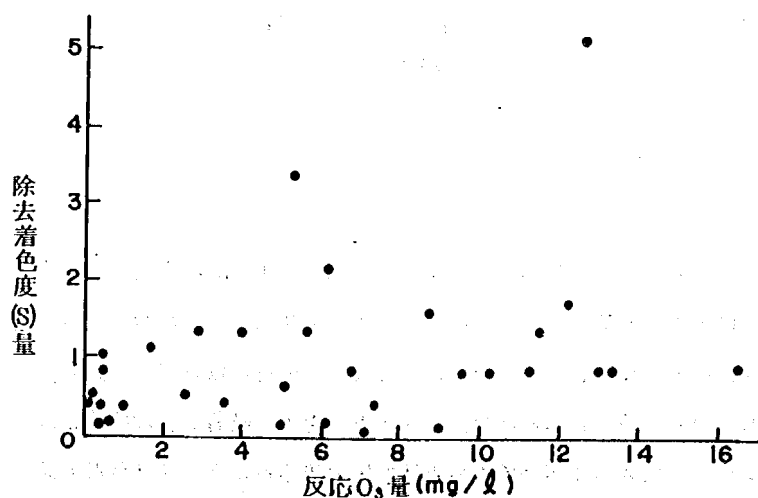


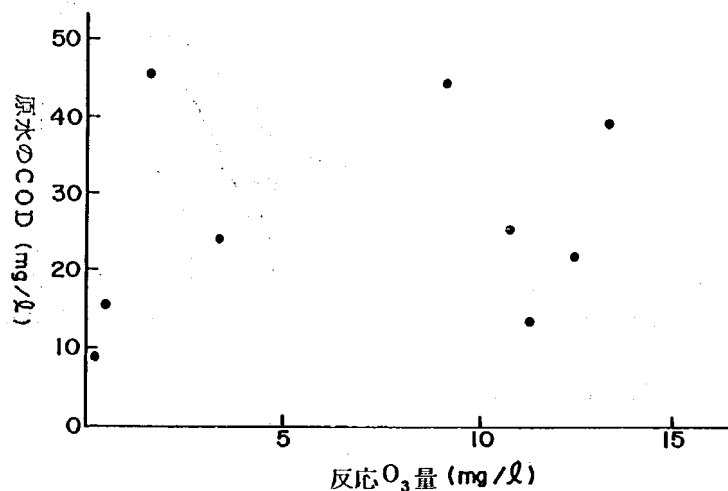
図5-4-71 除去着色度(S)量と反応 O_3 量の関係



度除去率を得ることが出来た。濁度、SS、COD、ヨウ素消費量も低く、酸性染料が親水性染料のためにオゾン酸化による脱色効果が十分期待出来るものと思われる。直接染料排水の場合は排水のCODにより脱色効果が大きく影響されることがわかったが、酸性染料排水の場合、CODが着色度除去に及ぼす影響をみるため図5-4-72に着色度(S)除去率60%を得るに必要な反応 O_3 量と、その時の原水のCODを表わしてみた。ここでは原水CODが 50 mg/l 以下のものを示したが、図5-4-72からみるとオゾン酸化による脱色が原水CODにそれ程影響されているとも思われないが、原水のCODが 50 mg/l 以上の試料についての処理結果ではCODが 50 mg/l 以下の試料の処理に比べて遥かに同一着色度除去率に要する O_3 量は多量に要するという結果を得た。

酸性染料排水のオゾン酸化による脱色処理は酸性染料が親水性染料であること、SS、濁度等も低く、着色度も低いことから反応 O_3 量としても少量で十分脱色出来ることが明らかになった。しかし排水のCODが高い場合はやはり多量の O_3 量が必要となる。

図5-4-72 着色度(S)除去率60%を得るに必要な O_3 量と原水COD



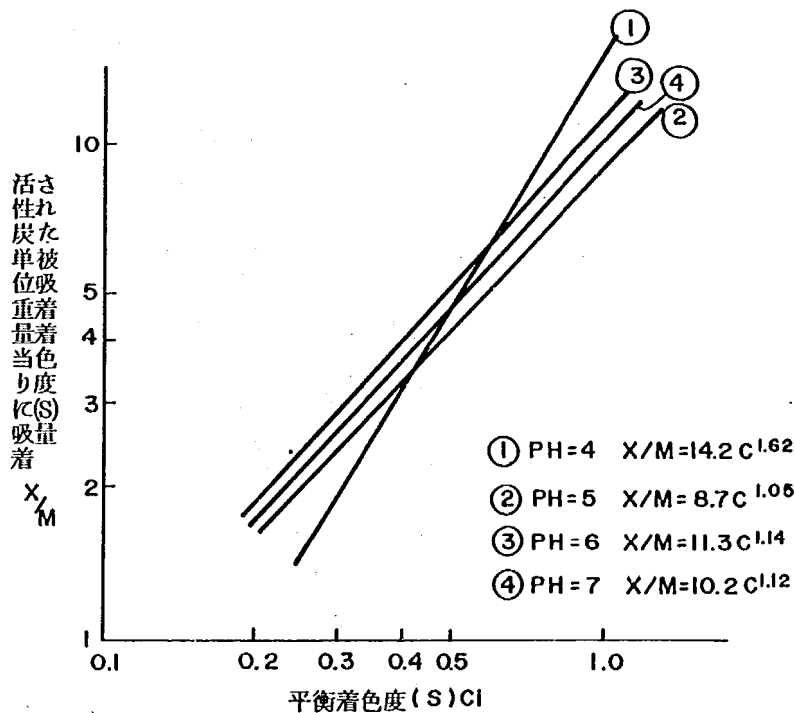
(3) 活性炭吸着処理

① 等温吸着実験

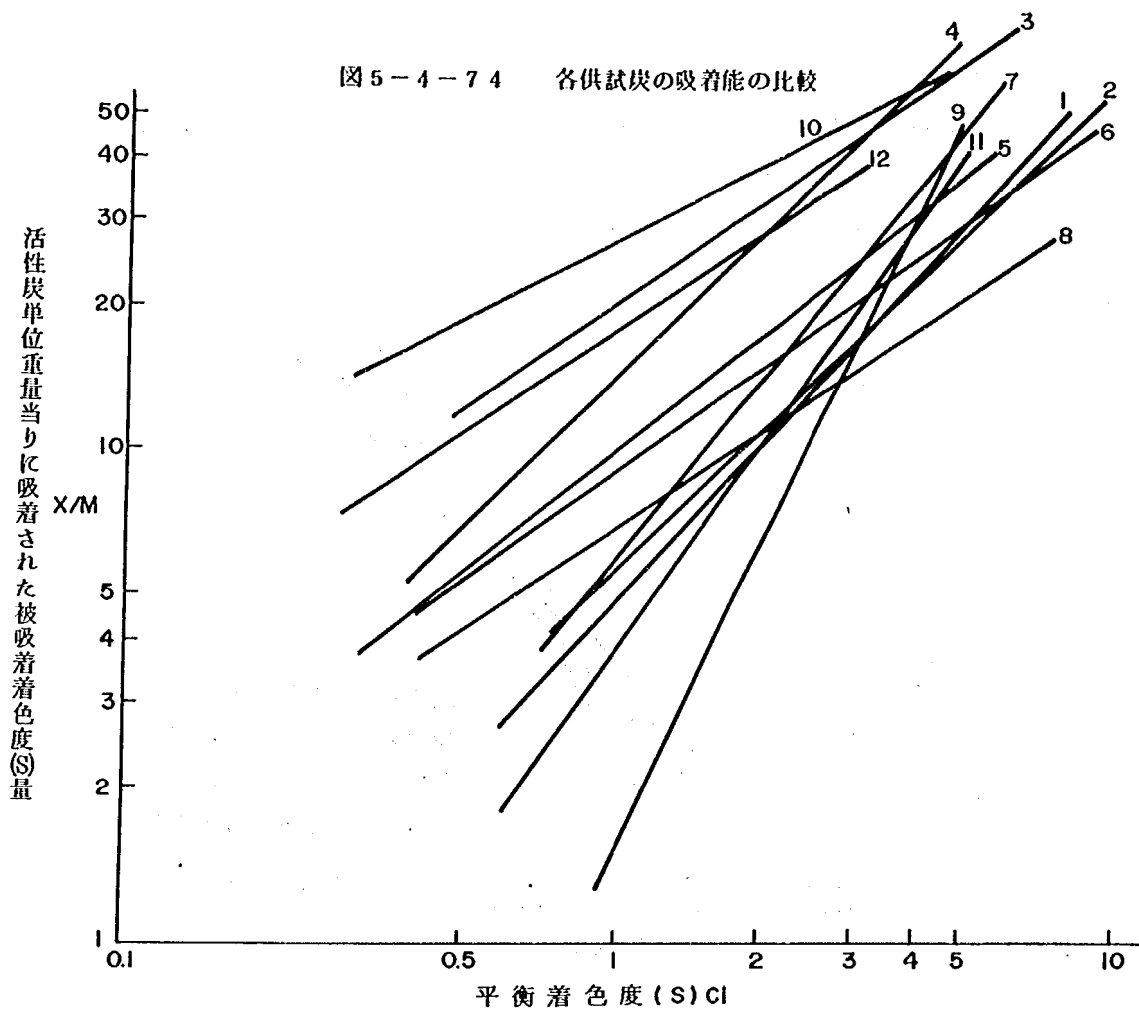
クラレGWC(Ⅲ)を供試炭として、まず試料のPHを4、5、6、7と4段階に変化させ、それぞれのPHにおける吸着能の違いを実験した結果を図5-4-73に示す。なお、試料の着色度(S)は1.3～1.7と非常に低い値であった。PHによる吸着能の違いはPH4で悪く、⁵⁾中性付近での吸着能が優れている。立本は活性炭は酸・アルカリをよく吸着し、両性物質は活性炭の液相吸着の特徴のひとつである不可逆的作用と活性炭の等電点がある酸性付近で最

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るので中性付近でよい吸着量を示し、酸性染料についても同じ様な結果になったと報告しているが、本実験でも同じ結果を得た。

図5-4-73 吸着能に及ぼすPHの影響



12種類の活性炭による等温吸着実験結果を図5-4-74に示す。試料のPHは7.0、着色度(S)は4.9～5.3であった。酸性染料は親水性染料の中でも活性炭による吸着除去が難しい染料とされているが、前述した直接染料、塩基性染料と比べれば塩基性染料の一部を除く外すれば酸性染料は塩基性染料より吸着が悪く、直接染料よりも良い結果となっている。活性炭の種類による吸着能の相違も著しく、特に等温吸着実験でも非常に吸着能が優れていたクラレGWC(Ⅱ)が酸性染料に対しては悪い。従って染料の種類により、また、活性炭の種類により大きくその吸着能に違いがあることがわかる。酸性染料排水の場合もKが小さく、 $1/n$ も一番効果が認められたフジサワA-CWで0.51であるから、活性炭に吸着されやすい染料とは言えない。

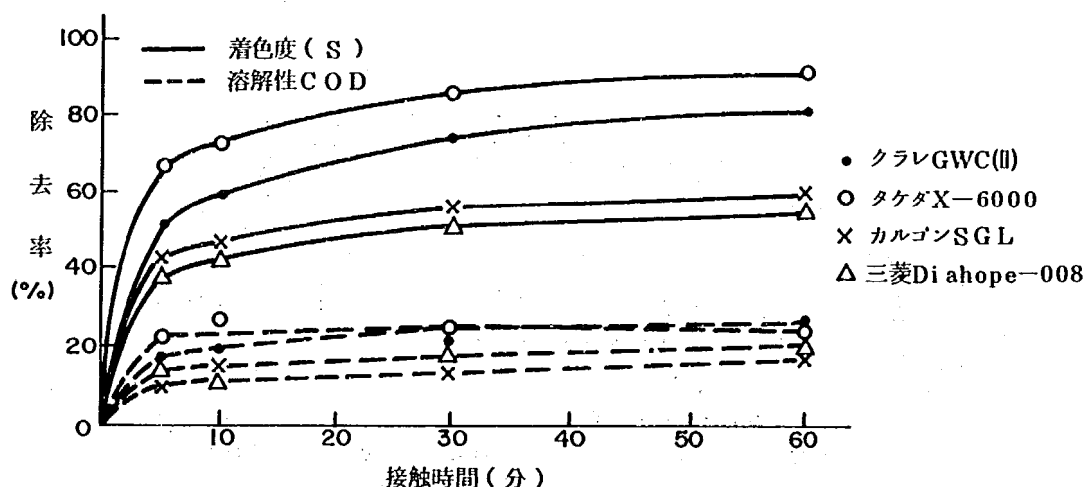


	供 試 炭 名	
1	カルゴン SGL	$X/M = 5.0 C^{1.09}$
2	" CAL	$X/M = 5.7 C^{0.98}$
3	クラレ GWC (I)	$X/M = 20.5 C^{0.70}$
4	タケダ X-6000	$X/M = 14.0 C^{1.00}$
5	ツルミ GL-30	$X/M = 10.3 C^{0.81}$
6	ツルミ GL-30N	$X/M = 9.4 C^{0.74}$
7	三菱 Diahope-008	$X/M = 6.2 C^{1.26}$
8	二村 CW-130B	$X/M = 7.2 C^{0.69}$
9	タケダ X-7100	$X/M = 1.5 C^{2.14}$
10	フジサワ A-CW	$X/M = 27.3 C^{0.51}$
11	クラレ GWC (II)	$X/M = 4.0 C^{1.44}$
12	第1炭素 DSW-1	$X/M = 17.8 C^{0.69}$

② 吸着速度実験

クラレGWCⅡ, タケダX-6000, カルゴンSGL, 三菱Diahope-008の4種類の活性炭による着色度(S), 溶解性CODの吸着速度実験結果を図5-4-75に示す。試料の平均着色度(S)43.9, 溶解性COD45.2 mg/l と着色度(S)としては通常の酸性染料排水の10倍程度の着色度の排水としたが, これは着色度が低いと処理水の着色度のバラツキが大きく良い実験結果が得られなかったため, 意識的に着色度(S)が高い排水で実験を行なった。図5-4-75より等温吸着実験では吸着能が劣っていたクラレGWCⅡが吸着速度実験ではカルゴンSGL, 三菱Diahope-008より非常に良い結果となったが何故, 等温吸着実験では悪かったのが吸着速度実験では逆に良い結果になったかは明らかでない。着色度(S),

図5-4-75 吸着速度



溶解性CODとも5分以内に急速な吸着を示すが, 以後は飽和吸着量まで緩慢な吸着になることがわかる。着色度(S)除去はタケダX-6000, クラレGWCⅡとカルゴンSGL, 三菱Diahope-008の間には大きな差があるのに対して, 溶解性COD除去は着色度(S)に比較して活性炭の違いによる差は小さい。また, 溶解性COD除去は塩基性染料排水と同様に非常に悪いことがわかる。

③ カラム連続通水実験

図5-4-76~78にSV15でカラム通水した結果を, 図5-4-79にクラレGWCⅡを供試炭としてSVを3.75, 7.5, 15と変化させてカラム通水した結果を, 図5-4-80にクラレGWCⅡとカルゴンSGLについてSV3.75でカラム通水した実験結果を示す。SV15で通水した実験結果をみてもクラレGWCⅡと他の活性炭の吸着性能

図5-4-76 カラム通水実験(その1)

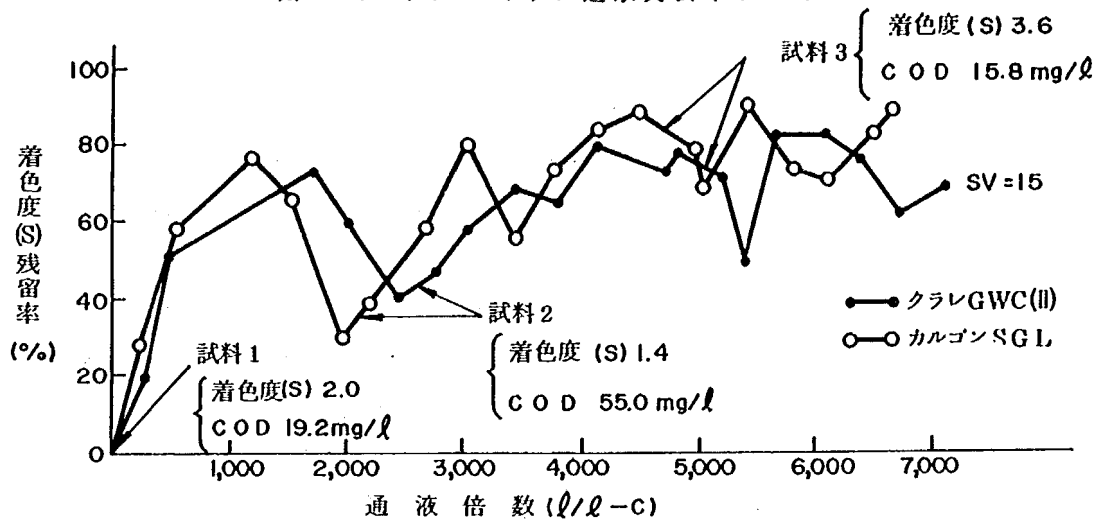


図5-4-77 カラム通水実験(その2)

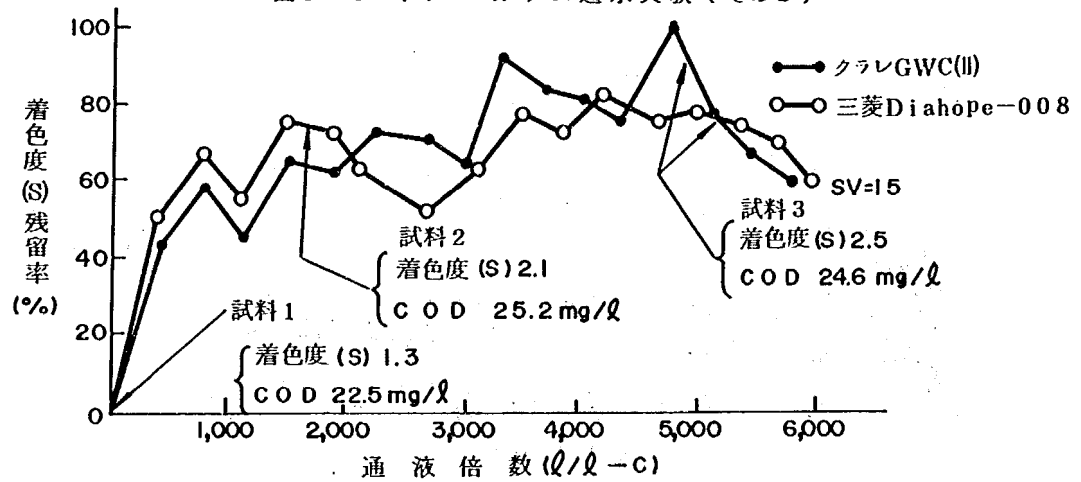


図5-4-78 カラム通水実験(その3)

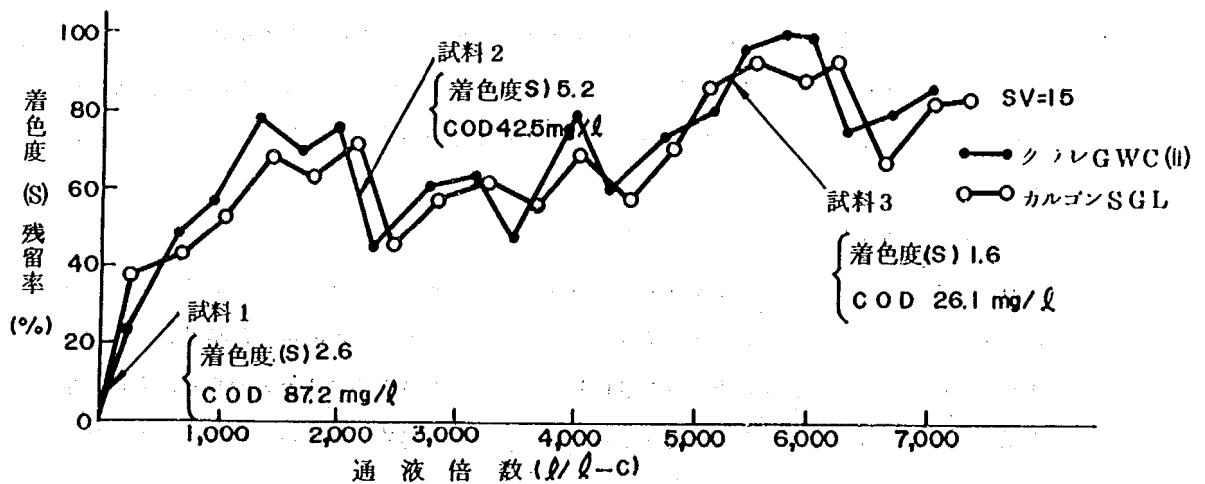


図5-4-79 SVを変化させた場合のカラム通水実験

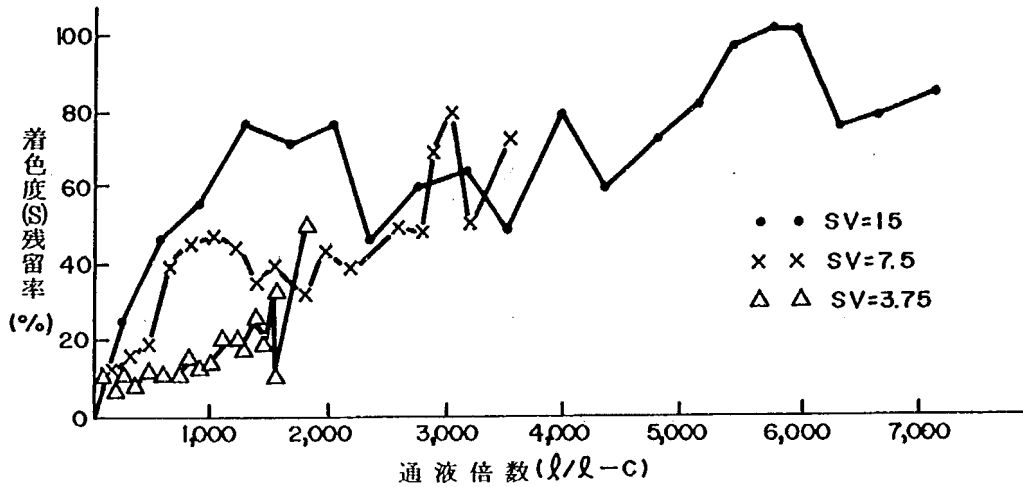
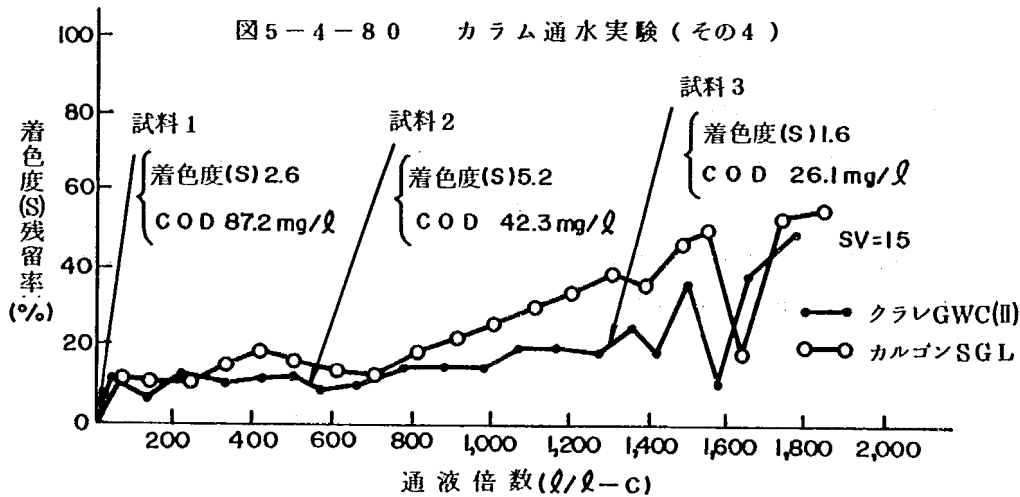


図5-4-80 カラム通水実験 (その4)



はあまり差が生じていないことがわかる。従って4種類の活性炭にはあまり等温吸着、吸着実験結果のように酸性染料に対しての吸着能の相違がなかったと言えるが、図5-4-78からSV 3.75の場合についてはクラレGWC(II)とカルゴンSGLの吸着性能は通液倍数800 $l/l-C$ まではほぼ同じ破過曲線となっているが、800~1,700 $l/l-C$ まではクラレGWC(II)の方がカルゴンSGLより20~100%吸着力が上回っており、1800 $l/l-C$ 以上では再び同じ破過曲線を描くものと思われる。800~1,700 $l/l-C$ で吸着性能に差が生じたのは多分、試料が変わったためと思われるが、しかし図5-4-80からわかる様にSV 15では差は生じていない。図5-4-79に示す様にSVによりやはり吸着性能に大きな差があり、例えば着色度(S)残留率50%に達するのにSV 15で約700 $l/l-C$ 、SV 7.5で1,100 $l/l-C$ 、SV 3.75で1,700 $l/l-C$ の通液倍数となっ

ている。

酸性染料排水の活性炭吸着による脱色処理は等温吸着実験結果から親水性染料であるけれども Freundlich の式で K が小さく、 $1/n$ も大きいことから活性炭に吸着されやすい染料とは言えないことがわかった。等温吸着、吸着速度実験では活性炭の種類により大きな吸着能の差が生じたが、カラム通水実験ではあまり活性炭の種類による吸着能の差は認められなかった。

(4) 要 約

酸性染料排水は酸性染料の染着性の良いことから着色度は低く比較的脱色処理しやすい。薬品凝集沈殿処理では無機凝集剤単独処理で十分脱色出来ることが明らかになったが、特にアルミ塩による効果が大きく、着色度の除去率の向上、汚泥量の減少を考えアニオン系高分子凝集剤との併用が望ましいと考えられる。オゾン酸化による着色度除去は少量の反応オゾン量で可能であることがわかったが、これは前述した様に酸性染料排水の着色度が低いこと、オゾン酸化処理に影響を及ぼす含有物質があまりないことなどがあげられる。活性炭吸着処理によっても十分酸性染料排水の脱色処理は可能であるが、他の親水性染料よりは吸着性が悪く、等温吸着実験結果から Freundlich の式の K が小さく、 $1/n$ が 0.5～2.0 程度と大きく活性炭に吸着されやすい物質とは言えない。このことから、酸性染料排水の脱色処理は着色度が低いいためアルミ塩、あるいは鉄塩とアニオン系高分子凝集剤による凝集沈殿処理かオゾン酸化処理の単独処理で十分満足出来ると思われる。

5-4-4 硫化染料排水

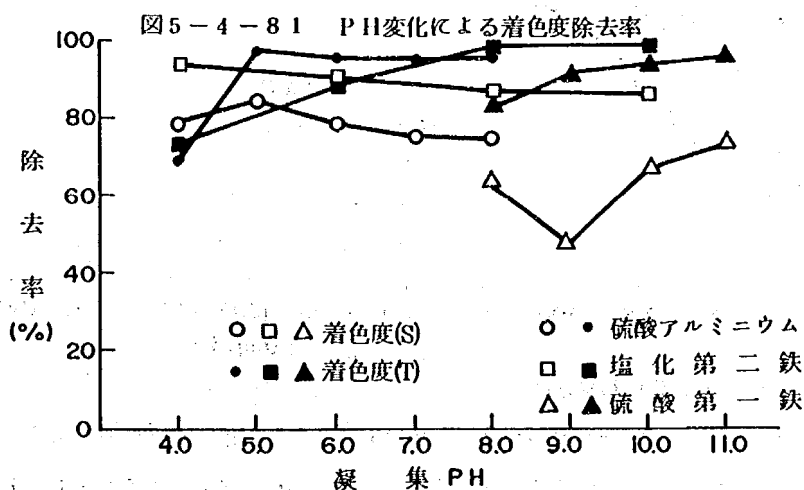
(1) 薬品凝集沈殿処理

実験に供した試料の水質を表5-4-10に示す。昭和52年度報告書¹⁾2で述べた様に、硫化染料は一般に不溶解性で、苛性ソーダと硫化ソーダにて還元して溶解し、それを繊維に吸着させた後、空气中及び水中の酸素によって酸化させて染着させる染料であるため、その排水は不溶解染料によって着色している割合が高い。平均値から算出した着色度(S) / 着色度(T)の値が26.5%と低いことからも前述したことが明らかである。また2-3-5で述べた経時変化調査と比較してみると、ほぼ平均的な試料を使用したと思われる。

表5-4-10 実験試料の水質

水温 (°C)	PH	濁度 (度)	SS (mg/ℓ)	COD (mg/ℓ)	アルカリ度 (mg/ℓ)	着色度(S) ¹⁰⁾	着色度(T)
29.0 (24.5~32.0)	8.4 (7.3~9.7)	41.9 (23.9~63.5)	136.5 (83.0~224.0)	100.5 (78.0~123.3)	72.5 (40.0~100.0)	13.3 (1.5~22.5)	50.2 (24.9~64.3)

凝集沈殿を行う場合、凝集PHは添加量と同じく最も大切な因子で、生成するフロック容量にも影響する。硫酸アルミニウムはPH4~8、塩化第二鉄はPH4~10、硫酸第一鉄はPH8~11に変化させ、それぞれについて添加量1.000 mg/ℓで実験してみた。その結果を図5-4-81に示す。これより硫酸アルミニウムはPH5が一番除去率が良く、塩化第二鉄はPH変化による着色度除去率の顕著な変化は認められなかったが、しいて言えば、PHが高い方が良いと思われる。また硫酸第一鉄は、PH10~11で除去率が良い結果となった。

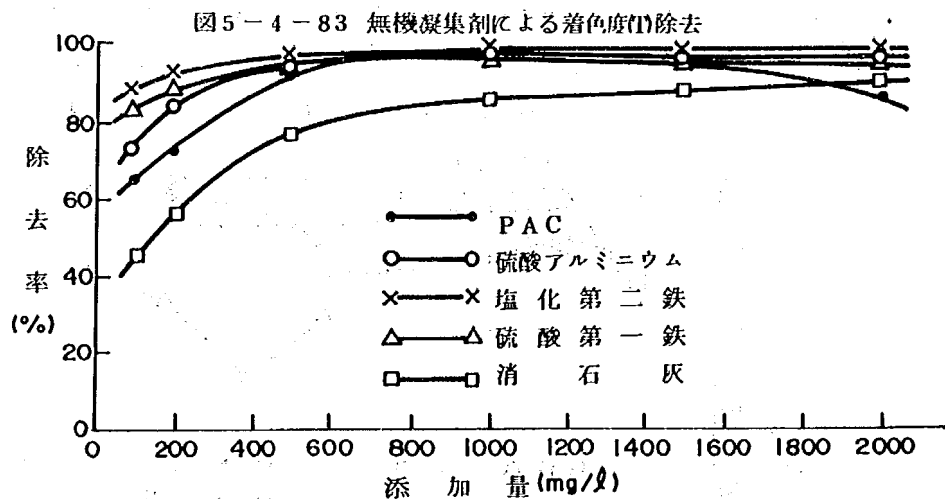
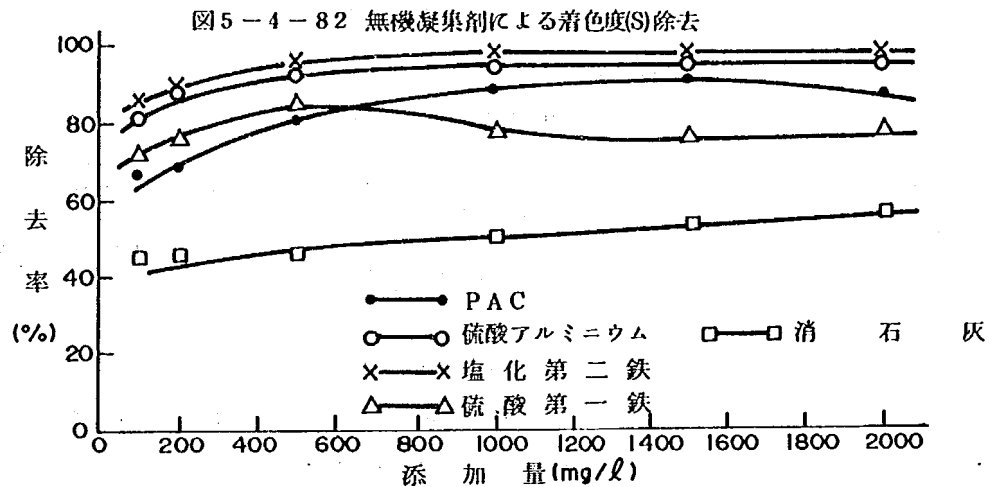


20)

田辺らは硫化染料排水を $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 FeSO_4 の凝集沈殿処理で脱色する場合、その凝集PHが脱色率に及ぼす影響について実験したところ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ はPH5~7、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ はPH8、 FeSO_4 はPH4が最適で、PH6~8になると少し脱色率が低下し、

PH 1.0 になると非常に悪くなると報告している。我々の実験と比較すると、硫酸アルミニウム、硫酸第一鉄はほぼ一致するが、第二鉄がまったく逆の結果になっている。その原因としては、田辺らはモデル排水で実験していることと Fe_2SO_4 と FeCl_3 などが考えられる。以後本実験においては、凝集PHとして硫酸アルミニウムは 5.0、塩化第二鉄は 1.0.0、硫酸第一鉄は 1.0.0 として実験を行なった。

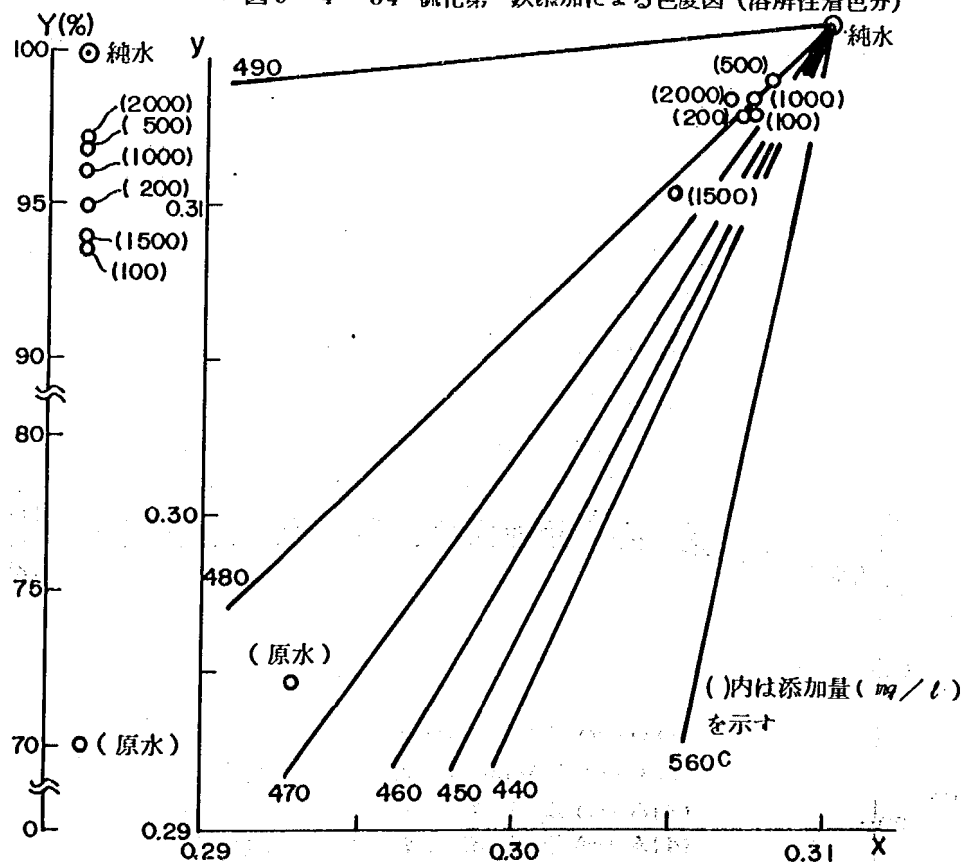
無機凝集剤単独による着色度(S)・(I)除去率の結果を図5-4-82~83に示す。



前述した様に硫化染料排水は、着色度(S) / 着色度(I)の値が26.5%と低く、不溶解性染料により着色している割合が高いため、無機凝集剤による脱色は十分可能であることがこの結果から明らかである。特に塩化第二鉄が良く、添加量100 mg/lで着色度(S)1, (I)とも80%以上の除去率が得られた。田辺らは、脱色効果は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 > \text{FeSO}_4$ の順となり、硫酸アルミニウムは低濃度でも効果が優れていると報告しているが、本実験と異っている。これは前述した様に田辺らはモデル排水にて実験しているためと思われる。硫酸第一鉄の場合、硫化染料排水

中に硫化ソーダ等の還元剤が存在するため、硫酸第一鉄の還元作用による脱色が相乗効果により、良い除去率が得られるのではないかと思われたが、結果は悪くはないが、塩化第二鉄に比べて少し劣っている。特に着色度(S)除去率はその傾向が著しく、添加量 500 mg/ℓ をピークとして、それ以上添加量が増加すると減少している。これは、しばらくするとその上澄液の色が復元する徴候があったためである。田中らは反応染料を硫酸第一鉄により脱色処理をした場合フタロシアニン系の化学構造である反応染料は脱色後常温で静置しておくと、一旦消失した色が時間とともに次第に復元してきて、ついにはほとんど未処理の染料溶液に近い状態に戻り、この原因としては、第一鉄塩とアルカリ剤による加水分解生成物によって補えられて凝集沈澱した染料分子が、液中の溶存酸素による酸化作用の進行にともない、次第に汚泥から分離してくるためであると報告している。本実験の硫化染料排水の場合も同じ理由から復色してきたと思われる。その点を明らかにするため、図5-4-84に色度図を示す。添加量が0～500mg/ℓの範囲では、添加量が増加するに従い刺激純度が減少して明度が増加して脱色されているが、

図5-4-84 硫化第一鉄添加による色度図(溶解性着色分)



500～1500mg/ℓの範囲では添加量が増加するに従い刺激純度が増加して明度が減少して着色度が増している。また、これら0～1500mg/ℓの添加量の範囲の各々の処理水と原水の主

波長が470～480 nmであり、色相が青色を呈しており色相が変化することなく元の色に復元していることがわかる。しかし硫化染料排水を硫酸第一鉄で脱色処理した数多くの実験があるが、²⁰⁾²¹⁾²²⁾²³⁾この様な現象が認められたという報告はない。

硫酸アルミニウムは、塩化第二鉄と比べると少し脱色効果が劣るがそれほどの差はない。しかし硫酸アルミニウムは処理過程での酸性化のためPHが下がり、残存硫化ソーダが分解して硫化水素が発生する現象が認められ、悪臭の原因となり問題がある。また、PACも同様に硫化水素が発生した。²¹⁾R. Porgesらは硫化染料排水はその起泡性と硫化水素の発生から、凝集剤としての硫酸アルミニウムの使用は不適當であると結論し、塩化第二鉄、硫酸第二鉄並びに硫酸第一鉄消石灰の使用をすすめている。^{24) 25)}前田らは硫化染料排水をアルカリ性のままエアレーションして硫化ソーダをチオ酸ソーダに酸化することにより、硫化水素、コロイド状イオウはほとんど発生しなくなり、CODも減少したと報告しており、²⁶⁾山田は硫化染料排水の凝集沈澱処理する際発生する硫化水素を発生させない処理技術を検討し、過酸化水素や次亜塩素ソーダで前処理すると硫化ソーダは硫酸まで酸化され、酸化の過程で染料の不溶化も起り凝集処理しても硫化水素ガスは発生せず、良好な凝集効果を示し、特に次亜塩素酸ソーダの場合、酸化の過程で無機イオウを遊離析出、染色の脱色、染料の不溶化が起り凝集剤の使用量が少量で効果を得たと報告している。しかしいずれにせよ、何らかの処理をほどこす必要があり、塩化第二鉄の方が良いと思われる。

次にアニオン系高分子凝集剤を併用することにより、さらに除去率が向上するか検討してみた。それらのうち鉄塩は塩化第二鉄、アルミニウム塩は硫酸アルミニウムの結果だけを図5-4-85～86に示す。ただし比較のため無機凝集剤単独処理の場合も示してある。アニオン系高分子凝集剤を併用してもあまり顕著な効果がない。

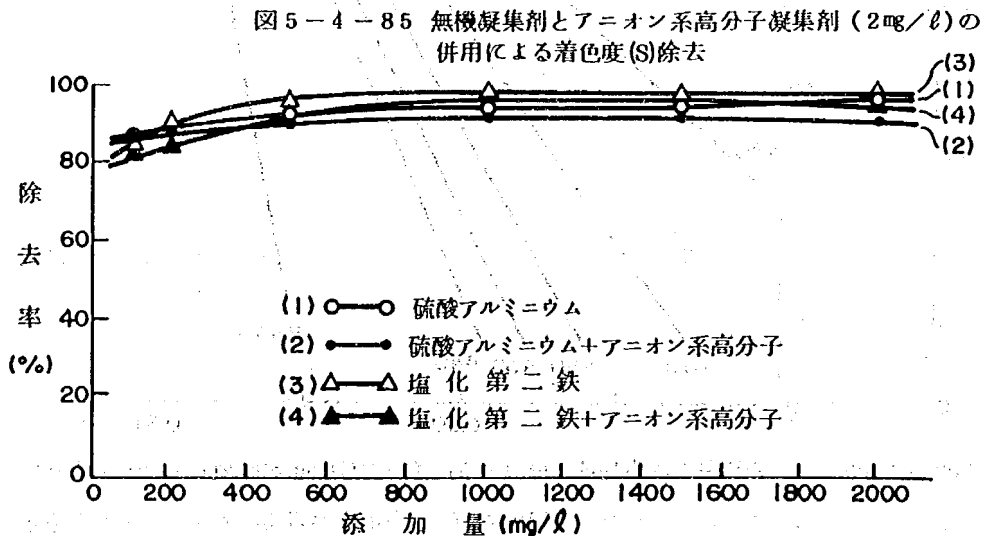
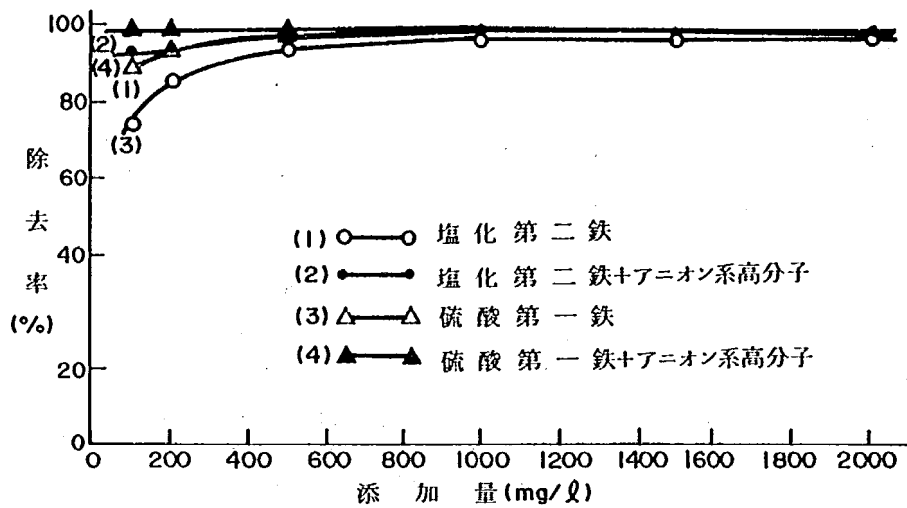
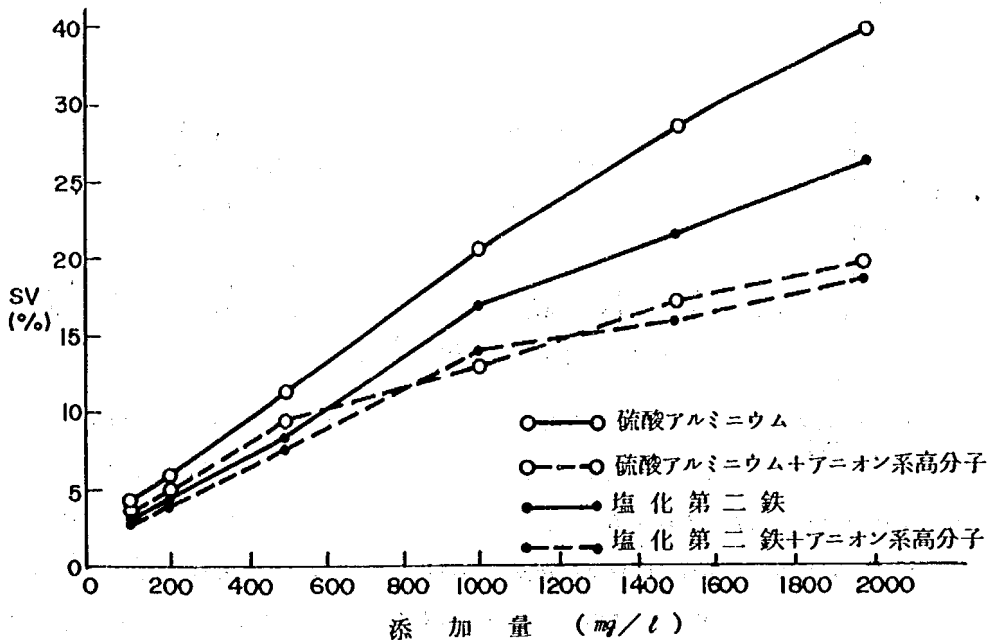


図5-4-86 無機凝集剤とアニオン系高分子凝集剤(2mg/l)の併用による着色度(1)除去



ただアニオン系高分子を添加すると図5-4-87に示す様に生成汚泥量が減少し、これを併用した方がよいかどうかは、脱色効果のみならず、汚泥処理面を含めた総合的見地に立って検討する必要があると思われる。

図4-6-87 アニオン系高分子を併用することによるSVの変化



酸化処理である過酸化水素と硫酸第一鉄(Fenton試薬)による処理結果を図4-6-88~89に示す。なお過酸化水素添加の場合は、図5-4-82~83の硫酸第一鉄の処理結果とした。Fenton試薬による脱色は、硫酸第一鉄単独処理と比較すると着色度(S)除去率はかえって減少する傾向があり、着色度(1)除去率は何んら変化のない結果となった。

図5-4-88 Fenton試薬による着色度(S)除去

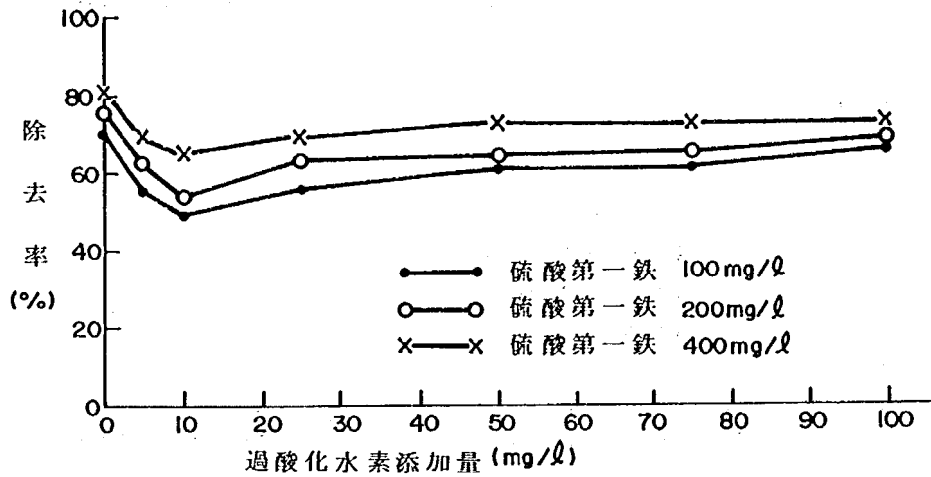
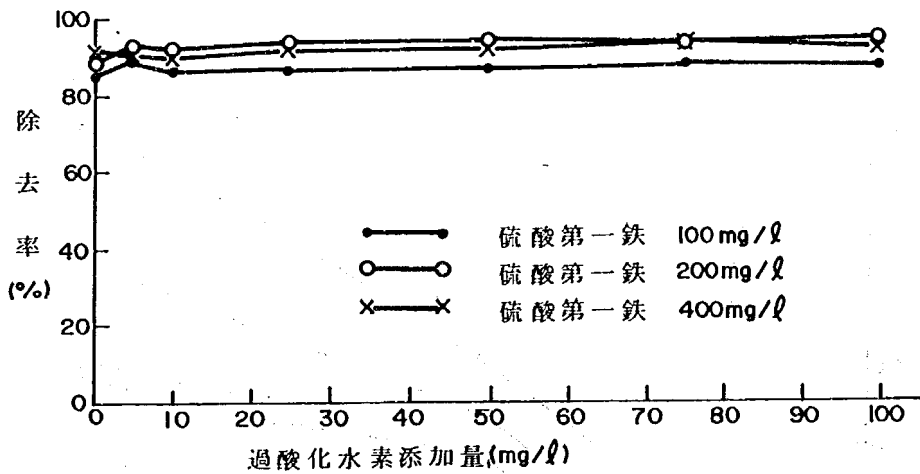


図5-4-89 Fenton試薬による着色度(I)除去



Fenton試薬は Fe^{2+} と H_2O_2 が反応して生ずるヒドロキシルラジカル ($\cdot\text{OH}$)が強力な酸化力²⁷⁾を発揮するわけであるが、硫化染料排水中には、硫化ソーダ等の還元剤が含まれているため、それが過酸化水素を消費するため、ヒドロキシルラジカルが生成しがたくこの様な結果となったと思われる。²⁰⁾田辺らは硫化染料排水中の硫化ソーダの凝集沈澱処理に及ぼす影響について実験し、硫化ソーダ濃度が小さい方が良い脱色率を示したと報告しており、前述した山田の²⁶⁾報告も合わせて考慮すると、過酸化水素が硫化ソーダを酸化するのに費やされたことが明らかである。また、直接染料排水でも述べた様にFenton試薬は硫酸第一鉄単独処理と比較して発生汚泥量が $1/2 \sim 1/3$ に低減した。

薬品凝集沈澱処理による硫化染料排水の脱色を検討した結果、無機凝集剤は硫化染料排水が

不溶解染料によって着色している割合が高いため、全般的に良い除去率が得られ、その中でも特に塩化第二鉄が一番良く、添加量 500 mg/ℓ で 90 % 以上の除去率が得られた。硫酸第一鉄の場合はしばらくすると色が復元してくる傾向があった。これは第一鉄塩とアルカリ剤による加水分解生成物によって捕えられて凝集沈殿した染料分子が、液中の溶存酸素による酸化作用の進行にともない、次第に汚泥から分離してくるためである。硫酸アルミニウムは、塩化第二鉄と比較して、少し脱色効果が劣るが、それほどの差はない。しかし PH が下がることにより硫化ソーダが分解して硫化水素が発生し、悪臭の原因となり、外に何んらかの処理をほどこす必要があり、不適と思われる。また PAC も同様に硫化水素の発生が認められた。無機凝集剤とアニオン系高分子凝集剤の併用処理は、着色度除去率の向上は望めなく、ただ生成汚泥量の減少が得られ、アニオン系高分子凝集剤を併用した方が良いかどうかは、脱色率の面のみならず汚泥処理面も含めた総合的に判断しなければならないと思われる。Fenton 試薬等の酸化力による脱色は硫化染料排水中に硫化ソーダ等の還元剤が含まれているため、過酸化水素が消費され、 Fe^{2+} と H_2O_2 とが反応して生ずるヒドロキシラジカル ($\cdot\text{OH}$) が生成しなく、また硫化染料排水はアルカリ性を呈しており、Fenton 試薬による処理は PH 4 と酸性で反応させるため硫化水素が発生することを考えれば、一般に酸化力による脱色は硫化染料排水には不向きと思われる²⁶⁾、むしろ山田が報告している様に硫化ソーダ等の還元剤を酸化させて硫化水素の発生を防止する前処理として位置付けた方が良いと考えられる。

(2) オゾン酸化処理

前述した様に硫化染料は苛性ソーダと硫化ソーダで還元して、染料をリウコ化合物のナトリウム塩として溶解させるため、その排水中には多量の硫化ソーダを含み、かつ PH が高くなっている。硫化ソーダは還元剤であるためオゾン消費すると予想され、PH を下げることでより硫化ソーダを分解させ、あわせてリウコ塩を不溶性のリウコ酸とし、原水の着色度を低下させることにより、オゾン酸化の脱色効果が向上させることが出来るかどうか。PH を 6、8、10 に変化して実験してみた。その実験試料の水質を表 5-4-11、反応オゾン量と着色度(S)、(T)除去率の結果を図 5-4-90 ~ 91 に示す。

表 5-4-11 実験試料の水質

PH	水温 (℃)	濁度 (度)	SS (mg/ℓ)	COD (mg/ℓ)	ヨウ素消費量 (mg/ℓ)	着色度(S) ₁₀	着色度(T)
6	26.0	37.3	129.0	78.0	15.2	13.1	45.4
8	27.0	58.4	154.0	74.2	58.4	12.1	47.0
10	27.0	36.0	116.0	76.7	120.7	22.9	50.7

図 5-4-90 硫化染料排水のオゾン酸化による着色度(S)
除去に及ぼすPHの影響

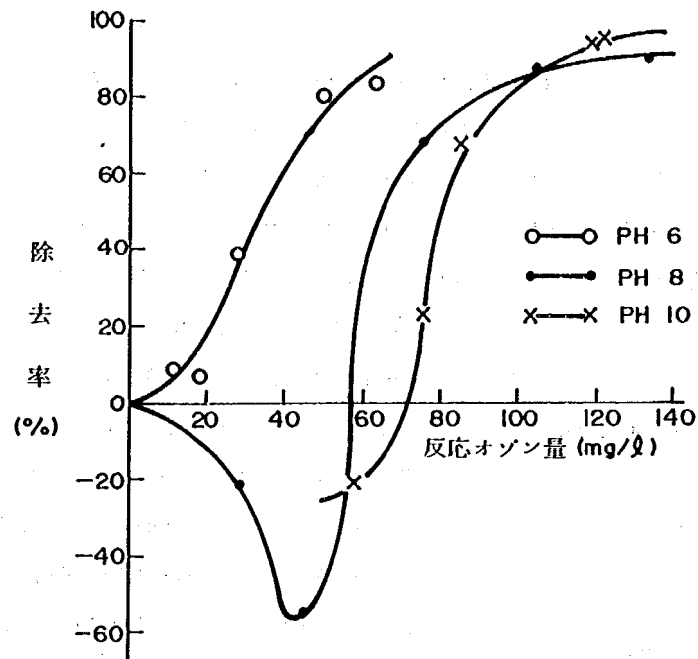
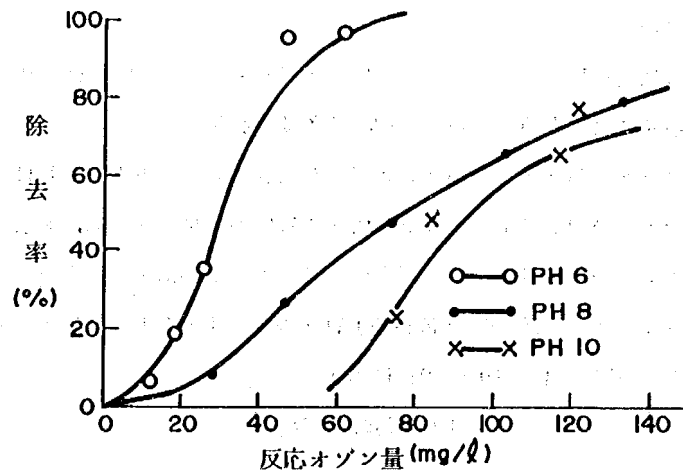


図 5-4-91 硫化染料排水のオゾン酸化による着色度(I)
除去に及ぼすPHの影響



実験試料のヨウ素消費量、着色度(S)がPHを下げることににより低下するため、着色度(S), (I)とも、PHが低い方が同じ脱色率を得るのに必要なオゾン量が少なく、つまり脱色効果が向上していることがわかる。そのため以後の実験は、PH未調整(原水そのまま)とPH調整(PH=6)の2通りについて行ない、比較することとした。その試料の水質を表5-4-12、オゾ

ン酸化による処理結果は図 5-4-92~93 に示す通りである。

表 5-4-12 実験試料の水質

試験項目 試験の種類	水 温 (°C)	P H	濁 度 (度)	S S (mg/ℓ)	C O D (mg/ℓ)	コウ素消費 量(mg/ℓ)	着色度(S) _D	着色度(T)
P H 未調整 (原水そのまま)	26.8 (26.0~28.0)	8.1 (7.0~9.3)	39.0 (29.1~58.4)	98.0 (51.0~154.0)	67.0 (51.0~75.8)	59.2 (53.3~66.0)	13.2 (12.1~14.0)	40.1 (36.5~47.0)
P H 調整 (P H = 6)	26.7 (26.5~27.0)	6.0 (6.0~6.0)	34.3 (32.6~37.3)	91.3 (60.0~129.0)	63.3 (45.1~78.0)	34.7 (15.2~50.8)	11.3 (9.9~13.1)	39.0 (35.4~45.4)

図 5-4-92 硫化染料排水のオゾン酸化による着色度(S)除去

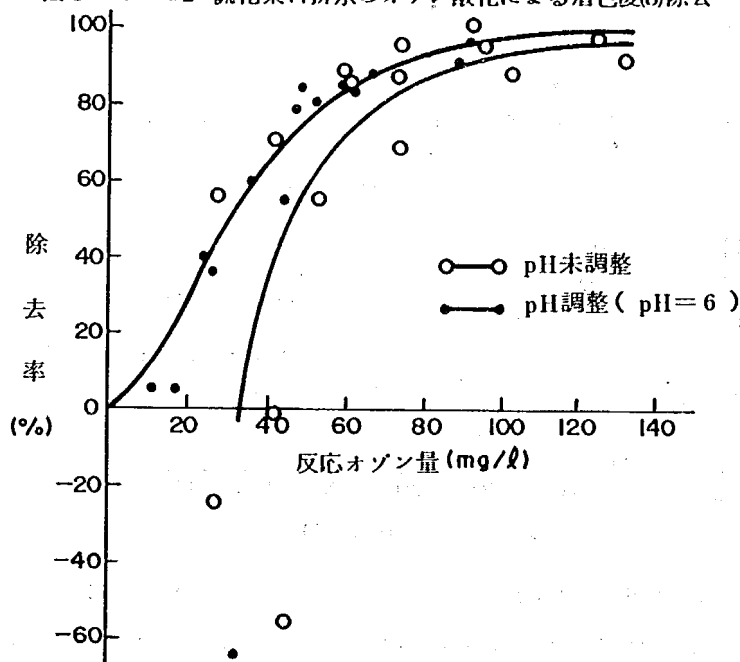
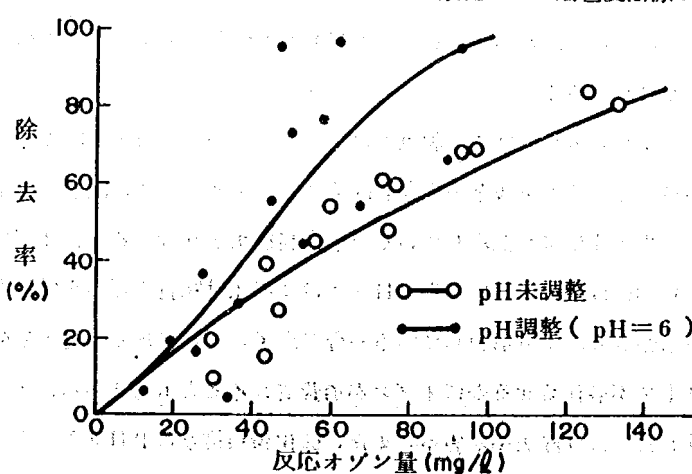
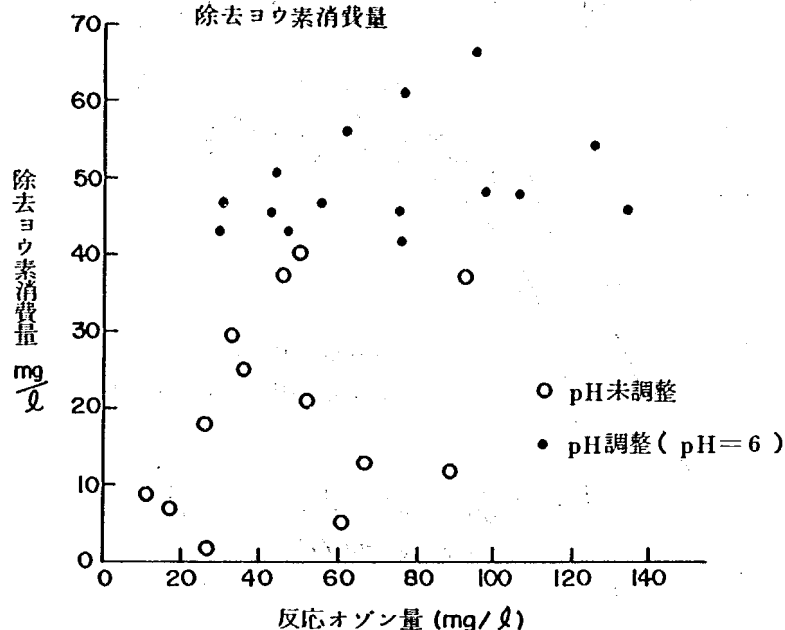


図 5-4-93 硫化染料排水のオゾン酸化による着色度(T)除去



これより先の結果と同様に、PHを下げることににより、試料のヨウ素消費量と着色度(S)が低下するため、着色度(S)、(T)とも脱色効果が向上している。これは図5-4-94に示すように反応オゾン量と除去ヨウ素消費量との関係が、バラツキが大きいながらも、PHを下げた方がオゾンが還元性物質を酸化するために費やされる量が少なくなっていることから、オゾンが脱色に利用される割合が高くなるためである。

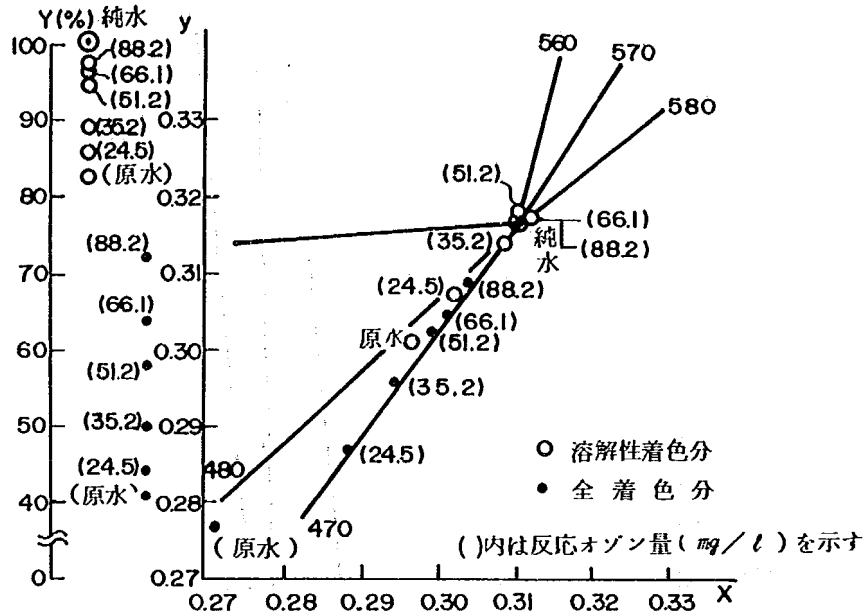
図5-4-94 硫化染料排水のオゾン酸化による反応オゾン量と除去ヨウ素消費量



硫化染料排水をオゾン酸化処理した場合の色度図の変化を図5-4-95に示す。これより着色度(S)、(T)とも刺激純度が減少して、明度が増加することによって脱色され、溶解性着色分の色相は主波長570~580nmの黄色になっていることがわかる。逆に全着色分は処理しても色相は原水と同じであることがわかる。これは不溶解性着色分があまり脱色されずにそのまま処理水中に残留するためである。

以上硫化染料排水をオゾン酸化処理にて脱色実験を行なったが、PHを下げることにによりその排水中に含まれる還元性物質の影響をある程度除くことができるため、同じく還元性物質が含有している建染染料排水及び還元洗浄している分散染料排水と比較すると、オゾン酸化による硫化染料排水の脱色効果は良いが、いくらPHを下げて還元性物質の影響を低減させても、硫化染料排水は不溶解性成分により着色している割合が高く、それに加えて還元溶解している硫化染料分子を酸化して不溶化させるのにオゾンが消費されることが考えられ、同一着色度の親水性染料と比較すればやはり除去率が劣る。また、硫化染料排水のPHを下げると硫化ソーダと酸が反応して硫化水素が発生して悪臭の原因となり大きな問題である。

図 5-4-95 オゾン酸化による色度図



以上の点を考慮に入るとオゾン酸化法による硫化染料排水の脱色は不向きと思われる。

(3) 活性炭吸着処理

活性炭吸着処理については、等温吸着実験だけ行なった。その実験内容はクラレGWC(Ⅱ)を供試炭とし、硫化染料排水はアルカリ性のためPHを10, 8, 6と変化させ吸着能に及ぼすPHの影響と試料のPHを6として供試炭12種類の吸着能の比較実験とした。この実験に供した試料の着色度(S)は表5-4-13, 結果は図5-4-96～97, 表5-4-14に示す通りである。

表 5-4-13 実験試料の着色度(S)

吸着能に与えるPHの影響実験の原水			各供試炭の吸着能比較実験の原水
6	8	10	
11.5 (8.6~14.2)	12.5 (9.3~15.6)	14.6 (8.4~19.4)	11.3 (9.6~12.9)

図5-4-96 吸着能に及ぼすPHの影響

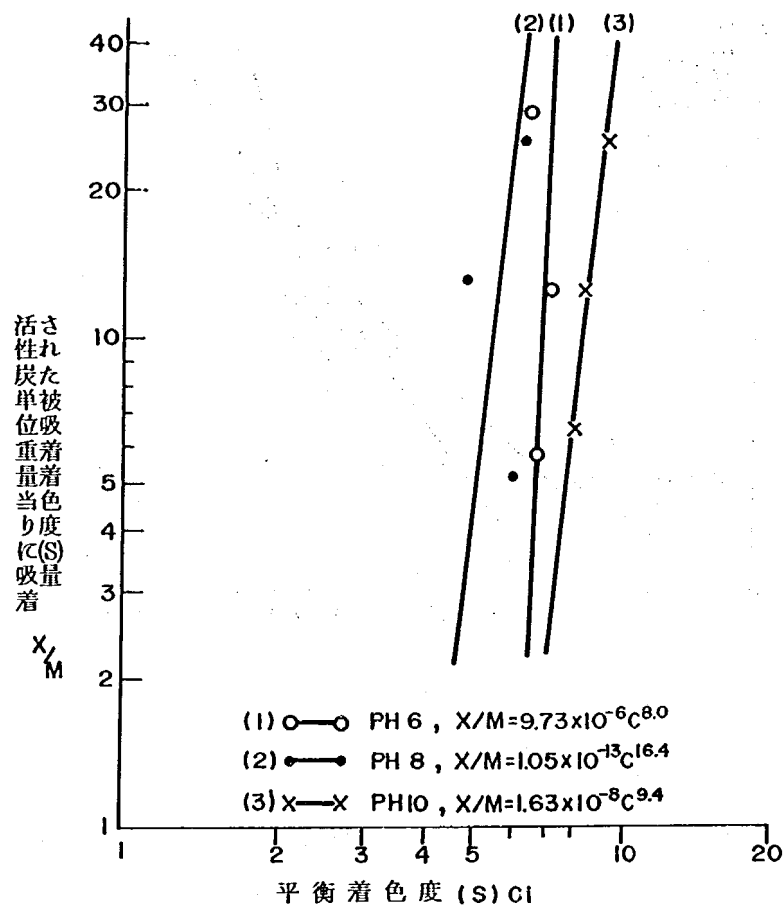


表5-4-14 各試供炭の $1/n$ 及びK値

供試炭名	$1/n$	K 値	供試炭名	$1/n$	K 値
クラレGWC(II)	24.0	6.71×10^{-16}	三菱Diahope 008	3.4	2.61×10^{-2}
クラレGWC(I)	22.0	5.10×10^{-11}	タケダ×-6000	13.6	1.14×10^{-7}
フジサワA-CW	12.4	1.61×10^{-7}	タケダ×-7100	13.8	1.27×10^{-9}
第一炭素DSW-1	12.0	4.85×10^{-9}	Calgon CAL	7.8	1.60×10^{-5}
ツルミコールGL-30	4.3	7.50×10^{-3}	Calgon SGL	3.1	3.24×10^{-2}
ツルミコールGL-30N	2.2	3.88×10^{-1}	二村CW-130B	3.8	9.33×10^{-3}

図5-4-97 各供試炭の吸着能の比較 (PH=6)

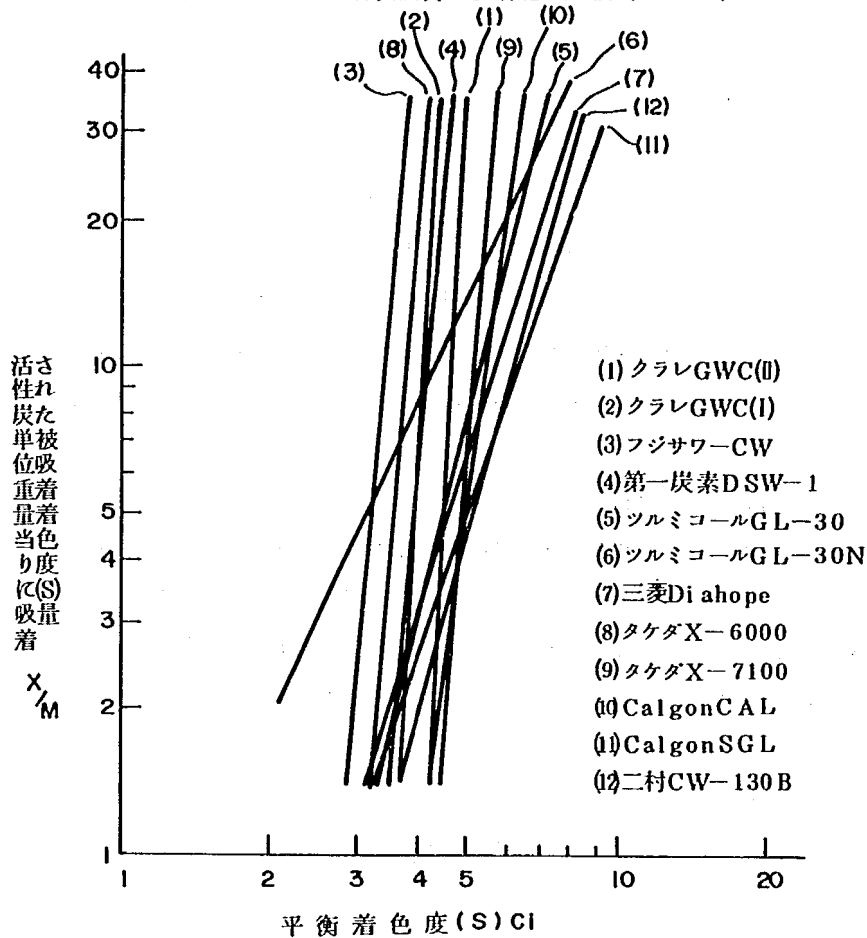


図5-4-96より、PHを下げることににより、 $1/n$ はあまり変化ないが、K値が大きくなり、吸着量が大きくなっている。これは活性炭は着色の濃度が低い方、要するに微量の吸着に⁵⁾顕著な効果を示すとされており、前述した様にPHを下げることににより、還元性物質である硫化ソーダが硫化水素としてある程度除去されることにより、溶解している染料の一部が不溶化してきて、試料の着色度(S)が低下するためと考えられる。これは表5-4-13の実験試料の着色度(S)からもわかる。また、図5-4-97、表5-4-14より活性炭の種類、要するに活性炭の細孔分布により各供試炭の吸着能力に差が生じていることがわかる。ツルミコールGL-30Nが一番吸着能力が良いが、しかし $1/n$ が一般に吸着されやすいとされている値0.1~0.5よりははるかに大きく、K値も小さくて硫化染料排水の活性炭吸着処理による脱色は困難であることがわかる。¹²⁾水内は塩基性、酸性、直接、硫化染料の活性炭吸着処理による脱色実験をして吸着性は塩基性、酸性染料で大きく、直接、硫化染料で小さいと報告し、立本も脱色率は塩¹¹⁾基性染料>直接染料>酸性染料>硫化染料の順に劣ると報告しているが、これは我々の結果と

一致する。この原因としては、着色染料分子の大きさが活性炭の細孔より大きいからあるいは小さいためと思われるが、それらの点はゲル濾過等により着色染料分子の大きさを明らかにする必要があると思われる。

(4) 要 約

硫化染料排水の脱色を薬品凝集沈殿、オゾン酸化、活性炭吸着処理等で検討してきたが、薬品凝集沈殿処理においては無機凝集剤単独で十分脱色ができ、特に塩化第二鉄が一番良く、添加量 500 mg/l で着色度(S)、(D)とも 90 %以上の除去率が得られた。しかし、硫酸第一鉄の場合はしばらくすると復色する現象があった。これは凝集沈殿した染料分子が、液中の溶存酸素による酸化作用の進行にともない汚泥から分離してくるためと思われる。また硫酸アルミニウム及びPACはその酸性化のために硫化水素が発生し問題がある。アニオン系高分子凝集剤を併用することは汚泥の低減は得られるが、着色度除去率の向上はなかった。またFenton試薬の酸化力による脱色は、硫化染料排水中には還元性物質が含有しているため、過酸化水素がそれに消費され、十分満足する除去率が得られなく、オゾン酸化処理も同様にオゾンが還元性物質に消費されるのに加えて、不溶性染料により着色している割合が高く、還元溶解している硫化染料分子を酸化して不溶解にするのにオゾンが費やされることも考えられ、十分満足する脱色効果は得られなかった。活性炭吸着処理は、各供試炭の細孔より染料分子が大きいからあるいは小さいため吸着され難かった。

以上のことを考えれば硫化染料排水の脱色処理は塩化第二鉄単独かアニオン系高分子凝集剤との併用処理が良いと思われる。

5-5 ま と め

除害施設、特定公共下水道方式による染色工場排水の直接脱色処理の可能性、有効性等を検討するため、直接、塩基性、酸性、硫化染料排水の薬品凝集沈澱、オゾン酸化、活性炭吸着、及びそれらの併用処理による脱色処理実験を行なった。

直接染料排水の脱色は無機凝集剤、特に鉄塩とアニオン系高分子凝集剤による凝集処理が一番安定した処理が可能であり、鉄塩の添加量として1,000mg/ℓ以上で80%程度の着色度除去率を得た。オゾン酸化による脱色は排水の水質性状により脱色効果が大きく左右され、安定的な脱色処理は期待出来なかった。活性炭吸着による脱色は十分可能であるが、しかし直接染料が活性炭に吸着されやすい物質でないことがわかった。直接染料排水は着色度が高いため前述した単独処理では処理水中に着色分が残留することから、一般家庭下水並みの着色度まで脱色するには凝集沈澱とオゾン酸化処理、凝集沈澱と活性炭吸着処理という様な併用処理することで達成出来ることを明らかにした。

塩基性染料排水の脱色は無機凝集剤による凝集処理では硫酸第一鉄だけが1,000mg/ℓ以上の添加で60%以上の着色度除去率を得ることが出来るが、ハイドロサルファイトを併用すると、さらに除去率の向上が認められたが、他の凝集剤ではほとんど脱色効果を期待することは出来なかった。これは塩基性染料は溶液中ではカチオン性となって存在しており、凝集剤もほとんどカチオンで存在するということが原因である。

次亜塩素酸ソーダによる酸化処理では有効塩素として50mg/ℓ以上添加すると60%以上の着色度除去率を得ることは出来たが、80%以上の着色度除去率は有効塩素として200mg/ℓ添加しても得られなかった。オゾン酸化による脱色は直接染料排水と同様水質性状により脱色効果が左右されたが、着色度が低い割には一定の着色度除去率を得るに多量の反応 O_3 が必要であったが、これは排水のCODが非常に高かったことが原因と思われた。活性炭吸着による脱色は同じ塩基性染料でも染料により吸着除去され易いものとされ難いものがあったが、概して吸着除去され易い染料であった。今までの脱色処理実験ではあまり効果が認められなかったヤシガラ系活性炭が一番吸着性能が優れていたことから、活性炭による処理は吸着性能の面から言えば、やはり染料分子の大きさと活性炭の細孔分布が大きく影響していることがわかった。塩基性染料排水は硫酸第一鉄の凝集処理でも着色度除去率として60~80%しか得られないことから、直接染料排水と同様併用処理を試みたところ、凝集沈澱処理とオゾン酸化、活性炭吸着処理で十分残留着色分の除去、並びに単独処理と比較して、より一争の脱色効果が認められた。

酸性染料排水の脱色処理は無機凝集剤、特にアルミ塩とアニオン系高分子凝集剤の凝集沈澱処理で70~80%程度の着色度除去率が得られ安定した処理が可能であった。オゾン酸化による脱色は酸性染料排水の着色度が低く、CODも低いことから多少の排水の水質性状により違いはあ

るけれども、1～15mg/ℓで60 %以上の着色度除去率を得ることが出来た。活性炭吸着による脱色は直接染料と同様、可能であるが酸性染料は吸着されやすい物質とは言えない。

硫化染料排水の脱色は硫化染料が疎水性染料であるからオゾン酸化、活性炭吸着による脱色効果は非常に悪く、特にオゾン酸化処理の場合は排水中に含まれている硫化ソーダがオゾンと反応するために多量のオゾンを必要とした。消石灰を除く無機凝集剤を100～500mg/ℓ添加すれば80 %以上の着色度除去率が得られ、特に塩化第二鉄、硫酸アルミニウムとアニオン系高分子凝集剤による除去効果が大きかった。

参 考 文 献

- 1) 浜松市下水道部：「工場排水等に起因する着色の脱色に関する調査報告書」(昭和53年)
- 2) A. P. Black, and Chen Ckin-Iin, J. A. W. W. A, 59 (9), 1173 (1967)
- 3) 北尾高嶺：「Fenton試薬による染料の脱色」京都市染織試験場業務報告書(その2)
昭和50年度
- 4) 豊田環吉, 井出哲夫, 長沢満, 野田道宏, 浅川照彦, 清水博：「用排水の物理化学的処理の限界点について」用水と廃水 7 (1965)
- 5) 立本英機：「活性炭吸着法による水処理に関する研究」活性炭技術研究会資料, 1976
- 6) 北川睦夫：活性炭吸着法による水処理, 水処理技術 Vol. 11 4610 1970
- 7) 豊田環吉：水処理における無機凝集剤の作用と応用, 水処理技術 Vol. 13 463, 1972
- 8) 田中利平, 秋山勝男, 吉田博一：「染色加工排水の水質汚濁対策技術に関する研究(工場排水に対する還元凝集沈殿処理法の応用)」東京都立繊維試験場研究報告 4623 (1975)
- 9) 田中利平, 杉山満雄, 古田博一, 秋山勝男, 大貫公男：「染色加工排水の水質汚濁対策技術に関する研究(反応染料染色排水の脱色方法に関する研究)」東京都立繊維試験場研究報告 (1973)
- 10) Eric H. Snider, John J. Porter：「Ozone treatment of dyewaste, Journal WPCF 46, 886, (1974)
- 11) 中山繁樹, 前田満雄：染料のオゾン脱色機構とPH効果」水処理技術 Vol. 17 462 (1976)
- 12) 水内晃：「粒状活性炭による水処理」用水と廃水 Vol. 11 462 (1969)
- 13) 秋山勝男, 吉田弥生, 田中利平：「染色加工工場排水処理に関する試験(分散, 酸性, カチオン各染料の処理について)」東京都立繊維試験場研究報告
- 14) T. J. Tofflemire et al: Jour. WPCF, Vol. 45, 2166 (1973)
- 15) W. J. Weber Jr: Jour WPCF, Vol. 42, 83 (1970)
- 16) 丸山俊郎：第10回下水道研究発表会講演集, P164 (1973)
- 17) 丸山俊郎：第11回下水道研究発表会講演集, P262 (1974)

- 18) 谷垣雅信, 森本護:「活性炭処理における硫化水素の発生に関する研究」
下水道協会誌, Vol. 14, No. 156, (1977)
- 19) 大沼亥久三 : 新編「染色」東京電機大学出版局
- 20) 田辺磐, 中川一司:「硫化染料濃厚染色排液の凝集法による脱色処理に関する研究」
福山繊維工業試験場報告第3号
- 21) R.Porges et al : Sewage Works.J.13, 308, (1941)
- 22) D.P.Smallhorst : Am.Dyestuff Repts.44, 386, (1955)
- 23) R.H.Souther et al : Sewage Ind.Waste 29, 918, (1957)
- 24) 前田, 西海, 市川:工業用水 106号, 60, (1967)
- 25) 前田, 小川, 市川, 稲田:用水と廃水 10, 476 (1968)
- 26) 山田弘明:「硫化水素を発生しない 硫化染料廃水の処理技術」福島工業試験場報告(1975)
- 27) H.A.Zillich : J.Water pollut. Control Fed, 44 (1972)
- 28) 河添邦太郎:新化学工学講座「吸着」日刊工業新聞社(1957)

6 総 括

- ① 染色工場から排出される排水の水質性状は、そこで使用されている染料の種類、染色方法等により大きく相違することから昨年度に引続き酸性・酸性媒染、含金、塩基性、直接、硫化の各染料を使用している染色工場、並びに多種類の染料を使用している染色工場の作業内容と工程、そこから排出される排水の水質性状の経時変化調査を行なった。使用している染料、染色方法によって染色助剤、その使用量、及びそこから排出される着色排水量、水質性状も大きく異なり、時間、日、季節変動も著しかった。着色度だけをみてみると酸性、酸性媒染・含金、塩基性、多種混合染料排水の着色度は5~25程度であるのに対し、直接、硫化染料は染着性が悪いのが影響して10~60と高い。しかし硫化染料は疎水性染料であるから着色度(I)に対し、着色度(S)は低く5~20位であった。また、使用染料比率が97.1%と大部分が疎水性染料を使用している染色工場排水でも溶解性着色分が多く着色度(S)/着色度(I)の比率が50~80%の場合もあったり、同じ反応染料を使用している染色工場でも染料の使用比率の多少の違いはあっても、排水の着色度は2倍程度の差があった。このことから使用染料、染色方法のみならず染色工場によりその排水に大きな特長があることがわかった。従って今回の調査で染料別の染色排水の水質性状の概要は明らかになったが、脱色処理計画を立案する場合は、計画対象工場の綿密なる実態調査が必要不可欠なものとなる。
- ② 酸性、直接、建染、ナフトール、顔料の各染料排水と家庭下水、並びに嫌気性消化槽脱離液と家庭下水とを一定の比率で混合し着色した混合下水を活性汚泥処理し脱色効果を求めた。酸性、直接染料は親水性染料であるが混合下水の着色度(S)₁₀₀除去率は45%と活性汚泥に染料がある程度吸着し除去出来る。顔料排水についても同様な結果を得たが、疎水性染料である建染、ナフトール染料、及び脱離液の溶解性着色物質は逆に活性汚泥に吸着除去されず着色度(S)₁₀₀除去率は非常に低かった。酸性、直接染料は親水性染料でも比較的分子量が大きく、顔料も同様であるので活性汚泥処理で除去されやすく、また本実験に用いた建染染料は酸化が十分でなく還元溶解されたままの状態排水に排出され、ナフトール染料は未カップリング成分のままの状態排水に排出されていたために活性汚泥処理での除去が難しかったものと思われる。
- ③ 上記した実験で得られる2次処理水のオゾン酸化、活性炭等温吸着実験による脱色処理実験を行ったが、2次処理水は不溶性物質による着色分が少なく、溶解性物質により着色している比率が大きいので、オゾン酸化による脱色は建染染料、顔料を除く他の着色排水を含んだ2次処理水では反応オゾン量5mg/lで約80%の着色度除去率が得られた。建染染料は還元溶解している染料分子を酸化して不溶解とするのにオゾンが消費され、顔料も0.45μ以下の着色度(S)として現われる着色分も0.1μ以上のコロイド状として大部分を占めていると思われる、これらのことがオ

ゾンによる酸化分解が容易でない原因と考えられる。活性炭による脱色は直接、建染染料を除く他の着色排水を含んだ2次処理水は活性炭の種類により吸着能の違いはあるが比較的容易であった。直接、建染染料より分子が大きいと思われる顔料を含んだ2次処理水が活性炭でよく脱色出来たので、同じ細孔分布を有する活性炭であれば2次処理水中の直接、建染染料は吸着除去されるものと思われたが本実験では除去出来なかった。

④ 直接、酸性、硫化染料排水の薬品凝集沈澱処理による脱色はアルミ塩、あるいは鉄塩とアニオン系高分子凝集剤による凝集処理で60～80%以上の着色度除去率を安定して得ることが出来たが、塩基性染料排水は硫酸第一鉄単独、硫酸第一鉄とハイドロサルファイトとの併用以外による脱色処理は不可能であった。無機凝集剤とは別にカチオン系高分子凝集剤、次亜塩素酸ソーダ、Fenton試薬による薬品凝集沈澱処理の実験を行なったが、脱色効果が認められた無機凝集剤による処理と比べ、特に著しく優れていたものはなかった。オゾン酸化による脱色処理は排水の水質性状に脱色効果が大きく影響をうけ安定して処理することが出来なかった。特に硫化染料排水は染料助剤として還元物質の硫化ソーダが含まれており、それがオゾンを消費したり、硫化染料が疎水性染料であることから、オゾン酸化による脱色は期待出来ない。排水の水質性状、なかでもCODによる影響が大きいと思われ、同一着色度除去率を得るに必要な反応オゾン量と排水のCODとの関係を求めたが、それらの相関関係は得られなかった。しかし酸性染料排水はCODが低く、着色度も低かったため1～15mg/lの反応オゾン量で60%以上の着色度除去率を得ることが出来た。活性炭吸着処理による脱色は直接、酸性染料排水は脱色可能であってもそれらの染料が吸着されやすい物質とは言えない。これは直接、酸性染料が親水性染料でも比較的分子が大きいことが原因である。硫化染料排水は全く効果が認められなかった。塩基性染料排水は反応染料排水には及ばないまでも非常に活性炭による脱色効果は大きい。しかし塩基性染料のなかでも直接酸性染料並みに吸着され難い染料もあり、また、今までの脱色実験であまり吸着能が認められなかったヤシガラ系活性炭が等温吸着実験で一番良い処理結果となったが、これはこの活性炭の細孔が小さい方に分布し、塩基性染料も分子が他染料より小さいことから、この様な従来の実験と相違した結果になったものと思われる。

⑤ 酸性、硫化染料排水は凝集処理等の単独処理で十分家庭下水並みに脱色処理が可能であるが、直接染料排水は排水の着色度が高いため凝集沈澱処理でも十分満足する着色度まで脱色することが難しく、凝集沈澱とオゾン酸化、活性炭吸着とを併用して処理すると十分満足する着色度を得ることが出来た。また、塩基性染料排水の場合も同様と同じことが言え、この様に単独処理では満足する着色度まで脱色出来ない排水でも、凝集沈澱、オゾン酸化等の処理を併用することで十分目的を達成したり、あるいは排水中のCOD、その他処理に影響を及ぼしていると思われる妨害物質を何らかの前処理で除去すれば、直接排水を脱色するよりもはるかに脱色効果が向上したりすることが認められた。