

ISSN 0386—5874
土木研究所資料第1808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4)

昭和57年3月

建設省土木研究所
下水道部水質研究室

Copyright ©1981 fiscal year by P.W.R.I

All rights reserved. No part of this book may be reproduced by any means, nor transmitted, nor transland into a machine language without the written permission of the Director of P.W.R.I.

この報告書は、土木研究所長の承認を得て刊行したものである。
したがって、本報告書の全部又は一部の転載、複写は土木研究所長の承認を得ずしてこれを行ってはならない。

序

本報告書は、染色工場廃水のような色の強い廃水の流入に起因する下水処理水の着色に対処する方針を検討するため、浜松市に委託して行った調査の昭和 54 年度の調査成果である。この調査は、下水道事業調査費により昭和 51 年度から行っており、本報告書にまとめられた成果は 4 年目のものである。広く成果が利用されるよう印刷した。調査を実際実施し、成果をとりまとめていただいた浜松市及び担当の職員の方々に感謝の意を表します。

目 次

1. ま え が き	1
2. 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	2
2-1 は じ め に	2
2-2 実験に供した試料と実験方法	2
2-3 実験結果と考察	4
2-3-1 疎水性染料排水	4
2-3-2 親水性染料排水	20
2-4 ま と め	29
3. 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	31
3-1 は じ め に	31
3-2 実験に供した試料と実験方法	31
3-3 実験結果と考察	34
3-3-1 オゾン酸化処理	34
3-3-2 活性炭吸着処理	46
3-3-3 凝集沈殿処理	52
3-4 ま と め	53
4. 着色排水を含む下水の2次処理水のオゾン酸化パイロットプラントによる脱色処理実験	55
4-1 は じ め に	55
4-2 実験に供した試料	55
4-3 実 験 方 法	56
4-4 実験結果と考察	59

4-5 ま と め	77
5. 着色物質を排出する工場排水の脱色に関する生物，並びに物理化学的実験	79
5-1 は じ め に	79
5-2 実験に供した試料	79
5-3 実 験 方 法	79
5-3-1 活性汚泥処理	79
5-3-2 オゾン酸化処理	81
5-3-3 凝集沈殿処理	82
5-3-4 活性炭吸着処理	82
5-3-5 併 用 処 理	83
5-4 実験結果と考察	84
5-4-1 活性汚泥処理	84
5-4-2 オゾン酸化処理	90
5-4-3 凝集沈殿処理	96
5-4-4 活性炭吸着処理	103
5-4-5 併 用 処 理	104
5-5 ま と め	128
6. 総 括	132

1 ま え が き

昭和51年度からの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として代表的な染色工場からの染料による着色排水を対象として、都市下水と合併処理する場合の生物処理による脱色効果を調べると共に、3次処理としての脱色処理、着色排水を単独で処理する場合の脱色処理などについて調査してきた。

本年度においては、前年度までの調査に引続いて、染色着色排水と都市下水との生物合併処理による脱色効果を知るための実験では疎水性染料として硫化染料、親水性染料として反応染料を対象として染色排水の混合比率を変化させた場合の脱色効果を調べると共に、疎水性染料として硫化と分散の2染料排水を混合比率20%で長期間生物処理した場合の脱色効果の変動について実験した。3次処理による脱色処理は前述した生物処理水を対象としてオゾン酸化、活性炭吸着、凝集沈澱処理による3次処理実験を行ない、それぞれの脱色効果を調べた。また3次処理による脱色処理は前述した実験とは別に最大処理能力 $48 \text{ m}^3/\text{hr}$ のオゾン酸化処理パイロットプラントを本市中部浄化センター内に設置し、中部浄化センター2次処理水を対象として脱色処理実験を行なった。着色排水を単独で処理する場合の脱色処理では前年度までは染料を種類別に区分し、各種染料排水について薬品凝集沈澱、オゾン酸化、活性炭吸着処理の単独処理実験とそれらの併用処理実験を行ってきたが、本年度は各種染料が混合した排水を対象として生物処理をも加えて同様な脱色処理実験を行なった。

以上、各実験を行ない一応の成果を得たのでここに報告する。

2 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

2-1 はじめに

着色排水として染色工場排水を取り上げて、一般家庭下水との混合下水について活性汚泥処理による脱色効果を知る実験を行なったところ、染料の種類によりその脱色効果に差があり、特に染料分子の存在形態（溶解性か不溶解性）に影響されることが明らかに^{1) 2) 3)}になった。しかし、前述した実験は混合下水中に占める染色工場排水の比率が10%（染料濃度としては硫化染料排水で約0.6mg/l、⁴⁾反応染料排水で約2.0mg/l）と低く、安田らによると染色工場排水を活性汚泥処理する場合の混合許容色素量としては3～5mg/lであると報告していることから、混合比率がアップし色素量が増加した場合、活性汚泥処理が可能かどうか、可能ならばその脱色効果はどうかを知るために疎水性染料排水と親水性染料排水について実験した。また、活性汚泥に吸着除去される染料でも活性汚泥の染料蓄積による染料除去の低下や、一旦活性汚泥に吸着された染料の活性汚泥からの離脱⁵⁾なども予想されるため、活性汚泥に吸着除去されやすい硫化染料を取り上げ長期間実験すると共に、染料の中では一番使用比率の高い分散染料についても合わせて長期間実験を行なってみた。

2-2 実験に供した試料と実験方法

本実験に供した染色工場排水は疎水性染料として硫化染料、親水性染料として反応染料とし、分散染料と合わせて染色工場排水は表2-2-1に示す市内の染色工場から採水した。

表 2-2-1 着色排水採取工場

疎水性染料排水		親水性染料排水
硫化染料排水	分散染料排水	反応染料排水
杉山染工(株)	今枝染工(株)	遠州染工(株)

なお、これらの染色工場の作業内容と工程、排水の水質性状とその変動についてはすでに報告済^{2) 3)}みである。染色工場排水と混合する一般家庭水は家庭汚水の単独処理場である本市遠州浜浄化センター沈砂池で採水した。これらの染色工場排水の混合下水に占める混合比率と実験期間は表2-2-2に示した通りである。活性汚泥は本市弥生浄化センターから採取し、馴致期間を14日間設け、表2-2-2の実験期間にはこの馴致期間を加えてある。

表 2 - 2 - 2 混合比率及び実験期間

排水の種類	疎水性染料排水				親水性染料排水			
	硫化染料排水		分散染料排水		反応染料排水			
混合比率	20%	40%	60%	80%	20%	20%	40%	60%
実験期間	96日	28日	28日	28日	74日	28日	28日	28日

染色工場排水のPHが著しく酸性、アルカリ性の場合は苛性ソーダ、硫酸等でPH調整（約7.0前後）してから混合した。

本実験に使用した実験装置は図2-2-1に示した様なものを用いて連続実験を行なった。また、実験条件は表2-2-3の通りである。

図 2 - 2 - 1 実験装置の概要

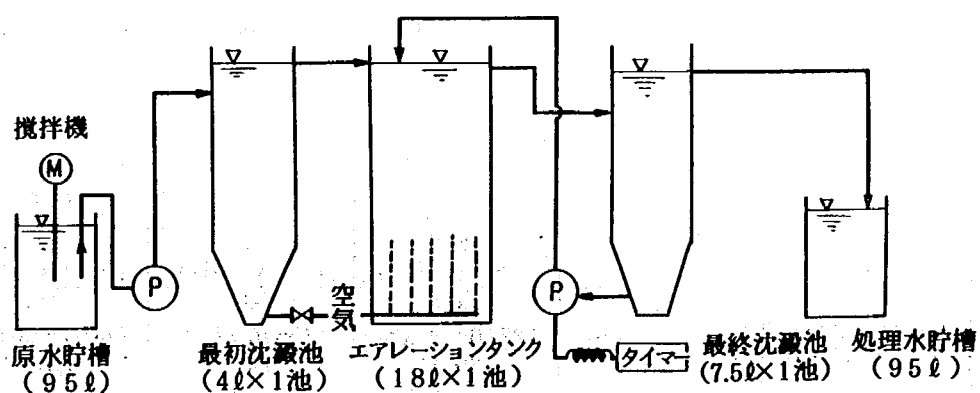


表 2 - 2 - 3 実験条件

処 理 水 量	5.5 ml/min
最 初 沈 殿 池 沈 殿 時 間	約 1.2 hr
エ ア レ ー シ ョ ン 時 間	約 5.5 hr
最 終 沈 殿 池 沈 殿 時 間	約 2.3 hr
エ ア レ ー シ ョ ン タ ン ク 内 温 度	20℃
エ ア レ ー シ ョ ン 方 式	標準活性汚泥法

装置は透明アクリル樹脂製で散気装置は塩化ビニール製の細管に細孔をあけ、空気はエアーポンプにて送気した。原水は毎日調整作製し、原水貯槽に入れ微量定量ポンプにより処理装置へ送水する。

最初沈澱池における生汚泥は汚泥発生状況により間欠的に引抜き、活性汚泥の返送は微量定量ダイヤフラムポンプによりタイマーを用い間欠運転で行ない、余剰汚泥の引抜きはエアレーションタンク内のSV、MLSSを測定し適宜行なった。

本実験においての水質分析方法は下水試験法、工場排水試験法によった。ただし全リンは混合試薬法にて測定した。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報告書（昭和52年）」P27の方法による。測定セル長さは着色度(S)については100、10mm、着色度(T)は10mmとした。以後、測定セル長の区別をするため測定したセルの長さにより着色度(S)₁₀₀、着色度(S)₁₀、着色度(T)と記すこととする。

2-3 実験結果と考察

2-3-1 疎水性染料排水（硫化染料、分散染料排水）

混合比率変化による活性汚泥処理実験に用いた硫化染料排水の水質を表2-3-1、一般家庭下水の水質を表2-3-2に示す。

表2-3-1 硫化染料排水の水質

混合比率 水質項目	10 % ²⁾	20 %	40 %	60 %
濁度 (度)		63.6 (79.6~94.5)	85.3 (53.4~90.6)	82.1 (52.3~94.2)
S S (mg/ℓ)		232.3 (227.0~235.2)	158.5 (156.0~173.3)	226.8 (133.3~280.0)
ヨウ素消費量 (mg/ℓ)		200.5 (184.2~209.6)	210.5 (139.7~222.3)	209.2 (127.0~270.9)
C O D (mg/ℓ)		151.1 (135.3~179.5)	117.9 (117.1~122.6)	226.1 (148.5~266.0)
B O D (mg/ℓ)		119.8 (101.2~130.1)	104.5 (69.9~92.8)	127.0 (87.5~155.6)
T - N (mg/ℓ)		7.0 (4.1~8.6)	5.8 (5.7~6.3)	5.4 (1.0~7.8)
T - P (mg/ℓ)		1.3 (1.0~1.7)	2.0 (1.8~2.9)	3.2 (2.4~3.7)
着色度(S) ₁₀₀	59.8 (9.7~78.9)	52.3 (22.2~69.0)	29.2 (26.7~44.5)	36.0 (19.1~42.6)
着色度(S) ₁₀	9.6 (10.8~14.8)	7.7 (3.3~10.1)	3.3 (2.9~5.9)	4.5 (2.2~5.4)
着色度(T)	37.7 (27.3~53.5)	59.9 (53.6~71.1)	44.5 (43.4~50.8)	60.1 (40.7~73.7)
着色度(S) 着色度(T)	26.4 (2.9~49.3)	13.7 (4.6~18.8)	7.4 (6.7~11.6)	7.5 (5.1~10.3)

表 2 - 3 - 2 一般家庭下水の水質

混合比率 水質項目	10 % ²⁾	20 %	40 %	60 %
濁 度 (度)	143.2 (33.0~382.0)	108.6 (107.6~110.3)	136.2 (91.5~199.0)	99.4 (70.9~122.7)
SS (mg/l)	107.0 (23.3~417.7)	94.2 (88.7~104.0)	129.1 (104.0~172.5)	106.6 (76.7~115.0)
COD (mg/l)	57.3 (23.4~90.7)	51.1 (51.0~51.3)	59.4 (42.3~69.9)	49.6 (43.6~53.1)
BOD (mg/l)		137.3 (122.6~163.8)	232.0 (57.6~444.4)	81.7 (14.3~101.1)
T-N (mg/l)		20.0 (18.8~22.1)	20.9 (18.4~24.7)	15.4 (10.1~19.0)
T-P (mg/l)		5.3 (3.0~6.5)	4.5 (4.0~5.3)	3.8 (3.0~5.2)
着色度(S) ₁₀₀	15.3 (5.5~27.1)	12.0 (11.9~12.1)	13.2 (9.9~15.1)	11.7 (11.3~12.5)
着色度(S) ₁₀	1.3 (0.4~4.6)	1.2 (1.1~1.2)	1.1 (0.8~1.4)	1.1 (0.9~1.3)
着色度(T)	2.3 (0.4~5.9)	1.6 (1.4~1.9)	3.5 (1.5~5.9)	2.5 (1.8~4.5)
着色度(S) 着色度(T)		75.8 (57.9~85.7)	40.5 (16.9~53.8)	48.5 (30.2~61.1)

混合比率 10% の値は昭和 52 年度の実験結果である。なお、混合比率 20% の水質結果は 9 6 日の長期実験のうち前半の 28 日分について求めたものである。硫化染料排水の水質をみると各混合比率の試料によって、あるいは同じ混合比率の試料中でも大きく変動している。これは実験期間及び採水日・時刻等が必ずしも一定していなかったからである。着色度は不溶性着色分による着色比率が高いことから着色度(S)/着色度(T) の値は小さい。硫化染料排水の水質性状と経時³⁾変化の調査結果と比較すると、どの水質項目とも濃度が高い排水となっている。N、P も BOD に対して以外と含有しており BOD:N:P=100:5.2:1.8 となっている。一般家庭水は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が、着色度については着色度(S) の平均値はほぼ同じ様な値になっているのに対し、着色度(T) は濁度、SS の影響を受けて値が変動していることがわかる。

硫化染料排水と一般家庭下水を所定の割合で混合して調整した原水及びそれを活性汚泥処理した二次処理水の水質を表 2-3-3~4、その時の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 2-3-5 に示す。MLSS の測定は各ケースについて適宜にしか行なわなかったため SVI については MLSS を測定した場合についてだけ算出した結果である。BOD 負荷は最初沈殿池における BOD 除去率を 35% としてエアレ

ーショントラック流入下水のBODを算出して求めた。

表 2 - 3 - 3 原水の水質 1) 2)

混合比率 水質項目	0 %	10 %	20 %	40 %	60 %
濁 度 (度)	99.4 (70.0-230.0)	66.1 (36.5-168.0)	88.0 (71.1-101.6)	110.4 (72.4-154.0)	83.9 (54.6-107.9)
SS (mg/ℓ)	121.9 (70.0-168.0)	73.8 (52.7-108.0)	141.7 (105.7-181.7)	195.9 (145.0-260.0)	180.3 (75.0-391.7)
ヨウ素消費量 (mg/ℓ)			42.5 (17.8-63.5)	111.7 (66.0-170.2)	133.2 (54.3-215.9)
COD (mg/ℓ)	52.1 (41.8-61.2)	40.4 (32.4-47.9)	72.6 (59.0-98.6)	96.0 (73.8-108.7)	120.7 (77.5-160.9)
BOD (mg/ℓ)			133.8 (124.1-151.2)	213.0 (60.1-374.1)	108.9 (78.2-125.8)
T-N (mg/ℓ)			17.3 (16.7-18.2)	17.8 (15.8-20.9)	9.4 (4.6-11.1)
T-P (mg/ℓ)			4.4 (2.7-5.4)	4.0 (3.6-4.6)	3.4 (3.3-3.5)
着色度(S) ₁₀₀	97.3 (141-242)	15.4 (102-222)	16.2 (8.9-28.2)	12.3 (6.8-25.1)	25.5 (7.8-42.9)
着色度(S) ₁₀			1.7 (0.8-3.1)	1.2 (0.5-3.2)	3.2 (0.7-5.7)
着色度(T)		5.6 (3.6-7.9)	15.6 (11.9-20.2)	23.2 (18.4-29.9)	36.8 (22.5-53.7)
着色度(S) 着色度(T)			11.0 (4.4-19.9)	5.1 (2.4-10.9)	9.7 (1.8-18.8)

表 2 - 3 - 4 処理水の水質 1) 2)

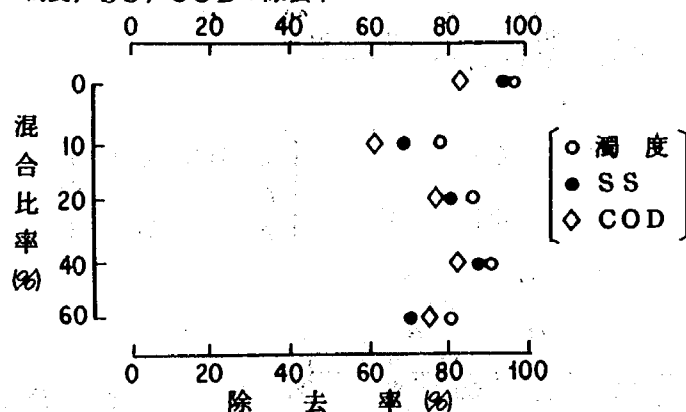
混合比率 水質項目	0 %	10 %	20 %	40 %	60 %
濁 度 (度)	3.8 (1.5-7.0)	11.7 (4.2-34.3)	12.6 (5.4-23.5)	9.4 (4.6-16.0)	16.6 (10.5-34.0)
SS (mg/ℓ)	5.2 (3.0-8.8)	23.8 (10.8-54.1)	28.8 (12.0-53.2)	20.4 (5.6-36.5)	40.3 (20.0-62.2)
ヨウ素消費量 (mg/ℓ)			4.6 (0-7.6)	6.9 (2.5-12.7)	21.9 (3.8-33.0)
COD (mg/ℓ)	9.0 (7.2-12.8)	14.6 (9.4-25.2)	14.7 (8.4-23.6)	14.6 (8.7-21.5)	28.6 (21.0-45.1)
着色度(S) ₁₀₀	11.2 (10.2-13.0)	7.0 (5.3-8.3)	7.1 (5.1-9.4)	7.1 (4.1-17.7)	13.2 (7.2-23.9)
着色度(S) ₁₀			0.7 (0.5-1.0)	0.8 (0.5-2.2)	1.6 (0.7-2.9)
着色度(T)		2.4 (1.4-5.1)	3.0 (1.4-5.0)	3.4 (1.4-6.7)	9.6 (6.6-13.7)

表 2 - 3 - 5 活性汚泥の性状

混合比率 水質項目	0 % ¹⁾	10 % ²⁾	20 %	40 %	60 %
P H	7.0 (6.5~7.3)	6.6 (5.7~7.2)	6.8 (6.0~7.0)	7.0 (6.9~7.2)	6.6 (6.2~7.1)
D O (mg/l)	0.7 (0.3~1.6)	1.5 (0.4~2.9)	2.2 (0.8~3.8)	2.6 (0.2~4.8)	3.0 (1.8~4.9)
S V (%)	18.2 (9.0~30.5)	8.0 (5.0~14.0)	20.9 (6.0~28.0)	22.9 (10.0~45.0)	23.4 (18.0~32.0)
MLSS(mg/l)	1543 (1430~1656)	1319 (880~1786)	2492 (2194~3066)	2668 (1932~3392)	2525 (2272~2960)
S V I		64 (48~78)	101.2 (88.1~118.5)	80.3 (51.8~106.5)	90.7 (79.1~108.1)
BOD 負 荷 (kg/SS·kg/日)		0.18	0.16 (0.14~0.16)	0.18 (0.08~0.32)	0.13 (0.09~0.16)

各混合比率の原水の水質は硫化染料排水，一般家庭下水の水質が異なるため変動しているが，着色度で代表されるように硫化染料排水による影響が大きい。N，Pは表2-3-3から明らかに様に生物処理が可能とされる量だけは十分含まれており，従って栄養源の添加はしなかった。濁度，SS，CODの除去率を図2-3-1に示したが，表2-3-3~5と同様に昨年度までの実験結果である混合比率0，10%についても示し比較出来る様にした。濁度，SS，CODの除去は混合比率10~40%までは除去率が向上し，60%では逆に低下しているが，これらの変化

図 2 - 3 - 1 濁度，SS，CODの除去率



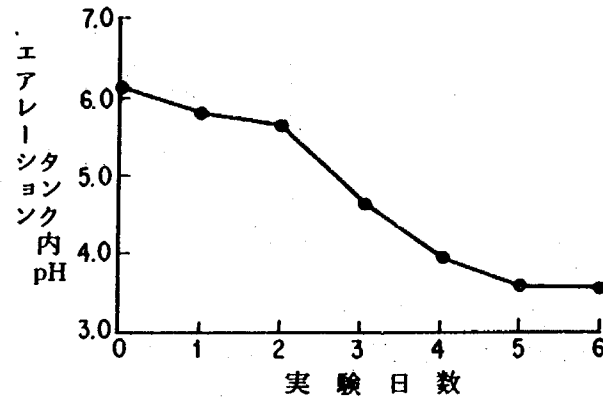
は表2-3-5から活性汚泥の性状は大きな差がなく，活性汚泥処理は正常に行なわれたと考えられることから，原水の水質によって除去率が変動したものと思われる。混合比率80%の混合下水を実験したところ図2-3-2に示した様な兆候が見られた。

すなわち，エアレーションタンク内のPH低下（酸性）により活性汚泥の解体現象が起り処理が不能となった。この原因としては，硫化染料排水中の Na_2S の酸化による硫酸の生成などが考

えられる。

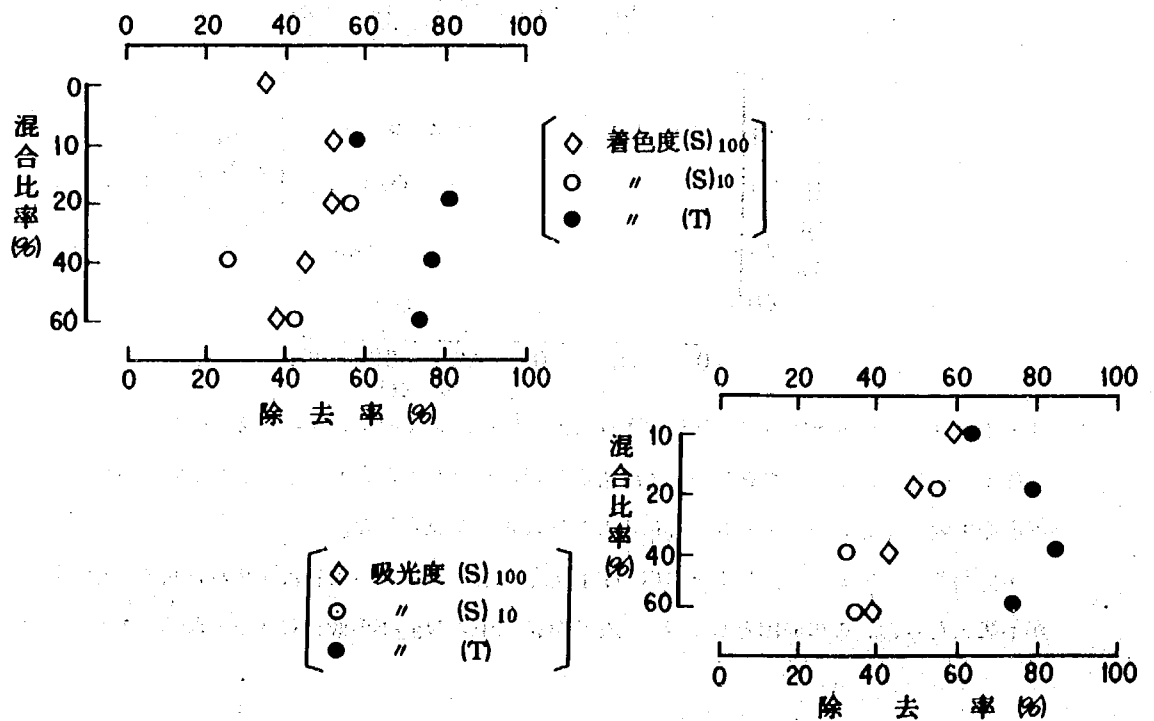
以上の点から、硫化染料を含む混合下水を活性汚泥処理で処理する場合、一般家庭下水単独に比べれば若干の低下はやむをえないが、混合比率60%ぐらいまでは、濁度、SS、COD等の除去は十分可能であると考えられる。

図2-3-2 混合比率80%におけるエアレーション
タンクのpH低下



着色度除去率を図2-3-3、吸光度除去率を図2-3-4に示す。なお吸光度除去率は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から求めたものである。着色度と吸光度除去率とはほぼ同じ様な結果となった。硫化染料排水は不溶解性着色分による

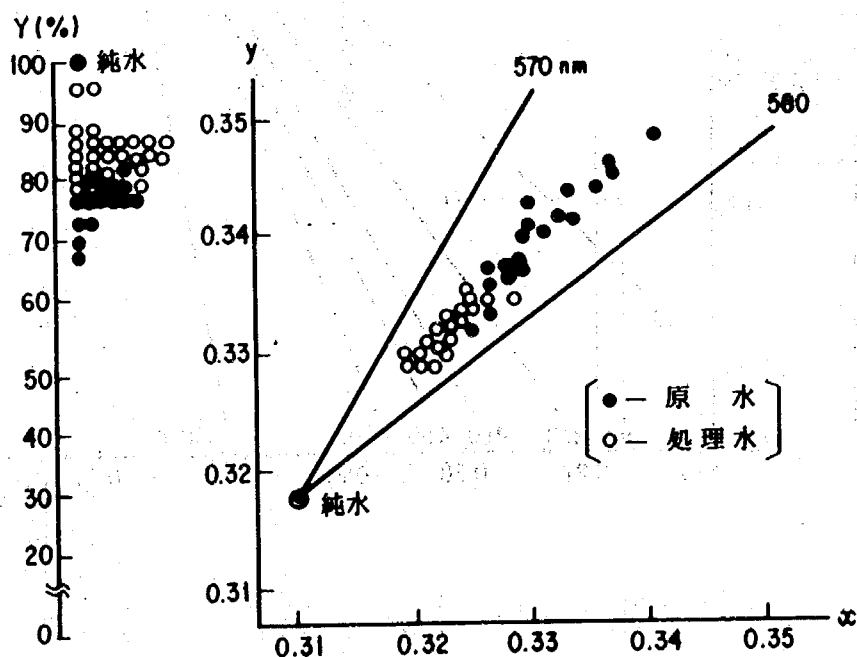
図2-3-3 着色度の除去率



着色比率が高いため60～80%の着色度(T)除去率が得られているが、混合比率10%は例外として混合比率が高くなると除去率が低下している。このことは、活性汚泥の染料吸着にも限界があるということを意味している。混合比率の10%の着色度(T)、40%の着色度(S)の除去率が同一傾向とならなかったのは原水の着色度の値が低かったのが原因である。溶解性着色分については一般家庭下水の溶解性着色分と比べれば、除去しやすい事がわかり、これは溶解性着色分と言っても比較的大きな染料分子によって着色しているからであろう。

硫化染料排水の色度図を図2-3-6～7に示す。溶解性着色分及び全着色分の色度図からわかる様に刺激純度が減少し、明度が増加して脱色されているが、特に全着色分の方が溶解性着色分よりもその傾向が大きい。また、原水の色相が黄色味である試料は別として、溶解性着色分による色度図においては硫化染料排水による青緑色を呈している原水の色相が、活性汚泥処理をすることにより、混合比率10、20%の場合は図2-3-5に示した一般家庭下水を活性汚泥処理した場合の処理水の色相である黄味（主波長570nm）に変化しているが、混合比率40、60%の場合は活性汚泥処理をしても、刺激純度は減少しているが、同じ青緑の色相を呈しており、硫化染料の色素分が残留していることがわかる。また一般家庭下水単独の活性汚泥処理水と黄味に変化している混合比率10、20%の活性汚泥処理水の刺激純度を比べると一般家庭下水の刺激純度の方が高いことがわかる。これは硫化染料排水の混合割合だけ活性汚泥処理で除去され難い家庭下水の着色分が低下することと混合比率10、20%に供した一般家庭下水に比べて、家庭下水単独実験

図2-3-5 一般家庭下水の色度図¹⁾



に供した下水の方が、着色度が高かったことなどが上げられる。

同様な観点で図 2-3-7 の全着分色による色度図を見ると、混合比率 10% では多少色相が変化しているが、混合比率 20, 40, 60% になると硫化染料排水の色相である青緑色を呈しており、その傾向は先の溶解性着色分による時よりも低い混合比率で現われている。これは硫化染料を吸着した活性汚泥が処理水中に残留する比率が高くなったり、活性汚泥に吸着されない染料も残留するからであろう。

図 2-3-6 硫化染料排水の色度図（溶解性着色分）

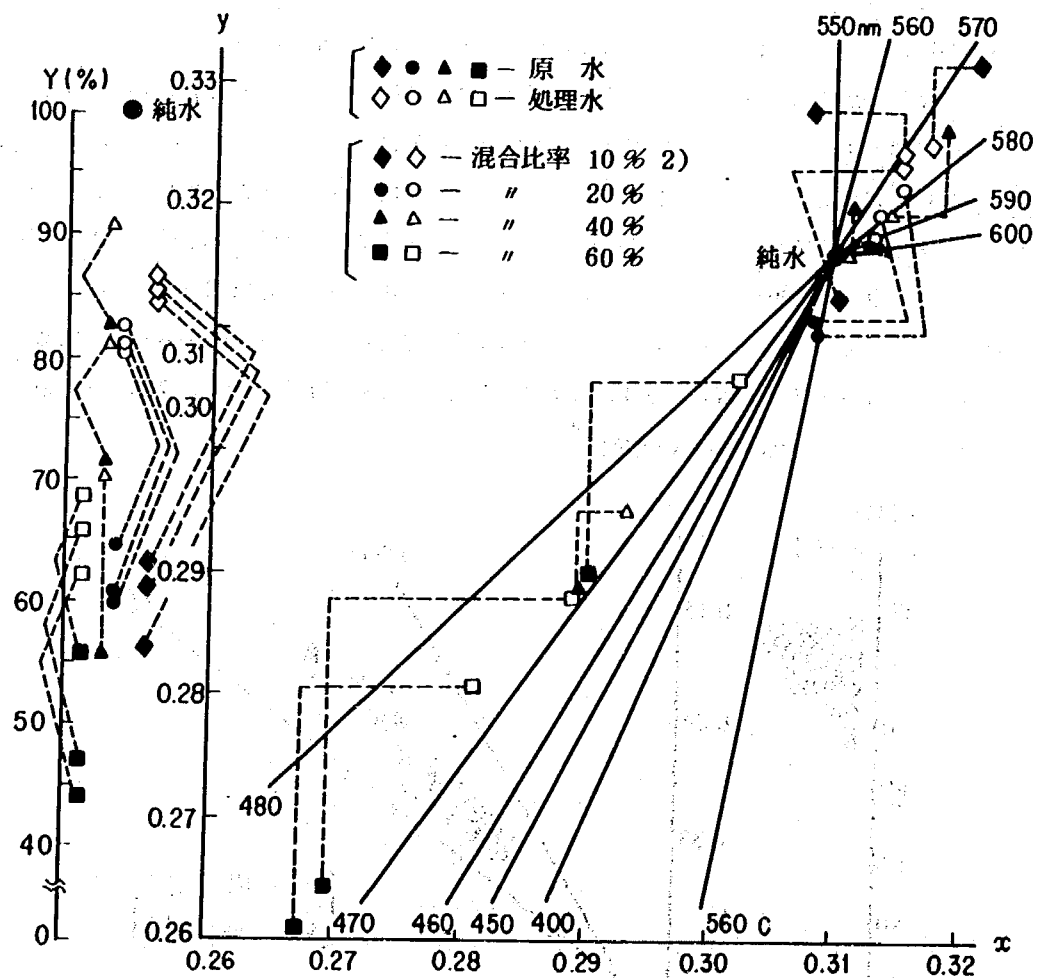
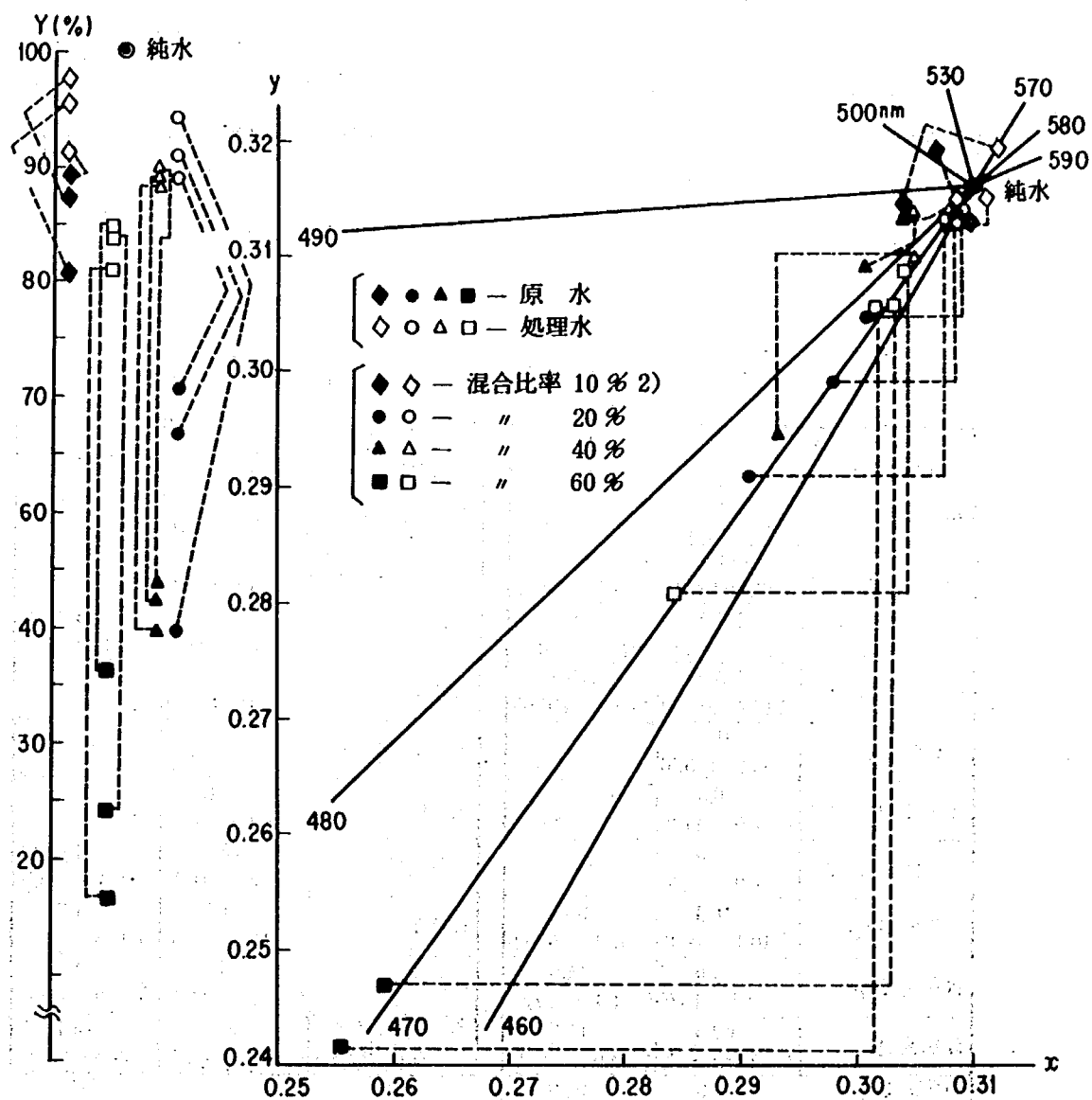


図 2-3-7 硫化染料排水の色度図（全着色分）



次に、硫化染料排水、分散染料排水を混合比率20%で各々長期間実験した結果を表2-3-6~10、図2-3-8~9に示す。

硫化染料排水の方は濁度が一番変動が少なく安定した除去を得ているが、同排水の他の項目と分散染料排水の全部の項目は変動しており安定した除去率を示していない。特に分散染料排水はその傾向が強い。実験期間が短かくて一概に比較することは問題ではあるが一般家庭下水単独の場合は変動が少なく安定した処理が得られており、その点からこの変動は処理条件の相違・測定上の誤差による変動は多少はあると思われるが、むしろ染色排水の影響と考えるのが妥当と思われる。

表2-3-6 着色排水の水質

排水の種類 水質項目	硫 化 染 料	分 散 染 料
濁 度 (度)	84.7 (43.6 ~ 94.5)	5.2 (1.8 ~ 9.0)
SS (mg/ℓ)	211.4 (133.0 ~ 280.0)	12.9 (9.4 ~ 20.2)
ヨウ素消費量 (mg/ℓ)	190.6 (127.0 ~ 304.8)	2388.5 (1608.7 ~ 3132.7)
COD (mg/ℓ)	178.9 (117.1 ~ 266.0)	310.8 (208.2 ~ 456.0)
BOD (mg/ℓ)	91.5 (34.8 ~ 155.6)	
T-N (mg/ℓ)	6.5 (1.0 ~ 11.2)	
T-P (mg/ℓ)	2.6 (1.0 ~ 4.2)	
着色度(S) ₁₀	41.3 (19.1 ~ 79.8)	68.9 (31.4 ~ 97.7)
着色度(S) ₁₀	5.6 (2.2 ~ 13.0)	14.9 (4.1 ~ 29.3)
着色度(T)	62.5 (40.7 ~ 86.8)	15.8 (4.9 ~ 30.3)
着色度(S) 着色度(T)	8.8 (4.6 ~ 18.8)	92.9 (83.7 ~ 96.7)

表2-3-7 一般家庭汚水の水質

排水の種類 水質項目	硫 化 染 料	分 散 染 料
濁 度 (度)	120.4 (70.2 ~ 199.0)	76.6 (60.0 ~ 114.5)
SS (mg/ℓ)	118.8 (58.8 ~ 245.0)	70.1 (50.7 ~ 138.7)
COD (mg/ℓ)	48.4 (31.7 ~ 69.9)	34.9 (23.8 ~ 51.6)
BOD (mg/ℓ)	165.4 (64.3 ~ 444.4)	
T-N (mg/ℓ)	21.7 (10.1 ~ 32.4)	
T-P (mg/ℓ)	4.8 (3.0 ~ 6.0)	
着色度(S) ₁₀	12.7 (10.3 ~ 18.1)	11.8 (8.4 ~ 14.5)
着色度(S) ₁₀	1.1 (0.9 ~ 1.4)	1.2 (0.8 ~ 1.9)
着色度(T)	3.7 (1.3 ~ 11.1)	1.5 (0.9 ~ 1.8)
着色度(S) ₁₀ 着色度(T) ₁₀	41.4 (9.9 ~ 85.7)	84.1 (50.0 ~ 107.1)

表 2 - 3 - 8 原水の水質

排水の種類 水質項目	硫 化 染 料	分 散 染 料
濁 度 (度)	96.1 (45.7~182.0)	44.3 (20.0~98.0)
SS (mg/ℓ)	148.3 (55.0~238.3)	50.6 (31.6~102.6)
ヨウ素消費量 (mg/ℓ)	56.6 (20.3~124.0)	318.1 (12.7~698.5)
COD (mg/ℓ)	72.3 (51.3~104.9)	87.8 (35.7~170.0)
BOD (mg/ℓ)	152.6 (68.9~374.1)	
T-N (mg/ℓ)	18.6 (8.3~27.2)	
T-P (mg/ℓ)	4.4 (2.7~5.4)	
着色度 (S) _m	13.7 (6.9~28.2)	32.4 (10.6~59.6)
着色度 (S) ₀	1.4 (0.6~3.0)	4.1 (1.3~8.4)
着色度 (T)	16.7 (8.4~29.9)	5.2 (1.6~10.7)
着色度(S) 着色度(T)	8.8 (3.5~19.9)	77.8 (24.6~115.6)

表 2 - 3 - 9 処理水の水質

排水の種類 水質項目	硫 化 染 料	分 散 染 料
濁 度 (度)	11.9 (4.0~29.7)	12.7 (4.0~33.0)
SS (mg/ℓ)	32.6 (4.8~83.0)	23.6 (19.8~87.2)
ヨウ素消費量 (mg/ℓ)	8.7 (0~25.4)	15.3 (5.1~44.5)
COD (mg/ℓ)	18.8 (8.4~37.5)	41.6 (19.8~87.2)
着色度(S) _m	6.4 (2.5~11.8)	32.4 (9.0~61.9)
着色度(S) ₀	0.6 (0.3~1.3)	4.2 (1.0~9.5)
着色度(T)	4.1 (1.3~8.7)	5.0 (1.5~10.8)

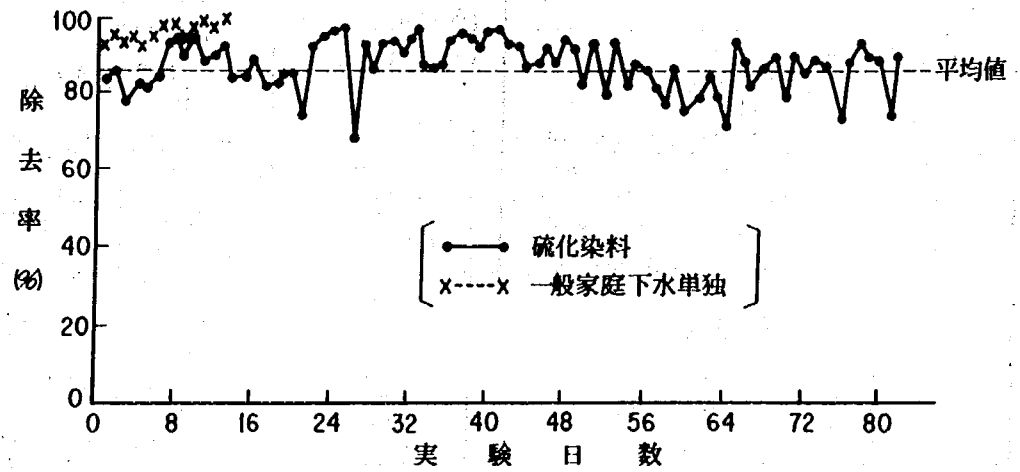
表 2 - 3 - 10 エアレーションタンク内水質

排水の種類 水質項目	硫 化 染 料	分 散 染 料
P H	6.6 (5.5~7.2)	6.7 (5.7~7.3)
DO (mg/ℓ)	1.7 (0~8.5)	1.5 (0~3.6)
SV (%)	19.1 (3.0~29.0)	15.0 (6.0~28.0)
MLSS (mg/ℓ)	2714 (318~4326)	2146 (1328~3316)
SVI	74.9 (56.1~122.3)	51.8 (45.2~104.5)
B O D 負 荷 (kg/SS・kg・日)	0.20 (0.08~1.38)	0.24 ※ (0.08~0.56)

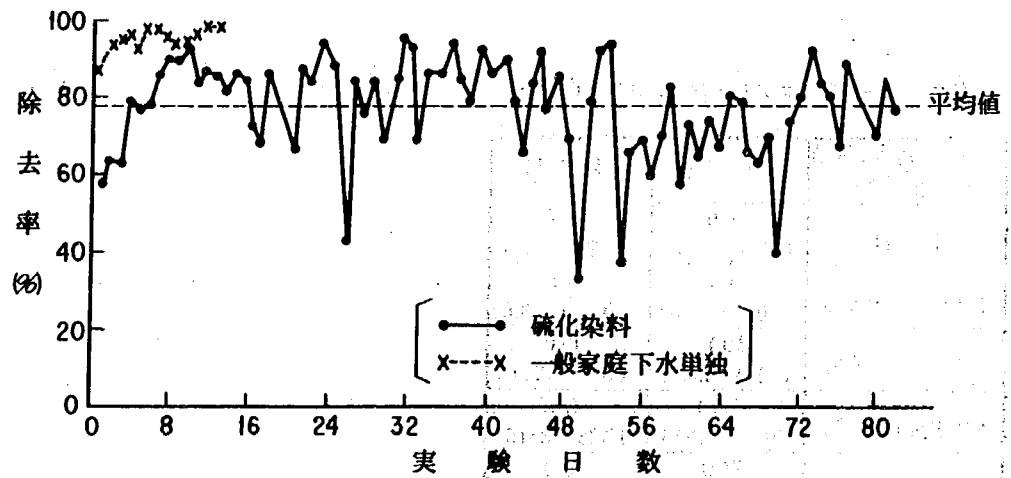
※ 概算値

図 2 - 3 - 8 硫化染料排水を含む混合下水の活性汚泥処理による除去率変化

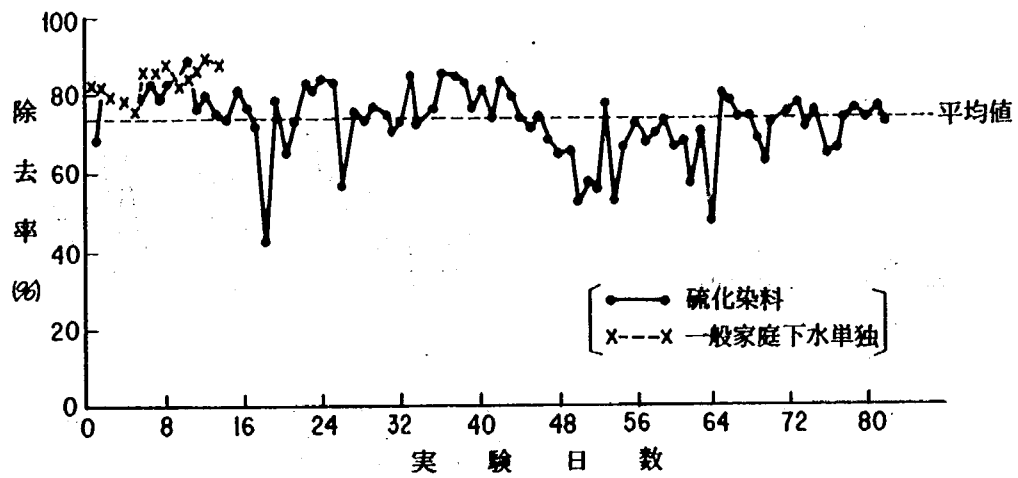
(1) 濁 度



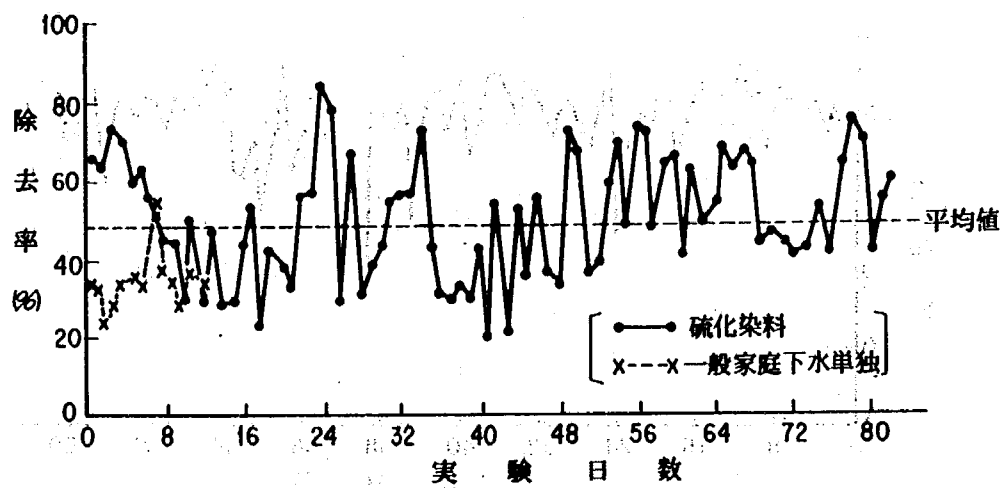
(2) SS



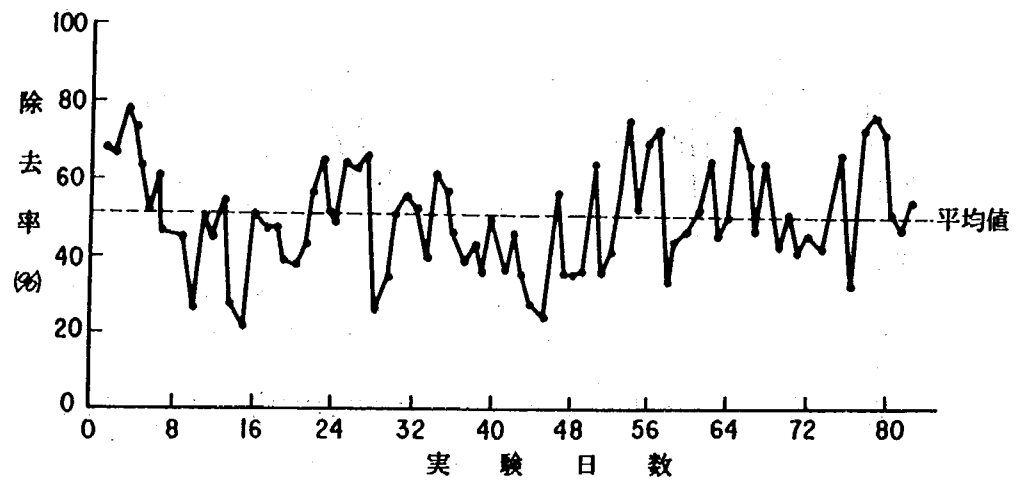
(3) COD



(4) 着色度 (S)₁₀₀



(5) 着色度 (S)_D



(6) 着色度 (T)

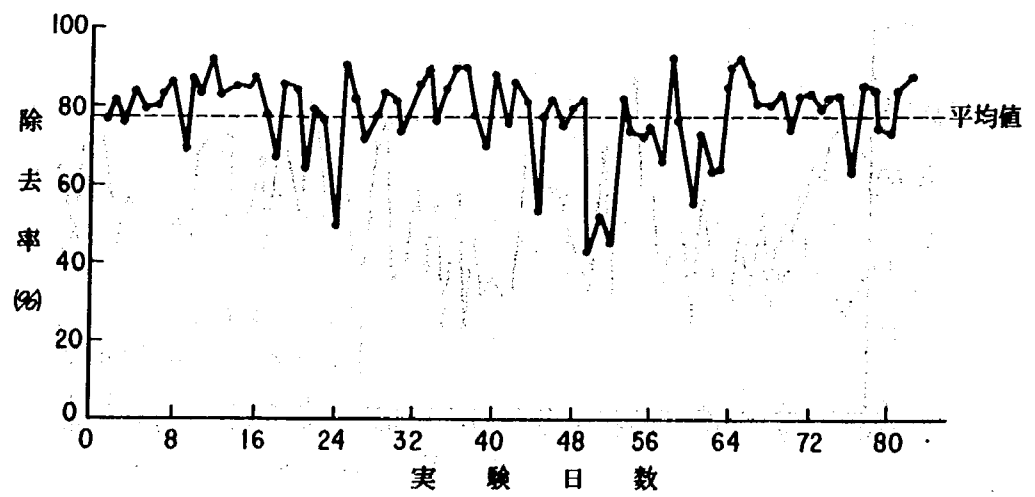
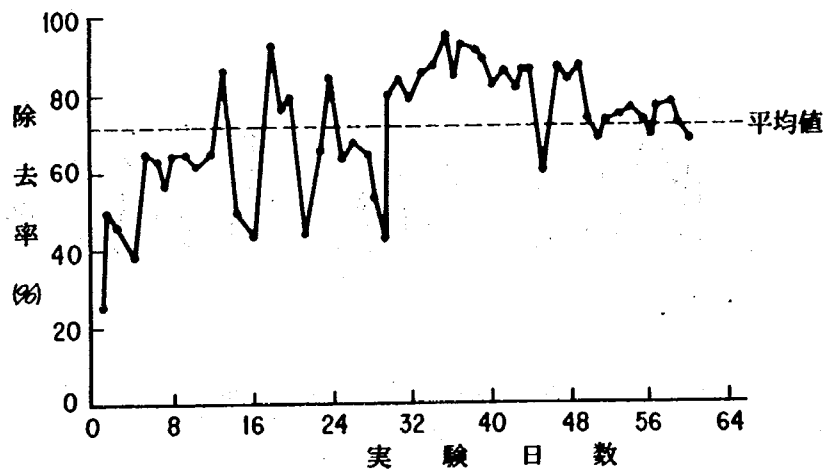
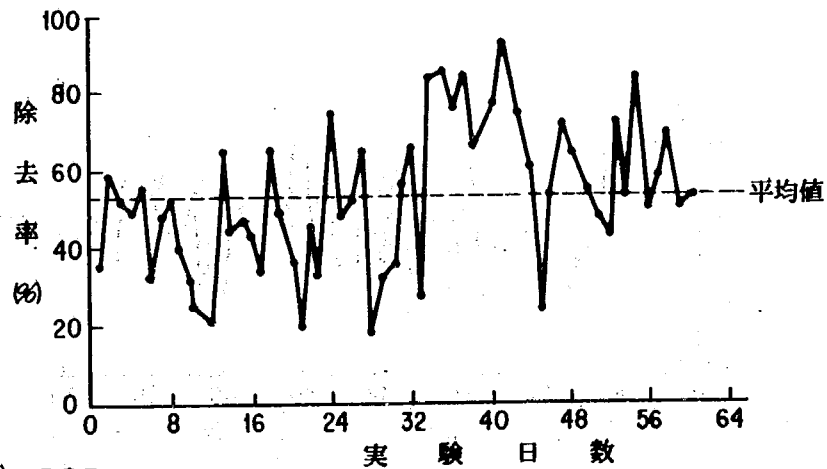


図 2 - 3 - 9 分散染料排水を含む混合下水の活性汚泥処理による除去率変化

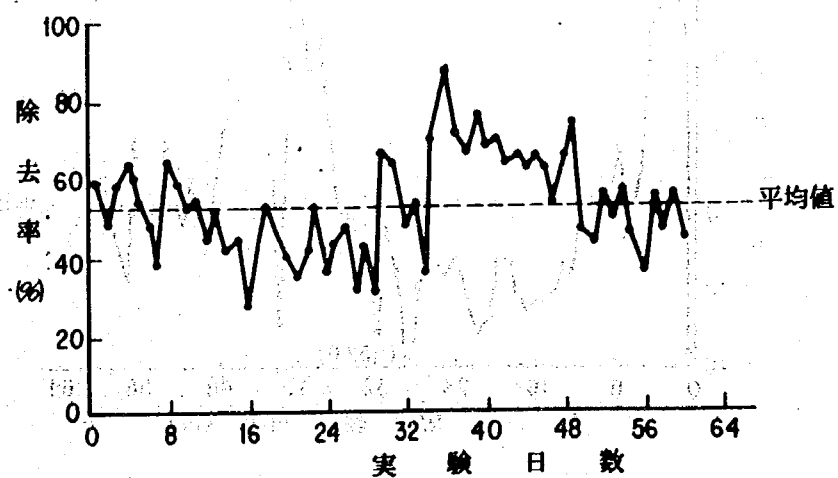
(1) 濁 度



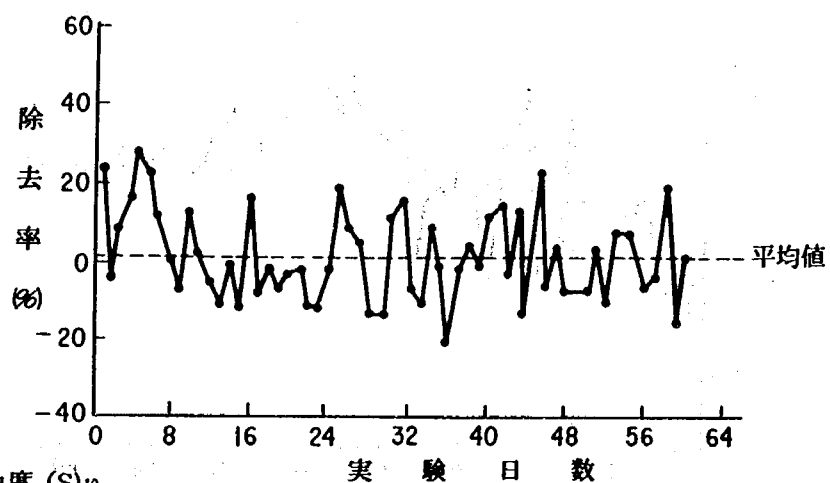
(2) SS



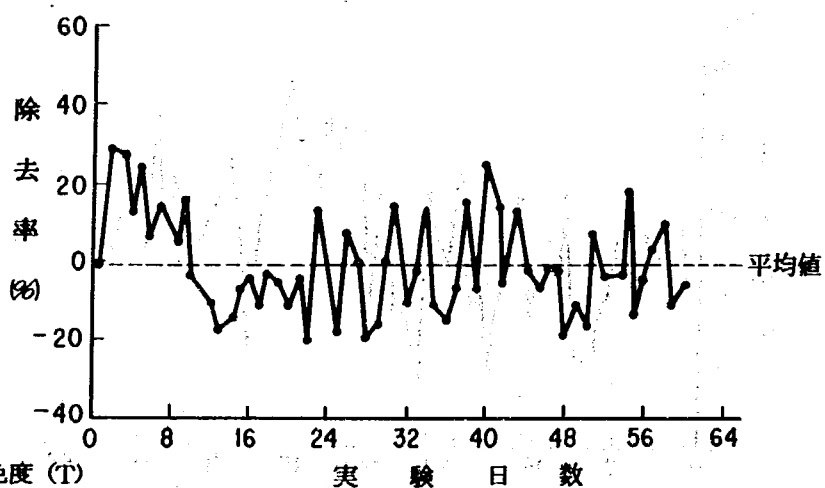
(3) COD



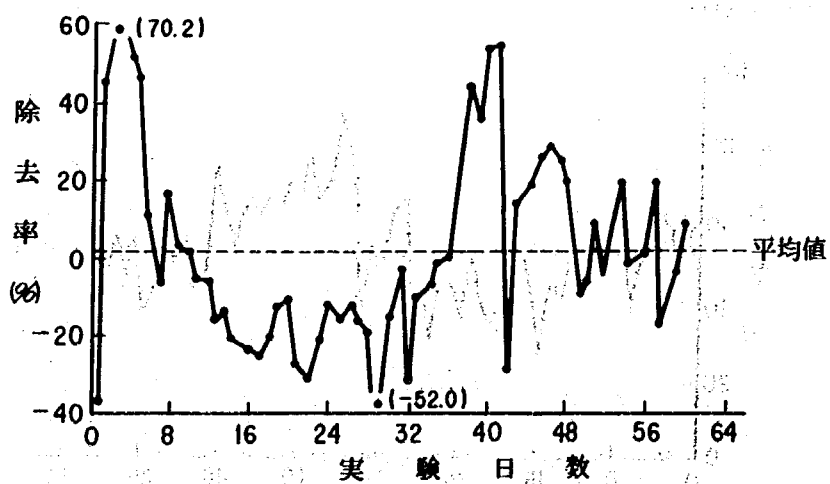
(4) 着色度 (S)₁₀



(5) 着色度 (S)₁₀

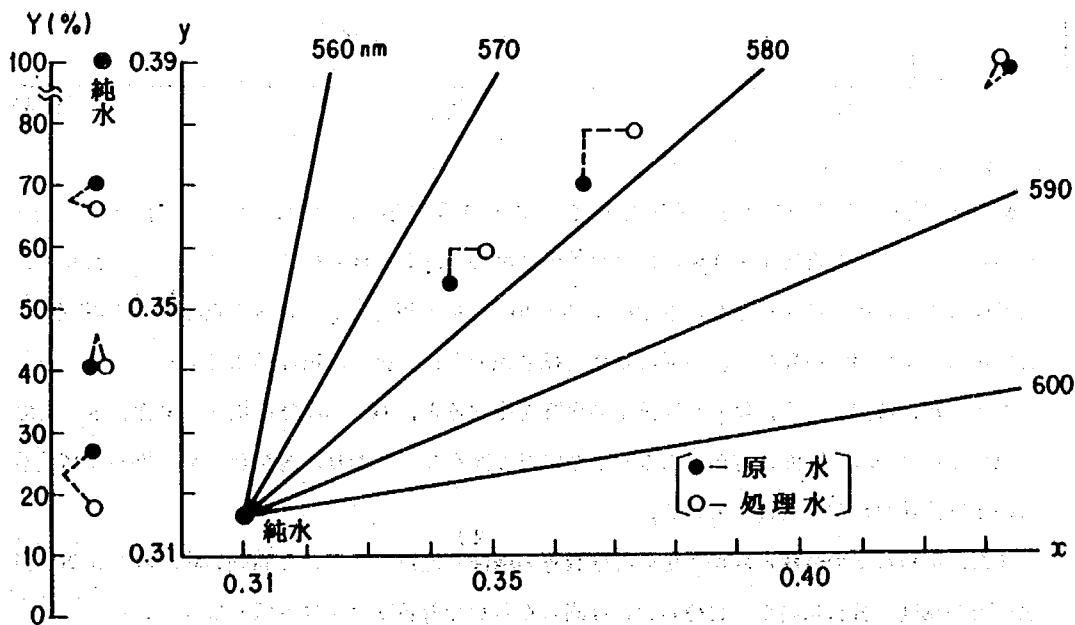


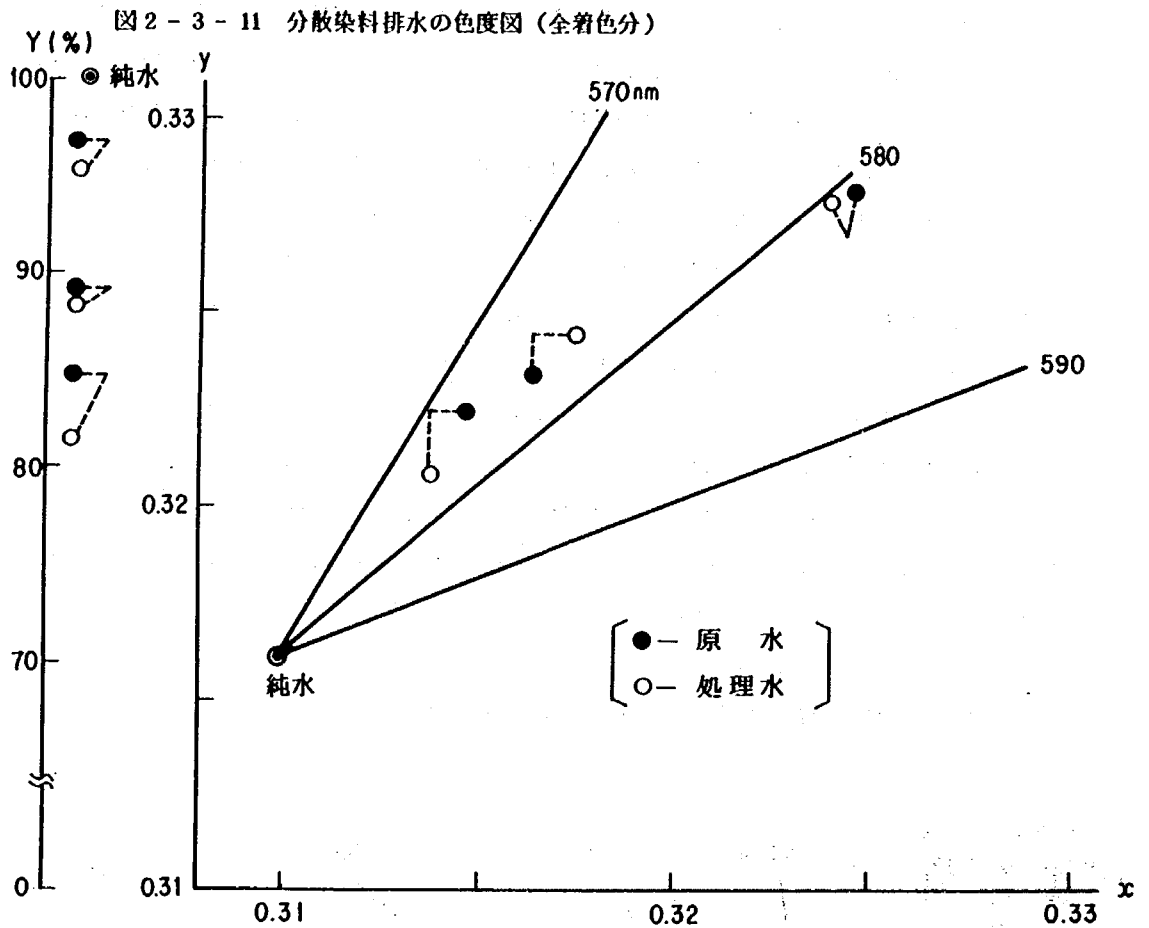
(6) 着色度 (T)



また、前述した活性汚泥処理で顕著な脱色効果を示す染料でも、長期的にとらえると、活性汚泥の吸着能が次第に飽和に達し、一度吸着された染料分子も離脱する傾向が現われ、除去率が低下するのではないかと考えられたが、活性汚泥に吸着除去される硫化染料の場合、その様な傾向は認められなかった。分散染料排水を含む混合下水の着色度除去は図2-3-9から全く活性汚泥処理では不可能であることが明らかであるが、分散染料排水は混合比率10%の場合も同様であった。²⁾ 図2-3-10~11に色度図を示したが、脱色されないのは刺激純度が上昇し、明度が低下したりしていることからである。原水中に占める分散染料排水は20%で、残り是一般家庭下水であることを考えれば分散染料はかなり着色が増加していることになる。なぜこのような現象を生じるかは明らかでないが、もし分子構造が変化するためであるならばゲル通過である程度解明できるのではないかとと思われる。また、色相をみると原水も処理水も、黄色を呈しており変化していない。分散染料排水は還元洗浄処理をすることによって染料自体の色は消失して、殆んどが黄色に変化する。この黄色味が活性汚泥処理をしても変化しないで残留していることになる。

図2-3-10 分散染料排水の色度図(溶解性着色分)





2-3-2 親水性染料 (反応染料排水)

本実験に供した反応染料排水の水質を表 2-3-11 に示す。また、2-3-1 の疎水性染料の時と同じく、混合比率 10% に用いた着色排水の着色度も合わせて示しておいた。ただし、試料採取工場の都合により混合比率 20, 40% (10%) に使用した着色排水と 60, 80% に使用した着色排水は採水個所が異なり、前者は水洗工程単独であり、後者は総合排水である。

このため、各混合比率に供した同排水の水質を比べると、60, 80% に比べて濁度、SS を除く他の項目は 20, 40% の方が約 1.5 ~ 2.0 倍近く高くなっており、各混合比率に供した着色排水の水質性状がかなり相違している。

また、染料排水の性状と経時変化の実態調査の場合と比較すると、今回の実験に供した着色排水の方が濁度、SS は高く、COD はほぼ同じぐらいで着色度はかなり低くなっている。

表 2-3-11 反応染料排水の水質

項目 \ 混合比率	10%	20%	40%	60, 80%
濁度 (度)		51.5 (37.9 ~ 79.0)	53.6 (37.9 ~ 79.0)	99.2 (80.2 ~ 118.4)
SS (mg/l)		37.8 (21.5 ~ 69.4)	41.2 (21.5 ~ 69.4)	58.6 (38.0 ~ 67.0)
ヨウ素消費量 (mg/l)		3.0 (0 ~ 5.0)	3.1 (0 ~ 5.0)	11.1 (10.2 ~ 12.7)
COD (mg/l)		202.6 (168.3 ~ 264.0)	207.1 (168.3 ~ 264.0)	107.0 (56.1 ~ 116.0)
BOD (mg/l)		313.8 (216.0 ~ 442.4)	321.8 (216.0 ~ 442.4)	189.8 (84.7 ~ 256.9)
N (mg/l)		119.5 (66.2 ~ 275.7)	133.1 (66.2 ~ 275.7)	36.0 (24.0 ~ 42.7)
P (mg/l)		2.2 (1.3 ~ 2.6)	2.2 (1.3 ~ 2.6)	1.5 (0.3 ~ 2.3)
着色度(S) ₁₀	85.0 (35.9 ~ 109.8)	91.5 (84.9 ~ 109.2)	93.0 (84.9 ~ 109.2)	92.6 (73.7 ~ 116.0)
着色度(S) ₁₀	64.3 (4.3 ~ 89.1)	27.5 (16.4 ~ 61.0)	30.5 (16.4 ~ 61.0)	18.9 (12.5 ~ 27.3)
着色度(T)	66.1 (4.8 ~ 90.7)	30.5 (19.1 ~ 67.7)	33.8 (19.1 ~ 67.7)	26.0 (18.3 ~ 33.6)
着色度(S) 着色度(T)	95.5 (89.6 ~ 98.2)	90.2 (85.9 ~ 93.9)	90.0 (85.9 ~ 93.9)	71.1 (48.9 ~ 81.3)

混合比率10%の実験に供した着色排水の着色度と比較しても着色度(S)₁₀、着色度(T)は低く、今回の実験に供した着色排水の色素濃度が薄いことがわかる。

NとPは生物処理可能な量は含まれており、着色度(S) / 着色度(T) 値はどの混合比率に供した着色排水も70%以上であるから、やはり反応性染料排水は溶解性着色分による着色割合が高い。

表 2-3-12 一般家庭下水の水質

項目 \ 混合比率	10% 2)	20%	40%	60, 80%
濁 度 (度)	143.2 (33.0~382.0)	64.2 (60.0~ 70.9)	64.3 (60.0~ 70.9)	104.4 (96.4~115.1)
SS (mg/l)	107.0 (23.3~417.7)	54.1 (47.0~ 63.3)	50.3 (47.0~ 63.3)	100.2 (99.0~101.7)
COD (mg/l)	57.3 (23.4~ 90.7)	35.1 (33.3~ 38.0)	35.5 (33.3~ 38.0)	47.1 (44.6~ 50.5)
BOD (mg/l)		76.9 (57.5~107.8)	80.4 (57.5~107.8)	92.1 (89.3~ 98.8)
N (mg/l)		15.2 (13.1~ 17.5)	14.9 (13.1~ 17.5)	26.4 (22.3~ 31.9)
P (mg/l)		3.6 (3.4~ 3.8)	3.6 (3.4~ 3.8)	3.9 (3.7~ 4.1)
着色度(S) ₁₀	15.3 (5.5~ 27.1)	9.6 (8.7~ 10.8)	9.6 (8.7~ 10.8)	16.7 (15.4~ 17.7)
着色度(S) ₁₀	1.3 (0.4~ 4.6)	1.0 (1.0~ 1.0)	1.0 (1.0~ 1.0)	1.4 (1.4~ 1.5)
着色度(T)	2.3 (0.4~ 5.9)	1.4 (1.2~ 1.5)	1.4 (1.2~ 1.5)	5.8 (1.8~ 11.1)
着色度(S) 着色度(T)		73.6 (66.7~ 83.3)	74.0 (66.7~ 83.3)	39.1 (13.5~ 77.8)

同実験に供した一般家庭下水の水質を表2-3-12に示す。疎水性染料の場合と同じく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。

混合比率20%, 40%と60%, 80%とを比べると60%, 80%の方がどの項目とも高い値を示している。これは60%, 80%の方に用いた家庭下水の濁度, SS分が高いことを考えると、それに付随してCOD, 着色度(T)等が高くなったと思われる。このことは着色度(S)₁₀がさほど20%, 40%と変わらないのに着色度(T)の値が約4倍近く高い値を示していることから理解できる。従って着色度(S) / 着色度(T) 値が20%, 40%の方が約70%で、60%, 80%の方が約40%と約2倍近く違ってきている。

これら着色排水と一般家庭下水を所定の割合で混合調整した原水及びそれを活性汚泥処理した二次処理水の水質を表2-3-13~14, その時のエアレーションタンク内の活性汚泥の性状を表2-3-15に示す。なお, SVIはMLSSを測定した場合についてだけ算出し, 混合比率10%の結果も参考として示しておいた。

表 2 - 3 - 13 原水の水質

水質項目 \ 混合比率	10% 2)	20%	40%	60%	80%
濁 度 (度)	114.2 (50.8~185.0)	63.7 (41.0~ 83.4)	80.4 (55.0~107.6)	84.9 (57.2~119.6)	90.5 (64.7~116.0)
SS (mg/ℓ)	89.1 (46.0~139.0)	61.1 (38.7~ 91.0)	73.1 (37.0~111.0)	83.2 (62.0~113.0)	83.1 (56.0~128.0)
COD (mg/ℓ)	50.8 (39.6~ 60.7)	78.8 (55.5~101.0)	119.2 (99.0~147.1)	71.3 (38.8~ 99.0)	83.5 (47.5~108.9)
BOD (mg/ℓ)		105.0 (77.4~133.3)	227.4 (163.7~324.4)	137.4 (68.0~167.5)	146.5 (69.4~193.5)
N (mg/ℓ)		36.3 (24.3~ 66.6)	62.2 (34.8~118.1)	37.2 (23.7~ 48.4)	35.9 (22.7~ 40.6)
P (mg/ℓ)		2.7 (1.8~ 4.1)	2.6 (1.7~ 3.8)	2.5 (1.7~ 2.9)	2.1 (1.1~ 2.7)
着色度 (S) ₁₀₀	74.1 (12.9~ 92.6)	43.9 (26.8~ 84.6)	65.4 (42.0~101.2)	61.4 (21.0~ 93.8)	70.7 (26.9~116.0)
着色度 (S) ₁₀		6.2 (2.9~ 15.3)	12.2 (5.1~ 26.6)	10.1 (2.2~ 19.0)	12.7 (2.9~ 23.9)
着色度 (T)	15.4 (3.2~ 70.0)	7.6 (3.7~ 16.7)	14.2 (7.3~ 29.8)	16.2 (7.2~ 25.0)	19.2 (8.6~ 29.3)
着色度 (S) 着色度 (T)		80.2 (64.3~ 91.6)	84.9 (69.8~100)	59.3 (21.2~ 88.0)	62.1 (21.6~ 90.7)

表 2 - 3 - 14 処理水の水質

水質項目 \ 混合比率	10% 2)	20%	40%	60%	80%
濁 度 (度)	4.0 (1.9~17.3)	13.2 (4.0~52.8)	23.6 (12.0~ 55.8)	19.4 (7.6~48.8)	23.6 (4.4~ 51.2)
SS (mg/ℓ)	7.7 (0.4~30.8)	13.8 (3.6~38.4)	19.2 (6.8~ 30.0)	28.6 (14.0~48.8)	30.8 (10.4~ 58.7)
COD (mg/ℓ)	18.4 (13.5~27.1)	26.5 (19.8~37.6)	55.8 (36.9~ 91.1)	40.5 (21.9~51.5)	52.5 (20.7~ 68.3)
着色度 (S) ₁₀₀	70.0 (11.8~86.8)	40.0 (19.3~82.2)	62.7 (38.5~100.5)	55.5 (18.9~91.3)	63.4 (26.2~101.9)
着色度 (S) ₁₀		5.7 (2.1~14.4)	11.5 (4.8~ 24.6)	8.6 (2.1~16.2)	13.3 (2.9~ 21.2)
着色度 (T)	12.1 (1.1~16.1)	6.3 (2.9~15.2)	12.6 (5.8~ 26.8)	10.5 (3.1~18.8)	13.5 (3.7~ 24.2)

表 2 - 3 - 15 活性汚泥の性状

混合比率 水質項目	10% 2)	20%	40%	60%	80%
P H	7.4 (7.1~7.6)	2.1 (6.4~7.6)	7.5 (7.2~7.6)	7.1 (6.3~7.6)	7.1 (6.2~7.7)
D O (mg/ℓ)	1.2 (0.3~3.1)	0.9 (0.3~1.9)	0.9 (0.2~0.9)	0.5 (0.1~0.9)	0.6 (0~1.5)
S V (%)	13.0 (5.0~24.0)	31.4 (15.0~68.0)	39.4 (14.0~46.0)	20.9 (7.0~46.0)	24.2 (7.0~44.0)
MLSS (mg/ℓ)	561 (378~672)	1445 (920~1868)	1420 (946~2446)	1552 (542~2446)	1258 (802~1662)
S V I	174.0 (119~212)	215.3 (120.6~370.8)	268.1 (110.6~191.3)	134.1 (94.3~191.3)	187.6 (83.2~359.2)
B O D 負 荷 (kg/SSkg/日)	0.52	0.22 (0.12~0.35)	0.48 (0.25~0.69)	0.29 (0.11~0.69)	0.33 (0.14~0.44)

各ケースの原水の水質を見ると、疎水性染料の場合と同様に、使用した一般家庭下水及び着色排水が違いためかなり変動している。特に今回の実験に供した着色排水は、前述した様に20%40%は水洗工程、60、80%は総合工程で採水した試料であるため20%、40%と60%80%に使用した着色排水は全く異質である。そこで20%、40%と60%、80%をわけて表2-3-8を見ると、20%から40%、60%から80%になると各水質項目とも値が高くなっていることがわかる。

図 2 - 3 - 12 濁度，SS，CODの除去率

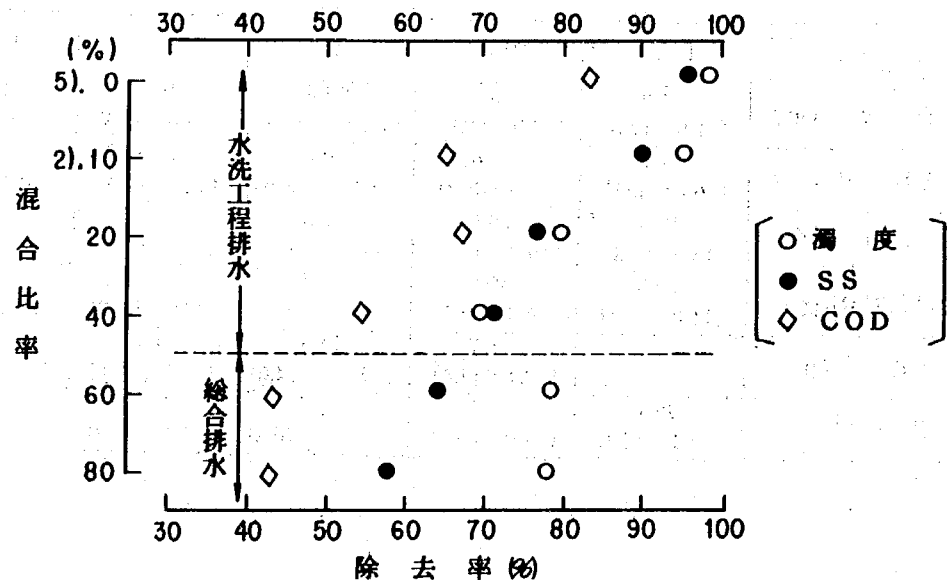
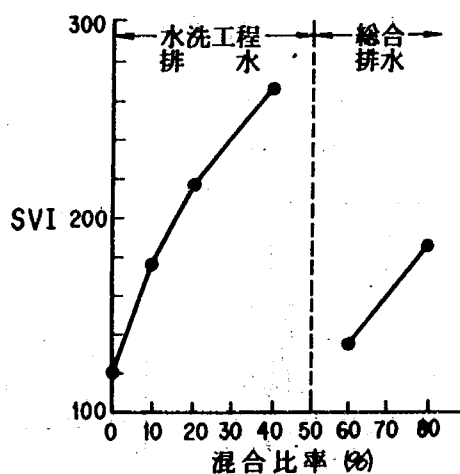


図 2-3-12 に濁度、SS、CODの除去率を示す。濁度は10%から40%までは混合比率が増加するに従い減少しているが、60%、80%では除去率が向上しほぼ一定値を示している。また、SS、CODは混合比率が増加する程、除去率が悪くなる傾向がある。前述した様に20%、40%と60%、80%では異なった着色排水を使用した点を考慮すれば、仮りに60%、80%に水洗工程排水を用いれば濁度は混合比率が増加すると除去率が低下する傾向を示し、SS、CODも最っとその傾向を強めたと思われる。

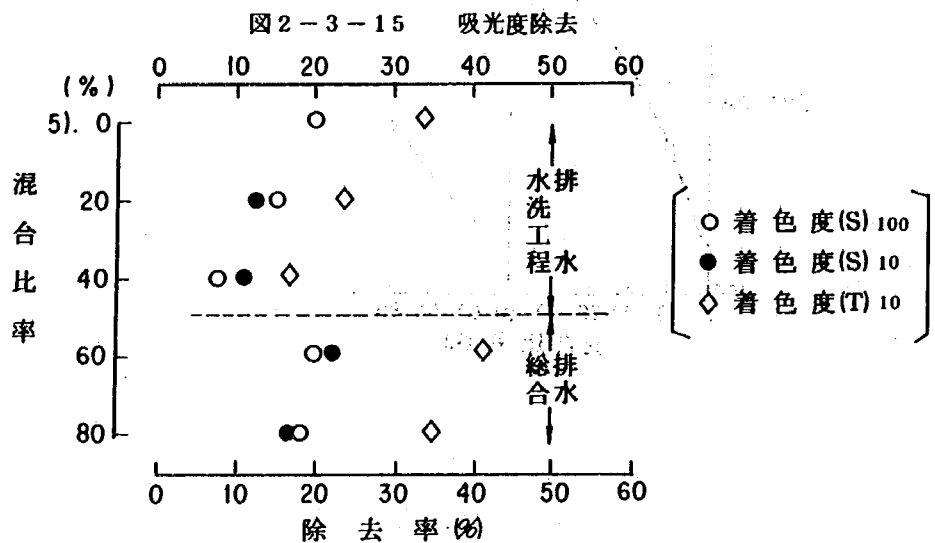
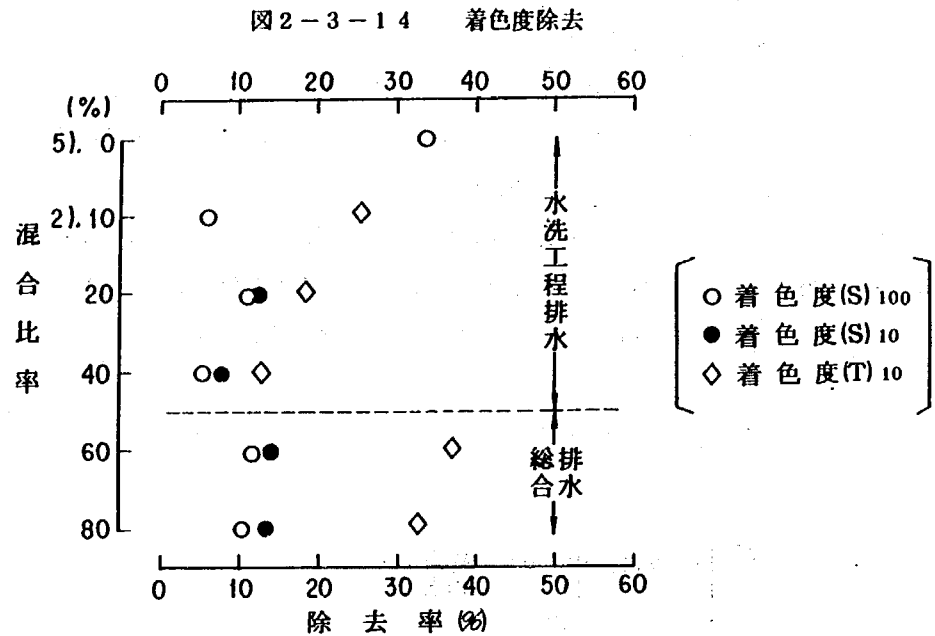
また、同排水を含む混合下水を活性汚泥処理すると汚泥の膨化現象がみられたが、これは図2-3-13を今までと同様に10~40%と60~80%を分離してとらえれば明らかである。

以上の点から反応染料排水中には活性汚泥処理を阻害する物質が含まれていると思われる。

図2-3-13 SVIの変化



次に着色度除去率を図2-3-14、吸光度除去率を図2-3-15に示す。両除去率はほぼ同じパターンを示している。



着色度(S)除去率の混合比率に対する関係を見ると、10%を除けば0~40%は除去率が低下し、60%、80%の方は逆に除去率が向上してほぼ一定値を示している。また、着色度(T)除去率も同様な傾向である。この様に0~40%と60%、80%とが異なる傾向を示したことは、前述した様に異なる工程からの着色排水を試料として供したため、それによって表2-3-8に示した着色度(S)/着色度(T)値が混合比率10~40%が約80%、混合比率60%、80%が約60%と相違したためである。濁度、SS、CODと同様に同じ工程からの着色排水を用いれば混合比率が増加するに従い、除去率が低下するパターンを示したと思われる。

これら着色度除去の模様を明度、刺激純度から示す色度図を図2-3-16~17に示す。これより刺激純度の減少割合、明度の増加割合が非常に小さく、反応染料は脱色されにくい染料であることがわかる。また、色相は殆んど変化していない。

図2-3-16 反応染料排水の色度図（溶解性着色分）

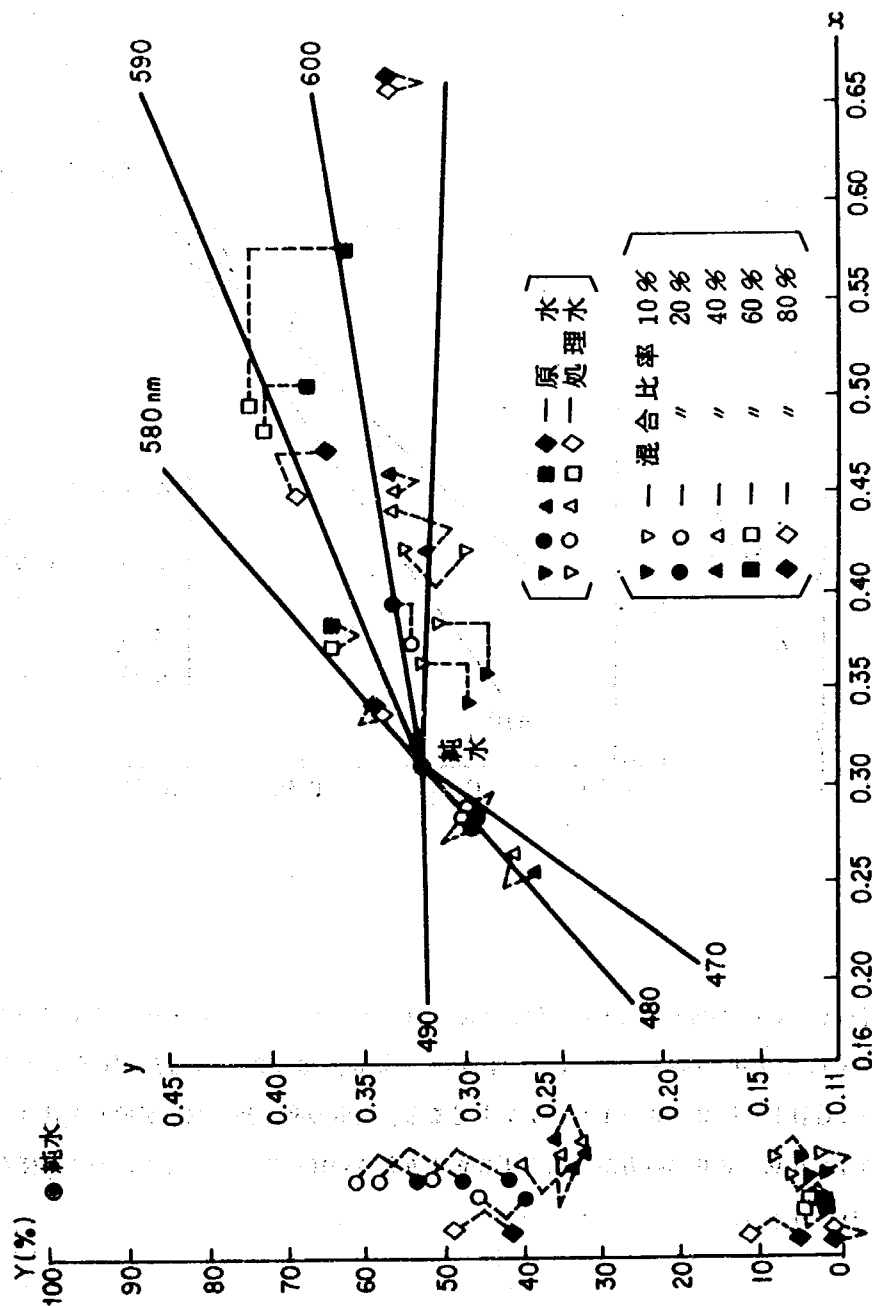
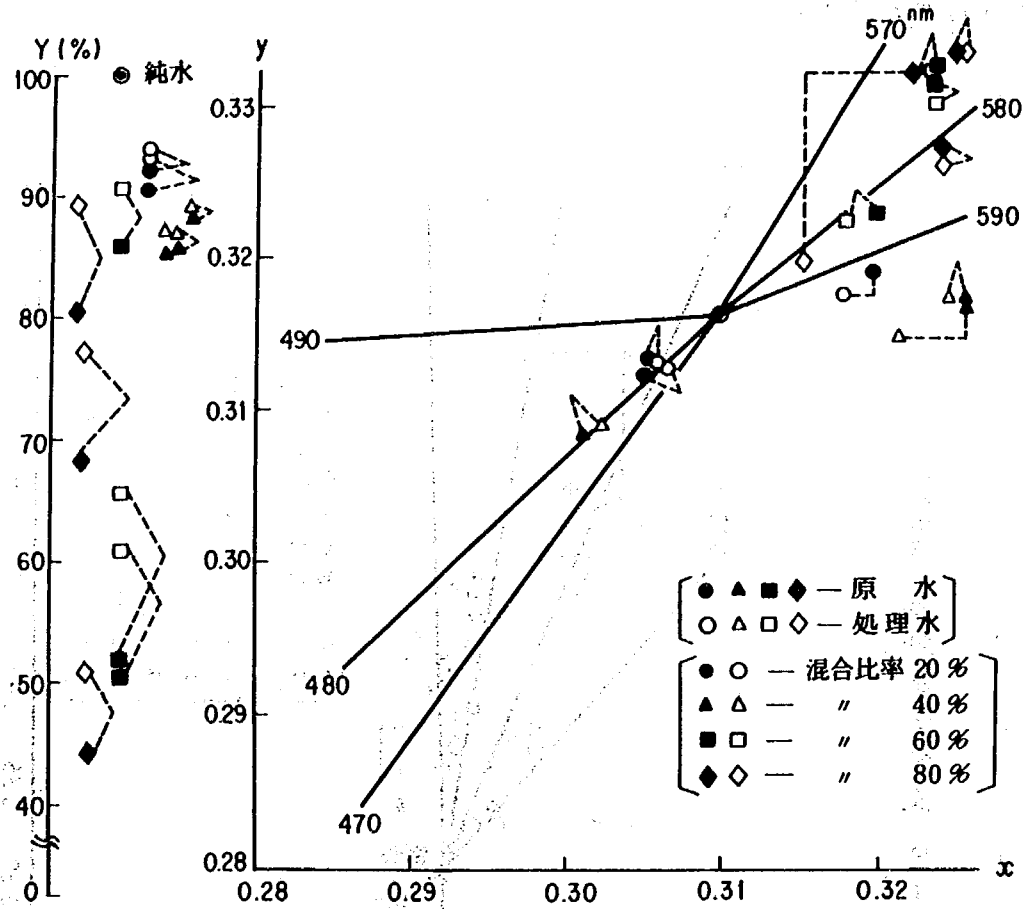


図2-3-17 反応染料排水の色度図(全着色分)



前述した着色度(S)・(T)除去率が混合比率10%から40%までは減少する傾向があり、60%、80%は逆に除去率が向上し、10~40%と60、80%とが相違なる傾向を示している点について着目して図2-3-16~17を見ると、刺激純度の減少割合が殆んど変りないが、明度の増加割合が60、80%の方が20、40%より大きい様に思える。このためこの様な結果になったと考えられる。

2-4 ま と め

染色工場排水が一般家庭下水に混入した下水の活性汚泥処理による脱色効果について実験した結果、前年度までに着色物質の存在形態に影響されることが明らかとなった。要するに着色物質が溶解性である比率が高い場合は期待できず、不溶解性である比率が低い場合は顕著な脱色効果を示した。

そこで本年度は、染料を大きく不溶解性（疎水性）染料と溶解性（親水性）染料と大きく二つに分け、疎水性染料としては硫化染料排水、親水性染料としては反応染料排水を対象として混合下水中に占める染料排水の割合が増加した場合はどのような傾向を示すか実験した。また、活性汚泥処理で脱色効果の良い疎水性染料排水の場合、長期的にとらえると初期の段階では活性汚泥に染料分子が吸着除去されるが、次第に活性汚泥の吸着能が飽和に達し除去されなくなり、また、一度吸着された染料分子も離脱するのではないかと懸念されるため、硫化・分散染料排水について除去率がどのような挙動を示すか長期間実験等を行ない下記に示す様なことが明らかとなった。

硫化染料を含む混合下水の混合比率が活性汚泥処理に及ぼす影響は、同実験に供した着色排水及び一般家庭下水の水質性状が各混合比率により異なったため、濁度、SS、COD等については各混合比率において、一般家庭下水単独に比べれば低下する傾向にあるが、実験試料の水質の相違による影響の方が大きく、それほど顕著な差はなく、混合比率60%でも各項目とも70%以上の除去率が得られた。しかし混合比率80%になると、エアレーションタンク内のPHが下がり、処理が不能となった。

着色度除去率は混合比率20%で最大の除去率を示し、その前後では若干低下する傾向が見られたが、それでも混合比率60%で着色度(S)・(T)とも約70%の除去率が得られた。溶解性着色分は混合比率が低い場合、ほぼ完全に活性汚泥に吸着されるが、混合比率が高くなると吸着しきれなくなり処理水中にも残留する。不溶解性着色分も同じで、このことは混合下水中の吸着除去されやすい染料でもその濃度に限度があることがわかった。

硫化・分散両染料について長期的にとら得た除去率の変化がどのような傾向を示すか実験を行なった結果、前述した様な兆候はなかったが、処理条件、測定誤差による変動も多少はあると思われるが、それよりもむしろ染色排水の影響による除去率の変動が著しかった。

反応染料排水を含む混合下水の活性汚泥処理による実験は各混合比率により違う工程排水を着色排水試料としたため、それらの水質性状が異なり、それぞれの工程排水により相違した傾向を示し、特に着色度除去率にその傾向が強かった。もし同一工程排水を実験に供したならば混合比率が増加するに従い、濁度、SS、COD、着色度とも除去率が減少する傾向を示したと思える。また同排水が一般家庭下水に混入すると活性汚泥が膨化する傾向が見られ、注意する必要がある。

〔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評価方法と着色の脱色に関する調査報告書」

昭和52年

2) 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

3) 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54年

4) 安田靖一，田村伊三郎：「染色廃水の下水処理に及ぼす影響」用水と廃水Vol11, №8
(1959)

5) 中西準子，益永茂樹，杉渕 武，坂口光一：「活性汚泥法と汚泥中蓄積物（その1）」

第14回下水道研究発表会講演集 昭和52年

6) R. H. Souther et al: Sawage Ind. Waste 28, 166 (1956)

7) H. Heukelekian: Sewage Works J. 19, 989 (1947)

3. 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

3-1 はじめに

昭和52・53年度に各染料着色排水10%, 生し尿1.0%, 脱離液0.5%を含む混合下水の活性汚泥処理実験の結果, 不溶解性物質(浮遊物質)による着色はよく脱色され, 溶解性物質による着色は脱色されにくいことが明らかになった。^{1) 2)}しかし脱色されやすい着色でも完全に除去されるわけではなくある程度は残色する。従ってより以上の脱色を望むならば3次処理の形で行なう必要がある。そこで昭和51年度でいろいろな染色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3次³⁾処理実験で顕著な脱色効果が認められたオゾン酸化処理と活性炭吸着処理で上記着色排水を含む3次処理実験を行なってその有効性等の比較実験をした。

今年度は前述した2の着色排水の混合比率を変えた活性汚泥実験から得られる2次処理水を対象としてオゾン酸化処理と活性炭吸着処理にて同様の実験を行い, 混合比率の及ぼす影響及びその効果等を比較検討してみた。また, 分散染料排水を含んだ2次処理水については薬集沈澱処理実験も行なった。

3-2 実験に供した試料と実験方法

実験に供した試料は, 2の実験で得られる活性汚泥処理実験の2次処理水を用いた。

オゾン酸化処理は図3-2-1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3-2-1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を測定し, 次式から反応オゾン量を求めた。

図3-2-1 回分実験装置

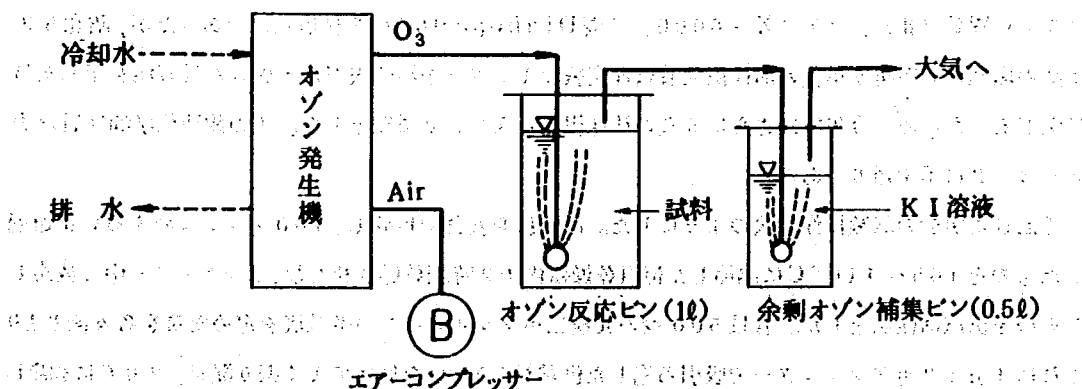


表3-2-1 オゾン発生機の仕様

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	1.5ℓ/min
	生 成 量	0.9g/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	0.1ℓ/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。そして各着色排水の2次処理水毎に3回行い、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。

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

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53年度まではクラレGWC(Ⅱ)、タケダX-6000、三菱Diahope006の3種類だけであったが、昭和53年度の塩基性染料排水単独の活性炭吸着処理実験でヤシガラ系活性炭が最も優れた吸着能を示した特異例があったため、今年度はさらに5種の活性炭を加えて計8種類とした。その物理化学的性質は表3-2-2に示す通りである。

等温吸着実験の試験操作は次のようにした。活性炭を乳鉢で粉碎し、100メッシュのふるいを通したものを105～110℃に調節した恒温乾燥器内で2時間乾燥させた後、デンケーター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定めた量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。活性炭添加量は表3-2-3に示す。

表3-2-2 供試炭の特性

項目 供試炭名	粒 度 mesh or mm	乾 燥 減 量 %	見 掛 比 重 (g/cc)	硬 度 %	PH	比 表 面 積 (m ² /g)	強 熱 残 分 %	ヨウ素 吸着量 (mg/g)	メレニ ブルニ 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			石炭系 破 碎 炭
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 JIS N ₂ BET法	8.5以下 JIS K1470	1000 以上 JIS K1470			石炭系 破 碎 炭
クラレ ミカルKK GWC(Ⅲ)	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	785 JIS K1470			20.3 JIS K1412	石炭系 破 碎 炭
第一炭業 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	石炭系 破 碎 炭
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			石炭系 球 状 炭
三変化成 工業KK Diahope 006	0.5~ 1.5mm JIS K1412		0.44~ 0.47 JIS K1412	88~92 三変化成 法		1100~ 1250 N ₂ BET法	3~5 JIS K1470	1000~ 1100 EPA法	200~ 220 JIS K1470		石炭系 破 碎 炭
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		石炭系 破 碎 炭
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	ヤシガラ炭 破 碎 炭

炭集沈殿処理は硫酸バンドだけとし、分散染料排水を含む2次処理について実験した。本実験はジャーナスターによる回分実験で行ない、添加量は $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 \sim 18H_2O$ として25, 50, 100, 200, 400, 600mg/lの6段階に変化させ3回行なった。炭集PHの調整はしなく、炭集沈殿上澄液のPHが5.7以下に低下した場合は苛性ソーダにてPH7.0に調整し測定した。

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

3)
年) J P. 27 の測定方法により、他は下水試験方法、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(I)の測定セル長さは10mmである。

表3-2-3 試料1ℓ当りの活性炭添加量(%)

混合比率 種 類 添加量		20 %	40 %	60 %	80 %
硫 化 分 系	活 性 炭	0.02, 0.05, 0.10, 0.20	0.02, 0.05, 0.10, 0.20	0.02, 0.05, 0.10, 0.20	0.02, 0.05, 0.10, 0.20
反 応 系	活 性 炭	0.02, 0.05, 0.10, 0.20	0.02, 0.05, 0.10, 0.20	0.1, 0.2, 0.4, 0.8	0.2, 0.4, 0.6, 1.0

3-3 実験結果と考察

3-3-1 オゾン酸化処理

実験に供した2次処理水(原水)の水質を表3-3-1に示す。ただし着色度(S) / 着色度(T) 値は着色度(S)₁₀₀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。2で前述した様に実験に供した着色排水及び一般家庭下水の水質が変動しているため、その混合下水を活性汚泥処理して得た2次処理水も変動している。特に着色度の変動が大きいことがわかる。また、着色度(S) / 着色度(T)値は分散染料排水を含む2次処理水が84.4%と一番高く、次に反応染料、硫化染料の順となっている。硫化染料排水の比率が低いのは硫化染料排水そのものの比率が低いと染料を吸着した活性汚泥が2次処理水中に残留するため、それが着色度(T)の値を大きくしているからである。

各2次処理水の反応オゾン量と着色度(S), (T)除去率の関係は図3-3-1~4に示す通りである。ただし、図3-3-5~8に示す様に反応オゾン量-除去率の関係が非常にバラツキが大きい。その傾向は反応染料の方が大きく、それは混合比率が増加する程、著しかった。そのため図3-3-1~4はほぼ平均的な点を結んだ曲線である。

一般家庭単独下水の2次処理水と比較するとどの混合比率の硫化・分散・反応染料排水を含む下水の2次処理水も同じ除去率を得るのにより多くの反応オゾン量が必要であり、これらの染料排水が含有することにより脱色効果が低下していることがわかる。また、各染料排水の混合比率による差を見ると、硫化染料排水は着色度(S)について20%→10%→40%→60%、着色度(T)は10%→20%→40%→60%、分散染料排水は着色度(S), (T)とも10%→20%、反応染料排水は着色度(S)について60%→10%→20%→40%→80%、着色度(T)は10%→20%→60%→

表3-3-1 原水の水質

項目	混合比率	反 応 染 料					硫 化 染 料				分 散		一般家庭 下水単独 0%
		10%	20%	40%	60%	80%	10%	20%	40%	60%	10%	20%	
濁 度(度)		13.3 (62~193)	9.9 (44~187)	30.4 (56~531)	17.6 (46~373)	18.5 (48~285)	13.2 (112~156)	6.2 (30~104)	6.7 (21~125)	8.5 (44~112)	8.6 (50~135)	5.8 (56~60)	5.8 (38~135)
SS (mg/L)		22.6 (146~283)	13.8 (77~216)	24.7 (93~144)	18.1 (52~352)	22.8 (80~340)	14.7 (127~180)	17.4 (120~250)	12.0 (24~200)	20.4 (43~340)	9.1 (56~156)	8.1 (68~95)	13.9 (72~252)
ヨウ素消費量 (mg/L)			5.5 (3.8~7.6)	5.5 (0~8.9)	14.8 (8.9~25.4)	15.3 (10.2~25.4)		6.8 (6.4~7.6)	10.8 (5.1~18.3)	6.3 (3.8~7.6)		12.3 (8.9~15.2)	
COD (mg/L)			35.2 (215~485)	54.7 (202~972)	46.7 (436~528)	55.7 (489~617)		15.5 (14.9~16.3)	12.8 (8.7~18.3)	34.2 (220~420)		29.9 (145~436)	
着色度(S) 100		56.2 (332~838)	49.5 (272~826)	67.9 (460~994)	74.4 (624~805)	86.1 (798~709)	9.2 (80~110)	6.5 (6.1~6.8)	7.5 (6.4~9.5)	13.8 (7.4~16.9)	26.1 (242~239)	26.1 (116~125)	24.1 (206~302)
着色度(I) 10		10.0 (40~182)	7.8 (3.3~15.4)	14.0 (7.1~26.2)	13.8 (9.6~16.0)	17.5 (125~201)	2.1 (1.5~2.8)	2.5 (1.4~4.3)	1.8 (0.9~2.5)	6.4 (3.9~8.1)	3.2 (2.9~3.7)	12.3 (8.9~15.2)	1.0 (1.0~1.0)
着色度(S) 着色度(I)			72.2 (535~824)	56.8 (37.9~67.8)	55.3 (50.2~65.0)	51.1 (44.3~63.8)		33.1 (15.6~43.6)	47.7 (320~730)	25.4 (11.6~43.3)		84.4 (73.3~96.7)	

図 3-3-1 硫化・分散染料排水を含む下水の 2 次処理水の着色度(S)除去

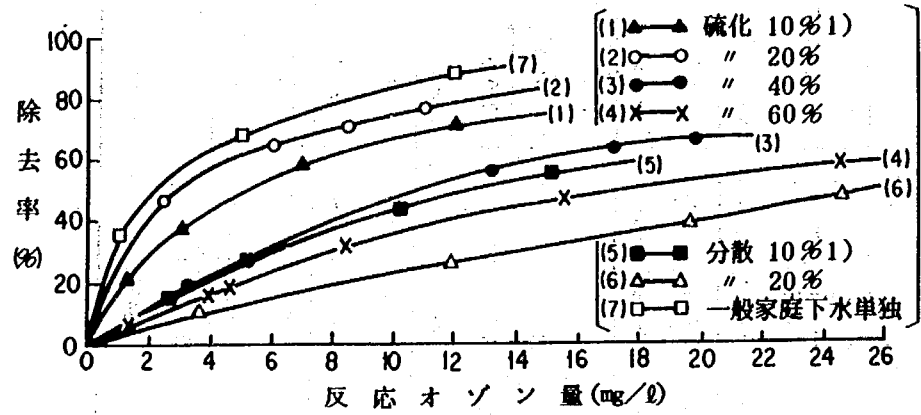


図 3-3-2 硫化・分散染料排水を含む下水の 2 次処理水の着色度(I)除去

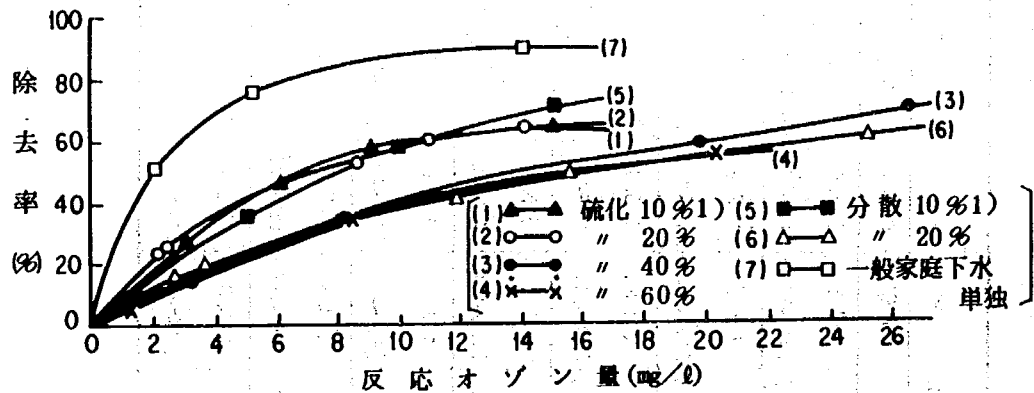


図 3-3-3 反応染料排水を含む下水の 2 次処理水の着色度(S)除去

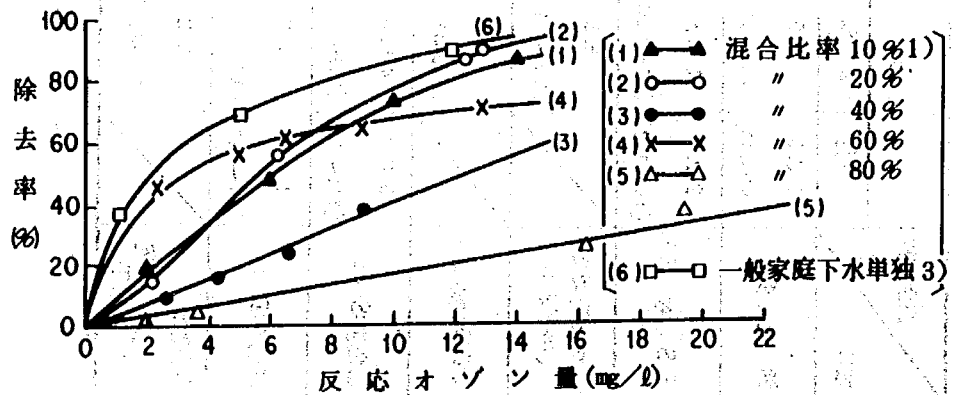


図3-3-4 反応染料排水を含む下水の2次処理水の着色度(Ⅱ)除去

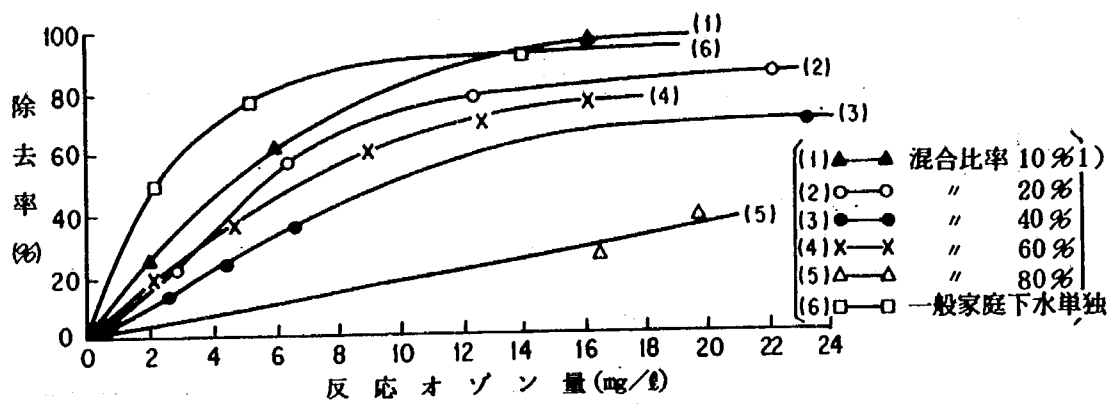


図3-3-5 硫化染料排水20%を含む下水の2次処理水の着色度(S)除去

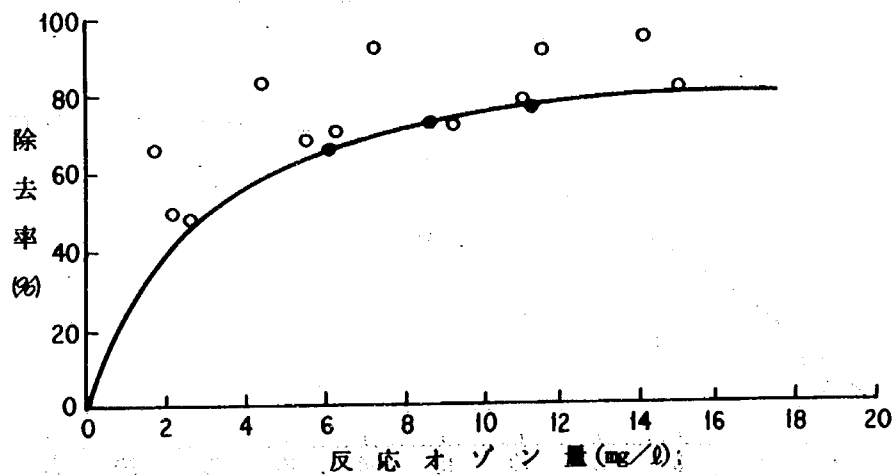


図3-3-6 硫化染料排水20%を含む下水の2次処理水の着色度(Ⅱ)除去

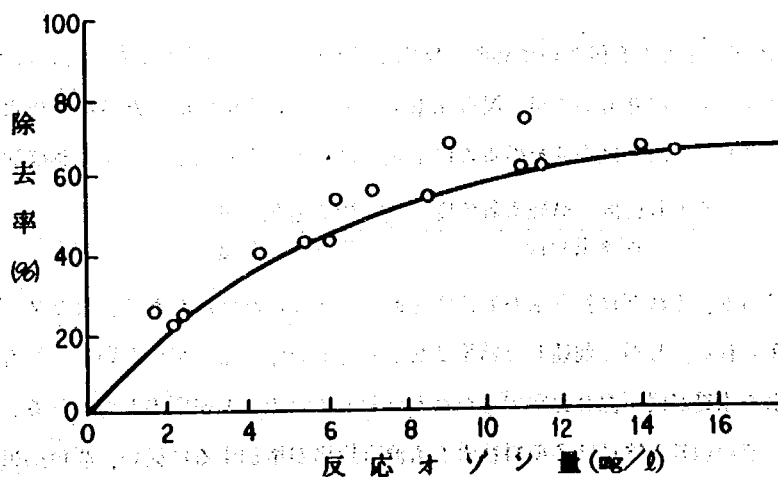


図3-3-7 反応染料排水20%を含む下水の2次処理水の着色度(S)除去

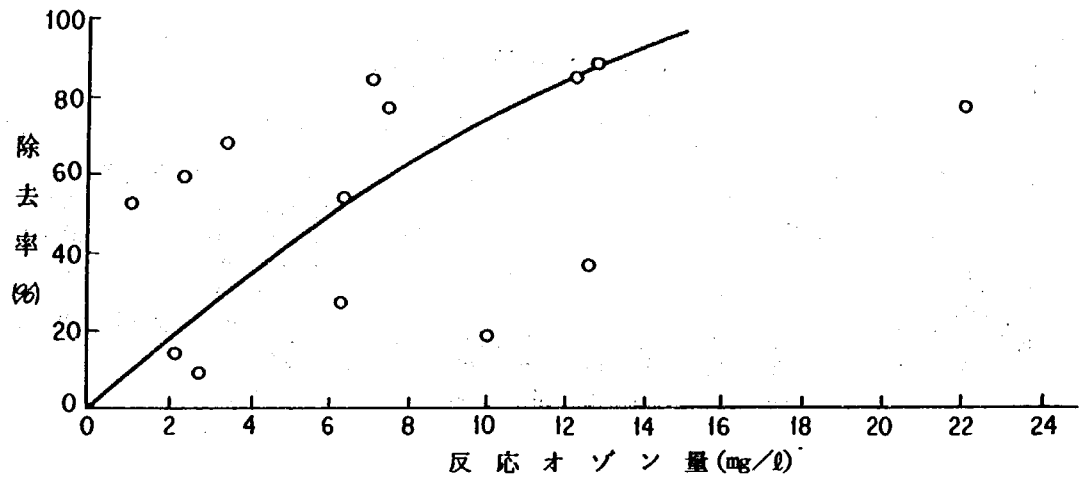
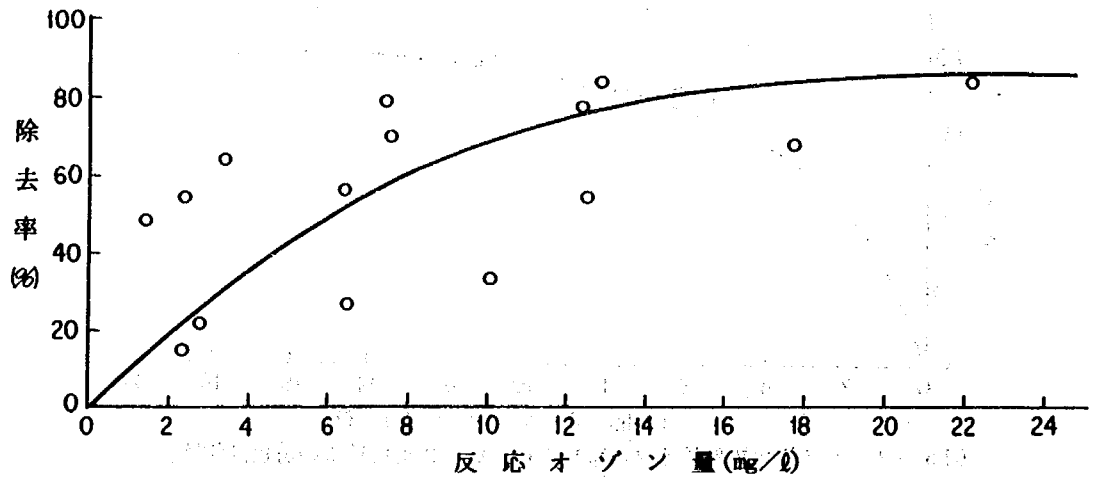


図3-3-8 反応染料排水20%を含む下水の2次処理水の着色度(I)除去



40%→80%の順に同じ除去率を得るのに必要な反応オゾン量が多く必要とする。これは表3-3-1の原水の水質より一部の例外もあるが、混合比率が増すに従い実験に供した各染料排水の平均着色度は増加する傾向にある。同じ除去率を得るのに下式において原水着色度が高くなれば除去着色度

$$\text{除去率}(\%) = \frac{\text{原水着色度} - \text{処理水着色度}}{\text{原水着色度}} = \frac{\text{除去着色度量}}{\text{原水着色度}}$$

量を多くする必要がある、それだけ処理水の着色度を低下させなければならない、より多くの反応オゾン量が必要と考えられる。しかし前述した結果は必ずしもその様になっていないケースもあるが、表3-3-1の原水の水質が同一混合比率でもかなり変動していることが原因と思われる。

、前述した結果は一部の例外を除けば各染料排水とも混合比率が増加するに従い、脱色効果が劣る傾

向があると考えても良いのではなかろうか。

次に単位原水着色度当りの反応オゾン量と除去率の関係を図3-3-9~12に示す。この関係は着色度(S)・(I)とも、先の反応オゾン量と除去率の関係よりもバラツキが少なく、特に反応染料排水を

図3-3-9 硫化染料排水を含む下水の2次処理水の着色度(S)除去

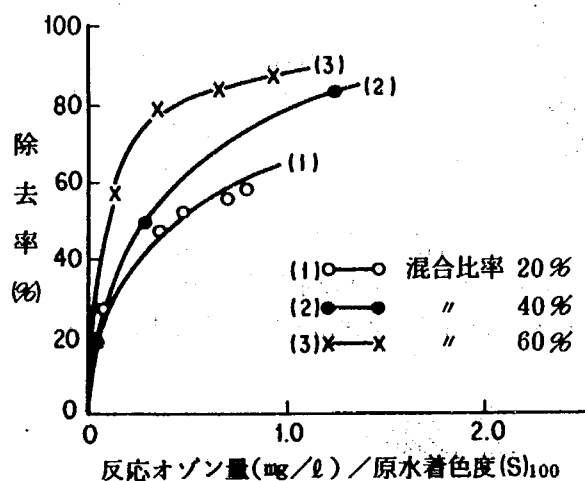


図3-3-10 硫化染料排水を含む下水の2次処理水の着色度(I)除去

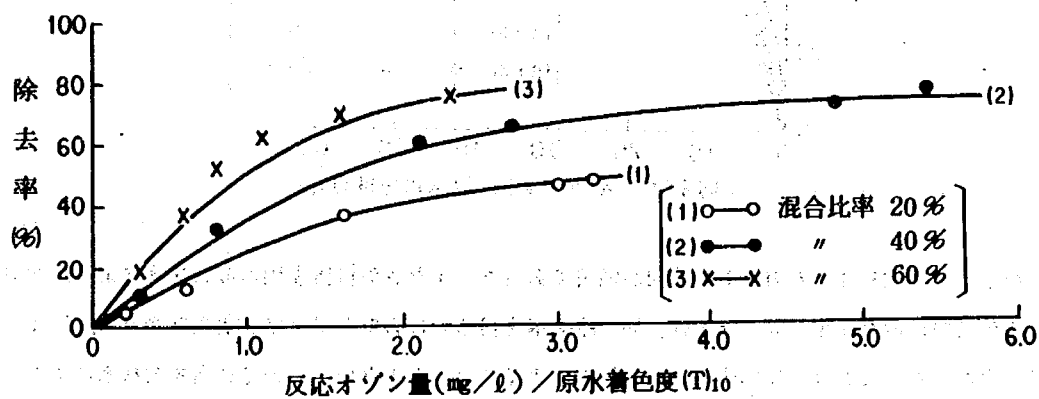


図 3-3-11 反応染料排水を含む下水の 2 次処理水の着色度(S)除去

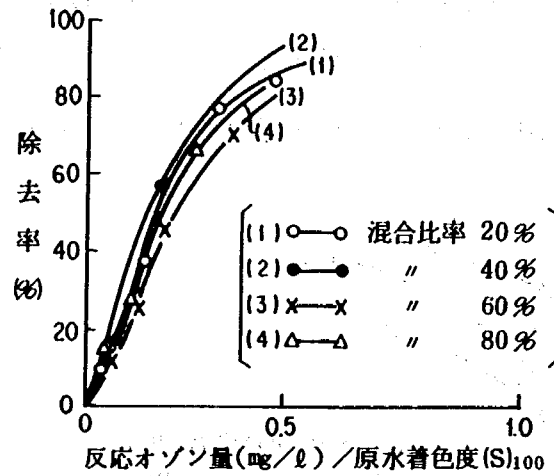
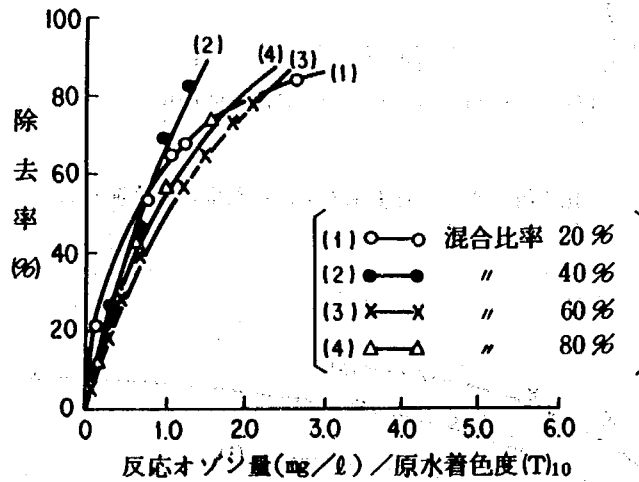


図 3-3-12 反応染料排水を含む下水の 2 次処理水の着色度(T)除去



含む下水の 2 次処理水の方はその傾向が顕著であった。また各染料排水別の混合比率による差を見ると硫化染料は混合比率が高くなる程、同一除去率を得るのに必要な単位原水着色度当りの反応オゾン量が少なくなっており、反応染料は混合比率による差は殆んどない。この様に各染料排水により違う傾向を示したが、もう一つの方法でその点を確かめることとした。それは図 3-3-13 ~ 16 に示す様に縦軸を除去着色度量 / 反応オゾン量、横軸を混合比率で表した図である。

図3-3-13 硫化染料排水を含む2次処理水の着色度(S)除去に及ぼす混合比率

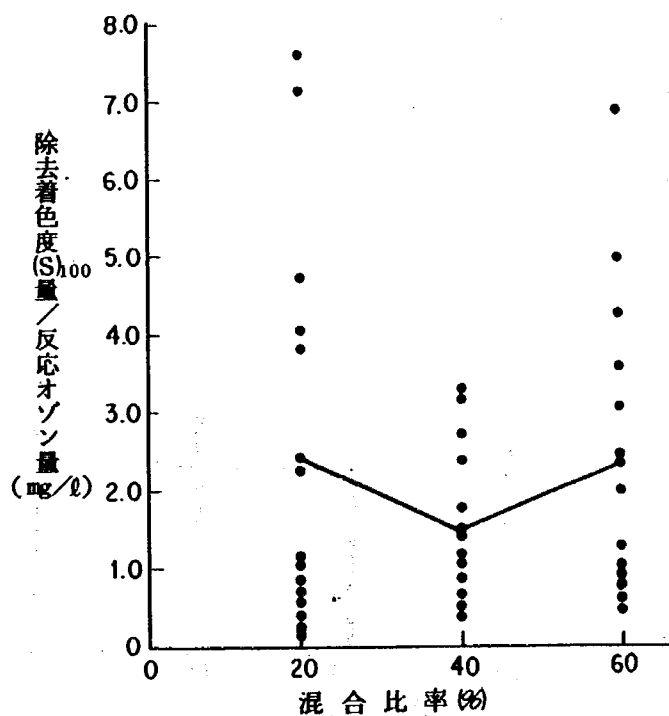


図3-3-14 硫化染料排水を含む2次処理水の着色度(T)除去に及ぼす混合比率の影響

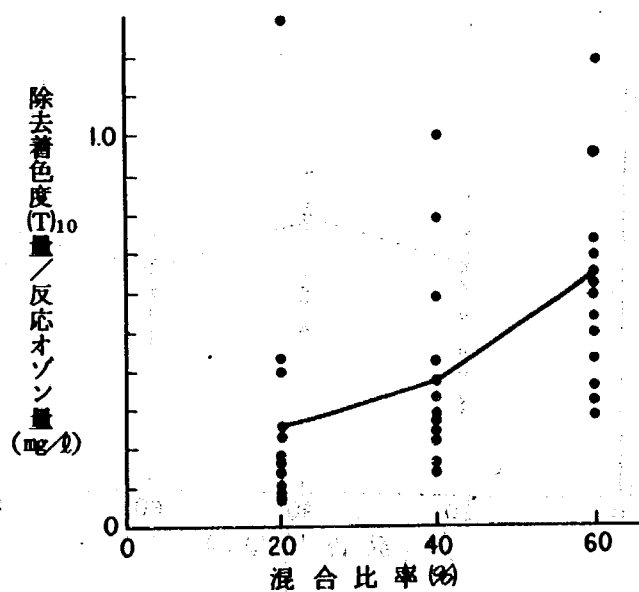


図 3-3-15 反応染料排水を含む 2 次処理水の着色度(S)除去に及ぼす混合比率の影響

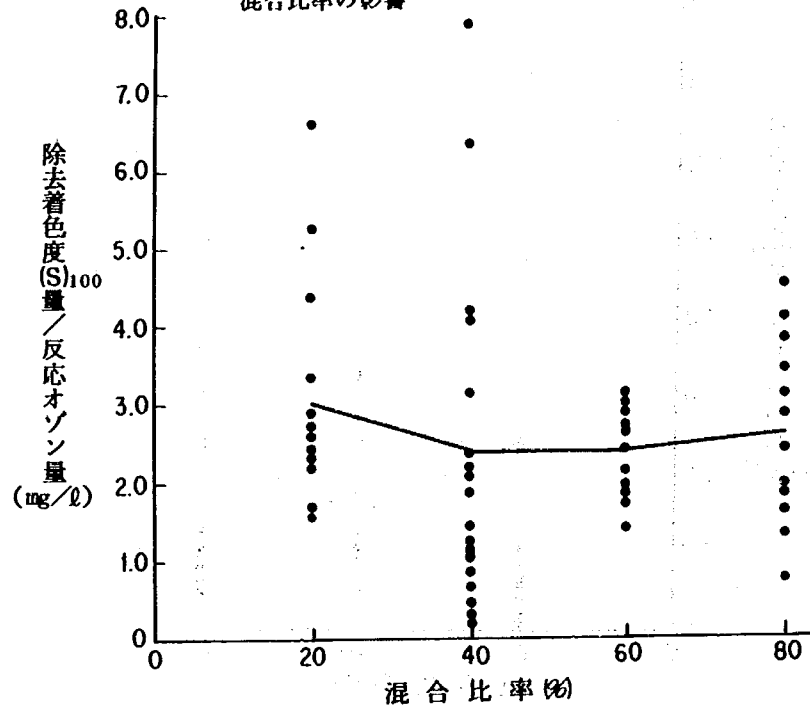
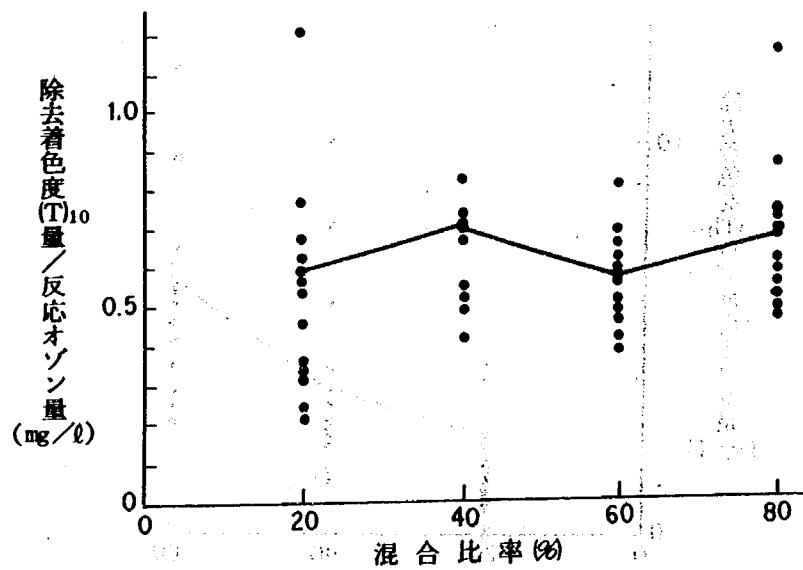


図 3-3-16 反応染料排水を含む 2 次処理水の着色度(T)除去に及ぼす混合比率の影響



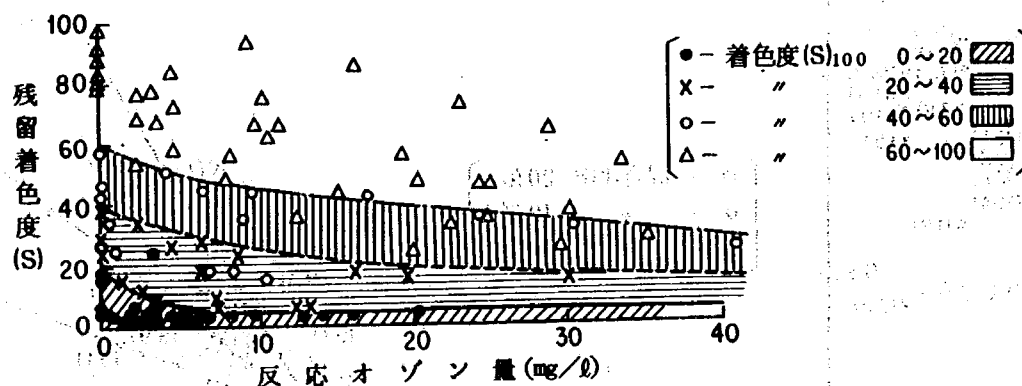
硫化染料の方は着色度(T)については混合比率が高くなるに従い単位反応オゾン量当りに除去される着色度量は増加する傾向があるのに対し、着色度(S) 100 はそのような傾向はみられなく、ほぼ一定

である。反応染料の方は着色度(S) 100, (T)とも混合比率による差は殆んどない。硫化染料の着色度(S) 100 の場合を除けば先の反応オゾン量/原水着色度と除去率の場合と同様な傾向を示している。

前年度までの同実験より、オゾン酸化処理には、処理初期は反応オゾン量に比例して除去される(除去率と反応オゾン量は1次関数関係)が、反応が進むにつれその傾向はくずれ、単位反応オゾン量当りの除去量が少なくなる傾向があり、表3-3-1の原水の着色度より硫化・反応染料排水とも混合比率が増加するに従い着色度が高くなっているが、硫化染料の方の着色度は反応染料よりかなり低く、従って前述した比例関係がくずれるのが反応染料よりも早く現われ、この様な顕著な差として現われたのに対し、反応染料の方は着色度は高く、まだ除去率と反応オゾン量とがまだ比例関係にあるためと思われる。そのことは図3-3-6, 8からも理解できるのではなかろうか。ただし図3-3-13に示した硫化染料の着色度(S)100の場合だけ、この理論よりはずれるが、その原因はわからない。

この様にオゾン酸化処理には、処理初期は反応オゾン量に比例して除去されるが、反応が進むにつれ単位反応オゾン量当りの除去量が少なくなる傾向があると言うことは、これ以上いくらオゾンを供給しても脱色できる限界値があり、それは原水着色度が高い方が大きいと思われる。その点を明らかにするために、原水着色度の違いによる反応オゾン量と残留着色度の関係を反応染料排水について図3-3-17に示してみた。

図3-3-17 オゾン酸化処理水の残留着色度(S)100



これより前述した様な傾向がある様に思われ、特に着色度の低い方がその傾向が強く、着色度の高い方はわずかながら低下している様に思われる。しかし、仮に着色度の低いなみに脱色する必要があるならば膨大なオゾン量を必要とし、実際上使用は不可能である。以上のことを考えるとオゾン酸化

処理は低着色度の排水の脱色処理に向く処理方法と思われる。

図3-3-18~19に硫化、反応染料排水を含む下水の2次処理水をオゾン酸化処理した場合の色度図を示す。ただしオゾンはまず溶解性分子の発色基を分解するとされていることから溶解性着色分だけとした。硫化染料の方は全混合比率とも処理が進むにつれて明度が増加しており、その増加割合は混合比率が高い方が大きい。刺激純度は混合比率20%では反応が進むにつれて減少しているが、40、60%では初期の段階では色相が黄色に変化して、かつ減少しているが、その後は殆んど減少していない。それに比べて反応染料の方は混合比率による相違はなく、処理が進むにつれて明度が増加し、刺激純度が減少することにより脱色され色相が黄色に変化している。

分散染料排水は、図3-3-1~2から混合比率が高くなると脱色効果が減少しており、混合比率20%でも硫化染料60%より脱色効果が良くない。図3-3-20の色度図においても刺激純度の減少及び明度の増加割合が小さく脱色されにくいことがわかる。表3-3-1の原水の水質においてヨウ素消費量の値が小さく還元性物質は殆んど活性汚泥処理で除去されておりその影響とも考えられなく、むしろ原水の着色度が硫化染料60%の時よりも高いために相対的に除去率を低くさせたことや分散染料分子自体が酸化分解され難い構造であることなどが原因ではないかと考えられる。

図3-3-18 硫化染料排水を含む下水の2次処理水に対する
オゾン酸化処理の色度図(溶解性着色分)

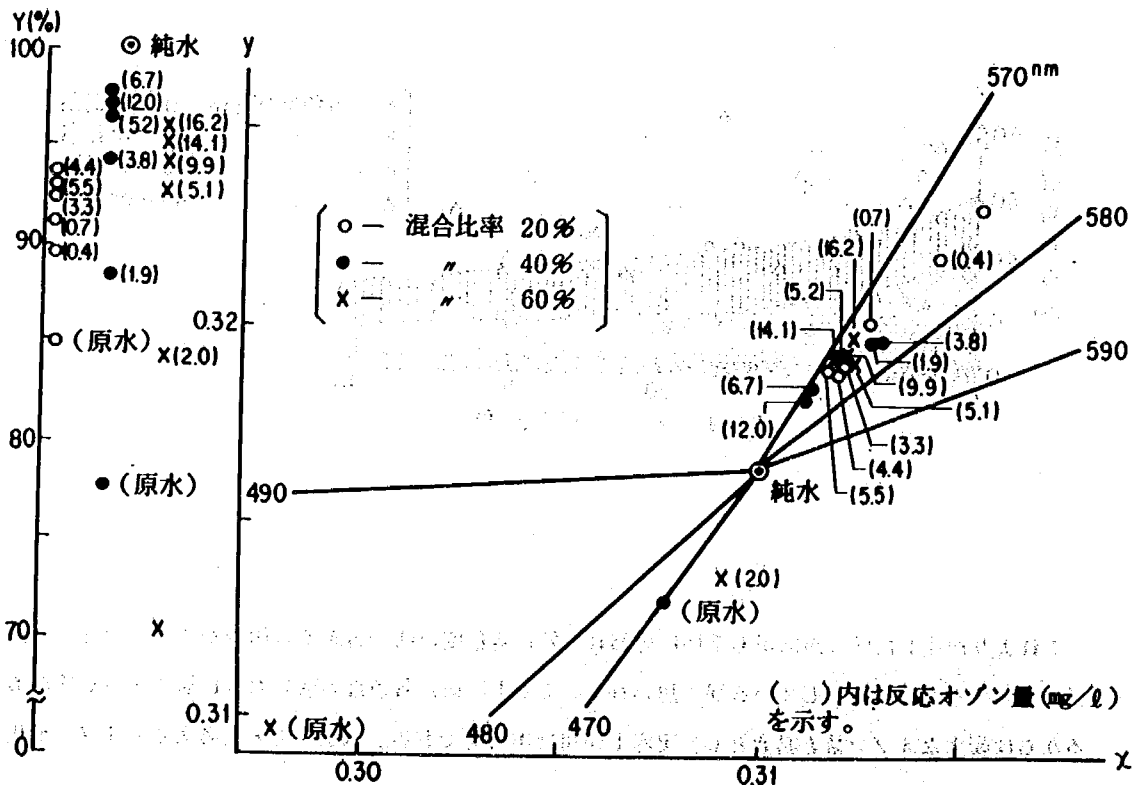


図 3-3-19 反応染料排水を含む下水の2次処理水に対するオゾン酸化処理の色度図(溶解性着色分)

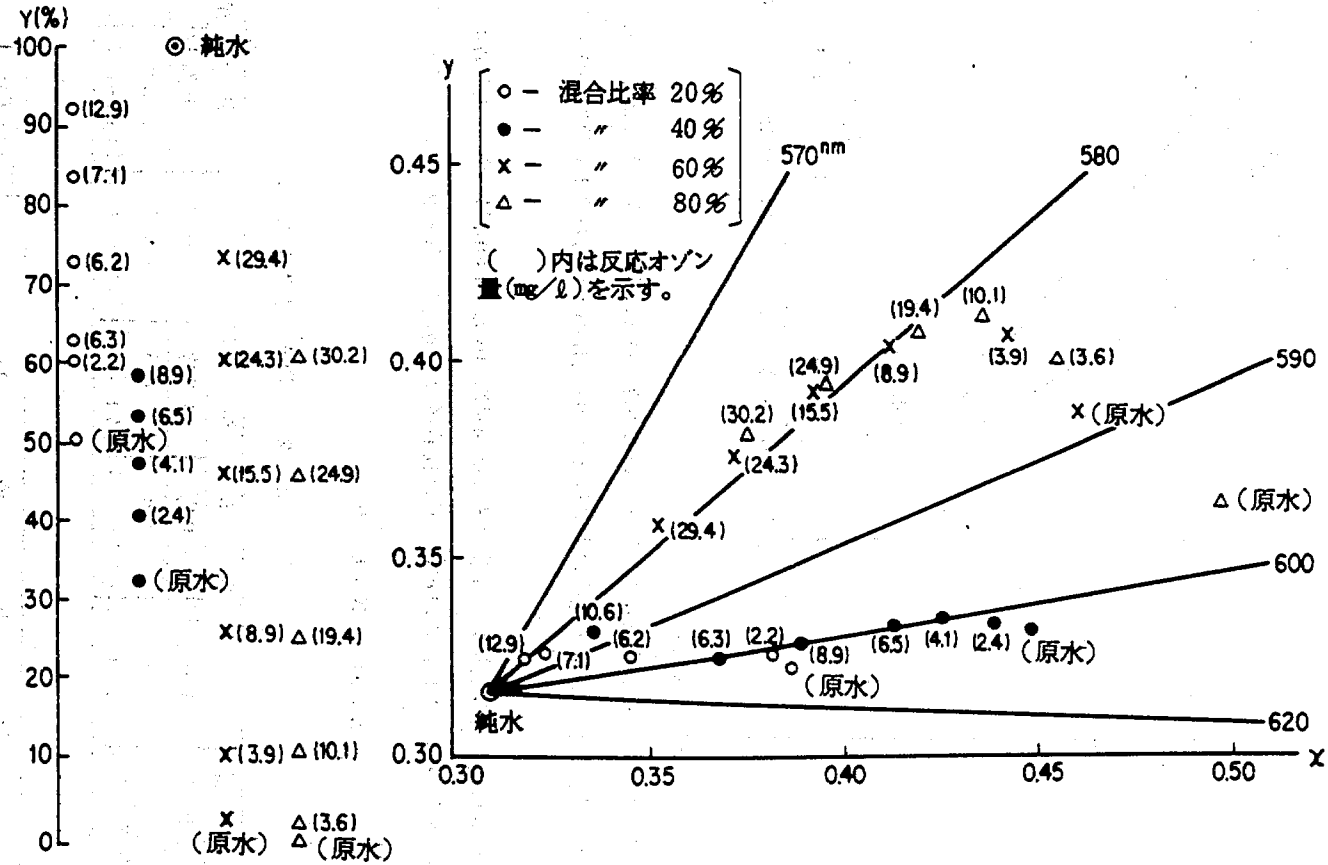
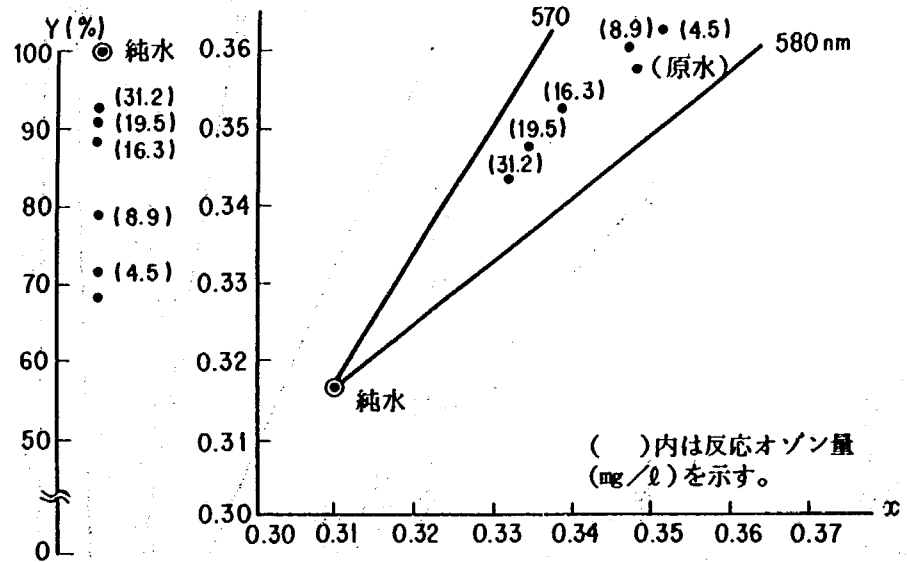


図 3-3-20 分散染料排水を 20 %を含む下水の 2 次処理水に
対するオゾン酸化処理の色度図 (溶解性着色分)



3-3-2 活性炭吸着処理

本実験に使用した 2 次処理水 (原水) の着色度 (S)₁₀₀ は表 3-3-2 に示した通りである。一般家庭下水単独、硫化・分散・反応の各染料排水の混合比率 10 % の原水着色度 (S)₁₀₀ も合わせて記載しておいた。

活性炭による溶存有機物の平衡吸着には通常次の様な Freundlich の式が適用される。ここで X は被吸着物質質量, X は活性炭重量, C は吸着後の平衡濃度, K 及び $1/n$ は定数である。

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

表 3-3-2 原水の着色度 (S)₁₀₀

排水の種類	硫 化 染 料				分 散 染 料	
混合比率	10 % ¹⁾	20 %	40 %	60 %	10 % ¹⁾	20 %
着色度 (S) ₁₀₀	9.4 (7.7~10.7)	5.8 (5.3~6.7)	6.5 (5.1~7.8)	14.2 (11.6~18.7)	25.2 (21.8~28.3)	26.2 (11.6~42.6)

反 応 染 料					1) 一般家庭 下水単独
10 % ¹⁾	20 %	40 %	60 %	80 %	
56.4 (33.3~83.9)	49.3 (25.7~81.1)	68.7 (47.8~100.3)	100.2 (96.1~105.2)	100.5 (89.7~106.1)	8.7 (8.7~8.7)

上式を色の吸着にあてはめる場合、X及び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。

3-2に前述した表3-2-2の8種類の活性炭を供試炭として等温吸実験した結果より求めた K 、 $1/n$ 値を表3-3-3に示す。また、供試炭クラレGWC(III)等温吸着線を図3-3-21に示す。また、先と同様に一般家庭下水単独、混合比率10%の硫化・分散・反応染料の結果と合わせて硫化・分散・反応染料単独(100%)の結果も記載しておいた。

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が、この観点よりこれらの結果を見ると、同じ試料でありかつ同じ混合比率でも活性炭の種類により吸着能にかなり差があることがわかる。これは一口に活性炭と言っても、吸着能の場を提出するとされている細孔の分布が違うためである。活性炭吸着処理をする場合、活性炭の選定がいかに重要かを裏付けている。

各染料排水の混合比率が増加すると活性炭の吸着特性がどの様に変化するのか、本実験に供した活性炭のうち特に吸着特性の良いと思われるクラレGWC(III)及びタケダX-6000について $1/n$ 、 K 値と混合比率の関係をグラフ化してみた。それを図3-3-22に示す。これより硫化染料排水の場合は混合比率が増加すると一部の例外(混合比率40%)もあるが $1/n$ 値が大きくなり、 K 値は混合比率40%で最大値を示す傾向がある。分散染料は $1/n$ 値は大きく、 K 値は小さくなっている。ではなぜ混合比率が増加すると硫化・分散両排水とも $1/n$ 値が大きくなり吸着能が低下したのだろうか。両排水とも単独実験では図3-3-21の(6)、(15)に示した様に活性炭の吸着能が非常に悪かった。しかし同排水を含む混合下水の活性汚泥処理では良く脱色されたが、図3-3-23に示した等温吸着実験に供した原水(二次処理水)の色度図からも明らかな様に混合比率20%では一般家庭下水の2次処理水の色相である黄色の同一色相を呈しているが、混合比率40、60%になると色相が青色を呈していることから硫化染料着色分が残留していることがわかる。従って混合比率が高くなると、これら活性炭に吸着され難い染料着色分が残留する割合が大きくなるために吸着能が低下したと考えられる。また、分散染料は同排水を含む混合下水の活性汚泥処理では全く除去されない染料であり、混合比率が増加すれば必然的に2次処理水に残留する染料着色分が多くなる。このことは図3-3-23の色度図から一般家庭単独下水の2次処理水よりも刺激純度が高く、明度が低く、そしてその割合が混合比率が高い方が著しいことから明らかである。従って分散染料排水も硫化染料と同様に混合比率が高くなると、活性炭に吸着し難い染料着色分の残留割合が大きくなることから吸着能が低下する傾向を示したと思われる。

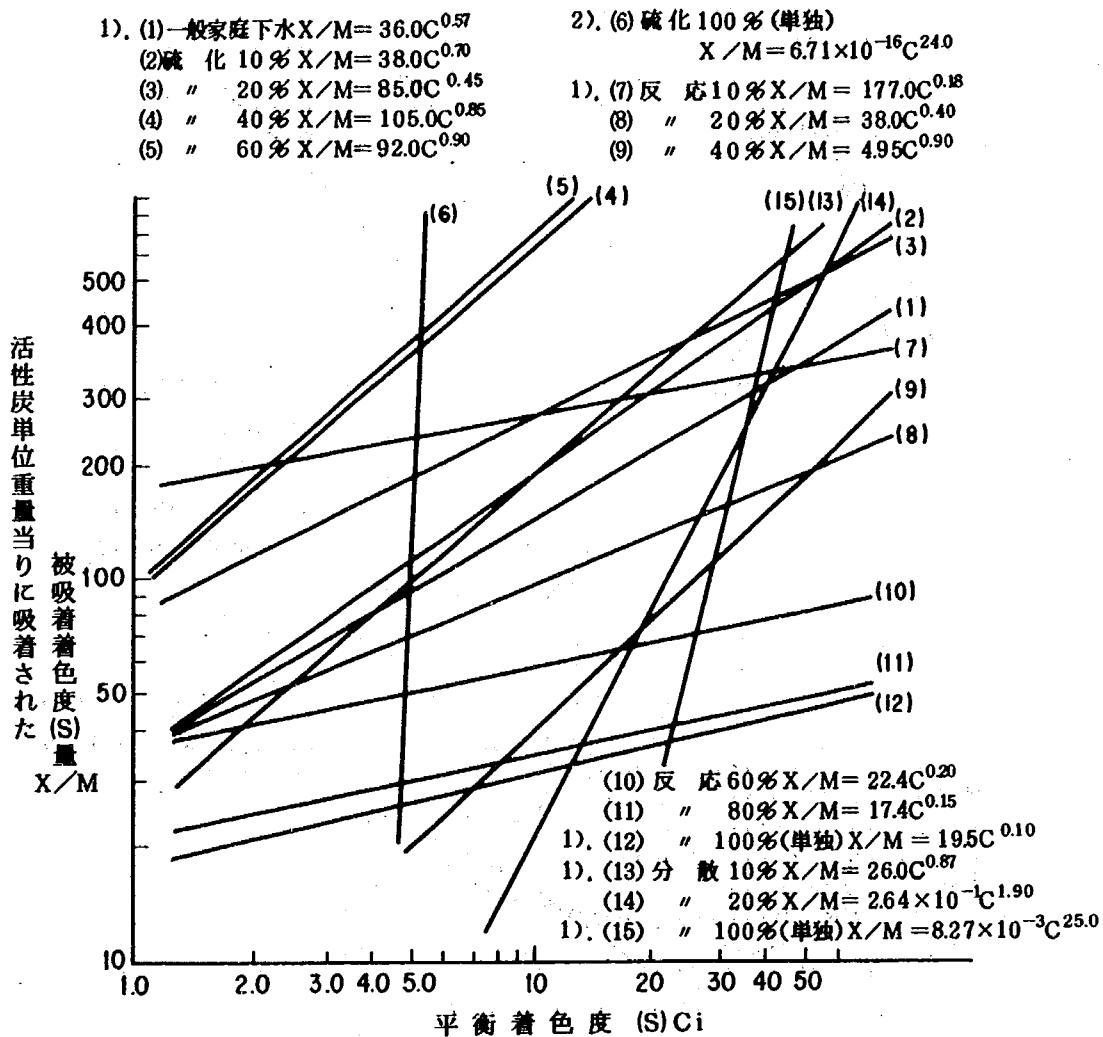
反応染料排水は図3-3-22から硫化染料排水の時と同様に一部例外(混合比率40%)もあるが、混合比率が増加すると $1/n$ 、 K 値とも減少する傾向があると言える。従って先の硫化・分散とは逆に混合比率が高くなると活性炭に吸着されやすくなっているが、これは反応染料は活性汚泥処理で

表 3-3-3 各供試炭の $\frac{1}{n} \cdot K$ 値

混合比率 供試炭名	硫 化 染 料				分 散 染 料		反 応 染 料					1) 一般家庭 下水単独
	10% ¹⁾	20%	40%	60%	10% ¹⁾	20%	10% ¹⁾	20%	40%	60%	80%	
ケ ラ レ GWC Ⅲ	38.0 (0.70)	85.0 (0.45)	105.0 (0.85)	92.0 (0.90)	26.6 (0.87)	264×10^{-1} (1.90)	177.0 (0.18)	38.0 (0.40)	4.95 (0.90)	22.4 (0.20)	17.4 (0.15)	36.0 (0.57)
タ ケ ダ X-6000	22.2 (0.89)	105.0 (0.70)	131.0 (1.15)	75.0 (1.30)	9.7 (1.19)	33×10^{-1} (1.90)	123.0 (0.21)	80.6 (0.35)	22.2 (1.00)	58.4 (0.10)	38.9 (0.15)	51.0 (0.65)
第一炭素 DSW-1		74.0 (0.70)	78.0 (0.85)	75.0 (0.90)		290×10^{-1} (1.90)		89.3 (0.40)	4.22 (1.05)	47.8 (0.25)	33.5 (0.15)	
三 菱 Diahope 006	0.25 (0.72)	39.0 (0.80)	48.0 (1.30)	28.0 (1.35)	0.14 (2.48)	269×10^{-4} (3.90)	0.45 (1.51)	4.60×10^{-1} (1.80)	9.54×10^{-5} (3.90)	7.87×10^{-2} (1.60)	29.1 (0.60)	16.0 (0.82)
ツルミコール GL-30		41.0 (0.60)	54.5 (0.75)	33.0 (1.10)		8.72×10^{-2} (2.05)		45.0 (0.45)	4.74 (0.90)	25.3 (0.25)	7.57 (0.40)	
Calgon S G L		33.5 (0.85)	17.0 (4.00)	38.5 (1.05)		3.37×10^{-2} (2.25)		27.0 (0.60)	13.6 (1.20)	13.8 (0.40)	9.02×10^{-1} (0.90)	
Calgon C A L		41.0 (0.75)	38.5 (1.35)	40.0 (1.00)		5.68×10^{-3} (2.85)		25.3 (0.70)	1.15×10^{-3} (2.0)	6.96 (0.55)	3.32 (0.60)	
二 村 CW-130 B		18.9 (1.0)	28.5 (1.75)	24.3 (1.15)		6.34×10^{-18} (1.36)		1.79 (1.10)	2.00×10^{-8} (5.50)	1.50×10^{-8} (4.80)	9.80×10^{-8} (4.10)	

※ () 外はK値
() 内はn値

図3-3-21 クラレGWC(Ⅲ)の等温吸着実験



は除去され難い染料であったことを考えれば、混合下水中に占める同排水の割合が大きくなれば必然的に2次処理水に残留する同染料着色分が多くなるが、しかし同染料排水は図3-3-21の(12)に示した様に活性炭に吸着されやすい染料である。従って混合比率が増加すると $1/n$ 値が小さくなり吸着されやすくなったと考えられる。

以上の様に一般家庭下水に硫化・分散染料排水が混入するとそれら2次処理水は一般家庭下水の2次処理水よりも吸着能が低下し、混合割合が増加すると、その傾向は一段と著しくなり、反応染料は硫化・分散とは逆に吸着特性が良くなる傾向を示したが、しかし硫化染料は混合比率60%になってもGWC(Ⅲ)、タケダX-6000の様に吸着能の良い活性炭を用いれば、 $1/n$ 値が1.0以下になっており十分脱色は可能であると思われる。

図3-3-22 混合比率と $1/n \cdot K$ 値との関係

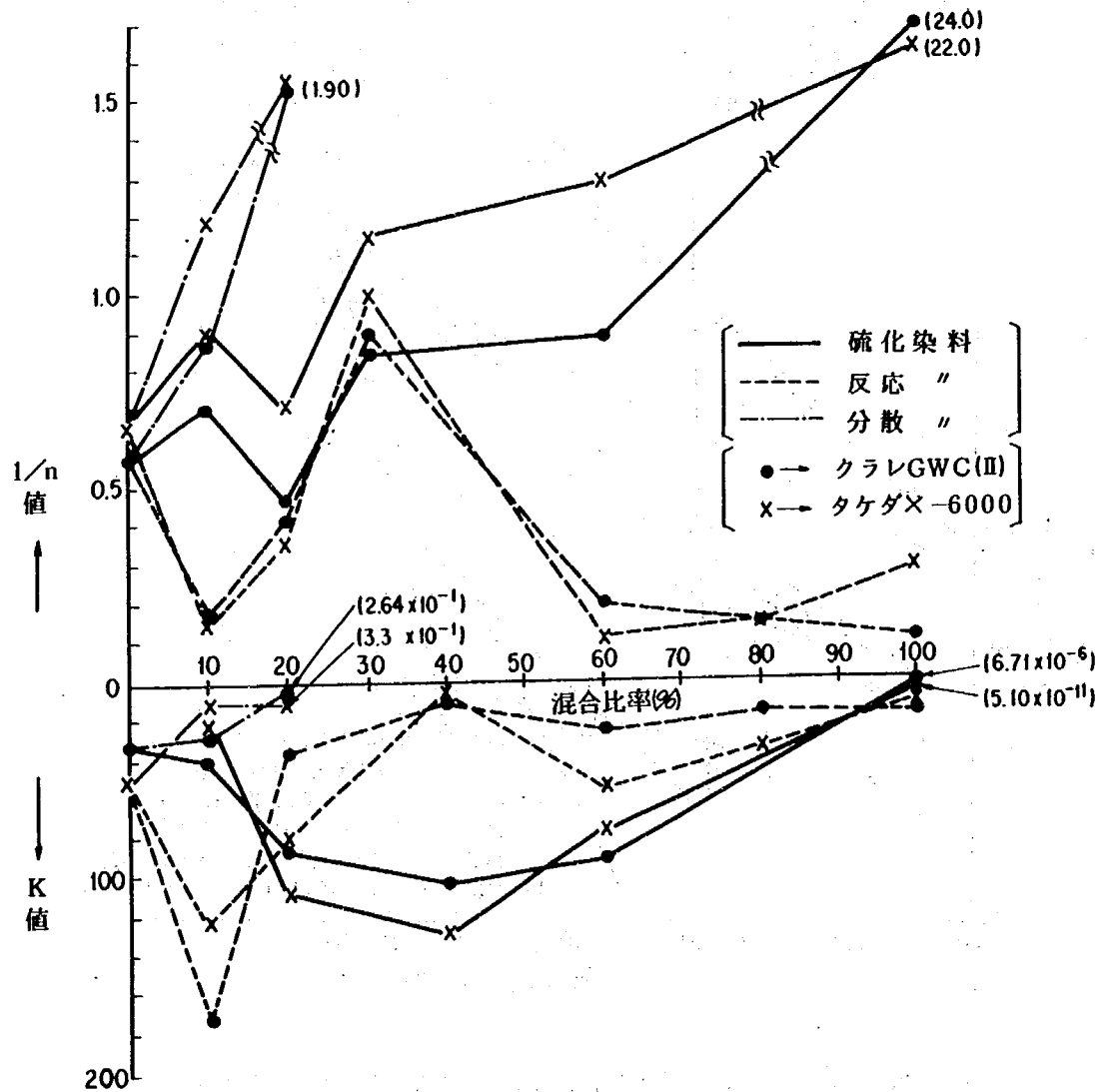
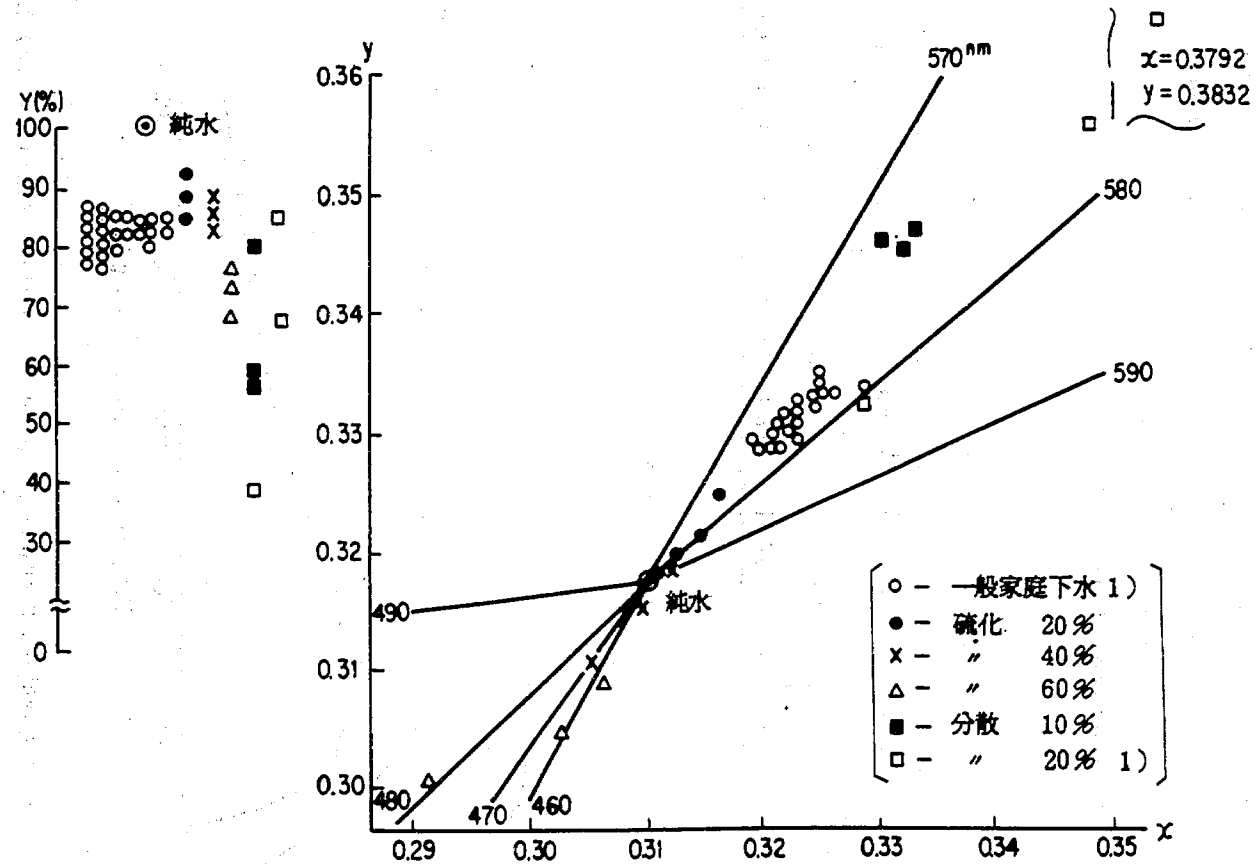


図3-3-23 等温吸着実験に供した原水の色相



3-3-3 凝集沈澱処理

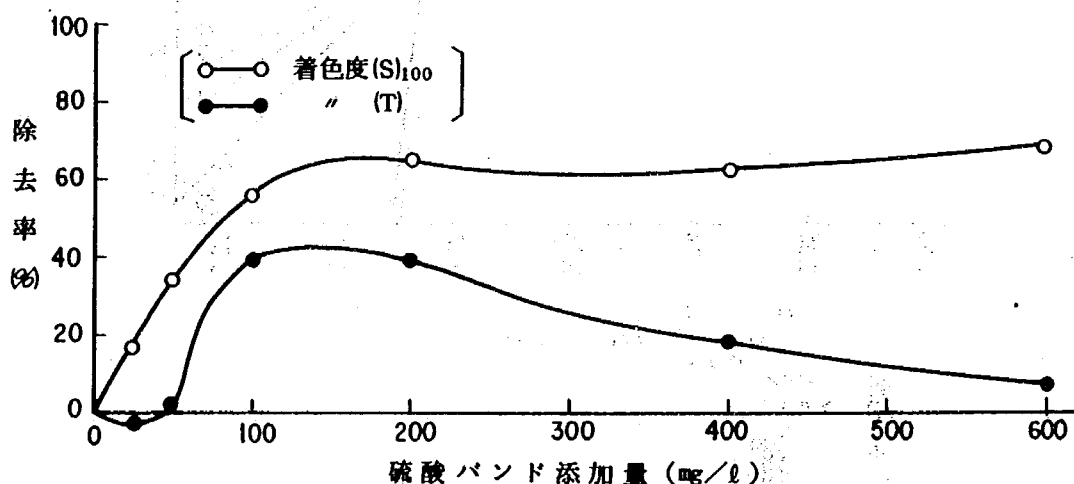
3-3-1 及び 3-3-2 の実験よりオゾン酸化、活性炭吸着処理では十分な脱色が出来なかった分散染料排水を 20% 含む下水の 2 次処理水について、同排水の単独脱色処理実験の中で最も脱色効果の優れた硫酸バンド¹⁾で凝集沈澱処理をしてみた。ただし前述した様に凝集 PH の調整はしなく、処理水の PH が 5.7 以下の場合苛性ソーダにて PH を 7.0 に調整した。

本実験に使用した原水（2 次処理水）の水質は表 3-3-4、着色度(S)₁₀₀・(T) の除去率は図 3-3-24 に示す通りである。

表 3-3-4 原水の水質

濁度(度)	SS(mg/L)	COD(mg/L)	アルカリ度(mg/L)	着色度(S) ₁₀₀	着色度(T)
6.0 (5.6~6.5)	8.1 (6.8~9.5)	29.9 (14.5~43.6)	40.0 (28.0~58.0)	25.8 (11.7~41.5)	3.5 (1.7~6.0)

図 3-3-24 着色度(S)₁₀₀・(T)の除去率



これより着色度(S)₁₀₀ は硫酸バンド 200 mg/L で約 60%、着色度(T) は約 40% の除去率が得られているが、着色度(S)₁₀₀ は 200 mg/L 以上添加してもそれ以上の除去率向上は得られなく、着色度(T) は 150 mg/L で最大値を示し、それ以上添加すると除去率が低下している。これは硫酸バンド 150 mg/L 以上添加すると上澄液（処理水）の PH が 5.7 以下になったため、PH を 7.0 に調整したことにより、残留 Al が水酸化物として生成したことが原因と考えられる。凝集 PH を調整をして

いれば着色度(S) 100 と同じ様な傾向になったと思われるが、しかし薬集PHを調整すると混合下水の3次処理という形では、多量のアルカリ剤を必要とするため、実際の適用はコスト等の問題があり難しいと思われる。

3-4 ま と め

着色排水を疎水性と親水性染料排水に分け、疎水性染料排水として硫化、分散染料排水、親水性染料排水として反応染料排水を選定し、これら着色排水を含む下水を活性汚泥処理して得られた2次処理水を対象として、オゾン酸化、活性炭吸着及び薬集沈澱処理(ただし分散染料排水だけ)にて脱色3次処理が可能か、また、これら着色排水の割合が増加した場合、どのような影響が現われるか検討を行った。

オゾン酸化処理では十分なオゾン量を供給すればどの染料排水もある程度の脱色は可能であるが、排水の種類、要するに水質等により、安定した処理は得られなかった。また、混合比率が増加した場合、どのような影響が生じるか検討してみたところ、反応オゾン量-除去率の関係では硫化、分散、反応染料排水とも、同じ除去率を得るのに混合比率が増加する程、より多くのオゾンが必要とする傾向が見られた。原水着色度を加味した単位原水着色度当りの反応オゾン量-除去率及び単位反応オゾン量当りの除去着色度量-混合比率の関係からは、硫化染料排水は混合比率が増加する程、同じ除去率を得るのに単位原水着色度当りに必要なオゾン量が減少または単位反応オゾン量当りの除去着色量が増加する関係があったが、反応染料排水の方はそのような混合比率による差はなく一定関係が得られた。

活性炭吸着処理では活性炭の種類による吸着能の差が顕著であった。混合比率が増加すると、硫化染料排水の場合は $1/n$ が増大、K値は40%で最大値を示しその前後では減少する傾向が認められ、分散染料排水は $1/n$ 値は増加、K値は減少、反応染料排水は $1/n$ 、K値とも減少する傾向があった。つまり、硫化・分散は $1/n$ 値が増大するから吸着能が悪く、それらとは反対に反応は $1/n$ 値が減少することから吸着特性が良くなる傾向が見られた。

しかし反応染料排水はもちろん硫化染料排水も、どの混合比率でも $1/n$ 値が1.0以下にあり十分脱色は可能であると思われる。

分散染料排水を含む下水の2次処理水は、オゾン酸化、活性炭吸着処理での脱色処理と比べ、硫酸バンドによる薬集沈澱処理では添加量150mg/lで着色度(S) 100 で約60%、着色度(T) 10 除去率で約40%の除去率が得られ、薬集PHを調整すれば着色度(T)除去率はより以上の除去率向上が期待できることを考えれば、これらの中では薬集沈澱処理が一番良いと思われる。

〔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報告書」 昭和53年
- 2) " : " 昭和54年

3) 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報告書」 昭和 52 年

4) 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）

5) 河添邦太郎：新化学工学講座「吸着」 日刊工業新聞社 （1957）

4. 着色排水を含む下水の2次処理水のオゾン酸化パイロットプラントによる脱色処理実験

4-1 はじめに

着色排水（染色排水）を含む下水の2次処理水のオゾン酸化処理による脱色効果については3で述べたり、既に報告している通りである。本市中部浄化センター2次処理水を対象としたオゾン酸化室内回分実験では顕著な脱色効果を示し、また、コスト的にも他の脱色処理方法と比較して安価であることがわかった。そこで建設省土木研究所の所有のオゾン酸化パイロットプラントを本市中部浄化センターに設置し連続実験を行ない、オゾン酸化による脱色効果を再評価するために、時間、日、季節変動を調査するため通年実験を行っており、本年度は秋・冬期の2期の実験結果について報告する。

4-2 実験に供した試料

実験に供した試料は本市中部浄化センター2次処理水である。中部浄化センターは浜松市の中央を流れる馬込川右岸の中央地区を処理区域とする終末処理場で、処理区域内には大小合わせて約30工場の染色工場があり、そこから公共下水道へ排出される染色工場排水は約20,000 m^3 /日、うち染色工程以降の染料による着色排水は14,500 m^3 /日である。図4-2-1に中部浄化センターの下水処理量、表4-2-1に処理区域内の染色工場において使用されている染料使用量、ならびに、処理区域内の代表的な染色工場の排水量を図4-2-2に示した。

図4-2-1 中部浄化センターの下水処理量

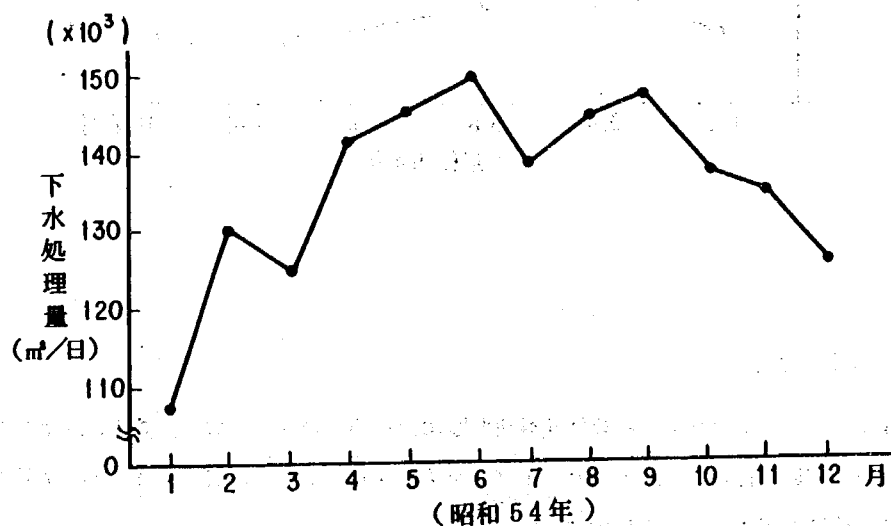
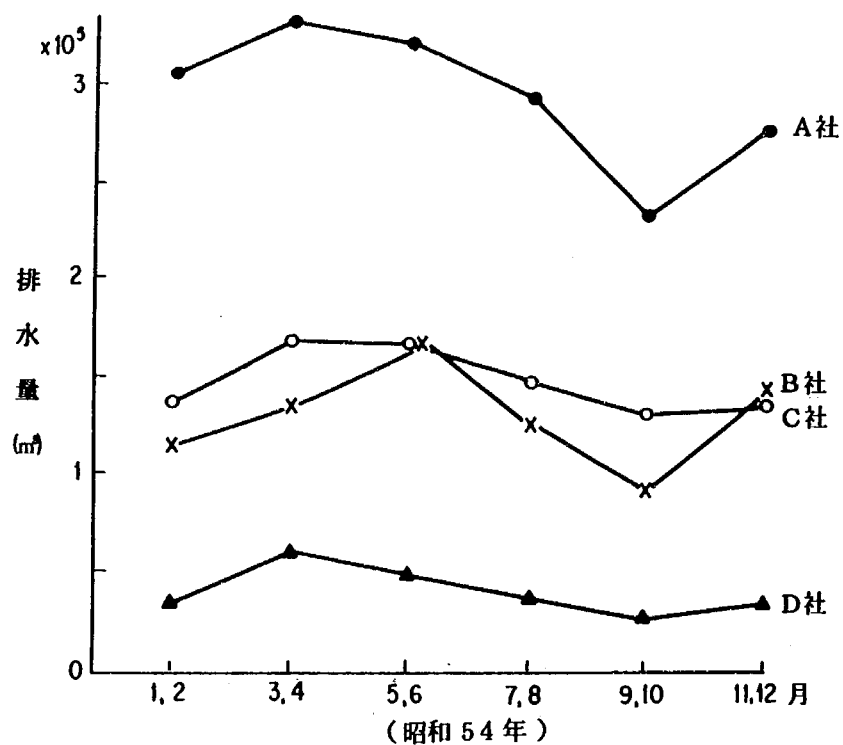


表4-2-1 染料別使用量¹⁾

単位 Kg/日

硫 化	建 染	ナフトール	分 散	反 応	酸 性	直 接	酸性媒染	顔 料
1,842	2,452	1,104	110	9,589	750	777	227	10,460

図4-2-2 染色工場の排水量



4-3 実験方法

オゾン酸化パイロットプラントは最終沈澱池と塩素混和池との間に設置し、滅菌処理する前の2次処理水について実験を行なった。パイロットプラントのフローシートは図4-3-1、全景を写真4-3-1に、仕様を表4-3-1に示す。

図 4-3-1 パイロットプラントのフローシート

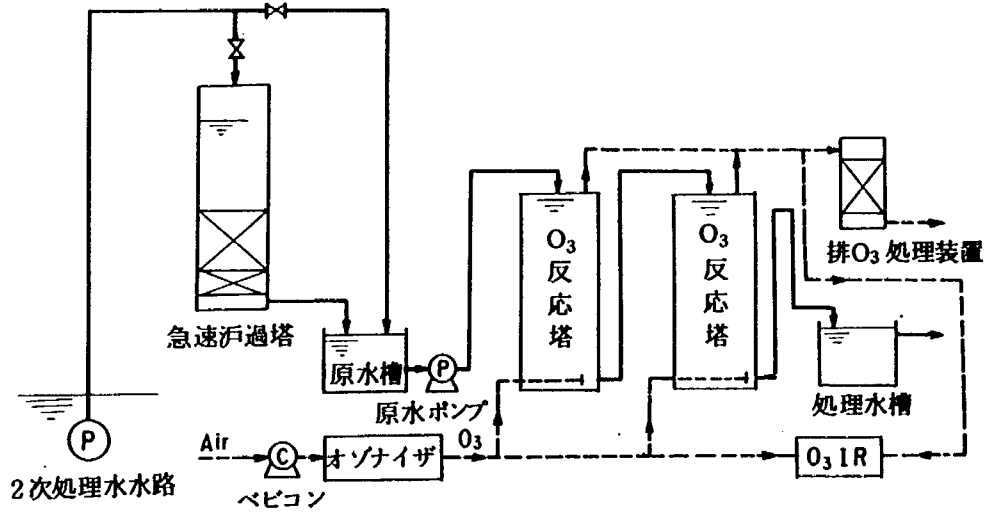


写真 4-3-1 オゾン酸化パイロットプラント



表4-3-1 パイロットプラントの仕様

		内 容
オゾンナイザ	形 式	円筒多管式無声放電方式
	オゾン発生量	37.5 g/Hr
	原料空気量	1.875 Nm ³ /Hr
	空気乾燥方式	シリカゲル自動再生ヒートレス方式
	最大印加電圧・放電電力	17KV 0.6KW(37.5g/Hr時)
排気オゾン処理装置	処 理 方 法	水洗後活性炭分解方式
	形 式	充填塔式気液対向流式
	処 理 風 量	6.0 Nm ³ /Hr
	出 口 オ ゾ ン 濃 度	0.1 ppm(VOL)以下
オゾン反応塔	形 式	気液対向流方式
	外形寸法・容量	φ475×2100 Hmm, 0.315 m ³
	有効水深	2 m
	数 量	2 塔
オゾンアナライザ測定方法		紫外線吸収法
急速汙過塔	塔 内 寸 法	300B×300W×3,000 Hmm
	汙過方式・最大損失水頭	下向流重力汙過方式, 2.0 m
	珪砂充填高さ	30 cm
	アンスラサイト充填高さ	70 cm
	珪砂均等係数・有効径	1.35~1.4, 0.6 mm
	アンスラサイト均等係数・有効径	1.35~1.4, 1.8 mm

最終沈澱池と塩素混和槽とを結ぶ水路内に設置した水中揚水ポンプで汲み上げられた2次処理水は急速汙過水をオゾン酸化する場合はLV300 m/日で急速汙過塔を流下し原水槽に、また、2次処理水を直接オゾン酸化する場合は直接原水槽に一旦貯えられる。原水ポンプによりオゾン反応塔に導入され下向流の気液対向流方式でオゾンと接触し酸化反応をうけ処理水槽へ導かれる。排気オゾン(余剰オゾン)は水洗消泡した後、活性炭でほとんど吸着除去する。オゾン濃度はオゾン濃度計に指示、記録され反応オゾン量は発生オゾン量から排オゾン量を差し引くことにより求めることができる。

オゾンガス流量は $2 \text{ Nm}^3/\text{Hr}$, 2次処理水量は $1.5 \sim 2.0 \text{ m}^3/\text{Hr}$ で実験を行ない、反応オゾン量が約 2, 4, 8, 16, 24 mg/l になるようオゾン発生機の発生オゾン量を調節し、各々の反応オゾン量について秋期、冬期に1週間の連続実験を行なった。採水は毎日1~2回採取した。また、2次処理水の水質変動を調査するため夏、秋、冬期に1週間にわたって1~2時間毎に自動採水機を用いて採取し分析した。水質分析方法は、着色度は「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)」P 27による方法、その他については下水試験法、工場排水試験法によった。

4-4 実験結果と考察

浜松市公共下水道中部処理区域内の染色工場の特徴としてゆかたを染色する染色工場と、綿、合織布の捺染、無地染を行なっている染色工場とに大きく分類され、前者は10月~5月までが最盛期で、夏はほとんど染色を行っていない。後者は10月~6月中旬まで春、夏、秋物の綿、合織布を染色加工する最盛期で、6月下旬~9月は端境期という年間工程で染色加工しているが、このことは図4-2-2の排水量の変動に現われている。また、染料の使用量は前述した後者の染色工場で表4-2-1の染料使用量の60%、顔料の98%を占めており、使用している染料は90%が反応染料である。このようなことから図4-2-1に示したように中部浄化センターの下水処理量も変動し、染色工場から公共下水道へ排出される染色着色排水も変動することから中部浄化センターの2次処理水も変動することが予想されたため、2次処理水の水質調査を行なった。図4-4-1に夏期の調査結果を示す。下水処理量の時間変動比は3.0以上にもなっており、また日変動も土、日曜日に工場が休日のため極端に下水処理量が減少するため曜日変動がある。PH、濁度、COD、BODも下水処理量と同じよう変動が認められるが、PHはPM 5.00~AM 8.00までは自動採水機にて採水し一定時間経過後測定したため、AM 9.00~PM 4.00までと異なった値を示している。濁度、SS、COD、BODは工場排水の流入する7月9日の午後から7月12日の昼ごろまで変動しているが、工場排水の影響のない7月12日の午後からは安定した値を示しCOD、BODはほぼ半減している。着色度はCOD、BOD以上に大きく変動していることがわかる。染色工場排水の影響が7月9日(月)のPM 4.00ごろから2次処理水に現われ12日(土)のPM 1.00ごろまで生物処理で除去されない染料で着色し、また、1日の変動をみるとAM 0.00ごろ着色度のmaxを示し、PM 0.00ごろminとなる傾向を示しているが、これは染色工場の操業時間と密接な関係を示していると言える。

次に図4-4-2に着色度(S)100の季節変動を示す。着色度の季節変動は秋期が夏、冬期に比べ一般的に着色度が低いが、これは図4-2-2から、9・10月は染色工場が他の月に比べ暇になることや、水曜日が休日であったことが原因である。夏と冬の着色度を比較すると変動は夏期の方が大きく、着色度の最大値も高い。染色工場排水量は7月と12月を比較すると図4-2-2からはほぼ同量であるが、他の染色工場排水を考慮に入れば12月の方が多く、また、下水処理量は図4-2-

図4-4-1 中部浄化センター2次処理水の水質変動

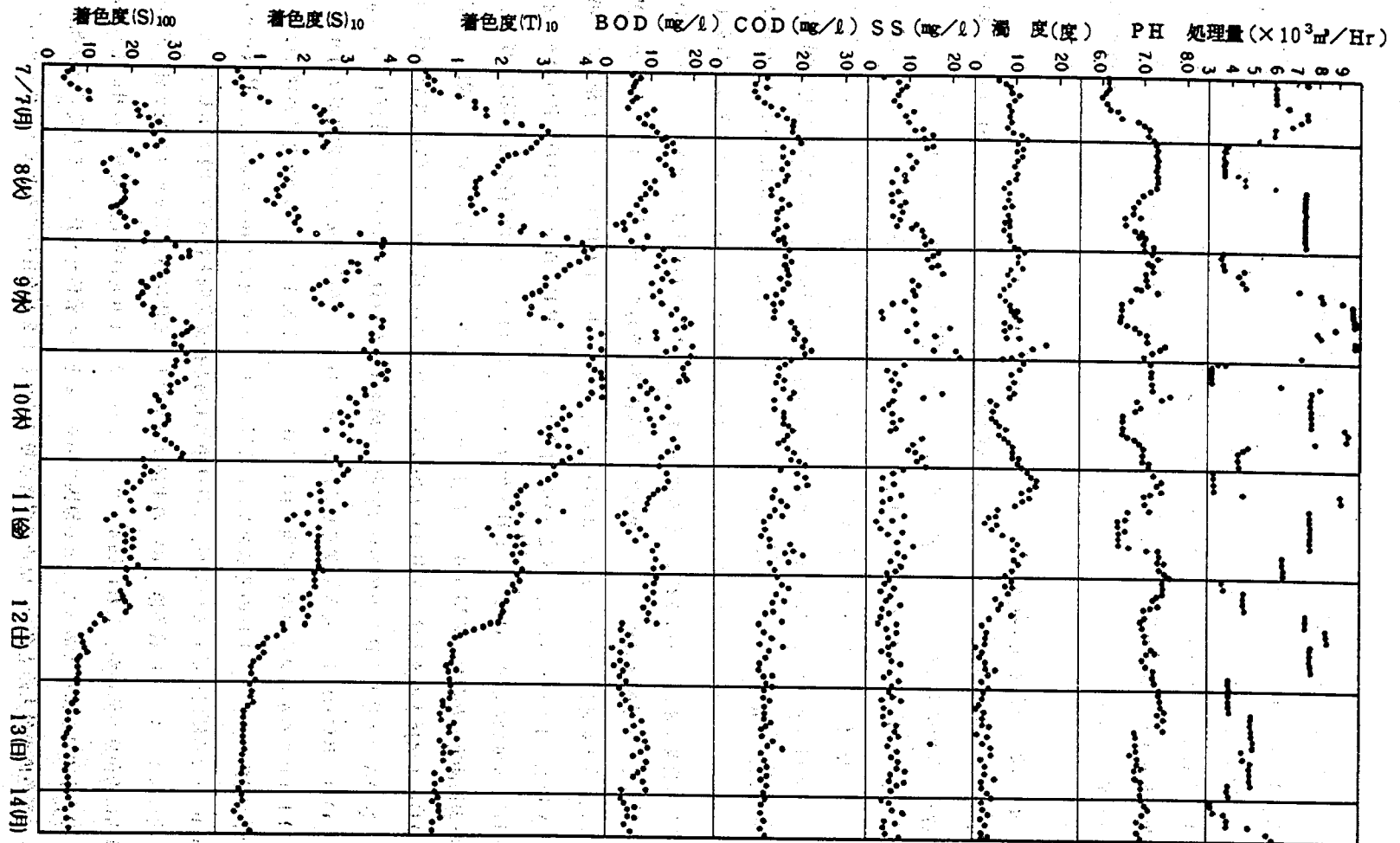
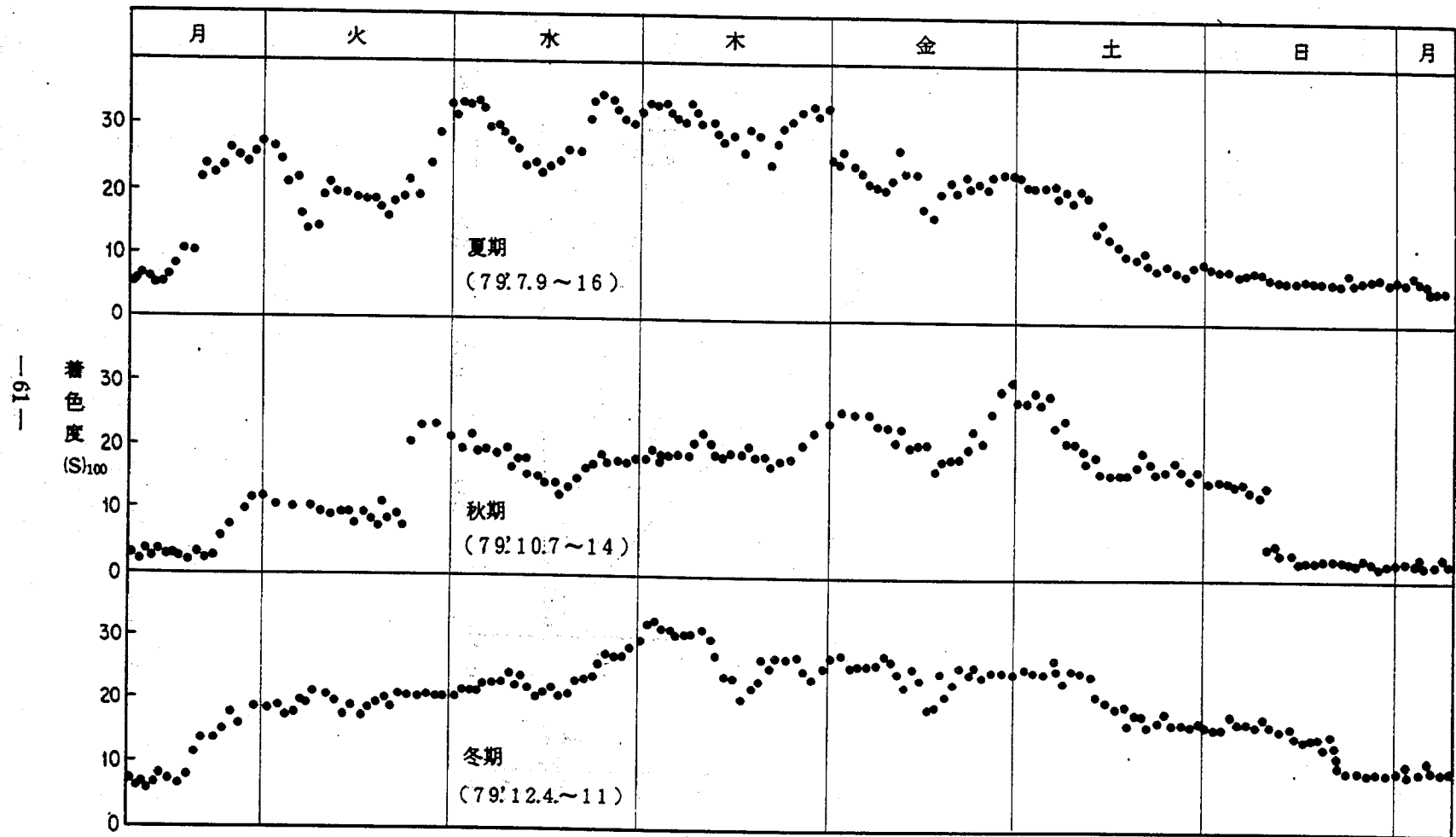
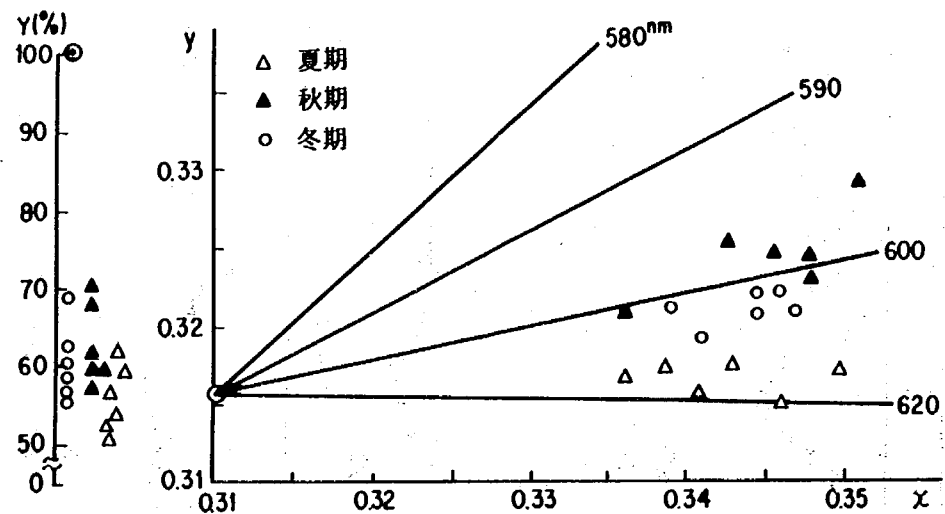


図 4-4-2 着色度の季節変動



1より12月の方が7月より10%減となっていることを考えれば、冬期の方が着色度が高くてよい様に思えるが逆であった。夏期に着色度変動が大きいのは下水処理量が冬期に比べ時間変動が大きいためである。図4-4-3~4に溶解性着色分による2次処理水の色度図を示す。季節変動についてみると、夏、秋、冬期とも590~620nmとだいたい、だいたい赤の色相を呈し、2次処理水の着色度が高い夏期が最も赤色が強く、冬・秋期には赤色に黄色の比率が高まってだいたい色系へと変化している。図4-4-4は10月11日~17日までのAM9.00に採取した2次処理水の色度図を示しているが、染色工場排水の影響をうける火~土曜日は2次処理水がだいたい色を呈しているが、影響が少なくなる日曜日は帯黄だいたい色に、染色工場排水の影響が全くない月曜日は一般汚水の2次処理水である黄色の着色だけとなることわかる。

図4-4-3 2次処理水の色度図(季節変動)



オゾン酸化パイロットプラントによる実験結果を表4-4-1~4に示す。なお表の値は11~12検体の平均値であるが、BODは4検体、大腸菌群数は2検体の平均値である。2次処理水を実験試料とした反応O₃量と着色度除去率の関係を図4-4-5~7に、反応O₃量/除去着色度(S)100と反応O₃量との関係を図4-4-8に、また回分実験と比較するため回分実験結果を図4-4-9~10に示す。まず、表4-4-1~4より2次処理水の水質をみると、ほぼ秋から冬になるに従って水質が悪くなっていることがわかる。表4-4-1,3を比較すればSSを除き冬期の方が10~30%秋期の値を上回っている。この様に2次処理水の水質が異なる場合、あるいは残留する染料による着色度、色相が異なる場合について2次処理水を直接オゾン酸化処理にて脱色処理する場合その除去効果が相違するか実験したが、図4-4-5~7より着色度(S)10、着色度(I)の除去率にはほとんど相違が認められなく、着色度(S)100については初期に10%程度の多少の差が認められたが、秋、冬期と季節によるオゾン酸化の脱色効果は同じであると言える。着色度(S)/着色度(I)が90%程度とほとんどが溶解性着色分である反応染料による着色であるため、オゾンによる脱色効果も大きく、反応O₃量5mg/lで着色度除去率として50%、15~20mg/lで80%以上の除去率を得ることがわかる。

図4-4-4 2次処理水の色度図(曜日変動)

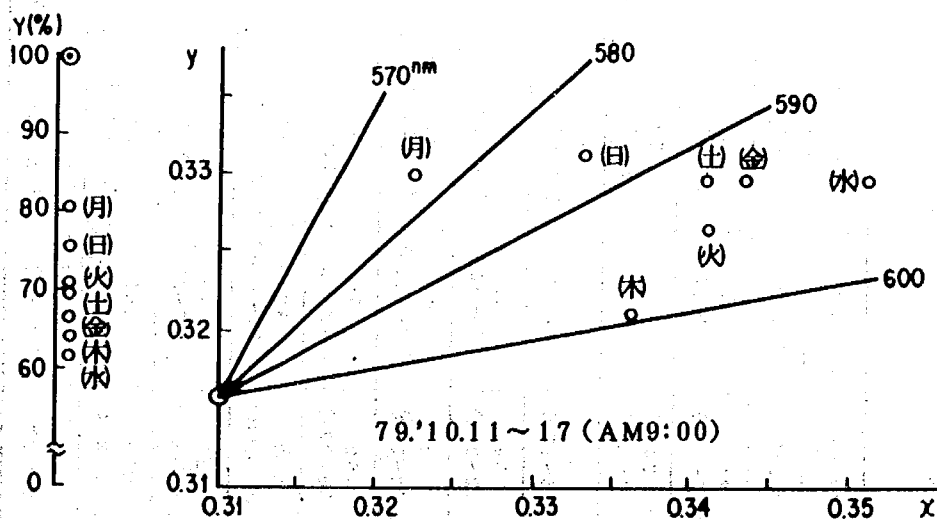


表 4-4-1 実験結果 (その1) 秋期 (79:10.29~12.2)

	反応O ₂ 量 2.0 (1.6~2.4)		反応O ₂ 量 3.7 (2.9~5.2)		反応O ₂ 量 7.9 (7.0~8.9)		反応O ₂ 量 16.1 (14.2~21.2)		反応O ₂ 量 27.6 (23.5~32.8)	
	2次処理水	O ₂ 処理水	2次処理水	O ₂ 処理水	2次処理水	O ₂ 処理水	2次処理水	O ₂ 処理水	2次処理水	O ₂ 処理水
水 温	21.5 (20.5~23.0)	21.5 (21.0~22.5)	18.5 (17.0~19.0)	17.5 (16.5~19.0)	18.0 (16.5~19.0)	17.5 (16.5~18.0)	18.0 (17.0~19.0)	17.5 (16.0~18.5)	18.0 (17.0~19.0)	17.5 (16.0~18.5)
P H	7.0 (6.7~7.1)	7.3 (7.0~7.5)	7.0 (6.8~7.1)	7.3 (7.2~7.4)	7.0 (6.8~7.1)	7.3 (7.2~7.4)	7.1 (7.0~7.2)	7.3 (7.2~7.5)	7.1 (7.0~7.2)	7.3 (7.1~7.5)
濁 度	9.7 (4.6~18.0)	8.2 (3.7~16.9)	11.3 (4.0~18.4)	9.9 (4.2~18.2)	15.3 (5.8~45.5)	8.7 (3.5~14.6)	6.4 (3.7~10.9)	4.3 (2.4~7.4)	7.2 (3.0~15.4)	3.7 (2.4~7.3)
C O D	15.9 (9.2~21.4)	14.8 (7.0~20.0)	16.4 (9.2~23.4)	17.5 (8.8~24.8)	17.6 (9.9~29.9)	16.4 (7.9~23.8)	14.7 (8.3~19.8)	14.1 (7.1~20.1)	15.4 (9.5~19.8)	13.7 (8.1~19.2)
B O D	9.9 (7.2~12.0)	9.2 (7.0~11.8)	13.1 (9.4~16.5)	16.9 (14.9~21.4)	18.0 (9.2~27.1)	20.4 (15.3~25.4)	10.6 (7.8~16.2)	9.0 (7.4~9.9)	9.3 (4.7~16.7)	8.3 (7.2~9.5)
S S	9.2 (3.8~22.0)	6.8 (1.8~12.0)	9.7 (4.4~20.8)	8.0 (2.2~13.4)	10.8 (5.4~28.0)	7.4 (3.6~14.2)	7.0 (4.2~12.3)	4.4 (2.4~11.2)	8.9 (4.8~21.3)	3.5 (1.4~6.8)
大腸菌群数	6500 (4400~8600)	5200 (2600~7800)	31500 (15000~48000)	5000 (3500~6400)	27000 (20000~34000)	475 (210~740)	930 (880~980)	30 以下	1300 (920~1700)	(30以下~46)
着色度(S) ₁₀	2.4 (0.8~3.3)	1.8 (0.7~3.0)	1.8 (0.8~2.8)	0.9 (0.2~1.7)	1.8 (0.9~2.7)	0.5 (0.2~1.2)	1.8 (0.8~2.7)	0.3 (0.1~0.6)	1.8 (0.8~2.5)	0.2 (0.1~0.4)
着色度(S) ₁₀₀	20.9 (6.3~28.4)	16.3 (4.4~26.1)	15.8 (5.6~24.6)	7.7 (2.9~16.5)	16.4 (6.1~24.1)	4.4 (1.3~11.4)	15.2 (4.6~23.9)	3.1 (1.1~12.3)	15.7 (4.9~23.7)	2.3 (1.0~6.3)
着色度(□)	2.5 (0.8~3.7)	1.9 (0.7~3.0)	2.0 (0.9~3.1)	1.0 (0.6~2.0)	2.3 (1.0~4.1)	0.6 (0.3~1.2)	2.0 (0.8~2.9)	0.3 (0.2~0.5)	2.1 (0.8~3.0)	0.3 (0.1~0.5)

(反応O₂量はmg/l)

表 4-4-2 実験結果(その2)秋期(79:104~31)

	反応O ₂ 量 2.4 (2.0~3.0)			反応O ₂ 量 4.0 (2.5~6.2)			反応O ₂ 量 8.9 (7.3~11.4)			反応O ₂ 量 16.0 (13.7~18.6)		
	2次処理水	急速濾過水	O ₃ 処理水	2次処理水	急速濾過水	O ₃ 処理水	2次処理水	急速濾過水	O ₃ 処理水	2次処理水	急速濾過水	O ₃ 処理水
水 温	22.5 (19.0~24.5)	22.5 (19.0~24.5)	22.5 (19.5~25.5)	22.0 (21.0~23.5)	22.0 (21.0~23.5)	22.0 (17.5~23.5)	21.5 (20.5~22.0)	21.0 (19.0~22.5)	21.0 (19.5~22.0)	21.5 (20.5~22.5)	21.5 (20.5~23.0)	21.5 (19.5~23.0)
P H	6.9 (6.7~7.1)	6.9 (6.8~7.1)	7.3 (7.1~7.5)	7.0 (6.9~7.1)	6.9 (6.7~7.1)	7.2 (7.1~7.5)	6.9 (6.7~7.2)	6.9 (6.7~7.1)	7.1 (6.8~7.4)	6.9 (6.5~7.1)	6.9 (6.7~7.2)	7.2 (6.9~7.5)
濁 度	5.9 (3.3~8.2)	1.9 (0.7~3.1)	2.0 (0.9~2.8)	7.2 (3.8~16.9)	2.8 (1.5~7.4)	2.7 (1.7~7.1)	10.2 (4.2~27.1)	3.4 (1.4~7.1)	3.2 (1.8~6.2)	10.7 (4.2~21.5)	2.7 (0.8~6.7)	2.4 (0.7~6.7)
C O D	11.2 (6.5~13.8)	10.1 (5.0~14.4)	9.8 (5.2~17.3)	14.7 (7.7~20.9)	12.1 (7.0~18.1)	11.5 (6.3~17.5)	13.1 (7.5~20.4)	10.6 (5.4~16.4)	11.1 (5.9~15.8)	14.8 (7.6~19.7)	12.6 (5.1~16.0)	11.6 (5.3~15.5)
B O D	14.0 (13.8~14.2)	10.6 (4.5~14.4)	6.7 (2.9~11.7)	10.9 (6.1~15.0)	5.1 (3.1~6.8)	7.3 (2.7~10.8)	20.5 (16.8~24.7)	5.7 (4.3~7.3)	7.6 (5.0~8.8)	13.8 (7.3~21.4)	4.8 (2.3~7.3)	3.1 (0.4~6.2)
S S	8.2 (4.0~12.8)	1.2 (0~2.8)	1.4 (0~2.2)	10.0 (3.0~28.8)	1.8 (0.2~6.4)	2.4 (0.4~5.4)	14.8 (4.6~40.4)	2.9 (0.2~4.4)	2.3 (0.2~4.2)	10.6 (3.0~21.5)	0.9 (0~3.0)	0.9 (0~3.0)
大腸菌群数	770 (540~1,000)	580 (460~700)	(30以下~520)	15,700 (7,400~24,000)	7,400 (5,500~9,300)	4,250 (3,200~5,300)	3,050 (2,500~3,600)	1,900 (1,500~2,300)	110 (56~160)	5,700 (3,800~7,600)	2,100 (560~3,600)	47 (4.2~5.2)
着色度(S) ₁₀	1.2 (0.5~1.7)	1.2 (0.5~1.9)	0.7 (0.3~1.2)	1.9 (1.0~2.9)	2.0 (0.9~3.0)	1.1 (0.6~1.5)	1.5 (0.9~2.8)	1.6 (0.9~3.0)	0.5 (0.1~0.9)	2.1 (0.7~3.0)	2.3 (0.7~3.4)	0.5 (0.2~0.8)
着色度(S) ₁₀₀	10.9 (2.7~17.0)	10.4 (2.8~17.4)	6.6 (2.4~11.9)	17.7 (6.5~27.1)	17.7 (6.8~27.0)	9.9 (4.8~18.8)	13.1 (6.2~23.9)	13.9 (6.7~26.4)	3.8 (2.2~7.4)	19.6 (5.4~27.5)	19.1 (5.4~29.7)	3.8 (1.2~6.1)
着色度(□)	1.4 (0.5~2.0)	1.2 (0.6~1.9)	0.8 (0.5~1.1)	2.2 (1.0~3.4)	2.0 (0.9~3.0)	1.2 (0.6~2.0)	1.9 (1.0~3.5)	1.0 (0.8~3.1)	0.7 (0.2~1.0)	2.7 (1.0~3.9)	2.4 (0.7~3.5)	0.5 (0.3~0.8)

(反応O₂量はmg/l)

表 4-4-3 実験結果 (その3) 冬期 (79:123~16)

	反応O ₂ 量 2.2 (1.3~2.9)		反応O ₂ 量 4.3 (3.4~5.5)		反応O ₂ 量 7.7 (7.5~8.5)		反応O ₂ 量 15.5 (11.5~23.6)		反応O ₂ 量 21.7 (18.8~25.0)	
	2次処理水	O ₂ 処理水	2次処理水	O ₂ 処理水	2次処理水	O ₂ 処理水	2次処理水	O ₂ 処理水	2次処理水	O ₂ 処理水
水 温	19.0 (16.5~20.0)	18.0 (16.5~19.5)	19.0 (18.0~20.5)	18.5 (17.0~21.0)	18.5 (17.0~20.0)	18.0 (16.5~19.0)	16.5 (15.0~17.0)	14.0 (12.5~15.0)	16.5 (14.0~18.5)	14.4 (12.5~15.5)
P H	7.2 (7.1~7.6)	7.7 (7.6~7.9)	7.2 (7.1~7.5)	7.6 (7.5~7.8)	7.2 (7.1~7.5)	7.6 (7.4~7.8)	7.2 (7.1~7.2)	7.4 (7.3~7.5)	7.2 (7.1~7.6)	7.4 (7.3~7.7)
濁 度	14.5 (3.3~23.3)	13.2 (4.6~21.6)	14.0 (5.6~26.5)	11.7 (5.0~18.0)	14.9 (5.8~28.5)	10.8 (4.0~19.1)	11.1 (6.0~18.7)	7.8 (3.1~12.5)	11.4 (5.8~19.1)	6.3 (2.8~11.9)
C O D	18.8 (10.8~23.4)	18.0 (9.9~22.2)	17.3 (9.6~22.6)	17.3 (9.9~21.8)	17.9 (9.6~23.6)	16.5 (9.1~22.2)	17.7 (10.7~24.2)	16.2 (10.3~22.2)	18.1 (9.9~24.2)	16.4 (8.4~22.8)
B O D	17.7 (13.7~21.8)	18.3 (13.9~23.3)	15.3 (10.5~19.6)	17.0 (12.1~21.7)	15.5 (10.8~19.8)	16.2 (13.3~18.5)	7.7 (5.8~10.6)	7.7 (4.1~12.8)	9.7 (6.9~12.4)	7.9 (6.2~9.4)
S S	10.8 (6.0~17.0)	8.5 (6.0~12.0)	9.5 (6.8~14.4)	7.5 (5.6~10.0)	11.0 (4.4~19.3)	8.2 (5.0~17.0)	6.5 (1.8~11.8)	4.8 (0.6~9.4)	6.4 (2.4~10.0)	3.0 (0.2~6.0)
大腸菌群数	25,000 (1900~48000)	10,800 (1500~20000)	27,600 (1100~54000)	5,000 (740~9200)	13,400 (710~26000)	2,500 (330~4700)	16,300 (580~32000)	(30以下~37)	12,500 (12000~13000)	30 以下
着色度(S) ₁₀	21 (0.9~2.7)	1.4 (0.6~1.8)	2.0 (0.9~2.6)	1.1 (0.4~1.5)	2.1 (1.0~3.0)	0.6 (0.2~1.0)	2.2 (1.3~3.1)	0.4 (0.2~0.7)	2.2 (1.3~3.2)	0.3 (0.2~0.4)
着色度(S) ₁₀₀	19.3 (7.0~26.1)	14.2 (5.3~18.6)	17.8 (7.0~23.2)	10.1 (4.1~14.1)	18.9 (7.1~27.2)	5.7 (2.0~10.1)	19.3 (9.2~26.8)	4.5 (2.0~8.6)	19.3 (11.0~28.9)	3.4 (2.0~6.3)
着色度(Π)	2.3 (0.9~2.9)	1.5 (0.6~1.9)	2.2 (1.0~2.7)	1.2 (0.4~1.6)	2.3 (0.9~3.2)	0.6 (0.2~1.0)	2.5 (1.3~3.5)	0.4 (0.2~0.6)	2.2 (1.5~3.6)	0.3 (0.2~0.5)

(反応O₂量はmg/l)

表 4-4-4 実験結果 (その4) 冬期 (80:1.16~29)

	反 応 O_3 量 1.9 (1.5~3.0)			反 応 O_3 量 4.6 (3.3~5.9)			反 応 O_3 量 7.9 (7.0~10.3)			反 応 O_3 量 15.1 (13.9~18.4)		
	2次処理水	急速濾過水	O_3 処理水	2次処理水	急速濾過水	O_3 処理水	2次処理水	急速濾過水	O_3 処理水	2次処理水	急速濾過水	O_3 処理水
水 温	140 (130~150)	130 (120~145)	120 (85~140)	140 (135~150)	135 (125~140)	120 (70~130)	145 (130~155)	140 (120~150)	120 (90~140)	145 (135~160)	140 (135~160)	125 (85~160)
P H	7.2 (7.0~7.2)	7.2 (7.1~7.2)	7.6 (7.5~7.6)	7.2 (7.2~7.3)	7.2 (7.1~7.3)	7.5 (7.5~7.6)	7.2 (7.0~7.3)	7.2 (7.0~7.3)	7.5 (7.3~7.6)	7.2 (7.1~7.3)	7.2 (7.0~7.2)	7.4 (7.3~7.5)
濁 度	16.8 (10.2~32.4)	11.2 (6.3~23.6)	9.6 (6.2~14.3)	15.9 (9.9~25.5)	10.3 (5.4~17.8)	9.5 (3.7~16.0)	18.4 (12.5~26.7)	13.2 (8.7~20.0)	10.0 (6.9~15.6)	18.5 (12.5~28.3)	12.7 (8.9~18.4)	9.0 (4.4~15.1)
C O D	20.5 (13.3~24.4)	19.8 (11.0~24.0)	18.5 (11.4~23.2)	20.7 (13.6~24.4)	19.5 (13.0~23.2)	19.3 (13.7~22.5)	21.7 (13.8~26.3)	20.6 (12.7~24.8)	18.9 (11.5~23.2)	20.8 (15.4~26.3)	19.4 (13.1~24.0)	19.4 (11.9~23.6)
B O D	17.1 (8.3~20.2)	9.9 (3.3~15.8)	10.8 (7.6~14.4)	11.1 (5.1~16.5)	9.0 (2.9~14.6)	9.2 (5.4~13.3)	12.4 (10.9~14.4)	10.3 (9.7~10.9)	10.2 (4.3~14.0)	12.6 (8.7~14.4)	11.5 (10.4~13.2)	9.8 (6.1~12.9)
S S	15.8 (11.2~27.5)	6.3 (1.2~12.2)	5.7 (1.4~8.0)	12.2 (7.6~19.0)	5.4 (1.2~8.4)	5.7 (2.6~8.2)	16.4 (10.8~27.5)	6.5 (4.6~11.1)	6.7 (4.8~9.8)	15.6 (10.3~22.5)	6.6 (4.8~9.4)	6.0 (1.6~10.6)
大腸菌群数	9700 (8400~11000)	9300 (6600~12000)	6000 (3200~8800)	9800 (8600~11000)	9200 (6400~12000)	4900 (1000~8800)	3100 (860~5300)	2800 (880~4800)	30以下	4200 (700~7600)	4200 (840~7500)	30以下
着色度(S_D)	26 (1.3~3.6)	27 (1.3~3.7)	1.8 (1.0~2.6)	2.5 (1.0~3.7)	2.7 (1.3~3.9)	1.3 (0.7~1.7)	2.6 (1.1~3.5)	2.9 (1.4~3.9)	0.8 (0.7~1.3)	2.6 (1.2~4.1)	2.8 (1.3~4.0)	0.9 (0.4~1.0)
着色度(S_{100})	22.4 (8.4~30.6)	23.9 (8.5~31.9)	1.56 (4.3~23.5)	22.8 (8.3~31.1)	24.0 (9.0~33.0)	11.4 (3.1~16.3)	23.0 (11.5~30.9)	25.3 (13.0~33.5)	7.4 (1.7~10.4)	24.0 (12.4~32.4)	25.7 (13.3~34.2)	5.2 (1.2~8.4)
着色度(T)	2.8 (1.3~3.9)	2.7 (1.2~3.7)	1.9 (1.0~2.8)	3.0 (1.3~4.1)	2.8 (1.3~4.3)	1.4 (0.7~2.2)	3.1 (1.4~4.4)	3.0 (1.3~4.1)	1.0 (0.6~1.2)	3.0 (1.1~4.2)	2.9 (1.1~4.2)	0.7 (0.4~1.0)

(反応 O_3 量は mg/l)

图 4-4-5 着色度 (S)₁₀₀ 除去率

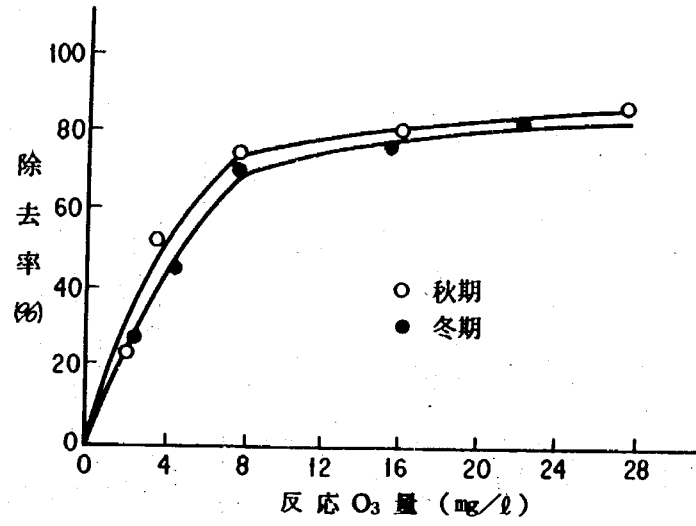


图 4-4-6 着色度 (S)₁₀ 除去率

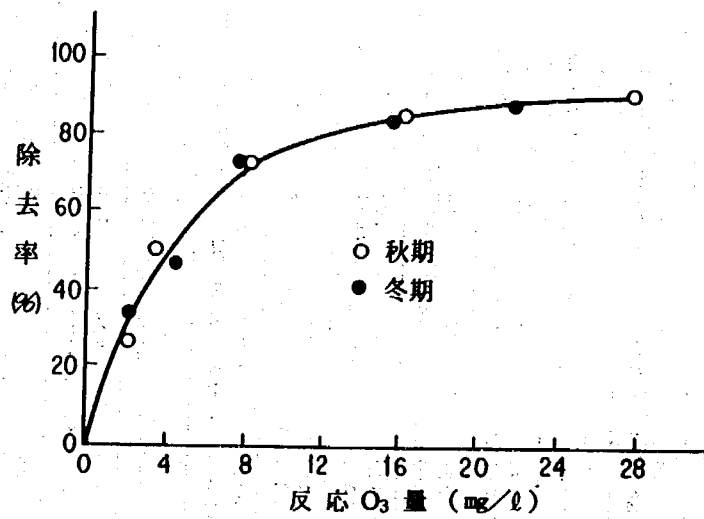


図4-4-7 着色度 (T) 除去率

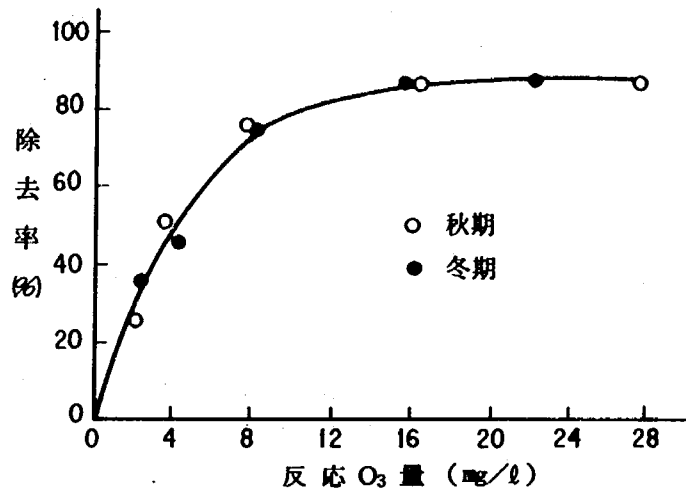


図4-4-8 反応 O_3 量と反応 O_3 量/除去着色度 (S_{100})との関係

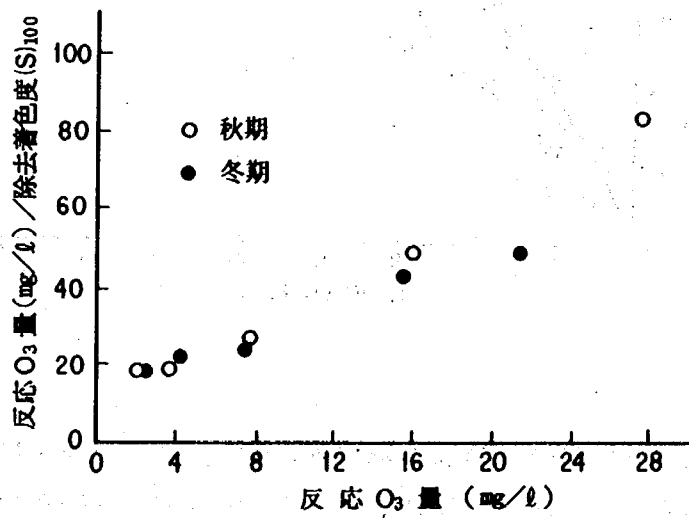


図4-4-9 回分実験による着色度 (S)₁₀₀ 除去率 1)

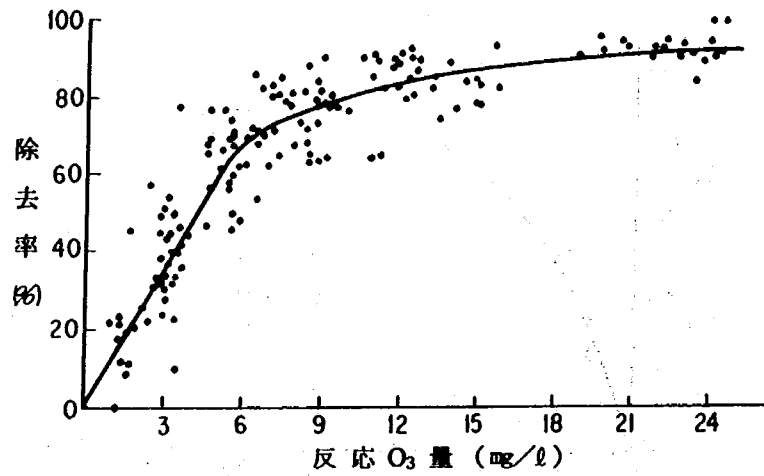
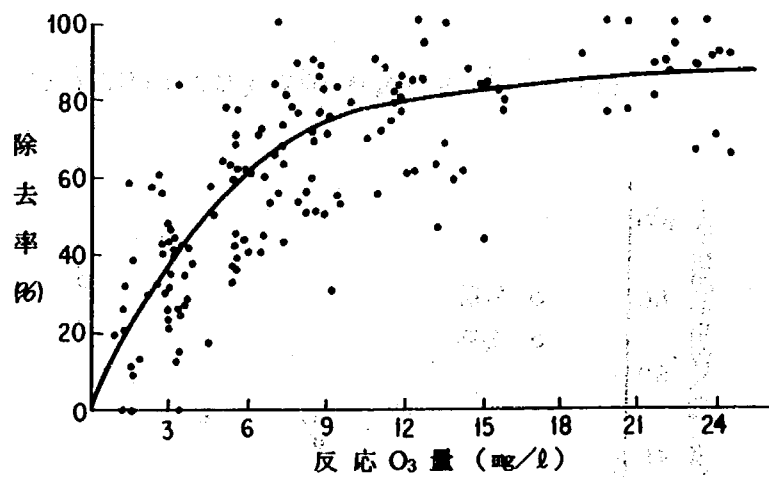


図4-4-10 回分実験による着色度 (T) 除去率 1)



反応 O_3 量に対する着色度 (T) 除去率が着色度 (S)₁₀ 除去率を多少上回っているが、この原因については明らかでない。なぜならば、オゾン は 2 次処理水中の溶解性着色分を最初に酸化し脱色するわけであるから着色度 (T) で溶解性着色分と一緒に表わされる不溶解性着色分が溶解性着色分より以上に脱色処理されていることになるからである。

回分実験結果に比べると連続実験結果の方が劣っていることがわかる。これは回分実験結果と連続実験結果と必ずしも一致せず、回分実験の方が一般的に良い結果となる傾向や、回分実験の2次処理水の水質が今回の実験の水質と比較して非常に良かったことが原因であろう。オゾン酸化により2次処理水の着色度は反応 O_3 量 8 mg/l までは1次反応で除去され、除去着色度 $(S)_{100}$ あたりの反応 O_3 量は $0.45 \sim 0.75 \text{ mg/l}$ であるが、反応 O_3 量が増加するに従い、その単位反応 O_3 量あたりの除去着色度 $(S)_{100}$ は低下することがわかる。

次に活性汚泥処理水をオゾン酸化する場合、処理水のSS、COD、 NO_2-N 等の処理に及ぼす影響については多くの報告例があるが、下水の2次処理水の場合、 NO_2-N はし尿処理水のように高くなく、ほとんどオゾン酸化処理に影響する値でないので、SSによる影響を調査するため2次処理水を濾過した濾過水についても実験してみた。表4-4-2、4より急速濾過による除去率は秋期と冬期で大きく相違しているが秋期で濁度70%、SS85%、COD15%、BOD55%、冬期で濁度30%、SS60%、COD5%、BOD25%程度となっているが、着色度は濾過すると着色度(S)は逆に高くなり、その結果着色度(T)も2次処理水とほとんどかわらない。この事については後述する。前処理として急速濾過を行なった場合の反応 O_3 量と着色度除去率との関係を図4-4-11~13に示す。

図4-4-11 着色度 $(S)_{100}$ 除去率

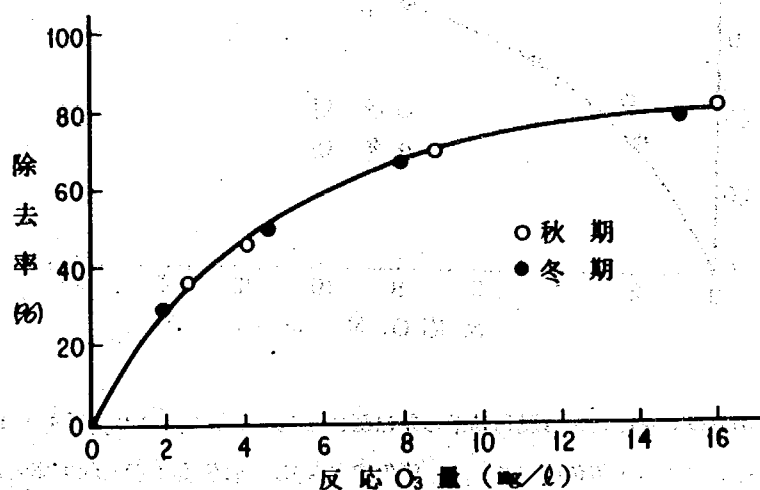


図4-4-12 着色度 (S)₁₀ 除去率

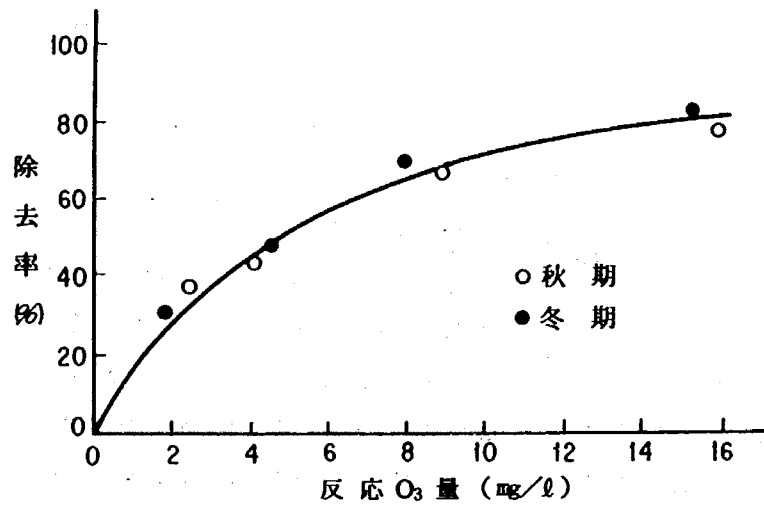
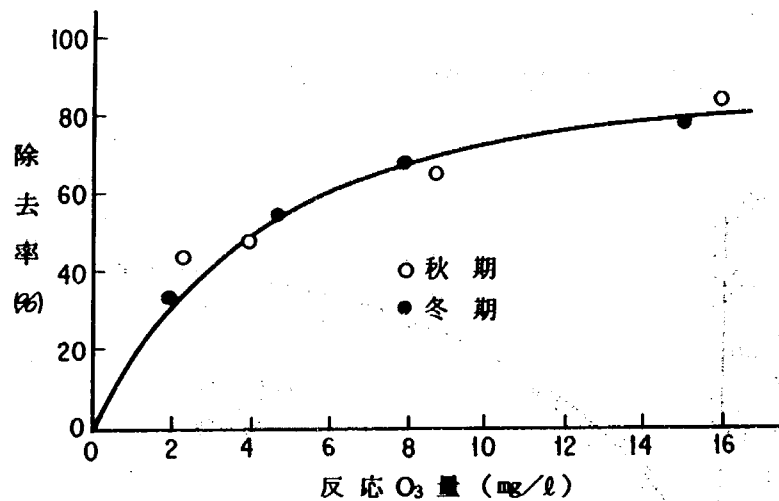


図4-4-13 着色度 (T) 除去率



急速濾過水の場合も季節による脱色効果の差は認められなかった。また、図4-4-5～7の2次処理水と比較してみると着色度 (S)₁₀₀、着色度 (S)₁₀、着色度 (T) 除去率と反応 O₃ 量との関係はほぼ同じ結果となっているが、これは回分実験でも同じ実験結果を得ており、前述したように2次処理水の着色度(S)/着色度(T)が90%と溶解性着色分による着色比率が高く、しかも溶解性着色分は親水性染料である反応染料による着色であるため、オゾンが2次処理水中の不溶解物質に影響されず、溶解度の大きい染料分子の不飽和結合団を攻撃し、その発色機構を破壊するためである。

従って溶解度の大きい物質により着色している2次処理水のオゾン酸化による脱色は2次処理水中のSS等の濁質分に影響されずに脱色出来ることから、前処理としてあえて急速濾過を行なう必要がないことが明らかとなった。

次にオゾナイザの 印加電圧を一定にし発生オゾン量をほぼ同量にして2次処理水を酸化処理する場合の曜日、時間変動について表わしたものが図4-4-14~15である。図4-4-14は発生オゾン量を3.8~5.3mg/処理水(l)とするとオゾン吸収効率が74~89%で、反応オゾン量としては3.4~4.4mg/lで処理した結果である。除去着色度(S)/反応O₃量(mg)は月曜日を除外すれば2次処理水の着色度(S)₁₀₀とはあまり関係がなく、1.8~2.5で、ただ、月曜日だけは2次処理水の着色度(S)₁₀₀が7.3と低いため他の曜日と比べ1/3程度の値となっている。図4-4-15は図4-4-14と同様反応O₃量として4mg/l程度で処理した結果であるが、図4-4-14とは異なり多少なりとも除去着色度(S)/反応O₃量は2次処理水の着色度(S)₁₀₀が高いと大きく、低いと小さいという関連性もあるけれども一部例外も認められる。

5)
海賀らはし尿処理水のオゾン処理による脱色方法として色度によるオゾン注入量制御について報告しているが、下水と染色工場排水の混合下水の2次処理水のオゾン酸化による脱色処理を行なう場合、2次処理水として一定の着色度まで脱色する場合、2次処理水の可視部の吸光度によりオゾン量を制御して処理する方法が最も良い方法であると思われるが、前述した様に着色度とは別に他の水質も多少脱色処理に影響していることに注意する必要がある。

図4-4-16にオゾン酸化処理による2次処理水の溶解性着色分の色度図を示したが、2次処理水の色相はだいたい赤からオゾンにより酸化分解され、だいたい、帯黄だいたい、黄へと変換し、

図4-4-14 オゾン処理の曜日変動 (79, 12, 3~9)

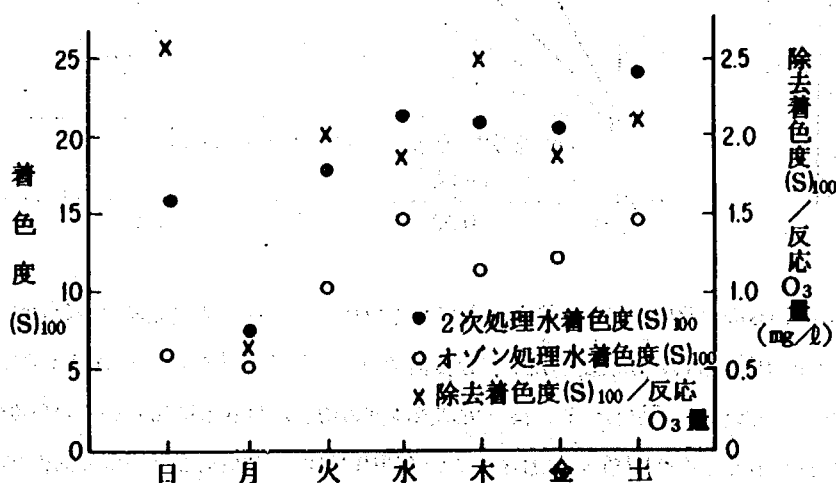


図4-4-15 オゾン処理の時間変動 (79, 10, 11~12)

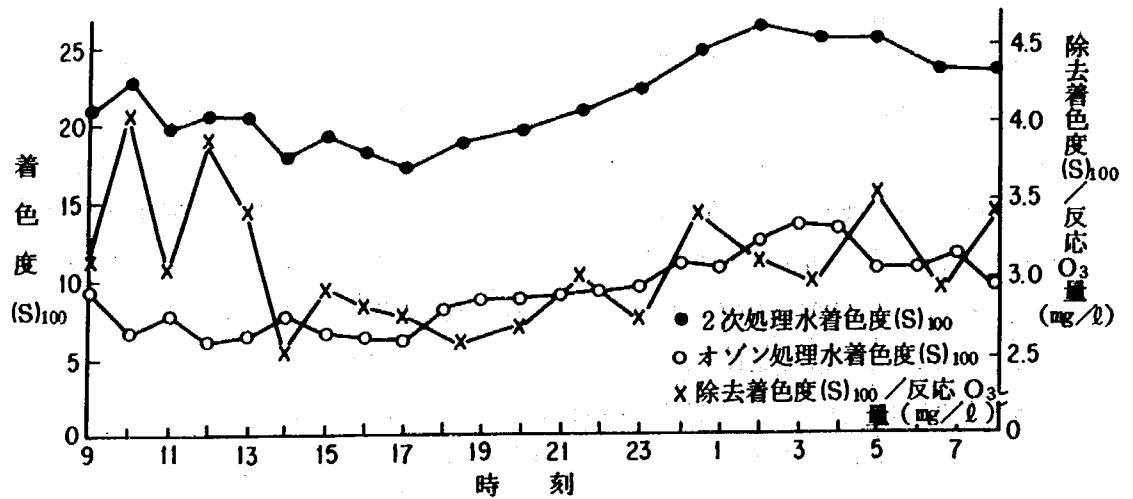
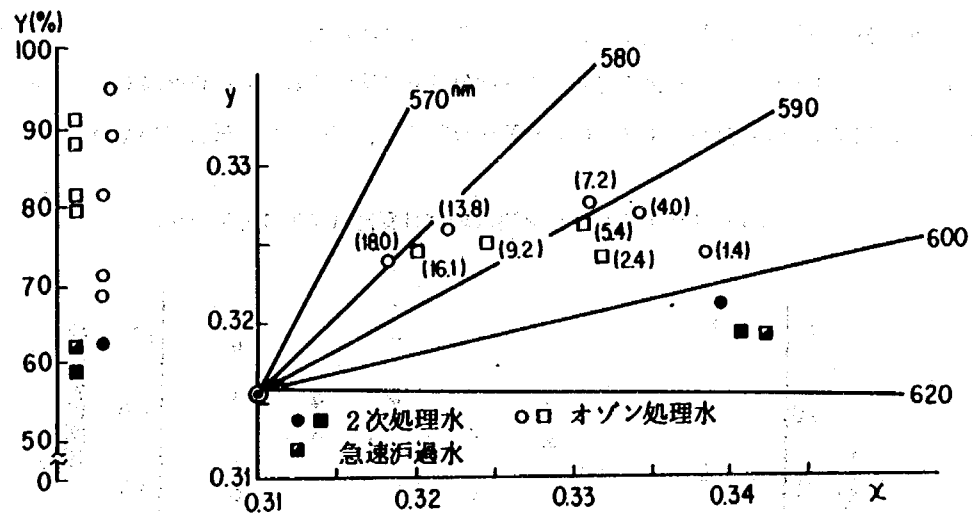


図4-4-16 オゾン処理の色度図 (溶解性着色分)



刺激純度の減少、明度の増加で脱色されていく様子がわかる。2次処理水を急速濾過すると着色度 (S) が若干増加することは前述したが、色度図でみると急速濾過をすると明度は増加するが、刺激純度も増加していることがわかる。従って刺激純度の増加が明度の増加という着色度 (S) を減少させる現象を打ち消して着色度 (S) を増加させている原因だが、この様な事はやはり活性炭のカラム連続通水実験の時にも見られた。2次処理水中の $0.45 \mu m$ 以下の染料以外の物質が除去され、染料によ

る着色がより彩やかになったことであるが、しかし、光の吸収、散乱に関与し2次処理水の着色度(S)として表わされている物質が除去されれば、光の吸収、散乱がそれだけ減少するわけであるから着色度(S)としては減少すると思われるが逆の現象となった。このことはメンブランフィルター(0.45 μ)の濾過条件の相違から生じているとしか考えられない。すなわち、2次処理水を直接メンブランフィルターにて濾過する場合、急速濾過水を濾過する場合と比較して、2次処理水中の濁質が、フィルターの孔径を小さくし、その分だけ着色度(S)として小さくなったと思われる。

下水2次処理水のオゾン処理による濁度、SS、COD、BOD、大腸菌群数、窒素の除去については数多くの報告例⁶⁾があるが、本実験において着色度以外の2次処理水の水質変化について述べる。PHは表4-4-1~4で明らかなようにオゾン処理すると少しアルカリ性に傾く。これは合

図4-4-17 オゾン酸化処理による濁度、SS除去

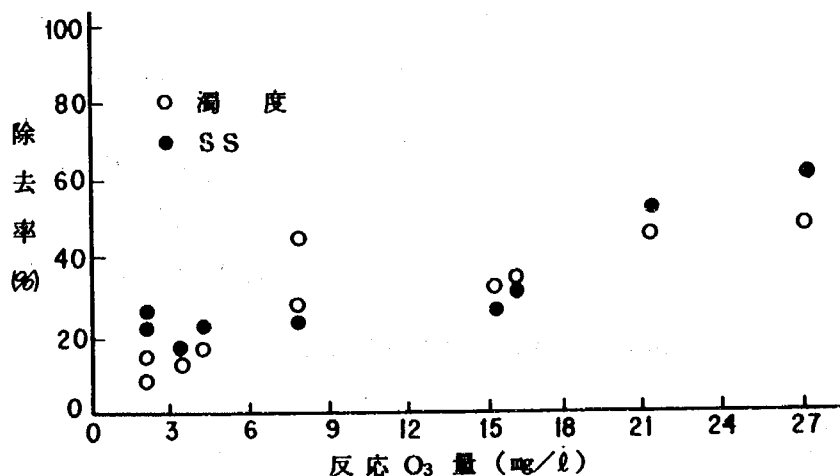
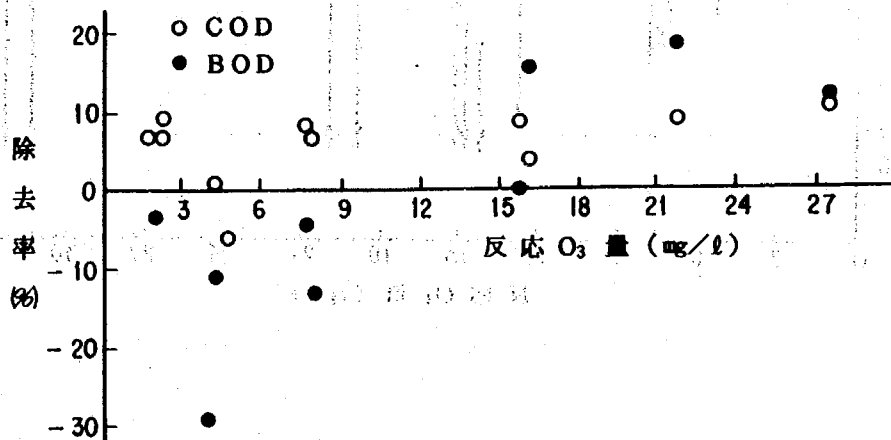
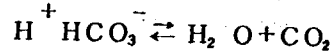


図4-4-18 オゾン酸化処理によるCOD、BOD除去



7)

田らが次式で表わしているように、曝気により炭酸ガスが放散されて平衡関係が右に進み、その結



果PHを上昇させるように作用しているからである。濁度、SSの除去は反応 O_3 量の増加と共に除去率が向上しているが、これは固形SSが溶解性SSへの転化するためである。⁸⁾しかし、着色度除去の様な安定した処理ではなく、このことはCOD、BOD除去についても言え、2次処理水のオゾン処理によるCOD除去について合田らは消費オゾン/除去CODcrの値が2程度で、BODはオゾンとの初期反応に増加し、そのまゝ一定になると報告しているが、図4-4-18からCOD除去と反応オゾン量との一定関係は認められなかったが、BODについては $10\text{mg}/\ell$ 程度までの反応オゾン量の場合、BODが増加し、 $10\text{mg}/\ell$ 以上では減少している。⁴⁾宗宮が、2次処理水とオゾン処理水を分子分画し、オゾン処理によって分子量5,000以上の高分子の有機物が消失することがCOD除去となって現われていると述べているが、本実験においてCOD除去があまり効果が認められなかったのは、本市中心部浄化センターでは家庭污水と同時に染色工場排水等の工場排水によるCOD負荷もあり、そのCOD成分が低分子ということが原因とも考えられるが、これは分子分画してみなければなんとも言えない。

急速濾過処理水をオゾン処理した場合も、濁度、SS、COD、BOD除去と反応 O_3 量との関係はほぼ2次処理水と同様であった。

大腸菌群数の除去については図4-4-19～20に示す通りである。

図4-4-19 2次処理水の滅菌

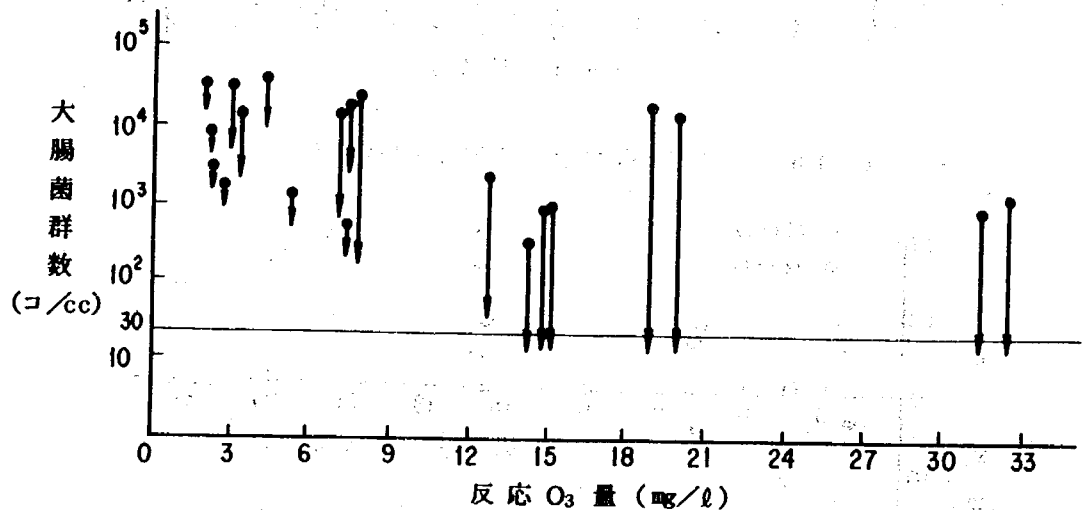
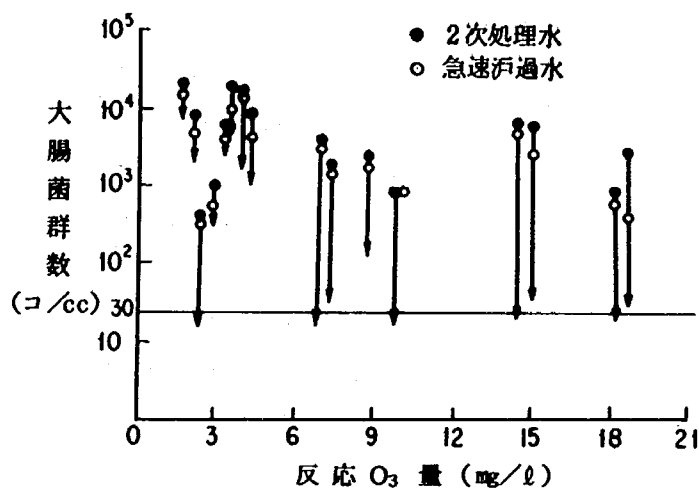


図 4-4-20 急速濾過水の滅菌



2次処理水中の大腸菌群数のバラツキが大きい見にくけれども、反応O₃量が多くなれば滅菌効果が向上していることがわかるがSSによる滅菌効果への影響は明らかでない。室業関係については試験回数が少なかったため今回の実験ではオゾン処理による効果については昭和55年度における春、夏期の実験結果と共に報告することとする。

4-5 ま と め

2次処理水中に残留している染料による着色分を処理能力1.5~2.0m³/Hrのオゾン酸化パイロットランプにてオゾン処理しその脱色効果を求めた。染色工場排水は季節による水質変動あるものと予想されたため、通年実験を行なう事とし、今回は秋、冬期の実験結果について報告した。

2次処理水の水質変動を調査したところ、時間、日、季節変動が認められ、着色度だけをとりえてみると時間変動はAM0.00ごろmaxとなりPM0.00ごろminとなる傾向を示しているが、時間変動より日変動(曜日変動)がより大きい。染色工場排水が流入していない日は着色度(S)₁₀₀は10以下であるが、流入している日は30以上にもなる。季節変動については秋期の着色度が夏、冬期に比較して低いが、これは秋期は染色工場の操業低下が原因である。2次処理水の色相(溶解性着色分)は染色工場排水の影響を受けている場合はだいたい色系、影響を受けない場合は一般汚水の着色である黄色を呈していた。

オゾン酸化処理による2次処理水の脱色は着色度(S)/着色度(T)が約90%と溶解性着色分による比率が高く、しかも反応染料排水による着色であるため効果も大きく、反応O₃量5mg/lで着色度除去率として50%、1.5~2.0mg/lで80%以上の除去率を得ることが出来た。急速濾過で2次処理水

のSSを除去した急速濾過水についても実験したところ、2次処理水を直接オゾン処理した場合と比較して何ら脱色効果については変わらず、SSの脱色処理に及ぼす影響は認められなかった。オゾン酸化処理による脱色処理は反応 O_3 量として $8\text{mg}/\ell$ 程度までは除去着色度(S_{100} あたりの反応 O_3 量は $0.45\sim 0.75\text{mg}/\ell$ の1次反応で脱色処理出来るが、 $8\text{mg}/\ell$ 以上になると単位オゾン量あたりの除去着色度(S_{100})は低下する。オゾン処理による脱色処理効果は今回の秋、冬期についての季節変動はあまりないが、日変動(曜日変動)、時間変動は明らかに認められた。これは2次処理水の着色度の変動から生じた結果が主であるが、着色度以外の水質にも多少影響されているようだ。

着色度とは別に濁度、SS、COD、BOD等の測定も行なったのでオゾン処理による除去効果を求めてみたけれども、濁度、SS、大腸菌群数は反応 O_3 量が増加すれば除去効果も大きくなるが、BODは初期反応 O_3 量で逆に増加し、反応 O_3 量 $15\text{mg}/\ell$ 以上では $10\sim 20\%$ の除去が可能、CODは反応 O_3 量との一定関係を見い出すことが出来ない実験結果となった。

<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：「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
- 3) 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54年
- 4) 例えば、宗宮功：「3次処理におけるオゾン処理」下水道協会誌 Vol110, №109 (1973)
高木良一、上田清勝、吉水鎮男：「オゾン処理によるし尿2次処理水の脱色」
第15回下水道研究発表会講演集(1978)
- 5) 海賀信好、柏原弘、武知太一：「色度によるオゾン注入量制御」
第16回下水道研究発表会講演集(1979)
- 6) 例えば、合田健、宗宮功、河原長美：「2次処理水のオゾン処理」
下水道協会誌, Vol 110, №112, (1973)
合田健、宗宮功、山田春美：「オゾン処理によるアンモニア性窒素の挙動」
用水と廃水 Vol 15, №10 (1973)
河原長美、宗宮功、合田健、佐藤純弘：「汚水の殺菌剤としてのオゾン」
土木学会論文報告集 第265号 (1977)
- 7) 合田健、宗宮功、河原長美：「オゾン処理におけるPHの影響について」
土木学会第28回年次学術講演会講演概要集 (1973)
- 8) 宗宮功、河原長美：「2次処理水の水質とオゾン処理の効果」
水処理技術 Vol 16, №12, (1975)

5 着色物質を排出する工場排水の脱色に関する生物，物理化学的実験

5-1 はじめに

各種類の染料による着色排水の物理化学的処理による脱色効果はすでに明らかにした通りであるが、^{1) 2)} 染色工場の多くは1染料だけを使用して染色加工しているのではなく、多種類の染料を使用して染色加工しており、除害施設方式で脱色処理を行なう場合、あるいは共同除害施設方式、特定公共下水道方式で脱色処理を行なう場合には、やはり多種類の染料による着色排水の脱色処理についても実験する必要があるため、本年度は綿の染色に用いられる反応染料、合繊の染色に用いられる分散・建染染料、絹・ウールの染色に用いられる酸性染料と代表的な4染料による混合着色排水を対象として生物、物理化学的処理による脱色効果と汚濁物質除去効果について実験した。

5-2 実験に供した試料

実験に供した排水は前述したように反応染料を使用している工場、分散・建染染料を使用している工場、酸性染料を使用している工場を浜松市内の染色工場から抽出し、その工場排水とした。抽出した染色工場は表5-2-1に示す通りである。これらの工場の作業内容と工程、及び排水の水質性状^{1) 2)}についてはすでに報告している。

表5-2-1 試料を採取した工場

	染色工場名
反応染料排水	遠州染工俣
分散・建染染料排水	大同染工俣
酸性染料排水	中富染工俣

実験に供した試料はこれら3工場排水を等量づつ混合して実験試料とした。実験試料の水質はそれぞれの実験により多少異なるため各実験毎に5-4-1～5に示す。

5-3 実験方法

5-3-1 活性汚泥処理

実験に使用した装置は図5-3-1に示すとおりである。最初沈殿池4ℓ，エアレーションタンク18ℓ，最終沈殿池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5-3-1に示す通りである。

図 5-3-1 実験装置の概要

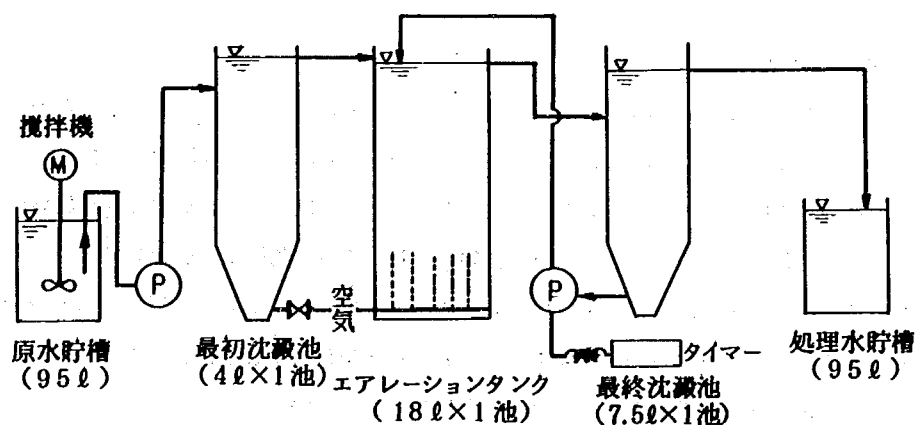


表 5-3-1 実験条件及び実験期間

処 理 水 量	5.5 ℓ/min
最初沈殿池沈殿時間	約 1.2 hr
エアレーション時間	約 5.5 hr
最終沈殿池沈殿時間	約 2.3 hr
エアレーションタンク内温度	20℃
エアレーション方式	標準活性汚泥法
実 験 期 間	44日間 (前半の14日間は馴致期間)

原水は毎日調整し、反応、分散、建染染料排水はアルカリ性のため硫酸にてPHを約7.0にした後、原水貯槽に入れ微量定量ポンプより処理装置に送水する。なお実験中に原水中の浮遊物質が沈殿するのを防ぐため、原水貯槽において常時緩速攪拌を行なった。

最初沈殿池の生汚泥は最初沈殿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、その結果から汚泥量を決めた。エアレーションは塩化ビニール製の細管に細孔をあけ、空気はエアータンクにて送気し、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44日間として実験を行なった。

5-3-2 オゾン酸化処理

本実験は図5-3-2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 5-3-2 回分実験装置

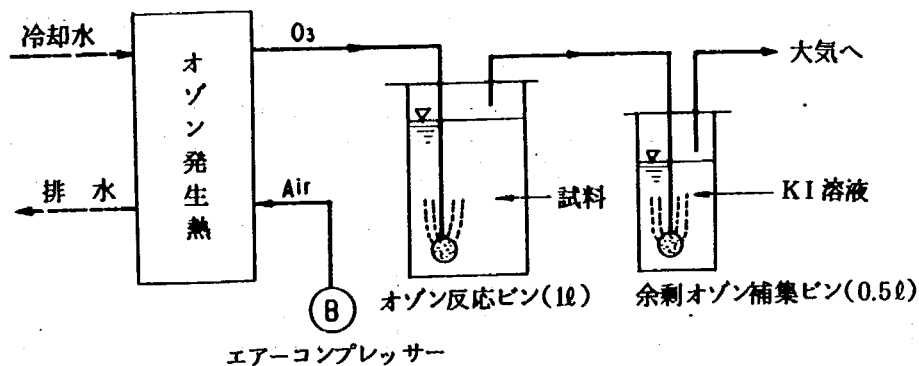


表 5-3-2 オゾン発生機の仕様

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	1.5ℓ/min
	生 成 量	0.9g/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	0.1ℓ/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て、異なった試料について10回以上実験した。

5-3-3 凝集沈殿処理

凝集沈殿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、使用した凝集剤は表5-3-3に示す通りである。凝集剤の添加量はそれぞれ予備実験を行なって決め、添加量は表5-3-3の摘要欄に示したもので算出した。なお、異なった試料について各凝集剤とも10回実験を行なった。凝集PHは硫酸アルミニウム、塩化第二鉄は7.0、硫酸第一鉄は10.0としPH調整剤としては消石灰を用いた。攪拌条件は急速攪拌（150rpm）で3分、中速攪拌（80rpm）で1分、緩速攪拌（50rpm）で5分間の攪拌時間で、また凝集剤を併用する場合はそれぞれ5、2、10分とした。攪拌終了後30分間静置し、その上澄液500mlを採取し凝集沈殿処理水とした。

表 5-3-3 使用した薬品・凝集剤

	薬 品 名	摘 要
無 機 凝 集 剤	硫 酸 バ ン ド	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 \sim 18 H_2O$ 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	$FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ 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	東亜合成樹脂製A-101
	カチオン系高分子凝集剤	" C-10

5-3-4 活性炭吸着処理

活性炭吸着実験としては等温吸着実験だけについて行なった。実験に供した活性炭としては表5-3-4に示す通りである。

供試炭を乳鉢にて粉碎して100meshのフルイに通過したものを105~110℃に調節した恒温乾燥器中で2時間乾燥しデシケーター中で放冷した。そして容量500mlの共栓三角フラスコにこの試供炭を所定量添加し、これにミリポアフィルター（孔径1μ）で吸引ろ過した供試料500mlを加えよく振り混ぜ、20℃に調整した恒温室に一昼夜放置した後、着色度を測定した。なお一部の活性炭については活性炭によるCOD、BODの吸着能を調べるため、COD、BODについても測定した。表5-3-4の8種類の活性炭について異なった試料にて10回等温吸着実験を行なった。

2)
表 5-3-4 実験に供した活性炭とその特性

項目 供試炭名	粒 度 mesh or No.	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 (mg/g)	ベンゼン 吸着量 (%)
ビッグバ ーグ 社 Calgon SGL	0.65~ 0.80 篩 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		
ビックバ ーグ 社 Calgon CAL	0.50~ 0.60 篩 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- 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(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 DSW1	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	
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
三菱化成 工業KK Diahope 008	0.42~ 1.68 篩 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 EPA法	170~ 210 JIS K1470	

5-3-5 併用処理

併用処理は5-3-1~4の各単独処理では期待した脱色効果や、BOD、COD除去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効果が向上する場合について実験を行なった。併用の方法は次の通りである。

- (1) 活性汚泥処理と凝集沈殿処理、オゾン酸化処理、活性炭吸着処理との併用
- (2) 凝集沈殿処理とオゾン酸化処理、活性炭吸着処理との併用

各々の実験方法は5-3-1~4とは同様である。

水質試験項目は水温、PH、濁度、SS、COD、BOD、ヨウ素消費量、アルカリ度、吸光度(S)、吸光度(T)、着色度(S)、着色度(T)を、活性汚泥処理においては全N、全Pとエアレーションタンク内水質をそれぞれ各処理法の必要性に応じて測定した。着色度(S)、着色度(T)の測定セル長は10mmで測定し、着色度の測定方法は「工場排水等に起因する着色の評価方法と脱色に関する調査報告書(昭和52年)」P27の方法により、その他は下水試験方法、工場排水試験方法、また全Pは混合試薬法により測定した。

5-4 実験結果と考察

5-4-1 活性汚泥処理

実験に供した各着色排水の水質を表5-4-1、これらを等量つつ混合した実験原水の水質を表5-4-2に示す。各着色排水の水質がかなり変動しているが、染色業は排水の水質の変動が著し

表 5-4-1 各着色排水の水質

排水種類 水質項目		反 応 染 料 系	酸 性 染 料 系	分散・建染染料系
濁 度 (度)		148.8 (104.0~222.0)	19.2 (2.3~50.0)	14.4 (2.6~34.4)
ヨウ素消費量 (mg/l)		5.8 (0~12.7)	42.0 (1.3~82.6)	798.9 (127.0~203.2)
S S (mg/l)		49.6 (18.7~67.0)	36.5 (5.8~116.7)	7.9 (1.2~14.0)
C O D (mg/l)		142.5 (120.0~152.8)	49.4 (3.4~122.0)	196.7 (46.2~520.0)
着 色 度	(S) ₁₀₀	94.8 (90.1~100.3)	33.2 (5.5~94.7)	73.6 (40.0~108.9)
	(S) ₁₀	15.5 (12.3~38.9)	5.2 (0.7~18.9)	27.4 (4.7~67.2)
	(T) ₁₀	32.9 (26.3~43.9)	9.4 (2.6~34.4)	29.2 (4.8~70.5)
着色度(S) ₁₀ /着色度(T) ₁₀		59.5 (39.5~88.6)	56.9 (11.2~87.5)	89.6 (67.9~97.9)

い業種なので一定した水質を得ることは不可能に近く、この様な結果になった。各項目別に見ると濁度は反応、ヨウ素消費量は分散、建染、SS、COD、着色度は反応及び分散、建染染料排水が高くなっている。また、これらを混合した原水の全N、全Pは表5-4-2より生物処理が可能とされているBOD:N:P=100:5:1の範囲に入るだけは含まれていたため、尿素、リン

表 5-4-2 本実験に供した原水の水質

濁 度 (度)	ヨウ素消費量(mg/l)	S S (mg/l)	C O D (mg/l)	B O D (mg/l)	
58.9 (28.5~110.6)	85.9 (11.4~302.4)	38.0 (11.3~68.0)	84.6 (46.2~154.3)	126.7 (84.0~209.0)	
全 N (mg/l)	全 P(mg/l)	着色度(S ₁₀₀)	着色度(S ₁₀)	着色度(T ₁₀)	着色度(S) /着色度(T)
31.3 (21.6~55.7)	1.6 (0.7~2.4)	83.3 (52.5~116.0)	16.9 (7.2~33.1)	24.4 (10.6~41.9)	68.9 (45.9~85.9)

酸等の栄養源は添加しなかった。着色度(S) / 着色度(T) 値が平均値で 68.9%と高く溶解性着色分による着色割合が高い。各着色排水の着色度(S) / 着色度(T) 値を見ると各着色排水とも高いが、特に分散、建染系の排水が高く、この排水の影響が強く出ていることがわかる。

表 5-4-3 処理水の水質

濁 度 (度)	ヨウ素消費量 (mg/l)	S S (mg/l)	C O D (mg/l)
19.3 (8.9~ 39.8)	20.9 (2.5 ~118.1)	25.5 (10.0~47.2)	48.0 (31.7~82.0)
B O D (mg/l)	着色度(S) ₁₀₀	着色度(S) ₁₀	着色度(T) ₁₀
68.7 (42.5~133.3)	83.0 (54.5~108.4)	16.0 (7.2~32.9)	20.8 (7.0~38.2)

表 5-4-4 エアレーションタンク内の性状

P H	D O (mg/l)	S V (%)	MLSS (mg/l)	S V I	BOD負荷 (kg/kg-SS・日)
7.4 (6.6~8.0)	0.6 (0~2.1)	26.0 (10.0~48.0)	1802 (966~2518)	147 (84~213)	0.23 (0.12~0.35)

この原水を活性汚泥処理した二次処理水の水質を表5-4-3, その時のエアレーションタンク内の性状を表5-4-4に示す。また、濁度, SS, COD, 着色度等の平均除去率を図5-4-1-1, それらの実験期間中の除去率変化を図5-4-1-2-(1)~(4)に示す。

図5-4-1-1より濁度, ヨウ素消費量の除去率が約60%と中でも良い。ヨウ素消費量分は活性汚泥処理におけるエアレーションで酸化されて除去出来ることがわかったが通常の空気量より相当多量の空気を送気しなければならず, 実際の運転においては維持管理を徹底しなければならなかったと思われる。

図 5-4-1-(1) 混合染料排水の活性汚泥処理による
濁度、SS、COD、着色度等の平均除去率

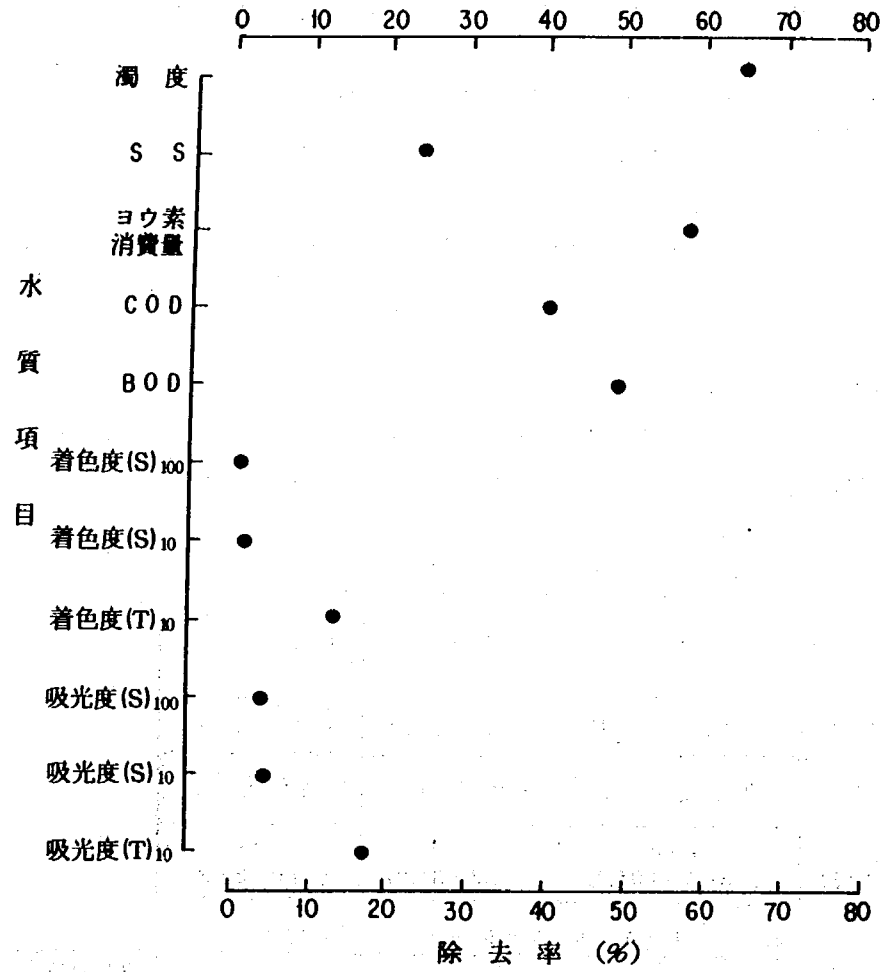
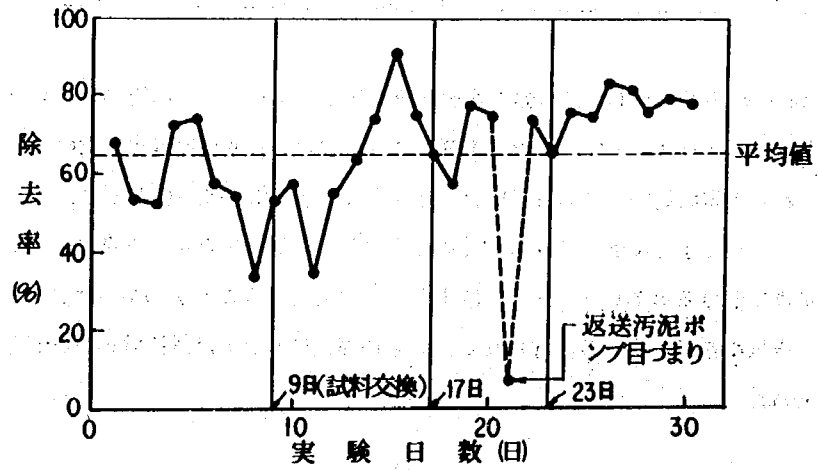
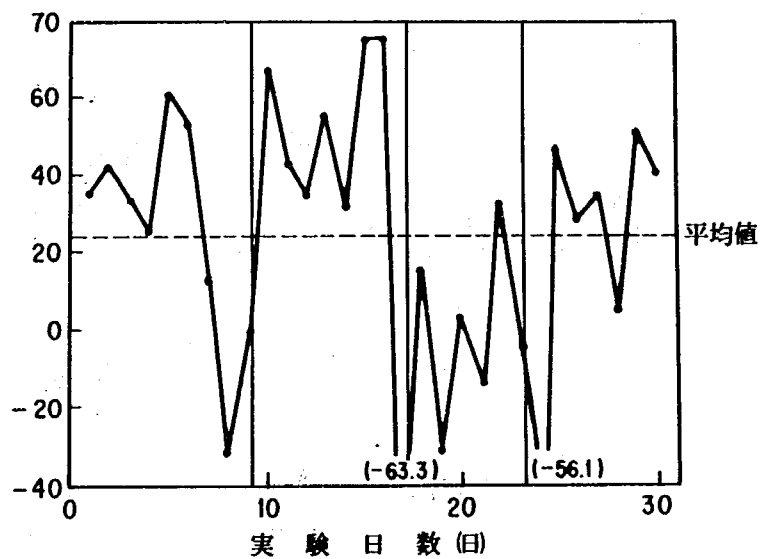


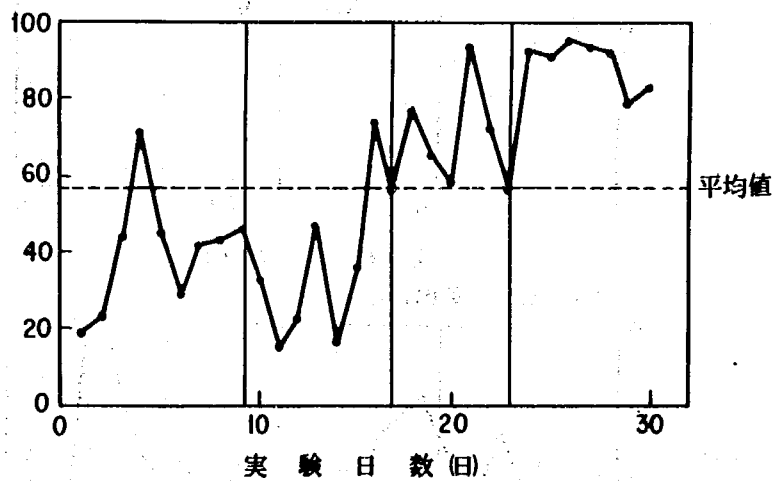
図 5-4-1-(2) 混合染料排水の活性汚泥処理による除去率変化
(1) 濁度



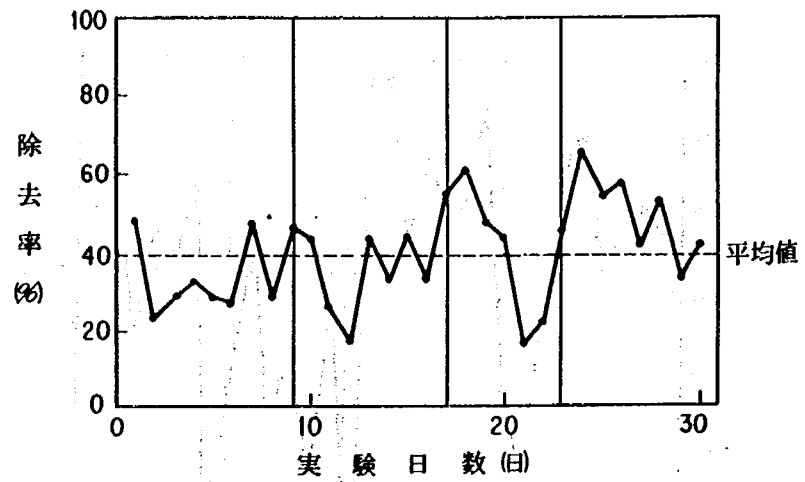
(四) S S



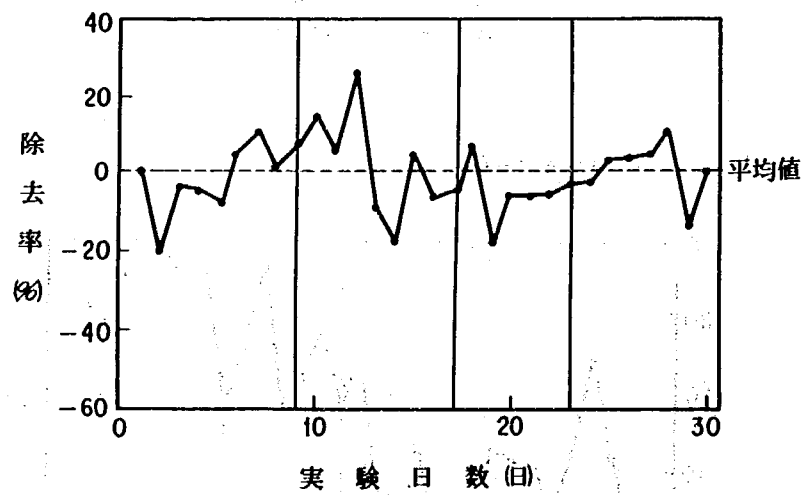
(ノ) ヨウ素消費量



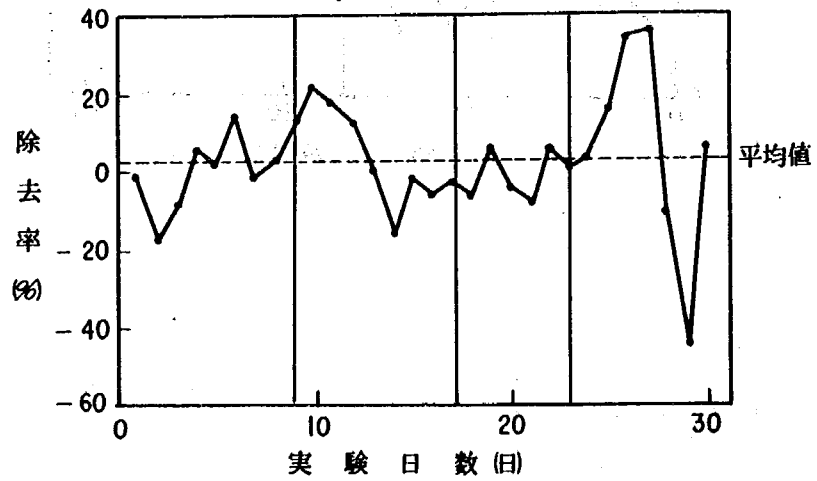
(=) COD

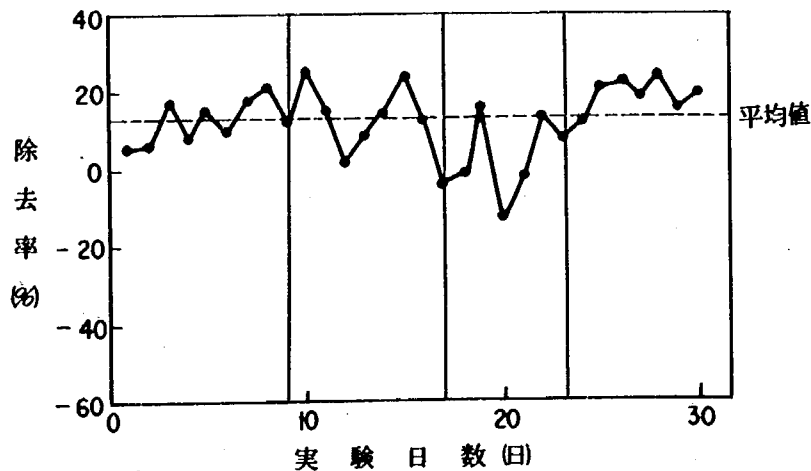


(+) 着色度 (S_{100})



(-) 着色度 (S_{10})

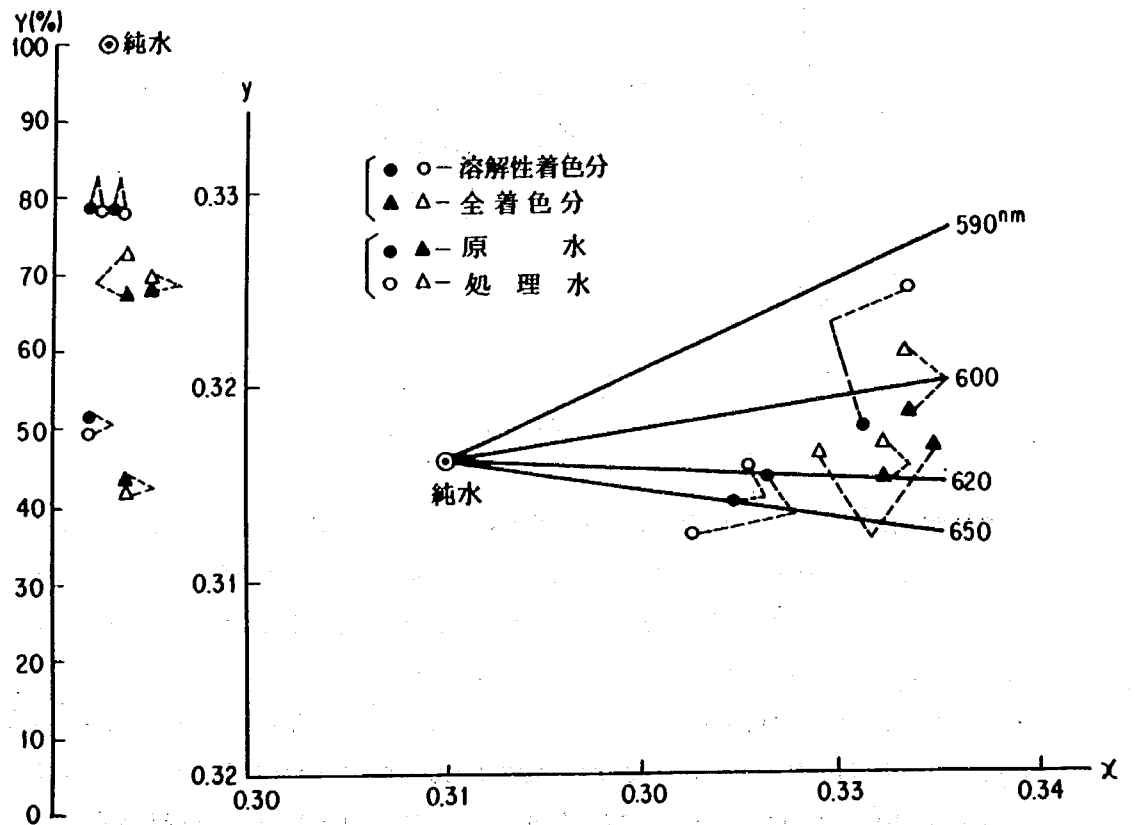


(1) 着色度 (T_{10})

SSの除去率が約20%と悪いが、これは実験期間中に原水のSS濃度が 15mg/l 前後の試料があったため、この期間中は同除去率は0%に近く、時にはマイナスの時もあり、これが平均除去率を求めた場合に影響していると思われる。COD、BODの除去率を比較するとBODの方が約10%程度良い。活性汚泥処理は生物で分解可能な物質を対象としていることを考えれば、それらの指標としているBODがCODより良い除去率になったことは当然とも思われる。着色度の除去率が非常に悪いが、前述した表5-4-2の原水の着色度(S)/着色度(T)値が約70%と高く、溶解性着色分による着色割合が高いためである。また、図5-4-2に示した色度図からも刺激純度、明度が殆んど変化なく、脱色されていないことが明らかである。

図5-4-1-(2)の実験期間中の除去率変化より、染料除去の低下や離脱などの傾向などは見られなく、COD、着色度に比べて、濁度、SS、ヨウ素消費量等の除去率の変動が激しい。これは図中に縦の実線に示してあるように、実験に使用した試料の変ったことによることによる変動と思われる。要するに排水の性状による変動と考えられる。

図5-4-2 混合染料排水の活性汚泥処理の色度図



以上、反応、酸性、建染、分散染料排水を含む混合染料の活性汚泥処理実験を行なったが、染色排水中には染料、還元剤、界面活性剤、その他の有害物を含有するために適当に希釈し、かつ微生物にたいする生育条件、とくに栄養のバランスについて考慮する必要がある、これらを勘案して染色排水を生物処理する場合下水との混合処理の研究並びに実運転の報告がなされている。安田、^{3) 4)} 5) 6) 7) 8) 9) 10) 11) 中西らは染色排水中の染料等の含有物質が活性汚泥処理に悪影響を及ぼしていると報告しているし、2の実験でも活性汚泥混合液の酸性化とか、SVIが非常に増加した等の現象が認められたが、本実験ではBODに対するN、Pの比率も生物処理可能な値となっており、COD、BOD除去率も50~60%得られ、SVIも150前後と正常な活性汚泥処理が出来た。

5-4-2 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 実験に供した試料の水質

	分散 染料排水	酸性染料排水	反応染料排水	混合染料排水
水 温 (°C)	—	—	—	17.5 (14.0~24.0)
P H	10.3 (5.7~11.2)	7.1 (6.2~8.4)	9.8 (6.4~12.2)	9.5 (6.5~11.6)
濁 度 (度)	12.1 (3.5~27.5)	37.0 (1.4~195)	31.8 (1.4~155)	35.2 (5.2~74.2)
S S (mg/l)	6.4 (1.6~16.8)	16.0 (1.6~53.0)	40.0 (4.0~95.0)	21.1 (3.5~50.8)
C O D (mg/l)	88.3 (30.8~490)	67.1 (16.5~135)	189 (9.9~539)	119 (37.7~242)
B O D (mg/l)	—	—	—	228 (41.4~446)
ヨウ素消費量 (mg/l)	153 (0~1067)	28.9 (0~68.7)	74.0 (0~381)	92.2 (0~310)
着 色 度 (S) ₁₀	9.5 (1.8~45.7)	11.9 (0.7~97.9)	34.7 (0.9~104.8)	22.9 (2.7~68.6)
着 色 度 (T) ₁₀	11.5 (4.2~55.1)	16.0 (1.9~103.3)	39.2 (1.0~106.2)	25.7 (3.1~71.4)

なお混合染料排水は表5-4-5に示した分散・建染染料、酸性染料、反応染料排水を等量ずつ混合したものである。混合染料排水の水質をみるとPHは高く、濁度、SSはそれ程高くなく、ヨウ素消費量は分散・建染染料排水のヨウ素消費量で左右され、分散・建染染料排水のヨウ素消費量が高い場合はオゾン酸化に影響を及ぼす値となっている。着色度は反応染料排水による着色比率が高く、着色度(S)/着色度(T)は約90%と溶解性着色分による着色比率が高いことがわかる。

オゾン酸化処理による各水質の除去率を図5-4-3~8に示す。

図 5-4-3 着色度(S)の除去

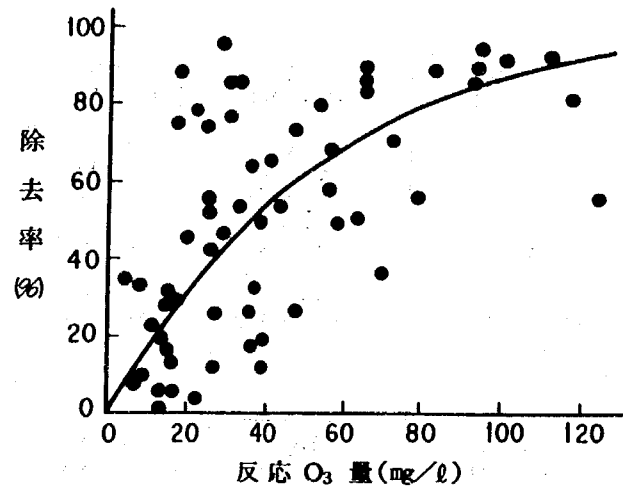


図 5-4-4 着色度(T)の除去

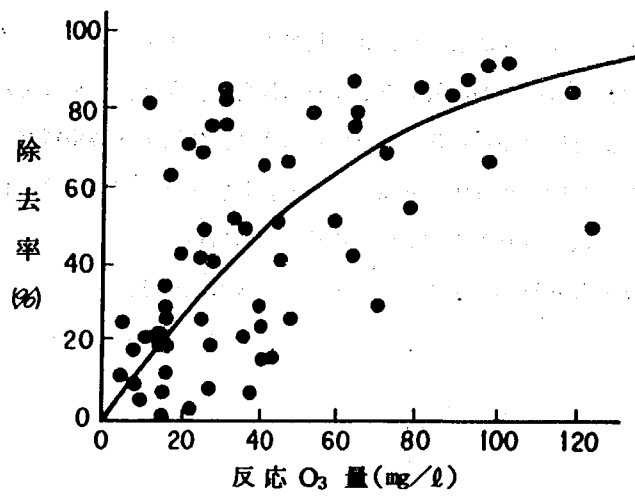


図 5-4-5 濁度の除去

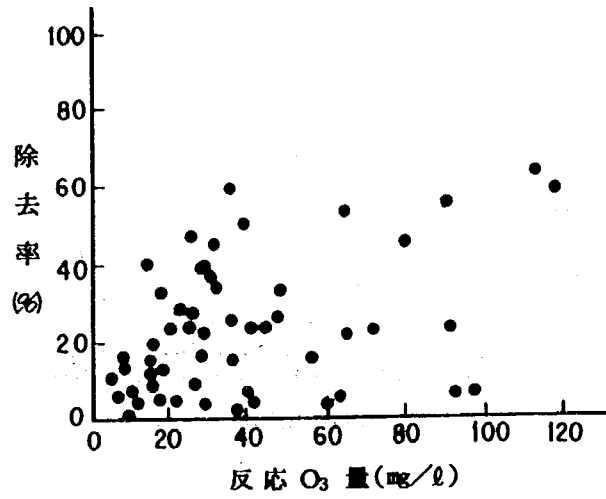


図 5-4-6 CODの除去

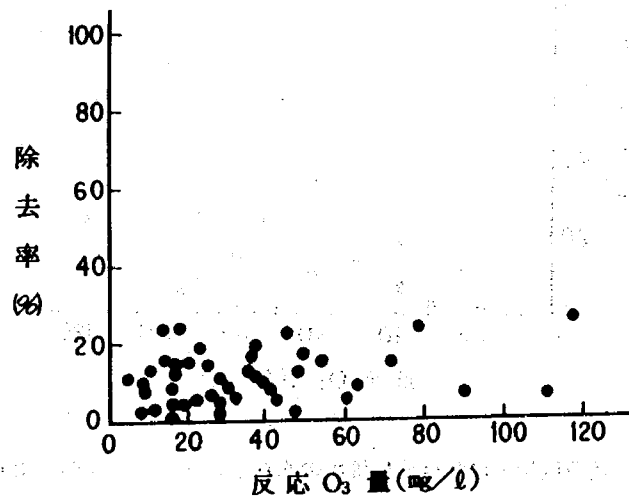


図 5-4-7 SS の除去

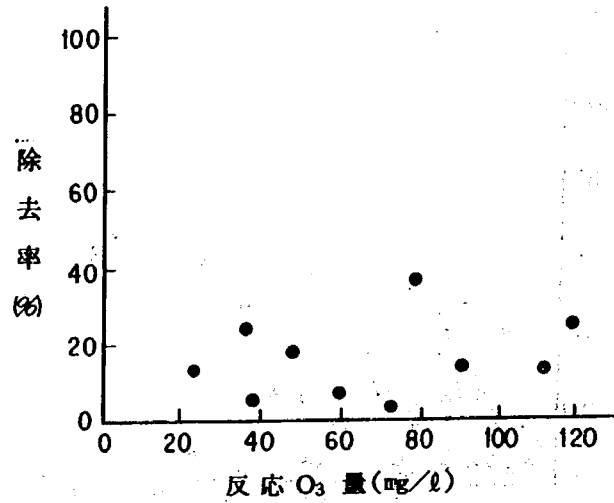
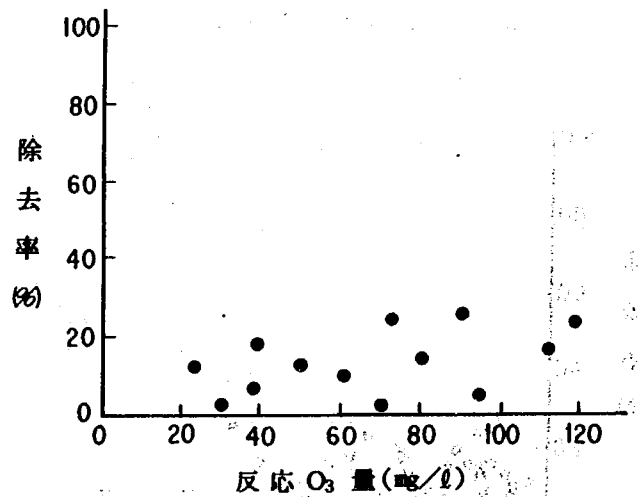


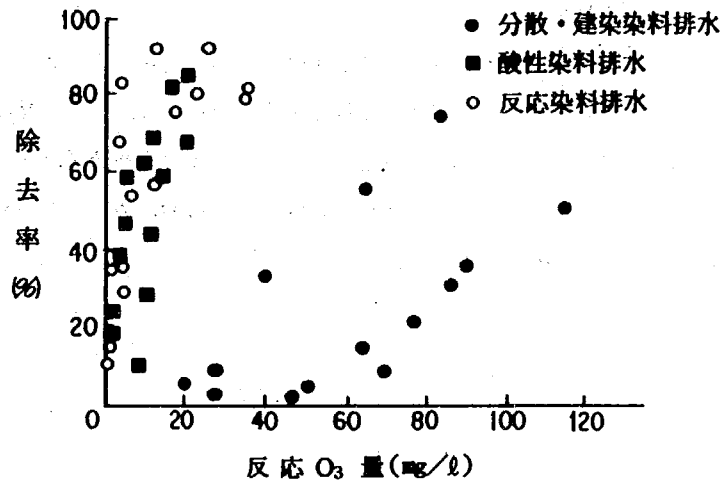
図 5-4-8 BOD の除去



オゾン酸化による着色度除去は混合染料排水の水質が表 5-4-4 から明らかなように大きく変動し、排水中に含まれる還元性物質、界面活性剤等に影響され安定した脱色処理は期待出来なかったが、反応 O₃ 量 100 mg/l で 80 % の除去率を得た。これは混合染料排水の着色が反応染料排水によるものが大部分を占めていたからであろう。分散・建築染料排水のオゾン酸化による脱色は期待出来ないが、酸性染料排水は十分期待出来、反応染料排水も染料が親水性染料であることから、除去効果が排水の水質性状に大きく影響されるけれどもオゾン酸化による着色度除去は期待出来ること²⁾

1) ことから、混合染料排水のオゾン酸化による脱色処理は分散・建染染料排水が脱色効果を低下させることになる。これを明らかにするため、各染料排水を個々にオゾン酸化処理してみたのでその結果を図5-4-9に示す。反応、酸性染料排水に比べ分散・建染染料排水の着色度除去効果が劣ることがわかる。

図 5-4-9 各染料排水の着色度(S)除去



また、着色度以外の汚濁物質は図5-4-5～8よりほとんどオゾン酸化では除去を期待することは出来なかった。オゾン酸化処理による溶解性着色分の脱色を色度図で表わすと図5-4-10のようになる。

図 5-4-10 オゾン酸化処理による色度図

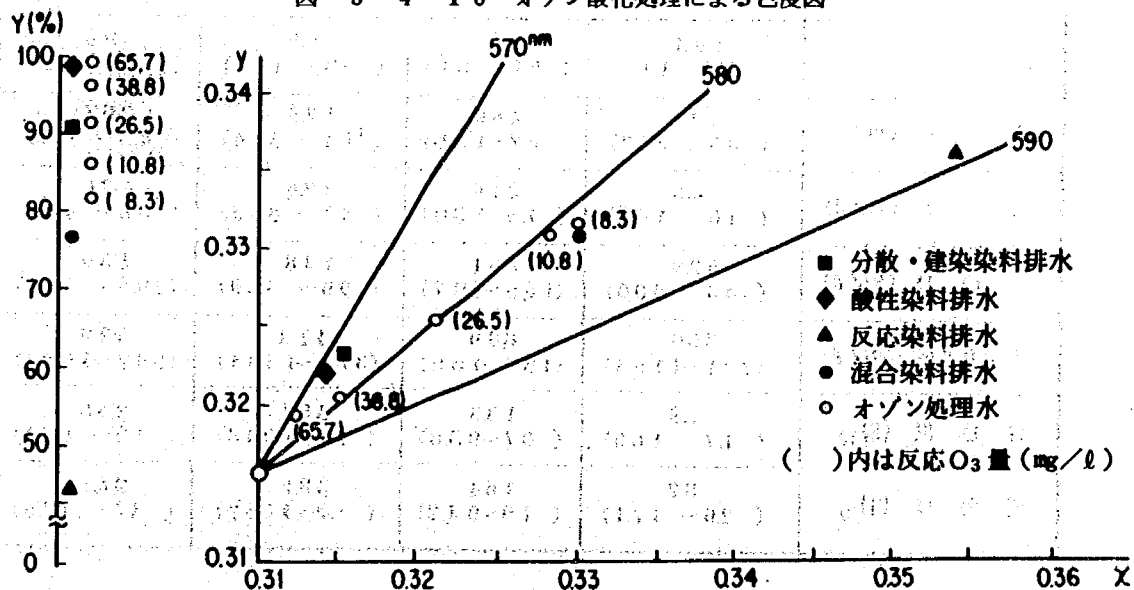


図5-4-10より混合染料排水の色相は反応染料排水の着色度が高いため、反応染料排水のだいたい色の影響を受け帯黄だいたい色となっている。オゾン酸化されるとだいたい系の反応染料による着色分は除々に色相が変化し、黄～帯緑黄色になって、分散、建染、酸性染料排水と同じ色相になる。このことは着色排水をオゾン酸化するとオゾン酸化処理水は最終的には帯緑黄色を呈する^{1) 2) 3)}が、ここではその帯緑黄色は反応染料が分解され呈色したことも勿論であるがオゾン酸化によって脱色されにくい分散、建染染料排水の染料が残留して呈色していることも十分考えられる。

5-4-3 凝集沈殿処理

実験に供した試料の水質は表5-4-6に示す通りである。5-4-2のオゾン酸化処理実験とは同じ排水を用いて試料としたので水質は同じような値になっている。混合染料排水を硫酸第一鉄、塩化第二鉄、硫酸アルミニウム、PAC、そしてカチオン系高分子凝集剤で凝集沈殿処理し、着色度除去率を求めた結果を図5-4-11～12に示す。なお、カチオン系高分子凝集剤はPAC 500～1,000 mg/lと併用して実験した。

表5-4-6 実験に供した試料の水質

	分散染料排水	酸性染料排水	反応染料排水	混合染料排水
水 度 (°C)	—	—	—	17.0 (14.5～22.0)
P H	10.3 (5.7～11.2)	(6.1～8.1)	9.3 (5.8～12.2)	9.6 (14.5～22.0)
濁 度 (度)	10.9 (3.5～25.7)	48.9 (6.7～19.5)	12.8 (1.4～58.4)	26.3 (6.3～11.6)
S S (mg/l)	6.5 (1.6～16.8)	21.6 (1.6～53.0)	32.6 (4.0～88.5)	17.6 (3.8～45.1)
C O D (mg/l)	52.9 (34.3～80.0)	88.1 (16.5～29.7)	14.8 (9.9～53.9)	10.9 (3.98～25.4)
アルカリ度 (mg/l)	35.0 (22.1～115.3)	88.9 (48.2～16.5)	41.3 (37.1～133.4)	32.9 (59.2～103.7)
着 色 度 (S) ₁₀	6.8 (1.7～16.5)	13.3 (0.7～93.8)	35.8 (0.9～104.8)	24.5 (1.9～69.0)
着 色 度 (T) ₁₀	8.2 (2.6～17.1)	16.4 (1.9～94.2)	38.1 (1.0～106.2)	26.5 (3.7～72.5)

図5-4-11 凝集沈殿処理による着色度(T)除去

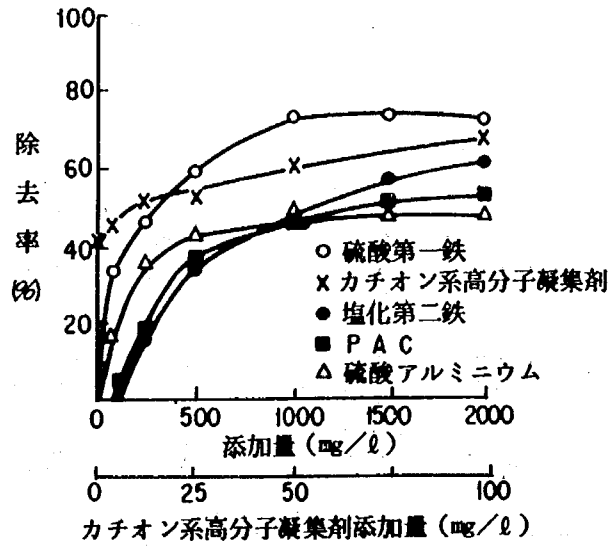


図5-4-12 凝集沈殿処理による着色度(S)除去

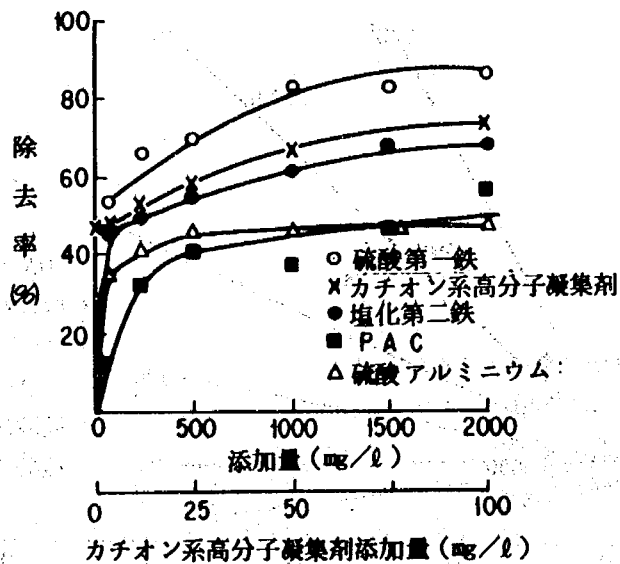


図5-4-13 凝集沈殿処理による色度図（溶解性着色分）その1

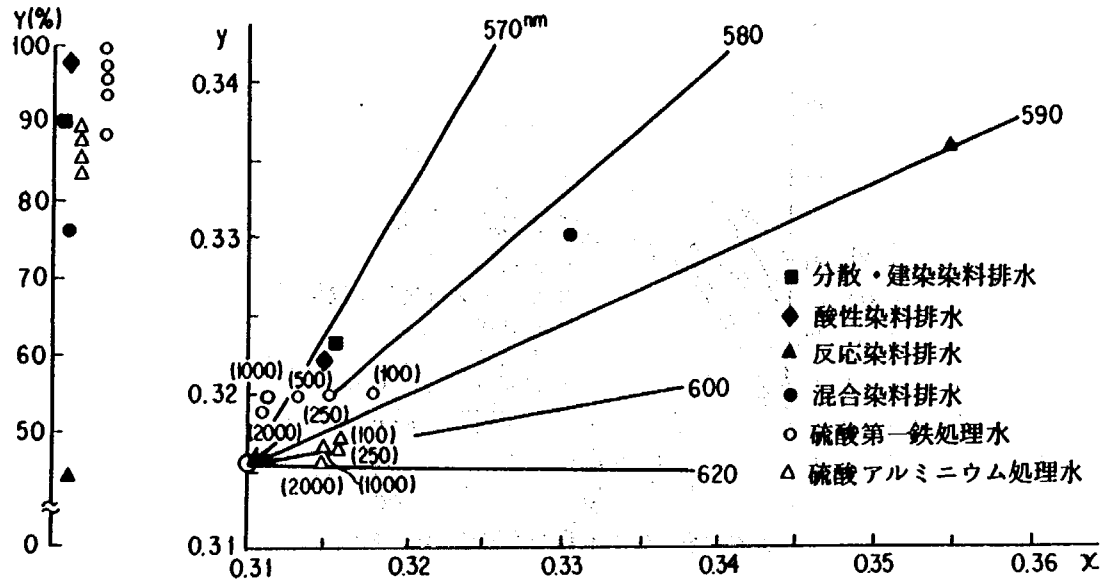
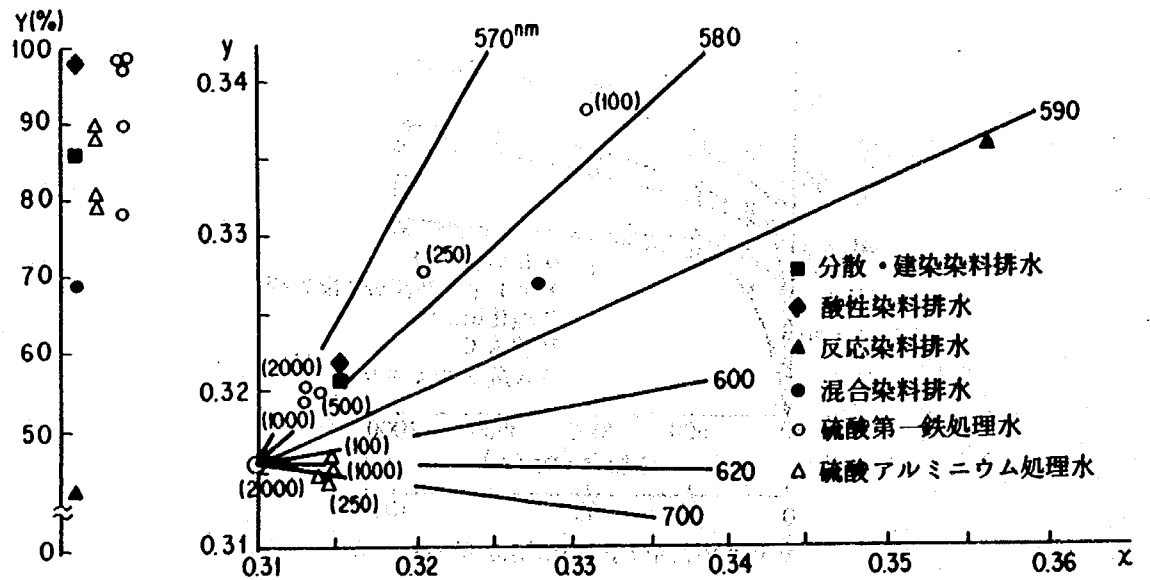


図5-4-14 凝集沈殿処理による色度図（全着色分）その2



硫酸第一鉄と硫酸アルミニウム添加による着色度除去の模様を図5-4-13～14に色度図として示す。図5-4-11～12から硫酸第一鉄による処理が一番除去率が良く、カチオン

決高分子凝集剤、塩化第二鉄と続き、アルミ塩が劣ることがわかる。これは表5-4-6より混合染料排水の着色は反応染料による比率が高いことから、反応染料排水の着色除去効果がそのまま混合染料排水の着色除去効果に影響してくる。反応染料排水の脱色はアルミ塩より鉄塩による処理の方が効果が認められたことから、今回の反応染料排水比率の高い混合排水で同様な実験結果となった。これを図5-4-13~14の色度図をみるとよく理解出来る。

これは5-4-2のオゾン酸化処理と同じ試料について実験したので色度図上の各試料の座標が同一である。硫酸アルミニウム添加による脱色についてみると、硫酸アルミニウムを添加すると原水の色相より赤〜赤紫色に処理水が変化していることがわかる。硫酸アルミニウムでは分散、建染、酸性染料排水の脱色は可能であっても、反応染料排水の脱色が不可能であるから処理水中に反応染料による赤色系の着色が残留することになる。

これに対して硫酸第一鉄添加による脱色は溶解性着色分でみると添加量が増すに従って色相がだいたい色から黄色、帯緑黄色へ変化し反応染料による着色も除去されていくことがわかる。1,000~2,000 mg/l 添加で緑色が帯びるのが強くなるのは硫酸第一鉄そのものによる着色が影響している。全着色分では100~250 mg/l 添加で硫酸第一鉄が酸化され、酸化鉄の黄色の影響が処理水に現われ処理水が黄色になり、溶解性着色とは異なることがわかる。また、硫酸第一鉄と硫酸アルミニウムによる凝集沈殿処理を個々の染色排水について行なった結果を図5-4-15~16に示したが、これからも前述したことが裏付けられ、反応染料排水が混合し反応染料による着色が混合排水に大きく影響している排水の脱色処理は反応染料排水の脱色処理に効果のある凝集剤でないと脱色効果がほとんど期待出来ないことが明らかになった。

図5-4-15 硫酸第一鉄添加による各染料排水の着色度 (I) 除去

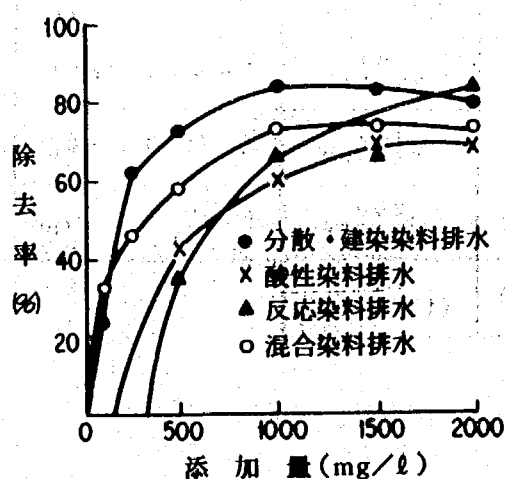
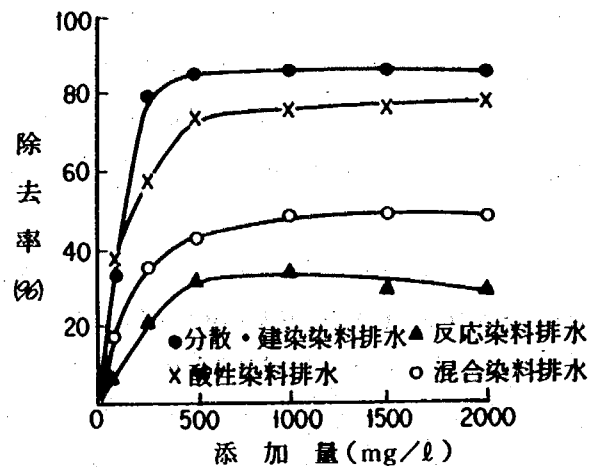


図5-4-16 硫酸アルミニウム添加による各染料排水の着色度(T)除去



以上の実験結果から硫酸第一鉄の凝集沈殿による脱色処理が最も効果的であったので、硫酸第一鉄による処理実験をもう少し詳細に行なってみた。着色度除去と同時にSS, BOD, CODの除去について、アニオン系高分子凝集剤との併用処理実験である。この実験に供した混合染料排水の水質を表5-4-7に示す。

表5-4-7 実験試料の水質

水 温 (°C)	21.5 (18.0~24.0)	B O D (mg/l)	264 (48.4~620)
P H	8.4 (3.9~11.3)	アルカル度 (mg/l)	231 (0~672)
濁 度 (度)	42.5 (6.3~96.2)	着 色 度 (S) ₁₀	21.3 (2.1~46.5)
S S (mg/l)	28.0 (1.2~66.8)	着 色 度 (T) ₁₀	26.5 (2.8~59.4)
C O D (mg/l)	141 (43.6~403)		

図5-4-17 硫酸第一鉄添加による
着色度除去

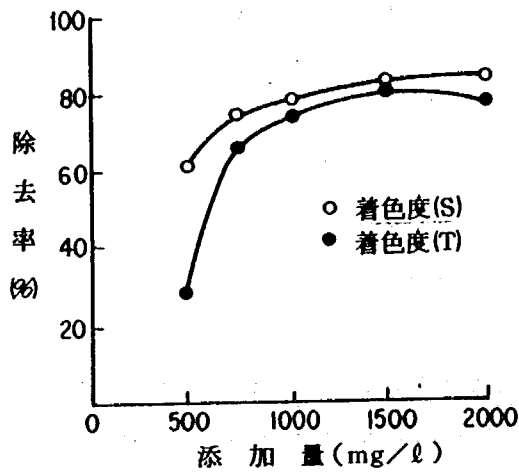


図5-4-18 濁度, SS, COD
BOD除去

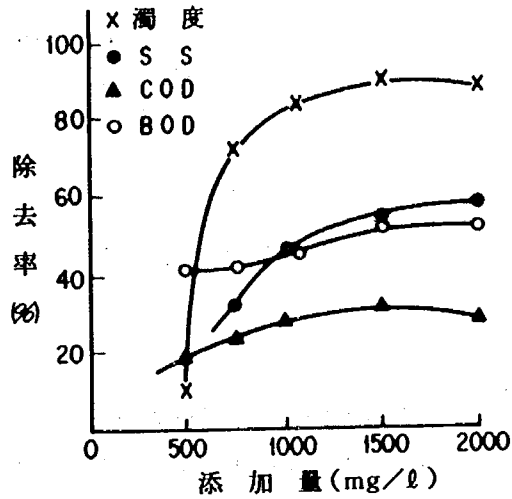
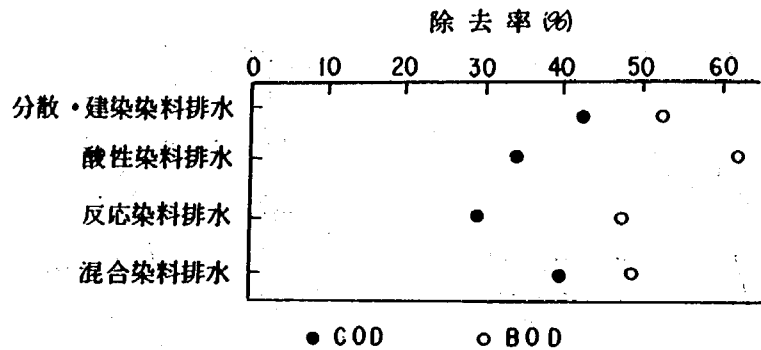


図5-4-17に着色度除去率, 図5-4-18に濁度, SS, COD, BOD除去率を示す。表5-4-7より実験試料の水質は前述した実験とは全く異なった排水で混合染料排水を作製したけれども表5-4-6の水質とはほぼ同じ様な値となっているため着色度も1,000 mg/l以上の添加で70%以上の除去率で図5-4-11~12と同じ結果を得ているが, 濁度, SS, COD, BODは濁度を除き除去率も40%前後で, 特にCOD除去率が悪い。SS除去率が悪いのはSSの値が低い実験試料が多かったのが原因と考えられる。凝集沈殿による染色工場排水処理ではCOD, BOD源の疎水性染料, アニオン性界面活性剤や懸濁物質は除去出来るが, ノニオン性界面活性剤, 糊料その他のノニオン性成分は除去出来ず, そのためBOD, CODの除去率があまりよくないと報告しているが, 本実験でもこれが主な原因であろう, そこで脱色実験と同様各染料排水毎に硫酸第一鉄1,000 mg/l 添加し凝集沈殿処理を行ないCOD, BODの除去効果を調査してみた。

表5-4-8 実験試料のCOD, BOD

	分散染料排水	酸性染料排水	反応染料排水	混合染料排水
COD (mg/l)	909 (58.0~132)	500 (37.9~56.2)	196 (64.8~364)	121 (66.9~182)
BOD (mg/l)	226 (10.2~41.7)	101 (38.3~17.2)	409 (22.1~76.2)	234 (16.3~31.7)

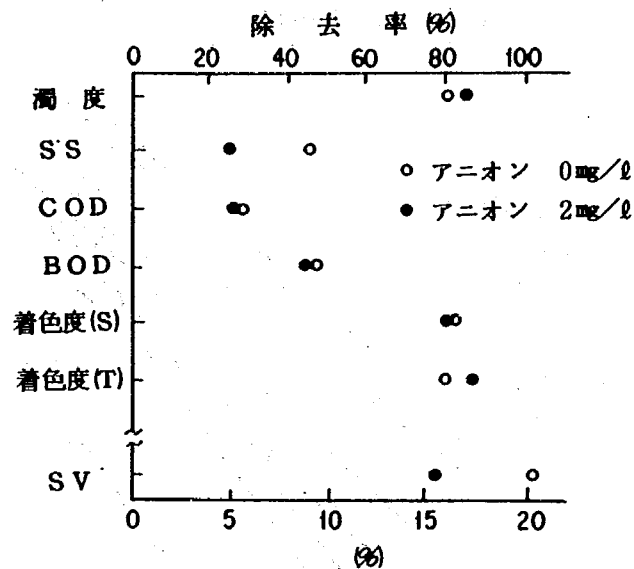
図5-4-19 各染料排水のCOD, BOD除去率



各排水のCOD, BODは表5-4-8に示し, 除去率を図5-4-19に示した。表5-4-8より混合染料排水のCOD, BODは反応染料排水による負荷が着色度と同様に60%位の比率となっている。図5-4-18と比較すると混合染料排水の除去率はCOD, BODとも上向っているが, これは排水の含有物質等の相違から生じた結果で, はゞ同程度のCOD BODの混合染料排水を処理しても, その除去効果は多少異なってくることがわかる。各染料排水でみるとCODの除去率はどの排水ともBOD除去率より低く, 30~40%で, BODも分散, 建染染料排水, 反応染料排水は50%前後で酸性染料排水はCODの約2倍の60%以上のBOD除去率となっている。従って反応染料排水のCOD, BOD除去率が低いことが混合染料排水の除去率に影響している。

次に硫酸第一鉄にアニオン系高分子凝集剤を併用して処理した場合, 処理効果はどの様に変化するかを図5-4-20にアニオン系高分子凝集剤を用いない場合とを対比させ示した。アニオン系高分子凝集剤を添加すると硫酸第一鉄単独処理と比べて各除去率はほとんど変わらないが, SS除去率は極端に低下した。この原因について明らかでない。SVは無添加の場合より20%位減少したことからSS除去率の悪化の原因さえ明らかにすれば, やはりアニオン系高分子凝集剤との併用処理が望ましい。

図5-4-20 アニオン系高分子凝集剤と併用した場合の除去率



5-4-4 活性炭吸着処理

実験に用いた試料の着色度 (S) を表5-4-9, 等温吸着による着色度除去実験結果を図5-4-21, 活性炭吸着による色度図を図5-4-22に示す。

表-5-4-9 実験に供した試料の着色度 (S)₁₀

分散染料排水	酸性染料排水	反応染料排水	混合染料排水
7.8 (3.1~16.5)	4.9 (0.7~17.3)	41.4 (0.9~104.8)	24.5 (3.4~76.5)

図5-4-21 混合染料排水の等温吸着線

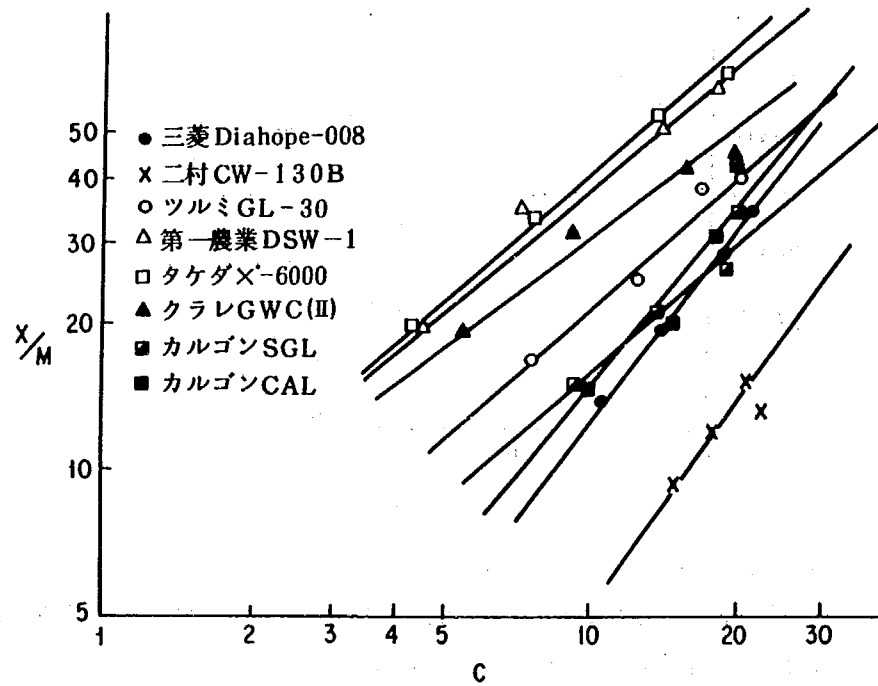


図5-4-22 活性炭吸着処理の色度図

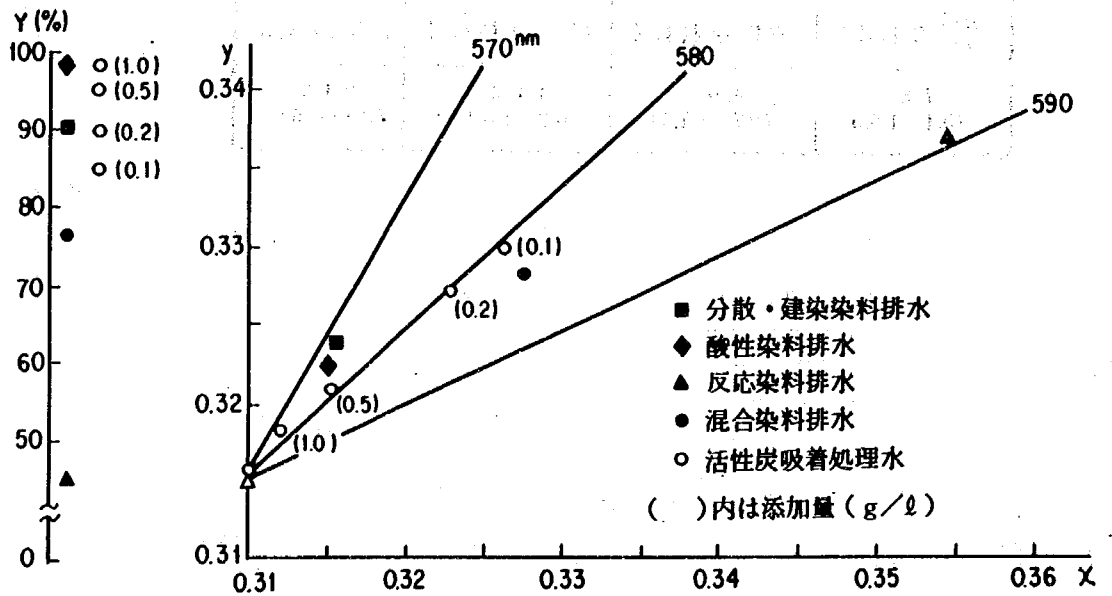


図5-4-23 分散染料排水の等温吸着線

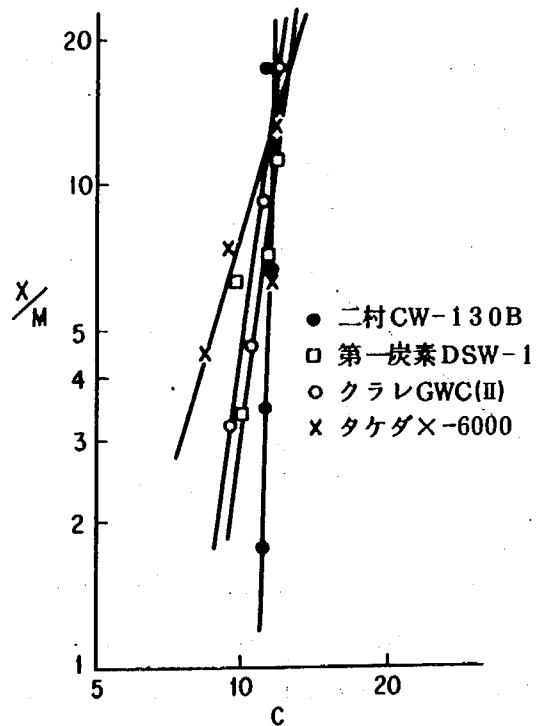


図5-4-24 酸性染料排水の等温吸着線

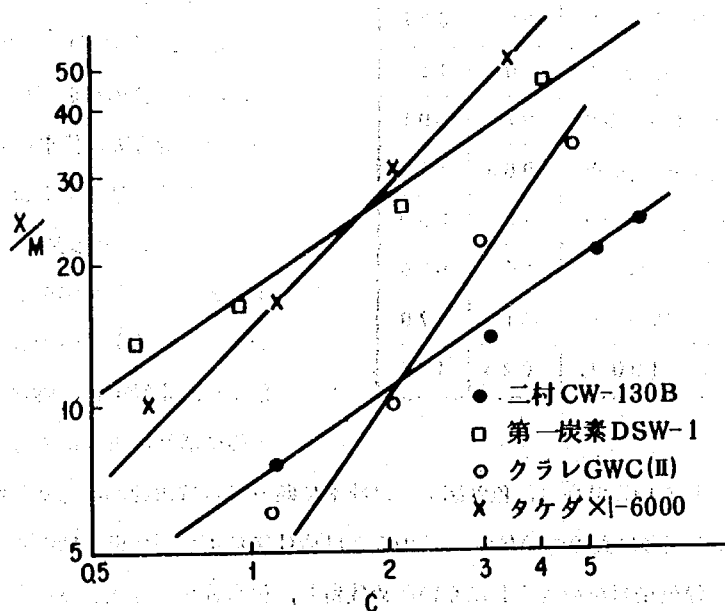
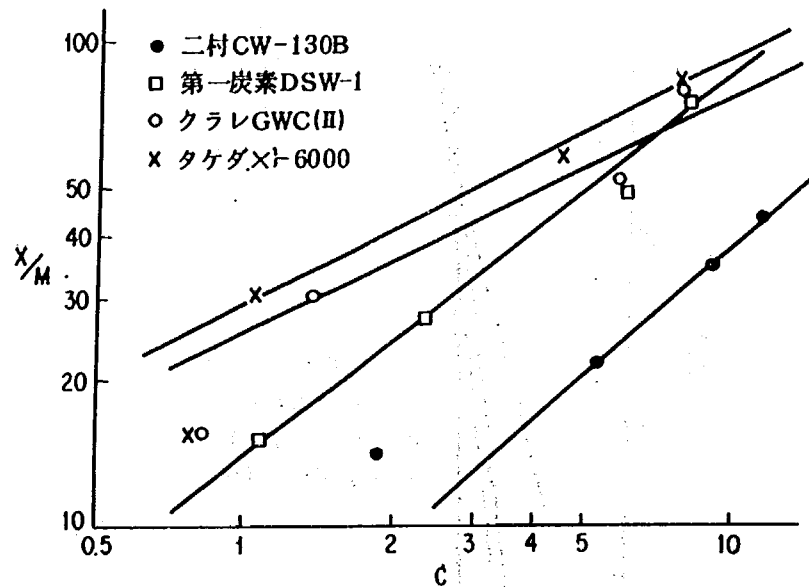


図5-4-25 反応染料排水の等温吸着線



また、図5-4-23～25に各染料排水の着色度除去の等温吸着実験結果を示し、図5-4-21から求めた各供試炭の Frundlich の式のKと $1/n$ を求めた値を表5-4-10に示す。表5-4-9より混合染料排水の着色度は反応染料排水による着色比率が高いため混合染料排水の活性炭吸着による脱色は反応染料が活性炭に吸着されやすいことから比較的容易で8種類の供試炭のうち5種までが $10 > 1/n$ となっている。

	K	$1/n$
カルゴン S G L	22	0.87
カルゴン C A L	1.0	1.15
ツルミコール GL-30	27	0.91
三菱Diahope-008	0.65	1.32
タケダ X-6000	5.4	0.90
第一炭素 D S W - 1	5.6	0.90
クラレ G W C (II)	5.1	0.79
二村 C W - 130 B	0.23	1.38

より着色している場合は、色度図上では純水に向ってほぼ直線的に色度座標が変位するが、図5-4-22の場合は直線的でない。このことは活性炭により反応染料は吸着されていき、処理水中には分散・建染染料が吸着されにくいいため残留し、帯緑黄色に変化することを表わしている。

次に混合染料排水のCOD, BOD除去が活性炭吸着で効果があるかどうかカルゴンSGL, タケダX-6000, クラレGWC(II), 三菱Diahope-008の4種類の活性炭にて等温吸着実験を行った。ただし, BODについてはタケダX-6000についてだけ実験した。表5-4-11に実験試料のCOD, BOD, 図5-4-26に溶解性CODの等温吸着線, 図5-4-27に溶解性BODの等温吸着線を示す。

なお, 溶解性COD, BODは0.45 μ メンブレンフィルターで濾過した濾液のCOD, BODである。

図5-4-11 実験試料のCOD, BOD

全COD(mg/l)	溶解性COD(mg/l)	全BOD(mg/l)	溶解性BOD(mg/l)
106 (68.0~178)	98.6 (57.9~168)	189 (72.9~412)	156 (39.1~366)

図5-4-26 CODの等温吸着線

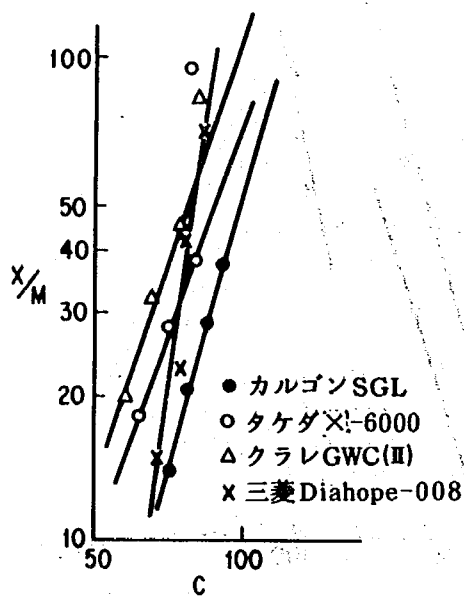
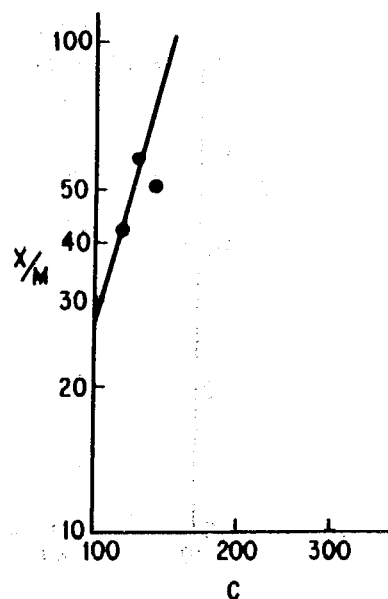


図5-4-27 BODの等温吸着線



活性炭吸着による混合染料排水中のCOD, BOD除去は着色度除去と比較して著しく劣ることがわかる。この原因について調べるためやはり各染料排水のCOD, BOD除去効果について実験を行なった。実験試料は前述した試料とは異なり, そのCOD, BODを表5-4-12に示し, タケダX-6000にて等温吸着実験した結果を図5-4-28~29に示す。

図 5-4-12 各染料排水のCOD, BOD

	分散染料排水	酸性染料排水	反応染料排水	混合染料排水
全COD (mg/l)	87.6 (52.4~108)	45.2 (29.3~57.2)	162 (58.3~314)	109 (60.7~173)
溶解性COD (mg/l)	73.4 (41.1~95.2)	37.4 (25.8~48.9)	149 (50.4~283)	98.0 (51.2~155)
全BOD (mg/l)	113 (52.4~200)	84.2 (38.3~84.2)	390 (163~793)	181 (122~283)
溶解性BOD (mg/l)	103 (41.2~195)	43.2 (23.0~61.7)	320 (149~653)	169 (112~268)

図 5-4-28 各染料排水CODの等温吸着線

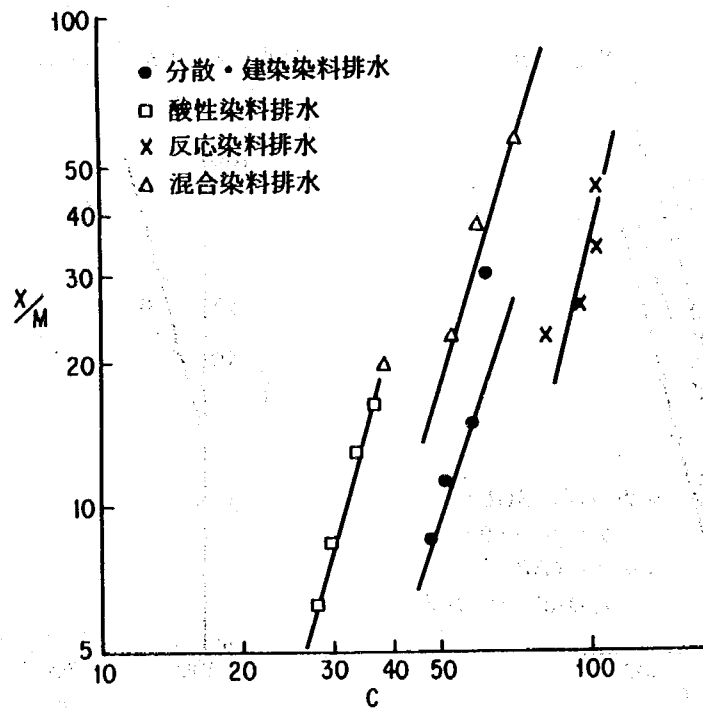
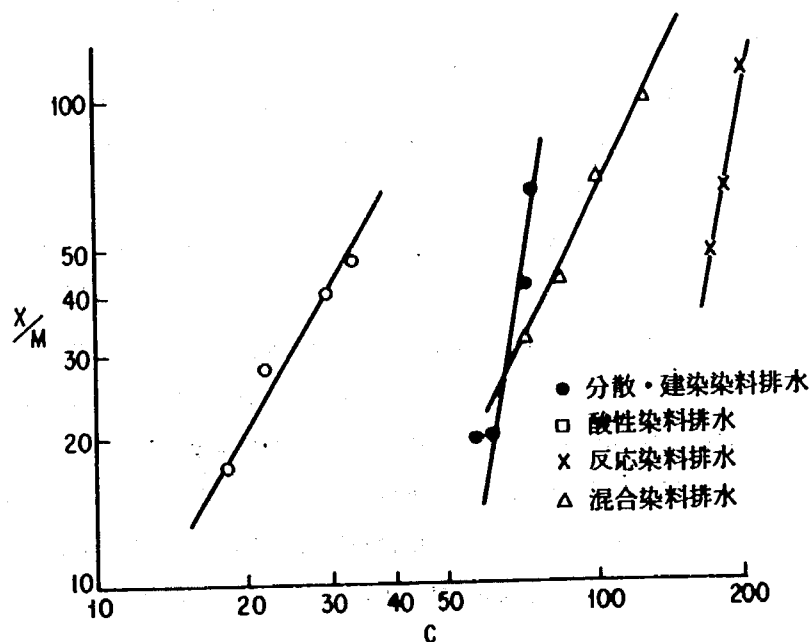


表 5-4-12 より混合染料排水のCODは反応染料排水のCODが50%以上を占め、また全CODに占める溶解性CODの比率が80%以上と高く、これは各染料排水についても同様である。活性炭吸着によるCOD除去は各染料排水とも非常に悪く、着色度除去のように染料排水による相違は認められなかった。BODについてもCODと同様全BODに占める溶解性BODの比率が高くても活性炭による吸着除去は悪かった。実際の染色工場排水を活性炭吸着処理しCOD、

図5-4-29 各染料排水のBOD等温吸着線

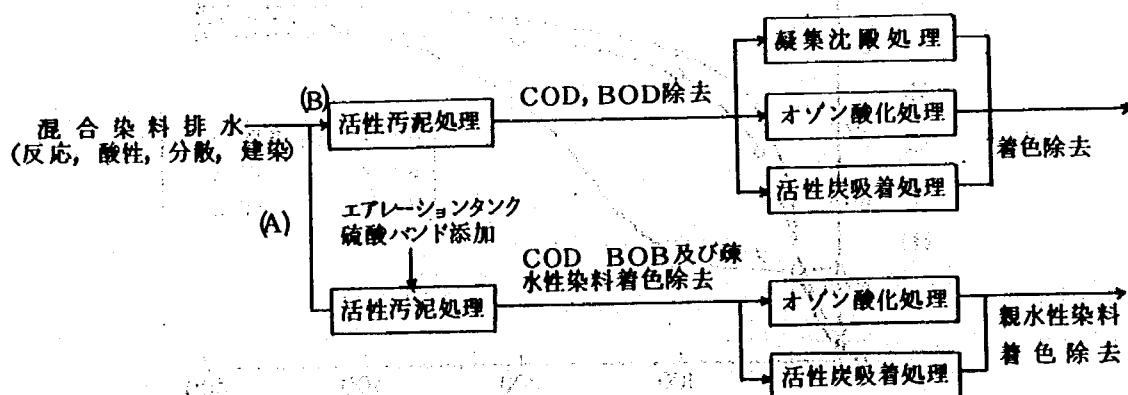


BOD除去効果についても報告した例はあるが、やはり水質性状により除去効果も影響されるよう
だ。^{16) 17)}

5-4-5 併用処理

(1) 活性汚泥処理と凝集沈殿、オゾン酸化、活性炭吸着処理

5-4-1の混合染料排水の活性汚泥処理実験より、生物処理では殆んど着色度除去は期待
出来ないが、COD、BOD等の除去はある程度期待出来ることが明らかとなった。そこで下
記に示す様な(A)、(B)2方式による併用処理を行なってみた。実験期間及び装置等の実験条件は



A方式においては、前述した図5-3-1に示した実験装置を用い、タイマーにより間欠的にエアレーションタンクに硫酸バンドを注入し、実験期間は予備実験として行なったため短く各硫酸バンド注入量に対して4日間とした。また、B方式は前述した5-3-1の活性汚泥処理水を用いて凝集沈殿、オゾン酸化・活性炭吸着処理を行なった。なお凝集沈殿・オゾン酸化処理は回分実験とし、活性炭吸着処理は等温吸着実験だけとした。

(A)方式において硫酸バンドを添加する場合、添加位置（最初沈殿池、エアレーションタンク最終沈殿池）が非常に問題であるが今回の実験ではこの検討は行わず、エアレーションタンク内に添加することとした。

各染料排水単独実験より、硫酸バンドで良い脱色効果を示した排水は疎水性である分散・建築染料排水であった。そこでこの排水が同処理にて脱色されなければ無意味なものとなってしまう、まずその点を明らかにするために、建築・分散染料排水単独を対象として、エアレーションタンク内に硫酸バンド添加する予備実験を行ない、また同排水を硫酸バンド無添加にて活性汚泥処理した二次処理水を硫酸バンドで凝集沈殿処理した場合と比較したが、

同実験に使用した試料の水質を表5-4-13、ただし、原水は前者、処理水は後者の実験を示す。結果を図5-4-30～31に示す。

表5-4-13 実験試料の水質

	濁 度 (度)	着色度 (S) ₁₀₀	着色度 (S) ₁₀	着色度 (T) ₁₀
原 水	50.6 (26.7~70.5)	46.1 (37.3~52.1)	6.0 (4.9~7.2)	9.0 (6.6~10.8)
処 理 水 (二次処理水)	13.1 (6.9~26.5)	41.8 (31.4~47.8)	5.5 (4.3~6.7)	6.8 (5.1~10.4)

図5-4-30 エアレーションタンク内に硫酸バンドを添加した場合の建築、分散染料排水の着色度除去

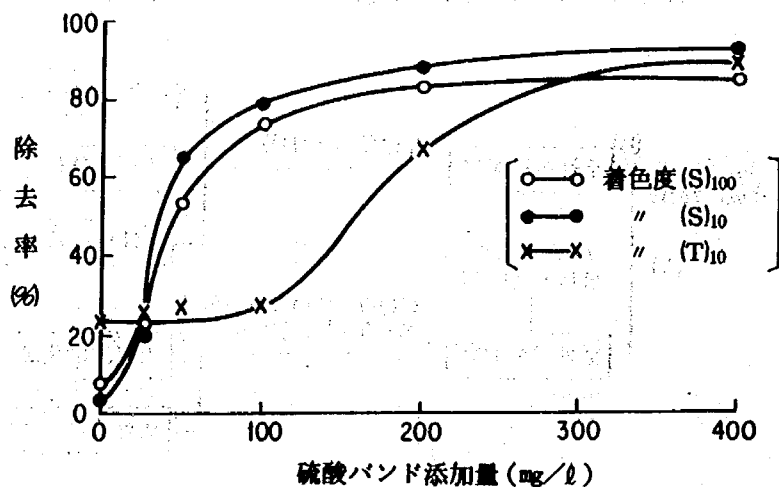
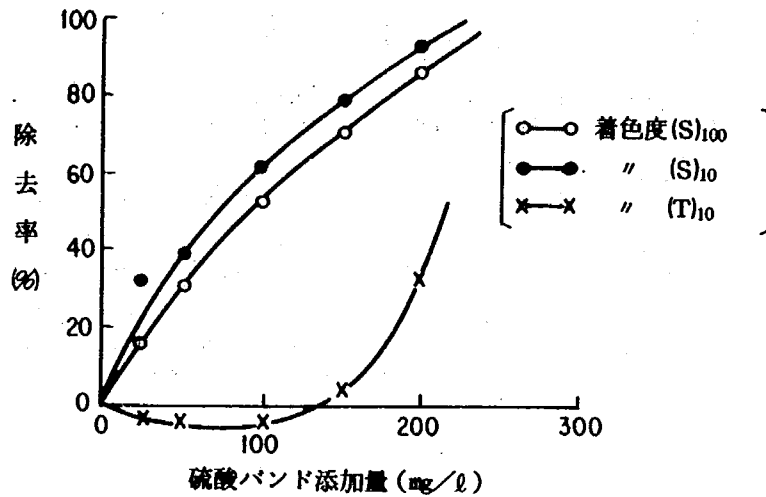


図5-4-31 二次処理水（硫酸バンド無添加）の硫酸バンドによる着色度除去



これより着色度(S)を60% 除去する場合、エアレーションタンク内に硫酸バンドを添加する方が硫酸バンド約50mg/l 必要なのに対し、同二次処理水を硫酸バンドで凝集沈殿する方は約100mg/l と倍の量が必要である。また、着色度(T) 除去率も前者の方が優れている。実用プラントによる場合を想定してもエアレーションタンク内に添加する方が設備費等が安くなりメリットがある。

以上より、エアレーションタンク内に硫酸バンドを添加する方が脱色効果が良く、総合的に考えても得策と思われ、建築分散染料排水を十分脱色することが明らかとなったので、混合染料排水のエアレーションタンク内に硫酸バンド添加する活性汚泥処理実験を行なった。使用した各染料排水の着色度を表5-4-14、各染料排水を等量ずつ混合した原水の水質を表5-4-15、同実験を行なった処理水の水質を表5-4-16、結果を図5-4-32、またその時の活性汚泥の性状を表5-4-17に示す。

表5-4-14 各染料排水の着色度

排水の種類 項目	親水性染料系		疎水性染料系
	反応染料	酸性染料	建築, 分散染料
着色度(S) ₁₀₀	105.8	229	39.3
着色度(S) ₁₀	64.5	14	4.9
着色度(T) ₁₀	67.8	1.7	5.5

表5-4-15 原水の水質

硫酸バンド添 加量(mg/l)	濁 度 (度)	COD(mg/l)	着色度(S) ₁₀₀	着色度(S) ₁₀	着色度(T) ₁₀
0	48.2 (41.6~57.5)	44.7 (36.1~67.6)	82.3 (52.0~104.6)	18.0 (6.6~29.1)	23.0 (11.4~34.4)
100	49.1 (46.1~55.0)	49.1 (39.2~67.7)	103.5 (102.6~104.6)	28.5 (28.2~29.1)	33.7 (32.7~34.4)
200	48.4 (42.2~57.5)	48.0 (41.6~55.4)	88.3 (66.7~101.9)	18.3 (9.6~24.3)	23.7 (13.9~28.8)
400	45.5 (44.7~46.8)	40.1 (36.1~43.1)	55.3 (52.0~58.9)	7.1 (6.6~7.4)	11.7 (11.4~12.3)

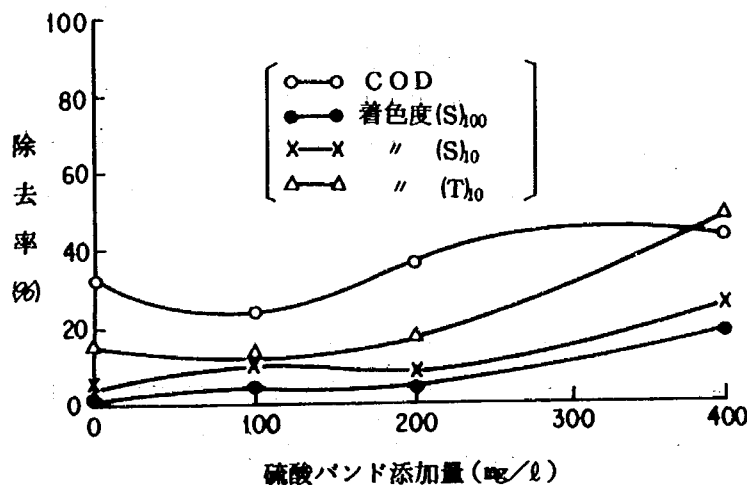
表5-4-16 処理水の水質

硫酸バンド添 加量(mg/l)	濁 度 (度)	COD(mg/l)	着色度(S) ₁₀₀	着色度(S) ₁₀	着色度(T) ₁₀
0	15.7 (13.2~23.6)	29.0 (25.5~34.6)	81.0 (48.4~102.8)	16.7 (6.7~24.8)	19.4 (8.6~30.2)
100	38.1 (34.0~43.0)	35.6 (31.4~39.2)	98.0 (96.9~99.0)	24.1 (22.3~27.2)	28.7 (26.0~31.0)
200	16.5 (11.0~22.6)	27.4 (24.2~30.7)	84.6 (57.6~98.7)	17.3 (7.7~22.9)	19.7 (10.7~24.7)
400	10.0 (6.3~12.7)	23.3 (22.9~23.8)	44.4 (42.6~47.4)	5.3 (5.2~5.5)	6.0 (5.6~6.3)

表5-4-17 活性汚泥の性状

硫酸バンド添 加量(mg/l)	PH	DO(mg/l)	S V (%)
0	7.1 (5.9~7.6)	1.1 (0.2~2.1)	19.0 (14.0~25.0)
100	7.6 (7.6~7.6)	2.5 (0.9~3.6)	23.0 (22.0~25.0)
200	7.4 (7.4~7.5)	3.0 (2.3~3.6)	28.7 (28.0~30.0)
400	6.9 (6.8~7.1)	4.4 (3.3~6.2)	41.7 (30.0~48.0)

図5-4-32 エアレーションタンク内に硫酸バンドを添加した場合の混合染料排水のCOD, 着色度除去



この結果より硫酸バンド無添加の場合と比較してCODは殆んど変化なく、400 mg/l の添加で数%の向上が得られるのにすぎず、着色度(S), (T)は200 mg/l の添加では変化なく400 mg/l の添加でようやく数%だけ除去率が向上している。

前述した図5-4-30より建染、分散染料排水単独の時は硫酸バンド200 mg/l の添加で着色度(S)で約80%, 着色度(T)は約70%除去されたことを考えると、表5-4-14から混合染料排水中に占める反応染料排水による着色度の割合が高いためこの様な結果になったであろう。

以上、混合染料排水のエアレーションタンク内に硫酸バンドを添加する実験を行ってきたが、凝集剤添加による活性汚泥処理でCOD, BODと疎水性染料による着色の除去し3次処理としてオゾン酸化・活性炭吸着処理により親水性染料による着色の除去を目的とするならば硫酸バンド添加量としては200 mg/l 以上が必要と思われる。しかし、硫酸バンドを添加すると活性汚泥に悪影響を及ぼし、その限界としては130 mg/l¹⁸⁾ という報告もあり、また、活性汚泥の増殖阻害についての研究としてILM (mediar inhibitory limit; 比増殖速度を1/2にする濃度) はV. Microstoma 0.52 mg AI/l (硫酸バンド6.5 mg/l), C. Carpylum 35 mg AI/l (硫酸バンドとして440 mg/l), Operculariaで0.039 mg AI/l¹⁹⁾ (硫酸バンドとして0.5 mg/l) と報告されている。その外にも汚泥の発生量の増加も考えられ汚泥処理施設の配慮も必要となる。Cohenはバンドの反応式と実測値から、増²⁰⁾加濃度はAIの添加濃度の約4倍であると述べているが、これより硫酸バンド200 mg/l の添加量だと増加濃度は64 mg/l となり、これが無機汚泥の増加分であるとすれば汚泥の

無機化なども懸念される。また、硫酸バンド添加によるアルカリ度低少、PH低下による硝化の阻害等もあり、分散、建築染料排水による着色除去を目的とした場合においては、本処理方法は不適当と思われる、以後のオゾン酸化、活性炭吸着実験は中止した。

次にB方式の実験を行なった。同実験に供した原水は、5-4-1で得られた活性汚泥処理水を対象として薬品凝集沈殿、オゾン酸化、活性炭吸着処理にて実験した。実験に供した原水の水質を表5-4-18に示す。ただし、活性炭吸着処理は等温吸着実験だけを行なったのでCOD, BOD, 着色度(S) だけである。

表5-4-18 実験に供した原水の水質

水質項目 \ 実験内容	凝 集 沈 殿 オ ゾ ン 酸 化	活 性 炭 吸 着
濁 度 (度)	16.7 (10.4~32.8)	
S S (mg/l)	22.2 (14.4~31.0)	
アルカリ度 (mg/l)	168.0 (86.0~264.0)	
ヨウ素消費量 (mg/l)	39.1 (6.4~105.4)	
C O D (mg/l)	47.8 (26.1~68.0)	※ 39.7 (25.7~58.7)
B O D (mg/l)	55.5 (27.0~84.8)	※ 22.6 (3.5~37.4)
着 色 度 (S) ₁₀	14.4 (8.6~18.8)	※ 16.0 (8.4~25.0)
着 色 度 (T) ₁₀	21.1 (11.0~38.4)	

※ 活性炭吸着は0.45μmメンブライフィルターで濾過した濾液

図5-4-33に硫酸バンド、硫酸第一鉄とアニオン系高分子凝集剤により、凝集沈殿処理した濁度、SS、COD、着色度除去率を示す。硫酸バンドによる処理では濁度の除去率が悪い、それに比べてSSの除去率が悪くないがこれは処理水の濁り（不透明）のためである。硫酸バンド、硫酸第一鉄ともCODの除去率が悪いがBODは良い、染料排水中には還元剤などの無機塩が多量に染色助剂として使用されており、凝集沈殿処理では、これら無機塩が除去されにくい、この様な結果になったのだろう。着色度除去率は硫酸バンド500mg/lで着色度(S)、(T)とも約50%、硫酸第一鉄500mg/lで約80%の除去率が得られており、先に述べ

図5-4-33 硫酸バンド+アニオン系高分子凝集剤2mg/lによる濁度
SS, COD, BOD及び着色度除去

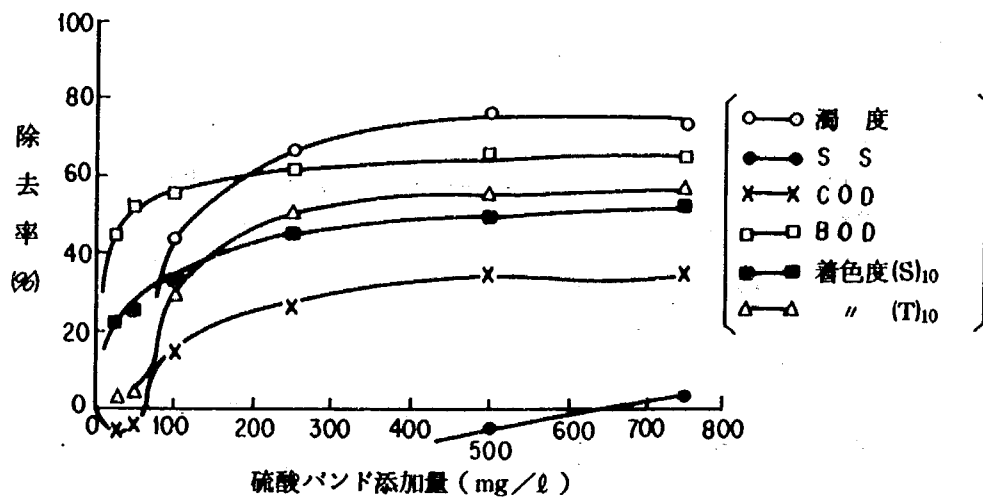
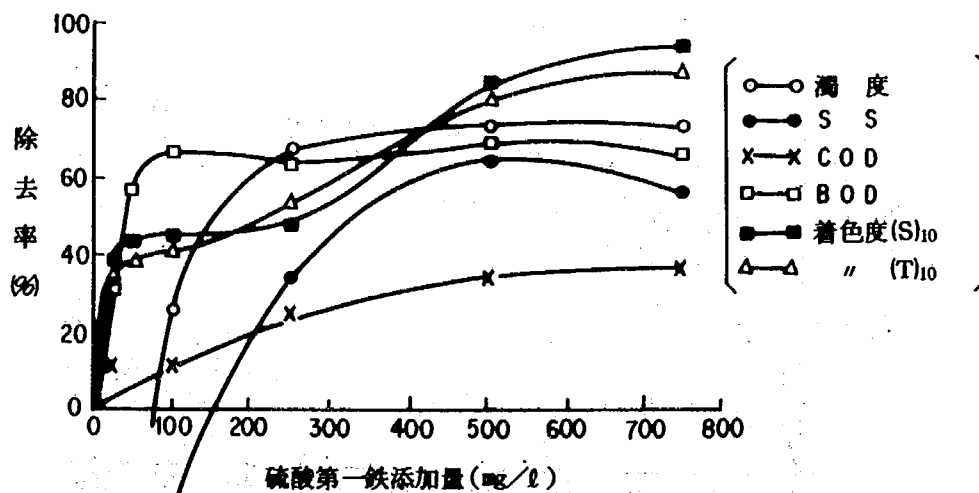


図5-4-34 硫酸第一鉄+アニオン系高分子凝集剤2mg/lによる
濁度, SS, COD, BOD及び着色度除去



た濁度, SS, COD, BOD除去も含めて総合的にとらえても凝集沈殿処理では硫酸第一鉄の方が効果があることが明らかである。これは混合染料排水の着色の大部分が反応染料排水による着色であるからこの様な結果となった。

次にオゾン酸化処理による着色度, COD, BOD, 濁度, SSの除去率を図5-4-35~38に示す。これより非常にバラツキが大きい反応オゾン量40mg/lで着色度(S), (T)は約60%の除去率が得られているがCOD, BOD, SS等は殆んど除去されていないことが

わかる。しかしバラツキが大きいので前述した3-3-1と同様に反応オゾン量/原水着色度の関
を図5-4-39~40に示す。

図5-4-35 着色度(S)₁₀ 除去

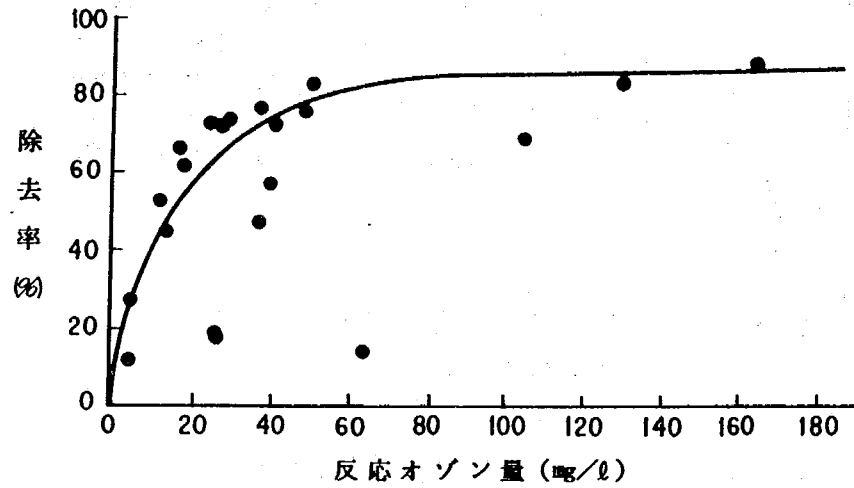
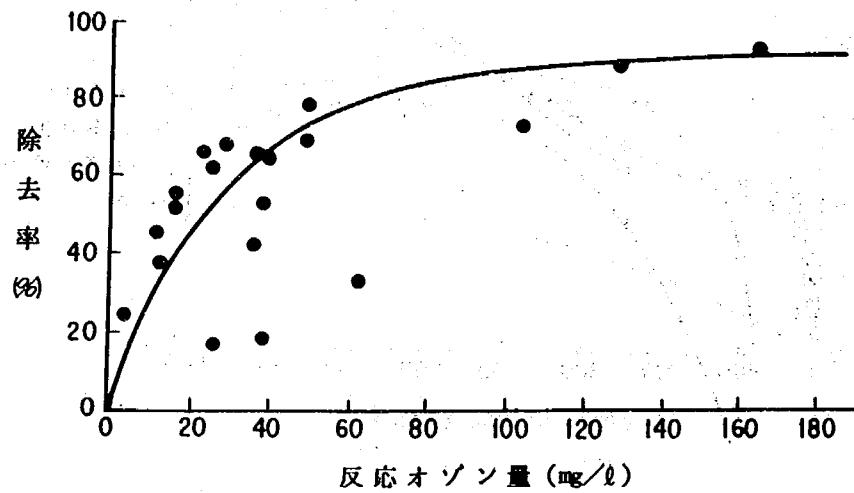


図5-4-36 着色度(T)₁₀ 除去



着色度(S)は反応オゾン量-除去率の方と顕著な差がないが、着色度(T)の方は若干ではあるが
バラツキがなくなった様に思われる。しかしそれほどたいした差はないと思われる。この図よ
り着色度(S) (T)とも、60%を除去するのに単位原水着色度当り約20 mg/l のオゾン量が
必要となる。

図5-4-37 COD, BODの除去

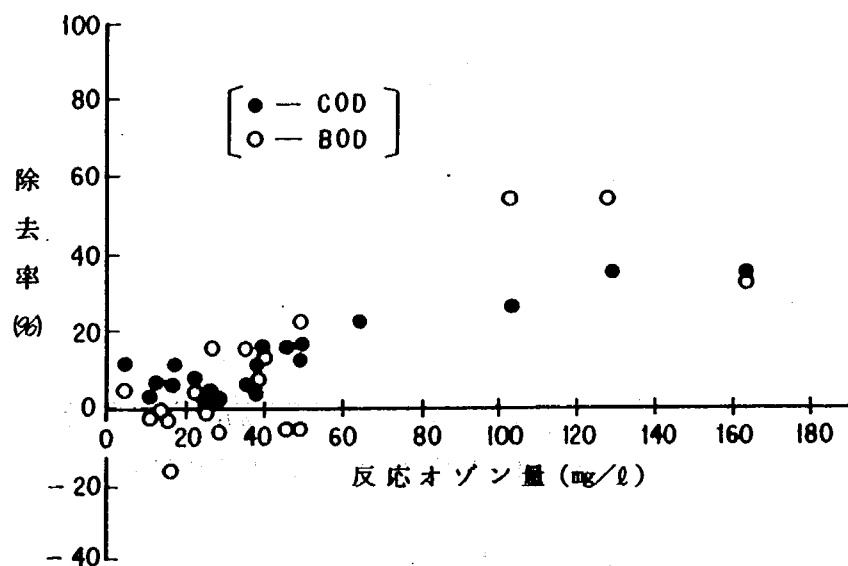


図5-4-38 濁度, SSの除去

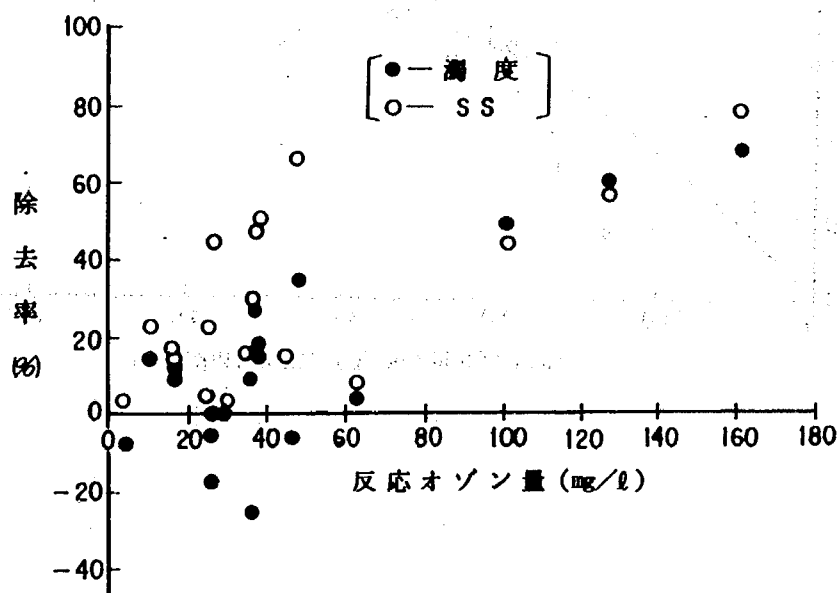


図5-4-39 着色度 S_{10} の除去

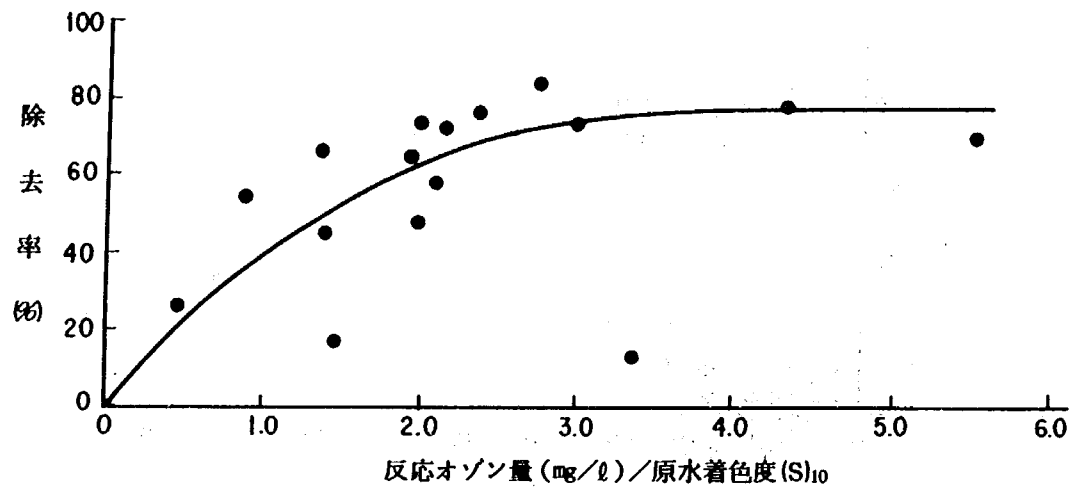


図5-4-40 着色度 T_{10} の除去

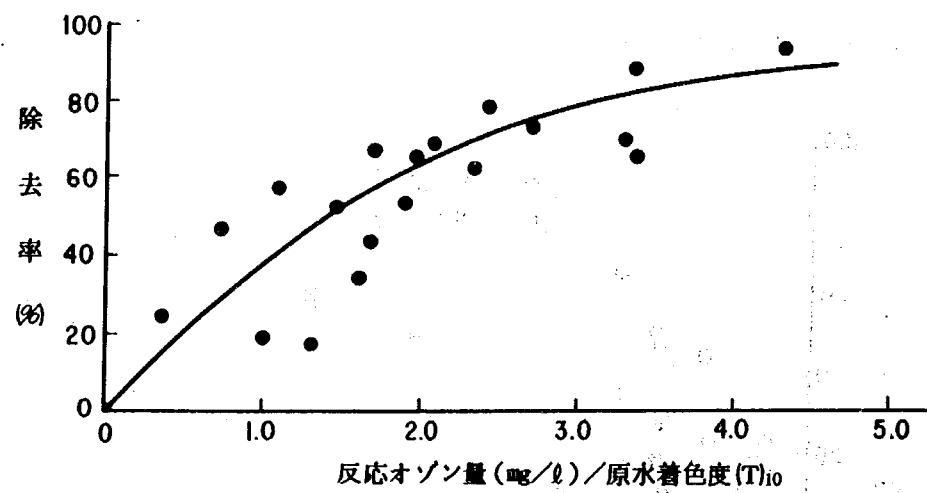


図5-4-41 クラレGWC (II) の等温吸着線

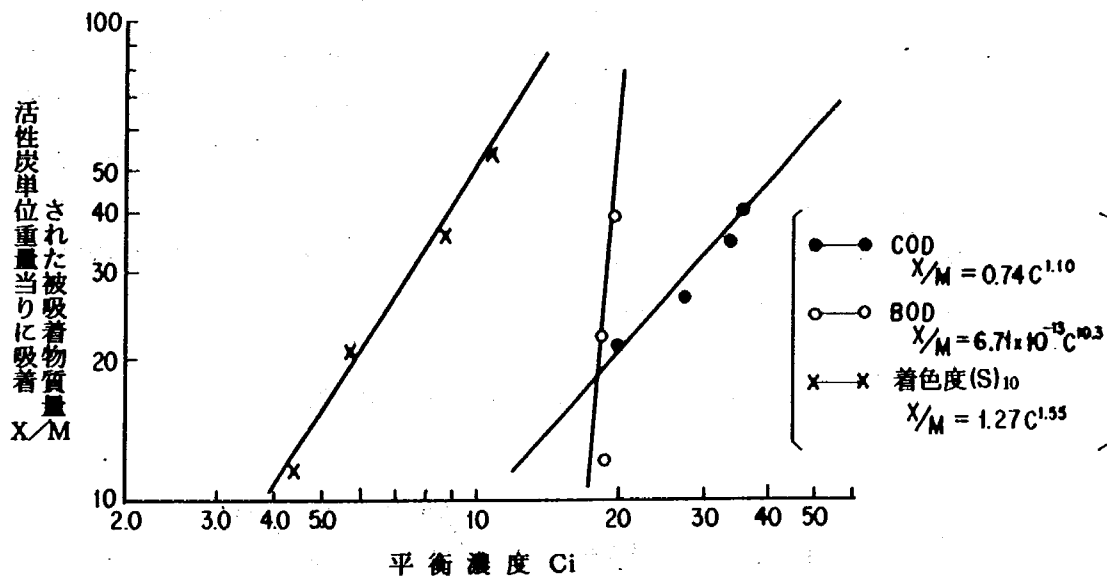
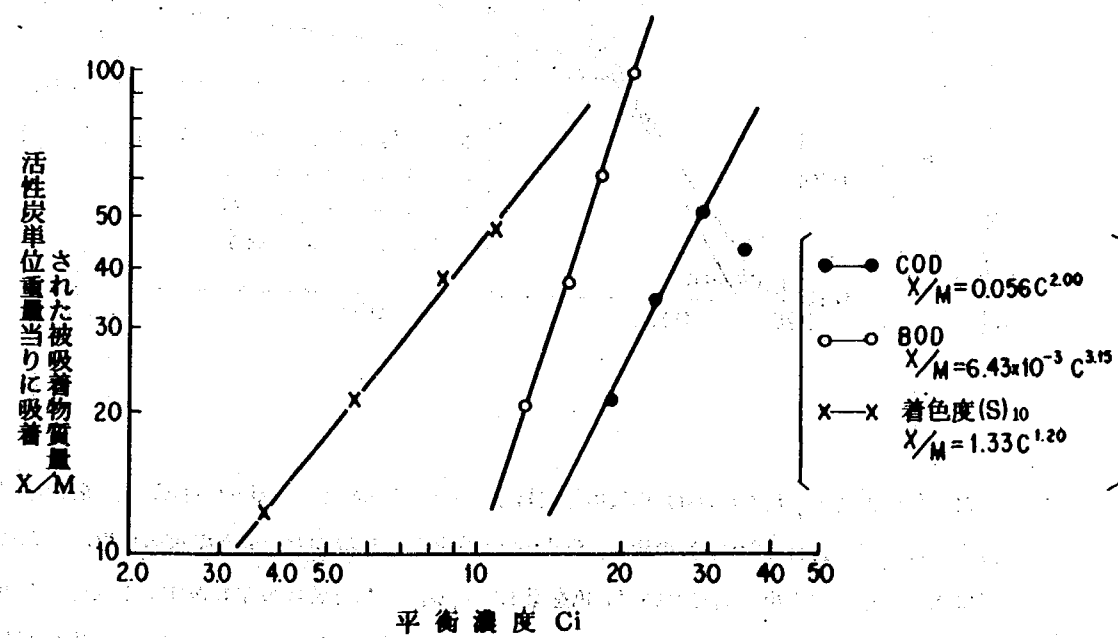


図5-4-42 タケダX-6000 の等温吸着線

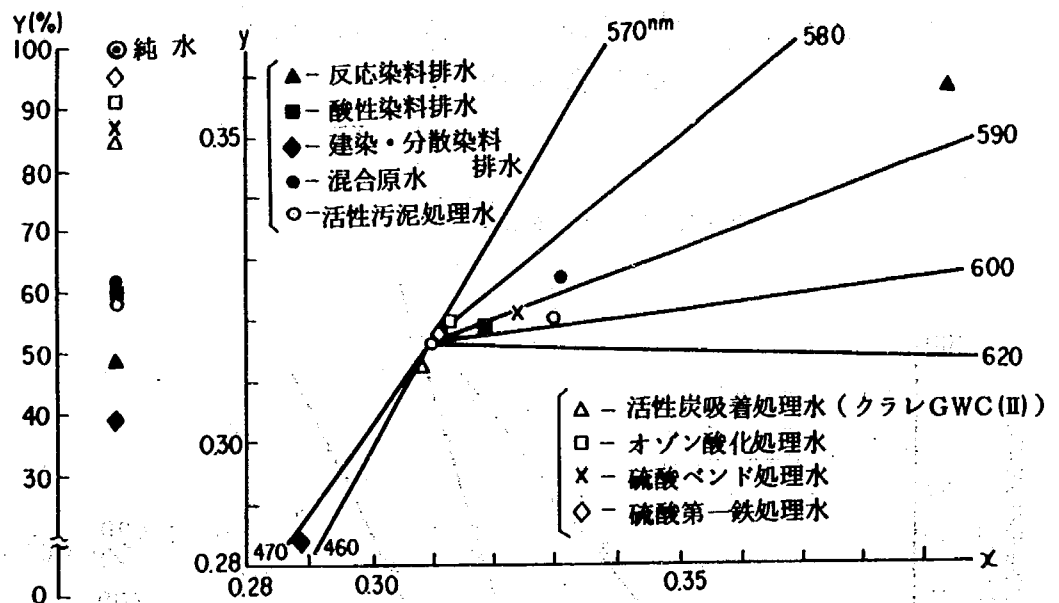


等温吸着実験結果を図5-4-41~42に示す。供試炭クラレGWC(II)とタケダX-6000の差はあまりなく、COD、BOD、着色度ともこの2つの供試炭については同じ傾向を示し

ている。なかでも着色度の吸着能は良く、BODは一番吸着能が悪い。しかし着色度に関してもフロイントリッヒの等温吸着式における $1/n$ が1.0以上であり活性炭吸着処理による脱色は難しいと思われる。なぜこのような結果になったかを考えると、昭和52・53年度の各染料単独排水で行なった実験より、反応染料は良い吸着能を示したが建築・分散染料は非常に悪く酸性染料はその中間ぐらいの吸着能を示した。従って活性汚泥処理水中の建築・分散染料を吸着除去出来ないことが原因である。

混合染料排水の活性汚泥処理水を対象として凝集沈殿、オゾン酸化処理、活性炭吸着処理を行なったが、それらの色度図上の変化を図5-4-43に示す。

図5-4-43 混合染料排水の各処理水の色度図（溶解性着色分）



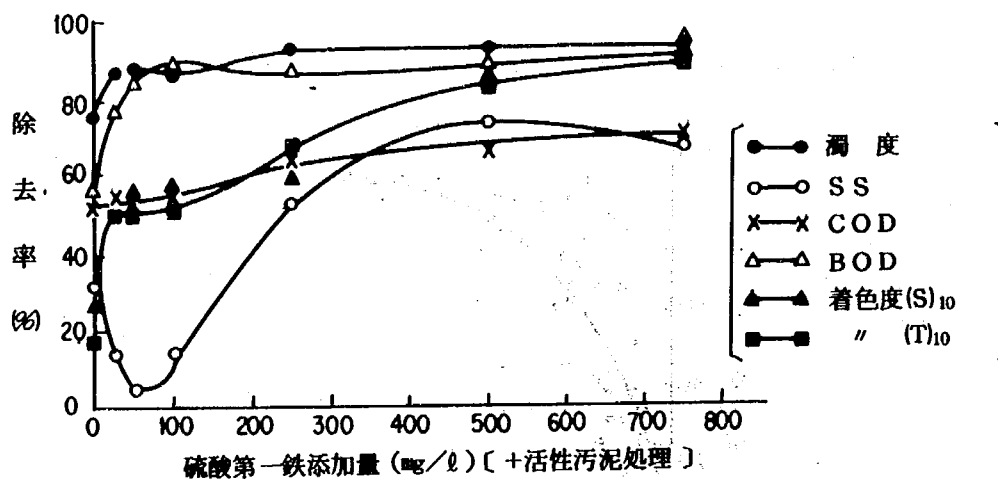
だいたい色（主波長 585nm）の反応染料排水，だいたい赤（主波長 595nm）色の酸性染料排水，青色（主波長 470nm）の建築，分散染料排水を等量混合した混合原水の色相は反応染料排水の色相が強く出て同じだいたい色を呈している。これを活性汚泥処理すると前述した通り溶解性着色分としては刺激純度，明度とも殆んど変化せず除去されていないが，色相がだいたい赤色系に変化している。これをさらに処理をほどこすと活性炭吸着処理水は刺激純度が低下し，明度が上昇して色相が青色に変化していることから反応・酸性染料着色分が除去され

建染・分散染料着色分が残留していることがわかる。また、硫酸第一鉄凝集沈殿処理水は黄色に変化し、すべての染料排水色素分が除去されるが、第二鉄の黄色が残留する。硫酸バンド凝集沈殿処理水は原水と同じだいたい系の色相を呈していることから、反応・酸性染料排水の着色分が残留していることがわかる。またオゾン酸化処理水は混合染料が酸化分解した結果残留着色分の黄色を呈している。

以上、活性汚泥処理を軸として凝集沈殿、オゾン酸化、活性炭吸着処理の併用処理を行って来たが、COD、BOD、着色度除去率などを総合的に考えると活性汚泥処理+硫酸第一鉄の併用処理が一番良いと思われる。そこでその総合除去率を図5-4-44に示す。

これより活性汚泥処理 + 硫酸第一鉄500 mg/l + アニオン系高分子凝集剤2 mg/lで濁度約93%，SSで約73.0%，CODで67.0%，BODで約90%，着色度(S)₁₀で88%，着色度(T)₁₀で約87.0%除去されており、非常に良い除去率を示していることがわかる。

図5-4-44 着色度，濁度，SS，COD，BOD除去率



(2) 凝集沈殿処理とオゾン酸化処理，活性炭吸着処理

5-4-2において混合染料排水をオゾン酸化処理，活性炭吸着処理する場合，混合染料排水中に含まれる分散，建染染料などの疎水性染料の脱色効果がよくないためオゾン酸化，活性炭吸着の単独処理による脱色はあまり期待出来ないで、疎水性染料を凝集沈殿処理で除去した凝集沈殿処理水についてオゾン酸化，活性炭吸着処理実験をしてみた。

まず、PAC500～1,000 mg/l，アニオン系高分子凝集剤2 mg/l添加して得られた凝集沈殿処理水をオゾン酸化処理した。表5-4-19に凝集沈殿処理水の水質，並びに凝集沈殿処理の除去率を示し，図5-4-45～46に反応O₃量と着色度(T)，COD除去率の関係，

並びに図5-4-47に色度図を示した。なお除去率は凝集処理する前の原水の着色度(T)，CODから求めた値である。

表5-4-19 凝集沈殿処理水の水質と除去率

水 温	P H	濁 度	S S	C O D	B O D	ヨウ素消費量	着色度(S) ₁₀	着色度(T) ₁₀
18.0 (14.0~22.0)	6.8 (5.9~7.3)	9.3 (2.0~13.8)	224 (7.6~632)	103 (18.5~178)	200 (11.9~353)	46.2 (0~282)	244 (1.8~684)	264 (20~684)
		※ 728	※ —800	※ 29.1	※ 28.9	※ 17.8	※ 27.1	※ 29.8

※ 除去率%

凝集沈殿処理すると混合染料排水中の疎水性染料が除去され、凝集沈殿処理水中にはオゾン酸化により脱色されやすい親水性染料が大部分を占めることになるから単独処理と比べて比較的安定した脱色処理が出来ることがわかる。このことは色度図上からも明らかにすることが出来る。

図5-4-45 着色度(T)除去

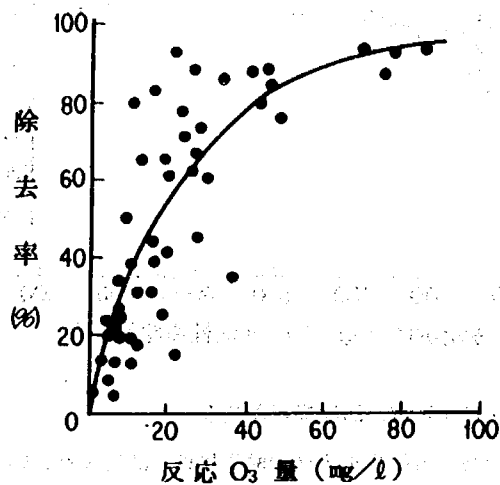


図5-4-47から混合染料排水の色相は青紫であるが、凝集沈殿処理で青色の分散・建染染料が除去され反応染料による着色である紫色が凝集沈殿処理水中に残留することがわかる。これをオゾン酸化すると反応染料が酸化分解され赤紫、赤、だいだい色と変色し脱色されていく。着色度に比べCODの除去は全く効果がない。総合除去率で示してあるので図5-4-46は図5-4-6に比べ除去出来ているようにみえても、これは凝集沈殿処理による除去がほとん

図5-4-46 COD除去

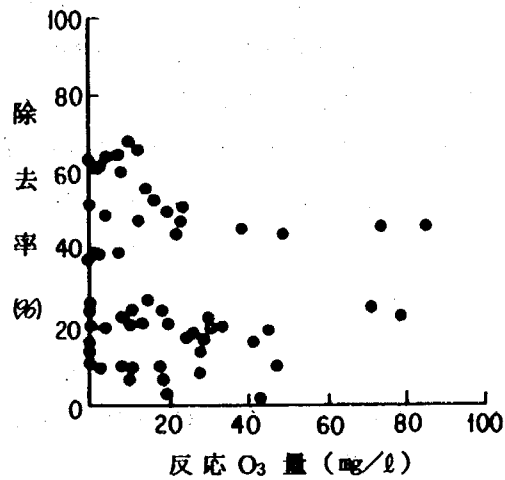
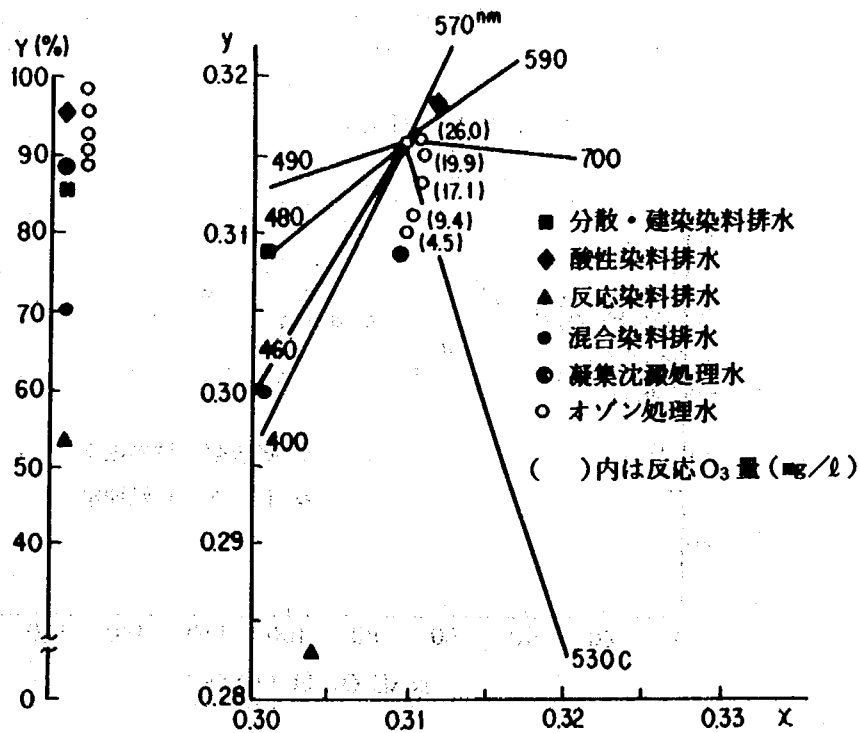


図5-4-47 凝集沈殿処理水のオゾン酸化による色度図



どでオゾン酸化による除去は単独処理と同様期待出来ない。

5-4-3において凝集剤の中では硫酸第一鉄による脱色処理がPACなどと比べ最も効果的であることを明らかにしたが、硫酸第一鉄でも混合染料排水の着色度除去率は添加量1,000

mg/ℓ以上で70~80%程度であり、排水の平均着色度を25.0とすれば凝集沈殿処理水の着色度は5.0~7.5とまだ着色していることがわかる。従って前述した様に凝集沈殿処理とオゾン酸化処理との併用は非常に脱色効果が認められることから、硫酸第一鉄による凝集沈殿処理水の残留着色分の除去をも目的としてPACと硫酸第一鉄を添加して得られる凝集沈殿処理水のオゾン酸化処理比較実験を行なった。表5-4-20に実験試料の水質を図5-4-48に着色度除去率と反応O₃量との関係を示すが、図5-4-49には凝集沈殿処理水に対する除去率と反応O₃量との関係も示した。

表5-4-20 実験試料の水質

	水 温	P H	濁 度	S S	C O D	ヨ ウ 素 消費量	着色度 (S) ₁₀	着色度 (T) ₁₀
PAC添加による凝集沈殿処理水	24.0 (23.0~26.0)	7.1 (6.7~7.4)	182 (5.4~1121)	238 (18.0~27.5)	168 (48.6~317)	62.1 (34.3~114)	11.7 (4.0~22.4)	22.4 (4.7~39.0)
硫酸第一鉄添加による凝集沈殿処理水	24.0 (23.2~26.0)	7.2 (7.0~7.4)	8.1 (2.0~18.4)	14.1 (2.0~33.2)	177 (45.5~403)	70.1 (34.3~116.8)	4.5 (2.3~8.4)	5.5 (2.5~10.2)

図5-4-48 総合着色度 (S) 除去率

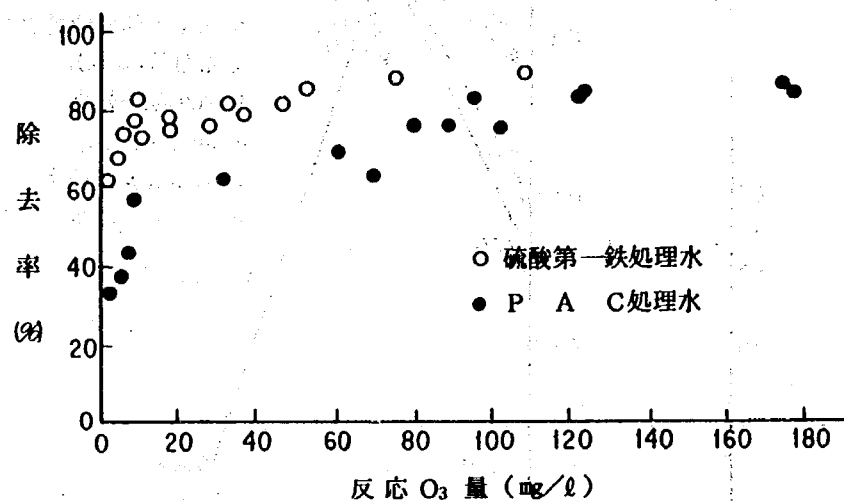
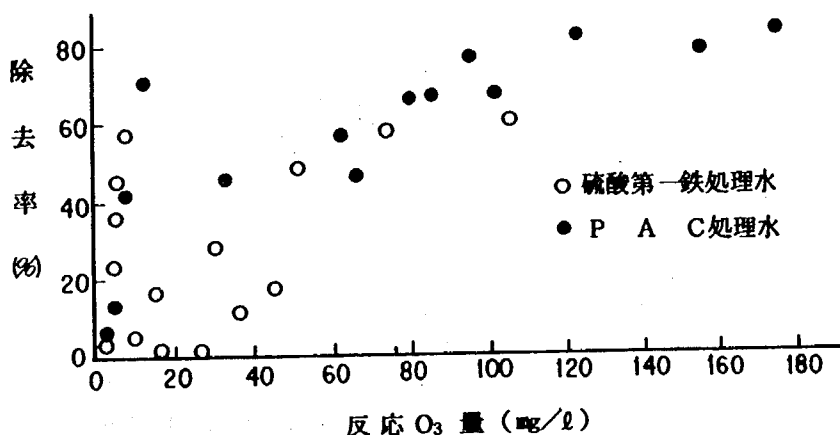


図5-4-49 凝集沈殿処理水に対しての着色度(S)除去率



3つの異なった混合染料排水について実験した結果であるが、総合除去率からみれば硫酸第一鉄添加の凝集沈殿処理とオゾン酸化処理の組み合わせの方が良いことがわかる。これは凝集沈殿処理で着色度(S)除去率が硫酸第一鉄では60~70%, PACで30%と除去率に大きな差があり、これが総合除去率に現われている。凝集沈殿処理水に対する除去率をみるとPAC処理の場合は総合除去率とほぼ同じ傾向を示しているのに対し硫酸第一鉄処理の場合はバラツキが大きい。これはPAC処理の場合は処理水中にはオゾン酸化で脱色されやすい反応染料による着色が大部分を占めているのに対して硫酸第一鉄処理の場合はオゾンにより脱色されやすい反応染料も除去され残留着色分の脱色は凝集沈殿処理水中に残留する界面活性剤、糊料、還元性物質による影響が強く出ることが原因と思われる。従って硫酸第一鉄を添加した凝集沈殿処理水のオゾン酸化による残留着色分の除去は混合染料排水の水質により脱色効果も大きく違ってくるが、総合除去率でみればPACよりは良いことがわかった。

次に活性炭吸着処理との併用実験結果について述べる。混合染料排水をPAC 500~1,000 mg/l, アニオン系高分子凝集剤 2 mg/l を添加して得られた凝集沈殿処理水を対象として着色度(S), COD, BODに対する等温吸着実験を行なった。凝集沈殿処理水の着色度(S), COD, BODを表5-4-21に、着色度(S), COD, BODの等温吸着線を図5-4-50~52に、色度図を図5-4-53に示す。

表5-4-21 凝集沈殿処理水の水質

着色度(S) ₁₀	COD(mg/l)	BOD(mg/l)
222 (1.8~66.5)	71.7 (38.2~123)	136 (37.3~330)

図5-4-50 着色度(S)等温吸着線

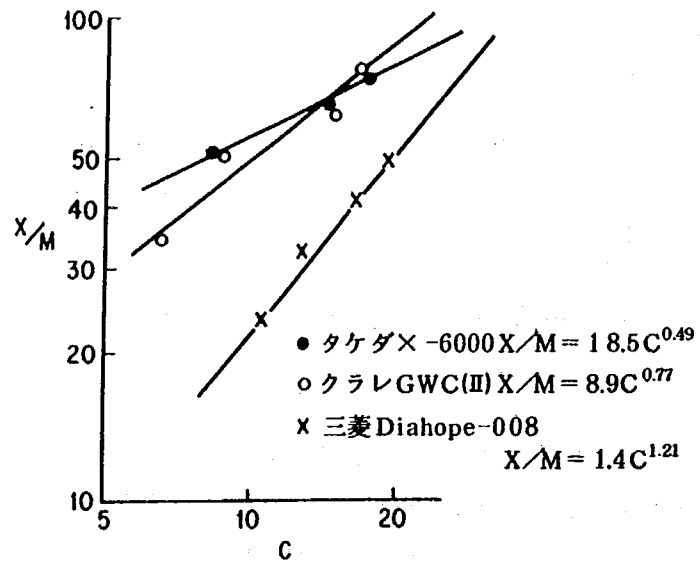


図5-4-51 COD等温吸着線

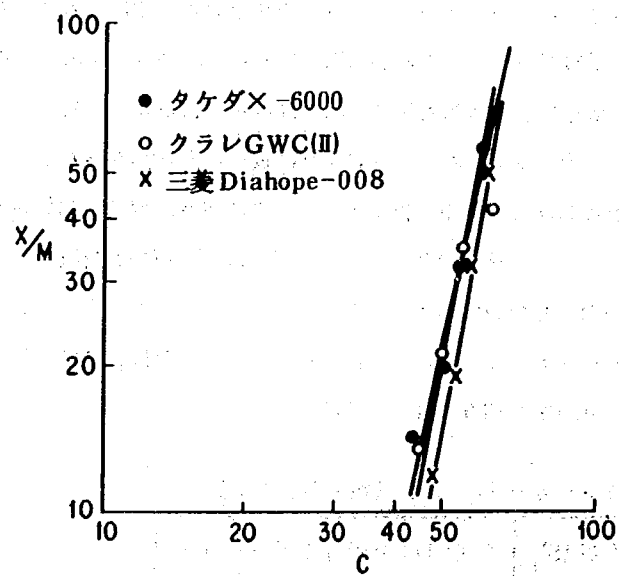


図5-4-52 BOD等温吸着線

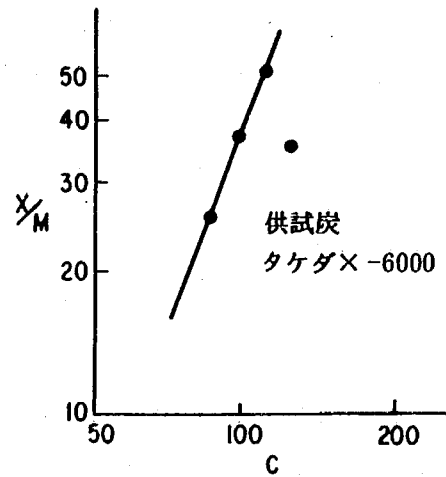


図5-4-53 凝集沈殿処理水の活性炭吸着処理による色度図

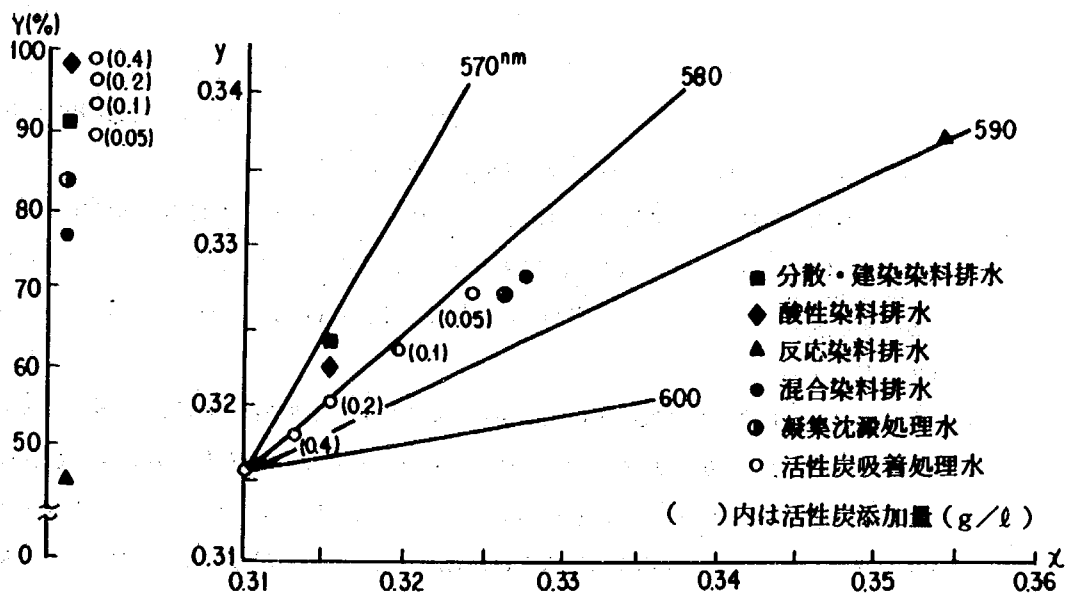


図5-4-49~51から凝集沈殿処理水の活性炭吸着処理はCOD, BODは混合染料排水を直接吸着処理した場合と吸着能がほとんど変化しないのに対して着色度の場合は向上している。これは図5-4-52の色度図をみると混合染料排水中の疎水性染料は凝集沈殿処理で除去され、図5-4-22と異なり活性炭吸着処理水の座標は純水に向ってほぼ直線的に変化している。これは処理水中の着色分はほとんど反応染料によるものであり、これらは活性炭に吸

着されやすい物質であるから、凝集沈殿処理水の脱色性能が増すわけである。凝集沈殿処理と活性炭吸着処理を併用すると染料による着色除去は非常に効果が認められるが、COD、BOD除去は活性炭直接吸着処理と同様あまり除去効果は良くなかった。凝集沈殿処理と活性炭吸着処理との併用処理による染色工場排水のCOD、BOD除去は非常に除去効果が認められた例も報告されているが、^{23) 24)} 秋山らによれば同じ染料排水でも染料の種類により大きくその除去効果も異なってくると報告しているように、やはり排水の水質性状に影響されるようだ。

5-5 ま と め

- ① 染色工場排水として代表的な分散、建染染料排水、酸性染料排水、反応染料排水を等量ずつ混合した試料にて活性汚泥処理、オゾン酸化処理、凝集沈殿処理、活性炭吸着処理の各単独処理実験とそれらの処理を併用した実験を行ない着色度、COD、BOD等の除去効果を求めた。実験試料である混合染料排水の特徴としては活性汚泥処理の実験試料を除き着色度、COD、BODは反応染料排水による負荷が60~70%程度と高く、ヨウ素消費量は分散、建染染料排水に還元性物質が含まれているので比較的高かった。
- ② 活性汚泥処理による着色度除去は着色度(S)/着色度(T)が約70%と高く、活性汚泥処理で除去されにくい分散、建染、反応染料排水による着色比率が高かったためほとんど効果が認められなかった。SSの除去率は低かったが、CODは約40%、BODは約50%の除去率を得ることが出来、SVIも150前後と活性汚泥の性状も悪くなく、染色排水中の含有物質が活性汚泥処理に悪影響を及ぼす現象は認められなかった。
- ③ オゾン酸化処理による着色度除去は排水の水質性状により安定した処理は出来なかったが反応O₃量100mg/lで80%以上の除去率を得たが、これはオゾン酸化によって脱色されやすい反応染料排水による着色比率が高かったためである。COD、BODの除去は全く期待出来なかった。
- ④ 凝集沈殿処理による着色度除去は反応染料排水の脱色に効果のある硫酸第一鉄による処理が最もよく、添加量1,000mg/lで70~80%の除去率を得た。硫酸第一鉄によるCOD、BOD除去はCODで20~30%、BODで40~50%しか除去出来なかったが、個々の染料排水毎に実験したところ、反応染料排水のCOD、BOD除去率が特に悪く、これが混合染料排水の除去率を低下させている原因と考えられた。アニオン系高分子凝集剤と硫酸第一鉄を併用して処理すると硫酸第一鉄単独処理と比較し着色度、COD、BOD除去率はほとんど変わらないが、SS除去率は極端に低下し、SVは20%減少した。
- ⑤ 活性炭等温吸着処理による着色度除去は反応染料排水による着色比率が高かったため8種のうち5種までの活性炭が $1/n < 1.0$ となったが、1種類の活性炭も $1/n < 0.5$ にはならなかった。これは活性炭に吸着除去されにくい分散、建染染料が含有しているからである。COD、

BODの除去は着色度と比べ全COD, BODに占める溶解性COD, BODの比率が高いのに非常に悪かった。これは個々の染料排水についても同様であった。

- ⑥ 活性汚泥処理と凝集沈殿処理, オゾン酸化処理, 活性炭吸着処理による併用処理は2方式で実験してみた。エアレーションタンクに凝集剤を添加し活性汚泥処理でCOD, BODと共に疎水性染料を除去し, 3次処理にて親水性染料の脱色処理を行なうA方式ではエアレーションタンクに150mg/l以上の硫酸アルミニウムを添加しないと50%以上の疎水性染料排水の着色度除去率を得ることが出来ず, 硫酸アルミニウム過剰添加による活性汚泥への悪影響も考えられA方式は途中で実験を中止した。活性汚泥処理水を凝集沈殿処理, オゾン酸化処理, 活性炭吸着処理するB方式による処理ではオゾン酸化の場合, 着色度除去率は直接処理と比べ, 30%程度向上するが, 活性汚泥処理水のCOD, BOD除去はほとんど期待出来なかった。活性炭吸着でもほぼオゾン酸化と同様であったが, 着色度除去率があまり向上しないのは疎水性染料である分散, 建築染料排水の着色比率が高く, これが活性汚泥で除去されずに2次処理水中に残留していることが原因であった。オゾン酸化, 活性炭吸着処理に比べ硫酸第一鉄による凝集沈殿処理は非常に効果が認められた。硫酸第一鉄500mg/l添加で活性汚泥処理水に対する除去率として着色度80%, COD35%, BOD70%となり, 活性汚泥処理をも含めた混合染料排水に対する総合除去率は着色度85%, COD65%, BOD90%という結果を得た。
- ⑦ 凝集沈殿処理とオゾン酸化, 活性炭吸着処理による併用処理は凝集沈殿処理することで混合染料排水中の分散, 建築染料等が除去されるからオゾン酸化, 活性炭吸着の単独処理と比較して着色度除去効果が非常に向上した。オゾン酸化では同じ除去率を得るのに O_3 量が $\frac{1}{2}$ でよく活性炭吸着ではタケダX-6000を例にとれば $1/n$ が0.90から0.49に減少した。COD, BODの除去は着色度除去と異なり単独処理結果と同様全く悪かった。しかし, 凝集沈殿処理と活性炭吸着処理との併用で良い結果を得ている例も報告されており, やはり排水の水質性状が大きく影響しその除去効果も相違するようだ。

<参考文献>

- 1) 浜松市下水道部：「工場排水等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：「工場排水等起因する着色の脱色に関する調査報告書」 (昭和54年)
- 3) D.W.Snyder: Purdue Univ, Eng. Bull., Ext. Ser. No. 115, 476
- 4) J. Zwadzki: Buil. Inst. Wlók 17 (2), 1 (1965)
- 5) 柏谷 衛：「工場群からの排水と家庭下水との共同処理に関する研究(1)
(繊維加工，染色等の工場群からの排水の活性汚泥処理について)」
土木研究所報告133号の3， 昭和42年
- 6) 鈴木孜郎：「羊毛加工染色工場群排水による生物処理の特異性とその考察について」
第15回下水道研究発表会講演集 (昭和53年度)
- 7) G. V. Vasilev: Inst. Vodosnabzh., Kanaliz., Gidrotehn, Sporuzhanii
i Inzh. Gidrogeol., Tr. Soveshch., Moscow 1958, 188
- 8) R. H. Souther et al: Am. Dyestuff Rept. 47, 480 (1958)
- 9) R. H. Souther: Am. Dyestuff Rept. 51, 335 (1962)
- 10) 安田靖一，田村伊三郎：「染色排水の下水処理に及ぼす影響」用水と排水 Vol. 1 No. 8
- 11) 中西準子，益永茂樹，杉渕武：「工場排水の分類～下水道の受け入れに関して～」
第15回衛生工学研究討論会講演論文集 1979
- 12) 宮田和夫：「染色工場廃水処理について(2)」繊維加工 Vol. 24, No. 4, 1972
- 13) 宮田和夫：「染色工場廃水処理について(3)」繊維加工 Vol. 24, No. 5, 1972
- 14) 横浜市公害対策局：公害資料 No. 50
- 15) 浜松市下水道部：「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)
- 16) 小谷野巖四郎：「活性炭等による産業排水処理技術の総合研究」科学技術開発センター
(昭和48年)
- 17) 戸田寛徳，上野和義，岩本秀雄，堀田留男，小林かおる，藤代敏：「反応染料染色排水吸着処理について」 東京繊維工業試験場研究報告 (昭和48年度)
- 18) 稲森悠平，高藤政雄，富士元英二：「脱リンプロセスにおける凝集剤の活性汚泥生物に及ぼす影響
(第一報)」 第11回下水道研究発表会講演集 (1974)
- 19) 須藤隆一，合葉修一：「原生動物の比増殖速度に及ぼすアルミニウムおよび鉄の影響」第11回下水道研究発表会講演集 (1974)
- 20) J. Cohen: Present Status of Physical Chemical Treatment Technology, Sept, 1974 EPA
- 21) 安中徳二，当田至：「凝集剤添加による既設下水処理施設の機能改善(第2報)」

第13回衛生工学研究討論会講演論文集

- 22) 当田至, 吉田亮, 三羽宏明:「曝気槽末端に硫酸バンドを添加した場合の活性汚泥生物への影響」

第13回下水道研究発表会講演集 (1976)

- 23) 横野重遠:「活性炭素利用に依る有色廃水の処理法」水処理技術 Vol 13 №11, 1972

- 24) 秋山勝男, 吉田弥生, 田中利平:「分散・酸性・カチオン各染料の処理について」

東京都繊維工業試験場研究報告

(昭和47年)

6. 総 括

(1) 染色工場排水の疎水性染料として硫化染料、親水性染料として反応染料を取り上げ、各染料排水と一般家庭下水との混合下水について、染色工場排水の混合比率を変化させ活性汚泥処理実験をし、また、活性汚泥処理で除去効果の認められた硫化染料と、染料使用比率の高い分散染料排水について、長期間の活性汚泥処理実験をして脱色効果を求めてみた。

硫化染料排水は混合比率 60% までは着色度除去率として 70% 以上得られたが、活性汚泥で吸着除去されやすい染料でも、混合下水中の濃度が高くなると 2 次処理水に染料が残留した。反応染料排水の着色度(S)除去率は混合比率に関係なく 20% 以下で活性汚泥処理では除去が困難である。染色工場排水と一般家庭下水との混合下水の処理の場合、染色工場排水の水質変動、及び工程排水の違いにより着色度は勿論、COD、SS 等の活性汚泥処理による除去効果は非常に相違した。混合比率のアップによる活性汚泥処理へ及ぼす影響については、硫化染料排水の場合混合比率 80% になると排水中に含有する硫化ソーダが酸化され硫酸に変化しエアレーションタンクの PH を低下させ、処理不能となり、反応染料排水の場合は混合比率のアップと共に SVI が大きくなる傾向が認められた。混合比率 20% で硫化、分散染料排水の各混合下水を長期間活性汚泥処理実験したところ、染色工場排水の水質変動により、一般家庭下水単独処理のような安定した処理は出来なかったが、硫化染料の様に活性汚泥に吸着除去される染料でも活性汚泥の吸着能の飽和、吸着した染料の活性汚泥からの離脱という様な現象は認められなかった。

(2) 前述した活性汚泥処理実験にて得られる 2 次処理水を対象として、オゾン酸化、活性炭等温吸着、凝集沈殿処理の 3 次処理実験を行なった。オゾン酸化による硫化、分散、反応染料を含んだ 2 次処理水の脱色は水質等の変動により安定した処理は得られないが、十分なオゾンを供給すれば脱色は可能であり硫化、分散染料に比べ反応染料の方が脱色効果がある。反応染料の場合、単位反応オゾン量当りの除去着色度(I)は混合比率に関係なく約 0.5 前後であるのに対し、疎水性染料である硫化染料の場合は 2 次処理水の着色度が小さいため混合比率の低下と共に除去着色度(I)/反応 O_3 量 (mg/l) も低下した。活性炭等温吸着実験による活性炭の脱色処理は、混合比率がアップすると硫化、分散染料の場合は $1/n$ が増大するから吸着能が悪くなり、反応染料は逆に減少することから吸着能が良くなった。このことは反応染料は活性炭に吸着されやすく、硫化、分散染料は吸着されにくいということである。また、活性炭の種類によっても吸着能に大きな差が認められたことから、活性炭吸着処理の 3 次処理方式による脱色処理は吸着能の良い活性炭で、オゾン酸化と同様に親水性染料の除去に効果があった。オゾン酸化、活性炭吸着処理で脱色効果があまり認められなかった分散染料は硫酸バンド 150 mg/l 以上で着色度(S_{100})で約 60% の除去率を得たことから、疎水性染料が残留している 2 次処理水の脱色は凝集沈殿処理が最も効果的であることが判明した。

(3) 本市中心部浄化センター2次処理水を対象として1.5～2.0m³/Hr規模のオゾン酸化パイロットプラントによる脱色処理実験を行なった。実験試料となる2次処理水の水質を把握するため水質調査を行なったところ、時間、日、季節変動が認められ、特に着色度の変動が大きく、染色工場の操業状況に大きく影響されることがわかった。2次処理水は着色度(S)/着色度(T)が約90%と反応染料による溶解性着色分の比率が高いため、反応O₃量5mg/ℓで着色度除去率として50%の除去率を得、反応O₃量(mg/ℓ)/除去着色度(S)₁₀₀120.45～0.75であった。オゾン酸化処理の脱色効果は、季節変動は認められなかったが、日(曜日)、時間変動はあった。これは2次処理水の着色度の変動から主に生じた結果であるが、着色度以外の水質も多少影響していると思われた。SSによる影響を調査するため急速濾過した濾過水についてもオゾン処理してみたが、2次処理水と何ら脱色効果に差は認められなかった。着色度とは別にSS、COD等の除去効果について実験してみたが、SS、濁度は固形SSが溶解性SSへと転化することで減少し、大腸菌群数も減少するが、BODは少量の反応O₃量の時一旦増加した後、反応O₃量の増加と共に減少する傾向が認められたが、CODについては反応O₃量との一定関係は得られなかった。

(4) 分散・建染染料排水、酸性染料排水、反応染料排水を各々等量ずつ混合した混合染料排水の脱色についてオゾン酸化、凝集沈殿、活性炭等温吸着、活性汚泥の各単独処理実験とそれらの併用処理実験を行なった。混合染料排水の着色度(S)/着色度(T)の値が大きいため、着色度除去は活性汚泥処理ではほとんど効果がなく、オゾン酸化では安定した処理は得られなかったが反応O₃量100mg/ℓで80%以上の除去率を、硫酸第一鉄による凝集沈殿処理では添加量1,000mg/ℓで70～80%の除去率を得ることが出来た。活性炭吸着による脱色は分散・建染染料排水の着色比率が低い場合は効果が認められたが、逆の場合は疎水性染料の吸着除去には不適のため効果が悪かった。併用処理では活性汚泥処理と凝集沈殿処理、凝集沈殿処理とオゾン酸化、活性炭吸着処理が単独処理に比べ非常に脱色効果が向上した。COD、BODの除去はオゾン酸化、活性炭吸着、凝集沈殿処理とも非常に悪かった反面、活性汚泥処理ではCOD40%、BOD50%の除去率を得ることが出来たから、活性汚泥処理と凝集沈殿処理の併用処理でCOD65%、BOD90%の除去率を得た。凝集沈殿処理とオゾン酸化、活性炭吸着処理との併用処理は単独処理と同様COD、BOD除去は悪かった。従って混合染料排水の処理は単に脱色だけを目的とするか、あるいはCOD、BOD等の汚濁物質の除去をも目的とするかによってその処理方法が異なることがわかった。