

オゾンによる染色排水の処理の研究

Ozonation of Dye Industrial Waste Water

工場排水科 山口 明男 野尻 喜好 谷口 通朗
吉原ふみ子 鈴木 征

要 旨

染色工場の着色排水及びその染料について、色やCOD等の低減を主な目的として、オゾンによる酸化処理の実験を行った。

その結果、オゾンによる脱色は、排水中の他の有機物等の影響を受けるが、有効であることが明らかになった。しかし、これらの工場のCOD等の除去には、それほど効果がなかった。

1 はじめに

染色工場からの排水は、他の製造業に比較して、工場の規模が小さいにもかかわらず排水量が多く、なおかつ、汚濁が激しく非常に処理が困難であったが、近年になって水質汚濁防止法や条例による規制の関係で、pH、BOD等の規制を受けている項目については、規制基準以下で放流されるようになった。

しかし、未規制の「色」については、染色工場で一般的に行われている、活性汚泥処理や凝集沈殿処理等の処理方法では、除去することが困難な場合が多く、現状においては、多くの染色工場で未処理のまま放流されている。

このようなことから、規制項目が基準に適合しているにもかかわらず、河川を未規制の色で汚染することが発生している。

これからは、脱色も排水処理工程の一つとして、十分配慮しなければならなくなってくると思われる。

そこで、染色排水をオゾン処理して、その脱色効果をみるとともに、染色排水の特性を調べるために、ゲルクロマトグラフィーを使用して分子量分画を行い、排水中の有機物の組成という面からも詳細に検討を行った。

2 試料及び実験方法

2.1 試 料

A染色工場は、主に綿織物を精練漂白し、染色を行っており、排水量約400m³/日、従業員30名である。

試料A-1は、A工場が綿織物を赤色に染色する際

に使用していた、赤色並びに微量の青色と黄色の反応性染料を同じ割合になるように混合し、処理後の排水(試料A-4)と同じ吸光度になるように蒸留水に溶解し、pHを7前後に調整したものを。

試料A-2は、前記の染料を使用して、染色している染色機からの排水をろ過し、処理後の排水(試料A-4)と同じ吸光度になるように蒸留水で希釈し、pHを7前後に調整したものを。

試料A-3は、A-2の染色排水に他の工程の排水が混入し、污水处理施設に流入する直前の排水をろ過したものを。

試料A-4は、A-3の污水处理後の排水をろ過したものを。

各試料の採取場所は、図1のフローシートに示すとおりである。

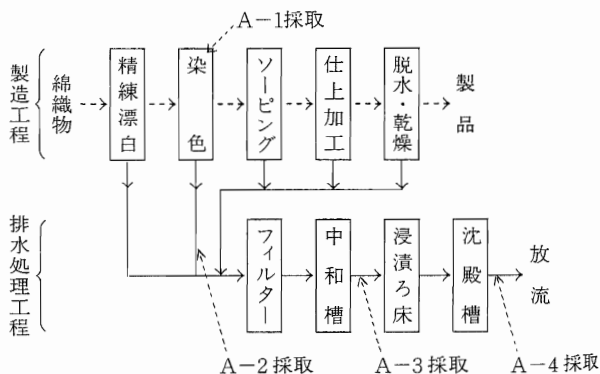


図1 A工場工程フローシート

B染色工場は、合成繊維織物の精練染色を行っており、排水量は約260m³/日、従業員56名である。

試料B-1は、B工場がナイロンを黒色に染色している際に使用していた黒色の酸性染料を、染色排水（試料B-2）と同じ吸光度になるように蒸留水に溶解し、pH 7前後に調整したものを。

試料B-2は、前記の染料を使用して染色している染色機からの排水をろ過し、それを蒸留水で10倍に希釈し、pH 7前後に調整したものを。

注1：A、Bの試料のpHを7付近に調整したのは、pHにより脱色効率が変化すると言われているので、pHによる脱色効率の変動を取り除く必要からである。

注2：0.45μmのメンブランフィルターを使用し、加圧ろ過をした。

注3：10倍に希釈したのは、色を吸光度で測定する際に、濃度が高すぎると正確に測定できないためである。

試料の水質を表1に示す。

表1 試料の水質

項目	pH	BOD mg/l	COD mg/l	TOC mg/l	色 吸光度	A ₂₂₀ 吸光度	A ₂₆₀ 吸光度	導電率 μs/cm
A-1(染料溶液)	6.6	—	4.7	3.3	530nm 0.171	0.401	0.212	81
A-2(染色排水)	7.8	—	8.5	4.4	0.170	1.008	0.290	1240
A-3(処理前排水)	7.2	—	51.8	38.6	0.153	1.148	0.520	1770
A-4(処理後排水)	7.8	13.7	41.8	24.3	0.175	1.163	0.525	1940
B-1(染料溶液)	5.8	—	19.2	12.1	430nm 0.549	1.609	0.948	40
B-2(染色排水)	7.2	—	127	213	0.552	3.547	1.022	1240

2.2 オゾン酸化処理

オゾン酸化処理は、図2に示すような回分式オゾン実験装置で試料800mlを反応塔に入れて行った。図中

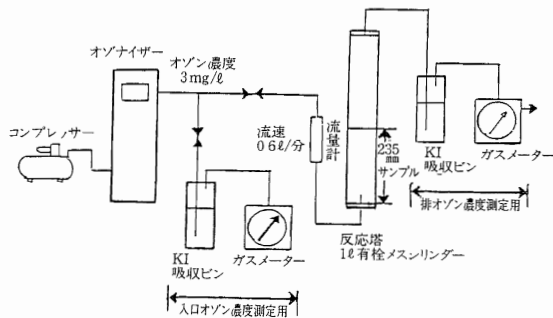


図2 オゾン通気実験装置

のオゾンナイザーは、富士電機㈱の富士オゾンナイザー・FO-5型である。

反応に利用されたオゾン量は、流入及び流出オゾン濃度をヨウ化カリウム法で測定し、通気量から求めた。

オゾンナイザーの印加電圧は6500Vに設定し、その電圧でのオゾン濃度は、約3mg/lであった。また、通気量はコンプレッサーの作動で変化するので、手動で0.6 l/minになるように調整した。

2.3 色及び有機物濃度の測定

色の濃度は、A社の排水は赤く着色している、図3のとおり可視部の最大吸光波長が530nm付近なので、530nmの吸光度を測定した。

B社の排水は黒く着色しているため、可視波長すべてに吸光があり、図3のとおり570nm付近と430nm付近にピークが存在する。なお、350nm付近から波長が

短くなるに従い、有機物の影響等で吸光度が増大していく。今回の研究においては、430nmの吸光度を測定して色の濃度とした。

BOD、COD、TOCの分析方法は、JIS・K 0102によった。

A₂₆₀は紫外部260nmの吸光度で、不飽和結合を有する有機物の指標とし、A₂₂₀は紫外部220nmの吸光度で、無機成分の妨害を受けるが、A₂₆₀と同様に不飽

和結合を有する有機物の指標として用いた。

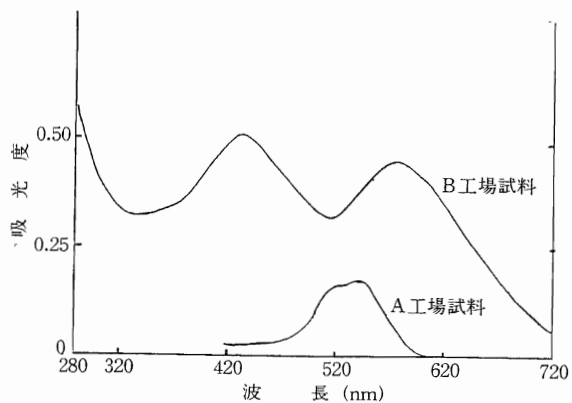


図3 分光特性曲線

2・4 ゲルクロマトグラフィーによる有機物の分子量分画

排水及びオゾン処理水中に存在する有機物の特性を明らかにするため、ゲルクロマトグラフィーにより有機物の分画を行った。

分画条件

ゲル：セファデックスG-25（分画範囲、分子量 5,000以下）

カラム：5cmφ×90cm

溶出液：蒸留水

溶出温度：20℃

試料添加量：10ml

分画液の分取：20mlずつフラクションコレクターで採取

分画成分の検出：TOC, A₂₆₀, 色 (A₅₃₀)

3 結果と考察

3・1 A工場の試料のオゾン酸化処理

試料A-1（染料溶液）のオゾン酸化による除去効率等は、図4で示すとおりであった。

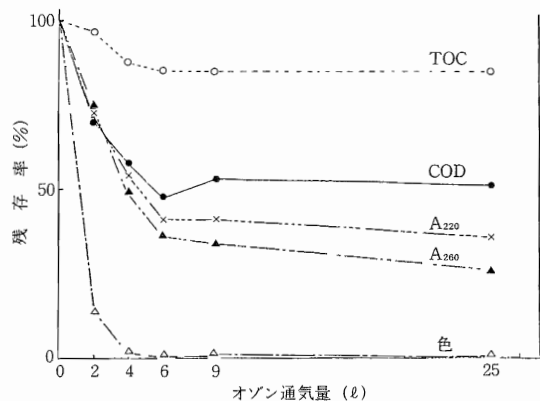


図4 試料A-1の除去効率

色については、オゾン通気量4lでほとんど残存しなくなり、非常に脱色が良くできる。

次に、オゾンの吸収率を見ると、図8のとおりオゾンを6l以上通気しても、オゾンの吸収率が極度に低下してしまい、オゾン吸収量は8.0mg/lより増大しない。

TOCはほとんど変化なく、CODは50%前後まで低下しているが、試料A-1のCODは、もともと4.7mg/lときわめて小さいので、低下したCODは、量的には少ない。

試料A-2（染色排水）のオゾン酸化による除去効率等は、図5で示すとおりであった。

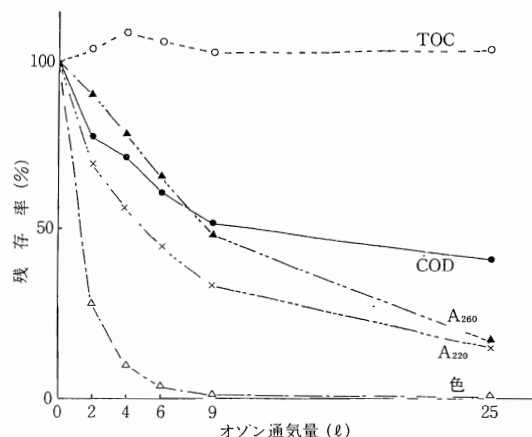


図5 試料A-2の除去効率

この試料は、A-1に比較して、染色助剤として硫酸ナトリウムや炭酸ナトリウム等の塩類が加えられているだけで、導電率は高いが、COD、TOCは非常に近い値を示しているので、オゾンによる除去効果も、色が少々除去されにくいが大差はない。

オゾン吸収率は、試料A-1ほど極度に低下しないで、オゾン通気量を増大させると消費量もある程度増えていく。色が無色になった時のオゾン9l通気のオゾン吸収量は、11.7mg/lであった。

試料A-3（処理前排水）のオゾン酸化による除去効率等は、図6で示すとおりであった。

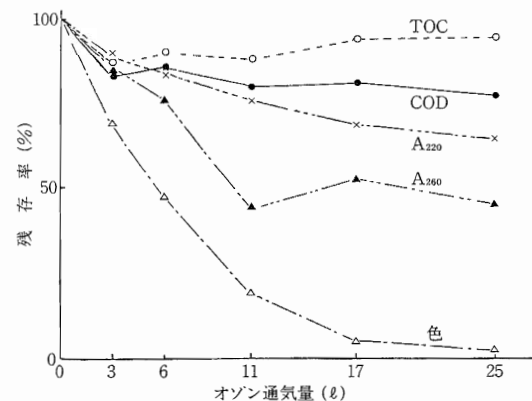


図6 試料A-3の除去効率

この試料は、染色排水に他の工程の水が混入し、色は薄くなっているが、有機物の量は増してCOD、TOCも高くなっている。

この試料についてのオゾンによる色の除去は、前の二つの試料に比較すると効率が悪くなっている。これはオゾンによる脱色に関して、他の有機物の存在が悪影響を及ぼしていることによると思われる。

色が無色に近くなった時のオゾン25ℓ通気量のオゾン吸収量は、26.2mg/ℓであった。

試料A-4(処理後排水)のオゾン酸化による除去効率等は、図7で示すとおりであった。

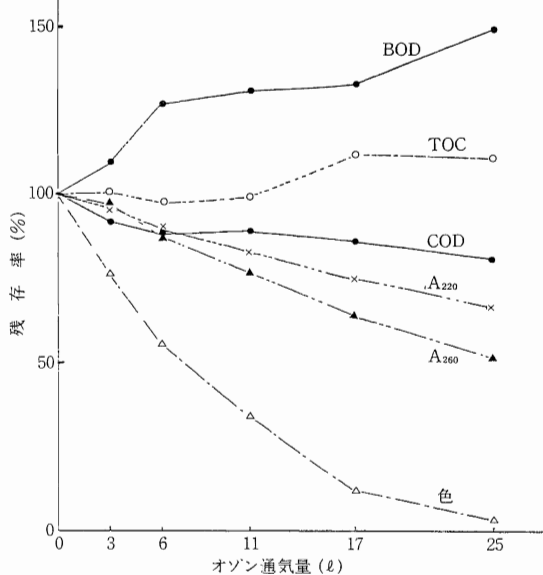


図7 試料A-4の除去効率

この試料は、表1を見てわかるように試料A-3と非常に良く似ているので、オゾンによる色の除去は良くできるが、試料A-1及びA-2と比較すると効率が悪い。また、この試料についてはBODを測定したところ、オゾン酸化が進むに従って高い数値を示した。これは、生物により分解しにくい有機物が、オゾン酸化により生物分解可能な分子構造に変化したためと思われる。

COD, TOCは、オゾン酸化によってさほど低下させることはできなかった。

色が無色に近くなった時のオゾン25ℓ通気量のオゾン吸収量は、20.0mg/ℓであった。

試料A-1~4までのオゾン酸化を通じて、A₂₂₀とA₂₆₀は着実に低下しているのが、有機物がオゾンにより着実に酸化されていることが推定できるが、COD, TOCはそれほどの低下を示さない。

試料A-1~4についてのオゾンの吸収効率を図8で示す。これを見てわかるが、オゾンの吸収効率が非常に悪い。この原因としては、このA工場の試料の濃

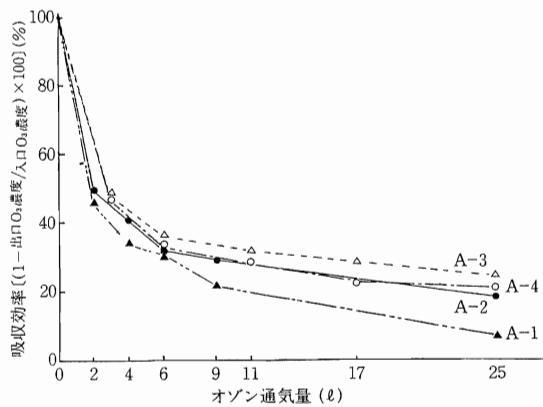


図8 試料A-1~4のオゾンの吸収効率

度が薄いためではないかと思われる。すなわち、オゾン化空気がある程度通気すると、もはやオゾンによってほとんど酸化できない有機物が残り、その後はオゾンの自己分解はあるが、ほとんど消費されなくなってしまうためであると考えられる。

3・2 B工場の試料のオゾン酸化処理

B工場の排水では、黒色の脱色試験を実施した。黒色は、可視部の波長すべてに吸収があるので、すべての色の混合と考えられており、A工場の赤色と対照するのにも良いので選定したものである。

試料B-1(染料溶液)のオゾン酸化による除去効率等は、図9で示すとおりであった。

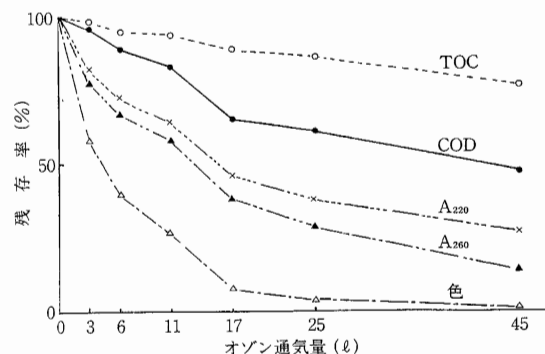


図9 試料B-1の除去効率

この試料をほとんど無色にするためには、オゾン通気量45ℓと、多量にオゾンを使用した。

A₂₂₀, A₂₆₀及びCODもオゾン通気量とともに低下してくるから、有機物は着実に酸化されていることが分かる。

色が無色になった時のオゾン 45ℓ 通気のオゾン吸収量は、43.3mg/ℓであった。

試料B-2 (染色排水) のオゾン酸化による除去効率等は、図10で示すとおりであった。

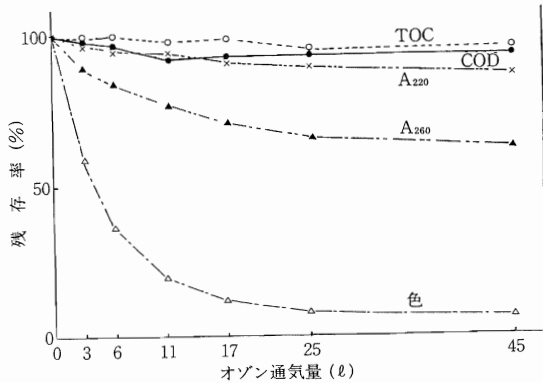


図10 試料B-2の除去効率

色はオゾン通気量の増加とともに除去されていくが、COD、TOC、A₂₂₀、A₂₆₀については、オゾン化空気通気量が増大してもあまり低下しない。これは、染色排水中に含まれる染料以外の有機物が、オゾンにより酸化されにくい物質であるためと思われる。

色が無色に近いときのオゾン 45ℓ 通気のオゾン吸収量は、73.3mg/ℓであった。

試料B-1、B-2 両者に共通のことであるが、オゾン酸化が進むに従って、黒色が脱色されて黄色が残った。これは、黒色は色の混合物なので必然的に脱色されない色が残ったためである。

オゾンの吸収効率を図11で示す。これを図8のA工場の吸収効率と比較すると、A工場の試料より高い。これは、B工場の試料中に有機物量や染料濃度が3倍ほど多いことも原因となっていると思うが、染料等の

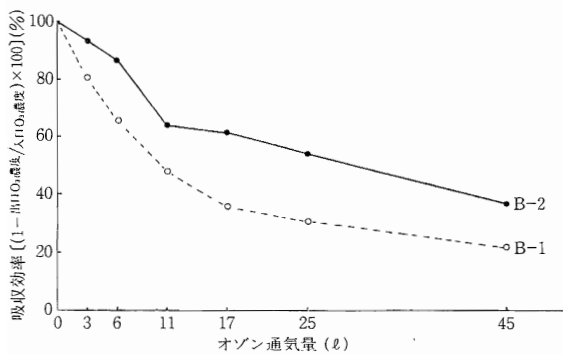


図11 試料B-1~2のオゾンの吸収効率

オゾン酸化がゆっくり進行しているのではないかと考えられる。

3.3 ゲルクロマトグラフィーによる有機物の分子量分画

A工場の試料については、有機物の分子量の大きさによる構成の変化により、排水の特性やオゾン酸化による脱色の機構の解明をするため、ゲルクロマトグラフィーにより解析を行った。

図12は、試料A-1のゲルクロマトグラムで、横軸に各フラクションを、縦軸の上部に色(A₅₃₀)とA₂₆₀を、下部にTOCをとっている。ブルーデキストラン(M.W. 200万)とビタミンB₁₂(M.W. 1350)は、分子量の指標にするために、どこのフラクションに検出されるかを示してある。

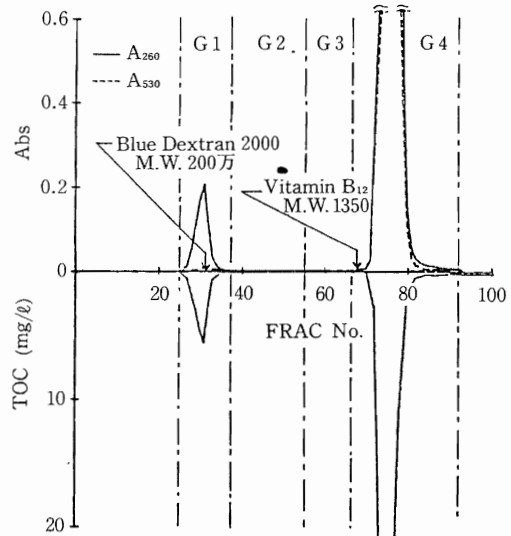


図12 A-1のゲルクロマトグラム

この図からパターンの特徴がはっきり分かる。フラクション75付近に、色、A₂₆₀、TOCの極めて大きな染料によるピークがある。

図13は、試料A-4のゲルクロマトグラムで、G4にある染料の大きなピーク以外にも、有機物がTOC、A₂₆₀から明らかに存在している。

図12にも、G4以外にG1にもピークがあるが、G4における濃度が非常に高いので、比率はきわめて小さい。

図14は、試料A-4にオゾン25ℓを通気して、脱色した後のゲルクロマトグラムである。

図13と比較すると、明らかにオゾン酸化により、不

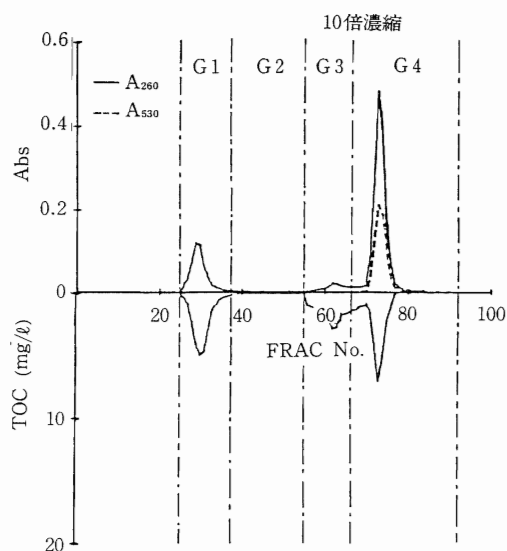


図13 A-4のゲルクロマトグラム

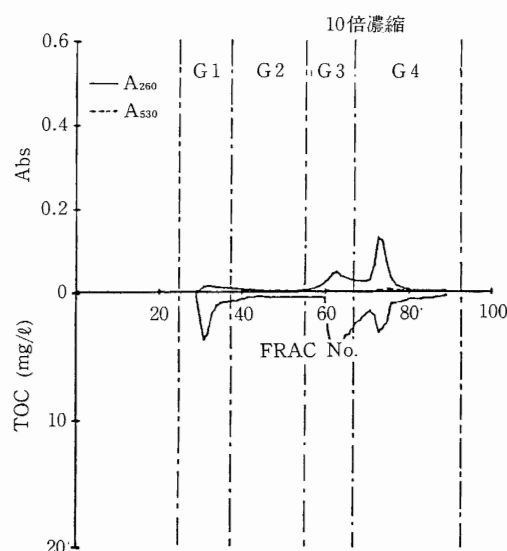


図14 A-4のオゾン25l通気試料のゲルクロマトグラム

飽和結合を持つ有機物や染料による吸収のA₂₆₀とA₅₃₀が、TOCに比べて大きく低下している。また、TOCのピークもなだらかになって形が変化していることから、有機物が二重結合等の場所で切断され、低分子量の物質に変化したことが推定される。

表2は、ゲルクロマトグラフィーで各フラクションに分画したものを4つの画群に分けて、画群ごとに混合し、それぞれの項目ごとに分析し、各画群ごとにそ

の割合をパーセントで表示したものである。

G1には、フラクションの26~37を、G2には、38~55を、G3には、56~66を、G4には、67~93を取った。

表2 Gel分画成分の各画群における構成割合 (単位:%)

試料	画群	TOC	A ₂₆₀	A ₅₃₀
A-1	G1	12	5	0
	G2	2	0	0
	G3	0	0	0
	G4	86	95	100
A-2	G1	24	10	2
	G2	15	4	0
	G3	11	4	0
	G4	50	82	98
A-3	G1	31	15	2
	G2	17	5	0
	G3	22	12	2
	G4	30	68	96
A-4	G1	30	22	5
	G2	12	4	2
	G3	21	9	1
	G4	37	65	92

(注) 各試料について、各項目の画群の合計量をそれぞれ100%とした。

試料A-1は、染料だけを蒸留水に溶解したものであり、染料は一般に不飽和結合を有する有機物であって、A工場の染料は単一の有機物がほとんどであるから、TOC、A₂₆₀、A₅₃₀すべて分子量が最も小さいG4に集中している。

試料A-2になると、染色排水であるから、繊維から出る微量成分の溶解等により染料以外の有機物が含まれるので、分子量も染料より大きな物質が増大し、G4以外の画群の有機物の割合が増加して、G4に含まれるTOCは50%にまで低下する。しかし、色を示すA₅₃₀は、染料の分子量が一定であるからG4に集中して変化しない。

試料A-3及びA-4では、前記の傾向が増している。これらの染料以外の有機物が多量に含まれることにより、TOCは各画群に分散しているが、二重結合の指標A₂₆₀はG4に60%以上残り、染料の色であるA₅₃₀は90%以上残っている。

4 ま と め

今回の染色排水の酸化処理及びゲルクロマトグラフィーによる解析により、次のようなことが分かった。

- (1) 染料を含む染色排水のオゾン酸化による脱色は、染料により効率の差はあるが有効である。
- (2) 脱色の効率は、排水中に含まれる染料以外の有機物その他によって影響を受ける。
- (3) 今回の染色排水については、オゾン酸化によるCOD等の低減はあまり期待できない。

以上のことから、今後の課題としては、着色排水の脱色のためオゾン酸化をする際に、染料以外の有機物が脱色にどのくらい妨害をするか、また、有機物だけでなく、還元性物質や無機塩類及びpHの変化など、各種の条件によりどのようにこの効率が変わるかがあげられる。

これらの解明が、オゾン酸化処理の実用化に是非とも必要になると思われるので、この分野の研究を今後進めるべく計画をしている。

文 献

- 1) 中山繁樹・前田満雄：染料のオゾン脱色機構とpH効果，水処理技術 17(2)，57 (1976)
- 2) 山口明男他：CGP排水の高度処理の研究 (1)，オゾン処理，埼玉県公害センター年報 [10]，52 (1983)