

たことなどのため、再現性のよくない測定結果がえられたのではないかと考えられる。

なお市販の燃料油についての測定結果を参考までに次に示した。

試料	高速測定	高精測定	ポンベ法
B重油-1	1.95%	1.95	1.96
B重油-2	1.94%	1.93	1.98
C重油	1.88%	1.87	1.88

これらの結果は数回測定しその平均値であり、いずれも繰返し精度、再現精度とも許容差内にあり、水分はJIS-K2275により測定したが0.0%であった。

このように燃料油については良好な結果が得られた。

4 おわりに

市販の非分散けい光X線イオウ分析計により廃

油と1種2号重油(A重油)の混合油中のいおう測定時における水分の影響を検討したが

○ 水分のほとんどない試料についてはほぼ良好な

○ 水分3%以上の試料では誤差の大きい

○ 水分0.5~3%を含む試料については試料調

整後測定するまでの時間が短いほど良好な

結果が得られることなどがわかった。

(参考文献)

(1) 渋谷陽子、西山英輔、柳ヶ瀬健次郎

分析化学16,123,(1967)

(2) 柳ヶ瀬健次郎 分析化学18,132,(1969)

(3) 長谷川恵之、梶川正雄、岡本伸和

分析化学13,93,(1964)

(4) JISK2263, 2273, 2541, 2547,

(5) 小川 齊 PPM4,60,(1973)

浅田栄一、貴家恕夫、大野勝美

X線分析 共立出版社(昭和48年発行)

2-2 大島紬工場廃水の処理対策

養輪迪夫 伊藤博雅

1 はじめに

大島紬工場から排出される廃水は、絹糸の精練や染色などの工程から排出されるものがおもである。

染色は、化学染色による染色と植物染めあるいはどろ染めなどがある。

精練や染色、などを一貫して行って排水量も一日30m³あるいは50m³を越えるような比較的規模の大きな工場は少なく、大部分は規模が小さく化学染色を主体とし、排水量も少ない。

また、精練、植物染、あるいはどろ染めを専業で行っている工場もある。

染色廃水は着色しており、そのまま放流された場合、溝や河川などを汚濁し、附近住民より苦情が生じることなどから、鹿児島市では、環境を良

くする条例を定め、染色排水を脱色して放流することを義務づけられている。

このようなことから、大島紬工場の各種の工程より排出される廃水の処理法を検討してきたが、その結果について報告する。

2 大島紬工場廃水の水質

2-1 化学染色廃水の水質

化学染色に使用されている染料は、おもに直接、酸性、合金の各種染料で、染色助剤として、酢酸や、酢酸アンモニウム、界面活性剤などが用いられている。

表1に染色廃水の分析例を示す。

表1 染色廃水の水質

試料項目	pH	CODppm	BODppm	TOCppm	外観
① A工場糸染	4.6	750	1,560	2,780	濃黒色
② " 絰染	4.4	710	830	980	赤色
③ B工場糸染	4.2	450	410	490	濃黒色
④ " 絰染	5.9	160	200	139	赤色
⑤ C工場糸染	4.3	1,060	1,350	750	濃黒色
⑥ " 絰染	4.2	590	1,150	920	赤色

表1のようにpHはやゝ酸性、COD、BOD、か染色を行わないところもあり、水量はそれほどTOCなどは、染料、助剤の量などにより異なり、多くない。

それぞれ、160～1,060ppm、200～1,560ppm、139～2,780ppmで、赤色、黒色などに濃く着色している。

この他に糸洗い水がある。

化学染色のみを行う工場は、一週間に1～2回し

2-2 精練廃水の水質

精練は、精練機を使用し、絹糸を石けんと重炭酸ナトリウムあるいは炭酸ナトリウム、他に洗剤や、イオン封鎖剤などを用いて行う。

精練廃水の分析例を表2に示す。

表2 絹精練廃水の水質

試料項目	pH	CODppm	BODppm	蒸発残留物	TOCppm
① 原液	8.9	6,090	13,200	16,300	—
② 湯洗い水	8.9	620	1,430	1,730	—
③ 水洗初期	6.8	24	40	382	—
④ 水洗終了期	6.8	2	4	352	—
⑤ 原液	8.9	5,400	12,200	—	8,680
⑥ "	8.9	4,100	13,700	—	7,825
⑦ 混合廃水	7.1	330	1,470	—	805
⑧ "	6.9	600	3,270	—	1,270

精練原液（精練を終えて、精練機から排出される液をいう）はpHが8.9、CODは4,100～6,090ppm、BODは12,000～13,700、TOCは7,000～8,000ppmで、有機物濃度が高い。

また原液を排出した後、精練機内で湯洗いをを行った後排出された液は、pH8.9、COD620ppmBOD1,430ppmで水洗時の排水は、

COD24ppm、BOD40ppm、後では、COD2ppm、BOD4ppmとなる。

また上記の各々が混合された場合pH6.9～7.1COD330～600ppm BOD1,470～3,270ppm TOC805～1,270ppmとなっている。

2-3 植物染およびどろ染め工場の水質

植物染めおよびどろ染め工場廃水の分析例を表3に示す。

表 3 植物染めおよび泥染め廃水の水質

試 料	pH	CODppm	BODppm	SS ppm	TOC ppm	外 観	備 考
① A工場原液	10.7	4,360	2,540	—	—	濃褐色	植物染め
② " 総合排水	5.0	400	210	340	—	黒紫色	"
③ "	8.4	590	190	320	—	"	"
④ B工場原液	6.7	4,300	3,200	—	—	濃褐色	"
⑤ "	6.5	4,250	4,280	—	—	濃黒紫色	"
⑥ C工場原液	8.8	5,100	2,000	3,840	—	濃赤褐色	泥染め
⑦ "	6.0	6,200	2,340	12,550	2,550	"	"

ここで原液とは、タンニンおよび色素などの溶液と石灰などで絹糸をもみ込んだ後の濃厚廃液を言っている。

植物染めの廃水原液は、表3のように、pHがやや高い場合があり、CODが4000ppm程度BODは、2500～4200ppmで濃く着色し、濁も多い、総合排水では、糸洗い水などの混合の状態により、異なるがCOD400～590ppmBOD200ppm程度となっている。

どろ染め廃水も同じく、CODは5000～6000ppmBODは2000～2340ppmで濃く着色し、濁りも多い。他に糸洗い水の水量もかなり多い。

3 廃水の処理

3-1 化学染色廃水の処理

化学染色には直接、酸性、含金染料が使用されているが、その数は非常に多く、各工場によって種類、配合はまちまちである。

化学染色廃水の処理については、さきに、アルミニウム塩、鉄塩、マグネシウム塩、および海水あるいは、高分子凝集剤などを用いて凝集処理の実験を行ない、一般的には上記の凝集剤を用い、脱色出来ること、また染料の種類によっては、とくに含金染料の一部のものはや脱色が不十分なものがあること、などについて報告した。¹⁾

その後引続いて、凝集処理、活性炭による脱色などの試験を行なった。

3-1-1 各種染料の凝集法による脱色結果

染料の種類別に、凝集による脱色の状態をみるため、含金染料61種（青系27種、赤系34種）直接染料の10種、酸性染料の10種について、凝集処理の実験を行った。

なお染料溶液は0.02%の溶液を、硫酸アルミニウムは、 $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 16 \sim 18 H_2O)$ を200ppm、一部は500ppm加え、水酸化ナトリウムでpHを6に調整した。

脱色率は、分光光度計により、各染料液の最大吸収の波長を求め、その波長での原液および処理液の吸光度を求め、次式により求めた。

$$D = \frac{E_1 \times n_1 - E_2 \times n_2}{E_1 \times n_1} \times 100$$

D: 脱色率(%)

E_1, E_2 : 原液および処理液の吸光度

n_1, n_2 : 原液および処理液の時の希釈倍数

結果を表4に示す。

表4 凝集処理における染料の種類別の脱色率

染料の種類	脱色率%	79以下	80～84	85～89	90～94	95以上
含金染料 (青系)	試料数	4	1	4	8	10
	同上%	14.8	3.7	14.8	29.6	37.1
含金染料 (赤系)	試料数	8	3	4	10	9
	同上%	23.5	8.8	11.8	29.4	26.5
直接染料	試料数	0	0	0	2	8
	同上%	0	0	0	20	80
酸性染料	試料数	0	1	0	2	7
	同上%	0	10	0	20	70

表4にみるように脱色率が90%以上を示すものは、直接染料で10のうち全部、酸性染料では10のうち9種(90%)であるが、含金染料では61のうち37種(60.7%)〔青系で27のうち18種(66.7%)、赤系で34のうち19種(55.9%)〕と脱色の良くないものがある。

各工場では、数種の染料が混合して使用されているが、廃水処理の点からみれば、製品に支障のない範囲で染料を選択することが望ましい。

なお実際の工場に設置された凝集処理装置の処理例では、表5に示すように良く脱色されている。

表5 染色廃水処理例

(6工場硫酸アルミニウム使用)

項目	原水	処理水	除去率%
pH	4.6	4.2	
CODppm	125.9	49.4	60.8
BODppm	25.9	13.3	48.8
吸光度470nm	0.664	0.046	93.3

3-1-2 粉末活性炭による脱色

染色廃水はかなり濃厚液で排出されるため、凝集処理を行う場合には、糸洗い水などと混合され原液が5倍程度に希釈された状態で処理しなければ、効果が上りにくい。

したがって、凝集処理装置を設置する場合、廃

水の貯槽、凝集装置など、ある程度場所が必要であるし、費用も要する。

しかし敷地などの関係で設置の場所がなかったり、週のうち、2～3回しか染めないなどの工場もあり、染色原液も1m³以下と少ない工場もあり、このような工場の場合には、原液および糸洗いの濃い部分のみを小さなスペースで処理出来る方法が必要であることから、粉末活性炭を加え、染料を吸着させたのち、凝集剤を少量加えて濾過する方法を検討した。

表6 染色廃水活性炭処理

活性炭量 g/100ml	470nm吸光度	脱色率%
原廃水	1.175	
0.1	0.140	88.1
0.2	0.021	98.2
0.3	0.050	95.7
0.4	0.017	98.6

出来るだけ安価で効果のある活性炭の選択などなお実験を継続中であり、詳細は別途報告の予定であるが、実際の工場廃水について実験を行なった結果の一例を記す。

試料：S工場の染色廃水

(黒赤色濃厚液)

実験：試料100mlにM社粉末活性炭を加えよ

くかくはんした後、PAC50ppm加え
pHを6に調整し、上澄み液について、脱色
率を求めた。

結果を表6に示す。

表6のように活性炭を0.2g/100ml使用した
とき98.2%の脱色率を得た。なおこの原液は、凝
集剤のみでは、脱色が不十分であった。

各工場によって染料の種類、廃水の濃度が異な
るので、廃水によって活性炭の使用量など条件が
異なり、各々についても前もって十分検討するこ
とが必要である。

別に粒状活性炭を用い活性炭塔により通液吸着
させる方法およびオゾンによる脱色などについて
も検討したが、いずれも脱色の効果があるが、
原液が濃厚なため直接これらの方法を探るのは経
済的でなく、凝集処理その他の処理ののち、補助

的に用いれば効果があると考えられる。

3-2 植物染めあるいはどろ染め廃水の処理

植物染めあるいはどろ染めの廃水原液は、表3
のようにCOD、BODも高く、濃く着色してい
るが、この液量は工場の規模によるが、1m³未満
であり、これが糸洗い水などにより希釈されて放
流される。

植物染め工場廃水を凝集処理の実験を行った結
果を表7に示す。

なお試料はS工場の廃水を用い、原液を水道水
で30倍に希釈して用いた。

凝集剤として、PACおよび硫酸アルミニウム
を用いたが、PACを用いた方が、やゝ脱色の効
果が良い。

凝集処理を行った場合の分析結果を表8に示す。

表7 植物染め工場廃水の凝集処理実験

凝 集 剤	添 加 量 (Al ₂ O ₃ Ppm)	pH	500nm 吸 光 度	脱 色 率 %	600nm 吸 光 度	除 去 率 %
P A C	100	6.1	0.098	97.1	0.017	99.0
	150	"	0.050	98.5	0.002	99.9
	200	"	0.031	99.1	0.000	100
	300	"	0.012	99.6	0.000	100
硫酸アルミニウム	80	"	0.290	91.5	0.065	96.0
	160	"	0.080	97.7	0.016	99.0
	240	"	0.062	98.2	0.008	99.5
原 液		8.2	3.41		1.64	

表8 植物染め廃水凝集処理（分析結果）

(硫酸アルミニウムAl₂O₃として240ppm)

	pH	CODppm	BODppm	TOCppm	500nm吸光度	600nm吸光度
処 理 前	8.1	800	140	243	3.41	1.64
処 理 水	6.1	110	100	64	0.062	0.008
除 去 率%		86.3	28.6	73.7	98.2	99.5

表8のように500nm、660nmにおける除去率は98.2、99.5%で、色および濁りはほとんど除去されている。

CODは800ppmが110ppm(86.3%)、BODは140ppmが100ppm(28.6%)、TOCは243ppmが64ppm(73.7%)と、COD、TOCは良く除去されるが、BODの除去率がやゝ悪い。

つぎにどろ染め廃水の処理の実験を行った。どろ染め廃水の原液は、しばらく放置すると、かな

りのSS分が沈殿する。したがってこの沈殿物を、分離した後、凝集処理の実験を行った。

試料はF工場のどろ染め廃水を用いた。

なお、廃水原液をA液とし、一夜放置し、沈殿物を分離(傾斜してとる)した液をB液とする。

試料はB液を用い、凝集剤はPACおよび塩化第二鉄を使用した。

結果を表9に示す。

表9 どろ染め廃水の凝集処理実験

凝 集 剤	添加量 ppm	pH	490nm吸光度	脱 色 率	
				A液に対し(%)	B液に対し(%)
PAC (Al_2O_3 として)	50	6.2	0.271	98.2	73.3
	100	6.2	0.045	99.7	95.6
	200	6.2	0.008	99.9	99.2
塩化第二鉄	100	6.5	0.676	95.6	33.5
	500	6.6	0.233	98.5	77.1
	800	6.6	0.092	99.4	90.9
原液	(A液)	6.6	15.44	—	—
1夜放置	(B液)	6.5	1.016	93.4	—

表9のように、PAC100ppm、200ppmでよく脱色出来るが、塩化第二鉄では、800ppmで、B液に対し、脱色率90.9%で、かなり多量に加えなければ、効果が上らなかった。

つぎに、PACおよび塩化第二鉄を用い処理し

た場合の分析結果を表10に示す。

表10のように、色および濁りは、PACの場合にはほとんど、無色透明に処理されたが、塩化第二鉄では、SSも40ppm残り、色、濁りもわずかではあるが残った。

表10 どろ染め廃水凝集処理分析結果

	pH	COD _{ppm}	BOD _{ppm}	SS ppm	490nm吸光度	660nm吸光度
原 液 (A液)	6.6	6210	2340	12550	15.44	13.52
1夜放置 (B液)	6.5	1350	2320	320	1.016	0.744
除 去 率%	—	78.3	0.9	97.5	93.4	94.5
PAC300ppm処理	6.2	1150	1980	0	0.000	0.000
除去率Aに対し%	—	81.5	15.4	100	100	100
Bに対し%	—	14.8	14.7	100	100	100
塩化第二鉄 800ppm処理	6.8	1200	2090	40	0.170	0.082
除去率Aに対し%	—	80.7	10.7	99.7	98.9	99.4
Bに対し%	—	11.1	9.9	87.5	83.3	89.0

註、B液を凝集処理した

CODは、PACおよび塩化第二鉄ともA液に対して81.5%、80.7% B液に対して、14.8%、および11.1%であり、BODは、A液に対し15.4%および10.7%、B液に対し、14.7%、および9.9%で、自然沈澱でCODの除去率が良いが、BODはほとんど除去されず、凝集処理後も、良い除去率は得られなかった。

これは原液が、車輪梅の木片を煮沸した液であり、タンニン分や色素などの他に、車輪梅から抽出された可溶性物質が存在し、凝集処理では、処理されない成分として残るものがあると考えられる。

どろ染め廃水の場合原液についてのみ検討したが、他に糸洗い水もあり、希釈した状態で処理すれば、BOD値も排水基準値に達するとも考えられるが、排水量やその工場の存在する地域における排水基準値によっては、BOD成分を除去するために、凝集処理の後に微生物処理を行なうなどが考えられるが、これらについては、今後検討す

る予定であるが、凝集処理により脱色の目的は十分に達せられる。

3-3 精練廃水の処理

精練のみを専業で行っている工場は少なく、比較的規模の大きな工場では、精練と化学染色、それに植物染めも行っている工場もある。

したがって廃水処理対策も、各々の工場の作業の状態によって、十分検討し対策を考える必要がある。

絹精練廃水の処理については、幾つかの報告がなされており、酸によりpHを3~4附近に調整し凝集分離した後、活性汚泥法あるいは、ベントナイトなどを加え処理する。また凝集処理を活性汚泥法の前または後に行うことについて検討した例、などがある。²⁾³⁾

3-3-1 pH調整および凝集剤による処理例

精練廃水を酸によりpH調整した場合および硫酸アルミニウムで凝集処理した場合の実験結果の一例を表11に示す。

表11 絹精練廃水のpH調整および凝集処理結果

	pH	COD ppm	BOD ppm	TOC ppm
精練原液	9.5	3580	12700	8400
塩酸でpH4に調整	4	2360	5880	4400
除去率%		34	53.7	47.6
硫酸アルミニウム2500ppm	5.5	2360	6900	5000
除去率%		34	45.7	40.5

精練原液のCOD3580ppm BOD12700ppm TOC8400ppmを、酸処理および硫酸アルミニウムによる処理により、COD、2360(34%)(両者同じ値を示した)BODは、5880ppm(53.7%)および6900ppm(45.7%)TOCでは、4400ppm(47.6%)および5000ppm(40.5%)となり、酸処理の方がやや良いが、酸でpHを調整し、処理を行う場合このよう

に比較的良く凝集し分離する場合もあるが、いくつかの実験例では、新鮮な精練液では、酸処理により凝集分離を起さず、2~3日放置した後に、酸により凝集するという例もみられ、これは、精練廃液中の蛋白(セリン)が変性するなどの変化が生じ、凝集しやすくなると考えられるが今後検討したい。

精練のみを行なっている工場の場合の処理対策

もつぎの項で合せて述べる。

3-3-2 精練および染色廃水混合液の処理

精練および染色廃水が混合した廃水について、凝集処理を行った。

実験の二つの例について述べる。

例1. A工場から実際に排出される廃水を、その水量に応じ、下記の割合で混合して用いた。

精練原液	1.8 ℓ
湯洗水	1.8 ℓ
染色廃水	2.9 ℓ
染色脱色液	0.9 ℓ
のり洗水	0.5 ℓ

以上を混合し、水で全体を50ℓとした。

この混合液をPAC300ppm、水酸化ナトリウムでpHを7に調整した。

例2 B工場廃水

精練原液	4 ℓ
染色廃水	5 ℓ
糊拔廃水	1 ℓ
糊分雑廃水	0.5 ℓ

以上を混合し30ℓとし、PAC300ppm水酸化ナトリウムでpH6.3に調整した。

別に塩酸でpHを2.9に調整し処理を行った。分析結果を表12および13に示す。

表12 精練、染色混合廃水の凝集処理結果

	pH	CODppm	BODppm	TOC ppm	510nm吸光度	660nm吸光度
原 液	7.2	230	580	355	1.53	1.0
処理水	7.0	60	100	72	0.042	0.000
除去率		73.9	82.8	79.7	97.3	100

表13 精練、染色混合廃水の酸処理、凝集処理結果

	pH	CODppm	BODppm	SSppm	500nm吸光度	660nm吸光度
原 液	5.6	610	900	425	1.915	1.195
凝集処理水	6.3	80	155	0	0.014	0.000
除去率%		86.9	82.8	100	99.3	100
酸処理(pH2.9)水	2.9	220	250	25	0.122	0.065
除去率%		63.9	72.2	94.1	93.6	94.6

例1では表12のように、COD、230、BOD、580、TOC、355のものが、COD60ppm(73.2%)、BOD100ppm(82.8%)、TOC72ppm(79.7%)の除去率を得、ほとんど無色透明液となった。

例2では、COD610ppm BOD900ppm SS425ppmのものがPAC処理およびpH調整で、COD、80ppm(86.9%)および220pp

m(63.9%)、BOD155ppm(82.8%)および250ppm(72.2%)、SSはPAC処理ではほとんど除去され、酸処理では25ppm(94.1%)となり、PAC処理ではほとんど無色透明液が得られ、酸処理ではややわずかに色、濁りが残る。

K工場の例について述べると同工場は精練が主体で、染色もたまに行っているが、現在混合廃水を硫酸アルミニウムで凝集処理しており、混合廃

水のCOD400ppm、BOD1140ppmのものが、COD63ppm除去率84.3%、BOD140ppm 除去率87.7%で、処理水はほとんど無色であり、よく処理されている。

以上のように精練のみあるいは染色も行っている工場の廃水を、糸洗い水などで希釈し混合したものを凝集処理を行なえば、BODの80%程度を除去出来、BOD120ppm程度の水質基準値は維持出来ると考えられる。

なおより厳しい水質が要求される場合には、この後で、微生物処理法などによる処理が必要と考えられるが、これらについてはなお今検討したい。

3-3-3 精練廃水混入による染色廃水の脱色効果

精練廃水および染色廃水の混合液を酸処理あるいは凝集処理を行う場合、染色廃水単独の場合には、無機凝集剤で脱色が不十分な染料を含む場合でも良く脱色出来ることがわかり、これは、精練廃水中のセリシンが染料を染着するためと考えられ、無機凝集剤により、脱色が不十分な染料も精練廃水が共存する場合に、脱色の効果が向上するという実験結果を得たがなお検討を続ける予定で

ある。

4 おわりに

以上大島紬工場の、化学染色、植物染めあるいは、どろ染め、精練および精練+染色など各種の工程より排出される廃水の処理について検討した結果について述べた。

各工場で実際処理対策をたてる場合、工場の規模、仕事の種類、内容、染料その他使用薬剤の種類および量、排出量、排出の基準値、放流先の状況などを考慮し、前もって十分に検討することが必要である。

文 献

- 1) 菱輪迪夫、田畑一郎、伊藤博雅、森山令子
：公害、No1VOL8(1973)
- 2) 前田 道、溝渕泰憲、菅 健一、市川邦介
：醗工、52、683(1974)
- 3) 中小企業庁：繊維工場の排水処理技術に関する研究
昭和47年度技術開発研究費補助事業成果普及
講習会テキスト(昭和48年)

2-3 紬用化学染料の熱湯堅ろう度とその向上について

杉尾孝一 満留幸夫 仁科勝海

はじめに

大島紬は製織後、消費者に渡ってから湯通し又は湯のしをおこなうが、その工程において染料の泣出しや汚染を起し、問題となることが多い。そこで現在紬工場で使用されている染料の調査を行ない、それらの染料について熱湯試験を行なった。その結果、熱湯堅ろう度の弱かった染料については、前年度の熱湯堅ろう度の向上について基礎試験を参考としてフィックス処理を行ない、フィッ

クス処理後の熱湯堅ろう度の向上や、その他の影響について調べた。

1 使用染料調査

- (イ) 調査工場数 78
- (ロ) 染料の数、種類