

2. 3 カッチ染め染色工場濃厚廃液処理

間世田春作

Treatment of concentrated waste water from cutch dye works

Shyunsaku MASEDA

1. 緒 言

県内における染色工場は、化学染色、植物染めあるいは泥染めなどいろいろあるが、その工場も精練染色を一貫して行っているもの、化学染め、植物染め、泥染めをそれぞれ専業で行っているものなどまちまちである。

工場の規模も大部分は零細であり、排水量も80 m^3 /日以下の工場が多い。しかし、これらの染色工場から排出される廃水は、濃く着色しており、なんらかの処理が必要とされている。

したがって、当工試においても、化学染色廃水、植物染め廃水、泥染め廃水、精練廃水などの凝集沈殿処理について検討を重ねてきた。^{1) 2)}

その結果、植物染め工場の廃水については、糸洗い水などの希釈水を考慮して、染色原液の30倍希釈液の処理試験を行い、非常に良好な脱色効果を得て、²⁾業界の指導にも当たってきた。

しかし、最近、染色原液1 m^3 以下のような零細工場においては、敷地あるいは処理装置の規模などの点から、処理水量を最小限にとどめた濃厚廃液のバッチシステムによる脱水処理法が必要とな

ってきた。そこで今回は、処理水量をできるだけ少なくするために、水量は少ないが、非常に濃厚な、しかも廃水中の汚濁負荷の大部分を占める石灰通し液、鉄媒染液、カッチ希釈液および1回目の糸洗い水だけを混合した廃液を試料として、凝集沈殿処理の検討を行った。

また、染色廃水処理では、凝集沈殿と吸着法の組合せによる処理を採用している事例が多いが、そのためには、廃水の吸着剤に対する特性を検討する必要がある。今回は、凝集沈殿処理水の活性炭への吸着特性も検討したので合せて報告する。

2. 実 験

2. 1. 1 試 料

試料は、県内のAカッチ染め工場の石灰通し液、鉄媒染液、カッチ希釈液および1回目の糸洗い工程より排出される黒紫色の濃厚廃液を一ヶ所に集めたものである。この溶液は、多量の懸濁物質を含んでおり、その主な成分の分析結果をTable 1に示す。

Table 1 Composition of concentrated waste water

Compornents Sample	pH	COD _{Mn} (mg/l)	TOC(mg/l)	SS(mg/l)	Fe(mg/l)	Ca(mg/l)
A	5.5	2 660	1400	2 500	—	—
B	5.5	590	420	—	110	400

A : Homogenized sample

B : Filtrate of sample with No. 2. filter paper

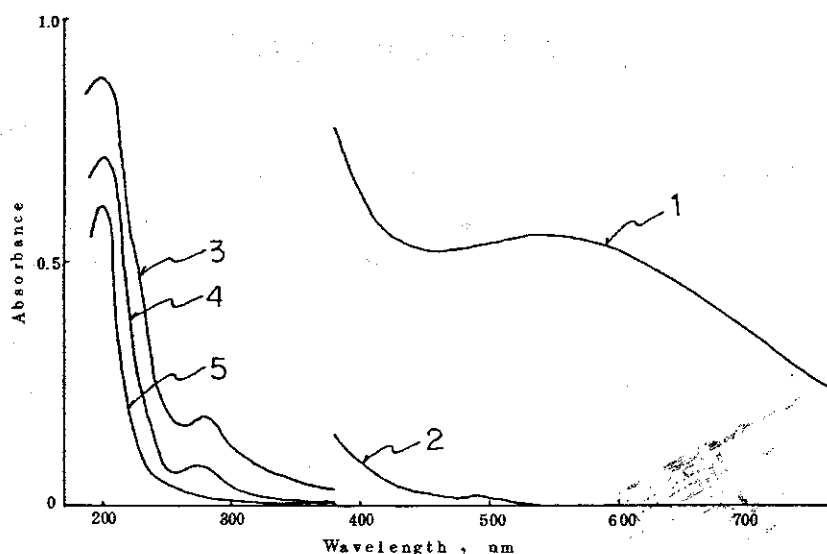


Fig. 1 Absorption spectra

- 1 B($\times \frac{1}{2}$) 2 Treated water with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 3 B($\times \frac{3}{100}$)
 4 Treated water with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\times \frac{1}{12})$
 5 Treated water with A.C.

また、Bの吸収スペクトルは、Fig.1 に示したように、560, 280, 200nm付近に極大吸収を持つ。そのうち可視部にある560nmの吸収極大は、廃液の色に対応するものである。

2. 1. 2 凝集剤および吸着剤

凝集剤としては、24w/v% $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ として]硫酸アルミニウム溶液、16w/v% $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ として]硫酸第二鉄溶液を使用した。これらは、市販特級品の所定量を蒸留水に溶解し、溶液中の各金属イオンを定量して、それぞれの濃度を決定した。

また、pH調整は、10w/v% 水酸化ナトリウム溶液、10w/v% 硫酸溶液を使用した。

吸着剤は、粒状CAL炭(ピッツバーグ・アクティベイトド・カーボン社)を20-30メッシュにふるい分けし、水洗したものを使用した。

2. 2 凝集沈殿処理

濃厚廃液100mlを200ml容のビーカーに取り所定量の凝集剤を加えて、攪拌しながら水酸化ナ

トリウム溶液または硫酸溶液で所定のpHまで中和し、200RPMで5分、50RPMで10分攪拌し、5分静置後、No.2ろ紙でろ過した。そのろ液について残存濃度および吸光度を測定し処理効率の指標とした。

2. 3 活性炭吸着

吸着試験は、硫酸アルミニウム2000mg/l凝集pH6.5で凝集沈殿処理した処理水について行った。

2. 3. 1 非吸着性成分

所定濃度の処理水100mlを200ml容共栓付三角フラスコに入れ、0.1~4gの活性炭を加え、25℃に保たれた振盪培養機中で、平衡に達する1週間振盪し、活性炭量が十分過剰になる点を求め、そのCOD、TOC残存濃度から、非吸着性成分の量を求めた。

2. 3. 2 吸着等温線

所定濃度の処理水100mlと活性炭を、200ml容共栓付三角フラスコに入れ、25℃で1週間振盪し、吸着前後の溶液の濃度変化から吸着量を計算した。

2. 3. 3 吸着速度

蒸留水と共に煮沸脱気した活性炭 0.4 g に所定量の廃水を加え、全量 400 ml にしたものを 500 ml のビーカーに入れて、液温 25℃ で攪拌機を用いて 250 RPM の速度で攪拌しながら、所定時間吸着させ、その時の濃度を分析することによって、液濃度の経時変化を調べた。

なお、TOC は東芝ベックマン (株) 製 Model 102 Total Organic Carbon Analyser, COD_{Mn} は JIS K 0102 の方法で求めた³⁾。また、吸収スペクトルは日立分光光度計 124 型により求めた。

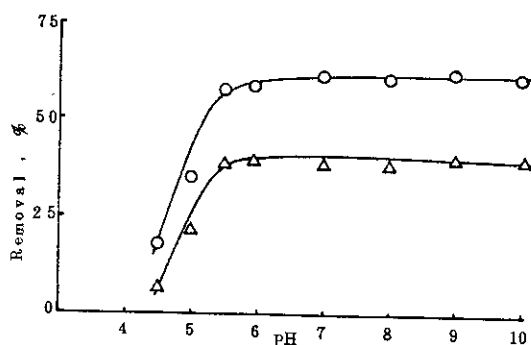


Fig. 3 Effect of pH on the coagulation with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
○ COD, △ TOC, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 600 mg/l

3. 実験結果および考察

3. 1 凝集沈殿処理

3. 1. 1 pH の影響

凝集剤として硫酸アルミニウム 600 mg/l 硫酸第二鉄 800 mg/l を加え、凝集 pH 4 ~ 11 の範囲内で変化させて、680, 560, 490, 410 nm における脱色率と COD, TOC の除去率を求めた。その結果は Fig. 2 ~ 5 に示す。

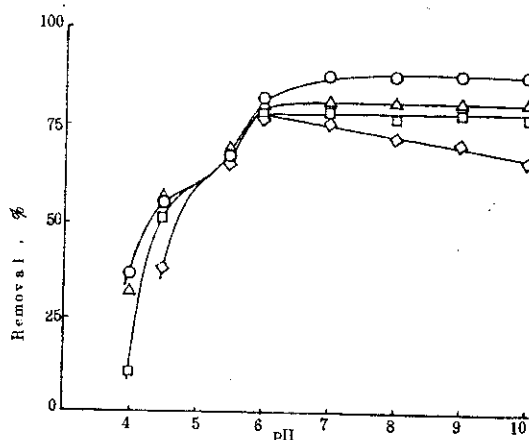


Fig. 2 Effect of pH on the coagulation with $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
○ 680nm, △ 560nm, □ 490nm, ◇ 410nm
 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 600 mg/l

Fig. 2, 4 より、廃液の着色成分とみられる 560nm の成分は、アルミニウム塩は pH 6 以上、第二鉄塩は pH 8 以上で最高の脱色率を示した。

しかし、pH の上昇に伴って 410nm あるいは 490nm の脱色率が減少するため、この濃厚廃液においては、アルミニウム塩 pH 6 ~ 7、第二鉄塩 pH 8 ~ 10 で最も良好な脱色率が得られると考えられた。さらに COD, TOC の除

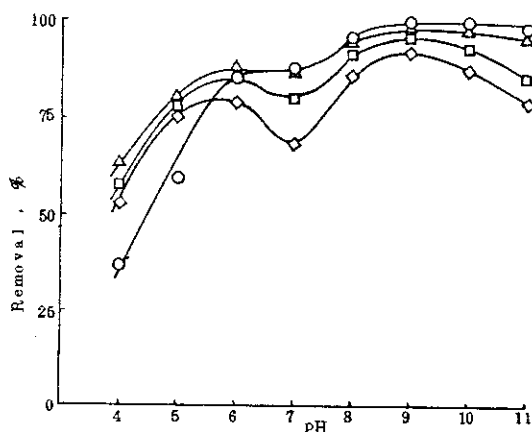


Fig. 4 Effect of pH on the coagulation with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
○ 680nm, △ 560nm, □ 490nm, ◇ 410nm
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 800 mg/l

去率については、Fig. 3, 5 より、両金属塩共に類似した傾向を示し、最適pH域は6以上と比較的広い領域にわたった。

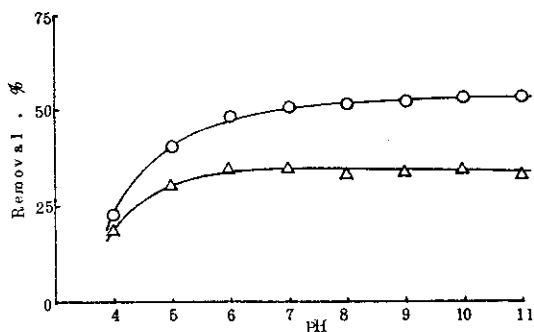


Fig. 5 Effect of pH on the coagulation with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

○ COD, △ TOC, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 800 mg/l

通常の廃水処理において、アルミニウム塩の最適凝集pHは、弱酸性側にある場合が多く、例えば硫化染料廃水では、pH 5~6とされ⁴⁾、また、以前報告した植物染め、泥染め廃水においてもpH 5~6であった。¹⁾²⁾

しかし、今回の濃厚廃液では、最適pH 6~7と幾分高い傾向を示した。しかも、pH 7以上で、それ程除去率の低下は認められなかった。これは、廃水中に含まれている鉄およびカルシウムの凝集に及ぼす効果であろうと推察した。

3. 1. 2 凝集剤添加量の影響

凝集剤の添加量を種々変化させ、3. 1. 1 で求めた最適pH(アルミニウム塩pH 6.5, 第二鉄塩pH 9)に調整して、脱色率およびCOD, TOCの除去率を検討した。その結果をFig. 6~9に示す。

アルミニウム塩の場合、2000 mg/l以上の濃度で、680, 560, 490 nmで96%以上、410 nmで約93%の脱色率を示し、幾分黄色は帯びているもののほぼ完全に脱色された。その時のCOD,

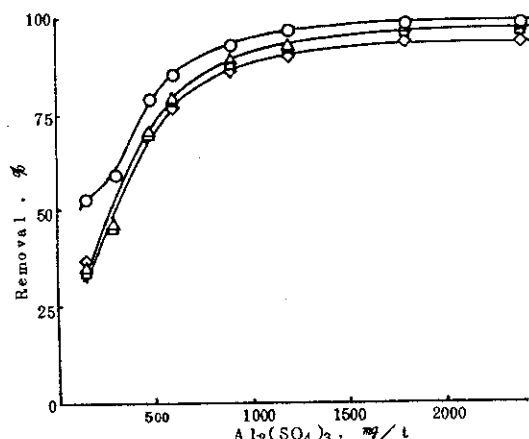


Fig. 6 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ treatment at pH 6.5

○ 680 nm, △ 560 nm, □ 490 nm, ◇ 410 nm

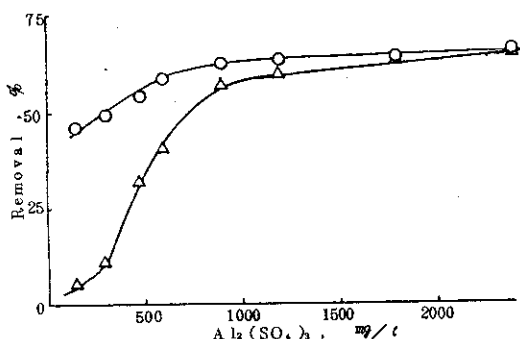


Fig. 7 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ treatment at pH 6.5

○ COD, △ TOC

TOC除去率は約65%であった。

第二鉄塩の場合、1000 mg/l以上の濃度では完全に脱色されるが、アルミニウム塩と同様410 nmの脱色率が約94%であり幾分黄色を帯びている。COD, TOCの除去率は、添加量と共に増大し、2000 mg/lで、COD 60%, TOC 37%であった。

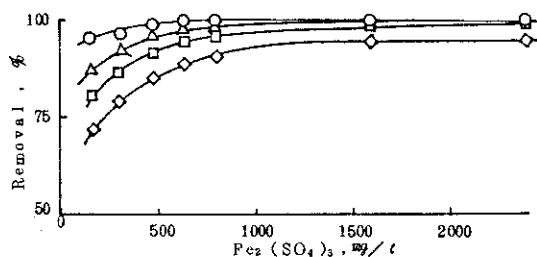


Fig. 8 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ treatment at pH9

○ 680nm, △ 660nm, □ 490nm, ◇ 410nm

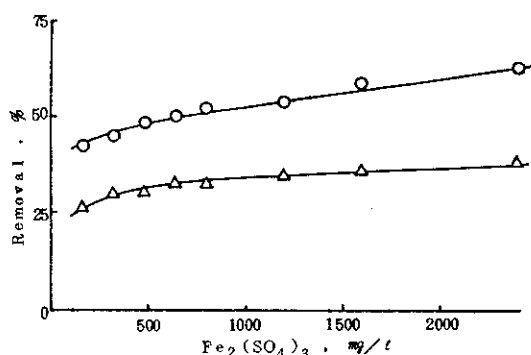


Fig. 9 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ treatment at PH 9

○ COD, △ TOC

したがって、脱色率については、Fig. 6, 8より第二鉄塩の方が効果が大きい、TOCの除去率については、Fig. 7, 9よりアルミニウム塩の効果が大きかった。また、紫外部の吸収で280nmにみられた吸収は、最適凝集条件のもとで約80%の除去率が得られた。

以上述べたように、処理水量を最少限にするために、各工程より排出される濃厚廃水だけの混合液について、凝集沈殿処理を行ったが、凝集剤添加量を増加し、最適pH条件のもとに処理を行えば、十分脱色可能なことがわかった。

3. 2 活性炭による吸着

3. 2. 1 非吸着性成分

実際の工場廃水あるいは、廃水の一次処理水は単純な一成分系水溶液と異なり、非吸着性成分を含むことがある。これらの成分を含む廃水の吸着特性を検討する場合、非吸着性成分を考慮しないと実質的な吸着特性は得られない⁵⁾。

今回の凝沈処理水中にも、非吸着性成分が認められたので、活性炭を大過剰に加え、その量を求めた。その結果をFig. 10に示す。

0nm 初濃度はCOD 56.4mg/l, TOC 55.9mg/l

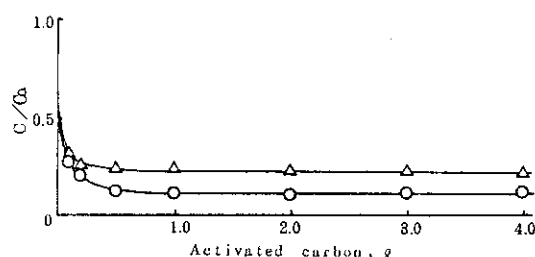


Fig. 10 Undesorbed Components initial concentration (α)

○ COD 56.4mg/l, △ TOC 55.9mg/l

で行ったが、活性炭量の増加に伴い、平衡濃度の初濃度に対する比 C/C_0 は減少し、活性炭量が1g以上になると、吸着成分はほとんど吸着してしまう。この状態での液濃度は非吸着性成分の量を表わしており、それぞれ、COD 12%, TOC 23%であった。また、活性炭3gを添加した時の紫外吸収スペクトルを測定したところ、Fig. 1の5のように、凝沈処理水中に認められた280nmの吸収は、完全に消失した。

したがって、280nmのピークは吸着性成分によるものであることがわかった。しかし、200nm付近の吸収は、ほとんど減少しなかった。

3. 2. 2 吸着等温線

3. 2. 1で得られた非吸着性成分を除き、吸着性成分のみに関する吸着等温線を求めた。

その結果をFig. 11に示す。

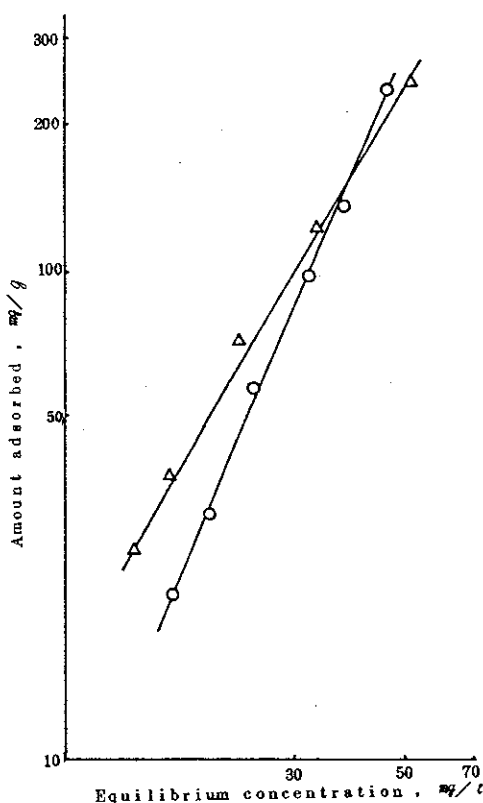


Fig. 11 Adsorption isotherm on activated carbon (CAL) (at 25°C)
○ COD, △ TOC

これらの等温吸着線はいずれも次のFreundlichの式で表わされる。

$$q = k \cdot C^{1/n}$$

kおよびnは定数で、qは溶液濃度Cにおける平衡吸着量である。Fig. 11よりFreundlich定数は、CODで $n=0.41$ 、TOCで $n=0.58$ であり、液濃度による吸着量の変化が大きかった。

3. 2. 3 吸着速度

活性炭などによる吸着の機構は次の4つの過程からなる。1) 粒子表面への拡散過程 2) 粒子表面の境界膜における拡散過程 3) 粒子内細孔の拡散過程 4) 吸着座への吸着反応

通常、律速過程としては、2), 3) が考えられるが、十分に攪拌している条件では、3) が律速過程となる。⁶⁾

2. 3. 3 に示したような回分式攪拌吸着条件における粒内拡散律速状態の有効拡散係数について、Boydらは、吸着剤を球形、液濃度を一定と仮定して次のような式を求めている。⁷⁾

$$\alpha = \frac{q_t}{q_\infty} = \frac{6}{R} \sqrt{\frac{D_i t}{\pi}}$$

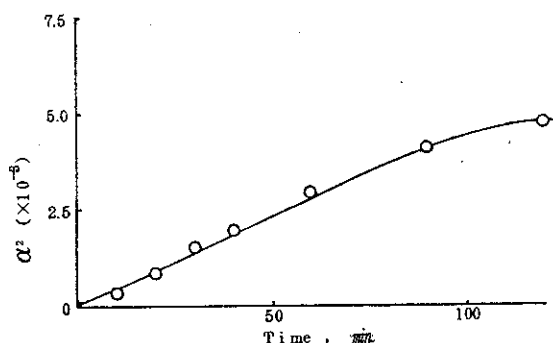


Fig. 12 Adsorption rate at 25°C
initial concentration TOC 40 mg/l

ただし、 q_t 、 q_∞ はt時間後および平衡における吸着量で、Rは粒子半径、 D_i は有効拡散係数である。

今回は、分析するときのサンプリング量の都合上、TOCによる解析を行った。

初濃度 $TOC = 40 \text{ mg/l}$ で、所定時間後の活性炭1gあたりの吸着量を求め、Boydの式によりプロットしたところFig. 12のようになった。これは吸着成分のみに関するものであり、傾きより $D_i = 7.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値が得られた。

吸着時間が長くなると多少直線からずれるが、吸着時間の長いところでは、液濃度一定の仮定を満足なくなるためと考えられた。

以上、活性炭吸着について一部検討を行ったが

今後濃厚廃液処理には、低廉な粉末活性炭と凝沈処理の組み合わせによる処理法も考えられるため、さらに活性炭の種類を変えて、吸着特性の検討を行う予定である。

4. 結 言

零細な染色工場の立地条件より、処理水量を少なくする目的でカッチ染め染色工場の濃厚廃液の処理について検討を行った結果、硫酸アルミニウム、硫酸第二鉄を使用して凝集沈殿処理を行い、ほぼ95%以上の脱色率が得られ、濃厚廃液の脱色処理が可能ながわかった。

その時の凝集条件は、凝集剤濃度2000mg/l以上で、凝集pHはアルミニウム塩で6~7、第二鉄塩で8~10であった。さらに、COD、TOCの除去率はアルミニウム塩の方が大きく、約65%であった。

なお、活性炭吸着では、処理水中に非吸着性成分が含まれており、それらは、COD12%、TOC23%であった。吸着性成分に関する等温

吸着線およびTOC成分の有効拡散係数を求め、 $n_{\text{COD}}=0.41$ 、 $n_{\text{TOC}}=0.58$ 、 $D_i=7.9 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$ の値が得られた。今後は、活性炭の種類を変えてさらに検討する予定である。

最後に、COD分析に協力のあった清留和枝嬢に感謝する。

参考文献

- 1) 養輪, 田畑, 伊藤, 森山, 公害, **8**, 20(1973)
- 2) 養輪, 伊藤, 鹿工試年報, **23**, 38(1977)
- 3) JIS K 0102, 工場排水試験法, (1974)
- 4) 前田, 福井, 市川, 北尾, 岩井, 水処理技術, **15**, 533(1974)
- 5) 中井, 辰己, 佐藤, 湯本, 水処理技術, **19**, 31(1978)
- 6) 浦野, 公害, **5**, 241(1970)
- 7) G. E. Boyd, A. W. Adamson and L. S. Myers, Jr., J. Amer. Chem. Soc., **69**, 2836(1947)

2. 4 植物染料による絹糸の染色についての研究(第2報)

~カテキンの絹糸への吸着, 主に温度,

時間との関係及び放冷による効果について~

杉尾孝一, 満留幸夫, 石原 学

Studies of dyeing on silk fiber by vegetable colours (Part II)

Adsorption of catechin on silk fiber. Mainly, effect of temperature, heating and cooling time at dyeing

Kouichi SUGIO Sachio MITUDOME and Manabu ISHIHARA

1. はじめに

昨年度は絹糸への吸着を知る目安となる染色後の絹糸の増量の問題について、増量に関係が深いと思われる染色温度、浴比、染料濃度などについて試験をしたが、引続き本年度は染色温度、時間と吸着量との関係及び放冷による効果について検討した。

又その発色状況、摩擦、耐光堅ろう度についても試験したので以下報告する。

2. 実験材料および方法

2.1 実験材料

○被染糸

生糸(27中×5本, 21中×2本合糸)^{110T}