

オゾンによる染色排水の処理の研究（第2報）

Ozonation of Dye Industrial Waste Water (II)

山口 明男 増田 武司 野尻 喜好 鈴木 征

要 旨

オゾンを利用した工場排水の脱色等の処理に関して、最適な条件を見つけるため、染色工場の染色排水及び染料溶液について、各種の条件を変化させて、オゾン処理効果の実験を行った。

その結果、pHについては、アルカリ性で脱色効率が良く、溶解している有機物は脱色効率が悪化する。更に、還元剤が溶解していると著しく脱色効率が低下し、場合によっては殆ど脱色が期待できないことが判明した。

1 はじめに

着色排水のオゾンによる脱色については、以前から有効性の研究が行われており、¹⁾現実にし尿処理場においては、生物処理及び凝集沈殿等の後にオゾン脱色を行っている施設があるが、一般の工場排水の処理には殆ど実用化されていない。

オゾン脱色を実用化する際の大きな問題である脱色効率が、排水の性質により影響を受けることがわかってきている。そこで、この原因を究明することが、オゾン脱色を実際に行う場合の最適条件を発見することになると考えられるところから、排水のpH、溶存有機物及び還元剤とオゾン脱色効率の関係について実験を行った。

また、オゾン処理前後の試料について、ゲルクロマトグラフィーを使用して、染料の分子量分画を行い、TOC及び吸光度の測定結果から染料がオゾンにより脱色酸化されることにより、分子が切断されて分子量が低下していくことが確認された。

2 試料及び実験方法

2.1 試料

一般に染色機から排出される着色水は、水洗水等の他の工程排水が混入して、最終的に相当程度希釈されている。

染色排水としては、染色工場で綿織物を反応性染料で、紺色に染色している染色機からの排水を、孔径1μmのガラス繊維ろ紙でろ過して綿くず等を除去し、これを排水の実態にあわせるため、蒸留水で8倍に希

釈したものを試料とした。以下、これを「染色排水」という。

染料溶液としては、前記の染色排水中に溶解している同種の染料を、単に蒸留水に溶解したもので、実際の染色に使用の際には芒酸及びソーダ灰等を加えるのであるが、これには加えていない。以下、これを「染料溶液」という。

各試料の水質を表1に示す。

表1 試料の水質

項目 試料	pH	COD mg/l	TOC mg/l	A550 吸光度	A260 吸光度	A220 吸光度
染色排水	10.8	35.9	25.0	0.833	1.35	3.29
染料溶液	5.9	18.2	14.0	0.855	1.17	1.43

2.2 オゾン処理

オゾン処理は図1に示す回分式オゾン実験装置で、試料1800mlを共栓付メスシリンダーの反応塔に入れて、散気管によりオゾンを通気する方法で実験を行った。

図中のオゾン発生器（オゾナイザー）は、富士電機（株）の富士オゾナイザー・FO-5型である。使用時のオゾナイザーの印加電圧は5500Vに設定し、この電圧でのオゾン濃度は、ヨウ化カリウム・チオ硫酸ナトリウム滴定法で測定したところ約0.8mg/lであった。

通気量はコンプレッサー圧で変化するので、手動で0.6l/min.になるように調整した。

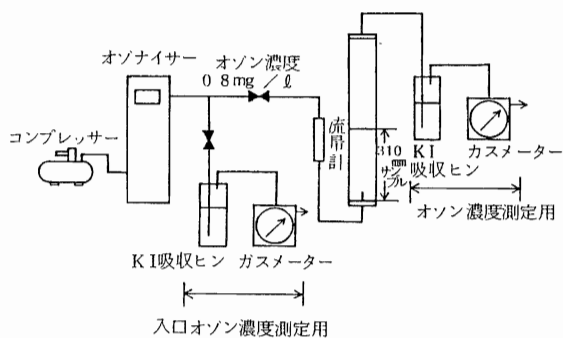


図1 オゾン通気実験装置

2・3 色及び有機物濃度の測定

この実験の染色排水は紺色に着色しており、図2のとおり可視部の最大吸光波長が550nm付近にあるので、色の濃度測定は550nmの吸光度で実施した。また、染料溶液については、図2のとおり、550nmよりやや波長の長い方にピークがあるが、大きな違いはないと考え染色排水と同様550nmの吸光度で測定した。

COD, TOCの分析方法は、工場排水試験方法JIS-K0102によった。

A260, A220はそれぞれ紫外部260nm, 220nmの吸光度で、試料中の有機物の指標として測定した。

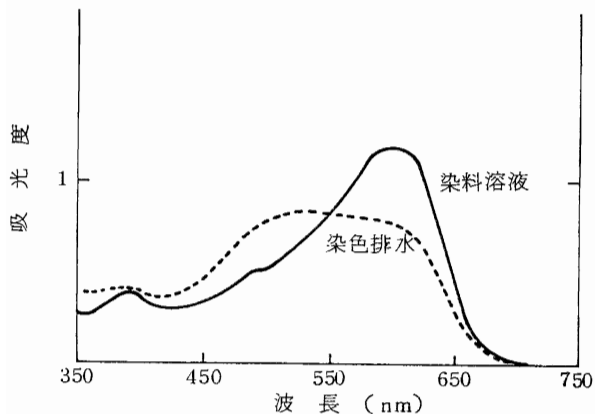


図2 分光特性曲線

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

染料溶液についてオゾン処理前後を、図3のゲルクロマトグラフィーで分子量分画を行い、染料に対するオゾン分解による変化を明らかにした。

ゲルクロマトグラフィー条件

ゲル：セファデックスG15

カラム：26mmφ×980mm

溶離液：蒸留水

溶離速度：1.5ml/min

分画量：6ml

分画成分の検出：TOC, A550, A260, A220

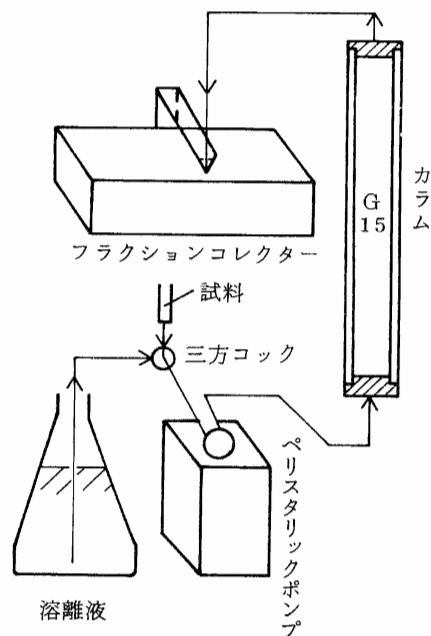


図3 ゲルクロマトグラフィー装置

3 結果と考察

3・1 pH変化によるオゾン脱色の効率変化

pHが変化するとオゾン脱色の効率が変わると言われている²⁾。このことの確認のために染色排水及び染

料溶液について、pHを変化させてオゾン脱色実験を行った。

図4はアルカリ性の染色排水そのものに、オゾンを通気したものである。オゾンにより良く脱色されて通気量35ℓ前後で、ほぼ無色になっている。これは0.8mg/ℓと薄いオゾン濃度を考えると、非常に脱色効率が良い。

A260, A220はオゾンにより有機物の不飽和結合が切断されたりして、徐々に低下していくが色ほどは低下が見られなかった。これは色については分子構造がすこし変化したのみで、たちまち脱色されるが、染料の有機物はさほど破壊されていないことを示している。

図には示していないが、この条件でのオゾン処理においてTOCは、オゾン処理前と後で変化しなかった。これはオゾンにより有機物が最終的に、水や二酸化炭素まで酸化されていないことを示している。

CODはオゾン処理前が35.9mg/ℓで、70ℓ通気後が22.4mg/ℓで4割程度低下したが色ほど大きくはない。これは過去の当公害センターの研究³⁾から予測できたことではあるが、オゾンによる酸化は、ある程度のCOD低減に役立つが、COD処理専用には実用化できるほどではない。

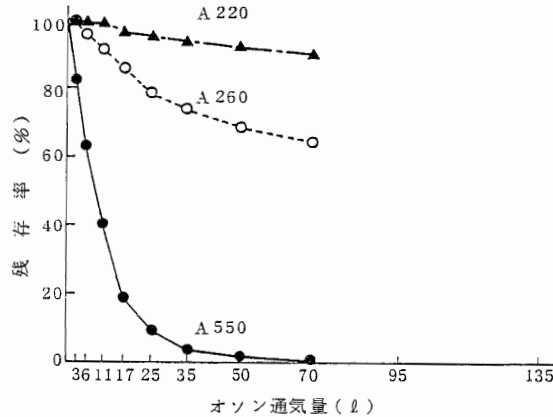


図4 染色排水のオゾンによる脱色

図5は染色排水に硫酸を加え、pH7.6, pH5.2, pH3.2と変化させてオゾン脱色したときの色(A550)と図4の色を同じグラフにしたものである。

アルカリ性のpH10.8では、急激に脱色されていくが、pHが中性から酸性になるにしたがい脱色効率が悪くなり、pH3.2では、オゾンを通気しても無色までには至らなかった。

このことから明らかに染色排水は、酸性になるにしたがって脱色効率が悪化する。

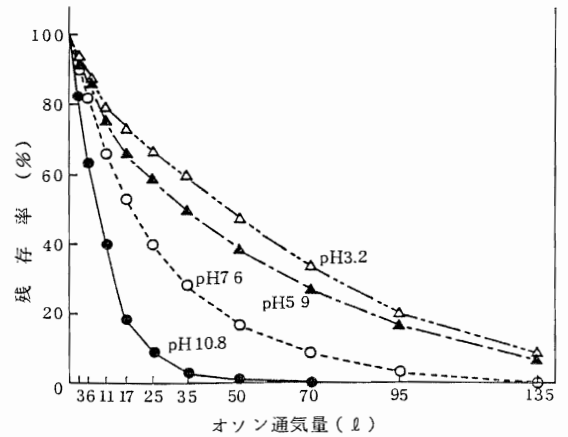


図5 染色排水のpHによる色の除去効率

図6は図5と同じ条件でA260について図示したものである。色と同様に酸性になるにしたがって、低下の割合が悪くなるが、色ほどその差は大きくない。

pH10.8については、オゾン通気量70ℓで無色になったので、通気を中止した。

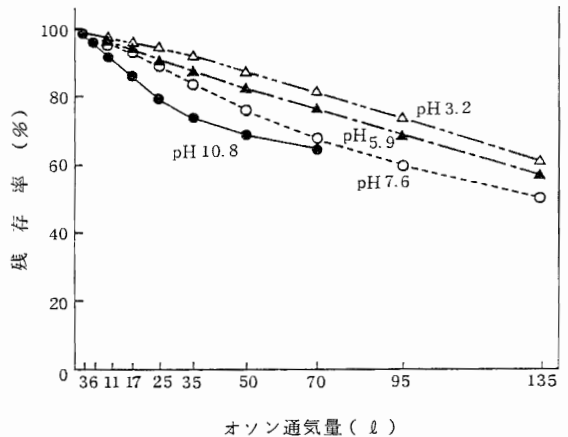


図6 染色排水のpHによるA260の変化

図7は染料溶液(pH5.9)にオゾンを通気したものである。この溶液は、実際の染色排水と違い、種々の塩類や有機物が溶解していない染料のみが溶解している試料で、この溶液についてpHと脱色効率の変化を確認した。

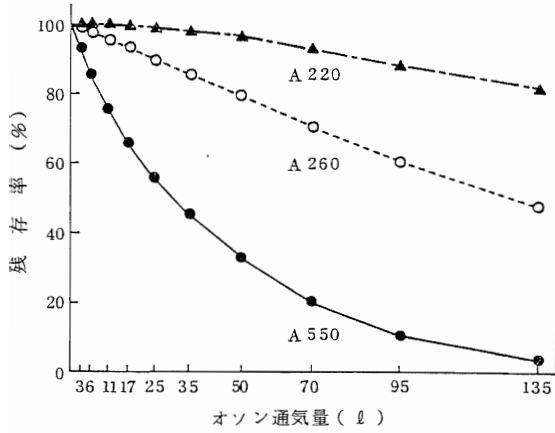


図7 染料溶液のオゾンによる脱色

図8は図7の染料溶液に水酸化ナトリウムを添加して、pH11.4のアルカリ性にしてオゾンを通気したものである。図7に比較して明らかに脱色効率が良くなっている。染色排水と染料溶液ともに、アルカリ性でオゾンによる脱色効率が良いことから、染料は明らかにアルカリ性でオゾンによる高い脱色効率を示す。

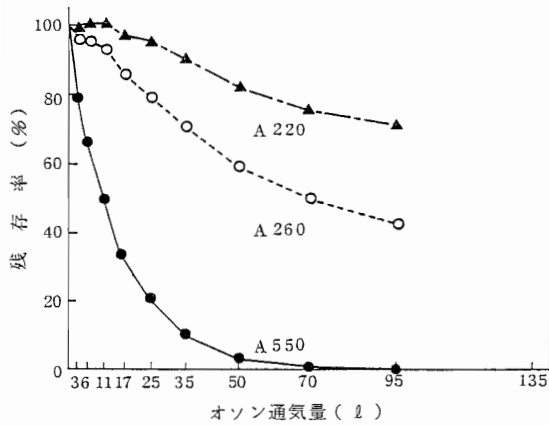


図8 染料溶液 [pH 11.4] のオゾンによる脱色

3・2 有機物の溶解によるオゾン脱色の効率変化

染料以外の有機物の溶解が、オゾンによる脱色効率を低下させることが予測される⁴⁾ので、これを確認するために、図8で示したアルカリ性染料溶液に、デンプンを2g/lの濃度に溶解し、オゾン通気した結果を図

9に示した。

たしかに図8に比較して、脱色効率が悪化しているが、2g/lという高濃度のデンプン添加にもかかわらず、この程度の悪化では、オゾン脱色の実用化において、デンプンのような有機物の溶解は大きな障害にはならないと思われる。

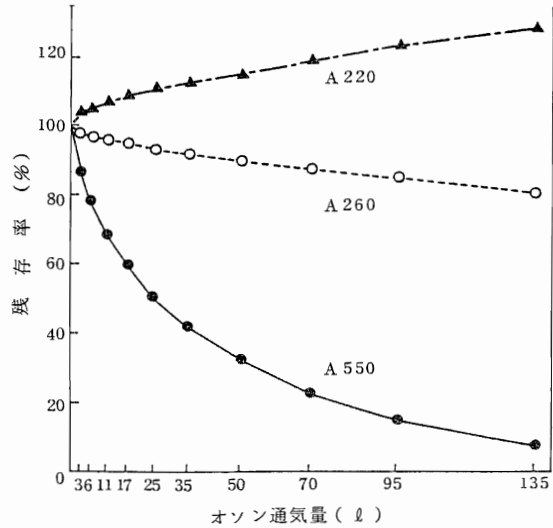


図9 染料溶液 [pH11.4・デンプン溶解] のオゾンによる脱色

3・3 還元剤の溶解によるオゾン脱色の効率変化

染色工業においては、還元剤をしばしば使用し、この還元剤が排水処理等において種々の化学的特質を現わしてくるので、これについてのオゾン脱色へあたえる影響を、十分把握することが、オゾン脱色実用化への大きな鍵になるものと思われる。

図10は染料溶液に、染色の際、使用頻度の高い還元剤である亜硫酸ナトリウムを2g/lの濃度になるよう溶解し、更に、水酸化ナトリウムを加えてpHを、図8で使用した検体と同様に調整して、オゾン通気をした結果である。

図8と図10を比較すると、明らかに還元剤添加の図10は、ほとんど脱色できず、また、A260, A220についてもほとんど低下していない。

オゾン通気による脱色は、オゾンによる染料の一部分の酸化であるから、非常に酸素を吸収しやすい還元剤のような物質が溶解している場合は、そちらにオゾ

ンを先取りされてしまい、染料の有機物をオゾンが酸化できないので、このような結果になるものと考えられる。

染色排水のオゾン脱色においては、還元剤が溶解していると脱色が不可能であるということを、常に念頭に置いて考えていかなければならない。

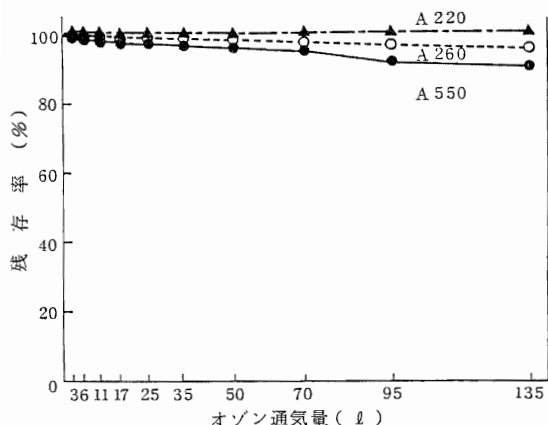


図10 染料溶液〔pH11.4・還元剤溶解〕のオゾンによる脱色

3・4 ゲルクロマトグラフィーによる染料の分子量分画

図11は染料溶液の約2.5倍の濃度になるように染料だけを、蒸留水に溶解したもののゲルクロマトグラムである。2.5倍の濃度設定は、各フラクションの分析の際に、ある程度の濃度になるように考慮して決めたものである。

図を見ると、染料のみが溶解しているので、TOC, A550 共に一点が高くそれより後に多少尾を引く、という図になっている。

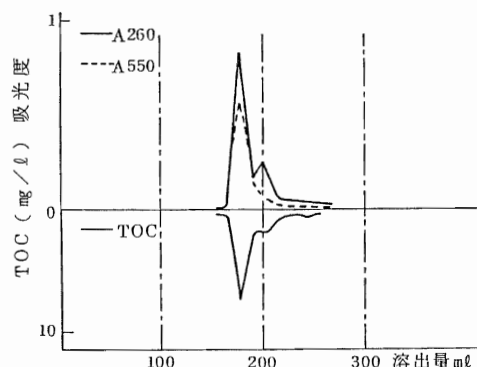


図11 オゾン通気前のゲルクロマトグラム

図12は図11の試料を、オゾン脱色をして無色に近い状態になったものを、ゲルクロマトグラフィーで分子量分画した結果を図示したものである。

図11と比較すると、色は無色に近いのでどのフラクションにもA550はあまりないが、TOCはピークの高さが低くなり、図11より後にずれた形になっている。これはオゾンにより、染料の有機物の分子が、不飽和結合の所で切断されて小さな分子に変化したことを示している。このことから、明らかにオゾンによって、染料の分子に決定的な変化が生じたために脱色されたと考えられる。

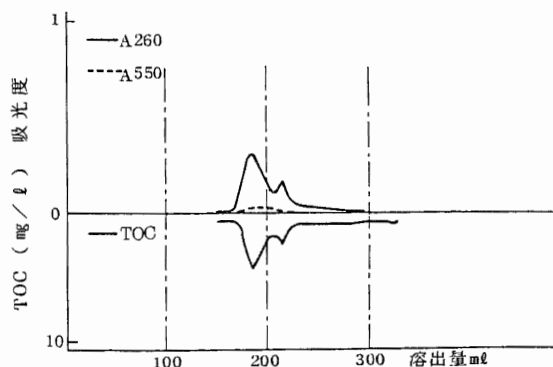


図12 オゾン通気後のゲルクロマトグラム

4 まとめ

今回の染色排水及び染料溶液のオゾンによる脱色実験により、次のようなことが分かった。

- (1) オゾンによる染色排水の脱色においては、pHにより脱色効率が変化し、アルカリ性において効率が非常に良い。
- (2) 有機物が溶解していると、脱色効率が低下する。
- (3) 還元剤が溶解していると、著しく脱色効率が低下する。

以上のことから、実際に染色工場等がオゾンによる脱色を行う場合について考えると、染色排水によくあるアルカリ性の排水については、他の酸性の工程排水の混入をさけそのままオゾン処理したほうが有利である。また、他の排水が有機物を多量に含む場合は、極力混入を避け分別してオゾン処理すべきである。

還元剤を使用している場合には、特に注意が必要であり、それを含む排水については、オゾン処理が全く役に立たないことがある。

また、還元剤を他の工程で使用している場合は、混入を避けてオゾン処理すべきである。

文 献

- 1) 用水廃水ハンドブック(1) 編集委員会：用水廃水ハンドブック(1), pp.520~527, 産業用水調査会(1976)
- 2) 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)
- 3) 山口明男, 野尻喜好, 谷口通朗, 伊藤誠一郎：CGP排水の高度処理の研究(1), 埼玉県公害センター年報, [10], 52(1983)
- 4) 山口明男, 野尻喜好, 谷口通朗, 吉原ふみ子, 鈴木征：オゾンによる染色排水の処理の研究, 同誌, [11], 86(1984)