

新処理技術

染料・絵具廃水の処理

岡山大学環境管理センター

井勝久喜・加瀬野悟・伊永隆史・高橋照男

1 経緯

昭和58年7月に教育学部桑田教授を通じ、同学部工芸教室の清水、岡本両教授より、染色・絵具廃液の処理の依頼が環境管理センターにあり、同時に資料及びサンプルが提出された。センターでは直ちに篠田教授を世話人とするワーキング・グループを暫定的に設置し、アンケート調査により問題点を把握することから検討を開始した。その後、河原助教授により活性汚泥処理の可否が調べられた。昭和59年4月の運営協議会で経過報告をし、検討は処理指針ワーキング・グループで進めることになり、5月に発生源見学を行った。そして教育学部当事者と協議の結果、現在教育学部で貯留している廃液300ℓをセンターで受入れ、処理方法の検討及び処理をセンターが行い、次回以降は教育学部の発生源により処理を行うことが決まった。

センターでは、受入れた廃液を用いて処理の検討を昭和59年6月より開始し、既往の種々の処理方法について検討を行ったが、処理効率はいうまでもなく、発生源が処理を行うために処理方法の簡便さ、さらに既存の施設の有効利用等を念頭に入れ検討を進めた。

2 染色・絵具廃液の排出形態及び組成

教育学部で使用される染料、顔料、絵具などの種類は多岐にわたり、その含有組成はメーカーによっても大きく異なる。したがって、それらの廃液の排出形態及び組成を把握することは困難である。教育学部当事者によると、使用量から考えて次の4種類が主たる廃液とのことで、今回センターへもこの4種類の廃液が搬入された。

- (1) 藍(アイ)廃液 直接染料(アゾ染料など)によって染色を行う際の水洗い廃液。媒染剤を用いない水溶性の染色廃液である。
- (2) クロム廃液 酸性媒染染料(クロム染料)で染色を行った際の廃液。重クロム酸カリなどのクロム塩、クロム酸塩で後媒染するのが特徴である。
- (3) 絵具廃液 水溶性のポスターカラー、アクリル系顔料、カラー・インクの混ざった廃液。
- (4) ガソリン廃液 蠟燭(ロウケツ)染の際の蠟を流し落とすために用いたガソリン廃液。

これらの4種類の廃液の水質分析結果を表1に示す。

表1 染料・絵具廃液の水質分析

	藍 廃 液	ク ロ ム 廃 液	絵 具	ガソリン廃液
pH	8.5	7.4	7.2	7.1
COD	637 ppm	587 ppm	82 ppm	19 ppm
ク ロ ム	N D	200	N D	N D
鉛	0.15	0.17	0.12	0.18
カドミウム	0.011	0.016	0.0079	0.01
銅	0.056	0.25	N D	N D
亜 鉛	1.0	0.46	0.046	0.74
鉄	1.5	0.37	2.5	0.087
マンガン	1.21	0.11	0.18	0.29

表1から明らかなように、これらの廃液は有機物（COD）と無機物（重金属）の混在したものであり、従来の有機廃液、無機廃液のどちらにも属さないものである。特にクロム廃液はクロムが200ppmと多量に含まれているのが特徴である。従って、検討は藍廃液とクロム廃液について行うことにし、最終的には全ての廃液を混合して処理できることを目標とした。

3 処理方法

現在、染色排水の処理に利用されている主な処理方法を表2に示す。これらの方法は単独でなく、組み合わせて用いられることが多い。¹⁾

表2 染色排水の排水処理の方法¹⁾

処理方式	内 容
凝集沈澱法	凝集剤を注入し pH を調整し、有機高分子を注入し、SS、COD、色度を除去する。
加圧浮上法	凝集剤を注入し、pH を調整し有機高分子を注入し、加圧水を入れ泡を発生させ分離する。
活性汚泥法	活性汚泥菌を利用して、排水中の有機分を消化する。
オキシホトリシス法	紫外線とO ₃ またはCl ₂ を用いて排水の有機分を分解処理する。
電解処理法	鉄、Alなどを電極とし溶解する金属の水酸化物でフロックを作り、処理する。
活性炭吸着法	活性炭で排水中の汚濁物を吸着し、活性炭は再生し再利用する。
逆浸透法	逆浸透装置を用いて排水処理を行うがコストが高つく。

さらに、最近化学酸化法としてフェントン酸化法を用いる方法も報告されている。^{2) 3)}

染色排水は前述の通り有機物と重金属が混在しているものであるため、今回の検討では、酸化法（フェントン酸化法、次亜塩素酸酸化法）、凝集沈澱法（塩化第2鉄凝沈法、ポリ鉄凝沈法）、活性炭吸着法及びそれらを組み合わせた方法を行った。これらの方法を選んだのは、既存の処理施設の利用、処理方法の簡便さ等からである。また、活性汚泥法については、既存の施設では常時生活排水の処理が行なわれており微生物（汚泥）の安全性が確保できない限り実験ができないため、今回の検討では微生物処理に関する検討は行っていない。

4 各種の処理方法の検討

(1) クロム染料廃液の場合

クロム染料廃液試料 100 ml に対し各種処理を行い、水で全量を 150 ml とした後に COD を測定した結果を表 3 に示す。

表3 クロム染料廃液試料の各種方法によるCOD除去率

処 理 方 法	COD (ppm)	COD除去率 (%)
1. フェントン酸化法	63.6	83.7
2. 次亜塩素酸酸化法	91.8	76.5
3. 活性炭吸着法	67.1	82.8
4. 塩化第2鉄凝沈法	13.8	64.5
5. ポリ鉄 "	26.1	33.1

各々の方法の詳細については表 4 に示す。

表4 処 理 方 法 の 手 順

処 理 方 法	処 理 手 順
1. フェントン酸化法	試料 → pH 3 に調整 (20% H ₂ SO ₄) → 硫酸第一鉄 1 g + H ₂ O ₂ (35%) 1 ml 3時間 pH 7 に調整 (20% NaOH) → 濾過
2. 次亜塩素酸酸化法	試料 → pH 11 に調整 (20% NaOH) → 次亜塩素酸ソーダ (12%) 4 ml 3時間 pH 7 に調整 (20% H ₂ SO ₄) → 濾過 → pH 4 に調整 (20% H ₂ SO ₄) ^{0.5時間} pH 7 に調整 (20% NaOH)
3. 活性炭吸着法	試料 → pH 5 に調整 (20% H ₂ SO ₄) → 活性炭 2 g ^{3時間} pH 7 (20% NaOH) → 濾過
4. 塩化第2鉄凝沈法	試料 → 塩化第2鉄水溶液 (38%) 5 ml → pH 7 に調整 (20% NaOH) ^{3時間} 濾過
5. ポリ鉄凝沈法	試料 → ポリ鉄 2 ml → pH 7 に調整 (20% NaOH) ^{3時間} 濾過

また、各々の処理水をろ過した後の色は黄色で、活性炭、次亜塩素酸、ポリ鉄、塩化第2鉄、フェントンという順で薄くなった。フェントン酸化法では透明であった。このことから、COD除去率と色度の関係はなく、むしろクロム染料廃液に多量に含まれるクロムによる色ではないかと思われる。

(2) 藍染料廃液の場合

藍染料廃液 100 ml に対し各種処理を行い、水で全量を 150 ml とした後に COD を測定した結果を表 5 に示す。藍染料廃液を 10 倍に希釈した試料の pH を変化させると、pH 4 以下で沈澱を生じ、ろ過後は透明になった。藍染料廃液については pH 調整法も 1 つの処理方法と考えられたのでこの方法についても検討を行った。また表 6 に詳細な方法を示す。

表 5 藍染料廃液試料の各種方法による COD 除去率及び色度

処 理 方 法	COD	除 去 率	色 度
1. フェントン酸化法	194 ppm	95.4 %	透明
2. 次亜塩素酸酸化法	873	79.4 %	〃
3. pH 調整法	121	71.5 %	黄
4. 活性炭吸着法	2098	50.6 %	藍
5. 塩化第2鉄凝沈法	512	87.9 %	淡黄

表 6 各 処 理 方 法 の 手 順

処 理 方 法	処 理 手 順
1. フェントン酸化法	表 4 と同じ
2. 次亜塩素酸酸化法	〃
3. pH 調整法	試料 → pH 2 に調整 (20% H ₂ SO ₄) ^{3時間} → pH 7 に調整 (20% NaOH) → ろ過
4. 活性炭吸着法	表 4 と同じ
5. 塩化第2鉄凝沈法	〃

各種処理した廃液をろ過した後の色を表 5 に併せて示す。

以上より各種の処理方法を個々に考えてみると表 7 になる。

表7 各種処理方法の長所及び短所

処理方法	長 所	短 所
フェントン酸化法	反応速度が速く処理時間が短い。 スラッジの生成がない。 COD除去率が高く脱色率も高い。	反応は激しく反応制御が難しい。 反応時に発泡するために消泡剤の添加が必要である。
次亜塩素酸酸化法	スラッジの生成がない。	反応速度が遅く処理時間が長い。 残留塩素によりクロム処理が難しい。 脱色率が低い。
活性炭吸着法	処理操作が簡単	脱色率が低いことがある。 活性炭投入量がスラッジとして発生する。
塩化第2鉄凝沈法	クロムの除去には最適	COD除去率が低い。 スラッジ発生量が多い。

染料廃水の処理にはCODと重金属（クロム）の除去が必要であるために、表7からもわかるようにCOD除去とクロム除去の2つの方法を組み合わせるのが最適と思われる。フェントン酸化法はCODとクロムの同時除去ができる可能性はあるが、反応操作の難しさや最適薬品添加量が廃液によって異なるという点で実際の処理には適していないと考えられる。

そこで、既存の施設の有効利用という点から、活性炭吸着法（主にCOD除去）と塩化第2鉄凝沈法（重金属除去）を組み合わせる方法が最も適していると考え、この方法について処理方法の検討を進めた。

5 活性炭吸着—塩化第2鉄凝沈法による処理検討

5-1 試 料

試料として表8に示すものを使った。混合廃液というのは教育学部で排出される全廃液を混合したものとはほぼ同一になるよう種々の廃液を混合したものである。

表8 廃 液 試 料

試料番号	試 料 名	1回の実験に使用した容量
1	クロム廃液	100 ml
2	藍 廃 液	100 ml
3	混 合 廃 液	87 ml
	{	クロム廃液 24 ml 藍廃液 30 ml 絵具廃液 12 ml アクリル絵具廃液 6 ml ガソリン廃液 12 ml 苛性ソーダ廃液 3 ml

5-2 実験方法

環境管理センター既存の無機廃液処理装置を使用するというを念頭に入れ、現在の無機廃液処理方法の前処理として活性炭吸着法を行うという処理工程を考えた。これは、活性炭吸着によって有機物(COD)を除去することにより後続の凝集沈澱が効率良く行なわれると考えられるためである。実際の実験は試料に所定量の活性炭を加え3時間攪拌を行った後、20% H_2SO_4 で pH 2.5 に調整し、 Cr^{6+} の還元をした。(還元の方法は還元剤(ソービス)によりORP(酸化還元電位)が250~300 mVになるまで行った。)その後、20% NaOHを加え pH 11に調整し、38% $FeCl_3$ を所定量添加し再び20% NaOHで pH 11に再調整し1時間攪拌を行い凝集沈澱を行った。その処理水のCOD及びクロム含有量を測定した。

5-3 実験結果

(1) 活性炭添加量の影響

活性炭吸着において添加する活性炭の量を変化させた時のCOD除去率及びクロムの除去率の変化を図1~3に示す。いずれの試料の場合も活性炭吸着の後、クロム還元及び $FeCl_3$ 1.5 ml 添加の凝沈法後に測定した結果である。これらの図からCOD除去率は活性炭添加量増加とともに増大するが、ある量以上では殆んど変化しないことがわかる。また、クロム廃液のCOD除去率が小さいことからクロムの存在は活性炭へのCOD成分の吸着を疎外する働きをしているのではないかと考えられる。しかし、活性炭量を増せばある程度のCOD除去率は得られると推定できる。また、クロムの除去率は活性炭量によっては変化しない。

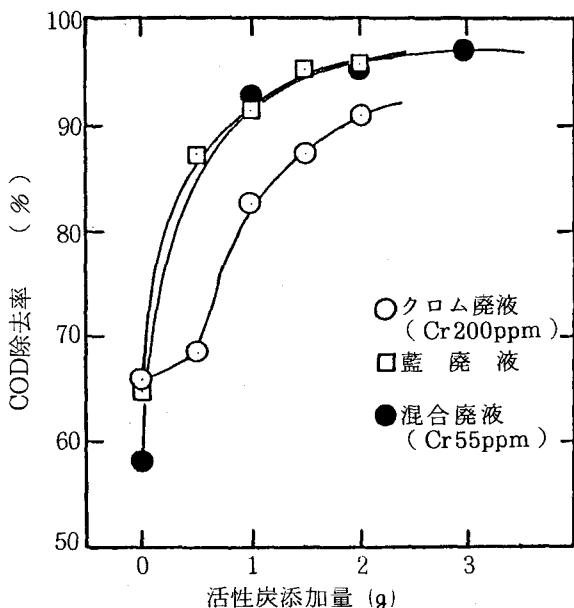


図1 COD除去率に及ぼす活性炭添加量の影響

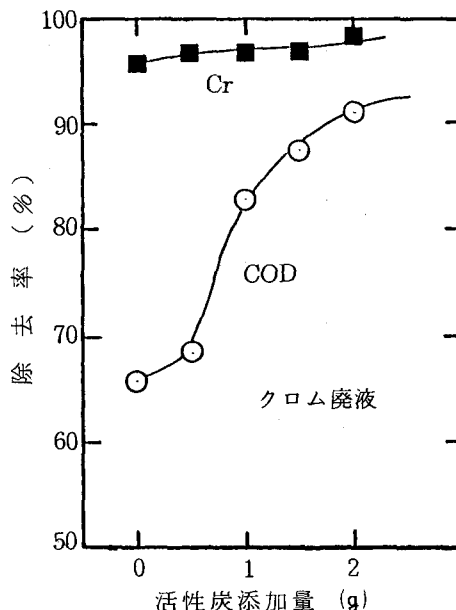


図2 活性炭添加量によるCOD及びクロム除去率の変化

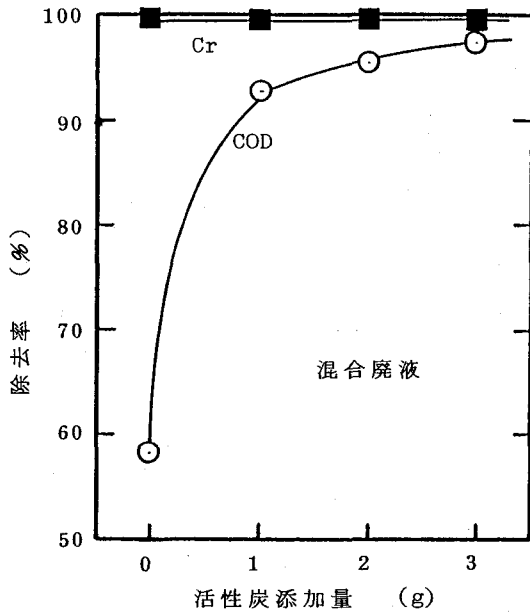


図3 活性炭添加量によるCOD及びクロム除去率の変化

(2) 塩化第二鉄添加量の影響

活性炭吸着、クロムの還元した後、凝集沈澱を行うために添加する FeCl_3 の量によるCOD及びクロムの影響を図4～6に示す。活性炭吸着のみではクロムは殆んど除去できないが FeCl_3 により殆んど除去できる。さらにCODも同時に除去できることがわかったが、クロム、COD共にある添加量以上の FeCl_3 添加は効果がないことも明らかになった。

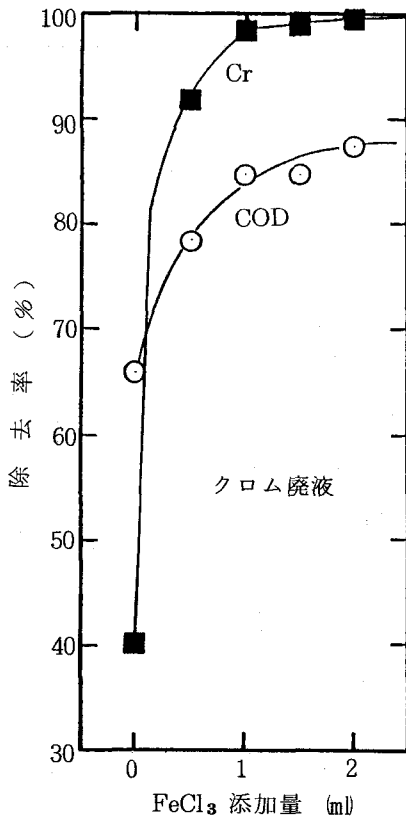


図4 COD及びクロム除去率に及ぼす FeCl_3 添加量の影響

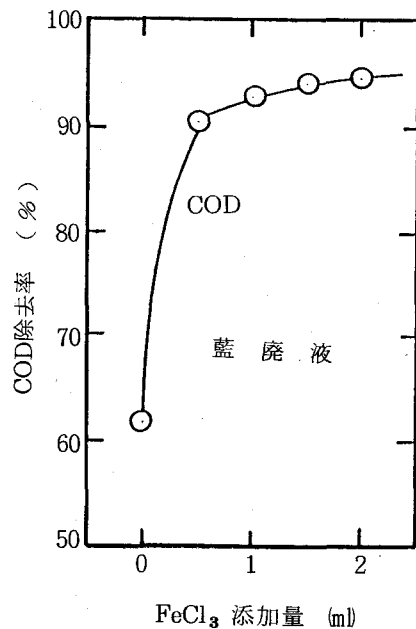


図5 COD除去率に及ぼす FeCl_3 添加量の影響

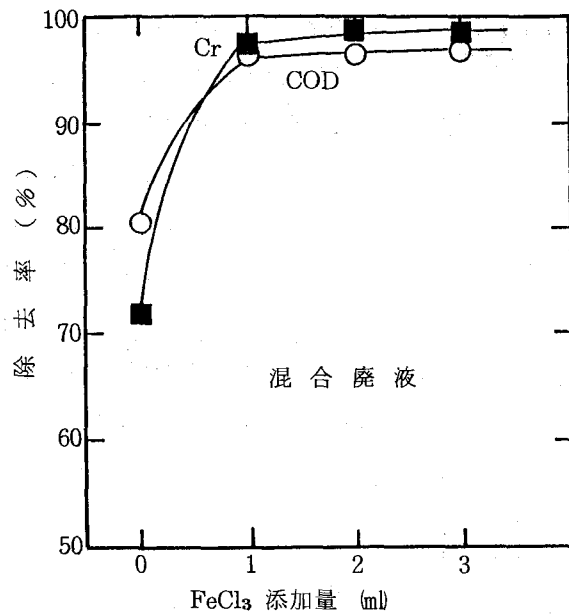


図6 COD及びクロム除去率に及ぼすFeCl₃添加量の影響

5-4 結論

以上の結果から、染料・絵具廃液は廃液の種類によらず活性炭吸着法と塩化第2鉄凝沈法を組み合わせることによりCOD、クロム（重金属）も共に除去できることが明らかになった。また混合廃液の結果より染色・絵具廃液の一括処理も可能であることもわかった。

6 今後の検討

ビーカースケールの実験により、染料・絵具廃水は活性炭吸着法とFeCl₃凝沈法の組み合わせによって処理できることが明らかになった。今後は実際の処理装置での検討を行う必要がある。前述した通り、この方法は環境管理センターの既存の無機廃液処理施設で行える方法であることから、センターではこの施設を使っての検討を進めている。また、今後教育学部の発生者がこれらの廃水処理を行うことから処理手順のマニュアル化を急いで行っているところである。

教育学部より要請のあった染料・絵具廃水の処理は、既存の施設を利用する新しい処理方法により可能であるという目安が立った。環境管理センターでは今後もよりよい処理方法の検討を進めていく予定である。

参考文献

- (1) 三上, 森田他: PPM, 15 (8), 15 (1984)
- (2) 萩原, 村上他: PPM, 15 (3), 25 (1984)
- (3) 北尾, 木曾, 八橋: 水処理技術, 23 (12), 1 (1982)