

難分解性の染色廃水の脱色方法について

【水環境室】

田中卓実・山本浩康

The research about the decoloring of refractory dyestuff wastewater

Takumi TANAKA, Hiroyasu YAMAMOTO

Abstract

We evaluated the effective decoloring method of dye factory effluent. As a result, it found that the decoloring by the Fenton oxidation method is valid as the 3rd processing of the wastewater which contains the refractory dyestuffs. Also, it found chamotte contained manganese oxide (manganese zeolite) is valid to remove H₂O₂ after processing which becomes a problem with this processing.

1 はじめに

近年、公共水域の評価に際してアメニティー要素も重要視されてきており、色度、臭気、泡立ちなど、人の感覚に依存する要因が水の清浄さを判断する上で重要になってきている。このうち、色度に関しては従来は川崎市で規制が実施されている程度であったが、平成6年度からは和歌山市でも規制が実施されている。これに対しては他の自治体からも強い関心が寄せられており¹⁾、色度除去がクローズアップされてきている。

染色工場では従来から排水の色度が高く、排水基準を満たしている場合でも外観的にはさほど浄化された印象を与えていないことが指摘されている²⁾。また、色落ちの少ない繊維製品が求められるため、難分解性の染料が多く使用されるようになり、染色工場では色度成分の脱色が大きな技術的検討課題となっている。脱色技術としては、これまでも各種の処理方法が検討されてきているが、色度成分である染料は現在の主要な廃水処理方法である生物処理や凝集沈殿では必ずしも十分に除去されていないのが現状である。県内にある染色工場では塩素処理、凝集沈殿、生物処理を組み合わせた処理を行っているが、青色系の、ある種の反応染料に対しては、処理効果が必ずしも十分とは言えず、より有効な処理方法が必要と思われた。

そこで、凝集沈殿と生物処理後に3次処理を行う場合を想定した上で、3次処理としては一般的な塩素処理の代わりに、それよりも強い酸化力のあるフェントン酸化法による処理をFig. 1のとおり検討した。また、フェントン酸化法で特に問題となる処理後の残留過酸化水素の処理についても検討を行った。

Wastewater

pH, Flow control

Coagulating sedimentation

Trickling filter method
(Biological treatment)

Decoloring

Fenton oxidation method

Discharge

Fig. 1 Wastewater treatment flow chart

2 実験方法

1) フェントン酸化法による脱色

(1) 試料

県内にある染色工場では廃水を次亜塩素酸ソーダによる脱色後、凝集沈殿、散水ろ床による生物処理を行うという、やや変則的な処理を行っている。そのため、想定した処理フローにおける2次処理後の廃水の代わりに原水を蒸留水で4倍希釈したものを試料として使用した。

(2) 方法

試料に硫酸を添加してpHを3～4に調整した後、硫酸鉄()と過酸化水素を所定量加え、反応させた。脱色後、水酸化ナトリウム溶液による中和処理で水酸化鉄()を沈殿させ、ろ過後、ろ液の水質を測定した。

2) 残留過酸化水素の分解

pH調整 (pH 3、pH 7、pH11) した濃度240mg/lの過酸化水素溶液50mlをビーカーに入れ、マンガンゼオライト (粒径1.6mm) 2gを添加、1時間攪拌して分解効果を検証した。また、溶出の可能性のあるマンガン等の濃度も測定した。

3 結果及び考察

1) フェントン酸化法による脱色の効果

フェントン酸化法は過酸化水素と鉄イオン () を酸性条件下で反応させることにより、強力な酸化力を持つヒドロキシラジカルを発生させ、有機物を酸化分解する方法であるが、廃水中の有機物量により必要な薬剤量が変わるものと思われた。

そこでまず、過酸化水素の添加濃度の影響について検証したところ、鉄 () イオン濃度400mg/lに対して、過酸化水素を1.8倍 (モル比) 以上の添加により5~10分程度、鉄 () イオン濃度200mg/lに対しては、過酸化水素を1.8倍 (モル比) 以上の添加により30分程度で廃水試料が脱色されることがわかった。また、ヒドロキシラジカルによる有機物質全体の分解力を検証するため、鉄 () イオン濃度200~600mg/l、過酸化水素濃度200mg/l (モル比1.4~3.6倍)、反応時間2時間の場合の処理効果 (色度、濁度、BOD、COD、TOC) を調べた。Fig. 2は、その時の実験の様子を示したものであり、Table 1にその結果を示す。これより、色度、COD (化学的酸素要求量) について効果が大きいこと、TOC (全有機物質) についても50%程度の除去効果が認められ、分解力が非常に強いことなどがわかった。

2) マンガンゼオライトによる残留過酸化水素分解の効果

排水に含まれる過酸化水素はそのまま放流すると、自然環境を破壊する恐れがあるため、高濃度の過酸化水素を効率よく、低コストで分解する必要がある。

過酸化水素の分解は、亜硫酸ナトリウム等の還元剤や過酸化水素分解酵素であるカタラーゼを用いて行われるのが一般的である。しかし、これらは大量に添加する必

Table 1 The change of water quality

	Chro.	Turb.	BOD	COD	TOC
Befor	3100	0	35	170	67
After					
Fe ²⁺ +200mg/l	10	0.5	25	26	35
300mg/l	16	0.4	23	20	33
400mg/l	16	0.4	18	23	38
500mg/l	16	0.7	22	22	37
600mg/l	17	0.4	19	21	32
Removal (%)	-	-	40	81	48

Chro. : Chromaticity, Turb. : turbidity (These Unit is degree, Other's is mg/l)

要があるため、コスト高になる問題がある。また、二酸化マンガンに触媒として分解する方法も従来から知られているが、非常に崩れやすく微粉末となって流出してしまう性質がある。そのため、触媒としての特徴を生かせず、消耗品となり、コスト的に問題となることや細粒化するほど溶出が多くなり、排水中のマンガン濃度が基準値を超えてしまう可能性が高いことなどの欠点があった。

マンガンゼオライトは、多孔質な母体表面に二酸化マンガンの形で薬剤を焼き付け付着させたもので、天然二

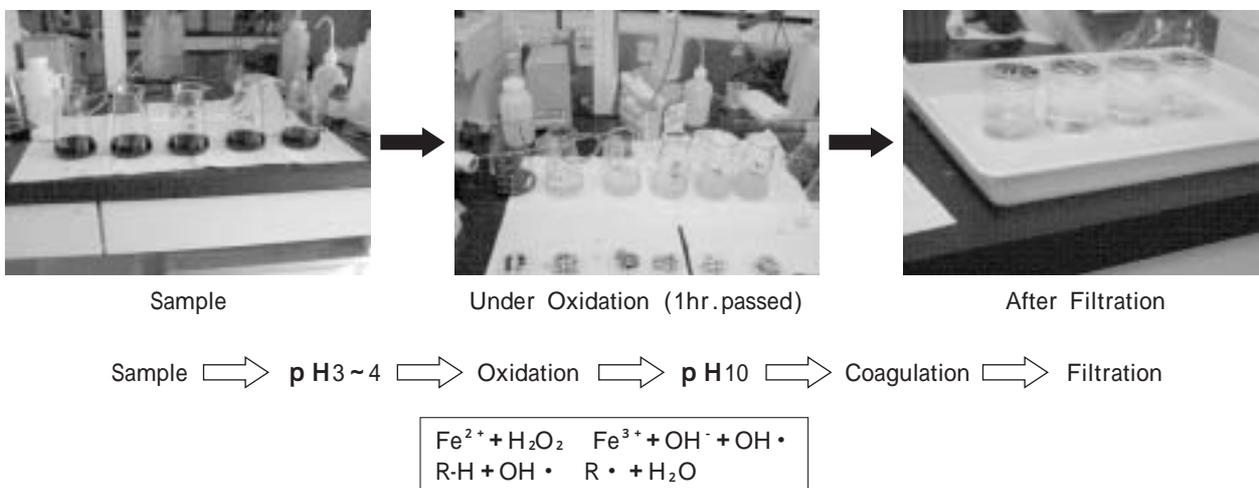


Fig. 2 State of the experiment

酸化マンガんに比べて崩れにくく、微粉末となって流出しにくい特長を有するため、それらの欠点を克服する可能性があり、今回その検証を行った。

240mg/lの過酸化水素溶液を処理した場合の結果をTable 2 に示す。この中では処理効果が最も悪かった酸性の場合でも除去率は90%以上あり、強い触媒作用が確認された。

Table 2 Results of the treatments

pH	H ₂ O ₂	Mn
3	20	5
7	0.5	<0.5
11	0.1	<0.5

(Unit : mg/l)

一方、マンガンの溶出については中性、アルカリ性の条件では良好であったが、酸性の条件では問題となる可能性があることがわかった。

また、マンガンゼオライトは元々除鉄、除マンガン濾過材に使用されており、使用薬剤による汚染の防止の意味から効果が期待できる。そのため、鉄 () イオン濃度が5 mg/lの水溶液を同じ条件で処理したところ、pHによらず鉄イオン濃度は1/10以下まで減少し、除鉄効

果も認められた。

4 まとめ

- 1) フェントン酸化法による脱色の効果を確認したところ、薬剤の添加濃度が比較的低濃度でも短時間に青色系染料を含む廃水（県内の染色工場から採水した廃原水を4倍希釈した試料）の脱色が可能であることがわかった。
また、それと同時にTOCの除去効果が認められることから、有機物質の根本的削減に有効と考えられる。
- 2) フェントン酸化法による処理後に残留する過酸化水素の分解にマンガンゼオライトは有効と考えられる。（触媒として働くため、低コストである上に、元々除鉄、除マンガン濾過材に使用されており、使用薬剤由来の汚染防止の効果も期待できる。）

参考文献

- 1) 松田照夫：染色工場における排水処理(1)，加工技術，29，217-221（1994）
- 2) 堂本伸一，萩野好忠：染色工場排水処理と再利用，造水技術，12（4），20-24（1986）