粒状活性炭による 染色廃水処理*

江 口 良 友**
宇 田 靖 明

技術解説

1. ま え が き

染色廃水は、着色、泡立ち、濁りなどの外観によって汚染感を強く与え放流基準値内の水質であっても公害問題を発生することがある。

染色廃水の処理法としては、凝集分離法、活性汚泥

法、活性炭吸着法、酸化法、抽出法、泡沫分離法などが実施あるいは研究されているが、一般に凝集分離法、活性汚泥法などは、処理の結果として大量のスラッジを生じ、その処理が問題となる。また酸化法の場合、炭酸ガスや水にまで分解すれば問題はないが、酸化生成物がより複雑な中間体として留まると、その毒性などにより二次公害が発生する可能性がある。活性炭吸着法による廃水処理は、スラッジの出ない処理法として注目されている。

本稿では、活性炭吸着法による染色廃水処理に関するこれまでの報告や実施例について簡単に紹介する。

2. 染色工場廃水の性状

染色加工工業は、糊抜き、精練、漂白、染色、仕上加工など各工程で大量の用水を使う用水型工業である。たとえば、綿布の染色加工工場の場合、綿布 1 m² 当たりの使用水量は、精練染色一貫工場で 0.06 m³、精練漂白専門工場で 0.036 m³、染色専門工場で 0.027 m³ であり、各種産業のうちでも廃水量の多い部類に属している。廃水中には残存染料の他、無機塩類、酸、アルカリ、酸化剤、還元剤、界面活性剤、柔軟剤、糊料などの助剤が汚染物として含まれ、染色対象繊維によってその質、および量が異なる（第 1 表、第 2 表）。また同一繊維であっても作業工程、作業方式、染料や薬品の使用方法などによって大きく異なる（第 3 表、第 4 表）。

廃水中の染料濃度は染色加工の方法、繊維の染料収着

(第 1 表) 綿、麻染色用染料および廃液組成¹⁾

染 料 部 属	廃 液 組 成
アニリン染料	アニリン塩酸塩、硫酸銅、黄血塩、塩素酸ソーダ、顔料、石鹼
塩基性染料	染料、タンニン、吐酒石、酢酸、仕上油剤
顕色染料	染料、塩素酸ソーダ、亜硫酸ソーダ、塩酸または硫酸、顕色剤 (β -ナフトール)、界面活性剤、石鹼
直接染料	染料、炭酸ソーダ、食塩またはボウ硝、界面活性剤
インジゴ	染料、塩素酸ソーダ、ハイドロサルファイト、柔軟剤、界面活性剤
ナフトール染料	染料、カセイソーダ、界面活性剤、アルコール、石鹼、ソーダ灰、食塩、ベース類、酢酸ソーダ、亜硝酸ソーダ
硫化染料	染料、硫化ソーダ、炭酸ソーダ、食塩
建染め染料	染料、カセイソーダ、ハイドロサルファイト、界面活性剤、重クロム酸カリ、過ホウ酸ソーダ、過酸化水素
可溶性建染め染料	染料、食塩またはボウ硝、界面活性剤、塩素酸ソーダ、亜硝酸ソーダ、重クロム酸カリ
ピグメント レジン カラー	ピグメント、樹脂類、鉱油、界面活性剤、糊剤
反応染料	染料、カセイソーダ、ソーダ灰、ボウ硝、界面活性剤

* Waste Water Treatment by Granular Activated Carbon.

** Y. Eguchi, Y. Uda, 武田薬品工業 化成品研究所

(第2表) 化合繊維染色用染料と廃液組成¹⁾

染料部属	適用繊維	廃液組成
分散染料	アセテート, ナイロン, ポリエステル, アクリル, 塩ビ	染料, 界面活性剤, ポリエステルの場合, キャリヤー, ハイドロサルファイト
酸性染料	ナイロン, 一部アクリル	染料, ボウ硝, 有機酸, 界面活性剤, ナイロンの場合, タンニン, 吐酒石
金属錯塩染料	ナイロン, 一部アクリル, ビニロン	染料, ボウ硝, 有機酸, 界面活性剤
カチオン染料	アクリル	染料, 有機酸, 染料溶解剤
硫化染料	ビニロン, 一部ナイロン	染料, 硫化ソーダ, 水硫化ソーダ, 界面活性剤
不溶性アゾ染料	ビニロン, 一部ナイロン, アセテート, ポリエステル	染料, 中間体, 亜硝酸, 酸, 界面活性剤
建築め系染料	ビニロン, ポリエステル, 一部ナイロン, アクリル	染料, ハイドロサルファイト, カセイソーダ, 界面活性剤
反応染料	セルロース系繊維, ビニロン, 絹	染料, 界面活性剤, アルカリ, ボウ硝

(第3表) 染色工場廃水の性状¹⁾

業種別	色相	透視度	pH	BOD (ppm)	COD (ppm)	浮遊物 (ppm)
メリヤス染色	濃赤色	2.8	5.0	192	120	114
友禅染色	濃青紫色	0.9	6.3	224	171	725
綿糸糸染	黄緑色	5.0	10.3	256	76.5	128
合成繊維染色加工	赤色	6.3	5.5	128.3		22
合繊維の染色加工	灰紫色	2.9	6.6	215	95.8	88
染色捺染	黄灰色	1.5	10.5	252	212	55
整理漂白	淡黄白濁	90	10.4	77.68	228	88
毛織物染色	褐色	0.5	6.5	1 803	2 412	2 600
毛糸染色	赤紫色	10.2	6.7	248.5		なし
羊毛染色	焦茶	3.2	7.8	197.19		164
毛, 化繊染色	紫紅色	14.3	7.65	36.2		なし

率, 染色度合によって異なる。一般に, 塩基性染料, 酸性染料では繊維による収着率が約 80~100% と高く, 廃水中の染料濃度は低い。直接染料では収着率がほぼ 60~80% であり, 硫化染料の場合はさらに低い。したがって硫化染料をおもに使用する綿, スフなどのセルローズ系繊維の染色廃水中の濃度は高い。また同じ染料であっても淡色に染める場合と濃色に染めるときでは染色浴の染料濃度も異なり, したがって廃水中の染料濃度も変わってくる。

3. 染料の種類と被吸着性

染料に対する活性炭の吸着性能は, 染料の種類によ

て差があり, その化学構造によっても違ってくるが染色特性で分類した場合, 概して塩基性染料の被吸着力は大きく, 硫化染料の被吸着力は小さい。

活性炭の液相における吸着性能を表わす方法として Freundrich 等温吸着式が一般に用いられている。

$$X/M = kC^{1/n}$$
 または $\log X/M = \log k + 1/n \log C$

X; 活性炭に吸着された溶質の量

M; 活性炭の使用量

C; 溶質の平衡濃度 (残存濃度)

k; 1/n; 活性炭, 溶質の種類によって決まる定数

k は単位濃度における吸着量を表わし, この値の大きいほど吸着力が大きく, 1/n は残存濃度が変化したとき

(第4表) 染色工場廃水の性状²⁾

繊維の種類	染料の種類	廃水の種類	外 観	pH	透視度	懸濁物質 (ppm)	溶解性物質 (ppm)	COD (ppm)	BOD (ppm)
綿 (晒專業)	—	総合廃水	淡紫青, 微濁	6.6~12.8	11.8	131	720	151	161
綿ビニロン混紡	建染め染料	染色系総合	緑, 微 濁	12.0~13.0 以上	7.1	137	2 064	495	162
綿 (捺染)	ナフトール	染色系総合	紫褐緑, 青濁	7.5~11.0	4.9	236	1 394	469	374
テトロン, 綿 (機械捺染)	分散, 反応 ナフトール	総 合	紫黒草色濁	1.4~6.9	4.3	228	434	117	98
アセテート, 綿交織	分散, 直接	精練系総合	褐濁, その他	6.8~7.8	2.8	416	166	378	55
同上	同 上	染色系総合	紫 色, 濁	3.0~7.0	3.7	209	526	388	561
同上	同 上	糊 拔 水	白 濁	7.5	0.7	207	970	1 037	15 680
同上	同 上	精 練 水	乳 白 色	9.0	0.3	1 720	9 398	9 893	53 600
同上	同 上	染 色 液	濃 青 色	9.2	0.2 以下	1 386	27 262	12 292	36 100
テトロン	分散染料	総 合	白濁, その他	6.6~10.4	8.8	202	770	422	432
同上	同 上	精 練 水	白 濁	11.8	9.6	185	7 540	1 237	1 242
同上	同 上	染 色 液	淡 桃 透 明	10.2	40 以上	91	44	96	126
同上	同 上	漂白蛍光処理液	淡 黄 濁	2.4	0.5	235	1 168	632	708
レーヨン ステープル	硫化染料	染 色 液	黒 色	13 以上	0.2 以下	6 372	26 430	8 120	8 300
ウーリー ナイロン	酸性染料	染 色 液	濃緑泡立ち	3.0	0.2 以下	214	3 932	1 468	7 140

(第5表) 供試炭——被験染料溶液系における k , $1/n$ 値

供 試 炭 染 料 k , $1/n$		粉末活性炭 SC		粉末活性炭 ZC		造粒活性炭カーボン ブラック CB		粒状活性炭 GC	
		k	$1/n$	k	$1/n$	k	$1/n$	k	$1/n$
硫化	Sulphur Black BRX	0.0005	10.58	0.81	3.94	47.5	0.19	0.01	4.52
塩基性	Malachite Green	473.2	0.15	465.9	0.12	141.6	0.09	142.8	0.13
	Rhodamine B	363.0	0.09	206.0	0.11	125.3	0.09	113.3	0.05
酸性	Irgalan Violet F2BL	0.04	3.45	2.27×10^{-7}	9.72	0.23	2.46	0.30	2.68
	Alizarine Milling Blue G	16.51	1.43	16.65	0.10	0.06	3.59	0.0001	5.81
直接	Direct Deep Black EX	56.9	1.06	66.8	1.07	114.0	0.48	0.02	3.62
	Diamine Sky Blue FF	588.0	0.09	408.4	0.19	215.2	0.87	114.8	0.05

吸着量が変化する様子を表わしている。

³⁾ 立本らは4種の活性炭—ガス賦活粉末活性炭 SC, 塩化亜鉛賦活粉末活性炭 ZC, 水処理用粒状活性炭 GC, 造粒活性炭カーボン ブラック CB (テキサコ法副生カーボン ブラックを特殊粘結剤で粒状化し焼成したもの) による染料の吸着性能を染料濃度 250 ppm で試験した結果を Freundlich 式で整理し第5表の結果を得

ている。それによると、塩基性染料 Malachite Green Powder, Rhodamine B の k 値はどの活性炭についても大きく、活性炭によく吸着されることを示している。また直接染料 Diamine Sky Blue FF においても k 値は比較的大きく吸着されやすい。硫化染料 Sulphur Black BRX, 酸性染料 Irgalan Violet F2BL, Alizarine Milling Blue G などは活性炭に吸着されがたい

ことを示している。活性炭の種類による脱色力は、粉末活性炭>造粒カーボン ブラック >粒状活性炭の順に大きい。柏原も活性炭による染料の吸着平衡を測定し、軟質粒状炭の場合、直接染料は吸着されやすく硫化染料は吸着されにくいという結果を得ている。しかし上記の分類では同一の種類に属する染料のなかでも個々の染料によって被吸着性は異なっている。元来染料は一般に使用方法に従って分類されており、一つのグループの中に化学構造や性質の異なった物質が含まれているので、このような分類で染料の被吸着性を一括して説明することは必ずしも適切ではないと思われる。また染料の吸着はpH、吸着温度、染料と活性炭の接触方法、共存成分などの条件によっても影響されることも考えなければいけない。

京都市染織試験場では吸着温度が脱色率に及ぼす影響を調べ、分散染料 Disperse Blue 3 の場合オイル カー

(第1図) 染料濃度と脱色率の関係

(第6表) 活性炭充填層による染料溶液の脱色

文献	活 性 炭		染 料		流 速 (m/hr)	通 水 量 (l/l- カーボン)	脱 色 率 (%)
	充 填 層 底面積 (cm ²)	種 類 層 高 (cm)	種 類	濃 度 (ppm)			
5	7.07×14.2	軟質粒状炭	硫 化	Sulphur Orange RB	100	0.8	44.5
3	6.15×10	"	塩 基 性	Malachite Green Powder	250	約 1100	98
3	"			"	250	約 650	73
3	"	軟質粒状炭		Alizarine Milling Blue	250	約 390	77
3	"	粒状活性炭		"	250	約 228	60
5	7.07×14.2	軟質粒状炭	酸 性	Acid Fast Red GL	100	1.6	95.5
5	"	"		"	100	0.85	99.8
6	3.8 ×100	粒状活性炭		Aizen Brilliant Scarlet 3RH	100	1000	約 82
3	6.15×10	軟質粒状炭	直 接	Direct Deep Black EX	250	約 194	64
3	"	粒状活性炭		"	250	約 98	33
5	7.07×14.2	軟質粒状炭		Chrysophenin G	100	0.85	99.8
5	"	"		Direct Fast Orange S	100	0.85	49.0
6	3.8 ×100	粒状活性炭		Direct Fast Scarlet 4BS	100	250	約 25
4	8.55×	軟質粒状炭		"	100	100	約 53
4	"	"		"	100	100	約 15
4	"	"		"	100	100	約 33
5	7.07×14.2	"	分 散	Polyester Blue GFL	100	0.85	37.0

ボン0.15%, 接触時間 20 min の条件で 20°C のときの脱色率が62%のものが 50°C では81%となる結果を得ている。米倉⁵⁾は脱色されやすい酸性染料 Acid Fast Red GL の脱色率に及ぼす染料濃度の影響をしらべている(第1図, 前ページ)。

活性炭充填カラムによる染料溶液の連続通水試験は立本³⁾ら、柏原⁴⁾、米倉⁵⁾、清水⁶⁾らによって報告されている。これらの結果を(第6表, 前ページ)に示す。

4. 染色廃水での実験

染色工場廃水には残存染料以外に各種分散剤, 酸, アルカリ, 糊料などの助剤や微細な繊維などが含まれており, これらが染料の活性炭への吸着に影響を及ぼす。なかでも pH の影響は大きく井上⁷⁾によれば綿布染色廃水の場合 pH 6~7 の範囲で脱色力がもっとも良く, pH 9 以上になると脱色力は急激に低下する。また懸濁物が多いとそれが活性炭表面に付着し劣化を早める。豊田⁸⁾は染料工場廃水を浮遊物分離装置で前処理した後, 軟質粒状炭 8 l (1.6 kg) を充填した直径 20 cm, 高さ 90 cm の吸着塔を 2 塔直列にし $LV=3\sim4$ m/hr で 1100 l (344 l/kg carbon) 処理したとき原水の透視度 0.5 のものが処理水では 30 以上になり, COD, 硫化物では 90 % 以上の除去率を得ている。柏原⁴⁾は硫化染料を主体とする染色工場廃水を軟質粒状炭で処理したとき 90 % の脱色に要する活性炭は廃水 1 l 当たり 0.55 g 必要であり硫化染料廃水については活性炭吸着法は望ましいものではないといっている。Tomlinson⁹⁾は粒状活性炭 5.5 g を充填したカラムを 2 個直列にして皮革工場の染色廃水を 20 l/m²・min で通水し, 脱色率は良いが染料の吸着速度は比較的遅く, したがって活性炭層を長くするか, あるいは 2~3 塔を直列にし接触時間を延ばす必

要があると指摘している。

5. 染色廃水処理の実施例

5.1 紅三足利工場の処理例⁸⁾¹⁰⁾

この工場の廃水は塩基性染料, 酸性染料, 分散染料を使用しており水質, 水量ともに 1 日の変動が激しいが, 廃水中の染料濃度は比較的低い。1 日の廃水量は 1800 m³ であり pH は 5.2~10 の間で変動する。脱色塔は(第2図)に示すように高さ 3.2 m, 直径 2.2 m で軟質粒状炭 1000 kg が 1.2 m の高さに充填されている。1 塔の処理能力は 40 m³/hr で 3 塔並列で設置されている。貯留槽からの廃水は 12 m/hr の流速で吸着塔底部から入る。このとき活性炭層は 2.2~2.5 m に膨張し廃水と活性炭の接触時間は約 10 min である。脱色塔を出た処理水は, 砂濾過槽で濾過され放流される。この装置による処理結果は(第7表)のようである。

(第2図) 廃水脱色塔(紅三足利工場)

5.2 アクリル ニトリル系繊維の染色廃水の処理例¹¹⁾

この工場の廃水量は 4000~4500 m³/日 で塩基性染料

(第7表) 水 質 試 験 結 果

	原 水 No. 1	原 水 No. 2	原 水 No. 3	脱 色 槽 出 口	処 理 水	上 流	下 流
水 温 (°C)	43	—	—	40	33	13	19
外 観	黄微灰色	赤 紫 色	濃 紫 色	微 灰 色	ほとんど 無色透明	〃	〃
透 視 度 (cm)	1.5	12	2.5	13	>30	>30	24
pH	5.4	10.2	5.3	5.6	5.7	7.2	6.2
DO ppm	3.2	—	—	4.6	5.5	9.3	8.8
COD ppm	59	163	91	32.2	18.2	8.2	21.8
BOD ppm	72	177	70.2	—	11.0	—	—
浮 遊 物 ppm	93	38	45	17	2	—	—

注) 原水は 1 hr 間隔に採水したものである

処理のむずかしい廃水の一つであろう。活性炭の使用はまだ十分に検討されたとはいえないが設置面積が小さく、負荷の時間的変動に耐え、スラッジ処理のトラブルがなく、操作が簡便であるなどの多くの利点をもち、そのいくつかのケースに対してもっとも合理的な方法を提供すると思われる。

文 献

- 1) 用水廃水便覧 (丸善) p.1 234, p.1 238, p.1 240 (昭39)
- 2) 田中稔; “水質汚濁防止に関するセミナー” テキスト (日本工業経済連盟) (1971)

- 3) 立本英機他; 水処理技術, **10**, (11) 29 (1969)
- 4) 柏原太郎; 燃料および燃焼, **38**, (3) 1 (1971)
- 5) 米倉茂男; 東工奨報, No. 18, 80 (1967)
- 6) 清水博他; 用水と廃水, **8**, 788 (1966)
- 7) 井上達也; 用水と廃水, **8**, 807 (1966)
- 8) 豊田環吉; 用水と廃水, **7**, 309 (1965)
- 9) H. D. Tomlinson et al; J.W.P.C.F. **41**, 660 (1969)
- 10) 豊田環吉; 化学工場, **9**, (9) 65 (1965)
- 11) 北川睦夫; 科学と工業, **42**, 523 (1968)
- 12) 立本英機; 水処理技術; **8**, (4) 43 (1967)
- 13) Anon; Amer. Text. Rep., **83**, (51) 14 (1969)
- 14) Anon; Chem. Process (Chicago), **33**, (1) 24 (1970)

研究資料 No. 44
A 5 判 197ページ

海外における溶剤染色加工

定 価 900円 (価格送料
訂正いた
します)
(送料 95円)

最近重要事となっている溶剤染色加工について、海外において発表された論文をまとめて訳出し、海外繊維技術文献集1969年11月号、1970年7, 8, 12月号に掲載したもの、および未刊のものを含めて研究資料としてまとめて刊行した。

— 内 容 —

繊維仕上における有機溶剤の使用

- (第 1, 2 報) 繊維物質の仕上加工と染色における有機溶剤の使用法についての文献
- (第 3, 4 報) 羊毛の仕上および染色における有機溶剤の使用法についての文献
- (第 5 報) 合成繊維の仕上加工と染色における有機溶剤の使用法についての文献

有機溶剤による繊維の仕上
有機溶剤による仕上加工
羊毛織物の溶剤による仕上処理
羊毛編物の溶剤による仕上処理
有機溶剤による染色および加工の物理的ならびに化学的基礎
有機溶剤染色の問題点
連続式および非連続式溶剤処理機を用いてパークレン系で繊維加工する場合の機械設備と加工技術