

染料廃水のオゾン酸化処理

Ozone Oxidation Treatment of Dye Wastewater

萩野清二*、長井幹彦*、田辺修治*、山野泰宏*、
太宰啓至**、山本克治***、設楽和弘***
Seiji HAGINO, Mikihiko NAGAI, Shuji TANABE, Yasuhiro YAMANO,
Hiroshi DAZAI, Katsuji YAMAMOTO, Kazuhiro SHITARA

1. 緒言

近年、水環境への関心の高まる中、従来より水質指標とされているBODやCODの他、色度や臭気等も重要な要因とされるようになってきた。特に色度に関しては、水質汚濁防止法の規制対象外であることから、各自治体において独自の色度規制を実施する動きがある^{1) 2)}。このような背景の中、染色工程から排出される着色廃水の脱色技術が着目されている。

染色廃水処理方法としては、現在、凝集沈殿処理、浮上分離処理および生物処理等が用いられているが、排水

基準は満たしているものの、色度除去に関しては十分な効果は得られていないようである³⁾。

一方、水の高度処理を目的として、多くの水処理分野でオゾンが利用されている^{4) 5)}。オゾンはその強い酸化力により、脱色の他、BODおよびCODを低減させることができるため、染色廃水処理方法の1つとして有望視されている^{6) 7)}。

本報では、主にアルミニウム陽極酸化皮膜の染色に利用されている染料について、脱色を目的としてオゾン酸化処理を検討した結果を報告する。また、実際にアルマイトラインの染色後の水洗水廃水処理に適用した結果についても報告する。

* 株式会社日本アルミ

(〒520-3212 滋賀県甲賀郡甲西町小砂町1番地)

Nippon Aluminium Co., Ltd.

(1. Kosunamachi, Kousei-cho, Kouka-gun, SHIGA 520-3212)

** 石川島播磨重工業株式会社

技術本部

(〒135-0061 東京都江東区豊洲三丁目2番16号 豊洲総合事務所)

Technical Development, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.

(Toyosu Office 2-16, Toyosu 3-chome, Koto-ku, TOKYO 135-0061)

*** 石川島播磨重工業株式会社 メカトロ総合開発センター

(〒135-0061 東京都江東区豊洲三丁目1番15号) Mechatronics Development Center, Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.

(1-15, Toyosu 3-chome, Koto-ku, TOKYO 135-0061)

2. 実験方法

2.1 各種染料水溶液の脱色実験

供試液は、染色後の水洗水中の染料濃度を想定して濃度0.1g/lの染料を含む着色液1lを用いた。染料は、アルミニウム陽極酸化皮膜の染色に用いられてる市販のものを使用した。表1に染料名、および化学構造による分類と含有金属成分についてはわかっているもののみ記載した。

実験に使用した装置の概略を図1に示す。

オゾンガスは、石川島播磨重工業(株)製無声放電式オゾンナイザーIOZ-OS2(図2)を用いて生成した。また、オゾンナイザーに供給する酸素ガスはPSA方式酸素濃縮器により生成した。オゾン濃度は荏原実業(株)製紫外線吸収方式オゾンガス濃度計EG2001BBにより測定した。反応塔には透明アクリル管(内径47mm)を使用し、また、反応塔へのオゾンガス注入には、反転ろ過ロート(細孔径5~10μm)を使用した。

なお、本実験で使用したオゾンナイザーは、誘電体皮膜

—技術論文—

表1 染料

No.	染料名	化学構造による分類	含有金属
1	Sanodal Gold 4N	シュウ酸鉄系	Fe
2	Sanodal Yellow 3GL	メチン系	
3	Aluminium Golden Orange RL	アゾ系	
4	Aluminium Orange G	アゾ系	Cr
5	Aluminium Bronze 2LW	アゾ系	Ni
6	Aluminium Bronze G	アゾ系	Fe
7	Aluminium Yellow-Brown 2G	アゾ系配合	Cr, Fe
8	Aluminium Brown R	アゾ系	
9	Aluminium Olive Brown 2R	アゾ系	Cr
10	Sanodal Red B3LW	アゾ系	Cu
11	Aluminium Red GLW	アゾ系	
12	Aluminium Red RLW	アゾ系	
13	Aluminium Fiery Red ML	アゾ系配合	Cr
14	Aluminium Violet CLW	アゾ系	Cu
15	Sanodal Blue G	アントラキノン系	
16	Aluminium Green LWN	アゾ系	Cr
17	Sanodal Deep Black MLW	アゾ系	Cr
18	TAC-YELLOW-SLH		
19	TAC-ORANGE-CH		Cr
20	TAC-RED-BLH		Cr
21	TAC-BLUE-SLH		
22	TAC-GREEN-SBM	配合	Cr
23	TAC-BROWN-RH		Fe
24	トップADD-500(ブラック)	配合	Cr

No.1~17 クラリアント・ジャパン(株)
No.18~24 奥野製薬工業(株)

を施したアルミニウム平板電極により放電ギャップを挟んだ構造となっており(図3)、高濃度のオゾンガスを高効率で発生することができ、かつ、装置もコンパクト(430W×450D×200Hmm)である。

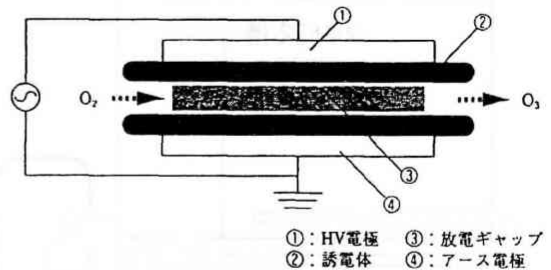


図3 オゾナイザーの構造¹²⁾

オゾンガス流量は200ml/min、オゾンガス濃度は85g/Nm³一定になるように調整した。

脱色実験は、各供試液毎に、オゾンガスを連続して10分間定量注入する方式で行った。

脱色状況は目視観察により評価し、ほぼ完全に脱色するまでに要した時間から、染料1gを脱色するのに必要なオゾン量を算出した。また、一部の供試液については、試験前および10分間処理後の蒸発残留物量を分析した。

2.2 アルマイトラインにおける脱色実験

供試液には、0.05g/l Sanodal Red B3LW、225lを用いた。

アルマイトライン染色後の水洗水廃水のオゾン処理装置の概略図を図4に、外観写真を図5示す。

酸素濃縮器、オゾナイザーおよびオゾンガス濃度計は実験2.1と同じものを使用した。生成したオゾンガスは、廃水への溶解度を高めるために、水ポンプの吸水側に送り込み、気液接触させて反応槽(液量225l)に注入した。ガス流量は2100ml/min、オゾンガス濃度は82.5g/Nm³一定になるように調整した。

脱色実験は40分間行い、脱色程度の評価は、供試液を10、20、30および40分間毎に比色試験管にサンプリングし、目視観察および色度標準液(JIS K0101)を使用して行った。

また、実験前および30分間処理後のBODおよびCODを分析した。

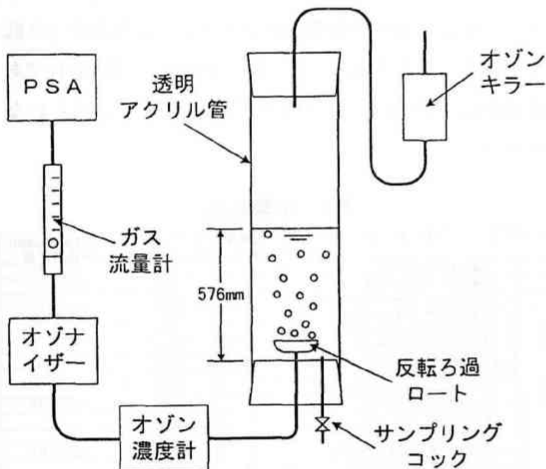


図1 実験装置

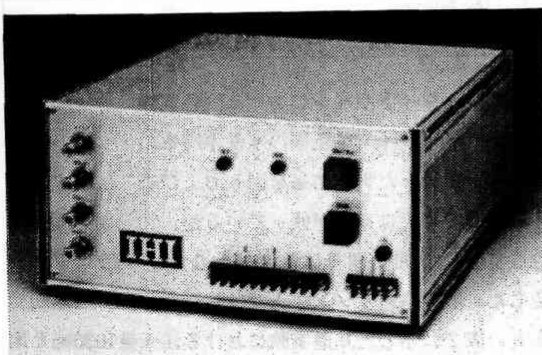


図2 オゾナイザー外観

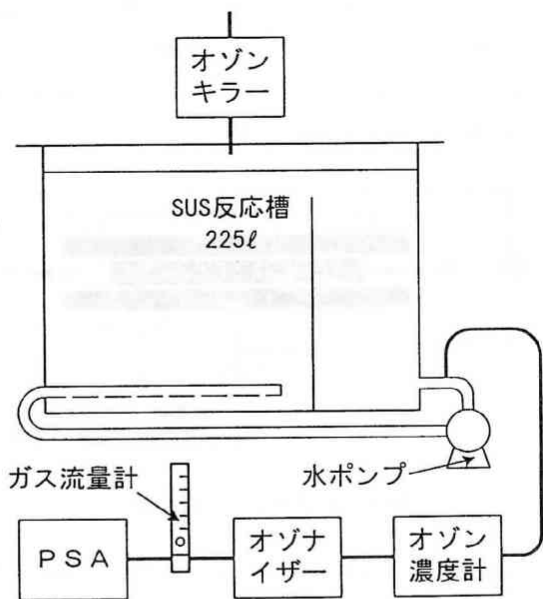


図4 実験装置

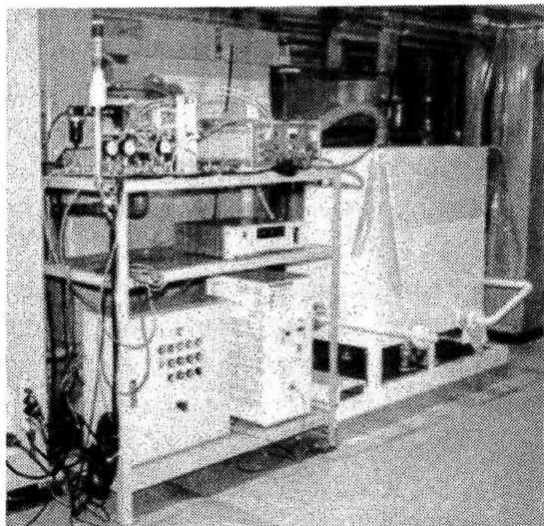


図5 脱色装置外観

3. 結果および考察

3.1 各種染料水溶液の脱色実験

実験結果を表2に示す。

供試したほとんどの染料水溶液は、2～10分間のオゾ

ン処理で脱色したが、TAC-ORANGE-CHとTAC-BROWN-RHの場合、10分間の処理では極薄く色が残った。また、シウ酸鉄系のSanodal Gold 4Nは、供試液自体が薄い色であり、評価は困難であった。

今回供試した染料の多くがアゾ系またはアントラキノン系染料であり、これらは分子内に不飽和結合を有する官能基を持っている。オゾンはこれらの不飽和結合を攻撃し、開環あるいは切断する作用があり、これらの作用によって発色機能をなくすことができるものと考えられている。アルミニウム陽極酸化皮膜用染色水溶液もこのような作用によって分解、脱色したのと考えられる。

本実験において、各染料1gを脱色するのに必要なオゾン量は150～1180mg/g-dyeであった。

蒸発残留物は、オゾン処理により30～40%減少しており、これは、染料の有機成分がオゾンにより分解され低分子化したことを示唆している。ただし、無機染料であるSnodal Gold 4Nは、蒸発残留物の変化は認められなかった。

表2 実験結果

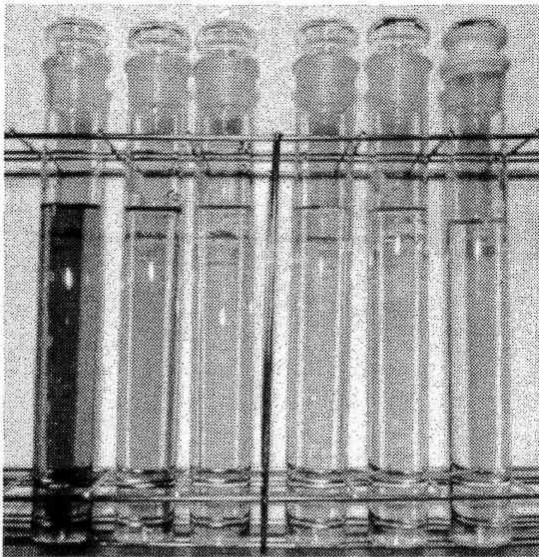
No.	染料名	脱色時間 (min)	オゾン量 (mg/g-dye)	蒸発残留物(ppm) 実験前/後
1	Sanodal Gold 4N	2	150	52 / 56
2	Sanodal Yellow 3GL	2	150	104 / 60
3	Aluminium Golden Orange RL	6	880	
4	Aluminium Orange G	8	1030	140 / 108
5	Aluminium Bronze 2LW	6	880	
6	Aluminium Bronze G	8	1030	
7	Aluminium Yellow-Brown 2G	8	1030	
8	Aluminium Brown R	8	1030	
9	Aluminium Olive Brown 2R	6	880	
10	Sanodal Red B3LW	8	1030	92 / 68
11	Aluminium Red GLW	6	880	
12	Aluminium Red RLW	6	880	
13	Aluminium Fiery Red ML	8	1030	128 / 92
14	Aluminium Violet CLW	6	880	
15	Sanodal Blue G	6	880	124 / 92
16	Aluminium Green LWN	8	1030	140 / 104
17	Sanodal Deep Black MLW	8	1030	148 / 104
18	TAC-YELLOW-SLH	6	880	
19	TAC-ORANGE-CH	>10	>1180	
20	TAC-RED-BLH	6	880	
21	TAC-BLUE-SLH	4	300	
22	TAC-GREEN-SBM	10	1180	
23	TAC-BROWN-RH	>10	>1180	
24	トップADD-500(ブラック)	6	880	

3.2 アルマイトラインにおける脱色実験

アルマイトライン染色後の水洗水廃水のオゾン処理装置を用いて行った実験結果を図6および表3に示す。

10分間処理では赤味が残っているが、20分間処理では色度30、30分間処理では色度10となり、ほぼ完全に脱色した。この時のオゾン注入量は染料1g当たり462mgであり、表2に示した基礎実験における注入量1030mgと比較して半分以下の値となっている。この理由としては、基礎実験に用いた装置よりもアルマイトラインのオゾン

—技術論文—



① ② ③ ④ ⑤ ⑥
 ①:処理前, ②:10min, ③:20min,
 ④:30min, ⑤:40min, ⑥:純水

図6 脱色状況

表3 実験結果

脱色時間 (min)	色度	オゾン量 (mg/g-dye)
10	(赤味)	154
20	30	308
30	10	462
40	5以下	616

処理装置の方が、オゾンが水溶液に対してより効率良く作用していると考えられる。すなわち、水ポンプを用いた注入方式によってオゾンガスの水溶液への混合が十分に行われ、また、液循環により気液接触時間が長くなったことによると推察される。

供試液の実験前および30分間処理後のBODおよびCOD分析結果を表4に示す。

オゾン処理により、BODは1/35に、CODは1/8に減少し、今回の染料水溶液に対しては、BODおよびCODの減少効果が認められた。

表4 BOD, COD変化

脱色時間 (min)	BOD (ppm)	COD (ppm)
0	35	90
30	1	11

3.3 ランニング運転結果

アルマイト染色ラインにおいては、染色後の水洗水廃水を連続してオゾン処理しており、処理を開始してから約3ヶ月間が経過している。

アルマイト染色の生産量の変動により、オゾン脱色装置へ流入する色濃度が変化しているが、処理後の廃水は十分に脱色されている。

4. 結 論

アルミニウム陽極酸化皮膜の染色に利用される染料について、オゾン酸化処理を試みた結果、今回選定した全ての染料水溶液をほぼ完全に脱色させることができた。また、蒸発残留物の減少も認められ、染料の有機成分がオゾン酸化され低分子化したものと考えられる。

アルマイトラインのオゾン処理装置によるSanodal Red B3LW水溶液の脱色実験では、オゾン量463mg/g-dyeでほぼ完全に脱色し、また、BODおよびCODも減少した。なお、水ポンプによるオゾン注入方法は、反転ろ過ルートによる散気式よりも約2倍の脱色効果があることがわかった。

また、アルマイト染色ラインの水洗水脱色処理も3ヶ月間安定して処理ができており、実用化できたものと判断している。

【文 献】

- (1) 西井戸敏夫：公害と対策、27、713(1991)
- (2) 松田照夫：加工技術、29、217(1994)
- (3) 堂本伸一、萩野好忠：造水技術、12(4)、20(1986)
- (4) 森本哲夫 他：用水と廃水、26、56(1984)
- (5) 大平透男：用水と廃水、27、45(1985)
- (6) 宗宮功 他：水道協会雑誌、57、29(1988)

—技術論文—

- (7) 小林 他：用水と廃水、32、29(1990)
- (8) 池畑昭：用水と廃水、52、174(1973)
- (9) 堀川邦彦、若生彦治、佐藤栄一：工業用水、No.214、21(1976)
- (10) 高橋信行、香月収：工業用水、No.285、10(1982)
- (11) 太田敏、原田良誠、三好郭仁：下水道協会誌、19、21(1982)
- (12) 山本克治、設楽和弘、広瀬宏樹：石川島播磨技報、36、153(1996)



図 10 構造断面図

階層	構造	材料
1F	RC	コンクリート
2F	RC	コンクリート
3F	RC	コンクリート
4F	RC	コンクリート
5F	RC	コンクリート

この図は、建築物の構造断面を示しています。各階層の構造形式と使用材料が記載されています。1階から5階まではRC（鉄筋コンクリート）構造で、コンクリートが主材料として用いられています。