

# 工場廃水浄化に関する研究 (第 3 報)

## 薬剤処理による染料工場廃水浄化基礎試験

水沼榮三・若林昭二・水島久宜

### I 緒 言

硫化染料による綿布染及び直接染料による化繊布染を併合して行っている竹仁染化株式会社（滋賀県野洲郡野洲町字野洲1190所在）の精練染色廃水が河川に放流され約 6 軒流下して琵琶湖赤野井湾に注入し、同湾内の共同漁業共第 13, 14, 15 号漁業権の魎漁獲水産物の肉質に不快臭並に渋味を与えている<sup>(1)</sup>のでその呈味成分の主因と考えられる硫化物，硫酸塩の除去を主眼とし併せて脱色を目的として重金属たる鉄，アルミニウムの水酸化物の陽電荷の粒子が廃水中の染料成分其他の陰電荷の粒子との間に電気的中和を起し沈澱作用を効果あらしめる化学薬剤による処理方法を採用し同工場現場化学研究室で基礎試験を実施した。

本文に入るに先立ち試験実施に御協力を賜った竹仁染化株式会社社長竹内仁左衛門氏に感謝し、併せて PH 測定のためガラス電極 PH メーターの使用に便宜を賜った三共株式会社野洲川工場長和田富清氏に感謝する。

### II 試 験 期 日

硫化染料による染色作業は自10月至4月が最盛期で5月上，中旬は殆んど作業終了であるので試験を次の3段階に区分し工場現場研究室で脱色，沈澱試験を実施し帰場後分析を行つた。

(1) 硫化染料・直接染料混合廃水の脱色沈澱試験

自昭和29年5月7日至同年5月9日

(2) 硫化染料廃水の脱色沈澱試験

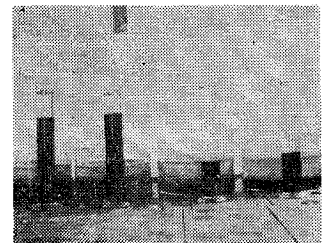
自昭和29年5月10日至同年5月12日

(3) 直接染料廃水の脱色沈澱試験

自昭和29年5月17日至同年5月18日



第 1 図



第 2 図

### III 試験装置並に方法

明礬，緑礬，硫酸第二鉄，塩化第一鉄，石灰を反応薬剤として直径 30cm，高さ 20cm，内容容積 14,130.0cm<sup>3</sup> の円筒硝子水槽に染料廃水を稀釈せずに 10ℓ とり自動空気圧搾器（单相 1/4 馬力 Automatic Air compressor, The Ritter Dental MFG. co. N. Y. U. S. A）で第 1 図に示す様に

空気を送り廃水を充分攪拌しつゝ、反応薬剤を単独或いは混合或いは間を置いて二種類を逐次反応せしめ薬剤投入後約10乃至15分間充分送気の後、送気を止め静止する。使用硝子水槽又は円筒シリンダー中で沈澱沈降度、沈澱状況を観察し(第2図参照)上澄液をサイフォンで採集し帰場後分析を行つた。

#### IV 試 験 結 果

##### 1. 硫化染料・直接染料混合廃水の浄化基礎試験結果

緑礬 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )、明礬 ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ )、硫酸第二鉄 ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ )、石灰 ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) を反応薬剤として実験した結果は第1表の通りである。

第1表 金属塩による硫化染料廃水処理実験結果

実験区分	供試廃水10ℓ に対する		沈 澱 上澄層/全液層 沈降度 / ×100(%)						PH	全窒素 p.p.m	S p.p.m	SO <sub>3</sub> p.p.m	色 度		上 澄 液 呈 色
	反応薬剤種類	投剂量	10分 後	20分 後	60分 後	90分 後	120 分後	150 分後					色度	除去%	
実 験 I	原 廢 水	gr	—	—	—	—	—	—	10.4	—	24.05	620.4	100	0	濃紫青色
	FeSO <sub>4</sub>	10	64.0	77.9	79.8	82.3	—	—	5.8	14.01	0.00	377.9	5	95	帶微青色 透明
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	10	24.0	38.5	43.6	49.7	54.4	—	6.9	5.81	16.00	433.9	18	82	紫色 透明
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	10 10	0.0	0.0	0.0	4.6	6.9	—	10.6	28.72	20.60	535.4	75	25	紫色 不透明
実 験 II	原 廢 水	—	—	—	—	—	—	—	10.0	59.17	5.33	679.2	100	0	濃紫色 不透明
	FeSO <sub>4</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	10 2	31.4	61.3	67.8	73.9	83.4	—	6.6	59.68	1.92	436.9	0	100	微黄色 透明
	FeSO <sub>4</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	5 0.5	0.0	0.0	0.9	—	4.5	—	8.4	11.48	5.18	360.2	15	85	帶紫灰色 不透明
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	10 5	2.5	12.0	21.3	—	51.1	—	11.3	7.07	3.01	560.5	20	80	帶紫赤色 透明
実 験 III	原 廢 水	—	—	—	—	—	—	—	11.6	5.60	5.33	619.4	100	0	濃紫青色
	FeSO <sub>4</sub>	20	—	87.4	88.8	—	94.7	—	6.6	3.78	1.92	325.3	15	85	帶紫 半透明
	FeSO <sub>4</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	10 2	80.1	83.5	86.5	—	97.8	—	8.2	4.06	0.96	362.9	0	100	帶微黄色 透明
	FeSO <sub>4</sub> Air1時停止 後+Ca(OH) <sub>2</sub> Air繼續	10 2	—	82.1	85.7	—	98.2	—	10.7	7.07	1.60	333.1	0	100	帶微黄綠色 透明
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	—	92.3	93.0	—	96.2	—	5.0	3.64	0.00	611.6	45	55	濃赤褐色 不透明	

##### 2. 硫化染料廃水の浄化基礎試験結果

緑礬、硫酸第二鉄、塩化第一鉄 ( $\text{FeCl}_2$ )、石灰を反応薬剤として実験した結果は第2表の通りである。

第 2 表 金属塩による硫化染料廃水処理実験結果

実験区分	供試廃水 100に対する		沈 澱 上澄層/全液層 沈降度 / ×100(%)						PH	全窒素 p.p.m.	S p.p.m.	SO <sub>3</sub> p.p.m.	色 度		上 澄 液 呈色状況
	反応薬剤種類	投剂量	10分 後	30分 後	60分 後	90分 後	120分 後	150分 後					色度	除去%	
実験 I	原 廃 水	gr	—	—	—	—	—	—	11.4	0.84	186.7	633.9	100	0	濃黒青色
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	20	—	—	0.5	0.6	1.5	—	—	—	—	—	100	0	濃紫青色
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	40	8.4	23.8	33.0	—	43.6	51.1	6.0	1.05	317.5	306.6	0	100	微黄色 透明
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	60	23.2	52.4	66.2	70.0	73.2	—	5.4	0.35	258.8	720.3	0	100	帯微黄色 透明
	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	80	19.3	45.0	62.7	68.2	70.7	—	5.3	1.40	269.5	684.9	0	100	無色 透明
実験 II	原 廃 水	—	—	—	—	—	—	—	11.2	1.40	320.4	421.1	100	0	濃緑青色
	FeSO <sub>4</sub>	40	46.2	72.3	75.3	82.8	85.0	85.0	5.8	0.49	0.0	621.2	5	95	帯微黄色 透明
	FeSO <sub>4</sub>	60	48.0	73.0	73.4	75.2	76.0	78.1	5.6	0.00	691.1	632.8	15	85	黄褐色 透明
	FeSO <sub>4</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	40 } 4 }	—	50.1	—	61.5	65.4	65.8	6.3	0.00	0.0	471.6	0	100	無色 透明
	FeSO <sub>4</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	60 } 6 }	—	59.7	—	69.9	69.9	69.9	6.1	0.07	104.1	476.1	0	100	無色 透明
実験 III	原 廃 水	—	—	—	—	—	—	—	11.4	8.62	597.7	634.6	100	0	濃緑青色
	FeCl <sub>2</sub>	20	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.8	—	—	—	100	0	〃
	FeCl <sub>2</sub>	40	64.5	76.6	80.6	82.4	—	84.6	5.6	0.00	117.4	599.6	15	85	黄色紫螢光 透明
	FeCl <sub>2</sub>	60	67.0	78.1	84.4	86.3	—	90.2	5.2	1.96	109.8	557.0	0	100	無色 透明
	FeCl <sub>2</sub>	80	74.3	82.5	86.6	87.9	—	91.8	4.8	0.00	149.4	365.9	0	100	帯微黄色 透明
実験 IV	原 廃 水	—	—	—	—	—	—	—	11.0	21.27	593.5	554.3	100	0	濃紫青帯緑色
	FeCl <sub>2</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	40 } 4 }	0.0	0.0	0.2	0.2	—	0.2	10.8	1.19	304.2	647.9	0	100	微黄色 透明
	FeCl <sub>2</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	60 } 6 }	15.7	62.5	69.7	73.2	—	76.2	5.7	0.00	69.3	602.9	0	100	微黄色 透明
	FeCl <sub>2</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	40 } 6 }	24.8	74.7	77.6	81.1	82.8	84.1	5.6	0.00	32.0	538.2	0	100	微黄色 透明
	FeCl <sub>2</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	60 } 9 }	11.4	52.8	58.8	63.7	67.2	69.1	5.8	0.00	128.1	634.5	0	100	無色 透明

3. 直接染料廃水の浄化基礎試験結果

緑礬，明礬，塩化第一鉄，石灰を反応薬剤として実験した結果は第 3 表の通りである。

第 3 表 金属塩による直接染料廃水処理実験結果

実験区分	供試廃水 100に対する		沈 澱 上澄層/全液層 沈降度 / ×100(%)						PH	全窒素 p.p.m.	S p.p.m.	SO <sub>3</sub> p.p.m.	色 度		上 澄 液 呈色状況
	反応薬剤種類	投剂量	10分 後	30分 後	60分 後	90分 後	120分 後	150分 後					色度	除去%	
	原 廃 水	gr	—	—	—	—	—	—	11.8	—	0.00	241.1	100	0	濃紫藍色

実験 I	FeCl <sub>2</sub>	40	18.0	58.7	72.0	77.2	79.2	80.7	6.0	6.09	0.00	182.8	0	100	無色透明
	FeSO <sub>4</sub>	40	27.9	64.3	71.5	77.2	79.2	80.6	7.9	23.39	0.00	116.7	0	100	微灰色透明
	FeCl <sub>2</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	40 4}	3.0	33.3	55.5	61.8	65.9	68.9	6.2	8.83	3.73	165.7	0	100	帯微黄色透明
	FeSO <sub>4</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	40 4}	5.9	39.2	56.0	62.2	67.1	70.3	11.6	0.07	0.00	114.6	0	100	無色透明
実験 II	原 廢 水	—	—	—	—	—	—	—	11.8	4.13	0.00	309.0	100	0	濃紫藍色
	FeCl <sub>2</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	40 6}	10.0	22.1	45.7	55.0	57.8	62.8	10.8	34.93	0.00	209.9	0	100	無色透明
	FeSO <sub>4</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	40 6}	42.4	56.2	64.7	67.6	70.5	70.5	11.7	5.74	0.00	230.1	0	100	帯微黄色透明
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	40	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.7	—	0.00	659.9	100	0	濃紫褐色懸濁不透明
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	40 4}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.7	6.51	0.00	644.2	100	0	濃紫色懸濁不透明
	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	40 6}	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	11.6	12.43	0.00	648.7	100	0	濃紫黑色懸濁不透明

註：

沈澱沈降度測定は前述の通り硝子水槽又は円筒シリンダを使用した第3表実験 I の途中撮影した図は第2図に示す通りで、向つて右より塩化第一鉄40g、緑礬40g、塩化第一鉄40g+石灰4g、緑礬40g+石灰4gの状況図である。

第4表

反 応 薬 剤 添 加 量	P.H	硫化物%	硫酸塩%
FeSO <sub>4</sub> 10g	5.8	(-) 100	(-) 39.0
FeSO <sub>4</sub> 10g +Ca(OH) <sub>2</sub> 2g	6.6	(-) 63.9	(-) 35.6
FeSO <sub>4</sub> 10g +Ca(OH) <sub>2</sub> 2g	8.2	(-) 81.9	(-) 41.4
途中空気吹込一時中止 FeSO <sub>4</sub> 10g +Ca(OH) <sub>2</sub> 2g	10.7	(-) 69.9	(-) 46.2

## V 考 察

(1) 硫化染料・直接染料混合廃水浄化試験(第1表)で脱色度95%以上の効果を挙げたもののPH並に硫化物・硫酸塩除去率(-)は第4表に示す通りであつた。

(2) 硫化染料廃水浄化試験(第2表)で脱色度95%以上の効果を挙げたもののPH, 硫化物, 硫酸塩の増加率(+)及び除去率(-)は第5表に示す通りであつた。

(3) 直接染料廃水浄化試験(第3表)で脱色度95%以上の効果を挙げたもののPH, 硫酸塩の増加率(+), 除去率(-)は第6表に示す通りであつた。

第5表

反 応 薬 剤 名 並 に 添 加 量	P.H	硫化物%	硫酸塩%
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 40g	6.0	(+) 70.0	(-) 51.6
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 60g	5.4	(+) 38.6	(+) 13.6
Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 80g	5.3	(+) 44.3	(+) 8.0
FeSO <sub>4</sub> 40g	5.8	(-) 100.0	(+) 47.5
FeSO <sub>4</sub> 40g +Ca(OH) <sub>2</sub> 4g	6.3	(-) 100.0	(+) 11.9
FeSO <sub>4</sub> 60g +Ca(OH) <sub>2</sub> 6g	6.1	(-) 67.5	(+) 13.0
FeCl <sub>2</sub> 60g	5.2	(-) 81.6	(-) 81.6
FeCl <sub>2</sub> 80g	4.8	(-) 75.0	(-) 42.3
FeCl <sub>2</sub> 40g +Ca(OH) <sub>2</sub> 4g	10.8	(-) 48.7	(+) 16.3
FeCl <sub>2</sub> 60g +Ca(OH) <sub>2</sub> 6g	5.7	(-) 88.3	(+) 8.7
FeCl <sub>2</sub> 40g +Ca(OH) <sub>2</sub> 6g	5.6	(-) 94.6	(-) 2.9
FeCl <sub>2</sub> 60g +Ca(OH) <sub>2</sub> 9g	5.8	(-) 78.4	(+) 14.4

第 6 表

反応薬剤名並びに添加量	P.H	硫酸塩%	備 考
FeCl <sub>2</sub> 40g	6.0	(-) 24.1	
FeSO <sub>4</sub> 40g	7.9	(-) 51.5	
FeCl <sub>2</sub> 40g +Ca(OH) <sub>2</sub> 4g	6.2	(-) 31.2	
FeSO <sub>4</sub> 40g +Ca(OH) <sub>2</sub> 4g	11.6	(-) 52.4	
FeCl <sub>2</sub> 40g +Ca(OH) <sub>2</sub> 6g	10.8	(-) 32.0	
FeSO <sub>4</sub> 40g+Ca(OH) <sub>2</sub> 6g	11.7	(-) 25.5	

(4) 第4, 5, 6表を総括して硫化染料・直接染料混合廃水, 硫化染料廃水, 直接染料廃水個々の脱色及び主要有害成分の除去に効果を挙げ得る反応薬剤としては第7表に示す薬剤を挙げ得る。

第 7 表

反応に使用した薬集剤 名 称	投剂量	処理水の P.H	色 度			S 硫 化 物			SO <sub>3</sub> 硫 酸 塩			廃 水 種 類
			原廃水	処理水	除去%	原廃水	処理水	除去%	原廃水	処理水	除去%	
			g/10ℓ	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.	p.p.m.		
FeSO <sub>4</sub>	10	5.8	100	5(-) 95	24.05	0.00(-) 100	620.4	377.9(-) 39.0	混 合			
FeSO <sub>4</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	10 2	8.2	100	0(-) 100	5.33	0.96(-) 81.9	619.4	362.9(-) 41.4	廃 水			
FeSO <sub>4</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	40 4	6.3	100	0(-) 100	320.4	0.0(-) 100	421.1	471.6(+ ) 11.9	硫 化			
FeCl <sub>2</sub>	60	5.2	100	0(-) 100	597.7	109.8(-) 81.6	634.6	557.0(-) 12.2	染 料			
FeCl <sub>2</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	40 6	5.6	100	0(-) 100	593.5	32.0(-) 94.6	554.3	538.2(-) 2.9	廃 水			
FeSO <sub>4</sub>	40	7.9	100	0(-) 100	0.00	0.00(±) 0.00	182.8	116.7(-) 51.5	直接染			
FeSO <sub>4</sub> Ca(OH) <sub>2</sub>	40 4	11.6	100	0(-) 100	0.00	0.00(±) 0.00	182.8	114.6(-) 52.4	料廃水			

(5) 第1, 2, 3表により夫々の原廃水の PHは 10.0 乃至 11.8, 平均 11.17 で高いアルカリ性を示して居り且つ第二次反応薬剤として石灰を添加する場合第7表に示す通り脱色効果は第一次反応薬剤のみの場合と殆んど差異なく硫化物並に硫酸塩除去効果は第一次反応薬剤単独添加に比較して余り効果を挙げなかつた。

(6) 硫化染料廃水では塩化第一鉄単独処理の場合が効果的であり混合廃水並に直接染料廃水では緑礬単独処理が効果的である。

## VI 要 約 並 に 摘 要

(1) 硫化染料による綿布染及び直接染料による化繊布染を業とする竹仁染化株式会社の精練染色廃水が排出放流されて大川及び琵琶湖赤野井湾を黒紫色に覆い且つ赤野井湾の鮎漁獲物の肉質に渋味と不快臭を与えているので同工場廃水の脱色及び硫化物並に硫酸塩の除去に主眼を置いて浄化基礎試験を実施した。

(2) 試験は次の3段階に区分して工場現場研究室で脱色, 沈澱試験を実施し帰場後分析検討を行った。

(i) 一硫化染料・直接染料混合廃水の脱色沈澱試験

(ii) 一硫化染料廃水の脱色沈澱試験

(iii) 一直接染料廃水の脱色沈澱試験

(3) 使用薬剤の種類は明礬〔 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 〕、緑礬〔 $\text{FeSO}_4$ 〕、硫酸第二鉄〔 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 〕、塩化第一鉄〔 $\text{FeCl}_2$ 〕、石灰〔 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 〕の5種である。

(4) 使用薬剤による脱色沈澱及び硫化物硫酸塩の除去効果は硫化染料廃水では塩化第一鉄単独処理、硫化染料・直接染料混合廃水並に直接染料廃水では緑礬単独処理が最も良好であつた。

(5) 本試験では各染料廃水処理に効果のある薬剤種類を明らかにすることに重点をおいたので実用化のためには更に進んで次の事項について研究検討の要があると思料される。

(i) 単位廃水容量を処理するに要する薬剤の適量

(ii) 薬剤の添加方法

(iii) 添加薬剤の拡拌方法

(iv) 凝集沈澱汚泥の回収方法並に再処理利用の可否

(v) 薬剤反応処理槽の構造

## Ⅶ 文 献

(1) 水沼栄三，村長義雄，伊東寅男 (1956)：工場廃水に関する調査 (第8報) 竹仁染化株式会社精練染色廃水の水質汚濁調査，滋賀県水産試験場研究報告 第6号 (昭和29年度)

(2) 柴田三郎 (1943)：工業廃水 初版 185—188 224—229 東京市 青年書房昭光社

(3) 柴田三郎 (1954)：水質汚濁とその処理法 再版 109—111 東京都 水産庁水産資料整備委員会