

氏 名	前 田 嘉 道 まえ だ よし みち
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 616 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	硫化系染色廃水の処理に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教 授 岩 井 重 久 教 授 平 岡 正 勝 教 授 合 田 健

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、硫化染料を用いた場合の染色廃水に対し、その浄化処理方法を確立するために行なった実験的研究の結果を述べたもので9章からなっている。

第1章では既往の研究例を概括して考察し、本研究の目的を述べている。繊維一貫加工、染色専門加工、染色生産工程からの各種の廃水と、呈色天然水とに対する従来の処理方法について論じ、硫化系染色廃水に対しては、通常の物理的処理、吸着処理、生物処理は、染料の分散化安定性、低吸着性、廃水の毒性などによる非生物分解性等から浄化が困難であることを指摘し、これらの理由から、本研究では凝集沈殿を主とした化学的処理方法の確立を目的としたという方針に関して論述している。

第2章では硫化染料の物性と染色方法とを概括し、ついで廃水の水質とその特性とを把握するために、pH、透視度、COD、硫化物、BOD の分析を行ない、その結果を統計的に整理している。COD 値の内容については、これと硫化染料、界面活性剤、無機イオウ化合物、BOD との関係を明らかにした。染色廃水では呈色度が問題となるが、これについては外観、透視度、色度、三刺激値による色相をとりあげて実測し、色相の相違や懸濁質による帯色の理由から、硫化系染色廃水では透視度を呈色度の指標とするのが適していることを述べ、染料濃度 $[S \cdot Dye]$ と透視度 H の間には、 $H = a[S \cdot Dye]^{-b}$ ただし a, b は定数、の式が成り立つことを示した。

第3章では廃水中の各種汚濁質の酸・アルカリ受容能を調べて緩衝作用を論じ、ついで無機凝集剤のアルカリ側からの添加を検討している。この結果、硫化系の染色廃水中に含まれている約 100 mg/l のイオウイオンがすべての単位操作に悪影響をおよぼすことを、硫化水素の発生、凝集剤の浪費などについて具体的に指摘し、このイオウイオンを前処理によって無害化する必要があるという論理を発展させた。

第4章では硫化系染色廃水の前処理方法として、硫化物の酸化除去に注目し、実験的検討を加えている。硫化系染色工程の研究で広く使用されている過酸化水素酸化は、硫化物からチオ硫酸塩と硫酸塩とを生じさせるとみられる。そこで過酸化水素酸化を対照として空気による熱時酸化を試み、空気酸化も過酸化

水素酸化と同じ挙動を示すことを確認し、空気酸化による前処理の可能性を明らかにした。

第5章では硫化物の空気または酸素酸化に対する各種酸化触媒の効果について述べている。各種工業での硫化物酸化の現況を総括して硫化物の化学的挙動を考察した結果、適当な酸化触媒の必要性を認め、反応容器を考案して硫化物の酸素酸化におよぼす共存物の効果を調べた。これによって、硫化物の酸素酸化は大部分の硫化染料、硫化建染染料、一部の建染染料、直接染料、塩基性染料、酸性染料および下水活性汚泥末の共存によって、常温においても大きく促進されることをみいだした。

硫化染料と他の既知の酸化触媒との酸化促進効果を $7 \times 10^{-4} \text{M}$ の濃度で比較すると、 CuSO_4 , MnSO_4 , CoSO_4 , 硫化染料 > ピロカテコール > サルフェートリグニン > FeSO_4 となる。各種染料の酸化促進能は、1) 染料分子の構造に由来するものと、2) 含金属染料の金属に基づくものとに大別できる。酸化触媒として一般的とみられる鉄とマンガンとの化合物の効果は、鉄で $\text{FeSO}_4 > \text{FeO} > \text{Fe}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , Fe , マンガンで $\text{MnCO}_3 > \text{MnO}_2 > \text{Mn}$ の順となり、硫化物水溶液に対する溶解性に関係づけられる。銅化合物は、硫化物が消失してから亜硫酸の酸化を促進し、他の触媒とは異なった挙動を示す。下水活性汚泥末の効果は、化学分析値と再現実験とから、汚泥中に約3%含まれている鉄分によるものであることが明らかとなった。酸化生成物の分析について各種の方法を検討し、塩化第二水銀を用いる電位差滴定法が適することを認め、本法を用いて無機イオウ化合物の分別定量を行ない、常温での酸素酸化においては、硫化物の大部分はチオ硫酸塩に変化し、他に少量の多硫化物と亜硫化塩とを生じ、したがって、総括反応式はチオ硫酸塩を生じる反応式で近似的に表示し得ることを示した。なお、各種染料が硫化物の酸素酸化を促進することから、他の染色廃水との混合処理も有意義であるが、ジアゾニウム塩と硫化物との爆発的反応から、安全のためにナフトール系と硫化系との生の染色廃水を、直接暗渠または管渠内へ混合導入しないようなシステムをとる必要があると提言している。

第6章では気泡塔を用いた硫化物水溶液の回分式空気酸化について述べている。硫化染料の共存によって硫化物の酸素酸化が大きく促進されること、硫化系染色廃水中には硫化染料が含まれていることから、こうした廃水ではとくに他の酸化触媒の添加を要しないという立場をとり、無機イオウ化合物、酸素ならびに硫化染料——水系電位——pH 図を作製、考察して、これらの電位関係から硫化染料の酸化触媒的作用を裏付けた。ついで、硫化物および硫化染料の濃度をそれぞれ $0.4 \sim 0.1 \text{M}$, $4 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-5} \text{M}$ とし、温度を $10.0 \sim 41.6^\circ\text{C}$, 酸素分圧を $0.1 \sim 1.0$ 気圧とする条件で検討した。硫化物の酸化速度を、硫化物のみの反応 $k_1[\text{HS}^-]^m$ と、硫化染料の関与した反応 $k_2[\text{HS}^-]^m[\text{S-Dye}]^n$, ただし k_1 と k_2 とは見かけの比較度、とすると、低温では長時間硫化物に関して一次反応に従うが、常温以上に反応温度を上げるにつれて一次反応からずれる時間が短縮され、 40°C 付近では初期からすでに一次反応に従わない。また初期反応速度に注目すると、 25°C では $m=1$, $m'=1$, $n=1/2$, また 40°C では $m=2$, $m'=1$, $n=1/2$ となる。こうした硫化物の酸化において、酸素分圧は第一段酸化における酸化生成分に影響する。すなわち、酸素分圧を高くするほど酸化数の大きい酸素酸を生じ、他方酸素分圧を空気以下にすると、多硫化物を經由する酸化過程が優先するものとみられる。したがって、酸素分圧によって反応の機構が変わってくるが、酸素分圧が空気中のそれと同程度のときは、反応速度に与える酸素分圧の影響は小さい。そこで、酸素分圧をこの程度に保ったとき、実際上の反応速度は、酸素についての零次反応として近似的に表示し得るもの

として検定を行ない。硫化染料が廃水中に含まれている程度の濃度では、反応係数は $\beta \approx 1$ 、修正反応係数は $\beta^* < 1$ であることから、律速過程は液本体内の反応にあることを明らかにした。

第7章では、前曝気によって硫化物を酸化除去した廃水の凝集沈殿処理について述べている。凝集効果の判定には、電気泳動法とジャーテスト法とがあるが、凝集が懸濁粒子のゼータ電位以外の因子によっても起こることから、ジャーテスト法の方が实际的といえる。凝集効果は水温、時間、電磁波、攪拌、固液分離条件などの物理的要因と、懸濁質、共存物質、凝集剤、同助剤等の種類と濃度、または量、および凝集pHなどの化学的要因とによって影響される。これらのうち、他種の廃水と同様の影響が予想される要因を省き、最も重要とみられる凝集剤、共存物質ならびに凝集pHをとりあげて検討した。ジャーテスト法により凝集剤として硫酸アルミニウム、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、硫酸第一鉄と水酸化カルシウムとを用い、各々の最少投入量と最適pH領域とを定め、この種の廃水中に含まれているチオ硫酸ナトリウム、炭酸ナトリウムおよび界面活性剤の影響を調べた。アルミニウム塩では炭酸ナトリウムが、第二鉄塩ではチオ硫酸塩が、それぞれ硫化染料の凝集を妨害する。これに対して第一鉄塩と水酸化カルシウムでは、これらの共存物によってほとんど妨害を受けない。

この理由として、凝集剤として用いた金属イオン種に対する共存イオンの錯イオン形成能をあげ、これらの塩類が共存する場合の凝集pH域は、アルカリ側が適していることを示した。また、硫酸第一鉄と水酸化カルシウムとの併用では、有効凝集pHがアルカリ域に広く、かつ共存物質の影響を受けにくいことと、アルカリ域ではカルシウムイオンがフロックに吸着することとを、理論と実験とによって明らかにし、硫化系染色廃水の凝集処理では硫酸第一鉄と水酸化カルシウムとの併用が最適であると述べた。さらに、前曝気が不十分で廃水中に硫化物のいく分かが残存した場合についても調べ、鉄塩と硫化物との間で緑色可溶性錯イオンを形成することを、処理水の吸収スペクトルから示して前曝気の意義を述べ、本研究における硫酸第一鉄と水酸化カルシウムとを用いる前曝気-凝集沈殿法のシステムに関し、総括的な結論を得た。

第8章では本研究成果の実地への適用例と、その処理成績とについて述べている。兵庫県西脇市を中心とした硫化系染色廃水の処理をとりあげ、前曝気については酸素と硫化物とに関する物質収支式の解、ならびに第6章の結果と実際の運転成績とを対比し、原廃水の硫化物濃度が $1 \sim 6 \text{ M/m}^3$ の範囲内にある場合に、硫化物がほぼ完全に除去されることを確めた。凝集沈殿処理については、硫酸第一鉄と水酸化カルシウムとを併用した第7章の結果が、実地における処理効果と一致することを示した。

第9章は結論であり、本論文で得られた結果を総括したものである。

論文審査の結果の要旨

この論文は、染色廃水のうちで最も悪質とみられる硫化染料を使用する場合の染色廃水をとりあげ、その浄化方法を確認する目的で、主として化学的処理に関する主要問題点について論じ、さらに広範な実験的検討と理論的考察とを加えたものである。研究成果の概要をまとめるとつぎのようになる。

1) 硫化系染色専門廃水に対する通常の物理的処理、生物的処理および吸着処理では、染料の分散化安定性、毒性などによる非生物分解性、低吸着性などの不利な点が指摘されるので、こうした廃水のそなえ

る強アルカリ性、硫化物含有性、染料の膠質性等から、凝集操作を含む化学的処理が最適であると判断した。

2) この種の廃水の水質を把握するために、必要と思われる種々の水質項目のうち、硫化物は硫化水素の発生や凝集剤の浪費などのために多くの単位操作に悪影響をおよぼすことを指摘し、前処理によって無害化することが必要であるという結論を得た。

3) 硫化物の無害化の化学的挙動についてはなお不明な点が多いといえる。そこで、反応容器を考察し、硫化物水溶液の酸素酸化に対する挙動を調べ、硫化染料や硫化建染染料を主成分とする廃水では、一部の直接染料、塩基性染料、酸性染料および少量の下水活性汚泥末の共存によって、常温下においてもこうした酸化が大きく促進されることを明らかにした。

4) 各種染料の酸化促進能は、a) 染料の分子構造に由来するものと、b) 含金属染料の金属に基づくものとに大別できる。活性汚泥末の効果は、それが含有する鉄分によることが明確にされた。硫化染料と他の酸化触媒との効果を比べると、 $7 \times 10^{-4} \text{M}$ 濃度で CuSO_4 , MnSO_4 , CoSO_4 , 硫化染料 > ピロカテコール > サルフェートリグニン > FeSO_4 となり、これから、この種の廃水の処理にあたっては、廃水中に本来含まれている硫化染料が利用できるので、他の触媒の添加はとくに必要ではないと結論した。なお、電位差滴定による無機イオウ化合物の分別定量から、酸素酸化生成物が大部分チオ硫酸塩となることを示した。

5) 硫化物の反応性を考察し、硫化物とジアゾニウム塩の爆発的反応を指摘し、不測の事故に備え、ナフトール系と硫化系との生廃水の、暗渠または管渠内への混合導入を避ける必要があることを提言している。

6) 無機イオウ化合物、酸素、硫化染料——水系の電位——pH 図を画き、これらの電位関係から硫化染料の触媒作用を裏付け、これに基づいてこの染料の共存下での硫化物水溶液の気泡塔による空気酸化を試みた。染料濃度、温度、酸素分圧を変化させて実験した結果、反応速度式を確立するとともに、廃水中の染料濃度では、その律速過程が液本体内の反応にあることを示した。

7) 硫化物酸化後の凝集処理を前提とし、アルミニウムと鉄塩との凝集効果を検討した。廃水中の無機塩類の妨害作用は、それと凝集剤との錯塩形成能に関係づけ得ることが多い。こうした立場から、硫酸第一鉄と水酸化カルシウムとを用いるアルカリ側での凝集処理が最適であることを示した。

8) 実地での応用例を示し、その処理成績と上述の研究で得られた成果とを対比し、これらがよく合致することを確認した。

以上を要約すると、この論文では従来からその処理が至難であるとされていた硫化系染色廃水を取りあげ、硫化物の酸化、凝集などにおける化学的挙動を詳細に究明し、こうした廃水に対する一連の処理方法を確立したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。