

染色排水中の窒素・磷調査及び下水処理に及ぼす影響

加工技術部 原田 真、丹羽隆治

1. はじめに

伊勢湾の富栄養化を防止するため、平成8年12月17日伊勢湾富栄養対策指針が策定され、伊勢湾の集水域において生活や産業活動等に伴って公共用水域に排出される栄養塩類の削減に関して必要な事項が定められた。この指針に基づき「窒素及び磷に係る削減指導要綱」が示され、水質管理目標値が設定された。この目標値は平成11年4月1日までに達成することが望ましい水質とされている。染色工場の排水においても従来からの規制項目に加え、窒素・磷の排出基準をクリアしなければならない、その対策が急がれている。

ここでは染色工場排水中の窒素・磷の排出量の実態を調査するとともに、下水処理場に放流した場合の、下水処理に与える影響について調査した。

2. 窒素、磷の実態調査

2.1 窒素及び磷に係る水質管理目標値

伊勢湾富栄養対策指針によって策定された、窒素及び磷に係る水質管理目標値には、特定施設の設置時期によってⅠとⅡがあり、業種の区分、1日当たりの排水量によって望ましい水質が設定されている。このうち繊維工業に関する目標値は表1のように定められている。

窒素については25~10mg/l、磷は6~1mg/lである。

2.2 染色加工で使用される窒素、磷含有薬剤

染色加工工程では洗浄、糊拔、精練、漂白、染色、樹脂加工などの工程で多種多様の薬剤が使われ、使用された薬剤の多くが排水中に流出する。窒素は尿素、硫酸アンモニウム、カチオン活性剤、尿素系樹脂、アゾ系染料、酵素などに含まれる。このうち主な窒素源とみられる尿素はセルロース系繊維の連続染色や染料プリント、染料溶解剤な

表1 窒素及び磷に係る水質管理目標値

業種等の区分	1日当たりの平均的な排水量	水質管理目標値Ⅰ (mg/l) [※]		水質管理目標値Ⅱ (mg/l) ^{※※}	
		窒素含有量	磷含有量	窒素含有量	磷含有量
繊維工業等	50m ³ 以上 400m ³ 未満	25	6.0	15	3.0
	400m ³ 以上	20	5.0	10	1.0
下水道	50m ³ 以上 3000m ³ 未満	25	2.0	15	1.0
	3000m ³ 以上	20	1.5	10	1.0

※ 平成6年2月1日における水質汚濁防止法施行令別表第1に掲載施設又は指定地域特定施設を平成3年3月31日において、現に設置している事業所に対して適用

※※ 特定施設等を設置した工場又は事業所のうち、「目標値Ⅰ」を適用しない工場又は事業所に対して適用

どで使用されている。また、磷は工業用水や地下水の軟水化剤、綿の精練、漂白、染色工程でリン酸塩として使用されている。主な使用薬剤を表2に示す。

3. 試験結果及び考察

3.1 染色排水中の窒素・磷濃度の分析及び含有薬剤

三河地区の染色加工工場を主に、排水中の窒素・磷濃度を調査した。測定は各工場の原水及び排水を2~5回採取し、分析した。染色加工工場では、素材や加工内容など季節変動にともなって使用する薬剤が異なり、また水質も大きく変動する。このため、測定したデータと各工場での測定記録データを合わせ、濃度範囲を表3に示した。また、これらの工程で使用する窒素、磷含有薬剤を表に合わせて列記した。

測定調査対象は、糸染め工場3社、布染め工場4社、糊抜き精練漂白工場3社である。なお、糊抜き精練漂白工場R社は三河地区外、M社、K社は現在では布染めを行っており、染色排水は約半分

表2 染色加工工程で使用する主な加工薬剤

加工工程	使用薬剤
軟水化剤	キレート剤 (EDTA系、DTPA系など) リン系化合物、高分子化合物、有機アミン系など
洗浄剤	界面活性剤 (アニオン、非イオン、カチオン)、リン酸塩、アルカリなど
糊抜き	界面活性剤、酵素、酸化糊抜き剤など
精練	酵素、カ性ソーダ、ケイ酸ソーダ、リン酸ソーダ、炭酸ソーダ、硼酸など
漂白	過酸化水素、次亜塩素酸ソーダ、塩素酸ソーダ、ヒドロサルファイト、過マンガン酸カリウムなど
染色・助剤	染料、顔料、界面活性剤、分散剤、フィックス剤 硫酸ナトリウム (ボウ硝)、食塩、カ性ソーダ、炭酸ナトリウム、ケイ酸ソーダ、炭酸水素ナトリウム、尿素、硫酸アンモニウム、酢酸ナトリウム、塩酸硫酸、トリポリリン酸ソーダ、ポリリン酸ソーダ、メタ珪酸ソーダ、第三リン酸ソーダ、アンモニア、リン酸アンモニウム、酢酸、ギ酸、硫酸、硼酸、ヒドロサルファイト、アルコール類、キャリアーなど
樹脂加工剤	グリオキザール系、尿素ホルマリン (メラニン) 系、ウロン系、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系、シリコン系、触媒 (遊離酸、アンモニウム塩、塩化マグネシウム、塩化亜鉛、硝酸マグネシウム) 防炎剤、抗菌防臭剤、耐電防止剤など
糊剤	デンプン、PVA、CMC、アルギン酸ソーダ、ゼラチン、アクリル系糊など
繊維溶出成分	ペクチン、ロウ質、タンパク質、オイリング剤、オリゴマーなど

————— 窒素含有物質 ————— 燐含有物質 ————— 窒素燐含有物質

である。

今回調査した染色加工業の排水では、窒素は全ての排水で10mg/l以下であり、水質管理目標値

を超える所は見られなかった。これは、窒素の含有薬剤である尿素が以前はセルロース系繊維の連続染色や染料プリント工程で多量に使われていた

表3 排水中の窒素・燐濃度及び含有源

項目 工場		窒素含有量 (mg/l)		燐含有量 (mg/l)		主な窒素含有源	主な燐含有薬源
		原水	処理水	原水	処理水		
糸染め	F社	5~0.5	< 2	1.5~0.6	< 0.1	染料、繊維溶出成分	(ポリ、トリポリ、第三、ピロ)リン酸ソーダ、精練剤
	T社	10~5	< 5	< 1	< 0.2		
	N社	10~2	< 5	< 1	< 0.1		
布染め	S社	30~10	< 10	< 0.2	< 0.1	染料、顔料、酵素、繊維溶出成分、尿素、硫酸アンモニウム、(尿素ホル、グリオキ、ウロン、アクリル、ウレタン)系樹脂、アンモニア、カチオン活性剤 柔軟剤	(ポリ、トリポリ、第三、ピロ)リン酸ソーダ、精練剤 防炎加工剤
	T社	25~5	< 5	< 2	< 0.2		
	A社	35~20	< 10	2~0.1	1~0.1		
	F社	10~5	< 5	1~0.1	< 0.1		
糊抜精練漂白	M社	25~5	10~5	25~5	10~5	M社、K社は布染めと同じ	M社、K社は布染めと同じ
	K社	25~5	10~5	25~5	10~5		
	R社	25~5	10~5	60~25	25~5	繊維溶出成分、酵素	リン酸塩、精練剤
公共下水道		60~40	15~10	6~3	2~1	家庭用雑排水 産業排水 (一部)	家庭用雑排水 産業排水 (一部)

測定方法 窒素 JIS K 0102.45 (1993)、全窒素
 燐 JIS K 0102.46 (1993)、全燐

が、現在ではポリエステルやアクリルなどの合成繊維の染色が主体であり、セルロース系繊維の比率が低下したことや、セルロース系繊維の染色においても尿素はほとんど使われなくなったからである。

現在染色工場では工業用水を、糊抜き精練漂白工場では地下水を使用している。工業用水は一部キレート剤で軟水化処理を行っているが、リン酸塩は使用されていない。地下水についてM社、K社では使用目的に応じて一部キレート剤を使用しているが、R社では地下水の鉄イオン除去や軟水化のためリン酸を使用している。

調査結果によると、磷については、糸染め、布染めとも、染色排水からは1mg/l以下であり、水質管理目標値を超える所は見られない。しかし、糊抜き精練漂白工場では綿の精練工程でリン酸塩を使用するため、水質管理目標値を超えている。とくにR社では目標値を大きく超えているが、これは地下水の軟水化剤として使用しているリン酸塩による。

今回調査した染色加工工場では、全ての工場で活性汚泥法を主とする生物処理を行っている。窒素、磷については生物処理のバランスが良いとされるBOD:N:P=100:5:1をかなり下まわるところがあり、排水処理効率をあげるため窒素(尿素)、磷(リン酸塩)を補充しているところもある。

3.2 染色排水が下水処理に与える影響

蒲郡市内の染色加工工場13社のうち、現在のところ3社が市下水道浄化センターに放流している。染色排水の割合は現在のところ下水道の3~4%であるが、今後はその割合が増加すると予想される。繊維工業排水を下水道に受け入れた場合の下水処理に与える影響については、建設省土木研究所などによって、平成3年に共同研究報告書¹⁾が出され、PVAを主とする難分解性COD成分の除去が検討課題と報告されている。

下水道浄化センターでは現在のところ窒素、磷は目標値Iの範囲内であるが、今後染色排水の増

加により、下水処理での窒素、磷除去率の低下が懸念される。その影響について調査する目的で、布染め工場S社の原排水を下水道に5~25%混入し、COD、窒素、磷除去率の変化を観察するとともに、活性汚泥のキノプロファイルを行って活性汚泥中の菌体種の変化や分布を分析した。

3.3 COD除去率への影響

染色排水は試験開始後10日目から混入させ、混入の割合は、5%きざみで25%まで行った。染色排水混入濃度は10日目から5%、24日目から10%、32日目から15%、48日目から20%、60日目から25%である。図1に排水のCOD値の変化を示す。

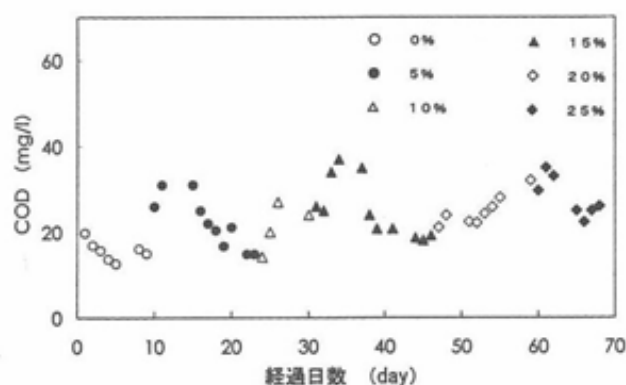


図1 染色排水混入によるCOD値の変化

データを数値的に見ると、処理水のCODはほとんどが規制値である25mg/l以下の数値を示している。しかし多くの場合で、染色排水の濃度が増加した直後に一時的なCODの上昇が見られ、時間が経つにつれ低下し安定していく。また、COD染色排水の混入割合が増加するに伴っては徐々に増加する傾向にあり、さらに染色排水の濃度を増やすことによって規制値を超えることが考えられる。

処理状況に注目すると、染色排水濃度の増加による明らかな変化が見らる。それらは、染色排水の濃度が高くなるに従って、①汚泥量の増加 ②汚泥の沈降性の悪化 ③処理水中への汚泥の流出 ④スカムの発生などである。スラッジの色にも顕著な差が見られ、10%を超えた頃から染色排水処理特有の黒褐色のスラッジに変化していく。

図2に全窒素、全燐の処理に与える影響を示す。原水中に含まれる全窒素、全燐の量は、染色排水の濃度に関係なく全窒素10~25、全燐1~3mg/lであった。

まず全窒素に注目すると、処理水中の全窒素量は日によって大きくばらついているが、染色排水の濃度との関連性は見られず、窒素除去に関しては染色排水の影響は見られなかった。しかし下水処理場の管理目標値Iである20mg/lを超える場合もある。全燐に注目すると、こちらについても染色排水の濃度との関連性は見られなかった。しかし、全燐に関しても下水処理場の目標値Iである1.5mg/lを超えている場合がある。

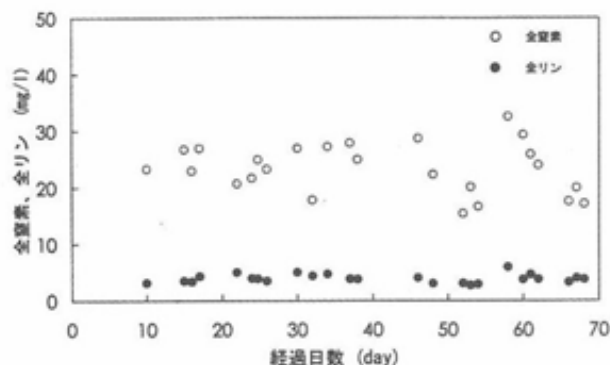


図2 染色排水混入による窒素、燐濃度の変化

3.2 各濃度における活性汚泥のキノプロファイル

菌体キノンの分析はキノプロファイル分析テキスト²⁾に従って豊橋技術科学大学の協力を得て行った。キノンの定量は高速液体クロマトグラフィー（島津製LC-10A）を用い、汚泥中のキノ分子の存在比、濃度、キノン分布の非類似度で評価した。

生物処理における活性汚泥中の細菌、群集の量的、質的変動は、排水の浄化効率に大きな影響を与える。活性汚泥のキノプロファイル分析によってその影響を調べることは系の維持・管理のために重要であり、浄化効率を向上させる重要な基礎情報が得られる³⁾。染色排水汚泥のキノプロファイル法による解析については前号⁴⁾で述べたように、染色加工排水でも、加工内容によって微生物相が異なっている。

図3は各混入濃度における活性汚泥中のキノン存在比を表している。図に注目すると、染色排水の混入濃度が大きくなるに従ってユビキノン(Q)の存在比が減少し、メナキノン(MK)の存在比が大きくなる。好気性菌のユビキノンが減少し嫌気性菌の特徴であるメナキノンが増加しているのは興味深い。

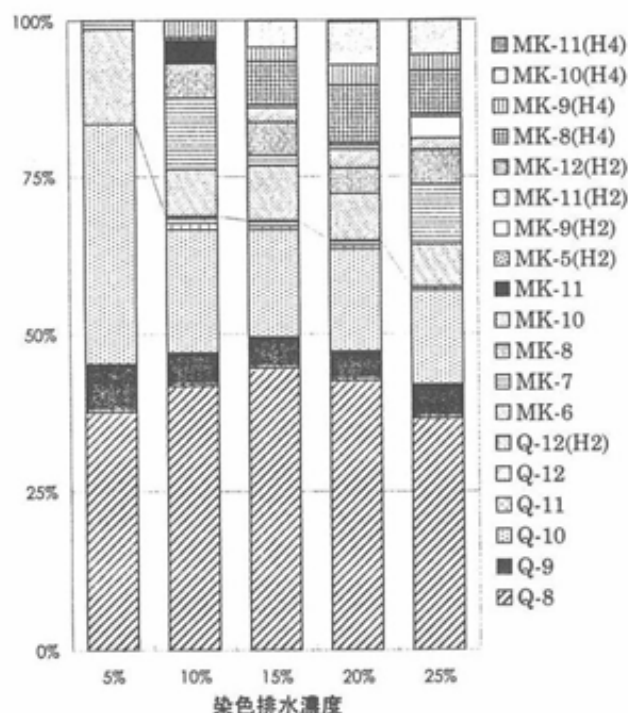


図3 キノン種別存在比の変化

また、混入濃度が大きくなるに従いキノンの種類も多くなるのが確認できる。複雑で多種類の物質が混在した染色排水の除去に対応するため、活性汚泥中の菌体種バランスが変わったものと考えられる。

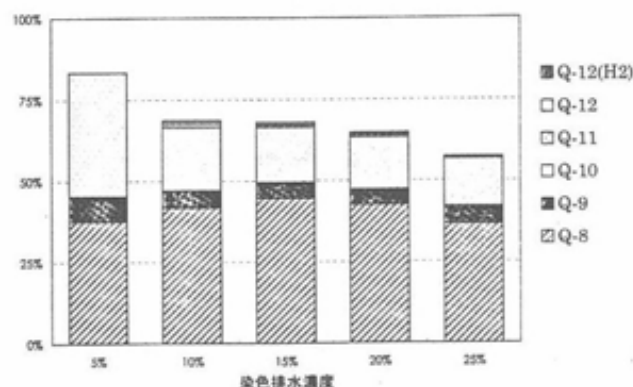


図4 ユビキノン種別存在比の変化

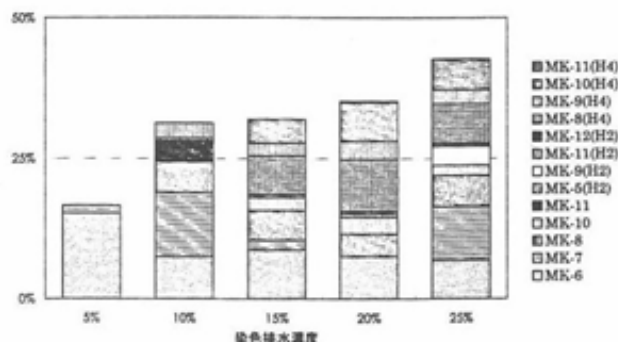


図5 メナキノン種別存在比の変化

ユビキノン種類別の図4よりキノン種別に見てみると、Q-10が混入濃度の増加に対応して減少しているのが分かる。他のキノンについてはあまり変化がみられない。また、混入濃度が増加するに従いキノンの数も増加している。メナキノン種類別の図5よりキノン種別に見てみると、この場合でも混入濃度が増加するに従いキノン種が増加している。

4. まとめ

本研究では、平成11年4月1日から施行される、「窒素・磷に係る削減指導要領」に対応するため、三河産地染色加工工場排水中の窒素・磷濃度の現状及び負荷の要因を調査した。また、染色加工排水が下水処理に及ぼす影響についても調査し、以下のことが明らかになった。

1. 三河産地数社の染色加工排水をサンプリング調査した結果、染色工場では排水中の窒素・磷濃度が管理目標値を超える所は見られず、現段階では「窒素・磷に係る削減指導要領」には十分対応できている。しかし糊抜き精練漂白工場では磷濃度が高く、目標値を超えている。
2. 染色排水中の窒素・磷濃度が目標値をクリア出

来ていた原因について調べた結果、従来窒素・磷発生源であった尿素やりん酸塩はなどの染色加工薬剤は、現在では代替薬剤に置き換わっていたり、ほとんど使われていない。しかし、糊抜き精練漂白工場では精練工程でリン酸塩が使用されており、磷の排出源になっている。

3. 染色排水が下水道処理に与える影響について調べた結果、染色排水の流入初期には汚泥の形状、COD除去、窒素・磷除去効率に明らかな影響が生じるが、時間の経過に伴って比較的短時間で処理効率が向上していく。
4. 染色排水の混入によって影響を受けた下水処理汚泥は、嫌気性菌の特徴であるメナキノン(MK)の存在比が増加し、好気性菌のもつユビキノン(Q)の存在比が小さくなる。また、混入濃度が増加するに従ってキノンの種類が増加することが、キンプロファイル法によって確認できた。

本研究を行うにあたり、キノンの分析についてご指導してくださいました、豊橋技術科学大学エコロジー工学系胡洪営助教授、同研究室林炳蘭さんに厚くお礼申し上げます。

文 献

1. 佐藤ほか：難分解性COD成分の除去に関する共同研究報告書、建設省土木研究所下水道三次処理研究室・愛知県建設技術研究所、1991
2. 藤江・胡研究室、豊橋技術科学大学、キノンプロファイルテキスト、1997
3. 平石明：用水と排水、Vol. 32 (12), 1992
4. 原田、丹羽：三河繊維研究資料、Vol. 249, 1998