

反応染料染色排水の再利用に関する研究

—再生染色用水による染色試験—

山本周治、北野道雄

要旨

平成6年度に研究を行った反応染料染色排水の脱色液を染色用水に再利用するため、上水を使用した場合と同様の品質が保持できる水質調整方法や助剤等の添加量について検討を行った。また、その脱色排水を用いて、反応染料の再染色試験を行い、色差や染色堅牢度等についても検討した。

1. はじめに

今まで、染色排水は排水処理を行った後、河川に流していたが、渇水期の節水目的や環境汚染を抑えるために染色排水の再利用が必要となってきた。特に染色整理企業では、多量の水が使用され、そのほとんどを廃棄している。例えば反応染料の染色排水には、助剤として用いた多量の硫酸ナトリウムを含んでいる。平成6年度に研究した「反応染料染色排水の脱色方法」では、反応染料染色排水中の未固着の残留染料のみを除去する方法を検討した結果、ウールパウダーやキトサンを天然高分子凝集剤として用いることにより、反応染料染色排水を脱色することが可能であることがわかった。またそのとき、脱色後の排水中にも硫酸ナトリウムがそのままの状態に残留していることがわかり、平成7年度の研究では、こ

の脱色した染色排水を用いて染色試験を行い、脱色排水の再利用方法を検討した。

2. 実験方法

市販凝集剤、キトサン、ウールパウダー及び脱色用菌剤を用いて脱色した染色排水により、反応染料染色の再染色試験を行った。ただし、脱色用菌剤は脱色力が他の凝集剤に比べて約1/10と小さいので、染料濃度100ppmとしたモデル排水を脱色して染色試験を行った。この脱色再試験のフロー図を図1に示した。

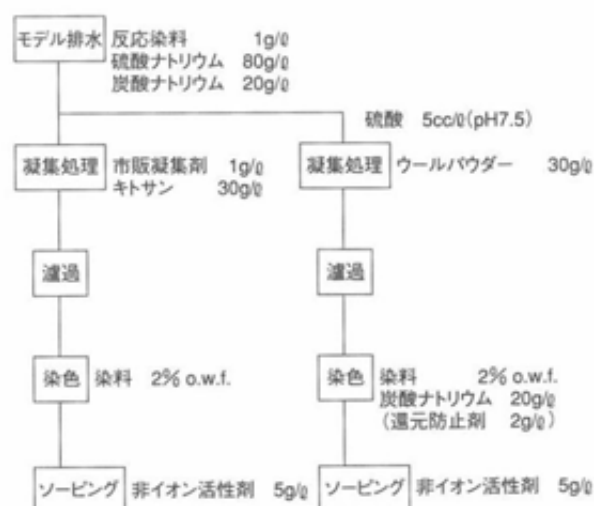


図1 脱色再染色試験のフロー図

2-1 染料

(1) Kayacion Blue A-B

(C.I.Reactive Blue 2)

(2) Kayacion Red A-3B

(C.I.Reactive Red 3)

(3) Kayacion Yellow E-S4R

(C.I.Reactive Yellow 84)

2-2 染色条件

(1) 染色試料 綿 (かなきん3号)

(2) 染料濃度 2% o.w.f.

(3) 染色温度及び時間 図2のとおり

(3) 浴比 1:30

染色機は、テクサム技研製のミニカラーを用いた。

2-2 ソーピング条件

(1) ソーピング剤 リポトルRK-5(日華化学)

及び添加量

5g/l

(2) 温度及び時間 図2のとおり

2-3 色差の測定

クラボウCOLOR-7測色機を用いて色差及び反射率を測定した。

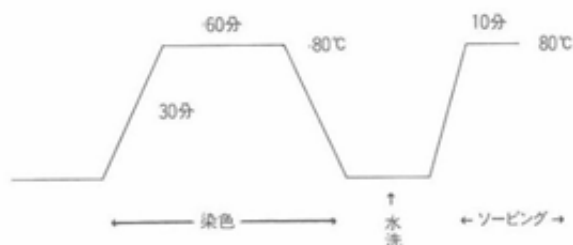


図2 染色工程

2-4 耐光堅ろう度試験

スガ試験機製キセノンアーク灯光による耐光堅ろう度試験 (JIS L0843) を用い、最初に38時間照射して5級試験を行った後、5級以下の堅ろう度と思われるものは、20時間照射して4級試験を行った。

2-5 洗濯堅ろう度試験

(株)東洋精器製作所製の洗濯試験機を用いて洗濯堅ろう度 (JIS L0844 A-2法) の試験

を行った。このとき添付白布は、綿及び絹の二種類を使用した。

2-6 キトサン、ウールパウダー脱色排水の分析

(株)島津製作所製のガスクロマトグラフを用いて分析を行った。そのシステム構成は図3、分析条件は表1のとおりである。

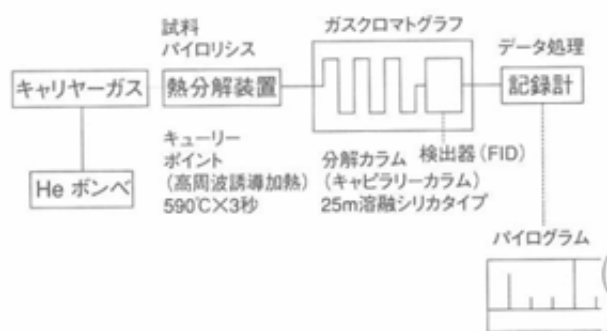


図3 熱分解ガスクロマトグラフィ(Py-GC)のシステム構成

表1 試料分析条件

Instrument :	GC-14APTF
Sample :	0.1ml
Column :	溶融シリカキャピラリーカラム (CBM-M25)
Column Temp :	70°C-270°C (10°C/min)
Carrier Gas :	He (スプリット比1:50)
検出器 :	FID
試料注入口	
及び検出器温度 :	280°C
熱分解装置 :	JHP-22型キュリーポイントパイロライザ
熱分解時間 :	3秒
熱分解温度 :	590°C (590°Cオイル使用)

3. 結果及び考察

(1) 染色試験

モデル排水 (染料1g/l、硫酸ナトリウム80g/l、炭酸ナトリウム20g/l) を脱色して再染色試験を行った。昨年度の研究から市販凝集剤及びキトサンはアルカリ側でも脱色が可能であるため、モデル排水に直接添加して脱色した後、脱色液に染料だけを2g/l入れ、硫酸で中和した。ウールパウダーを添加して脱色した排水には、染料2g/lと炭酸ナトリウム20g/lを入れて再染色試験を

行った。染色試験後、CCMにより色差を測定した。その結果、表2から市販高分子凝集剤で脱色し再染色した生地はC.I.Reactive Blue 2、C.I.Reactive Red 3、C.I.Reactive Yellow 84の三染料ともやや淡色に染色されたが、キトサンで再染色した生地は、やや濃色に染まった。

これは、キトサン脱色排水で再染色を行うと、水酸基を表面に持つ綿繊維の表面上に排水中に溶出しているキトサンが繊維との間にイオン結合によってコーティングされ、染料の染着座席が若干増えたため濃色に染色されたと考えられる。またウールパウダー脱色排水で再染色した試験布は染色性が悪くなった。特にC.I.Reactive Blue 2は染着率が低く $\Delta E=10.58$ となり、染料の約半分しか染着しなかった。これは、脱色に使用したウールパウダーから溶出された羊毛タンパク質の一部が溶解し、還元作用のあるアミノ酸として残り、染着を阻害している原因と考えられる。この推測を調べるためにキトサンとウールパウダーの脱色排水を熱分解ガスクロマトグラフィー(Py-GC)法を用いて分析した。このパイログラムを図4、5に示し、パイログラムピークの比較を表3、4に表す。この表からウールパウダーの脱色排水から、かなり多くのアミノ酸の溶出が確認でき、これが染料の染着低下を招いていると思われる。このためウールパウダー脱色排水で再染色を行うとき、還元防止剤(リドクサーLQ)を2g/l添加しC.I.Reactive Blue 2で染色試験を行うと ΔE が5.39まで向上した。

色相の変化が無いかを例にウールパウダー脱色排水の染色布を用いて反射率曲線を測定したが、濃度の違いは認められるものの、色のぶれは無く、色相の変化は認められなかった。(図6)

表2 色差(ΔE)

脱色剤 \ 染料	C.I.Reactive Blue 2	C.I.Reactive Red 3	C.I.Reactive Yellow 84
市販凝集剤	1.27	1.85	0.75
キトサン	1.19	3.11	1.29
ウールパウダー	10.58	2.11	2.01
ウールパウダー(還元防止剤添加)	5.39	5.29	0.75
脱色用菌剤	1.19	3.11	1.29

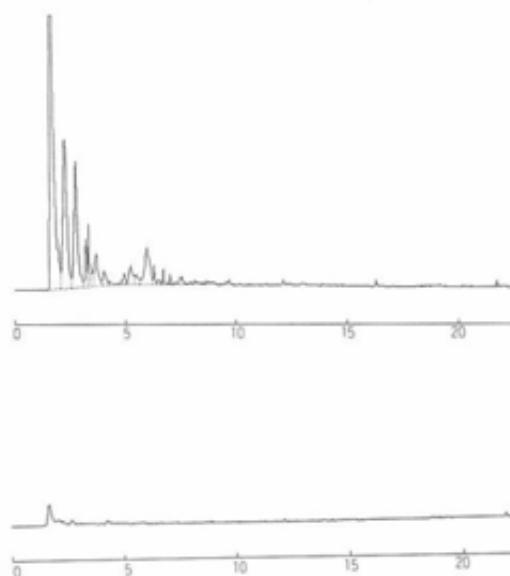


図4 キトサンのパイログラム
(上図はキトサンを水に溶かした液、下図は脱色液を分析したもの)

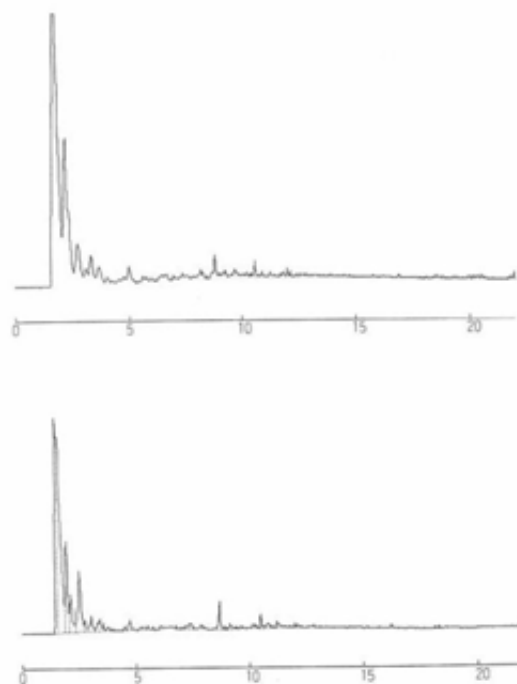


図5 ウールパウダーのパイログラム
(上図はウールパウダーを水に溶かした液、下図は脱色液を分析したもの)

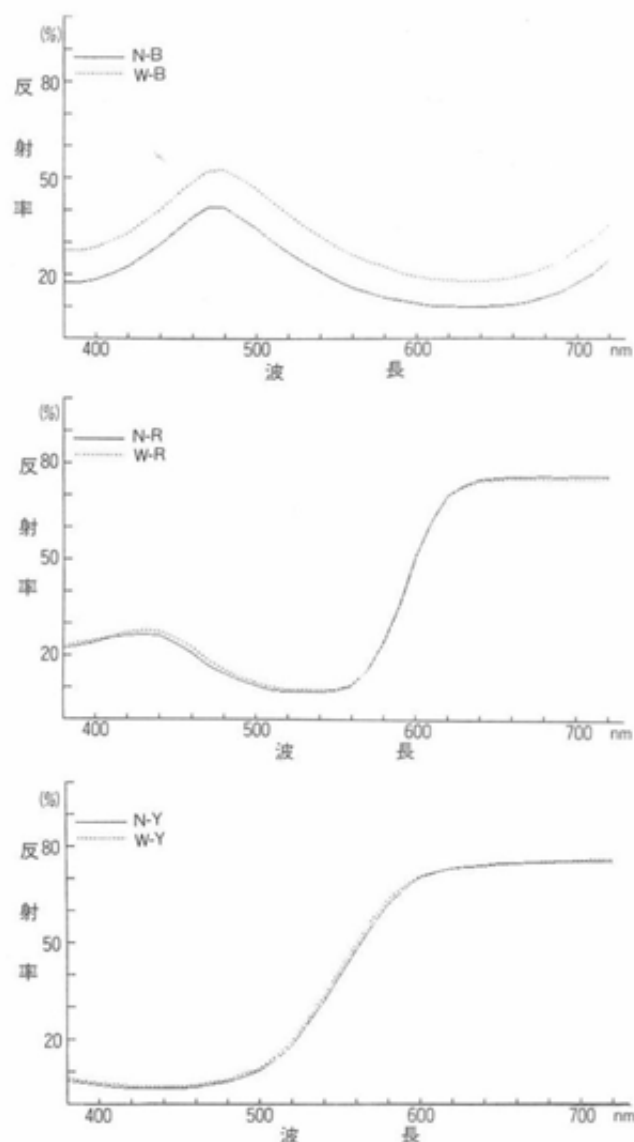


図6 ウールパウダー脱色排水で染色した綿布の反射率
(Nは上水で、Wはウールパウダー脱色液でBlue,Red,Yellowをそれぞれ染色したもの)

表3 ウールパウダーの脱色排水の
パイログラムピークの比較

	アミノ酸	熱分解生成物	保持時間 (min)	GC Peak Area	GC Peak 対未処理Ratio
混合液	Tyrosine	Phenol	8.828	449	1
	Tyrosine	p-Cresol	10.582	254	1
脱色液	Tyrosine	Phenol	8.855	88	0.196
	Tyrosine	p-Cresol	10.630	52	0.205

表4 キトサンの脱色排水の
パイログラムピークの比較

	熱生成物	保持時間 (min)	GC Peak Area	GC Peak 対未処理Ratio
混合液	Cellulose	1.644	17181	1
脱色液	Cellulose	1.692	729	0.042

(2) 耐光堅ろう度

各種凝集剤（市販凝集剤、キトサン、ウールパウダー）及び脱色用菌剤で脱色した排水で再染色した綿布と地下水で染色した綿布の光に対する染色堅ろう度を行った。耐光堅ろう度試験（JIS L0843）はキセノンアーク灯を用い、パネル温度 $63 \pm 3^{\circ}\text{C}$ で38時間照射（5級試験）を行った後、5級以下の堅ろう度と思われるものは、20時間照射（4級試験）を行った。なおウールパウダーの脱色排水に還元防止剤を添加して染色した綿布と、脱色用菌剤の脱色排水で染色した綿布は、20時間照射（4級試験）だけ行った。その結果を表5に示した。この結果、C.I.Reactive Blue 2とC.I.Reactive Yellow 84は地下水の通常染色をした綿布と三種類の凝集剤の脱色排水で染色した綿布は共に5級以上の耐光堅ろう度を示した。C.I.Reactive Red 3では、市販凝集剤及びウールパウダー脱色排水で染色した綿布は通常染色した綿布と同じ4-5級の耐光堅ろう度を示した。しかし、キトサンの脱色排水で染色した綿布は4級と若干の低下が見られた。またウールパウダーの脱色排水に還元防止剤を添加して染色した綿布は、三種類の染料とも耐光堅ろう度が低下した。

表5 耐光堅ろう度

脱色剤 \ 染料	C.I.Reactive Blue 2	C.I.Reactive Red 3	C.I.Reactive Yellow 84
ブランク	5	4-5	5
市販凝集剤	5	4-5	5
キトサン	5	4	5
ウールパウダー	5	4-5	5
ウールパウダー(還元防止剤添加)	4	4	4以上
脱色用菌剤	4以上	4以上	4以上

(3) 洗濯堅ろう度

耐光堅ろう度試験で用いた同じ染色試験布を使用して洗濯堅ろう度試験を行った。試験

方法はJIS-L0844 A-2法を用い、添付白布は綿と絹の二枚を染色綿布に縫い付けて使用した。(表6・7)

表6 洗濯堅ろう度(絹)

脱色剤 \ 染料	C.I.Reactive Blue 2	C.I.Reactive Red 3	C.I.Reactive Yellow 84
ブランク	5	5	5
市販凝集剤	5	5	5
キトサン	5	5	5
ウールパウダー	5	5	5
ウールパウダー(還元防止剤添加)	5	4-5	5
脱色用菌剤	5	5	5

表7 洗濯堅ろう度(綿)

脱色剤 \ 染料	C.I.Reactive Blue 2	C.I.Reactive Red 3	C.I.Reactive Yellow 84
ブランク	5	5	5
市販凝集剤(ポリアクリルアミド系)	5	4	5
キトサン	5	4-5	5
ウールパウダー	5	4-5	5
ウールパウダー(還元防止剤添加)	4-5	3-4	4-5
脱色用菌剤	5	4	5

この結果、絹添付白布側の洗濯堅ろう度は全て5級以上の結果となった。C.I.Reactive Blue 2とYellow 84で染色した綿布の綿側の洗濯堅ろう度は、どの方法で脱色した排水で染色した綿布でも5級以上の洗濯堅ろう度が得られたが、C.I.Reactive Red 3では通常の染色した綿布に対し、ほとんどの脱色排水の染

色綿布で洗濯堅ろう度の低下を招いた。

4. まとめ

(1) 反応染料染色排水を市販凝集剤及びキトサンで脱色し、その排水で再び反応染料を用いて染色する場合、炭酸ナトリウム等を追加してpHの調整を行う必要が無く、硫酸ナトリウムを添加せずに染料だけで染色が可能であった。また、キトサン脱色排水を用いて染色を行うとやや濃色に染色することができた。

(2) ウールパウダー脱色排水での染色は、排水中に還元作用のあるアミノ酸が含まれているため、染色すると染料の一部が還元されて淡色に染まるが、このとき還元防止剤をやや多めに添加することによりある程度まで染色ができた。

(3) 脱色排水中には硫酸ナトリウムが残留しているため、全ての脱色剤で脱色した排水で再染色を行うとき、硫酸ナトリウムを助剤として使う染料(直接染料、酸性染料等)で染色が可能であった。

<参考文献>

- 1) R.Stephen:JSDC;110,No1.24(1994)
- 2) キチン、キトサンの応用(技報堂出版)
- 3) 熱分解ガスクロマトグラフィ入門(技報堂出版)