

反応染料染色排水の再利用に関する研究

反応染料染色排水の脱色方法

山本周治、北野道雄

要旨

反応染料による染色では、染色助剤として多量の硫酸ナトリウムを添加するが、この硫酸ナトリウムは繊維には吸収されず染色終了後に染色排水として排出される。この反応染料染色排水から未固着の残留染料だけを除去して、残った染色助剤と水を再利用することを目的とした。

染色排水の脱色には吸着法、ろ過法、オゾン酸化法等のいろいろな方法があるが、本研究では大がかりな装置を用いず比較的簡単に行える凝集沈澱による脱色方法と染料分解用

菌剤及び酵素による脱色方法を試みた。実験のフローを図1に示す。凝集沈澱法は、市販品の凝集剤及び天然高分子凝集剤としてキトサン、ウールパウダーを用いて脱色を行ったが市販品及びキトサンは90%以上の脱色率を示し、ウールパウダーは条件によって90%以上の脱色率を示した。染料分解用菌剤では染料の構造によって脱色率が異なることが分かった。酵素による脱色は期待した脱色結果がでなかった。また凝集剤で脱色した染色排水中には反応染料染色の助剤である硫酸ナトリウムがそのまま残留していることがわかった。

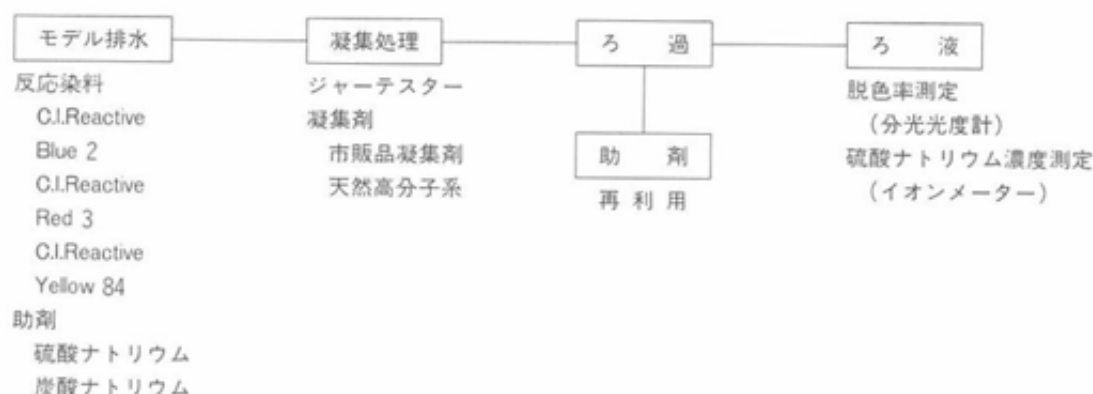


図1 実験フロー図

1. はじめに

染色、整理を行っている工場では一般の工場よりも水の使用量が多く、そのほとんどが排出されている。これらの排水をリサイクルの面からも夏期の温水対策からも工場排水の

一部を再利用する動きもでている。染色工場からの排水は着色しているため再利用には、脱色する必要がある。また今後きびしくなるとされる排水の着色規制からも脱色排水処理は重要になってくるものと思われる。

2. 実験方法

2-1 凝集処理による脱色試験

(1) 染料

ア. Kayacion Blue A-B

(C.I.Reactive Blue 2)

イ. Kayacion Red A-3B

(C.I.Reactive Red 3)

ウ. Kayacion Yellow E-S4R

(C.I.Reactive Yellow 84)

(2) 凝集剤

ア. フロクランC-65(ジシアンジアミド系)

(株)片山化学工業研究所製

イ. ハイセットCA(カチオン性縮合型樹脂)

第一工業製薬(株)製

ウ. キトファイン(キトサン)

トスコ(株)製

エ. トスコウルパウダー(ウルパウダー)

トスコ(株)製

(3) 実験条件

ア. モデル排水

染色濃度を平均4%o.w.f.と仮定し、吸尽率を50%前後として決定した。

被染物 ; 100 g

浴比 ; 1 : 20 (2000ml)

硫酸ナトリウム ; 80g/l

使用染料 ; 4 g

排水中の染料 ; 2 g (水2000ml中)

モデル排水中では、水1000mlに染料が1g含まれるため、排水の染料濃度を1000ppmとした。

イ. 処理方法

ジャーテスター (ミヤモト・JAR・TESTER) を使用し、1000mlのモデル排水を室温で最初5分間高速 (100rpm) で攪拌し、次に10分間低速 (50rpm) で攪拌した後、処理液を20時間放置してその上澄み液をろ紙 (アドバンテック東洋(株)製No5B) でろ過した。

ウ. 測定方法

(ア) 脱色率の測定

実験に用いた3種の染料 (C.I.Reactive Blue2 最大吸収波長620nm、Red3 同533nm、Yellow84 同405nm) をそれぞれ濃度段階に調製して日立分光光度計モデル100-20型で吸光度を求め、検量線を作成した。脱色排水から吸光度を求め、その染料濃度とそれぞれの染料吸光度から検量線により残液中の染料濃度を調べ脱色率を測定した。

(イ) 排水中の残留硫酸ナトリウムの測定

脱色排水のナトリウムイオン濃度を求め、残留している硫酸ナトリウムの量を測定した。

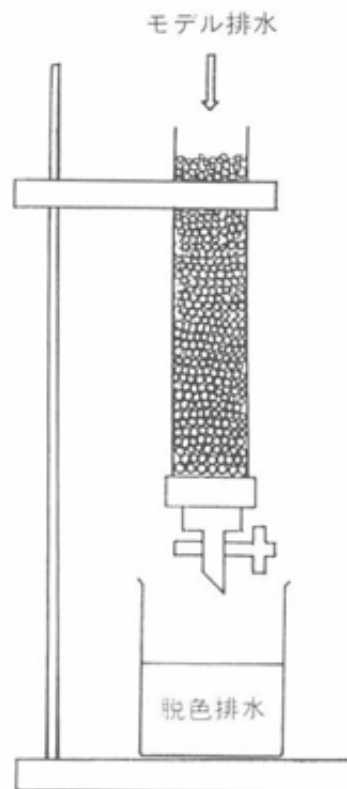


図2 菌を担体に固定化したものをカラムに充填した図

2-2 脱色用菌剤及び酵素による脱色試験

(1) 染料

前記と同じ染料を使用した。

(2) 脱色剤

ア. 染料分解用菌剤固定化担体

(ナガセ生化学工業製)

イ. 染料分解用菌剤 (々)

ウ. 染料分解酵素 (々)

(3) 実験条件

ア. モデル排水

染料脱色用菌剤は、染料濃度を100ppmとし0.1%のグルコースを加え使用した。酵素の脱色試験では、染料濃度を20ppmとした。

イ. 処理方法

(ア) 染料分解菌(バチルス属)を担体に固定化したものは、カラム(バイオカラムCF-18K18mm×300mm井内製)に詰め、上方より常温の染液を注ぎ、1ml/minでカラム内を通過させた。(図2)

(イ) 染料分解菌は25mg/l、50mg/l、0.5g/l、5g/lをそれぞれ20mlモデル排水を入れた三角フラスコに添加し、温度を37℃に保って振とう培養機(TAITEC製 Bio-Shaker BR-30L)で施回振とう回数120rpmで6時間搅拌した。

(ウ) 酵素(Bacillus sp.OY-2)はpH7に調整した染液に酵素2.6g/l添加し、37℃で5分間保ち、その後補酵素NADPH(ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド還元型4ナトリウム)0.42g/lを入れた。

ウ. 測定方法

処理した染液を分光光度計で吸光度を測定し、脱色率を求めた。

表1 市販凝集剤の脱色率(%)

染料 凝集剤	C.I.Reactive Blue 2	C.I.Reactive Red 3	C.I.Reactive Yellow 84
フロクランC-65	100	96.5	93.2
ハイセットCA	99.6	99.3	99.9

添加量4.0g/l

結果及び考察

1. 凝集剤による脱色

市販凝集剤の2種類は、4g/lの添加量で90%以上の高脱色率が得られた(表1)。ま

たキトサンとウールパウダーは添加量を20、30、50g/lの3段階にし脱色率を測定した。脱色率は添加量の増加によって増し、50g/lで90%の脱色率を示した。その結果を図3と図4に示す。この結果からキトサンは $-NH_2$ 基が溶液中でカチオン性を示し染料粒子と吸着して凝集剤として働くためであると考えられる。またウールパウダーも同様なことが考えられる。さらにpHの影響による脱色率を調べた。モデル排水に炭酸ナトリウム20g/lを入れ、pHを11.5に調整した排液と硫酸を10g/lを入れpH1.4に調整した排液の脱色率を調べた。その結果を表2、表3に示した。

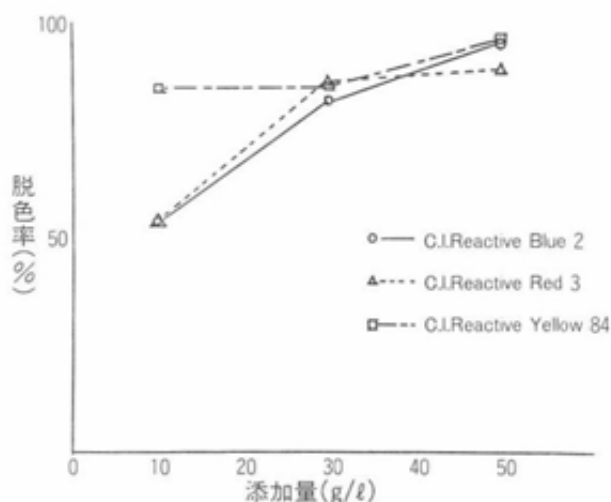


図3 キトサンの添加量と脱色率の関係

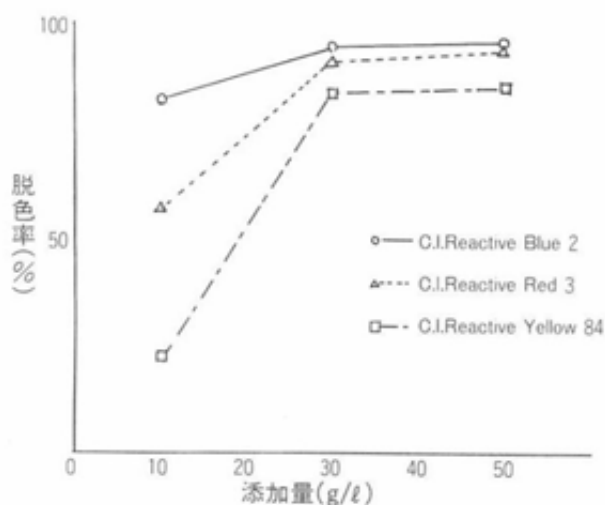


図4 ウールパウダーの添加量と脱色率の関係

表2 アルカリ側での脱色率 (%)

染料 凝集剤	C.I.Reactive Blue 2	C.I.Reactive Red 3	C.I.Reactive Yellow 84
フロクランC-65	99.9	70.5	99.4
ハイセツCA	86.5	57.2	65.5
ウールパウダー	92.4	77.0	65.0
キトサン	99.9	99.8	99.7

排水に炭酸ナトリウム20g/lを添加した(pH11.5)。市販凝集剤の添加量は4g/l、天然高分子凝集剤の添加量は50g/lである。

表3 酸性側での脱色率 (%)

染料 凝集剤	C.I.Reactive Blue 2	C.I.Reactive Red 3	C.I.Reactive Yellow 84
フロクランC-65	99.9	99.8	99.9
ハイセツCA	99.9	99.8	99.8
ウールパウダー	99.9	99.9	99.4
キトサン	99.9	99.6	96.3

排水に硫酸10g/lを添加した(pH1.4)。市販凝集剤の添加量は4g/l、天然高分子凝集剤の添加量は50g/lである。

表4 排水中の残塩量(g/l)

染料 凝集剤	C.I.Reactive Blue 2	C.I.Reactive Red 3	C.I.Reactive Yellow 84
フロクランC-65	89.5	98.7	108.0
ハイセツCA	101.9	98.7	101.9
ウールパウダー	104.9	108.0	101.9
キトサン	98.8	92.6	95.7

結果からフロクランC-65は、アルカリ側ではC.I.Reactive Red 3の脱色率が悪く、ハイセツCAでは3つの染料とも脱色率が悪かった。逆に酸性側では2つの市販凝集剤の脱色率は良く100%近い脱色率を示した。キトサンは、アルカリ、酸性に関係なく100%近い脱色率を示した。ウールパウダーはアルカリ側での脱色率はC.I.Reactive Blue2だけは90%以上の脱色率を示したが、ウールパウダーが一部溶解したと推定され黄色を呈した。塩(硫酸ナトリウム)の残留量をイオンメータを用いてナトリウムイオン量から求めた。表4から硫酸ナトリウムは、ほとんど排水中に残留していることがわかった。結果は80g/lより大きな数値となっているが、これは凝集剤などからもたらされたナトリウムイオンも含まれているためと考えられる。

2. 染料分解用菌固定化担体による脱色

菌を担体に固定化してカラムに充填し、排水を通過させたが、その脱色率は3つの染料とも100%近くになった。しかし固定化担体にも着色していることから菌による分解と固定化担体への染料吸着が同時に進行していると考えられる。

3. 脱色用菌剤による脱色

脱色用菌剤はそれぞれ添加量を0.025、0.05、0.5、5g/lの4段階とした。その結果を図5に示す。結果から、アントラキノン系の青色染料C.I.Reactive Blue 2は脱色率が低くほぼ一定であるのに対し、アゾ系の染料であるC.I.Reactive Red 3及びC.I.Reactive Yellow 84は添加量が増えるに従って脱色率が増加した。これはこの菌がアゾ基-N=N-を切断して色素分解に作用しているためと推定できる。

表5 酵素による脱色率 (%)

染料 脱色剤	C.I.Reactive Blue 2	C.I.Reactive Red 3	C.I.Reactive Yellow 84
酵素	9.5	5.8	11.0

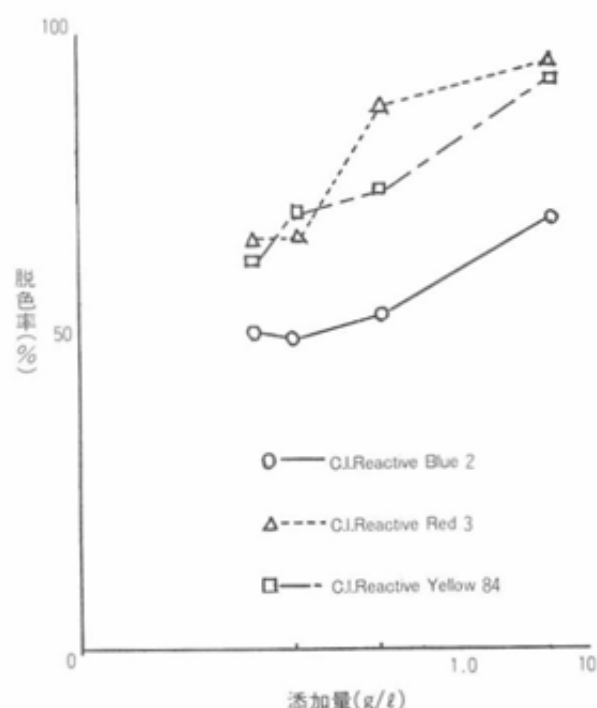


図5 菌の添加量と脱色率の関係

4. 酵素による脱色

酵素による脱色率の結果を表5に示す。結果から酵素の脱色率は1割前後であり、期待したほどの脱色効果は得られなかった。

まとめ

1. 反応染料染色排水を脱色しその排水を再利用しようとした場合、凝集剤を用いて脱色を行うと、排水中には反応染料の染色助剤として多量に用いる硫酸ナトリウムがそのまま残留しており、この排水を用いて再染色する場合、硫酸ナトリウムを無添加で利用できると思われる。

2. キトサンを用いた脱色を行った場合、アルカリ側でも高脱色率が得られるため、脱色排水に染料のみ添加すれば染色ができる可能性がある。

3. 精製した羊毛粉末であるウールパウダーやキトサンが天然の凝集剤として使用できるため、後のスラッジの処理も容易と考えられる。

4. 脱色用菌剤では、染料の構造により脱色率に差があり、アントラキノン系よりアゾ系染料の方が脱色し易かった。

今回の実験では、3つの染料を個々に脱色試験を行ったが、実際の工場排水では種々の染料が混ざり合っており、一つの脱色方法では100%脱色するのはかなり困難であろう。特に色相的に赤色の染料の除去が難しく、凝集沈殿した後に吸着法を取るといった、いろいろな組合せを行った方がより効果的であろう。また脱色用菌剤は一部の染料で脱色率が高く、良い結果が得られたが、全ての染料に有効なものが見つければ着色排水の処理は非常に楽になるものと考えられる。