KP 廃水の脱色処理法

三菱製紙株式会社工務課長代理 牧 野 寛

三菱化工機株式会社・研究部主任 中 塩 真 喜 夫

Method of Decolor Treatment of Kraft Pulp Waste

Yutaka Makino* and Makio Nakashio**

* Mitsubishi Paper Mills Co. Ltd., Tokyo

** Mitsubishi Chemical Machinery Mfg. Co. Ltd., Tokyo

The final results in all test were as follow; It has been found that intensity of color of the kraft pulp waste changes only with the variation of pH, and increases in alkali side but decreases in acid side.

As the method of decolor treatment for kraft pulp waste, added coagulation reagent MIC ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} + \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 400 ppm to the waste, color 1,200B B, and its floatation supernatant after coagulation reaction became color 95BB (92% removal), and COD removal of kraft pulp waste was 20~40%. Running cost of this method was 2.22¢/waste·m³ (8 yen/waste·m³).

1. 緒 言

紙パルプ工場の廃水は技術的にも種々困難な問題があると同時に、経済的社会的な問題がからんでいるので、現在の廃水処理において最も困難な廃水となっている。

本報告は、BOD₅、SSの除去を第一義とするか、放流水の脱色を第一義にするかの是非は別問題として、現場の放流先で目立つ着色廃水対策の実情から、クラフトパルプ工場廃水（以下KP廃水と記す）の脱色処理法を研究したものである。

2. KP廃水の基礎実験

2-1 サンプルングおよび試料の調製

KP工場の廃水組成は某工場の場合下記の如き各点の排出量で、その水質分析は表-1に示すものであった。

木釜エバポレータ関係廃水	110 m ³ /h
精選水（未晒KP）	440 "
KPアルカリ廃水	550 "
雑用水	50 "
	1,150 m ³ /h (27,600 m ³ /d)

表-2は、表-1の調製混合比により処理対象となる試料を調製したKP廃水の水質である。現場は廃水の排出量とその水質にバラツキがあるので表-2の廃水を基準として実験に使用した。

2-2 KP廃水の pH による色度の変化

KP廃水はそれ自体の液性がアルカリ性のため、処

理後の放流水は中和する必要がある。そこで、中性ないし酸性側に pH を変える事によって色度の変化を測定した。

また廃水中には浮遊物質（SS）があるので、着色原因が（SS）にもあると考え、表-2のKP廃水について、東洋濾紙5Cで濾過した濾液をA液とし、濾過しないものをB液とした2点について色度を測定した。（使用薬品 H₂SO₄/vol%）

表-1 KP 廃水の組成

分析項目 試料 採集区分	調 製 混合比	pH	COD (ppm)	色 度 BB	SS (ppm)	蒸発残渣 (ppm)
木釜エバポレータ関係	1	10.0	141	605	130	304
精選水（未晒KP）	4	10.8	103	235	81	310
KPアルカリ廃水	5	10.1	400	2650	165	898
雑 用 水	0.4	廃水としては濃度が希薄なので水道水を用いた。				

〔分析法〕 1) 色度は Bismark Brown, G ($\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_8\text{Cl}_2$) の 0.025ppm 水溶液を色度 1 とし光電比色計で測定した。
2) COD は下水試験法の KMnO_4 高温法に基づく。
3) SS は Suspend Solid の略で浮遊物質。

表-2 KP廃水の水質

分析項目 名 称	pH	COD (ppm)	色 度 (BB)	SS 100	蒸発残渣 (ppm)
表-1より調製した KP廃水	9.80	250	1,200	100	500

図-1から考察される事は、KP廃水は酸性側に液性を変えると色度は低くなる特性があった。

放液水を中性付近で流す事を前提とすれば、サルフ

ファイトパルプ廃水は、れた自体が酸性のものを中和する事によって色度が逆に上昇するのに比べ、KP 廃水は中和だけである程度の脱色ができる事を示している。

また SS を濾紙で濾過した、A 液と B 液を比較すると、SS を除去しただけで色度は約半減しており、着色物質は粒子の小さい懸濁物質が主体である事がうかがはれる。

図-1 KP 廃水の pH による色度の影響

2-3 KP 廃水の着色物質の粒子について。

図-2に図解するように、パルプ廃液の着色成分は粒径 10^{-6}cm (0.01μ) 前後のコロイド的ないわゆる懸濁物質である。実験室では“MILLIPORE FILTER C ORP” (U.S.A.) の濾紙の目が 0.01μ サイズのものをを使うと、濾液は無色のものが得られる事により、着色物質は粒径の非常に小さい懸濁粒子である事が理解される。これは容易に沈降しないため帯状に着色して見られる現象となっている。

脱色処理法として1日2～3万 m^3 以上の廃水を濾紙を使って強制濾過、活性炭による吸着、またはイオン交換樹脂によって脱色する事は事実上実用性がないので、現在の廃水処理技術で残された方法としては、薬品による凝集沈澱法と言う事になる。

本報告はKP 廃水の薬品凝集法とその生成フロックを浮上分離しての汚泥濃縮と、脱色液の清澄度について検討した結果に関するものである。

3. 凝集剤の選択

水処理で遭遇する懸濁物の大部分は電気的陰性であ

図-2 KP パルプ廃液の粒子位置図解

るから、一般に多価の陽イオン、たとえばアルミニウム塩や鉄塩あるいはポリカチオンすなわち陽イオン性の高分子凝集剤が選ばれる。

凝集反応を支配する化学的要素としては懸濁液の種類と表面の性質、一電位、液の pH、溶解塩類、温度などがあり、機械的要素としては粒子濃度、攪拌条件などがあげられる。

しかし水処理の凝集反応においては、廃水という不測の組成から、各種の溶解物質やコロイド物質が共存し複雑な系を形成している。パルプ廃液の場合も木材という天然資源を原料とするものであるから、pH のみで凝集条件を決定する事は困難である。添加する凝集剤の種類、濃度、pH は実験により根拠と時間を惜しみなくかけて求める以外に良好な方法はない。

従って、凝集剤の選択にはジャーテスタを使用し、各種凝集剤の添加量は6～7円/廃水・ m^3 以下を目標に、単独または2種あるいは3種混合して加えた。また pH は各凝集剤について pH 5～10 の範囲に調節して判定した。判定基準はフロックを形成した場合に＋印、形成しない場合に－印でその結果は表-3 及び表-4 に示す通りである。

次いで選択した凝集剤を用いて、表-2 で調製した KP 廃水を使用し、凝集反応による色度の除去効果を比較した。表-5 はその結果を示す。

表-5 から、MIC 400ppm、次いで PAC 200ppm が良好な成績である。“MIC”は商品名で硫酸バンドと硫酸第二鉄の混合物と言う事である。PAC はポリ塩アルミである。

4. 加圧浮上分離試験

加圧浮上分離法はKP 廃水中に懸濁している着色粒子を凝集剤によって、フロックを形成させた廃水を浮上槽に移し、フロックに気泡を付着させて、浮上濃縮するのであって、処理後は清澄液が得られる。

加圧浮上分離装置は加圧ポンプ、空気導入装置、加圧水貯留槽および浮上槽から成っている。

表-3 凝集反応試験結果〔Ⅰ〕

凝集剤名	添加量 ppm	pH調節					
		5	6	7	8	9	10
硫酸第1鉄 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	300	—	—	—	—	—	—
硫酸・バンド $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	250	—	+	+	+	—	—
コウナンフロク #100	50	—	—	—	—	—	—
コウナンフロク #200	40	—	—	—	—	—	—
コウナンフロク #1000	50	—	—	—	—	—	—
ダックマインスパー AW	15	—	—	—	—	—	—
ブ ロ ノ #201	5	—	—	—	—	—	—
セ バ ラ ン NP-10	3	—	—	—	—	—	—
セ バ ラ ン NP-30	3	—	—	—	—	—	—
ハイゼット 61	5	—	—	—	—	—	—
ポリ塩化アルミ(PAC)300B	200	—	—	—	—	—	—
ポリ塩化アルミ(PAC)300M	200	+	+	+	+	—	—
アルギン酸ソーダ	30	—	—	—	—	—	—
MIC	350	—	—	+	+	+	—
ブリフロク C-31	10	—	—	—	—	—	—
Daqua (独 乙 製)	50	—	—	—	—	—	—

(注) 実験条件 Jar. Tester: 100rpm 5分後 30rpm 3分間攪拌。
室温 16°C 水温 13~14°C

表-4 凝集反応試験結果〔Ⅱ〕

混合凝集剤名	添加量 ppm	pH調節					
		5	6	7	8	9	10
Daqua	10	—	—	—	—	—	—
コウナンフロク #1000	10	—	+	+	+	+	—
硫酸 バンド $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	250	—	—	—	—	—	—

表-5 各凝集剤のPHによる色度(BB)の影響

凝集剤	添加量 ppm	pH調節	KP廃水 m ³ 当り 凝集剤薬 品代 円/m ³	色度(BB)				
				5	6	7	8	9
硫酸 バ ン ド	250	4円	(BB)	—	310	220	185	120
MIC	300	円銭 4.20	(BB)	—	—	320	385	480
MIC	350	円銭 4.90	(BB)	—	—	165	160	175
MIC	400	円銭 5.60	(BB)	—	10	0	20	30
PAC -300M	150	6円	(BB)	25	15	110	275	—
PAC -300M	200	8円	(BB)	17	9	14	20	—
Daqua	10	6円	(BB)	—	—	140	—	—
コウナンフロク #1000	10	—	—	—	—	—	—	—
硫酸 バ ン ド	250	—	—	—	—	—	—	—

(注) 1) Jar. Tester 100rpm 5分後 30rpm 3分間攪拌。室温16°C
水温 2~13°C

2) 一印はフロク生成せず。

3) 薬品代は硫酸バンド 16円/kg, MIC 14円/kg, PAC40円/kg
コウナンフロク #1000 100円/kg, Daqua 100円/kg として算出した。

その運転条件は例えば、加圧水の圧力(4 kg/cm²)、浮上槽での加圧と廃水の循環比(1:2)によって操する。

実験では前記表-2のKP廃水(原液)を pH5~9まで変えたものを試料とし、凝集剤は MIC 400 ppm, PAC200ppm 添加の場合について浮上分離試験

を行なった。その結果は表-6に示す通りである。また色度について MIC と PAC についてプロットしたものが図-3である。

表-6 浮上分離後液の水質結果

凝集剤	浮上分離後液 測定分析項目	pH調節				
		5	6	7	8	9
MIC 添加量 400ppm	pH	4.80	5.95	6.10	6.60	6.60
	所要浮上時間(秒)	100	100	100	100	100
	浮上したスカムの厚さ mm	12	13	10	10	10
	清澄液の色度(BB)	80	95	200	850	850
	清澄液のCOD(ppm)	156	172	181	218	218
PAC 添加量 200ppm	pH	5.65	6.10	6.95	7.30	7.30
	所要浮上時間(秒)	110	110	110	100	100
	浮上したスカムの厚さ mm	15	16	13	10	凝集せず
	清澄液の色度(BB)	160	120	185	500	SSは全部 10ppm以下
	清澄液のCOD(ppm)	179	174	180	203	203

(注) 1) Jar Tester; 100rpm 5分後 30rpm 3分間攪拌

2) 浮上分離条件; 圧力 4kg/cm² 循環比 1:2
室温 18°C 水温 14~15°C

図-3 放流水の pH と色度

この浮上分離清澄液について比較すると、MICの方が有効であり、その時のKP廃水の pH は6~7に調節したものがよかった。MICに軍配をあげるもう一つの理由は、KP廃水自体が、pH10前後のアルカリ性のものを処理するについて、MICはアルカリサイドでも広い凝集作用があり、しかも浮上分離後清澄液の pH 値は1.0~2.0酸側に下る傾向があり、それだけKP廃水(原液)の中和に要する硫酸の消費量

を軽減する事ができる点にある。併せて価格（5円60銭/廃水・m³）の点からも得策と言えよう。

次に浮上分離槽で浮上濃縮したスカム（パルプスラッジ）の処分法について検討すると、総廃水量の約3%が発生スカム量である。今、KP 廃水を 27,600m³/d (1.150m³/h) とすると 800m³/d (3m³/h) の発生スカム量となる。これを濃縮脱水した乾燥固形分はその1%であったから約 8t/d のパルプスラッジが副産物として得られる。これは自然性があるので、焼却処分する事ができる。しかし99%が水分であるから乾燥しなければならない。パルプスラッジは廃品利用の価値があるように思はれ将来研究の余地がある。（脱手法、及び燃焼法も含めて……）

5. 処理のフローシートと処理費の検討

図-4は本処理法の系統図を示す。これにもとづいて Running Cost の概算を KP 廃水 m³ 当りにについて計算すると、総廃水量 27,600m³/d として。

(1) 中和槽での中和に要する濃硫酸の消費量は図-5に示す実測値で 135g/廃水・m³ であった。これは工業用硫酸 10円/kg とすれば 1.35 円/廃水・m³ である。

(2) 急速攪拌槽に薬注する凝集剤は前述した MIC 400ppm 5.60円/廃水・m³ である。

(3) 加圧浮上分離装置関係の動力は廃水量 27,600m³/d としたとき約 60kW その他攪拌機のモータ、ポンプ等約 40kW、合計約 100kW、電気代 4円/kWh として、

$$100\text{kW} \times 4 \text{ 円} \times 24 \text{ h} = 9,600 \text{ 円/D } 27,600\text{m}^3 \text{ として } 0.34\text{円/廃水} \cdot \text{m}^3$$

図-5 KP 廃水の中和に要する硫酸消費量

(4) 焼却炉の補助燃料費及び動力費、0.5円/廃水・m³

(5) 運転に要する人件費 5000円/d として、0.17円/廃水・m³

以上を集計すると。（但し装置の償却費は含まず）

(1) 硫酸代	1.35 円
(2) 凝集剤	5.60
(3) 動力費	0.34
(4) 燃料費	0.50
(5) 人件費	0.17
合計	7.96 円約 8 円/廃水・m ³

図-4 本処理法のフローシート

1日の処理費 8円/廃水・m³×27,600m³/d=220,800
/day

1年330日稼動として。

220,800円×330円=72,864,000円/年

KPパルプ生産t当り工業用水を300m³使用する
として。 8円/廃水・m³×300m³/パルプ・t=2,400円
/パルプ・t

つまり、パルプ生産t当り負担コストアップ2,400円
/tである。

上記の如く Running Cost は8円/廃水・m³となっ
たが、その内訳の70%を占めるも
のは凝集剤である。今後、もっと有
効安価な凝集剤が開発されるならば
別問題であるが、現段階では6円/
廃水・m³以上に切詰める事はまず、
不可能ではないかと考える。

根本的にパルプ廃液処理のような
数万t以上の廃液処理には、1円の
争いが処理費に大きくかかってくる
事が痛感させられる。

本実験では、脱色効果として色度
1200BBのものが、99BBまで、脱
色率92%得たが、CODについてはCOD250ppmの
ものが、放流水180~200ppm前後どまりでpHに關
係なくCOD除去率20~30%であった。

これはおそらく可溶性のヘキソースC₆H₁₂O₆、ペン
トースC₅H₁₀O₅等の単糖類多糖類が凝集反応にかか
ってこないためであろうと考えられる。表-7に処理前、
処理後の水質を示す。

表-7 放流水の水質と除去率

分析項目	pH	COD (ppm)	色度 (BB)	SS (ppm)
処理前 KP 廃水 (原液)	9.80	250	1,200	100
処理後 放 流 水	約6.0	172	95	10以上
分析項目毎の除去率	—	31%	92%	約90%

〔参考〕 放流水質基準設定の例。

		COD		SS	
		平均	最大	平均	最大
江戸川水域甲地区	5.8~8.6	600以下	720	100以下	120
木曾川水域	5.8~8.6	1,350	1,600	100以下	120
木曾川下流水域	5.8~8.6	1,100	1,300	200以下	250
石狩川水域甲地区	5.0~8.0	170	210	100以下	120

これは江戸川、木曾川、石狩川の水質基準の設定¹⁾
に对照してみると合格であった。

パルプ廃液について凝集沈澱法を行えば脱色できる
が、BOD、COD₅は下らない。また生物酸化処理を行
えばCOD、COD₅は除去できるが、脱色はできない。
両者を併用しなければ完全な処理とはいえない。

独乙でのパルプ廃液完全処理実施例²⁾の系統図を引
用して御参考とし、各位の考察にゆだねる事とし稿を
とじたい。

図-6に示す通り、調整槽で液性を整え、中和槽にて
酸(硫酸)、アルカリ(苛性ソーダ)で中和、栄養源
を添加して、活性汚泥法、次で散布濾床と二段処理に
かけ、COD、BOD₅を除去したものを、更に凝集沈澱
法で脱色する。その清澄液は溶存酸素をあたえるべく
噴水池にかけ、放流先のことまで気を配って放流水と
している。この Running Cost は18~20円/廃水・m³
の由である。

図-6 パルプ廃水の完全処理実施例

6. 要 約

1. KP廃水はpHを変えるだけでアルカリ側で色度は高くなり、酸性側になると色度は低くなる。
2. KP廃水の着色物質は粒径10⁻⁶cm(0.01μ)前後のいわゆる懸濁物質であると考えられた。
3. KP廃水の脱色処理法として、色度1,200BBのものに凝集剤MIC400ppm添加した、凝集反応後液の浮上分離清澄液は色度95BBで脱色率92%を得た。
4. 本法によるKP廃水のCOD除去率は20~30%であった。この放流水は当該指定水域に係る水質基準に合格であった。
5. 本法によるKP廃水脱色処理のRunning Costは装置償却費を含まないで約8円/廃水・m³であった。

参 照 文 献

- 1) 経済企画庁告示(昭和37年4月24日付)
「公共用水域の水質保全に関する法律の規定に基づき指定水域の指定および当該指定水質基準設定」
- 2) K. H. Rosenstock; Wocheblatt für Papierfabrikation 14 P 593. 1965