パルプ廃水の清水化に関する研究 クラフトパルプ廃水の活性炭吸着プラント試験*

四国工業技術試験所 壁谷 洋, 藤井利郎, 木村 裕

Studies of Renovation of Pulp Mill Wastewater Pilot Plant Tests for Granular Activated Carbon Adsorption of Kraft Pulp Mill Wastewater

Hiroshi Kabeya, Toshiro Fujii and Yutaka Kimura

Government Industrial Research Institute, Sikoku

Lime-treated water of unbleached kraft pulp wash wastewater (lignin concentration 12~26 ppm, COD 25~44 ppm) and pretreated water of bleached kraft pulp caustic soda extract wastewater (lignin concentration 33~120 ppm) treated by activated sludge, followed by lime were offered the pilot plant tests for adsorption on granular activated carbon and the possibility of renovation of these treated waters was investigated.

Adsorption isotherms of several wastewater samples including treated waters were simultaneously determined and the relationship between adsorption isotherm and the carbon usage obtained from plant tests was developed.

At a superficial velocity of 1.7 m/hr and contact time of 140 min., the carbon usages of lime-treated water were 3,530 l/kg·air-dried carbon on the basis of lignin breakthrough curve and 3,090 l/kg·air-dried carbon on the basis of COD breakthrough curve. In order to examine the effect of lime treatment for wash wastewater, dilute water of wash wastewater equal to lignin concentration of lime-treated water was prepared and offered the pilot plant test in the same condition as lime-treated water. The carbon usages on the basis of lignin and COD were 310 and 3,670 l/kg·air-dried carbon respectively.

From these results, it is apparent that the adsorption of lignin on activated carbon by lime treatment increases but the adsorption of COD hardly increases. These results are consistent with the results obtained from adsorption isotherms of lime-treated water and dilute water.

Similarly, the carbon usage of pretreated water of caustic soda extract wastewater was 130 l/kg·air-dried carbon on the basis of lignin breakthrough curve. This small carbon usage mainly may be ascribed to high lignin concentration of influent because at the same initial lignin concentration adsorption capacity of pretreated water of caustic soda extract wastewater is rather larger than lime-treated water of wash wastewater.

1. 緒 言

クラフトパルプ工場においては、現在、水質汚濁防止の観点から、凝集沈殿処理あるいは活性汚泥処理が実施ないしは検討されているが、これらのほとんどは各パルプ工場の廃水が放流される河川あるいは海域への排出基準にしたがうように廃水进行处理しようとするものである。また、現在の技術水準では、凝集沈殿処理あるいは活性汚泥処理を単独または組み合わせることによってパルプ廃水进行处理しても、有機物を完全に

除去することは困難である。

活性炭吸着法は、水中の微量有機汚染物質を除去するのに有効であり、これを上述の処理法と組み合わせ、パルプ廃水に適用させることによって、水質汚濁防止よりさらに進んだ用水化を行ない、将来の水不足に対処することが必要と考えられる。

前報^{1,2)}において、クラフトパルプ廃水中の有機汚染物質の50%以上を占め、しばしば問題にされる色の主成分と考えられるリグニンを対象として、活性炭吸着処理に関する基礎的な知見を得た。

* この報告を“活性炭によるパルプ廃水処理（第3報）”とする

本報告は、クラフトパルプ工場廃水のうち、未晒パルプ洗浄廃水（以下洗浄廃水とする）および晒アルカリ抽出廃水を対象に、パルプ廃水の用水化の技術的、経済的な問題点を検討するための基礎資料を得ることを目的とし、前処理（活性汚泥処理、消石灰処理）と活性炭吸着処理を組み合わせ、中間プラント試験を行なった結果について報告する。

洗浄廃水については、リグニン濃度 70~100 ppm, COD 100~150 ppm, BOD 100 ppm 以下の廃水を対象にした。洗浄廃水の処理法としては、BOD が比較的低いので活性汚泥処理を省略し、消石灰処理と活性炭吸着処理を組み合わせた。また、消石灰処理の活性炭吸着処理におよぼす効果をみるため、洗浄廃水を消石灰処理水のリグニン濃度と同じ程度になるように希釈し、希釈水について活性炭吸着処理を行なった。

つぎに、晒アルカリ抽出廃水については、リグニン濃度 450~900 ppm, COD 500~1,000 ppm, BOD 200~400 ppm 程度の廃水を対象にした。晒アルカリ抽出廃水の処理法としては、活性汚泥処理、消石灰処理、活性炭吸着処理を組み合わせた。なお、パルプ廃水の活性汚泥処理および消石灰処理については、それぞれ赤松ら³⁾ および加藤ら⁴⁾ が詳細な報告を行なっている。

また、各廃水について、リグニン、COD および TOC に基づいた見掛けの吸着等温線（10 日間吸着）を求め、吸着等温線と活性炭吸着プラント試験の結果の関連性について検討した。

2. 実 験

2.1 試 料

2.1.1 活 性 炭

前報²⁾ と同じ 8~32 メッシュの国内産、市販粒状活性炭を用い、吸着等温試験には、14~20 メッシュの篩別試料（粒子半径 5.1×10^{-2} cm）を使用した。プラント試験に供した 8~32 メッシュ活性炭の平均粒子半径を粒径分布から求めると 5.6×10^{-2} cm であり、吸着試験に供する前に水洗を行ない微粉炭を除去した。

2.1.2 プラント試験用洗浄廃水の消石灰処理水および洗浄廃水の希釈水

試験の都合上、クラフトパルプ黒液を水で希釈したものを洗浄廃水とした。洗浄廃水中のリグニン濃度は各工場によって異なることが予想されるが、本報告ではリグニン濃度を約 80 ppm に設定した。

この洗浄廃水を 300 l/hr の流量で当所の石灰処理装置に流し、消石灰を廃水 1 l 当り 2 g の割合で添加し、生成したスラッジを除去した後、スラリー循環型

凝集沈殿槽に導き、炭酸ガスによる炭酸化を行ない、溶解カルシウム分を炭酸カルシウムとして沈降させ、除去した処理水を砂ろ過し、炭酸ガスにより pH を 8.1 に調整した。この処理水（以下洗浄廃水の 前処理水とする）を活性炭吸着プラント試験に供した。前処理による結果の一例を Table 1 に示す。なお、連続運転の期間中、前処理水のリグニン濃度および COD はそれぞれ 12~26 ppm および 25~44 ppm の範囲に変動した。

Table 1 Lignin and COD removals for wash wastewater by lime treatment

	Lignin ppm Removal (%)		COD ppm Removal (%)	
Original wastewater	80		107	
Lime-treated water	15	81	28	74

前処理の活性炭吸着におよぼす効果を比較するために、前処理水とリグニン濃度が等しいように希釈した洗浄廃水（以下洗浄廃水の希釈水とする）を調製し、炭酸ガスにより pH を 8.1 に調整した後、前処理水と同じ条件でプラント試験を実施した。

2.1.3 プラント試験用晒アルカリ抽出廃水の前処理水

晒アルカリ抽出廃水の前処理水は、クラフトパルプ工場の晒工程から排出される一次のアルカリ抽出廃水（リグニン濃度 450~900 ppm, COD 500~1,000 ppm, BOD 200~400 ppm）を中間プラント規模で活性汚泥処理した後、洗浄廃水の場合と同様に消石灰処理し、炭酸ガスで pH を 8.1 に調整した処理水であり、これを活性炭吸着プラント試験に供した。

各処理による廃水のリグニン、COD および BOD の変化の一例を Table 2 に示す。なお、連続運転の期間中、前処理水のリグニン濃度は 33~120 ppm の範囲に変動した。COD については連続して測定しなかったが、Table 2 に示されるように前処理水の COD とリグニン濃度の比がほぼ 1 であるので、COD の変動もリグニンと同じ範囲にあると推定される。

2.1.4 吸着等温試験用各種廃水

活性炭吸着プラント試験の結果を解明するのに吸着等温線が役立つと考えられる。本報告では、リグニンの活性炭に対する吸着性を検討することを目的とし、各種廃水のリグニン濃度を同一にした。そして、その濃度は洗浄廃水の濃度と等しい 80 ppm とし、pH は 8 に調整した。なお、COD に基づいた活性炭吸着

Table 2 Lignin, COD and BOD removals for caustic soda extract wastewater by activated sludge treatment, followed by lime treatment

	BOD ppm Removal (%)		COD ppm Removal (%)		Lignin ppm Removal (%)	
Original wastewater	170		517		455	
Treated water by activated sludge	10	94	347	33	342	25
Treated water by activated sludge, followed by lime			52	85	58	83

Activated sludge treatment: sludge loading 0.24 kg/kg-MLSS·day, aeration time 5.5 hr
 Lime treatment: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dosage 3 g/l

ラント試験の結果との関連性を検討するために、洗浄廃水および洗浄廃水の前処理水について、同一 COD (約 80 ppm) の試料も調製した。

1) 洗浄廃水

黒液を希釈し、0.45 μ メンブランフィルターで濾過したものを使用した。

2) 洗浄廃水の前処理水

黒液を適当に希釈した試料 (リグニン濃度 920 ppm) 10 l に消石灰 30 g を添加し、パイプローミキサーで 10 分間攪拌した後放置し、得られた上澄液に炭酸ガスを通じて pH を 9.6 にし、析出した炭酸カルシウムは濾過により除いた。消石灰によるリグニンの除去率は 74% であった。この前処理水を 0.45 μ メンブランフィルターで濾過後、適当に希釈して吸着等温試験用試料とした。

3) 晒アルカリ抽出廃水

工場から採取した廃水を 0.45 μ メンブランフィルターで濾過後、希釈して試料とした。

4) 晒アルカリ抽出廃水の前処理水

工場から採取した廃水 (リグニン濃度 570 ppm, COD 680 ppm および BOD 330 ppm) 10 l をポリバケツにとり、馴養スラッジ 2 l と混合し、エアレーションストーン 4 個で曝気しながら 20°C で 24 時間処理を行なった後、濾過により清澄液を得た。

この処理水に消石灰 (添加量 3 g/l・試料) を加え、ジャーテスターにより、100 rpm で 30 分間混合攪拌した後静置し、上澄液を採取し、この液に炭酸ガスを通じて pH を 10.5 に調整し、生成した炭酸カルシウムを沈降させ濾過により除いた。この処理水 (以下晒アルカリ抽出廃水の前処理水とする) を 0.45 μ メンブランフィルターで濾過した後、試料とした。なお、この前処理のうち、活性汚泥処理により原水の BOD の 93%、COD の 80% およびリグニンの 10% が除去され、消石灰処理により原水のリグニンの約 60% が除去された。

5) リグニン溶液

前報^{1,2)} の結果と実際の廃水における結果を比較するために、前報で述べた方法によりリグニン溶液を調製した。

2.2 活性炭吸着プラント試験

当所で行なっている廃水処理のフローシートを Fig. 1 に示す。このうち、活性炭吸着処理装置は Photo 1 に示すように、ステンレス製の吸着塔 (内径 15 cm, 高さ 200 cm) 3 本からなる 2 系列があり、バルブの切替えにより上昇流および下降流のいずれも可能である。各吸着塔に粒状活性炭を風乾量として 16~17 kg, それぞれ充填した。

Photo 1 Pilot plant of adsorption system

Pilot plant of lime, coagulation and activated carbon treatments

Pilot plant of activated sludge process

Fig. 1 Pilot plant of KP wastewater treatment

実験室における基礎的研究の結果、リグニンの活性炭への吸着速度が遅いことを認めたので、各廃水の活性炭カラム吸着についても流量を 30 l/hr と小さくし、吸着塔を 3 本シリーズに連結して下降流で通水した。このときの空塔速度は 1.7 m/hr であった。

2.3 吸着等温試験

各種廃水の吸着等温試験を行なうにあたり、洗浄廃水、洗浄廃水の前処理水およびリグニン溶液について、吸着時間による吸着量の変化を調べた結果、10 日間吸着量の変化は少なくなるが 30 日後まで増加が認められ、特に洗浄廃水ではその後も吸着量の変化が認められた⁵⁾。ただし、吸着速度試験は 14~20 メッシュの活性炭を用い、活性炭の微粉化を極力避けるために、振とう培養機の振とう回数を 100 回/分にした。

今回は、活性炭吸着プラント試験の結果と吸着等温試験の関連性を検討することを目的としたので、すべての廃水について、活性炭添加量を 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g および 0.4 g の 4 種にし、10 日間吸着を行なわせた後、見掛けの吸着等温線を求めた。

吸着等温試験操作は、100 ml の栓付三角フラスコに所定量の活性炭を入れ、蒸留水 50 ml を加えた後、デシケーターに入れて、約 1 分間真空ポンプで引いて減圧脱気し、そのまま 12 時間以上放置して活性炭の細孔内を水で満たした。この試料に所定の濃度の廃水試料 50 ml を加えて全液量を 100 ml とし、25°C の振とう培養機に入れ、100 回/分の振とう回数で 10 日間吸着を行なわせた後、0.45 μ メンブランフィルターを用いた加圧戸過装置で戸過することにより微粉化した活性炭を除き、戸液中の残存リグニン濃度、COD および TOC を求めた。なお、振とうおよび戸過による濃度補正を行なうために、同時にブランク試験を行なった。

2.4 各種廃水のリグニン、COD および TOC の測定

リグニンは分子量分布を有し、分子量に応じて 280 nm における吸光係数が変わることが予想され、今回、廃水試料として用いた洗浄廃水と晒アルカリ抽出廃水におけるリグニンの分子量および分子構造の相違に関する知見も得られている⁶⁾。さらに、洗浄廃水について、前処理（消石灰処理）を行なうことにより、原水中のリグニンの高分子フラクションが選択的に除去されることが認められている⁷⁾。

このようなことから、各廃水中のリグニン濃度を正確に測定することは困難と考えられるが、今回は、クラフトパルプ黒液から得られたリグニン溶液の 280 nm における吸光度と濃度との関係をそのまますべて

の廃水に適用した。

COD および TOC の測定法は前報²⁾と同様である。

3. 結果および考察

3.1 吸着等温試験

3.1.1 各種廃水のリグニン吸着等温線

2.1.4 で述べた洗浄廃水、洗浄廃水の前処理水、晒アルカリ抽出廃水、晒アルカリ抽出廃水の前処理水およびリグニン溶液について、リグニン濃度に基づいた吸着等温線を求めた結果を Fig. 2 に示す。

Fig. 2 Freundlich plots of adsorption isotherms for lignin

- : Lime-treated water of wash wastewater (Initial concentration 78.7 ppm)
- : Wash wastewater (" 79.6 ppm)
- △: Pretreated water of caustic soda extract wastewater (" 75.3 ppm)
- ▲: Caustic soda extract wastewater (" 76.0 ppm)
- : Lignin solution (" 80.8 ppm)

Fig. 2 に示すようにリグニン吸着量と残存濃度とは両対数グラフ上で直線関係にあり、Freundlich 式が各吸着等温線に適用でき、各直線について Freundlich 式 $q = KC^n$ における定数 K および $\frac{1}{n}$ を最小 2 乗法によって求め、図中に示した。

Fig. 2 から、洗浄廃水および晒アルカリ抽出廃水は前処理を行なうことにより、前処理水中のリグニンの活性炭に対する吸着性が増加していることが認められる。しかしながら、洗浄廃水では、前処理前後の吸着等温線のこう配 $\frac{1}{n}$ にそれほど差がないため、初濃度においても両者の吸着量に大きな差があるのに対し、晒アルカリ抽出廃水では、前処理前後の吸着等温線のこう配が 2 倍ほど異なり、残存リグニン濃度が小さい

Fig. 3 Freundlich plots of adsorption isotherms for COD

Signs: the same as in Fig. 2

Initial concentration

○: 177 ppm	●: 107 ppm
△: 73 ppm	▲: 83 ppm
□: 92 ppm	

ときは両者の吸着量に大きな差があるが、初濃度に近づくにつれて吸着量の差が小さくなり、初濃度のあたりで吸着量が一致している点が異なっている。

本報告で実際の廃水中のリグニンとしているものは 280 nm に吸収のある物質の総称であり、リグニン自体にも分子量分布があり、吸着に関しては多成分混合物と考えられる。したがって、前処理により、280 nm に吸収を有する物質の割合に変化が生じ、そのために前処理水の吸着等温線が異なっていると考えられるが、今回はこれ以上検討しなかった。

リグニン溶液の吸着等温線は洗浄廃水の吸着等温線に比べて Freundlich の定数 K が小さく $\frac{1}{n}$ が大きいこと、すなわち吸着性が低いことが認められた。この点については、リグニン溶液のリグニンが黒液を酸性にし、生成したリグニンであり、洗浄廃水中のリグニンの大部分を占めていると推定されることを考えると興味深い。おそらく、得られたリグニン試料の再溶解したものと洗浄廃水中におけるものとに化学的あるいは物理的ななんらかの吸着性に相違を生じさせる変化が生じたためと考えられる。ただし、リグニン溶液と洗浄廃水は共に水溶液であるが、溶液中の無機成分の量および質が異なっているので、この点も注意する必要がある。

3.1.2 各種廃水の COD 吸着等温線

3.1.1 で述べたリグニン吸着等温線を求めた溶液について COD を測定し、COD 吸着等温線を作製した。

Fig. 4 Freundlich plots of adsorption isotherms

Lime-treated water of wash wastewater

□: COD (Initial concentration 80.0 ppm)	
○: Lignin (" 36.0 ppm)	
△: TOC (" 67.4 ppm)	

Wash wastewater

■: COD (Initial concentration 78.4 ppm)	
●: Lignin (" 58.2 ppm)	
▲: TOC (" 52.8 ppm)	

その結果を Fig. 3 に示す。各吸着等温線は Freundlich 式で表わすことができ、図中に示した。

Fig. 3 から、晒アルカリ抽出廃水については、前処理を行なうことにより COD の吸着性は良くなるが、洗浄廃水については、両者の吸着等温線が交差しており、残存濃度の大きいところでは前処理水の吸着量が若干大きく、残存濃度が小さくなるにつれて吸着量は逆に小さくなり、残存濃度 10ppm では前処理水の吸着量は洗浄廃水の $\frac{1}{5}$ である。各廃水試料の初濃度を比較すると、晒アルカリ抽出廃水については、未処理水および処理水の COD は、それぞれ 73 ppm および 83 ppm とよくており、前処理による吸着性の増加は明らかであると考えられるが、洗浄廃水については、未処理水の COD が 107 ppm であるのに対し、前処理水の COD は 177 ppm と初濃度が大きく異なっている。このため、初濃度の相違の吸着等温線に及ぼす影響の有無について検討した。

Fig. 4 に同一 COD における洗浄廃水と洗浄廃水の前処理水の吸着等温線を示した。リグニンおよび TOC に基づいた吸着等温線も同時に示した。Fig. 4 に示されるように、COD 初濃度が同じであれば、両廃水の吸着等温線の傾向は Fig. 3 の場合と似ているが、両者の吸着量にはそれほど大きな差はなく、洗浄廃水を前処理しても吸着性はそれほど変化しないと考えられる。

Fig. 3 および 4 を比較することにより、COD 吸着

等温線が初濃度によって異なることが認められる。今回は、10日間吸着における見掛けの吸着等温線を求めたものであるが、長時間吸着させてもこの傾向は変わらないと推定され、異なる濃度の廃水の活性炭に対する吸着性を検討する場合、それぞれの濃度における吸着等温線を求めて比較する必要があると考えられる。

COD 吸着等温線で比較した場合も、リグニン溶液の吸着性が最低であることが認められた。

3. 1. 3 各種廃水の TOC 吸着等温線

洗浄廃水および晒アルカリ抽出廃水の有機物質のなかには、過マンガン酸カリウムによって酸化されにくいものがあると考えられ、COD がすべての有機汚染物質を示しているとはいえない。そこで、すべての有機物質を表わす指標として TOC を用い、TOC 吸着等温線を求めた。その結果を Fig. 5 に示す。TOC についても COD の場合と同様、初濃度が各廃水により異なっている。

Fig. 5 Freundlich plots of adsorption isotherms for TOC

Signs: the same as in Fig. 2

Initial concentration

- : 151 ppm
- : 74.5 ppm
- △: 49.8 ppm
- ▲: 58.5 ppm
- : 51.6 ppm

Fig. 4 および 5 における洗浄廃水および洗浄廃水の前処理水の TOC 吸着等温線を比較すると大きく異なっており、初濃度による影響が顕著である。したがって、明確には断定できないが、晒アルカリ抽出廃水については、前処理を行なうことにより処理水の活性炭に対する吸着性は若干よくなるが、洗浄廃水については、逆に若干悪くなると推定される。

3. 2 活性炭吸着処理のプラント試験

3. 2. 1 洗浄廃水の前処理水および洗浄廃水の希釈水

2. 1. 2 に述べた洗浄廃水の前処理水を活性炭吸着プラント試験に供し、5カ月あまり通水試験を行なった。その期間中適当な間隔で各塔からサンプリングを行ない、リグニンおよび COD を測定して破過曲線を求めた。Fig. 6, 7 にその結果を示す。参考のため、活性炭吸着カラムに供給される前処理水の吸着質濃度の変化を図中に示す。この変化は主に前処理前の原水の吸着質濃度の変化に起因する。

Fig. 6 は洗浄廃水の前処理水のリグニン破過曲線であり、リグニンは洗浄廃水中の COD 成分の主なものであり、消石灰による前処理水中にも相当量残っていると考えられ、また廃水中の主たる着色物質である。

リグニンの測定は分光光度計により 280 nm の吸光度を求めることにより、比較的簡単に行なうことが可

Fig. 6 Lignin breakthrough curves of lime-treated water of wash wastewater

Experimental conditions: flow rate 81 l/hr, superficial velocity 1.7 m/hr, carbon in column (air-dried weight) 17kg per column

Fig. 7 COD breakthrough curves of lime-treated water of wash wastewater

Experimental conditions: the same as in Fig. 6

能であり、廃水処理プロセス中に組みこんで自動的に測定することも可能と考えられ、リグニン濃度による、パルプ廃水処理の自動管理化が行なえるならば、CODあるいはTOCなどによる管理よりも簡便と考えられる。このような点からリグニン破過曲線を求めた。

Fig. 6 の破過曲線において、最初各塔における流出水のリグニン濃度が多少変動し、流出水量 40,000 l あたりから、1 本目の塔の流出水のリグニン濃度はしだいに高くなり、2 塔および 3 塔における流出水のリグニン濃度はむしろ低くなり、いずれも 1 ppm 以下で一定になっている。最初、リグニン濃度が変動したのは、活性炭細孔の脱気が十分でなく、細孔内へのリグニンの拡散が十分でなかったためと考えられる。

当所の目標である廃水の用水化を考慮した場合、予備実験の結果より、リグニン濃度 2 ppm であれば、COD および色度がそれぞれ 15 ppm および 20 以下であると推定され、処理水は用水として再使用可能と考えられるので、リグニン破過曲線の破過点を 2 ppm と定め、活性炭吸着により得られる処理水量および処理倍量を、各吸着塔について求めた。その結果を Table 3 に示す。本プラント試験において、3 本目の吸着塔における流出水のリグニン濃度は 2 ppm に達していなかったが、試験の都合上、途中で中止した。

Table 3 Results of pilot plant test for activated carbon adsorption on the basis of lignin breakthrough curves

Column No.	1	2	3
Contact time (min)	69	138	207
Volume of effluent* ₁ (10 ³ l)	46	120	Above 130
Carbon usage* ₂ (l/kg·air-dried carbon)	2,710	3,530	—

* 1 Volume of effluent is flow volume at the breakthrough point corresponding to 2 ppm lignin concentration of effluent

* 2 Carbon usage is in terms of volume of effluent per weight of carbon

Table 3 より、2 本目の吸着塔における接触時間 138 分で、3,530 l/kg・風乾活性炭の処理倍量が得られた。

Fig. 7 は前処理水の COD 破過曲線であり、Fig. 6 と比較するとき、カラムへの流入水の COD 25~44 ppm は、リグニン濃度 12~26 ppm に比べて約 2 倍であるが、各カラムの流出水の COD とリグニンの比ははるかに大きく、2 塔および 3 塔においては、試験範囲内で 5~10 倍である。このことはリグニン以外の

COD 成分のうち、活性炭に吸着されにくいものが存在することを示していると考えられる。

COD を用水化の指標にする場合、当所では COD 12 ppm を目標としたが、本報告では COD 15 ppm とした。Fig. 7 において、破過曲線の破過点を 15 ppm とした場合の各吸着塔における処理水量および処理倍量を Table 4 に示す。

Table 4 Results of pilot plant test for activated carbon adsorption on the basis of COD breakthrough curves

Column No.	1	2	3
Contact time (min)	69	138	207
Volume of effluent* (10 ³ l)	40	105	Above 120
Carbon usage (l/kg·air-dried carbon)	2,350	3,090	—

* Volume of effluent is flow volume at the breakthrough point corresponding to 15 ppm COD of effluent

Table 4 より、2 本目の吸着塔における処理倍量は 3,090 l/kg・風乾活性炭であり、Table 3 のリグニン濃度に基づいた処理倍量の 87% である。

つぎに、洗浄廃水を希釈し、希釈水のリグニン濃度を、洗浄廃水の前処理水のリグニン濃度の平均値に近い 20 ppm とし、前処理水の場合と同様な条件で、およそ 4 カ月間吸着プラント試験を行なった。なお、希釈水の COD は 27~31 ppm の範囲に変動した。

Fig. 8, 9 にそれぞれリグニン濃度および COD に基づいた破過曲線を示す。

Fig. 8 Lignin breakthrough curves of dilute water of wash wastewater

Experimental conditions: flow rate 30 l/hr, superficial velocity 1.7 m/hr, carbon in column (air-dried weight) 16.3 kg per column

Fig. 9 COD breakthrough curves of dilute water of wath wastewater
Experimental conditions: the same as in Fig. 8

Table 5 Results of pilot plant test for activated carbon adsorption on the basis of lignin breakthrough curves

Column No.	1	2	3
Contact time (min)	71	141	212
Volume of effluent* (10³l)	2	10	70
Carbon usage (l/kg·air-dried carbon)	120	310	1,430

* The same as in Table 3

Fig. 8 において、前処理水の場合と同様、破過点をリグニン濃度 2 ppm とした場合の処理水量および処理倍量を Table 5 に示す。

Table 5 の結果を Table 3 に示した前処理水の結果と同一接触時間における処理倍量で比較すると、接触時間 70 分では 1/27, 140 分では 1/12, 210 分では 1/3~1/4 (推定値) というように前処理水に比較し少ない。

Fig. 2 のリグニン吸着等温線より、リグニン濃度 20 ppm における吸着量を求めると、洗浄廃水では 13 mg/g・活性炭、洗浄廃水の前処理水では 27 mg/g・活性炭であり、洗浄廃水の吸着量は前処理水の 1/2 であり、吸着等温線から推定される洗浄廃水の処理倍量は前処理水の 1/2 となり、プラント試験における処理倍量の比も接触時間が大きくなるにつれてこの値に近づいており、吸着等温線の比較から、プラント試験の結果を推定することが可能と考えられる。

なお、3 本目の吸着塔からの流出水は、最初無色透明であるが、しだいに着色し、リグニン濃度 2 ppm になると流出水貯槽中の水は淡黒褐色を示すことを認めた。この点、前処理水の活性炭吸着処理では、リグ

ニン濃度 2 ppm になっても流出水は無色透明であった。

Fig. 9 は洗浄廃水の COD 破過曲線であり、破過点を 15 ppm とした場合の処理水量および処理倍量を Table 6 に示す。Table 4 の前処理水の結果と比較するとき、同一接触時間における処理倍量は洗浄廃水のほうが若干多いが、ほとんど差がないと考えられる。

Table 6 Results of pilot plant test for activated carbon adsorption on the basis of COD breakthrough curves

Column No.	1	2	3
Contact time (min)	71	141	212
Volume of effluent* (10³l)	45	120 (Estimated)	Above 120 (Estimated)
Carbon usage (l/kg·air-dried carbon)	2,760	3,670 (Estimated)	—

* The same as in Table 4

COD 吸着等温線から、カラム吸着における、洗浄廃水および洗浄廃水の前処理水の処理倍量を相対的に推定する場合、Fig. 3 の吸着等温線を用いると、洗浄廃水の COD 30 ppm における吸着量は 16.7 mg/g・活性炭であるのに対し、洗浄廃水の前処理水の COD 35 ppm における吸着量は 8.1 mg/g・活性炭であり、洗浄廃水の吸着量が 2 倍ほど大きく、したがって、処理倍量も洗浄廃水が 2 倍ほど大きいことになる。一方、Fig. 4 の同一 COD 初濃度における吸着等温線より、同様にして吸着量を求めると、洗浄廃水では 22.5 mg/g・活性炭、洗浄廃水の前処理水では 28.0 mg/g・活性炭となり、前処理水の処理倍量が若干大きいことになる。

活性炭吸着プラント試験では、ほぼ同じ処理倍量が得られており、Fig. 4 の同一 COD における吸着等温線でもって吸着量を比較するほうが妥当であると考えられる。したがって、カラム吸着試験の結果を吸着等温線で評価する場合は、カラム試験に使用した試料と同じ濃度の試料による吸着等温線を求めて比較するのが適当であると考えられる。

以上の結果、洗浄廃水の消石灰処理の吸着性に関する効果は、色度の主成分であるリグニンについては明らかに認められるが、COD 成分についてはほとんど変わらないと考えられる。しかしながら、廃水処理コスト面から考えるならば、洗浄廃水を直接活性炭吸着処理する場合と、消石灰処理を行なった後低吸着質濃度の処理水を活性炭吸着処理する場合の比較となり、

後者の工程のほうが低コストと推定されるが、詳しい計算については今後検討する予定である。

3. 2. 2 晒アルカリ抽出廃水の前処理水

2. 1. 3 に述べた前処理水について、洗浄廃水の場合と同じ条件で40日間活性炭吸着プラント試験を行なった。Fig. 10 にリグニン破過曲線を示す。リグニン濃度 2 ppm を破過点とした場合の処理水量および処理倍量を Table 7 に示す。

Table 7 より、晒アルカリ抽出廃水の前処理水の、各接触時間における処理倍量は、洗浄廃水の前処理水と比較し、きわめて少ないことが認められる。

Table 7 Results of pilot plant test for activated carbon adsorption on the basis of lignin breakthrough curves

Column No.	1	2	3
Contact time (min)	71	142	213
Volume of effluent* (10 ³ l)	1.7	4.5	15
Carbon usage (l/kg·air-dried carbon)	100	130	290

* The same as in Table 3

Fig. 10 Lignin breakthrough curves of pretreated water of caustic soda extract wastewater

Experimental conditions: flow rate 30 l/hr, superficial velocity 1.7 m/hr, carbon in column (air-dried weight) 17kg per column

一方、Fig. 2 あるいは4のリグニン吸着等温線で比較するとき、洗浄廃水の前処理水の濃度 20 ppm における吸着量は、晒アルカリ抽出廃水の前処理水の濃度 50 ppm における吸着量より小さいことは明らかである。したがって、理論的には、晒アルカリ抽出廃水の前処理水の処理倍量が多くなるはずである。

晒アルカリ抽出廃水の前処理水の活性炭吸着プラント試験で得られた少ない処理倍量は、前処理水のリグニン濃度 33~120 ppm と洗浄廃水の前処理水のリグニン濃度 12~26 ppm の相違、すなわち、晒アルカリ抽出廃水の前処理水の吸着に対する負荷が大きいに起因すると推定されるが、洗浄廃水の前処理水と晒アルカリ抽出廃水の前処理水中のリグニンの分子量および分子構造の相違の影響についても考慮する必要がある。

4. 総 括

本研究は、クラフトパルプ工場の洗浄廃水および晒アルカリ抽出廃水を対象とし、各廃水の活性炭吸着処理による清水化の経済性を検討するための基礎資料を得ることを目的とし、各廃水にそれぞれ適当な前処理を行なった後、中間プラント規模の試験装置により、活性炭吸着処理を実施し、処理倍量を求めた。

一方、前処理の活性炭吸着処理に及ぼす効果およびリグニン、COD および TOC に基づいた各廃水の吸着性を見掛けの吸着等温線により検討し、さらに、活性炭吸着プラント試験の結果と吸着等温線の関連性について検討した。

その結果はつぎのとおりである。

- 1) 各種廃水のリグニン吸着等温線より、洗浄廃水および晒アルカリ抽出廃水のリグニンは、前処理によって活性炭に対する吸着性が増加するが、前者では、前処理前後の吸着等温線はほぼ平行に近い関係にあるのに、後者では、初濃度に近づくにつれて吸着量の差が小さくなる点が異なっている。また、各種廃水のうちで、リグニン溶液のリグニンの吸着性が最低であることが認められた。
- 2) 各種廃水の COD および TOC 吸着等温線については、今回初濃度を一定にしなかったため明確には結論できないが、晒アルカリ抽出廃水については、前処理により吸着量が增大するが、洗浄廃水については、前処理による効果は少ないと推定される。
- 3) 洗浄廃水の前処理水（リグニン濃度 12~26 ppm, COD 25~44 ppm）および洗浄廃水（リグニン濃度 20 ppm, COD 27~31 ppm）について、空塔速度 1.7 m/hr で、活性炭吸着プラント試験を行なった

結果、接触時間約 140 分において、前者のリグニンおよび COD をそれぞれ破過点の指標とした場合の処理倍量はそれぞれ 3,530 l/kg・風乾活性炭および 3,090 l/kg・風乾活性炭であるのに対し、後者の処理倍量はそれぞれ 310 l/kg・風乾活性炭および 3,670 l/kg・風乾活性炭（推定値）であった。この結果は、洗浄廃水の前処理水および洗浄廃水の吸着等温線における吸着量から求めた処理倍量の比と比較的一致しており、吸着等温線の比較から、カラム試験の結果を推定することが可能と考えられる。

- 4) 晒アルカリ抽出廃水の前処理水（リグニン濃度 33～120 ppm）の処理倍量は、洗浄廃水と同一の吸着試験条件において接触時間約 140 分で、180 l/kg・風乾活性炭と非常に少なかった。吸着等温線から推定すると、洗浄廃水の前処理水と同じ程度の処理倍量が得られるものと考えられる。したがって、このように処理倍量が少ないのは、両前処理水の濃度の相違によると推定されるが、COD について今回測定していないことおよび晒アルカリ抽出廃水の前処理水および洗浄廃水の前処理水中のリグニンの分子量および分子構造の相違などが考えられることから、

今後、さらに検討する必要がある。

終りに、本研究を行なうにあたり、懇切なご指導を賜りました当所の前所長 生源寺廷氏に深謝するとともに活性汚泥処理を担当していただいた、当所の赤松 勲、上嶋 洋両技官および消石灰処理を担当していただいた、当所の加藤俊作、久保隆昌両技官に深謝する。

文 献

- 1) 壁谷 洋，藤井利郎，久保隆昌，木村 裕，浦野 紘平，紙パ技協誌，26，125（1972）
- 2) 壁谷 洋，藤井利郎，木村 裕，紙パ技協誌，投稿中
- 3) 赤松 勲，上嶋 洋，紙パ技協誌，25，569（1971）；26，224（1972）
- 4) 加藤俊作，久保隆昌，木村 裕，日本化学会九州支部常会講演要旨 C. 11（1971）
- 5) 壁谷 洋，藤井利郎，木村 裕，未発表データ
- 6) 鮫島一彦，近藤民雄，木材学会誌，16，347（1970）
- 7) 加藤俊作，久保隆昌，木村 裕，日本化学会中国四国支部合同高知大会講演要旨 B. 18（1971）

紙パ技協誌へ 広告掲載のお願い

紙パ技協誌は業界唯一の技術雑誌で 毎月全会員に配布
されております
創刊以来 広告掲載を賜っておりますスポンサー各位には
大変好評を博しており 技術誌の強味を示しております
広告は是非本誌をご利用下さい

● 広告に関する詳しい資料定価表等
揃えてあります。ご請求下さい

紙パ技協誌広告取扱
株式会社

商業社

〒104 東京都中央区銀座8-2-9 ☎03(571)0997代