UKP 廃水の処理について

住友重機械エンバイロテック株式会社 技術開発部 小 関 正 信, 田 中 正 雄
 四国工業技術試験所 木 村 裕

Advanced Treatment of the Unbleaching Kraft Pulp Waste Waters

Masanobu Koseki and Masao Tanaka

Test & Development Dept. Sumitomo Jukikai Envirotech Inc.

Yutaka Kimura

Chemical Dept. Government Industrial Research Institution, Sikoku

1. はじめに

工場廃水の水質規制は年々きびしさを増し、新たに工場を建設する場合には、現在多くの工場で実施されている凝集沈澱処理あるいは活性スラッジ処理のみでは、全く不可能な水質規制値が出される傾向にある。

パルプ廃水についてみると、活性スラッジ処理のみで COD_{Mn} 100 ppm 前後を、また凝集沈澱処理を併用しても、常時 50 ppm 以下を維持する事は、かなり難しい。

当然のことながら COD_{Mn} < 20 ppm を得る為には、3 次処理が必要となる。最近の規制強化、工業用水の不足から処理水の再利用が叫ばれている折から、処理水質 COD_{Mn} 20 ppm を目標とする時期は、予想外に早く来るものと考えられる。

本報では K P 製造廃水を処理対象とし、処理目標 COD_{Mn} 20 ppm 以下として 3 次処理プロセス開発のための基礎試験を行ったので、その概要を紹介する。

2. 供 試 廃 水

K P 洗 浄 廃 水 (UKP 廃水) と Evaporator-Condensate の混合廃水で、その混合比は 80%以上が Condensate であった。

UKP 廃水は通常褐色透明であるが、しばしば一部の黒液が流入し S S が増加した。

Eva. Condensate の水質はほぼ一定で、淡褐色で濁りが認められた。

今回の試験では、これらの混合廃水を使用し、この総合廃水の水質は表 1 に示す通りである。なお、この水質分析は 72 時間の連続採水 (1 時間毎) により行ったものである。

3. 処理方法の検討

現在廃水処理で広く採用されている Conventional

表 1 総合廃水の水質

(原 水 水 質)			
項 目	範 囲	平 均 値	
Temp C°	30~60	52	
pH	7.7~10.2	9.0	
S S mg/l	2~210	24	
色 度 "	50~300	120	
COD _{Mn} "	280~370	336	
COD _{Cr} "	600~900	700	
BOD "	200~340		
T-N "	8~10		
T-PO ₄ ³⁻ "	5~7		
透 視 度			

Method として 1) 活性スラッジ法 2) ラグーン法 3) 凝集沈澱又は浮上法があり、また高度処理として 4) 活性炭吸着法 5) オゾン酸化法 6) 逆浸透法 7) 電気透析法 などがあげられる。

処理目標値 COD_{Mn} 20 ppm 以下を達成するためには、これらの 1~3) と 4~7) の適当な組み合わせを考えることが必要となる。今回は高度処理法として、性能的にもまたコスト的にも充分企業化の可能性が認められる活性炭吸着法と、Conventional Method のうち活性スラッジ法、凝集法との組み合わせによる処理を検討した。

この想定した処理フローは Fig. 1 に示す通りである。

(1) のフローは、いわゆる PCT プロセスであり、(2) のフローは、生物処理と 3 次処理との組み合わせである。

(1)凝集沈降法+活性炭法 (2)活性スラッジ法+
凝集法+活性炭法

Fig. 1 処理方法の概略フロー

4. 試験の結果

4.1 PCT プロセスについて

このプロセスでは、まず、凝集沈降で SS 及び CODMn を出来るだけ除去したろ過液に活性炭を添加し、処理目標値まで処理可能かどうかについて検討した。なお、凝集剤について石灰と硫酸アルミニウムについて比較を行ったが、両者に有意差が認められなかったため、今回は硫酸アルミニウムについてのみ試験を行った。

凝集試験の結果は Fig. 2 に示す通りで、フロックの生成状況より判断して、薬注条件は $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 300 ppm, サンポリ N500 0.5~1 ppm が適当で、これ以下ではフロックの生成は良くない。

Fig. 2 総合廃水凝集処理結果

Fig. 3 等温吸着線

この条件での COD 除去率は、CODCr で約 16%, CODMn で約 12% であった。除去率の低い理由として Eva. Condensate の混入比率が高いと考えられる。このことはパルプ洗浄水の混入率の高い総合廃水では、CODMn 約 48% の除去率が得られていることから推測され、Condensate が主体の場合、凝沈による COD 除去は期待できない。この傾向は石灰処理においても、ほぼ同様であった。

次に、この凝集試験の処理水（バンド 300 ppm, ポリマー 1 ppm）について、活性炭による吸着試験を行った。結果は Fig. 3 に示す通りで、吸着は殆んど期待出来なかった。

この理由はさだかでないが、多分 Eva. Condensate にその原因があるものと思われる。

4.2 生物処理+3次処理について

PCT プロセスのみでは全く処理できないことが明らかとなったので、引き続き、活性スラッジ法を前段に組み入れたケースについて検討を行った。

4.2.1 活性スラッジ法による処理試験

約 2 カ月間の連続処理試験を行ったが、この条件は曝気部容量 11 l, 沈降部 4.5 l の Complete Mixing 型の曝気沈降槽を用い、MLSS 3,000~4,000 ppm, 廃水

は無稀釈、栄養源として尿素を用い、Nとして15ppm添加した。また、Pについては、廃水中に存在する為、無添加で行ったが、スラッジの沈降性の面より後半の試験では、リン酸をPとして3ppmの割合で添加した。更に、今回のテストでの活性スラッジの沈降性はあまり良くないため、この改良を目的として消石灰20ppmを添加した。

試験の結果を要約すると、最適条件はBOD負荷として $1.2 \sim 1.4 \text{ kg/m}^3/\text{d}$ 、 $0.3 \sim 0.4 \text{ kg/kg} \cdot \text{MLSS} \cdot \text{d}$ で、帯留時間として6時間であった。この条件での処理水質は表2に示す通りで、この時のスラッジの沈降性はSVとして40~60%、また、余剰汚泥の発生量は、BODに対し約15%であった。

表2 活性汚泥法による処理水

	influent	effluent	Removal (%)
pH	9~10	6.8~7.5	—
COD _{Mn} mg/l	300~400	100~130	60~65
COD _{Cr} "	700~800	210~250	60~70
BOD "	300~350	<10	>95

4.2.2 活性スラッジ処理水の凝集試験

活性スラッジ法の連続処理により得られた処理水について、凝集条件の検討を行った試験の結果はFig.4に示す通りで、フロック形成状況より $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 100ppm、高分子としてサンボリN500 0.5~1.0ppm、中和剤として $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 40ppmの条件が適当で、この時COD_{Mn}、COD_{Cr}ともに50~55%の除去が出来た。

つぎに、凝集処理後のSS分離について沈降法と浮上法について比較を行った。この結果は表3に示す通りで、沈降、浮上共に大差なく、沈降の場合、SL 1m/hr. 浮上の場合SL 5m/hr. は可能であるが、返送率を20%以下に減少させることは出来なかった。

実装置で何れを採用すべきかは、スペース、建設費、維持管理費、変動に対する安定性など総合的に判断すべきと考える。

4.2.3 活性炭による吸着試験

4.2.2項での凝集処理水について、活性炭による吸着試験を行った。この結果はFig.5に示すように、吸着は良好であり、処理目標であるCOD_{Mn} 20ppm以下に充分到達することが確認された。

この時の平衡吸着量は、平衡濃度COD_{Mn} 40ppmにおいて0.35g COD_{Mn}/g・GAC.、またCOD_{Mn} 20ppmにおいて0.18g COD_{Mn}/g・GAC.であった。

Fig. 4 AS処理水の凝集処理結果

表3 分離速度と処理水SSの関係

			SS mg/l
原 水			86
沈 降	R=0.5 m ³ /m ² Hr		3.6
	R=1.0 "		3.8
	R=1.5 "		5.4
加 圧 浮 上 (4 kg/cm ²)	返送率 30% R=3.0 "		0.9
	" " R=5.0 "		1.1
	" " R=8.0 "		1.7

注 R……沈降または浮上速度

引き続き、活性スラッジ処理水をバンドにより凝集処理した処理水を用いて、連続通水試験を約1.5カ月にわたって行った。

カラムの仕様は表4に示す通りである。また、この連続通水試験中 No. 1 及び No. 2 カラムのみ2日間に1回程度の送洗を行い、カラムの目づまりを防止した。

通水試験の結果をFig.6にSVと処理水質の関係で示した。

試験期間中、流入水のCOD_{Mn}値は35~55ppm、COD_{Cr}値は65~85ppmの範囲にあり、また、吸着塔よりの流出水の水質は

No. 1 COD_{Mn} 4~23ppm COD_{Cr} 10~37ppm
 No. 2 " 3~13 " " 7~19 "
 No. 4 " 2~8 " " 5~11 "

表 4 GAC column の 仕 様

- ① Diameter 18φ
 ② Surface area $2.54 \times 10^{-4} \text{ m}^2$
 ③ GAC (使用炭) Pitsuburgh Filtrasorb # 400
 ④ GAC の充填深さと充填量

Column's No.	GAC の充填深さ	GAC の充填量
No. 1 Column	0.393 m	100 ml 44 g
No. 2 "	0.492 m	125 ml 55 g
No. 3 "	0.492 m	125 ml 55 g
No. 4 "	0.492 m	125 ml 55 g
No. 5 "	0.492 m	125 ml 55 g

- ⑤ Flow rate LV 2.35 m/Hr=9.95 ml/min
 ⑥ Contact time & SV (C.T. は空隙率は考慮せず, 見掛け上) LV $2.35 \text{ m}^3/\text{m}^2 \text{ Hr}$ の場合, 次のようである。

Column No.	1	2	3	4	5
AC depth (Σ) m	0.393	0.885	1.377	1.869	2.361
C. T. min	10.05	22.61	35.18	47.74	60.30
SV	5.97	2.65	1.70	1.26	0.995

Fig. 5 AS処理水の Adsorption Isotherm

の範囲にふれていた。この処理水質の平均値とSVの関係, すなわち, Fig. 6 より常に最終処理水のCODMnを20 ppm以下に維持するには, 原水質の

Fig. 6 GAC 塔による連続通水の結果

変動を考慮しSV5で充分と考えられる。この連続通水試験の期間中, 第一塔でさえも破過には達しなかったため, 正確な吸着量は測定できなかったが, 等温吸着試験で得られた値に近いものと推測される。

5. ま と め

Eva. Condensate を多量に含む UKP 総合廃水の処理について検討を行った。この結果を要約すると次

の通りである。

1) 活性スラッジ、凝集沈澱、急速汙過、活性炭吸着の一連の組合せで CODMn 20 ppm 以下、無色、無臭の処理水を得ることが出来た。しかし、活性スラッジ法を除いた PCT プロセスでは、処理することが出来なかった。

2) 総合廃水の水質は CODMn 280~370 ppm, 色度 50~300, S S 2~210 ppm, BOD≒CODMn であった。

3) 活性スラッジ処理は、CODMn 1.2~1.6 kg/m³・d, 0.3~0.5 kg/kg・MLSS・d の負荷で CODMn の除去率 60~55%, 余剰汚泥は CODMn に対し約 15% を生成し、安定処理が出来た。

4) 活性スラッジ処理水に Al₂(SO₄)₃・18 H₂O 100 ppm, 高分子 0.5~1.0 ppm を加えれば CODMn 40~45 ppm の処理水が得られる。

5) この処理水の活性炭による吸着処理は容易で、その吸着量は約 0.3 g CODMn/g・GAC. と考えられる。

6) 活性炭吸着塔による連続通水試験の結果、SV 5 で CODMn 20 ppm 以下を確保することは容易であった。

終りに、この試験は工業技術院、四国工業技術試験所との共同研究によって行われたもので、御協力を頂いた各位に厚くお礼申し上げます。

(原稿受付 48.11.7)

高分子学会講演会 '74/1

主題=エネルギー問題を考える

主 催 高分子学会

協賛 日本物理学会, 日本化学会, 応用物理学会, 日本原子力学会, 石油学会, 日本材料学会, 繊維学会, 日本地球化学会, 化学工学協会, 紙パルプ技術協会, 有機合成化学協会, 日本ゴム協会, 日本合成樹脂技術協会。

日 時 4月23日(火) 10.00~17.00

会 場 国立教育会館中会議室(東京都千代田区霞ヶ関3 地下鉄虎ノ門駅下車, 文部省となり)

講 演

10.00~11.00	1. エネルギー技術開発の今後の課題	工技院 鈴木 健
11.00~12.00	2. 石油および石炭利用の将来	高分子学会々長 神原 周
13.30~14.00	3. 原子力エネルギーの将来	原研東海研 石川 寛
14.00~15.00	4. 地球エネルギーの利用	東海大海洋学部 早川 正己
15.00~16.00	5. 太陽エネルギーの利用	上智大理工 押田 勇雄
16.00~17.00	6. エネルギーとしての水素	東大生研 本多 健一

参加要領 1)定員 100名, 2)参加費 会員 1,000円, 会員外 2,000円

連絡先 [104] 東京都中央区銀座5-12-3 高分子学会 石原恵子, 電話 (03) 543-7857

1974 Alkaline Pulping Conference

主催; Technical Association of the Pulp & Paper Industry

場所; Seattle, Washington

期間; 1974年9月16日—20日

主題; "Alkaline Pulping" "Sulfite" "Bleaching" "Mill Yard"

論文提出先; (Alkaline Pulping)

R. G. Barker

Union Camp Corp.

P. O. Box 412

Princeton, N. J. 08450

(Sulfite)

E. S. Becker

Columbia Cellulose

852 Derwent Way

Annacis Island

New Westminster, B. C.

(Bleaching)

L. M. Bingham

P. H. Glatfelter Co.

Spring Grove, Pa. 17362

(Mill Yard)

J. A. Holekamp

J. A. Holekamp Assoc.

3956 Stovall Terr. N. E.

Atlanta, Ga. 30342

予約先; the TAPPI Preregistration Desk,
One Dunwoody Park, Atlanta,
Georgia 30341