SCP 廃液について (V)

紫外線処理における照射効率の向上

九州大学農学部 目黒貞利, 住本昌之, 近藤民雄

高知大学農学部 鯨島一彦

On Spent Liquor of Semicchemical Pulping (V) Improvement of the Color Removal Efficiency by the Photochemical Treatment

Sadatoshi Meguro^{*1}, Kazuhiko Sameshima^{*2}, Masashi Sumimoto^{*1} and Tamio Kondo^{*1}^{*1} Lab. of Wood Chemistry, Faculty of Agriculture, Kyushu University^{*2} Lab. of Wood Chemistry, Faculty of Agriculture, Kōchi University

In the previous reports, it was found that the color of pulping spent liquor of various kinds could be removed by the aid of irradiation with high pressure UV-lamp, though the exposure time was rather long. In continuing this work, an attempt was made to shorten the irradiation time onto NSSCP spent liquor containing 250 ppm of organic materials, because color removal of the liquor has been known for a difficult problem remained unsolved.

Several factors such as oxygen- or air-bubbling, pH and temperature that would improve the photochemical efficiency were examined. Among these, oxygen bubbling was found to be most effective. On irradiation, the rate of color removal was accelerated in both alkaline and acidic media, and increased with increasing of temperature. As a result, the fastest color removal of 90 per cent and COD decrease of 40 per cent were accomplished under the irradiation condition at pH 12 and 60°C with oxygen bubbling for about 2 hr as shown in Fig. 6.

In another experiments, various additives were also examined to find better efficiency under the irradiation condition at room temperature for 1.5 hr in alkaline media and for 2.5 hr in acidic media. Addition of 25 ppm of rose bengal and periodate at both pH 12 and 5, and acetyl acetone and hydrogen peroxide at pH 5 could achieve color removal of about 90 per cent as shown in Table 1. Remarkable efficiencies were also recorded in case of less amount addition of rose bengal at pH 12.

1. 結 言

パルプ工場廃液について現行の各種処理方法は、濁度、COD、BOD 及び SS の低下にかなり効果を上げている。しかし、色の完全な除去は難しく、脱色問題はパルプ廃液処理の最も困難な問題点の一つである。活性炭処理、硫酸バンド処理、ライム処理などによって脱色率 100% を得ることは非常に難しく、なかでも SCP 廃液は COD と色の減少率が著しく低い¹⁾。この

問題に関して、最近猪狩らは効果的な脱色法としてアルミン酸塩による凝集処理を提案している²⁾。一方、著者らは先に紫外線照射処理によって各種パルプ廃液を完全に、つまり 100% 脱色し得ることを示した³⁾。紫外線照射処理には現段階では長時間を必要とするなどの欠点があり、実用化されていない。しかし、スラッジ発生などの問題もなく、注目すべき処理法の一つである。ここでは、SCP 廃液について紫外線照射処理による脱色効率の向上を企図し、処理条件のいくつ

Fig. 1 Internal irradiation type photo-chemical reactor

かについて検討した。

2. 実験

2.1 廃液の調製

カゴノキ (*Actinodaphne lancitolia*) をパルプ収率 65% を目標に蒸解した。4 l 容回転式オートクレープ使用、対チップ亜硫酸ソーダ 12%, 炭酸ソーダ 5%, 液比 3, 120°C まで昇温 1 時間、同温度保持 1.5 時間、更に 180°C まで昇温 1 時間、同温度保持 45 時間で蒸解した。

得られた廃液を遠心分離して沈殿物を除去し、有機物濃度 250 ppm に希釈した。なお、廃液の有機物量は 105°C における蒸発残留物（固形分）と、600°C における燃焼残留物（灰分）との差から求めた。この希釈廃液をスターラーで撹拌しながら、塩酸又はカセイソーダで所定の pH に調整して試料とした。

2.2 紫外線照射

Fig. 1 に示す内部照射型光化学反応装置（ウシオ電機、高圧水銀灯 UM-102, 100 W, 最強スペクトル 3,650~3,636 Å²⁾）を用い、希釈廃液 500 ml をスターラーで撹拌しながら、紫外線を照射した。なお、紫外線ランプの冷却管は石英ガラス製で、冷却水には活性炭フィルターを通した水道水を使用した。

2.3 照射処理

2.3.1 酸素又は空気のパブリング

酸素又は空気を 1 本のキャピラリーを通して廃液中にパブリングした。通気量はセッケン膜法によってチェックした。

2.3.2 昇温

廃液を入れた反応容器をオイルバスに漬け加温した。なお、60°C がランプの使用限界であった。

Fig. 2 Dependence of color removal and COD decrease on initial pHs. Irradiation time; 18 hr. Temperature; 30°C

2.4 添加物

過酢酸以外の添加物は市販品によった。有機物濃度に対して 10%, つまり 25 ppm となるように添加し、温度 30°C, 酸素パブリングしながら照射した。時間はアルカリ側 (pH 12) で 1.5 時間、酸性側 (pH 5) で 2.5 時間である。

2.5 廃液分析

経時的に照射廃液 20 ml をとり出し分析した。まず pH をほぼ 7 に調整し、更に pH 7 のリン酸塩緩衝液で 2 倍に希釈した後、日立 124 型分光光度計で 457nm の吸収強度を測定し、脱色率を求めた。COD (Mn) は JIS 0101 (1966) によった。

3. 結果並びに考察

3.1 pH 依存性

Fig. 2 は廃液の初期 pH をそれぞれ 5, 7, 10 及び 12 としたものの、18 時間後の脱色率及び COD 減少率である。

pH 5 及び 12 での脱色率は、ほぼ等しく pH 7 及び 10 のものより高い。この際、初期 pH はいずれも照射時間の経過とともに低下する。つまり pH 10 のものでは、照射初期 (30 分) に pH 7 に、pH 12 のものは 18 時間後 pH 10.8 に、pH 5 では pH 4.1 にそれぞれ低下する。従って、初期 pH を中性付近よりもむしろ酸性側ないしアルカリ側に片寄せるほど脱色率が高いと言える。

初期 pH が高いほど脱色速度が増す傾向は他の廃液でも認められ³⁾、これは脱色反応が酸性基の解離と密接に関係するためと推定される。また、Kleinert ら⁴⁾

Fig. 3 Dependence of color removal and COD decrease on temperature. Irradiation time; 18 hr. Initial pH; 10.

は、リグニンの光分解のさい、アルカリがラジカル捕捉剤として働き、リグニン遊離基を安定化させるので、再結合反応が妨げられ、結果として分解が促進されるのであろうとしている。

しかし、アルカリ側ばかりでなく、上記のように酸性側でも高い分解率を示す。この場合の脱色反応はアルカリ側でのそれとは、少なくとも部分的には異なったメカニズムで進行すると思われる。例えば中性から酸性域でのフェノキシラジカルの生成はアルカリ溶液中とは異なり水素原子の引き抜きで開始され、従って、この種の反応が中性よりも酸性側でスムーズに進行するものと推定される。

COD 減少率の pH 依存性は Fig. 2 に示すように脱色率の場合とほぼ平行に推移する。しかしながら、KP, SP 廃液を照射した場合⁴⁾、それぞれの脱色率と COD 減少率との関係は少なくとも平行ではない。SCP 廃液の光分解にみられるこのような相違は構成発色団の相違に基づくと考えられるが、具体的に廃液の色及び COD の主要な構成成分⁵⁾、つまりリグニン、抽出成分、ヘミセルロースのそれぞれの光分解反応とどのように関係するかについては不明である。

3.2 温度依存性

Fig. 3 に初期 pH 10, 30 から 60°C の温度範囲で、照射した際の 18 時間後の脱色率及び COD 減少率を示す。実験毎にかなりのバラツキがみられるが、脱色

Fig. 4 Effects of oxygen- or air-bubbling on color removal. Initial pH; 10. Temp.; 30°C. Bubbling amount; 5 ml/sec

率では 30°C の温度上昇で約 20%, COD 減少率では約 15% の増加がみられた。従って、脱色率の温度依存性は COD 減少率のそれより高いと言えよう。

3.3 酸素及び空気のバブリング

Fig. 4 は初期 pH 10, 酸素又は空気をバブリングしながら照射したもの、及び照射のみのものの脱色率の経時変化を示す。酸素バブリングしたものでは 6 時間で 93%, 空気の場合には 9 時間で 90% である。これに対して照射のみのものでは、9 時間でわずか 20% 程度に過ぎない。つまり酸素又は空気バブリングが光分解を著しく促進することを示している。R. D. McKelvey らも最近同様の結果を報告しているが⁶⁾、紫外線照射による脱色反応には酸素の存在は不可欠とさえ極言し得るようである。

次に初期 pH 10, 照射時間 3 時間として、酸素及び空気バブリング量を変えた場合の脱色率を Fig. 5 に示す。これは 1 本のキャピラリーを通してバブリングした場合の値であるが、酸素のバブリング量は空気よりも極端に少なくすむことを示している。従って空気を使用する際は十分な能力を持つ diffuser の使用を考える必要があろう。

3.4 各条件因子の組み合わせ

Fig. 6 は各条件因子を組み合わせで照射した場合の 90% 脱色に要する時間を比較したものである (初期 pH 約 7.7)。30°C で照射した (I) の場合、90% 脱色

に約30時間を、pHを10とした(II)の場合は24時間を、更に60°Cとした(III)では20時間をそれぞれ必要とする。pH5及び12の場合(IV, V)、両者の脱色率にはほとんど差がなく、約18時間を要し、(I)の場合と比較すると約43%短縮される。pH10、30°Cで空気バブリングしながら照射する場合(VI)、90%脱色に要する時間は9時間となり、酸素の場合(VII)は更に短縮され6時間となる。

以上、各条件因子の効果を比較すると、酸素又は空気バブリングによる影響が最も大きく、続いてpH、温度の順である。

温度30°C、pH12、酸素バブリングしながら2.5時間照射すると90%脱色する。しかし、pH5で同条件下に照射すればアルカリ側より1時間遅れ3.5時間を要する。従ってpH12、温度60°C、酸素バブリングしながら照射した(IX)の場合、90%脱色に要する時間は最も短縮され、わずか2時間となる。これは、そのまま照射した(I)の場合の約15分の1に過ぎない。

(I)から(IX)の条件下、90%脱色の時点でCODを測定すると、いずれもほぼ40%前後の減少率となり、条件の違いによるCOD減少率の差はほとんど認められない。脱色率とCOD除去率との関係は前述のように、pHとともに両者が平行に推移するとしたが、酸素バブリング、加熱などの条件が重なった場合にも、ほぼ平行に推移するものと思われる。

Fig. 6 Irradiation time for the color removal 90% under the irradiation condition I-IX.

Fig. 5 Relation between the amounts of bubbled oxygen or air and color removal.

Irradiation time; 3 hr. Temperature; 30°C. Initial pH; 10.

3.5 添加物の影響

前述のように、pH12、温度30°C、酸素バブリングしながら照射すると、90%脱色に要する時間は2.5時

Irradiation condition			
	pH	temp.(°C)	bubbling
I	7	30	non
II	10	30	non
III	10	60	non
IV	5	30	non
V	12	30	non
VI	10	30	air
VII	10	30	O ₂
VIII	12	60	air
IX	12	60	O ₂

Table 1 Effects of additives on color removal efficiency

Additives	Alkaline side (pH 12)*		Acidic side (pH 5)**	
	Color removal (%)	COD-decrease (%)	Color removal (%)	COD-decrease (%)
Standard	74	36	67	31
Carbonyl compounds;				
CH ₃ COOH ₃	76	35	71	32
CH ₃ COCH ₂ COCH ₃	75	37	92	41
CH ₃ COCH ₂ COOC ₂ H ₅	76	31	74	33
Vanilline	64	33	54	21
Photosensitizers;				
Eosin	85	31	64	30
Rose Bengal 25 ppm	91	39	86	32
12.5 ppm	88	36		
2.5 ppm	83	34		
Oxygen-oxidants;				
H ₂ O ₂	73	36	90	46
CH ₃ COOOH			71	31
Chlorine compounds;				
HClO ₄	80	32	68	26
KClO ₃	75	38	62	31
NaClO ₂	79	37	70	31
NaClO	81	41	74	35
Iodine compounds;				
NaIO ₄	86	40	89	39
KIO ₃	79	36	83	37
KI	85	36	82	33
I ₂	81	35	79	33

All additives were added in concentration of 25 ppm unless otherwise stated.

* Irradiation time 1.5 hr.

** Irradiation time 2.5 hr.

間であった。この照射時間を更に短縮しようとして、種々の添加物を助剤として加えた場合の効果について検討した。ただし、添加物量は希釈廃液中 25 ppm である。

なお、アルカリ側 (pH 12) と酸性側 (pH 5) の双方で測定したが、前者は照射 1.5 時間、後者は 2.5 時間である。結果を **Table 1** に示す。

3.5.1 カルボニル化合物

光増感作用を有する簡単なカルボニル化合物としてアセトン、アセチルアセトン、アセト酢酸エチルを添加した。

アルカリ側ではまったく効果を示さないが、アセチルアセトンは酸性側で、2.5 時間で 92% 脱色した。無添加の場合には 3.5 時間を要するから、効果があると

いえよう。

リグニンの光分解のさいには、分子中の α -カルボニル基が重要な役割をするといわれている⁷⁾ が、バニリンの添加では、脱色を促進せず、逆に著しく抑制した。

3.5.2 光増感剤

光増感剤として一般に知られているエオシンとローズベンガルを添加した。

両者はアルカリ側で、後に述べるヨウ素化合物と並んで、最も強く脱色を促進した。ローズベンガルはエオシンより効果があり、10% (25 ppm) の添加で、1.5 時間照射で 90% 脱色した。そこで添加量を 5% (12.5 ppm)、1% (2.5 ppm) に減らしたが、なおかなりの効果があり、2 時間で 90% 以上脱色した。

一方、酸性側ではエオシンは、ほとんど効果なく、ローズベンガルは、かなり効果があり、2.5 時間の照射で 86% 脱色した。

3.5.3 酸素系酸化剤

ハロゲンを含まない酸化剤として過酸化水素と過酢酸を添加した。

前者は酸性側で、アセチルアセトンと同程度の効果を示したが、アルカリ側では無効であった。一方、過酢酸は酸性側でほとんど効果がなかった。

3.5.4 塩素化合物

過塩素酸、塩素酸カリ、亜塩素酸ソーダ、次亜塩素酸ソーダなど一連の塩素系化合物を添加した。

このうち次亜塩素酸ソーダに効果がみられた外は、酸性、アルカリ性いずれでもわずかな効果しかみられなかった。

最近、R. D. Mckelvey ら⁶⁾ は、パルプ廃液の紫外線照射処理のさい、次亜塩素酸ソーダを廃液に 0.1% 添加すると脱色効率を 50 倍高め得るとしている。しかし、この添加量を廃液の固形物当りに換算すると、ここで添加した量の約 17 倍となり、添加量が著しく多い。試みに 10 倍量、つまり 250 ppm 濃度になるよう次亜塩素酸ソーダを添加すると、添加と同時に約 90% 脱色した。しかしその後、酸素バブリングしながら照射を継続すると再び濃色化し、これを 90% 脱色するには約 1 時間を要した。従って、このような添加剤の多量添加は照射効率を高めるという意図から逸脱するのみならず、実用面からも好ましくないと言えよう。

3.5.5 ヨウ素化合物

過ヨウ素酸リグニン調製のさい、一部脱メチルが起こることが知られ、他方リグニンの光分解反応は脱メチルを伴うという⁸⁾。そこでヨウ素化合物には効果が期待されるので検討した。

過ヨウ素酸ソーダは照射初期に強く濃色化するが、予想通りそれ以後の脱色は急速に進行し、アルカリ側では 1.5 時間で 86%、2 時間で 95% 脱色した。酸性側でも効果があり 2.5 時間でほぼ 90% 脱色した。

ヨウ素酸、ヨウ化カリ、ヨウ素についても検討した。その結果、これらヨウ素化合物は酸性、アルカリ性の両側でかなり効果があり、なかでもヨウ化カリが過ヨウ素酸に次いで高い効果を示した。

4. むすび

紫外線照射による SCP 廃液の脱色率向上を目的として、処理条件の幾つかについて検討し、次のような結果を得た。

1) 脱色率の向上に寄与する条件因子としては、酸素又は空気バブリングが最も効果的であり、次いで pH、温度の順であった。pH については中性付近で最も低く、酸性又はアルカリ側に傾くほど高い。pH 12、温度 60°C、酸素バブリングしながら照射すると、90% 脱色に要する時間は 2 時間となり、紫外線照射処理の欠点である処理時間を大幅に短縮し得た。

2) 90% 脱色の際、COD 減少率は照射条件の違いにかかわらず、ほぼ 40% 前後である。

3) 各種の添加物について、その効果を検討したところ、二、三の無機、有機化合物に脱色促進効果がみられた。ヨウ素化合物とローズベンガルは酸性とアルカリ側の両方で、エオシンはアルカリ側で、また過酸化水素とアセチルアセトンは酸性側でそれぞれかなりの効果を示した。

最後に実験を行なうにあたって、終始御助言を頂いた九州大学食糧化学工学科食品製造工学の野村男次教授に心から感謝致します。(51.1.17 受理)

参考文献

- 1) 鮫島, 石崎, 住本, 近藤: 木材誌, **21**, 182 (1975)
- 2) 猪狩, 横山, 村上: 第 20 回リグニン化学討論会要旨, 81 頁, 1975.
- 3) 鮫島, 住本, 近藤: 木材誌, **21**, 188 (1975)
- 4) T.N.Kleinert: Das Papier, **24**, 563 (1970)
- 5) 近藤, 鮫島, 近藤: 紙パ技協誌, **27**, 113 (1973)
- 6) R.D.Mckelvey and H.D.Dugal: Tappi, **58**, 130 (1975)
- 7) S.Y.Lin and K.P.Kringsted: Tappi, **53**, 658 (1970)
- 8) J.Gierer and S.Y.Lin: Svensb Papperstidn, **75**, 233 (1972)