廃水処理過程におけるクラフトパルプ漂白

廃水成分の挙動^{*1}

金沢健治^{*2}, 加藤啓介^{*3}, 猪狩俊将^{*2}, 中野準三^{*4}

Behavior of Components in Spent Bleaching Liquors of Kraft Pulp during Effluent Treatments

Kenji Kanazawa^{*2}, Keisuke Katô^{*3}, Yoshikatsu Ikari^{*2}, Junzô Nakano^{*4}

Major components in spent chlorination liquor of kraft pulp are consisted of the aliphatic acids: oxalic acid, dichloromaleic acid, chloromaleic acid, chlorofumaric acid, etc. Most of them are originated from lignin in pulp. The behavior of their acids during flocculation, activated sludge and adsorbent processes was investigated.

The results are as follows:

- 1) The removal of aliphatic acids by flocculation ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) was over the range from 0 to 80%. These depend upon the stability of a chelate complex formed by an aliphatic acid and aluminum sulphate as a flocculant.
- 2) By the use of activated sludge, aliphatic acids were biologically degraded through TCA cycle except dichloromaleic acid, trichloroacetic acid and oxalic acid. In an activated sludge process, dichloromaleic acid and trichloroacetic acid were not removed from solution, but oxalic acid was removed to the extent of 50%. The removal of oxalic acid may be due to the flocculation of activated sludge.
- 3) Low molecular weight organic acids as chloro-aliphatic acids were hardly removed from solution by adsorbents.

抄 録

クラフトパルプの漂白廃水中で同定した主要成分は、シュウ酸、ジクロロマレイン酸、クロロフマル酸、クロロマレイン酸などの脂肪族カルボン酸であり、主にパルプ中のリグニンに由来する。本実験では、凝集沈殿処理、活性汚泥処理および吸着剤処理におけるこれらの成分の挙動を検討した。

脂肪族カルボン酸の凝集処理による除去率は、0%から80%と化合物によって大きく異なっていた。こ

の相違は各カルボン酸と凝集剤とから生成するキレート化合物の安定性の違いに基づく。ジクロロマレイン酸、トリクロロ酢酸およびシュウ酸を除くカルボン酸は、活性汚泥によって分解された。ジクロロマレイン酸およびトリクロロ酢酸は活性汚泥処理によって除去されないが、シュウ酸の場合は活性汚泥の凝集作用によって、約50%が除去された。塩素化カルボン酸は吸着剤処理では除去されなかった。

1. 緒 言

*1 本報は第47回紙パルプ技術協会研究発表会(1980年11月, 東京)において発表した。

*2 化学技術研究所 National Chemical Laboratory for Industry, Yatabe, Ibaraki 305

*3 クニミネ工業(株) Kunimine Industries Co., Ltd., Chuo-ku, Tokyo 104

*4 東京大学農学部 Faculty of Agriculture, University of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo 113

パルプ・紙工業においては用水の節減に努めているが、現在のところパルプ・紙製造の全工程をクローズド化することは困難であるので、製造廃水の公共水域への放流を皆無とすることはできない。製造廃水は種々の処理が施されるが、廃水中の各成分の除去の程度については、明確でないことが多い。特に、漂白工程はパルプ・紙製造工程の中でクローズド化が難しく、汚濁物質の排出量も多い。さらに、漂白工程ではもともと自然界に存在しない有機塩素化合物も生成する^{1)~3)}。ところで、有機塩素化合物は自然環境に大きな影響を及ぼすと推測されるので、種々の廃水処理手法によって有機塩素化合物がどのように除去されるかについての検討が必要であろう。

漂白工程廃水の中では、塩素処理廃水の毒性が最も強いと言われているので⁴⁾、本研究では塩素処理廃水を凝集沈殿処理、活性汚泥処理および吸着剤処理し、各処理過程における廃水中の各成分の挙動を明らかにした。

2. 実験

2.1 凝集沈殿処理

2.1.1 試料

リグニンの塩素処理廃水：未晒クラフトパルプ中の残留リグニンのモデル物質として針葉樹材チオリグニンをを用い、塩素添加量 120% (対リグニン)、塩素濃度 0.5% の条件で 1 時間、20°C で反応させ、ろ過したのち中和して、実験に用いた。塩素処理廃水成分⁵⁾として、シュウ酸、フマル酸、コハク酸、マレイン酸、トリクロロ酢酸、クロロフマル酸、クロロマレイン酸およびジクロロマレイン酸を用いた。クロロマレイン酸は Dence ら¹⁾の方法で、ジクロロマレイン酸は Salmony ら⁶⁾の方法で合成した。その他の化合物は市販の特級試薬を用いた。

各試料溶液とも pH 6 に調整したのち、塩素処理廃水の場合は TOC 値⁷⁾で 170 mg/l に、各廃水成分溶液の場合は 500 mg/l に調整した。

2.1.2 凝集沈殿処理の方法

各試料溶液 100 ml に所定量の特級硫酸アルミニウムを加え、急速攪拌しながら 2N 水酸化ナトリウム溶液で pH 6 に再調整した。引き続き 10 分間緩速攪拌を行ったのち、20 分間静置してから、東洋ろ紙 No. 5 C でろ過した。除去率はろ液の TOC 値から算出した。なお、TOC の測定には島津製全有機炭素計 TOC-10B を用いた。

2.2 活性汚泥処理

2.2.1 活性汚泥の馴養

微生物工業技術研究所より供与された種汚泥を酢酸 1,000 mg/l、ペプトン 1,000 mg/l およびリン酸二水素カリウム 100 mg/l からなる合成廃水で 1 週間馴養したのち、酢酸 1,000 mg/l、ペプトン 50 mg/l、アンモニア 170 mg/l およびリン酸二水素カリウム 260 mg/l からなる合成廃水に変え、さらに 1 カ月間馴養し、実験に供した。

2.2.2 活性汚泥による酸素消費量の測定

1l の容器に希釈した汚泥 1l を入れ、30°C の恒温槽中で酸素を十分に溶解させたのち、5% 試料溶液 5 ml を滴下した。滴下後、ただちに容器を密閉し、スターラーで攪拌しながら汚泥液中の溶存酸素量の変化を測定した。測定試料はエタノール、グルコース、酢酸、コハク酸、フマル酸、マレイン酸、グリコール酸、シュウ酸、クロロフマル酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸およびトリクロロ酢酸である。エタノール、グルコース、酢酸およびグリコール酸は市販の特級試薬を用いた。他の化合物は 2.1 と同じものを用いた。溶存酸素量の測定にはセントラル科学製 UC-1 型 DO メーターを使用した。容器中の MLSS は約 1,000 mg/l である。

2.2.3 活性汚泥処理の方法

3l の回分式反応槽中に活性汚泥 1l および試料溶液 2l を入れ、溶存酸素量が 4 mg/l 以上になるようにブローワーで曝気しながら、活性汚泥処理を行った。反応槽中の MLSS は 2,000 mg/l である。活性汚泥処理の試料はシュウ酸、ジクロロマレイン酸およびトリクロロ酢酸である。これらの化合物は 2.1 と同じものを用いた。試料溶液濃度は 500 mg/l である。各試料溶液に硫酸アンモニウム 30~84 mg/l、リン酸二水素カリウム 5~16 mg/l を加え、pH 6 に調整してから実験に用いた。除去率は一定時間ごとに処理液を 5 ml 抜き取り、東洋ろ紙 No. 5 C でろ過したのち、ろ液の TOC を測定し、算出した。

2.3 吸着剤処理

吸着剤には三菱化成製石炭系粒状活性炭 DIAHO-PE-006 および北海道曹達製マグネシア系吸着剤 M-511 を用いた。活性炭の場合は 80~100°C で 30 分間加熱したのちに粉砕し、250 mesh 以下の微粉を使用した。M-511 の場合は 500°C で 30 分間再焼成したのち使用した。

吸着剤処理の試料はリグニンの塩素処理廃水、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸およびトリクロロ酢酸である。試料は 2.1 と同様に調整した。

試料溶液に吸着剤を加え、スターラーで攪拌しながら、室温下で 2 時間処理した。吸着剤添加量は試料溶

Fig. 1 Effect of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ on the removal of aliphatic acid

- : Oxalic acid, ● : Succinic acid
 △ : Maleic acid, ▲ : Fumaric acid
 * : calculated by TOC

Fig. 2 Chelate compounds of aliphatic acid

Fig. 3 Effect of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ on the removal of chloro-aliphatic acids

- : Chloromaleic acid, ● : Dichloromaleic acid
 △ : Chlorofumaric acid, ▲ : Trichloroacetic acid
 * : calculated by TOC

液に対して、0.3% および 0.75% である。処理後、東洋ろ紙 No. 5C でろ過し、ろ液の TOC および COD_{Mn} から除去率を求めた。 COD_{Mn} の測定は J-K-0102-1971 に従った。

3. 結果および考察

図 1 に塩素を含有しない脂肪族カルボン酸の凝集沈殿処理の結果を示す。シュウ酸の場合は Al_2O_3 として 1,000 mg/l の添加量で約 80% が除去され、コハク酸およびマレイン酸の場合は 40~50% の除去率であったが、マレイン酸の幾何異性体であるフマル酸の場合は、10% の除去率にすぎなかった。

溶解したままの物質を凝集沈殿処理で除去することは難しいので、脂肪族カルボン酸溶液の場合も凝集処理で十分に除去するためには、処理過程でカルボン酸が不溶化することが必要であろう。

脂肪族カルボン酸の除去率は化合物によって大きく異なっていたが、この理由は凝集剤のアルミニウムイオンと各カルボン酸とから生成する不溶性キレート化合物の安定性に違いがあるためと考えられる。たとえば、図 2 に示したようにシュウ酸の場合は生成するキレート化合物が安定な 5 員環構造であるため、不溶性キレート化合物を生成しやすい。コハク酸およびマレイン酸の場合もキレート化合物を生成するが、これらの場合は 7 員環という余り安定でない構造であるため、シュウ酸の場合ほどキレート化合物の生成反応は進行しない。これに対して、フマル酸の場合はトランス形であるため、キレート化合物を生成することは構造的に困難であろう。

図 3 に塩素化脂肪族カルボン酸を凝集沈殿処理した結果を示す。塩素化カルボン酸の除去率は 0~23% と非常に悪かった。シス形のクロロマレイン酸とトランス形のクロロフマル酸を比較すると、シス形の方が除去率が大きかった。この理由は、シス形の場合には脂肪族カルボン酸の場合と同様に不溶性キレート化合物を生成できるためであろう。また、トリクロロ酢酸の場合はモノクロ酢酸であるため、キレート化合物を生成することはできないと考えられる。

図 4 にチオリグニンを塩素処理した廃水の凝集沈殿処理の結果を示す。塩素処理廃水の場合、添加量 150 mg/l における除去率は 80% に達するが、それ以降は添加量を増加しても、除去率は向上しなかった。それは、塩素処理廃水中の高分子

Fig. 4 Effect of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ on the removal of TOC from spent chlorination liquor of thiolignin

Table 1 Oxygen utilization rates for various substrates

Substrate	Rate, mg O_2 /hr/g sludge
Acetic acid	90
Ethanol	20
Glucose	18
Succinic acid	39
Fumaric acid	21
Maleic acid	3.8
Glycolic acid	5.2
Oxalic acid	0.0
Chlorofumaric acid	5.6
Chloromaleic acid	3.4
Dichloromaleic acid	0.0
Trichloroacetic acid	0.0

量成分は凝集しやすく、凝集剤を少量添加しただけで容易に沈殿するが、これに対して低分子量成分には凝集しにくいものが多く、添加量を増加しても余り除去されないであろう。

3.2 活性汚泥処理

3.2.1 塩素処理廃水成分の分解

廃水中の好気性微生物は溶存酸素を利用して、有機物を酸化分解し、生命維持や増殖のためのエネルギーを獲得している⁸⁾。好気性微生物は廃水中の分解可能な有機物を酸化分解し、溶存酸素を消費するが、分解可能な有機物がない場合には微生物の自己消費分を除くと、溶存酸素は消費されない。したがって、廃水中の有機物が好気性微生物によって分解されるか否かは、溶存酸素が微生物によって消費されるかどうかということから推定できる。

本実験では好気性微生物処理の一種である活性汚泥

Fig. 5 proposed pathway for biodegradation of chlorofumarate and chloromaleate

処理法を用いて、塩素処理廃水中の各成分が生物分解を受けやすいか否かを検討するため、活性汚泥中に廃水の各成分を添加し、汚泥による酸素消費速度を測定してその指標にした。

表1に標準基質および塩素処理廃水成分を添加した時の汚泥による酸素消費速度を示す。ただし、用いた汚泥の自己消費分は除いた。なお、汚泥の自己消費による酸素消費速度は $7 \text{ mgO}_2/\text{h/g}$ スラッジであり、正常な汚泥による値 $6 \sim 11 \text{ mgO}_2/\text{h/g}$ スラッジ⁹⁾の範囲内にあった。

標準基質として用いたエタノール、グルコースおよび酢酸のように、好気性微生物によって容易に分解される化合物の場合は、酸素の消費速度が大きい。特に、酢酸の場合に消費速度が非常に大きいのは、この汚泥が酢酸によって馴養されたためであろう。

シュウ酸の場合は酸素がまったく消費されず、マレイン酸の場合も消費速度は小さい。これに対して、フマル酸およびコハク酸の場合は酸素消費速度が非常に大きい。これは、フマル酸およびコハク酸が好気性微生物における有機物の主要分解経路¹⁰⁾であるトリカルボン酸サイクル (TCA サイクル) を構成する物質であるためと考えられる。これに対して、マレイン酸の酸素消費速度が小さいのは、TCA サイクルに入るためにはマレイン酸イソメラーゼによって、フマル酸に異性化することが必要なためであろう。

塩素化カルボン酸の中で、塩素置換度の高い化合物のトリクロロ酢酸およびジクロロマレイン酸の場合は、酸素の消費がまったく起らなかった。クロロマレイン酸およびクロロフマル酸の場合の速度は小さいが、酸素の消費が認められた。これらの化合物の活性汚泥による分解経路としては、図5のような機構が考えられる。すなわち、活性汚泥によって塩素が脱離し、TCA サイクルの構成物質であるオキサロ酢酸を生ずると推

Table 2 Adsorption treatment of chloro-aliphatic acids and CL liquor* by activated carbon

Sample \ Adsorbent	0.3% activated carbon**		0.75% activated carbon**	
	COD removal %	TOC removal %	COD removal %	TOC removal %
Chloromaleic acid	10	12	22	18.5
Dichloromaleic acid	10	10	28	11.5
Trichloroacetic acid	—	21	—	24.8
CL liquor*	59	63	84	82.9

* spent chlorination liquor of thiolignin

** activated carbon added : % based on sample liquor

Table 3 Adsorption treatment of chloro-aliphatic acids and CL liquor* by M-511

Sample \ Adsorbent	0.3% M-511**		0.75% M-511**	
	COD removal, %	TOC removal, %	COD removal, %	TOC removal, %
Chloromaleic acid	4	8.2	13	17.5
Dichloromaleic acid	7	8.9	21	19.3
Trichloroacetic acid	—	0.8	—	1.0
CL liquor*	65	67.5	81	78.9

* spent chlorination liquor of thiolignin

** M-511 added : % based on sample liquor

Fig. 6 Removal of aliphatic acids by activated sludge

○ : Oxalic acid, ● : Dichloromaleic acid

▲ : Trichloroacetic acid

* : calculated by TOC

定できる。

次に、以上の結果に基づいて、実際の廃水処理における各成分の分解されやすさを検討する。コハク酸およびフマル酸の場合は酸素消費速度が大きいため、容易に分解されると考えられる。マレイン酸、クロロフマル酸およびクロロマレイン酸の場合は速度は小さいが、酸素の消費が認められるので、適当な処理条件にすれば、分解は可能であろう。これに対して、シュウ

酸、ジクロロマレイン酸およびトリクロロ酢酸の場合は酸素の消費が起らないことから、好気性生物処理では分解されにくいと考えられる。

3.2.2 難分解性廃水成分の活性汚泥処理

活性汚泥処理においては分解反応だけでなく、凝集、吸着反応によっても廃水成分が除去されることがある。そこで、塩素処理廃水成分の中で分解されにくい化合物であるシュウ酸、ジクロロマレイン酸およびトリクロロ酢酸を活性汚泥処理し、それらの除去率を調べた。

活性汚泥処理の結果を図6に示す。シュウ酸の場合は除去がかなり進み、8時間処理で約50%が除去された。しかし、野知¹¹⁾によればシュウ酸は120時間の微生物処理でも分解されない。一方、3.1で述べたように、シュウ酸は容易に凝集沈殿されることから、シュウ酸は活性汚泥によって分解されたのではなく、凝集等の作用によって除去されたと考えられる。

塩素化カルボン酸の場合はジクロロマレイン酸の除去率が10%、トリクロロ酢酸の除去率が0%と、ほとんど除去されなかった。これらの化合物は活性汚泥処理によって分解されず、活性汚泥による凝集、吸着等の作用によっても除去されない。

3.3 吸着剤処理

猪狩はマグネシア系吸着剤 M-511 を用いて、クラ

フトパルプ漂白工程廃水の吸着剤処理を行い、COD、色度およびリグニンの除去率が、それぞれ 75~80%、90~95% および 85~90% という良好な結果を得た¹²⁾。

本実験では、M-511 および活性炭を用いて、モデル漂白廃水であるリグニンの塩素処理廃水およびその廃水成分の吸着剤処理を行った。結果を表 2 および表 3 に示す。塩素処理廃水の場合は、活性炭および無機吸着剤処理による有機成分の除去率は 80% と比較的高かった。しかし、塩素化カルボン酸の場合は両処理による除去率が 10~20% にすぎなかった。一般に、低分子量脂肪酸カルボン酸のような水に対する親和性の高い化合物を、吸着剤処理で除去することは難しいと考えられる。

4. 総括

リグニンの塩素処理廃水および廃水の主要成分である脂肪酸カルボン酸類を凝集沈殿処理、活性汚泥処理および吸着剤処理し、それらの除去特性を検討した。結果を以下に総括する。

1) 塩素処理廃水の凝集沈殿処理の場合、添加量 150 mg/l で除去率は 80% に達するが、それ以上添加量を増加しても、除去率は向上しなかった。凝集沈殿処理による脂肪酸カルボン酸類の除去率は、0~80% と化合物によって大きく異なった。この相違は各カルボン酸と凝集剤のアルミニウムイオンとが作る不溶性キレート化合物の安定性の差に基づく。

2) 脂肪酸カルボン酸類の中で、フマル酸、コハク酸、マレイン酸、クロロマレイン酸およびクロロフマル酸は微生物によって分解される。一方、シュウ酸、トリクロロ酢酸およびジクロロマレイン酸は分解されなかった。ジクロロマレイン酸およびトリクロロ酢酸は活性汚泥処理でも除去されないが、シュウ酸の場合

は約 50% が除去された。

3) 塩素処理廃水の吸着剤処理による有機成分の除去率は、約 80% と比較的高かった。一方、塩素化脂肪酸カルボン酸の吸着剤処理による除去率は、10~20% と低かった。

謝 辞

種汚泥を供与され、汚泥の培養法についてご教示下さった微生物工業技術研究所廃水処理研究室の太宰宙郎室長に厚く感謝いたします。

引 用 文 献

- 1) M. Ota, W. B. Durst and C. W. Dence : *Tappi*, **56**, 139 (1973)
- 2) 島田謹爾 : 紙パ技協誌, **31**, 97 (1977)
- 3) 金沢健治, 細谷修二, 中野準三 : 紙パ技協誌, **31**, 399 (1977)
- 4) J. L. Betts and G. G. Wilson : *J. Fish. Res. Board Can.*, **23**, 813 (1966)
- 5) 金沢健治, 小沢祥司, 細谷修二, 羽生 功, 中野準三 : 第 30 回日本木材学会講演要旨集, p. 262 (1980)
- 6) A. Salmony and H. Simonis : *Ber.*, **38**, 2588 (1905)
- 7) 工業排水試験法, JIS-K-O 102-1971, p. 30
- 8) 原口隆英 : 紙パ技協誌, **29**, 289 (1975)
- 9) 佐藤孝彦 : 下水道協会誌, **3**, 36 (1966)
- 10) E. E. Cohn, P. K. Stumpf : “コーン・スタンブ生化学”, 東京化学同人, 東京, (1968)
- 11) 野知啓子 : 用水と廃水, **22**, 1285 (1980)
- 12) 猪狩倅将 : 化学と工業, **31**, 282 (1978)

(受理 57.2.17)