漂白排水の AOX 除去への UASB 法適用実験

日本製紙(株)技術企画部 二艘木 司
江津工場 河原 正義
石川島播磨重工業(株)技術研究所 福永 栄, 北山 和茂

Studies on the removal of AOX from bleach plant effluent by a UASB process

Tsukasa Nisogi and Masayoshi Kawahara
Nippon Paper Industries Co., Ltd.

Sakae Fukunaga and Kazushige Kitayama
Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.

Removal of COD and AOX (Adsorbable Organic Halide) from bleached sulfite pulp mill effluent was studied with the objective of applying a UASB process for AOX control at bleached pulp mills. A mixture of chlorination stage filtrates and evaporator condensate (2 : 1) was supplied to a 30 liter UASB reactor. It was treated successfully, achieving about 85% removal of COD and 40% to 50% removal of AOX under a COD space load of 17 kg/m³/d at 35°C. When the reactor was fed with a mixture of alkaline extraction stage filtrates and evaporator condensate (2 : 1), COD and AOX removal ratios were about 80% and about 30% respectively, under a COD space load of 12 kg/m³/d at 35°C. The AOX removal was found to be inversely proportional to COD space load.

1. はじめに

パルプの漂白時に生じる有機塩素化合物は環境問題の一つとして注目されている¹⁾。しかし有機塩素化合物には多種多様あり、低分子量のもので塩素化酸、塩素化フェノールなど約 200 種が解明されているが全体の 8, 9 割を占める高分子量のものは解明はむずかしく²⁾、それらの挙動はトータルの有機塩素化合物を特定の方法で測定して研究されることが多かった。有機塩素化合物の指標としては、AOX (Adsorbable Organic Halide³⁾⁴⁾) が広く用いられている。

漂白排水中の AOX の低減方法については多くの研究開発がされてきた。その方法はプラント内での低減と排水処理による除去とに大別される。前者の方法には酸素漂白、二酸化塩素添加、オゾン漂白、漂白前のパルプ洗浄方法の改良などがあり、後者の方法としてはアルカリによる加水分解や凝集沈殿などの物理化学処理、曝気ラグーンや活性汚泥法などの生物処理が挙げられる¹⁾⁵⁾。

物理化学処理の実施例には次のものがある。Dorica¹⁾はクラフトパルプ(針葉樹)の漂白排水(塩素

白水)に NaOH または Ca(OH)₂ を加えて pH 11.0 に調整することにより各々 AOX 除去率 54%, 67% を得た。Milosevich & Hill⁶⁾ は針葉樹クラフトと新聞用紙(newsprint)の漂白排水(酸性排水量:アルカリ性排水量=70%:30%)に石灰泥(Lime mud)とアルカリ性硫化物含有液(Alkaline sulphide process liquor)を加えることにより 50°C, 1 時間の反応時間で低コストで AOX 除去率 60~70% を得た。このときの最終排水 pH は 8~9 であった。Shariff & Houde⁷⁾ はクラフトパルプ漂白排水にバークボイラ灰(Bark boiler ash)を加えることによる AOX の除去とアルカリ性加水分解の役割を示した。Caron & Reeve⁸⁾ はクラフトパルプ漂白排水に 290 nm 以下の紫外線を照射して高分子有機塩素化合物の除去が可能なこと(AOX 除去率 47%)を示した。

一方、生物処理の実施例として、曝気ラグーンや活性汚泥法により 50%前後の AOX 除去率が得られているいくつかの例が紹介されている¹⁾⁴⁾。漂白排水の二次生物処理設備を設けたとき放流先の生態系への影響が認めれないという報告²⁾から、生物処理が漂白排水中の有機塩素化合物の生物への影響を軽減しているこ

とが示唆される。これらの生物処理における AOX 除去のメカニズムは、吸着や沈殿のみによって生じているのではなく微生物による分解も起こっていると推論されている³⁾。曝気ラグーンでの AOX 除去は凝集と生物への吸着および底層への沈殿により達成され、底泥上層では AOX の無機化が起きると考えられている²⁾。

現在、AOX の低減策としてはプラント内での低減(無塩素漂白など)の動きが活発である⁵⁾が、オゾン漂白を採用しない限り AOX を完全に除去することはできない。排水処理での除去方法としては物理化学処理と生物処理を直列につなげるフロー⁶⁾などが提案されている。しかしながら、薬剤などのランニングコストや生物処理に要する広い敷地の問題があり、より低コストかつコンパクトな AOX 除去技術が求められている。

嫌気性処理は新しい AOX 除去技術として注目されている。嫌気性細菌は有機塩素化合物を還元的に脱塩素化する能力を持ち、そのため漂白排水の有機的に結合した塩素の 30~60% を非常に急速に除去できる⁴⁾といわれる。Clark et al.⁴⁾ は実験室規模の消化槽、嫌気性濾床およびポリウレタンフォーム流動床を用いて、ラジアータ松 (radiata pine) のクラストパルプ漂白排水に C 源としてグルコースまたはメタノールを加えて処理し、水理学的滞留時間 12 時間の流動床で約 55% の AOX 除去率を達成した。Fitzsimons et al.⁹⁾ は針葉樹クラフトパルプの酸素漂白排水に C 源としてメタノールを加え回分式のバイアル瓶または嫌気性濾床で処理して、分子量が大きくなるほど溶解性 AOX の脱塩素化と分解率が低下することを示した。佐々木ら¹⁰⁾ は回分実験で 100 mg/l の 2-クロロフェノールが約 1 日で分解されることを示し、ジクロロフェノールやトリクロロフェノールの分解についても検討した。嫌気性処理技術のランニングコストの低さはよく知られているところであるが、更に敷地面積の削減が達成できれば有力な AOX 除去技術となり得ることが期待される。

著者らは嫌気性処理技術の一つの UASB 法に着目し、その漂白排水への適用を検討した。UASB 法 (Upflow Anaerobic Sludge Blanket process=上昇流嫌気性汚泥ブランケット法、または Upflow Anaerobic Sludge Bed Process=上昇流嫌気性汚泥床法) は 1970 年代にオランダで開発された。メタン生成細菌などの集塊化した直径 1~3 mm の粒子 (グラニュール) が充てんされたリアクタで高速メタン発酵する技術である。グラニュールにより単位容積あたりの反応速度が飛躍的に高まったのでリアクタの小型化が可能とな

り、ランニングコストの低さという長所に加え敷地面積は活性汚泥法の数分の一という画期的な技術となった。充てん材不要、流動化のエネルギーが少ないなどの利点もあるため、同時期に開発された他の嫌気性処理技術の実機実績をはるかに凌いで世界的に急速に普及が進んでいる¹¹⁾¹²⁾。紙パルプ排水への適用も Habets らにより実機で実証されてきた¹³⁾¹⁴⁾¹⁵⁾。

本研究では、AOX を含む漂白排水に UASB 法を適用した場合の AOX 除去率および設備小型化の程度を調べるため、容量 30 l の UASB 法ベンチプラントを 1991 年 6 月から 9 月まで日本製紙株式会社江津工場 (当時、山陽国策パルプ株式会社) に設置し、実排水の通水実験を行った。その結果、塩素白水中にエバポレータ凝縮液を 50% (v/v) 添加して通水したときには COD_{Cr} 容積負荷 16~18 kg/m³/d で AOX 除去率 35~59%, COD_{Cr} 除去率 82~87% を得た。アルカリ白水中にエバポレータ凝縮液を 50% (v/v) 添加して通水したときには COD_{Cr} 容積負荷 13~14 kg/m³/d で COD_{Cr} 除去率 78~85% を得たが AOX 除去率を維持するには負荷を下げる必要があった。前者の場合の水理学的滞留時間は 7~8 時間であり、コンパクトな装置で低コストでの AOX 除去が可能なが示された。以下、実験結果を報告する。

2. 方 法

2.1 対象排水

ベンチプラントを設置した日本製紙江津工場では酸性 SP 法によるパルプ製造を行っている。実験では AOX を含有する漂白排水として塩素処理工程からの塩素白水およびアルカリ抽出工程からのアルカリ白水を用い、また C 源としてエバポレータ凝縮液を用いた。各排水の水質分析例を表 1 に示す。塩素白水とアルカリ白水の有機物濃度は、そのままでは嫌気性処理 (メタン発酵) が困難と思われる濃度である。これに対しエバポレータ凝縮液の有機物濃度は高く、酢酸を主成分としメタン発酵が可能なが実証されている¹⁶⁾。

実験では塩素白水またはアルカリ白水中に、その 50% (v/v) のエバポレータ凝縮液を添加して通水し、また対照としてエバポレータ凝縮液単独の通水実験も行った。

2.2 実験装置

ベンチプラントのフローの概要を図 1 に示す。原水貯槽には対象排水を所定の比率で混合、調整した原水を定期的に投入する。原水は原水ポンプで循環水槽に送られ、分配管を経て戻される UASB 上澄水とともに流入ポンプで UASB リアクター底部に注入される。次

表 2 運転条件

Run	期 間	原水組成	原水ポンプ流量	リアクタ温度
1	6月11日 ～7月18日	アルカリ白水+エバポレータ凝縮液 (2:1)	16～79 l/d	35℃
2	7月19日 ～7月29日	エバポレータ凝縮液	14～27 l/d	35℃
3	7月29日 ～8月21日	塩素白水+エバポレータ凝縮液 (2:1)	62～122 l/d	35℃

UASB リアクタ容積: 30 l

写真 1 種汚泥として用いたグラ
ニүүл汚泥の SEM 写真

2.4 分析方法

原水と処理水について pH, COD_{Cr} , COD_{Mn} および AOX を測定した。 COD_{Cr} は大飼の簡略法¹⁸⁾, COD_{Mn} は JIS-K 0102¹⁹⁾ によった。AOX は三菱化成製の TOX-10 Σ 型分析装置を用いて活性炭吸着—燃焼—電解電量滴定の方法(文献²⁾ 参照)で測定した。バイオガス組成はメタンをガスクロマトグラフ(FID)で硫化水素を酢酸鉛の検知管で測定した。

3. 結 果

各 Run の原水流量, COD_{Cr} 容積負荷, バイオガス発生量, 流入 COD_{Cr} あたりのメタン発生量の経時変化を図 2 に, 水質の経時変化を図 3 に示す。

アルカリ白水の処理を目的とした Run 1 では, COD_{Cr} 容積負荷 $3 \text{ kg/m}^3/\text{d}$ から運転開始し段階的に負荷を上げていった。リアクタ温度は $34 \pm 1^\circ\text{C}$ に維持された。原水の pH は 3.3 ± 0.1 であったが原水あたり $0.3 \sim 1.2 \text{ g/l}$ の NaOH 添加でリアクタ pH は $6.3 \sim 7.1$ に維持された。ガス発生量は負荷の上昇にほぼ追従し, 原水流量の約 2 倍強のガスが発生した。ガス中の CH_4 含有率は $60 \sim 69\%$, H_2S 含有率は $0.4 \sim 1.2\%$ であった。 CH_4 発生量/流入 COD_{Cr} の比

はパルプの樹種が針葉樹のとき(図 2 中の LN)にいくらか低下したが, それ以外(樹種が広葉樹のとき)は 0.3 以上を維持した。 COD_{Cr} と COD_{Mn} の除去率は負荷が上昇しても大幅に変化せず各々 $80 \sim 90\%$, $70 \sim 80\%$ であったが, AOX 除去率は負荷の上昇に伴い低下した。運転 33 日目に COD_{Cr} 容積負荷を $14 \sim 15 \text{ kg/m}^3/\text{d}$ に上げたところ, ガス発生量の著しい低下が見られた。しかし直ちに負荷を元にもどしたところ回復した。

安定運転ができた最大負荷は Run 1 では COD_{Cr} 容積負荷 $13 \text{ kg/m}^3/\text{d}$ であった。このときの水質は次のとおりである。

原水 COD_{Cr} 6,220 mg/l	処理水 COD_{Cr} 937 mg/l (除去率 85%)
COD_{Mn} 1,300	COD_{Mn} 354 (除去率 73%)
AOX 9.7	AOX 7.3 (除去率 25%)

Run 2 では対照として, エバポレータ凝縮液単独の処理を目的とした。リアクタ温度は $35 \pm 1^\circ\text{C}$ に維持された。原水 pH はもともと 1.9 ± 0.1 であったが, パルプ製造工程で使用する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 液(約 30%)を原水に対し約 2% (v/v) 添加し pH 約 4.7 まで中和して通水した。その結果, NaOH 添加なしにリアクタ pH は $7.4 \sim 7.5$ に維持された。ガス発生量は原水流量の 7～8 倍, ガスの CH_4 含有率は $67 \sim 69\%$ であった。

COD_{Cr} 容積負荷 $12.8 \text{ kg/m}^3/\text{d}$ のときの水質は次のとおりである。

原水 COD_{Cr} 14,480 mg/l	処理水 COD_{Cr} 1,360 mg/l (除去率 91%)
COD_{Mn} 3,160	COD_{Mn} 470 (除去率 85%)

Run 3 では塩素白水の処理を目的とした。パルプの樹種は広葉樹主体であった。リアクタ温度は $36 \pm 1^\circ\text{C}$ に維持された。原水 pH は Run 2 と同様 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 液で pH 約 4.7 まで中和して通水したが, 原水あたり $0 \sim 0.6 \text{ g/l}$ の NaOH 添加でリアクタ pH は $7.0 \sim 7.3$ に維持された。原水流量の 2 倍強のガスが発生し, ガス中の CH_4 含有率は $74 \sim 77\%$ であった。 CH_4 発生量/流入 COD_{Cr} の比はパルプの樹種が針葉樹のとき

図2 UASB リアクタの運転条件およびガス発生の経時変化

(図2中のLN)にもほとんど低下せず0.35程度に維持された。

最終的に COD_{Cr} 容積負荷 $17 \text{ kg/m}^3/\text{d}$ で1週間運転したが代表的な水質は次のとおりである。

原水 COD_{Cr} 5,050 mg/l	処理水 COD_{Cr} 620 mg/l (除去率88%)
COD_{Mn} 1,060	COD_{Mn} 290 (除去率73%)
AOX 11	AOX 6.0 (除去率40%)

アルカリ白水の場合 (Run 1) と違い、高負荷条件下でもガス発生量の低下は見られず、また AOX 除去率も40～50%が維持された。

4. 考 察

図2および図3をもとに COD_{Cr} 容積負荷と COD_{Cr} , COD_{Mn} および AOX 除去率の関係を図4, 図5, および図6にまとめた。 COD_{Cr} 容積負荷 $5 \text{ kg/m}^3/\text{d}$ 以下のときの低い除去率は、スタートアップ後の運転日数が浅いためと考えられる。そのデータを除いて考察すると

COD_{Cr} 除去率, COD_{Mn} 除去率ともエバポレータ凝縮液単独通水の Run 2 が最も高く、次いで塩素白水主体で通水した Run 3 であり、アルカリ白水主体で通水した Run 1 が最も低かった。しかし Run 1 でも COD_{Cr} 容積負荷を $12 \text{ kg/m}^3/\text{d}$ 以下にすれば COD_{Cr} 除去率85%を維持できた。

今回、用いた排水は SO_3 や有機塩素化合物など微生物に阻害的な物質を含んでいると思われる。実際、グラニューク汚泥に基質(酢酸塩)と排水をいろいろな比率で添加してメタン生成速度を比較する回分実験を実施したところ、排水添加割合増加によりメタン生成速度のある程度の低下が認められた。それにもかかわらず、今回の実験では易分解性排水を対象とした場合にはそれほど見劣りしない負荷と除去率を達成することができた。その理由は UASB リアクタ内の微生物濃度が極めて高いことのほか、必要な栄養塩を添加したこと、UASB リアクタ上澄水の循環による阻害物質の

図 3 UASB リアクタの水質の経時変化

図 4 COD_{Cr} 容積負荷と COD_{Cr} 除去率の関係

図 5 COD_{Cr} 容積負荷と COD_{Mn} 除去率の関係

図 6 COD_{Cr} 容積負荷と AOX 除去率の関係

希釈効果があったためと考えられる。

一方、AOX 除去率も Run 1 (アルカリ白水) より Run 3 (塩素白水) の方が高かった。この結果は、塩素白水中の AOX がより低分子だとすれば、生物処理で低分子の AOX が除去されやすいという報告⁹⁾と一致する。また AOX 除去率は負荷が高まるほど低下する傾向が見られた。活性汚泥法⁹⁾や嫌気性消化槽、嫌気性濾床⁴⁾でも AOX 除去率が HRT (水理学的滞留時間) に逆比例するという報告がある。しかし嫌気性流動床では AOX 除去率と HRT の間に明瞭な関係はなかった⁴⁾。本実験での AOX 除去率は Run 3 で 40~50% であり、他の生物処理における除去率と同じレベルである。しかし、この除去率が HRT 7~8 時間で得られていることは、他の報告の大部分が日単位のオーダーで実施されている点⁴⁾²⁰⁾と比べて注目に値する。

酸性 SP 法による紙パルプの漂白排水に UASB 法を適用する場合、実験した範囲内で最もメリットが大きいのは塩素白水に C 源としてエバポレータ凝縮液を加え、またアルカリとしては水酸化マグネシウムを添加して行うケース (Run 3) であると考えられる。この場合、UASB 法の導入は次の効果をもたらすと予想される。

- ① HRT 10 時間以下という小型のリアクタで COD_{Cr} 除去率 85%、AOX 除去率 40% が得られるので、公共用水放流のため簡単な後処理を付加するとしても、小さい敷地面積での処理が可能である。
- ② 好気性処理と比べ曝気動力が不要であり、余剰汚泥発生量も大幅に削減できるという嫌気性処理の特徴が、後処理を付加しても生かされるのでランニングコストが安価である。
- ③ UASB リアクタでより毒性の強い低分子 (分子

量 400~1,000 以下) の AOX²⁷⁾ が除去されたいとすれば、AOX の放流先への影響を低減する効果は見掛けの AOX 除去率より大きい可能性がある。

今回、亜硫酸パルプの漂白排水を対象に実験を行ったが、クラフトパルプも対象にしたデータの蓄積が今後の課題として残っている。

なお本研究の実施にあたり、日本製紙株式会社江津工場の各位の多大な協力があつたことを記する。

参考文献

- 1) Dorica, J. : Journal of Pulp and Paper Science 18 (6), p. J 231-J 237 (1992)
- 2) 泥谷直大: 紙パルプ技術タイムス (3), p. 29-44 (1991)
- 3) 飯塚堯介: ALPHA (2), p. 2-10 (1991)
- 4) Clark, T. *et al.* : Appita 45 (6), p. 397-402 (1992)
- 5) 細谷修二: 紙パ技協誌 46 (11), p. 1344-1361 (1992)
- 6) Milosevich, G. M. and Hill, D. A. : Pulp and Paper Canada 93 : 3, p. T 77-T 83 (1992)
- 7) Shariff, A. and Houde, J. Jr. : Journal of Pulp and Paper Science 17 (5), p. J 144-J 149 (1991)
- 8) Caron, R. J. and Reeve, D. W. : Pulp and Paper Canada 93 : 8, p. T 209-T 213 (1992)
- 9) Fitzsimons *et al.* : Environ. Sci. Technol. 24 (11), p. 1744-1748 (1990)
- 10) 佐々木素喜ら: 水環境学会誌 15 (2), p. 113-120 (1992)
- 11) Lettinga G. *et al.* : Biotechnology & Bioengineering XXII, p. 699-734 (1980)
- 12) 原田秀樹: 水質汚濁研究 10 (11), p. 661-665 (1987)
- 13) Habets, L. H. A. and Knelissen, J. H. : Pulp & Paper (April), p. 66-69 (1985)
- 14) Maat D. Z. and Habets L. H. A. : Pulp & Paper CANADA 88 : 11, p. T 410-T 414 (1987)
- 15) Hack, P. J. F. M. *et al.* : 5th International Symposium on Anaerobic Digestion, p. 647-650 (1988)
- 16) 二瓶 啓: 紙パ技協誌 37 (6), p. 523-529 (1983)
- 17) 茂木浩一: 食品機械装置 (6), p. 65-79 (1991)
- 18) 犬飼兼一: 水処理技術 (1974)
- 19) JISK 0102
- 20) Oleszkiewicz, J. A. *et al.* : Water Environment Research 64 (6), p. 805-810 (1992)