新たな廃水処理技術の開発

—膜技術の改良開発—

三菱化工機㈱研究開発部 田 巻 昭 夫

Development of a new wastewater treatment technology

—Improvement of membrane technology—

Akio Tamaki

Mitsubishi Kakoki Kaisha, Ltd.

In recent years, the contaminant load in the bleaching process is reduced by installation of oxygen delignification facilities and by the improvement of bleaching sequence. The components in contaminant change, and the molecular weight of the components is becoming lower.

Changes of effluent properties from bleaching process will degrade COD recovery performance in UF membrane facility. In order to improve this COD recovery performance, the experiment of membrane for E/O stage effluent is carried out. In UF membrane process, most part of higher molecular weight components (more than several ten thousand) and about 50% of ten thousand molecular weight components are removed, resulting in 50 to 60% of COD recovery. As for color and AOX, the recovery capacity was more than that for COD.

The processing system, in which UF membrane is combined with RO membrane, is studied to improve COD recovery capability. In this system, permeate from UF membrane is processed by RO membrane and it is found that COD recovery capability improved from 53.5% to 67.0%.

It is also confirmed that the recovery capability for both color and AOX can be improved.

1. はじめに

近年、フロンなどによるオゾン層の破壊、CO₂に代表される温室効果ガスによる温暖化など、地球規模的な環境汚染が各国で、国の相互間で大きな社会問題となっている。一方、国内でも閉鎖性水域の汚染、有機溶剤に汚染される地下水、まずい・臭い水に代表される水道水源の汚濁など、自然環境の破壊が進行しつつあり環境保全型社会の形成が望まれている。

従来より製紙業界においても、新しい技術の開発・工程の改善・廃水処理設備の充実を計って環境改善の努力を行っている。

本報告は紙・パルプ産業の環境問題の中で、特にCOD・色度などの汚濁が高い漂白工程のアルカリ抽出段に注目し、弊社において実用化してきた膜処理法の改良・検討を行ったので紹介する。

2. パルプ製造工場の漂白工程廃水概要及び膜処理

従来、パルプ製造工場の廃水の中で漂白工程の汚濁負荷は大きな部分を占めている。この漂白廃水の汚濁発生は通常第1段目の塩素処理および、第2段目のアルカリ抽出処理で大部分を占める。しかし、近年、酸素脱リグニン設備(OB)が開発されて各社が設置するようになり、漂白工程の改良と相まって汚濁負荷は著しく低減され廃水中の汚濁成分の分子量分布も小さな方に移行している。

現在、一般に設置されている廃水処理設備のベースとなる処理方法は生物処理と凝集沈澱処理である。漂白工程廃水をはじめとして、各工程から排出される廃水は必要に応じて、その性状の違いでそれぞれに前処理が行われて生物処理される。生物処理設備に対する負荷の増大は、同じ設備の新設か前処理による負荷の軽減が考えられるが、後者の例が次頁に示す図1である。これは弊社における漂白工程廃水の膜処理の実施

図1 漂白工程における膜処理設備の実施例

例である。COD除去を目的として10年ほど前から順調に稼働している設備で4,000 m³/日の処理能力がある。

当初はCODの回収率を75%以上を維持していたが、前述のようなOB設備の導入によりその回収率は50~60%程度まで低下している。

3. 漂白工程廃水の膜処理法の改良

表1にBKP廃水の分析例を、図2にE/O白水の分子量分布を示す。表1でみるとE段または、E/O段のCOD値が1,000 mg/l前後、色度が3,000~6,000 mg/lとなっており、これは従来の値(OBなし)に比べると低くなっている。また図2の分子量分布図のE/O廃水(原水)をみるとMW=2,266, 8,263, 28,136に相対濃度のピークが3点みられる。従来のものもそのピークは、ほぼ同じような位置に3点みられるが、高分子量域(MW=28,136)のピークが相対的に低下しており、低分子化していることが観察される。従来の膜処理法ではUF膜により処理を行っているが、汚濁物質の低分子化に伴ってCODの回収率が低下したためUF膜からRO膜の領域の分画を必要としている

図2 BKP廃水分子量分布図

ことが明らかである。

4. 実験結果と考察

実験を始めるに当たり、漂白廃水に実績のあるUF膜と同等の取扱い(SS分の許容度、対薬品性、耐熱性)ができるOR膜を考慮したが、SS分に対して高い許容度をもつものは市販品では得られず、スパイラル型の膜を採用した。表2にUF膜、表3にRO膜の実験条件を示し、図3に実験装置のフローシートを示す。

4.1 UF膜(NTR-7410, ルーズRO膜)処理実験

図4に原水の濃縮倍率に対する透過水流束(以下透過水Flux)を、図5に循環水CODに対する透過水

表1 BKP廃水分析例

	E or E/O 段廃水				
	OB 有			OB 無	
	A工場	B工場	C工場	B工場	C工場
pH (-)	11.3	10.5	10.8	10.2	10.5
SS (mg/l)	33	35	105	23	100
TS (mg/l)	—	4,000	5,850	—	6,700
COD (mg/l)	990	750	1,120	1,252	1,900
色度 (度)	3,000	3,500	5,900	11,053	6,500
AOX (mg/l)	80	50	—	—	—

表2 UF膜実験条件

対象液	BKP E/O白水
使用膜	UF膜 NTR-7410 (チューブラ型)
モジュール	P18 AP型×4本
膜面積	6.4 m ² (1.6 m ² ×4本)
圧力	5 kg/cm ² (平均)
温度	60℃
L	V: 2 m/sec
濃縮倍率	3倍 & 20倍

表 3 RO 膜実験条件

対 象 液	BKP E/O 白水 UF 膜透過水 (3 倍 & 20 倍)
使 用 膜	RO 膜 NTR-7450 (スパイラル型) RO 膜 NTR-7250 (スパイラル型)
モジュール	S-2 型×1 本
膜 面 積	1.8 m ²
圧 力	20 kg/cm ² (平均)
温 度	60℃ & 40℃ (#7250)
循 環 液 量	10 l/min
濃 縮 倍 率	3 倍 & 20 倍

図 3 実験装置フローシート

図 4 濃縮実験データ (E/O 白水)

Flux を示す。濃縮倍率 1.0 倍のとき透過水 Flux が 180 l/m²Hr, 20 倍濃縮時で 140 l/m²Hr と透過水 Flux の低下が小さくよい結果が得られた。

図 5 は循環水 COD と透過水 Flux との関係を見たものである。

図 6 に COD 阻止性能を示す。これは膜面を流れる循環水と流出する透過水の COD の関係を見たものである。低濃縮倍率の阻止率は 82.3%, 高濃縮倍率では 95.2%と高くなっている。

図 7 は COD と同じように色度についてみたもので、低濃縮倍率の阻止率は 98.3%, 高濃縮倍率では 98.6% と COD に比べると非常に高い阻止率を示している。図 2 には原水の分子量分布を示したが、同時に膜処理

図 5 濃縮実験データ (E/O 白水)

図 6 濃縮実験データ (E/O 白水)

図 7 濃縮実験データ (E/O 白水)

水についても示している。原水は相対濃度のピークが MW=28,000, 8,300, 2,300 の 3 点に見られるが、処理水は MW=8,300, 2,300 の 2 点にのみピークが見

られ、最も大きな分子量のピークがなくなっている。

次にこの濃縮実験をベースに任意の濃縮倍率における膜処理性能の安定性をみるために連続実験を行った。その結果を図8に示す。横軸に実運転時間を、縦軸に透過水 Flux をとった。

RUN-1~10 は循環水の濃縮倍率が3.0 倍、RUN-11~14 は20.0 倍で運転を行った。RUN-1~10 は透過水 Flux が200~140 l/m²Hr の間で徐々に低下しており、各 RUN の運転継続時間は150~200 Hr で、各々の RUN の間では薬液による膜洗浄を行っている。

RUN-11~14 は180~120 l/m²Hr の間で低下しており、膜面に接触する液の濃度が高い分だけ透過水 Flux が低くなっている。各 RUN の運転継続時間は平均的にみて200 Hr 前後である。表4に連続実験にお

ける水質分析の結果を示す。

ただし、この値は濃縮倍率20.0 倍で運転したときの平均値である。

4.2 RO 膜 (NTR-7450) 処理実験

RO 膜の濃縮実験の結果を、UF 膜と同じ図4~7に示す。対象となる原水は前述のUF 膜の透過水である。図4、5に示すように濃縮倍率及び循環水 COD に対する透過水 Flux はUF 膜の場合と若干異なり、濃縮倍率が高くなると急激に低下している。透過水 COD の除去性能を図6でみるとCOD 阻止率は88~97%の範囲にある。UF 膜に比べCOD の絶対値は低いあまり大きな差は認められない。

しかし、黒丸に点線で示すようなUF 膜の処理性能のときもあるので、必ずしも本RO 膜がUF 膜に対し

図 8 UF 膜連続実験データ

表 4 連続実験の水質分析値

	COD					色 度				
	UF			RO		UF			RO	
	原廃水 (mg/l)	濃縮水 (mg/l)	透過水 (mg/l)	濃縮水 (mg/l)	透過水 (mg/l)	原廃水 (mg/l)	濃縮水 (mg/l)	透過水 (mg/l)	濃縮水 (mg/l)	透過水 (mg/l)
平均 値	698	6,057	395	1,128	91	3,340	43,452	1,047	3,156	44
最 大 値	1,340	13,500	761	2,433	140	5,700	78,490	1,938	7,545	100
最 小 値	400	588	233	700	66	1,450	12,166	513	1,586	11
デ ー タ 数	39	41	59	22	24	44	46	72	37	37

積算使用時間：3,305 Hr (UF 膜, ×20・RO 膜, ×3)

図 9 RO 膜連続実験データ

優位性が小さいとは考え難い。

また、材質の異なる膜(NTR-7250)についても比較のために実験を行った。

この膜の NaCl の阻止率は 50% で、膜のグレードとしては同じであるが透過水の COD は、7450 膜よりも非常に低くほぼ半分の値であり分離性能は高い。

しかし、この膜は耐熱性、耐 pH 性の点で取扱が微妙で実用化が難しいと考える。

図 7 に同じように色度の処理性能を示す。循環水色度に対する透過水色度は UF 膜に比べて傾きが緩やかであり、高濃度の色度に対し高い除去性能を示している。7250 膜は UF 膜とはほぼ同じ傾きであり、低濃度の色度に対しては非常に高い除去性能を示すが、濃度が高くなると 7450 膜と同じ程度になっている。更に循環水色度が高くなった場合は、7450 膜よりも透過水の色度が高くなるような傾向がみられる。図 9 に濃縮実験をベースにして連続実験を行った結果を示す。

UF 膜にくらべると透過水 Flux の低下が急激で洗浄を行う頻度が高い。しかし膜の回復性は良好である。この連続実験における水質分析の結果を表 4 に示す。この値は連続実験の期間中のデータの平均値である。

4.3 ま と め

COD の回収率を改善するために UF 膜と RO 膜を組み合わせた処理の概要は次のようなものである。設備費をできるだけ抑えるために濃厚透過水のみを RO 膜処理することを考慮したもののマテバラを次頁の表 5 に示す。

UF 膜

平均の透過水 Flux : 約 185~160 l/m²·Hr.

運転継続時間 : 約 200 Hr (膜の洗浄回復性 良好)

	原 水	透 過 水	回 収 率
COD (mg/l)	700	342	53.5%
色 度 (mg/l)	3,500	505	86.3%

RO 膜

平均の透過水 Flux : 約 153 l/m²·Hr

運転継続時間 : 約 100 Hr (膜の洗浄回復性 良好)

	原 水	透 過 水	回 収 率
COD (mg/l)	553	177	68.5%
色 度 (mg/l)	1,153	44.6	96.2%

以上、E/O 白水の膜 2 段処理は安定した運転が可能で膜の洗浄回復性も良好であることが確認できた。また UF 膜の COD 回収率は 54%、色度回収率が 86% であり COD の回収率が低い、RO 膜を組み合わせることにより COD の回収率が 15%、色度については 10% 改善できることが分かった。

また、設備費の増加は避けられないが、UF 膜透過水を全量 RO 膜処理した場合の試算では COD 回収率は 82%、色度回収率 99% となり、除去性能が格段に向上することも分かった。近年、マスコミ等に取り上げられて注目された AOX の回収率は UF 膜で 68% で、RO 膜処理を行うことで 75% まで改善できることも分かった。

膜処理の濃縮水は表 5 の付図に示すように濃縮缶へ送ることになる。その際、濃縮缶・回収ボイラーに対する濃縮水中の塩類の影響が考えられる。UF 膜は食塩をはじめ無機塩の濃縮を起こさないで濃縮水の黒液への回収は可能で操業実績もあるが、RO 膜の場合、食塩阻止率が 50% あり、漂白初段の 2 酸化塩素置換率を高くする、あるいは何らかの脱塩を行うなどの処置が必要と考えられる。

あ と が き

漂白廃水の性状の変化による UF 膜の COD 除去性能の低下を、RO 膜を組み合わせることにより改善できることが確認できた。また、AOX なども COD 以上の回収率で除去できることも分かった。しかし、膜 2 段処理は汚濁成分の除去性能の向上が期待できる反面、設備費の増大、ランニングコストの増加、取扱いが複雑になるなどの問題点もある。

従って、SS 分に対する許容度の高いチューブラー型の 7450 膜の開発による膜 1 段処理が望まれ、膜メーカーの膜開発の英断に期待するものである。