研 究 報 文

タイにおける小規模パルプ・製紙工場の廃水处理（第1報）
 カジノキ (*Broussonetia papyrifera*) 紙製造工場廃水の分析

日本ワコン株式会社 技術部 和田 洋 六
 カセサート大学 農業・農芸品改良研究所 ブサリン・コンセリ
 カセサート大学 科学器械センター ヌサラ・シンブアトン
 カセサート大学農業・農芸品改良研究所 KU-JICA プロジェクトユニット 小 林 良 生

Waste Water Treatment Technology for Small Scale Pulp and
 Paper Mills in Thailand (Part 1)
 Analysis of the Present Situation of Machine and Hand Made
 Paper Mills from Paper Mulberry

Hiromutsu Wada

Technical Division, Nihon Wacon Co., Ltd.

Bussarin Khongseri

Kasetsart Agricultural and Agro-Industrial Products
 Improvement Institute (KAPI),
 Kasetsart University

Nusara Sinbuthong

Scientific Equipment Center, Kasetsart University

Yoshinari Kobayashi

Kasetsart University KAPI, KU-JICA Project Unit

和田洋六

ブサリン・コンセリ

ヌサラ・シンブアトン

小林良生

Despite the declining tendency of small-scale mills producing hand and machine made washi, corresponding mills in northern Thailand which mainly use paper mulberry are gradually increasing in number. In spite of all the attention currently given to environmental conservation, the waste water treatment situation has not yet been so far clarified. The authors therefore surveyed and analyzed waste water from one pulp mill (Sawankalok), three hand-made paper mills (Sawankalok and Samutsakhon), two pulp and hand-and machine-made paper mills (Sawankalok and Chiang-mai), and two hand-made paper mills (Bangkok).

Analysis showed that effluent volumes of waste water from pulping and paper-making processes from paper mulberry (*Broussonetia papyrifera*) were as follows.

Soaking process before cooking	8.0~11.2 times volume/paper mulberry white bark kg (air dry)
Cooking process	6.0~8.5 times
Cleaning process for pulp	16.0~22.4 times
Bleaching and screening process	10.5~11.2 times
Washing process	21.0~22.5 times
Process of paper making by machine	around 50 times

These several different sources of waste water were mixed and the whole was discharged into waste ponds consisting of three to seven ponds connected in series and exposed to strong tropical sun light for over to one month, sometimes with aeration and stirring but mostly without aeration. Cooking waste liquor had a high COD concentration of 16,000~22,400 mg/L and was dark in the color but was diluted with waste water from other processes.

Waste water in the final ponds had the following properties, pH 8~9, electric conductivity 0.7~3.1 mS/cm, dissolved oxygen 0.04~5.2 mg/L, COD 70~210 mg/L, and BOD 15~20 mg/L.

Keyword : Paper mulberry, Hand made Paper, Waste water treatment, COD, BOD

分類 : X₄ 排水, H₂ 靱皮繊維, Z₃ 工場紹介

1. 結 言

タイにはカジノキ (*Broussonetia papyrifera*) を原料にして和紙の風合いをもつ紙を造る小規模の製紙工場が北部を中心に百数十もある。この中の5社ほどは機械抄き工場の規模である。カジノキで造られた紙は強じん度で弾性に富み、優美さの点で一般の紙より優れているので付加価値が高く、美術紙、工芸材料、建築材料および書道用紙などとしての用途がある。手抄き紙は小規模生産ではあるが景気の影響を受けることなく比較的安定した価格を維持できるので、この仕事に従事する人々にとっては貴重な収入源となる。これらのパルプ・紙製品はタイ国内での販売はもとより、日本、韓国、台湾、アメリカおよびヨーロッパ各地にも輸出され外貨獲得に貢献している。

パルプ・製紙産業では多くの水が使われるので必然的に多量の廃水が発生する。特に、ベクチン、ヘミセルロースおよびリグニンを多く含む蒸解廃液は外観が黒色で pH と COD 値が高いので公共水域に対する汚濁負荷が高い¹⁾。ところがタイの多くの工場では特別の廃水処理を行わないことで経済性を維持している。環境保全における廃水処理の必要性和効用については概念としては理解されているが実現には至っていない²⁾。これら中小のパルプ・製紙工場は内陸部に広く散在しているので河川や地下水を広範囲にわたって汚濁する可能性がある。大学や公設の研究所での基礎的な

研究は行われてはいるが実務につながる成果が少ない。また、これまで実際の工場における廃水の水質や廃水量の調査も行われていなかったので実態を把握した記録も少ない。汚濁負荷の高い廃水がこれまでのように無処理で公共水域に排出されれば水質汚濁や土壤汚染の環境問題がいずれ大きな社会問題となることが懸念される³⁾。

著者らは国際協力事業団 (JICA) の「タイ農林産物高度利用研究」プロジェクトの一環として、タイ国のカセサート大学内でカジノキを原料にしたパルプ・製紙産業における廃水処理技術研究をとりあげている。本論文ではタイ国内で調査した小規模パルプ・製紙8工場の中から代表的な1工場を選んでその廃水処理の現状と分析結果について報告する。本結果は他の製紙工場の廃水とほぼ同じ性状なので多くの工場を代表するものである。

2. 調査内容

2.1 調査場所

調査した工場は、サワンカロークのパルプ工場1社、サワンカロークとサムサコーンの製紙工場 (手抄き工程) 3社、サワンカロークとチェンマイのパルプ・製紙工場 (手抄きと機械抄き工程) 2社およびバンコク市内のパルプ・製紙工場2箇所の合計8工場である。1998年10月から1999年1月にかけて現地の工場を訪問し、製造装置の寸法測定、廃水の発生工程および水質調査

を行った。試料は現場で測定し一部は大学に持ち帰り分析した。

2.2 水質の測定方法

pH, ORP (酸化還元電位) はガラス電極法, 溶存酸素は隔膜式溶存酸素計, 電気伝導率は電気伝導率計を用いた。吸光度は分光光度計で測定した。COD (化学的酸素要求量) は JIS-K 0102 の 100℃ における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量法, BOD (生物化学的酸素消費量) は JIS-K 0102 の 20℃ における 5 日間の酸素消費量法で行った。

3. 結果と考察

3.1 廃水の流れと処理方法

小規模パルプ・製紙工場ではカジノキの靱皮部を木質部から手ではがし取り, 表皮を除いて白皮とする。白皮は風燥, 分別されて集荷, 貯蔵されているが, これを原料として①浸漬→②水酸化ナトリウムによる蒸解→③水洗→④次亜塩素酸ナトリウムによる漂白→⑤水洗→⑥選別→⑦叩解→⑧抄紙→⑨乾燥の主要 9 工程を経て製品の紙を製造している。

これに伴う廃水は①浸漬廃水②蒸解廃液③蒸解後の水洗廃水 (3 回分) ④漂白・水洗廃水⑤抄紙廃水の混合物である。これらの廃水は無処理のまま大きな廃水貯留用の素掘り池に排出される。汚濁濃度の高い蒸解廃液は間欠的に排出される。タイは国土が広いこともあって多くの工場がこの方式を採用している。池は通常 3~7 個設けられ, これを直列に接続する。1 日に約 200 m³ 発生する廃水は順次この池を通過する。池 1 個の大きさは直径 30 m, 水深 2 m 程度なので 1 池あたりの容積は約 1,400 m³ である。従って, 池が 4 個あれば最初の池に排出された 200 m³ の廃水は, およそ 30 日かかって 4 つの池を順に通過する。通過した廃水はそのまま公共水域に放流される。調査した工場廃水の大半は曝気処理されていない。

本論文で述べるチェンマイの機械抄きおよび手抄き併用の S 社工場には廃水を貯留する池が 4 個あり, 1 池当たり 2~4 台のスクリーポンプ式攪拌機が設置され, 曝気かねて緩やかに攪拌している。したがって, 容量の多い廃水池でも比較的均一化されているので試料水としては適切と判断された。

図 1 に上記 S 社のパルプ・製紙工場の設備配置と廃水の流れ図を示す。この工場では①浸漬②蒸解③水洗④漂白⑤水洗⑥叩解・抄紙の各工程で発生した廃水を間欠的にフローシートの矢印に沿って集め, No.1 から No.4 池の順に通過させ処理水を構外に排出している。

Fig.1 Layout of equipment and flow of waste water in S. paper mill located in Chiang Mai

3.2 廃水池の水質

図 2 に上記①~⑥工程と No.1~No.4 池から採取した廃水の測定結果を示す。

図 2 では②の蒸解工程 (Cooking) の廃液が pH 値 13.78, COD 17,600 mg/L, BOD 11,600 mg/L で水酸化ナトリウムと有機物に由来する pH, COD および BOD 値が高い点に特徴がある。その他の工程廃水①③④⑤⑥はいずれも pH 9 以下, COD, BOD 値とも 500 mg/L 以下である。

図 3 にタイの 4 工場と日本の和紙製造工場から採水したカジノキ蒸解廃液の COD 値の比較例を示す。

タイの蒸解廃液の COD 値は 16,000~22,400 mg/L の範囲であるが, 日本の COD 値は 36,000 mg/L とタイに比べて約 1.8 倍も高い。これは, 日本産のカジノキをソーダ蒸解したときに, 抽出除去されたペクチン, ヘミセルロース, リグニンおよびその分解物などの有機物量が多いことを示している。また, 繊細な原料を使用しているので蒸解度が高く溶出成分濃度が高くなったと考えられる。

図 4 は図 2 の No.1 池から No.4 池の pH, COD, BOD および溶存酸素の変化を示したものである。COD 値は 152 mg/L から 92 mg/L まで直線的に低下

Analitical result of waste water

Item \ Sampling point	① Bark soaking	② Cooking	③ Cooked pulp washing	④ Bleaching	⑤ Bleached pulp washing	⑥ Paper making	No.1 pond	No.2 pond	No.3 pond	No.4 pond
pH	5.90	13.78	8.03	7.77	7.95	8.50	9.00	8.10	8.60	8.89
Electric conductivity (mS/cm)	1.86	4.75	1.76	1.84	1.68	0.77	1.64	1.84	1.80	1.70
Dissolved oxygen(mg/L)	0.06	0.01	0.60	2.95	3.14	4.04	0.00	0.04	0.13	0.35
ORP (mV)	-10	-350	-24	+2	+72	+33	-345	-118	-110	-20
COD (mg/L)	480	17,600	84	88	260	44	152	124	112	92
BOD (mg/L)	350	11,800	50	35	150	24	106	70	38	15
Color	Yellow	Black	Light brown	White	White	Green	Light brown	Light brown	Light brown	Light brown

Fig. 2 Schematic flow and analitical results of waste water

Fig. 3 COD of cooking waste water

し、BOD 値も 106 mg/L から 15 mg/L にまで直線的に低下している。したがって、更に池の数が増えれば COD, BOD とも低下することが予測される。これは No.4 池の廃水が河川や湖沼などの公共水域に放流されると公共水域が更に汚濁されることを意味しており⁴⁾、水環境保全のためには放流する前に工場内で何らかの追加処理が必要であることを示唆している。廃水の外観はうすい褐色で処理前も処理後もあまり変化しない。これらのことから、カジノキに含まれるリグニン由来の着色成分は生物処理では分解しにくいと考えられる。

pH 値は最初の No.1 池では 9.00 であるが、No.2 池では一度 8.10 に低下し、その後、やや上昇し最終の No.4 池で 8.89 となる。

Fig. 4 Change of pH, COD, BOD and DO in No.1-No.4 pond

溶存酸素は最初の No.1 池ではゼロで No.2 池も 0.04 mg/L とほとんどゼロに近いが No.3 池では 0.13 mg/L となり最終の No.4 池では 0.35 mg/L に上昇する。これは合併浄化槽における曝気槽内の溶存酸素濃度の変化と良く似ている⁵⁾。これを pH 値の変化とあわせて考えると No.1 池から No.2 池にかけては嫌気性下で有機物の分解が進み、有機酸が生成されるので pH 値が低下し、No.3 池から No.4 池では好気性下で酸化分解が進行し、有機酸の一部が二酸化炭素と水に分解し始めるので pH 値が上昇したと考えられる⁶⁾。

各池における電気伝導率はいずれも 1.7 mS/cm 程

Fig. 5 Change of COD and BOD in No.1-No.4 pond

度で塩類濃度に大きな変化はないようである。

当工場の用水(地下水)の電気伝導率は0.65 mS/cmで、水道水の電気伝導率0.35 mS/cmに比べておよそ2倍もあり、廃液による地下水の塩水化や有機物汚染が懸念される⁷⁾。

図5はNo.1からNo.4池におけるCOD、BOD値の変化とCOD/BODの比率を示したものである。COD値は152 mg/Lから92 mg/Lまで低下しており、低下率は60%である。BOD値は106 mg/Lから15 mg/Lまで低下し、低下率は86%となる。No.4池のCOD/BODの比率は6.1となり、COD成分の残存比が高い。これらのことから、有機成分の中でも生物分解しやすい物質はかなり高率で処理されるがCOD成分は生物処理では分解困難なことがわかる。したがって、No.4池の水に対してはオゾン酸化処理などの追加のCOD処理対策が必要と考えられる⁸⁾。

図6にNo.1池からNo.4池におけるpH、ORPおよび溶存酸素量の変化を示す。各池のORP値はいずれもマイナスを指示しているがNo.1池は特に低く-345 mVである。溶存酸素量はゼロなのでほぼ完全な嫌気状態と考えられる⁹⁾。No.2池のORP値は急激に上昇し-118 mVとなるが、これは溶存酸素量の増加に加えてpH値低下に伴う影響と考えられる。一般に試験水のpH値が下がるとORP値は上昇する傾向にある¹⁰⁾。No.4池のORP値はかなり上昇し-20 mVとなる。No.1池の溶存酸素量はゼロであるがNo.4池では0.35 mg/Lとなる。この程度ではまだ十分な好気状態ではないのでORP値としては全体にマイナスを指示していると考えられる。活性汚泥法における曝気槽

Fig. 6 Change of pH, ORP and DO in No.1-No.4 pond

の溶存酸素濃度は通常、0.5 mg/L以上あれば処理に問題はなく、一般に1~2 mg/Lをめやすにする場合が多いと考えられる¹¹⁾。

3.3 製造工程と廃水量の関係

製紙工程と廃水量の関係を以下に示す。下記(1)から(6)の各工程で発生した廃水は間欠的に廃水貯留槽に排出される。

(1) カジノキ白皮の浸漬

含水率約10%に風乾した原料のカジノキ白皮200 kgは満水容量2.2 m³のコンクリート製タンクに投入し、これに水を張り一昼夜浸漬する。浸漬後の水は全量排出する。本工程から発生する廃水量は1.6 m³で、これを原料1 kg(風乾後)あたりに換算すると8.0倍となる。

(2) 蒸 解

水酸化ナトリウムによる処理は200 kgの原料を満水容量2.0 m³のステンレス製の釜に投入し、10%水酸化ナトリウム溶液で1~3時間煮沸処理する。この処理は1日に3~4回行われる。廃液はそのまま廃水池に排出される。原料200 kgに対する廃液量は約1.7 m³である。これを原料1 kg(風乾後)あたりに換算すると8.5倍となる。

(3) 蒸解パルプの水洗

ソーダ蒸解して得られたカジノキパルプは水洗する。水洗は満水容量2.2 m³のコンクリート製タンクに水を張り、これに原材料を浸漬して洗浄し、廃液を水槽下部のパイプから排出する。この操作を2~3回繰り返す。原料200 kgに対する廃液量は3.1 m³である。これを原料1 kg(風乾後)あたりに換算すると16.0倍とな

る。

(4) 漂 白

漂白は水洗カジノキパルプ 200 kg を満水容量 3 m³ のコンクリート製水槽に浸漬して行う。処理条件は常温で 5~10% の次亜塩素酸ナトリウム溶液に 1~3 時間浸漬する。漂白が終わった廃水はそのまま廃水池に排出する。蒸解パルプ 200 kg に対する廃液量は 2.1 m³ である。これを原料 1 kg (風乾後) あたりに換算すると 10.5 倍となる。

(5) 漂白パルプの水洗

漂白後のカジノキパルプは水洗する。漂白パルプ 200 kg を満水容量 3 m³ のコンクリート製水槽に移し上から水を注いで満水にし数時間浸漬する。水洗後の水は水槽下部の排水パイプから排出する。この操作を 2~3 回繰り返す。カジノキ白皮原料 200 kg (風乾後) に対する廃液の量は 4.2 m³ である。これを原料 1 kg (風乾後) に換算すると 21.0 倍となる。

(6) 抄 紙

叩解や着色後の抄紙工程における原料繊維の濃度は各社異なるが、機械抄きではおよそ 1% 程度の繊維濃度で抄紙していると思われる。従って、1 kg の原料を加工するには 100 倍の水が使われ、そのほとんどが廃水となる。この廃水はあまり汚濁していないので、同じ種類の紙や同系色の紙を造る抄紙工程では廃水の一部が再利用されている。廃水を再利用している工場における廃水の排出頻度は毎日ではなく 2 日に 1 回程度である。多くの場合は 2 日に 1 回程度排出するので 1 日あたりの排出量は原料 1 kg の 50 倍と推定される。常に同じ紙を抄いている小規模工場の抄紙水排出は 1 年に 1 回というところもあった。

図 7 は上記①~⑥の各工程で風乾後の原料 1 kg を処理したときに発生する廃水量をまとめたものである。上記①~⑥を総合すると 1 kg の白皮原料を処理するには下記のように 114 倍の水を消費することが明らかとなった。洋紙分野の製紙工程における製品と水の使用量の関係を調査した資料はいくつかあるが¹²⁾¹³⁾、本調査結果とはほぼ同様の結果である。

①洗浄, 浸漬廃水	8.0 倍
②蒸解廃水	8.5 倍
③パルプ洗浄廃水	16.0 倍
④漂白廃水	10.5 倍
⑤漂白洗浄廃水	21.0 倍
⑥抄紙廃水	50.0 倍

3.4 廃水池の特徴

現地のパルプ・製紙工場の廃水池を観察して一つの共通した現象が観察された。一例として、池が 4 個あ

Fig. 7 An outline of handmade paper process and waste water volume per dried bark

る場合に始めの池は全体が褐色で泡立ちも少なく水面には植物が何も観察されない。2 番目の池も同様に褐色であるが表面が全面泡でおおわれ、一部にホテイアオイ (Water hyacinth) が出現する。3 番目の池では水面のかなりの部分にホテイアオイが繁茂し一部にはアオコによる水の華 (Water bloom) なども観察されるようになる。

4 番目の池では泡立ちもほとんど消え、ヨシ、昼朝顔 (Morning glory)、微細藻類 (Micro algae) などの繁茂が確認された。4 番目の池の COD 値は 90 mg/L であるが BOD 値は 15 mg/L 程度となり、外観色も薄い茶色に変化する。

写真 1~4 はチェンマイにある S 社の廃水池の外観である。写真から判断すると No.2 池での泡立ちが一番激しい。これは有機物濃度の高い廃水を活性汚泥法で処理するときや液性が変化しているときによく見られる現象¹⁴⁾で、写真 2 は BOD が過負荷で水質が急速に変化しつつあることを示唆している。

上記の池の状況を図 4, 5, 6 の測定結果とあわせて考えると、始めの No.1 池から No.2 池にかけては嫌気処理が進み No.2 池から No.4 池では溶存酸素濃度は低いものの好気処理が緩やかに進行していると考えられる。この嫌気処理と好気処理の組み合わせは気温

Photo. 1 Waste water pond No.1

Photo. 3 Waste water pond No.3

Photo. 2 Waste water pond No.2

Photo. 4 Waste water pond No.4

が常に 30℃ 程度のタイには適した廃水処理方法と考えられる¹⁵⁾。廃水は素掘り池に直接排出されて貯留されるが、その間に、砂、砂利および水辺に生えたヨシなどの水生植物の表面に自然形成された生物膜によって、ある程度有機物が分解されると考えられる¹⁶⁾。これらの生物膜には細菌、放線菌、糸状菌などの微生物が高密度に付着して、水中の有機物を分解し、植物プランクトンはそれを吸収して増殖する。これは日本における活性汚泥法や生物膜処理法と同じ現象と考えられる¹⁷⁾¹⁸⁾。タイのパルプ・製紙工場では廃水を長期間、池に滞留させるだけで何ら人工の処理装置を持たないが、温度差の少ない高い水温と強い太陽光の下で、ある程度の自然浄化作用が進行していると考えられる。

1 日に約 200 m³ 排出される廃水は間欠的に排出されるので濃度変化が激しく、上記の生物反応を阻害するかもしれないが、貯留池の容量が 1 池あたり 1,400 m³ と大きいのでクッションタンクの役割も果たしており pH や COD 濃度等は均一化されショックロードは少ないと考えられる¹⁹⁾。

No.4 池で多く確認されたアオコや微細藻類は十分

な栄養源と太陽光があり、溶存酸素が少しでもあれば水面に出現し水質浄化に関与するようである。このように廃水が嫌気状態を経て好気性になり、ある程度水質改善が進めば水生植物が生息し始め廃水を浄化すると考えられる。微細藻類の中で耐アルカリ性の種属はタイを始めとする東南アジアの強い太陽光と廃水中の無機塩類、二酸化炭素などにより活発な炭酸同化作用を行って増殖するので廃水処理への応用が考えられる²⁰⁾。ある程度浄化した廃水の中で有益な微細藻類の増殖が確認できれば水質改善と有価物回収の両方が期待できる。回収した微細藻類は動物飼料、魚類の餌および肥料などの用途が考えられバイオレメディエーションの道が開けると考えられる。

4. 結 論

タイにおける小規模パルプ・製紙工場廃水の実態を調査した結果、以下の事項が明らかとなった。

(1) 廃液はいずれの工場でも無処理のまま間欠的に素掘りの廃水貯留池に排出されるが、攪拌程度の処理でも水中に生息する微生物の作用により COD 値は

60%, BOD 値は 86%程度除去される。

(2) 廃水は複数ある貯留池を順次通過するが, 廃水中の有機物は初めの貯留池では嫌気作用, 後段の池では好気作用により生物分解される。

(3) 乾燥したカジノキを原料にして紙を造るには風乾燥原料 1 kg 当たり 114 倍の水が消費される。そのうち 32%が水洗水で 44%が抄紙に使われる。

(4) 廃水中の有機成分のうち, 生物分解されやすい BOD 成分の除去率は 86%と高いが化学的に安定な COD 成分と色度の除去率は低い。難分解性の COD 成分の除去には別途, オゾン酸化などの処理が必要と考えられる。

(5) 最終池ではホテイアオイ, アオコ, 昼朝顔および微細藻類などの繁茂が確認された。これらのことから最終池では微細藻類(スピルリナなど)による生分解処理の可能性が示唆された。

文 献

- 1) 久保田宏：水環境学会誌, 19(1), 2(1996)
- 2) Thongchai Panswad：水環境学会誌, 21(2), 59(1998)
- 3) 石橋良信, 滝沢智：水環境学会誌, 21(2), 69(1998)
- 4) 丹保憲仁, 小笠原絃一：浄水の技術, pp. 212-220, 技報堂出版(1985)
- 5) 和田洋六：水のリサイクル(基礎編), pp. 116-117, 地人書館(1992)
- 6) 武藤暢夫編：排水処理実務マニュアル, pp.8-10, オーム社(1976)
- 7) Monthip S. Tabucanon：水環境学会誌, 21(2), 67(1998)
- 8) 和田洋六, 直井利之：日本化学会誌, No.3, pp.219-226(1997)
- 9) 宮林哲司, 大熊那夫紀：造水技術ハンドブック, pp.59-61, (財)造水促進センター(1993)
- 10) 斎藤 圃：表面技術便覧, pp.143-144, 日刊工業新聞社(1998)
- 11) 須藤隆一：活性汚泥法と維持管理, pp.59-61, 産業用水調査会(1980)
- 12) 紙のはなし編集委員会編：紙のはなし I, pp.74, 技報堂出版(1985)
- 13) 中西準子：水の環境戦略, pp.19-20, 岩波書店(1994)
- 14) 中塩真喜夫：廃水の活性汚泥処理, pp.208-209, 恒星社厚生閣(1976)
- 15) (財)造水促進センター：造水技術, 24(4) 27(1998)
- 16) 倉田 亮：水環境学会誌, 17(3), 154(1994)
- 17) 野間俊哉：紙パ技協誌, 52(1), 110(1998)
- 18) 鈴木真隆：紙パ技協誌, 52(8), 1049(1998)
- 19) (財)日本環境整備教育センター：浄化槽の維持管理, pp.310, (財)日本環境整備教育センター(1985)
- 20) M.A.Aziz and W.J.Ng：Bioresource Technology 0960-8524, 205(1992)

(受理：'99.4.8)