製紙業界における嫌気性排水・用水処理の適用

Paques Water Systems 社（オランダ） Leo Habets

The Application of Anaerobic Waste Water and Process Water Treatment in the Paper Industry

Leo Habets

Paques Water Systems B.V.

Leo Habets

通訳：茂木浩一
(石川島播磨重工業株)

Since the beginning of the eighties, anaerobic effluent treatment plants have been applied in the paper industry. The UASB reactor has become the most popular reactor. It is operating on almost all types of paper industry effluents, but the largest numbers can be found in the paper recycling industry. When acid paper sizing was abandoned, circumstances for fresh water reduction improved considerably, so that process waters and resulting effluents became much more concentrated in COD.

Increased water hardness, due to CaCO_3 in the waste paper, causes heavy biomass flocs and granules. Mixing problems are overcome by the application of a new generation of reactors (IC reactors).

Paper manufacturing often takes place at temperatures of 55°C , due to better dewatering in the press section and subsequent steam savings in the drying section. The high temperatures can be best achieved in closed water circuit. Biological process water treatment remains necessary in the closed circuit, due to contamination problems (odours).

In order not to lose too much energy for cooling the water before the biological treatment, extensive research has been started for thermophilic treatment. This process could be quite attractive for several reasons. The first indications are quite positive. For the future, it is expected that many recycle/packaging grade mills will move to effluent-free operation with new cost-efficient in-line biological treatment concepts.

1. はじめに

現在のところ、製紙業界では、100 基を超える嫌気性処理設備が運用されている。運用中の設備の多くは、板紙業界の排水処理用に設置されている。特に、古紙が、原料の主要供給源である工場に設置されている(参

考文献 1 と 2 を参照)。それ以外にも、嫌気性処理設備は、亜硫酸塩や硫酸塩 (KP) の濃縮水の処理 (参考文献 6 を参照)、および TMP と CTMP 排水 (参考文献 3 を参照)、さらにソーダ・パルプ処理と NSSC (参考文献 3 を参照) からの黒液に対しても広く使用されている。

製紙業界で使用されているリアクターの種類は、接触システムから嫌気性フィルタおよびUASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket: 上向流嫌気性汚泥床) システムの範囲に及ぶ。UASB システムが、最も人気を博しているリアクターであり、稼働率は全ケースの75%である(図1を参照)。UASB リアクターは、University of Wageningen において1970年代中頃に考案され、最初のフル装備設備は、オランダの製糖業界で使用された。

UASB リアクター第一号が、オランダの製紙工場で作動したのが1983年である。したがって、現在、最も古いリアクターは、15年以上も運用されてきたことになる。

現在、IC リアクター (Internal Circulation reactor) の重要性が、運用上の柔軟性、投資コストの低下、省スペース要件のため認められつつある。したがって、本論文では、IC リアクターを特に検討対象とする。

表流水基準を達成するため、嫌気性処理は常に、活成汚泥設備の形式で好気性仕上げ工程と組み合わせられる。嫌気性処理段階では通常、BODの80から90%が除去されるので、通気タンクのサイズは、元の容積の10%または20%に縮小される。活性汚泥設備と嫌気的前処理の組み合わせの利点は、次のとおりである。

- ・非常に小さい生物汚泥の増加
- ・低いエネルギー消費量
- ・エネルギー収量 (除去 CODkg 単位 0.34 m³ メタン・ガス)
- ・省スペース
- ・安定した運転

UASB リアクターが、たとえば、温度20℃以上で450 mgBOD/l の希薄排水の処理に高性能を発揮しても(参考文献2を参照)、製紙業界の潮流は、白水と排水の濃度をさらに一層上げるべく、白水の使用を削減することである。場合によっては、排水の排出量がゼロになり、白水中のCOD汚染が、参考文献5の説明のように問題を起こす可能性がある。Zülrich Papier の

場合には、嫌気/好気性組合せ処理設備が、工場の閉鎖循環系内に設置された。そうした方式により、多数の生産上の問題の克服が可能である。この閉鎖循環系処理の構想を適用する最初の試みであったものの、工場は、従来方式で設計された。

将来、多数の閉鎖循環系処理設備が、現代的製紙方法の特定要件、たとえば、好熱的条件(45~60℃)、小さい敷設面積、プロセス統合運用、経済的設計と顧客適応製品要件などに基づく新しい構想のもとに建設されることが期待される。紙は、未来の工場設計に重要な条件に対応するものになる。

2. UASB リアクターの説明

最近15年間は、UASB プロセスが、産業排水の嫌気性処理の中で、最も広範囲に使用されている方式になっている。UASB 技術は、初期の頃には、比較的簡単に生物分解する排水に適用されていたが、現在では、主に食物産業、清涼飲料水産業、蒸留酒製造業、パルプ製紙業界、および化学産業から発生する実にさまざまな産業排水に対して使用されている(表1を参照)。

UASB リアクターの主要機能は、原水分配システム、およびいわゆる3フェーズ分離装置である。UASB リアクターにおいて、排水は、リアクターの底の上方を嫌気性汚泥の厚い層を通過して分配される。排水は、汚泥床を通過して上の方に流れる。汚泥床では、CODがバイオガスに転化される。UASB リアクターの最上部に3フェーズ分離装置が取り付けられていて、処理済み排水、汚泥、およびバイオガスが分離される。バイオガスが、リアクターの水面レベル下より抽出、収集されると、上方レベルが落ち着き、重い汚泥がリアクターの中に沈殿して戻ることが可能になる。図2は、Biopaq-UASB リアクターの概念図を示す。

排水と嫌気性汚泥が十分に接触することが、嫌気性プロセス性能にとって非常に重要になる。十分な上向流速度を持つ効果的な分配システムが、リアクター底部を通過する排水の均一分配を保証し、ショートパスとデッドスペースを回避するために要求される。分配システムは、UASB リアクター運用中のパイプ系の詰まりを防止するため簡単に清掃でき、リアクターを保守作業のために空にする必要のないものでなければならない。

UASB リアクターの最初の導入以来、3フェーズ分離装置の設計は、絶えず開発と改善が加えられている。3フェーズ分離装置は、活性バイオマスを有効に維持する上で、UASB リアクターの最重要装置の1つである。この嫌気性汚泥の有効性が維持されない場合、リ

図1 製紙業界における嫌気性処理システム

表 1 UASB プロセス処理の有効な排水

食物産業		清涼飲料水	蒸留酒製造	パルプ製紙	その他
製糖	缶詰	ビール醸造	サトウキビ・ジュース	再生紙	化学
ポテト加工	菓子	麦芽処理	サトウキビ糖蜜	機械パルプ	製薬業
澱粉食品	果物	ソフトドリンク	テンサイ糖蜜	NSSC	スラッジ・リカー
酵母	野菜	果物ジュース	ワイン	亜硫酸パルプ	都市下水
ペクチン	酪農製品	ワイン	穀類	藁	埋立地侵出水
クエン酸	製パン	コーヒー	果物	バガス	酸性鉱山水

図 2 Biopaq® UASB リアクターの概念図

アクターは、COD をバイオガスに転化する生物的处理能力を失うことになる。汚泥維持の重要性に加えて、3 フェーズ分離装置のあふれ防止せきには、点検と掃除のために接近が必要である。

リアクター内部の材質は、嫌気性処理条件下の使用に適合するものでなければならない。嫌気的環境では、排水中に存在する硫酸塩が硫化物に転化する。硫化物は、特に、硫化物が硫酸に転化する気液境界面における腐食問題の原因となる。腐食問題は、ポリプロピレン製の 3 フェーズ分離装置の使用によって防止する。

3. 製紙サイズ工程の変更

原料としての古紙の使用が増加しているため、酸性サイズ工程は次第に廃止されている。これは、チョーク (CaCO_3) がコーティング層に使用され、pH が 4.5 に制御される場合には古紙中に存在する CaCO_3 がすべて溶解するためである。これにより、サイズ工程のバンド (硫酸アルミニウム) の消費が高くなり、pH 値が不安定になるだけでなく、原料が損失し、白水中のイオン強度が高くなる。酸性サイズと節水を同時に行うと、抄紙機中に石膏 (CaSO_4) の沈殿を発生させる可能性がある。したがって、酸性サイズと循環系の閉

鎖を同時に実施することはできない。

多数のヨーロッパの工場では、酸性サイズは中性サイズに変更されているか(主に板紙工場)、あるいはサイズプレスの使用(主に、検定ライナー生産向き)に取って代わられている。両方の場合、白水中の無機塩レベルは制御可能である。サイズプレスでは、デンプンと染料の添加もこの時点で行うことができるため、CODに関連する添加薬剤の大半が、用水と直接接触することがない。

以上の進展は、無排水運用を実現可能にする上で、非常に重要な段階となっている。

4. 閉鎖循環系での生物的处理の実験

数カ所の処理工程の追加以外にも、Zülrich Papierの白水処理設備は、後になって、再生紙工場の系外処理に対する最近10年間の設計標準となった計画に基づいて設計、建設された。それは、従来型の嫌気性処理と好気性処理の総合化であり、現在、同タイプの設備がヨーロッパの製紙工場において少なくとも35基ほど運用されている。排水は、必要に応じて中温性の温度(30~40℃)に冷却された後、まず、UASBリアクターで嫌気的に処理され、続いて活性汚泥システムにおいて好気性仕上げが行われる。UASBリアクターは汚染水とバイオマスを十分接触させるため、リアクター内に十分な上向流速度を作り出す目的で外部排水再循環により運用している場合が多い。活性汚泥システムは、表層曝気を利用する相対的に浅い通気溜め池と、それに続くSSの水質基準を達成するための低負荷の2次クラリファイヤーから構成される。微小バブル曝気は炭酸カルシウム沈殿により詰まりやすいため、Zülrich Papierの場合、クラリファイヤー排水は少量のバイオガスを燃焼させた後、一時的でないガスを水に吸収する方法によって二酸化炭素によってさらに飽和される。これは、生産プロセスに戻るパイプライン中で発生する炭酸カルシウムの沈殿を防止するためである。再利用の前に、処理水はSSレベルを10mg/l未満に減少するため、連続型サンドフィルタによってろ過される。

Zülrich Papierの選択は、使用する新しい製紙機の最も弱い部分においても、その利用が可能である処理水の品質問題を解決するため行われた。閉鎖循環系において、嫌気/好気性処理概念が初めて適用される製紙工場であったが、リスクを最小限に抑えるため、従来の技術を選択せざるを得なかった。将来のプロジェクトは、Zülrich Papierの収集した経験的知識から構築し、インライン処理方式の最適化を進めるために新た

な開発技術を実現することができる点で恵まれている。

5. 新しいリアクターの概念

再生紙工場からの排水の特長は、その硬度が非常に大きいことである。溶解しているカルシウムは、コーティング層にCaCO₃の形で存在する原料から発生する。デンプンは有機酸に分解し、分解した有機酸がカルシウムを溶解する。生物的处理の条件下で、カルシウムは生物汚泥の中にCaCO₃の形で再度沈殿する。好気性フロックと嫌気性グラニュール中の灰分量の増加により沈降性が上昇するため、バイオマスの維持がより簡単に達成できる。しかし、UASBリアクターと活性汚泥槽は、相対的に浅いため(水深4~6m)、浮遊形態または流体形態でバイオマスを維持することが困難になる。Zülrich Papierの場合には、この問題は、UASBリアクターを通過する外部再循環を適用すること、および曝気タンク底の近くにミキサーを特別に設置して解決している。

この場合には、高さのある細身の縦型リアクターを設置し、リアクター全体の容積を混合する、より適切な環境を設定することも想定できる。また、他の利点として、省スペースも考えられる。高い縦型嫌気性リアクターを使用する傾向は、主にコスト意識から最初は始まったが、縦型リアクターは、現在では技術的改善度の高いリアクターと益々評価が高くなっている。こうした背景の中、ICリアクターが、製紙工場での嫌気性前処理用にUASBに代わるものとして導入された(写真1)。内部循環はバイオガス自体によって駆動される。また、リアクター底部において行われる混合も非常に優れており、外部エネルギーのコストの心配もない。外部再循環の必要がないことは、いうまでもない。

好気性仕上げ段階に対して、背の高いタンクも提案されている。ここでは、混合と省スペースのためだけでなく、熱損失の最小化(より小さい表面積)も提案理由になっている。最後に、嫌気性処理段階で達成される非常に優れた汚泥両の指標により、2次クラリファイヤーのサイズも、相当に高い表面負荷にできることを言及しておく。

6. ICリアクターの説明

IC技術は、上向流グラニュール汚泥床システムとして定評のあるUASBプロセスを基礎とする。実際、ICリアクターは、高負荷、低負荷の相互に重なる2つのUASBリアクター・コンパートメントから構成されている。その特別な機能は、高層リアクター内のバイオ

ガスの2段階分離である。第1段階で収集されたバイオガスが、排水と汚泥の内部再循環を起こすガスリフトを稼働する。このリアクターは、この内部再循環から、IC (Internal Circulation) と命名された。

ICシステムでは、4つの重要なプロセス工程が、次のシステムとコンパートメントで別々に実施される(図3)。

- ・原水供給混合(分配)システム
- ・流体化床コンパートメント
- ・再循環システム
- ・仕上げコンパートメント

6.1 原水供給混合(分配)システム

原水は、分配システムを介してリアクター内に注入される。分配システムでは原水が再循環排水と汚泥と効果的に混合され、直接薄められ調節される。この分配システムは、流動床コンパートメントへの均一分配を特殊な構造のフードを使用して保証するように設計されている。

6.2 流動床コンパートメント

このコンパートメントでは、排水とグラニュール汚泥混合物が原水の上向流と下向する水/汚泥混合物(再循環システム)によって流動床に拡散される。排水とバイオマス間の集中かつ効果的な接触により、グラ

ニュール汚泥の活性が高まり、高い有機物負荷がとれ、高転化率の達成につながる。ICリアクターでの汚泥グラニュールのメタン細菌活動が、UASBリアクターのグラニュールの場合に比較して約2倍高いことが実際に証明されている。

ICリアクターは、このコンパートメント内の高活性の混合バイオマスによって低濃度と高濃度の両方の排水の処理に適するものとなる。このコンパートメント内で作り出されるバイオガスは、下部セトラーと呼ばれる3フェーズ分離装置の中に収集され、その中でガスライザー管に運ばれる。水/汚泥混合物の一部は、したがって、リアクターの最上部にある気・液分離装置に運ばれ、バイオガスが液分から分離され除去される。

6.3 再循環システム

ガスライザー管では、水/汚泥混合物の上向流速度がガスリフトの原理で加速される。この原理は、ガスライザー管とダウンナー管のバイオガス量の差に基づくものである(ポンプの必要がない)。リアクター最上部におけるバイオガスの分離後、水/汚泥混合物は同心円のダウンナー管を通してリアクター底部に下方に向かって送られ、ICリアクターの再循環が現実のものとなる。再循環率は原水CODによって異なるので自動調節される。高い原水CODは、高いバイオガス流を発生し、

図3 ICリアクターの概念図

写真1 オーストリア SCA Hallein 工場で稼働した Paques 社納入 IC リアクター

循環も高くなり、原水の希薄化も大きくなる。また、排水と一緒にグラニュール汚泥も再循環され、汚染水との接触が集中的に行われる。

6.4 仕上げコンパートメント

下部セトラーの通過後、排水の主流は仕上げコンパートメントを通過して上方に続進する。仕上げコンパートメントでは残りの生分解性 COD が除去され、発生したバイオガスの残りが上部セトラーに収集される。また、その中では、低汚泥負荷率、相対的に長い保持時間、およびプラグ流れ動作により、効果的な後処理とバイオマス保持が行われる。生分解性 COD のほぼ完全な除去の結果として、前に拡がった床部と第 1 分離装置のガス収集によって、仕上げコンパートメントのバイオガスが起こす乱流は低くなる。また、仕上げコンパートメントの表流水速度も内部循環流が同部を通過しないため、相対的に低くなる。

両方の要因により、リアクター全体の高負荷率にもかかわらず、最適なバイオマス固体保持が実現される。この第 2 (上部) リアクター・コンパートメント内の汚泥は少ないので、スペースを拡張汚泥床の特別増設に使用できる。この増設によって、ハイピーク負荷時の汚泥損失を防止できる。

7. 温度上昇による紙の増産

製紙業界では、暖かい用水の使用は相当に有益である。理由は、粘性が低下するため、抄紙機の機械的な脱水効率が向上するからである。結果として、ドライヤーパートで蒸発させる必要のある水が少なくなる。実際的には、このことは、余分な乾燥能力または余分な蒸気消費を伴わないで製紙機の運転を高速化できることを意味する。段ボール生産では、この利点は、10℃の温度上昇毎に約 4.4% の増産になる (表 2 を参照)。

ある程度まで、白水温度は自動的に新水消費を減少

することにより上昇する。これは主に白水を機械的に循環していることによるものである。水の循環系が完全にクローズド化されると、水温は、最大温度の約 35℃ に達することができる。さらに、55℃ まで上昇させるには蒸気注入が必要となる。しかし、循環系を相当に開放し、白水が 10℃ から 35℃ まで蒸気によって熱せられると、エネルギー損失は排水 m³ あたり 104 MJ (メガジュール) となる。残念ながら、水循環系を閉じ、温度を上昇させると、臭い、腐食、沈殿物など関連の有害物によるひどい汚染が発生する。Zülpich Papier では、それらの問題は、関連の汚染を効果的に除去する生物的处理を導入して克服した。生物のプロセスは、中温性の温度で運転するため、処理対象排水はすべて熱交換器において 55℃ から 35℃ に冷却する必要がある。冷却で損失するエネルギーは、紙 1 トンあたり約 250 MJ または所要エネルギー合計の約 4% に相当する。55℃ で稼働する生物的处理システムを使用する処理方式ではより単純になり、そうしたエネルギー損失を出さずに、より多量の水処理が可能となる。その上、熱交換器に対する定期的清掃作業も不必要にできる。

8. 好熱性温度での生物的处理

好熱性温度での嫌気性処理は、Van Lier によって徹底的に研究された (参考文献 7)。その実験研究において、上高流汚泥床リアクターの中温性粒状バイオマスがその優れた沈殿性を維持し、メタン細菌活動の顕著な増加を示しながら好熱性温度に適応可能であることが発見された。

図 4 は、3 つの異なる温度範囲での異なる細菌グループの成長率の結果を示す。そこでは、中温性メタン細菌は、温度が 44℃ を超えると死ぬため、バイオマスをより高い温度に適応させるにはある手段を講じる

表 2 温度による生産量の増加

1.	プレスパート以降の乾燥固形分濃度 (DS) は、10℃ の温度増加毎に 1% 増加する。	
2.	サイズ紙に対するドライヤーパートでの比率は、次のように増加する。	
	入力 DS 49%	出力 DS 92.5%
	蒸発 $\frac{925-49}{49}=0.887755$ kg water/kg paper	
	入力 DS 50%	出力 DS 92.5%
	蒸発 $\frac{925-50}{50}=0.85$ kg water/kg paper	
	比率 $\frac{0.887755}{0.85}=1.044$ 4.4% 以上の能力向上があることを意味する。	
	サイズ紙 (デンプン 3%) の場合、能力増加は 3.5% である。

図 4 好冷, 中温性, 好熱性のメタン細菌の相対的成長率

必要があることを言及しておく。しかし、細菌は一度でも適応すると中温性条件下でも働くことができる。

白水の嫌気性/好気性好熱処理の利点を考慮して、Kappa Packaging は、Paques BV と Wageningen University とともに、その技術を共同開発することを決定した。同プロジェクトは、好熱好気性処理に対する基礎研究、および規模を拡大してオランダの小さな段ボール工場の閉鎖循環系におけるパイロット設備システムの開発から構成されている。パイロット設備は、温度 55°C で完全な白水を処理する。

9. 将来の展望

製紙用、特に板紙グレードの原料として古紙を使用することが、相当一般的に受け入れられている。現在、世界での古紙平均回収率は、約 40% である。再生紙の使用に関連して、白水循環系は益々クローズド化の程度を強めている。これは、省エネと新水消費量の減少にも関係している。循環系に蓄積する硫酸アルミニウムなどの無機塩分を含む化学薬剤の使用を最小限にすることにより、完全に無排水で運用することさえ可能になっている。しかし、デンプンの使用を廃止することはできず、デンプンの分解物が古紙を原料として使用する度に白水循環系に絶えず戻ってくることになる。用水循環系のクローズド化が進められる程度に応じて、多量の COD が新しい紙の中に固定され、古紙として同紙が回収されると、また多量の COD が放出される。生物的处理によって白水から効果的に残滓を除去すると、紙中の有機性残滓の増加循環を破ることができる。

ここ数年間の進歩により、現在では、無排水製紙の条件が著しく改善された。このことは、より良い環境作りに貢献する。したがって、ヨーロッパにおいて、すべての板紙関係に対する新しい法律中に、無排水生産が規定される日が来るのも時間の問題であろう。

参考文献

- 1) Habets, L.H.A. and Knelissen, J.H.: Application of the UASB reactor for anaerobic treatment of paper and board mill effluent. *Water Science and Technology* 17: 1 (1985) p 61-75
- 2) Maat, D.Z. and Habets, L.H.A.: The upflow anaerobic sludge blanket wastewater treatment system: A technological review. *Pulp & Paper Canada* 88: 11 (1987) T 410-T 414
- 3) Habets, L.H.A., Tielbaard, M.H., Ferguson, A.M.D., Prong, C.F. and Chmelauskas, A. J.: On site high rate UASB anaerobic demonstration plant treatment of NSSC wastewater. 2nd IAWPRC Conference on forest industry wastewaters, Tampere, Finland (June 1987)
- 4) Habets, L.H.A. and De Vegt, A.L.: Anaerobic treatment of bleached TMP and CTMP effluent in the Biopaq UASB system. 3rd IAWPRC Conference on forest industrie wastewaters, Tampere, Finland (June 1990)
- 5) Habets, L.H.A., Hooimeijer, A. and Knelissen, H.J.: In line biological process water treatment in closed circuits of paper and board mills. *Pulp & Paper Canada*, 98: 12, (Dec. 1997) 184-187
- 6) Wiseman, C., Biskovich, V., Garber, R., Tielbaard, M. and Wilson, T.: Anaerobic treatment of kraft foul condensates. TAPPI Environmental Conference, Vancouver (1998)
- 7) Van Lier, J.B.: Thermophilic anaerobic wastewater treatment; Temperature aspects and process stability, Thesis Wageningen Agricultural University, The Netherlands (Sept. 1995), ISBN 90-5485-436-7