逆浸透法によるクラフトパルプ廃水の処理

中 根 堯・原 谷 賢 治
松 田 正 治・吉 留 浩

工業技術院 東京工業試験所*

緒 言

紙パルプ排水は、昭和 51 年には COD, BOD で 120 ppm, SS で 150 ppm の全国一律の排水規制が課せられる予定であり、現在その対応に迫られている。しかも排水の規制は、総量規制など今後さらに一段と厳しくなることが予想され、水質汚濁防止と水資源の有効利用という両面から、その高度処理は避けられない情勢となってきた。

逆浸透法などの膜法による処理も、すでに米国などにおいてかなり研究が行われているが、亜硫酸パルプ SP の廃水処理を対象としたものが多く^{1,2,4,5,10~12)}、わが国のパルプ製造の大半を占めるクラフトパルプ KP の廃水処理に関するデータ^{3,8,9)}は比較的少ない。

本研究では、逆浸透法により KP 廃水を直接処理する場合の基礎的な知見を得ることを目的として、使用半透性膜の膜性能とその処理効果などについて検討した。

1. 実 験

1.1 実験装置と実験方法

逆浸透の基礎実験は、内容積約 4 l、有効膜面積 13.2 cm² の回分式装置⁹⁾で行った。膜はセルロースアセテート製の Loeb 型膜で、脱塩用の市販膜 (Eastman 社製, KP-90) と、文献⁷⁾に基づいて作成したフォルムアミドを添加剤とする自製膜 (60°C, 65°C, 70°C の各温度で熱水処理をした CAF-60, -65, -70) を使用した。原水の攪拌は、膜面の直上に配置した直径約 4 cm の攪拌羽根を用いて主として 1,000 rpm で行った。膜透過液 (処理水) の採取は、窒素ガスで所定圧に加压してから 1 時間以上経過し、十分定常状態になったのち行った。

また、Fig. 1 に示す装置を用いて、市販の管型モジュールを使用したベンチスケールテストを行った。モジュールは、脱塩用ではない比較的低圧で使用する型の ABCOR 社製 AS-230 (管状膜の内径 1.25 cm, 膜面積約 0.9 m²) を用いた。原水は、2 l/min で圧送した。

実験はすべて 25±0.5°C で行い、膜透過による処理効果を示す各種溶質の除去率 $Rej.$ を次式より求めた。

$$Rej. = (1 - C_p/C_f) \times 100 [\%]$$

1.2 試料廃水

試料廃水としては、濃縮黒液を稀釈して TDS 約 1,000 ppm (COD (Mn) 値は、約 400 ppm) に調整した未晒洗浄モデル廃水 UKP (Sim.) を主として使用した。また未晒洗浄 UKP (Wash), 塩素漂白 BKP (1C), アルカリ抽出 BKP (1E), 漂白混合 BKP (Mix.) の各実廃水も使用した。これらの試料廃水は、いずれも山陽国策パルプ (株) 岩国工場より提供されたカオリン標準で 5~20 ppm 前後の濁度を示すものであるが、これを硫酸または水酸化ナトリウムで pH を 6~7 に調整し、4 フッ化エチレン製の汙布 (ダイキン工業社製, ポリフロンペーパー PA-5U) を用いて操作圧 1~2 kg/cm² で加圧汙過することにより濁度をカオリン標準で 3 ppm 以下にしてから実験に使用した。pH 調整による溶解成分の沈降現象などは認められなかった。

1.3 分析

原廃水および処理水中に溶存するリグニン化合物、全有機物質、イオン性物質の指標として、280 nm における紫外部の吸光度 U.V., TOC, 電気伝導度 E.C. をそれぞれ測定した。U.V. 値は試料を稀釈することにより 1 以下の数値として測定し、その値に稀釈倍率を乗じた数値を U.O.D 値とした。Fig. 2 に、UKP (Sim.) 廃水より単離したリグニンの濃度と U.O.D. 値との関係を示す。

懸濁物質は、積分球式の精密濁度計を用いて測定し、JIS, K0101 に準じたカオリン標準の濁度として表した。なお、UKP (Sim.) 廃水の COD (Mn) 値は、TOC 値

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

* 151 渋谷区本町 1-1

Fig. 2 Relation between the units of optical density at 280 nm (U.O.D.) and the concentration of lignin isolated from the UKP(Sim.) waste water

Table 1 Performance data for the processing of various KP waste waters with a precompact KP-90 cellulose acetate membrane at 40 kg/cm²

Feed	Rej. [%]						
	U.O.D.	C_f C_p	TOC	C_f C_p	E.C.	C_f C_p	J_w [m ³ /m ² ·d]
0.1 mol/l NaCl					80.6		0.59
0.1 mol/l Na ₂ SO ₄					98.3		0.54
UKP (Sim.)	99.4	7.56 0.05	98.8	342 4	98.1	1,017 19	0.60
BKP (1C)	99.4	2.48 0.02	80.6	126 25	86.2	2,272 314	0.65
BKP (1E)	99.7	3.60 0.01	88.5	170 20	90.1	1,020 101	0.67
BKP (Mix.)	99.3	3.25 0.02	87.1	148 19	88.0	1,813 217	0.63

C_f : Feed concentration, C_p : Permeate concentration

Table 2 Performance data for the processing of UKP (Sim.) waste water with KP-90 cellulose acetate membrane at 40 kg/cm²

Feed	Rej. [%]						
	U.O.D.	C_f C_p	TOC	C_f C_p	E.C.	C_f C_p	J_w [m ³ /m ² ·d]
0.1 mol/l NaCl					93.1		1.03
0.1 mol/l Na ₂ SO ₄					99.6		0.98
UKP (Sim.)	99.9	7.20 0.01	99.5	318 2	98.6	1,019 15	1.01

C_f : Feed concentration, C_p : Permeate concentration

の1.08倍であった。

2. 結 果

2.1 回分式装置による基礎試験

Table 1 は、膜性能の再現性をよくするため 100 kg/cm² で約 100 時間圧密化処理をした脱塩用の KP-90 膜を用いて、操作圧 40 kg/cm² で各種の KP 廃水処理した場合の結果である。また Table 2 に、圧密化処理をしない KP-90 膜で UKP (Sim.) 廃水を処理したときの結果を示す。いずれの場合も処理水は、U.O.D. 除去率が 99.3% 以上、Fig. 2 を用いて U.O.D. 値より換算したリグニン濃度が 1.9 ppm 以下、TOC 濃度が 25 ppm 以

Table 3 Performance data for the processing of various KP waste waters with a precompact CAF-60 cellulose acetate membrane at 10 kg/cm²

Feed	Rej. [%]						
	U.O.D.	C_f C_p	TOC	C_f C_p	E.C.	C_f C_p	J_w [m ³ /m ² ·d]
0.1 mol/l Na ₂ SO ₄					69.5		0.40
UKP (Sim.)	98.3	7.25 0.12	97.1	323 9	90.4	1,089 104	0.47
BKP (1C)	97.2	2.52 0.07	77.7	112 25	56.9	3,453 1,488	0.54
BKP (1E)	99.4	3.50 0.02	86.0	160 22	73.2	1,058 284	0.59
BKP (Mix.)	97.8	3.05 0.06	84.2	113 21	67.1	1,900 624	0.52

C_f : Feed concentration, C_p : Permeate concentration

Table 4 Performance data for the processing of various KP waste waters with a AS-230 (B) tubular module at 6 kg/cm²

Feed	Rej. [%]						
	U.O.D.	C_f C_p	TOC	C_f C_p	E.C.	C_f C_p	J_w Rec.
0.1 mol/l Na ₂ SO ₄					14		1.53 47
UKP (Sim.)	95	8.15 0.44	74	394 102	59	1,080 439	1.32 41
UKP (Wash)	99	4.64 0.04	71	78 23	37	295 186	1.27 39
BKP (Mix.)	83	3.51 0.60	72	228 64	4	1,800 1,560	1.26 39

C_f : Feed concentration, C_p : Permeate concentration

下、電導度が最高 314 $\mu\text{S}/\text{cm}$ で、外見も無色透明無臭の良好な水質であった。

KP-90 膜は脱塩用としては比較的“loose”な膜であるから、食塩に対し 96% 程度の除去率を示す通常の脱塩用半透性膜を用いた場合には、これらよりさらに優れた処理効果が得られることは明らかである。また、KP-90 膜より脱塩性能が低い膜でも、KP 廃水の処理に関してはある程度の効果はあるものと思われる。

そこで比較的脱塩性能が低い自製膜 (CAF-60) を 40 kg/cm² で約 30 時間圧密化し、操作圧 10 kg/cm² で各種の KP 廃水を処理してみた。その結果を Table 3 に示す。この場合も処理水は、U.O.D. 値のリグニン換算値が 4.5 ppm 以下、TOC 値が 25 ppm 以下で、みかけの脱色もほぼ完全であった。なお、この膜の脱塩性能は、0.1 mol/l の硫酸ナトリウムに対して、10 kg/cm² で約 70% の除去率を示した。

Table 1, Table 3 において、漂白系の BKP 廃水の溶質除去率は、未晒系である UKP (Sim.) 廃水のそれより全般に低い値を示している。また、次節の Table 4 においては、未晒系の実廃水である UKP (Wash) 廃水の U.O.D. 除去率が、UKP (Sim.) 廃水のそれより高い値を示している。したがって逆浸透法のような膜分離技術においても、BKP 廃水は UKP 廃水より一般にその処理がむずかしいものと推定される。しかし同じ漂白系廃

Fig. 3 Relation of separation performance between Na_2SO_4 rejection and solute rejections for the UKP(Sim.) waste water

水の中では、BKP (1C) 廃水より BKP (1E) 廃水の方が処理しやすい傾向を示している。これは、リグニンの溶存状態の相違によるものと思われる。

TOC 除去率が U.O.D. 除去率より全体に低い値を示しているのは、TOC 値には膜を透過しやすい低分子量の有機物も寄与しているためと思われる。

Fig. 3 は、各種性能の膜を用いて $5 \sim 40 \text{ kg/cm}^2$ の操作圧で UKP (Sim.) 廃水を処理したときの処理効果 (溶質除去率) と、膜の脱塩性能 (各操作条件における 0.1 mol/l 硫酸ナトリウムに対する除去率) との関係を示したものである。硫酸ナトリウムに対して 20% 程度の除去率しか示さない脱塩性能が低い膜でも、U.O.D. 除去率は 95% 以上、TOC 除去率は 90% 以上と、UKP (Sim.) 廃水に対してはかなりの処理能力があることを示している。

したがってこれらの結果より、脱塩用の“tight”な半透性膜を用いる通常の逆浸透法によって KP 廃水を処理する場合には、単離リグニン換算で 2 ppm 以下の無色透明で再利用可能な良質の処理水を容易に得ることができるが、脱塩性能が低い膜を用いて比較的低圧で操作する“低圧逆浸透法”によっても、KP 廃水の脱色やリグニンなどの分離、回収に関しては、ある程度その目的を達しうることがわかった。

そこで脱塩性能が低い市販の管型モジュールを用いて、低圧逆浸透法による処理試験を行いその効果を検じた。

2・2 管型モジュールによる処理試験

1) 低圧逆浸透処理 UKP (Sim.) 廃水を操作圧 (出口圧) 6 kg/cm^2 で処理した場合の、水の膜透過流束と U.O.D. 除去率の経時変化を Fig. 4 に示す。実験開始後約 2 時間を経過したのちはいずれもほぼ一定の値を示す

Fig. 4 Variation of water flux and U.O.D. rejection for the UKP (Sim.) waste water with time (AS-230(A) module)

Fig. 5 Variation of water flux and U.O.D. rejection for the UKP (Sim.) waste water with feed flow rate (AS-230(A) module)

定常状態となり、水の膜透過流束の急激な減少などは特に認められなかった。

したがってこの節における以後の実験では、所定の操作圧に加圧して水の膜透過流束などがほぼ定常状態になったのち試料の採取を行った。また、できるだけ原水濃度を一定に保つため、処理水は原水槽に戻した。

Fig. 5 は、UKP (Sim.) 廃水を操作圧 (出口圧) 6 kg/cm^2 で処理した場合の、モジュール入口における原水の管内平均流速 $\bar{u}_0$ と、水の膜透過流束および U.O.D. 除去率との関係を示したものである。ただし、原水の流速 $\bar{u}_0$ は、乱流促進材を内側に有す管状膜の内側の有効断面積を 0.64 cm^2 として求めたもので、原水の供給速度が 2 l/min のとき $\bar{u}_0 = 52.2 \text{ cm/sec}$ である¹⁰⁾。このときの入口圧は 12.8 kg/cm^2 で、モジュール内での圧力損失 (入口圧と出口圧との差圧) は、原水の流速のほぼ 2 乗に比例した。

UKP (Sim.) 廃水を処理した場合の、水の膜透過流束と各種溶質除去率の操作圧依存性を Fig. 6 に示す。水の膜透過流束は操作圧とともにほぼ直線的に増加するが、各種溶質の除去率はあまり変化していない。

Table 4 は、操作圧 6 kg/cm^2 で各種の廃水を処理した場合の結果である。ただし、同表における水の回収率 Rec. は、原水がモジュール (B) を“one pass”したときの値である。除去率の比較では全般に Table 3 の結果より若干悪くなっている。しかし処理水の水質は、U.O.D. 値がリグニン換算で 22 ppm 以下、TOC 値が最高 102 ppm で、少なくともみかけはほぼ満足できる程度まで脱色されていた。

Fig. 6 Variation of water flux and solute rejections for UKP (Sim.) waste water with pressure (AS-230(B) module)

Fig. 7 Variation of TOC concentrations and concentration ratios with water recovery in the concentrating process for the UKP (Sim.) waste water with a AS-230(A) module

2) UKP (Sim.) 廃水の濃縮 操作圧 6 kg/cm^2 で UKP (Sim.) 廃水の濃縮試験を行い、処理水の水質、U.V. (U.O.D.) 物質、TOC 物質の回収などについて検討した。実験は処理水を採取するとともに濃縮水を原水槽に戻すことにより行い、濃縮開始後約 110 分間で 61 l の原水より約 86% の水を回収した。Fig. 7, Fig. 8 にそれぞれその結果を示す。

Fig. 7 にみられるように、処理水の TOC 値が 100 ppm を越すのは、濃縮開始後約 65 分を経過し、水の回収率が約 55% に達して原水の TOC 値が約 560 ppm になる頃からであった。しかし水の回収率が約 86% になっても、処理水の U.O.D. 値は 1.38 (リグニン換算で約 50 ppm) で、 100 ppm の硫酸バンドを用いて pH 6.5 で凝集沈殿処理をした UKP (Sim.) 廃水の上澄液の U.O.D. 値 1.45 より小さく、みかけの脱色も優れていた。

Fig. 8 Variation of solute rejections and water flux with U.O.D. concentration ratio in the concentrating process

水の膜透過流速、U.O.D., TOC, E.C. の各除去率は、いずれも Fig. 8 にみられるように、約 55% の水が回収され原水の U.O.D. 値が約 2 倍となるまではかなりの変化を示したが、それ以後の変動は比較的少なかった。これらの各種除去率が比較的初期の段階で顕著な増加を示すのは、リグニンなどが一部膜に付着して膜の欠陥部分をふさぐ一種の自閉作用によるものと思われる⁶⁾。特に TOC 除去率が濃縮が進むにつれて次第に増加したのは、原水を還流させたため、膜を透過し易い低分子量のものがさきに処理水中に流出し、濃縮された原水には膜を透過しにくいものが多く残留したためと思われる。

濃縮された原水の最終濃縮比は、U.O.D. 値において 6.65、TOC 値においては 5.53 であった。そのときの濃縮水の U.O.D. 値は 45.9 (リグニン換算で約 $1,650 \text{ ppm}$) で、TOC 値は約 $1,720 \text{ ppm}$ であった。また、リグニンにはほぼ対応すると思われる U.V. 物質の全回収率は約 92% であったが、TOC 物質のそれは約 74% であった。

結 言

逆浸透法による KP 廃水の直接処理に関する基礎的な知見を得ることを目的として、まず各種性能の半透性膜を用いてその処理効果を検討し、次に脱塩性能の低い膜を用いる低圧逆浸透処理の試験を管型モジュールを用いて行い、次のような結果を得た。

脱塩用の半透性膜を用いて処理した場合には、U.O.D. 除去率は 99% 以上となり、リグニン換算で 2 ppm 以下の U.O.D. 値を示す無色透明の、再利用可能なきわめて良好な水質の処理水が得られた。しかし硫酸ナトリウムに対して 20% 程度の除去率しか示さない脱塩性能が低い膜でも、UKP (Sim.) 廃水に対しては、U.O.D. 除去率が 95% 以上、TOC 除去率が 90% 以上の処理能力を示した。

そこで脱塩性能が低い市販の管型モジュール (ABC

OR 社製 AS-230) を用いて、TDS 約 1,000 ppm の UKP (Sim.) 廃水を対象に、操作圧 6 kg/cm² で濃縮試験を行った。水の回収率が約 86% のとき、TOC 物質の全回収率は約 74% であったが、U.V. 物質の全回収率は約 92% であった。したがって少なくとも未晒系の KP 廃水の脱色とか、リグニンなどの分離、回収などに関しては、このような低圧逆浸透法による処理でも十分有効であることが明らかとなった。

膜面の汚染による処理能力の低下については、本研究で行った 12 時間程度の処理試験ではあまり認められなかったが、長期の連続処理を行う場合については明らかではなく、今後さらに詳しく検討する必要がある。

【謝 辞】 実験にご協力いただいた金光俊典、西村真、二階堂司の各氏に謝意を表します。

Nomenclature

C_f	= concentration of feed	[mol/l]
C_p	= concentration of permeate	[mol/l]
E.C.	= electric conductivity	[$\mu\Omega/\text{cm}$]
J_w	= water flux	[m ³ /m ² ·day]
Rec.	= recovery of water	[%]
Rej.	= solute rejection	[%]
TDS	= total dissolved solids	[ppm]
TOC	= total organic carbon	[ppm]

U.O.D. = units of optical density at 280 nm [—]

U.V. = absorbance of ultraviolet spectrum at 280 nm [—]

$\bar{u}_0$ = average fluid velocity parallel to membrane surface at entrance (feed flow rate) [cm/sec]

Literature cited

- 1) Ammerlaan, A. C. F., B. F. Lueck and A. J. Wiley: *Tappi*, **52**, 118 (1969)
- 2) Ammerlaan, A. C. F. and A. J. Wiley: *Tappi*, **52**, 1703 (1969)
- 3) Beder, H. and W. J. Gillespie: *Tappi*, **53**, 883 (1970)
- 4) Bansal, I. K. and A. J. Wiley: *Tappi*, **58**, 125 (1975)
- 5) Collins, J. W., L. A. Boggs, A. A. Webb and A. J. Wiley: *Tappi*, **56**, 121 (1973)
- 6) Johnson, Jr., J. S., R. E. Minturn and G. E. Moore: *Tappi*, **57**, 134 (1974)
- 7) Manjikian, S.: *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop.*, **6**, 23 (1967)
- 8) Morris, D. C., W. R. Nelson and G. O. Walraven: *Water Pollution Control Research Series*, 12040, FUB. 01/72, U.S. Env. Protec. Agency (1972)
- 9) Nakane, T. and S. Ishizaka: *Bull. Soc. Sea Water Sci., Japan*, **26**, 8 (1972)
- 10) Ohya, H., T. Moriyama, S. Suzuki and S. Ishizaka: *Desalination*, **16**, 235 (1975)
- 11) Wiley, A. J., A. C. F. Ammerlaan and G. A. Dubey: *Tappi*, **50**, 455 (1967)
- 12) Wiley, A. J.; G. A. Dubey, J. M. Holderby and A. C. F. Ammerlaan: *J. WPCF*, **42**, R279 (1970)

(1976 年 1 月 19 日受理)

Treatment of Kraft Pulping Waste Waters by Reverse Osmosis

Takashi Nakane, Kenji Haraya, Masaji Matsuda
and Hiroshi Yoshitome

National Chem. Lab. for Ind., Tokyo, 151

Reverse osmosis laboratory tests for the processing of various kraft pulping waste waters were performed with a batch type cell and ABCOR's AS-230 tubular modules.

By the fundamental experiments with the cell, it was confirmed that colorless reusable waters could be obtained from wastes with high-salt-rejection membranes (>98.3% for Na₂SO₄) at 40 kg/cm². In those cases, all the rejections of U.O.D. (units of optical density at 280 nm) were well above 99%. However, it was also found that the removal of the U.O.D. matter could be attained with low-salt-rejection membranes (about 20% for Na₂SO₄).

Thereafter, low-pressure and low-salt-rejection reverse osmosis tests were conducted with the ABCOR's tubular modules. For the treatment of simulated waste of unbleached pulp wash effluent, 86% of water recovery was achieved at 6 kg/cm² with the rejection of the U.O.D. being about 97% at the end.