

過酢酸気相漂白排水の性状

大久保 克美*・沖 妙*・石川 久雄*

The Characteristics of the Waste Liquor of Peracetic Acid Bleaching under Vapor Phase

Katumi OKUBO, Tae OKI and Hisao ISHIKAWA

Summary : In order to elucidate the characteristics of the waste liquor of peracetic acid (PA) bleaching, the chromaticity, biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD), and suspended solid (SS) content of the waste liquors prepared by PA bleaching of Kraft (NKP, LKP) and high-yield pulps under vapor phase and by multistage bleaching of these pulps were measured.

The results thus obtained are summarized as follows :

- 1) The pollution loads of the waste liquors prepared by the bleaching pulps with PA under vapor phase were NKP : chromaticity 34, BOD 315 ppm, COD 80.5 ppm, SS 350 mg ; LKP : chromaticity 28, BOD 323 ppm, COD 44.2 ppm, SS 490 mg ; high-yield pulps : chromaticity 37~50, COD 115.2~257.6 ppm per one gram of pulp, respectively.
- 2) The chromaticity and COD in the waste liquors prepared by the PA bleaching NKP and LKP under vapor phase were much little than those in the waste liquors prepared by the multistage bleaching of these pulps, while BOD and SS content in the former waste liquors were greater than those in the later waste liquors. The greater part of BOD in the waste liquor of the PA bleaching is mainly due to the presence of acetic acid in bleaching reagent employed.
- 3) The relative pollution load of the waste liquor of the PA bleaching increased in the following order ; lignin > hemicellulose > cellulose.

要 旨 PA気相漂白排水の特徴を明らかにするため、KP (NとL) と種々の高収率パルプをPA気相漂白および多段漂白して、排水の色度、BOD、CODとSSを測定した結果、次のことが明らかとなった。

- 1) PA気相漂白排水の汚濁負荷はパルプグラム当りそれぞれNKP : 色度 34, BOD 315 ppm, COD 80.5 ppm, SS 350mg; LKP: 色度 28, BOD 323 ppm, COD 44.2 ppm, SS 490 mg; 高収率パルプ: 色度37~50, COD 115.2~257.6 ppmあった。
- 2) KP (NとL) のPA気相漂白排水の色度とCODは多段漂白排水のそれらより著しく小さい。しかるに、BODとSSは多段漂白排水よりもPA気相漂白排水の方が一層大きかった。PA気相漂白排水のBODの大部分は使用し

* 木材化学研究室 Laboratory of Wood Chemistry.

た漂白剤に含まれる酢酸に由来することが分かった。

3) 木材主要成分がPA気相漂白排水の汚濁負荷に影響する程度はリグニン>ヘミセルロース>セルロースの順であった。

I はじめに

パルプ工業は典型的な用水型産業で、パルプ工場排水の70~90%がパルプの洗浄および漂白の各工程から排出される排水である¹⁾。現在多くのパルプ・紙工場では固型物の分離のためのスクリーニング、沈降分離や浮上分離および排水中のBODとCODを低下させるための凝集沈澱、活性汚泥や散水戸床などの排水処理が行われている。パルプ排水の種類、色度および組成などから考えて、現在採用されている方法より効率の良い排水処理法を開発することは肝要であるが、それよりはパルプの蒸解工程と漂白工程を改善して排水の負荷を軽減させる方法がより合理的と考えられる。このような方向での検討として酸素・アルカリ、オゾンおよび過酸化水素等によるパルプ漂白が注目され、従来種々試みられている²⁾。これらの薬剤は単独での完全漂白がむづかしいため、いづれも多段漂白(例えばOCEDあるいはOD₁ED₂)や多段非塩素漂白(例えばOO₃PあるいはOP)に組み込まれ、汚濁負荷の低減が期待されている。

過酢酸(PA)を使う液相漂白は塩素系の漂白剤を使う多段漂白と比較して、パルプへの浸透性が高く、リグニンが酸化溶出されやすいため、短時間で高い白色度の漂白パルプ(BP)が得られ、排水の汚濁負荷は小さいが薬品の消費量が多い難点がある³⁾。より漂白効果のよいPA気相漂白とBPの性質を検討した結果、PA気相漂白は液相漂白よりパルプ当りの薬剤添加量が1/10少なくて白色度90%GEのBPが得られた。また、PA気相漂白したBPの性質は多段漂白した白色度90%GEのBPと比較して、パルプ粘度は低下し、裂断長と比破裂強さは殆んど変らなかった。

本研究では、PA気相漂白排水処理のための基礎資料の一つとして漂白排水の性状を明らかにしようと考え、各種パルプと戸紙粉末にリグニンまたはヘミセルロースを吸着させ、これらをPA気相漂白および多段漂白し、その際に得られる漂白排水を分析してPA気相漂白排水の特徴を明らかにしようと考えた。

II 実験方法

1. 試料

NKP(ダグラスファー)、LKP(本邦産広葉樹混合)、GP(アカマツ)、ライナー用SCP(ラワン50%、ダグラスファー30%と本邦産広葉樹20%の混合)とCGP(広葉樹混合)を用いた。その他、リグノスルホン酸塩(アカマツ)、ジオキサンリグニン(ダグラスファー)、チオリグニン(アカマツ)⁴⁾、ヘミセルロース(ダグラスファー)、キシラン⁵⁾およびクロマト用戸紙粉末を使用した。

2. 漂白排水の調製

各種の末漂白パルプを15%PA溶液(pH4.0)に10~20℃で10分間浸漬し、3倍量(パルプ濃度33%、PA添加量

Tab. 1 Bleaching conditions of multistage process for NKP

| Sequence | C | E ₁ | H | E ₂ | D |
|---------------------------|----|----------------|----|----------------|-----|
| Consistency (%) | 3 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Temp. (°C) | 15 | 50 | 30 | 50 | 70 |
| Time (hr) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Charge, kg/ton, active Cl | 60 | — | 15 | — | 10 |
| Charge, kg/ton, NaOH | — | 20 | 15 | 15 | — |
| Final pH | 2 | 11 | 12 | 12 | 3.5 |

Tab. 2 Bleaching conditions of multistage process for LKP

| Scquence | C | E ₁ | H | E ₂ | D |
|---------------------------|----|----------------|-----|----------------|-----|
| Consistency (%) | 3 | 10 | 10 | 10 | 10 |
| Temp. (°C) | 15 | 50 | 30 | 50 | 70 |
| Time (hr) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Charge, kg/ton, active Cl | 30 | — | 7.5 | — | 10 |
| Charge, kg/ton, NaOH | — | 20 | 7.5 | 15 | — |
| Final pH | 2 | 11 | 12 | 12 | 3.5 |

26%)まで絞って過剰のPA溶液を除いた後、NKPは60分間、LKPは15分間、他の高収率パルプは60分間、90°Cで気相漂白し、高収率パルプでは白色度70~87%GE、化学パルプでは白色度90%GEがそれぞれ得られた。PA気相漂白排水と比較するためにKP (NとL)を多段漂白(CE₁HE₂D)し白色度90%GEのKPを得た(表1, 2)。PA気相漂白と多段漂白した各々のパルプは一定量の水に投入し、よく攪拌後、濾過して漂白排水を調製した。多段漂白では各工程における漂白排水をそれぞれ調製した。

リグニン、ヘミセルロースおよびキシランの各1gを沱紙粉末(3g)に吸着させた各試料の30%に相当するPAを含む15%のPA溶液(pH4)を沱紙粉末に吸着させ、密閉容器中で50°Cで所定時間反応させて濾過して得られる濾液をそれぞれの漂白排水とした。

3. 漂白排水の分析

漂白排水の色度(pH7)は457nmの吸光度から、COD(ppm/g.パルプ)、BOD(ppm/g.パルプ)と固型分(mg/g.パルプ)はJISK 0102-1971⁶⁾の標準法でそれぞれ測定した。排水中に溶出した多糖類はフェノール硫酸法⁷⁾で測定し、グルコース量に換算した。

4. BPの分析

パルプのリグニンはTappi Standard 222 m-54で、カップー値はTappi Standard T 236m-60で、白色度なTappi Standard T 525su-72に準じて457nmの光の反射率から、それぞれ測定した。

III 結果および考察

白色度90%GEのKP (NとL)が得られる条件でPA気相漂白および多段漂白して得られた漂白排水、NKPのPA気相漂白と同じ条件で処理し得られた高収率パルプの漂白排水およびPA気相漂白パルプの分析結果を表3と4に示した。

PA気相漂白排水の色度は化学パルプよりは高収率パルプのそれがや、大きい値を与えた。KP (NとL)の多段漂白では塩素化リグニンをアルカリ抽出して得られるE₁段の漂白排水の色度は排水全体の着色度の70%以上を占め、文献値^{8, 9)}とほぼ一致している(90%を占めると云う報告もある)¹⁰⁾。化学パルプのPA気相漂白排水の着色度は多段漂白排水のそれより著しく少なく、PA気相漂白したKP (NとL)の排水の色度は多段漂白排水のそれよりNKP排水で1/20、LKP排水で1/7程度と、それぞれ少なかった。

多段漂白排水のBOD負荷はE₁段で最も大きく、C段とE₁段の排水のBODを合わせると全体の排水のBODの約70~80%に相当するとされ¹¹⁾、表3から分るようにKP (NとL)の多段漂白排水では、C段とE₁段を合わせたBODは全排水の60~80%であった。C段とE₁段で溶出した多糖類の合計は多段漂白の全排水中の多糖類の約70%に相当し、全排水のBODに対するC段とE₁段で占めるBODの比率とほぼ一致した(表3)。

PA気相漂白したKP (NとL)の漂白排水のBOD(315~325 ppm/g.パルプ)は多段漂白排水のそれ30~45倍大きかった。この原因を明らかにするために、PA気相漂白排水中に含まれる有機酸を中和滴定法で定量した結果、酢酸に換算して2.8gの有機酸が排水1ℓ中に含まれていた。酢酸2.8g/ℓの水溶液のBODを測定したところ、320 ppmであった。この値はKP (NとL)のPA気相漂白排水のBOD(315, 323 ppm)に近いことから、PA気相漂白排

Tab. 3 Pollution characteristics of effluents from kraft pulp multistage and PA vapor phase bleaching

| Pulp | Bleaching | Chromaticity* | COD (ppm/g, pulp) | BOD (ppm/g, pulp) | Saccharides (mg, glucos/g, pulp) | Solid (mg/g, pulp) |
|--------------|----------------|---------------|----------------------|----------------------|-------------------------------------|-----------------------|
| NKP | C | 33 | 46.9 | 2.8 | 6.1 | 19 |
| | E | 532 | 152.1 | 3.3 | 13.4 | 51 |
| | H | 43 | 35.6 | 2.4 | 4.5 | 104 |
| | D ₁ | 84 | 11.9 | 1.3 | 1.8 | 7 |
| | E ₂ | 14 | 13.1 | 0.7 | 1.6 | 23 |
| | D ₂ | 31 | 3.8 | 0.2 | 0.8 | 4 |
| Total | | 737 | 263.4 | 10.7 | 28.2 | 208 |
| LKP | C | 13 | 24.9 | 2.6 | 5.7 | 25 |
| | E ₁ | 152 | 67.8 | 3.2 | 7.0 | 34 |
| | H | 10 | 8.3 | 0.5 | 2.5 | 48 |
| | E ₂ | 18 | 13.7 | 0.6 | 1.9 | 29 |
| | D | 5 | 3.8 | 0.2 | 0.9 | 5 |
| Total | | 198 | 118.5 | 7.1 | 18.0 | 141 |
| NKP PA vapor | | 34 | 80.5 | 315 | 14.7 | 350 |
| LKP PA vapor | | 28 | 44.2 | 323 | 25.4 | 490 |

* : Absorbance at 457nm ($-\log T \times 10^{-3}$), (100ml, waste liquor/g, pulp)

Tab. 4 Lignin content in pulps before and after the PA vapor phase bleaching and pollution loads of pulp bleaching effluents.

| Pulp | Unbleached pulp | | Bleached pulp | | | Waste bleaching liquor | |
|--|-----------------|-----------|---------------|-------------|------------------|------------------------|---------------|
| | Lignin (%) | Yield (%) | Lignin (%) | Kappa value | Brightness (%GE) | COD (ppm/g, pulp) | Chromaticity* |
| GP | 31.3 | 73.8 | 14.0 | 336.0 | 72 | 115.2 | 40 |
| SCP (liners) ¹⁾ | 22.6 | 71.8 | 1.9 | 55.8 | 82 | 257.6 | 48 |
| SCP (Corrugating medium) ²⁾ | 22.8 | 72.9 | 1.3 | 49.1 | 85 | 244.8 | 50 |
| CGP ³⁾ | 19.9 | 72.0 | 0.4 | 51.3 | 87 | 212.0 | 37 |
| NKP ⁴⁾ | 20** | 93.0 | 0.1 | 2 0.1** | 90 | 80.5 | 34 |
| LKP ⁵⁾ | 11** | 96.0 | 0.08 | 1.5** | 92 | 44.2 | 28 |

* : Absorbance at 457nm ($-\log T \times 10^{-3}$) (100ml, waste liquor/g, pulp)

** : K-value

1) : Mixture of Douglas fir (30%), lauan (50%) and hard wood (20%)

3) : Lauan 70%, Eucalyptus 30%

4) : Hardwood 100%

5) : Douglas fir 100%

Hardwood 100%

Oxidation condition : Pulp consistency, 33%, PA addition, 26%, pH 4, 90°C

time : 60min (GP, SCP, CGP and NKP)

15min (LKP)

水に含まれる有機酸が、この排水のBOD負荷に大きく寄与していることがわかった。

一般にパルプ工業排水のBOD負荷は主にヘミセルロースとその分解生成物によるとされ、一方、漂白排水のCODと色度はリグニン誘導体によるとされている¹²⁾。

多段漂白排水のCODは色度の一番高いE₁段で最も大きかった。アカマツとシラカバのKPの多段漂白ではE₁段の排水のCODは全排水のCODの約55%を占めると報告されている⁹⁾。KP (NとL) の多段漂白排水の場合でも、E₁

段の排水のCODは全排水のCODの約57%であった(表3)。これらの化学パルプの各漂白段の排水のCODを加算した合計(263.4, 118.5 ppm)はPA気相漂白排水のCOD(80.5, 44.2 ppm)の約3倍量であった。KP(NとL)の漂白排水のCOD負荷は漂白法の違いに無関係に、LKP漂白排水のCODはNKPのその約半分程度であった。

PA気相漂白した高収率パルプ排水のCOD(115.2~257.6 ppm)はPA気相漂白した化学パルプ排水のCODより大きく(表4)、KP(NとL)の多段漂白排水のCOD(263.4, 118.5 ppm)と殆んど変わりなかった。この理由については次のように考える。即ち、PA気相漂白前後の高収率パルプのリグニン含量の差を漂白で分解溶出したリグニン量と仮定してみると、分解溶出リグニン量の多いパルプ程漂白排水のCODが大きいと云えよう。

木材の主成分がPA気相漂白排水のCODに寄与する程度を調べるために、リグニン、ヘミセルロース、キシラン

Tab. 5 Changes of COD of effluents during PA oxidation

| Reaction time (min) | COD (ppm/g, pulp) | | | | |
|----------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 0 | 10 | 30 | 60 | 120 |
| Pine lignosulfonate | 720 | 680 | 640 | 600 | 580 |
| Douglas fir dioxane lignin | 1,520 | 1,480 | 1,456 | 1,440 | 1,400 |
| Pine thiolignin | 928 | 880 | — | 720 | 680 |
| Douglas fir hemicellulose | 400 | 240 | — | 240 | 240 |
| Corn cob xylan | 320 | 280 | 280 | 264 | 256 |
| Cellulose powder | 120 | 120 | 118 | 100 | 95 |

Oxidation condition: PA addition 30%, pH 4, 50°C

と戸紙粉末をPA気相漂白し、漂白排水のCODの変化を経時的に追跡した(表5)。その結果、CODに寄与する割合は、リグニン>ヘミセルロース>セルロースの順であり、漂白時間に無関係であった。鮫島ら¹²⁾はアカマツとシラカバから得られたリグニン、ヘミセルロースとセルロースをKPまたはSP蒸解して、それらの成分が蒸解排水の色度とCODに寄与する割合を求めている。それによると、樹種や蒸解法に関係なく蒸解排水の色度とCODに対する主要成分の寄与の大きさは、リグニン>ヘミセルロース>セルロースの順であると言う。PA気相漂白排水についても同じことが云える。

漂白排水中の固型分は主に漂白過程でパルプから脱落した微細繊維である。KPの多段漂白の各段の漂白排水に含まれる固型分はH段のものが最も大きい(表3)。NKPのH段の排水中の固型分量は多段漂白の全排水中の固型分量の50%に、LKPのそれは34%にそれぞれ相当する。KPの多段漂白の全排水とPA気相漂白排水の固型分量を比較すると、PA気相漂白排水のそれが多く、NKPでは多段漂白の全排水の1.7倍量、LKPでは3.5倍量にそれぞれ相当する。

IV 結 び

PA気相漂白の特徴を明らかにするために、白色度90%GEのBPを得る条件でPA気相漂白と多段漂白したKP(NとL)の漂白排水とPA気相漂白した高収率パルプの漂白排水の色度、BOD、CODと固型分をそれぞれ測定した。また、リグニン、ヘミセルロースとキシランをそれぞれ吸着させた戸紙粉末を同じ条件でPA気相漂白し漂白排水に相当するそれぞれの処理溶液のCODの変化を経時的に測定した。その結果、つぎのようにPA気相漂白排水の特徴が明らかとなった。

PA気相漂白したNKP漂白排水の色度(34)は多段漂白したNKP漂白排水のその1/3、LKP漂白排水の色度(28)は多段漂白したLKP漂白排水のその1/5であった。同じ条件でPA気相漂白した高収率パルプの漂白排水の色度(37~50)はKP漂白排水のそれより大きかった。

KP(NとL)のPA気相漂白排水のBOD(315, 323 ppm)は同じパルプの多段漂白排水の30~45倍量であり、そのBODの大部分は漂白に使用したPAに由来する酢酸であった。

KP(NとL)のPA気相漂白排水のCOD(80.5, 44.2 ppm)は多段漂白排水の1/3程度と小さかった。LKP漂白排水のCODは漂白法の違いに無関係にNKPのCODの半分であった。PA気相漂白した高収率パルプの漂白排水の

COD (115~275 ppm) はPA気相漂白したKP漂白排水のそれより大きく、多段漂白したKPの漂白排水のCODと同程度であった。木材主要成分のPA気相漂白排水に相当するそれぞれの処理溶液のCOD負荷は、リグニン>ヘミセルロース>セルロースの順であり、リグニンが漂白排水のCODに一番大きく関与することが分かった。

KPのPA気相漂白排水中の固型分は多段漂白のそれより多く、NKPのPA気相漂白排水の固型分 (350mg/g. パルプ) は多段漂白排水のその1.7倍、LKPでは3.5倍量にそれぞれ相当した。

文 献

- 1) 石川久雄：“生活産業排水の処理と水産物に対する許容限界濃度に関する基礎的研究”(瀬戸内海環境改善の基礎的研究) 報告書, p. (1975)
- 2) 浅岡宏, 大竹利則：紙パ技協誌, 31, 442 (1977)
- 3) 河野道能, 坂井克己, 近藤民雄：紙パ技協誌, 19, 27 (1965)
- 4) 中野準三編：“リグニンの化学-基礎と応用” ユニ広報株式会社, P. 47 (1979)
- 5) R. L. Whistler：“Methods in Carbohydrate chemistry” Academic press(1965), P. 174
- 6) 日本工業標準調査会化学部会：“工業排水試験法” JISK 0102-1971, 日本規格協会, P. 26, 23 (昭. 46)
- 7) J. W. Collins and A. A. Webb：Tappi 55, 1335 (1972)
- 8) 紙パルプ技術協会編：“環境対策・用水” 紙パルプ技術協会, P. 105 (1978)
- 9) C. W. Biggs：ESPRI Research Report, No.51, 34 (1970)
- 10) 鮫島一彦, 近藤民雄：木材誌, 16, 347 (1970)
- 11) 紙パルプ技術協会編：“環境対策・用水” 紙パルプ技術協会, P. 148 (1978)
- 12) 鮫島一彦, 住本昌之, 近藤民雄：木材誌, 20, 284 (1974)

(1980年 8月30日受理)