



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	産業廃水処理に関する研究. 第2報 : 製紙白水中の繊維の回収について
Author(s)	岡本, 剛; Okamoto, Go; 大藏, 武 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 15, 201-209
Issue Date	1956-12-18
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40596
Type	departmental bulletin paper
File Information	15_201-210.pdf



産業廃水処理に関する研究 (第2報)*

製紙白水中の繊維の回収について

岡本 剛 大藏 武

大竹好美 後藤克巳

鈴木英友 長谷川尚明

(昭和31年9月30日受理)

Studies on the Treatment of Industrial Wastes

Part II.

Recovery of Waste Fibers in white Water from Pulp and Paper Mills

Go OKAMOTO, Takeshi OKURA, Yoshimi OTAKE,

Katsumi GOTO, Hidetomo SUZUKI

and Takaaki HASEGAWA.

Abstract

Effect of pH and Al on the rate of coagulation of suspended wood fibers has been studied with an objective of finding optimum conditions for the recovery of waste fibers in white water from pulp and paper mills.

Comparisons are made of the effect of aluminum added by different processes. The Al added electrolytically by passing a direct current through Al electrodes immersed in white water has been shown to have greater activity toward the coagulation of wood fibers, compared with that added as $Al_2(SO_4)_3$.

The greater activity could be visualized by comparing the effect on the zeta potential of filter paper suspended in water. Electrolytically added Al greatly reduces or even reverses the negative charges on filter paper. The Al added as $Al_2(SO_4)_3$ also reduces the negative charges but it can not reverse the sign of the charges.

§1. 緒 言

パルプ及び製紙工場では多量の用水（製品1疋当り数百疋）を使用する。従つて廃水も他の産業に見られない莫大な量にのぼる。この廃水は有機物の極めて多い黒水並びに有機物含量は比較的少ないが微細繊維を含む白水とにわけられる。

黒水にはリグニン、糖類、テレピン類、タンニン等有用な物質が多数含まれており、亜硫酸パルプ廃液に例をとれば原料木材重量の約50%にのぼる有機物を含んでいる¹⁾。石炭ガス工

* 「澱粉廃水処理に関する研究」北大工研報第11号, 56, (1954)を「産業廃水処理に関する研究」(第1報)とす。

業に於いてはその副産物としてコークス、コールドール等極めて有用に利用されているが、パルプ工業に於いても黒水は当然利用すべき重要な資源である。

亜硫酸パルプ黒水（廃液）の利用に関しては多数の研究並びに特許等があるが²⁾、その多くは実用性に乏しく、実際に工業化されているものは極めて少ない。その為この種廃水による河川等の汚染を屢々起している。

白水は黒水に比しその量が極めて大きいが、有機物は余り含まず、微細繊維を含有した懸濁水である。十条製紙 K. K. 鉚路工場に於いては白水に対する鮭鱒稚魚の耐性について実験を行なった。

この結果は浮遊性繊維質約 80 ppm 以上に於いて、生後 100 日の稚魚は 25 時間で半数が死亡することを示しており、約 60 ppm 以上になればこの種魚類の棲息は危険と云わなければならない。

黒水の処理は容易に実現しうる経済的な方法がなく、我国に於いては完全処理を行なっている例を見ない。之に対して白水の方は繊維の回収が比較的容易であり、工業的にも重要な操作となつている。回収白水は通常チェスト中の繊維濃度調節用の稀釈剤として使われるので、白水の繊維回収は直接製品のコストにひびいてくることになる。

白水の回収方法としては従来濾過法、沈降分離法、浮遊分離法（サパッド法）等があるが、之等の方法を用いるにはいずれも繊維が或程度凝集して大きい粒子となつていることが必要である。特に沈降分離法は多数の工場に於いて実施されているが、極めて大きい容積のセトラーを使用しているにも不拘、繊維の回収能率は余り良くないのが普通である。又セトラーを連続運転することによつて水は着色し、製品に悪影響を与えるに到るので、時折セトラーの水を全部更新する必要があるが、セトラーの容積が大きいので、この際の損失は極めて大きいものとなる。

この問題は微細繊維に対する凝結剤の作用を利用して解決することが出来る。この目的に従来から使用されている最も効果の大きいのは硫酸ばん土であるが、著者等は数年来研究提唱している「電解的用廃水処理法」をこの目的に適用し、他の凝結剤とその効果を比較して見た。

その結果極めて高い効果を認め、この処理法の実用性を立証した。

§ 2. 電解的用廃水処理法の概要

この方法は常温凝結法に属するもので、金属アルミニウムを電極として水中で電解を行ない、Al イオンを供給し、被処理水中で加水分解が起つて $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 微粒子を生成する機構である。

通常行なわれている硫酸ばん土法は $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と共に Na_2SO_4 等を生じ、之を表面に吸着するので自らその活性度は低い、之に比べて電解的に生成した $\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の活性は著しく高い。

第1表 電 解 脱 珪 法

原水：八幡市上水：アルミ添加量 37 ppm

	原水	処理水		原水	処理水
P 値 (cc)	0.0	0.0	イオン状 (ppm)	15.3	1.37
M 値 (cc)	1.9	1.0	コロイド状 (％)	3.9	0.26
Cl (ppm)	14.0	12.8	MgO (％)	17.6	14.5
全 硬 度 (dH)	6.24	4.6	CaO (％)	37.6	25.8
永久硬度 (％)	5.32	4.21	Free CO ₂ (％)	8.5	2.5
一時硬度 (％)	0.91	0.39	蒸発残渣 (％)	310.	258.
SO ₃ (ppm)	96.0	90.0	灼熱残渣 (％)	219.	198.
Fe (％)	0.2	0.04	pH	7.2	7.7
全 珪 酸 (％)	19.2	1.33	濁 度	0.1	0.0

この方法を用水の脱珪酸，脱色，除濁，脱鉄，処理等に³⁾，又澱粉廃水の処理等に使用する研究を行ない，大きい成果を得た⁴⁾。

そして脱珪酸，脱鉄等には已に工業装置が建設され，現に予期以上の成績で運転されている。

九州黒崎の工場用水に適用した試験例を第1表に示す。Al 37.0 ppm 添加して脱珪処理を行なつた結果であるが，SiO₂のみならず硬度，鉄，遊離炭酸等が同時に除去されている。

澱粉廃水の処理にはコストを考へて，アルミニウム電極の代りに鉄板を使用し，廃水中の有機物を Fe(OH)₃·nH₂O 粒子の表面に吸着せしめて分離した⁴⁾。

§3. 凝結剤による繊維表面電位の変動

繊維の懸濁系に凝結剤を添加すれば，繊維微粒子の表面電気二重層に変化が起り，浮遊物相互間の反撥力を減少して凝結にいたる。

繊維微粒子は一般に水中で陰性電荷をもっているが，之に対し凝結剤として添加するアルミニウム塩は水中で加水分解して Al(OH)₃·nH₂O 微粒子となり，之は中性から酸性領域に於いて陽性電荷をもつ。その為両者は凝結し，粒子が十分大きくなれば自然沈降にいたる。

以上の如き機構を考えれば，繊維の表面電位を測定してその懸濁系の安定性を求めることが可能であろう。即ち凝結剤添加の効果を推定しうることになる。

以下の実験に於いては繊維懸濁系に硫酸ばん土を添加した場合，及び電解法を適用した場合に繊維の表面電位が如何に変わるかを測定し，両方法の効果を比較した。又この問題に対しては pH が大きい要因となることも考えられるので，pH を変えて表面電位の測定を行なつた。

[A] 実験方法

試料の調製——

繊維中の不純物の影響をさける為に灰分の極めて少ない東洋濾紙 No.5 A を用いた。懸濁系は之を蒸溜水に入れ煮沸して調製した。

この様にして作つた繊維懸濁系の濃度を 0.1~0.3% とし，又 KCl 溶液を加えて 10⁻⁴ NKCl

の濃度に調製し、ガラス棒で強くかくはんしつつ硫酸アルミニウム溶液を添加して、そのまま室温で1時間静置後表面電位の測定を行なった。

又電解処理の場合には繊維懸濁系に直接アルミニウム板を2枚平行に浸漬し、直流を用いて一定量のAlを溶出添加し、同様に1時間静置後表面電位を測定した。

表面電位の測定方法——

繊維懸濁系を第1図の装置につ

め、有孔膜 (Ag~AgCl 電極) を通して圧力を加え、液を移動させる。液の移動によつて繊維の固定荷電相と液体側の移動相が相対的にずれ、両電極の E_1 , E_2 間に電位差が生ずる。この電位差とポテンシャルは次の関係になる。

$$\zeta = \frac{4\pi\eta KH}{DP}$$

ここで H : 両電極に生ずる電位差 (mV)

P : 両端に於ける静水圧差 (cmHg)

K : 液の比電導度

D : 透電恒数 ($\div 81$)

η : 粘度 ($\div 0.01$)

近似的には

$$\zeta = 105 \times K \times \frac{H}{P} \quad (\text{Volt})$$

この式によつて ζ ポテンシャルを求めた。

[B] 実験の結果

(i) アルミニウム添加量による影響

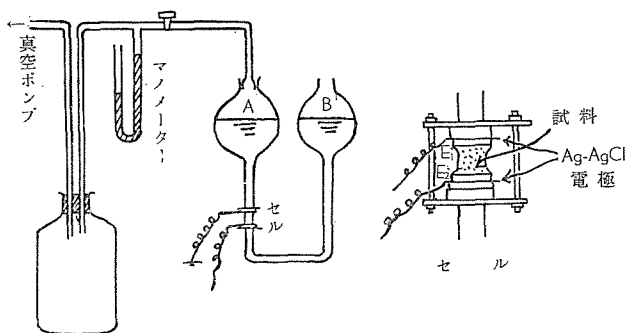
繊維懸濁系の濃度 0.1% のものに、各種の量の Al を添加して繊維の表面電位に対する影響をしらべた。

pH は 5.5~6.0, 主として 5.7~5.8 で実験した。

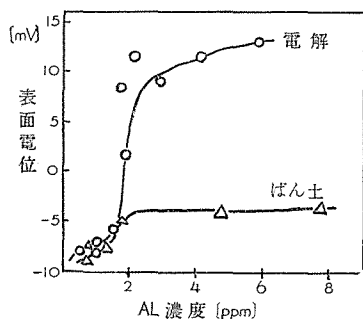
得られた結果を第2図に示す。

Al を添加しない場合の表面電位 -10 mV という値は過去のものとはほぼ一致している⁶⁾。

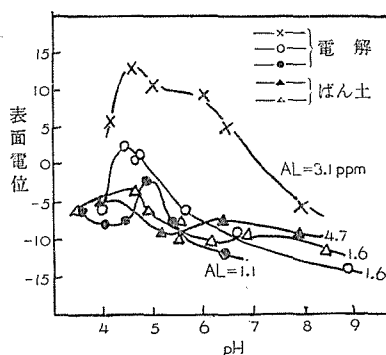
硫酸ばん土の場合には Al の濃度をあげても繊維の表面電位を約 -4 mV より以上に大きくすることは出来ないが、電解法で Al を添加した場合には約 2 ppm の Al 濃度で繊維の電荷が陽性に転移し、Al 濃度の増大に伴なつて約 $+15$ mV 程度迄上昇した。



第1図



第 2 図



第 3 図

即ち電解法は硫酸ばん土法に比較して繊維の表面電荷を著しく変化させることが明らかになった。

(ii) pH の 影 響

懸濁系の性質には pH が重要な要因と考えられるので、この場合にも pH を変えてアルミニウムを添加し、同様に表面電位を測定した。pH の調節には硫酸及び苛性ソーダを用いた。

実験の結果を第3図に示す。各曲線は Al 添加量を変えて得たものである。

硫酸ばん土の場合には Al の量を増加しても表面電位は $-6 \sim -9$ mV 程度で広い pH 範囲にわたり大きい変化は認められない。之に対し電解的に Al を添加したものは Al の濃度によって表面電位は増大し、遂には陽性となる。又いずれの場合にも pH 5 前後に電位の最高を示す点が認められた。

硫酸ばん土では繊維の電荷を正にすることは出来ないが、電解法では図に見られる如く Al 濃度 3.1 ppm で pH 7 前後に電位零と云う点がある。即ち電位が零と云うことは繊維懸濁物の粒子相互間に反撥力が無く、凝集して粒が生長し、沈降し易くなることを示している。

これは又繊維懸濁系の沈降分離操作に対し最も理想的な条件を提供することにもなる。

以上の様な繊維の表面電位の測定結果から電解的に添加したアルミニウムが繊維懸濁系に対し有効であることを予想し得た。

§ 3. 白水の沈降分離による繊維の回収

以上の如き推定を立証する為に小型模型沈降分離槽による繊維の沈降分離試験を行なった。

[A] 実 験 方 法

白水の試料は十条製紙 K. K. 釧路工場より提供を受けたもので、次の3種類を使用した。

- (a) 新聞紙製造の白水 (主として G. P.)
- (b) S ロールの白水
- (c) 亜硫酸パルプをボールミルで磨砕したもの

以上の3種類を北大工学部地下水 ($\text{pH}=6.4$, $\text{SiO}_2=42\text{ ppm}$, $\text{Cl}=30\text{ ppm}$, $\text{SO}_4=23\text{ ppm}$, 硬度 $=6^\circ\text{dH}$) で適当濃度に稀釈して使用した。

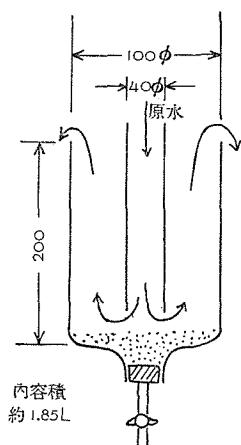
沈降分離の実験には第4図の如き小型模型を使用し、一定の流速で白水を流して溢流水の繊維濃度を測定した。実験は $16\sim 17^\circ\text{C}$ で行なつた。

繊維濃度の測定には比濁法を用いた。重量法によつて決めた各種濃度の繊維懸濁系をつくり、この試料を比濁測定して両者の関係を求めておき、この関係から浮遊物繊維濃度を計算した。

白水の処理は次の如く行なつた。

適当濃度に調製した白水に0.1% 硫酸ばん土溶液を添加し、各種のAl濃度に調節して約30分静置後沈降分離の試験を行なつた。

電解法は白水を直接小型木製電解槽に通しつつ電解処理し、電流を変えて各種濃度のAlを添加し、同様に30分後沈降試験を行なつた。



第4図

[B] 実験結果

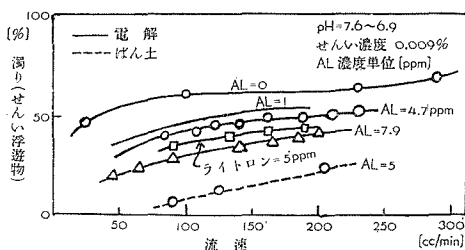
(i) 亜硫酸パルプ懸濁系について

亜硫酸パルプ製品を磨砕し繊維濃度0.009%の試料白水を調製し、各種の処理量で沈降分離の実験を行なつた。実験の結果を第5図に示す。

この図は縦軸に試料の繊維濃度を100%とした時の沈降分離槽溢流水の繊維濃度%を示し横軸には処理水量を示した。

現在多くの工場のセツトラー実装置は滞留時間2.5~3時間で運転され、従つてその容積が極めて大きく、水質が悪化した際の全ブローの損失はばく大である。

目標としてはセツトラーの滞留時間を約30分程度におさえ度いところであるが、この実験装置に当てはめれば30分の滞留は横軸約40 cc/min, 2.5~3時間の滞留は7~10 cc/min程度になる。50 cc/min並びに100 cc/minの処理量では溢流水の繊維濃度が第2表の如くなる。



第5図

第2表

条 件	沈降槽溢流水せんい濃度(%)	
	処理量 50 cc/min	処理量 100 cc/min
無 処 理	53	60
硫酸ばん土 Al として 1 ppm	36	45
4.7	30	42
7.9	20	30
電 解 法 Al 5 ppm	0	10

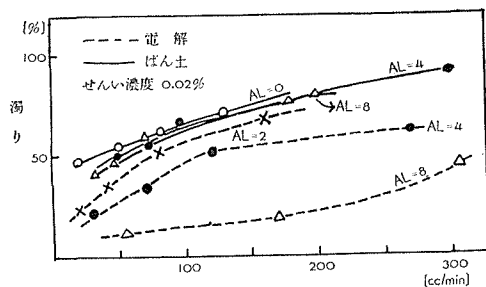
例えば50 cc/minの条件では硫酸ばん土添加7.9 (Alとして) ppmの時20%に対し、電解法5 ppm (Al) では完全に透明であつた。

100 cc/minの処理量でも電解法5 ppm (Alとして) の時繊維濃度約10% 即ち0.0009%に

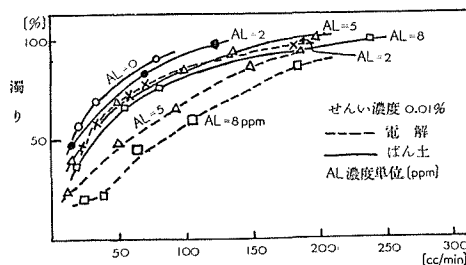
過ぎなかつた。

(ii) 新聞紙製造の白水 (主として G.P.)

繊維濃度 0.01% 並びに 0.02% について同様に硫酸ばん土及び電解法の効果を調べた。



第 6 図



第 7 図

実験結果を夫々第6図及び第7図に示す。

処理水量 50 cc/min の場合の溢流水繊維濃度を第3表に示す。

即ち新聞紙白水の場合にはその濃度が 0.01%, 0.02% 繊維濃度のものに電解法で Al を微量添加すれば, 沈降槽滞留時間 30 分以下の条件でも沈降槽溢流水の繊維濃度 0.003% 以下にすることが出来る。然しながら硫酸ばん土の形で Al を添加する場合は多量の Al を添加しても 30 分程度の滞留では 0.065~0.1% にしか低下しないことが明かになった。即ち硫酸ばん土を添加する場合にはその処理効果に限度があつて, その添加量を増加しても或一定の値以上に効果を期待することは出来ない。

(iii) 沈降分離に対する pH の影響

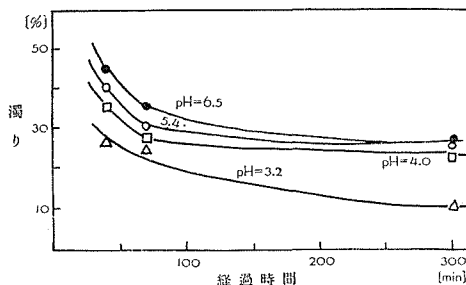
繊維懸濁系の安定性は系の pH によつて大きく支配されるので, この因子について実験した。

新聞紙白水 0.023% のものを用い, 硫酸で pH を調節した。pH を調製した繊維懸濁物を径 7 cm, 高さ 70 cm のガラス管に入れ, 16~17°C で静置し, 時間経過による上澄水の濁度変化を測定した。

得られた結果を第8図に示す。

第 3 表 (処理量 50 cc/min)

条 件	沈降槽溢流水せんい濃度(%)	
	白水せんい濃度 0.01%	白水せんい濃度 0.02%
無 処 理	80	53
硫酸ばん土添加 Al として	2 ppm	76
	4 ppm	—
	5 ppm	70
	8 ppm	65
電解処理 Al として	2 ppm	70
	4 ppm	—
	5 ppm	50
	8 ppm	30



第 8 図

この実験結果によれば pH を下げることによつて幾分繊維の沈降速度が大きくなるが、pH 4 以下にしてはじめて効果が期待出来る程度であり、実用性に乏しいことが結論された。

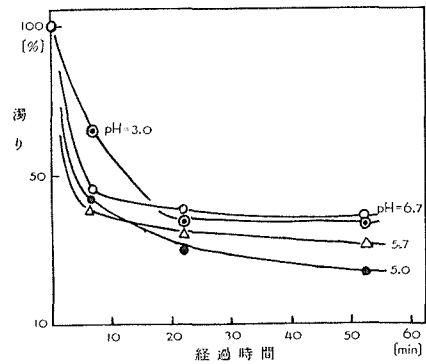
又電解法で Al 1 ppm 添加後 pH を調節して同様に実験を行い第 9 図の結果を得た。

この結果によれば電解法で Al を添加したもののには pH を調節してもさほどの効果が得られぬことを結論しうる。

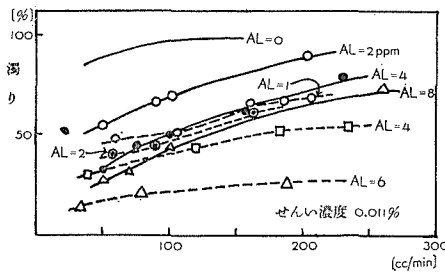
(iv) S ロールの白水

同様に 0.011%, 0.021% の白水について沈降試験を行なつた。実験結果を夫々第 10 図及び第 11 図に示す。

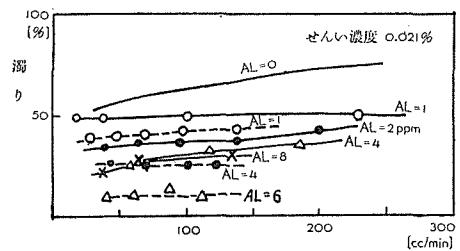
又処理水量 50 cc/min の条件に於ける溢流水の繊維濃度を第 4 表に示すが、いずれの場合



第 9 図



第 10 図

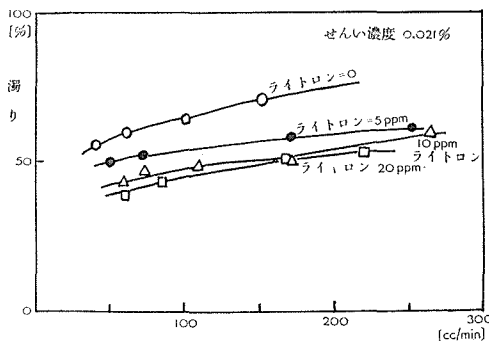


第 11 図

も硫酸ばん土に比し電解法が高い効果を示した。即ち電解法で 6 ppm の Al を添加すれば、沈降槽の滞留時間 20~30 分程度でも容易に溢流水の繊維濃度約 20 ppm 程度に迄処理することが出来た。

(v) その他の凝結剤

ベントナイト、タルク等の珪酸塩微粉末



第 12 図

第 4 表 (処理量 50 cc/min)

条 件	沈降槽溢流水 せんい濃度 (%)	
	白水せんい 濃度 0.011%	白水せんい 濃度 0.021%
無 処 理	87	57
ばん土 Al として 1 ppm	—	50
2 ppm	55	35
4 ppm	32	—
8 ppm	26	26
電解法 Al として 1 ppm	46	42
2 ppm	38	—
4 ppm	30	27
6 ppm	18	11

並びに市販凝結剤「ライトロン」等について、その効果を調べたが、大きい効果は得られなかった。

ライトロンの添加量を変えた実験の結果を第12図に示す。Sロール白水0.021%を用いた。即ちライトロン20 ppm添加しても大きい効果は無いが、コストの点から実用性は期待出来ない。

§4. 結 論

以上の実験結果から白水の浮遊繊維回収に際し、セツトラーの滞留時間を30分程度に下げて処理することが可能になった。電解法でアルミニウムを約5 ppm程度(白水濃度とかその性質によつて異なる)添加すれば約30分の沈降時間で十分繊維を回収し、セツトラー溢流水の繊維濃度を約20 ppm程度迄処理し得る。この様な処理を行なえば繊維を回収し且つ放流白水による汚染の問題をも解決し得る。硫酸ばん土は従来この目的に屢々使用されている凝結剤であるが、之は或程度の効果は認められるがその作用には限度があり多量の硫酸ばん土を添加してもそれに伴う効果はあがらない。

この様な電解法と硫酸ばん土の作用に関しては繊維の表面電位の測定からも立証し得た。

尚白水処理の費用であるが、電解法でAl 5 ppm添加する条件では白水1トンの処理費約2~3円程度となる。費用の点からしてもこの方法の工業化は可能と考える。

尚電解処理の過程でAlの溶出と同時に多量の水素ガスを発生するが、電解した白水を静置すれば水素気泡に水酸化アルミニウム及び繊維等が附着してひとまず浮上するのが見られる。著者等は電解脱珪後の水酸化アルミニウムフロックの分離にこの原理を用いて浮上分離を行い、フロックの分離槽を極めて小さい型(滞留時間10~15分程度)にすることに成功したので、白水の処理に於いてもこの方法を適用して成果を得たが、この方式については機を改めて報告する。

実験の試料を御提供戴いた十條製紙K. K. 釧路工場に厚く御礼申上げる。

文 献

- 1) M. M. Hearon: TAPPI 36, No. 9, 14A (1953).
- 2) 祖父江寛: 化学と工業. 7, 368 (1954).
井上: 化学工業. 6, No. 4 (1955).
その他.
- 3) 岡本・大蔵・後藤・鈴木: 工化. 59, 507 (1956), 工業用水. 2, 83 (1956).
佐藤: 火力発電. 29号 (1955).
片岡・岡田: 工業用水. 2, No. 1 (1956).
- 4) 岡本・大蔵: 北大研究. 11号, 56 (1954).
- 5) 金丸: 工化. 34, 241 (1931).