

亜硫酸パルプ廃液に関する研究

第1報 B.O.D.について

木材化学第1研究室 小林 穆

(昭和31年5月31日受理)

Kiyoshi KOBAYASHI: Studies on the Sulfite Pulp Waste Liquor.
I. Biochemical Oxygen Demand.

緒 言

亜硫酸パルプ廃液は木材成分の50%前後と蒸解液の諸成分とを含有している。これの利用方法として二、三の方法が行はれているけれども普遍的な適切な利用方法は未だ樹立されていない。¹⁾ 一般に河川に放流されている現状である。一方人口の増加、工業の発達、河川の汚濁を招来し水棲生物の生存を危殆ならしめるのみならず、飲料水、使用水の危機さへも称へられる様になつて来た。²⁾ 水質汚濁防止がやかましい問題となりつつあるのはこの故である。

然らば如何なる点に於て工業廃水が河川を汚濁し且つ、問題とされるかというのに、その沿岸に存在する工業相互の関係³⁾ 等により概論することはむづかしいが、(a) 脱酸素作用、(b) 浮游物質、(c) 溶解物質、(d) 有毒物質、(e) 色調、(f) 臭気等である。

(1) 脱酸素作用 水中酸素の飽和量は Table 1⁴⁾ に示す如く 0°C, 14.62 ppm., 20°C, 9.17

p pm. であるが、腐敗防止の最低酸素含有量は 2 ppm. 河底生棲の魚類は 4 ppm., 遊弋する釣魚の如きは 6~10 ppm. である。従つて鮎、鱒の如き釣魚は低温な急流でなければならぬ。

工業廃水の混入は有害物質、有機物の溶解、沈積を意味し、又細菌の繁殖は有機物の分解を来し、その為水中酸素は消費されその含有量を低下するため次第に生物の生存を危くするのである。この程度を表はす為に所謂 B. O. D. (Bio-chemi

Table 1 Saturation Value of Oxygen in Water

Temperature °C	Dissolved Oxygen	
	ppm.	Lb per Million Gal.
0	14.62	122.3
5	12.80	106.9
10	11.33	94.5
15	10.51	84.6
20	9.17	76.5
25	8.38	70.0
30	7.63	63.7

cal Oxygen Demand 生物化学的酸素要求量) が用ひられるのであつて、B. O. D. とは廃水中の有機物を一定期間(普通は5日間)に生物化学的に酸化するに要する酸素量の謂であつて B. O. D. が大であるということは廃水の酸素消費量が大きであつて水中の残存酸素量が小となつて水棲生物の存在が危くなるということである。普通 B. O. D. 10ppm 以上では魚類は棲

息しない。二、三の工業廃水の B. O. D. を示すと Table 2^{5・6)} に示す如くである。パルプ製紙部門に於ては、S. P. 廃液、回収装置ある K. P. 廃液、S. C. P. の廃液、G. P. 廃液、製紙廃水の順であつて、B. O. D. に関しては S. P. 廃液が最も問題となるわけである。

Table 2 B. O. D. and Population Equivalents of Various Industrial Wastes

Type of Waste	Unit	Liquid Vol. of Waste	B. O. D. (5 days)		Population Equivalent
			Digester Waste ppm.	Effluent ppm.	
Pulp and Paper	Per 1 ton product	m ³ per ton			Per Unit
Sulfite Pulp	//	320	198,000	380	2,480
Kraft pulp	//	350	24,000	150	1,170
Semichemical pulp	//	92	21,000	630	1,210
Groud pulp	//	65		54	78
Paper Mill average	//	120		60	22
Textile		Gal per unit		ppm	
Rayon	1,000 lb. product	140		110	800
Viscose	//	160		4.4	35
Copper amm.	//	13,700		1,720	1,180
Silk	1,000 lb. goods product	60		820	2
Cotton Sizing	//	1,200		300	17
Bleaching	//	18,000		100	90
Dyeing Basic	//	19,000		140	130
Vat	//	5,400		1,300	360
Sulfur	//				
Fermentation Industry			Lb. per unit		
Brewery	1 bbl. beer	321	3.1		30
Yeast	100 cub. ft. waste	750	33.7		320
Domestic Sewage	Person per day	27.97	0.104		1.0

Population Equivalent is used to compare the oxygen demand of a waste with that of the domestic sewage per capita per day has been established at 0.167 lb. 57.2 g. in U. S. A., 45 g. in Tokyo.

パルプ廃液に酸化カルシウムを加へ加圧罐で加圧加熱しリグニン等を沈澱除去し利用すると同時に廃液の廃水としての性質を良好ならしめることが出来はしないかと、考へてこの研究を開始した次第である。

実 験

供試亜硫酸パルプ廃液は Table 3 に示す蒸解条件により蒸解したアカマツ (*Pinus densi-*

Table 3 Cooking Condition

Wood Species	Chip g.	Total SO ₂ %	CaO %	Wood : Liquor Ratio	Maximum Temp. °C	Time at Maximum Temp. h.
Pine	800	6.7	1.05	1 : 5	145	2.5
Beech, Birch	800	6.5	1.06	1 : 5	145	2.0

flora S. et Z.), ブナ (*Fagus crenata Blume*), カバ (*Betula Tausshii Koidz*), の廃液を用いた。B. O. D. 測定法は標準法に⁷⁾⁸⁾準拠し Winkler 氏の亜塩素酸曹達変法⁹⁾を用いて D. O. (Dissolved Oxygen) を測定し次式により算出した。

$$\left\{ (DO_1 - DO_2) - (DO_3 - DO_4) \times \frac{\text{稀釈水のcc}}{1000} \right\} \times \frac{1000}{\text{検水のcc}} = 5 \text{ 日間の B. O. D. ppm}$$

B. O. D. 測定瓶¹⁰⁾は Fig. 1 に示す如きものを用い incubate 中に空气中酸素の接触溶解することを避けた。又薬液添加にはマルコーピペットを用いた。

ウインクラー法は、硫酸第一マンガンとアルカリ性沃度カリウムから生ずる水酸化第一マンガン水中の酸素と作用せしめて亜マンガン酸となし更に硫酸を加へ反応に与つた酸素量に相当する沃度を遊離せしめてこれを常法によつて定量する方法であるが、この方法は純水及びこれに近い水中の酸素の定量には適するが種々の妨害物質がある場合は変法を用うべきで、亜硫酸パルプ廃液の場合はこの中に含有される妨害物質を酸化するに足る、次亜塩素酸曹達のアルカリ溶液を加へ更に沃度加里溶液硫酸を加へて放出した沃度を亜硫酸曹達で中和、然る後、ウインクラー法を用いて溶解酸素量を定量する方法を採つた。又比較のため次の組成の人工下水¹¹⁾を用いた。

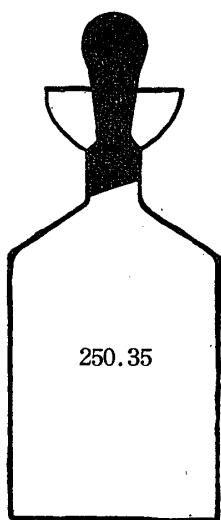


Fig. 1. B.O.D. Bottle

Glucose	0.075g
Starch	0.075
Peptone	0.075
Soap	0.0375
Water	1000ml

5day-B. O. D. 200 ppm

(1) アカマツ

アカマツの亜硫酸パルプ廃液 150ml を内容 500ml の不銹鋼の加圧罐にとり粉碎した酸化カルシウム 5g を加へ、加圧加熱した後 No. 4 グラスフィルターにて濾別し、濾液及び沈澱について行つた実験結果は第4表に示される如く。(a) B. O. D. は原液で 10⁴ ppm の桁であつたのが、1桁乃至2桁低下するのを認めた。pH は原液3.4であつたが、100°C. 1h の時に於て12.0. 180°C. 2h の時 pH 9.7 と、次第に低下し、色調は、100°C. 1hで1度原液より濃くな

Table 4 Pine (Sulfite waste lipuor 150 ml., CaO 5 g.)

		Untreated	Temperature and Heating Time			
			100°C. 1h.	150°C. 1h.	180°C. 1h.	180°C. 2h.
Filtrate	B. O. D. ppm.	10,800	197	667	268	124
	pH	3.4	12.0	11.9	10.0	9.7
	Decolorization*%	0	+	39.2	38.5	33.3
	Organic Substance g.	16.9	7.20	7.42	7.10	2.69
	Sugars mg.	2,400	18.5	18.0	15.9	4.0
	Lignin mg.	3,460	0.58	0.34	0.51	0.22
	Ash g.	1.16	2.34	1.92	1.49	1.42
Precipitate g.		15.1	15.7	15.8	16.0
Organic Substance g.		8.07	9.15	10.48	9.55
Ash g.		6.07	6.15	5.32	7.05

* Original waste liquor from pine as standard.

り 150°C で最も淡く、更に濃色となるのを認めた。濾液中の有機物特に糖類リグニンは温度上昇と共に急激に減少する。沈澱中の有機物の量は 180°C. 1h の時が最高で原液中の62%が沈澱中に除去されている。

(2) ブナ

Table 5 Beech (Sulfite waste liquor 150 ml., CaO 5g.)

		Untreated	Temperature and Heating Time			
			100°C. 1h.	150°C. 1h.	180°C. 1h.	180°C. 2h.
Filtrate	B. O. D. ppm.	34,000	398	949	809	1,050
	pH	3.5	12.0	12.0	7.8	7.8
	Decolorization* %	+	+	+	40.5	45.0
	Organic Substance g.	21.48	8.15	9.32	6.12	3.43
	Sugars mg.	7,050	16.3	10.0	16.1	14.0
	Lignin mg.	4,900	0.228	0.51	0.25
	Ash g.	1.6	2.46	2.25	1.83	0.91
Precipitate g.		13.5	17.0	17.5	18.0
Organic Substance g.		8.8	10.5	10.1	10.9
Ash g.		4.7	6.7	7.3	7.1

* Original waste liquor from pine as the standard

小林：亜硫酸パルプ廃液に関する研究

ブナの場合は B. O. D. の低下はアカマツ程ではないが、やはり 100°C, 1h で1度下り更に上るのを認めた。pH は 180°C, 1h で急に低下し、色調も 100°C で1度原液より濃くなり 180°C, 1h から淡くなった。沈澱物中の有機物は 150°C, 1h が最高で約50%である。

Table 6 Birch (Sulfite waste liquor 150 ml., CaO 5g.)

		Untreated	Temperature and Heating time			
			100°C. 1h.	150°C. 1h.	180°C. 1h.	180°C. 1h.
Filtrate	B. O. D. ppm.	22,400	737	804	517	424
	pH { Original sol. Diluted 1 : 10	3.6	10.0	8.4	6.9	7.0
	Decolorization* %	+	+	+	++	+++
	Organic substance g.	27.41	12.3	13.7	10.4	10.3
	Sugars mg.	5,360	31.4	27.7	21.1	20.5
	Lignin mg.	28,200	0.36	0.32	0.56	0.16
	Ash g.	1.55	3.19	2.98	2.81	2.15
Precipitate g.	15.0	16.0	18.5	14.5	
Organic substance g.	10.7	11.6	13.3	9.7	
Ash g.	4.3	4.9	5.1	4.8	

* Original waste liquor from pine as the standard

Table 7. Birch (Sulfite waste liquor 150 ml., Temperature 180°C., Heating time 1h.)

		CaO			
		3g	5g	7g	9g
Filtrate	B. O. D. ppm.	690	630	510	409
	pH	6.1	9.1	>13.5	>13.5
	Diluted 1 : 10	5.0	7.7	11.9	11.9
	Decolorization* %	+	+	22.0	21.5
	Specific gravity	1.046	1.034	1.038	1.026
	Organic substance g.	17.4	8.4	4.7	4.0
	Ash g.	4.04	2.37	1.34	1.36
Precipitate g.	3.0	14.0	22.5	25.0	
Organic substance g.	2.06	8.29	14.6	15.2	
Ash g.	0.94	5.71	7.89	9.80	

* Original waste liquor from pine as the standard

(3) カバ

カバについては第6表に示す如く、B. O. D. は 100°C. 1h で1度低下し、更に上昇の後また低下した。pH は濃度上昇と共に低下し 180°C では中性となつた。色調は 100°C 1h で原液より濃く温度上昇と共に次第に濃くなり 180°C では暗黒褐色となつた。糖類はマツより多いがこれは潤葉樹であるためであろう。沈澱中の有機物の量は 180°C. 1h が最大で約50%であつた。

Table 8 Birch (Sulfite waste liquor 150 ml., CaO 7g)

			Temperature and Heating Time				
			100°C.		180°C.		
			1h.	3h.	1h.	3h.	6h.
Filtrate	B. O. D. ppm.	760	720	517	560	640	
	pH	11.9	12.4	11.9	11.8	11.2	
	Decolorization* %	+	+	50.8	60.0	44.4	
	Specific gravity	1.062	1.061	1.038	1.036	1.020	
	Organic substance g.	6.36	5.13	6.53	4.09	3.70	
	Ash g.	2.50	2.96	2.45	1.61	1.53	
Precipitate g.	19.5	21.5	20.5	25.5	24.0		
Organic substance g.	12.3	13.8	13.3	14.5	14.1		
Ash g.	7.0	7.63	7.12	9.49	9.34		

* Original waste liquor from pine as the standard

色調の変化に於てカバの場合が、アカマツ、ブナと甚だ異つていたので、酸化カルシウムの添加量を変化して色調との関係を調べてみた。ところ第7表に示す如く、7g を添加した時のpH は最大となるが色調は始めて原液より淡色となつた。沈澱物中の有機物の量は56%である。最大は9g 添加の時で64%に及んだ。次いで酸化カルシウム量を7g として100°C 及180°C に加圧加熱したところ第8表を得た。即ち B. O. D. の値はさして変化はないが、pH は12.0前後で殆んど一定となり、色調は 180°C・3h の時が最も淡色となり、有機物の沈澱物中への除去率も57.5%に及んでいる。

実験結果の考察

1) B.O.D.の変化について

B. O. D. は 100°C の時1度低下し 150°C 1h で再び上昇更に温度の上昇及加熱時間の延長と共に低下してゆく、これは、亜硫酸パルプ廃液の5日間 B. O. D. がその主因の63%は糖類に、13%はアルコール類フルフラールに、12%は有機酸に、11%が亜硫酸によるものとされているが、¹²⁾酸化カルシウムを添加、加圧加熱することによりこれ等が分解され除去されるため

と考へられるが尙委しくは研究を続けている。

2) pH の低下は有機物特にリグニン、炭水化物の分解による、フェノール類の酸性物質及び有機酸の増加のためと考へられるが、このことは酸化カルシウムの添加量が多い時には pH の低下が認められないことから明かであると考へられる。(Table 7参照)

3) 色調

色調は B. O. D. とさして関係はないようである。アカマツ、ブナは酸化カルシウム添加量 150ml に対し 5g で 180°C 前後から淡色となるがカバに於てはこれより幾分多量の酸化カルシウムの添加が必要である。亜硫酸パルプ廃液の色調は主としてリグニン及びその分解或は結合生成物によるとされている。¹³⁾従つてこれ等リグニン及びその分解或は結合生成物を除去すればある程度問題は解決される訳である。

(4) 有機物の除去

沈澱中の有機物の量は温度の上昇と共に増加するが、180°C で加熱時間の長くなると幾らか低下する。これは生成した沈澱が更に分解するためであろう。

今日まで亜硫酸パルプ廃液の利用上その主成分を如何にして溶液から分離するかが問題であったが、この方法では、酸化カルシウムを添加し 150°C~180°C に加圧加熱することにより廃液中の有機物の60%前後を比較的容易に¹⁴⁾¹⁵⁾沈澱分離除去することが出来る。

結 論

これを要するに、アカマツ、ブナ、カバの亜硫酸パルプ廃液を用い、酸化カルシウムを添加し、100°C、150°C、180°C に加圧罐中にて1時間乃至6時間加熱したところ濾液の B. O. D. は1桁乃至2桁の低下を認め、pH は加熱温度の上昇と共に低下し、色調も亦淡色となるのを認めた。唯カバに於てはアカマツ、ブナよりも酸化カルシウムの多量を要した。又原液中の有機物の除去率も55~60%に及ぶのを知つた。更にこれ等の実験結果について考察を行つた。

この研究に當つて種々御指導下さつた、京大教授館勇博士、京都市衛生研究所福原貞介氏に深く感謝の意を表する。

Résumé

As the sulfite pulp waste liquor contains about one-half amount of the wood components, the recovery of these substances is important with regard not only to the utilization but also pollution problems. The main components of the sulfite waste liquor are lignin sulfonate, sulfites, sugars, lime and so on.

The sugars are responsible for the major portion of the 5 day B. O. D., and calcium lignosulfonate and its decomposition or polymerization products for the color.

Hence, the principles of the waste liquor treatment are based on: 1. Separation of solids out of the waste liquor, 2. Oxidation of the organic substances and materials capable of deoxygenation, 3. Neutralization, 4. Removal of poisonous substances, 5. Disposal of sediments, and so on.

In this study, the sulfite pulp waste liquors from pine, beech and birch are used. The waste liquor is mixed with caustic lime and heated in an autoclave at 100°, 150° and 180°C. in order to remove the organic substances of the liquor. The 5-day B. O. D., the color and the organic components of the treated solution are determined.

From these experiments it is found :

1. 5-Day B. O. D. decreases from 1.08×10^4 ppm. - 3.4×10^4 ppm. of the original liquor to 1.24×10^2 - 1.08×10^3 ppm. of the filtrate in the treatment. It seems that sugars which most influence the 5-day B. O. D. are decomposed by the procedure.

2. The pH value decreases with increasing treating temperature. This is due to the formation of the acidic compounds resulting from the decomposition of lignin and sugars (cf. Table 7)

3. Color has little relation to the 5-day B. O. D. In the case the waste liquor from the pine and beech, the treatment at 180°C. removed the color remarkably.

4. The organic substances in the precipitate increase with increasing treating temperature. From fifty-five to sixty-four per cent of the organic substances present in the initial liquor are precipitated in one hour at 180°C. Longer heating decreases the yield of the organic substances by thermal degradation.

文 献

- 1) Marshall, H. B., and Johnson, A. M., Tappi **35**, [1], 146A (1952)
Marshall, H. B., and Johnson, A. M., Tappi **37**, [1] 156A (1954)
小林穆京大木研「木材研究」 **15**, 80~83 (1955)
- 2) "Problems in stream Pollution," Ind. Eng. Chem., **48**, [2], 234-274 (1956)
"水道源の危機" 大朝第26654号昭30年10月26日
"工場廃水と淀川の汚染" 大毎昭31年4月9日
- 3) Besselievre, E. B., "Industrial Waste Treatment, 8~15 Mc Graw-Hill, New York (1952)
- 4) Eldridge, E. F., "Industrial Waste Treatment Practice," 10 Mc Graw-Hill, New York, (1942)
- 5) 柴田三郎 "パルプ廃水とその処理に関するノート" 山陽ニュース **8** [1], (昭31)
- 6) Besselievre, E. B., "Industrial waste Treatment" 104-111 Mc Graw-Hill, New York, 1952.
- 7) 柴田三郎 "工業廃水試験法" 勇喜社 東京 (昭25)
Levine, H. S. and Williams, O. J., Anal. Chem., **28**, [8], 1297 (1954)
- 8) Standard Methods for the Examination of Water, Sewages and Industrial Wastes. 10th Ed. APHA., AWWA. ESIWA. (1955)
- 9) Therjault, E. T. and Mc Namee, P. D., Anal. Chem., **4**, [1] 59 (1932)
- 10) 山口三郎 水道協会誌 **195**, 21 (1951)
- 11) Busch, Anal. Chem., **24**, [12], 1887 (1952)
- 12) Rudolfs, W., "Industrial Wastes" 201. Reinhold, New York. (1953)
- 13) Rudolfs, W., and Hanlon, W. D. Sewage and Ind. Wastes, **23**, [9], 1125 (1951)
- 14) 大岩源吾 "パルプ廃液による酒精製造法" 63~74 生活社 (昭19)
- 15) Kleinert, T. N., Pulp and Paper Mag. Canada, **55** 120., (1954) Das Papier **7**, 82 (1953)