有機物と硫黄系汚染の発生と循還について、〔1〕[1)]

福渡七郎[2)]

Material Circulation of Pollutant Organic and Sulfur Compounds

by
Shichiro Fukuwatari

1．まえがき——自然と人間の力

大阪から日本海へ通ずる鉄道は中国山脈の中央部にはいると篠山川に沿うて西へ走り、やがて急に北へ曲るところに谷川駅がある。戦後、この淋しい駅の近くにパルプ工場の出来ていることを知り、訪ねて見ることにした。1957年であったと思う。その位置は篠山川と加古川との合流点に近く、森林で包まれた斜面に建てられ、粗末な建物の中央に小さい横型の木釜が赤いはだかのままで、煉瓦の窯の上に横たわっていた。床は土でこぼこしていた。小さい工場であったが、何となく活気にみちていた。遠く篠山川の右岸を赤い色の水が流れているのが見えた。1955年に生産方法はクラフト法に切りかえられ、生産は順調にのび、増設し改造され、今はすばらしい生産基地となっている。加古川はここで篠山川と合流、さらに約10kmあまり川下で杉原川と合流する。杉原川は古く和紙づくりで有名だが、そののち、この附近は播洲織の棉織物工業地帯として発展した。ここから黒い水が流入して左岸を染めている。さらに数キロ下ると、加古川は大きな滝となって落ちる。この岩場は闘竜の滝とよばれる景勝の地である。昔、ここで小供たちはたくましく育ち、大人はアユの釣りと料理をたのしんだ。しかし戦後は、左岸の滝は黒い水から白い泡を吹き出し、右岸は茶褐色の水が岩の上肌を変えてしまった。人間の力は自然の浄化力を圧倒した。いま人々は水質浄化の設備を行い、日夜、自然保護に努力しているが、失れた自然は容易には帰えらない。この闘竜の滝は我々の調査の原点となった。ここを原点として東西約300kmにわたり、牛歩の調査が、多くの人々の理解と助力の下にすすめられて来た。その初歩的な調査の大要をここに報告する。

調査を単純にするため、汚染物質も2種にしぼり、汚染源としては出来るだけ、単一、明解な対象を選定することに努めた。

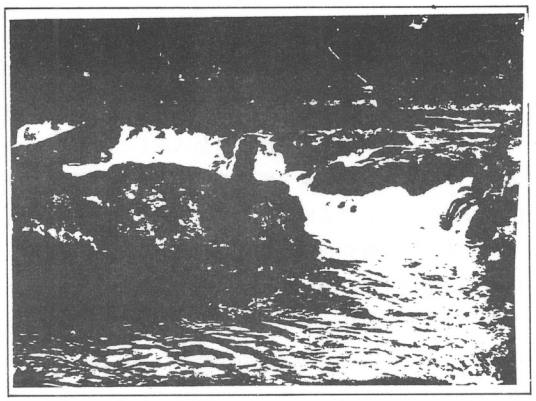


Fig. 1
A river-fall (west part; 1.6Km from a KP mill, coloured) of the Kakogawa River Nov.1977
Toryu no Taki

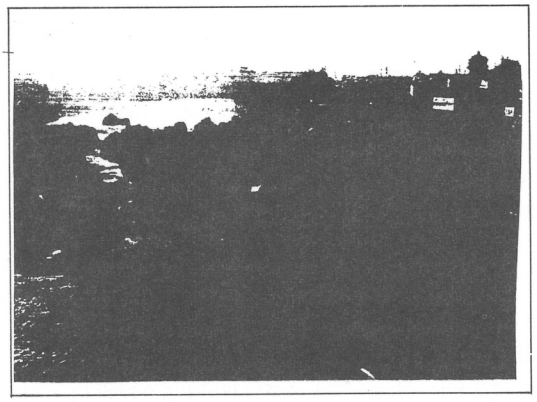


Fig. 2
A river-fall (east part; 16.Km from KP mill, coloured) of the Kakogawa River Nov.1977
Toryu no Taki

1) 関西自然保護機構業績第27号
2) ウハラ科学研究所(URL):1983.3.30

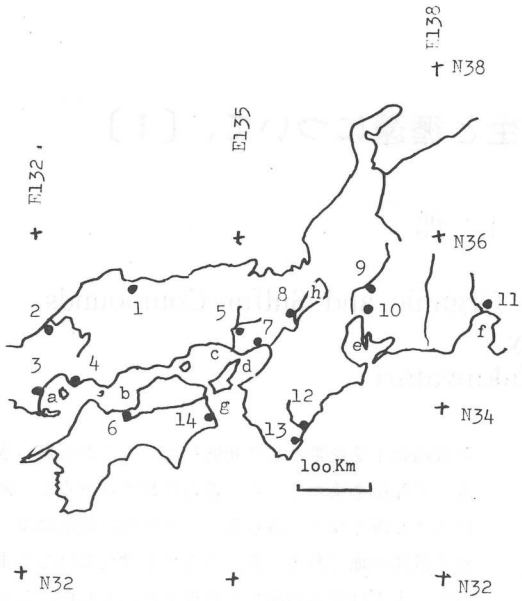


Fig. 3 Enclosed Water Areas. a-h. and Distribution of main Pulp Factories,1-14. (1/6000000.) URL

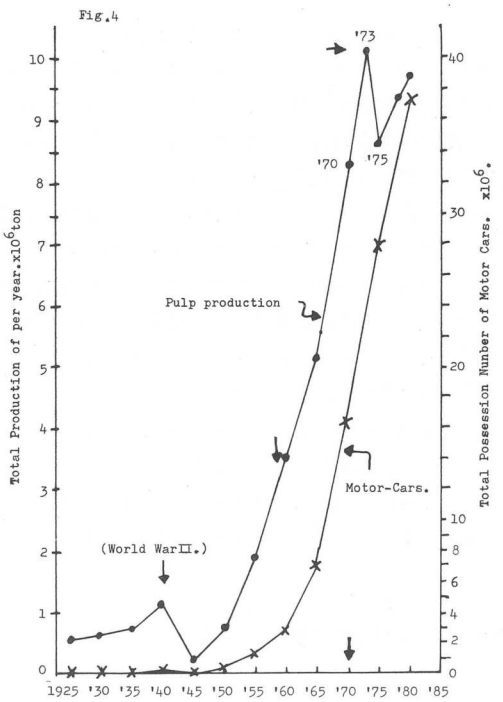
2．有機物および硫黄系汚染物質の発生源としてのUKPパルプ生産について

パルプの生産方法には化学的方法と機械的方法に大別できるが、特に化学的方法による生産は、多くの有機物と硫黄系汚染物質を排出する代表的な発生源として知られている。

本調査は、化学的方法のうち、特に硫酸塩 (Sulphate) を使用するクラフト法（ＫＰ）生産に伴う汚濁物質の発生とその後の流れを追求することに重点をおく調査を試みた。現在、この方面に関連する環境科学につき多くの研究が進み、近い将来にその実態が明らかにされる日が来ると信ぜられる。本報告はすでに公表されたデータを集め、自ら踏査して新しい情報を求めた調査報告である。

まず調査の対象として選定したＵＫＰ（みさらしＫＰ）発生源について述べる。日本のパルプ工業は1978年において939万トンを年生産し、世界のトップレベルに達し、これに比例して、汚染物質の処理も重要性を増加した。戦前の1926年において化学パルプ生産はその97%をサルファイト法（ＳＰ法）が占め、排液の処理が困難なため、いたるところで環境問題を起した。戦后は、よりはるかに低公害のクラフト法に歴史的転換が行われた。この方法は有機物は大部分エネルギーとして回収し、薬品である硫黄とソーダを回収して循環利用する合理的方法であるが、排気に強い臭気を発生することなどの欠点もあった。しかし1978年にはその全盛期を迎え、全パルプ生産の約70%を占めるに至った。のこり30%は機械パルプであるから〔5-6〕、今日のパルプ生産に伴う汚染はクラフト法だけ考えてよいわけである。実際には、パルプ生産も色々の他の生産行程をふくむ複合生産に向っている場合が多く、さらし行程をもたないＵＫＰ単一生産を行っている工場は少い。篠山川にある工場はこの稀れな例である。筆者は久しく注目して来た。また調査の中心対象としては、中規模のものが適している。さらに調査研究はある程度、広い地域にわたって行う必要がある。我々は大阪を中心として東西約300kmとしたのは、我々の行動しうる距離からも適当な範囲と考えたからである。この範囲には第３図に示めす通り、主要工場14が分布している。そのうちＳＰ生産をしているのは江ノ川地区(2)があるが、その量は少い。セミケミカル法を行う工場が尼ヶ崎地区(7)にあるくらいで、他は殆んどＫＰ工場である。最も単純なＫＰ生産体系をもつのは加古川地区(5)である。この工場には環境問題対策に熱心な人が多く、多大の協力をえた。また伊予三島地区(6)は最大級の工場であるが、徹底した環境対策を推進している。また、岐阜地区(9)は排水の脱色に最も早く取り組み、富士地区(11)は、低臭気回収ボイラーを研究して成功した。さらに大津地区(8)は初めて縦通気坑法(Deep Shaft process)を研究し実際化に成功した。また春日地区(10)は低公害プロセスの研究で知られている。阿南地区(14)は環境保持のために疎開した好例である。

いわゆる内陸地区に分布するものはNo.５、９、10の３工場があり、セト内海の沿岸に面しているものはNo.３、４、６、７の４工場がある。後者は閉鎖海域（enclosed sea)に対する問題をかかえている。No.８は湖水に面し、下流の広い流域に対する水源と生活問題を含んでいる。



発生源の分布を排水の放出される水系によって分類すると次の５つの群に分けることが出来る。

a）内陸河川系　No.５、９、10
b）湖沼水系　No.８
c）閉鎖海域系　No.３、４、６、(7)
d）外洋系　No.１、２、11、12、13、14
e）河口域系　No.７、14、２、１

このうち、河口域系 (estuarine area) は、所属の海域に所属させてもよいが、河口域として特別に考える方がよい場合がある。又閉鎖海域の中には河口域の性格を多分にもつものもある。例えば大阪湾東部、イセ湾北部などである。

上述の如く、現在のパルプ生産プロセスは殆んどクラフト法 (Kraft process, Sulfate process) であるので、その主要な汚染物質は有機物と硫黄系である。従って、本調査の目標とする汚染物質はこの２物質に限定された。そのうえ有機物（ＣＯＤ、ＢＯＤ）は環境の化学的指標 (chemical indicator)として採用されているため、現在は最も広く測定され、公表されたデータも多い。有機物は現在、ＣＯＤ、ＢＯＤ、ＳＳなどとして測定されている。ただし、このうちＳＳ(Suspended Solid)浮遊物質については、その化学的内容は必ずしも明確にされていないが、大部分は油脂、樹脂、炭水化物、蛋白質、繊維などの有機物で、魚介のエラに附着したり、日光を吸収して光合成を防害したり、水中では底質となって汚染物質を再生する場合もある。

ＣＯＤ(chemical oxygen demands) の値は水中のすべての被酸化物を対象としているから、その化学的内容は複雑である。被酸化物の主体が炭水化物、CmH_2mOm であったとし、完全酸化のときに消費される酸素の量は、化学量論的には反応式

$CmH_2mOm + mO_2 \rightarrow mCO_2 + mH_2O$

により比較的に炭水化物量に近く（７：５）、目安にしやすい。

ＢＯＤの場合は反応時間が重要因子となり、現行法では５時間の間に消費される酸素量と規定される。河川の自浄力、酸素欠乏に対する目安として重要な数値である。しかしＢＯＤは有毒成分の存在の作用をうけやすいことなど欠点もある。したがって一般的に、特に海水に対してはＣＯＤが最も共通する測定量となっている。

ＣＯＤとＢＯＤとの関係はそれぞれの条件により一定しないが、限られた範囲の下では凡その比が用いられている。ＵＫＰの場合発生ＢＯＤ値の425kg/pulp ｔに対して、発生ＣＯＤは765kg/pulp ｔの代表値が示めされており、ＣＯＤ値に対し、ＢＯＤ値は、その約55%に、ＢＯＤ値に対しＣＯＤ値は1.8倍に当る。[6]

有機物は熱分解してエネルギーを放出するが、同時にCOxを発生する。COxのうちCOは大気を汚染する。底質に入れば有機物はSOx を還元して、H_2S、RS(reduced sulphur)などの汚染物を発生する。しかし適当な条件の下では、ＣＯＤは海中において分解して溶出され、微生物や底生生物の栄養源にもなる。

有機物に関連して硫黄化合物(SOx,RS) を第二の汚染物質として選定した。SOxが特に社会的汚染物質として問題化したのは、高度生長期に入り、石油や重油がエネルギーの主座となり、車社会の出現、重油を使用する発電、製鉄の拡大などが多量のSOxをまき散らし、公害患者を生み、また〝酸性の雨〟を降らして、植物の色を失わせ、花の咲くことさえ不可能としたからで、その記憶はまだ新しい。第４図は当時の産業の生長を示めすと同時にＳ汚染進行の背景を示めす。このため、Ｓ汚染を除く技術と設備は1970年代においていちぢるしい進歩をとげ所期の成功を示めした。しかし決して完全に除去されたわけでなく、1980年代に入りコンピューター化による汚濁負荷の削減は一段の進展が行われつつある。

すべての仕事は誤差と限界があり、この誤差（Error）

と限界に基く汚染負荷を少くすることが今後の課題となる。

汚染が河川や海洋に流入して巨大な混合体 (mixture) に組み込まれたときは、産業コミュニティ間の複合汚染、さらに生活汚染と産業汚染の間の複合汚染の問題となり、大きな社会的問題となっていく。しかし結局は各汚染の発生とその流れ、循環を究明してこれに対処する他はない。

3．汚染源における汚染物質の内部循環

汚染源で発生した汚染物質は、その物質が経済価値の高い場合、早くからその回収技術が開発された。例えば、メッキ作業における金属、クローム、などである。しかし経済的価値の低い物質、例えば有機物や硫黄化合物は遅れ勝ちであった。パルプ生産では、これらの回収を特長とするクラフト法が1884年に北ヨーロッパで開発され、日本でも戦前の1937年ころから研究開発が行われた。〔5－2〕

しかし、日本でＫＰ法の発展したのは上述の 通り1950年ころからである。それまで当時者たちは公害問題がおこる毎に賠償金で解決しようとした。当事者が自らこの問題に立ち向い自己規制を初めようとしたのは1962年ころからである。〔5－1〕

ＫＰ生産プロセスは回収ボイラーをもつことがその特長であり、巧妙なプロセス（回収サイクル）によって薬品とエネルギーを回収し、今日の発展をかち得た。戦前の化学パルプ製造法に比すれば、硫黄ならびに有機汚染は激減しているけれども、さらにより無公害なパルプ生産方法が待望され、多くの研究が行われて来た。しかし、クラフト法に勝るプロセスはまだ開発されないで今日に至っている。ＫＰプロセスによりソーダおよび硫黄を回収し、工場内において内部循環 (internal circulation) させるシステムを示めすと第１表および第５図の通りである。

Table 1　Soda Balances as Na_2SO_4 in the Recovery Cycle at Some KP Factories

Recovery Cycle (R.C.) (Pollutants)	Process	L K P		N K P		Mixed KP*
		Kg/pulp,ton.	%	Kg/pulp,ton.	%	%
Black liquor (B.L.) side (COD,S,) BOD.	1. Digester continu.	864	loo	looo	loo	loo
	2. Washer loss	-14	-1.7	-41	-4.1	-2.2
	3. B.L.into R.C.	85o	98.3	96o	96.o	97.8
	4. Evaporator loss	-1	-o.1	-5.2	-o.5	
	5. B.L. into recovery boiler	849		954		
	6. Na_2SO_4 supply	+43	+5.o	+81	+8.1	14.kg
	7. Elec. collector	+144	+16.7	+163	+16.3	
White liquor (W.L.) side (S)	8. Recovery boiler	lo36		1198		* data of No.9 Mill in 1983
	9. Elec. collector	-144	-16.6	-163	-16.3	
	lo. Stack loss	-24.4	-2.8	-33	-3.3	
	11. Green liquor	867		loo3		
	12. Lime kiln loss	-3.3	-o.4	-2.7	-o.3	
	1. Digester continu.	864	loo	looo.	loo	

Source: Refernce No.14, 1962 ,and recent data of BKP　　URL 1983

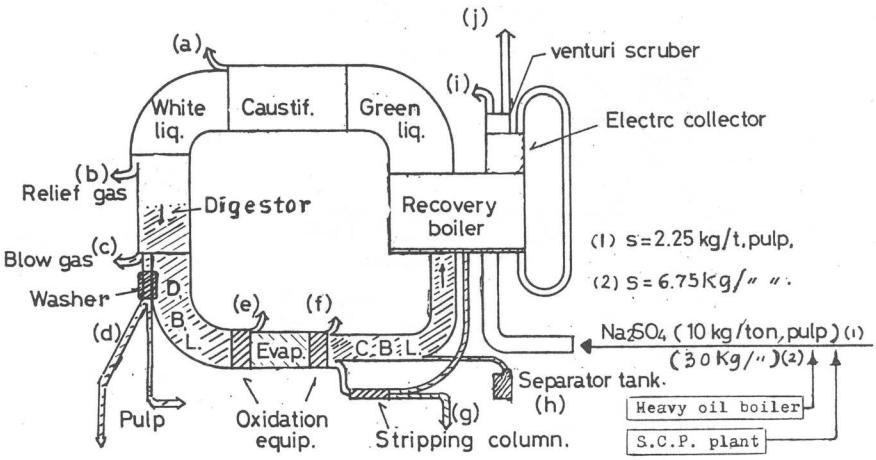


Fig.5 Internal Circulation in Kraft Pulp-Process (URL 1978.)

Na、及びSの流出分を補給するため、Na_2SO_4を回収ボイラーの前段で黒液中に加える。流出点はaよりj点の10ヶ所で示めした。ボイラーより放出されるSSは電気集塵機で回収され、第二の小さい内部循還系をなしている。この回収率をあげようとする努力はたえず払われて来た。

1950年代において薬品回収のため各行程につき改良が行われ、Sの補給量は減少した。例えば、Na_2SO_4（芒硝）の補給量は1930年代には150kg位であったが、1959年の初めに約100kg/KP.ton位に下がり、1年後に約90kgまで減じた。

1960年代の初めにおけるS汚染の発生状況をNa_2SO_4量で示めすと第2表の通りで、全体で約40～80kg/KP.tonで、50年代より大きく減少した。同時に主なS汚染の発生点が当時の型の回収ボイラーと洗滌行程にあることも明らかにされた。しかし当時はまだ、薬品回収、特にソーダ回収率の向上に主眼がおかれており、硫黄の回収又は削減には重きをおかなかった。

然るに1970年代に入り、事情は一変して、硫黄還元物（RS）による悪臭が社会問題となり、環境の改善のために、硫黄回収の研究開発が行われるに至った。当時、有害な硫黄酸化物(SOx)の回収、つまり脱硫が経済生長に伴う至上義務となり、その技術開発の結果がパルプ工業の硫黄削減にも大いに役立った。

まず洗滌工程については、その工程を向流方式にし、クローズド化(密閉すること）により、発生するS汚染を捕集し、回収ボイラーについては、附属する高濃縮装置であるディスク・エボポレータはCO_2ガスの作用によりRS発生の原因をなす(第6図参照)ので、これを取り除き、多段式濃縮機の最終段にフイルム流下式の高濃縮段をおき、回収ボイラーをラージ・エコノマイザー様式にして、RSの発生を減少させた。捕集したRSは酸化°してSOxとし、中和してNa_2SO_4として回収して、回収サイクルに入れて循還させる。このようにして最近は、S汚染発生は減少し、Na_2SO_4として回収ボイラーへ補給する量は10～30kg/pulp.tonまで低下している。この量をS量に換算すると2.25kg/pulp.tonとなり、かくて、SとNaとは発生源の内でその大部分が内部循還するに至った。

電気集塵機も次第に、大容量のものが設置されるようになったのはその重要性に基く。

Table 2 Sulfur emission as Na_2SO_4 at a kraft mill.

Unit process	NKP		LKP	
	Kg/pulp,ton	%	Kg/pulp,ton	%
Washing	40.5	50.	14.4	34.
Evaporator	5.2	7.	0.6	1.
Recovery boiler	32.7	40.	24.4	58.
Causticizing	2.7	3	3.3	7.
Total	81.1	100.	42.7	100.
Recovery percentage	92.%		95.%	

Source: Reference No.14 (1962)

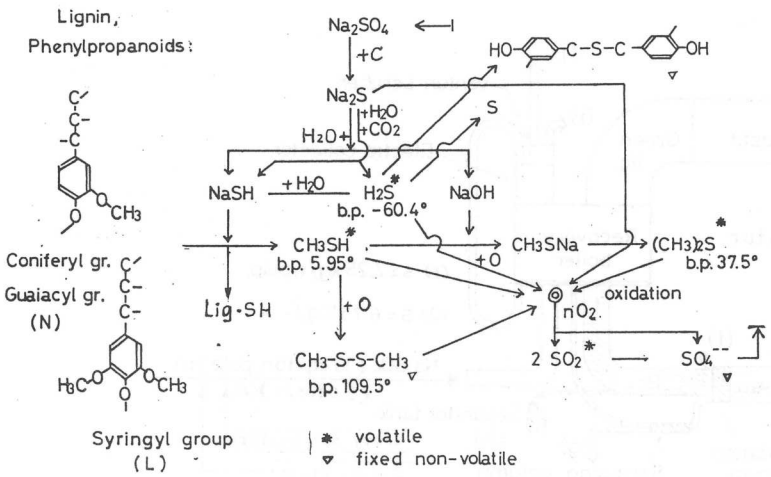


Fig.6

The circulation of the reduced sulphur-compounds in the sulphate pulp (K.P.) process. (URL.1978)

この内部循環システムから外部循環システムへ流出する汚染物質とその経路を述べると、主なるものは総合エントツから流出するもの(j)と、パルプと共にダイジェスタから流出する液体(d)、または溶液とである。後者は黒液の一部であるが内部循環コースには加らず洗滌機から流出する。この主要な二つの流れについてはそれぞれ、次章でのべる。

ここでは、汚染源において、S汚染及び有機物汚染物質の流出状況について若干報告する。

まず、大気へ流出拡散する硫黄還元物質RSの発生状況を各ユニット別に示めしたのが、第2～4表である。数字はS.kg/pulp.tonで示めされている。一番大きいのは、高煙突から出るもので6.0、次は黒液濃縮機より出る1.9、つぎはライムキルンの1.5、これにダイジェスタの1.0、酸化塔の0.6、洗滌機より0.5がつづく。全体で10.21kgだから、その60%が煙突から流れ出ている。これは我々の経験と一致する。

日本で開発のすすめられた連続型ダイジェスタ(continuous digester)は密閉式で、RS発生量はバッチ型に比して約半分か以下だが、後続処理で発生量が多くなることは注目せねばならない。要するに各部より発生するRSガスは出来るだけクローズド化により捕集して処理する必要があり、現在すすめられている方法である。

次に、蒸解液は蒸解反応の終了後に、蒸解缶より出て、パルプを分離される。この液を黒液(B.L.)といい、その約 2～3 %分だけはパルプとその洗滌に伴って、内部循環コースから離れ、外部循環コースに出ていく。

他の大部分の黒液は内部循環コースにはいり、濃縮されて回収ボイラーで熱分解され、C状態を経てCOxに酸化されて大気に放出される。炭素C状態のとき、$Na_2SO_4+2C \rightarrow Na_2S+2CO_2\uparrow$の反応によって$Na_2S$を生成し、内部循環における最も重要な役目を果たす。Na_2Sは白液となってダイジェスターにもどる。

要するに内部循環コースから外部への大きな出口は、煙突(j)と洗浄機(d)であり、前者からはガス状態の、後者からは液状の有機物および硫黄汚染物質が流出する。この分だけ、有機物は原料(Cm)から、NaとSとはNa_2SO_4の形で内部循環コースに補給される。

ここで注意しておかねばならないのは、この回収サイクルで回収するエネルギーは莫大であって、パルプ kg当り回収しうる発熱量は、ほぼ4000kcalに相当する。この熱エネルギーが排液を濃縮し、汚染物質を回収する。このエネルギーを有効に利用しているのがKPの特長であり、汚染除去の鍵である。

4．気体汚染の外部循環

ここでいう外部循環(external circulation)とは発生源の内部循環のサイクルから流出した物質の流れのサイクルと考えるので、いわゆる発生源の敷地との関係はない。パルプ汚染源の場合、内部循環のサイクルから流出する気体物質は、RS、SOx(NOx)などがあり、特にRSが汚染の主体である。その関係を化学的図で示めすと第6図の通りである。外部から加えられるNa_2SO_4は内部循環のコースに入り、ボイラー炉内でNa_2Sとなり、蒸解液となって加水分解し、$Na_2S+H_2O=NaSH+NaOH$の反応により、リグニンに作用し、これを加水分解するのが主反応であるが、これに伴う副反応によって揮発性のガスを発生する。

まず、Na_2Sは水分と炭酸ガスに接するとH_2Sを発生す

る。従来の直接接触濃縮機ＤＣはこの反応で多量のH_2Sを発生し、最近は採用されなくなっている。次に蒸解工程でNaSHがリグニン分子中のメトキシル基に反応してメルカプタンCH_3SHを発生する。この副反応はさけがたい。しかしCH_3SHは臭気が最も強く、沸点5.9℃拡散する。メルカプタンはNaOHの作用で、CH_3SN aをへてジメチルサルファイド$(CH_3)_2S$を、また酸素の作用によって二硫化メチル$(CH_3)_2S_2$を生ずる。前者のB.Pは37.5℃、後者は109.5℃と高く、後者の揮発性は低いがニンニク臭をもち、何れも不快臭物質として指定されている。これら三者を一般に硫黄還元物、Reduced Sulphur, ＲＳとよぶ。何れも内部循還サイクルから流出する。現在はこれらを集めて、酸化塔、又は炉内で燃焼してSO_3まで酸化し，Na_2SO_4として回収する。この行程中でSO_2の段階で流出する部分もあった。これらのSOxは大気に流れると、水蒸気に吸収されて、いわゆる〝酸性の雨〟となって、自然と人間の生活に大きいイムパクトを与える。諸外国にも報告があるが、日本では1960年代に苦しい経験をしている。大気はすべてのガス物質の混合体(Mixture)である。これを自然の状態に守るには、発生源において自己規制(self regulation)する他はない。

1970年代の後半に、この自己規制が行われ、制御技術と設備の普及によって、ＲＳの濃度は大巾に減少した。第３表に1976～78における例を示めす。H_2SとCH_3SHについては約10分の1に減少した。

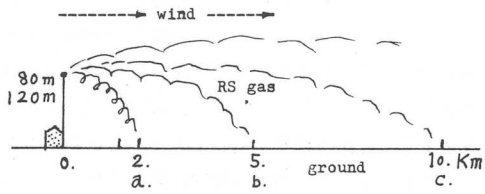
しかし濃度は自然や生活への化学的なイムパクトを示す数値として、重要であるが、大気は地球上を流動し、SOxとなって、河川と海洋の中に流れ込み、底質に固定されるので、流出するＳの絶対量(負荷量)は根本的な重要性をもっている。

臭気物質の発生量については、第４表により、全体として約10kg/pulp.tonの値が示めされている。今日ではやや過大であると思われる。

本表によると臭気物質(主としてＲＳＨ)の約60%は煙突から、約20%はエバポレータから排出されている。最近は各プロセスがクローズド化され集中排気されるようになったので、少くとも工場内で臭気を感ずるところは少くなっている。大部分は総合煙突から、また総合排水に伴って大気に流出していると考えられる。

では、排ガス中の大気への負荷量はどうなっているのか、本調査によるデータを用いて推算すると次の結果をえる。

ＵＫＰ発生源における内部サイクルに補給されるNa_2SO_4を凡そ20kg/UKP. tonと仮定するとＳ量に換算



ＲＳガス感知点（着地点）

Fig.7 Landing ground observed of the RS gas

して4.50kg.S/UKP.tonである。この量は全流出量に相当する。このうち回収ボイラーのスタックから大気中へ流出するＳ負荷量を第４表、1979年の数値から計算すると、年間12万トンのUKP工場の場合。

上記中間値で計算して、317.Ston/年

最少値で計算して、　159.Ston/年

となる。第８表に示す河川へのＳ流出負荷量に比べ約30倍に達する。

これだけのＳ量が、流出して、周辺の自然、動植物、構造物、土壌、さらに水蒸気、雨、河川、海洋へと拡散していく。

Ｓ化合物のうち、ＲＳ、特にメルカプタン(ＲＳＨ)は強い臭気をもち、人間に感知され易い。ＲＳＨは同時に環境に対するよい指示物質（化学指標. chemical indicator)である。我々は濃度がppb程度の極めめて稀薄なＲＳＨの拡散状況さえも臭覚によって感知することができる。またＲＳＨガスはその密度が重く※風の方向に流出し、一定の距離で着地する。本調査によると、第７図の如く、1.5～2km、5km、10kmの各地点で着地しているのを感知した。これらは何れも風方向で、かなりの風速の下でも感ずる。また５kmの地点では構造物の下で空気の滞

Table 3 Concentrations of Reduced Sulphur (Odorous Substances) at the boundary of Kraft pulping Sources (ppb)

	Sources of RS			
	Fuji district. No.11		Iyomisima district.No.6	
	1976		1976	1978
	(a)	(b)		
H_2S	44.1	4.2	27.9	4.7
CH_3SH	11.4	1.4	1,0	0.1
$(CH_3)_2S$	4.0	2.3	5.7	1.2

* (b) is an emission source of RS after improving (a) source.

** data sources ; each City Office reports

※ガス密度：空気 1.293。COS 2.720。H_2S 1.539。NH_3 0.77。SO_2 2.927/0℃, 1atm.〔12〕

留するところに集積(depost)しているのを認めた。また、10kmは総合煙突の高さが80m以上の場合の事例である。

最近は排ガスの集中化に比例して、総合煙突(stack)の高さが高くなり、ときには120mにも達している。また総合排水菅も遠距離に及ぶ場合があり、これら排水より発生されるS系排ガスの到達範囲は拡大されているのが実状である。

ここ数年に及ぶ森林被害の遠因が酸性の雨、またわ土性の酸性化にありとする仮説も提出されている(アメリカ・1983)。大気におけるガスの発生、流動拡散のモデル研究など、各研究所で進められているので、その公表と普及に期待する。

5．液状汚染の外部循還

有機物および硫黄系汚染物は気体状態と同時に溶液状態で発生流出する。その流出点は第5図に示めした。黒液側での流出箇所、d，g，hなどのうち、dが主要箇所である。この溶液(黒液,図,DBL)はパルプに随伴して内部循還のサイクルから離脱し、外部循還のサイクルにはいる。この流出分がBOD、COD、SS、硫黄系などの汚染の原流をなすものである。その他に白液側では石灰に伴ふもの(a)、原料側ではバーカー排水、チップ置場の雨水などがある。調査を要する。

黒液の中の有機物には、溶質となって完全に液体状態となっている部分と、コロイド状態又は浮遊物状態のものとある。この浮遊物は排水の濁りの本体をなすので、水の透明度を下げ、沈降しては湖底や海底を被覆するので、生物にも感覚上にも有害である。この浮遊物の量はSS値(Suspended Solid)として広く測定されている。UKP生産の場合は、SSとして繊維の破片、短繊維などがふくまれるので、多くの場合、排水はまづ沈澱池にみちびかれ、沈澱物は繊維物質として再利用されている。

黒液の中に溶出している有機物は、その約60%がリグニンであり、40%がヘミセルローズである。ヘミセルローズはBODの主体成分であり、リグニンはCODと色素の主体成分である。リグニンはまた硫黄成分と結合しているので、感覚的には着色と臭気の汚染要素となっている。

これらのBOD、COD、SS、硫黄などの汚染をその原点でとり除く方法は早くから研究開発がすすめられて来た。その結果をまとめると第5表の通りである。

Table 4　Emissions of odorous substances from kraft pulp mill, calculated as sulfur.

	kg(as S)/pulp,ton		%
1) Emissions from digester,			
contenuous type (new type)	1.0	(1.0)	9.8
of batch type (old type)	* 2.0-2.4	(2.2)	---
2) From screen, washer and black liquor tank,			
where contenuous digester used,	0.4-0.6	(0.5)	0.5
where batch digester used,	* 0.1-0.2	(0.15)	---
3) From oxidation tower for weak black liquor,			
where contenuous digester used	0.5-0.7	(0.6)	0.6
where batch digester used	* 0.1		---
4) From evaporator	1.8-2.0	(1.9)	18.6
incondensable gas	1.5		
condensate	0.3-0.5		
5) From disolver	0.01	(0.01)	0.1
6) From stack (recovery boiler)	2.0-10.0	(6.0)	58.8
7) From lime kiln	1.0-0.2	(0.15)	1.5
8) Total odorous emissions from a mill,			
where contenuous digester used	5.91-14.51	(10.21)	100.0
where batch digester used	* 6.11-14.91	(10.51)	)

Data source : Environmental Agency　1979. 3　(URL)

Unit Process	Lignin or Chromaticity,(g,r,) Reduction,%	BOD Reduction,%	COD Reduction,%
I.Ordinary Process:			
A) Sedimentation, simple	6.(r,4)	14.(4)	3.(Mn,4) 18.(Cr,4)
B) Aeration pressurized	94.(r,7) 89.(r,4)	-----	79.(7) 76.(4)
C) Coagulation-sedimentation	82.(r,5) 88.(r7) 84.(r,4)	82(5)	67.(4) 62.(7) 75.(4) 77.(5)
D Sand filtration	-----	-----	-----
E) Active sludge	23.(r, 1)	92.(1) 97.(2) 92.(3) 95.(4) 9o.(11)	55.(1) 7o.(2) 18.(3) 53.(4) 57.(11)
F) Air contact oxdation	-----	85.(2) 85.(3) 97.(7)	-----
* The numbers in parentheses are those of the unit processes.			
II. Special process :			
G) Active carbon (Adhesion)	-----	-----	-----
H) Reverse osmosis	loo.(g,2,4) 99.7(r,6)	97.8(6) 98.3(6) 99.4(1)	99.(1)
I) Ultra-filtration	94.(r,8)	-----	7o.(9) 85.(9)
J) Deep shaft	------	-----	8o.(1o)
III.Unit process sequence			
a) E---> C	87.95.(r,3) 76.(g,4)	96.(1) 97.(4)	82.(1) 83.(2) 9o.(3) 81.(4) 35.(9)
b) E---> C---> D---> K	99.99.5(r,3) 98.(4)	99.(1) loo.(2)	99.(1) 99.(2) 94.(4)
c) C---> D---> K	-----	95.(5)	97.(5)
d) E---> C---> M	-----	------	7o.(9)
e) K---> L	loo.(g,2,4)	-----	-----

* Source: Kami Parupu Gijitsu Taimusu (1975), JTAPPI (1979) and other imformations

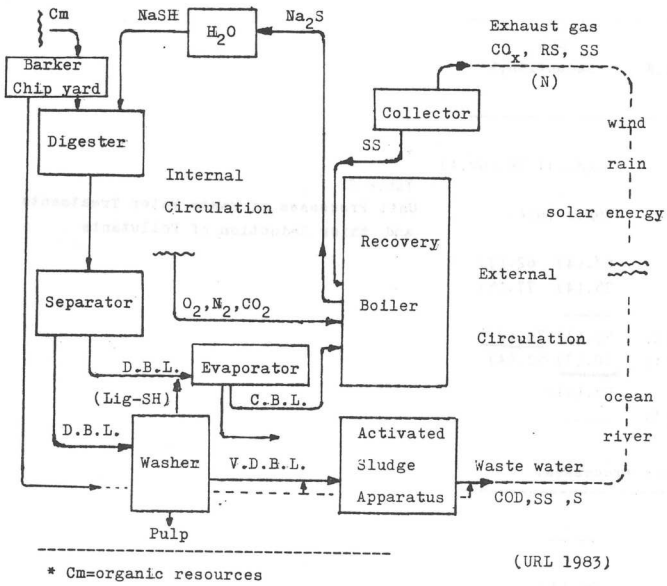
Table 5
Unit Processes of Waste Water Treatments and thier Reduction of Pollutants

Table 6

Related Processes of Pulp and Paper Making, and thier Waste water

No.	Processes related : Source of waste water	COD or total solid matter in thier waste water effluence,
1)	CGP: Chemical Ground Pulp *	COD, 1,1oo ppm
2)	UKP: Unbleached Kraft Pulp *	COD, 3oo-4oo ppm
3)	BKP: Bleached Kraft Pulp *	COD, 67o ppm
4)	BKP concentrated waste water	COD, 32o ppm
5)	DWP: Deinking Waste Paper	COD, 3oo-4oo ppm
6)	NSSCP: Neutral Sulfite Semi Chemical Pulp	Solid, 89.7g/l
7)	SCP: Semi-Chemichal Pulp	Solid, 41.2 g/l
8)	N-UKP: Conifer-Unbleached Kraft Pulp	Solid, 2,244 ppm
9)	Pulp-Paper Mill concentrated waste water *	COD, 125o ppm
1o)	Paper-Board Mill	COD, ca.2oo ppm
11)	LBKP: Broadleaf-tree Bleached Kraft Pulp	COD Tank Loading, o.65 Kg/m^3.d.

*Source:ibid (URL'82)



(URL 1983)

* Cm=organic resources
D.B.L.=dilute black liquor; C.B.L.= concentrated black liquor; V.D.B.L.= very dilute black liquor

Fig.8
Material circulation of the organic and sulfur pollutants around the UKP mill

すでに10種をこえる各種のプロセスが実際に採用されている。それぞれ特長があるので、適当なプロセスにより選ばれている。しかし、旧設備を新設備に変えることは実際上、容易でないので、完全に改良されるのは将来の問題である。最近はかなり積極的に特種の方法も採用されている。

処理方法を表5に示めすように普通に行われている方法(ordinary proces) と、特種な方法(special Process)およびこれらプロセスの組合せ法の三者に分けると、普通の方法の中で、脱色の効果のあるのは、加圧空気酸化法(aeration pressurised)と、凝集沈澱法 (coagulation - sedimentation)とである。

次にＢＯＤ有機物の除去には、活性汚泥法 (active sludge)が効果的であり90%以上を除去し、空気接触酸化法、凝集沈澱法がこれに次いでいる。ＣＯＤの除去率は一般にやや低調であるが、70%を期待できるのは加圧空気酸化法、凝集沈澱法である。活性汚泥法は60%に達しない。

特種方法は、100%近い効果をあげる場合が多いけれども費用がかかるので特別の場合のみに採用される。活性炭素法は、緊急処理にしばしば用いられた。限外濾過法(ultra -filtration)もすでに一部の工場において実用化され成績をあげており、逆浸透法(reverse osmosis)も将来を期待されている。ディプ・シャフト法(deep shaft)は敷地がせまく制限されている工場に適する方法として、日本で開発され、ビワ湖の汚濁防止に役立った。ただし、この方法を発明したのは英国人である。

今、活性汚泥法(active sludge method)によりＢＯＤを90%除去しえたとし、総合排水量(Q)を100m³/UKP. tonと推定すると、そのBOD濃度(C)は、処理前に100ppmの原水となり、処理後に10ppmと計算される。

ＣＯＤについては、除去率60%とすると、処理前の濃度(C)は150ppm、処理後60ppmとなる。

いづれも実際値に近い。但し、各発生源によりいちぢるしく異った実状が報告されているのは止むをえない。流出するＣＯＤの主体はリグニンであるから、着色とＲＳの臭気を若干伴っている。

この数値を年産12万トンＵＫＰの工場の汚濁負荷量(C x Q)を計算すると、BODは120トン/年、ＣＯＤは 720トン/年となる。汚濁負荷量については、COD についても 規制された数値があるので、その後、瀬戸内海など閉鎖水域について、きびしい規制が行はれつつある。

この液状汚染物質は普通、河川又は湖沼を経て、海洋に入るが、河床の１部、又は湖沼や河口の底質に沈降して堆積し、その途上又は堆積中に分解してガスを発生する場合がある。特に酸素欠乏の深部に入ると還元反応により共存するＳ化合物よりH_2Sなどの有害ガスを発生して問題となる。このような化学反応により気液相の間の循還が行われている。

6．汚染の物質循還とその追跡

上述の内部及び外部循還を分りやすく図示すると第8図をえる。

綜合排水処理法として活性汚泥法を代表としてあげた。内部循還におけるＣｍは植物性有機物で現在は木材が主に用いられる。O_2, N_2, CO_2 は空気の主成分である。外部より供給されるＣｍと空気、ならびに外部循還における排気と排水の流未を波形で示めしたのは、地球規模の循還系にはいることを示めす。排気は大気へ、綜合排水は河川、湖水、海洋へ流入し、これらの混合体 (Mixture) の内へ混入する。そしてそれらは、もはや追跡しがたいように見える。実際は一定の距離の範囲内ではこれを追跡することが出来る。しかし一般に困難な仕事であり、最近までこの追跡データはとぼしかった。1970年代にいり、各河川、閉鎖海域などに多数の測定点を設けて定期に測定されるにいたった。これらの結果の纒められ、分析される日も近いと思われる。但しまだ特種の汚濁発生源についての追跡調査で公表されたものは少い。1957年ごろ、筆者はアイソトープ(Radio-isotope) を用いて武庫川伏流水を追跡したことがある。将来は必要に応じて特殊な追跡方法も普及することと思う。

排気については、微量分析の可能な化合物、又はメルカプタンの如き強い臭気物質は逆に追跡子として添加利用することも近距離においては可能である。

排水については、その量と割合によってマクロな追跡の目的を達することも実際に可能である。同一汚染物質についてその量と割合を知れば遠距離における濃度および沈積量等より追跡しうる場合がある。

次に物質循還の原動力となるエネルギーにつきのべる。

本循還系において、内部循還から外部循還への出口は、気体については煙突であり、液体については洗滌機と濃縮機である。気体汚染をとらえるため大型の電気集じん機(E,C.)とスクラッパーを用い、ＳＳを内部循還サイクルにもどす。特にＥＣは次第に大型化し、所要電気エネルギーも増えた。スタックの排煙は言うまでもなく回収炉の熱エネルギーによる。

液状汚染については上述(第1表)の通り97%以上の回収率を示めしている。洗浄機による回収について言えば向流洗浄によれば理論的には100%近くまで可能であるが繊維細胞の洗滌には充分の洗浄機能力と多量の新水を必要とし、これをどの程度の純度まで洗ふかという限界点、次にそのために増量する洗浄水を濃縮して汚染物質を回収するに必要な濃縮機(65%まで濃縮)の設備と、加熱のための多量の蒸気エネルギー限界点が問題点である。全体として気体の出口と、液体の出口とにおいて大きな設備とエネルギーとを必要とし、問題の核心をなしている。

エネルギーについては上述の如く、回収ボイラーにおいて効率よく多量の熱エネルギーを回収する回収システムをもっていて、現在すでに黒液(B, L)の100%近くを回収するエネルギー容量があり、ほぼ問題を解決しうるに至っている。

Table 7　Self-purification of Kakogawa River
1976- 1981

Measurement station : Distance from KP-mill	Measurement of water qualities (yearly average) pH '7o '78 '81	DO ppm '76 '77 '81	BOD ppm 76 '77 '81	SS ppm '76 '77 '81
No.8 U-o.6Km	--- --- 6.9	--- --- 8.2	--- --- 1.6	--- --- 13.
No.7 D. 1. Km	--- 7.3 ---	--- 8.9 ---	--- 22.2 ---	--- 34. ---
No.3 D. 3. Km	7.5 7.3 6.9	9.2 9.2 9.3	2.1 2.3 2.o	33. 15. 15.
No.1 D16. Km	7.5 7.4 7.4	8.8 9.1 8.6	3.2 2.8 3.6	33. 12. 17.
No.4 D33. Km	7.5 7.4 7.3	8.9 8.9 8.o	2.3 2.5 2.7	27. 15. 17.
No.5 D4o. Km	7.4 7.4 7.6	9.2 8.9 9.3	2.1 2.1 3.5	22. 9. 16.
No.2 D48. Km	7.5 7.5 7.5	9.4 9.6 9.6	2.6 2.2 2.7	24. 11. 17.
No.6 D52. Km	7.7 7.7 7.6	8.9 8.3 8.3	1.9 2.8 2.1	23. 11. 15.

* U = upper-stream; D= down-stream for KP mill.
** Environmental standards B,1975; pH 6.5-8.5, DO 5ppm, BOD 3ppm, SS 25ppm . *** Data source: Environment white paper of Hyogo Pref.
Source:Reference No.7　(URL 1979,1983)

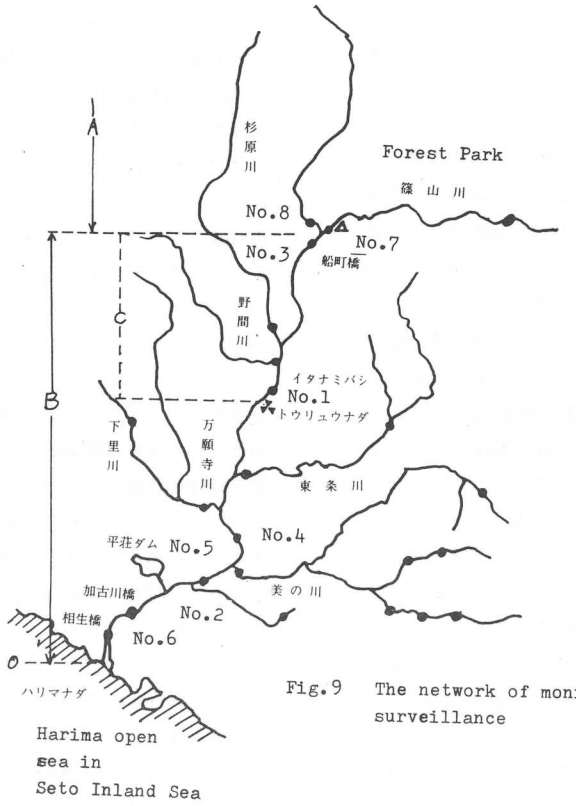


Fig.9 The network of monitoring and surveillance at Kako River.
: Measurement stations, 24

Table 8. Pollution Load on Kakogawa River estimated

Pollution Source	COD Load	Sulfur Load calc.
Sasayama Tributary		
1983, pulp mill No.5	1.7Kg/pulp,ton	
	2o4. ton/year	5.1ton/year
197o-73, by a mean	22. kg/pulp ton	
value in Japan	2,64o. ton/year	66. ton/year
Sugihara Tributary		
1982, textile industry	8o. g/m^3	
(effluence,5ooo.m^3/day)	164. ton/year	3.4 ton/year

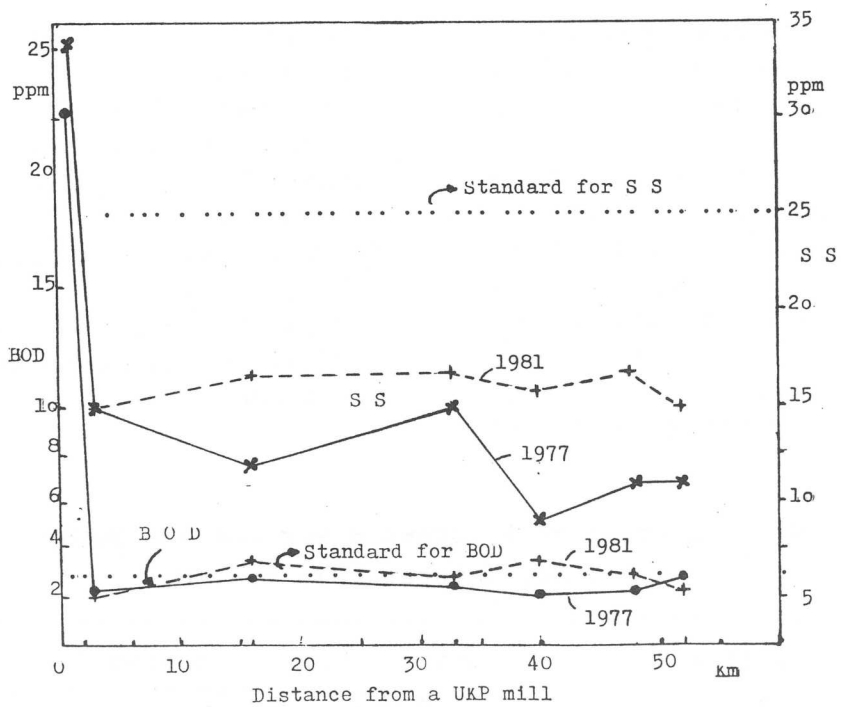
* Pulp production at No.5 source amounts to 12o,ooo.ton/year

**Sulfur dye used in the textile ind. amounts to 15o.ton/year

***The mean value of COD in Japan cited from Ref. No.6,1978

(URL 1983)

Fig.10 Self-purification of the Kako River. 1977, '81



7．河川における有機物汚染の流出拡散
—主として加古川の場合について

一般に新水(fresh water)を多量に必要とする上水や産業は、これを充分供給しうる河川を求めて取水し、その廃水は河川の合流点の近く、又は河口域(estuarine area)へ、ときには直接、海洋へ排出する。ただし、河川に放出する場合は、その河川の自浄力が明示され、汚濁の負荷量がそれ以下であることが必要条件である。

ここに加古川について初歩的な調査を試みたので報告する。加古川については1935年頃より注目し、踏査を続けた。加古川は結論として、すばらしい自浄力をもつ河川と考えられるが、最近は、下流より次第に汚染度がすすみ、要警戒の傾向が見られる。

参考として、1973、'76、'77、'81の公表によると、第7.9表第９図の通りで、当時は発生源(5)から16km地点までは特有の着色が認められた。ＢＯＤは篠山川で低下し、３km以下では常に基準値以下を示めした。ＳＳは下流にいたるほど減少している。40km地点で最低を示めす。(図、9.10.)〔7、15〕

加古川は16km附近に、河を横切る岩場があり、河はせきとめられて“闘竜なだ”を形成し、岩場が“闘竜の滝”をなす形勝の地である。1970年代における地域産業の成長により、左側の支流、杉原川から多量の黒い廃水が、また右側からは茶褐色の水が篠山川から流れ込み、苔むしたであらう岩場はその色を失った。1980年代に入りようやく生色をとりもどしつつある。しかしまだ曾つて名高い漁場であった滝にアユの姿はもどっていない。ここから下流へ水質は浄化がすすみ、33～40km附近で良質の水に回復する。この間には広い砂原がつづき、水は砂礫床の瀬を流れる。40km地点より数kmの下流から河水は平荘ダムに汲み上げられ、加古川市と高砂市の上水と工業用水を供給している。

杉原川と篠山川の二つの汚染原よりＣＯＤ及びＳが加古川へ流入する負荷量をまとめると第８表の通りである。

杉原川の周辺には、西脇市を中心として織物と染色工業が発達している。市内の８社は共同処理場をもち、市外の６社はそれぞれ処理場を設けている。両者は全体の染色スラッジ処理場をもっている。全体の廃液排水量は約46,000m³/日で、うち濃厚排水量は全体の約15%、排水処理能力は全体で5,070m³/日である。原水の水質は、ＢＯＤ、ＣＯＤともに、500mg/ℓ以下、pH、12、水温50℃以下で処理後の水質基準は、ＣＯＤ、80mg/ℓ、ＳＳ、70、mg/ℓ、pH、5.8～8.6である。液中のＳに関する測定は行われていないが、染料として、硫化染料が黒染め用に年約150tonが使用されており、Ｓ量として約3.4tonと計算した。

ここで使用される硫化染料はサルファブラックＢが主であると考え、色素の分子式を$C_{24}H_{17}O_4N_5S_4$と推定し、計算した。

篠山川に対するＣＯＤの負荷量(pollution load)は、最近の現地の値と1970～73年に発表されている日本における汚濁負荷量の代表値とを比較した。現在、数kgまで改善された工場も少くない。

これらの汚濁が河川の自然と生物に与える効果は、種々の自然条件と人工的に造る条件によって支配される。その一つは河川の水量又は雨量である。渇水期と増水期とそれぞれの効果が観察された。闘竜の滝においては渇水期には濃度が高まり、岩場や低質に被害を与え、増水期には汚染の拡散がひろがり、岩場の上に水溜りをつくり、汚濁は遠くハリマ灘に流入したと言う。

また、人工条件の一つである総合排水の河川への放流方法については、現在、いろいろ工夫されている。(図11)図中ａは広い沈殿池を利用するもので、図中ｂ．ｃ．は自然の中ノ島を利用するか、あるいは人工的に中ノ島をつくり、これらの分流に流入させて、本流の生物相、あるいは自然へのイムパクトをやわらげるものである。

さらに地下水水道をもうけ、遠く河口に排水をみちびく例も見られる。篠山川のような比較的小さい川の流末の近くにも中ノ島がある。

また工場の多い産業都市においては公共下水道、あるいは共同産業下水道に合流させて河口水域に放流する方法も次第に普及するに至った。

Table 9　Pollution of Kakogawa River and its Bottom
23, 24, October 1973　(S.48)

Station No.	Stream water BOD ppm O_2	Bottom deposit Total Carbon mg/g	Total Nitrogen mg/g	C/N
1. Upper str. Kayama bridge	1.15	o.98o	o.o96	1o.2
2. Down str. 5om. from pulp f.	* 6.18	3.258	o.394	8.3
3. Funamachi bridge	1.69	2.468	o.24o	1o.3
4. Shigeharu br. Nisiwaki, Kakogawa Riv.	o.68	o.158	o.o18	8.8
5. Nishiwaki br. Sugihara tributary	* 2o.69	37.1o	3.3oo	11.2
6. Nomura bridge	3.17	8.796	o.788	11.2
7. Takimi bridge : 45om down stream from Toryu Falls.	* 2.67	o.992	o.o83	12.o
8. Agata br.(a tributary)	2.5o	1.136	o.112	1o.1
9. Manzai bridge	3.53	o.291	o.o31	9.4
1o. Intake poit of industrial water (Ikeziri)	* 3.o9	o.651	o.o71	9.2

* source: references No.15 (Tanaka H. et al.1974)　(URL 1983)

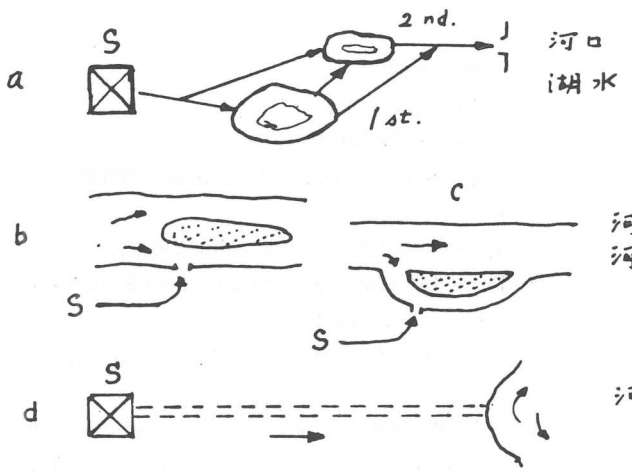


Fig.11 総合排水の放出口

Discharge of the integrated waste water into the estury or river

第10表　河川の底質の測定例　　1981(S.56)7-11月

河川	測定点		水分 (W) %	強熱減量(IL) Ignition Loss %	W/IL
加古川 中流	D.No.1 板波橋		13.5	2.0	7
加古川 下流	D.No.6		56.2	12.3	5
	相生橋	右岸	45.4	7.5	6
		中央	53.7	11.7	5
		左岸	23.7	1.9	13
市川 中流	神崎橋		65.4	15.6	4
市川 下流	工業用水点	右岸	44.1	11.1	4
		左岸	19.6	1.2	16
武庫川(中流)	三田橋				

資料：兵庫県、公共用水域の水質測定(S.56)

加古川底質の有機汚染

加古川の底質に関する調査研究も生態学的ないし生化学的に進められている。現在までのデータをあげると第9表および第10表の通りである。第9表は1973年(S.48)における田中氏らの研究に基くものである。〔15〕

底質の成分は河川水の成分に比例することが知られている。河川水の有機物は底の砂質やシストに吸着されて沈降する。表中の観測点No.2は支流篠山川の流末であるが、流れのBODに比例して底質有機物（ここでは全炭素Cとして示めす）は本流に入り大きく改善されている。これにくらべ、中流の織物染色工業地帯を流れる支流杉原川の底質はひどく有機汚染をうけている。

その後、1974年(S.49)にパルプ工場は回収ボイラーによる黒液回収をすすめ、1976年(S.51)には排水浄化設備として加圧浮上法に加えて活性汚泥法を新設し、1977年(S.52)には蒸解釜を連続方式に改めるなど大きな改善を断行した。このため、1977年の11月に田中氏らの測定したtriphenyl tetrazarium chloride(TTC)を用いるデヒドロゲナーゼ酵素活性値は篠山川と西脇にいたる加古川の上流の浄化能力がいちぢるしく回復したことを示した。

中流に位する西脇市の染色工業組合は1970年(S.45)に全国にさきがけて排水の共同処理を行い、1978(S.53)における法律改正に伴い、新しい共同処理場（排水とスラッジの）を新設し、1981(S.56)には自動計測によるBODの負荷量制御を行うようになり、最近の加古川水質の保全に大きく寄与しつつある。

1981年に公表された底質の測定結果を示した第10表によると、河川は沿岸の水が汚れやすいことを示した。また強熱減量(ignition loss)は有機物、揮発成分、結晶水などの合計を意味するが、その値は中流で底質の2%、下流では12%以上に増加する。水分とI.L.との関係はまだ明らかでない。加古川の底質の汚染については他の河川と同様の傾向にあり、大差は認められない。

河川についても、1975年以前の科学データが環境研究に極めて重要であることを改めて加古川は示している。

(以下次報)

謝辞

本調査に当り研究グループ員、辻正彦氏、小田親彦氏、また便宜と援助を与えられた関西自然保護機構、協力された兵庫パルプ工業KK、兵庫県公害研究所、同繊維工業指導所に深く謝意と敬意を表します。

文　　献（ＡＢＣ）

1）厚木勝基：パルプ及紙 1933(S.8)

2）Ember L.R; Acid Rain, Chemical and Engineering News, Sept. 1981

3）Environment Agency, Japan : Quality of the Environment in Japan, 1981

4）Friedlieh Müller; Die Papierfabrication und ihre Maschinen; 1940

5）福渡七郎; (1)紙パ技協誌, vol.16(1962); パルプ排液, 排ガス, (2)大陸科学院, 研究報告, vol.4(1940), クラフトパルプ製造法; (3)J.Odor controll, vol7No.32, 1978; (4)Pacific Scicncc Congress, Proceedings 1979　1983; (5)大陸科学院井報　1938～41, パルプ工業用水;　(6)産業史学, No.4 1980

6）紙パ技協編; 環境対策・用水 1978(S.53)

7）環境白書; 尼崎市, 1981; 環境庁, 1981; 大阪府, 1981; 滋賀県, 1981; 高砂市, 1975; 兵庫県, 公共用水域の水質測定, 1982

8）現代の水問題, 1981

9）合田健編; 水環境指標, 1979

10）兵庫県繊維染色協同組合; 染色共同排水処理施設 (1978)

11）奥野年秀, 辻正彦ら; 兵庫県公害研究所報告, 1978

12）Perry, J.H. Chemical Engineers Hand Book, 1963

13）三枝武夫ら, 環境保全と浄化の化学, 1981

14）駿河享; 紙業ジャーナル社編, 紙パルプ薬品と技術, 1962

15）田中英樹, 畑田太美子ら; (1)農化. vol.49No.6, p.289 1975; (2)用水と廃水, vol.20No.12.1978; 河川底質の有機汚染

16）Treiber, S.S. and Boyle, T.J. ; Tappi, 65No.5, 1982; Dynamic Model K.P.Chemical Balance.

17）津田松苗：陸水生態学

18）筑波大学：環境科学研究所年報(1979)