

生物による缶詰工場廃水処理に関する研究—I

ミカン缶詰工場の廃水処理

毛利 威徳・川崎 陽子・平井 厚子

The Waste Disposal in Orange Canning Factorys by Biological Method.

(I) Wastes Treatment in Orange Canning Factorys

Takenori Mouri, Yoko Kawasaki and Atsuko Hirai.

Removal of BOD from Orange Canning wastes with the activated sludge method was examined in Laboratory Scale.

Pectin contained in Orange wastes was easily decomposed and the treatment was successfully performed without controlling pH and supplementing nitrate. The analytical results of the alkali treated wastes or acid treated wastes were as follows. (Table 1) The pH value of the Combined wastes used was 7.4.

The fermentation was conducted in a 500ml shaking flask on the reciprocating shaker having a path 6cm with 120rpm.

The optimum conditions for the activated sludge treatment of the wastes at 25°C were as follows.

The rate of the aeration K_d value was 8×10^{-17} , pH value was from 6 to 8 and the sludge concentration was 4 to 5%.

The sludge settled normally, and the sludge volume indexes were from 15 to 30.

1. 緒 言

近年工場廃水問題が大きく取上げられるようになり缶詰産業においても廃水処理問題の解決が急がれている。凝集沈澱法等の物理化学的な方法ではBOD、CODの除去率が40~60%と低くどうしても生物処理にたよらなくてはならないと思われる。しかし一般の工場と異なり季節産業であるために活性汚泥法のような微生物処理は汚泥の馴養等の点で困難とされるが、馴養に留意して行えば90%以上のBOD除去率を上げ得る利点があると考えられる。本報では、廃水の種類をミカン缶詰廃水に限定した。活性汚泥法の処理効率は廃水の質および添加量、返送汚泥量、供給酸素量、滞留時間、攪拌条件、pH、温度等に支配されるので各条件について検討を行った。

2. 実験方法

2・1 ミカン廃水：ミカン缶詰工場での酸処理液，アルカリ処理液を1：2の割合で混合し略々中和した状態のものを使用したその分析結果は Table 1 の如くである。

一般に能率よく処理するためには栄養源のバランス，阻害物等について充分考慮しなければなら

ない。Sawyer¹⁾は汚水中にBODに対し窒素が最少 $\frac{1}{32}$ 、燐が $\frac{1}{150}$ 含まれていることが必要としている。したがって本実験ではBOD:N:P=100:5:1を使用し、窒素源は硫酸アンモン

とカザミノ酸を使用、リン酸は KH_2PO_4 を添加した。ミカンの場合Table 1の如く窒素源が少ないために窒素源をおぎなうことが必要条件と考えられる。

2・2 活性汚泥の培養 5lフラスコに上記の廃液を3倍希釈して25°Cの恒温室でコンプレッサーによって、曝気を行い毎日一定量の廃水を添加し汚泥を集積した。その結果はTable 2の如くである。約1週間培養を行った。

2・3 曝気方法 500ml 振盪フラスコに活性汚泥と廃水を一定量とり回転数 120spm 振幅 5 cm 培養温度 25°C の条件で振盪培養を行った。曝気量は亜硫酸ソーダ法²⁾による酸素吸収速度恒数 k_d (g mol/min/ml /alm) を指標としたが500ml フラスコ中の液量と k_d の関係は Fig 1 の如くである。

2・4 汚泥容積 曝気液を 100mlメスシリンダーにとり30分間静置したときの沈降汚泥量(%)で表した。

2・5 活性汚泥濃度 10ml 目盛付遠心管に曝気液を均一に攪拌してとり 3,000rpm 10分間遠心分離した時の沈降汚泥量(%)で表した。

2・6 一般分析 J I S規格又市川らの方法³⁾に準じておこなった。COD は $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法, KMnO_4 法, BOD はウィンクラー変法によった。なお曝気液のCOD, BOD測定および処理水の水質分析は 3,000rpm 10分間の遠心分離後の上澄液についておこなった。

3. 実験結果

3・1 ミカン缶詰工場の廃水について A工場, B工場の総合排水また薬品処理廃液について経時的にpH, SS(浮遊物質) COD, BOD の測定を行った。A, B工場共に1日の総廃水量は1,000

Table 1 Composition of canning waste of orange.

	SS	Organic Substances		Total -N	COD*	BOD
		Low Molecular	High Molecular			
Acid treated	1699	5410	992	150	7632	4060
Alkali treated	1718	2765	2954	56	6236	3560

(* $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法)

Table 2 Relation of sludge concentration to aeration time.

Day	Sludge volume %	COD ppm	COD Removal %
0	—	1400	—
1	5	—	—
2	12	—	—
3	38	678	52
4	43	—	—
5	51	442	68

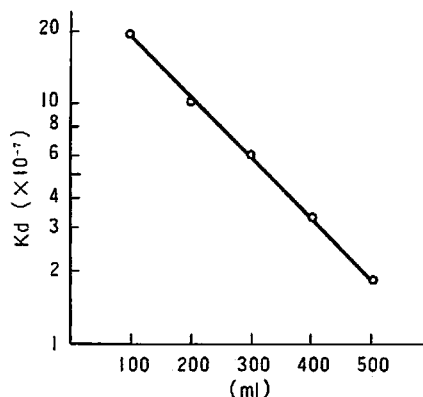


Fig 1 Relation between liquid volume and K_d .

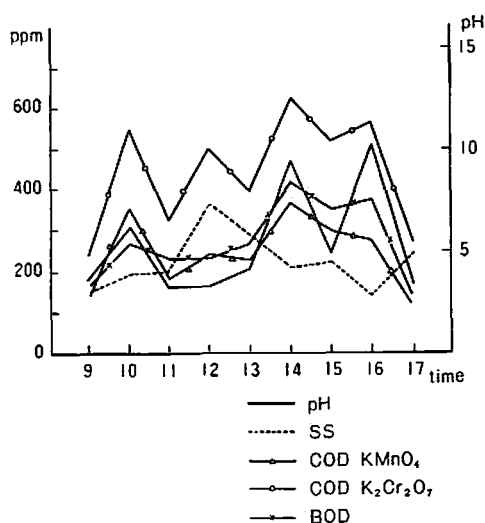


Fig 2 Variation of water pollution items of waste water from orange canning.

tであった。その測定結果を示すと Fig 2, Table 3, Fig 3, 4の如くである。

この様に総合廃水では最高値でBOD 420ppm COD 370ppm であるが、薬品処理廃水については最高が BOD 2,500ppm, COD 2,000ppm 最低でも BOD 1,500ppm, COD 1,000ppm となり薬品処理廃水が非常に問題になる。したがって薬品処理廃水について検討を行った。

3・2 ミカン缶詰工場廃水のCODとBODの関係 A工場 B工場の廃水について COD はKMnO₄ 法, BOD はウィングラー変法によりCOD, BOD

の関係を検討した。その結果は Fig 5 の如くである。

CODとBODの関係は $BOD = 1.115(COD) - 65$ となり相関性が認められた。これは三島氏ら⁴⁾の報告とはほぼ一致する。

3・3 ミカン廃水処理条件の検討

3・3・1 kd の影響 廃水の COD 1,400ppm, 汚泥濃度 5%になる様に汚泥を混合し 500ml の

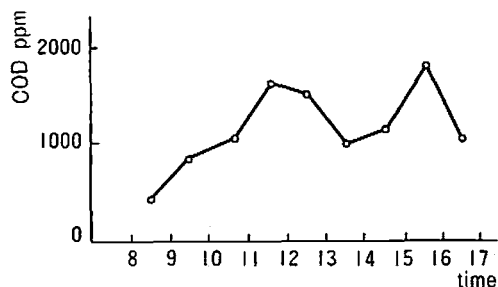


Fig 3 Variation of water pollution items of alkali or acid treated waste water from orange canning.

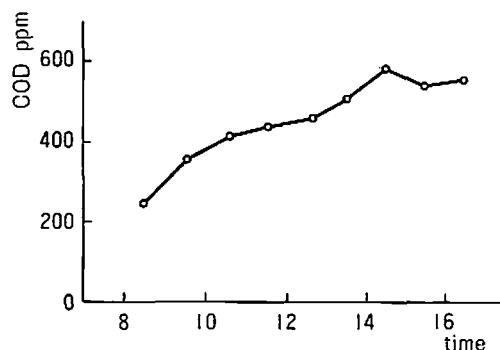


Fig 4 Variation of water pollution items of waste water from orange canning.

Table 3 Variation of water pollution items of waste water from orange canning.

	pH	SS (ppm)	COD (ppm) KMnO ₄	COD (ppm) K ₂ Cr ₂ O ₇	BOD (ppm)
9 time	3.35	151	138.5	236.0	158.1
10 "	6.41	193	327.7	557.0	261.8
11 "	3.21	198	186.7	318.0	213.1
12 "	3.34	370	293.6	500.2	235.1
13 "	4.20	319	233.3	397.0	266.0
14 "	7.72	213	370.6	631.4	423.0
15 "	4.48	227	301.7	514.0	344.4
16 "	10.22	142	327.7	558.3	374.1
17 "	3.31	246	128.6	219.0	146.7

振盪フラスコに 50ml~400ml を分注し、Fig 1 の様にそれぞれの k_d に対応させて、12時間振盪を行った。その振盪培養液のCOD除去率を示すと Table 4 の如くである。

COD除去のための最適 k_d は $28 \sim 19 \times 10^{-7}$ 附近にあることを認めた。曝気条件が大きい程良い結果を得ているが連続処理に移す場合 k_d が処理効率に大きな影響をおよぼすので、その点について考慮しなければならないと考える。

3・3・2 pH の影響 汚泥濃度5%になる様に汚泥を混合し、塩酸と苛性ソーダーで初発pHを5.0~8.0に調節後500ml振盪フラスコに50ml分注した。12時間振盪培養を行った結果は Table 5 の如くである。

処理の最適 pH は6~7と認められた。pHが8.0以上になると処理能力は低下した。しかし最終のpH7.0~8.0に上がった。

3・3・3 汚泥濃度の影響 汚泥濃度が4~6%になる様に廃水と汚泥を混合し培養を行った結果 Table 6 の如くである。

汚泥濃度が増加する程、処理液は短時間で処理でき、能率が良いことが明らかになった。しかし廃水処理において6~7%以上に汚泥を維持することは、事実上困難である。また処理水と汚泥との分離に汚泥量が多くなると長時間を要するので、汚泥濃度は5%内外が良いのではないと思われる。

3・3・4 経過時間による影響 廃水のCODを1,400ppmとし、温度25°C、汚泥濃度5%、

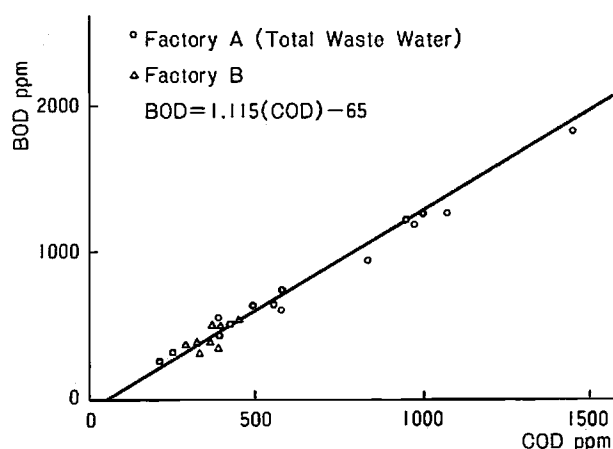


Fig 5 Relation between BOD and COD.

Table 4 Effect of k_d on activated sludge treatment of waste.

ml	k_d (10^{-7})	pH	Sludge Concentration %	COD ppm	COD Removal %
50	28.0	3.1	5.0	175	39
100	19.0	3.1	5.0	195	36
200	10.0	3.0	5.0	240	33
300	5.8	7.9	5.0	290	79
400	3.2	7.8	5.0	350	75

Table 5 Effect of pH on activated sludge treatment of waste

Initial pH	Final pH	Sludge Concentration %	COD ppm	COD Removal %
5.0	7.1	5.0	245	83
6.0	7.8	5.0	205	85
7.0	8.1	5.0	175	89
8.0	8.9	5.0	234	79

Table 6 Effect of sludge concentration on activated sludge treatment of waste.

Sludge Concentration %	pH	COD ppm	COD Removal %
4.0	8.1	255	82
5.0	8.2	185	87
6.0	8.2	172	89

kd (50ml) = 28.0×10^{-7} の処理条件で振盪培養し、培養液を経時的に分析した結果 Table 7 の如くである。

Table 7を図示すると Fig. 6 の如くである。

この結果より4時間目から約80%のCOD除去率を示すことが明らかになった。連続処理にうつす場合、滞留時間4時間で能率よく処理することができるものと思われる。

3・3・5 窒素源による影響 ミカン废水のCODを1,400ppmに調節し、COD:N:Pの比が100:5:1になる様に窒素源、磷源を加え500ml 振盪フラスコに50ml 分注し、12時間培養を行った。その結果は Table 8 の如くである。

この様にケイフンの場合が、最も良い結果が得られた。しかしケイフンの場合窒素量がはつきりしないために、0.1%添加を行った。また

Table 7 Effect of treating time on COD removal.

Treating Time	pH	COD ppm	COD Removal %
0	7.0	1400	—
2	7.2	950	43
6	7.5	220	84
8	7.9	195	86
12	8.3	179	88

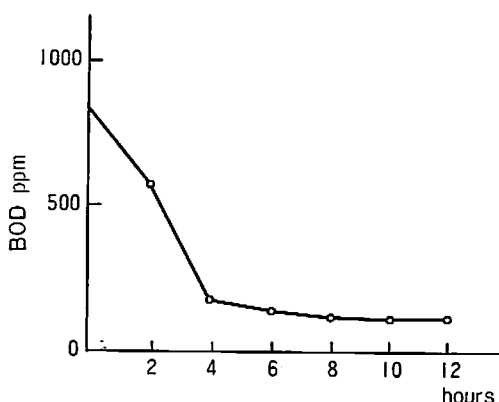


Fig 6 Relation of BOD and aeration time.

Table 8 Effect of nitrogen source BOD removal.

	pH	Sludge Concentration %	Sludge Volume	Initial COD ppm	Final COD ppm	COD % Removal
Ammonium Sulfate	7.8	5	44	730	136	81.3
Urea	8.6	4	35	730	146	80.0
Ammonium Nitrate	7.8	4	35	730	272	62.7
Beef Extract	8.1	7.5	55	930	334	64.0
Polypepton	8.2	6	50	980	218	79.2
Extract Yeast	8.3	6.5	50	890	192	78.4
Droppings	8.2	6.2	51	880	102	88.4

硫酸、尿素、ペプトン、カザミノ酸は窒素源として良いことが明らかになった。添加量は2,000 ppm とした。

3・4 各種菌によるCODの除去効果 ミカン废水の様に糖類（ペクチン質）の多い废水の処理には、どの様な菌が適しているかについて検討した結果、

Table 9 Removal of COD by microorganisms and moulds.

	pH	Cell Wet Weight/g	COD ppm	COD Removal %
Rizopus formosensis	7.3	3	463	66
Aspergillus niger	8.5	3	378	69
Trichoderma	8.5	3	540	61
Activated Sludge 1	8.3	3	404	71
Activated Sludge 2	8.2	3	250	82
Bacillus Subcillus 1	8.6	1	592	58
Bacillus Subcillus 2	8.7	1	421	69
Lentinusedodes	4.5	3	725	48

Table 9のごとくである。

純粋な微生物よりもみかん廃水を流している下水より採取した汚泥の方がCOD除去率としては82%と、高い値を示している。この事より廃水処理には混合培養がよいと思われる。純粋培養の場合、キノコ（シイタケ）菌等では約50%のCOD除去率であった。しかし菌体を食糧資源として利用する場合は、純粋培養でなくてはならないと思われる。

3・5 各種汚泥によるCOD

除去効果 前項で混合培養が廃水処理に適していると考えられるので各種廃水処理に使用した汚泥についてみかん廃水に適しているか、また汚泥の冷凍保存の可能性について検討した結果

Table 10 Removal of COD by activated sludge from various media.

		pH	Sludge Concentration	COD ppm	COD Removal %
Activated Sludge	1	8.2	5	175	89
"	2	8.7	5	200	86
"	3	8.4	5	195	85
"	4	8.6	5	210	84

Table 10の如くである。

前項の実験で使用した5日間馴養の菌が、COD除去率において最も良いことが明らかになった。各種異なった廃水処理汚泥でも80%以上のCOD除去の効果を上げることができた。-20°Cで凍結した汚泥では70%前後の除去率であったが、浮遊物が多く沈澱分離が不可能であった。（しかし眞部氏は飢餓状態で保存すれば良い結果が得られると報告している。）この原因は微生物が自己消化をおこすことと、原生動物が死滅するためではないかと思われる。したがって汚泥の保存法については今後検討しなくてはならないと思われる。

4. 考 察

ミカン缶詰廃水においても活性汚泥法により、一般の工場廃水処理と同じ様に能率よく処理できることが認められた。またミカン廃水の活性汚泥法では初発BODは1,000ppm以下が適当であった。この事はSawyerら⁹⁾がとなえている曝気槽におけるBOD負荷量を0.6kg/m³/日以下という報告と良く一致している。汚泥濃度については曝気槽中の濃度が5%程度が良い。しかしあまり多くなると沈澱槽における沈澱が悪くなるためである。また汚泥濃度としては1,500~3,000ppmが良いのではないかとと思われる。この事も紫田⁹⁾、小野⁷⁾らの産業廃水の処理と良く一致する。みかん廃水の場合、窒素源は少なく、また特殊な低分子の糖のために微生物によって利用されがたく汚泥の発育が悪いことが特徴づけられる。したがって汚泥濃度を上げるために有機の窒素源、少量の米のとぎ汁、グルコース等が必要でありこれは他の産業廃水と異なった点である。今後栄養源の検討をしなくてはならないと考えている。缶詰産業が季節産業であるため汚泥の馴養がもう一つの問題になるが、混合培養ではいろいろな方面の汚泥を使用しても80%以上の除去率がえられるので他の汚泥を利用することにより一週間程度の汚泥の馴養で充分みかん廃水処理に使用できるものと考える。

5. 要 約

みかん缶詰廃水の微生物による処理試験の結果、温度25°Cにおいて k_d $19 \sim 28 \times 10^{-7}$, pH 5 ~ 7 および汚泥濃度 5 ~ 6 % の条件で良好な処理成績をあげられた。また曝気槽において BOD 負荷量は最高 $3 \sim 3.5 \text{ kg/m}^3/\text{日}$ で充分連続処理が可能である。汚泥をそのまま -20°C, -5°C 冷凍した場合、浮遊物が生じ汚濁が不可能になった。また BOD 除去率は、冷凍以前より悪い結果を得た。

文 献

- 1) C. N. Sawyer : Biological Treatment of Sewage and Industrial wastes Vol I 3, (1956).
- 2) 太宰市郎・吉田豊・小野英雄：発酵研究所報告, 24, 196 (1963).
- 3) 市川邦介：昭和46年度日本醸酵工学会大会要旨集, 177 (1971).
JIS : K O102 (1962) (工業水試験法)
- 4) 三島進：第21回日本缶詰協会技術大会要旨集, 13 (1972).
- 5) 真部考明：第19回日本食品工業学会要旨集16, (1972).
- 6) 紫田三郎：工業廃水処理, 165 (1943).
- 7) 小野英雄：醸酵工誌, 49, 367 (1971).