

微生物による缶詰工場廃水処理に関する研究—III

ミカン缶詰廃水における消石灰の適応効果

毛利 威徳, 川崎 陽子, 平井 厚子, 宮本 陽子

The Waste Disposal in Orange Canning Works by Biological Method—III

Waste Treatment in Orange Canning Works by Calcium Hydroxide

Takenori Mouri, Yoko Kawasaki, Atsuko Hirai and Yoko Miyamoto

Results of large scale treatments of the mandarin orange wastes from cannery were reported in the previous reports.

Pectin contained in orange wastes caused difficulty in removal of SS and also in sludge sedimentation after sludge treatment.

It was found in our laboratory that pectin is easily removed from orange wastes and the treatment was successfully performed without controlling pH.

Simple calcium hydroxide treatment was most suitable for this purpose

The optimum conditions for coagulation of pectin are as follows: BOD is adjusted to 1,000 ppm pH value is brought to 7-8 before treatment of 0.2% to 0.5% of calcium after activated sludge treatment SV 30 was about 30%.

前報¹⁾において振とう培養, 連続培養(50m³曝気槽), 工場での廃水処理を行なったが, ミカン缶詰の製造廃水に, 多くのペクチン質が含まれていて, SS除去が困難である。そこで多くの工場では多量の水と共に曝気槽に入れている現状である。また処理法としては, ほとんど生物処理が取られている。しかし沈殿槽, 曝気槽などにおいて汚泥の沈殿が悪く, 500m³の曝気槽を作りながら, 1日に100~200m³しか処理できないなどの問題点が明らかになった。

本報では, まずSS除去を完全にするために, ペクチンを大きなフロックにし, たやすくSS除去ができるようにすること, また汚泥の沈殿が悪いために処理が不可能であり, 汚泥の沈殿をよくすることによって, 標準活性汚泥法としての処理効果を上げ得るような処理の検討を行なったので報告する。

実験方法

- 1) ミカン缶詰製造廃水: 前報¹⁾で報告したミカン缶詰製造廃水を使用した。また工場で実際に廃水処理を行なった廃液は BOD 700~1,000 ppm で pH 7.0, 5 mm のロータリースクリーンを通した廃液を使用した。
- 2) 活性汚泥の培養: 前報¹⁾で報告した方法でじゅん養した汚泥を使用した。
- 3) 培養方法: 前報¹⁾で報告した振とう培養法, 連続培養法により培養を行なった。すなわち, 振とう培養は 500ml 振とうフラスコを用い, 回転数 120rpm, 振幅 5 cm, 培養温度 25°C で行ない, 連続培養は通気量毎分 2 ℓ, 培養温度 25°C で行なった。
- 4) SS 除去: 150, 100, 80 mesh のフルイを使用した。

- 5) 汚泥容積：前報¹⁾に準じて行なった。
 6) 汚泥濃度：前報¹⁾に準じて行なった。
 7) 一般分析：前報¹⁾に準じて分析を行なった。すなわち、CODは $K_2Cr_2O_7$ 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の測定には、上澄液、または3000r.p.m.10分間の遠心分離、No.5Aのろ紙によるろ液を使用した。SSの測定はJIS²⁾の遠心分離法によった。
 8) 比抵抗の測定：Eckenfelder³⁾の方法によった。

実験結果

1. ミカン廃液の浮遊物質の除去法

1) 浮遊物質と凝集剤について

ミカン缶詰廃液の浮遊物質(SS)除去は、粘質物質のペクチンのためにSS除去機を通過しにくいので、現在は5mm以上のアミを通してにすぎない。従って、ペクチンの多い廃液では、生物処理が困難であるので、まずペクチン物質を大きなフロックにし、100meshのフルイでもたやすく固液分離ができるようにするために、高分子凝集剤や無機の凝集剤を使用してSSを除去し、しかも生物処理を阻害しない、また安価で操作のしやすい凝集剤について考慮し、ペクチン酸カルシウムにすることが最も良いのではないかと考えたので、カルシウム剤について検討した。その結果は、表1のごとくである。

この表よりカルシウム剤の中で、消石灰が最もよいことが明らかである。

2) カルシウム剤の添加方法

消石灰が工業的な条件に非常に良いことが認められたので、消石灰の添加方法について吟味を行なった。その結果は表2のごとくである。

このように廃液をいったん苛性ソーダで中和後、消石灰を添加するとフロックが大きくなり100meshのフルイでもたやすくろ過できることが明らかになった。すなわち、100meshのフルイでは、SSは90%以上、またCODも60%程度除去できることが明らかになった。しかし苛性ソーダで中和せずに、消石灰で中和、またはpH10.0以上にした場合でも、フロックはできるが、フロックが小さいために100meshフルイでは詰まるよう

Table 1 Effect of the calcium treatment for orange canning wastes.

	Ca(OH) ₂	CaCO ₃	CaCl ₂
Coagulate	+	±	-
Filterability	+	-	-
BOD Removal	+	-	-
SS Removal	+	-	-

+ : 良好

- : 不能

Table 2 Examination of the method of the addition of calcium hydroxide on COD removal

	Frock	Filtration Time	SS (ppm)	COD(ppm)	BOD(ppm)
1	-	94.3	3062	2677	2591
2	+	16.3	280	1958	1901
3	±	69.3	2982	2422	2298
4	-	50.4	1164	2490	2362
5	+	20.4	400	2290	1928
6	+	44.6	750	2398	2019

+ : フロック形成 ± : 微細フロック形成 - : 不能

- 酸、アルカリ廃液中和→100mesh 濾過
- " →0.1%Ca(OH)₂添加→100mesh 濾過→中和
- " →アルカリ廃液でpH10→ " → "
- 酸アルカリ廃液 1 : 1 →NaOH中和→100mesh 濾過
- " → " →0.1%Ca(OH)₂添加→100mesh 濾過→中和
- 酸、アルカリ廃液 1 : 1 →Ca(OH)₂で中和→100mesh 濾過

になる。従って吸引ろ過をするときは良いが、100meshのSS除去機ではろ過困難である。

3) 廃液の種類と消石灰添加の影響

ミカン缶詰製造の廃液において、廃液の種類によるSS除去、BOD除去にどのような影響があるかについて、調べるためにまた廃液の種類別に消石灰を添加した。その結果は表3のごとくである。

NaOH、HCl中和による処理液はフルイを通過しにくく、遠心分離によるBOD除去は10~20%であった。SSは約30%除去された。中和後消石灰を添加した場合、酸廃液ではBOD40%、SSは完全に除去できた。アルカリ廃液ではBOD71.2%、中和廃液では44.4%、またアルカリ、中和廃液の場合、HClでpH2.0にするとかなり凝集してくるが100 meshのフルイでは通りにくい。BOD除去率は18~46%であった。

4) 消石灰の添加量

消石灰を添加することによって、ペクチン質のような多糖類が簡単に除去できることが明らかになったので、消石灰の添加量について検討した。その結果は表4のごとくである。

Table 3 Effect of the addition of calcium hydroxide on removal of BOD of various orange wastes.

No	pH	COD (ppm)	COD Removal (%)
1	7.00	2321.0	—
2	11.04	1392.6	40.0
3	7.00	2137.8	—
4	11.21	614.9	71.2
5	7.00	1673.6	—
6	11.30	997.6	44.4
7	2.59	895.8	46.5
8	2.60	1417.1	18.1

1. 酸廃液→NaOH中和
2. 酸廃液→NaOH中和→5%Ca(OH)₂添加→セライト濾過
3. アルカリ廃液→HCl中和
4. アルカリ廃液→HCl中和→5%Ca(OH)₂添加→セライト濾過
5. 中和廃液
6. 中和廃液→5%Ca(OH)₂添加→セライト濾過
7. アルカリ廃液→HCl pH 2.0→セライト濾過
8. 中和廃液→HCl pH 2.0 →セライト濾過

Table 4 Effect of quantity of calcium hydroxide added on COD removal.

Ca(OH) ₂	Frock	Sludge Volume	Filtration Time (second)	judgment
0.05(%)	small	— (%)	27.2	3
0.1	↓	—	12.0	2
0.2		—	8.6	1
0.5		90	7.5	4
1.0		80	18.6	5
2.0		60	14.8	6
5.0	large	50	20.8	7

Table 5 Effect of calcium hydroxide treatment for on removal of higher molecular.

	High Molecular			Low Molecular		
	COD (ppm)	COD after Ca(OH) ₂ treatment (ppm)	COD Removal (%)	COD (ppm)	COD after Ca(OH) ₂ treatment (ppm)	COD Removal
Acid Treatment	1115.7	801.7	27.1	1557.2	1591.9	—
Alkali Treatment	1490.4	469.6	68.5	554.8	555.4	—
Neutralized Treatment	2048.2	1412.4	31.0	687.2	712.4	—

0.05%から2%まで添加したが、100meshのフルイ通過では0.5%が最大で、1.0%になると過剰の消石灰が通過し、消石灰のにごりが出てくる。しかしCOD、BOD完全にするためには過剰に加

えることが必要である。

5) 消石灰添加の意義

アルカリ廃液では BOD 除去率は71%と高く、中和廃液でも40%前後である。その理由について調べるために、廃液を高分子、低分子に分ける透析処理を行なった後、消石灰を添加検討した。その結果は表5のごとくである。

高分子画分では、BOD除去率は高くまた SS 除去率も高い、これはペクチンがペクチン酸カルシウムになっているため、一方、低分子画分は BOD、SS の除去率は悪い。またフロックを大きくするためには、pH を苛性ソーダで中性にした後消石灰添加がいちばん効果的であるが、これらの意義についても今後検討する必要があると考えられる。

6) pH の影響について

pH の影響を調べるために、酸、アルカリ廃液を1:1とし、苛性ソーダでpHを4, 5, 6, 7, 8, 9に調整した廃液およびアルカリ廃液に0.1~0.2%Ca(OH)₂を加えた。その結果は表6のごとくである。

pH 6, 7, 8がフロックも大きく、100mesh のフルイを容易に通過した。COD、BOD の除去率もpH 6, 7, 8がいちばんよく、また SS の除去率もよいことがわかった。

7) ろ過性について

上記では官能的また100mesh のフルイを使用してろ過性について述べたが、これを物理的に表わすためにろ過の比抵抗について測定した。その結果は図1のごとくである。

実線が中和して0.2%消石灰処理したものであり、0.2%消石灰処理したものを一度ホモジナイザーでフロックを破壊したもの、また酸、アルカリ廃液1:1にし、消石灰にて中和した廃液を実験に使用したが、0.2%消石灰処理した廃液はろ過性がよく、真空脱水機で十分ろ過できた。

以上のように消石灰添加すると SS 除去、ペクチン質のような多糖類除去、また BOD 除去による結果を得たので、バッチ法で凝集剤と活性汚泥法との組み合わせについて検討した。

2. 凝集剤と活性汚泥法との組み合わせについて

1) 凝集剤と活性汚泥法との組み合わせ

凝集剤では、オルフロック、ポリ塩化アルミ、硫酸バンド、消石灰がよい結果を得ているが、それらと活性汚泥法との組み合わせについてまずその影響を調べた。その結果は表7のごとくである。

このように凝集剤で BOD がよく低下するものは、微生物の発育を阻害する。一方凝集剤による

Table 6 Effect of pH on calcium treatment.

pH	Filtration Time (second)	Frock	COD Removal (%)	SS Removal (%)
4.0	62	±	27.5	88.6
5.0	60	±	29.5	82.3
6.0	52	±	35.2	68.7
7.0	29	+	40.0	90.1
8.0	35	±	52.5	89.1
9.0	35	±	36.2	90.9
Alkali Treatment	—	—	33.0	17.4

±:細かいフロック形成
+:粒状フロック形成
-:フロック形成なし。

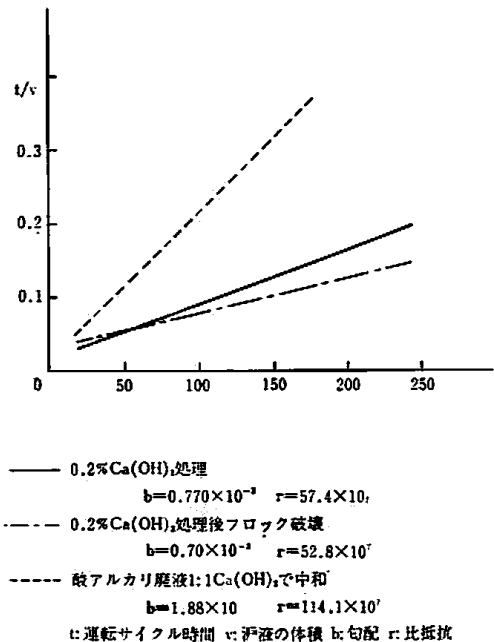


Fig. 1 Filterability of cannery waste and treated wastes.

Table 7 Effect of condination of chemical and activated sludge treatment for orange canning wastes.

	Addition (ppm)	pH	COD after chemical treatment (ppm)	COD Removal (%)	pH	COD after activated sludge treatment(ppm)	COD Removal (%)
Control	—	7.00	1278.9	— %	7.35	147.4	88.5 %
PAC	100.0	"	1051.8	17.8	7.52	151.4	85.6
Al ₂ (SO ₄) ₃	100.0	"	1243.0	2.3	7.50	123.5	90.0
Orfrok AP-1	0.3	"					
Orfrok AP-1	20.0	"	709.2	44.5	7.55	511.9	27.8
PAC	200.0	"					
Ca(OH) ₂	2000.0	"	830.0	25.1	7.29	33.2	95.0

BOD 除去率の悪いものはあまり阻害しなかった。また硫酸バンド、消石灰は、微生物にはあまり影響がなく、BODもかなり低下し、SSの除去もよいことが明らかになった。

2) 活性汚泥の発育を阻害しない高分子凝集剤について

活性汚泥の発育を阻害しない高分子凝集剤、フロナックについて試験を行った。その結果は表8のごとくである。

その欠点としては価格が高いこと、その添加によってBODが上がること、SS除去が困難であることがあげられる。

3) 消石灰添加による活性汚泥法への影響について

酸、アルカリ中和廃液と遠心分離後の廃液また0.1%消石灰処理後の廃液をBOD 500ppmにし、活性汚泥処理テストを行なった。その結果は表9のごとくである。

またA工場の廃液について0.1%消石灰処理後、BOD 1,000ppmを上記と同じように処理した結果は表10のごとくである。

これらの結果からわかるように、汚泥の沈降率についてはカルシウム処理したものは非常によいことが明らかに

Table 8 Effect of addition Fronaks on COD removal.

	Fronaks added	pH	COD	COD Removal (%)
1	0ppm	6.09	107.0	—
	50	6.92	97.4	9.0
	100	6.89	97.5	8.9
	200	6.85	116.9	—
	500	6.58	132.3	—
2	0	6.89	1777.2	—
	100	7.00	1081.7	39.1
	200	6.88	1105.6	37.8

- 曝気槽内廃液
- 酸アルカリ中和廃液

Table 9 Effect of calcium hydroxide on activated sludge treatment of wastes.

	Final pH	SV ₃₀ (%)	BOD(ppm)	BOD Removal (%)
1	7.11	75	32.5	93.2
2	7.10	32	39.9	91.7
3	7.05	29	30.9	93.5

- 酸アルカリ中和廃液
- 上記廃液 100 mesh フライ 濾過
- 0.1%Ca(OH)₂処理廃液

Table 10 Effect of calcium hydroxide on activated sludge treatment of wastes.

	Final pH	SV ₃₀ (%)	BOD(ppm)	BOD Removal (%)
1	7.2	90	51.8	94.8
2	6.9	30	51.7	94.8

- A工場廃液 (酸アルカリ中和廃液)
- 上記廃液 0.1%Ca(OH)₂処理

なった。BOD 除去率はあまり差はない。このことより各地で行なわれている活性汚泥法における汚泥の沈降率が悪い原因は、ペクチン質によると思われる。

4) 消石灰添加量と活性汚泥の影響

残存カルシウム量が活性汚泥法に影響するか否かについて検討した。その結果は表11, 12のごとくである。

BOD 除去率は約 40%前後であり、これを4倍に薄めて24時間振とう培養を行なった。その結果、30分の汚泥沈降率は、Ca 処理した廃液の汚泥の沈降は非常によく、中和廃液の場合と汚泥沈降率とが異なった。

3. 活性汚泥法における汚泥沈降について

各地で廃水処理を行なっているが、共通して言えることは、沈殿槽での汚泥の沈降が悪く処理が不可能だということである。それは、上記の試験からも明かであるように、ペクチンが影響しているためである。酸、アルカリ中和廃液および中和廃液を遠心分離し、採取したペクチン質および市販のペクチンを使用して振とう培養を行なった。その結果は表13のごとくである。

Table 13 Effect of sludge volume after activated sludge treatment.

	pH	SV (%)	COD (ppm)	COD Removal (%)	BOD (ppm)	BOD Removal (%)
Neutralized treatment	7.0~7.9	90.2	146.4	85.4	123.3	87.4
Orange canning waste pectin	7.0~6.5	95.5	39.8	60.2	33.4	71.4
authentic pectin	7.0~5.0	93.4	438.0	56.2	367.8	64.2
Ca (OH) ₂ treatment	7.0~7.5	15.0	22.8	97.7	19.2	98.0

①中和廃液、②中和廃液より採取したペクチン、③市販のペクチンおよび、④消石灰処理した廃液を使用した。30分の汚泥沈降率 (SV) は、①が90.2%、②が95.0%③93%、④15%であった。またペクチン質を50%分解するのに約24時間か

かり、汚泥を正常な沈降率にするには約48時間 (24°Cにおいて) かかることが明らかになった。上記のように沈殿が悪く原因がペクチンによることが明らか

Table 11 Effect of calcium hydroxid concentration on removal of COD.

Ca(OH) ₂	Initial COD (ppm)	Final COD (ppm)	CODRemoval (%)
0.05(%)	2920.6	2030.6	30.4
0.10	"	1995.4	31.6
0.20	"	1893.5	35.1
0.50	"	1966.8	32.6
1.00	"	1974.9	32.3

Table 12 Effect of calcium hydroxide concentration on activated sludge treatment

Ca (OH) ₂	Initial pH	SV ₃₀ (%)	COD after activated sludge treatment (ppm)	COD Removal (%)
0.05(%)	7.38	10	23.4	95.3
0.10	7.23	11	21.6	95.6
0.20	7.29	10	23.8	95.0
0.50	7.21	12	26.8	94.6
1.00	7.29	13	27.1	94.7

Table 14 Comparison of COD and BOD of orange waste and treated wastes.

	COD ₁	COD ₂	BOD	COD ₁ /COD ₂ × 100
Neutralized treatment	2435.1	5842.5	2358.9	41.7
Orange canning waste Pectin	58.9	101.6	77.8	57.9
Authentic pectin	420.4	888.9	424.9	47.3
0.1% Ca (OH) ₂ treatment	2251.8	4282.8	2183.0	52.6
0.2% Ca (OH) ₂ treatment	1808.0	2866.5	1756.9	63.1

COD₁: K₂MuO₄法 COD₂: K₂Cr₂O₇法

になったので、COD、BODの測定においてペクチンが H_2SO_4 により分解されるか否かについて検討した。その結果は表14のごとくである。

COD $KMnO_4$ とBODはほぼ同じように測定されるが、COD $K_2Cr_2O_7$ 法で測定した結果は約2倍になっている。全有機物量を測定するためにはCOD $K_2Cr_2O_7$ 法でなくてはならない。(これは市川⁴⁾らによって報告されている)従って微生物処理の場合の設計にはBOD負荷を取っているが、上記のような全有機物量を考えることが処理を円滑に十分に行なうことになる。

4. ピールオイルの影響について

汚泥の発育阻害物質としてミカンではもう一つピールオイルがあげられるが、そのピールオイルは中和廃液に5~10ppm含まれている。このピールオイルの微生物に対する影響について調べた。その結果は表15のごとくである。

このように5ppm以上になると微生物に影響することが明らかになった。従って汚泥の増殖が、阻害されるためにMLSSの負荷に影響がでているものと思われる。

Table 15. Effect of peel oil on activated sludge treatment of wastes.

Pell oil (ppm)	pH	sludge Ccentration (%)	COD	COD Removal (%)
—	7.19	3.3	77.7	82.3
0.5	7.09	3.6	68.6	84.4
1.0	7.09	3.3	74.7	83.0
5.0	7.21	3.1	117.0	73.4
10.0	7.03	2.7	127.0	71.1
25.0	7.09	2.8	129.5	70.6
50.0	6.95	3.8	156.9	64.3

考 察

ペクチン質の多いミカン廃水は、SS除去が非常に困難なために、ほとんどのところでは大きなものを除去するだけにとどめている。そのような廃水を微生物処理した場合、汚泥の沈降が悪く、またペクチンと汚泥が浮上し、そのために完全な廃水処理ができないのが現状である。

そこで前処理としてペクチン質のような多糖類を除去することを考えた。その条件としては、市販のSS除去機をたやすく通過し、SSおよびペクチンが除去されること、また活性汚泥の生育を阻害しないものでなければならぬことが考えられる。これらを満たすものとして、ミカン缶詰の酸、アルカル廃液を苛性ソーダ中和後0.1~0.2%消石灰を添加することによって、たやすく除去することができた。ペクチン酸カルシウムにするためには苛性ソーダで中和する必要はないが、ペクチン除去しやすくするために、フロックを大きくしなければならない。

消石灰添加時のpHは6.0~8.0の範囲であれば、フロック形成がよく、また大きいフロックができ、100meshのフルイもたやすく通過することが明らかになった。消石灰以外のカルシウム剤ではフロックを形成しなかった。消石灰の添加によりペクチンが除去され、BOD約40~70%まで除去できると共に活性汚泥の沈降がよくなり、処理前と処理後では汚泥の沈降は90%以上から30%前後になることを認めた。またカルシウムの残存量としては、添加量の約 $\frac{1}{10}$ になることが明らかで、1%前後の添加では、活性汚泥の発育を阻害することはないと思われる。またペクチンの微生物による分解は、25°C、24時間で約50%程度消化できるが、汚泥の沈降を悪くすると考えられる。

従って、標準活性汚泥法での設計、計算をする場合にはペクチンの分解も考慮しなければならない。標準活性汚泥法の設備を設計する場合に、ミカンのようなペクチン質の多い廃水では、第一にペクチンの分解が悪いので滞留時間を32~35時間取らなくてはならない、第二に真の有機物量が、BODにより計算する約 $\frac{1}{2}$ しか測定されないというような諸条件を考慮して設計しなければならないので、BOD象荷を現在の約 $\frac{1}{2}$ ~ $\frac{1}{3}$ 倍に考えなければ完全な処理ができないと思われる。

要 約

ペクチンを SS 除去機 (100mesh) により分離するために消石灰を添加することにより、大きなフロックを形成させること。また100meshのアミを通過させるためには、いったん NaOH で中和したのち、消石灰を添加することが必要である。もし吸引ろ過や遠心分離をする場合は、苛性ソーダで中和せず、消石灰を添加することによりペクチンを除去できると共に、BODも約40~70%まで減らすことができる。また消石灰処理によりペクチンを除去することは、活性汚泥の沈降もよくなり、ミカン缶詰製造廃液の生物処理がたやすくなるものと思われる。ピールオイルの5~10ppm残存は活性汚泥の発育を阻害することが認められた。

文 献

- 1) 毛利威徳・川崎陽子・平井厚子：缶詰時報, 51, 913 (1972).
- 2) JIS:K 0102—(1971) 日本工業規格.
- 3) Eckenfelder: WW 産業廃水の処理, 市川邦介訳 (1970).
- 4) 市川邦介：昭和46年度日本醸酵工学会要旨集, P.177 (1971).