

微生物による缶詰工場廃水処理に関する研究—IV

— 消石灰処理ミカン廃液の活性汚泥への影響 —

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—IV

Effect of Calcium Hydroxide on Activated Sludge Treatment of Orange Canning Weaste.

Takenori Mouri, Yoko Kawasaki, Atsuko Hirai and Yoko Miyamoto

A Method for removal of pectin from orange cannery wastes with calcium hydroxide treatment was examined in large scale, and the activated sludge treatment of the calcium treated waste was investigated.

When BOD loading was under $0.6 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ and 2,000ppm of nitrogen was added at 15°C , more than 95% of BOD of the waste was removed.

The flow diagram of the present activated sludge treatment (as shown in Fig 6) was drawn for a plant which discharged 700m^3 of waste liquid, containing 600 ppm BOD a day.

The effluent was found to be remarkably purified, 95% of BOD, and 90% of COD being removed respectively.

前報¹⁾で、カルシウム処理でペクチン質を除去できることを見いだした。また、カルシウム処理により残存している BOD を規制の基準まで低下させるためには、活性汚泥法で処理する必要がある。その場合、カルシウムが菌の生育を阻害してはならない。本報では、ペクチン質は微生物による分解が悪いので、ペクチン質を消石灰により除去することによって BOD 負荷を $\frac{1}{2}$ にし、汚泥の沈降率、BOD 除去率ならびにカルシウムの汚泥に対するについて検討をしたので報告する。

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品廃水を使用した。
- 2) 活性汚泥の培養：前報¹⁾に準じた。
- 3) 培養方法：振とう培養は前報¹⁾に準じた。連続培養は温度 25°C で通気量毎分 2 l で行なった。
- 4) 汚泥容積：前報¹⁾に準じて行なった。
- 5) 汚泥濃度：前報¹⁾に準じて行なった。
- 6) 中和廃液：酸廃液 (0.6%) とアルカリ廃液 (0.4%) を 1 : 1 の割合で混合し、苛性ソーダで pH7.0 に調整した廃液。
- 7) カルシウム処理廃液：(6)の廃液に 0.05~0.5% の消石灰を添加し、100mesh のフルイを通過させた液 (その時の BOD 除去率約 40%, Ca の残存量は 0.02% であった) を塩酸で中和した廃液を使用した。

実験結果

1. ミカン廃液のBOD除去速度恒数

酸・アルカリ廃液にて中和後 BOD 約 1,000ppm に調整, またカルシウム処理は 0.1~0.2% 添加後ろ過し, 塩酸で中和し, BOD 1,000ppm に調整, ペクチンは BOD 1,000ppm にして BOD 除去速度を検討した. その結果は図 1 のごとくである.

この結果より中和廃液は, BOD 除去速度恒数が 0.1410×10^{-3} , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 処理廃液は 0.4015×10^{-3} , ペクチンは 0.0682×10^{-3} であった. 従って中和廃液, ペクチンは長い時間滞留しなければ消化することは困難である.

2. 振とう法による廃水処理

1) 中和廃水とカルシウム処理廃水の活性汚泥処理

前報¹⁾で酸・アルカリ廃液を苛性ソーダで中和し, カルシウム剤によりペクチンや多糖類が除去され, また活性汚泥の沈降もよくなることが明らかになった. 汚泥の沈降の悪い原因が前報¹⁾で述べたようにペクチンに起因するかどうかを調べるために BOD 負荷を低くし, $\frac{1}{4} \sim \frac{1}{8}$ に負荷を下げる目的で約 $\frac{1}{4}$ に BOD 負荷を下げて試験を行なった. その結果は表 1 のごとくである.

上記の方法で行なった場合, BOD 負荷 800ppm では汚泥の沈降が悪く, また BOD 負荷 200ppm の場合は汚泥の沈降は 80% で少しよくなることがわかった. カルシウム処理を行なった場合は汚泥の沈降も BOD 除去もよいことが認められた. またペクチンの標品の場合も中和廃液とよく似た結果を得た. 従って汚泥沈降のよし悪しは, ペク

チンに起因し, また前報¹⁾で報告したように BOD 負荷が過剰にかかり, 現在各地で作られている処理槽では不足であることが明らかになった.

2) カルシウム処理廃液の処理

酸・アルカリ廃液を苛性ソーダで中和後, 消石灰 0.1% 添加, 100mesh で過した. その廃液を使用し, BOD 負荷を 1,500ppm~250ppm まで変化させ, また対照として BOD 負荷 450ppm の中和廃液を使用し, ペクチンは BOD 負荷 490ppm を使用した. 前二者は 25°C, 24時間, ペクチンは 72時間振とう培養を行なった. その結果は表 2, 図 2 のごとくである.

BOD 266ppm と 500ppm では約 4 時間で 80% の除去率を示した. また中和廃液も BOD 除去率は同じであった. しかしながら, 30 分の汚泥沈降率は中和廃液が 90% と悪く, カルシウム処理廃液は沈降率は 15~10% と非常によかった. また 1,000ppm~1,500ppm の廃液の場合 80% 程度に BOD 除

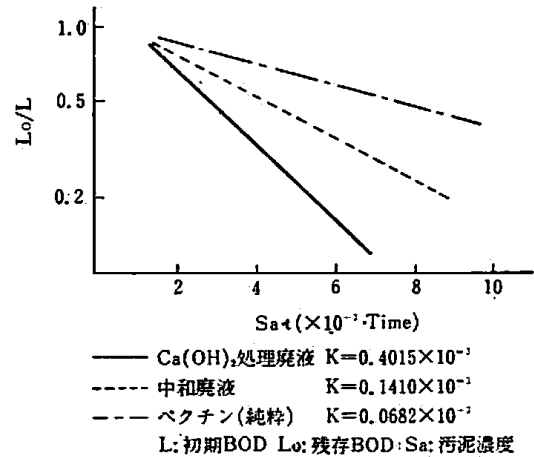


Fig. 1 Effect of activated sludge treatment of calcium treated waste.

Table 1 Activated sludge treatment of calcium hydroxide treated orange waste.

	Initial BOD	pH	SV (%)	BOD (ppm)	BOD Removal (%)
Neutralized treatment	768.2	6.52	90	60.3	92.1
	194.1	6.71	83	19.3	93.5
0.2% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treatment	575.2	6.59	15	19.5	96.0
	168.5	6.65	13	16.0	90.5
Pectin	501.3	3.89	92	262.6	47.6

Table 2 Activated sludge treatment of calcium hydroxide treated orange waste:

	Initial BOD	Aeration time (hour)	Final pH	SV (%)	BOD (ppm)	BOD Removal(%)
Naturalized treatment	518.4	24	7.00	90	61.6	88.1
0.2% Ca(OH) ₂ treatment	1531.1	24	7.31	15	187.7	87.4
	1391.8	24	7.52	14	96.8	93.1
	1020.7	24	7.51	11	73.6	92.7
	510.4	24	7.48	10	41.7	91.8
	266.3	24	7.35	11	19.0	92.3
Pectin	501.3	72	7.00	36	35.6	91.2

去率を上げるためには、約12時間程度かかることが明らかになった。ペクチンについては表には示されなかったが、BODを約1/2にするのに24時間かかり、80%以上除去するためには約48時間かかることが認められた。また30分の汚泥沈降率も非常に悪く80%程度であった。BOD除去率は、中和廃液もカルシウム処理液も同じようによかった。6時間の滞留時間でBOD容積負荷0.93, MLSS負荷0.46で90%以上の除去率であった。

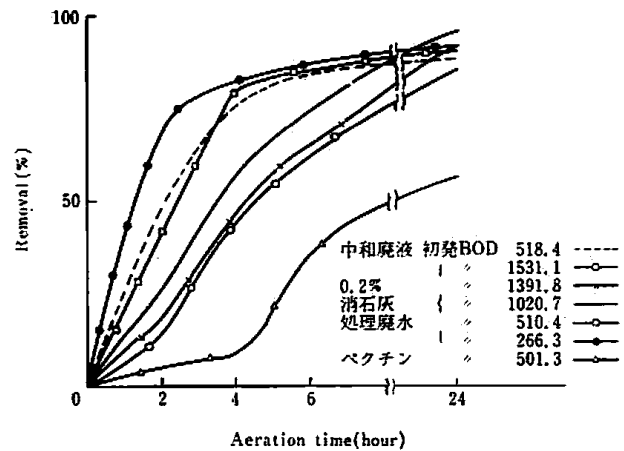


Fig. 2 Relationship between aeration time and removal of BOD (batch type test)

3. 連続処理試験について

1) 中和廃液とカルシウム処理廃液の連続処理試験について

廃液は酸・アルカリ中和廃液とカルシウム処理後100meshフルイでろ過し、その後中和した廃液を使用した。温度は25°C、処理槽は前報¹⁾記載した装置を使用した。通気量は1分間1.5ℓとし、滞留時間は8時間とした。

設計条件

- 計画処理量 1,400 ℓ/日 180ml/時間
- 流入 BOD 1,000ppm
- 流入 SS 中和廃液 1,020ppm
- カルシウム処理 140ppm
- BOD 負荷 1.0 kg/m³/日
- 汚泥返送率 10%
- 処理 BOD 80ppm以下 92%除去率
- " S S 80ppm以下 93% "
- 汚泥量 SV (30分) 20% 90%
- (中和廃水)
- MLSS 2,000ppm

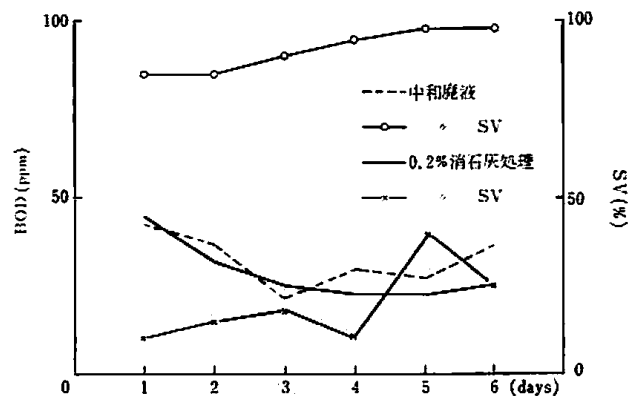


Fig. 3 Result of continuous test for neutralized and calcium treated waste.

上記のような条件で連続処理した。その結果は表3、図3のごとくである。

中和廃液の場合はパッチ法でもみられたように汚泥の沈降率が悪く、カルシウム処理廃液で汚泥

Table 3 Result of continuous test for neutralized and calcium treated waste.

		Neutralized treatment				0.2% Ca (OH) ₂ treatment			
Dayo	Time	pH	COD (ppm)	BOD (ppm)	SV %	pH	COD (ppm)	BOD (ppm)	SV %
1	10	7.28	40.7	34.3	85	7.05	52.9	44.5	10
	12	7.05	62.3	52.5		7.01	66.8	56.2	
	15	7.19	51.8	43.6		7.25	53.8	50.7	
	17	7.29	46.8	39.4		7.32	32.2	27.1	
2	10	6.72	35.8	30.1	85	7.00	26.1	22.0	15
	12	7.05	31.8	26.8		7.28	34.2	28.7	
	15	7.19	36.2	30.5		7.20	42.3	35.6	
	17	6.45	69.0	58.1		6.91	47.6	40.1	
3	10	6.71	25.2	21.2	90	6.99	25.1	21.1	18
	12	6.98	25.9	21.8		6.92	31.8	26.8	
	15	7.08	23.4	19.7		7.11	31.9	26.9	
	17	6.95	28.3	23.8		6.98	30.7	25.8	
4	10	6.95	27.7	23.3	95	7.04	26.4	22.2	10
	12	6.92	28.4	23.9		7.07	27.0	22.7	
	15	6.99	29.4	24.8		7.09	28.3	23.8	
	17	6.29	55.0	46.3		7.00	25.8	21.7	
5	10	6.89	27.9	23.5	98	6.91	28.8	24.2	40
	12	6.91	29.9	25.2		7.03	28.6	24.1	
	15	6.50	40.3	33.9		7.09	24.6	20.5	
	17	6.95	32.1	27.0		6.99	24.6	20.7	
6	10	6.38	44.4	37.3	98	6.63	29.8	25.1	25

の沈降率はバッチ法とほぼ同じようなよい結果を得た。またカルシウム添加による影響は2.0%までは認められなかった。

2) 40ℓまで連続処理をスケールアップした場合

1)と同じように消石灰添加後、100meshでろ過した後塩酸で中和した廃水を使用した原水のBODを700ppmにし、常温約15°Cで連続処理を行なった。

設計条件

計画処理量	2ℓ/時間 16ℓ/日
流入BOD	700ppm
“SS	140ppm
BOD負荷	0.3kg/m ³ /日
処理水BOD	50ppm以下
“SS	40ppm
汚泥量	30% (SV30分)
MLSS	2,500ppm

上記の条件で処理した。その結果は表4、および図4のごとくである。

この場合も汚泥の沈降率はよく、常に30%

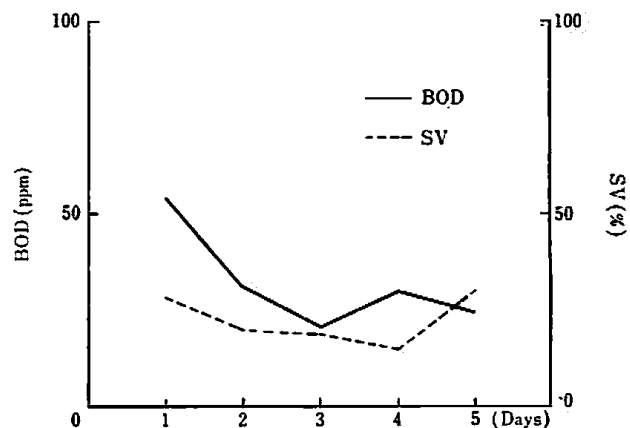


Fig. 4 Result of continuous test for calcium hydroxide treated waste.

以下に汚泥が沈降することが明らかになった。このようにペクチン質が多く含まれている廃水では必ず前処理が必要である。このときの実際の BOD 容積負荷 $0.28\text{kg/m}^3\cdot\text{日}$ 、MLSSの負荷は $0.13\text{kg/m}^3\cdot\text{日}$ になる。

3) ミカン缶詰工場での廃水処理での一例

ミカン缶詰工場での廃水処理の一例を示すと次のごとくである。

(1) 原水の状況

ミカン廃水の処理水 $600\text{m}^3/\text{日}$
BOD 600ppm

(2) 計画水質

BOD 50ppm
BOD除去率 $\frac{600-50}{600} \times 100 = 91.6\%$

(3) 設計条件

1日の平均廃水量 $600\text{m}^3/\text{日}$
(稼働10時間)

廃水水質

平均BOD 600ppm
流入BOD $600 \times 600\text{m}^3 \times 10^{-3} = 360\text{kg}/\text{日}$

(4) 処理槽の決定

(イ) 原水貯槽 (調整槽)

時間平均廃水量 60m^3 (最大は1.5倍)
 $60 \times 1.5 = 90\text{m}^3$
滞留時間 2 時間
槽容積 $90\text{m}^3 \times 2 = 180\text{m}^3$

(ロ) 曝気槽

流入BOD 600ppm
時間平均廃水量 60m^3
BOD総量 $360\text{kg}/\text{日}$
BOD負荷 $0.5\text{kg}/\text{m}^3/\text{日}$
必要槽容量 $V = 360/0.5 = 720\text{m}^3$
滞留時間 返送汚泥を100%とすると

$$h = \frac{720}{(1+1) \times 60} = 6.0\text{時間}$$

曝気時間 ミカンの場合の BOD 除去速度恒数は 0.35×10^{-3} とし、BOD 除去率90%、MLSSを $3,000\text{ppm}$ とすると

$$0.9 = \frac{0.35 \times 10^{-3} \times 3,000 t}{1 + 0.35 \times 10^{-3} \times 3,000 t}$$

Table 4. Result of continuous test for calcium hydroxid treated waste.

		0.2% Ca (OH) ₂ treatment			
Days	Time	pH	COD (ppm)	BOD (ppm)	SV %
1	10	7.05	47.6	40.1	29
	15	6.81	84.3	71.0	
	17	6.95	63.1	53.1	
2	10	7.09	43.6	36.7	20
	15	7.15	35.6	30.0	
	17	6.92	36.8	31.0	
3	10	7.19	23.8	20.0	19
	15	7.19	25.5	21.5	
	17	7.05	26.3	22.1	
4	10	7.09	31.3	26.4	15
	15	6.90	37.6	31.7	
	17	6.91	41.6	35.0	
5	10	6.95	31.6	26.6	30
	15	6.93	34.1	28.7	
	17	6.91	29.7	25.0	

$$0.9 = \frac{1.05 t}{1 + 1.05 t}$$

$$t \doteq 9\text{時間}$$

もう一つの計算方法として上記の条件より曝気槽を計算すると次のようになる。

$$\text{曝気時間 } T = 9\text{時間}$$

曝気槽容積は

$$(600 \times 1.33) \times \frac{9}{10} = 718.2$$

BOD負荷 (MLSS・BOD負荷) は

$$\frac{0.6(\text{kg}/\text{m}^3) \times 600(\text{m}/\text{日})}{3(\text{kg}/\text{m}^3) \times 720} = 0.17 (\text{kg}/\text{m}^3/\text{日})$$

(ハ) 沈殿槽

流入廃水量 60m^3 毎時
滞留時間 3 時間
必要槽容量 $V = (1+1) \times 60\text{m}^3/\text{時間} \times 3.0 = 360$

360m^3 必要である。

(ニ) 曝気槽送風量

単位送風量 $60\text{m}^3/\text{日}$
1日当り送風量 $360\text{kg} \times 60\text{m}^3/\text{kg} =$

2,160m³/日
 時間当り 2,160/24=90m³/時間
 毎分当り 90/60=1.5m³/分
 曝気時間を9時間とすると

$$\frac{360 \times 60}{9 \times 60} = 40\text{m}^3/\text{分}$$

所要面積 設備名	深さ3m の場合	深さ4m の場合
	中和槽	20m ²
調整槽	60m ²	45m ²
曝気槽	240m ²	180m ²
沈殿槽	120m ²	90m ²
計	440m ²	330m ²

4) ミカン缶詰廃水の凝集沈殿法と活性汚泥法の併用

以上の実験の結果、次のようなフローシートを考えた。そのフローシートは図5のごとくである。

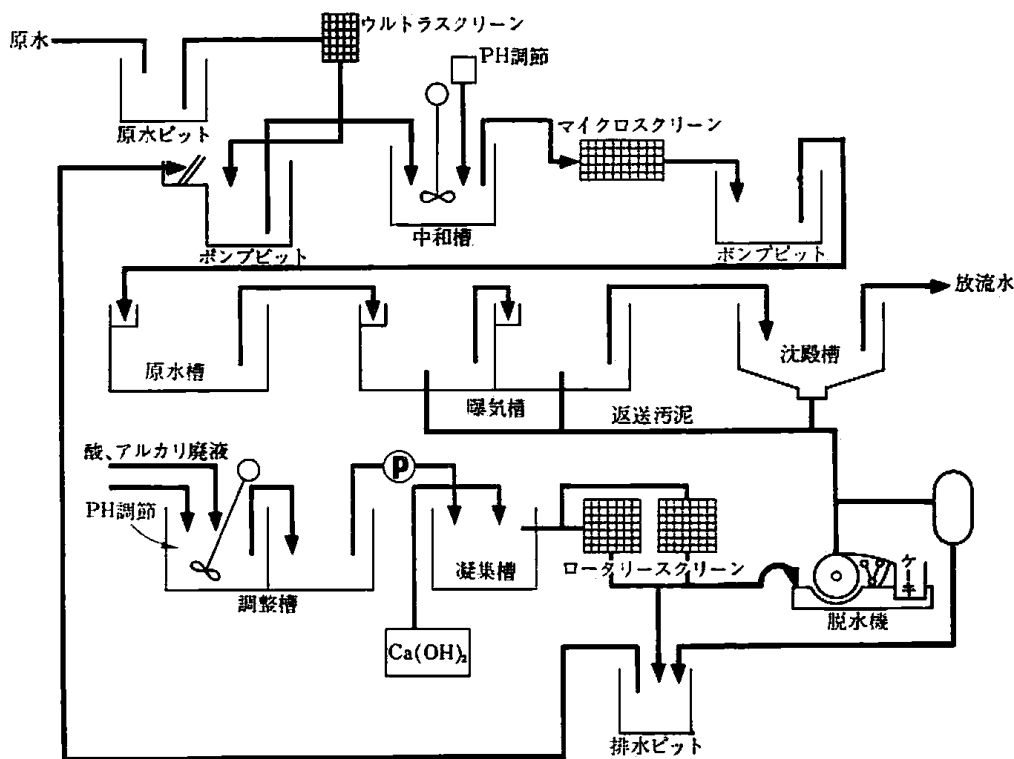


Fig. 5 Flowsheet of treatment of orange canning waste by combination of calcium hydroxide coagulation and activated sludge method.

このようにペクチン除去設備と本処理とに分けられる。この組み合わせでペクチンを除去しなければ、本処理において非常に廃水処理が困難である。

考 察

前報¹⁾においてペクチン質をカルシウム処理することにより除去することができた。その結果、活性汚泥沈降率をよくすることができるが、無処理の場合汚泥の沈降率はBOD負荷を下げても悪い。これはペクチンが汚泥を浮かせる作用があるのか、菌による分解が悪いためであると考えられる。またカルシウム処理後BOD負荷255ppmから510ppmまでは、4時間でBODを80%以上除去することができた。1,500ppm~1,000ppmでは7~8時間処理することによりBOD除去率を80%以上に上げることができた。連続処理により中和廃液をBOD1,000ppmに希釈し、100meshのフルイを通過させた廃液とカルシウム処理後BOD1,000ppmで同じ条件で連続処理を行なった結果、汚泥沈

降に大きな違いが現われた。カルシウム処理をしない廃液は汚泥沈降率 (SV30分) 90%, カルシウム処理では25%であったが、BOD除去率は同じであった。このことからペクチン質が汚泥沈降率に関係があることが認められた。このような現象は生物処理を行なっている各工場でも認められる。そのために設計時の処理量の約 $\frac{1}{4}$ しか処理できない状態である。ペクチン質の多い廃水の場合、標準活性汚泥法の場合の BOD 負荷が約 4~6 倍かかることになる。従って現在 1 日 100 トンの処理をしようとしている所では、カルシウム処理しない場合は、約 600 トンに見合う処理設備をしなくてはならないことが明らかになった。ペクチン質の多いものでは何らかの形でペクチン質を除去することが第一の条件に挙げられる。ペクチンを除去するためには凝集沈殿法と活性汚泥法の組み合わせを考えることが必要である。カルシウム剤の場合、他の高分子凝集剤よりも高濃度であっても菌の生育を阻害しなかった。

要 約

ミカン缶詰製造廃水中のペクチン質が微生物処理に影響を与えることが明らかになった。BOD 負荷を約 $\frac{1}{6}$ に下げれば汚泥沈降率80%まで低下させることができる。しかし、ペクチン質を完全に除去することが必要である。振とう法について、カルシウム処理した廃液の処理量では BOD 1,000 ppm以下のとき、約 4 時間で90% BOD を除去することができた。連続培養ではBOD 負荷3.5~4.0 kg/m³/日汚泥濃度1,500ppmの汚泥沈降率 (SV30分) 中和廃液のは90%であったが、ペクチンをペクチン酸カルシウムとして除くことによって汚泥沈降率を25%にすることができる。

文 献

- 1) 毛利威徳・川崎陽子・平井厚子：缶詰時報 51, 913 (1972).