

ミカン缶詰製造排水の処理に関する研究

毛利 威徳・関 寛・長谷 川清・関 幸雄

Studies on Treatment of Water of Mandarin Orange Canneries

Takenori Mouri, Hiroshi Seki*, Kiyoshi Hasegawa* and Yukio Seki*

Mandarin orange canning involves great difficulties in the activated sludge treatment of its waste liquid because of the high concentration of pectic substances.

It has been reported by the authors that, for minimizing these difficulties, pretreatment with calcium hydroxide is effective (Kanzume Jiho, 53, 407~415, 1974)

The present studies were carried out to adopt the principle to the canneries.

i) Water consumption was greatly saved by improving the flow system of waste water and re-using, e.g. 60 tons of water usage per 1 ton of raw materials was decreased to 26 tons.

ii) Secondly, pretreatment of calcium hydroxide was applied to the peeling waste liquid as well as that of other manufacturing processes. It became possible to pretreat 650 tons of waste liquid per day.

iii) By continuous pretreatment of the waste liquid, as high as 68.7% of high molecular pectic substances which are (scarcely) decomposed by the biological treatment, was found to be removed.

It was reported in the previous paper that pectic sludge is effectively removed from the waste liquids of mandarin orange cannery by coagulation treated with calcium hydroxide.

A mechanical decanter was examined and found to be most effective for the continuous separation and dehydration of the calcium hydroxide precipitates.

It was found that more than 95 per cent of pectin is removed and about 70 per cent of the cake moisture is attained, if suitable measures are employed as to the coagulating agents and those concentration, adding devices, improvement of the gear box, the position of orifice plate, flow rate of the filtrate, addition of coagulation helpers and treatment with high molecular coagulators.

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

Water consumption was greatly reduced by improving the flow system of water usage decreased from 60 tons to 23 tons per one ton of raw material.

When BOD loading was under $0.82 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{day}$ and 200 ppm of nitrate was added at 10°C , more than 95% of BOD of the waste was removed.

The flow diagram of the activated sludge treatment (Fig. 1) was drawn for a plant which a daily discharged 650 m^3 of waste liquid containing 600 ppm of BOD.

The effluent was found to be greatly purified, 96% of BOD or 92% of COD being removed.

Cultivation test of mushroom was investigated using of a compost made from activated-sludge as media. As a result, it is expected that testing compost will be replaced for conventional one.

ミカン缶詰排水処理は汚泥に消化吸収されないペクチン質の為に、通常の生物処理ではミカン缶詰工場排水を処理することは困難である。汚泥に消化吸収されないペクチン質は、ミカン製造工程

* Sanuki Kanzume Co.,

中の内皮を塩酸及び水酸化ナトリウムで剥皮する剥皮液に約50%含まれる。前報¹⁾で報告したように活性汚泥菌によるペクチン質の消化は約10~20%で、残ったペクチン質は汚泥に吸着され、汚泥と一緒に蓄積し、沈殿槽での汚泥の沈降分離を悪くしている。そのミカン缶詰排水処理を困難にしているペクチン質を活性汚泥に入る前に、活性汚泥菌の生育に影響の少ない消石灰で凝集沈殿を行ない、ペクチン質をミカン缶詰排水から取り除いてから排水処理を行なう必要がある。本報では、ミカン缶詰排水の凝集沈殿とスラッジの分離方法、分離されたスラッジのマッシュルーム堆肥への利用について検討したので報告する。

実 験 方 法

1. 分析方法

COD, BOD, SS 等の排水分析は JIS 法により行なった。ペクチンはカルバゾール硫酸法の総窒素はケルダール法、粗脂肪はソックスレー法で、アルコール・ベンゼン (1:1) 混合溶媒に可溶性物として定量。粗繊維はヘンネベルヒストーマン法の改良法、活性汚泥処理の試験は、振盪培養機及び宮本製作所製の活性汚泥試験装置を使用した。

2. ミカン缶詰製造方法と排水量

ミカン缶詰製造方法は缶詰製造講義に準²⁾じて行なった。その製造工程と排水経路は Fig. 1 の如くである。

原料処理量 平均 30t/日 (最高 35t/日)

使用水量は

剥皮液 (塩酸, 苛性ソーダ) 28m³/日

工程排水 580m³/日

殺菌冷却水 90m³/日

合計 698m³/日

ミカン缶詰排水は、工程排水と剥皮排水とに分けた。工程排水は選別、肉詰工程に使用し、使用した水は、100メッシュのスクリーンで夾雑物 (SS) を除去、塩素滅菌 (Cl 0.2ppm) を行なった後、水晒し水、実割水を使用した。循環使用した水はさらに酸水洗水及びアルカリ水洗水として使用する。その使用した排水は排水処理に入る前に、50メッシュのスクリーンで再度夾雑物 (SS) を除去した。その排水に 0.01~0.02% 消石灰にて、凝集沈殿させ凝集沈殿槽に入れた。酸、アルカリ剥皮液は 0.5~0.7% 消石灰処理を行なって、貯留槽 (約 700m³) に入れ、その汚液はスクリーンを通し、工程排出と一緒に凝集沈殿槽に入れ、その上澄水を活性汚泥設備で処理した。その排水処理装置のフローシートは Fig. 2 の如くである。

50メッシュで夾雑物 (SS) を除去した工程排水、剥皮液は、中和槽で pH を中性付近に調整後 0.01~0.02% 消石灰を加え、十分凝集反応させ沈殿槽にて沈殿分離し、上澄水は活性汚泥処理する。沈殿槽スラッジは下部より抜き取る。

3. 活性汚泥に添加する栄養剤

活性汚泥処理装置に添加した栄養剤は

鶏 糞 (N=5%, P=1%) 40kg/日

尿 素 (N=45%) 10kg/日

熔性燐肥 (P=19%) 10kg/日 である。

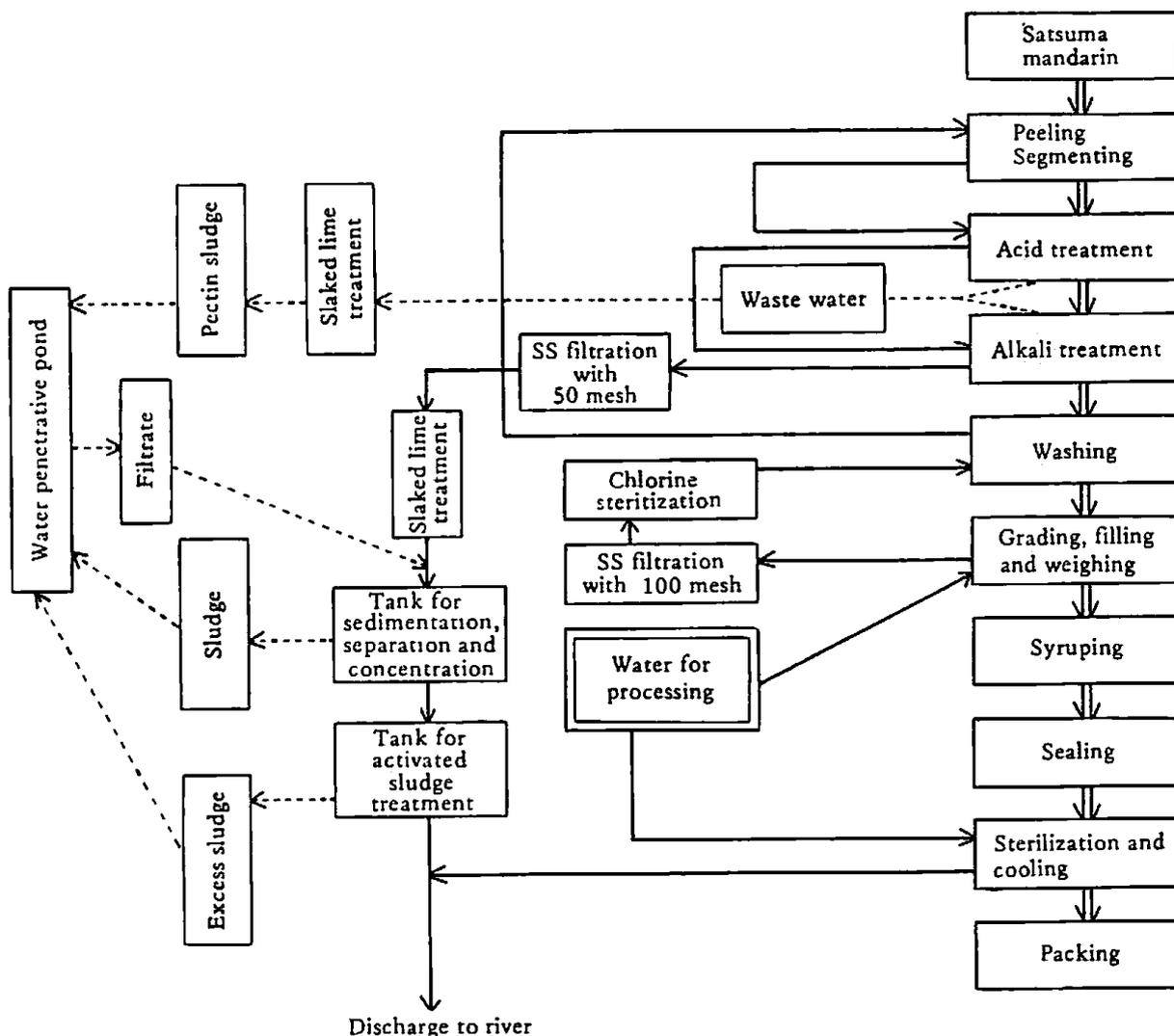


Fig. 1 Outline of Mandarin Orange Canning Wastes

4. 遠心分離脱水装置は、デカンター（HS-30L型）は石川島播磨重工業製を用いた。ギャーボックスは 3075 L-013-S と 3031-008-S の 2 種類を使用した。又、オリフィスプレートは No.1~7 の種類を使用した。マッシュルーム栽培用堆肥の製造は常法によった。凝集剤として CP…クリフイックス栗田工業製、K…サンポリー、三共化成製、C…プライマーフロックオルガノ製を用いた。

実験結果

1. ミカン缶詰排水の性状と排水処理

1.1 剥皮液の分画

ペクチン質を多く含む酸剥皮液，アルカリ剥皮液及び酸，アルカリ混合剥皮液を透析及び消石灰処理し，高分子のウロン酸及び低分子のウロン酸に分画を行なった。その結果は Table 1 に示したとおりである。いずれの排水においても，透析及び消石灰処理による分画に差は認められなかった。

酸剥皮液は高分子ウロン酸が約47%，低分子ウロン酸が約53%であるが，アルカリ剥皮液は高分子ウロン酸が約83%，低分子ウロン酸が約17%でアルカリ剥皮液の方が高分子ウロン酸が多くなっ

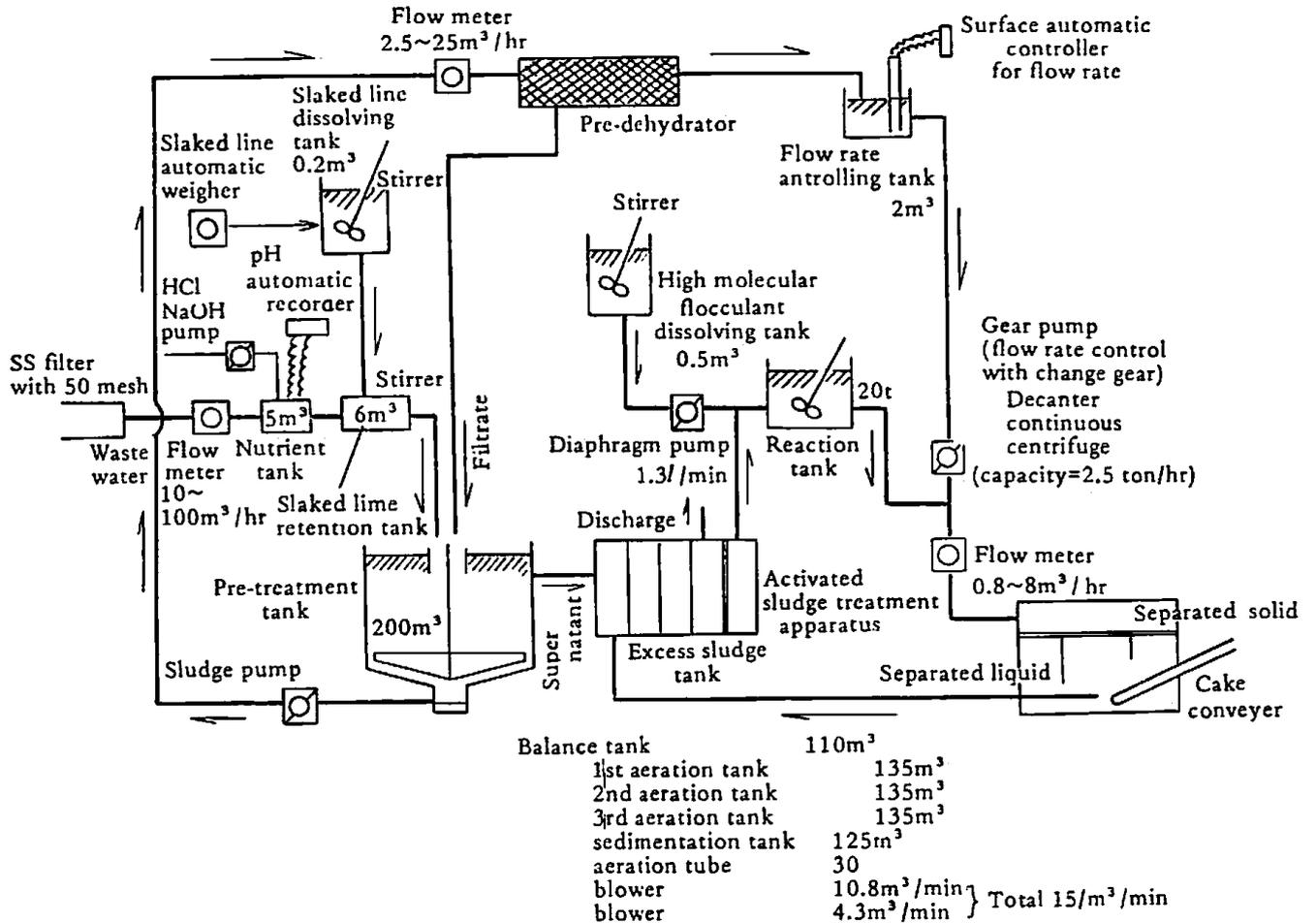


Fig. 2 Flowsheet of treatment of mandarin orange canning waste by combination of calcium hydroxide coagulation and activated sludge method.

Table 1 Composition of Satsuma mandarin canning waste

| Fractionation | Total uronic acid (ppm) | High molecular | | Low molecular | | |
|-----------------------|---|----------------|--------------------|-------------------------|-------------------------------|------|
| | | Pectin (ppm) | Pectin removal (%) | Galacturonic acid (ppm) | Galacturonic acid removal (%) | |
| Acid treatment | Dialysis Ca(OH) ₂ treatment | 420 | 194 | 46.3 | 226 | 53.7 |
| | | | 199 | 47.3 | 221 | 52.7 |
| Alkali treatment | Dialysis Ca(OH) ₂ treatment | 523 | 443 | 84.7 | 80 | 15.3 |
| | | | 431 | 82.4 | 92 | 17.6 |
| Neutralized treatment | Dialysis Ca(OH) ₂ treatment | 428 | 283 | 66.1 | 145 | 33.9 |
| | | | 292 | 68.2 | 136 | 31.8 |

ている。

1. 2 消石灰によるミカン缶詰排水の凝集処理試験

ペクチン質の除去方法として、COD、ペクチン質、SS除去性及び経済性と活性汚泥菌に阻害性の少ない凝集剤として消石灰を選択した。剥皮液の消石灰凝集反応の処理効果は Table 2 の如くである。

低分子画分の有機物は消石灰による凝集沈殿で、酸、アルカリ、酸・アルカリ混合剥皮液のい

Table 2 Effect of calcium hydroxide treatment 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 | 1,115.7 | 801.7 | 27.1 | 1,557.2 | 1,591.9 | - |
| Alkali treatment | 1,490.4 | 469.6 | 68.5 | 554.8 | 555.4 | - |
| Neutralized treatment | 2,048.2 | 1,412.4 | 31.0 | 687.2 | 712.4 | - |

いずれも除去されないが、高分子画分の COD は消石灰凝集沈殿を行なうことにより、酸剥皮液27.1%、アルカリ剥皮液 68.5%、酸・アルカリ混合剥皮液 31%の除去率を得た。消石灰処理により高分子のペクチン質はカルシウムと結合してペクチン酸カルシウムとなり沈殿する。又、ヘミセルロースなどの高分子物質も沈殿し、COD 及び SS 負荷の低減に役立つことが認められた。

1, 3 ミカン缶詰排水の生物化学的酸素要求量

剥皮液、工程排水、BOD 標準液の BOD を 10日間測定を行なった。その結果は Fig.3の如くである。

BOD 標準液 (グルタミン酸、グルコース) は 2~3 日で平行に達し、220ppm になっている。しかし、剥皮液、工程排水、活性汚泥処理水等は約 8 日間経過しないと一定に達しないことが明らかになった。このことはミカン缶詰排水が、他の産業排水に比較して活性汚泥菌による分解が困難と思われる。

1, 4 活性汚泥菌によるウロン酸の消長

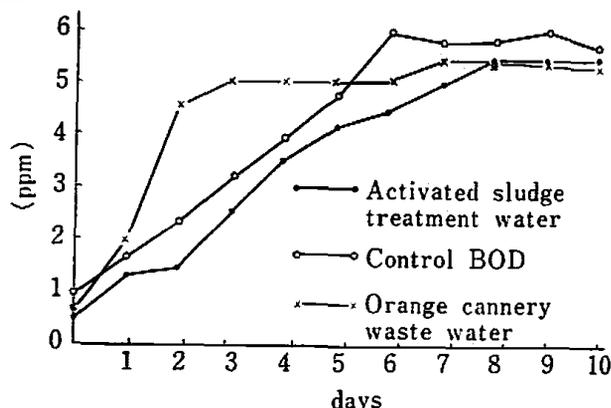


Fig. 3 Comparison of BOD of untreated and treated waste water from orange canning.

Table 3 Change of water pollution items of treated waste from orange canning.

Sample Acid waste; Alkaline waste = 1:1
Treatment 25°C - 12 hrs.

| | | Control | Added with 0.1% Ca(OH) ₂ | Treatment with 0.8% Ca(OH) ₂ |
|----------------------------|--|---------|-------------------------------------|---|
| Waste water | COD (ppm) | 1005.2 | 1005.2 | 1004.3 |
| | Uronic acid (mg) | 140.6 | 140.6 | 60.5 |
| Activated sludge | Uronic acid (mg) | 12.0 | 12.0 | 12.0 |
| Activated sludge treatment | Treated waste water | | | |
| | COD (ppm) | 126.9 | 33.2 | 67.8 |
| | COD removal (%) | 87.4 | 96.7 | 93.2 |
| | Uronic acid (mg) | 3.7 | 3.0 | 3.6 |
| | Uronic acid removal (%) | 97.3 | 97.0 | 94.0 |
| | Activated sludge | | | |
| | Uronic acid (mg) (Translation ratio of Uronic acid to the sludge %) | 55.3 | 52.7 | 17.1 |
| | Activated sludge | | | |
| | Uronic acid (mg) | 47.0 | 43.7 | 8.8 |
| | Uronic acid removal (%) | 66.6 | 67.9 | 85.5 |
| SV ₃₀ (%) | 85.0 | 30.0 | 13.0 | |

ウロン酸の消長を調べるために、ミカン缶詰排水を消石灰無処理、0.1%消石灰添加、0.8%消石灰処理を行なった。各処理した排水に汚泥量 5000ppm のミカン缶詰排水 (1000ppm) を使って振盪培養を行なった結果は Table. 3 の如くである。

振盪培養後の処理水のウロン酸は消石灰処理方法のいかんにかかわらず、94~97%の除去率であった。消石灰無処理区と 0.1%消石灰添加区の各排水を振盪培養 (活性汚泥処理) すると、排水中のウロン酸は約30%汚泥に転換されるが、ウロン酸 (ペクチン質) として汚泥に吸着される量は約 66~68%であった。0.8%消石灰処理し、振盪培養 (活性汚泥処理) すると、始めから排水中になっている為に汚泥への転換は 8.5%と少なくウロン酸の消化率は 85.5%と高く良好な排水処理ができた。汚泥の沈降率は消石灰無処理区は 85%と悪いが、消石灰処理することにより、沈降率は 13%と非常に良くなる結果を得た。

1, 5 消石灰凝集沈殿スラッジの凝集剤による (実験室的) 凝集試験と活性汚泥菌に対する影響
剥皮液及び工程排水を消石灰で凝集処理し、凝集沈殿分離したスラッジは水分を 100%近く機械的脱水しなくてはならない。そのためには再度高分子凝集剤の使用を必要とするので、凝集剤の選択試験及び凝集剤の活性汚泥に対する影響、また活性汚泥の余剰汚泥についても凝集処理試験を行った。

1, 5, 1 凝集剤の選択試験

剥皮液、工程排水の消石灰凝集沈殿後のスラッジ、余剰汚泥を試料として、凝集剤、カチオン系 17 種類、アニオン系 8 種類、ノニオン系 6 種類をそれぞれ添加濃度 25~150ppm の範囲で添加し、フロック形成能及び凝集性についてピーカーテストを行った。アニオン系及びノニオン系の凝集剤では、フロックの形成や凝集性が悪い。カチオン系の中では、CP-605、CP-606、CP-608、及び K-744 がすぐれた凝集性を示した。又、濃度別凝集性については、いずれも 125ppm の添加で大きいフロックを形成し、ゆるやかな混合攪拌で反応時間約 1.5分必要で、アルカリ性領域で最良の結果を得た。フロック形成及び凝集性の良好な CP-605、CP-608、K-744 を使用して、添加濃度 125ppm 遠心分離試験の結果、K-744 がもっとすぐれた沈降性を示した。又、余剰汚泥についても同様の試験を行なった。フロック形成能、凝集性、遠心沈降性ともに 25~50ppm の添加濃度でいずれも良好な結果を得た。余剰汚泥については C-7 が最も良く、続いて K-744 が良好であった。

1, 5, 2 凝集剤 K-744、C-7 溶液の BOD、COD の分析値

凝集剤 K-744、C-7 溶液の BOD、COD について分析すると Table. 4 の如くである。K-744 については COD 値は原液の $\frac{1}{100}$ であるが、BOD 値は原液の $\frac{1}{10}$ であった。C-7 については BOD、COD 値ともに原液の $\frac{1}{10}$ の値を示した。

1, 5, 3, 凝集剤 K-744、C-7 を添加したミニ活性汚泥処理試験

ミカン缶詰排水の原水 1000ppm、MLSS 3000ppm に K-744、C-7 を添加した活性汚泥処理試験の結果は Table. 5 に示したとおりである。処理水や活性汚泥菌に対する影響を対照に比較した。K-744 は C-7 より影響が少なかった。添加濃度が 50ppm 以上になると汚泥が凝集し、その

Table 4 Analysis of high molecular coagulation

| High molecular coagulation agent | Addition (ppm) | BOD (ppm) | COD (ppm) |
|----------------------------------|----------------|-----------|-----------|
| K-744 | 10,000 | 1,310 | 150.1 |
| C-7 | 10,000 | 1,160 | 724.6 |
| PAC | 100,000 | | 274.5 |

Table 5 Results of continuous test

(ppm)

| Coagulation agent | K-744 | | | C-7 | | | |
|-------------------|-------|-----|---------|-----|-------|-------|---------|
| | 10 | 50 | 100 | 10 | 50 | 100 | Control |
| Waste water | 76.3 | 780 | 1,180.9 | 374 | 564 | 1,057 | 86.4 |
| Activated sludge | 56.6 | 780 | 1,121.7 | 156 | 1,131 | 1,231 | |

Table 5 Change of water pollution items of waste water from orange cannery in 1975

| Date | Water temp. (°C) | Transparency | pH | BOD (ppm) | COD (ppm) | SS (ppm) | Total uronic acid (ppm) | Pectin (ppm) | Galacturonic acid (ppm) |
|---|------------------|--------------|------|-----------|-----------|----------|-------------------------|--------------|-------------------------|
| Orange cannery waste water | | | | | | | | | |
| '75.12/6 | 13 | 19 | 3.5 | — | 550 | 70 | — | — | — |
| 9 | 12 | 14 | 3.2 | — | 460 | 180 | — | — | — |
| 12 | 11 | 9 | 2.8 | — | 650 | 220 | — | — | — |
| 23 | 10 | 7 | 2.9 | 782 | 650 | 100 | 445 | 333 | 112 |
| 26 | 11 | 10 | 3.1 | — | 680 | 240 | 216 | 56 | 160 |
| '76.1/6 | 11 | 8 | 2.9 | 636 | 640 | 180 | 183 | 81 | 102 |
| 13 | 10 | 8 | 2.9 | 857 | 720 | 260 | 271 | 182 | 89 |
| 27 | 11 | 13 | 3.0 | — | 660 | 140 | 303 | 103 | 200 |
| 31 | 11 | 4 | 2.8 | 673 | 563 | 140 | 196 | 54 | 142 |
| 2/5 | 11 | 10 | 3.0 | 470 | 500 | 100 | 196 | 112 | 84 |
| 9 | 11 | 9 | 4.2 | 296 | 340 | 110 | 96 | 43 | 53 |
| 14 | 12 | 9 | 2.9 | 743 | 680 | 200 | 300 | 90 | 210 |
| 17 | 13 | 11 | 3.0 | 578 | 590 | 200 | 217 | 96 | 121 |
| Average | 11 | 10 | 3.1 | 643 | 600 | 167 | 242 | 111 | 131 |
| Penetrative pond waste water | | | | | | | | | |
| '75.12/23 | — | — | 12.7 | 5,000 | 2,500 | 880 | 551 | 329 | 222 |
| '76.1/6 | — | — | 11.7 | 3,533 | 2,400 | 680 | 217 | 172 | 45 |
| 20 | — | — | 9.1 | 3,765 | 2,000 | 2,360 | 207 | 94 | 113 |
| 2/5 | — | — | 6.4 | 4,920 | 1,250 | 2,020 | 126 | 71 | 55 |
| 14 | — | — | 6.4 | 5,693 | 1,200 | 860 | 154 | 59 | 95 |
| Average (weight of filtrate ca. 20 t/day) | | | | 4,582 | 1,870 | 1,360 | 251 | 145 | 106 |

影響がはなはだしく有機物の除去が困難になった。この結果から排水及び汚泥の添加量は 10ppm 以下に抑える必要があると考える。

2. 実装置でのミカン缶詰排水の凝集沈殿処理及び活性汚泥処理

2.1 凝集沈殿するための排水量の低減

製造用水を多く使用する選別、水晒し工程の設備、使用水系統を工夫改善し、節水に努める。選別工程に使用した水をアルカリ水洗水として再使用後排出すると、原料 1 t 当りの使用水量は 23m³ まで節減した。この用水使用量で十分製品化することを可能にし、節水による品質への影響はなかった。

2.2 排水の SS (浮遊物質) 分離

剥皮(排)液及び工程排水を完全分離し、排水中の夾雑物(SS)を分離した。その排水の経時的な汚濁量は Table. 6 に示したとおりである。

工程排水では BOD 296~782ppm, COD 340~720ppm, SS70~260ppm, ウロン酸 96~445ppm であった。又、剥皮液については BOD 3533~5693, COD 1200~2500, SS 680~2360 ウロン酸

126~551 であった。

2, 3 消石灰凝集沈殿法による排水処理

工程排水を 0.01~0.02%, 剥皮液は 0.5~0.7%消石灰による凝集沈殿槽で沈降分離した。その上澄水の経時的变化を Table. 7 に示した。

上澄水の平均 BOD は 700ppm, COD は 496ppm, SS は 135ppm であった。消石灰凝集沈殿により BOD 12%, COD 25%, SS 36%, ペクチン 34.5%の除去された。

Table 6 Result of continuous test for calcium hydroxid treated waste

| Date | Water temp. (°C) | Transparency | pH | BOD (ppm) | COD (ppm) | SS (ppm) | Total uronic acid (ppm) | Pectin (ppm) | Galacturonic acid (ppm) |
|----------------------|------------------|--------------|-----|-----------|-----------|----------|-------------------------|--------------|-------------------------|
| Treated waste water | | | | | | | | | |
| '75. 12/6 | 13 | 24 | 8.5 | — | 250 | — | — | — | — |
| 9 | 13 | 19 | 7.8 | — | 345 | 80 | — | — | — |
| 12 | 11 | 20 | 8.9 | — | 447 | 100 | — | — | — |
| 23 | 9 | 17 | 7.3 | 770 | 575 | 80 | 281 | 177 | 104 |
| 26 | 10 | 22 | 9.3 | — | 500 | 290 | 149 | 85 | 64 |
| '76. 1/6 | 8 | 15 | 7.4 | 654 | 620 | 40 | 122 | 37 | 85 |
| 13 | 8 | 18 | 7.9 | 630 | 500 | 80 | 134 | 40 | 94 |
| 20 | 8 | 10 | 8.6 | 530 | 500 | 240 | 127 | 102 | 25 |
| 27 | 9 | 13 | 9.2 | — | 580 | 120 | 269 | 129 | 140 |
| 31 | 10 | 24 | 8.1 | 786 | 535 | 60 | 135 | 46 | 89 |
| 2/5 | 9 | 20 | 7.4 | 546 | 470 | 50 | 157 | 87 | 70 |
| 9 | 10 | 23 | 7.4 | 753 | 470 | 140 | 89 | 26 | 63 |
| 14 | 11 | 19 | 9.5 | 820 | 560 | 140 | 231 | 26 | 205 |
| 17 | 13 | 20 | 8.5 | 808 | 590 | 340 | 217 | 77 | 140 |
| Average | 10 | 19 | 8.3 | 700 | 496 | 135 | 174 | 76 | 98 |
| 1974 (for reference) | | | | 644 | 530 | 231 | 157 | 55 | 102 |

Table 7 Variation of water pollution items of treated waste water from Satsuma mandarin canning

| Date | Water temp. (°C) | Transparency | pH | BOD (ppm) | COD (ppm) | SS (ppm) | Total uronic acid (ppm) | Pectin (ppm) | Galacturonic acid (ppm) |
|---------------------|------------------|--------------|-----|-----------|-----------|----------|-------------------------|--------------|-------------------------|
| Treated waste water | | | | | | | | | |
| '75. 12/6 | 13 | 40 | 7.4 | — | 13 | 40 | — | — | — |
| 9 | 13 | 70 | 7.5 | — | 13 | 20 | — | — | — |
| 12 | 11 | 50 | 7.4 | — | 13 | 40 | — | — | — |
| 23 | 9 | 30 | 7.5 | — | 44 | 44 | 27 | 24 | 3 |
| 26 | 10 | 27 | 7.2 | — | 45 | 70 | 18 | 14 | 4 |
| '76. 1/6 | 9 | 35 | 7.5 | 12 | 40 | 20 | 11 | 8 | 3 |
| 13 | 8 | 50 | 7.3 | 20 | 36 | 80 | 24 | 20 | 4 |
| 20 | 8 | 20 | 7.5 | 23 | 45 | 40 | 24 | 22 | 2 |
| 27 | 10 | 16 | 7.4 | — | 45 | 40 | 25 | 17 | 8 |
| 31 | 10 | 9 | 7.2 | 28 | 45 | 20 | 23 | 19 | 4 |
| 2/5 | 10 | 27 | 7.4 | 16 | 27 | 40 | 12 | 8 | 4 |
| 9 | 10 | 30 | 7.5 | 18 | 32 | 20 | 8 | 6 | 2 |
| 14 | 11 | 26 | 7.5 | 31 | 47 | 24 | 17 | 12 | 5 |
| 17 | 13 | 22 | 7.4 | 29 | 43 | 55 | 27 | 20 | 7 |
| Average | 10 | 32 | 7.4 | 22 | 35 | 40 | 20 | 16 | 4 |

Table 8 Results of centrifugation test

| Coagulation agent | Addition (ppm) | Orifice plate No. | Flow rate of filtrate (m ³ /H) | | pH | COD (ppm) | SS (ppm) | Total uronic acid (ppm) | Pectin (ppm) | Galacturonic acid (ppm) | SS removal (%) | Sludge water removal (%) |
|-------------------|--|-------------------|---|-------------------|------|-----------|----------|-------------------------|--------------|-------------------------|----------------|--------------------------|
| K-744 | Calcium hydroxide concentration sludge | | | Original solution | 12.7 | 760 | 6,385 | 2,002 | 1,246 | 756 | - | - |
| | 137 | 5 | 1.3 | Filtrate | 12.4 | 660 | 1,650 | 641 | 552 | 89 | 94.16 | 88.7 |
| | 175 | 5 | 1.3 | Filtrate | 12.4 | 660 | 650 | 267 | 169 | 98 | 89.82 | 84.3 |
| | 195 | 5 | 1.3 | Filtrate | 12.6 | 630 | 220 | 120 | 24 | 96 | 96.55 | 83.8 |
| | 195 | 7 | 1.3 | Filtrate | 12.5 | 600 | 450 | 122 | 51 | 71 | 92.95 | 90.7 |
| | 195 | 3 | 1.3 | Filtrate | 12.6 | 620 | 1,940 | 900 | 645 | 255 | 69.62 | 83.4 |
| | 469 | 3 | 1.3 | Filtrate | 12.5 | 560 | 1,500 | - | - | - | 76.51 | 80.0 |
| | 318 | 5 | 1.8 | Filtrate | 12.5 | 600 | 990 | 338 | 216 | 122 | 84.49 | 86.2 |
| CP-605 | Calcium hydroxide concentration sludge | | | Original solution | 11.5 | 611 | 5,870 | 2,730 | - | - | - | - |
| | 195 | 5 | 1.3 | Filtrate | 11.6 | 558 | 1,200 | 829 | - | - | 79.56 | 87.8 |
| | 469 | 5 | 1.3 | Filtrate | 11.5 | 523 | 376 | 585 | - | - | 93.59 | 85.7 |
| | 323 | 5 | 1.3 | Filtrate | 11.6 | 521 | 638 | 591 | - | - | 89.13 | 84.6 |
| CP-608 | Calcium hydroxide concentration sludge | | | Original solution | 12.8 | 700 | 6,880 | 1,276 | 1,167 | 109 | - | - |
| | 175 | 5 | 1.3 | Filtrate | 12.6 | 600 | 1,410 | 844 | 733 | 111 | 79.49 | 88.5 |
| | 282 | 5 | 1.8 | Filtrate | 12.6 | 580 | 1,470 | 489 | 427 | 62 | 78.62 | 87.2 |
| | 323 | 5 | 1.3 | Filtrate | 12.6 | 570 | 490 | 151 | 80 | 71 | 92.87 | 84.0 |

Functional dimension of decanter Gear box : 3075L-013 S (standard type)

Rotation frequency : 4,500 rpm

Method of adding the flocculants : Reaction tank

Concentrations of high molecular flocculants are 0.2%

2, 4 活性汚泥処理

2.3 で示した通り消石灰凝集沈殿の上澄水を活性汚泥処理した結果は Table. 8 の如くである。処理水は BOD₁₂~31ppm, 平均 422ppm, COD 13~47ppm, 平均 35ppm, SS 20~80ppm, 平均 40ppm となり、除去率も BOD 97%, COD 93%で良好な処理を行なうことができた。SSは14検体中2検体が、やや高い値を示しているが、ほぼ良好な処理が出来た。

このことから活性汚泥処理前の夾雑物 SS 値は平均 135ppm 以下であることが望ましいと思われる。SS は 70.4%, ペクチンは 79.0%の除去率であった。

2.2, 2.3 で示した結果と前報から、ミカン缶詰排水を消石灰凝集沈殿処理しない場合、BOD 容積負荷は 0.3kg・BOD/m³・日が限界であるのに対して、消石灰凝集沈殿処理を行なった場合、BOD 容積負荷は 0.82kg・BOD/m³・日となった。原料処理量と排水処理設備の規模との関係は、約1/3の曝気槽で活性汚泥処理が可能となる。又、原料になおすと約3倍の原料処理が出来た。

3. 消石灰凝集沈殿, スラッジ活性汚泥の余剰汚泥, 脱水試験

数種の脱水機を用い、剥皮液及び工程排水の消石灰凝集沈殿処理スラッジの除去性及び脱水性を予備試験した結果、遠心分離(デカンター)で良い結果を得たので連続処理可能な遠心分離機(デカンター)を用いて脱水性を検討した。

3.1 剥皮, 工程排水の消石灰凝集沈殿スラッジの脱水

高分子凝集剤, K-744, CP-605, CP-608 を用いたデカンター脱水試験結果を Table. 9 に示した。

Table 9 Result of centrifugation test

| K-744 addition (ppm) | Crika addition (%) | Flow rate of filtrate (m ³ /H) | | pH | BOD (ppm) | COD (ppm) | SS (ppm) | Total uronic acid (ppm) | Pectin (ppm) | Galacturonic acid (ppm) | SS removal (%) | Sludge water removal (%) |
|---------------------------------|--------------------|---|----------|------|-----------|-----------|----------|-------------------------|--------------|-------------------------|----------------|--------------------------|
| Calcium hydroxide concentration | Original solution | | | 8.3 | — | 525 | 6,320 | 1,667 | 1,637 | 30 | — | — |
| 175 | 0.1 | 1.3 | Filtrate | 10.5 | — | 520 | 900 | 217 | 192 | 25 | 85.76 | 84.4 |
| 211 | 0.1 | 1.8 | Filtrate | 10.2 | — | 480 | 2,080 | 667 | 644 | 23 | 67.09 | 84.3 |
| 175 | 0.2 | 1.3 | Filtrate | 10.8 | — | 520 | 240 | 63 | 13 | 50 | 96.20 | 82.0 |
| 211 | 0.2 | 1.8 | Filtrate | 10.8 | — | 540 | 800 | 109 | 188 | 31 | 87.34 | 84.2 |
| Calcium hydroxide concentration | Original solution | | | 11.5 | 612 | 400 | 5,970 | 1,905 | 1,862 | 43 | — | — |
| 142 | 0.2 | 1.6 | Filtrate | 12.8 | 603 | 400 | 420 | 100 | 49 | 51 | 92.96 | 84.0 |
| 111 | 0.2 | 1.6 | Filtrate | 10.7 | 593 | 370 | 250 | 69 | 14 | 55 | 95.81 | 80.3 |
| Calcium hydroxide concentration | Original solution | | | 8.4 | 756 | 400 | 6,880 | 2,291 | 2,250 | 41 | — | — |
| 111 | 0.3 | 1.6 | Filtrate | 9.2 | 679 | 350 | 520 | 176 | 135 | 41 | 92.44 | 59.0 |
| 111 | 0.4 | 1.6 | Filtrate | 9.4 | 651 | 350 | 800 | 382 | 341 | 41 | 88.37 | 77.8 |
| 137 | 0.5 | 1.3 | Filtrate | 9.4 | 478 | 400 | 290 | 73 | 27 | 46 | 95.78 | 76.3 |

Note : Properties of assistant flocculant silica
 pH : 20% Concentration
 Grain size : <300 mesh
 Principal component :
 Oxides of Si, Al and Fe

Functional dimension of decanter
 Orifice plate No. : 5
 Gear box : 3075L-013-S
 Rotation frequency : 4,500 rpm
 Method of adding the chemicals : Reaction tank

Table 10 Results of centrifugation test

| Kinds of flocculants | Concentration of flocculants | Orifice plate No. | Flow rate of filtrate (m ³ /H) | | pH | SS (ppm) | SS removal (%) | Sludge removal (%) |
|----------------------|------------------------------|-------------------|---|----------|-----|----------|----------------|--------------------|
| K-744 | Excess sludge | (original) | | | 7.2 | 7,960 | | |
| | 57 | 5 | 1.8 | Filtrate | 7.4 | 2,770 | 65.20 | 89.9 |
| | 99 | 5 | 1.85 | Filtrate | 7.4 | 210 | 97.36 | 88.0 |
| | 137 | 5 | 1.3 | Filtrate | 7.8 | 160 | 97.99 | 86.2 |
| | 137 | 3 | 1.3 | Filtrate | 7.9 | 150 | 98.11 | 85.4 |
| | 79 | 3 | 1.3 | Filtrate | 7.5 | 6,920 | 13.07 | 85.0 |
| C-7 | Excess sludge | (original) | | | 6.9 | 6,735 | | |
| | 137 | 5 | 1.3 | Filtrate | 7.3 | 73 | 98.93 | 81.5 |
| | 79 | 5 | 1.8 | Filtrate | 7.0 | 200 | 97.04 | 87.4 |

Functional dimension of decanter
 Gear box : 3075L-013-S
 Rotation frequency : 4,500 rpm
 Method of adding the chemicals : Mixing in a reaction tank
 Concentration of high molecular flocculants

凝集剤濃度はビーカーテスト時よりも濃度を高くする必要を認めた。Table. 9 で最も良好な処理条件は、高分子凝集剤として K-744 を添加濃度 195ppm 加え、オリフィスプレートNo.5、液過流量 1.3m³/hr である。この条件で処理を行なった結果、SS 除去率 96.6%、ペクチン除去率 98%、ケーキ水分 83.8%で、凝集剤 3 種類のうち K-744 が最も良い結果を得た。

次に、K-744のフロック形成能をより一層強固にするために助剤としてシリカを、続いてK-744を添加して脱水を行なった結果は Table. 10 の如くである。

助剤としてシリカ及び消石灰を添加することによって、K-744 の添加量は少なくすむ。この

試験結果から最も良好な処理条件は、K-744 濃度 111ppm、シリカ濃度 0.2%でさらに消石灰0.13%を添加 1.5分反応すると、ろ液流量 1.6m³/hr でペクチン除去率 99%、SS 除去率 95.8%、ケーキ水分 80.3%と良好な結果を得た。助剤シリカを 0.3%以上添加すると、ケーキ水分を76%まで低下できるがケーキ量が多くなった。

次に、凝集反応時間を長くしたデカンター脱水試験を行なった。凝集反応時間を長くすると形成されたフロックがスラッジ移送中にこわれ、分離が不完全となり除去率、脱水率ともに悪くなった。

デカンターのギヤーボックスを組み替え、回転数、回転差、薬注方法を変更して脱水試験すると、凝集剤のボール内薬注方法は反応タンク使用に比べ SS 除去率に差はなく処理能力は向上するが、脱水率は悪くなった。回転数を低くするとペクチン除去率は良くなるが、処理能力、脱水率が低下する結果となった。

3. 2 活性汚泥、余剰汚泥のデカンター脱水試験

返送汚泥を沈降濃縮して約1/2量として供試し凝集剤K-744、C-7の2種類について3075L-013-Sギヤーボックスを用いて脱水試験した結果を Table. 11 に示した。

Table 11 Experimental plots for compost test

| Experimental plots | Addition ratio of acid and alkali wastes treated with 0.7% slaked lime and dehydrated (water content 95%) |
|--------------------|---|
| A | Control |
| B | Percentage to the dried rice straw 10% |
| C | Percentage to the dried rice straw 30% |
| D | Percentage to the dried rice straw 50% |

最も良好な処理条件は、凝集剤 C-7、凝集剤添加濃度 137ppm、オリフィスプレートNo.5、ろ液流量 1.3m³/hr の条件で、SS 除去率 99%、ケーキ水分 81.5%と好結果を得た。

4. 消石灰凝集沈殿スラッジを用いた堆肥による春作マッシュルーム栽培

4. 1 消石灰凝集沈殿スラッジ利用堆肥の製造

4. 1. 1 試験区の種類及び堆肥の原材料配合

試験区の種類は Table. 12 に示した。

4. 1. 2 製造堆肥の成分変化

Table 12 Mixing rate of composts

| Dates of farm practices | Management of compost | Rice straw (kg) | Fertilizer | Mixing rate of fertilizer and pectin sludge | | | | Kinds of supplying water | | | |
|-------------------------|---|-----------------|-----------------------------|---|------|------|------|--------------------------|---------------|---------------|---------------|
| | | | | A | B | C | D | A | B | C | D |
| 1975 1/14 | Cutting the rice straw, adding the pectin sludge and fertilizers, and pile up | 750 | Pectin sludge | 0 | 75 | 225 | 375 | Water | * | * | * |
| | | | Lime nitrogen (1%) | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | | Excess sludge | Excess sludge | Excess sludge |
| | | | Urea (0.5%) | 3.7 | 3.7 | 3.7 | 3.7 | | | | |
| 1/28 | 1st turning | - | Ammonium sulfate (2.5%) | 9.7 | 9.7 | 9.7 | 9.7 | Water | * | * | * |
| | | | Calcium carbonate (2.5%) | 18.7 | 18.7 | 18.7 | 18.7 | | Excess sludge | Excess sludge | Excess sludge |
| 2/8 | 2nd turning | - | Superphosphate of lime (2%) | 15 | 15 | 15 | 15 | Water | * | * | * |
| 2/13 | 3rd turning | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

* Excess sludge pH: 7.5 T-N: 0.014%

Table 13 Composition of compost

| | 1st turning | 2nd turning | End of after fermentation and compost completed | From the time of inoculation to soil cover | 1st week of mushroom growing | 5 weeks | 10 weeks | Compost waste |
|-----------|-------------|-------------|---|--|------------------------------|---------|----------|---------------|
| A | | | | | | | | |
| pH | 7.6 | 8.0 | 7.2 | 6.0 | 6.6 | 6.7 | 6.5 | 6.5 |
| Water (%) | 76 | 82 | 66 | 59 | 56 | 55 | 58 | 62 |
| Total-N | 1.576 | 1.629 | 1.652 | 1.601 | 1.498 | 1.506 | 1.462 | 1.422 |
| Cellulose | 27.58 | 27.27 | 25.88 | 22.58 | 21.02 | 15.61 | 13.32 | 14.46 |
| Fat | 6.013 | 4.404 | 4.576 | 4.454 | 3.028 | 3.097 | 3.145 | 2.685 |
| Ash | 18.3 | 20.5 | 24.6 | 28.1 | 31.7 | 32.5 | 32.5 | 33.0 |
| Pectin | 0.018 | 0.029 | 0.025 | 0.014 | 0.013 | 0.012 | 0.016 | 0.012 |
| B | | | | | | | | |
| pH | 8.3 | 8.4 | 7.8 | 6.9 | 6.8 | 6.7 | 6.5 | 6.5 |
| Water (%) | 84 | 78 | 67 | 62 | 58 | 57 | 59 | 63 |
| Total-N | 1.623 | 1.653 | 1.669 | 1.623 | 1.523 | 1.482 | 1.486 | 1.389 |
| Cellulose | 27.36 | 26.59 | 25.16 | 21.82 | 20.11 | 15.24 | 13.74 | 14.31 |
| Fat | 5.124 | 4.714 | 4.280 | 4.275 | 3.088 | 3.066 | 2.771 | 2.795 |
| Ash | 20.7 | 22.5 | 27.3 | 32.8 | 35.9 | 38.5 | 38.0 | 40.5 |
| Pectin | 1.299 | 0.530 | 0.283 | 0.441 | 0.155 | 0.143 | 0.162 | 0.146 |
| C | | | | | | | | |
| pH | 8.4 | 8.4 | 7.8 | 6.8 | 6.5 | 6.5 | 6.6 | 6.4 |
| Water (%) | 71 | 85 | 66 | 63 | 55 | 57 | 58 | 62 |
| Total-N | 1.384 | 1.427 | 1.570 | 1.593 | 1.499 | 1.477 | 1.425 | 1.368 |
| Cellulose | 27.23 | 27.16 | 25.34 | 22.16 | 20.92 | 15.12 | 13.89 | 14.06 |
| Fat | 4.245 | 3.881 | 3.967 | 4.239 | 2.996 | 3.113 | 2.652 | 2.870 |
| Ash | 19.2 | 20.4 | 24.4 | 28.6 | 30.5 | 31.9 | 33.8 | 35.3 |
| Pectin | 1.254 | 0.564 | 0.163 | 0.429 | 0.285 | 0.196 | 0.135 | 0.177 |
| D | | | | | | | | |
| pH | 8.4 | 8.2 | 7.5 | 6.8 | 6.6 | 6.7 | 6.5 | 6.5 |
| Water (%) | 77 | 67 | 69 | 63 | 58 | 58 | 60 | 64 |
| Total-N | 1.302 | 1.445 | 1.593 | 1.613 | 1.527 | 1.486 | 1.446 | 1.284 |
| Cellulose | 22.86 | 22.45 | 20.39 | 19.87 | 17.79 | 13.60 | 12.90 | 12.96 |
| Fat | 5.558 | 3.916 | 3.888 | 4.317 | 2.910 | 3.096 | 2.611 | 2.873 |
| Ash | 21.8 | 27.0 | 27.5 | 33.5 | 34.5 | 35.9 | 38.8 | 42.6 |
| Pectin | 3.196 | 2.628 | 0.647 | 0.423 | 0.419 | 0.423 | 0.404 | 0.359 |

Note : T-N, Cellulose, fat, ash and pectin are expressed by dry matter percentage.

第1回切り返しまでの堆肥温度が60°C以上となった発熱順位は、D、B、C、A区の順となった。後発酵（昭.50.2.13~2.16）終了時の最高温度は各区ともに58~60°Cであった。種菌接種後の菌糸の伸長状態は良好で、各区とも1週間程度で堆肥の表面に行き渡った。堆肥製造時から廃堆肥に至るまでの堆肥の成分変化はTable.14に示したとおりである。

堆肥堆積期間中、稲藁に添加したペクチン消石灰凝集沈殿スラッジにより、堆肥はB、C、D区とも水分含量がやや高く、保水力を持続し、堆肥の発酵を促進した。切り返しを1回減らしたが堆肥の熟成度はやや過熱気味となった。この原因として、スラッジの保水性、粘稠性により、対照A区に比べ短期間に発熱発酵したものと考えられる。各区と収穫終了時の廃堆肥成分がセルロース13~14.5%、粗灰分33~42.6%になっており、収穫期間が短かったため堆肥成分が残在している。堆肥中のペクチンの消長を見ると、B、C、D区とも堆肥製造時及び発芽中のマッシュルーム菌で消化され、廃堆肥中には最初の1/3に減少していた。このことは消石灰凝集沈殿スラッジ利用堆肥は堆肥が発酵するとき、ペクチンが堆肥中の微生物により低分子化され比較的早く消化され、さらにマッシュルーム菌の接種後もペクチンは半減しており、きのこ栽培中にペクチンの分解がきわめて

良好であることを認めた。

要 約

活性汚泥菌では分解しにくいペクチン質を多く含むミカン缶詰製造排水の性状及び消石灰凝集沈殿処理、活性汚泥処理の実験装置で技術的、経済的な面から検討を行なった。排水された消石灰凝集スラッジの脱水性や有効利用法として堆肥化の試験を行なった。

(1) ミカン缶詰製造排水はペクチン質が多く微生物による分解が悪いため、その除去法として消石灰による凝集沈殿法を用いた。ペクチン質は除去され、活性汚泥処理が良好であった。消石灰凝集沈殿分離の必要性が実証された。

(2) 製造用水の系統を改善し、節水、再循環使用を行なった。原料処理量1t当り23m³の排水量まで減少でき、製品品質上問題はなかった。

(3) 製造工程排水の消石灰による凝集処理を行なった結果、その除去率はSS 36%、ペクチン34%であった。(活性汚泥処理水はBOD、COD、SSは充分満足し得る結果が得られた)。

(4) 消石灰凝集処理、活性汚泥処理の組合せにより活性汚泥処理水の除去率でBOD97%、COD95%、SS81%、ペクチン86%除去された。BOD容積負荷=0.86kg・BOD/m³・日と効率的、経済的な設計基準の設定ができた。

(5) 消石灰凝集処理スラッジのデカンター脱水には高分子凝集剤K-744及び助剤の使用が有効であることが認められた。また、活性汚泥処理に対するK-744の添加は排水に対し10ppm以下で行なう必要があることが認められた。

(6) 凝集沈殿スラッジの堆肥化によるマッシュルームの栽培試験を行ない、稲藁代用の炭素源として有効であることが確認された。

終わりに、マッシュルーム栽培に御指導、御助言を賜りました。高橋善二郎先生に深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) 関寛, 長谷川清ら: 缶詰時報, 55, 389, 543 (1976)
- 2) 日本缶詰協会: 缶詰製造講義, I, II (1969)