

力で酒粕および甘しょ汁培地よりすぐれていることを認めた。

(5) 酢酸菌 12 種について、廃液培地に対する適菌の選択試験を数回行なった。

菌株間の優劣が一定でないくらいはあるが 3～4 種の菌が特に生産力でまさっていた。

(6) ジャーファメンターによる速醸に引続いて廃液を追加して 2 回速醸を行なった。

最高酸度を 6.84, 8.04, 9.25% まで高めることが出来た。対アルコール酸生成歩合も 96.5% 92.5%, 90.4% の成績であって速醸酢培地としては甘しょ汁よりすぐれることを認めた。

(7) 汚液より得た速醸酢製品はクセが少なく淡色であった。好みではそのまま市場性があるものと認められた。製品分析を行ない、市販速醸酢に比べて純エキス、全窒素、灰分等が多かった。

(8) しょうちゅう蒸りゅう廃液を食酢原料として適用の場合、河川に棄てられる筈の BOD の高い⁽²⁾ (35,000～37,000 p.p.m) 汚液を食用として活用出来るわけであり、公害排除としては有効な処理法といえよう。

(文 献)

- (1) 勝田, 東 鹿工試業務報告 28 年度 20
- (2) 乙類しょうちゅう製造工場の排水処理方式の検討 鹿工試 48 年 1 月 15
- (3) 昭和 46 年度技術開発研究費補助事業普及講習会テキスト「甘しょ圧搾脱汁液の利用に関する研究」 鹿工試
- (4) 山田正一 醸造分析法

2.3 クエン酸製造工場の廃水処理に関する研究

カランドリア型蒸発缶による クエン酸中和廃液の濃縮

松久保 好太朗, 山口 巖

まえがき

クエン酸中和廃液の BOD 負荷は、はっ酵原料の種類、品質、はっ酵の良否、抽出操作などによって差はあるが、製品クエン酸石灰 1t 当り 200kg～300kg である。はっ酵の糖消費を高めるなど、製造工程を改良することによって或る程度、軽減されることはあっても、飛躍的な効果は期待出来ず、高級処理については設備その他多くの困難が予想される。

この中和廃液は、原液のままでは腐敗しやすく含まれている糖類やクエン酸石灰などの有用物質を回収または利用するにも希薄すぎるので、全液濃縮は検討すべき問題である。

本報は、中間工業試験用のカランドリア型小型

真空蒸発缶を用いた蒸発試験と附随する二、三の問題点について検討したものである。

試 験

I 供試液

九州化工 K K および新上村化学工業 K K 両工場の中和廃液で、いずれも精製母液を加えないものを使用した。(以下それぞれ A, B と記す。) クエン酸抽出液の酸度および中和条件は、表 1 のとおりである。

表一1 クエン酸抽出液の酸度と中和条件

略号	工場名	酸度	中和pH	廃液COD ppm
A	九州化工	6.6%	5.4	26,500
B	新上村化学工業	9.7%	5.6	37,400

II 濃縮装置および操作その他

直径360mm, 高さ1.75mのカランドリア型真空蒸発缶を単缶で使用した。

Aは約5倍濃縮後, 缶外に取り出し, 1夜放置して生じた沈澱物を除去し, 更に濃縮を続け, 原液の約10倍の濃度にした。

Bは濃縮前に消石灰を加え, pH7.0まで中和し, 途中で沈澱物を除去することなく, 約10倍に濃縮した。

全糖分は澱粉の加水分解に準じて分解後, 直糖分と同様, レイン・エイノン法によって糖を定量し, グルコースとして表わした。クエン酸はペンタブロムアセトン法によって定量した。

濃縮液は水を加えて種々の濃度に希釈し, 米ぬかを加えた乾燥クエン酸抽出粕に吸着させてクエン酸は酵原料として再利用する予備試験を行った。

試験結果および考察

1. 濃縮の状態について

いずれの試験でも濃縮の初期に著しく発泡したので, シリコン消泡剤を使用した。

濃縮途中で沈澱物を除去しないBの試験でもそれによる障害は認められなかったが, 2回ともスケールが付着した。これは希塩酸で除去できた。

2. 濃縮前後のクエン酸廃液の成分

濃縮前後の各廃液の成分は, 表2に示したとおりであるが, 原液の各成分の濃度がAよりBの方が高いのは, こうじの抽出操作が異なるためで, 表1のように酸度やCODも高い。

表一2 濃縮前後の廃液の成分

種 類		重 量	固 型 分	全 糖	直 糖	クエン酸	灰 分
A	原 液	388.6kg	4.40%	2.77%	1.42%	0.29%	0.83%
	濃 縮 液	34.0	50.82	31.92	17.18	3.03	9.55
B	原 液	335.3	6.25	4.01	1.97	0.43	0.99
	濃 縮 液	33.6	51.71	31.56	14.67	3.56	9.47

註) 各成分とも懸濁液中の含量

ペーパークロマトグラフではグルコースのほか数種の糖類のスポットを検出したが, 詳細については更に検討を加えたい。

直糖含量は別にウィルシュテッターシュデル法で得られたヘキソースの量とほとんど差がないことから, 直糖のほとんどは, グルコースと考えられる。

3. クエン酸石灰の沈澱

廃液Aの5倍濃縮液を一夜放置して, 沈澱物を

分離し, それぞれのクエン酸含量を測定した結果は, 表3のとおりで沈澱物として回収出来るクエン酸量は僅かに8%にすぎなかった。

表一3 廃液と沈澱物のクエン酸

	重量	比率	クエン酸含量	全クエン酸	比率
原液A	388.6kg	100%	0.29%	1,127g	100%
濃縮液	34.0kg	8.57	3.04	1,034	90.0
沈澱物	157g	0.04	56.89	89	7.9

廃液中には糖類その他の有機物が多く、クエン酸石灰の沈殿を妨害しているものと思われるので濃縮液を希釈して放置し、沈殿の状態を観察したところ、5倍濃縮以上の高濃度の場合は、沈殿が極端に悪く、2.5倍濃縮（固型分約12%、全糖分約8%）が分離が良いようで、詳細については現在、試験を継続中である。

4. 廃液の再利用

廃液中の固型分の60%以上が糖類であり、クエン酸石灰も懸濁又は溶解しているので、出来うれば、原料に還元し、再利用することがのぞましいので予備試験を行なった。

表4は、濃縮液の濃度を変えて、クエン酸抽出粕に吸着させ、米ぬかを添加し、クエン酸の固型はっ酵を行なった結果である。

表—4 廃液の再利用

希釈倍数	糖 濃 度	こうじ中酸度	対糖収率
1 倍	31.9 %	2.63 %	9.8 %
1.5	21.2	7.38	54.2
2	15.9	7.33	66.5

註) 培 地： 液量の約50%の抽出粕を担体として使用。

対糖収率： 担体から得られるクエン酸見込量を差引いて算出。

培 養： 5日

このように廃液を還元して、対糖66.5%のクエン酸（滴定酸度）が得られたことは、再利用が可能であることを示しているが、非はっ酵性糖の蓄積やクエン酸石灰の影響など検討すべき問題が多いので引き続き研究を続けたい。

まとめ

1. カランドリア型真空蒸発缶を使用して、クエン酸中和廃液の全液濃縮を行なった。濃縮初期に激しく発泡するため、シリコン消泡剤を使用した。当然のことながらクエン酸石灰がスケールとして沈着した。その影響の少ない他の濃縮装置については更に検討を続ける予定である。

2. 廃液からのクエン酸石灰の回収は、共存する糖類の影響が大きい。また原料に還元して利用出来ることは、予備試験の結果、明らかになったので、併せて詳細な試験を計画している。

この試験は、昭和化工KK、九州化工KK新土村化学工業KK、各社の協力で実施したものである。