

2 化 学 部

2-1 有機性廃水の処理に関する研究

—甘しよでんぶん工場廃水のバク気処理試験結果—

菱輪迪夫 田畑一郎 伊藤博雅 石原 学

1. はじめに

甘しよでんぶん工場の廃水の処理については、以前より種々の研究がなされている。

水質汚濁防止法における工場排水の暫定基準が適用されている間は、おもに、沈澱池処理により、悪臭とか、pH調整の困難など、2～3の問題はあるにしても、ほぼ目標が達せられて来ている。

しかし、一般基準が、適用された場合いかに処理すべきかということについては、例えば、活性汚泥法のような普通の微生物処理を採用するのは、操業が、10月～11月の50～60日と短いこと、汚濁負荷が、工場の規模の割に極めて高いことなどのために、経済的に、技術的に非常に困難が多い。

筆者等は先に、セパレーター廃水を一たん沈でん処理した液について、単純バク気を行なった場合と、オゾンで処理した場合などについて検討を行ない、バク気した場合^{HP}が3～4附近から、数日で7～8附近まで上昇し、5日間で、COD除去率として77%であり、さらに長期間バク気するとかなり効果が上り得ること、オゾン処理の場合はあまり効果がなく分解には微生物におうことが大きいことなどについて報告した。⁽¹⁾

北海道においては、馬れいしよでん粉、スイトコーン、マッシュポテト等のでんぶん質の廃水の処理に、バク気処理を行った例が報告されている。⁽²⁾

また鹿児島県農政部により、県甘しよでんぶん対策協議会排水対策小委員会が設けられ検討された結果が、昭和50年8月に「甘しよでんぶん粉

製造における排水施設の整備の方向と対応策」⁽³⁾として発表されているが、この中に対策の一つとして、セパレーター廃水を貯留し、長期間バク気処理する方法が述べられている。

本報では、でんぶん工場の沈でん池に、エアレーターを設置し、廃水のバク気処理の実験が行なわれたので、ひとつの参考例として結果を報告する。

2 実験の経過および方法

2-1 工場の概況

工場：五光でんぶんKK、郡山工場

操業期間：昭和50年10月5日より11月28日

まで（期間中5日間休業）

49日操業

甘しよ処理量：3200トン（シーズン）一日平均
65.3トン

廃水量：セパレーター廃水 300 m^3 /日

フリューム廃水他 290 m^3 /日

計 590 m^3 /日

したがって、セパレーター廃水は、一シーズン中で、 $6300 \times 49 = 15000 m^3$ 放流されたことになる。

同工場の沈でん池の概略を図1に示す。

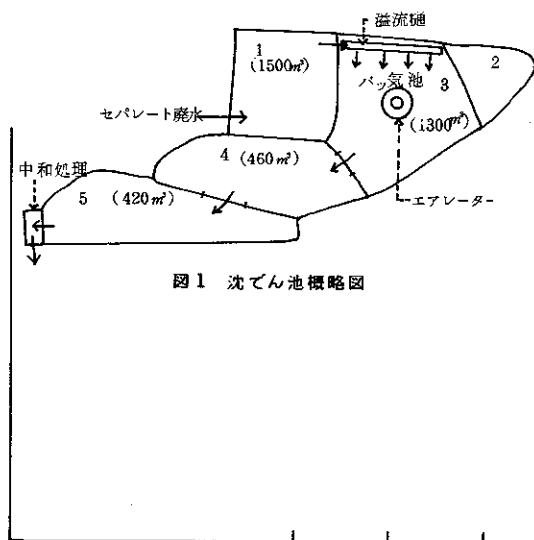


図1 沈でん池概略図

2-2 実験の方法

2-2-1 バツ気実験1

昭和49年度の操業期間中に排出された、セパレーター廃水が沈でん池に貯留されていたが、この廃水を下記の貯槽に移し入れ、エアレーターを設置し、バツ気処理実験が行なわれた。

試験期間：昭和50年7月16日→28日までの

12日間

バツ気池：コンクリート槽（15m, 16m, 16m

20mの四辺を有する、深さ2.5mの槽

廃水量：470m³, 水深1.6m

エアレーター：東芝ARS-11型

測定は、pH、水温、透視度、SV、DO等は現地で、東芝KKの技術員により、測定された。

DOは、東芝ベックマン製DOメーターが使用された。

COD、BOD、TOCは、試料を採取し実験室に持ち帰り測定した。

COD：KMnO₄を用いる酸性酸化法

BOD：一般キ釈法、DOはウインクラー変法により、測定した。

TOC：東芝ベックマン製全有機炭素分析計102型により、測定した。

2-2-2 バツ気実験2

昭和50年の操業期間中に図1の中に示すよう

に第1沈でん池をバツ気池として使用し、処理実験を行なった。

なお、バツ気池の容積は1300m³

エアレーターは東芝ARS-11型が使用された。操業期間中は、第1沈でん池にセパレート廃水が入り、その上澄水が図1に示すように溢流樋を経てバツ気池に流入する。

その後、第4、5沈でん池を経て中和処理後放流される。

すり込み操業は11月28日に終了したが、その後、バツ気池の中に第1沈でん池の上澄水の一部を流入させ、12月9日以降はバツ気池への流入を止め貯留したままでバツ気を続けた。

1月14日まで36日間バツ気を続けたが、15日以降はこの廃水を実験室に持ち帰り、10ℓのびん中でエアポンプによりバツ気を継続した。

水温、pH、DO、は現地で、日立堀場製水質チェッカーU-7型を使用し測定した。

COD、BOD、TOC、SSは試料を実験室に持ち帰り測定した。測定法は実験1と同様である。SSは、遠心分離法で測定した。

2-2-3 実験3

バツ気を続けていると臭気がほとんど消失することがわかったので、実験2における、バツ気池中の廃水を放流した後他の沈でん池中の廃水をバ

ッ気池に移し入れバツ気処理を行うさいに、臭気の変化をみるため悪臭の主な原因と考えられる有機酸の測定を行なった。

有機酸の測定方法

試料 100 ml をとり、硫酸 (3 + 1) 3 ml を加え、留出液 150 ml を得るまで水蒸気蒸留を行う。留出液に塩酸 (1 + 1) を加えて pH を 2 以下とし、エチルエーテル 20 ml を用いて抽出操作を 2 回行い、有機酸を抽出する。

室温以下でエーテルを留去した後、メチルアルコール 1 ml に有機酸を溶解させる。

別に内部標準物質としてフェニルエチルアルコール液 (0.05 ml / 10 ml × メチルアルコール) 1 ml を加え全量を 2 ml に調製した。

この溶液を以下の条件で、ガスクロマトグラフを用いて分析を行なった。

装置：島津 GC-4BMPF 型

カラム：液相 TMCEA (20%) + H₃PO₄ (4%)

担体 クロモソルブ W 60 × 80 メッシュ

ガラス 3 mm φ, 2 m

温度 130 °C

キャリアーガス：N₂ 45 ml/min

検出器：FID H₂ 40 ml/min 空気 0.75 / cm²

温度 160 °C

感度：10² レンジ 16

注入量：1.0 μl

チャート送り：5 mm/min

3 実験の結果および考察

3-1 実験 1 の結果

測定の結果を表 1 に示す。

また BOD の変化を図 2 に示す。

表 1 バツ気処理実験結果 (実験 1)

採水月日	50年7月16日	17日	18日	19日	21日	22日	23日	28日
経過日数	0	1	2	3	5	6	7	12
水温 °C	26	26	27	27	25.5	26	26	26
pH	7.0	7.3	7.3	7.6	7.9	8.1	8.1	8.4
COD ppm	1060	1000	930	780	820	550	420	350
BOD ppm	1480	1290	720	900	660	300	150	78
DO ppm	0.5	6.4	2.5	3.2	4.5	3.0	2.8	2.1
TOC ppm	860	855	823	695	550	—	351	386
SV %	1	1	1	2	6	6	8	1.5

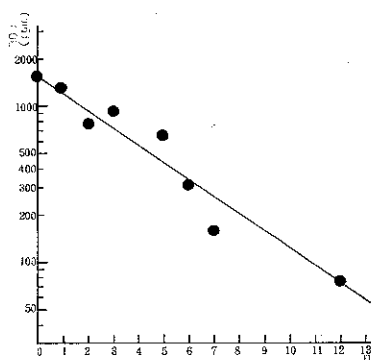


図 2 BOD の経日変化 (実験 1)

本実験での試料は長期間貯溜されていたものであり、雨水で希釈されたり、ある程度嫌氣的に分解されたと考えられ、実験開始時の BOD は 1480 ppm であり、12 日間バツ気が続けた後 78 ppm (除去率 94.7%) となった。

COD は 1060 ppm から 12 日間で 350 ppm (67%) に、TOC は 860 ppm から 386 (55%) となり、BOD に比べると除去率が低い。

BOD の変化は図 2 にみるように、片対数グラフ上では直線となる。

BOD が低濃度の場合には、分解は一次反応にし

たがうと一般的に言われているが、高濃度の場合については今後、検討を行なう予定である。

BOD の分解が一次反応の式にしたがうとしてつぎの式により反応速度定数を計算すると、

$$\frac{L}{L_0} = e^{-Kt}$$

L_0 : 初濃度 (BOD ppm)

L : 処理後の濃度 (BOD ppm)

t : 経過日数

K : 反応速度定数

K は 0.25 (1/日) となる。

3-2 実験 2

操業期間中の廃水の測定例を表 2 に、長期間バツ気時の測定値を表 3 に、PH、DO、および BOD 除去率を図 3 に、BOD の低下の状態を図 4 に示す。

表 2 バツ気処理実験結果 (工場操業期分析結果)

採水年月日	試料	COD ppm	BOD ppm	TOC ppm	pH	DO ppm
昭和 50 年 10 月 31 日	セパレート廃水	4060	8030	3665	—	—
	バツ気池入口	2040	5190	2354	4.3	0.8
	バツ気池出口	1700	3630	2180	4.8	0.7
11 月 27 日	セパレート廃水	5460	11400	4725		
	バツ気池入口	1880	5730	1950		
	バツ気池出口	1330	2280	1928		

表 3 バツ気処理実験結果 (実験 2)

採水年月日	50年12月9日	12月16日	12月23日	51年1月8日	1月14日	1月21日	1月28日
経過日数	0	7	14	30	36	43	50
水温 ℃	14.5	7.0	7.8	8.3	6.8	12.1	11.2
pH	4.5	6.8	7.3	8.2	8.3	8.7	8.8
COD ppm	1120	1000	530	380	350	300	270
BOD ppm	4580	3000	630	238	209	49	34
TOC ppm	920	1275	615	393	360	360	290
SS ppm		635			109		124
DO ppm	0.1	3.3	4.5	9.1	9.7		10.2

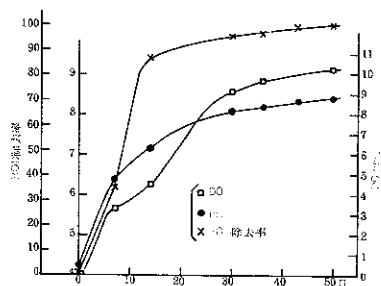


図 3 PH、DO、BOD 除去率の経日変化

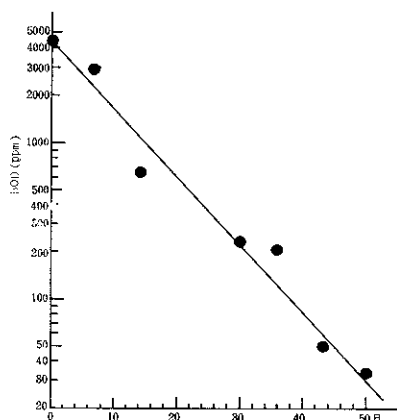


図 4 BOD の経日変化 (実験 2)

操業期間中は、セパレーター廃水約 $300\text{ m}^3/\text{日}$ が第1沈でん池に流入し、この上澄水がバツ気池に流入するが、バツ気池の容積は 1300 m^3 で、大凡4日の滞留となる。

操業期間内の水質は、表2のように、10月31日では、セパレート廃水は $\text{BOD } 8030\text{ ppm}$ (11400 ppm) [() は11月27日の測定値であり、以下同様である] バツ気池の前で、 5190 ppm (5730 ppm)、後で 3630 ppm (4280 ppm) 除去率30% (25%) であり、沈でん池での除去まで含めると、 $\text{BOD } 55\%$ (62.5%) の除去率となっている。

COD については、バツ気池前後で17% (29%) 沈でん池による除去も含めて58% (75.6%)、 TOC については、7.4% (1%)、全部で (40.5%) (60%) となっている。

バツ気池内での BOD 除去は、25~30% と比較的少ないが、初濃度 $\text{BOD } 5000\text{ ppm}$ 、水量 300 m^3 として、 BOD 負荷量は、 $1500\text{ Kg}/\text{日}$ バツ気槽の容量 1300 m^3 として、 BOD 容積負荷が、 $1.15\text{ Kg}/\text{m}^3\text{日}$ とやや高く、 MLSS が、少ないこと、バツ気量が不足なことなどのためと考えられる。

この BOD の減少は、およそ1日に10%づつ減少しており、これは後に述べる長期間バツ気を行なった際の減少率と大体一致している。

すり込みが終了してから、長期間バツ気を行なった場合の pH は、最初は4.5と低かったが7日で6.8、後7から8以上に上昇している。

このようにバツ気処理を行なうと pH が上昇するのは、よく見られることであるが、これは有機酸が一部は揮散し、一部は分解されるためと考えられる。

DO は最初は0.1とほとんどなかったが、7日で3.3 ppm 、14日で4.5 ppm と増え、30日以降は、9.1 ppm 以上と増加してきている。

BOD は4580 ppm が、36日で209 ppm (除去率95.4%) 43日で49 ppm (98.9%) 50日で34 ppm (99.3%) に低下している。

実験1と同じように、反応速度定数を計算すると、 $0.1 (1/\text{日})$ となる。

実験1の場合の0.25に比べ低い値を示すのは、実験1においては水温が26℃~27℃であったのに対し、2の場合水温が6.8℃~14.5℃と低く、分解がおそくなったためと考えられる。

COD は、1120 ppm が50日で270 ppm (75.9%) に、 TOC は920 ppm から290 ppm (68.5%) に低下したが、 BOD に比較して除去率は低い。

これは実験1においても同様である。

BOD と COD および TOC の比率をみると、初めは BOD/COD あるいは BOD/TOC が大きいですが、バツ処理を継続するとこの比が逆になるのがみられる。この理由は、 BOD としてあらわされるものは、バツ気することにより、分解されること、また処理後はかなり濃く茶褐色に着色するのがみられ、この着色物は、ポリフェノール物質と考えられるが、このような物質は、微生物による分解性が悪く、 COD 、 TOC としては、測定されるが、 BOD としては、測定されにくい。

このようなことから、 COD 、 TOD が、見かけ上除去率が悪い理由と考えられる。

なお有機性廃水の COD 、 BOD 、 TOC 相互の関係について、現在検討中であり、その結果は別報において報告の予定である。

SS は7日で635 ppm あったが、36日で109 ppm 、50日で124 ppm と少ない。

これらの SS を検鏡すると、活性汚泥菌であり数種の原生動物も見られる。

長期間バツ気処理の場合、普通の活性汚泥法の場合のような、数千 ppm の MLSS 濃度に比べて量が少ないが、 BOD 成分の分解は徐々ではある

が、これらのバクテリアが、働いていることによると考えられる。

3-3 BOD 分解における水温の影響

温度は、あらゆる化学的および生化学的反應の反應速度に影響をおよぼすことは、良く知られており、生物学的活性度の最適範囲内での反應の多くは、温度が 10° 上昇することによってその反應速度が2~3倍増加することが知られている。

生物学的反應の反應速度に対する温度の影響については、

$$0.0815 = \frac{\log K_1 - \log K_2}{t_1 - t_2}, \text{ Wuhrman (1954)}$$

$$\frac{K t}{K_{25^{\circ}\text{C}}} \times 100 = 0.71 t^{1.54}, \text{ Sawyer と Rohlich (1939)}$$

$$K_t = K_{20^{\circ}\text{C}} \times 1.065^{(t-20)}, \text{ Phelps (1944)}$$

などの式がある。

実験1において平均水温 $t_1 = 26^{\circ}\text{C}$, $K_1 = 0.25$

実験2において平均水温 $t_2 = 9.7^{\circ}\text{C}$, $K_2 = 0.1$ として、wuhrman あるいは、phelps の式にあてはめると、

$$0.0244 = \frac{\log K_1 - \log K_2}{t_1 - t_2}$$

あるいは、

$$K_1 = K_2 \times 1.058^{(t_1 - t_2)}$$

となり、かなり良く一致する。

このような値から長期間バツ気の場合、水温により、BOD の分解がある程度推定出来ると考えられるが、MLSS との関係など、なお今後の検討を要する。

3-4 バツ気日数とバツ気量およびBOD 除去量の関係

実験2において、バツ気池の容量は $1300m^3$ であり、初めのBODは 4580 ppm であるから、BOD 量は、 5954 Kg である。

またエアレーターは、 11 KW で、カタログ上では、 $13.2\text{ Kg O}_2/\text{Hr}$ の酸素供給量であり、1

日には、 264 KW H の電力で、 316.8 Kg の酸素を見かけ上供給しているとする。

BOD の分解速度定数を大凡 0.1 (0.097 で計算した) として、BOD の除去量の経日変化と、除去されたBOD 1 Kg に対する見かけ上の O_2 量およびPH, DOの測定値の変化を図5に示す。

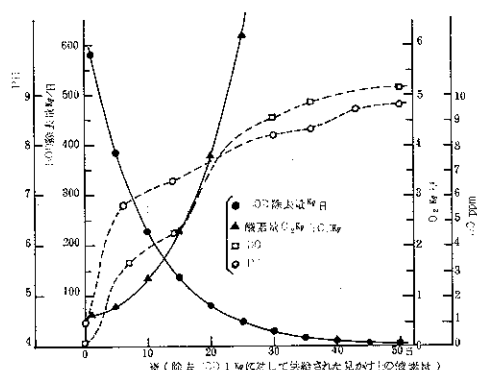


図5 1日当りのBOD除去量
および酸素供給量

1日目では、除去されたBODは 579 Kg/日 で、BOD 1 Kg に対し、 O_2 量は 0.55 Kg 、また 1 KW H 当りのBOD除去量は、 2.19 Kg となる、5日目では、除去されたBODは 386 Kg/日 で、BOD 1 Kg に対し、 O_2 は 0.82 Kg 、 1 KW H 当たりのBOD除去量は 1.46 Kg 、となり、図5のように1日当りのBOD除去量は減少し、BOD 1 Kg 当りの見かけの酸素消費量は増大し、 1 KW H 当りのBOD除去量は減少して行く。

pHは最初 4.5 から、バツ気を続けるにつれ増え、 14 日で 7 附近となり後、 $8 \sim 9$ 附近となりDOは、初めは 0 に近いが、 7 日~ 14 日で $3 \sim 4\text{ ppm}$ にその後 $9 \sim 10\text{ ppm}$ と飽和近くまで増える。

バツ気開始後8日目で1日当りのBOD除去量は計算上で 229 Kg 、BOD 1 Kg 当りの O_2 量は、 1.38 Kg 、 1 KW H 当りのBOD除去量は 0.87 Kg

で、pH, DO の増える状態から、このあたりが、BOD 除去量とバツ気量とのバランスが、保たれた状態と考えられ、これから先は、同じ量のバツ気を続けた場合、過バツ気となり、SS が増えないことからみても、過剰の酸素が汚泥の自己消化に使用されているのではないかと考えられる。

このような点を考慮して、セパレーター廃水を全量貯留し、数十日のサイクルで、バツ気するとすると、最初はバツ気量を多くして後必要に応じてバツ気量を減らして行く方法、あるいは、バツ気量を、段階的に少くした池を設け数日から10日ぐらいの間隔で流して行くなど、合理的な運転

の方法を工夫する必要がある。

長期間バツ気においては、MLSSは少ない状態でむしろ適当量の過バツ気により、スラッジの増殖を防ぐことが出来ると考えられる。

また逆に活性汚泥を他より投入し、MLSSおよびバツ気量を適当に保って運転すれば、実験での日数よりもはるかに早く分解が進むと考えられるが、余剰スラッジの問題など、実際の運転の方法などについて、今後検討を要する。

3-5 実験3の結果および考察

バツ気開始時および、14日目の、有機酸のガスクロマトグラフを図6、7に示す。

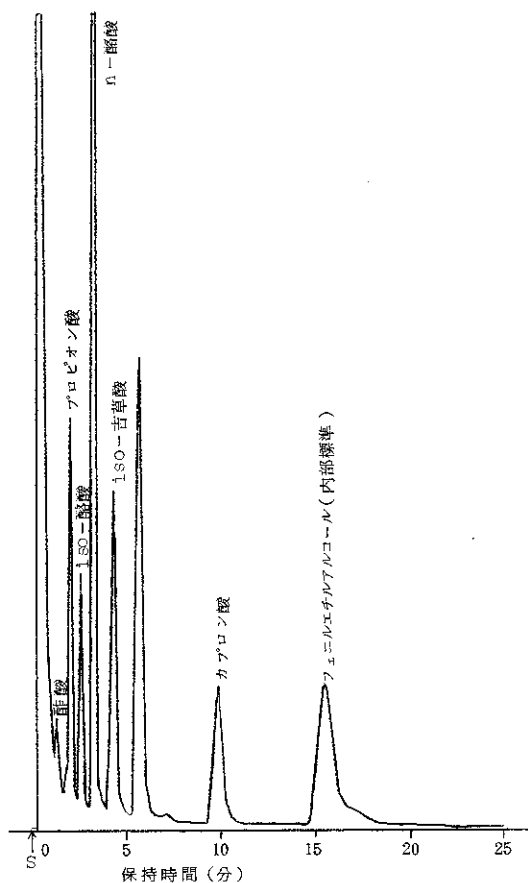


図6 バツ気開始前の
ガスクロマトグラム

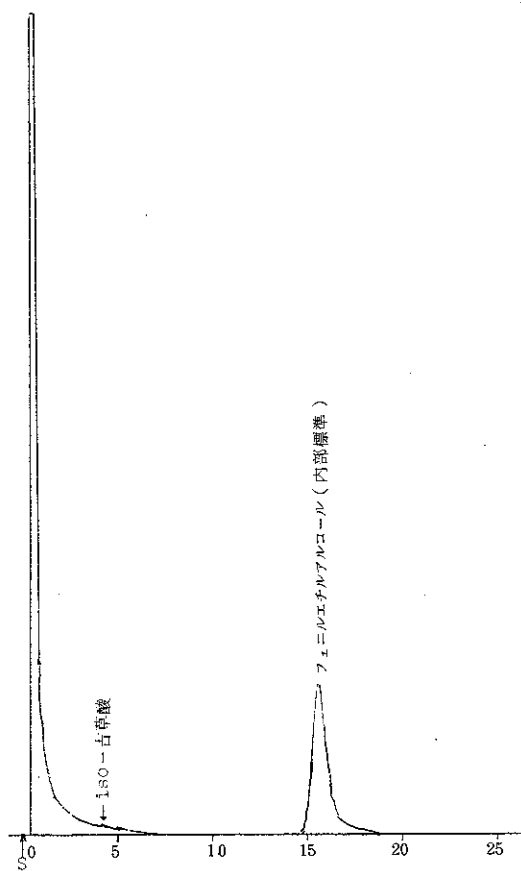


図7 バツ気後14日目のガスクロマトグラフ

図7 バツ気後14日目の
ガスクロマトグラム

表4 排水中の各有機酸濃度 ($mg/100 ml$)、減少率 (%)

バツ気時間(日)	0	1	2	3	7	14	分子量	b.p °C
脂肪酸								
プロピオン酸	14.4 (0.0)	3.6 (75.0)	2.7 (81.3)	2.8 (80.6)	1.1 (92.4)	0 (100.0)	74	140.8
iso-酪酸	8.2 (0.0)	3.5 (57.3)	1.9 (76.8)	1.1 (86.6)	2.4 (70.7)	0 (100.0)	88	154.3
n-酪酸	44.6 (0.0)	20.1 (54.9)	12.5 (72.0)	6.7 (85.0)	4.6 (89.7)	0 (100.0)	88	163.5
iso-吉草酸	17.6 (0.0)	11.2 (35.6)	6.8 (60.9)	3.0 (82.8)	11.2 (35.6)	tr (± 100.0)	102	176.7
n-吉草酸	23.9 (0.0)	18.0 (24.7)	10.0 (58.2)	6.1 (74.5)	6.7 (72.0)	0 (100.0)	102	187.0
n-カプロン酸	12.4 (0.0)	10.2 (17.8)	8.8 (29.0)	5.9 (52.4)	2.3 (81.5)	0 (100.0)	116	205.8

表中の()内はバツ気開始時の各酸の濃度に対する各バツ気日数時の減少率 (%)である。

表5 バツ気による水質等の変化

採水年月日	51年1月 27日	28	29	30	2月 3	10
経過日数	0	1	2	3	7	14
水温 °C	5.4		6.3		8.7	16.1
pH	5.1	5.2	5.3		7.1	8.2
COD ppm	1178	1170	1160	1100	1178	922
BOD ppm	3700	3690	3500	2400	2563	1120
TOC ppm	2100	2060	2100	2060		
有機酸 $mg/100 ml$	120.9	66.6	42.7	25.6	28.3	tr

図6のようにバツ気前の排水から酢酸、プロピオン酸、iso-酪酸、n-酪酸、iso-吉草酸、n-吉草酸、n-カプロン酸などの脂肪酸が検出された。

バツ気による経日変化をみるため初日から14日までの6試料について各酸を定量した。ただし酢酸についてはこの測定条件ではいずれの試料についてもピークが微少で定量することが困難であった。

この結果を表4に示し、バツ気処理時の水温、pH、COD、BOD、TOCおよび各酸の含量等を表5に示した。

表4のようにバツ気開始前の試料中にはn-酪酸、n-吉草酸、iso-吉草酸、プロピオン酸、n-カプロン酸、iso-酪酸および酢酸の順序で含まれているがバツ気開始後3日間で検出された有機酸の50%以上、n-吉草酸、n-カプロン酸を除いて80%以上が減少しバツ気が続けいくと7日目で大部分の酸は、70%以上が消失し14日目ではほとんど消失していることがわかった。この傾向は表5のようにpHが高くなっていくことと一致している。

これらの有機酸の減少率の状態をみると分子量

が小さく沸点の比較的低い酸ほど短時間で減少し分子量や沸点の比較的大きく、高い酸ほど減少に時間を要している傾向がみられた。また 8-1、および 8-2 にも示したように COD の低下は BOD の低下に比較して小さい傾向がみられた。

以上の実験の結果甘しょでんぶん製造工場排水の悪臭の主成分と考えられているこれらの低級脂肪酸はバク気することによりほとんど消去されることがわかったがバク気開始後 2~3 日でバク気池周辺の脂肪酸臭がしなくなることが経験されたが、排水中の脂肪酸の濃度と工場周辺の悪臭との関係について検討するためには空気中の有機酸の濃度を測定する必要がある。しかしながらこれらの低級脂肪酸は揮発性であるため空気中の濃度を測定することは難かしいといわれているが、今後これらのことについて、検討する予定である。

また本実験に用いた排水のように、2ヶ月間放置されたものと、新しい排水とでは、バク気処理する場合、悪臭にどのような関係があるかについても合わせて検討したい。

4 おわりに

以上甘しょでんぶん工場の、セパレート廃水を長期間バク気を行なった、実験の結果について述べた。

結果を要約すると、

1) セパレート廃水を長期間バク気することにより、BOD 値を数 10 ppm 程度に下げることが出来る。

分解は、水温の影響が大きい。

処理液は茶褐色に着色している、また処理液の COD TOC 値は、BOD 値にくらべて、比較的高い。

2) スラッジの増殖は、あまり進まない、これは過剰のバク気により、スラッジが自己消化を起すことによると考えられる。

スラッジが増えないことは後処理の点で望まし

いが、必要以上のバク気も、経費の点からさけるべきであり、適度なバク気量を維持する運転管理が必要である。

3) バク気が続けることにより、有機酸が減少し臭気の除去には効果が大きい。

4) セパレート廃水を全量貯留するとすると、必要面積の確保、セパレート廃水を出来るだけ少なくする、工程の工夫が必要であるが、貯留池中の廃水の嫌気性分解による、臭気の発生が今後問題であろう。

最後に、本実験は、五光でんぶん KK、郡山工場において行なわれ、北野昭三工場長、ほかの方々、東京芝浦電気 KK の北村勇氏、ほかの方々の御協力によったものであり、深謝します。

文 献

1) 鹿児島県、澱粉污水处理対策調査研究報告書、昭和 44 年

2) 近藤ほか、水处理技術、15, 879 (1974)

3) 鹿児島県農政部、県甘しょでん粉対策協議会排水対策小委員会、甘しょでん粉製造における排水施設整備の方向と対応策、

昭和 50 年

4) W・W エッケンフェルダー、D・J・オコンナ著；岩井重久訳“廃水の生物学的処理”コロナ社

昭和 40 年