

精製糖工場排水の処理方法の効果について

On the Treatments of Process Wastewaters from a Sugar Refinery

多田 敬幸*・鈴木 基之*・河添 邦太朗*

Yoshiyuki TADA, Motoyuki SUZUKI and Kunitaro KAWAZOE

1. はじめに

有機物の分子量分布を1つの測度^{1),2)}として、典型的な有機性排水である精製糖工場²⁾の工程排水とそれらを合成した総合排水について、いくつかの処理方法の効果を検討した。

2. 実験

生物処理として北開試式クーロメータ微生物反応自動測定装置を用いた。排水200mlと種植液(合成下水**)で回分馴致した活性汚泥による処理水の東洋沪紙No.5°Cで沪過した液)5mlを混合して攪拌し、酸素消費量を20°C一定で測定した。活性炭処理として回分振盪実験を行った。活栓付三角フラスコに排水200mlとそのTOC量の5倍、10倍、20倍量のCAL#80/100を各々混合し、30°C一定で振盪しながら吸着平衡等温線を測定した。活性炭はあらかじめ煮沸・洗滌後、粒度を調整したものである。O₂処理として攪拌式回分酸化装置を用いた。排水1lを反応器に入れて350rpmで攪拌しながらコミュニケーション社製Labo 70型オゾン発生装置より生じるO₃ガスを4.5g/hr.で吹き込んで接触させ、経時サンプリングした。液温は18°Cであった。各処理後の上澄み液を0.45μメンブランフィルターで沪過した沪液について、Sephadex G-15(Pharmacia Fine Chemicals製)により溶解性物質の分子量分画を行った。各排水の処理前の分画曲線は既報²⁾である。これらの分画結果を、あらかじめ分子量の異なるポリエチレングリコールを用いて測定したG-15の分子量分画特性²⁾と比較・検討した。

曲型的な有機性排水であることから濃度指標としてTC(全炭素)を用いた。さらに、各処理による有機物の変化を知るために、UV-Absorbance(紫外吸光度)と電気伝導度(NaCl相当[N]として表示)を測定した。

実験結果はIE塔逆洗水を除いて、第2回目のサンプリング排水²⁾に対するものである。

3. 排水の特徴

(1) 排水の性状

第1回目のサンプリング排水に対する一般分析値は既報²⁾である。第2回目のサンプリング排水の分析値をTable 1に示す。ここで合成総合排水とは、①オートフィルター排水、②骨炭沪器洗滌排水、③IE塔逆洗水、④IE塔食塩再生排水(R-NaCl)、⑤IE塔洗滌排水の各工程排水を各々の排水量比で混合したものである。精糖工場排水は時間変化が大きく、総合排水として均一性のある性質を把握しにくいため合成総合排水を用いた。精糖製造工程と主要工程排水の概略を、排水量(m³/原料糖-ton)と共にFig. 1に示す。

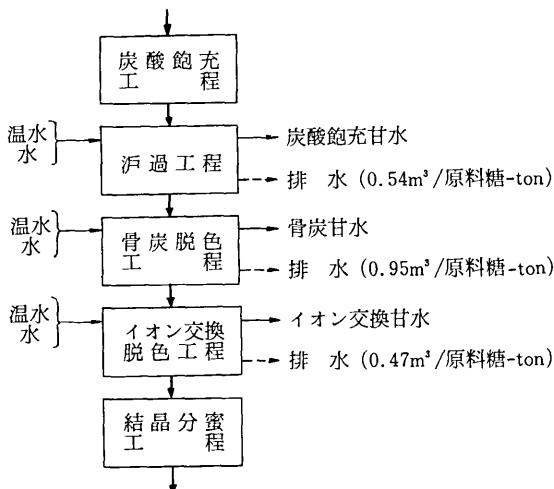


Fig. 1 精糖製造工程と主要工程排水

(2) 排水の生分解性

オートフィルター排水およびIE塔R-NaCl再生排水は高濃度でかつ多量の不純物を含み、特にR-NaCl再生排水にはCl⁻等が多いため、種植微生物の馴致に時間を要した。IE塔逆洗水は残留糖分を主に含むため、生分解性が高い。合成総合排水は多成分系であるため、微生物の溶解性物質に対する競合作用によって糖分等

* 東京大学生産技術研究所 第4部

** ペプトン、グルコース、リン酸第一カリウム各20gを1lの水に溶解した液(BOD約3万ppm)を希釈した下水

Table. 1 生物処理前後の各種ODとTOCの測定結果¹⁾

工程排水種類	原排水						生物処理後			OD _{TOC} ⁴⁾ ppm	ΔOD _{TOC} ppm	$f = \frac{BOD_s}{\Delta OD_{TOC}}$
	TC ppm	IC ppm	TOC ²⁾ ppm	COD _{Mn} ppm	COD _{cr} ppm	BOD _{s³⁾}	TC ppm	IC ppm	TOC ppm			
オートフィルター排水	1352	65.5	1283.5	2077	2970	2370	104	17.0	87.0	3423	3,191	0.743
IE塔逆洗水	103.5	12.0	91.5	151.3	445.5	218	18.0	7.0	11.0	244	215	1014
IE塔R-NaCl再生排水	5500	195.5	5304	4148	9742	5930	3900	2000	1900	14145	8075	0.734
合成総合排水 ⁶⁾	510	39.0	471	1256	1004.5	260	16.3	3.0	13.3	1256	1221	0.213

- 1) 1974年8月22日にサンプリングした排水について
- 2) 全有機炭素分析計TOC-10A型(島津製作所製)による。JIS K-0102(p.30)
- 3) 北開試式クローメータ微生物反応自動測定装置(大倉電気(株)製)による。
- 4) 原排水のTOC値をC+O₂→CO₂のTOC測定基本反応を基にして酸素要求量に変換した値(=2.67TOC)
- 5) 生物によって消費されたOD_{TOC}(OD_{TOC}(原排水)-OD_{TOC}(生物処理後))
- 6) オートフィルター排水26%, 骨炭炉器洗滌排水46%, IE塔逆洗水8%, IE塔R-NaCl再生排水3%およびIE塔洗滌排水17%という排水量比で混合した排水。

の生分解性の高い基質から分解し、活性汚泥が増殖・驯致されるにつれて、他の生分解性の低い基質も分解されると考えられる。

(3) 酸素要求量ODとTOCとの関係

TOCを酸素要求量OD_{TOC}に変換すると、OD_{TOC}=2.67TOCという関係が得られる²⁾。このOD_{TOC}値は、排水中に含まれる全有機炭素量を酸化するのに必要な理論酸素量と考えることができ、BOD、COD等と比較・検討可能な量である。そこで、生物処理によって消費された酸素量ΔOD_{TOC}とBODを比較すると、Table 1のとおりである。ここで、 $f = BOD_s / \Delta OD_{TOC}$ は微生物によるC+O₂→CO₂……(1)の反応の完結度を示すと考えられる。合成総合排水では $f \approx 0.2$ で完結度が低く、これは例えば、反応(1)による酸素消費量が少なく、活性汚泥にTOC成分が吸着除去された割合が多いと考えられる。これは工程排水の混合によって、性状変化を生じ易いためであろう。R-NaCl再生排水で生物処理後にICが極度に増加した。これは反応(1)で生じたCO₂が液中に固定され、さらに例えば、排水中に含まれるK等と結合して炭酸塩になったと考えることができる。

4. 分子量分布による処理方法の検討

各工程排水と合成総合排水の処理前後の分子量分画結果をFig. 2に示す。

(1) 生物処理効果

オートフィルター排水およびIE塔逆洗水は、M.W.=400以上と200以下の分子量域に分離できる物質を含み、生物処理によってM.W.=200以下の物質が選択的に良好に分解された。この分子量域における主成分が糖類であるためである。特に、IE塔逆洗水ではこの傾向が大である。残留した低分子物質には生物による分解生成物等が含まれ、低級脂肪酸等が考えられる。M.W.=400以上の物質についても一部分解され、また低分子化も生じている。TOC依存性のSS分、有機性コロイド物質の汚泥への吸着除去も多い。

M.W.=400以上の大部分の物質は1,000以上の高分子物質であるため(G-15とG-75の等膨潤容積混合ゲルベッドによる分画の結果より),生物処理困難な物質である。例えば、多糖類フミン質等が考えられ、含有される多糖類の一部が生分解によって低分子化される可能性もある。R-NaCl再生排水は2度再生に使用した後の10%食塩水であり、樹脂に吸着された不純物を多量に含んでいる(例えば、有機酸等³⁾)。この排水については、生物処理前後の分子量分布には大きな変化がなかったが、M.W.=200~700間の物質が減少し、変って200以下の物質が増加した。広範囲にわたって着色物質を含み、高分子物質としてはフミン質、低分子物質としてはC₆H₅-を助色基として持つ物質等が考えられ、生分解性は低い。

合成総合排水で処理後にM.W.=100~400間に残留した物質は、工程排水の処理結果から主にR-NaCl

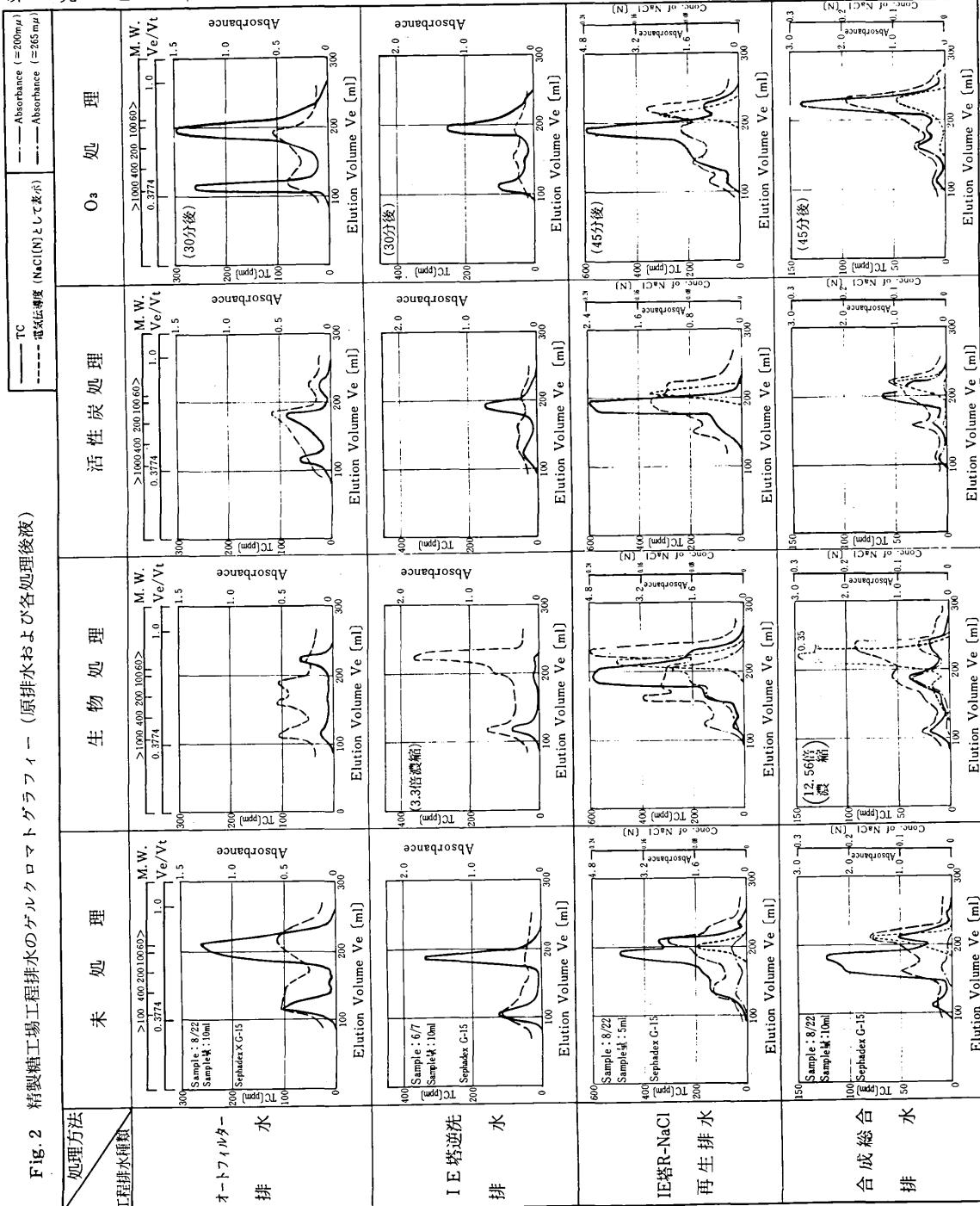


Fig. 2 精製糖工場工程排水のゲルクロマトグラフィー(原排水および各処理後液)

再生排水に起因すると考えられる。電気伝導度の測定結果から、生分解によってM.W.=100~400間にカルボキシル基等を有する電解性の物質が生成されたことがわかる。波長 $265\mu\text{m}$ 前後におけるUV-Absorbance (E_{265})とTCとのスペクトルパターンが良好に一致したことから、共通成分であると考えられる。

オートフィルター排水以外で、波長 $200\mu\text{m}$ 前後におけるUV-Absorbance (E_{200})が生物処理後に大きくなっている。特に低分子量域でこの傾向が顕著であった。これは有機物の生分解によって生じた生成物で、例えば炭酸塩等の E_{200} を増大させ得る物質の存在によると考えられる。R-NaCl再生排水の場合、

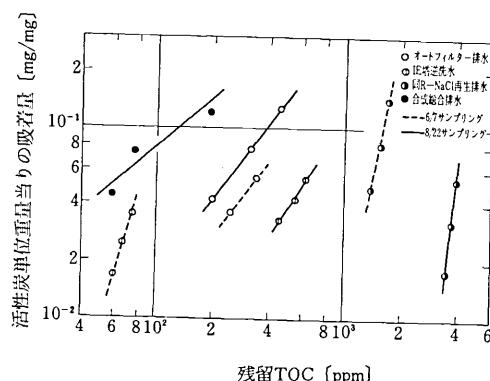


Fig. 3 排水の吸着等温線 (CAL #80/100, 30°C)

そのままでは有効な生物処理効果を得ることはできない

(2) 活性炭处理效果

各工程排水の吸着平衡等温線をFig.3に示す。ここで、Freundlich式

を適用すると、すべての排水について $\frac{1}{n} > 1$ となり、吸着が容易でないことがわかる。これは排水が高濃度であり、かつ一成分系でないためであるが、特に、合成総合排水では直線関係が成立せず、多成分系における複雑な競合吸着が起っていると考えられる。IE逆洗水およびR—NaCl再生排水では各々糖類およびCl⁻が主成分であるため、活性炭に吸着されにくく、比較的速く平衡に達した。オートフィルター排水と合成総合排水では、吸着除去率が他の工程排水より数倍高い値であった。従って、吸着され易い物質もかなり含まれている。合成総合排水中の吸着され易い物質は、主にオートフィルター排水に起因する。

分子量分布の変化をみると、M.W.=400以下の物質で吸着され易い物質が選択的に吸着除去された。400以上の物質のうち一部は吸着されたが、これはE=200の変化から主にUV感知物質であった。しかし、M.W.=100~200付近の分子量域における物質の残留が著しく、E=265を発現しない糖類等が主成分と考えられる。また、R-NaCl再生排水ではこの分子量域の物質がほとんど残留しており、糖類以外の例えはCl⁻に関係した非吸着物質であると考えられる。合成総合排水では分子量分布が低分子側にずれており、実験中にスライム質の発生が見られたことから、微生物発生による影響であると思われる。M.W.=200以下に残留した物質については、各工程排水の活性炭処理結果および混合割合から、主にオートフィルター排水とR-NaCl

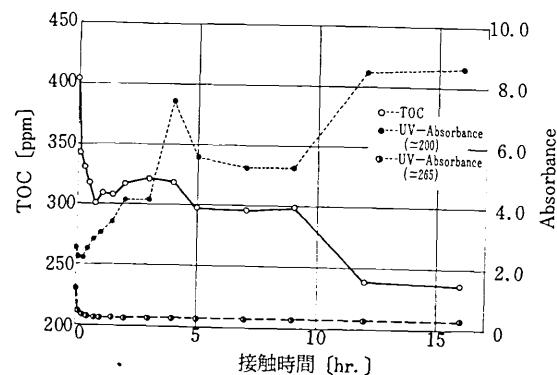


Fig. 4 合成総合排水のO₃処理経時変化

再生排水に起因すると思われる

活性炭による脱色効果は良好であった。また、UV感知物質に対する処理が期待でき、特に E_{265} を発現する物質に対して有効であった。

(3) O₃处理效果

一例として合成総合排水のO₃処理時変化をFig.4に示す。これより、30~45分間のO₃処理でTOC除去率が一度極大値を持った後、約10時間は除去率に変化はほとんどなかった。オートフィルター排水以外の工程排水についても時間変化は異なるが、同じ傾向がみられた。オートフィルター排水の場合は、TOC, UV-Absorbance共に短時間O₃処理での変化はほとんどなく、2時間接触後にTOCで37%程度急激に減少した。

分子量分布の変化からみると、各工程排水について O_3 处理により有効な処理が得られなかった。観測されたことは、接触時間の増加とともに多少 TC ピークが低分子側にずれたことと、R-NaCl 再生排水の場合に E_{-200} が M.W. = 100 以下で大きく拡がったことであり、これは、空気中の CO_2 ガスの溶存による炭酸塩等の増加が原因と思われる。オートフィルター排水の場合に、短時間接触で M.W. = 400 以上の物質が一時増加する傾向がみられた。これは O_3 の反応性とは別に、構造に起因する歪エネルギー等による重合が生じているのではないかと思われる。一方、合成総合排水については、M.W. = 400 以下の物質が短時間で有効に低分子化されており、100 以下の物質は UV 感知物質（波長 200m μ 前後）であった。この場合も接触時間の増加と共に E_{-200} が増加し、拡がりを持った。

O_3 による脱色性は良好であったが、 O_3 濃度の減少により再発色するので、再発色を防止するには長時間 O_3 処理が必要である。

研究速報

5. 結論

分子量が100~400のTOC物質については、R—NaCl再生排水を除き生物処理が有効である。UV感知物質については、生物処理よりも活性炭処理の方が有効であり、特に波長 $265\text{m}\mu$ 前後において吸収を持つ物質に対して処理が期待できる。生物処理によりUV（波長 $200\text{m}\mu$ 前後）感知物質の増大が著しいことには注意を要する。問題となるR—NaCl再生排水の場合、多種・多様の不純物が含まれるので、生物処理による負荷低減は困難であり、高濃度の利点を生かした処理方法を

考える必要がある。

合成総合排水については、各々の処理とも或る程度有効であったが、高度処理を考える場合、本報で考えたように各工程排水に着目して、処理方法の最適な組合せを考えることが有効となる。

(1975年4月14日受理)

参考文献

- 1) Zuckerman & Molof: J. WPCF, 42, 437, (1972)
- 2) 鈴木、多田、河添: 生産研究, 27, (2), 37, (1975)
- 3) 奥山: 精糖技術研究会誌, 24, 19, (1973)



正誤表(7月号)

頁	段	行	種別	正	誤
269	左	↑11	本文	連続的に通過	連続的に通化
275	左	↓3	"	R	r

正誤表(6月号)

頁	段	行	種別	正	誤
254	右	10	(19式)	$(\sigma + \omega)^{3/2}$	$(\sigma + \omega)^{1/2}$
"	"	16		薄膜源解	薄膜源解
"	"	23		"	"
255	左	20	(34式)	$m\omega$	m