

精製糖工場排水の処理について

Characteristics of Wastewater from Sugar Refinery

鈴木基之*・多田敬幸*・河添邦太郎*

Motoyuki SUZUKI, Yoshiyuki TADA and Kunitare KAWAZOE

1) はじめに

わが国においては年間295万tonの精製糖が原糖（外国産250万t/年，国産60万t/年）から作られている。平均的工場においては一プラント300～600t/day位の規模を有し，原糖はキューバ他において甘蔗（cane）から圧搾，清浄，煎糖，結晶，分蜜等の操作を経た後16～20メッシュ位の結晶粒として輸入される。精製糖工場においてはこの原糖を溶解しその有する不純物を除去し再び結晶させることがその主なる作業であり，この過程で除かれた不純物の一部が排水中に含まれることとなる。従って排水中に含まれる不純物のうち除去すべき対象の大部分が有機物であり，通常は単一的な活性汚泥処理等が採用されるのが多いが，排水規制の強化に伴ないよりキメの細かい完全な処理を行う必

要性に迫られ，さらに将来の水の循環利用化を目的とし経済性をも加味した処理を考えていくためには，さらに水処理の上での基本的な考え方を確立する必要がある。鈴木¹⁾は，染色工場排水を例として区分処理の有利性，工程別の水質の検討等の考え方について既に報告したが精製糖工場においても各工程の排水について若干の検討を加え，その性格づけを行ないつつ最適な処理法を考える上での基礎的なデータを得ることを目的とし，一つの典型的な精製糖工場について調査を行なったためここに報告する。

2) 精製糖製造プロセスの概要及び物質収支

精製糖製造プロセスの代表的な例をFig.1に示す。洗糖分離工程においては粗糖結晶の表面に附着した不純物を洗浄し，洗糖は次の溶解工程へ送られる。不純

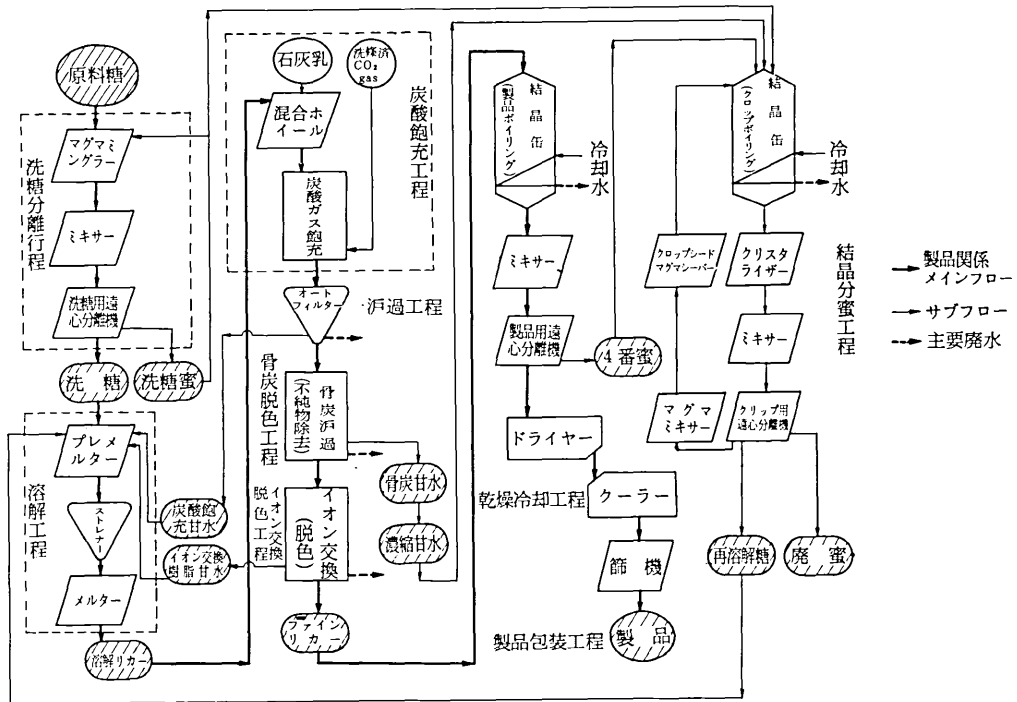


Fig. 1 精製糖製造プロセス・フロートシート

* 東京大学生産技術研究所 第4部

物を多量に含む洗糖蜜は他の工程から出る甘水と共に結晶分密工程へ送られ廃密及び再溶解用の甘水に分離される。外表面の不純物を除かれた洗糖は溶解工程で糖分を含む甘水を用いて溶解液となり、次の炭酸飽充工程では石灰乳及び炭酸ガスにより炭酸カルシウムの折出と共に汙過工程を通じ主として高分子不純物を除去し、次いで骨炭塔、イオン交換塔を通してさらに精製脱色され、結晶工程へ送られる。結晶工程では減圧濃縮により、過飽和状態で晶出した結晶を製品として取出し、残った糖蜜は他の甘水、洗糖蜜と共に再溶解糖回収を目的とするクローブボイラーに送られる。

この際の固形分の物質収支をプロセス全体について原料糖基準で考えたものがFig. 2に示されている。これら固形分中の不純物の各工程における排水との関連が重要となるが、不純物に関する物質収支をFig. 3に示す。

図中の不純物重量(原料ton当り)は見かけ純糖率(= (糖度/Bx) × 100)から算出されているため収支における多少の誤差はまぬがれないが、図中に外部か

らの持込みとして記されている部分は多分次のような原因によるであろう。

即ち(外部1)は溶解槽におけるpH調節のため添加する石灰乳中の不純物、洗糖以外の溶解水中の不純物等によるのであろう。(外部2)は結晶過程での糖蜜の変性、起晶目的で導入する種晶の一部等が考えられる。また汙過器からのフィルターケーキ中に除去される10.99(g/原料糖・ton)の内どれ位の割合が洗滌排水に移行するかを明らかにする必要がある。

各主要工程における排水に関して有機物負荷を中心に検討したものをTable 1にまとめて示す。結晶缶減圧冷却用の海水は、結晶缶からの有機物負荷は殆んど無視できると思われ、将来の問題としては温排水としての熱負荷が考えられるが、これらの問題は本検討においては除外して考えるものとする。これらの排水について原料糖当りのCOD負荷を水量に対して示したものがFig. 4である。

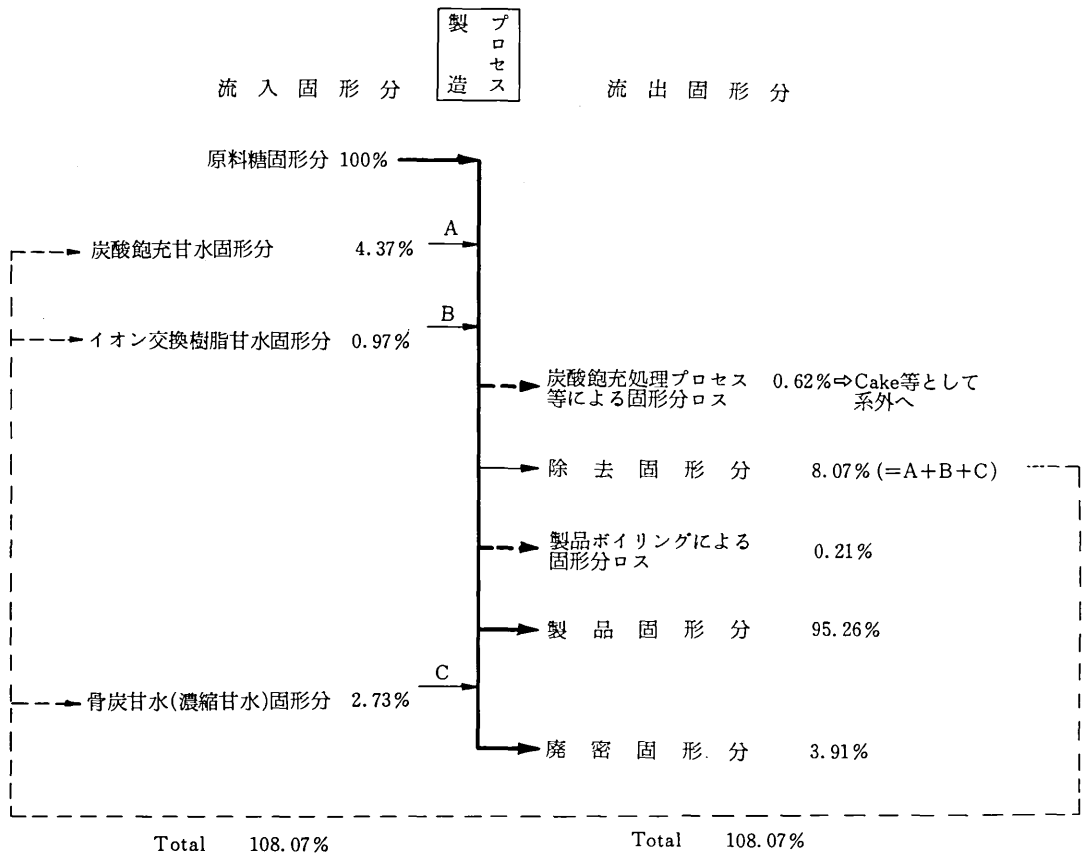


Fig. 2 原料糖固形分当りの固形分百分率(基準:原料糖固形100%)

* Bx:ブリックス度, 溶液100g当りの固形物重量 (g)²⁾

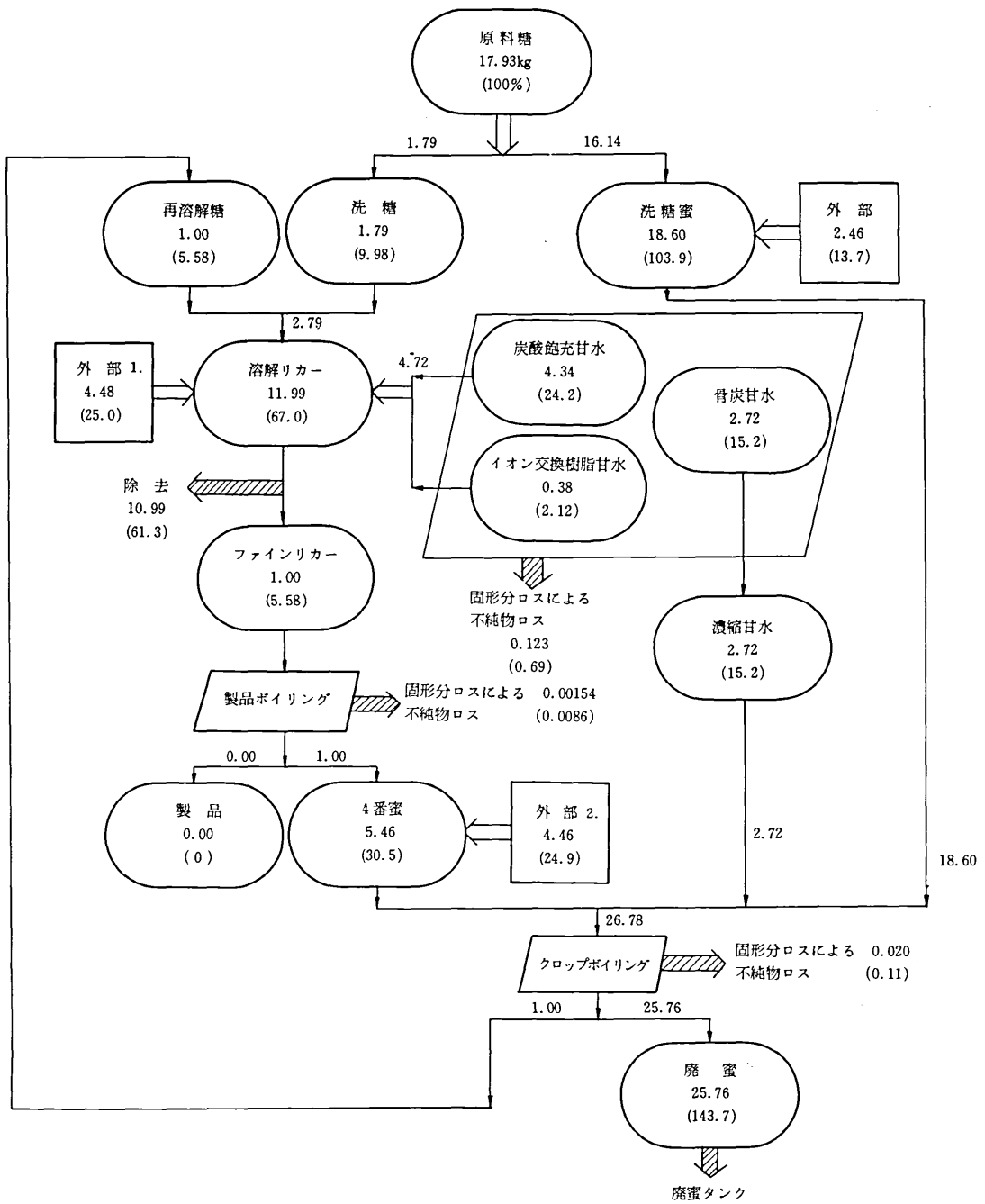


Fig. 3 見かけ純糖率から算出した固形分中の不純物収支
 原料糖ton当り [kg/原料糖ton]
 () 内は原料糖固形分中の原料糖ton当りの不純物に対する百分率 (%)

Table 1. 各工程排水の性状分析結果

No.	工程別排水種類	Temp. °C	TC ppm	IC ppm	TOC ¹⁾ ppm	COD _{Mn} ²⁾ ppm	COD _{Cr} ³⁾ ppm	BOD ₅ ⁴⁾ ppm	SS ⁵⁾ ppm	ER ⁶⁾ ppm	0.45μメンブランフィルター通過後				0.45μメンブランフィルター通過後			
											COD _{Mn} ²⁾ TOC	COD _{Cr} ³⁾ TOC	BOD ₅ ⁴⁾ TOC	BOD ₅ ⁴⁾ COD _{Cr}	TC ⁷⁾ ppm	IC ⁷⁾ ppm	TOC ⁷⁾ ppm	TOC ⁷⁾ %
1	オートフィルター洗滌排水 (10:25)	67.5	915	12.1	903	1567	2436	1425	10.8	1434	1.74	2.70	1.58	0.585	890	7.6	882	97.7
2	骨炭汚器洗滌排水 (10:35)	34.5	50.4	9.4	41.0	33.6	132	85.0	3.1	148	0.820	3.22	2.07	0.644	48.0	15.3	32.7	79.8
3	工場総合排水 (10:50)	32.0	330	12.5	318	527	931	850	19.7	404	1.66	2.93	2.67	0.913	211	13.3	198	62.3
4	イオン交換樹脂塔逆洗水 Na ⁺ (11:00)	—	755	2.5	753	1284	2295	1545	3.4	2026	1.71	3.05	2.05	0.673	784	3.6	780	103.6
5	同食塩再生水 (R-NaCl) (13:10)	44.0	2570	63.0	2507	2936	7495	2880	74.1	86561	1.17	2.99	1.15	0.384	2640	114.4	2526	100.8
6	同食塩再生水 (R-NaCl) (13:20)	45.0	1712	41.6	1670	2189	4727	1690	101.2	79189	1.31	2.83	1.01	0.358	1784	98.2	1686	101.0
7	同洗滌排水 (14:00)	41.0	33.0	2.3	30.7	52.2	102	95.0	1.0	1666	1.70	3.32	3.09	0.931	32.6	3.0	29.6	96.4

- 1) 全有機炭素分析計TOC-10A型による(島津製作所製)。JISK-0102 (p. 30)
- 2) JISK-0102 (100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量, p. 26)
- 3) JISK-0102 (p. 29)
- 4) 北開試式クーロメーター微生物反応自動測定装置による(大倉電機(株)製)(5日間BOD)。
- 5) 日本ミリポアリミテッド製グラスファイバー濾紙(ポア径1.5μ, AP2504700)による。
- 6) 蒸発残留物(Evaporation Residue), JISK-0102 (p. 23)。
- 7) 一度再生に使用した10%食塩水を回収し, 食塩水再生工程の初めに使用する(2度使用した食塩水は排出)。

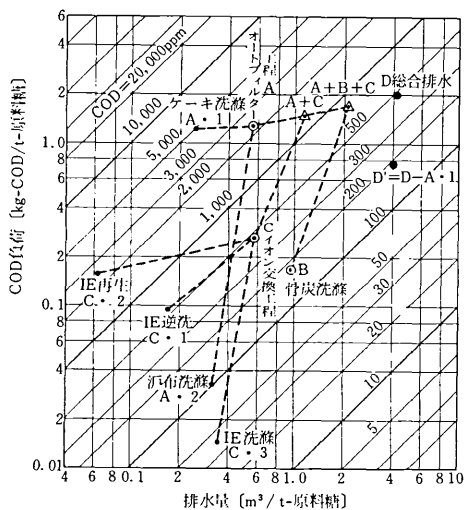


Fig.4 工程排水のCODスペクトル図

3) 排水の特徴

(i) 排水の性状

前節から主としてCOD負荷に寄与する排水は工程別にみて

- ①オートフィルター排水
- ②骨炭汚器洗滌排水
- ③イオン交換樹脂(IE)塔逆洗水
- ④IE塔食塩再生排水(R-NaCl)
- ⑤IE塔洗滌排水

に大別され, これらが総合排水として冷却用海水に希釈され放流されている。特に問題となるのは①③および④であろう。これら各工程排水についてTC(全炭素), IC(無機炭素), TOC(全有機炭素), COD(化学的酸素要求量), BOD(生物的酸素要求量), SS(浮遊固形物), ER(蒸発残渣)等の測定値をTable 1に示す。

R-NaCl再生排水以外は濃度, SSも低いが, 糖分に起因すると思われる蒸発残留物が多い。R-NaCl再生排水は10%NaClによる蒸発残留物が極度に多く, 濃褐色を呈し, COD値が高いわりにはBOD値が低く, 生分解性が小さい(Table 1参照)。

メンブラン濾過後及び原排水のTOC比較から総合排水以外はSS, 有機性コロイド物質等によるTOC値への影響は無視小である。工程別排水の混合によって性状変化が生じており, このため総合排水中に1.5μ~0.45μ間の有機物質が増加していると思われる。

(ii) 酸素要求量ODとTOCとの関係

Table 1およびFig. 5に酸素要求量と有機物濃度の相関性を示す。BOD, COD_{Mn}測定では, 有機物の種類により酸化分解を受ける割合が異なり例えば糖類等

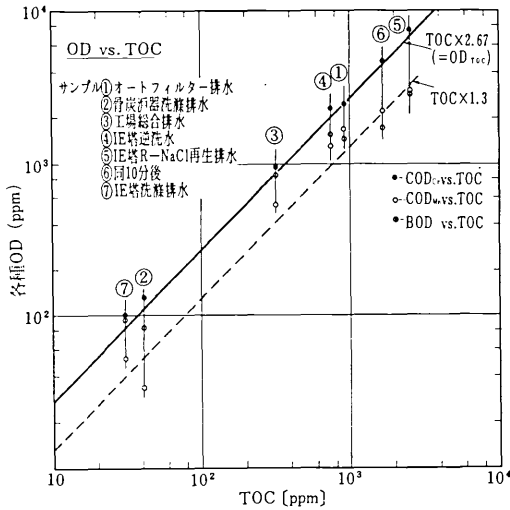


Fig. 5 酸素消費量ODと全有機炭素量TOCの関係

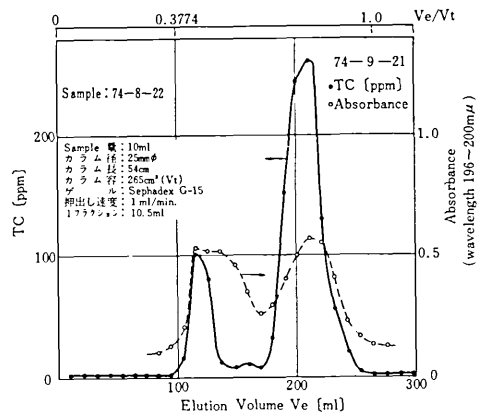


Fig. 7 オートフィルター排水のゲルクロマトグラフィー

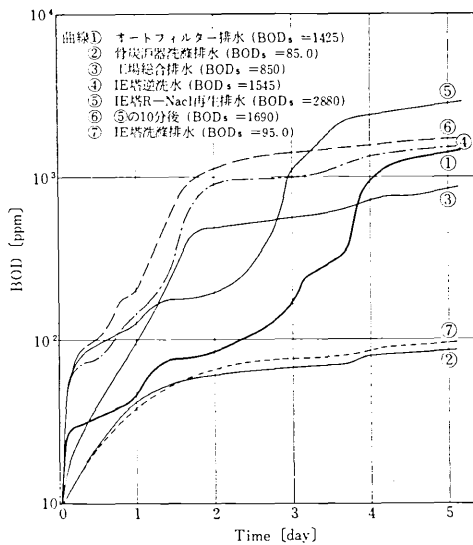


Fig. 6 クーロメータによるBOD曲線 (ln BOD vs. Time)
 植種：合成下水により馴養した活性汚泥処理水の上澄み液 (5ml)

は容易に分解される。TOC, COD_{Mn}, COD_{Cr}, との間には、低濃度および高濃度以外では良好な相関がみられ特にTOC, COD_{Cr}との相関は全濃度範囲に対して良好である。各関係の直線の勾配は45°にほぼ等しかった。(Fig. 5)

TOCをC+O₂→CO₂の測定基本反応を基にして、炭素量を酸素要求量(OD)に変換すると、OD=2.67

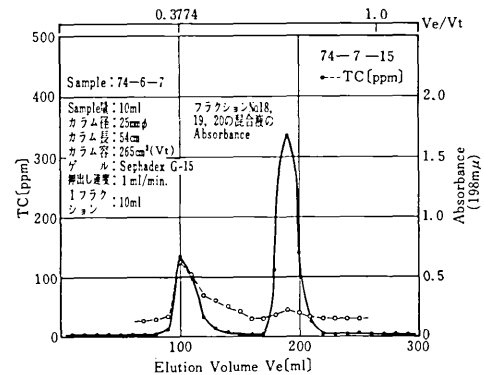


Fig. 8 IE塔逆洗水のゲルクロマトグラフィー

TOCとなり糖類の場合は自分自身酸素を含有するので、ほぼOD=1.3TOCとなる。TOCの測定値を他の酸素要求量(COD_{Mn}, COD_{Cr}, BOD)の測定値と比較したものがFig. 5である。COD_{Cr}とOD TOCとの間に良好な一致がある。COD_{Cr}値には重クロム酸カリウムで酸化される無機物が含まれ、TOC値には化学的に抵抗力を持つ有機物が含まれることはあるが、各工程排水に含まれる有機物は化学的に極めて安定なもの(高分子の一部など)は少ないと言える。COD_{Mn}, BODについてもOD_{TOC}との相関性はみられるが、図中高濃度域にあるオートフィルター排水(①)及びイオン交換排水(④・⑤・⑥)で相関性が崩れており、⑤, ⑥についてはCl⁻による阻害性がCOD_{Cr}に比べて大きく現われたためもあると考えられる。

BODとCOD_{Mn}, COD_{Cr}, TOC間では、それほど良好

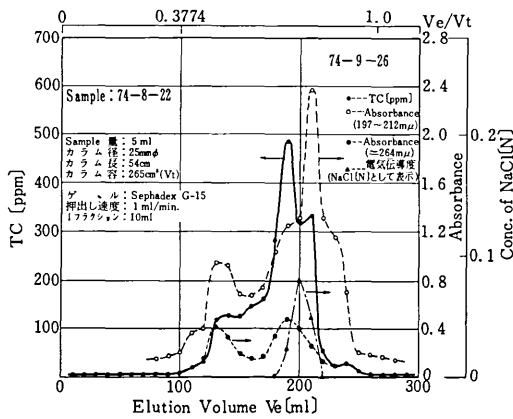


Fig. 9 IE塔R-NaCl再生排水のゲルクロマトグラフィー

な相関性はなかった。これはBODが微生物反応を基準としているため、植種等の条件に左右されやすいため生じた結果とも思われる。BOD/COD_{Cr}比が一般的に > 0.6 であれば生物処理が充分可能であり、 $= 0.2$ であれば排水中に生分解性の低い有機物もしくは生分解性を阻害する物質が多量に存在することを示す。

Table 1より、精糖排水ではR-NaCl再生排水の比が小さく、生物処理を行うには汚泥馴致が必要であるが、他の工程排水では或る程度満足な生物処理が可能である。しかし、オートフィルター排水ではBOD₅/COD_{Mn}比が1より小さいので、COD_{Mn}成分の残留が考えられよう。

(iii) 排水の生分解性について

BODを測定するためのクーロメータ(北開試型)によるBOD自動測定曲線から、各工程別排水の生分解性について検討する事ができる(Fig. 6)。オートフィルター排水およびR-NaCl再生排水の遅延相が長く、植種微生物の排水への馴致に時間を要した事がわかる。また、馴致後の対数増殖相は、基質濃度が高いために勾配が鋭く現われている。

総合排水およびIE塔逆洗水等では、BOD測定期間中に複数の対数増殖相が現われている。基質は多成分であり、利用され易い基質が先に分解された後に、他の基質が分解されたのであろう。IE塔逆洗水中には、スイートニングオフ後の残留糖類が含まれており、微生物に利用され得る糖類は、酵素によってまず各構成単位である単糖類に分解代謝される。イオン交換塔は脱色が目的であることから、排水中にフミン質等の発色高分子物質を含む可能性が多く、これらの生分解性は低い。

(iv) 排水の分子量分布

Sephadex G-15によるゲルクロマトグラフ法から、排水中の溶解性物質(0.45μmメンブランフィルター通

過液)の分子量分布の測定を行うことが可能である。

代表的排水について分子量分画図を実験条件と共にFig. 7~10に示す。G-15の分子量分画特性曲線としては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結果(Fig. 11)による。

a) オートフィルター排水(Fig. 7)

M. W. = 150以内の低分子物質が主であるが、M. W. = 1000以上の高分子物質もかなり含まれていた。この排水は主として糖類を含んでいると思われるので、分子量の大きい物質は、主として多糖類フミン等であり、60以内の物質としては低級脂肪酸等が考えられる。

TCピークの分布に比べて、UVによるAbsorbanceピーク分布は幅が広く、M. W. = 300~1000においてTC濃度が低いにもかかわらずUVに強く感知される物質が含まれる。

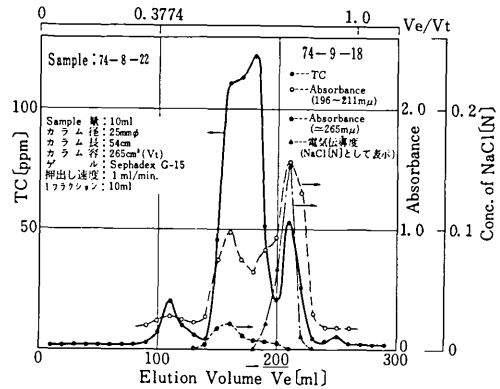


Fig. 10 合成総合排水のゲルクロマトグラフィー

b) IE塔逆洗水(Fig. 8)

M. W. = 200以下の物質が主で、1000以上の物質も一部存在する。低分子量の物質は単一ピークで現われ、明らかに蔗糖に対応するピークである。

c) R-NaCl再生排水(Fig. 9)

低分子から高分子域にまで広がる分子量分布を持っているが、主としてM. W. = 150付近と100以下との2物質に分離される。M. W. = 60付近では、Cl⁻濃度ピークとTCピークが一致していることから、Na⁺により置換された低分子物質が主であり、200以下では着色していることからフミン質等の発色物質が主であると思われる。

また、M. W. = 200~600の間、なだらかなTCピークが存在するが、M. W. = 500付近にAbsorbanceピークがあらわれ(=200mμおよび=264mμの両波長において)、UVに感知されやすい物質が含まれている。

排水に類似している。

4) 排水処理との関連

以上、精製糖製造工程の各工程排水について、量的な関連と汚濁源となっている有機物の質的な面について、若干の検討を加えてきた。先ず前者について考えるときオートフィルターにおけるケーキ洗滌排水がCOD負荷に大きく寄与していることが明らかであり、さらにこの洗滌排水が、高分子有機物及び糖類と思われる物質から成ることから、高分子成分のみを除去することにより、この排水は工程内再利用が可能となると考えられる。このケーキ洗滌水 (Fig. 4中A・1) を除くことのみによっても総合排水 (D) は、D'の位置に下がることとなる。

一方、工程排水のうちで特に脱色工程排水 (骨炭排水、IE塔排水) には、その工程の持つ目的からみて種々、雑多な有機物・無機物が含まれ、生分解性が低くCOD成分として残留するものが多い。よって、高度処理を行うに当っては、COD値がある値以下に低下せず規制を満足しないことが起り得ることも十分に考慮しなければならない。

高度な処理水を得るためには、各工程の排水に含まれる有機汚濁物質の性質に応じた処理法のシステムを考えていく必要がある。このための一つの重要な因子が有機物質の分子量であると思われる。ここに示したように、ゲルクロマトグラフにおいて分子量分布が広い巾を有することから、処理の方法は総合排水を単に活性汚泥にかけるのみでは十分とは言えず、種々の方策について検討を加えねばならず、目下継続研究中でありこれらについては順次報告をする予定である。

調査を行うに当たり御協力頂いた塩水港精糖株式会社横浜工場に御礼申し上げます。また分析他の一部は株式会社石井鉄工所技術研究所の御協力を得ました。

(1974年11月27日受理)

文 献

- 1.) 浅原, 早野, 鈴木: 生産研究27, (1), 3 (1975)
- 2.) シュガーハンドブック, 浜口, 桜井監修, 朝倉書店 (1964)
- 3.) Zuckerman, Molof ; J.W.P.C.F., 42, (3), (1970)

Fig. 11 Sephadex Gel G-15の分子量分画特性曲線

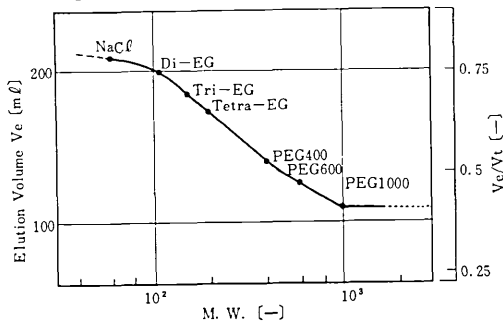


Fig. 11 Sephadex Gel G-15の分子量分画特性曲線

d) 総合排水

幅広い分子量分布を示し、低分子量域で2つのピークを持つ。この排水のサンプリング時には、主としてオートフィルター排水と骨炭滷器洗滌排水が放流されていた。排水量比で混合した合成総合排水について調べた結果、Fig. 10に示されるように、M.W. = 100以下、100~400、および 10^3 以上の3つに分画され、特に中間分子量の物質が多量に含まれていた。やはりAbsorbanceピークが低分子量域で高かった。

e) その他の排水

a. 骨炭滷器洗滌排水についてウォーターバス上で蒸発濃縮した液の分画の結果、M.W. = 150付近とM.W. = 250付近の物質が主として分離され、加えて150以下の物質も含まれていた。M.W. = 100以下の低分子物質のAbsorbanceがTCピークに反して高いのは、何らかの助色基の影響に依ると思われる。骨炭滷器では、糖類中の不純物および着色物質を除去するが、温水洗滌によって除去されるのは主として灰分及び有機性コロイド物質であろう。

b. IE塔洗滌排水も同様に濃縮液について、M.W. = 150付近と低分子の2物質に大きく分離された。高分子物質も多少含んでいる。M.W. = 150付近の物質に比べて、M.W. = 60以内の物質はTC濃度の割合は低いが、UVに感知されやすい物質であった。IE塔再生