

小規模工場廃水の処理に関する研究

— 泡盛醸造工場廃水の処理について(1)—

化学室 比嘉三利
宮城周子
宮城勝治

はじめに

本県で水質汚濁防止法が施行されてから10年になる。その間、県公害防止条例及び同施行規則の全面改正が行われるなど、公害の規制、監視指導の強化が図られて現在に至っている。県の環境白書では「河川及び海域の環境基準の達成状況は河川で29基準点中13基準点（達成率45%）、海域で18基準点中17基準点（達成率94%）となり、海域では達成率は若干良好になったものの、河川では若干低下しており、依然として水質環境の改善は困難な状況にある」と報告している。従って、県では水質汚濁の防止を図るため事業所等から排出される廃水に対し、条例でもって、国の一律排水基準（廃水量50 m^3 /日以上が規制）より厳しい上乗せ排水基準（5 m^3 /日以上が規制）を制定して廃水規制を行っている。現在、この上乗せ排水基準は6河川、5海域について設定されているが、県では、今後とも河川及び海域の利水目的、汚濁状況等を勘案しながら、上乗せ排水基準の設定を推進していくことになっている。

この上乗せ排水基準で新たに規制を受ける事業所は零細な小規模企業がほとんどであり、また今までこの種の規制を受けなかった理由から、公害防止に対する認識が低く、かつ処理技術の蓄積が皆無の状態である。また、これらの事業所から排出される廃水は少量ではあるが、汚濁が高く、水量、水質に大きな変動があることが特徴になっている。従って廃水処理にあたっては、

- (1) 高い汚濁負荷に強い。
- (2) 水量、水質の変動に対応できる。
- (3) 装置が簡単で、建設費が安い。
- (4) 維持管理が容易で、費用が安い。

等の条件が必要であり、また、廃水処理に伴なって発生する廃棄物等の処理、処分が容易であり、かつ有効利用を図ることが望まれる等、小規模事業所の廃水処理の課題は多い。

公害を未然に防止するには、法規制を行うとともに処理技術の開発と確立が重要である。よって当場では小規模工場向けの低廉で効率的な処理法の確立を目的に研究を進めているが、今回、泡盛醸造工場を対象にして廃水実態調査並びに廃水の物理化学的処理法について検討したので、その結果を報告する。

1 廃水調査

泡盛工場の実態を把握するため、比較的中規模のA工場を対象に廃水量及び水質の調査を行った。調査工場の概要は表1に示す。

表1 調査工場の概要

米の使用量	製造量
800 kg/日	186 kl /年

泡盛の製造工程は図1に示すように、主な廃水源は①洗米工程、②もろみ工程、③蒸留工程及び

④びん詰工程等である。また、用水は割水、仕込水及びボイラー水に水道水を使用している程度で、他のほとんどの用水は地下水を使用している。

泡盛醸造は回分式（例えば洗米は2～3回/週）で行われることが多い。そのため各工程から同時に廃水が排出されることは少なく、間欠的に排出されるので、水量、水質に変動がある。なお、蒸留工程からは蒸留廃液がでるが、これは回収して豚の飼料等に利用され、廃棄されないので今回の調査では考慮しなかった。

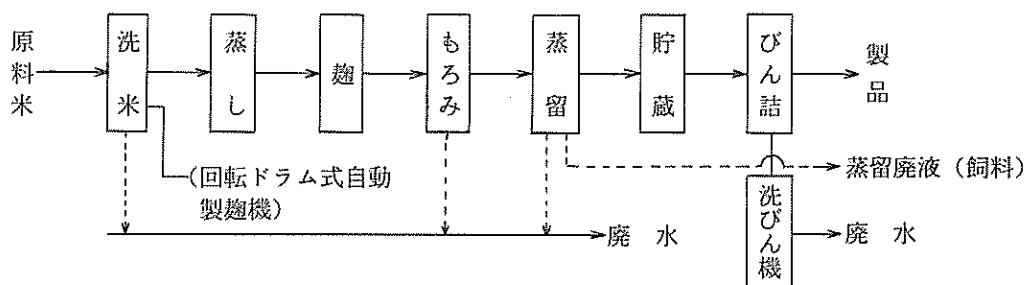


図1 泡盛の製造工程

1-1 工程別廃水量

廃水量はもろみ工程での洗浄水の容器による測定のほか、各工程の配管に水道メーター（径13mmと25mm）を取りつけて通水量から算出した。なお、洗米廃水の場合は原料米の吸水率を30%として排出水量を補正した。測定結果は表2に示す。

総廃水量は約28m³であり、そのうち洗びん廃水が約19m³で全体の約70%を占め最も多い。

次に蒸留冷却水、もろみ冷却水の順に多く、洗米廃水は0.56m³で全体の約2%を占める。また、各廃水の排出時間は洗米が0.2時間、洗びんが7時間、蒸留冷却水が5時間及びもろみ冷却水が24時間であった。洗びん廃水の場合は自動洗びん機（工場によっては手作業も行われている）でかけ水洗いを連続して行うことと、また、排出時間が長いこと等で廃水量が多くなっていると考えられる。

1-2 工程別廃水々質

廃水の採取方法は洗米廃水については、ポリ容器（20ℓ）の5個に排出時間内で分取（総量100ℓ）を行い、これを混合して分析試料とし、他の工程廃水はポリ容器（20ℓ）に採取して分析に供した。また、窒素、リンの分析試料は濃硫酸でpH2以下にした後分析に供した。なお、分析はすべてJIS K 0102（1982）に準じた。測定結果は表3に示す。

洗米廃水はBOD約13,300mg/ℓ、COD約13,400mg/ℓ及びSS約15,800mg/ℓを示し、最も汚濁が高い。汚濁の原因は米の破片等のデンプン質の多量の混入が考えられる。

もろみ容器洗浄水は若干もろみが混入してきてBODとSSが少々高い値を示すが、このもろみを注意して回収すれば大巾に汚濁の低減が可能と思われる。また、洗びん廃水は量的には多いが、

表2 工程別廃水量

工 程	水 量 (m ³)
(1) 洗 米	0.56 (2.0)
(2) 蒸 留 (冷却水)	5.1 (18.4)
(3) もろみ	容器洗浄水 0.06 (0.2) 冷 却 水 2.8 (10.1)
(4) びん詰	洗 淨 水 19.2 (69.3) 洗 剤 槽
合 計	27.7 (100)

() %

表3 工程別廃水々質

項目	工程	洗 米	蒸 留 (冷却水)	もろみ (容器洗浄水)	び ん 詰 (洗浄水)	び ん 詰 (洗剤槽)
外 観		白 濁	無色透明	灰黒色	無色透明	無 色
pH		6.2 ~ 6.3	8.2	7.9	8.4	9.2
B O D	mg/l	10,560 ~ 16,620 (13,360)	<1	78.4	2.8	6.5
C O D	mg/l	11,429 ~ 15,073 (13,437)	<1	33.0	5.6	8.2
T O C	mg/l	9,195 ~ 10,381 (10,441)	<1	61.5	11.3	8.0
S S	mg/l	14,510 ~ 18,555 (15,809)	<1	107	71	60
全蒸発残留物	mg/l	22,834 ~ 36,477 (27,716)	-	708	583	-
強熱減量	mg/l	21,736 ~ 34,345 (26,258)	-	172	194	-
強熱残分	mg/l	1,098 ~ 2,132 (1,457)	-	536	389	-
N	mg/l	385 ~ 453 (442)	-	-	-	-
P	mg/l	85 ~ 89 (86)	-	-	-	-

() 平均値 - 欠 測

汚濁は低い。その原因の1つにびんのラベルの回収処理が行われ、廃水中への混入が少なく汚濁が低いと考えられる。しかし洗剤にアルカリ洗剤(苛性ソーダ)を使用しているため洗剤槽のpHが高いので、洗剤の更新時に排出される廃液のpHには充分注意する必要がある。

蒸留冷却水ともろみ冷却水は全く問題がなく、そのまま放流してもさしつかえなく、あるいは他の廃水の稀釈に利用できる水質である。

以上の廃水量、水質調査結果をまとめると表4のとおりである。米1トン処理あたり廃水が34.7 m³、BOD 9.43 kg、COD 9.55 kg及びSS 12.84 kgがそれぞれ排出され、そのうち洗米工程から廃水量が0.7 m³で全体の2%を占めるにすぎないが、BOD、CODは約99%、またSSは約86%と汚濁負荷量の大部分を占めている。

表4 米1トン処理あたりの汚濁負荷量

工 程	水 量 (m ³)	BOD (kg)	COD (kg)	S S (kg)
(1) 洗 米	0.70 (2.0)	9.35 (99.2)	9.41 (98.5)	11.07 (86.2)
(2) びん詰 (洗浄水)	24 (69.2)	0.07 (0.7)	0.14 (1.47)	1.76 (13.7)
(3) もろみ (容器洗浄水)	0.1 (0.3)	0.01 (0.1)	0.003 (0.03)	0.01 (0.1)
(4) 蒸 留 もろみ (冷却水)	9.9 (28.5)	0	0	0
合 計	34.7 (100)	9.43 (100)	9.55 (100)	12.84 (100)

() %

2 洗米廃水の処理

廃水調査から、最も汚濁の高い洗米廃水の処理を行えば、泡盛工場の廃水問題はほぼ解決することができる。そこで洗米廃水の効率的な処理法を見出すため、洗米廃水の性状、並びに物理化学

的処理について検討した。

2-1 原料米の性状

洗米廃水の水質は米の種類、洗米方法、また洗米時間等によって異なるといわれている。参考のため泡盛醸造の原料米（タイ国産碎米）の分析結果は表5に示す。分析方法は食品分析ハンドブック（建帛社）に準じた。

表5 原料米の分析結果

水分 (%)	総糖分 (%)	窒素 (%)	リン (%)	灰分 (%)
12.8	82.1	1.31	0.17	0.73

2-2 洗米廃水の酸化発酵

洗米廃水を貯留した場合の酸化発酵（pHの低下現象）を室温貯留と恒温貯留の2通りの方法で調べた。その結果は図2と図3にそれぞれ示す。

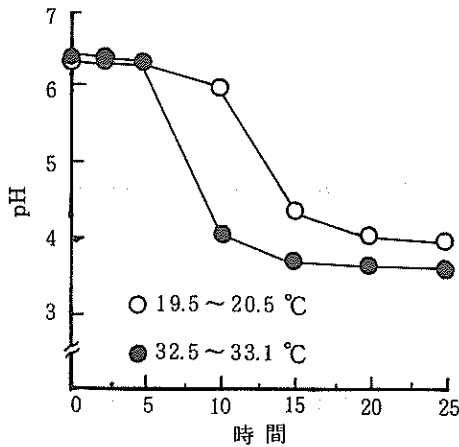


図2 pHの変化（室温貯留）

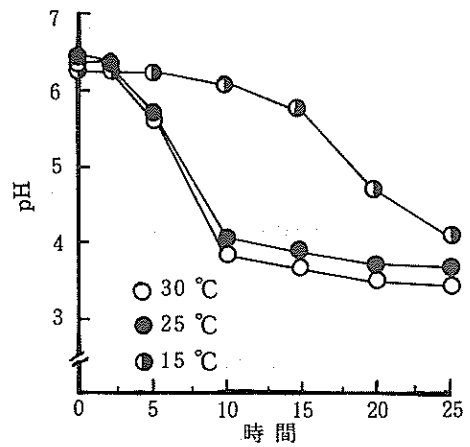


図3 pHの変化（恒温貯留）

室温貯留では、水温の高い方が低い水温よりpHの低下が速く、酸化発酵をおこしやすい傾向がみられる。また、恒温貯留では、25°Cと30°Cはほぼ同様なpH低下を示し、酸化発酵が速く、これを比較して15°Cの場合は緩慢な酸化発酵を示す。これは低温のため細菌の増殖が遅いためと思われる。

また、図4はpHとアルカリ消費量の関係を示した

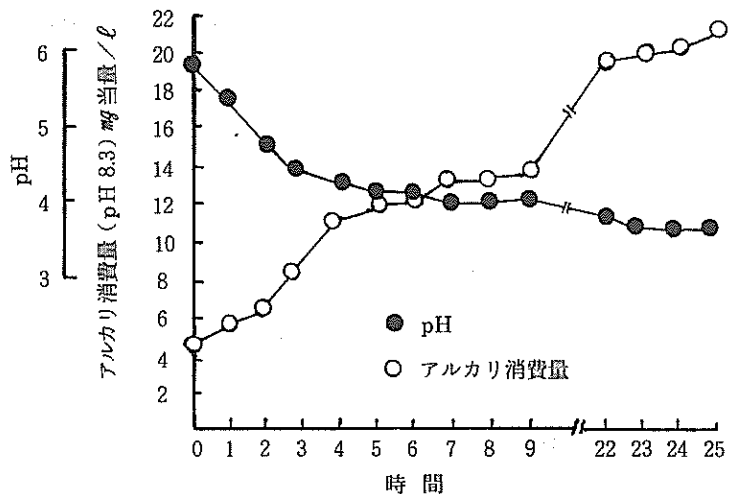


図4 pHとアルカリ消費量の関係

ものである。pHの低下と共にアルカリ消費量が増えており、なんらかの有機酸が生成されていることが考えられる。

以上の結果から、洗米廃水は温度の影響を受け、きわめて変質しやすい性状であると考えられる。

2-3 自然沈降法による処理

ホーロ容器に洗米廃水 100 ℓを取り、均一に混合後、室温に静置して経時的に上澄水のpH、COD、BOD、TOC及びSSを測定した。実験は温度の影響を考慮して夏季（8月）と冬季（1月）に行った。その結果を夏季実験は図5、冬季実験は図6にそれぞれ示す。

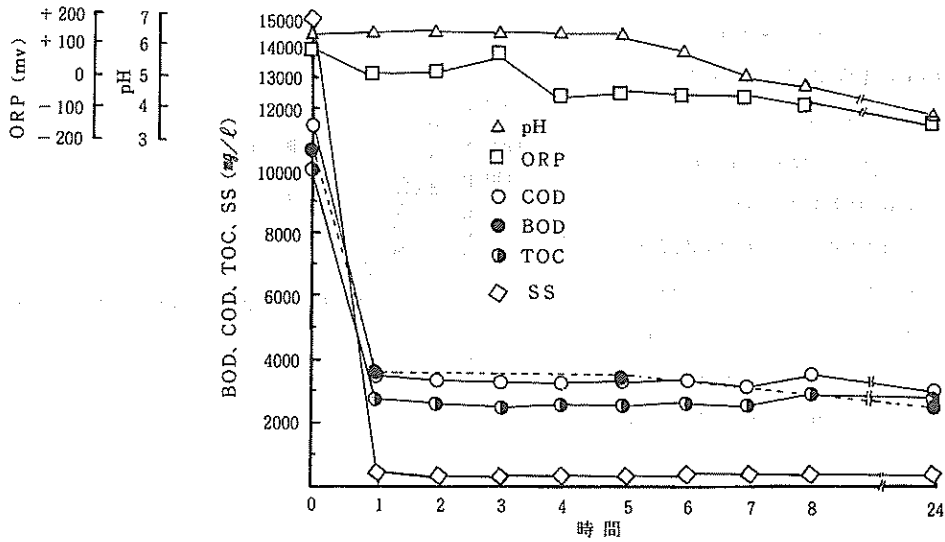


図5 自然沈降法による水質の経時変化（夏季）

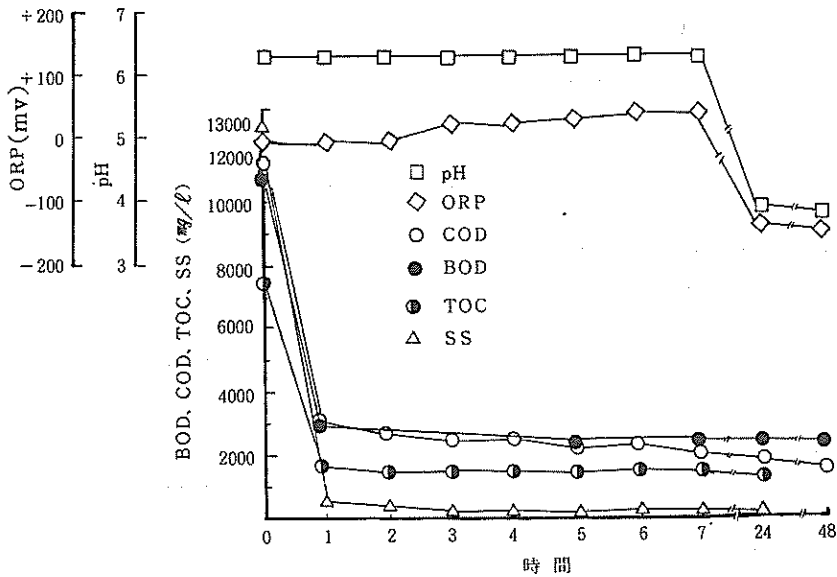


図6 自然沈降処理法による水質の経時変化（冬季）

図5から上澄水の水質は経時的な変化を示し、静置1時間後で初発COD 11,540 mg/l に対して3,500 mg/lに、また初発SS 14,950 mg/lが580 mg/lとそれぞれ約70%、95%の除去率を、24時間後はCODとBODが約74%、SSが99%の除去率を示した。また冬季の実験でもほぼ同様な結果を示した。

以上の結果から洗米廃水は自然沈降処理により、SSについては約99%の高い処理が期待できるが、COD、BODについては70~80%程度の処理が限界と思われる。これは溶解性のデンプン等の有機物が多く残っているためと考えられ、この高度処理にはなんらかの生物学的処理が適当と考えられる。いずれにしても生廃水を放流することは環境汚染面から好ましくないので、当面、簡易な処理法として沈澱槽の設置が望まれる。

2-4 pH調整沈降法による処理

自然沈降法でpHの低下とともにSSの沈降性が良くなる現象がみられたので、pH調整による水質の変化を調べた。

ピーカーに洗米廃水 (COD 11,317 mg/l、TOC 8,095 mg/l、SS 16,920 mg/l) 5 lを取り、pHを2から7.5まで段階的に調整し、均一に混合後、室温に1時間静置して各pH域の上澄水のCOD、TOC及びSSを測定した。pHの調整には6 N HCl と6 N NaOHを使用した。その結果は図7に示す。

上澄水の水質は設定pHが低い程良好な結果がみられる。COD、TOCは設定pH 6.5ではほぼ平衡状態を示す。この段階でCOD 2,822 mg/l、TOC 1,861 mg/lを示し、それぞれ約75%、77%の除去率が得られた。また、SSは設定pH 5以下で沈降性は良好であり、31~140 mg/lを示し、約99%の除去率が得られた。参考のため図8に水道水で希釈した洗米廃水 (COD 3,600 mg/l、TOC 2,600 mg/l、SS 4,000 mg/l) についての実験結果を示したが、図7とほぼ同様な傾向を示す。

一般に洗米廃水のSSの等電点(粒子の電位が0になる時のpH)はpH 2~4付近にあり、この付近にpHを調整すればSSの沈降速度が速くなることが知られている。本実験でもそれをうらずける結果が得られた。

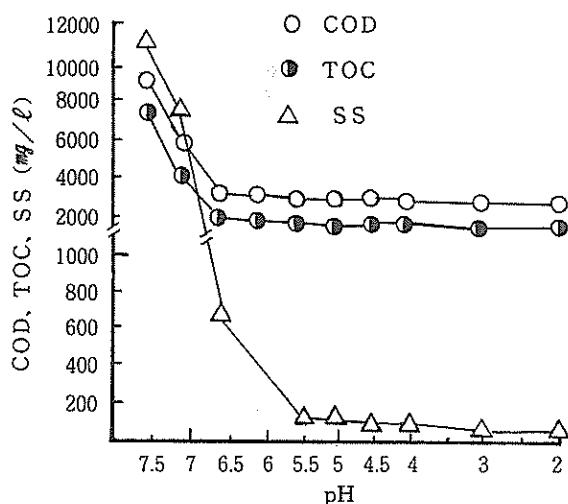


図7 pH調整沈降法による水質変化

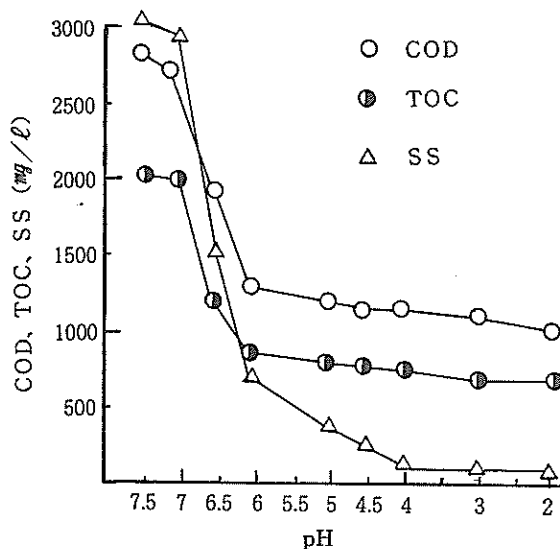


図8 pH調整沈降法による水質変化 (希釈洗米廃水)

従って、このpH調整沈降法は短時間にSSの回収処理を行うのに有効であると考えられる。なお、この方法でもCOD、TOCについては約70%程度の除去が限度と思われ、なんらかの後処理は必要である。

2-5 凝集沈澱法による処理

洗米廃水中のSSは負の表面荷電を持ち、またコロイド状態で分散しているため、きわめて沈降しにくく、この種の処理には凝集剤（正の荷電）の添加が効果的であることが知られている。そこで凝集剤に硫酸アルミニウム ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \sim 18 \text{H}_2\text{O}$) と塩化第2鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) を使用して、その最適処理条件について検討した。また、攪拌装置としてはジャーテスターを使用し、攪拌条件は急速攪拌 150 rpm、5分間、緩速攪拌 50 rpm、15分間とした。

2-5-1 硫酸アルミニウム添加実験

(1) 硫酸アルミニウムの最適添加量

ビーカーに洗米廃水 (COD 14,028 mg/l, SS 17,905 mg/l) 1 l を取り、硫酸アルミニウムを 200 から 1000 mg/l まで段階的に添加して攪拌を行い、30分間静置後上澄水のCOD、SSを測定し、また、沈澱污泥の界面沈降速度を 500 ml メスシリンダー (高さ 300 mm) で測った。

結果は図9に示すように硫酸アルミニウム 600 ~ 1000 mg/l の添加でCOD 3,100 ~ 3,200 mg/l、SS 107 ~ 187 mg/l を示し、それぞれ約 77%、99% の除去率が得られた。自然沈降法と同様にSSの除去率と比べCODの除去率が低く、この方法でも溶解性の有機物の除去に限界があると考えられる。

硫酸アルミニウムの添加量は上澄水の水質と沈澱污泥の沈降性から 700 mg/l 添加が最適と考えられた。

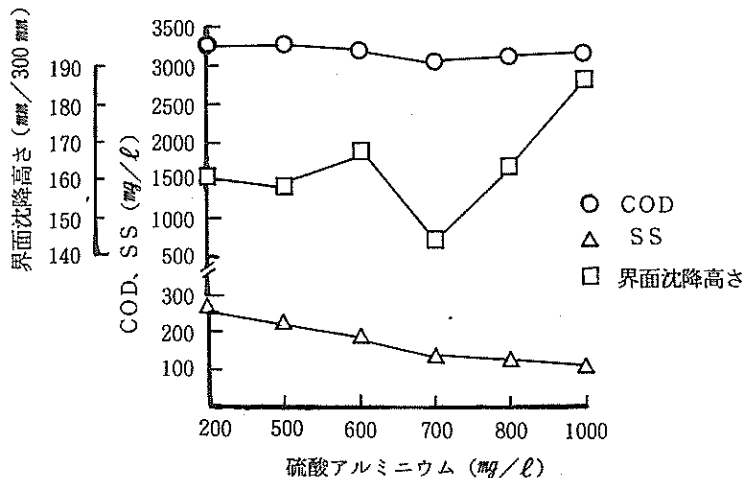


図9 硫酸アルミニウム添加実験

(2) 最適pH

硫酸アルミニウム 700 mg/l の添加が有効であることが分かったので、次に凝集最適pHについて検討した。

ビーカーに洗米廃水 ((1)と同水質) 1 l を取り、硫酸アルミニウム 700 mg/l を加え、pHを1N

Hclと1 N NaoHで5.5から8.0まで段階的に調整し、攪拌を行い、30分間静置後、上澄水の水質と沈澱汚泥の界面沈降速度を測定した。

結果は図10に示すように上澄水の水質と沈澱汚泥の沈降性から判断してpHは6～7が適当と考えられる。

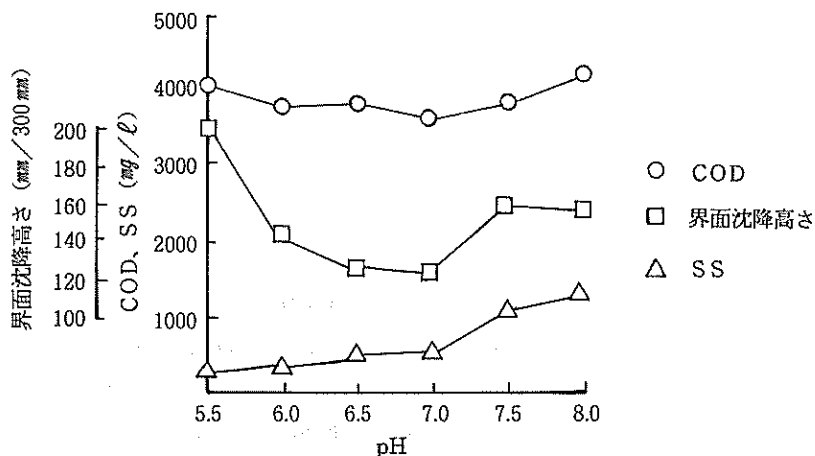


図10 pH条件の比較実験（硫酸アルミニウム）

2-5-2 塩化第2鉄添加実験

(1) 塩化第2鉄の最適添加量

洗米廃水（COD 11,475 mg/l、SS 15,070 mg/l）に塩化第2鉄を50～500 mg/lまで段階的に添加し、硫酸アルミニウムと同様な方法で最適量を調べた。

図11の結果から塩化第2鉄200～500 mg/l添加でCOD 2,500～2,600 mg/l、SS 46～150 mg/lを示し、それぞれ約77%、99%の除去率が得られた。

塩化第2鉄の最適量は沈澱汚泥の沈降性を考慮すると200～300 mg/lが考えられる。

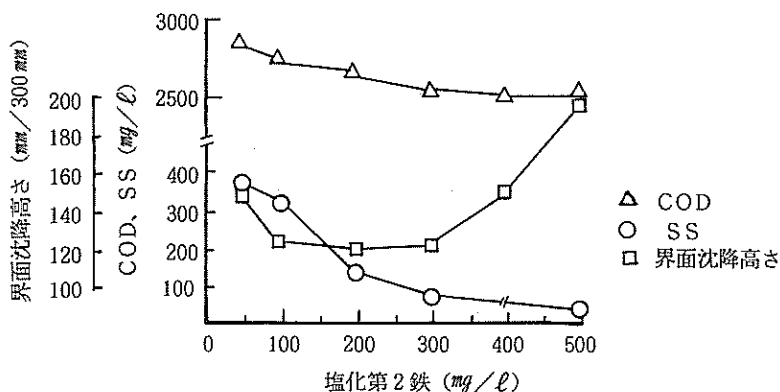


図11 塩化第2鉄添加実験

(2) 最適pH

洗米廃水 ((1)と同水質) に塩化第2鉄 $300 \text{ mg}/\ell$ を添加し、pHを6から11まで段階的に調整して凝集最適pHを調べた。

結果は図12に示すようにpHは7が適当と考えられる。

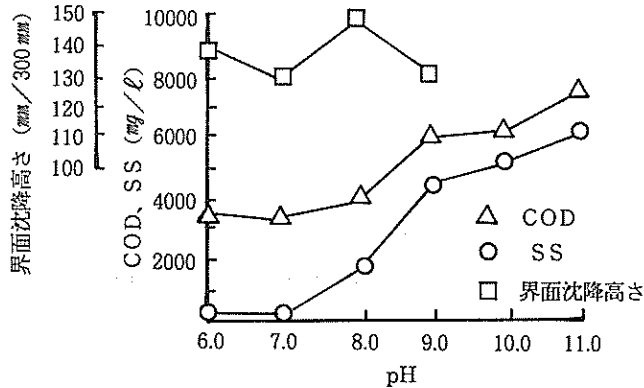


図12 pH条件の比較実験 (塩化第2鉄)

以上の凝集処理結果をまとめると、硫酸アルミニウムが $700 \text{ mg}/\ell$ 、また、塩化第2鉄が $300 \text{ mg}/\ell$ 添加で効果が認められ、添加量は硫酸アルミニウムの方が多いが、処理効果については両者間に顕著な差異はみられず、COD除去率約70%、SS除去率約97~99%が得られた。従って、洗米廃水は凝集沈澱処理でSSの大部分を除去できるが、COD除去率から溶解性の有機物の除去に限界があることが考えられる。

要 約

泡盛醸造工場の廃水実態調査並びに洗米廃水の物理化学的処理について検討し次の結果を得た。

1、廃水量は洗びん廃水が総廃水量の大半を占め最も多く、次に蒸留冷却水、もろみ冷却水の順に多く、洗米廃水は少量であった。

2、廃水々質は洗びん廃水 (洗剤廃液は除く)、蒸留冷却水及びもろみ冷却水等は汚濁は低く、処理を要しないが、洗米廃水は汚濁が高く、なんらかの処理を要する。

3、洗米廃水は酸化発酵をおこしやすく、この過程の自然沈降処理で約70%の水質改善が図られる。

4、洗米廃水のpHを4~5に調整するとSSの沈降が早くなり、短時間にSSの処理が可能である。

5、洗米廃水に硫酸アルミニウム及び塩化第2鉄等の凝集剤を添加した結果は、SSについては約99%の除去率が得られたが、CODは約70%の除去率であり、この方法でも溶解性有機物の除去には限界がある。

洗米廃水は自然沈降法、pH調整沈降法及び凝集沈澱法により、ある程度汚濁が低減できるが、この処理だけでは放流できない。従って、廃水々質から、これらの処理法と生物学的処理法の組み

合せが効果的であると考えられる。前処理に自然沈降法を採用した回分式活性汚泥法による予備実験ではBOD除去率約99%の良好な処理結果が得られた。この活性汚泥法による詳細な検討については次回で報告する。

参 考 文 献

- 1) 吉沢 淑、日本醸造協会雑誌 76 P 378 (1981)
- 2) 川崎軍治他1名、水処理技術 20 P 615 (1979)
- 3) 平井正直他3名、工業用水 No. 159 P 15 (1972)
- 4) 醸造技術 - しょうちゅう乙類 -、(財)日本醸造協会 P 103 (1972)
- 5) 清酒製造技術、(財)日本醸造協会 P 365 (1979)
- 6) JIS K 0094、工業用水、工場排水の試料採取方法、日本規格協会 (1974)
- 7) 小原哲二郎他5名、食品分析ハンドブック、建帛社 (1977)
- 8) 環境白書、沖縄県 (1982)

編 集 沖縄県工業技術センター

発 行 沖縄県工業技術センター

〒904-2234 沖縄県うるま市字州崎 12 番 2

T E L (098)929-0111

F A X (098)929-0115

U R L <https://www.pref.okinawa.lg.jp/site/shoko/kogyo/>

著作物の一部および全部を転載・翻訳される場合は、当センターにご連絡ください。