ビール工場排水の凝集沈澱法による予備試験

片山悠紀・山根杉二郎・八丹正義・松沢幸一

(麒麟麦酒<株>)

昭和 61 年 4 月 30 日受理

Preliminary Studies with Laboratory Scale Tests

Advanced Treatment of Brewery Effluent with Flocculation-Sedimentation System (Part 1)

Yuki KATAYAMA, Sugijiro YAMAMASU, Masayoshi HATTAN, Kouichi MATSUZAWA
(Kirin Brewery Co, Ltd 6-26-1 Jingu-mae, Shibuya-ku, Tokyo)

Preliminary studies using laboratory scale tests were conducted to evaluate an advanced wastewater treatment using a flocculation-sedimentation system for brewing effluent which was discharged from actual activated sludge treatment facilities. By flocculation with inorganic flocculants, phosphates, turbidity and colour were almost completely removed. Chemical Oxygen Demand (COD) was reduced by about 50 percent, however there was no effect on nitrogen removal. Among the tested inorganic flocculants, aluminum compounds, especially Poly Aluminum Chloride (PAC) was the most effective. Although organic flocculants quickened the sedimentation of the flocs, they showed no effect on improving environmental pollutant removal when they were used in combination with inorganic flocculants. When aluminum flocculants were added in the range from 0.3 mM to 0.5 mM to a liter of effluent, almost all phosphate was removed and the ratio between aluminum added and phosphate removed was in the range from 2.5 to 4.6.

Key words: ビール・排水処理・凝集沈澱法

1. 緒 言

産業排水の高次処理について閉鎖水域の富栄養化防止や水の再利用の観点から種々の技術検討が行われている。

ビール工場の各工程からの排水は一般排水に比し有機物に富み、生物学的酸素要求量 (BOD) にして約 1000-2000 mg/l 程度であるが¹⁻³⁾、生物処理 (活性汚泥法) 2 次処理迄で BOD=4-15 mg/l 程度に浄化される^{2,4,5)}。これは工場排水の法規制値 (排水規制基準) の BOD=160 (日平均 120) mg/l に比較して極めて低いが見ると BOD が平均 4 mg/l のとき濁度 (ss) が平均 6 mg/l である例¹⁾があり、微細懸濁物の除去によりさらに高度な浄化が可能であることが示された。そこで凝集沈澱法による高次処理の効果を評価することとし、まずビーカースケールでの予備実験を行い、凝集剤の種類、pH、凝集沈澱と汚濁除去について概略の評価を行った。

2. 実験材料と方法

2.1 実験材料

(1) 2 次処理水: 2 つのビール工場の実際の排水処理最終沈澱槽溢流水を採取して試験に用いた。

(2) 凝集剤: 第 1 表に示す無機及び有機 (高分子) 凝集剤を単独或いは併用して使用した。各凝集剤は実験の直前に所定濃度に調製した。

2.2 実験方法

(1) フロックの形成: 1 l (場合により 2~10 l) の 2 次処理水をビーカーに採取し、所定量の凝集剤を添加した後急速攪拌 (200 rpm × 1 分間)、次いで緩速攪拌 (50 rpm × 5 分間)、静置 (30 分間) を標準処理として行った。無機凝集剤と有機凝集剤とを併用する実験においては、まず無機凝集剤を加えて急速及び緩速攪拌を行った後に有機凝集剤を加え、再び急速及び攪速攪拌を繰返した後静置した。

(2) 沈降速度の測定: 10 l の 2 次処理水から上記の方法により沈澱形成したフロックを 1 l メスシリンダー

第1表 実験に供した凝集剤

名 称	化 学 式	摘 要
ポリ塩化アルミニウム (PAC)	$[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]_m$	Al_2O_3 として濃度を表示
無機 硫酸アルミニウム	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	硫酸第一鉄 1/10 量共存
硫酸第二鉄	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$	
塩化第二鉄	$Fe_2Cl_3 \cdot 6H_2O$	
水酸化カルシウム	$Ca(OH)_2$	
有機 ポリアクリルアミド系 A		ノニオン性, 分子量 約 1,200 万
" B		アニオン性, 分子量 約 1,400 万
" C		アニオン性, 分子量 約 1,200 万
アルギン酸ソーダ		

に移し、上澄液-フロック境界面が下降する速度を観測した。またこのフロックを 5.4 cm 径のガラス容器に入れて、底面からの高さ 3~7 cm の範囲を濁度計で測定し、その変化をフロック沈降の指標とする方法も用いた。

(3) 分析方法：前処理として対照試験も含むすべての処理液を東洋汙紙 No.2 にて汙過した後分析に供した。色度は上水試験方法⁶⁾に、濁度は JIS K 0101 9.4 に準拠した。その他は JIS K 0102 によったが COD については重クロム酸カリウムによる COD⁷⁾を求めた。なおポリ塩化アルミニウムについては Al_2O_3 として表した。

3. 実験結果

3.1 2次処理水の水質

まずビール工場2次処理排水の水質変動がどの程度あるか調べた。2カ月間の 18 サンプルの COD, 全窒素, リン酸, 懸濁物質を第2表に示す。これは既報値¹⁾とよく一致した。

3.2 凝集剤の種類と高次処理能力

2次処理水に第1表の各凝集剤を添加率を変えて添加しフロックの形成及び汚濁物質の除去効果を調べた。まず無機凝集剤単独使用の評価を行った。PAC での結果を第1図に示す。COD 除去率は PAC 添加率 40 mg/l 付近でピークをもつベル型曲線を示し、最高除去率は約 50% であった。色度の除去は COD に類似した形を示したが、最高除去率はほぼ 100% となった。濁度の除去では対照(無添加=分析時の汙紙汙過のみ)でも高い除去率を示し、PAC 添加の僅かな寄与が認められたものの添加率 50 mg/l 以上ではそれも無くなった。次いで PAC 以外の無機凝集剤の硫酸アルミニウム, 硫酸第二鉄, 水酸化カルシウムの効果を調べた。これらの無機凝集剤には最高除去率が PAC より優れていたものはなく、その

第2表 A工場2次処理水の水質

n=18

項 目		平均値	最 大	最 小	σ
COD	mg/l	21.2	28.7	11.6	4.3
全窒素	mg/l	1.02	1.27	0.67	0.18
リン酸	mg/l	5.20	13.6	0.39	4.11
懸濁物質	mg/l	3.0	10.0	0.0	3.0

第1図 ポリ塩化アルミニウム (PAC) 添加率と汚濁除去率

ときの添加率(最適添加率)も PAC より高かった。硫酸アルミニウムは COD, 濁度, 色度いずれについても最適添加率が 150~200 mg/l であり、最高除去率は PAC に比較して濁度ではほぼ同じ, COD, 色度ではやや低かった。硫酸第二鉄, 塩化第二鉄による除去率は硫酸アルミニウムとほぼ同じであった。水酸化カルシウムでは最適添加率は 250 mg/l 以上であり、最高除去率は低く、とくに COD は PAC のときの 90% 以下であった。これらの結果を第2図に示す。

フロックの大小と沈降性とを肉眼判定した結果を処理水質と較べると、形成されたフロックが大きく、沈降速度が大きい時程汚濁物質除去率が高かった。

このようにアルミニウム塩素の凝集剤が優れていたの、以下の実験では主としてアルミニウム塩を用いた。

3.3 リンの除去

凝集沈澱法は高次処理において特にリンの除去に有効であると言われる⁸⁾。そこで凝集剤の評価と合わせてリン除去効果を検討した。PAC 添加率 30~50 mg/l の範囲ではほぼ 100% のリンを除去した(第1図)。リン除去における PAC 及び硫酸アルミニウムの有効利用率即ち除去リンとのモル比 (Al/P) は一般例⁹⁾と同じく 2~3 に最適値があり、添加率の増加と共に有効利用率が対数的に低下した(第3図)。低添加率域 (0.2 mM 以下) では PAC より硫酸アルミニウムの有効利用率が勝ったが、最高リン除去率を示す 0.4 mM 付近では PAC の方が高い有効利用率を示した。

第2図 種々の無機凝集剤によるCOD, 色度, 濁度の除去

3.4 PACと有機高分子凝集剤との併用効果

無機凝集剤によって形成したフロックを、高分子凝集剤によりさらに大きいフロックに成長させて除去するという「併用法」¹⁰⁾を今回の高次処理に応用してみた。まず2次処理水をPACにより処理した後、第1表の3種のポリアクリルアミド系有機高分子凝集剤により併用処理を行った(第3表)。どの高分子凝集剤併用でも汚濁除去効果はPAC単独処理と同程度かそれ以下であ

第3図 アルミニウム塩添加率と除去リン当量

た。とくにCODではPAC単独(除去率50~60%)の1/2以下しかなかった。PAC添加率を変えても同じであった。

併用においてもフロックの大小と沈降性とはおおむね一致したが、汚濁物質除去率とは一致しなかった。形成フロックの外観がふわふわした綿状を呈した時、紙漉過が遅くなり、フロックが大きくとも汚濁除去率が低い例が見られた。

無機凝集剤の添加率を固定し、併用する高分子凝集剤(C)の添加率を変えたところ第4図に示すようにCの添加率の高い方が残存CODが高くなった。リン除去においてはPAC添加率0~40mg/lの範囲で高分子凝集剤(B)5mg/lを併用したところ最高除去率はPAC単独と同じレベルであった。

凝集剤併用はフロックの形成と沈降性において高い効果を示した(第5図)。アルギン酸ソーダも併用効果を示すがポリアクリルアミド系高分子凝集剤より劣った。

3.5 pHと凝集効果

2次処理水をNaOH溶液或いは硫酸によってpH調整した後40mg/lのPACを加えCOD, 濁度, 色度, リンの除去率を調べたところ、pH6.0~8.5の範囲で良好な結果を示し、一般例^{11,12)}の最適pH6~8に一致した(第6図)。色度除去率、フロックの大きさと沈降性から見るとpH6.5~7.3が最適pH域であった。このときCOD45~49%, 濁度96%以上、色度82~89%, リン100%の除去率であった。

第3表 PACと有機高分子凝集剤併用での汚濁除去率

	汚濁指標	COD					濁 度					色 度				
	有機凝集剤 濃度	A	A	B	C	なし	A	A	B	C	なし	A	A	B	C	なし
		1	5	5	5	—	1	5	5	5	—	1	5	5	5	—
PAC	20mg/l	0	26	12	3	53	79	>97	>98	>96	>98	33	93	89	75	89
	30	—	9	8	20	61	83	94	>98	>96	>98	17	33	89	86	96
	40	—	11	10	23	64	76	94	>98	>96	>98	10	17	96	86	>96

第4図 有機高分子凝集剤併用添加率と汚濁除去効果

第5図 有機高分子凝集剤併用とフロック沈降性向上

第6図 2次処理水の pH と除去率

第7図 工場の違いによる凝集沈澱高次処理効果の差

3.6 工場の違いによる高次処理の差

A, B 2つの工場のほぼ同じ COD レベルの2次処理水に硫酸アルミニウムで同じ処理を行った（第7図）。

A工場2次処理水は硫酸アルミニウム 150 mg/l でCOD, 色度共最高除去率を示したのに対し、B工場では

第4表 高次処理水水质例

	2次処理排水	硫酸アルミニウム mg/l	PAC mg/l	上水基準
処理添加量	—	150	40	—
NH ₄ ⁺ -N (mg/l)	0.12	0.12	0.11	—
NO ₂ ⁻ -N (mg/l)	0.04	0.04	0.04	10mg/l以下
NO ₃ ⁻ -N (mg/l)	1.84	1.86	1.84	200mg/l以下
塩素イオン (mg/l)	56.8	55.1	101.9	—
COD(Cr)(mg/l)	34.6	13.3	10.1	—
一般細菌(個/ml)	180,000	—	68	100以下
大腸菌群(個/ml)	570	—	20	不検出
リン(mg/l)	1.43	0.04	0.04	(有機リン不検出)
カルシウム(mg/l)	28.6	28.2	30.1	300mg/l以下
蒸発残留物(mg/l)	401	404	373	500mg/l以下
pH	7.69	6.92	6.81	5.8以上8.6以下
色度	15	—	4	5度以下

硫酸アルミニウム 250 mg/l 以上に最適添加率があり、またA工場に比し COD 除去率が高く、色度除去率が低かった。同様の比較を PAC を用いて行ったところ、最適添加率はA工場 40 mg, B工場 50 mg と接近したが、最高除去率は硫酸アルミニウムの場合と同様の違いを示した。

3.7 高次処理水質

PAC 処理水、硫酸アルミニウム処理水の水質を2次処理水、上水基準¹³⁾と比較して示す（第4表）。大腸菌群数、リンなどの項目を除くと全体としては上水基準のレベルに達していた。凝集沈澱による高次処理では窒素成分の除去効果が殆んどないことが示された。

4. 考 察

凝集沈澱法によりビール工場2次処理水を高次処理でできることが示された。とくにリン、色度、濁度についてはほぼ100%除去できた。これはこれ迄の報告と一致する。しかし窒素成分の除去には必要な場合他の除去機構の処理方法が必要である。PAC 添加率に対する COD, リン他、色度、濁度などの除去率の違いは各成分の除去機構が違うことを示唆している。COD ではただか50%の除去率であり、しかも過剰添加でフロックが小さくなると共に急激に除去率も下がるのは、COD が多成分から成りかつフロックへの緩い吸着によって除去されていることを示す。一方リンでは100%の除去率を示すと共に過剰添加でも除去率の低下が少いのは不溶性リン酸塩がフロック中に強く結合しているためと思われる。COD 除去が主目的の時にはフロック形状を指標とした精確な凝集剤添加が必要である。

無機凝集剤と有機高分子凝集剤との併用でフロックの沈降性が向上するが COD の除去率は低下するのは、未反応高分子凝集剤が COD 成分となってしまうためであろう。このような稀薄成分溶液処理では高分子凝集剤を

併用する意味はないようだ。

凝集沈澱法により上水基準に近い水質の処理水を得られることが示された。しかし、実用化にはさらに高度な処理のため他の原理との組合せが必要である。

5. 要 約

ビール工場の活性汚泥法処理排水の凝集沈澱法による高次処理の可能性を検討するためビーカーテストによる予備評価試験を行った。リン、濁度、色度は無機凝集剤による凝集沈澱によりほぼ 100% 除去されるが、COD は 50% 程度しか、又窒素成分は殆んど除去されなかった。無機凝集剤の中ではアルミニウム塩、とくにポリ塩化アルミニウム (PAC) が優れていた。一方、有機高分子凝集剤は沈降促進効果はあるが、汚濁除去には殆んど寄与しなかった。アルミニウム凝集剤の添加率 0.3~0.5 mM/l の範囲でリンの除去率 100% となり、一般的な値と一致した。

文 献

- 1) K. H. ROSENWINKEL, C. F. SEYERIED : *Brauwelt*, 124 1229 (1984)
- 2) T. SASAHARA : *European Brewery Convention Proc. 16th*, 313 (1977)
- 3) T. SASAHARA, K. KITAMURA, T. OGAWA : *Brauwissenschaft*, 35 95 (1982)
- 4) T. SASAHARA, H. ISHIDA, M. KATO : *Monatschr Brauwiss*, 37 121 (1984)
- 5) K. H. ROSENWINKEL, C. F. SEYFRIED : *Brauwelt*, 124 1263 (1984)
- 6) 上水試験方法, 日本水道協会 (1978)
- 7) *Standard Methods for the Examination of Waste and Wastewater 16th*, American Public Health Association, Washington, D. C. (1985)
- 8) J. F. FERGUSON, T. KING : *J. Water Pollt Control Fed.*, 49 646 (1977)
- 9) 美坂康有 : 化学と工業 36 358 (1983)
- 10) 吉野善弥 : 化学工学 33 120 (1969)
- 11) 井出哲夫 : 水処理工学 p. 58 技報堂 (1976)
- 12) T. SASAHARA, N. MITSUYA, A. NOSHIRO, T. ONAKA : *Brauwissenschaft*, 35 302 (1982)
- 13) 昭和 53 年厚生省令第 56 号