

原著論文

食料品製造業排水におけるリンの除去

－あん類製造業における排水処理の事例－

志水 信弘，松尾 宏，永淵 義孝，岩本 眞二

有明海の全窒素，全リンに関わる環境基準の水質類型の指定が行われたことから，福岡県流入域から排出される窒素，リンの削減が必要となった．そこでリン除去における生物処理と物理化学処理の併用の有効性と問題点に注目し，排水中のリン濃度の高いあん類製造業の排水を対象にリンの除去に関する実態調査を行った．活性汚泥法における凝集剤添加のリン除去に関する効果を検討するため，凝集剤（硫酸ばん土）の低添加時（1.7kg/日）または高添加時（7.8kg/日）に調査を行った．その結果，凝集剤の低添加時ではリンを効率的に除けなかったが，リン排出量に見合う量の凝集剤を添加することにより排水中から効率的にリンが除去された．その際に適正な凝集剤の添加がなされていることを確認する指標として，汚泥中に含まれるアルミニウムに対するリンのモル比が常に1より高くすることが望ましいことが明らかになった．またリン除去に要する排水処理コストのうち，約33%が品質改良剤の使用に起因することが分かった．

〔キーワード：リン，凝集剤，排水処理，あん類製造業，〕

1 はじめに

平成12年度に有明海の全窒素，全リンに関わる環境基準の水質類型の指定が行われた．そのため，有明海の富栄養化防止に関わる総合対策が急がれており，事業場からのリン排出について調査，研究及び対策が必要とされている．このような状況の中，県内のあん類製造業者における生物処理施設での凝集剤添加によるリン除去方法について，技術的相談を保健所から当研究所が受けた．

食料品製造業からの排水は比較的リンの排出が高いことが報告されている^{1), 2), 3)}．また多くの食料品製造業では作業効率や品質の向上のために品質改良材を使用している．これらの品質改良材は，多量の栄養塩類を含むリンや窒素の化合物であり，使用後は排水中に排出される³⁾．しかしながらリンを除去するための高度処理は，設

備コストを増大させるため行われていないことが多い．今回の相談事例のような事業場においては，リンの排出量を削減するために一般的に行われている生物処理とともに凝集剤などを用いる物理化学処理を併用することが設備コスト的に有効である．

そこで今回，生物処理施設で物理化学処理の併用を試行中のあん製造業事業場について，リンの除去に関する実態調査を行った．さらに，リン除去における生物処理と物理化学処理の併用の有効性と問題点について検討し，リンの除去能力の適正な維持管理に重要な指標について考察した．

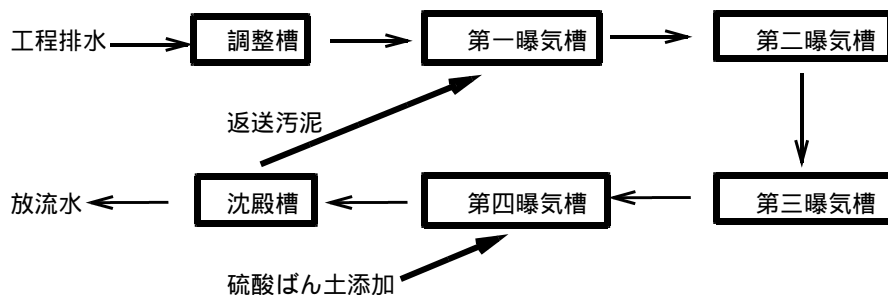


図1 排水処理工程

2 調査方法

2・1 工場及び排水処理施設の概要

工場では、原料の小豆及び白豆（3種）から生あん及び練りあんを約10トン/日製造しており、豆の浸漬工程においては、無機リンを主成分とする品質改良材（メタリン酸ナトリウム25%，ポリリン酸ナトリウム45%，ピロリン酸四ナトリウム25%，重炭酸水素ナトリウム5%を含有する）を5kg/日使用していた。排水は、図1に示す矢印の順序で活性汚泥法により処理していた。凝集剤は、硫酸ばん土溶液（酸化アルミニウムとして8重量%を含有する）を第四曝気槽に添加していた。平均排水量は、200m³/日であり、放流水中リン濃度に関する自主基準値は5mg/lであった。なお、図1以降の図中では図1の数字を用いて各処理工程を略記する。

2・2 調査及び分析方法

試料については、図1に示す各処理工程から、凝集剤の低添加時（約1.7kg/日、以降凝集剤添加量を含有アルミニウム重量として表す）及び高添加時（約7.8kg/日）に各1回、ポリピンに採水した。各曝気槽の試料については3000rpm（ローター、クボタRA-288/6）、3分間遠心分離した後、その上澄みを水試料とし、沈殿物を汚泥試料とした。水試料については、以下の項目を分析した。硫酸イオン、硝酸イオンは、試料水をメンブレンフィルター（ADVANTEC、0.20μm）により濾過したものをイオンクロマトグラフ（横河、IC-7000）により分析した。全リン及びリン酸態リン、工場排水試験方法に従い分析した。溶解性アルミニウムは水試料に硝酸を加え煮沸後、ICP発光分析装置（Perkin Elmer、OPTIMA3000）により分析した。汚泥については固形分率及び全リンを下水試験方法に従って分析した。汚泥中の全アルミニウムは、汚泥約1g（湿重量）に硝酸5ml、過酸化水素水6mlを加え、マイクロウェーブ分解（Perkin Elmer、MULTIWAVE open、B30MC09A）を行い、50mlに定容後、ICP発光分析装置により分析した。

3 結果と考察

図2に各処理工程水上澄み液について凝集剤の低添加時及び高添加時の全リン及びリン酸態リン濃度を示す。なお、以降の図には低添加時のグラフにはL、高添加時にはHと表記する。また、図3には汚泥中のリン濃度について、図4に硫酸及び硝酸イオン濃度を示す。

3・1 凝集剤の低添加時におけるリン等の挙動

図2に示すように調整槽中の全リン濃度は、約30mg/lであった。調整槽中では、全リンの3分の1がリン酸態

であったが、第一曝気槽でほとんどすべてがリン酸態リンに変換されていた。さらに、第一曝気槽から処理工程が進むにつれて、処理工程水上澄み液の全リン濃度は徐々に低下していた。それに伴い、汚泥中の全リン濃度は第一曝気槽から第二曝気槽に移行した時点で上昇しており、水質から汚泥へのリンの移行が示されていた。また、第三、第四曝気槽の工程水中の全リン濃度はあまり変化せず、比較的高い値（20mg/l前後）であった。図4に示す通り第三、第四曝気槽では、硝化反応によると思われる硝酸イオンが増加していることから、生物処理による有機物の除去がほぼ完了していると推察された。このことから、同処理のみによる有機物代謝に伴う生物体へのリン取り込みによるリン除去は限界であった。

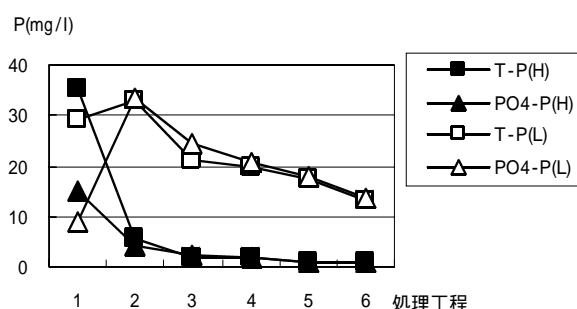


図2 処理水中のリン濃度

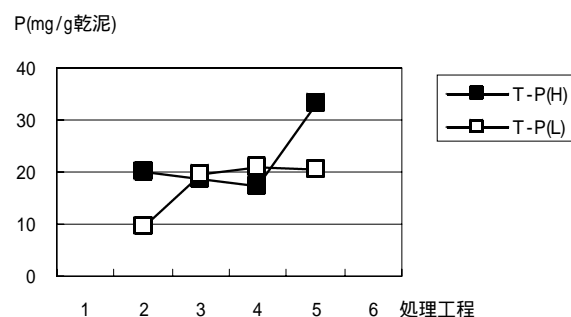


図3 汚泥中のリン濃度

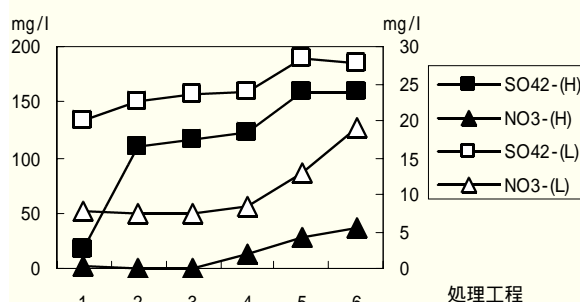


図4 処理水中の各イオン濃度

このときの第二曝気槽以降の汚泥中のリン濃度は、約20mg/g乾泥であり、過去に報告されている食品製造業排水処理施設の活性汚泥中のリン濃度⁴⁾（9.5～15mg/g）に

比べて若干高かった。これは、活性汚泥処理に加えて凝集剤を添加する物理化学処理を併用していたためと考えられる。このことから、凝集剤添加は若干の効果を発揮していたと思われるが、排水中のリンを処理するには添加量が不十分であると考えた。

そこで排水中のリンがリン酸態リンとして、 $Al^{3+}+PO_4^{3-}$ $AlPO_4$ の反応式に従い不溶化物(リン酸アルミニウム)を生成し汚泥中に除去されると仮定して凝集剤の添加必要量を算出した。第四曝気槽中の全リン濃度を約20mg/lから5mg/lに低下させるために除去するリン量は、日平均排水量200m³と濃度の差分15mg/lの積から3kg/日と推計された。このリン量の処理に必要な凝集剤は、アルミニウム重量換算で4.3kg/日であり、低添加時での投入量1.7kg/日と合わせ、総計6kg/日以上凝集剤を添加する必要があった。さらに排水中リン濃度を1mg/l以下にするためには、凝集剤を7.1kg/日以上添加しなければならないと推計された。

3・2 凝集剤の高添加時におけるリン等の挙動

図2に示すように低添加時同様、調整槽中の全リン濃度は約30mg/lであった。凝集剤の添加量を7.8kg/日に増加し処理を行った結果、各曝気槽のリンは低添加時とは異なり第一曝気槽中で急速に低下し(5.4mg/l)、沈殿槽では約1mg/lにまで低下していた。また図3に示す通り汚泥中のリン濃度は、凝集剤の添加が行われている第四曝気槽において増加していた。処理工程排水及び汚泥中のアルミニウム濃度の結果について、それぞれ図5、図6に示す。図5に示すように処理工程上澄み液中のアルミニウム濃度は、高、低添加時ともに0.1mg/l以下の低濃度であり差異はあまり見られなかった。

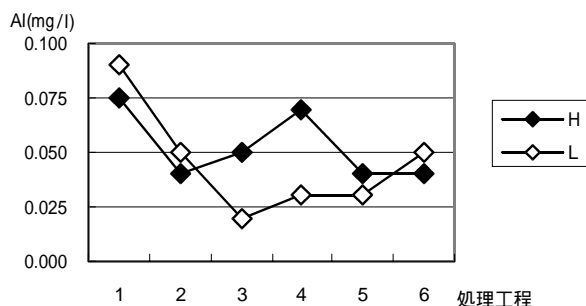


図5 処理水中のアルミニウム濃度

しかしながら図6に示す通り、低添加時と比較し高添加時には濃度にして約5倍量のアルミニウムが汚泥中に含まれていた。処理水中ではなく汚泥中のアルミニウム濃度に差が見られたことから、添加された凝集剤中のアルミニウムは、その多くが汚泥と挙動をともにしていると考えられた。これは、アルミニウムが水酸化アルミニ

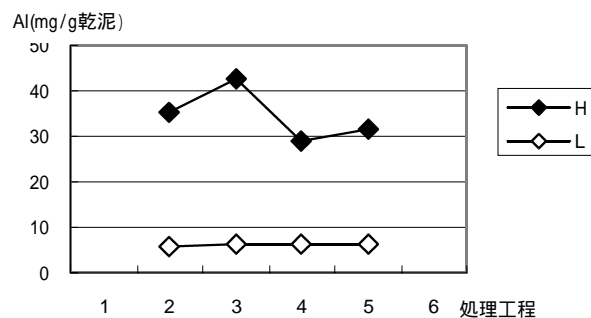


図6 汚泥中のアルミニウム濃度

ウム等を形成し汚泥中に取り込まれる現象として知られている⁵⁾。つまり、第四曝気槽中の添加後の過剰アルミニウムは汚泥中に取り込まれ汚泥とともに第一曝気槽に返送後、各処理段階でリン酸とともにリン酸アルミニウムを形成しているものと考えられた。仮に、各処理段階でリン酸アルミニウムが形成されているならば、処理が進む毎に余剰アルミニウムはリン酸アルミニウムに変わりアルミニウムに対するリンのモル比が低下すると仮定し、汚泥中のアルミニウムとリンのモル比を計算した。

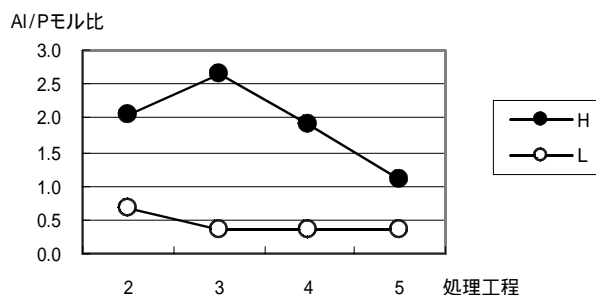


図7 汚泥中のAl/Pモル比

図7に示すように、アルミニウムとリンのモル比は、高添加時では最初2前後であったものが、処理段階を経る毎にリン酸アルミニウム中の理論モル比1へと低下していた。さらにこの値は、高添加時では常に1より大きく、低添加時では1を下回っていた。つまり効率的にリンが除去されている場合は、汚泥中のアルミニウムとリンのモル比は、リンの全量がリン酸アルミニウムとして形成された場合の理論値1より常に大きかった。また、リンの除去が効率的に行われているか否かを判断する指標として、汚泥中のアルミニウムとリンのモル比が有効であることが分かった。

3・3 処理コスト

今回使用されていた凝集剤は、アルミニウムが酸化アルミニウムとして8重量%を含有している硫酸アルミニウム溶液であり、価格は70円/kgであった。そこで、低添加時(1.7kg/日)及び高添加時(7.8kg/日)の凝集剤

添加量から実際の薬品代に関わる使用コストを計算した。20日/月操業したとして、低添加時で約30000円/月、高添加時で約140000円/月であった。

このとき、豆の浸漬工程中で品質改良材としてリン酸が一日に約5kg使用されていた。このリン量を処理する凝集剤量は2.6kgに相当し、この使用量は高添加時の使用量の約33%を占めていた。つまり品質改良剤は、浸漬工程でのみ使用されているが、凝集剤の使用量を増加させ、薬品代に関わる排水処理コストを上昇させていると推察された。このことから、品質改良材の使用量の低減化により、排水処理コストが低減化できると考えられた。

4 まとめ

食料品製造業排水のうち、あん類製造業排水における生物処理施設での凝集剤添加によるリン除去に関して以下のことが明らかになった。1)生物化学的排水処理施設において凝集剤添加の併用は、効率的にリンの除去が可

能であった。2)凝集剤添加量の最適値を評価する指標は、汚泥中のアルミニウム・リンモル比が重要であった。3)薬品代に関わる排水処理コストに占める品質改良材の寄与は大きかった。また、工程の見直しによる品質改良材の使用量適正化により、リンの排出量及びコストの削減が可能であると考えられた。

5 文献

- 1) 中島ら：全国公害研会誌。8, 1, 11-16, 1983。
- 2) 藤村ら：用水と廃水。38, 9, 18-23, 1996。
- 3) 藤村ら：千葉県水質保全研究所年報。平成5年度, 63-66, 1994。
- 4) 藤村ら：千葉県水質保全研究所年報。平成6年度, 47-50, 1995。
- 5) 岡田光正：第25回日本水環境学会セミナー講演資料集, 1995。

The removal of phosphorus from the waste water of bean paste manufacture

Nobuhiro SHIMIZU, Hiroshi MATSUO, Yoshitaka NAGAFUCHI and Shinji IWAMOTO

Fukuoka Institute of Health and Environmental Sciences,
39 Mukaizano, Dazaifu, Fukuoka 818-0135, Japan

The amount of nitrogen and phosphorus excretion needs to be reduced in catchment areas in Fukuoka prefecture due to the environmental quality standards of total nitrogen and phosphorus in the Ariake sea, settled in 1999. In this study, we investigated the effects of biochemical and physico-chemical treatments on the removal of phosphorus from the waste water of a bean paste factory, and discussed the problems involved in the treatments.

To evaluate the effects of doses added to waste water using the activated sludge method, two different doses, a low one of 1.7 kg/day and a high one of 7.8 kg/day were added. The low dose did not effectively eliminate phosphorus. However, phosphorus was efficiently removed when the dose of the coagulating agent was matched to the amount of excreted phosphorus. Moreover, it was found that the ratio of the molar concentration of phosphorus to that of aluminum in the sludge must always be kept above 1 as an indicator of the proper dose of agent. The cost of the conditioning agent was valued as 33% of the total expense of waste water treatment.