

水産加工廃水の凝集処理

室蘭工業大学 正会員 穂積 準
室蘭工業大学 正会員 渡部公治

1. はじめに

我国では、ねり製品やくん製品等の製造からハム・ソーセージやかん詰製造に至るまで多種多様な水産加工業が発達している。とくに北海道においては、すり身工場を中心とする約2500もの水産加工場があり、重要な産業の一つとなっている。この様な種々の水産加工場から排出される廃水は、たんぱく質や油類等の有機物を多量に含み、C.O.DおよびB.O.Dが数千ppm、ときには数万ppmにも達し、いちじるしく汚濁度の高い廃水である。これに加えて、加工魚種が季節により異なるために汚濁成分が一定せず、また1日のうちでも排水量およびその水質が大幅に変動する。このため、水産加工廃水の処理はきわめて困難であるとされている。従来、水産加工廃水はほとんど規制がなされないままに河川や海域に放流されていたが、昭和46年に公布された水質汚濁防止法に基づき、暫定規程による第1次の規制を経て現在は第2次の規制がなされている。さらに、昭和51年6月以降はより厳しい一般排水基準が課せられることになっている。ハム・ソーセージやかん詰製造等を除けば、水産加工業は一般に零細な企業が多く、廃水処理対策において深刻な問題に直面している。

水産加工廃水の処理としては、一般に加圧浮上法や活性汚泥法あるいはこれ等を組み合わせた方法が考えられているが、その処理に関する研究事例が少なく十分な資料が得られていない。現在のところ、一般排水基準を満足する処理技術は確立されていないと言って過言ではなく、早急にその処理に関する基礎的な資料を集積し、簡単かつ経済的な処理技術の確立が要求されている。そこで筆者等は簡単かつ経済的な凝集沈殿法および加圧浮上法による処理を採り上げ、その処理限界について検討を行なってきたが、凝集沈殿処理における原水濃度、凝集剤量および系のPHの影響について若干の知見を得たので報告したい。

2. 実験内容および方法

水産加工廃水の凝集処理において、凝集剤注入率および系のPHとC.O.DおよびB.O.D.除去との関係が原水濃度によってどのように変化するかを検討するために次のような実験を行なった。水産加工廃水の処理は一般にPH 5.0 付近で行なわれているので、まず系のPHを5.0に固定し、種々の原水濃度に対して凝集剤注入率を変化させた場合の除去特性について調べた。次に、実際の廃水処理においては系のPHを5.0に厳密にコントロールすることができないので、系のPHが変化した場合の除去特性について検討するために、各原水濃度に対して一定量の凝集剤を添加し、系のPHを変化させて実験を行なった。これ等の実験と併せて、水産加工廃水の汚濁成分の凝集処理による除去限界粒子径を求めるための実験を行なった。

供試水は、頭、骨、表皮および内臓を取り除いて細断したタラの肉を水道水に採り、ミキサーで完全に粉細した後、さらに水道水で所定の濃度となるように希釈したものをを用いた。供試水のC.O.D.は1500ppm から9000ppmの間で6段階に、B.O.D.は500ppmから3500ppmの間で6段階に変化させた。また、凝集剤としてはこの種の廃水に対して一般に用いられている塩化第2鉄を使用した。

実験はI社製6連掛ジエスターを用いて次のような手順で行なった。6個のビーカーに一定濃度の供試水を1ℓずつ採り、凝集剤注入率および系のPHが所定の値となるように塩化第2鉄およびIN-NaOH溶液あるいはIN-HCl溶液を添加する。次いで150rpmの急速攪拌を3分間行ない、その後50rpmでの緩速攪拌を30分間行なって、30分間静置沈降させた後、上澄水のC.O.D.およびB.O.D.を測定した。C.O.D.の測定は重クロム酸カリウム法、B.O.D.の測定は希釈法によった。また、汚濁成分の粒度組成はミリポアフィルターを用いて測定した。

3. 実験結果および考察

PHを5.0に固定し、種々の原水濃度に対して凝集剤注入率を変化させた場合の処理水のC.O.DおよびB.O.Dを示すと、それぞれ図-1および図-2のようである。本実験では、供試水の浮遊物質濃度が高いにもかかわらず、濁質除去等の場合に比して凝集剤注入率が極く低い領域においても比較的高いC.O.DおよびB.O.D除去が得られている。ただし、この場合には生成されたフロックが小さく、沈降に長時間を要することが観察された。

図-1、2から明らかなように、各原水濃度に対して凝集剤注入率を増してゆくと、処理水のC.O.DおよびB.O.Dは漸減し、ある注入率において最大の除去が得られ、その後処理水のC.O.DおよびB.O.Dは再び高くなる。さらに、注入率を増すと、処理水のC.O.DおよびB.O.Dは急激に高くなり除去効果がいっどるしく悪くなる。

図-1および図-2から最大の除去率が得られる最適注入率を求め、原水のC.O.DおよびB.O.Dに対してプロットすると、それぞれ図-3および図-4の実線のようなものである。図中の破線は同様にして求めた最適注入率における処理水のC.O.DおよびB.O.Dと原水濃度との関係を示したものである。最適注入率とは原水濃度 C_0 の増大とともに高くなり、両者の間には $y = aC_0^b$ の指数関数で示される関係がある。この場合、原水濃度が2倍になると凝集剤量は2倍より若干多く必要となり、濁質除去の場合と逆の関係を示している。また、最適注入率における処理水のC.O.DおよびB.O.Dは原水濃度とともに高くなるが、除去率としては若干良くなっている。しかしながら、すべての原水濃度に対して処理水のC.O.Dは120 ppmを上回り、一般排水基準を満足しない。また、B.O.Dについても5/4 ppmの極く低濃度の原水の場合を除けば、処理水のB.O.Dはいずれも一般排水基準120 ppmを上回っている。

凝集処理のみによって一般排水基準を満足し得ないが、ここでは85%以上のC.O.DおよびB.O.D除去率が得られる凝集剤注入率の範囲を適正注入率と考え、図-1および図-2からその範囲を求めて、原水濃度に対してプロットすると図-5および図-6のようである。図の斜線部分が適正注入率範囲を示し、それより左側では凝集剤注入率が低くすぎ、それより右側では過剰注入となることを示す。最適注入率の場合と同様に、適正

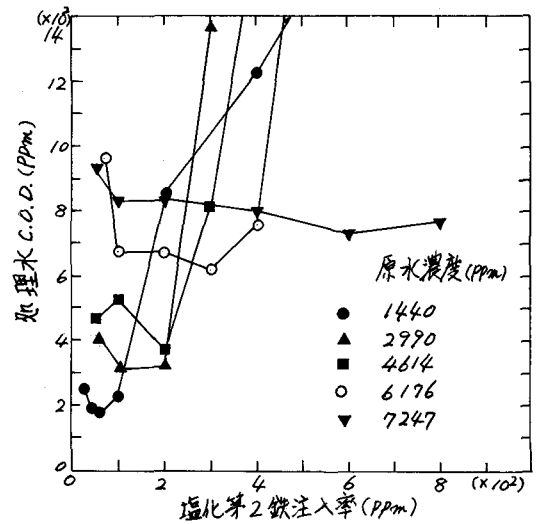


図-1 凝集剤注入率と処理水C.O.Dの関係

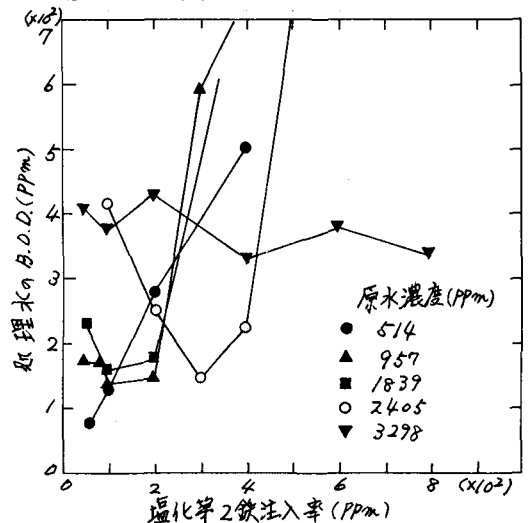


図-2 凝集剤注入率と処理水B.O.Dの関係

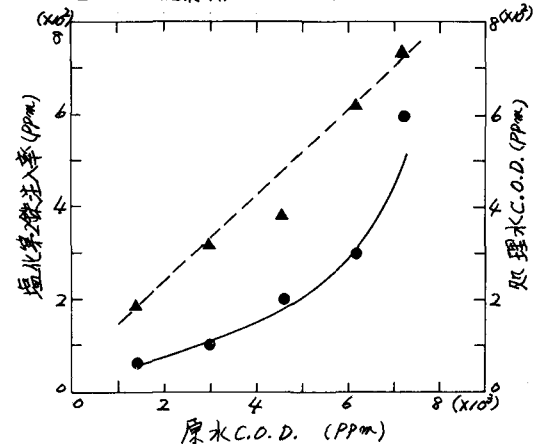


図-3 最適注入率とC.O.D.の関係

注入率も原水濃度の増大とともに高注入率領域へ移行するが、原水の濃度変化に伴う適正注入率の上限側の変化は原水の濃度変化に伴う適正注入率の下限側の変化よりもはるかに大きい。すなわち、原水濃度の増大とともに適正注入率の範囲が高注入率側へ、いちぢるしく拡大している。

これらの結果について考察すると次のようである。

通常、凝集処理において必要とされる凝集剤量は、(1) 除去の対象としている粒子の界面動電位(ζ-電位)を凝集臨界ζ-電位の範囲にまで持ち来し、粒子相互の結合を可能ならしめるに必要な量と、(2) 攪拌等の水流の乱れによるせん断力に打ち勝って粒子相互の結合を維持あるいは補強し、所要の大きさにまでフロックを成長させるに必要な量とによって決定される¹⁾。凝集剤として用いられる多価金属塩は水中では加水分解反応を起して、正の電荷を有する種々の形態の、溶解性もしくは不溶性の水酸化重合物として存在する。このうち、不溶性の水酸化重合物は界面動電位を変化させる作用と粒子間の結合を維持・補強する両作用をなす。ただし、その界面動電位変化能力は溶解性のものに比していちぢるしく劣る。水中における水酸化重合物の形態、荷電状態およびその存在割合は添加薬品濃度、水のPHおよび温度等によって異なる。Matijevic等²⁾は硝酸第2鉄を用いた実験で、 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^{+}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{OH})_5^{3+}$ の水酸化物の存在を想定して、種々のPHにおけるこれら水酸化重合物の存在割合を求め、PH 4.5では $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{OH})_5^{3+}$ といった水酸化重合物は存在しないことを示している。また、Stumm等³⁾は弱酸性水溶液中では重合化が進んで不溶性の第2鉄の重合物粒子が形成されることを示している。図-7は水道水に塩化第2鉄を100 ppm ~ 1400 ppm 添加して0.5 N-NaOH溶液を用いて滴定した場合の滴定曲線を示したものである。注入率100 ppmではPH 4.2 ~ 4.7、注入率600 ppmではPH 3.5 ~ 4.2、その他の注入率ではPH 3 ~ 4の間で大きな緩衝能力を有しており、このPH範囲で凝集剤と添加したOHイオンとの間に反応が進行し、第2鉄の水酸化重合物が生成されていることを示している。観察によると、滴定曲線の立ち上り点付近で水酸化重合物粒子の急激な生成がみられた。これらのことから、PH 5.0以上では第2鉄の水酸化重合物はその大部分が不溶性の重合

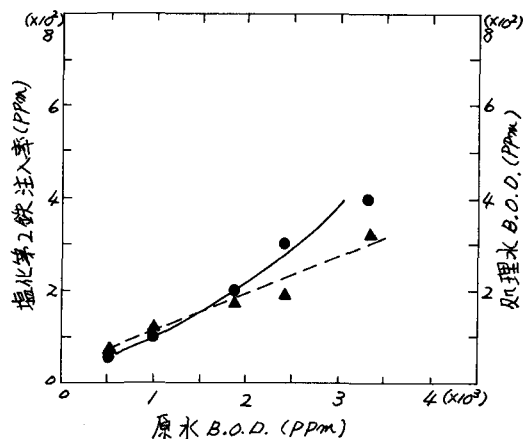


図-4 最適注入率とB.O.D.の関係

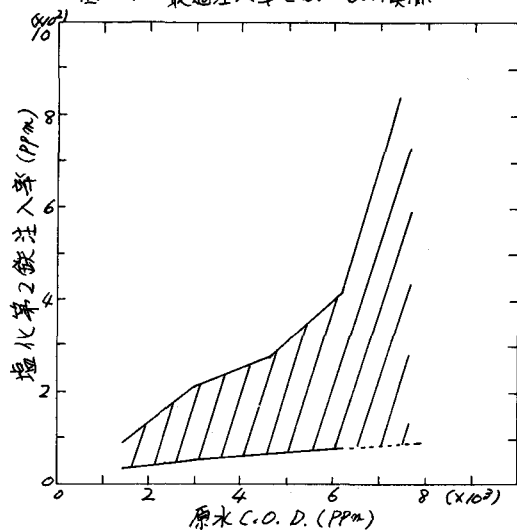


図-5 適正注入率範囲と原水C.O.D.の関係

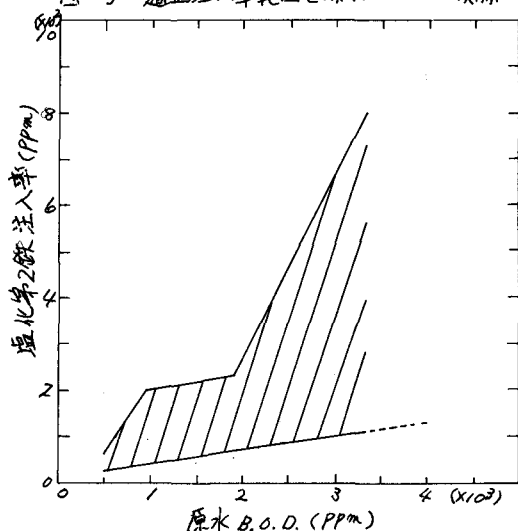


図-6 適正注入率範囲と原水B.O.D.の関係

物となっているものと考え、したがって、この場合の凝集現象は第2鉄の不溶性水酸化重合物および除去対象粒子の存在量とその荷電状態によって説明し得よう。

その表面が負に帯電している濁質粒子等に対しては界面動電位を低下せしめるための薬品量と結合剤として作用する薬品量とが要求される。これに対して水産加工廃水の場合には、除去対象の主成分がたん白質粒子であり、その等電点がPH5.0付近にあるので、粒子の界面動電位を低下せしめる必要はない。したがって、粒子相互の結合を補強するに足るだけの結合剤を与える凝集剤量を注入すればよいので、水産加工廃水に対しては凝集剤注入率が低い領域においても高い除去効果が得られるものと考えられる。ただし、結合剤として作用する水酸化重合物の量が不足すると、攪拌による水流のせん断力が粒子間の結合力を上回るに至り、粒子はより大きなフロックに成長しえない。さらに粒子間の結合力を増大させ、容易に分離し得る大きさにまでフロックを成長させるためには、凝集剤注入率を増さなければならない。また、原水濃度の増大に伴って除去対象粒子の個数が多くなると、結合剤の量もそれに成りて増大させなければならない。図-3～図-6にみられる原水濃度と最大注入率あるいは適正注入率の下限との間の関係はこのことによる。ただし、原水濃度と最適注入率との関係が濁質除去の場合のそれと異なるのは、除去対象粒子の界面電氣的な性質の相違の他に、原水濃度によって除去率が異なっており、除去されたたん白質粒子の粒度組成が相違していることによるものと考えられる。適正注入率の範囲を越えてさらに凝集剤を注入すると、たん白質粒子の表面の大部分が水酸化重合物によって被覆されるようになる。このような状態に至ると、水酸化重合物は結合剤としての作用をなさなくなり、粒子はファン・デル・ワールスの吸引力のみによってその結合を維持しなければならぬ。さらに、水酸化重合物の量が過剰に存在する場合には粒子の界面動電位は凝集臨界 ζ -電位を上回るに至り、正電荷同士の反発力がファン・デル・ワールスの吸引力よりも大きくなり、粒子は結合し得なくなる。したがって、凝集剤注入率が過剰になると、除去効果はかえって悪くなる。

次に、種々の原水濃度および凝集剤注入率に対して系のPHを変化させた場合の結果について述べる。C.O.D.およびB.O.D.に対してほぼ同じ結果が得られているので、ここではC.O.D.に対する結果を例にとって示すこととする。得られた結果の1例を示すと、図-8、9および10のようである。図-8は原水のC.O.D.2990ppmに対して塩化第2鉄を100ppmおよび200ppm注入した場合の結果である。また図-9は原水のC.O.D.6180ppmに対して塩化第2鉄を100ppm、300ppmおよび400ppm注入した場合の結果を示す。同様に図-10は原水のC.O.D.7250ppmに対して塩化第2鉄を400ppm、600ppm、1000ppmおよび1600ppm注入した場合の結果である。これらの図から85%以上のC.O.D.除去率が得られる適正PHの範囲を求めると、図9に示すようである。

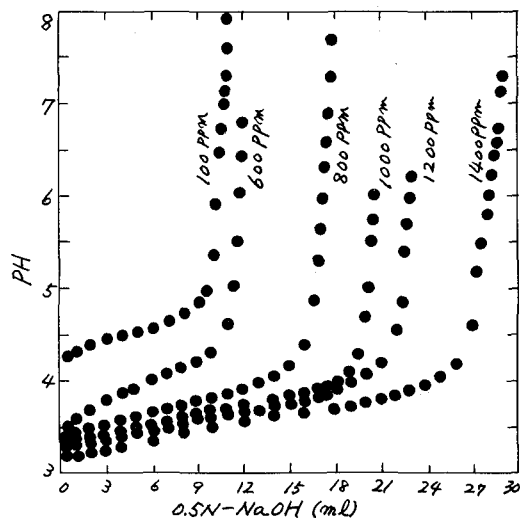


図-7 NaOH 溶液による滴定曲線

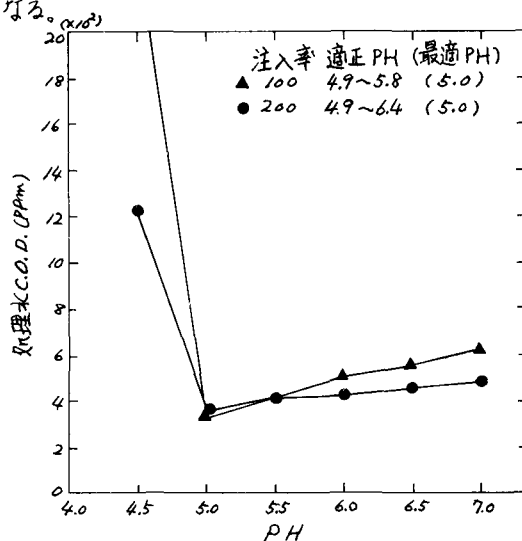


図-8 系のPHと処理水C.O.D.の関係

また、図中のカッコ内の値は同様にして求めた最大の除去率が得られる最適PHを示したものである。原水のC.O.D. 7250 ppmに対して塩化第二鉄を1000 ppmおよび1600 ppm注入した場合を除けば、適正PHの下限はいずれも4.8~4.9程度でほとんど変化しない。一オ、適正PHの上限は凝集剤注入率の増大とともに高PH側へ移行し、凝集剤注入率が高い程、適正PHの範囲が広がる。原水のC.O.D. 7250 ppmに対して凝集剤を多量に注入した場合には適正PHの下限も高PH側へ移行している。また、図-9および図-10にみられるように、凝集剤注入率の増大とともに最適PHは5.0から外れて高PH側へ移行し、この最適PHにおける処理水のC.O.D.は凝集剤注入率の増大とともに減少している。しかしながら、いずれの場合も処理水は一般排水基準120 ppmを満足していない。

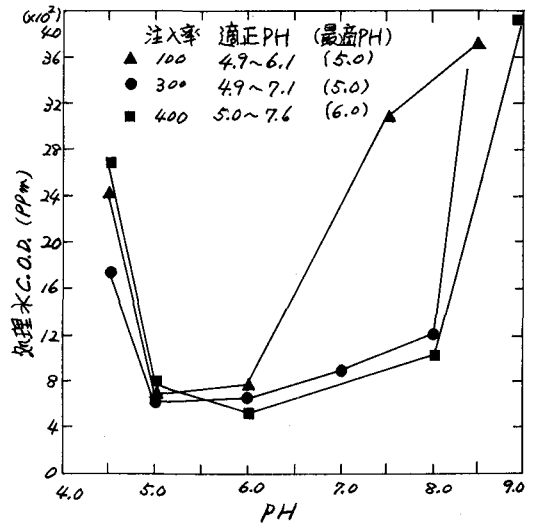


図-9 糸のPHと処理水C.O.D.の関係

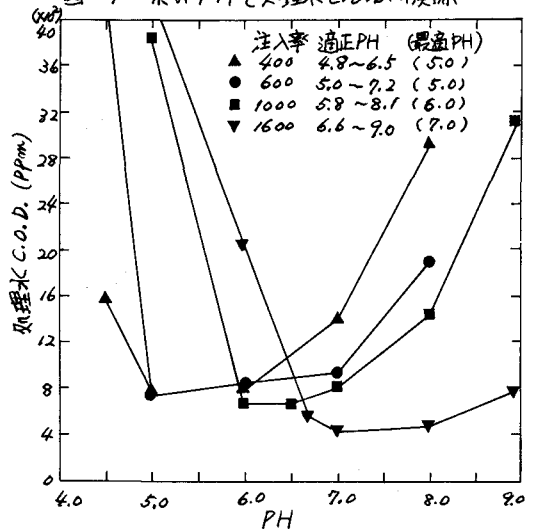


図-10 糸のPHと処理水C.O.D.の関係

糸のPHを変化させた場合の凝集現象に対しては、不溶性の金属水酸化重合物の存在量とその荷電状態の他に、除去対象のたん白質粒子の荷電状態のPHによる変化を考慮しなければならない。たん白質粒子はその等電点PHよりも酸性側では正に帯電し、等電点PHよりもアルカリ側では負の電荷を帯び、PHの増大とともにその界面動電位の絶対値は大きくなってゆく^{4,5)}。したがってPH 5.0以下ではたん白質粒子および金属水酸化重合物はともに正電荷を有している。また、このPH領域では水酸化重合物の界面動電位は比較的高い。その結果、両粒子は互いに反撥し合って結合し得ないので、適性PHの下限は大きく変化し得ないものと考えられる。また、凝集剤注入率がいちだしく高くなると、水酸化重合物の量が過剰となるので、高注入率の場合にはPH 5.0附近でも粒子は結合し得なくなる。この場合、糸のPHを高くすると、たん白質粒子は負に帯電して水酸化重合物をその表面に吸着し得るようになる。同時に、水酸化重合物の界面動電位変化能力も糸のPHの増大とともにさらに低下する。そこで、水酸化重合物を吸着したたん白質粒子の界面動電位が凝集臨界一電位の範囲内に持ち来なされるまでPHを高めれば、粒子は凝集するに至る。以上のことから、原水濃度7250 ppmに対して凝集剤を1000 ppm以上注入した場合の、適正PHの下限の高PH側への移行を説明し得よう。また、凝集剤注入率の増大に伴う適正PHの上限の高PH側への移行は、高PHにおける水酸化重合物の界面動電位変化能力の低下を濃度の増大によって補う結果であると考えられる。

最後に、凝集処理における除去限界粒子径について述べる。表-1, 2, および3の上欄はそれぞれC.O.D. 1725 ppm, 4530 ppm, および7230 ppmの原水のC.O.D.成分に関する粒度組成を示したものである。また、各表の下欄はそれぞれの原水に対して糸のPHを5.0, 5.0および6.5に調整し、凝集剤をそれぞれ60 ppm, 200 ppmおよび1200 ppm注入した場合の処理水のC.O.D.成分の粒度組成を示したものである。

原水濃度 1725 ppm の場合には、原水の全 C.O.D. 成分のうち 0.1μ 以下の粒子の存在割合は 21% (C.O.D. で 360 ppm) で、 1.0μ 以下の粒子は 24% であり、76% が 1.0μ 以上の粒子である。これに対して処理水の全 C.O.D. 220 ppm のうち、190 ppm すなわち 85% が 0.1μ 以下の粒子で、10% が 1.0μ 以上の粒子である。また、原水濃度 4530 ppm の場合には、原水の全 C.O.D. 成分のうち、830 ppm すなわち 18% が 0.1μ 以下の粒子で、74% が 1.0μ 以上の粒子であり、一方、処理水の全 C.O.D. 463 ppm のうち、390 ppm すなわち 85% が 0.1μ 以下の粒子で 7% が 1.0μ 以上の粒子である。同様に、原水濃度 7330 ppm では、原水の全 C.O.D. 成分のうち、 0.1μ 以下の粒子の示す C.O.D. は 690 ppm で約 9.5%、 1.0μ 以上の粒子が 76% 存在し、一方、処理水の全 C.O.D. は 650 ppm で、 0.1μ 以下の粒子の存在割合は 90% で、 0.1μ から 0.45μ の間の粒子が約 9% で、 1.0μ 以上の粒子はほとんど存在しない。いずれの場合も処理水中には 0.1μ 以上の粒子が若干存在するが、その量は比較的少なく 10% 前後である。したがって、 0.1μ 以上の粒子はほぼ完全に除去し得るものと考えられる。また表-1 および 2 にみられるように、処理水中の 0.1μ 以下の粒子の示す C.O.D. は原水中の 0.1μ 以下の粒子の示す C.O.D. のほぼ 50% 程度であり、 0.1μ 以下の粒子もかなり除去されている。したがって、凝集処理における除去限界粒子径は $10^5\text{cm} \sim 10^6\text{cm}$ 程度と考えられる。

表-1. C.O.D. 成分の粒度組成 ($\text{FeCl}_3 60, \text{PH} 5.0$)

試料 \ 粒度	1.0μ 以下	0.45μ 以下	0.1μ 以下
原水 C.O.D.	414 ppm	367 ppm	359 ppm
1725 ppm	24.0 %	21.3 %	20.8 %
処理水 C.O.D.	200 ppm	195 ppm	187 ppm
220 ppm	90.9 %	88.6 %	85 %

表-2. C.O.D. 成分の粒度組成 ($\text{FeCl}_3 200, \text{PH} 5.0$)

試料 \ 粒度	1.0μ 以下	0.45μ 以下	0.1μ 以下
原水 C.O.D.	1158 ppm	993 ppm	830 ppm
4528 ppm	25.6 %	21.9 %	18.3 %
処理水 C.O.D.	429 ppm	395 ppm	389 ppm
463 ppm	92.7 %	85.3 %	83.2 %

表-3. C.O.D. 成分の粒度組成 ($\text{FeCl}_3 1200, \text{PH} 5.5$)

試料 \ 粒度	1.0μ 以下	0.45μ 以下	0.1μ 以下
原水 C.O.D.	1762 ppm	1062 ppm	687 ppm
7330 ppm	24.0 %	14.5 %	9.3 %
処理水 C.O.D.	651 ppm	644 ppm	608 ppm
653 ppm	99.7 %	98.6 %	93.1 %

4. あとがき

水産加工废水の凝集処理によらば原水濃度、凝集剤注入率および系の pH の影響によって実験的検討を加えた。通常の凝集剤注入率の範囲では PH 5.0 で最大の除去効果が得られ、また、極く低い注入率においても 80% 程度の除去率が得られる。また、凝集剤注入率をいっぢうしく増大させるとともに系の pH を調整することによって、さらに除去効果を高めることができる。しかしながら、その最大の除去率は $10^5\text{cm} \sim 10^6\text{cm}$ の大きさの除去限界粒子の存在割合によってほぼ決定される。したがって、凝集処理においては原水の C.O.D. および B.O.D. 成分の粒度組成を知ることが、処理限界を知る上でもっとも重要である。

実際の水産加工废水では内蔵等の破裂によって溶解成分がけ加されること予想され、その処理は本実験の供試水に比してさらに困難であると考えられる。したがって、凝集処理に加えて 活性汚泥処理あるいは有機物の酸化分解処理等を行なって溶解成分を除去する必要がある。これについては今後の検討課題とした。

最後に、本研究に当って実験面でご苦勞願った室蘭工大卒業生、岩内洋、佐藤修二両君に深謝致します。

参考文献

- 1). 丹保憲仁; “水処理における凝集機構の基礎的研究(Ⅳ)”, 水道協会誌, 365号, (昭和 40. 2)
- 2). E. Matijevic, G.E. Janquer; “Coagulation and Reversal of Charge of Lyophobic Colloids by Hydrolyzed Metal Ions,” Jour. of Colloid and Interface Science, 21, P.197~223 (1966)
- 3). W. Stumm, G.F. Lee; “The Chemistry of Aqueous Iron,” Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie Vol. XXII. (1960)
- 4). 浅岡忠知; “コロイド化学”, P.76~77. 三共出版 (1963)
- 5). Dancan.J. Shaw 著, 北原文雄, 青木孝一郎訳 “コロイドと界面の化学”, P.27, 広川書店 (1970)