

高分子凝集剤による水産加工廃水の処理

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

昭和51年6月以降より水産加工廃水に対しても他の廃水と同様に水質汚濁防止法に基づく一般排水基準が課せられることになっていたが、その時期を過ぎた今日においても一般排水基準を課せられる段階にまで至っていない状況にある。これは、水産加工業の経済的な基盤の弱さも大きな理由の一つであるが、その廃水の処理技術が未だ確立されていないことによるものと考えられる。言い換えれば、水産加工廃水の経済的な処理の難しさを示すものと考えられる。筆者等は水産加工廃水の経済的な処理方法として凝集沈殿処理および加圧浮上処理を採り上げ、金属塩凝集剤と種々の高分子凝集剤の効果を調べ、その処理限界等について検討を加えてきた。これらのうち、塩化第2鉄を用いた場合の原水濃度と凝集剤注入量の関係および処理におよぼす系のPHの影響については既に述べた¹⁾。本報では高分子凝集剤を用いた場合の結果について述べる。

2. 実験装置および実験方法

実験は、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、ミキサーで粉砕した後、その上澄みを水道水で所定濃度となるように希釈した作製供試水、およびスケソーを原料とする市内かまぼこ工場から採取した実廃水を用いて行なった。作製供試水についてはシャーテスターを用いて前報で述べた同一の方法・手順によって凝集・フロック形成を行ない、30分間静置沈殿後の上澄水のC.O.D.とB.O.D.を測定した。実廃水については図-1に示すような装置を用いて次のような手順によって加圧浮上処理を行なった。①粗大浮遊物をあらかじめ取り除いた原水1ℓをビーカーに取る。②HCl溶液を用いてPH5.0となるように調整し、所定の注入率が得られるように高分子凝集剤を添加して凝集・フロック形成攪拌を行なう。ただし、高分子凝集剤を補助剤として使用する場合は凝集剤として塩化第2鉄を所定量添加する。③次いで、フローテーションカラムに静かに注入し、4気圧下で空気を溶解せしめた圧力水を下部から1.0~1.1ℓ程度送って30分間加圧浮上を行なう。④処理水を採水してC.O.D.とB.O.D.を測定する。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、水産加工廃水の処理限界を知るためにミリポアフィルターを用いて粒度分布を測定した。なお、使用した薬品は凝集剤としては食品添加剤として認められているポリアクリル酸ナトリウム、補助剤として陰イオン性、陽イオン性、非イオン性のポリアクリルアミド系の合成高分子凝集剤および陰イオン性、陽イオン性、非イオン性のゲーガム系天然高分子凝集剤である。

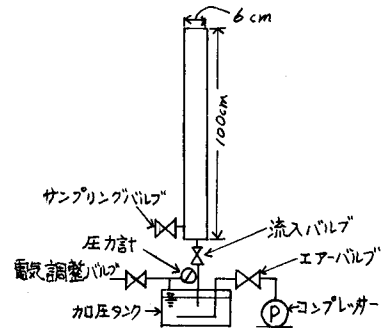


図-1. フローテーション装置のフローシート

3. 実験結果と考察

始めに作製供試水に対する結果について述べる。図-2の(a)はC.O.D.4610ppmの供試水に対して凝集剤としてポリアクリル酸ナトリウムを40ppmおよび70ppm注入し、系のPHを種々変化させて凝集沈殿させた場合の結果である。図の実線は上澄水のC.O.D.とPHの関係を、破線はC.O.D.除去率とPHの関係を示したもので

ある。同様に、図-2の(b)はC.O.D. 7250 ppmの供試水に対してポリアクリル酸ナトリウムを50ppmおよび80ppm注入した場合、図-2の(c)はC.O.D. 9110 ppmの供試水に対してポリアクリル酸ナトリウムを60ppmおよび90ppm注入した場合の結果を示したものである。これらの図から最大の除去率の得られるPHを最適PHとし、また85%以上のC.O.D.除去率の得られるPH領域を適正PHとして求めると、図中に示すようである。ポリアクリル酸ナトリウムを用いた場合の最適PHはほぼ5.0付近にあり、適正PHの下限は4.3~4.5、適正PHの上限は5.5~6.0程度で、原水C.O.D.および凝集剤注入率の大小によってほとんど変化しない。前報で示したように、凝集剤として塩化第2鉄を用いた場合には適正PHの下限は低注入率のときには4.9~5.0とポリアクリル酸ナトリウムを用いた場合より0.5程度高PH側にあり、高注入率になるとさらに高PH側に移行し、また適正PHの上限は注入率の増大とともにPH6付近からPH9.0前後のアルカリ側にまで大きく変化し、最適PHも適正PH領域の変化とともにPH5.0から高PH側に大きく変化し、図-2の(a)~(c)とはいちぢるしく相違する。ポリアクリル酸ナトリウムを用いた場合には塩化第2鉄を用いた場合に比して低注入率でも凝集効果を発揮し、沈降性の良いフロックが得られるが、その適正PHの範囲は狭く、弱酸性側の一定範囲に限られる。また、最大のC.O.D.除去率は90%程度で塩化第2鉄を用いた場合とほとんど変わらない。

これらの結果については次のように考えられる。ポリアクリル酸ナトリウムは無数のカルボキシル基を有する鎖状高分子で水中ではそのカルボキシル基が解離して負のカルボキシイオンとなっている²⁾。一方、たんぱく質は両イオン性物質で、アルカリの存在下ではそのカルボキシル基の解離が優位となり、酸の存在下ではアミノ基の解離が優位となる^{2,3,4)}。そして等電点においては両イオンの数が等しくなり、たんぱく質表面はちょうど同じだけの正および荷電を有している。久慈等⁵⁾によればスケソーを原料とした加工廃水では等電点PHは5付近で、これよりもPHが酸およびアルカリ側に移るにつれてそのZ-電位は急激に変化し、PH4.5ではほぼ+20mV、PH5.5ではほぼ-20mV、PH6では-30mVにも達する。したがって、等電点PH以下ではポリアクリル酸

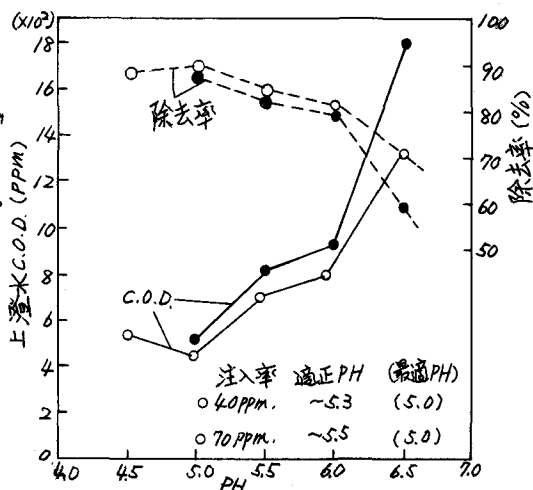


図-2(a) C.O.D.除去とPHの関係(原水C.O.D.:4610ppm)

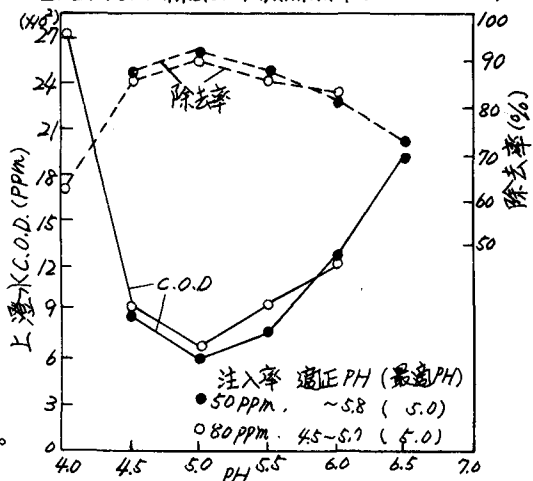


図-2(b) C.O.D.除去とPHの関係(原水C.O.D.:7250ppm)

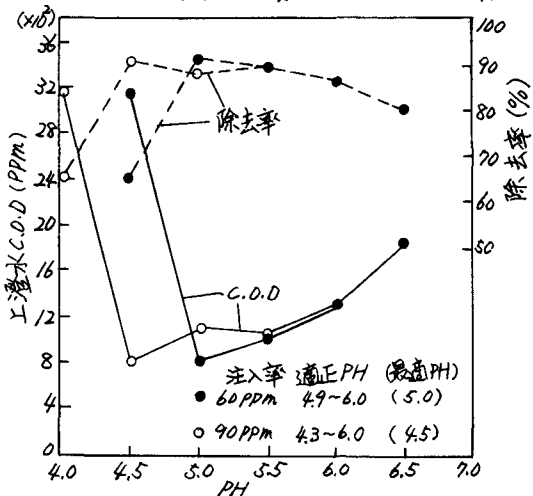


図-2(c) C.O.D.除去とPHの関係(原水C.O.D.:9110ppm)

ナトリウムの負の解離基はたんぱく質粒子の正の解離基と結合し、たんぱく質粒子表面の電荷を低下せしめて粒子間の反発力を弱め、粒子間の結合を可能ならしめるとともに、ポリアクリル酸ナトリウムのカルボキシル基とたんぱく質分子のアミノ基およびカルボキシル基との間の水素結合によってたんぱく質粒子相互の結合が強化される。PH4.5以下ではたんぱく質粒子表面の電荷が高く、粒子間の反発力が大きいので、粒子同士の結合を可能ならしめるまでに至らないものと考えられる。等電点PHよりアルカリ側においても同様のイオン結合および水素結合によってたんぱく質粒子を凝集せしめるが、この場合には粒子表面の電荷の低下は伴わないものと考えられる。塩化第2鉄を用いた場合には粒子間の結合力は静電的引力とファン・デル・ワールスの吸引力であるが、高分子凝集剤を用いた場合にはこれに水素結合やイオン結合等の力が加わる。また、高分子特有の架橋作用により沈降性の良い大きなフロックが得られる。しかしながら、C.O.D除去率は両凝集剤ともほぼ同じであるから、ポリアクリル酸ナトリウムの場合も塩化第2鉄の場合と同様に除去限界粒子は $10^{-5} \sim 10^{-6}$ cm程度であると考えられる。

図-3の(a)~(c)はそれぞれB.O.D.1840ppm、3300ppmおよび4480ppmの供試水に対してポリアクリル酸ナトリウムの注入率を2段階に、PHを4.0~6.5の間で変化させた場合の上澄水のB.O.D.およびB.O.D.除去率とPHの関係を示したものである。B.O.D.除去におよぼすPHの影響はC.O.D.除去の場合と全く同じである。本実験では単一原料から供試水を複製しており、図-4に示すように供試水および凝集沈殿後の上澄水のC.O.D.とB.O.D.の間には一定の関係があるので、図-3の(a)~(c)の結果は当然のことと考えられる。ただ、B.O.D.除去率はC.O.D.除去率に比して若干低く、原水濃度が低い場合には85%以上の除去率を示すPH領域は存在しない。

次に実廃水に対する結果について述べる。図-5はC.O.D.とB.O.D.がそれぞれ9020ppmおよび3100ppmの廃水に対してポリアクリル酸ナトリウムの注入率を50~200ppmの間で変化させた場合のPH5.0における浮上処理の結果を示したものである。C.O.D.除去率およびB.O.D.除去率はともに75~80%程度、高分子凝集剤の注入率の大小によってほとんど変化しない。実廃

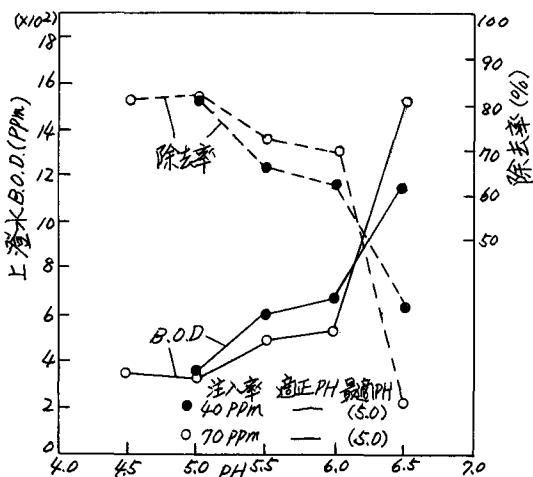


図-3(a) B.O.D.除去とPHの関係(原水B.O.D.:1840ppm)

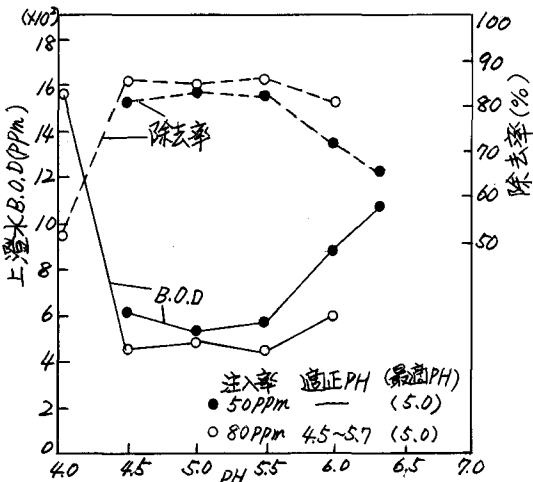


図-3(b) B.O.D.除去とPHの関係(原水B.O.D.:3300ppm)

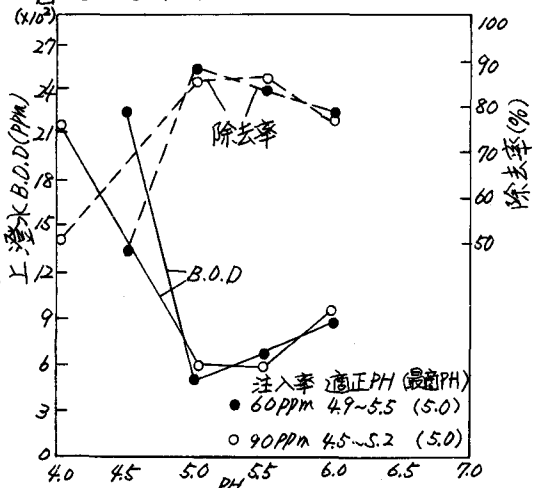


図-3(c) B.O.D.除去とPHの関係(原水B.O.D.:4480)

水と作製試水とでは若干除去率が異なるが、これは検
述するやうに原水中のたんぱく質粒子の粒度組成の相違
によるものである。この場合の浮遊物質および油脂類の
除去率は95~99%で、ほぼ完全に除去することがで
きる。

図-6はC.O.DおよびB.O.Dがそれぞれ5360 ppm
および3900の原水に対して塩化第2鉄を凝集剤とし、
ポリアクリルアミド系の陰イオン高分子凝集剤を補助と
し、その注入率を0~80 ppmの間で変化させた場合の
P.H.S.O.における結果である。C.O.D除去率とB.O.D除
去率は塩化第2鉄単独の場合にはそれぞれ65%および73
%であるが、高分子助剤を併用した場合には注入率の大小
によらずその除去率は85~90%程度となり、処理
効率が大きく改善される。またこの場合の浮遊物質およ
び油脂類の除去率はポリアクリル酸ナトリウムの場合と
同様に95~99%である。陰イオン性のポリアクリル
アミド系合成高分子は加水分解度によってその数は異なる
が、多数のカルボキシイオンを有している^{2,6)}。このカル
ボキシイオンはたんぱく質粒子表面の正荷電、あるいは
正荷電を有する第2鉄の加水分解重合物と結合し、粒子
間に架橋を行なう。その結果、生成されるフロックはい
ちぢるしく大きくなり、その浮上性がよくなり、塩化第
2鉄単独の場合に比して高い除去率を示す。すなわち、
作製試水に対する実験結果から判断して、図-6の高
分子助剤による除去率の向上はより小さなたんぱく質粒
子を補足したことによる寄与は小さく、生成フロックの
粗大化によるものと考えられる。

図-7は分子量の異なる4種類のポリアクリルアミド
系高分子凝集剤を補助剤として40 ppm注入した場合の
結果を示したものである。分子量はA<A₂<A₃<A₄の
順に大きい。ただし、これは業者に聞いて分子量の大き
い順に並べたもので、正確な分子量はわからない。図-
7の結果ではいずれもC.O.D除去率は68~72%、B.
O.D除去率73~76%程度で、ほぼ同じ程度の除去効
果を示している。なお、この場合の原水のC.O.Dおよび
B.O.Dはそれぞれ4520 ppmおよび2420 ppmであ
る。図-8は非イオン性のポリアクリルアミド系合成高
分子凝集剤N₁, N₂、および非イオン性のガーガム系天然
高分子凝集剤を補助剤として40 ppm注入した場合の結
果を示したものである。ただし、原水のC.O.DとB.O.D

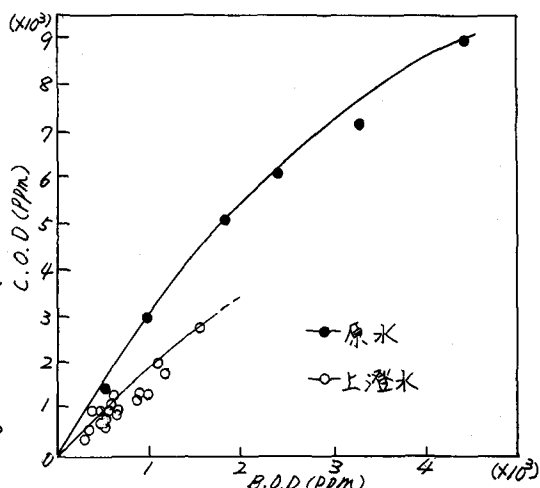


図-4 C.O.DとB.O.Dの相関

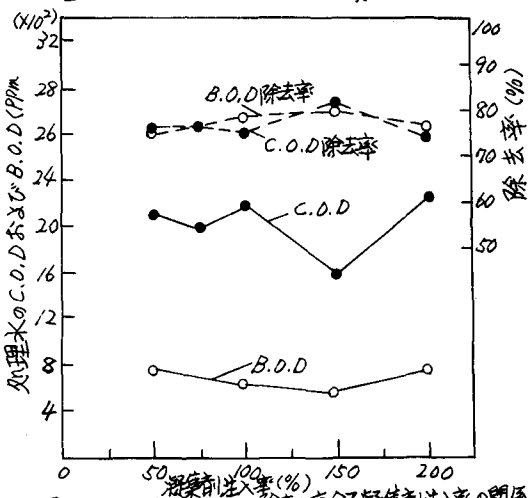


図-5 C.O.DおよびB.O.D除去と高分子凝集剤注入率の関係

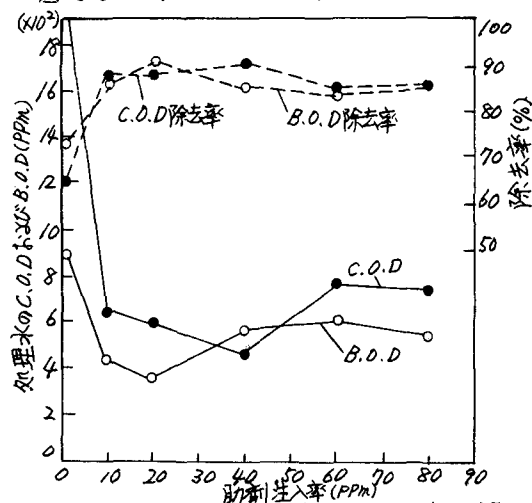


図-6 C.O.DおよびB.O.D除去と高分子助剤注入率の関係

はそれぞれ6/40 ppmおよび2580 ppmである。この場合も図-7と同様に除去率はそれほど大きくは変化せず、C.O.Dでは78~82%、B.O.Dでは79~82%である。同様に図-9は陽イオン性の合成高分子凝集剤および天然高分子凝集剤を補助剤として40 ppm注入した場合の結果を示す。この場合の原水は図-8同じものである。図-9の結果も図-7および図-8と同様で、除去率はほとんど同じである。図-7、8、9は高分子助剤の分子量の大小が除去率にはほとんど影響しないことを示すものである。ガーゼム系の天然高分子凝集剤の分子量はポリアクリルアミド系の合成高分子助剤の分子量に比していちぢるしく小さく、その凝集効果は合成のものに比して劣ると言われている。しかしながら、極く低い注入率の場合に別として、ある程度以上の注入率になると助剤の分子量の大小は効いてこないものと考えられる。

最後に、原水中のC.O.D成分の粒度組成について示す。図-10は別々の日に採水した濃度のいちぢるしく異なる原水に対する累積粒度分布を示したものである。図から明らかなように、同一廃水でも採水日が異なれば、C.O.D成分の粒度組成が異なり、 0.1μ 以下のC.O.D成分はC.O.D 9250 ppmの原水では65%程度、C.O.D 2400 ppmの原水では42%程度である。実廃水に対する図-5~図-9の結果ではC.O.D除去率は低いときで70%前後、高いときで80%前後である。したがって、 0.1μ 以下の粒子もかなり除去されているがわかる。 0.1μ 以下の粒度組成の測定を行っていないが、実廃水の場合も凝集による除去限界粒子径は $10^{-5}\text{cm} \sim 10^{-6}\text{cm}$ 程度であろう。また、図-5~図-9において除去率にかなりの相違がみられたが、これは高分子凝集剤の相違によることよりも、原水のC.O.D成分の粒度組成の相違が大きく影響しているものと考えられる。なお、作製試験水では 0.1μ 以下のC.O.D成分の存在割合は前報で示したように10~20%と低く、実廃水に比して高い除去が可能である。

4. あとがき

水産加工廃水の処理において高分子凝集剤を用いた場合の凝集PH範囲は塩基第2鉄に比して比してたんぱく質の等電点附近の比較的狭い領域に限られるが、淡路あ

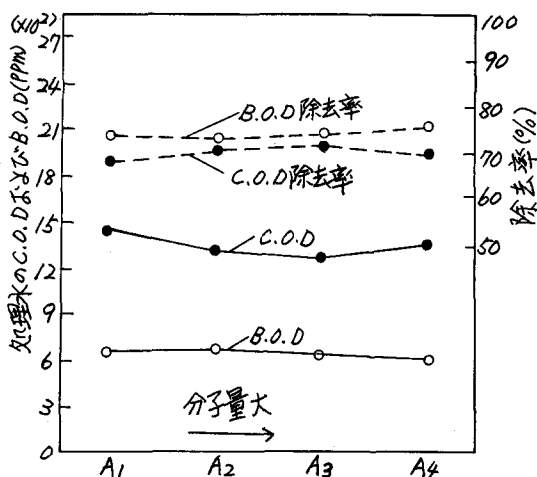


図-7 陰イオン性補助剤の除去効果の比較

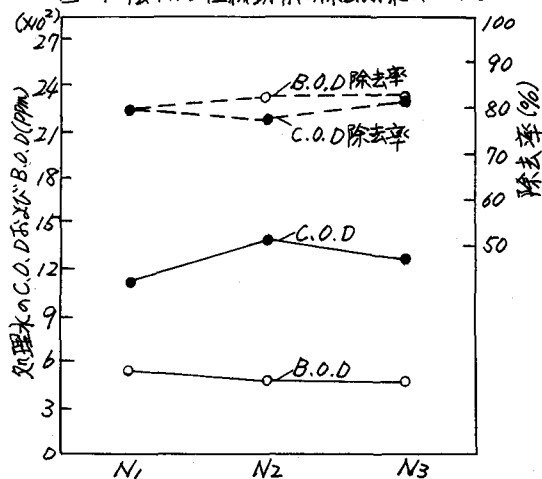


図-8 非イオン性補助剤の除去効果の比較

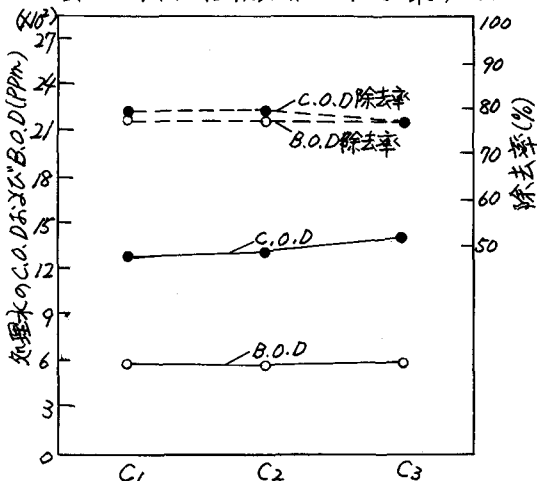


図-9 陽イオン補助剤の除去効果の比較

るいは浮上性の良い粗大なフロックが生成される。しかしながら、汚濁成分の除去限界粒子径は凝集剤の種類によって変わらなないので、その除去率は廃水中の汚濁成分の粒度組成によって大きく左右される。水産加工廃水は図-10に示されるように0.1μ以下の汚濁成分の存在割合が高く、凝集処理のみでは十分満足しうる処理水を得るまでには至らない。したがって、凝集処理と溶解性の汚濁成分を除去しうる生物処理あるいはその他の処理方法を組み合わせた処理方式を考えなければならぬ。その場合、各々の処理法の汚濁成分の除去限界を明らかにし、処理法の効果的な組み合わせを追求することが重要である。本実験はその一環として行なわれたものである。

終りに、本報告は空蘭工業大学土木工学科水工学講座における卒業論文の資料の一部をまとめたものであることを付記し、実験面でご苦勞願った空蘭工大卒業生、佐藤羊一、岩内洋、佐藤修二諸君に感謝の意を表することとした。

引用文献

- 1) 穂積準, 渡部公治: "水産加工廃水の凝集処理", 土木学会北海道支部論文報告集, 第32号, P.239~244, 1976.
- 2) 大森英三; 高分子凝集剤, P.79~81, 高分子刊行会, 1975.
- 3) 柴田和雄; 高次高構の化学的研究法, P.3~15, 東京大学出版会, 1969.
- 4) 畑晋也; 基礎化学I, P.358~361, 横書店, 1972.
- 5) 久慈陽一他2名; "電気学上による水産加工廃水処理", 用水と廃水, Vol.17, No.10, P.12~20, 1975.
- 6) 西村正人; "高分子凝集剤の化学", 水処理技術, Vol.13, No.4, P.1~14, 1972.

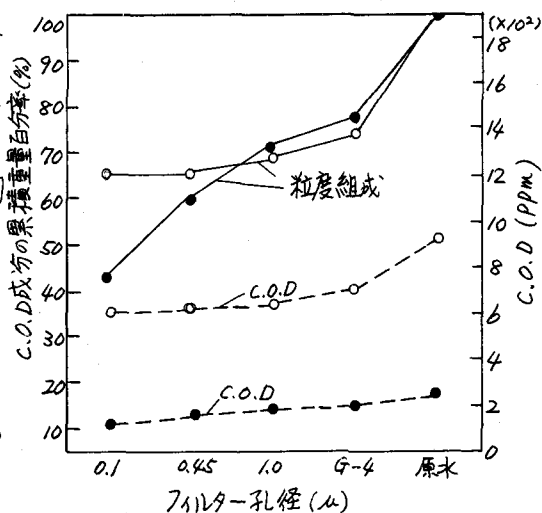


図-10 水産加工廃水のC.O.D成分の粒度組成