

鉄塩とアルミ塩による水産加工廃水の凝集処理の比較

老蘭工業大学 正会員 穂積 肇
 " " 渡部 公若

1. はじめに

水産加工廃水の汚濁成分は主として蛋白質と油脂類等で、その汚濁成分量がC.O.DあるいはB.O.Dにして数万ppmから数万ppmにも達する極めて汚濁度の高い廃水である。このような水産加工廃水の処理は凝集沈殿法、加圧浮上法や活性汚泥法等によってなされている。しかしながら、これ等の単独処理のみでは水質汚濁防止法に基づき一般排水基準を満足し得る処理水を得ることは極めて困難で、現在延長措置がとられている暫定基準をかるうじて満足し得るに過ぎない。したがって、将来ますます規制が厳しくなるであろう排水基準を満足するためには、他の処理法を含めて各々の処理法の除去限界を明らかにし、種々の処理法を効果的に組み合わせた処理方式を確立する必要がある。筆者等は、その一環として経済的かつ簡単な凝集沈殿法および加圧浮上法を採り上げ、処理に及ぼす原水濃度、凝集剤注入率および系のPHの影響を検討するとともにその除去限界粒子径について検討を行ってきた。

凝集剤として塩化第2鉄および種々の高分子凝集剤を用いた場合の結果については既に報告した^(1,2)。ここでは、粘上系汚濁成分を対象として水道原水で一般的に用いられている安価な凝集剤硫酸アルミニウムを用いた場合の結果について述べ、その処理対象を塩化第2鉄を用いた場合と比較検討することとした。

2. 実験内容

実験は、系のPHを最適凝集PHに調整した場合の硫酸アルミニウム注入率の変化による除去特性及び系のPHを変化させた場合の除去特性を調べる目的で行なった。

実験の方法・手順は既報と同様である。骨、表皮、および内臓を取り除いたタラを細断し、ミキサーで微細して所定濃度となるように水道水で稀釈混合したものを供試水とし、所要のPHとなるように1N-NaOH溶液、もしくは1N-HCl溶液を加え、また、所定の注入率となるように硫酸アルミニウムを添加し、150rpmの急速攪拌を3分間、50rpmの緩速攪拌を30分間行ない、次いで30分間静置沈降を行なって上澄水を採取し、重クロム酸カリウム法によってC.O.Dを測定した。さらに、引き続き一昼夜静置沈降を行なってその上澄水のC.O.Dもあわせて測定した。24時間の沈降で1レビーカー(水面までの高さ約12cm)内を沈みきる粒子径を概算すると、概略1~2μ程度である。

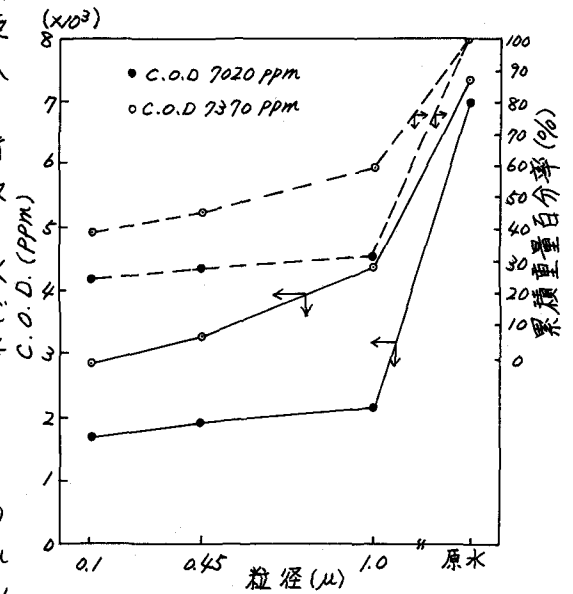


図-1 供試水のC.O.D成分の粒度組成

3. 実験結果と考察

図-1は供試水のC.O.D成分の粒度組成を示したものである。C.O.D濃度7370ppmの供試水では0.1μ以下と1.0以上のC.O.D成分はともに40%程度で、0.1~1.0μの間に全C.O.D成分の約20%が存在している。

一方、C.O.D濃度7020ppmの供試水では 0.1μ 以下のC.O.D成分は約25%、 1.0μ 以上のそれは約70%で、 $0.1\sim 1.0\mu$ の間に存在するC.O.D成分は全体の5%に過ぎない。供試水の作製はできるだけ同一条件で行なったつもりであるが、C.O.D成分にかなりの相違があり、本実験はそのような原水を用いていることになる。このようなC.O.D成分の相違は、供試水作製時の細断タラの大きさによるミキサーの粉砕効率の相違の他に、供試水を作製してから粒度測定までの時間に差があり、この間に粗大C.O.D成分の一部沈殿や自然凝集による微細C.O.D成分の粗大化等のことによるものと考えられる。図-2は、図-1のC.O.D濃度7370ppmの場合と同様の条件下で作製した供試水の一昼夜静置後のC.O.D成分の粒度組成を示したものである。 1.0μ 以上のC.O.D成分は全体の10%弱でほとんど沈殿して存在せず、また、 1.0μ 以下の成分が若干減少しており、自然凝集が生じていることを示している。実際の水産加工廃水では 0.1μ 以下の成分が40~65%に達しており、本実験の供試水は実廃水に比して高い除去効果が期待できる廃水であるといえる。

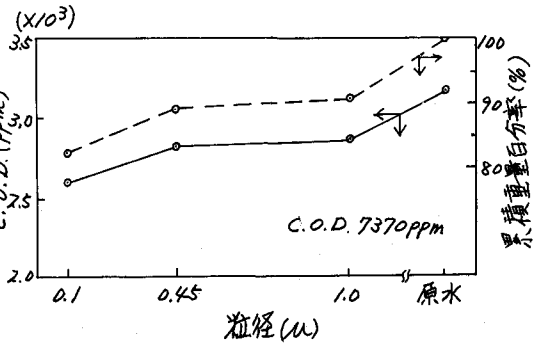


図-2 一昼夜静置後の供試水のC.O.D成分の粒度組成

図-3、4、5は、それぞれC.O.D濃度6760、7600および15900ppmの供試水に対して、系のPHを5.5に固定し、硫酸アルミニウム注入率を500~2000ppmの間で変化させた場合の上澄水のC.O.D濃度とその除去率を示したものである。図中の○印は30分静置後の結果、●印は24時間沈降後の結果である。本実験のPHは後述するように硫酸アルミニウムを用いた場合の最適凝集PHである。これらの図から明らかのように、静置沈降30分の場合には、硫酸アルミニウム注入率が800~1000ppm以下では上澄水のC.O.D濃度は高く、除去効果は良くない。80%以上の除去率を得るに必要な硫酸アルミニウム注入率は、図-3、4では1500~2000ppmに達し、図-5の高濃度原水では注入率をさらに大きくする必要がある。一方、24時間沈降後では、いずれも注入率によらず90~95%のほぼ一定の高除去率を示している。硫酸アルミニウム注入率を増してゆくと、静置沈降30分後の除去率は24時間沈降後の除去率に近づくゆき、両者の差は小さくなり、注入率1500~2000ppmではその差は5~10%程度となる。(図-5では30

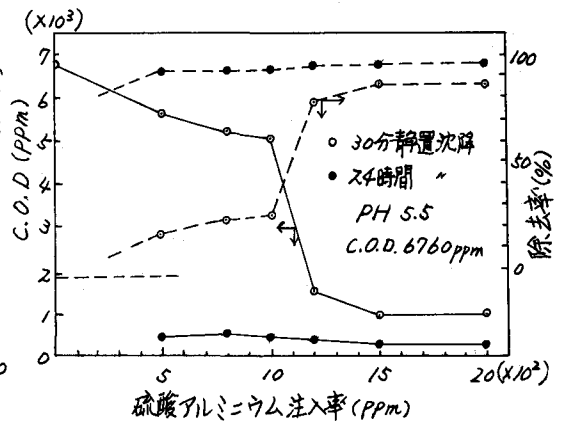


図-3 硫酸アルミニウム注入率に伴う上澄水C.O.Dの変化

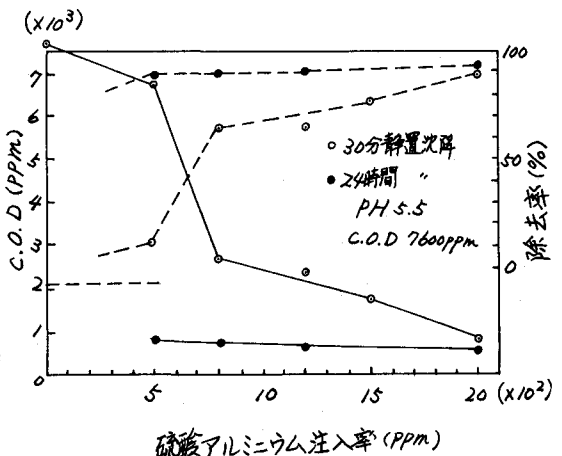


図-4 硫酸アルミニウム注入率に伴う上澄水C.O.Dの変化

%程度の差がある。)したがって、凝集剤注入率の増大は、C.O.D成分の除去限界粒子径の変化を伴うものではなく、微小フロック間の結合力を補強するのり作用をなす水酸化重合物を増加せしめ、沈降性の良い(大きな)フロックを生成する効果を付与するものである。また、図-3、4に示すように、硫酸アルミニウムを添加せず、単に24時間の静置沈降を行なった場合の上澄水のC.O.D濃度は約2000ppmで、C.O.D成分の約70%が自然凝集を伴った普通沈殿で除去されており、上記の除去率との差約20%(C.O.D成分にして概略1500ppm程度)が硫酸アルミニウムの添加によってさらに凝集除去された分と考えられる。図-3、4および塩化第2鉄を用いた場合の結果からみて、汚濁成分粒子表面の界面動電位を低下せしめて粒子相互の凝集を可能ならしめるために費やされる凝集剤量は比較的小さく、その大部分は粒子間の結合力を補強するための結合剤としての役目をなしているものと考えられる。図-1、2に示すように、供試水では0.1μ以下のC.O.D成分は約2000~3000ppm程度であり、一方、図-3、4の24時間沈降後の上澄水のC.O.D濃度は300~800ppmであるから、0.1μ以下のC.O.D成分もかなり除かれていることになる。参考のため、24時間静置処理後の上澄水のC.O.D成分の粒度組成の数列を示すと図-6のようである。0.1μ以上のC.O.D成分は0~10%程度で、上澄水のC.O.D成分はほとんど0.1μ以下のものとみなし得る。

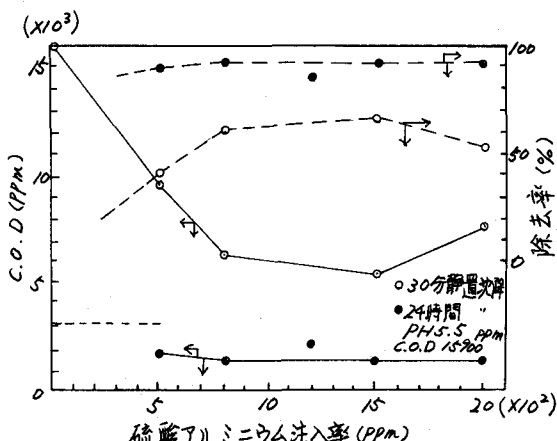


図-5 硫酸アルミニウム注入率に伴う上澄水C.O.Dの変化

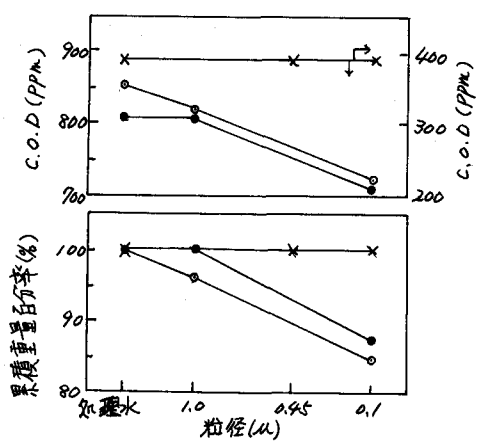


図-6 処理水のC.O.D成分の粒度組成

図-7および図-8は、概略同一濃度の供試水に対して、それぞれの最適PHにおける硫酸アルミニウムと塩化第2鉄の凝集効果を比較したものである。塩化第2鉄を用いた場合には注入率40~(500~800)ppmの間では90%程度の一定の高除去率が得られ、注入率をそれ以上増すと遂に除去効果は悪くなる。一方、硫酸アルミニウム注入率を用いた場合にはこれとは全く逆の傾向を示し、高除去率を得るためには高注入率を要す。図-7、8は30分静置後の結果と比較したものであるが、図-3、4の24時間静置後の除去率が90~95%であるから、両凝集剤における除去限界粒子径は等しいとみなし

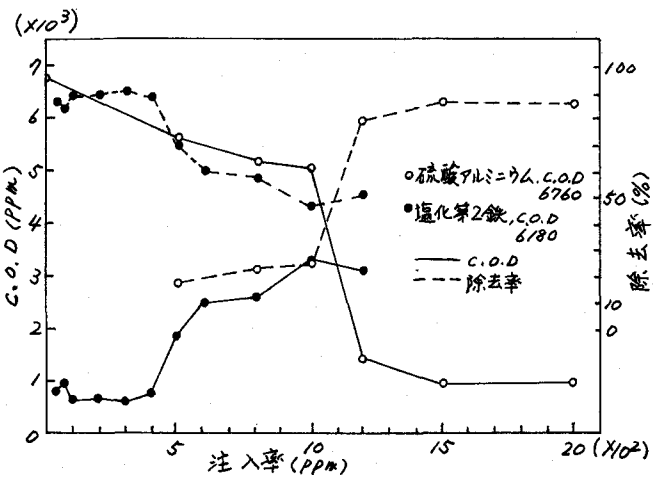


図-7 硫酸アルミニウムと塩化第2鉄の凝集効果の比較

てよい。(両凝集剤における高除去率側の若干の差異は実験に用いた供試水のC.O.D成分の粒度組成の相違によるものである。)したがって、図-7, 8の両凝集剤を用いた場合の結果の相違は、塩化第2鉄では極く低注入率下においても沈降性の良いフロックが生成されるのに対して、硫酸アルミニウムでは高注入率下でなければそのようなフロックが生成されないことによるものである。塩化第2鉄の最適凝集PHは既報⁷⁾に示したように5.0付近にあり、これは汚濁成分(蛋白質)粒子の等電点にほぼ等しい。したがって、このPHでは汚濁成分粒子表面の動電位を低下せしめる必要はなく、粒子間の結合力を補強してやれば大径のフロックが生成される。塩化第2鉄の場合PH3.5~4.5で不溶性の水酸化重合物の急激な生成がみられる。⁷⁾ Singley等²⁴⁾はPH4.8以上では第2鉄は全て不溶性の重合物となることを示している。また不溶性の水酸化重合物の界面動電位低下能は低いので、PH5.0では、汚濁成分粒子の界面動電位は大きく変化しない。その結果、塩化第2鉄の場合では極く低注入率下でもフロックの結合を維持し得、大径のフロックが生成されるものと考えられる。一方、硫酸アルミニウムの場合は、PH5.0付近では不溶性の水酸化重合物の全体に対する存在割合はおよそ20%であるとされ⁵⁾、結合材としての作用をなす重合物は鉄塩に比して1/5程度であり、PH5.5でその存在比は97~98%程度である。硫酸アルミニウムを用いた場合もPH5.5では不溶性の水酸化重合物は多量に存在する。しかしながら、蛋白質粒子の界面動電位は等電点を境としてPHが酸性およびアルカリ側へわずかに移行しても急激に変化し、高PH側への移行ではその動電位は高い負の値を示す⁷⁾。このため、PH5.5付近で大径のフロックを生成するために界面動電位低下能の高い溶解性重合物とフロックの結合を補強する不溶性の重合物の両者が必要となる。硫酸アルミニウムの場合の高注入率は界面動電位低下能に対する要求と考えられる。また、丹保等²⁵⁾は硫酸アルミニウムを用いた天然有機着色水の凝集に関して、PH5~8.5では不溶性アルミニウム重合物粒子の表面に微細な色度成分が吸着する形での凝集が生ずることを述べている。水産加工廃水

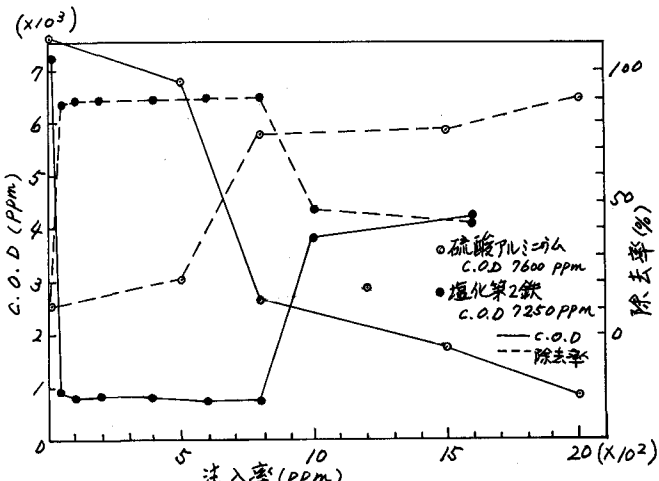


図-8 硫酸アルミニウムと塩化第2鉄の凝集効果の比較

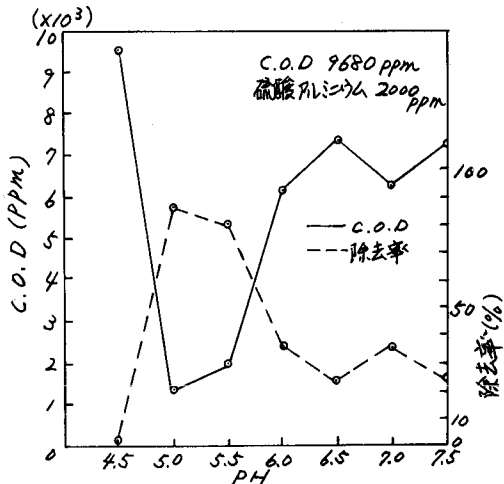


図-9 系のPHと処理水C.O.D.の関係

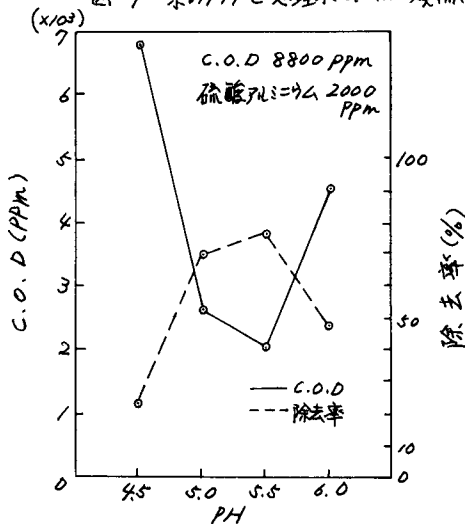


図-10 系のPHと処理水C.O.D.の関係

の微細な成分に対して同様の形での集塊が生じているものとする。ぜい弱で強度の小さいフロックが生成され、攪拌下における水流のせん断力に耐ええず大径のフロックに成長し得ないものと考えられる。図-7, 8の硫酸アルミニウムを用いた場合の結果はその結果と推察される。

次に系のPHを変化させた場合の結果について述べる。図-9, 10, 11はC.O.D濃度の異なる3種類の供試水に対して、硫酸アルミニウム注入率を2000ppmに固定し、系のPHを4.5~7.5の間で変化させた場合の30分静置沈降後の上澄水のC.O.D濃度を示したものである。これらの図から判断して、硫酸アルミニウムの最適凝集PHはほぼ5.5程度で、その適正凝集PHは5.0~6.0位の範囲にあるものと考えられる。塩化第2鉄を用いた場合には図-12に示すように、注入率600ppmまでは適正PHの下限は殆んど変化せず、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、さらに凝集剤注入率を増大させると適正PHの上下限とも高PH側へ移行し、適正PHの範囲が広がり、注入率1600ppm以上になるとその範囲は急激に狭る。また、高注入率になるほどその最適PHは5.0から高PH側へ移行する²⁾。その理由については既に述べた。硫酸アルミニウムを用いた場合もほぼ同様の傾向を示すものと考えられる。不溶解性の水酸化アルミニウム重合物の存在割合はPH8.5ではPH5.0におけるそれとほぼ同一であり、また、PH5.5~7.5の間では水酸化重合物の界面動電位変化能はそれほど変化せず、PH8.3付近でその能力はほぼ0となることから³⁾、硫酸アルミニウム注入率が高い場合の適正の上限の限界はPH8.0~8.5付近にあるものと考えられる。図-9, 10, 11では適正PHの上限は6.0付近にあるが、これは30分静置沈降後の結果によるもので、長時間の静置沈降を行なえば適正PHの上限は高PH側に移るものと考えられる。

図-13は硫酸アルミニウム注入率1800ppm、系のPH5.5に固定し、ポリアクリルアミド系の高分子凝集剤を10~80ppmの間で変化させた場合の30分静置沈降後の結果である。硫酸アルミニウム単独の場合には除去率80%程度であるが、高分子凝集剤を添加した場合はほぼ90%以上の除去率が得られ、処理効率が改

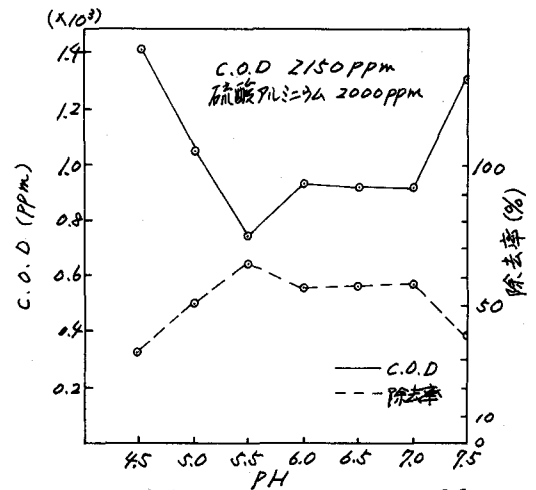


図-11 系のPHと処理水C.O.D.の関係

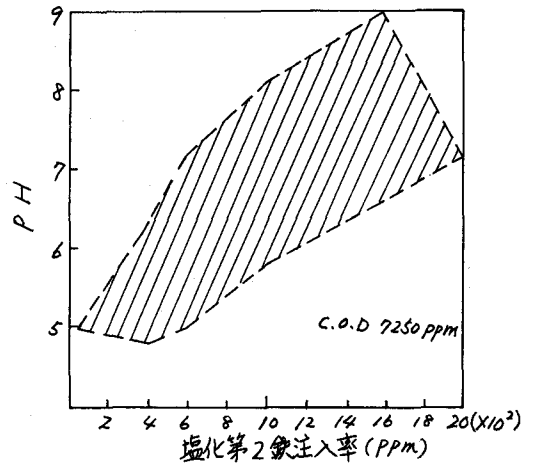


図-12 適正注入率とPHの関係

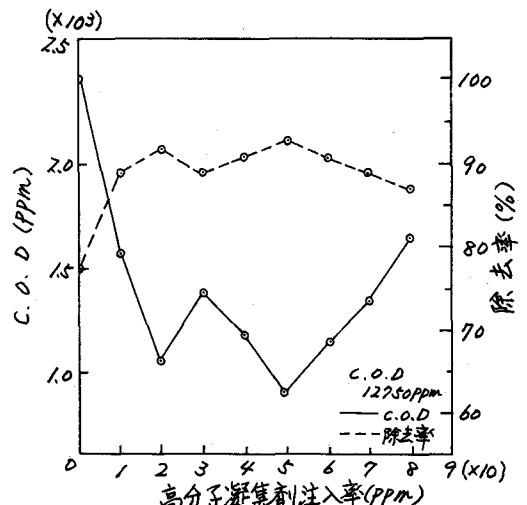


図-13 硫酸アルミニウムに高分子凝集剤を添加した場合の注入率とC.O.D.の関係

善されている。高分子凝集剤の注入率が50ppm以上では若干除去効率が悪くなっているが、ほぼ塩化第2鉄の場合と同様の結果を示している。高分子凝集剤の効果はそれが有している官能基と蛋白質粒子が有している正・負の官能基との間の相互作用によって説明し得るものと考えられる²⁾。図-14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の効果と比較したもので、塩化第2鉄と併用した場合と同様に、分子量の大小による差異はほとんどないものと考えられる。

4. 結 言

水産加工廃水の薬品凝集処理における硫酸アルミニウムと塩化第2鉄の効果と比較検討した。水産加工廃水中の汚濁成分の凝集除去限界粒子径は凝集剤の種類や凝集補助剤等によっては変化せず、 $10^5 \sim 10^6$ cm程度であるが、その限界粒子を比較的短時間の沈殿によって除去するために必要な注入量と系のPHは凝集剤の種類によって異なる。塩化第2鉄では極く低注入率下においても限界粒子を除去し得るが硫酸アルミニウムでは1500ppm以上のものは注入率が必要となる。また、塩化第2鉄では低注入率下ではその最適PHは5.0付近にあり、適正凝集PH範囲も比較的広いが、硫酸アルミニウムでは最適PHは5.5付近で、短時間の沈殿で効果的な除去をうけるための適正PH範囲も5.5~6.0程度と狭い。硫酸アルミニウムを用いる場合にはPHのコントロールもそれだけ厳密に行なう必要がある。したがって、除去効果の上からも実際の処理操作の上からも塩化第2鉄の方が優れている。さらに沈殿除去される粒子は蛋白質であるから、これを回収して再利用することを考えると金属塩の含有量は小さい程良い。この点からも硫酸アルミニウムの場合には問題である。

水産加工廃水の凝集機構は、汚濁成分粒子と凝集剤の水酸化重合物の表面荷電状態や両粒子の表面イオン基間の相互作用が凝集時の条件によってどのように変化するかによって説明し得る。現在、この点に関して補足の実験を行なっている。また、凝集処理のみでは十分な効果が期待できないので、生物処理を併用した場合の除去限界といったものも検討中である。これらについては別の機会に報告したいと考えている。

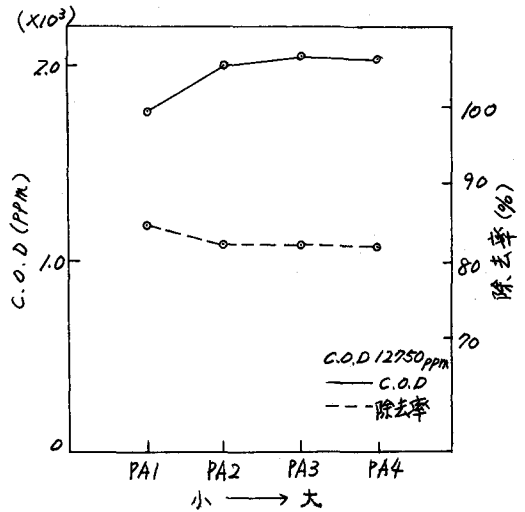


図-14 高分子凝集剤の除去効果の比較

引用文献

- 1) 穂積肇, 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
- 2) 穂積肇, 渡部公治; "高分子凝集剤による水産加工廃水の処理" 土木学会北海道支部論文報告集, 第33号, p.189~194, 1977, 2
- 3) J.E. Singley and J.H. Sullivan; "Reaction of Metal Ions in Dilute Solution: Recalculation of Hydrolysis of Iron (III) Data", J. AWWA, p.190-192, Apr. 1969.
- 4) J.E. Singley and A.P. Black; "Hydrolysis Products of Iron (III)" J. AWWA, p.1549~1564, Dec. 1967
- 5) 丹保憲仁, 伊藤英司; "天然有機着色水の凝集に関する電気泳動的な研究" 水道協会誌, p.38~50 Vol. 50号, 1977
- 6) J.H. Sullivan and J.E. Singley; "Reaction of Metal Ions in Dilute Aqueous Solution: Hydrolysis of Aluminium" J. AWWA, p.1281~1287, Nov. 1968
- 7) 久慈陽一, 加藤強, 前田満雄; "電気泳動法による水産加工廃水処理" 用水と廃水, p.12~20, Vol. 17, No. 10, 1975
- 8) 丹保憲仁; "水処理における凝集の基礎的研究(IV) -硫酸アルミニウムによる天然有機着色水の凝集処理-" 水道協会誌, p.13~20, 第367号, 1965,