



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



## 水産加工廃水の処理に関する研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-03-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 穂積, 準, 渡部, 公治 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/733">http://hdl.handle.net/10258/733</a>

# 水産加工廃水の処理に関する研究

穂 積 準・渡 部 公 治

## A Study on the Treatment of Fishery Processing Wastewater

Hitoshi HOZUMI and Koji WATABE

### Abstract

The clarification of fishery processing wastewater having a high concentration of dissolved as well as undissolved organic impurities by chemical coagulation and the activated sludge process were studied.

Firstly, the experiments on chemical coagulation were carried out by means of jar tests using both ferric chloride and aluminum sulfate as coagulants. The effects of organic content in terms of COD and BOD, coagulant dosage and pH on the removal of COD and BOD were presented and the mechanism of chemical coagulation of the wastewater was discussed. In addition, critical size of organic impurities to be possible of removal was estimated to be around  $10^{-5}$  cm, from the measured particle-size distributions of the tested and clarified waters.

Secondly, the experiments on the activated sludge process employing batch tests were conducted using the sludge acclimated to the wastewaters being tested which were pretreated with chemical coagulation. The removability and the reduction rate of organic impurities were examined and the effects of organic loading and temperature on the rate constant of the reduction during a brief aeration period of 30~60 min were investigated and formulated. From another experiments under condition of non-aeration it was found that biosorption does not play an important role in the high initial removal of COD or BOD.

### 1. はじめに

我国では、缶・ビン詰製品、ねり製品、乾・くん製品や塩蔵製品など多種多様の水産加工品が製造されている。このうち、かまぼこ、魚肉ハム・ソーセージなど、魚肉をすりつぶして肉糊、加熱凝固して製造されるねり製品は我国最大の水産加工食品で、我国の食用向け漁獲量のほぼ30%に当たる200万トンの魚がその原料として使われている<sup>1)</sup>。特に北海道においては水産加工業は重要な産業の1つとして位置づけられ、すり身工場を中心として数多くの加工場があり、水質汚濁防止法に基づき特定事業場として届出されている数は約1800にも達している<sup>2)</sup>。このような水産加工場から排出される廃水の一般的性状としては、蛋白質を主とする溶解性・コロイド性有機成分、脂肪などの油分、うろこ、内臓などのSS成分に富み、変質・腐敗し易く悪臭が強いことなどが挙げられる。比較的大規模な魚肉ハム・ソーセージ及び缶・ビン詰工場からの総合廃水のCOD及びBODは概して数百~二・三千ppm程度であるが、中小規模のすり身工場からの

総合廃水はCOD及びBODが数千ppm、ときには数万ppmにも達し、水産加工廃水の中ではいちじるしく汚濁度の高い処理困難な廃水である。また、その廃水量は業種によって異なるが、全国加工連<sup>3)</sup>では原料魚1トン当たり5~50m<sup>3</sup>を基準としている。汚濁度の高いことに加えて、加工魚種、その取り扱い量が季節・日によって異なるため、廃水中の汚濁成分の内容及びその水質・水量が一定せず、また、1日にうちでも水量・水質が大幅に変動することなども、その処理を困難にしている原因の1つである。特定事業場に対して北海道庁の行なった立ち入り検査の結果では、排水基準に適合していなかった水産食料品製造業数は昭和56年度では65で全体の34%、昭和58年度では90で全体の38%、昭和60年度では55で全体の25%を占め、いずれも排水基準不適合業種の第1位となっている<sup>4)</sup>。この中には故意によるものもあるが、これは水産加工廃水の処理が実際には極めて困難であることを示している。

水産加工廃水の処理は一般に凝集沈澱法、加圧浮上法、活性汚泥法や減圧濃縮法などによって行なわれているが、その研究事例<sup>5-11)</sup>はいくつかあるものの必ずしも十分とは言い難い。また、汚濁度のいちじるしく高い水産加工廃水に対してはこれらの単独処理では排水基準を満足し得る処理水を得ることは難しく、各々の処理法の除去特性、除去限界を明らかにし、その効果的な組み合わせによる処理方式を確立する必要がある。そこで、筆者らはまず凝集沈澱処理を採り上げ、有機汚濁成分の除去に及ぼす原水濃度、凝集剤注入率及び系のPHの影響について検討するとともにその除去限界について検討を加えた。併せて、凝集処理で除去しえない有機汚濁成分に対する生物処理の除去効果について検討を加えた。ここに、得られた若干の知見を報告することとしたい。

## 2. 実験内容及び実験方法

### 2-1 凝集処理実験

凝集剤注入率及び系のpHとCOD及びBOD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、系のpHを最適pHに固定し、種々の原水濃度に対して凝集剤を変化させた場合の除去パターンを求めるための実験、及び、種々の原水濃度に対して所定量の凝集剤を添加し、系のpHを変化させた場合の除去パターンを求めるための実験を行った。これらの実験と併せて、凝集処理による水産加工廃水の汚濁成分の除去限界粒子径を求めるための実験を行なった。

供試原水として、頭、内臓、骨及び表皮を取り除いて細断した50~350gのスケソウダラの肉を7ℓの水道水に取り、ミキサーで完全に粉細した後、その上澄み1ℓをさらに水道水で7倍希釈したものをを用いた。また、凝集剤としては一般に広く用いられている塩化第2鉄と硫酸アルミニウムを使用した。

実験はI社製のジャーテ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

度の供試原水を1ℓずつ取り、凝集剤注入率と系のpHが所定の値となるように凝集剤及び0.1Nの水酸化ナトリウム溶液あるいは0.1Nの塩酸を添加し、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分間静置沈降させた後、上澄水のCODとBODを測定した。なお、硫酸アルミニウムを用いた場合には引き続き24時間静置沈降させてその上澄水のCODとBODをあわせて測定した。また、同様の実験を別途行ない、供試原水と上澄水の汚濁成分の粒度組成をミリポアフィルターを用いて測定した。CODの測定は重クロム酸カリウム法、BODの測定は直接希釈法によった。

## 2-2 生物処理実験

凝集処理によって除去しえない有機汚濁成分の除去性、及び初期段階における活性汚泥微生物の吸着容量を検討するために、以下に示す2通りの実験を行なった。活性汚泥としては、市内下水処理場から採取してきた活性汚泥を前述した供試原水で1ヵ月以上馴養し、実験に際して20～24時間ブリエアレーションを施した馴養活性汚泥を用いた。

<実験-1> 実験は、COD負荷を0.10～0.95 Kg/MLSS・Kg、また、BOD負荷を0.04～0.13 Kg/MLSS・Kgの間で種々変化させ、空気量を0.5、1.0、1.5ℓ/minの3段階、温度を5、10、15、20℃の4段階に変化させ、次のようにして行なった。ジャーテスターを用いて供試原水を塩化第2鉄で凝集沈澱処理し、1Nの水酸化ナトリウム溶液を用いてpH7.0に調整した上澄液と馴養活性汚泥を所定量ずつ6ℓのアクリル樹脂製の角型槽に注入し、所定の温度下で一定量の空気を吹き込んでエアレーションを行ない、所定時間間隔毎に混合液を採取し、30分以上静置沈降させて馴養汚泥を分離した後、その上澄液のCODとBODを測定した。

<実験-2> 前述の供試原水を回転数3000rpmで2分間遠心分離機にかけて浮遊性の有機成分を除いた上澄液と、同様に遠心分離機にかけて得られた馴養活性汚泥を所定量ずつビーカーに取り、ジャーテスターを用いて活性汚泥が沈澱分離しない限界の回転数15rpmで混合攪拌を行ない、所定時間間隔毎に混合液を採取し、直ちに上記と同様の遠心分離を行ない、上澄液のCODを測定した。また、200mlの密閉容器を用いて酸素の供給を完全に遮断した条件下で同様の操作を行なってCODの経時変化を測定し、上記の結果と比較した。なお、いずれの実験においてもCODとBODの測定は凝集処理の場合と同じく重クロム酸カリウム法及び直接希釈法によった。

## 3. 凝集処理の結果と考察

### 3-1 塩化第2鉄による凝集

水産加工廃水の処理においては除去対象の主成分は蛋白質であり、魚種によるがその等電点pHは4.5～5.5程度であることから、一般に水産加工廃水の凝集処理はpH5.0～5.5付近で行なわれている。そこで、凝集剤として塩化第2鉄を用い、まず系のpHを5.0に固定し、種々の濃

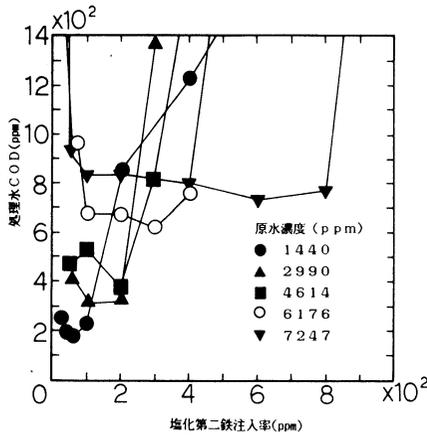


図-1 FeCl<sub>3</sub> 注入率と処理水 COD の関係 (pH 5.0)

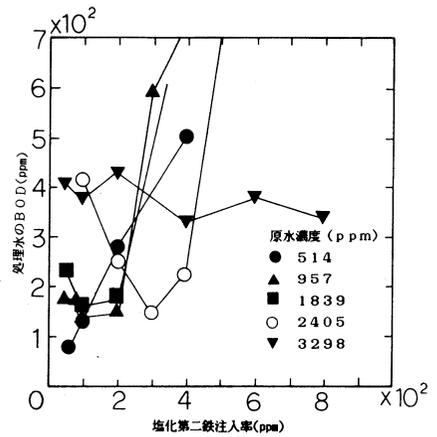


図-2 FeCl<sub>3</sub> 注入率と処理水 BOD の関係 (pH 5.0)

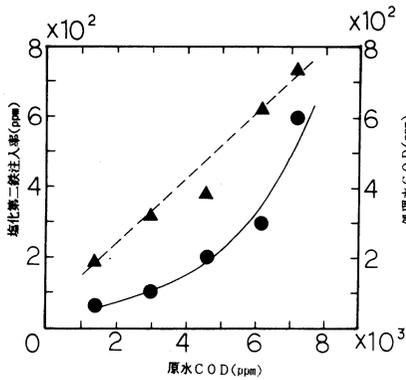


図-3 FeCl<sub>3</sub> 最適注入率と原水 COD の関係 (pH 5.0)

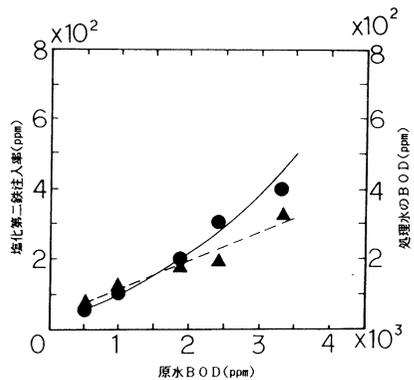


図-4 FeCl<sub>3</sub> 最適注入率と原水 BOD の関係 (pH 5.0)

度の供試原水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検討した。図-1, 図-2はその結果で、それぞれ処理水の COD 及び BOD と塩化第 2 鉄注入率との関係を示したものである。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 COD と BOD は漸減し、ある注入率において最大の除去が得られ、さらに注入率を増すと処理水の COD と BOD は急激に高くなり除去効果はいちじるしく悪くなる。

図-3, 図 4 の実線は、それぞれ図-1, 2 から最大の除去率が得られる最適注入率を求め、これを原水の COD と BOD に対してプロットしたものである。また、図中の破線は最適注入率における処理水の COD 及び BOD と原水濃度との関係を示したものである。最適注入率は原水濃度の増大とともに高くなるが、原水濃度が 2 倍になると最適凝集剤量は 2 倍以上となり、通常粘土系濁質の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 COD と

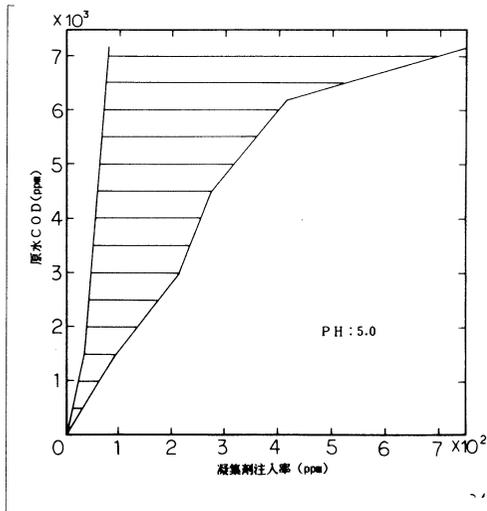


図-5 FeCl<sub>3</sub> 適正注入率範囲と原水CODの関係 (pH 5.0)

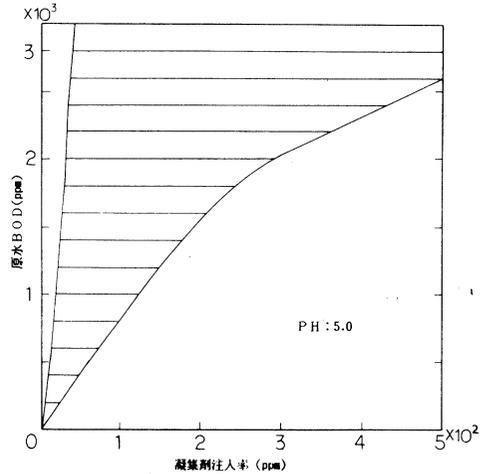


図-6 FeCl<sub>3</sub> 適正注入率範囲と原水BODの関係 (pH 5.0)

BOD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。この場合の除去率はCODでは87%~92%で、BODでは85%~94%である。しかしながら、処理水のCODはすべての原水濃度に対して、また、処理水のBODについても原水濃度514 ppmの場合を除けば、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は一般排水基準を満足しえないが、ここでは85%以上のCOD及びBOD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, 2からその範囲を求め、これを原水濃度に対してプロットすると図-5, 6のようである。図の斜線部分が適正注入率の範囲を示し、それより左側では注入率が低くすぎ、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、適正注入率も原水濃度の増大とともに高注入率域へ移行するが、原水濃度の変化に伴う適正注入率の上限の変化はその下限側の変化よりもはるかに大きく、適正注入率の範囲は高注入率側へいちじるしく拡大している。

次に、実際の廃水処理においては系のpHを所定値に厳密にコントロールすることは困難であるので、系のpHが変化した場合の除去特性について検討した。COD及びBODに対してほぼ同じような結果が得られているので、ここではCODに対する結果を例にとりて示すこととする。図-7~9は、種々の原水濃度に対して一定量の凝集剤を添加し、系のpHを変化させた場合の結果を例示したものである。これらの図から85%以上のCOD除去率が得られる適正pHの範囲及び最大の除去率が得られる最適pHを求めると表-1のようである。また、図-10は凝集剤注入率と適正pHとの関係を原水COD 7250 ppmの場合を例にとりて示したものである。低凝集剤注入率下では適正pHの下限は4.8~5.0程度でほとんど変化しない。一方、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の範囲は広くなる。

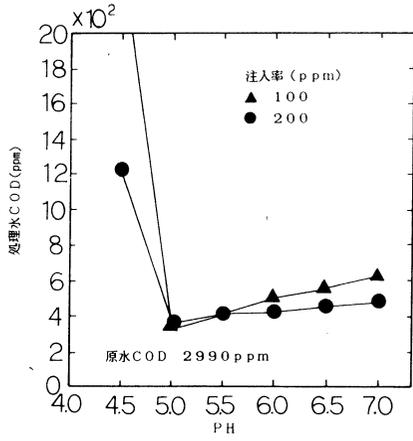


図-7 系の pH と処理水 COD の関係 (凝集剤 FeCl<sub>3</sub>)

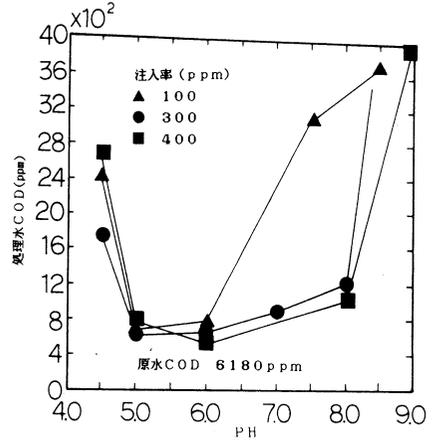


図-8 系の pH と処理水 COD の関係 (凝集剤 FeCl<sub>3</sub>)

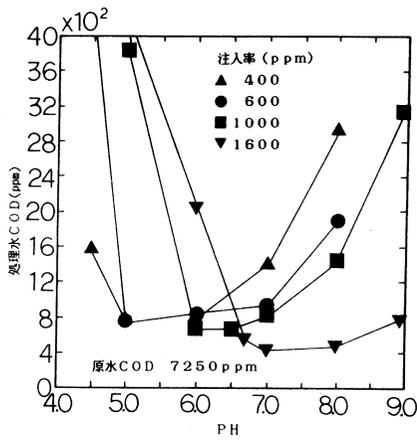


図-9 系の pH と処理水 COD の関係 (凝集剤 FeCl<sub>3</sub>)

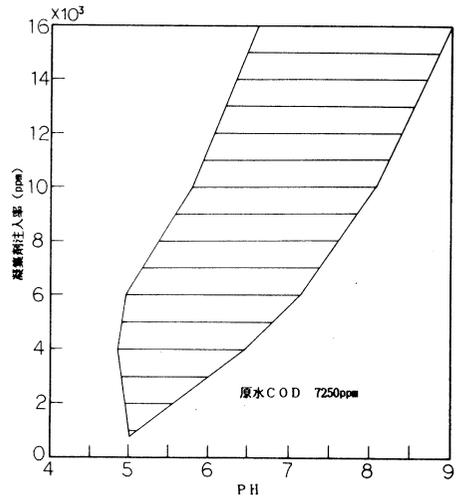


図-10 FeCl<sub>3</sub> 注入率と適正 pH の関係

表-1 塩化第2鉄による凝集の適正 pH と最適 pH

原水濃度 (ppm)	凝集剤注入率 (ppm)	適正 pH	最適 pH
2990	100	4.9~5.8	5.0
	200	4.9~6.4	5.0
6180	100	4.9~6.1	5.0
	300	4.9~7.1	5.0
	400	5.0~7.6	6.0
7250	400	4.8~6.5	5.0
	600	5.0~7.2	5.0
	1000	5.8~8.1	6.0
	1600	6.6~9.0	7.0

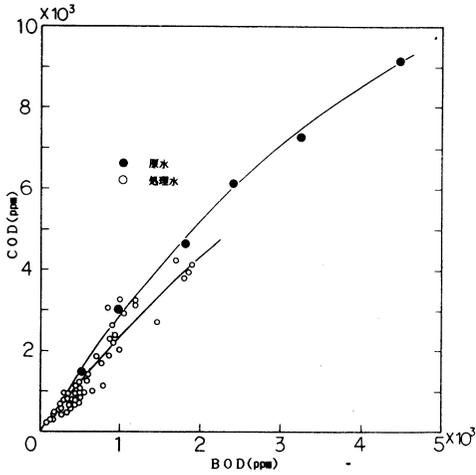


図-11 原水及び処理水の COD と BOD の関係

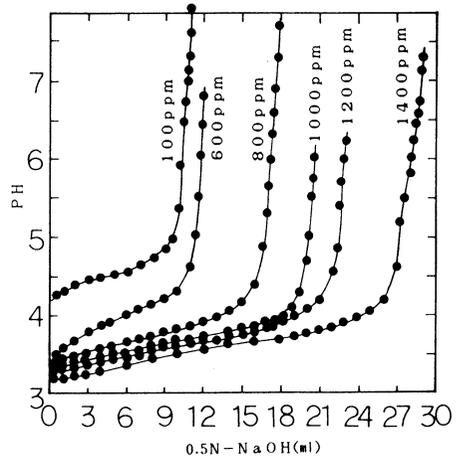


図-12 NaOH による塩化第 2 鉄溶液の滴定曲線

さらに凝集剤注入率を増大させると、原水 COD 7250 ppm の場合にみられるように適正 pH の上下限とも高 pH 側へ移行する。また、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 側へ移行する。この最適 pH における処理水の COD は凝集剤注入率の増大とともに漸減するが、いずれの場合も一般排水基準 120ppm を満足するには至らない。なお、参考のため原水及び処理水の COD と BOD との関係を示すと図-11 のようである。

以上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、除去対象粒子の界面動電位 ( $\zeta$ -電位) を凝集臨界動電位の範囲にまで持ち来たして粒子相互の結合を可能ならしめるに必要な量と、攪拌時の水流のせん断力に打ち勝ってその結合を維持あるいは補強して所要の大きさにまでフロックを成長させるに必要な量によって決定される。凝集剤として用いられる多価金属塩は水中で加水分解反応を起こし、正電荷を有する種々の形態の溶解性及び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じるしく劣る。水中における水酸化重合物の形態、荷電状態及びその存在割合は凝集剤添加量、系の pH 等によって異なる。Matijevic らは<sup>12)</sup>  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$  の水酸化重合物の存在を想定し、種々の pH におけるこれらの水酸化重合物の存在割合を求め、pH 4.5 では  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ 、 $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$  といった溶解性重合物は存在しないことを示している。Singley らは<sup>13), 14)</sup> pH 4.8 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、Stumm らも<sup>15)</sup> 弱酸性域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-12 は種々の濃度の塩化第 2 鉄溶液に対して 0.5N-NaOH の溶液を用いて滴定した滴定曲線である。およそ pH 3~4 の間で大きな緩衝作用を有しており、この pH 範

囲で凝集剤と添加した  $\text{OH}^-$  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附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 4.5 以上では第2鉄の水酸化重合物は大部分が不溶性のものとなっているものと考えられる。したがって、pH 4.5 以上における凝集現象は第2鉄の不溶性水酸化重合物と除去対象粒子の存在量とその荷電状態によって説明しえよう。

その表面が負に帯電している濁質コロイドや有機着色コロイドに対しては界面動電位を低下せしめるための凝集剤量と結合剤として作用する凝集剤量とが要求される。これに対して水産加工廃水では除去対象の主成分が蛋白質粒子であり、その等電点は pH 5.0 附近にあるので<sup>11)</sup>、この pH 域では粒子の界面動電位を低下せしめる必要はなく、粒子相互の結合を補強するに足るだけの凝集剤量を添加すればよい。したがって、図-1, 2 に示されるように、原水濃度が高いにもかかわらず、凝集剤注入率が低い領域において高い除去効果が得られるものと考えられる。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応じて増大させなければならない。図-3, 6 に示される原水濃度と最適注入率及び適正注入率の下限との間の関係はこのことによる。適正注入率の範囲を越えてさらに凝集剤を注入すると、蛋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り、粒子の界面動電位は正電荷を有する水酸化重合物のそれに近づく。このような状態に至ると、正荷電粒子相互の反撓力が大きくなり、水酸化重合物は結合剤としての作用力を減じ、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は結合しえなくなる。したがって、凝集剤注入率が過剰になると、その除去効果はかえって悪くなる。

系の pH を変化させた場合の凝集現象については、金属水酸化物重合物の存在量とその荷電状態の他に、除去対象蛋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。蛋白質粒子はその等電点よりも酸性側では正電荷、アルカリ側では負電荷を帯び、その界面動電位の絶対値は等電点を境として pH の増減とともに大きくなってゆく。久慈ら<sup>11)</sup>によれば、蛋白質粒子の界面動電位の変化は特に等電点近傍においていちじるしく、pH の等電点からのわずかな変化によってその界面動電位の絶対値は急激に大きくなる。したがって、等電点以下では蛋白質粒子は正電荷を有し、比較的高い界面動電位を示す。また、pH 4.5 以下では第2鉄も高い正電荷を有する溶解性の水酸化重合物として存在する。その結果、両粒子は互いに反撓し合って結合し得ないので、適正 pH の下限は表-1, 図-10 に示されるように大きく変化しえないものと考えられる。また、凝集剤注入率がいちじるしく高くなると、前述したように水酸化重合物の存在量が過剰となり、pH 5 附近でも粒子は結合しえなくなる。この場合、系の pH を高くすると、蛋白質粒子は負に帯電して金属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も低下し、系の pH の増大とともに蛋白質粒子に対する界面動電位変化能力がさらに低下する。そこで、水酸化重合物を吸着した蛋白質粒子の界面動電位が凝集臨界動電位の範

囲内に持ち来たされるところまで pH を高めれば、結合剤として作用する水酸化重合物の量は十分存在するので、粒子相互の凝集・粗大化が可能となる。以上のことから、原水 COD 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えよう。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と結合作用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。なお、原水 COD 7250 ppm に対して凝集剤を 1600 ppm 注入した場合の高アルカリ域、例えば pH 9 における凝集は膨潤な水酸化重合体粒子に蛋白質粒子が取り込まれる形での、いわゆるスイープブロックの形成によるものである。

### 3-2 硫酸アルミニウムによる凝集

図-13~15の実線はそれぞれ COD 6760, 7600 及び 15900 ppm の原水に対して、系の pH を 5.5 に固定し、硫酸アルミニウム注入率を種々変化させた場合の処理水の COD と凝集剤注入率との関係を示したものである。図中の破線はその除去率と注入率との関係を示したものである。また、図中の白丸と黒丸はそれぞれ緩速攪拌後30分及び24時間静置させた場合の結果である。本実験における 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 pH である。静置沈降30分の場合には、硫酸アルミニウム注入率が 800~1000 ppm 以下では処理水の COD は高く、除去効果は極めて悪い。80~85%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-13, 14では 1500~2000 ppm に達し、図-15では凝集剤注入率をさらに高くする必要がある。一方、静置沈降24時間の場合には、いずれも注入率によらず90~95%の

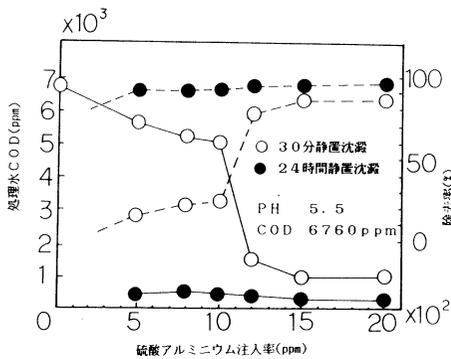


図-13  $Al_2SO_4$  注入率に伴う処理水 COD の変化

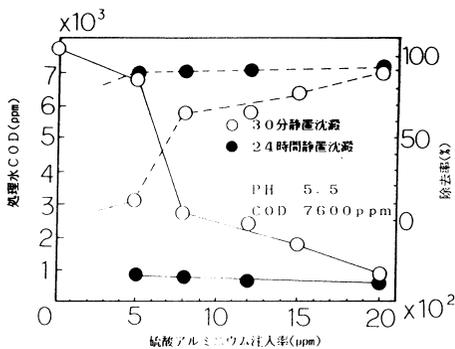


図-14  $Al_2SO_4$  注入率に伴う処理水 COD の変化

除去率を得るに必要な硫酸アルミニウム注入率は図-13, 14では 1500~2000 ppm に達し、図-15では凝集剤注入率をさらに高くする必要がある。一方、静置沈降24時間の場合には、いずれも注入率によらず90~95%の

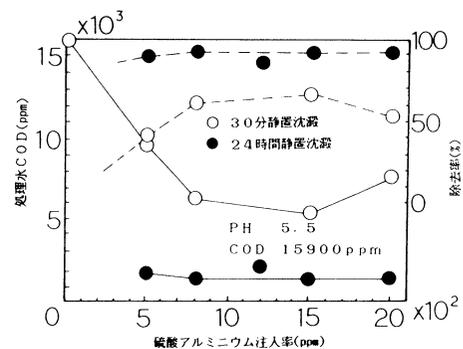


図-15  $Al_2SO_4$  注入率に伴う処理水 COD の変化

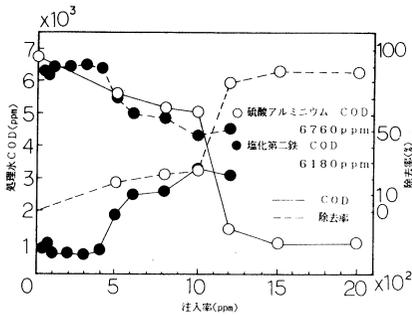


図-16 Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と FeCl<sub>3</sub> の凝集効果の比較

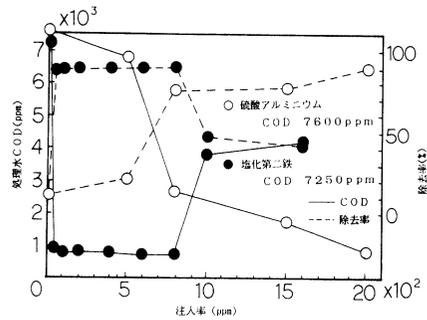


図-17 Al<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> と FeCl<sub>3</sub> の凝集効果の比較

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、30分静置沈降後の除去率は24時間静置後の除去率に近づいてゆく。硫酸アルミニウム注入率1500~2000 ppmではその差は図-3, 4で5~10%程度となる。(図-15では30%程度の差がある。)

図-16, 17は概略同一濃度の原水に対して、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30分静置沈降後の結果を用いて比較したものである。凝集剤として塩化第2鉄を用いた場合には数+ ppm~(500~800 ppm)の間で85~90%程度の一定の除去率が得られ、注入率をそれ以上増すと逆に除去効果は悪くなる。一方、硫酸アルミニウムを用いた場合には、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。両凝集剤を用いた場合の結果の相違は、以下にの述べるように、塩化第2鉄では比較的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。

硫酸アルミニウムは塩化第2鉄と同様に水中で  $Al_6(OH)_{15}^{3+}$ ,  $Al_8(OH)_{20}^{4+}$  など種々の形態の水酸化重合物を生成し<sup>16,17)</sup>, pH 4.5 付近で最も高い正電荷を有する溶解性水酸化重合物が生成される<sup>15)</sup>。また、pH 4.5 付近から不溶性の水酸化重合物が形成され、pH 5.0 では不溶性のアルミニウム重合物の存在割合は20%程度で、pH 5.5 ではその存在割合は90%程度であるとされている<sup>18)</sup>。したがって、本実験の pH 5.5 ではアルミニウムの水酸化重合物のほとんどが不溶性となっている。除去対象の蛋白質粒子の界面動電位は前述したように pH が酸性及びアルカリ側へわずかに移行しても急激に変化し、pH 5.5 ではその界面動電位は高い負の値を示す。このため、硫酸アルミニウムを用いて pH 5.5 で大径のフロックを生成するためには除去対象粒子の界面動電位の絶対値を低下せしめて粒子相互の会合を可能ならしめるための凝集剤量と結合力を補強してフロックを大型化せしめるための凝集剤量とが必要になる。図-13~15の30分及び24時間静置沈降後の結果からみて、除去対象粒子の界面動電位を低下せしめるために必要な硫酸アルミニウム注入量は500~1000 ppm程度で、結合力を補強してフロックを大型化するいわゆるのり作用をなすために必要な注入量は500~1000 ppm程度であろうと考えられる。これに対して塩化第2

鉄を用いた場合には、最適凝集 pH は除去対象粒子の等電点にほぼ等しい pH 5.0 附近にあり、また、この pH では添加した第 2 鉄の大部分は界面動電位変化能の低い不溶性の重合体となっており、除去対象粒子の界面動電位をそれ程大きく変化させない。その結果、塩化第 2 鉄による凝集処理ではのり作用をなす不溶性の水酸化重合物量のみが必要とされるので、低注入率下でも大径のフロックが生成される。

なお、凝集剤を添加せず、COD 7600 ppm の原水を単に 24 時間静置沈降させた場合の上澄水の COD は約 2200 ppm で、COD 成分の 70% 程度が普通沈殿で除去された。したがって、図-14 から明らかなように、硫酸アルミニウムを 2000 ppm 添加することによって 70% の COD 成分の凝集・粗大化に加えて、さらに 24 時間では沈降し得ない微細な COD 成分 20% が凝集・粗大化されて除去されたことになる。

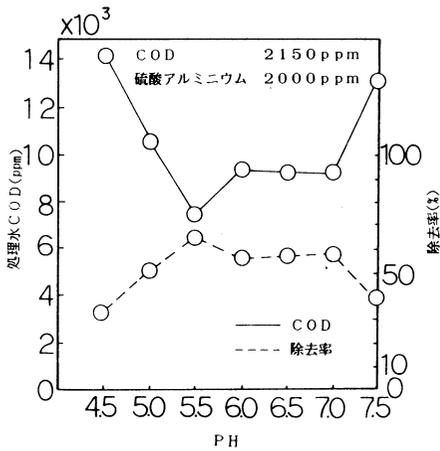


図-18 系の pH と処理水 COD の関係 (凝集剤  $Al_2SO_4$ )

除去されたことになる。

図-18~20 はそれぞれ COD 2150, 8800 及び 9680 ppm の原水に硫酸アルミニウムを 2000 ppm 注入し、系の pH を変化させた場合の 30 分静置沈降後の処理水の COD を示したものである。これらの図から判断して、硫酸アルミニウムを用いた場合の最適 pH は 5.5 程度であると考えられる。この場合、原水 COD 9680 ppm を除いて 85% 以上の除去率を示す結果が得られていないので、塩化第 2 鉄の場合と同様の適正 pH は求め得ないが、図の除去率曲線のピーク域を適正 pH とみなすと、その下限は概略 pH 5.0 程度と判断される。

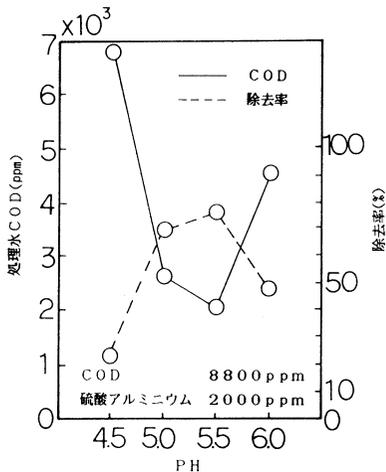


図-19 系の pH と処理水 COD の関係 (凝集剤  $Al_2SO_4$ )

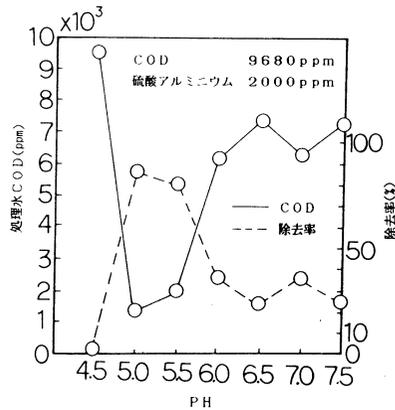


図-20 系の pH と処理水 COD の関係 (凝集剤  $Al_2SO_4$ )

一方、適正 pH の上限は図-18では7.0、図-19, 20では pH 5.5 程度と異なった結果が得られている。図-18では原水濃度 2150 ppm に対して凝集剤注入率が比較的高いため、適正 pH の上限が拡大したのと考えられる。この場合の除去率は図-19, 20に比して60%程度と低く、凝集剤注入率は若干過剰となっている。図-19, 20においても凝集剤注入率をさらに高めれば、適正注入率の上限は高 pH 側へ移行するものと考えられる。

水酸化アルミニウムを凝集剤として用いた場合、pH 5.0 では界面動電位変化能の比較的高い溶解性水酸化重合物が80%程度存在するため<sup>18)</sup>、除去対象粒子の界面動電位は臨界凝集動電位を上回るには至らないけれども、等電点から正側へ持ち来たされる。加えて、結合力を補強するための不溶性の水酸化重合物の存在割合も低いことから、pH 5.0 においてはその除去効果が若干

悪くなる。硫酸アルミニウムでは図-18~20に示されるように、不溶性の水酸化重合物によって粒子の界面動電位の絶対値の低下と結合作用とが同時になされる pH 5.5 附近で最大の除去効果が発揮されるものと考えられる。また、アルミニウム塩と第2鉄塩とでは、前者が後者より 1 pH 程度高いところに最大電荷を有する溶解性重合物を発現し、不溶性重合物の生成についても同様であり、その等電点は両者とも pH 8 附近にあること、及び、両者とも高注入率高 pH ではいわゆるスィープフロックを形成することなどから、本

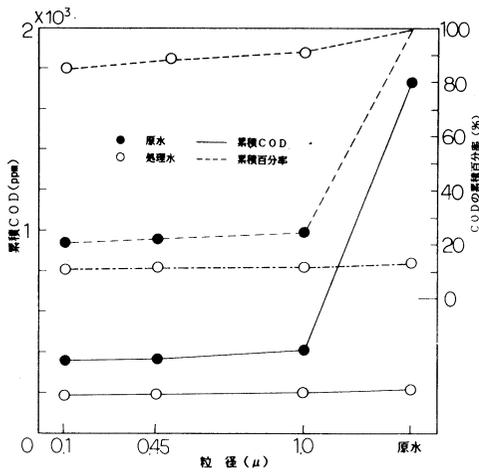


図-21 原水及び処理水の COD 成分の累積粒度分布

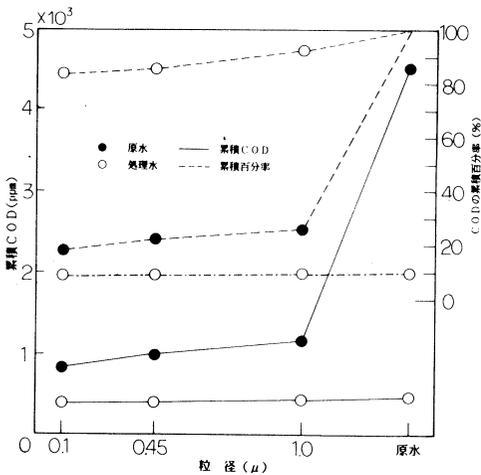


図-22 原水及び処理水の COD 成分の累積粒度分布

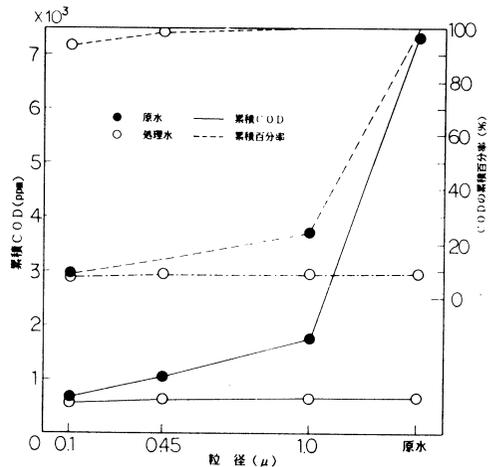


図-23 原水及び処理水の COD 成分の累積粒度分布

実験では結果を得ていないが硫酸アルミニウムを用いた場合の注入率の増大に伴う適正 pH の上限は図-11の塩化第 2 鉄の場合と類似の変化傾向を示すものと推察される。

### 3-3 凝集除去限界粒子径

図-21~23は COD 1725, 4530 及び 7330 ppm の原水の COD 成分の累積粒度分布ならびに、それぞれの原水に対して系の pH を最適 pH 5.0, 5.0 及び 6.5 となるように調整し、塩化第 2 鉄をそれぞれ 60, 200 及び 1200 ppm 注入した場合の処理水の COD 成分の累積粒度分布を示したものである。同様に、図-24は COD 7020 ppm の原水の COD 成分の累積粒度分布と、これに硫酸アルミニウムを 2000 ppm 注入し、最適 pH 5.5 において凝集処理した場合の処理水の COD 成分の累積粒度分布を示したものである。図中の実線は累積 COD を、破線は COD の累積百分率を表わす。また、一点鎖線は各粒径における処理水の累積 COD を原水の COD で除して求めた処理水の粒度組成を表わしたものである。図-21の場合では、原水の COD 成分のうち、 $0.1\mu$ 以下の粒子の示す COD は 360 ppm でその存在割合は 21%で、 $1.0\mu$ 以下の粒子は 24%であり、76%が $1.0\mu$ 以上の粒子である。これに対して処理水の全 COD 220 ppm のうち、190 ppm すなわち 85%が $0.1\mu$ 以下の粒子で、9%が $1.0\mu$ 以上の粒子である。図-22の場合では、原水の全 COD 成分のうち、830 ppm すなわち 18%が $0.1\mu$ 以下の粒子で、74%が $1.0\mu$ 以上の粒子であるのに対し、処理水の全 COD 463 ppm のうち 390 ppm すなわち 84%が $0.1\mu$ 以下の粒子で、7%が $1.0\mu$ 以上の粒子である。また、図-23の場合では、原水の全 COD 成分のうち、 $0.1\mu$ 以下の粒子の示す COD は 690 ppm で約 9%、 $1.0\mu$ 以上の粒子が 76%存在し、一方、処理水の全 COD は 650 ppm で、 $0.1\mu$ 以下の粒子の存在割合は 93%で、 $0.1\sim 0.45\mu$ の間の粒子が約 6%存在し、 $1.0\mu$ 以上の粒子はほとんど存在しない。同様に、図-24の場合では、原水の全 COD 成分のうち、約 24%が $0.1\mu$ 以下の

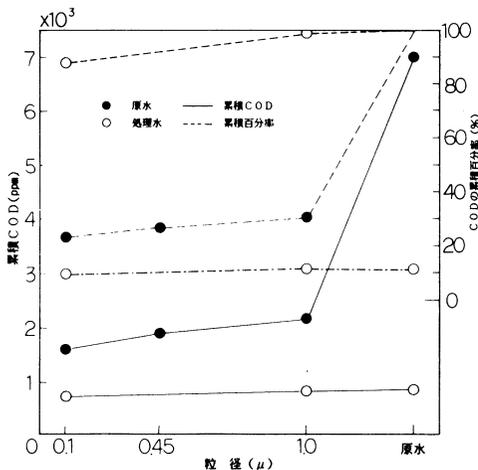


図-24 原水及び処理水の COD 成分の累積粒度分布

粒子で、69%が $1.0\mu$ 以上の粒子であり、硫酸アルミニウムによる処理水も塩化第 2 鉄の場合と同じく $0.1\mu$ 以下の粒子の存在割合は 88%で、また $1.0\mu$ 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 $0.1\mu$ 以上の粒子は若干存在するが、その存在割合は比較的小さく 10%前後であり、 $0.1\mu$ 以上の粒子はほぼ完全に除去しえるものとみなせよう。また、図-21, 23, 24に示されるように、処理水中の $0.1\mu$ 以下の粒子の示す COD は原水中の $0.1\mu$ 以下の粒子の示す COD ほぼ 50%程度であり、 $0.1\mu$ 以下の粒子もかなり除去されている。したがって、凝集

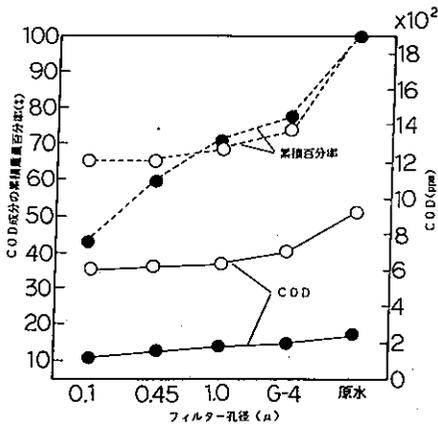


図-25 すり身工場実廃水のCOD成分の累積粒度分布

処理における除去限界粒子径は $10^{-5} \sim 10^{-6}$  cmの間にあるものと考えられる。

次に本実験で用いた供試原水と水産加工場から採取してきた実廃水の粒度組成の相違について述べる。図-25はスケソウダラを原料魚とするすり身工場から別々の日に採取した実廃水のCOD成分の累積粒度分布を示したものである。COD 9250 ppmの実廃水では $0.1 \mu$ 以下のCOD成分は約65%で、 $0.1 \sim 1.0 \mu$ の間のCOD成分は約3%で、 $1.0 \mu$ 以上のCOD成分は約32%であり、COD 2400 ppmの実廃水では $0.1 \mu$ 以下のCOD成分は約43%で、 $0.1 \sim 1.0 \mu$ の間のCOD成分は約28%、

$1.0 \mu$ 以上のCOD成分は29%程度である。この実廃水を塩化第2鉄を用いて最適pH、最適凝集剤注入率下で凝集処理したときの除去率は60~70%である。したがって、 $0.1 \mu$ 以下の粒子もある程度除去されており、実廃水の場合も供試原水の場合と同様に凝集処理の除去限界粒子径は $10^{-5} \sim 10^{-6}$  cmの間にあるものと考えられる。しかしながら、実廃水では $0.1 \mu$ 以下の粒子の存在割合が高いため、凝集処理のみでは高除去率を得ることはできない。また、図-25に示されるように同一廃水でも日によって原水CODのみならずその粒度組成も大きく相違するので安定した処理効率を得ることは困難である。

#### 4. 生物処理の結果と考察

##### 4-1 初期除去に及ぼす有機物負荷と吹き込み空気量の影響について

図-26は、水温 $20^{\circ}\text{C}$ 、pH 7.0~7.1及び空気量を $1.0 \text{ l/min}$ の一定値に保ち、原水のCODと活性汚泥濃度を変化させてエアレーションを行なった場合のCODの経時変化を示したものである。同様に、図-27はBODの経時変化を示したものである。CODは初期の30~60分間で急激に変化し、エアレーション時間120分以降ではその減少は緩慢となる。図-26ではエアレーション時間240分までの経時変化を示していないが、さらにエアレーションを300~360分間継続してもCODはあまり変化せず、最終のCODは条件によらず120~200 ppm程度である。CODの除去率はおよそ60~70%程度であり、100 ppm以下の処理水を得ることは困難のようである。ただし、本実験では重クロム酸カリウム法でCODを測定しており、その測定値は我国の排水基準に適用している過マンガン酸カリウム法による測定値よりもかなり大きな値を示すので、排水基準を満足しうる程度の処理水は得られるものと考えられる。一方、BODの経時変化はエアレーション初期においてはCODの場合と同様に急激であるが、エアレーション時間120分以降においても

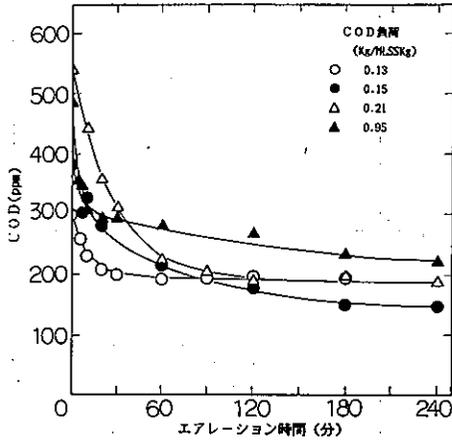


図-26 種々の有機物負荷におけるCODの経時変化

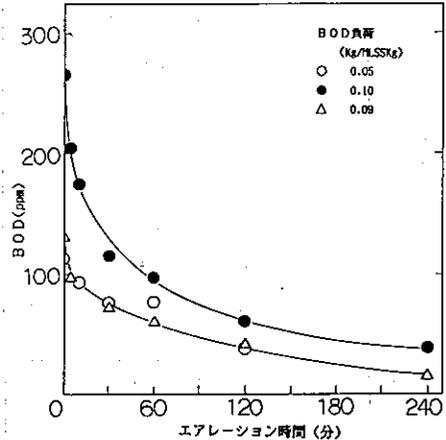


図-27 種々の有機物負荷におけるBODの経時変化

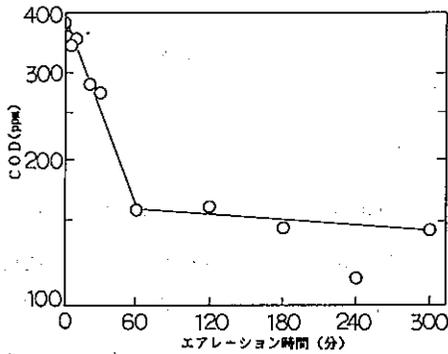


図-28 CODの経時変化の片対数プロット

BODは漸減し、エアレーション時間240~300分後のBODは20~40 ppm程度となる。BOD除去率は70~90%程度で、BODに関しては十分な処理が可能であると考えられる。言うまでもなく、BODは有機汚濁成分のうち微生物によって20℃、5日間で酸化分解可能な部分のみを測定対象としているので、その除去率はCODのそれに比して当然高くなる。

図-28は図-26のCODの経時変化を片対数グラフにプロットしなおしたものの1例である。図の片対数プロットはCODの減少が急激であるエアレーション初期の30~60分を屈折点として2本の直線で近似しうる。今、エアレーション初期におけるCODの減少のみに着目して、その経時変化を片対数グラフにプロットすると図-29のようである。図の片対数プロットはいずれも直線で近似しうる。一般に微生物による有機物の分解過程についてはMichaelis-Merten型もしくはMonod型の反応速度式が適用されているが、エアレーション初期におけるCOD成分の除去量が全除去量の60~80% (BODでは50~70%)とい

ちじむしく高く、また、その片対数プロットが直線で近似しうるので、ここではエアレーション初期におけるCODの減少が式(1)で示される一次反応速度式に従うものと仮定して、反応速度定数(除去活性)を求めた。このような取り扱いはいわゆる二相説<sup>19,20)</sup>に基づくもので、好気性処理で通常対象となるような基質濃度に対しては第2相における反応速度式が適用され、微生物量がほぼ一定の場合には基質濃度に関して1次の反応速度式で近似される。

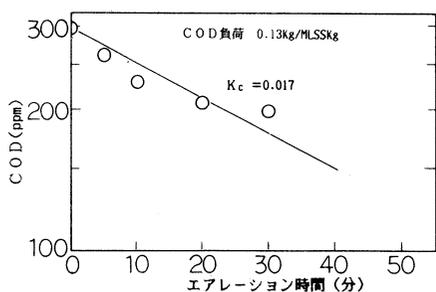


図-29(a) 反応速度定数に及ぼす有機物負荷の影響

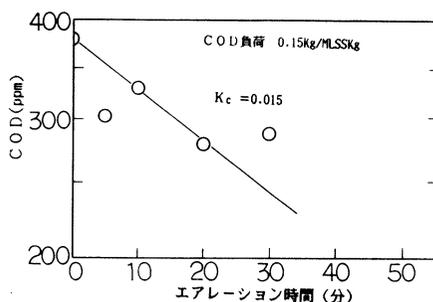


図-29(d) 反応速度定数に及ぼす有機物負荷の影響

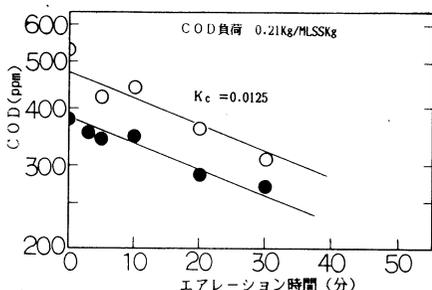


図-29(c) 反応速度定数に及ぼす有機物負荷の影響

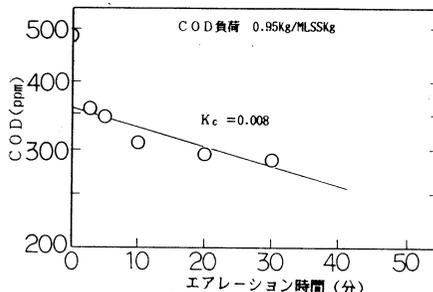


図-29(b) 反応速度定数に及ぼす有機物負荷の影響

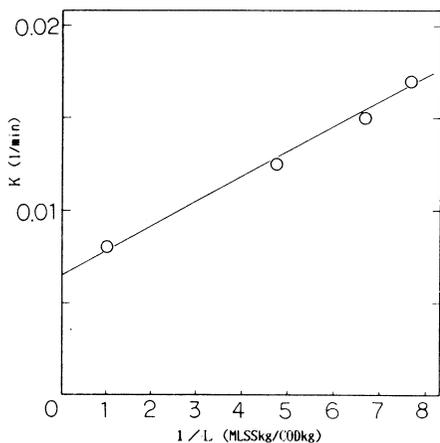


図-30 反応速度定数と有機物負荷の関係

$$\frac{dC}{dt} = -K_c C \quad (1)$$

ここで、C; COD, t; エアレーション時間,  $K_c$ ; 反応速度定数 (1/min)。それぞれの場合の反応速度定数  $K_c$  は図中に示すように、COD 負荷の増大に伴って  $K_c$  は減少してゆく。図中の反応速度定数を COD 負荷の逆数に対してプロットすると、図-30に示されるようにほぼ直線関係が得られる。したがって、両者の関係は式-(2)のように与えられる。

$$K_c = a \cdot (1/L_c) + b \quad (2)$$

ここで、 $L_c$ ; COD 負荷 (COD/MLSSkg), a; 定数 (MLSSkg/COD Kg · min), b; 定数 (1/min)。有機物濃度を COD で表示してその減少に関する速度定数を求める場合、より厳密には生物によって除去不可能な COD 成分を差し引いた除去可能な COD 成分を用いるべきであるが、生物によって除去不可能な COD 成分を分離して測定することが困難であるため、測定 COD そのものを用いているので、図-30の関係はエアレーション初期の COD の減少に対する除去活性の変化の概略の目安を示すものである。しかしながら、後述

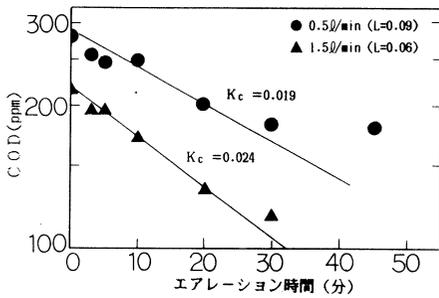


図-31(a) 反応速度定数に及ぼす吹き込み空気量の影響

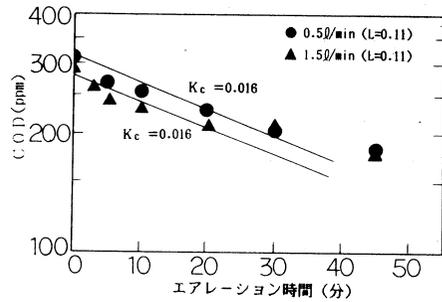


図-31(b) 反応速度定数に及ぼす吹き込み空気量の影響

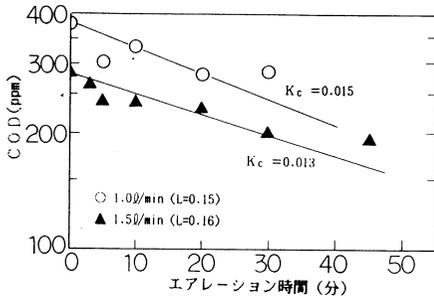


図-31(c) 反応速度定数に及ぼす吹き込み空気量の影響

するように、COD と BOD の減少に対する除去活性の間にほぼ一定の関係があるので、COD 負荷の増大に伴う除去活性の変化傾向は変わらないものと考えられる。

図-31は、空気吹き込み量を0.5, 1.0, 1.5 l/min の3段階に変化させ、図-26と同様にエアレーション時間に伴うCODの変化を求め、その初期におけるCODの経時変化をそれぞれほぼ同一のCOD負荷ごとに片対数グラフに示したものである。これらの片対数プロットの勾配を求めると図中に示すようである。空気量0.5 l/min

及び1.5 l/minの場合の反応速度定数と同一のCOD負荷における空気量1.0 l/minの場合の反応速度定数を図-30から求めて比較すると、空気量1.0 l/minの場合の速度定数が最も大きく、0.5, 1.5 l/minの場合の1.2倍程度である。したがって、この場合の最適空気量は1.0 l/min程度であるが、空気量0.5 l/minでも十分な酸素が供給されているものと考えられる。

#### 4-2 初期除去に及ぼす温度の影響について

図-32, 33はそれぞれ種々の温度下でエアレーションを行なった場合のCODとBODの経時変化を示したもので、図-26, 27と同様にエアレーション初期30~60におけるCODとBODの減少はいちじるしい。エアレーション時間180分におけるCODとBODの概略の除去率を求めると、前者は5℃で40%、10℃で50%、15℃で55%程度で、20℃では40%程度であるが図-26では50~60%であり、後者は5℃で40%、15℃で70%、20℃では80%程度で、温度の上昇とともに除去率は高くなる。前述と同様に、エアレーション初期におけるCODとBODの経時変化を同一供試水ごとに片対数グラフにプロットすると図-34のようである。これらの片対数プロットの勾配を求

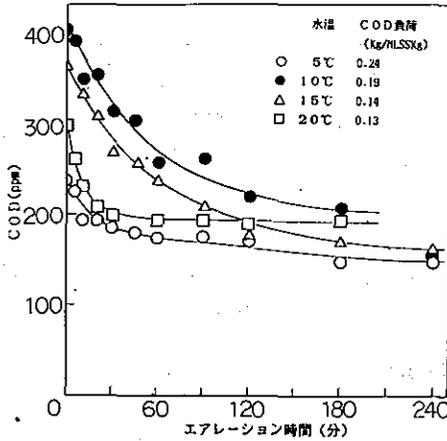


図-32 種々の温度下における COD の経時変化

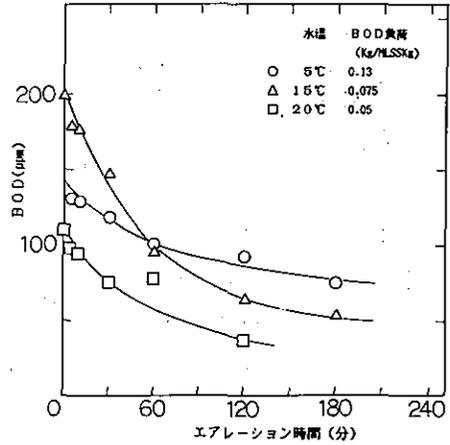


図-33 種々の温度下における BOD の経時変化

めると図中に示すようで、BOD に対する速度定数  $K_B$  は COD に対する速度定数  $K_C$  の 1.05~1.1 倍で、両者はほぼ等しいものとみなしうる。したがって、温度上昇に伴うエアレーション時間 180 分における BOD 除去率のいちじるしい改善は、COD の場合に比して図-28 に示した後半の直線部分の勾配が温度変化の影響をより大きく受けるためと考えられる。また、エアレーション初期における  $K_C$  を求めるにあたっては生物によって除去不可能な COD 成分を特に考慮する必要はないものと考えられる。

図-35 は COD に対する反応速度定数  $K_C$  を温度に対してプロットしたものである。ただし、 $K_C$  に及ぼす COD 負荷の影響を補正するために図-30 を用いて COD 負荷 0.20 Kg/MLSSkg おける速度定数に換算した値を示した。速度定数  $K_C$  は温度が 10°C 上昇すると概略 2 倍程度の値を示し、一般に言われている関係が認められる。そこで式-(3) で与えられる Van't Hoff-Arrhenius の式を適用してみる。

$$\log_{10} K_c = -\frac{\Delta E}{2.3R} \frac{1}{T} + C \quad (3)$$

または

$$\log_{10} \frac{K_{c,2}}{K_{c,1}} = \frac{\Delta E}{2.3R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (3')$$

ここで、 $\Delta E$ : 活性化エネルギー、 $R$ : 気体定数、 $T$ : 絶対温度、 $C$ : 定数、 $K_{c,1}$ 、 $K_{c,2}$ : それぞれ絶対温度  $T_1$  及び  $T_2$  おける反応速度定数。図-36 はその結果を示したもので、 $\log K_c$  と  $1/T$  の関係は直線となり、式-(3) を満足している。図から活性化エネルギーを求めると、 $\Delta E = 11,000$  cal/mol である。微生物による有機物の分解反応においては  $\Delta E = 8,000 \sim 18,000$  cal/mol であると言われており、上記の  $\Delta E$  は妥当な値であると考えられる。 $\Delta E = 11,000$  cal/mol、 $R = 1.987$  cal/°C ·

水産加工廃水の処理に関する研究

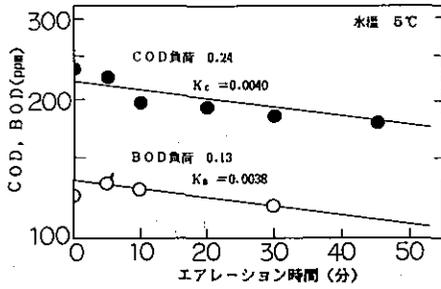


図-34(a) 反応速度定数に及ぼす温度の影響

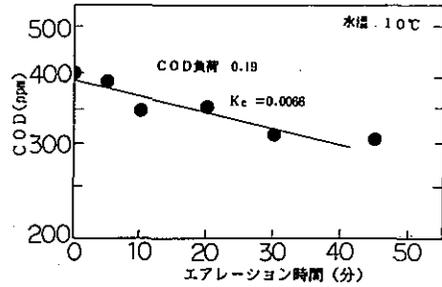


図-34(b) 反応速度定数に及ぼす温度の影響

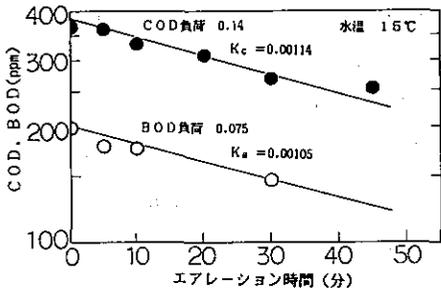


図-34(c) 反応速度定数に及ぼす温度の影響

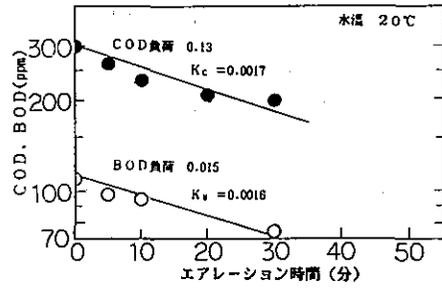


図-34(d) 反応速度定数に及ぼす温度の影響

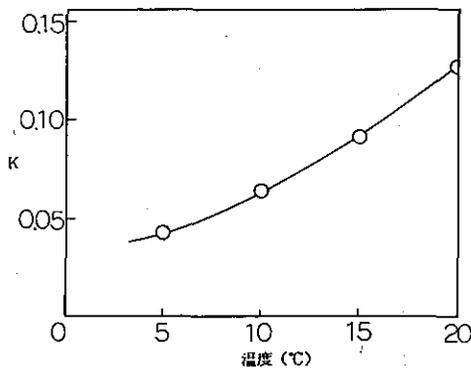


図-35 反応速度定数と温度の関係

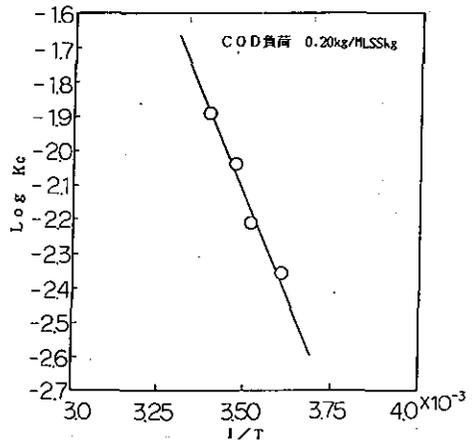


図-36 反応速度定数と絶対温度の関係

mol を式-(3)に代入し、さらに、 $T_1=293^{\circ}\text{C}$ 、 $T_1T_2=T_1(T_1+\Delta T)\doteq T_1^2$ で近似すると、除去活性に及ぼす温度の影響を表すものとして式-(4)が得られる。

$$\log(K_{c,\theta}/K_{c,20^{\circ}\text{C}})=0.028(\theta-20) \quad (4)$$

ここで、 $\theta$ :温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )、 $K_{c,\theta}$ 、 $K_{c,20^{\circ}\text{C}}$ :それぞれ温度 $\theta$ 及び $20^{\circ}\text{C}$ における反応速度定数。

#### 4-3 生物吸着について

廃水と活性汚泥とが接触した直後の1~30分における有機物の急激な減少は生物吸着あるいは吸蔵によるものと一般に考えられている。この場合、コロイド性、浮遊性の有機物が吸着除去される他、溶解性の有機物も単なる物理化学的吸着によって除去されるばかりでなく、貯蔵物質として生体内に摂取されるものとされている。そこで、この点について検討を行なった。図-37は活性汚泥濃度を400 ppmに固定し、供試原水のCODを種々変化させて密閉容器内で活性汚泥と供試水を接触させた場合のCODの経時変化を示したものである。CODは初期の20分間では減少するが、30~60分のところではほぼ一定値を示す。図-38はジャーテスターを用いて15 rpmの低速撹拌を行なった場合のCODの経時変化を示したもので、CODは接触時間とともに漸減してゆくが、60~90分のところではほぼ一定とみなせる部分が存在する。そこで、吸着平衡が存在するものとみなして、KatzとRohlichの提示した式-(5)の生物吸着平衡式を適用してみる。式-(5)は生物吸着に関する代表的な平衡式の1つとみなされているものである。

$$\frac{X}{M} = \frac{C_o}{S_o} = K_a C_e^n \quad (5)$$

ここで、 $M$ 、 $X$ :それぞれ活性汚泥量と初期のCOD成分量、 $S_o$ :MLSS濃度、 $C_o$ 、 $C_e$ :それぞれCOD成分の初期濃度と平衡濃度、 $n$ 、 $K_a$ :定数。図-39はその結果を両対数グラフに示したもので、

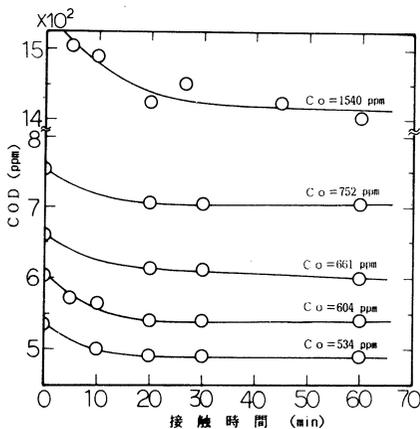


図-37 酸素無供給下におけるCODの経時変化

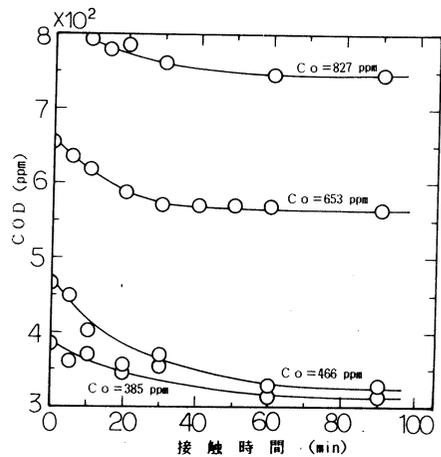


図-38 液面酸素無供給下におけるCODの経時変化

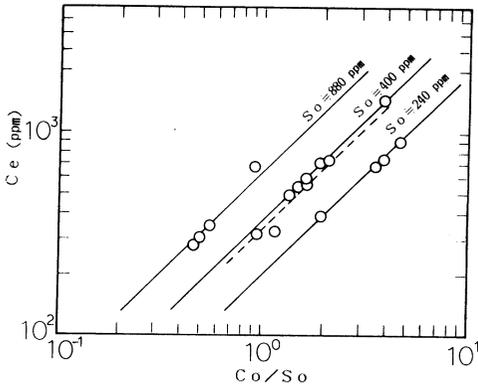


図-39 生物吸着における平衡関係

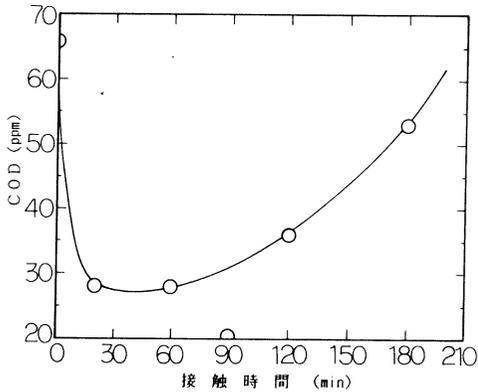


図-40 酸素無供給下におけるCODの経時変化

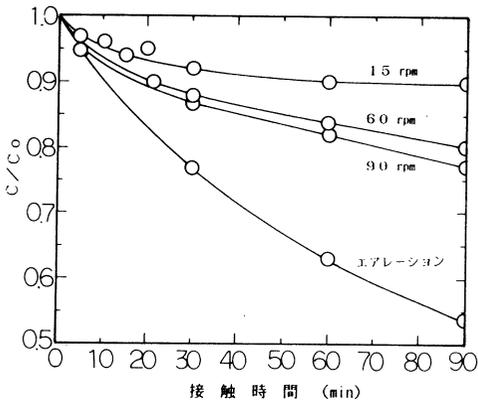


図-41 種々の酸素供給下におけるCODの経時変化

実線と破線はそれぞれ図-37及び図-38の結果に対応するものである。また、図中には同様にして求めた $S_0 = 2400$  ppmと $S_0 = 880$  ppmの場合の酸素無供給下における結果も併せて示した。図の両対数プロットはいずれも $n \approx 1$ の直線となり、式(5)が成立することを示している。 $n = 1$ とすると、式-(5)は次式のように変形される。

$$r_a = 1 - \frac{1}{K_a S_0} \quad (5)$$

ここで、 $r_a = (C_0 - C_e)/C_0$ ; 生物吸着による除去率、図-39から定数 $K_a$ を求めて各MLSSにおける除去率 $r_a$ を求めると、 $S_0 = 2400$  ppmで $r_a = 19\%$ 、 $S_0 = 400, 800$  ppmで $r_a \approx 17\%$ となり、 $r_a$ は $S_0$ の増大とともにわずかに減少するが、ほぼ20%程度の一定値を示す。これは一般の物理化学的吸着現象と相反するものである。

図-40は密閉容器内でさらに長時間にわたってCODの経時変化を測定した結果の1例を示したものである。図から明らかならうに、CODは接触時間20~60分のところでは一定値を示すが、その後は再び増大する。これは、微生物の死滅等によって生体から有機成分が溶出してくることなどのことによるものと考えられ、中間の定常状態は有機物の生体への摂取と生体からの溶出との間の動的平衡状態を示すもので、前述の矛盾はこのような状態における濃度を平衡濃度として用いることによるものではないかと考えられる。 $S_0$ が高くなるにつれて生物吸着量は大きくなるが、一方、生体からの溶出量もそれに伴って大きくなる。この場合、 $S_0$ の増大に伴う有機物の摂取量の増分と溶出量の

増分が同程度であれば、上述したように生物吸着による除去率は活性汚泥濃度によらずほぼ一定値を示すであろう。図-39に示されるように、液面からわずかに酸素供給のある15 rpmの低速攪拌下では擬平衡濃度は酸素無供給の場合より若干低くなっており、酸素の供給によって生体の死滅等による有機物の溶出が抑制されることを表わしているものと考えられる。

図-41は種々の攪拌回転数及び強制的に空気を吹き込んだ場合のCODの経時変化を示したものである。擬平衡濃度の存在が認められる回転数は15 rpm程度で、それ以上の回転数になるとCOD漸減してゆく。また、回転数の増大とともに酸素の供給量が大きくなるためCODの減少も大きくなり、強制エアレーション下でその減少は最大となる。したがって、初期における有機物の除去に対してもエアレーションの効果はいちじるしく大きい。生物と廃水が接触した直後のいちじるしく高い有機物の除去は一般に生物吸着によるものとされているが、エアレーション下における生物反応の効果の方が大きいものと考えられる。低速攪拌下においても生体からの有機物の溶出が考えられ、生物の真の吸着能力を測定することは困難であるので厳密な比較はできないが、前述したようにエアレーション初期におけるCODの除去率は60~70%程度であるのに対し、図-37、38におけるCOD除去率が20%程度であることから判断して、生物吸着の効果はそれ程大きくないものと考えられる。通常、生物処理はエアレーション下においてなされるので、初期における有機物の急激な除去を生物吸着によるものとして特に区別する必要はないものと考えられる。

## 5. あとがき

水産加工廃水の薬品凝集処理に及ぼす原水中の有機物濃度、凝集剤注入率及び系のpHの影響について検討し、また、塩化第2鉄と硫酸アルミニウムの効果を比較検討するとともに、凝集処理における除去限界粒子径を求めた。さらに、凝集処理では除去しえない有機成分を対象として生物処理実験を行ない、エアレーション初期における除去活性に及ぼすCOD(BOD)負荷、空気量及び温度の影響ならびに生物吸着現象について検討を加えた。得られた結果を要約すると次のようである。

凝集処理に関して：

- 1) 凝集除去限界粒子径は $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$  cmの間にあり、除去率は廃水中の有機汚濁成分の粒度組成によって支配される。
- 2) その限界粒子を粗大化して比較的短時間の沈澱によって除去するために必要な凝集剤注入量は凝集剤の種類によって異なる。塩化第2鉄では比較的低下率下において限界粒子を除去しうるが、硫酸アルミニウムでは塩化第2鉄の数倍~20倍程度の高注入率を必要とする。
- 3) また、塩化第2鉄では低下率下における最適pHは5.0附近にあり、適正凝集pH域も比較的広いが、硫酸アルミニウムでは最適pHは5.5附近で、短時間の沈澱で効果的な除去を得るた

めの適正 pH 域は5.5~6.0程度と狭い。

4) 有機汚濁成分の表面荷電状態及び凝集剤の添加によって生成される水酸化重合物種の形態、その存在量と表面荷電状態によってその凝集機構を概略説明しうる。

生物処理について;

5) BOD 成分については十分な除去が可能であるが、COD 成分の除去には限界がある。ただし、排水基準を満足しうる程度の処理水は得られるものと考えられる。

6) エアレーション初期における有機物の除去の全除去量に対する割合は COD については60~80%程度、BOD については50~70%程度で、初期除去の効果は比較的大きい。

7) 初期における有機成分の減少過程は一次反応で近似することができ、その反応速度定数は有機汚濁負荷の増大とともに小さくなり、式(2)によって表わされる。

8) また、反応速度定数に及ぼす温度の影響は Vant't Hoff-Arrhenius の式に従い、近似的に式(4)によって表わされる。

9) この初期除去は主としてエアレーションの効果によるもので、いわゆる生物吸着の効果はそれ程大きなものではない。また、初期除去を特に生物吸着現象によるものとする必要はなく、通常の生物反応によるものとして扱うことが可能である。

#### 参考文献

- 1) 小沢国男著:食品業界, p149 (教育社 1982)
- 2) 北海道庁:北海道環境白書, p143 (1986)
- 3) 全国加工連:水産加工関係公害防止技術対策委託報告 (1972)
- 4) 北海道庁:北海道環境白書, P244 (1982), P179 (1984), p169 (1986)
- 5) 景山済美, 今村 薫:水産加工廃水処理の実例, 用水と廃水, 14, (8), p1018 (1972)
- 6) 中島文夫:魚肉ねり製品食品工場の廃水処理に関する研究, 用水と廃水, 8, (12), p869 (1966)
- 7) 小野英男:水産加工廃水の処理, 用水と廃水, 14, (16), p669 (1972)
- 8) 太宰宙朗:活性スラッジ法による魚肉練製品工場廃水の処理について, 水処理技術, 9, (2), p37 (1968)
- 9) 黒田久仁男:すり身製造排水の生物学的, 水処理技術, 20, (3), P259 (1979)
- 10) 松本順一郎, 大久保俊治, 石原・ファン・エミリオ:活性汚泥による水産加工排水処理に関する基礎的研究, 工業用水, 252号, p21 (1979)
- 11) 久慈陽一, 加藤 強, 前田満雄:電気浮上法による水産加工廃水の処理, 用水と廃水, 17, (10), p1268 (1975)
- 12) E. Matijevic and G. E. Janauer: Coagulation and Reversal of Change of Lyophobic Colloids by Hydrolyzed Metal Ions, Jour. Colloid and Interface Science, 21, p179 (1966)
- 13) J. E. Singley and J. H. Sallivan: Reaction of Metal Ions in Dilute Solution, Recalculation of Hydrolysis of Iron (III) Data, J. AWWA, 61, p190 (1969)
- 14) J. E. Singley and A. P. Black: Hydrolysis Products of Iron (III), JAWWA, 59, p1549 (1967)
- 15) W. Stumm and G. F. Lee: The Chemistry of Aqueous Iron, Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie, xxii, p295 (1960)

- 16) E. Matijevic and L. J. Stryker : Coagulation and Reversal of Change of Lyophobic Colloids by Hydrolyzed Metal Ions, Jour. Colloid and Interface Science, 22, p68 (1966)
- 17) W. Stumm and J. J. Morgan : Chemical Aspect of Coagulation, JAWWA, 54, p971 (1962)
- 18) 丹保恵仁, 伊藤英司 : 天然有機着色水の凝集に関する電気泳動的研究, 水道協会誌, 508号, p38 (1977)
- 19) W. W. Eckenfelder and B. J. McCabe : Advance in Biological Waste Treatment, p265 (Pergamon Press 1960)
- 20) C. Sawyer : Activated Sludge Modifications, Jour. WPCF, 32, 3 (1960)
- 21) W. W. Eckenfelder and D. J. O Conner 著 岩井重久訳 : 廃水の生物学的処理, p67 (コロナ社1966)
- 22) W. J. Katz and G. A. Rohlich : Biological Treatment of Sewage and Industrial Waste, p66 (Reinhold Publishing 1961)