

28 屠場 廃水 薬品 処理 の 研究

28 Studies on Chemical Precipitation of Slaughterhouse Waste.

北海道立衛生研究所 (所長 中村 豊)
技師 遠藤 良作

結 言

屠場廃水は家畜の屠殺処理によつて生ずる血液と、毛皮、内臓物等の洗滌水との混合廃水であつて、濃赤色であり、多量の有機物を含んでいる。

屠場廃水は腐敗し易く河川を汚染し、その色は人に嫌悪され、また、人畜に病氣の原因をもたらす憂もあつて、環境衛生上問題となつている。

血液、肉片、脂肪、肥料等の利用物質を出来るだけ回収することが爾後の廃水処理を容易にするのであるが、わが国では回収設備をもつ屠場は少なく、したがつて廃水は高濃度のまま放流されている。

屠場廃水の処理方法としては、好気性処理法(活性汚泥法および撒布濾床法)、嫌気性消化法、薬品処理法等がある。

好気性処理法については、Eldrige¹⁾(1948)がその効果をBOD除去率で他の方法と比較し、単なる沈澱30~50%、薬品凝集50~70%、沈澱と生化学的単一濾過75~85%、沈澱と生化学的二重濾過80~90%、沈澱と活性汚泥法90~95%であると述べている。

嫌気性消化法については、Selroepfr²⁾(1955)が12時間以下の滞留時間でBODの95%、浮游物質の90%を除去したと報告している。Water Pollution Research Board³⁾(1955)の記載によれば温度35°C、44時間の滞留時間でBODの89.3%が除去されており、LloydとWare⁴⁾(1956)は温度33°Cで48時間以内にBODの95%を除去している。

薬品処理については、Halvorsen⁵⁾(1931)が塩素処理をしてBODの80~85%を除去している。Eldrige⁶⁾(1942)は超塩素処理および塩素とFeCl₃の併用を推奨している。

またZnCl₂とAlumを用いる方法⁷⁾(1943)も紹介されている。Sanders⁸⁾は硫酸とFe₂(SO₄)₃を混合してpH4.8で沈澱させる処理によりBODを60~88%減少せしめ、Kountz⁹⁾はAlumでpHを4.3以下にし、次亜塩素酸を用いることによりBODの95%以上を除去出来ると述べている。小菅、村田¹⁰⁾(1958)はCl₂、ZnCl₂、Alumを併用し、屠場廃水の浮游物質86.1%、BOD87%を除去したと報告しており、野田、神山¹¹⁾はZnCl₂にCa(OH)₂

を併用して、COD除去率72~76%を示している。

好気性処理法や嫌気性消化法は文献の示す如く有効であるが、その効果は施設の設計、維持管理に左右される。多くの屠場では作業が昼間の一定時間に終了し、その時間のみ廃水が排出されるので、短時間に処理し得る薬品処理が中小規模の屠場には有利に思われる。しかし、屠場廃水の薬品処理は従来一般に用いられている上下水道の凝集沈澱剤では脱色困難であり、浄化効果に満足すべき結果は得られない。また、塩素の使用は装置の腐蝕に対して特別の注意が必要であり、pHの修正は操作を複雑にする。操作が簡易にして、浄化効果の大なる薬品の選定が必要である。

著者は血色素のヘモグロビンは色素蛋白質であり、屠場廃水成分の主体は蛋白質であることから、脱色と蛋白質除去に主眼をおいて数種の蛋白質沈澱剤を用いて処理実験を行なつた結果、Cu塩はpHの修正を行なうことなく、比較的少量の添加によつて好結果を得たので報告する。

実験材料および方法

1 実験材料と実験方法

実験に使用した屠場廃水は札幌市の屠場より採取した。同所では1日に牛馬15~20頭、豚羊50~70頭を処理し、作業時間は約5時間である。廃水はその屠殺、解体処理の進行状況により質、濃度は変動するので、本実験に使用した試料はCOD値を基にして所定濃度に調製した。

使用した薬品は、一般上下水道の凝集沈澱剤としてAl₂(SO₄)₃、Fe₂(SO₄)₃、FeCl₃、蛋白質沈澱剤として、有機沈澱試薬であるタンニン酸、重金属塩であるPb(CH₃CO₂)₂、CuSO₄、CuCl₂、ZnSO₄、ZnCl₂、以上9種である。使用に際してはすべて5%溶液とし、効果比較のために注加量は無水物としての計算量を注加した。

上記試料500ccを1lビーカーに入れ、薬品を所定濃度になるように注加しジャーテスターを用いて、急速攪拌(100r.p.m)3分間、緩速攪拌(30r.p.m)5分間行い、静置沈澱30分間後に、その上澄液について観察および分析を行つた。

2 分析方法

分析項目および方法は次の通りである。

pH : ガラス電極 pH メーター
 濁度 : 白陶土による比濁法
 COD : 0.01N 過マンガン酸カリウム, 煮払法
 BOD : 20°C, 5 日間, Winkler 法のナトリウムアザイ
 ド変法
 全窒素 : micro Kjeldal 法
 脱色率 : 光電比色計による吸光度の測定
 Cu : ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウムによる
 比色定量法
 K : 焰光分光分析
 PO₄ : モリブデン酸アンモニウムによる比色定量法

Ca : EDTA 法による滴定法
 Mg : EDTA 法による滴定法
 Fe : 硫シアン化カリウムによる比色定量法

実験成績および考察

1 一般凝集沈澱剤と蛋白質沈澱剤との処理成績の比較
 前記した一般上下水道の凝集沈澱剤 3 種と蛋白質沈澱剤
 4 種をそれぞれ 25, 50, 100, 500ppm 注加処理後, 外観を
 観察し, 幾分でも沈澱効果のあつたものについては COD,
 沈澱良好なものについては濁度, COD, 全窒素を測定した。
 その結果は第 1 表の通りである。

第 1 表 薬品注加量による処理成績

薬品名	項目	注加量			
		25ppm	50ppm	100ppm	500ppm
Al ₂ (SO ₄) ₃	外観 COD(ppm)	変化なし	変化なし	赤色, 濁濁 155 (55%)	赤褐色, 濁濁を増す 148 (57%)
Fe ₂ (SO ₄) ₃	外観 COD(ppm)	変化なし	赤色, 濁濁 148 (57%)	赤色, 濁濁 132 (62%)	暗赤褐色, 著しく濁濁を増す 178 (48%)
FeCl ₃	外観 COD(ppm)	変化なし	赤色, 濁濁 175 (49%)	赤褐色, 濁濁 130 (62%)	暗赤褐色, 著しく濁濁を増す 192 (44%)
タンニン酸	外観 濁度 COD(ppm) 全窒素(ppm)	変化なし	変化なし	変化なし	微黄白色, 微濁 136 (77%) 357 126 (77%)
Pb(CH ₃ CO ₂) ₂	外観 COD(ppm)	変化なし	変化なし	変化なし	赤色, 濁濁 125 (64%)
CuSO ₄	外観 濁度 COD(ppm) 全窒素(ppm)	赤褐色, 濁濁 163 (53%)	微黄白色, 微濁 98 (85%) 39 (89%) 126 (77%)	微灰白色, 極微濁 70 (89%) 34 (90%) 121 (78%)	暗灰黄色, 濁濁 — 80 (77%) —
ZnSO ₄	外観 濁度 COD(ppm) 全窒素(ppm)	赤褐色, 濁濁 — 133 (62%) —	微赤黄色, 微濁 116 (82%) 43 (88%) 137 (75%)	微桃黄色, 極微濁 61 (91%) 46 (87%) 131 (76%)	微黄白色, 極微濁 52 (92%) 37 (89%) 126 (77%)

使用屠場廃水 : (外観)赤色, 濁濁 (濁度) 640 度 (COD) 335ppm (全窒素) 547ppm (%) は除去率を示す。

1 一般凝集沈澱剤である Al₂(SO₄)₃, Fe₂(SO₄)₃, FeCl₃ は沈澱を生じ, やや清澄になるが, 脱色せず, COD の除去率も少い。500ppm 注加ではかえつて濁濁を増す。

2 有機沈澱試薬であるタンニン酸は 500ppm の注加で脱色, 清澄となり, 濁度, 全窒素の 77% を除去したが, COD は減少しなかつた。これはタンニン酸自体の COD が高いためである。

3 重金属塩である Pb(CH₃CO₂)₂ は 500ppm の注加においても若干沈澱を生ずるのみで脱色せず, この程度の添加量では効果がない。

4 重金属塩である CuSO₄ および ZnSO₄ は前記の使用薬品に比して, 比較的少量の添加で好結果を示した。すなわち 50ppm 注加より褪色或は脱色しはじめ, 100ppm 注加では CuSO₄ は完全に脱色し, ZnSO₄ は僅か赤味を残す程度になつた。また, 両者共に, 50ppm, 100ppm 注加で著し

く濁度, COD, 全窒素を除去した。CuSO₄ は 500ppm の過剰注加では却つて濁度を増し結果不良であつたが, ZnSO₄ は注加量を増した方が結果が良かった。

CuSO₄ は脱色, その他の成績で使用薬品 7 種の中で最も良好な成績を示した。

2 Cu 塩と Zn 塩との処理成績の比較

CuSO₄, ZnSO₄ が比較的少量の添加で好結果を得たので, 等イオン価の CuCl₂, ZnCl₂ も加えて, Cu 塩と Zn 塩の効果比較を更に追求した。

本実験においては, 前記の如く, 屠場廃水の脱色と蛋白質除去に主眼をおいたので, 第 1 に薬品の処理効果を脱色にて観察した。次いで, COD, BOD, 全窒素について処理効果を比較検討した。

1) 脱色効果

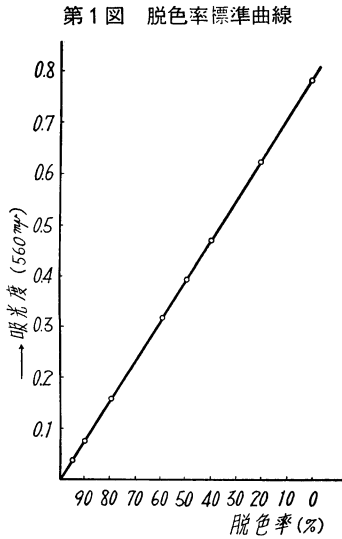
脱色の程度を視覚語で標示し, 比較することは多少瞬珠

の感を与えることと思ひ、濾液の吸光度を測定して脱色率の標示を試みた。

比色には平間式光電比色計を用い、波長560m μ 、キューベットは厚さ10mmを使用した。試験試料の濾液を稀釈し、稀釈による脱色率と吸光度の標準曲線を求めると第1図の如くである。

この曲線を標準にして、CuSO₄、CuCl₂、ZnSO₄、ZnCl₂で処理した上澄液の脱色率は第2表の通りである。

この成績は良く視覚語と一致し、しかも、精細に脱色の様相を知ることが出来る。Cu塩は視覚的に無色になつた75、100ppmでは殆んど100%の脱色率を示し、Zn塩より脱色効果の優れていることを示している。



2) COD, BOD, 全窒素の除去効果

COD, BOD, 全窒素の除去成績は第3表、その除去率はそれぞれ第2図、第3図、第4図の通りである。

第2表 Cu 塩と Zn 塩の脱色率の比較

薬品名・注加量	項目	外 観	pH	脱色率	
				吸光度 log $\frac{1}{T}$	(%)
CuSO ₄	25ppm	赤褐色、濁濁	6.93	0.412	47.5
	50ppm	淡黄色、微濁	6.80	0.095	88.0
	75ppm	極微白濁	6.72	0.021	97.0
	100ppm	極微白濁	6.62	0.021	97.0
	200ppm	淡黄色、微濁	6.20	0.047	94.0
CuCl ₂	25ppm	赤褐色、濁濁	7.02	0.387	50.5
	50ppm	淡黄色、微濁	6.85	0.076	90.0
	75ppm	極微白濁	6.62	0.027	96.5
	100ppm	極微白濁	6.50	0.027	96.5
	200ppm	淡黄色、濁濁	6.10	0.067	91.5
ZnSO ₄	25ppm	赤色、濁濁	7.02	0.348	55.5
	50ppm	淡赤橙色、微濁	7.02	0.182	76.5
	75ppm	淡赤黄色、微濁	7.00	0.123	84.5
	100ppm	淡黄橙色、微濁	6.85	0.100	87.0
	200ppm	微黄橙色、極微濁	6.55	0.073	90.5
ZnCl ₂	25ppm	赤橙色、濁濁	7.02	0.332	57.5
	50ppm	淡赤橙色、微濁	7.00	0.142	81.0
	75ppm	淡赤黄色、微濁	6.82	0.110	86.0
	100ppm	淡黄橙色、微濁	6.68	0.095	88.0
	200ppm	微黄橙色、極微濁	6.40	0.076	90.0

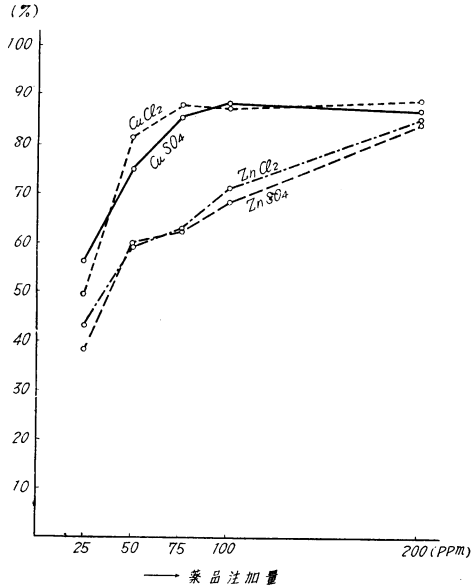
使用屠場廃水：(外観) 赤色、濁濁 (pH) 7.02
(COD) 385ppm (濾液の吸光度) 0.78

第3表 Cu 塩と Zn 塩の処理成績の比較

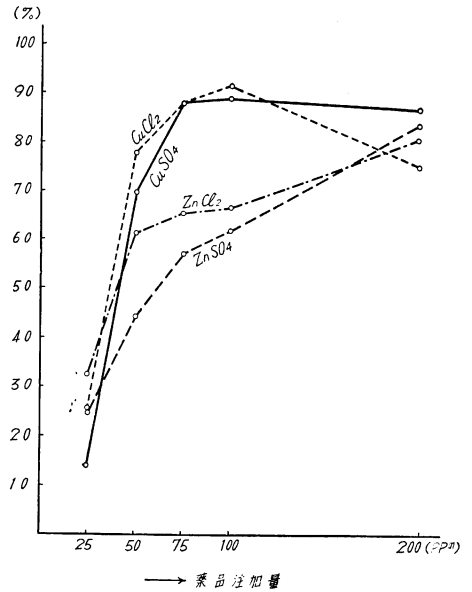
薬品名	注加量	項目	外 観	C O D		B O D		Total-N	
				ppm	除去率%	ppm	除去率%	ppm	除去率%
CuSO ₄	25ppm		赤褐色、濁濁	176	56.4	964	17.5	254	14.0
	50ppm		淡黄色、微濁	101	75.0	232	80.1	92	68.9
	75ppm		極微白濁	58	85.6	157	86.6	36	87.7
	100ppm		極微白濁	47	88.4	163	86.0	33	88.7
	200ppm		極微白色、微濁	51	87.3	170	85.4	41	86.3
CuCl ₂	25ppm		赤褐色、濁濁	204	49.5	923	21.0	219	25.8
	50ppm		淡黄色、微濁	74	81.7	175	85.0	66	77.8
	75ppm		極微白濁	49	87.9	147	87.4	36	87.7
	100ppm		極微白濁	50	87.6	145	87.6	26	91.1
	200ppm		淡黄緑色、微濁	43	89.4	218	81.3	75	74.7
ZnSO ₄	25ppm		紅色、濁濁	249	38.4	956	18.2	223	24.6
	50ppm		紅色、濁濁	162	59.9	646	44.7	164	44.4
	75ppm		赤橙色、微濁	152	62.4	569	51.3	127	57.0
	100ppm		淡赤橙色、微濁	127	68.6	387	66.9	113	61.8
	200ppm		帯桃淡黄色、微濁	62	84.7	237	79.7	50	83.1
ZnCl ₂	25ppm		紅色、濁濁	230	43.1	895	23.4	199	32.8
	50ppm		紅色、微濁	164	59.4	622	46.7	114	61.3
	75ppm		赤橙色、微濁	150	62.9	528	54.8	103	65.2
	100ppm		淡赤橙色、微濁	115	71.5	351	69.9	99	66.4
	200ppm		帯桃淡黄色、微濁	57	85.9	209	82.1	59	80.2

使用屠場廃水：(外観) 赤色、濁濁 (COD) 404ppm (BOD) 1168ppm (全窒素) 296ppm

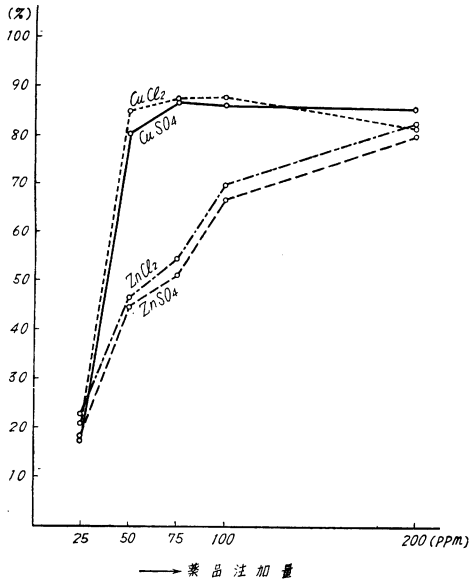
第2図 薬品注加量とCOD除去率の関係



第4図 薬品注加量と全窒素除去率の関係



第3図 薬品注加量とBOD除去率の関係



Cu 塩は 50ppm 注加より処理効果を表わし、脱色を示した 75, 100ppm 注加では、COD, BOD, 全窒素の除去率はいづれも未処理試料に対して 85~90% 示しており、Zn 塩より蛋白質除去効果の優れていることを示している。Cu 塩は 200ppm 注加では却つて濁りを生じ除去率も悪くなり、注加量の適量が存在することを示している。Zn 塩は注加量の増加に従つて除去率を高め、200ppm 注加では、COD, BOD, 全窒素の除去率はいづれも 80~85% に達した。COD, BOD, 全窒素の除去率のカーブはいづれも同傾向を示している。

CuSO₄ と CuCl₂ は 75ppm 注加では殆んど同じ成績を示しているが、50ppm 注加においては、いづれも CuCl₂ の方

が幾分良好な成績を示している。これは同量の注加においては CuCl₂ は CuSO₄ より Cu イオンが僅か多いためである。従つて充分な量の注加においては効果に差がない。ZnCl₂ が ZnSO₄ より 100ppm までの成績が幾分良いのも同様の理由による。

3 CuSO₄, CuCl₂ の注加量と上澄液の残留 Cu の関係

以上の実験により、Cu 塩は Zn 塩より少量の添加で処理成績のすぐれていること、CuSO₄, CuCl₂ に適量の注加が存在することを示したが、好成绩を得る最少の注加量および流出する Cu の量を知るために、前実験 (2-2) の CuSO₄, CuCl₂ による処理上澄液の残留 Cu を分析した。

その結果は第4表に示した通りであつて、25, 50ppm 注加の上澄液には Cu を検出せず、75ppm 注加で 6.0ppm 前後 Cu が残留した。この残留 Cu は Cu と蛋白質が充分反応した後に余つた Cu であるから、適正な注加を行えば殆んど Cu を放流することがなく、実験に供した屠場廃水の濃度に対して適正な注加量は 69ppm 前後である。

第4表 CuSO₄, CuCl₂ の注加量と上澄液の残留 Cu の関係

薬品名 \ 注加量	25ppm	50ppm	75ppm	100ppm	200ppm
CuSO ₄	検出せず	検出せず	5.75ppm	11.2ppm	55.0ppm
CuCl ₂	検出せず	検出せず	6.05ppm	11.5ppm	57.5ppm

4 CuSO₄ の効果と pH の関係

以上使用した数種の薬剤中 CuSO₄, CuCl₂ が最も良好な成績を示し、かつ適正な注加量においては CuSO₄ と CuCl₂ との処理効果は殆んど同じであることを知つた。次に、CuSO₄ 処理における廃液の pH の影響を見た。

稀硫酸および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液で pH を 4.0, 5.0, 6.0, 6.5, 7.0, 7.25, 7.5, 8.0, 9.0 の 9 段階に修正し, CuSO_4 を 50ppm, 70ppm それぞれ注加した。処理後の pH の移動, 外観の変化, COD の成績は第 5 表の通りである。pH と COD 除去率の関係は第 5 図の通りである。すなわち, 起始 pH は 6.5~7.5, 処理後の pH は 6.3~7.05 が最適であ

つた。

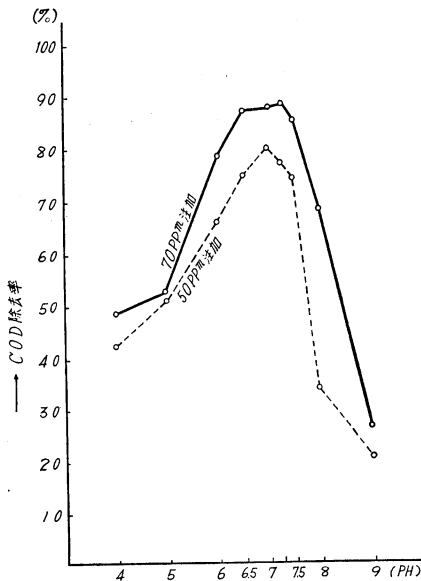
新鮮な屠場廃水の pH は 7.0~7.3 位が普通であるので処理に際して pH の修正を必要としない。赤堀, 水島¹²⁾ は蛋白質に重金属塩類の溶液を加えて沈澱する反応は中性ないし弱酸性で鋭敏であると述べている。

第 5 表 CuSO_4 注加における起始 pH の影響

CuSO ₄ 注加量 50ppm					CuSO ₄ 注加量 70ppm				
起 始 pH	処理後 pH	外 観	C O D		起 始 pH	処理後 pH	外 観	C O D	
			ppm	除去率%				ppm	除去率%
4.0	4.05	茶褐色, 微濁	208	42.5	4.0	4.05	茶褐色, 微濁	185	48.9
5.0	4.85	茶褐色, 微濁	177	51.1	5.0	4.9	茶褐色, 微濁	169	53.3
6.0	5.95	淡黄褐色, 微濁	121	66.5	6.0	5.85	淡黄白色, 微濁	77	78.7
6.5	6.35	淡黄色, 微濁	90	75.1	6.5	6.30	極微白濁	45	87.5
7.0	6.70	微黄色, 微濁	71	80.4	7.0	6.62	極微白濁	43	88.1
7.25	6.90	微黄色, 微濁	81	77.6	7.25	6.75	極微白濁	41	88.7
7.5	7.05	淡黄白色, 微濁	92	74.6	7.5	6.95	極微黄白色, 極微濁	51	85.9
8.0	7.80	暗褐色, 著しく濁濁	238	34.3	8.0	7.58	黄白色, 濁濁	113	68.8
9.0	8.70	黒褐色, 著しく濁濁	285	21.3	9.0	8.60	黒褐色, 著しく濁濁	264	26.8

使用屠場廃水: (外観) 赤色, 濁濁 (pH) 7.25 (COD) 361ppm

第 5 図 CuSO_4 注加における起始 pH の影響



5 Cu 塩注加における生成汚泥について

CuSO_4 , CuCl_2 を屠場廃水に注加処理し, 静置 30 分後の生成汚泥量は第 6 表の通りである。

第 6 表 CuSO_4 , CuCl_2 の注加量と生成汚泥の関係

薬品名	注加量				
	25ppm	50ppm	75ppm	100ppm	200ppm
CuSO_4	10.2%	24.6%	33.4%	36.4%	31.4%
CuCl_2	8.5%	29.0%	33.4%	36.4%	29.0%

CuSO_4 , CuCl_2 による薬品沈澱によつて, 良質の脱離液が得られるが, 一方多量の汚泥が生成する。この汚泥は多量の水分を含有し, そのままでは扱い難く, 遠心分離または真空濾過により容量の縮少をはかることが必要である。

屠場廃水に CuSO_4 を 70ppm 注加し, 生成した汚泥についての水分は次の通りである。

30 分間沈澱汚泥の水分	99.55%
遠心分離 (3,000 回転, 5 分間)	94.08%
吸引濾過 (水流式アスピレーター)	73.53%

乾燥汚泥について主なる成分を分析した結果は第 7 表の通りである。

第 7 表 屠場廃水の CuSO_4 処理による生成汚泥の乾燥物中成分

	有機物	無機物	Total N	Cu	K	PO ₄	Ca	Mg	Fe
乾燥物中 (%)	88.55	11.45	9.61	0.63	0.63	0.11	1.60	0.50	0.44

有機物は熱灼減量, 無機物は熱灼残留物を示す。

この乾燥汚泥は粗蛋白質を 60.07% 含有する。乾燥汚泥中の窒素含有量は高いので肥料として利用価値が大きい。また, 銅については過剰の施肥では銅鉍毒の被害が起きるが, 微量の施肥では刺激的に作用し, 大麦, 小麦, 陸稲, 水稻の収量が増加することが認められている¹³⁾。

総括および結論

1 脱色と蛋白質の除去に主眼を置いて, 屠場廃水の薬品処理実験を行った結果, CuSO_4 と CuCl_2 が実験に使用

した他の薬品のいづれよりも少い使用量で、脱色および蛋白質の除去が最も良好であつた。

2 CuSO_4 と CuCl_2 は 50ppm の注加より効果を表わし、75ppm 注加で完全に脱色し、共に、COD 86~88%、BOD 87%、全窒素 88% 除去した。

3 CuSO_4 と CuCl_2 との処理効果の比較は、不足な注加量では CuSO_4 は CuCl_2 より僅か劣るが、充分な注加量では処理効果が等しい。

4 実験に供した濃度の屠場廃水に対して、 CuSO_4 および CuCl_2 の必要にして且充分な注加量は約 70ppm であり、適正な注加量では殆んど Cu を流出しない。

5 CuSO_4 処理における屠場廃水の pH は処理前では 6.5~7.5、処理後では 6.3~7.05 が最適である。新鮮な屠場廃水の pH は普通 7.0~7.3 であるので、処理に際して pH を修正する必要がない。

6 CuSO_4 処理によつて生成した汚泥の乾燥物中の窒素含有量は高く、肥料としての価値が大である。

以上、屠場廃水の薬品処理に CuSO_4 を使用することは、下記の理由により実用価値がある。

- 1) 処理効果が大である。
- 2) 使用量が比較的少くない。
- 3) 値段がさほど高価でない。
- 4) 入手が容易である。
- 5) pH の修正の必要がなく、操作が簡易である。

本報告に関しては、その概要を第 16 回 (昭和 35 年) 日本公衆衛生学会において発表した。

終りにあたり、便宜をはかつていただいた札幌市屠場、御教示、御助言を頂いた本研究所環境衛生科長小山良梧博士、中村俊男技師に深く謝意を表す。

文 献

- 1) Eldridge E. F : Sewage Works Journal. 20, 1, 181 (1948)
- 2) Schroepfer G. J., Fullen W. J., Johnson A. S., Ziemke N. R., Anderson J. J. : Sewage and Industrial Waste. 27, 460 (1955)
- 3) Water Pollution Research Board : "Water Pollution Research 1955" Dept of Scientific and Industrial Research (Brit), (1956)
- 4) Lloyd R and Ware G. C : Food Manuf., Dec. 511 (1956)
- 5) Halvosen H. O., Cade A. R., Fullen W. J. Sewage Works J., 3, 488 (1931)
- 6) Eldridge E. F : Industrial Waste Treatment Practice, McGraw-Hill Book company, Inc (1942)
- 7) United States Public Health Service : Industrial Waste Guide (1943)
- 8) Sanders M. D : Industrial and Engineering Chemistry 40, (1), 1151 (1948)
- 9) Kountz R. R : Proc. 9th Ind. Wasteconf., Purdue

univ., 195 (1955)

- 10) 小菅, 村田 : 日本公衆衛生雑誌, 5, 7, 332 (1958)
- 11) 野田, 神山 : 日本工業用水協会誌, 21, 6, 40 (1960)
- 12) 赤堀, 水島 : 蛋白質化学, 2, 14 (1954)
- 13) 小西 : 新撰土壤肥料全編, 401 (1960)