

土 木 研 究 所 報 告

第 134 号

海岸堤防に関する研究 (9)

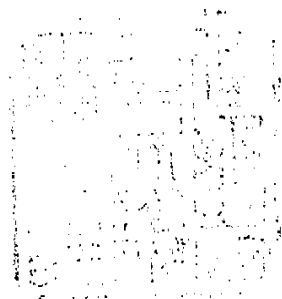
——V字状法線をもった堤防への波のうちあげ高——

.....豊島 修, 富永正照, 首藤伸夫, 鷗木和夫...(1)

工場群からの排水と家庭下水との共同処理に関する研究 (2)

——酸性およびアルカリ性の工場群からの排水の中和と沈殿処理

について——.....柏谷 衛, 菅原正孝...(25)



昭和 43 年 12 月

建 設 省 土 木 研 究 所

海岸堤防に関する研究 (9)

— V 字状法線をもった堤防への波のうちあげ高 —

(昭和 43 年 5 月)

豊 島 修* ・ 富 永 正 照**

首 藤 伸 夫*** ・ 鷗 木 和 夫****

Study on coastal dikes (9)

— Wave run-up on coastal dikes with a V-shaped crest line —

(May 1968)

by Osamu Toyoshima
Masateru Tominaga
Nobuo Shuto
Kazuo Unoki

Synopsis.

Wave run-up heights on coastal dikes increase exceedingly in case that dikes are arranged in such a way that wave is apt to concentrate. Such a phenomena are well-known qualitatively, but quantitative investigations have been hardly carried out.

Here wave run-up on coastal dikes with a V-shaped crest line were studied experimentally. The experiments were made with the combination of the various angle of bends, length of dikes, direction of incident waves, etc.

The following things have been clear:

- (1) Wave run-up are comparatively small in the central part of a bend.
- (2) Maximum wave run-up occurs at a distance of half wave length from a central point, and its height amounts to twice as high as run-up on coastal dikes with a straight crest line.

The front slope of model coastal dikes is 1 to 2, and water depth at the toe of dikes is comparatively deep in this experiment. The experimental condition does not cover so wide range, but this result will be effective data in the design of the height of dikes with bent crest line.

要 旨

堤防法線がV字状に屈曲している場合について、法線の交角、長さ、波入射方向などを変えて実験を行ない、うちあげ高に対する屈曲部の影響を調べた。

交角中心線と波の入射方向とが同じ場合は、中心部でのうちあげ高は比較的小さく、中心より半波長離れた位置に最大のうちあげ高を生ずること、その大きさは直線堤の場合の2倍に達することなどが明らかとなった。

堤防ののりこう配が2割で、比較的深いところに設置した場合について調べているので、条件は限られているが、屈曲した場合の堤防高設計の参考資料になると考えられる。

キーワード (海岸堤防, 堤防高, V 字状法線, 波の入射方向, のり先水深, 波のうちあげ高, うちあげの形状, うちあげ係数, 波の取れん, 屈曲部の交角)

* 河川局海岸課長補佐 (前海岸研究室)

** 河川部海岸研究室長

*** 中央大学助教授 (前海岸研究室研究員)

**** 河川部海岸研究室

目 次

1. まえがき.....(2)	(d) タイプ4.....(6)
2. 実験装置および実験方法.....(2)	[2] 各ピークでのうちあげ高.....(10)
[1] 実験装置.....(2)	(a) 堤防の長さおよび各ピークのうちあげ高.....(10)
[2] 波の諸元および測定方法.....(4)	(b) 中心でのうちあげ高.....(11)
[3] うちあげ高の測定.....(5)	(c) ピーク1でのうちあげ高.....(12)
3. 実験結果およびその検討.....(5)	(d) ピーク2でのうちあげ高.....(14)
[1] 波のうちあげの形式.....(6)	[3] 各ピークの位置とうちあげ高の変化状況.....(15)
(a) タイプ1.....(6)	4. 結 論.....(19)
(b) タイプ2.....(6)	5. あとがき.....(19)
(c) タイプ3.....(6)	6. 付 表.....(20)

1. まえがき

海岸堤防を設計する際、天ば高やのり面こう配等を決めるためにいろいろな調査が必要であるが、その中でも堤防に入射する波のうちあげ高を調べることは特に重要である。海岸堤防への波のうちあげ高に関しては、今まで多くの人が実験的な研究結果を発表しているし、のり面上での波の運動機構の解明もされている。しかしこれらの研究結果のほとんどが堤防に直角に入射する波のうちあげ高についてであって、堤防法線に斜に入射する波のうちあげ高や、堤防法線が屈曲している場合のうちあげ高についての研究例はきわめて少ない。しかし実際に海岸に設置される堤防の法線は屈曲している場合が多く、また波の入射角が法線に対してさまざまに変化するのが普通である。法線形状が屈曲し、波入射方向が変化すると、うちあげの高さやその形態もかなり変化するので、堤防の設計にはこのような場合のうちあげ高について十分な知識をもたなければならない。この問題を解明するため、海岸研究室では昭和36年度に堤防法線に対して波の入射角を種々変化させた実験を行ない¹⁾、その結果を発表したが、さらに昭和37年度からは堤防法線をV字状に屈曲させた堤防を使い、屈曲部の交角、法線の長さ、波の入射方向、波の特性などを変えて多数の実験を行ってきた。以下にこれら一連の実験結果をとりまとめて報告する。

2. 実験装置および実験方法

[1] 実験装置

実験に使用した水槽の諸元は表-1のとおりである。Test1~3までは水槽-1を用い、Test4は水槽-2を使用した。

造波装置はいずれもフラッター型で、造波板の長さは水槽-1の場合13m、水槽-2の場合8mである。

水槽中に表-1中に与えるような水路をつくり、この中に図-1のようにのりこ配2割の木製堤防を9種類の

表-2 実験の種類

実験番号	α	D		θ
		左	右	
Test 1-1	120°	2.8m	2.8m	0
" 1-2	"	4.8"	4.8"	0
" 2-1	90°	3.0"	3.0"	0
" 2-2	"	5.0"	5.0"	0
" 3-1	60°	4.0"	4.0"	0
" 3-2	"	6.0"	6.0"	0
" 4-1	120°	5.0"	5.0"	15°
" 4-2	"	5.0"	6.0"	30°
" 4-3	"	7.0"	15.0"	60°

注: α は屈曲部の法線交角、D は法線の長さ、左・右とは波入射方向から堤防方向に向つて左・右の意味、 θ は交角中心線と波入射方向のなす角。

表-1 実験施設

	水 槽 - 1	水 槽 - 2
水 槽 の 大 き さ	幅13.5m, 長さ21.5m, 深さ1.2m	幅25m, 長さ31.5m, 深さ1.0m
水 路 の 大 き さ	幅13.5m, 長さ21.0m, 深さ0.45m	幅8.5m, 長さ27.0m, 深さ0.45m
駆 動 装 置	15kW 20HP 無段変速装置付	左に同じ
造 波 板	長さ13.0m, フラッター型	長さ8m, フラッター型

1) 「堤防に斜に入射する波のうちあげ高について」 海岸事業調査報告書 (昭和37年3月)

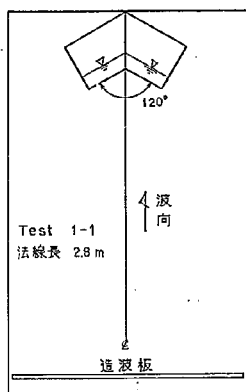


図-1.1 模型堤防の形状

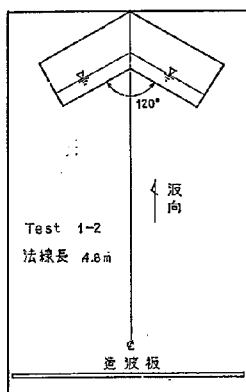


図-1.2 模型堤防の形状

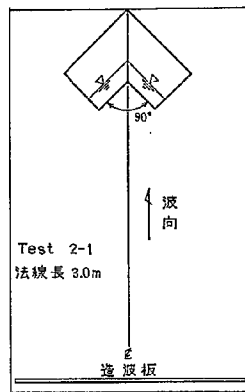


図-1.3 模型堤防の形状

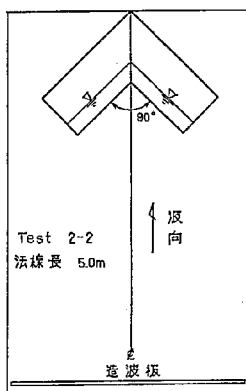


図-1.4 模型堤防の形状

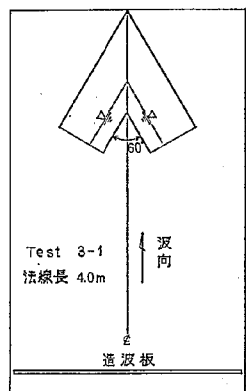


図-1.5 模型堤防の形状

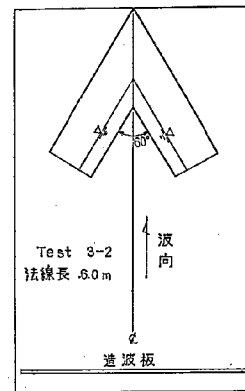


図-1.6 模型堤防の形状

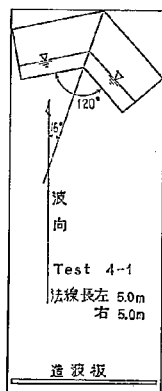


図-1.7 模型堤防の形状

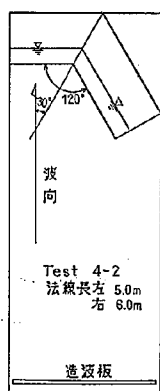


図-1.8 模型堤防の形状

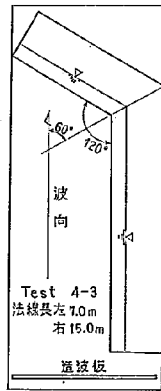


図-1.9 模型堤防の形状

形に設置して実験を行なった。堤防の交角は Test 1 ~ 3 では 120° , 90° , 60° の 3 種類で、そのおのおのについて堤防の長さを 2 通りに変化させた (表-2 参照)。堤防の交角 120° の実験を Test 1, 90° の実験を Test 2, 60° の実験を Test 3 と呼ぶことにする。

Test 4 は波の入射方向が異なる場合で、交角は 120° のものを用い、その配置は図-1.7~1.9のとおりである。水槽の水深はすべて 45 cm で、堤防は水平床上にそのまま設置された。

〔2〕 波の諸元および測定方法

実験に使用した波の諸元を付表-1に示す。波高は2~12 cm, 周期は1.2~1.6 sec の範囲である。この付表の中で実験番号を示すのに三つの文字を使用しているが(たとえば1-D-3), 最初の数字は造波板の振幅の大小を示し, 2番目の文字は周期を表わしている。Eは1.6 sec, Fは1.4 sec, Gは1.2 sec に相当する。また最後の数字は実験の順番を示すものである。すなわち先の例でいえば, 振幅が一番小さく, 周期が1.6秒の実験(1

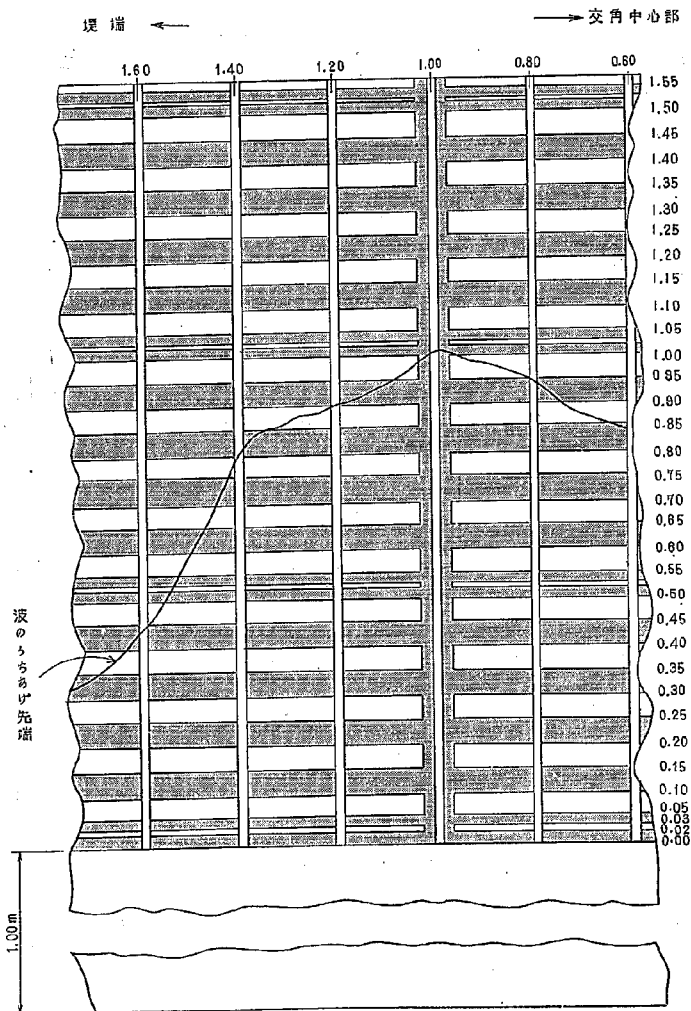


図-2 のり面上の目盛

-E)で数回繰り返して行なわれるうちの3番目であることを意味する。

波の測定には抵抗線式波高計を用い、増幅器を通して電磁オシログラフに記録させた。造波装置を運転し始めてからある程度時間が経過すると、造波板からの反射波が入ってきて、波形記録として不適当なので、実験データとしては第6～10波の5波の平均値を用いることにした。

[3] うちあげ高の測定

のり面上におけるうちあげ高の測定には、8ミリシネカメラにより24コマ/秒程度の速度で撮影し、それを低速で映写して読み取る方法を用いた。この方法は堤防全体のうちあげ状況を同時に記録するのに便利である。この場合、読み取りを容易にするため、堤防ののり面全体に図-2のように5cm間隔の目盛をつけた。

この方法では映写しているものから読み取るので、かなり誤差が入ってくることが考えられる。そこで同一個所でのうちあげ高を6人で同時に読み取ったデータを比較検討してみた。その結果を図-3に示す。これによると、うちあげの大小にかかわらず、読み取りの絶対誤差

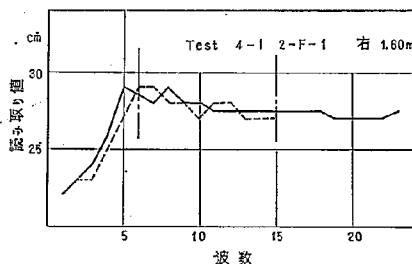
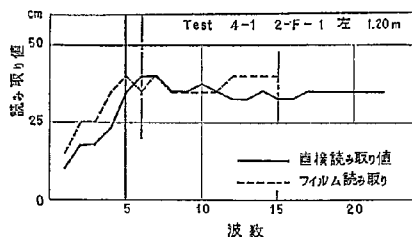


図-4 直接読み取り値とフィルムからの読み取り値の比較

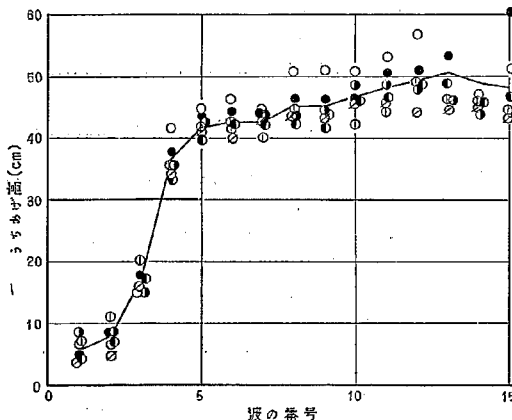
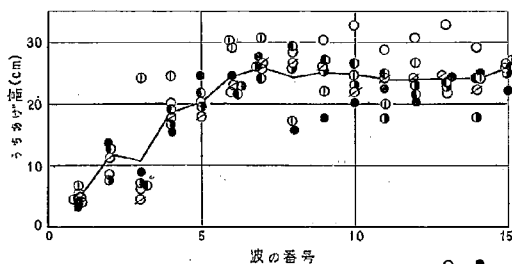


図-3 うちあげ高の読み取り誤差

は同程度であることがわかる。読みなれた人でも堤防面に沿って±5cm くらいの誤差はあるようである。これは静水面上での高さになおすと約2.2cmにあたる。入射波高は2～12cmであるから、うちあげ係数(うちあげ高/波高)にして1.0～0.2程度の誤差を生ずることになる。

つぎに水槽内で直接目視した値と、前述のように撮影したものから読み取った値とを比較してみた。その結果を図-4に示す。これから両者の間にあまり大きな差はないことがわかる。直接目視すればデータ整理は簡単であるが、実験の際に多数の人手を要するので、観測点が多い場合は困難である。

うちあげ高のデータは第6～15波の範囲のものを採用し、それぞれの平均値、最大値、最小値などを求めた。

3. 実験結果およびその検討

図-5は堤防への波の入射状況をわかりやすく示したもので、その中には以下の記述に使用する符号の意味も示されている。

波のうちあげ状況は一般的に図-5のような形状をとるが、ピークのできる位置、高さ、間隔などが交角の大きさ、波の性質などにより種々変化して非常に複雑である。また

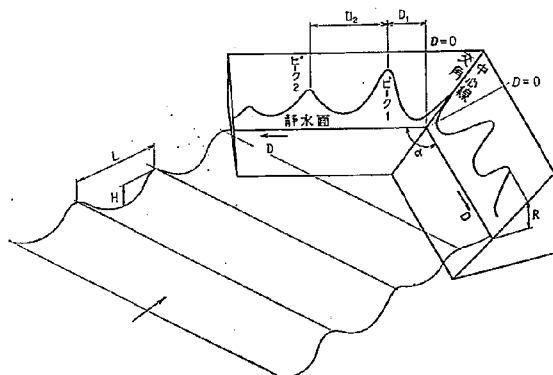


図-5 堤防への波の入射とうちあげ状況

うちあげ高は中心から離れるにしたがってしだいに小さくなる傾向がある。このような実験結果を解析する場合、いくつかの項目に分けて取り扱うのが便利なので、ここでは次の3項目に分類して考えることにする。

- (1) 波のうちあげ形式
- (2) 各ピークのうちあげ高
- (3) ピークの位置とうちあげ高の変化状況

なおうちあげ高の測定結果のうち、Test 1～3 については、昭和38, 39, 40年度の海岸事業調査報告書にまとめられている。

(1) 波のうちあげの形式

うちあげの様相は、交角、波の性質などにより種々変化するが、Test 1～3 すなわち交角中心線方向から波が入射する場合は、大きく分類すると図-6 のように4種類の形式になる。それぞれの形式(タイプ)ごとの特徴はつぎに述べるとおりである。

(a) タイプ1

中心でのうちあげ高が最大になるのではなく、中心から約 $\frac{1}{2}$ 波長離れたところに最大のピークを生ずる。さらにそれよりほぼ $\frac{1}{2}$ 波長ほど離れたごとに、第2, 第3のピークがあるが、その大きさはしだいに小さくなる。実験範囲内ではこの形式をとるものももっとも多くみられた。

(b) タイプ2

タイプ1の一つのピークが2～3個に分れる形式である。これはタイプ1のピークの部分に位相の異なる2次の波が重なったことによるものと考えられるが、はっきりしたことはわからない。

(c) タイプ3

中心でのうちあげが比較的大きいのが特徴である。

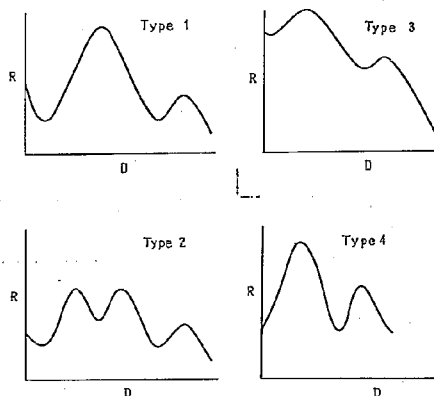


図-6 うちあげの形式分類

(d) タイプ4

タイプ1に近い形であるが、中心にはピークはあらわれず、ピーク1の位置が中心に近寄った形である。

これらの各タイプの代表的な例を図-7に示す。このようなうちあげ形状の違いが、どのような条件に支配されるかを各実験について調べてみたが、統一した結果は得られなかったので、付表-2に実験条件とそのとき生じたタイプ名とをまとめて示すことにした。

図-8はTest 4におけるうちあげ形状を例示したもので、その特徴は次のとおりである。

- (i) 左右非対称で、波の入射する側に最大のピークを生ずる。
- (ii) Test 4-1～4-2における最大ピークの位置はTest 1～3の位置に近い。
- (iii) 中心でのうちあげ高は小さい。
- (iv) 交角中心線に対する波の入射角度が大きくなる

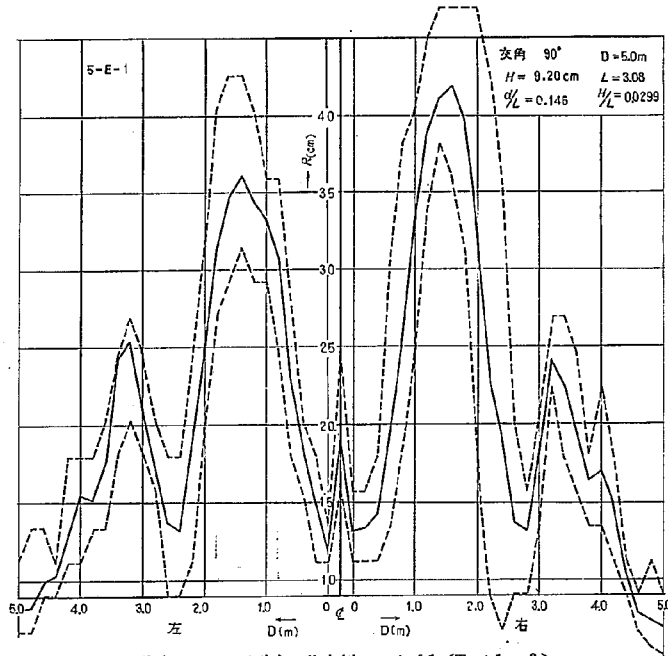


図-7.1 うちあげ形式の代表例 タイプ1 (Test 1~3)

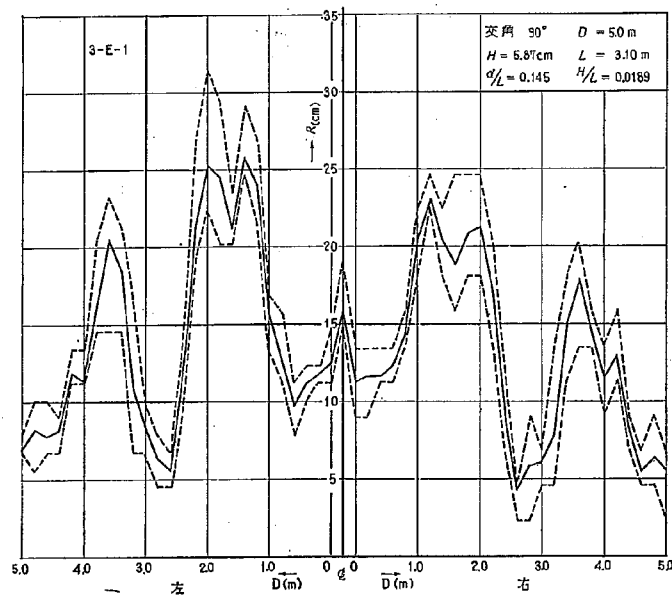


図-7.2 うちあげ形式の代表例 タイプ2

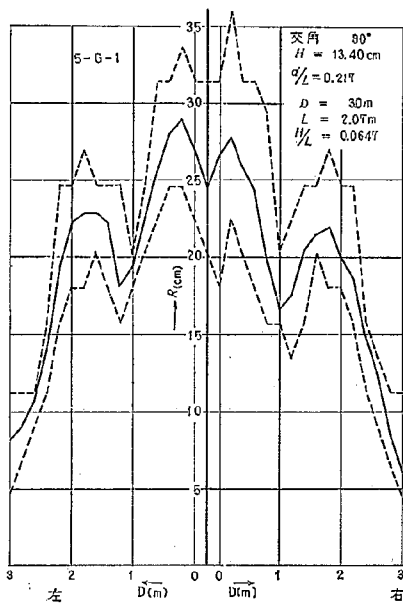


図-7.3 うちあげ形式の代表例 タイプ 3

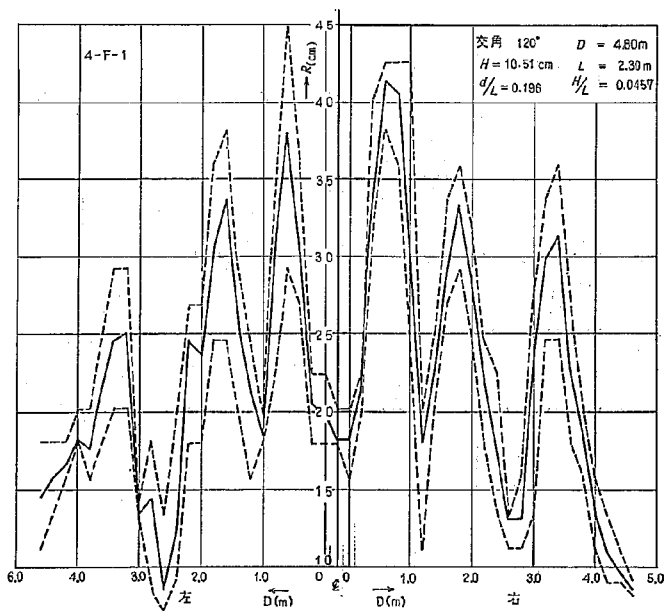


図-7.4 うちあげ形式の代表例 タイプ 4

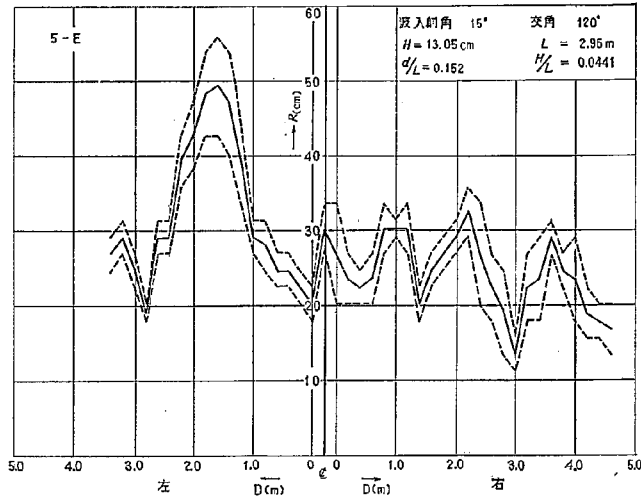


図-8.1 うちあげの形状 (Test 4)

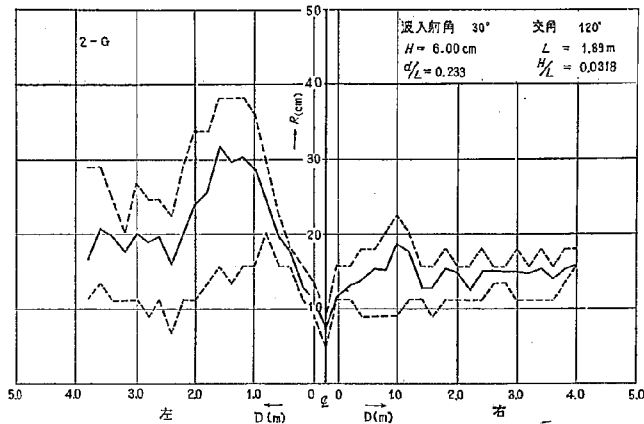


図-8.2 うちあげの形状 (Test 4-2)

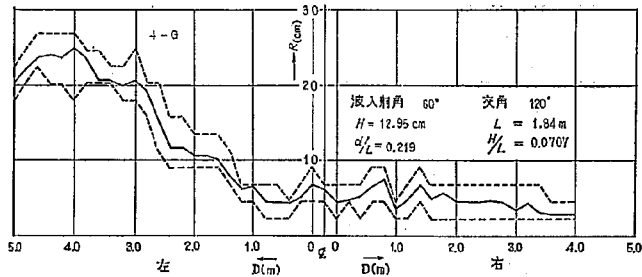


図-8.3 うちあげの形状 (Test 4-3)

にしたがって、反対側の堤防（ここでは右側）では明確なピークがなくなり、だんだん様に近いうちあげ状態になる。

〔2〕 各ピークでのうちあげ高

前述したように、ある間隔をおいてうちあげ高のピークを生じているので、これらのピークの大きさを調べてみた。

（a） 堤防の長さとは各ピークのうちあげ高

Test 1～3については、堤防の長さを交えて実験し

ているので、その影響を調べてみる。

図-9 はピーク 1 におけるうちあげ高が堤防の長さによって異なるかどうかを調べたもので、縦軸に長い堤防のうちあげ高、横軸に短い堤防のうちあげ高をとって比較してある。この図によると、周期が長くなるほど点のばらつきが大きいのので、ピーク 1 について精度のよい実験をするためには、少なくとも 1.5 波長の長さが必要のようであるが、一応平均的には両者は一致していると考えられる。

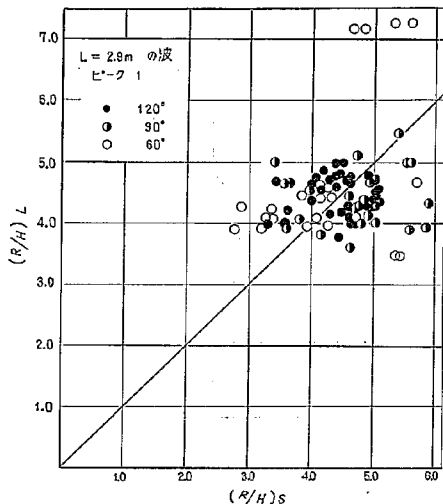


図-9.1 堤防の長さによるうちあげ高の変化

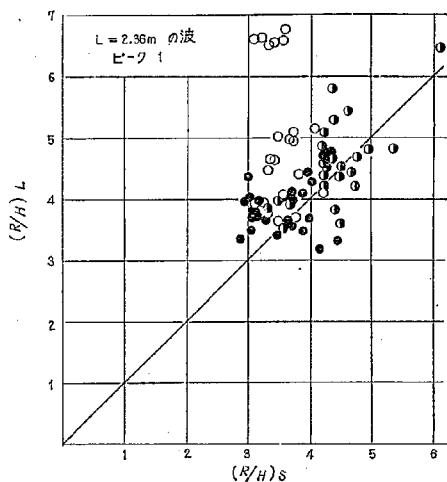


図-9.2 堤防の長さによるうちあげ高の変化

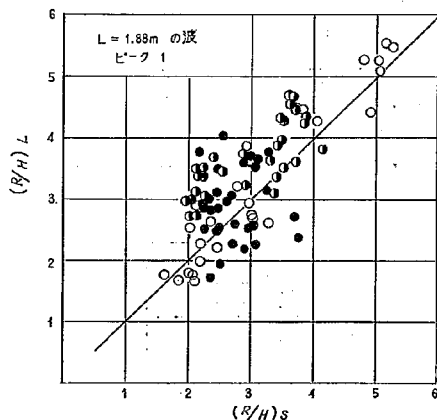


図-9.3 堤防の長さによるうちあげ高の変化

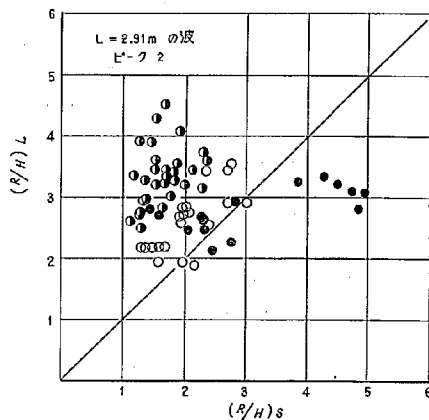


図-9.4 堤防の長さによるうちあげ高の変化

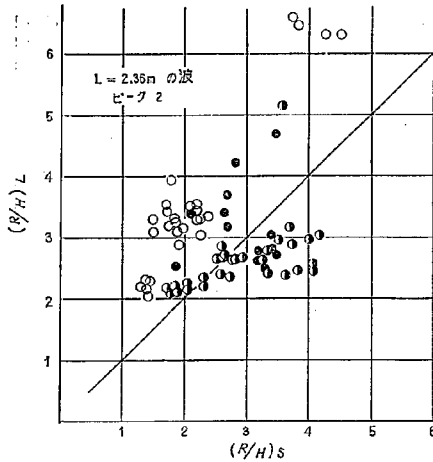


図-9.5 堤防の長さによるうちあげ高の変化

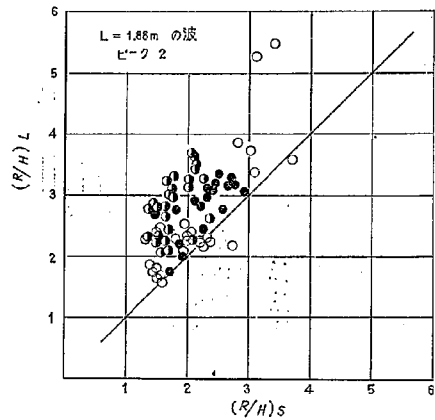


図-9.6 堤防の長さによるうちあげ高の変化

これに対してピーク 2 の場合は、図-9 に示すように、長さの影響がかなり明瞭に認められ、短い堤防の場合はうちあげ高が小さくなっている。したがって、ピーク 2 については長い堤防の実験値が堤防の長さに無関係な値を与えているかどうか問題である。短い堤防についてその長さと波長との比をくらべてみると表-3.1 のようになる。これからみると、ピーク 1 の場合精度的には不十分であるが、とにかく堤防の長さが 1 波長程度あればうちあげ高は長さに無関係になる。ピーク 1 のできる位置が中心から $\frac{1}{2}$ 波長離れたところであり、またピーク 2 の位置が約 1 波長離れていることを考慮すると、ピーク 2 の場合は上述のことから類推して堤防の長さは 2 波長程度になればうちあげ高は長さに関係なく一定

表-3.1 堤防法線長と波長の比(法線の短いもの)

波長記号	E	F	G
実験記号			
Test 1	0.96	1.22	1.48
" 2	0.97	1.19	1.49
" 3	1.31	1.60	2.01

表-3.2 堤防法線長と波長の比(法線の長いもの)

波長記号	E	F	G
実験記号			
Test 1	1.71	2.07	2.58
" 2	1.61	1.98	2.49
" 3	1.96	2.40	3.06

なると推定される。

長い堤防の場合について、同様にその長さと波長との比を調べてみると表-3.2 のようになる。これを見ると、長さが不足していると考えられるのは、Test 1, 2 で周期 1.6 秒の場合である。また Test 3 については、実際にはピーク 2 の位置が 1 波長の地点よりやや離れるので、やはり周期の長い場合は小さい値を示していると考えられる。したがって、波が 1.4 sec と 1.2 sec の場合にはほぼ堤防に無関係な値を与えると推定される。

以下に各ピークでのうちあげ高について述べるが、ピーク 2, 3 などの値は必ずしも一般的な値でなく、この実験の範囲内でのみ正しい値となることに注意すべきである。実際の設計面から考えた場合、堤防の長い方が重要度が高いと思われるので、ここでは長い場合の結果のみを取りあげることにする。

(b) 中心でのうちあげ高

Test 1 ~ 3 までの中心でのうちあげ高を図-10 に示す。これらの図と比較するために、法線が直線の 2 割堤に対するうちあげ高を図-11 に示す。実験条件は法線が直線であること以外、今回のものと同じである。この図によると、うちあげ高は波形こう配にほとんど無関係で、その大きさは 2 ~ 3 程度である。

一方図-10 をみると、交角が 120° の場合は一般に法線が直線の場合に近い。すなわちばらつきはかなりのあるが、平均的には波形こう配にほとんど無関係となっている。また大きさも図-11 にくらべてあまり大きな差はない。しかし交角がさらに小さくなると屈曲の影響が強くなり、波形こう配が小さいほどうちあげ高が大きくなる

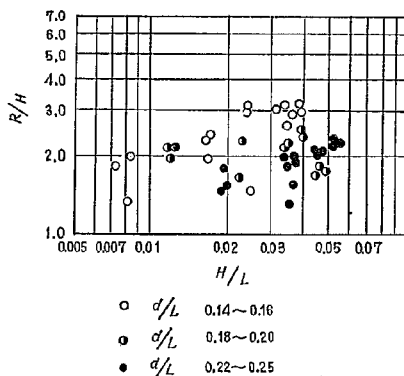


図-10.1 中心でのうちあげ高 (Test 1-2)

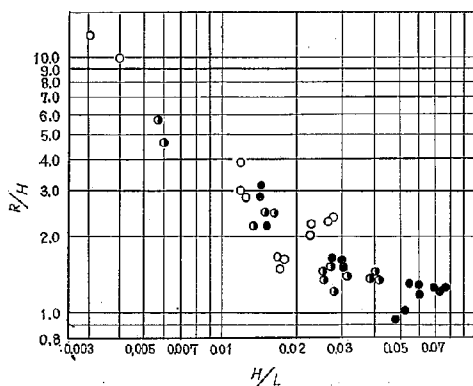


図-10.3 中心でのうちあげ高 (Test 3-2)

なる。波形こう配が0.01より小さい領域では、直線堤の数倍に達しており、逆に波形こう配の大きい領域では半分程度まで小さくなる。

Test 4 の結果を図-12 に示す。交角中心線に対する波

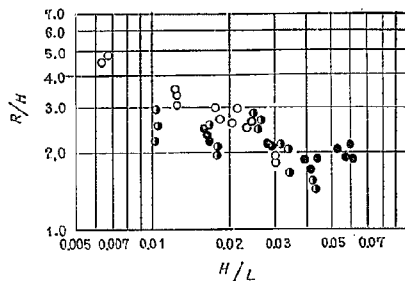


図-10.2 中心でのうちあげ高 (Test 2-2)

の入射角が小さい場合は図-11 とかなり似た値をとっているが、入射角が大きくなると全般的にうちあげ高は小さくなっている。

(c) ピーク1でのうちあげ高

Test 1~3 の結果を図-13 に示す。法線が直線の場合に比べて一般にうちあげ高は大きい。特に波形こう配の小さい領域においてその傾向が顕著である。波形こう配の影響はやはり交角が小さいほど著しいが、交角 90° の場合は波形こう配が0.02より小さくなるとうちあげ高が一定になる傾向がある。

次に Test 4 の結果を調べてみる。この場合には、図-8 から予想されるように、Test 4-1, 4-2 の左側を除いて明瞭なピークが表われていない。このことは後に出てくる図-22 を参照すれば更に明らかである。そこで Test 4-1, 4-2 の左側についてのみピーク1のうちあげ高を考え、他のケースについては、のり面上の最大うちあげ高を取り出して整理することにする。

図-14 は Test 4-1, 4-2 の左側のピーク1について整理したものである。波の入射角が小さい場合には、波形こう配の影響は小さく、うちあげ高も図の中の実線で示したように交角が 120° の場合と法線が直線の場合の中

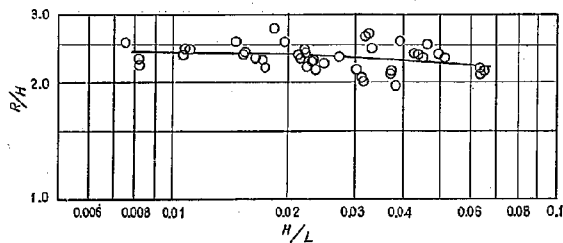


図-11 法線が直線の堤防へのうちあげ高

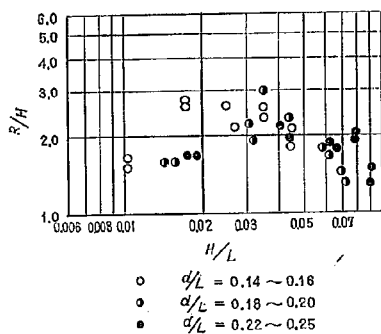


図-12.1 中心でのうちあげ高 (Test 4-1)

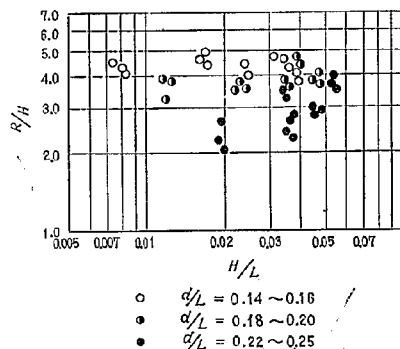


図-13.1 ピーク1でのうちあげ高 (Test 1-2)

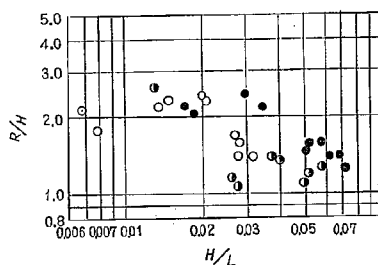


図-12.2 中心でのうちあげ高 (Test 4-2)

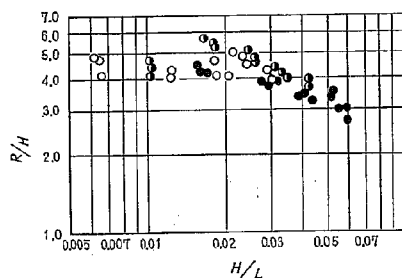


図-13.2 ピーク1でのうちあげ高 (Test 2-2)

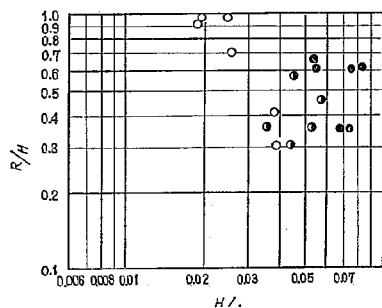


図-12.3 中心でのうちあげ高 (Test 4-3)

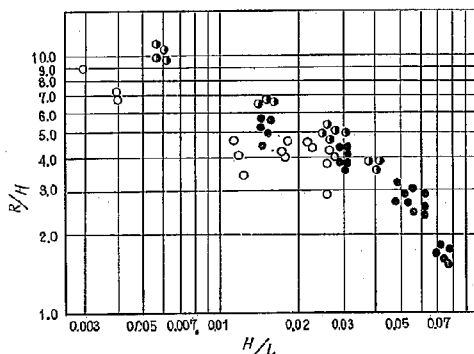


図-13.3 ピーク1でのうちあげ高 (Test 3-2)

間に入る。

Test 4-2 の場合はやや波形 こう配の影響が認められる。波は左側の堤防に対しては直角に入射するが、うちあげ高は右側の堤防で反射した波が重なるために、法線が直線の場合よりかなり大きく、交角 120° の場合とほぼ等しい。

Test 4-3 の左側では中心から離れるにしたがって、

うちあげ高はしだいに大きくなり、約2波長離れた地点より遠くなると一定の値となる。図-15は各実験についてこの一定値をとり出したもので、うちあげ係数は波形 こう配にほとんど無関係で、その値は2となっている。

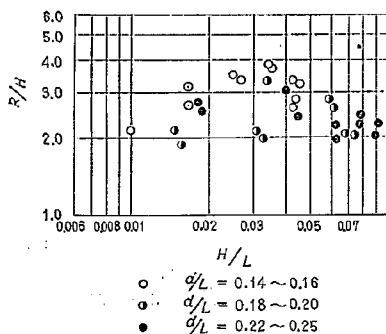


図-14.1 ピーク1でのうちあげ高 (Test 4-1 左側)

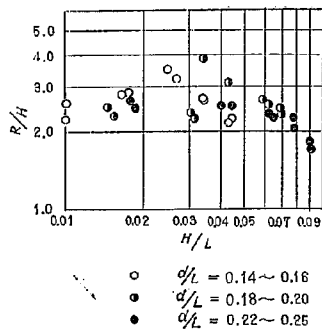


図-16.1 Test 4-1 (右側) におけるうちあげ高

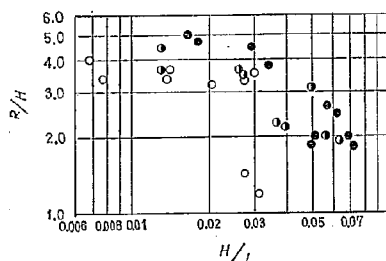


図-14.2 ピーク1でのうちあげ高 (Test 4-2 左側)

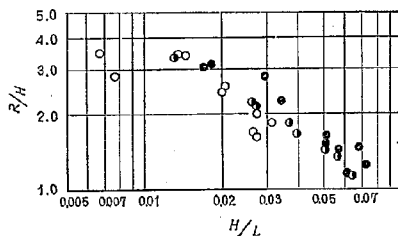


図-16.2 Test 4-2 (右側) におけるうちあげ高

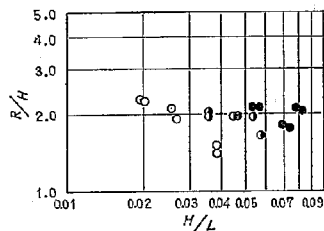


図-15 Test 4-3 (左側) におけるうちあげ高

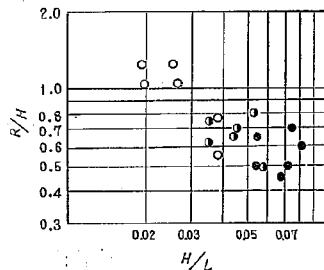


図-17 Test 4-3 (右側) におけるうちあげ高

この場合堤防に対する波の入射角は 30° となるので、細井・首藤の実験結果から、法線が直線の堤防に波が 30° の角度で入射した場合を求めると、ほぼ2となって上図の値とおおよそ一致する。

次に Test 4 の右側の場合について調べてみる。Test 4-1 の場合は波の入射角の点からみると、Test 2 の場合と同じになる。そこで Test 2 の場合と比較してみると、図-16.1 のように波形こう配の影響についてはかなり類似した傾向がみられる。この点については Test 4-2 の場合もまったく同様である。すなわちこの場合は Test 3 に相当するが、図-13.3 と図-16.2 とを比較すれば

両者の各点の配列状況は非常によく似ていることがわかる。しかし波の収れんの程度が Test 4 の場合は弱いので、うちあげ高は相当に小さくなっている。

Test 4-3 の場合は波が斜面に沿って走るので、うちあげ高は波頂高に等しいと考えられる。静水面上の波頂高は波高の0.7倍程度であるが、図-17をみると一部の例外はあるが、大部分がこの程度の値になっていることが認められる。

(d) ピーク2でのうちあげ高

Test 1~3の結果を図-18に示す。これらの図を図-13と比較すると、波形こう配に関する一般的な傾向はほ

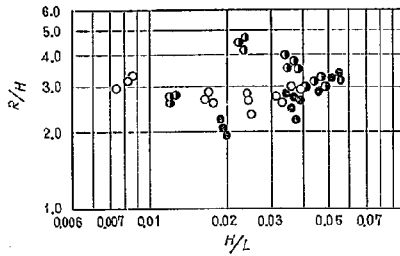


図-18.1 ピーク2でのうちあげ高 (Test 1-2)

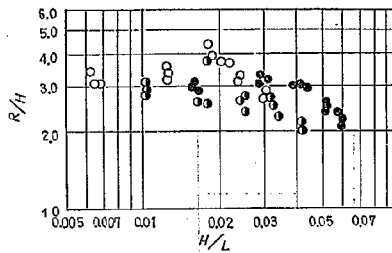


図-18.2 ピーク2でのうちあげ高 (Test 2-2)

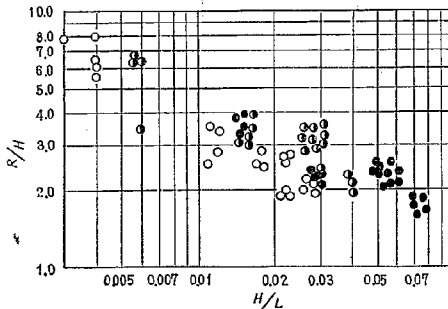


図-18.3 ピーク2でのうちあげ高 (Test 3-2)

ほぼ同じであることがわかる。しかしうちあげ高はピーク1より小さくなっており、屈曲の影響がしだいに小さくなることを示している。この場合、先に指摘したように堤防の長さがやや不足しているケースがあることに注意せねばならない。

Test 4-1, 4-2 の右側におけるうちあげ高を図-19に示す。その一般的傾向は図-14の場合とほとんど同じである。

[3] 各ピークの位置とうちあげ高の変化状況

各ピークの位置および中心からの距離によってうちあげ高がどのように変化するかを更に詳細に調べると

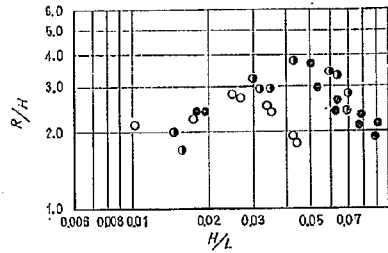


図-19.1 ピーク2におけるうちあげ高 (Test 4-1 の左側)

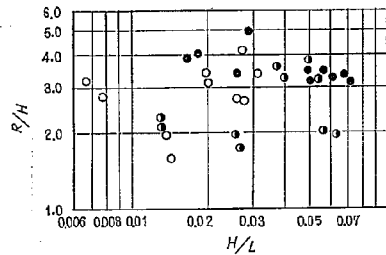


図-19.2 ピーク2におけるうちあげ高 (Test 4-2 の左側)

図-20 のようになる。これらの図は各ピークにおけるうちあげ高を縦軸にとり、中心からの距離を波長で割った値を横軸にとったものである。図中に示した十字印は各ピークの平均の値を示している。

交角が 120° の場合は、各ピークの位置は1から順に、 $0.4L$, $0.8 \sim 0.9L$, $1.4 \sim 1.6L$ となっているが、交角が小さくなると、その位置はしだいに堤端方向にずれるようである。とくに交角が 60° の場合は、 120° , 90° の場合とピーク2の位置は相当に異なり、 $1.7L$ 程度となっている。図にはピーク3まで入れているが、堤防の長さが十分でない、ピークの位置が内側にずれる傾向があるので、ピーク3に関しては必ずしも一般的な位置を示していないと考えられる。

うちあげ高は中心から離れるにしたがってしだいに小さくなり、2波長以上離れると、その大きさはほぼ法線が直線の場合のうちあげ高に近い値になると推定される。この場合にも法線長の十分でないことがあるので、実験の結果をそのまま屈曲部の長さがさらに大きい場合に適用すると多少危険例となるが、およその傾向は見出

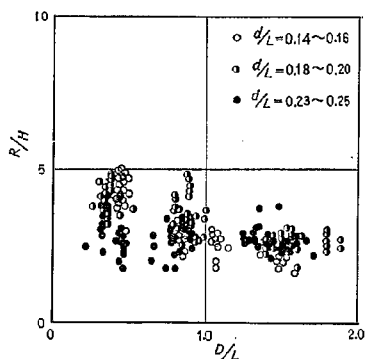


図-20.1 うちあげ高とピーク間距離の関係 (Test 1-2)

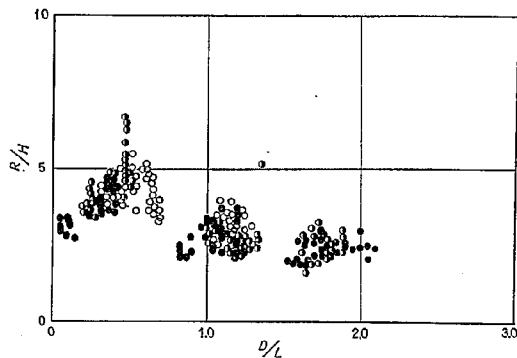


図-20.2 うちあげ高とピーク間距離の関係 (Test 2-2)

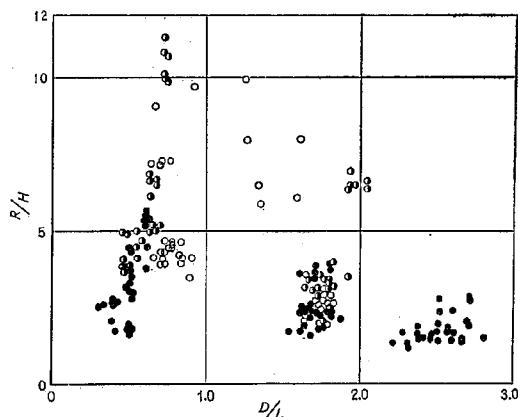


図-20.3 うちあげ高とピーク間距離の関係 (Test 3-2)

されていると考えられる。

法線が直線の場合との比較をより明瞭にするために、縦軸のうちあげ係数を図-11に示すうちあげ係数で割ったもの（これを K とする）を中心からの相対距離に対してプロットしたものを図-21に示す。図中に示した十字印は各ピークの K , D/L の平均値を示している。

交角 120° の場合、ピーク 1 では K は $1.0 \sim 2.0$ 、平均 1.5 となっている。また、中心からの距離が 2 波長程度のところで K は 1 に接近する状態が認められる。交角 90° の場合、 60° の場合もこの点については同じである。ただ 60° の場合はピーク 2 のちらばりが大きく、したがってピーク 3 があらわれていない点が他の 2 者と異なる。また、ピーク 1 の大きさは、交角 90° の場合が最大で、ついで 60° , 120° の順になっている。

つぎに Test 4 のうちあげ高の変化状況を図-22に示す。さきにも述べたように、Test 4 の場合はピーク位置は Test 1~3 の場合のように明瞭ではない。しかし Test 4-1, Test 4-2 の左側ではほぼピークの存在を認めることができる。つまりピーク 1, 2 とほぼ Test 1 の場合と同じ位置にある。一方右側ではピークの存在ははっきりせず、うちあげ高はしだいに小さくなる。左右とも D/L が 2 以上になると、 K の値はおおよそ 1 以下となる。Test 4-3 の場合はその変化状況が相当異なってくる。左側では中心で小さく、前述のように 2 波長ぐらい離れた点で直線堤に 30° の角度で斜に入射した場合のうちあげ高に近づき、その間ははっきりしたピークは表われない。一方右側はいわゆるうちあげの状況ではなく、波がのり面に沿って走るのみなので、うちあげ高と

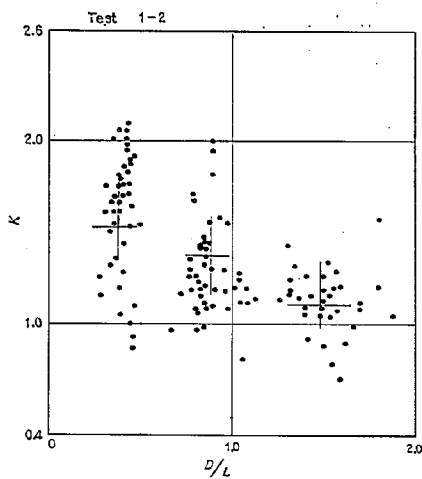


図-21.1

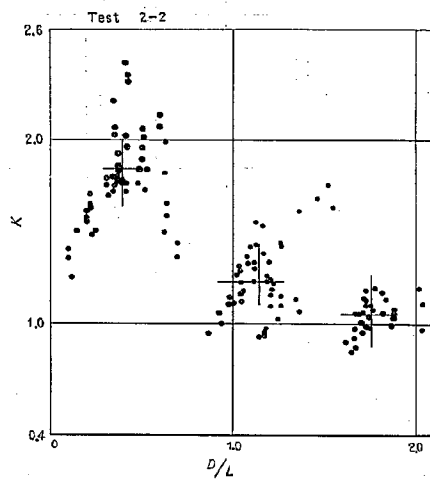


図-21.2

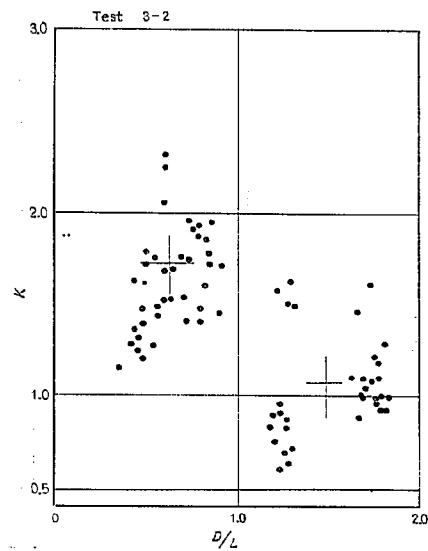


図-21.3

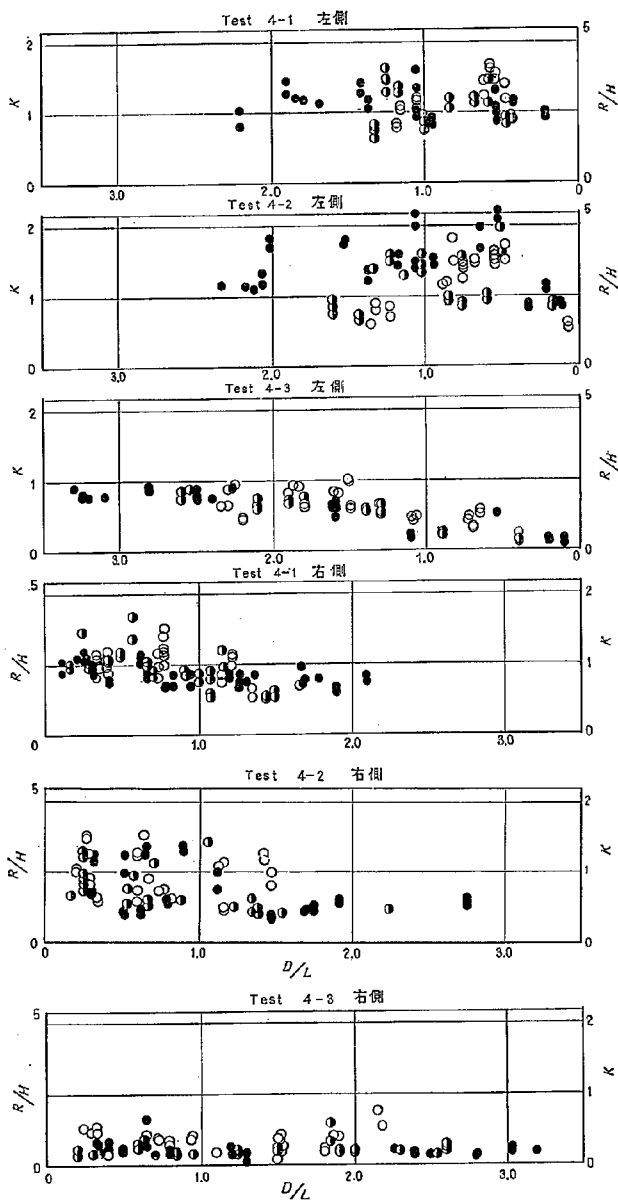


図-22 うちあげ高の変化状況

してはほぼ一様となっている。

4. 結 論

以上述べてきたことを要約すると次のとおりである。

(1) 波が交角中心線と同方向から入射する場合は (Test 1~3) うちあげ形状はおおよそ4つの形式に分類される。いずれの場合もいくつかのピークを生ずるが、その高さは中心から約半波長離れたピーク1において最大である。ピーク1を過ぎるとその高さはしだいに小さくなる。また、中心でのうちあげ高は比較的小さい。

(2) 波が斜めに入射する場合は (Test 4)、左右非対称となり、一部を除いて明瞭なピークは表われなくなる。最大のうちあげ高は必ずしもピーク1において生ぜず、実験条件によってその位置が異なる。

(3) Test 1~3においては、ピーク1のうちあげ高は条件によってかなり変化するが、平均的には、堤防法線が直線の場合のうちあげ高の1.5~2.0倍となる。

(4) Test 4の場合は一般に Test 1~3に比べるとうちあげ高は低くなる。

(5) Test 1~2においては、ピーク間の間隔はほぼ $\frac{1}{2}$ 波長である。Test 3の場合はこの距離は大きく、1波

長に達する場合がある。

(6) 屈曲部において、うちあげ高が直線堤に比較してとくに大きくなる区域は、中心から約2波長の区間であると推定されるが、この点については、更に検討する必要がある。

5. あ と が き

以上波のうちあげ高に対する屈曲部の影響について、一連の実験の結果をまとめて報告した。堤防法線の長さや、堤防のり面のこう配、設置水深等を変えて更に実験を行なう必要があるかどうかと考えられるが、上に得られた結果によって、この種の堤防高の設計に一応のめどがつけられると思われる。

この研究の計画、実験および解析にあたっては、終始細井正延前河川部長(現名古屋工大教授・工博)の御指導を受けた。また前海岸研究室員・稲毛孝充(現東京都下水道局)、前田政利(前総務部会計課)、井沢忠治(現計画局建設資材労務調査室)、古賀潤子(現国土地理院会計課)の各君および山下忠技官(海岸研究室)に実験および資料の整理を行なっていただいたことを付記し、ここに深く感謝の意を表するしだいである。

付表-1 実験波の諸元

120° Test 1-1

種別	H(cm)	T(sec)	L(m)	L ₀ (m)	H ₀ (cm)	d/L	d/L ₀	H/L	H ₀ /L ₀
1-E	2.57	1.52	2.76	3.58	2.80	0.163	0.126	0.0093	0.0078
1-F	2.81	1.29	2.22	2.60	3.07	0.203	0.174	0.0126	0.0118
1-G	3.51	1.11	1.74	1.92	3.79	0.254	0.234	0.0194	0.0195
2-E	4.16	1.51	2.75	3.56	4.53	0.164	0.127	0.0151	0.0127
2-F	5.08	1.29	2.23	2.61	5.56	0.203	0.173	0.0228	0.0211
2-G	6.97	1.10	1.76	1.90	7.50	0.257	0.237	0.0396	0.0395
3-E	7.06	1.53	2.80	3.65	7.68	0.161	0.123	0.0252	0.0209
3-F	7.83	1.29	2.23	2.62	8.71	0.203	0.173	0.0355	0.0334
3-G	9.63	1.14	1.85	2.03	10.43	0.244	0.222	0.0521	0.0513
4-E	7.90	1.55	2.86	3.77	8.51	0.158	0.120	0.0276	0.0227
4-F	10.02	1.33	2.31	2.75	10.97	0.195	0.164	0.0436	0.0400
4-G	11.20	1.19	1.97	2.23	12.20	0.230	0.205	0.0573	0.0551
5-E	8.91	1.75	3.31	4.76	9.52	0.136	0.095	0.0269	0.0201
5-F	10.28	1.42	2.53	3.14	11.30	0.179	0.144	0.0407	0.0361
5-G	12.40	1.26	2.13	2.47	13.50	0.212	0.183	0.0579	0.0547

120° Test 1-2

種別	H(cm)	T(sec)	L(m)	L ₀ (m)	H ₀ (cm)	d/L	d/L ₀	H/L	H ₀ /L ₀
1-E	2.38	1.53	2.80	3.65	2.58	0.160	0.123	0.0084	0.0071
1-F	2.71	1.29	2.23	2.61	2.95	0.203	0.173	0.0119	0.0113
1-G	3.37	1.10	1.75	1.89	3.62	0.258	0.239	0.0201	0.0190
2-E	4.85	1.53	2.80	3.65	5.28	0.160	0.123	0.0170	0.0145
2-F	5.05	1.30	2.24	2.64	5.52	0.201	0.171	0.0231	0.0171
2-G	6.49	1.12	1.80	1.96	7.01	0.253	0.230	0.0344	0.0230
3-E	7.07	1.55	2.84	3.73	7.68	0.156	0.121	0.0243	0.0121
3-F	7.70	1.30	2.24	2.64	8.43	0.198	0.171	0.0349	0.0171
3-G	9.24	1.13	1.82	1.99	9.99	0.246	0.226	0.0371	0.0502
4-E	9.61	1.52	2.76	3.59	10.45	0.163	0.126	0.0348	0.0291
4-F	10.51	1.32	2.30	2.73	11.50	0.196	0.165	0.0457	0.0423
4-G	11.58	1.13	1.82	1.99	12.52	0.247	0.226	0.0469	0.0629
5-E	11.24	1.55	2.84	3.71	12.21	0.159	0.121	0.0395	0.0327
5-F	10.58	1.45	2.60	3.26	11.58	0.173	0.138	0.0407	0.0355
5-G	11.23	1.25	2.12	2.44	12.29	0.213	0.185	0.0530	0.0501

90° Test 2-1

種別	H(cm)	T(sec)	L(m)	L ₀ (m)	H ₀ (cm)	d/L	d/L ₀	H/L	H ₀ /L ₀
1-E	1.94	1.70	3.19	4.51	2.08	0.141	0.100	0.0061	0.0046
1-F	2.33	1.40	2.48	3.05	2.55	0.181	0.147	0.0094	0.0084
1-G	3.50	1.20	2.00	2.24	3.81	0.225	0.200	0.0175	0.0170
2-E	3.82	1.64	3.06	4.20	4.12	0.147	0.107	0.0124	0.0098
2-F	4.36	1.42	2.54	3.15	4.77	0.177	0.142	0.0171	0.0151
2-G	6.31	1.20	2.00	2.24	6.87	0.225	0.200	0.0315	0.0306
3-E	5.34	1.62	3.02	4.10	5.76	0.149	0.109	0.0177	0.0140
3-F	6.36	1.38	2.43	2.96	6.96	0.185	0.152	0.0261	0.0235
3-G	9.53	1.19	1.97	2.21	10.39	0.228	0.203	0.0483	0.0470
4-E	7.87	1.68	3.14	4.40	8.45	0.143	0.102	0.0250	0.0192
4-F	8.50	1.42	2.54	3.15	9.30	0.177	0.142	0.0334	0.0295
4-G	11.34	1.20	2.00	2.24	12.35	0.225	0.200	0.0567	0.0551
5-E	9.05	1.66	3.10	4.29	9.73	0.145	0.104	0.0291	0.0226
5-F	11.20	1.44	2.60	3.24	12.24	0.173	0.138	0.0430	0.0377
5-G	13.40	1.23	2.07	2.36	14.63	0.217	0.190	0.0647	0.0619

付表-1 つづき

90° Test 2-2

種 別	H (cm)	T (sec)	L (m)	L ₀ (m)	H ₀ (cm)	d/L	d/L ₀	H/L	H ₀ /L ₀
1-E	1.92	1.66	3.10	4.30	2.07	0.145	0.105	0.0062	0.0048
1-F	2.59	1.42	2.54	3.15	2.82	0.177	0.143	0.0102	0.0090
1-G	3.35	1.20	1.99	2.25	3.65	0.226	0.200	0.0168	0.0163
2-E	3.98	1.63	3.15	4.40	4.27	0.143	0.102	0.0126	0.0097
2-F	4.48	1.40	2.49	3.06	4.90	0.181	0.147	0.0180	0.0160
2-G	5.87	1.20	2.00	2.25	6.39	0.226	0.200	0.0294	0.0285
3-E	5.87	1.66	3.10	4.30	6.32	0.145	0.105	0.0189	0.0147
3-F	6.57	1.42	2.54	3.15	7.19	0.177	0.143	0.0259	0.0229
3-G	8.23	1.20	2.00	2.25	9.02	0.226	0.200	0.0415	0.0402
4-E	7.35	1.65	3.08	4.25	7.92	0.146	0.106	0.0239	0.0186
4-F	8.82	1.42	2.54	3.15	9.65	0.177	0.143	0.0348	0.0307
4-G	10.60	1.20	2.00	2.25	11.54	0.226	0.200	0.0531	0.0514
5-E	9.20	1.65	3.08	4.25	9.91	0.146	0.106	0.0299	0.0233
5-F	11.15	1.42	2.54	3.15	12.20	0.177	0.143	0.0439	0.0386
5-G	12.65	1.22	2.05	2.32	13.80	0.220	0.194	0.0618	0.0594

60° Test 3-1

種 別	H (cm)	T (sec)	L (m)	L ₀ (m)	H ₀ (cm)	d/L	d/L ₀	H/L	H ₀ /L ₀
1-E	2.10	1.65	3.08	4.25	2.26	0.146	0.106	0.0068	0.0053
1-F	2.16	1.34	2.43	2.93	2.37	0.186	0.153	0.0088	0.0081
1-G	2.91	1.19	1.98	2.21	3.17	0.228	0.203	0.0147	0.0143
2-E	3.36	1.64	3.06	4.20	3.62	0.147	0.107	0.0110	0.0084
2-F	5.34	1.42	2.53	3.14	5.84	0.177	0.143	0.0211	0.0186
2-G	5.97	1.19	1.98	2.21	6.50	0.228	0.203	0.0341	0.0294
3-E	6.21	1.65	3.08	4.25	6.70	0.146	0.106	0.0202	0.0153
3-F	6.59	1.41	2.51	3.10	7.20	0.179	0.145	0.0262	0.0232
3-G	10.13	1.18	1.95	2.17	11.20	0.231	0.207	0.0520	0.0516
4-E	7.58	1.64	3.06	4.20	8.18	0.147	0.107	0.0248	0.0195
4-F	8.65	1.40	2.49	3.06	9.46	0.181	0.147	0.0348	0.0309
4-G	12.45	1.20	2.02	2.25	13.47	0.223	0.198	0.0612	0.0600
5-E	9.06	1.62	3.01	4.09	9.80	0.150	0.110	0.0301	0.0239
5-F	10.08	1.42	2.53	3.14	11.01	0.177	0.143	0.0398	0.0351
5-G	15.20	1.19	2.02	2.29	16.03	0.223	0.197	0.0729	0.0700

60° Test 3-2

種 別	H (cm)	T (sec)	L (m)	L ₀ (m)	H ₀ (cm)	d/L	d/L ₀	H/L	H ₀ /L ₀
1-E	2.10	1.65	3.08	4.25	2.26	0.146	0.106	0.0068	0.0053
1-F	2.16	1.37	2.43	2.93	2.37	0.186	0.153	0.0088	0.0081
1-G	2.91	1.19	1.98	2.21	3.17	0.228	0.203	0.0147	0.0143
2-E	3.36	1.64	3.06	4.20	3.62	0.147	0.107	0.0110	0.0084
2-F	5.34	1.42	2.53	3.14	5.84	0.177	0.143	0.0211	0.0186
2-G	5.97	1.19	1.98	2.21	6.50	0.228	0.203	0.0341	0.0294
3-E	6.21	1.65	3.08	4.25	6.70	0.146	0.106	0.0202	0.0153
3-F	6.59	1.41	2.51	3.10	7.20	0.179	0.145	0.0262	0.0232
3-G	10.13	1.18	1.95	2.17	11.20	0.231	0.207	0.0520	0.0516
4-E	7.58	1.64	3.06	4.20	8.18	0.147	0.107	0.0248	0.0195
4-F	8.65	1.40	2.49	3.06	9.46	0.181	0.147	0.0348	0.0309
4-G	12.45	1.20	2.02	2.25	13.58	0.223	0.198	0.0618	0.0604
5-E	9.06	1.62	3.01	4.09	9.80	0.150	0.110	0.0301	0.0239
5-F	10.08	1.42	2.53	3.14	11.01	0.177	0.143	0.0398	0.0351
5-G	15.20	1.19	1.98	2.21	15.50	0.227	0.202	0.0765	0.0705

付表-1 つづき

Test 4-1

種別	H (cm)	T (sec)	L (m)	L_0 (m)	H_0 (cm)	d/L	d/ L_0	H/L	H_0/L_0
1-E	3.00	1.60	2.96	3.98	3.30	0.152	0.113	0.0101	0.0083
1-F	3.65	1.36	2.40	2.90	4.00	0.188	0.155	0.0152	0.0138
1-G	3.50	1.16	1.90	2.10	3.80	0.237	0.214	0.0184	0.0181
2-E	5.10	1.60	2.96	3.98	5.50	0.152	0.113	0.0172	0.0138
2-F	7.40	1.36	2.40	2.90	8.10	0.188	0.155	0.0314	0.0286
2-G	8.10	1.16	1.90	2.10	8.75	0.237	0.214	0.0424	0.0417
3-E	7.70	1.60	2.96	3.98	8.35	0.152	0.113	0.0260	0.0209
3-F	9.35	1.36	2.41	2.91	10.25	0.187	0.155	0.0389	0.0353
3-G	12.10	1.16	1.90	2.10	13.15	0.237	0.214	0.0637	0.0627
4-E	10.15	1.60	2.96	3.98	11.05	0.152	0.113	0.0344	0.0277
4-F	14.60	1.36	2.40	2.90	16.05	0.188	0.155	0.0610	0.0557
4-G	14.80	1.16	1.90	2.10	16.10	0.237	0.214	0.0780	0.0768
5-E	13.05	1.60	2.96	3.98	14.15	0.152	0.113	0.0441	0.0355
5-F	16.35	1.36	2.40	2.90	18.50	0.188	0.155	0.0703	0.0640
5-G	17.25	1.16	1.90	2.10	18.75	0.237	0.214	0.0908	0.0894

Test 4-2

種別	H (cm)	T (sec)	L (m)	L_0 (m)	H_0 (cm)	d/L	d/ L_0	H/L	H_0/L_0
1-E	2.00	1.60	2.94	4.00	2.16	0.150	0.112	0.0058	0.0054
1-F	3.10	1.36	2.36	2.87	3.40	0.187	0.157	0.0131	0.0118
1-G	3.30	1.16	1.89	2.10	3.59	0.233	0.214	0.0175	0.0171
2-E	4.15	1.60	2.94	4.00	4.49	0.150	0.112	0.0141	0.0113
2-F	6.30	1.36	2.36	2.87	6.91	0.187	0.157	0.0267	0.0239
2-G	6.00	1.16	1.89	2.10	6.52	0.233	0.214	0.0318	0.0310
3-E	5.95	1.60	2.94	4.00	6.45	0.150	0.112	0.0202	0.0163
3-F	9.10	1.36	2.36	2.87	9.98	0.187	0.157	0.0386	0.0345
3-G	9.60	1.14	1.88	2.04	10.40	0.235	0.221	0.0512	0.0501
4-E	8.00	1.60	2.94	4.00	7.64	0.150	0.112	0.0272	0.0217
4-F	11.90	1.36	2.36	2.87	13.05	0.187	0.157	0.0505	0.0452
4-G	11.30	1.16	1.89	2.10	12.26	0.233	0.214	0.0599	0.0585
5-E	8.65	1.60	2.94	4.00	9.36	0.150	0.112	0.0295	0.0234
5-F	14.40	1.36	2.36	2.87	15.80	0.187	0.157	0.0611	0.0547
5-G	13.25	1.16	1.89	2.10	14.41	0.233	0.214	0.0702	0.0687

Test 4-3

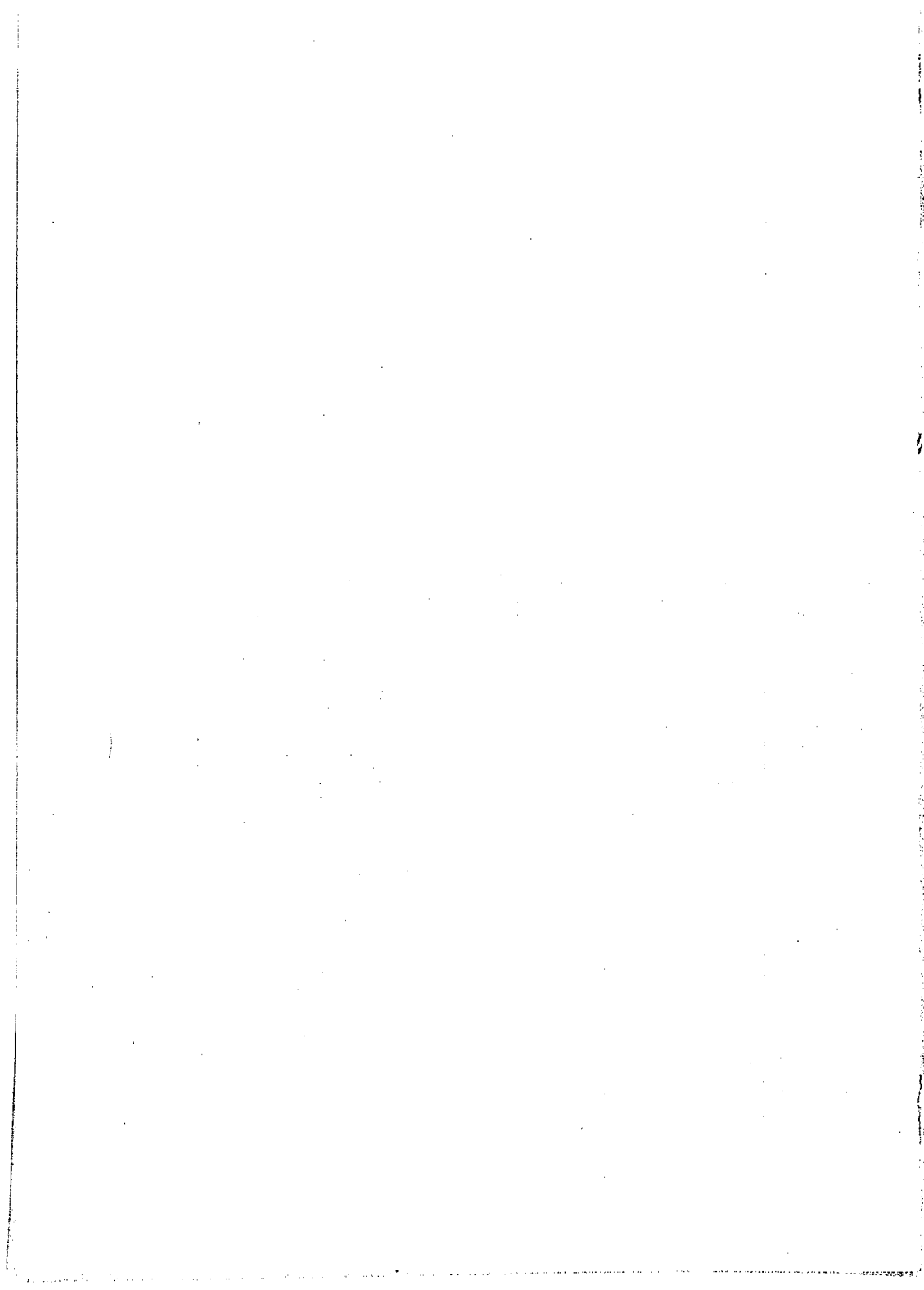
種別	H (cm)	T (sec)	L (m)	L_0 (m)	H_0 (cm)	d/L	d/ L_0	H/L	H_0/L_0
3-E	5.40	1.58	2.78	3.87	5.81	0.144	0.116	0.0195	0.0150
3-F	8.10	1.35	2.28	2.84	8.87	0.176	0.158	0.0356	0.0312
3-G	10.05	1.16	1.85	2.09	10.95	0.217	0.215	0.0544	0.0523
4-E	7.20	1.57	2.77	3.85	7.73	0.145	0.117	0.0260	0.0201
4-F	10.45	1.36	2.31	2.89	11.69	0.173	0.156	0.0453	0.0405
4-G	12.95	1.15	1.84	2.08	14.15	0.219	0.216	0.0707	0.0680
5-E	10.85	1.60	2.84	3.98	11.65	0.141	0.113	0.0383	0.0293
5-F	12.80	1.36	2.31	2.89	14.00	0.173	0.156	0.0555	0.0485
5-G	14.40	1.15	1.82	2.06	15.75	0.220	0.218	0.0795	0.0763

付表-2 うちあげ形状の分類

Test 1-1 120° 2.8m							Test 1-2 120° 4.8m						
種 別	d/L	H/L	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	種 別	d/L	H/L	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
1-E-1	0.163	0.0093	1				1-E-1	0.160	0.0084	1			
1-F-1	0.203	0.0126			2		1-F-1	0.203	0.0119		5		
1-G-1	0.254	0.0194		5			1-G-1	0.258	0.0201		1		
2-E-1	0.164	0.0151	2				2-E-1	0.160	0.0170	2			
2-F-1	0.203	0.0228			2		2-F-1	0.201	0.0231		1		
2-G-1	0.257	0.0396			1		2-G-1	0.253	0.0344		1		
3-E-1	0.161	0.0252	1				3-E-1	0.156	0.0243	3			
3-F-1	0.203	0.0355			1		3-F-1	0.198	0.0349		1		
3-G-1	0.244	0.0521			2		3-G-1	0.246	0.0371		1		
4-E-1	0.158	0.0276	1				4-E-1	0.163	0.0348	2			
4-F-1	0.195	0.0436			1		4-F-1	0.196	0.0457				○
4-G-1	0.230	0.0573			4		4-G-1	0.247	0.0469		1		
5-E-1	0.136	0.0269	4				5-E-1	0.159	0.0395				○
5-F-1	0.179	0.0407	3				5-F-1	0.173	0.0407				○
5-G-1	0.212	0.0579			4		5-G-1	0.213	0.0530				○

Test 2-1 90° 3.0m							Test 2-2 90° 5.0m						
種 別	d/L	H/L	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	種 別	d/L	H/L	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
1-E-1	0.141	0.0061	2				1-E-1	0.145	0.0062		2		
1-F-1	0.181	0.0094	2				1-F-1	0.177	0.0102		1		
1-G-1	0.225	0.0175	1				1-G-1	0.226	0.0168	1			
2-E-1	0.147	0.0124	1				2-E-1	0.143	0.0126		1		
2-F-1	0.177	0.0171	1				2-F-1	0.181	0.0180		2		
2-G-1	0.225	0.0315	1				2-G-1	0.226	0.0294				○
3-E-1	0.149	0.0177	4				3-E-1	0.145	0.0189		1		
3-F-1	0.185	0.0261	3				3-F-1	0.177	0.0259	1			○
3-G-1	0.228	0.0483			3		3-G-1	0.226	0.0415				○
4-E-1	0.143	0.0250	4				4-E-1	0.146	0.0239	1			○
4-F-1	0.177	0.0334	3				4-F-1	0.177	0.0348				○
4-G-1	0.225	0.0567			3		4-G-1	0.226	0.0531				○
5-E-1	0.145	0.0291			3		5-E-1	0.146	0.0299	1			○
5-F-1	0.173	0.0431	3				5-F-1	0.177	0.0439				○
5-G-1	0.217	0.0647			2		5-G-1	0.220	0.0618				○

Test 3-1 60° 4.0m							Test 3-2 60° 6.0m						
種 別	d/L	H/L	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	種 別	d/L	H/L	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
1-E-1	0.146	0.0068		3			1-E-1	0.144	0.0040		5		
1-F-1	0.186	0.0088		1			1-F-1	0.184	0.0057		4		
1-G-1	0.228	0.0147	1				1-G-1	0.228	0.0147		4		
2-E-1	0.147	0.0110		3			2-E-1	0.150	0.0117		2		
2-F-1	0.177	0.0211		3			2-F-1	0.188	0.0162		4		
2-G-1	0.228	0.0341	3				2-G-1	0.228	0.0301	1			
3-E-1	0.146	0.0202		3			3-E-1	0.146	0.0180		4		
3-F-1	0.179	0.0262		2			3-F-1	0.186	0.0254		3		
3-G-1	0.231	0.0520	3				3-G-1	0.231	0.0520	3			
4-E-1	0.147	0.0248		3			4-E-1	0.146	0.0230		4		
4-F-1	0.181	0.0348		3			4-F-1	0.177	0.0310		3		
4-G-1	0.223	0.0618	5				4-G-1	0.223	0.0618				○
5-E-1	0.150	0.0301		3			5-E-1	0.144	0.0269		3		
5-F-1	0.177	0.0398		3			5-F-1	0.177	0.0412	3			
5-G-1	0.227	0.0765	5				5-G-1	0.227	0.0765				○



工場群からの排水と家庭下水との 共同処理に関する研究 (2)

——酸性およびアルカリ性の工場群からの
排水の中和と沈殿処理について——

(昭和43年9月)

柏 谷 衛*
菅 原 正 孝**

Experimental Studies on the Combined Treatment of Numerous Mills Wastes with Domestic Sewage (2)

——The pH Adjustment and Sedimentation Processes of Some
Kinds of Acid and Alkaline Mills Wastes and Sewage——

(September 1968)

by Mamoru Kashiwaya
Masataka Sugawara

Synopsis:

According to rapid development of municipal sewerage works in recent years, the authority have got into the technical assistances to construct and maintain for industrial wastes pretreatment facilities in order to protect the municipal properties and keep the biological sewage treatment processes normally. However, most mills in urban areas are small or medium scales, which are limited financially. In a district where a lot of mills are concentrated, it is economical to treat the wastes collected from each mills at a joint pretreatment facility. Such projects are being carried out in several district in Japan. But most mills dotted in urban areas have to construct and maintain their own pretreatment facilities individually.

Trade wastes discharged from so many kinds of manufacturing establishments are expected by the authority to treat at the pretreatment facilities previously before they are discharged into municipal sewerage systems. And research works have been expected to find the matters to be duly considered for the design and maintenance of joint or individual pretreatment facilities and joint sewage treatment plants of numerous mills wastes and domestic sewage.

In view of such situations, some laboratory and field works have been carried out to find design criteria of pretreatment facilities of some kinds of numerous mills wastes and individual trade wastes, especially acid and alkaline Wastes loaded with heavy metals and toxic materials which are discharged from manufacturing establishments of metal pickling, plating, electroplating, chromic tanning etc.. Treatment processes being due consideration for a joint or individual pretreatment facility will be pH adjustment, removals of heavy metals, toxic materials and suspended solids, and the sludge disposal of them.

A sewage treatment plant relieving much wastes from manufacturing establishments of metal

* 河川部下水道研究室員

** 前河川部下水道研究室研究員 (現京都大学工学部衛生工学科助手)

pickling, plating, electroplating, ect. with domestic sewage has to be prepared a pH adjustment facility in front of primary sedimentation tanks or preaeration tanks against emergency due to inflow of non-pretreated wastes to the plant, even if pH adjustment equipment are provided in the pre-treatment facility of each mills. Furthermore, some investigations concerning removals of heavy metals of the sewage depend on primary sedimentation and influence of heavy metals of the sewage sludge on anaerobic digestion are required to find the design and maintenance criteria of the sewage treatment plant.

These works have been put together in the paper synthetically attaching importance to some examples of sewage treatment plant and pretreatment facilities being under construction at present.

Some results given by this study are shown as follows;

(1) For the pH adjustment of acid wastes, slaked lime can be utilized generally. However, limestone of good quality or carbide residuum loaded with little sulfur is possible to exploit economically, if some conditions are attached to the pH adjustment of the wastes and the sludge disposals.

(2) At a sewage treatment plant receiving much acid neutralized wastes of metal processing establishments, the pH adjustment facility using caustic soda should be provided as a most economical equipment providing against emergency due to inflow of non-pretreated wastes all at once.

(3) Sulfuric acid can be utilized as a pH adjustment chemical to neutralize alkaline wastes generally. For some wastes containing so much slaked lime, such as tannary wastes, it is possible to utilize sulfuric acid as the neutralizer, if the sedimentation tank is provides in a pretreatment facility.

(4) Copper, trivalent chrome, zinc and nickle in acid wastes will be able to be separated as the hydroxides perfectly at the pH 7 or higher, 8 to 12.5, 9.5 to 11.5 and 10 or higher, respectively. According to laboratory settling column tests using artificial wastes, 90% or higher removals of their hydroxides were obtained on the overflow rate $50\text{m}^3/\text{d}/\text{m}^2$ or below in all concentration of the wastes.

(5) In case of chromic tannary wastes, the removals of trivalent chrome were given only 10 to 20% at plain sedimentation. However, chemical precipitation of the wastes adjusted the pH at 9 using sulfuric acid not only were given the trivalent chrome removals of 75 to 90%, but also were raised the suspended solids removals higher than 20 to 30% as compared with the plain sedimentation.

(6) In some pickling wastes running out streams, it was found that four kinds of complex salts were formed already due to co-existences of so much ferrous and ferric salts in them. The followings were found about removals of four kinds of cyanide complex salts.

(i) Solubilities of ferric-ferrocyanide, ferrous-ferricyanide and ferrous-ferrocyanide were approaching nil at the pH 3 to 4 in the wastes, though they were increased within the neutral and alkali spheres fairly. Solubility of ferric-ferricyanide was nearly-equal and was shown extramely high value in the pH from 1 to 9 on the whole.

(ii) Regarding the chemical precipitations using ferric-ion of which was originated from the oxidation of ferrous-ion, the best results approaching 100% were given to the removals of them except ferric-ferricyanide remained 1 mg/l or more in alkali sphere usually.

(iii) At the chemical precipitation tests using only ferrous-ion without the oxidation, it was found that the removals of then decreased on the whole as compared with the results of the item (ii) in same sphere.

要 旨

下水管渠および下水処理場の維持管理のうえで障害となっている酸性およびアルカリ性の工場群からの排水の除害施設または共同除害施設での処理方法の選定, および各々の施設の設計について留意すべき事項などを知るために必要な調査と実験を行なった。更にこれらの排水が下水処理場に流入された場合の1次処理および汚泥の嫌気性処理をも含めた実験によって得られた結果を含めて, 総合的な酸性およびアルカリ性の工場群からの排

水の中和と、有害・有毒物質の除去についての検討を行なったものである。

酸性およびアルカリ性の工場群からの排水の中和処理では排水の中和滴定曲線と反応時間の比較、各種中和剤による中和の効果と使用上の問題点などについて検討した。その結果除害施設または共同除害施設で用いる酸性の排水のための中和剤としては、一般的には消石灰を使用せざるを得ないが、ある種の条件が満足されるならば石灰石や硫黄含有量の少ないカーバイト滓の経済的な利用も考慮出来ること。処理区域内の工場群が自己の排水を下水道に受け入れるために除害施設を設置している場合には、下水処理場で不慮の事態にそなえる中和剤としては苛性ソーダを使用するのが最も経済的となること。またアルカリ性排水の中和剤としては硫酸の使用が適している場合が多いなどの検討の結果を述べたものである。

重金属および毒性物質を含む工場群からの排水の沈殿処理では3価および6価のクロム、亜鉛、銅、ニッケル、第1鉄、鉄シアン錯塩、無機シアン化合物の除去について汚泥処分までを含めた考察を行なった。この結果6価のクロムおよび無機シアン化合物を除いてはpH調整を行なった後沈殿させることによって除去出来るが、排水の種類によって調整を行なうべき最適のpH値と沈殿池の越流率が異なるので細心の注意が必要であること。皮革工場群からの排水ではpHを中性または弱酸性まで低下させることによって浮遊物およびクロムの高率の除去が期待出来ること。除害施設または共同除害施設より発生する汚泥はその種類によって濃縮、脱水性が相当に異なること。脱水汚泥はその処分先のいかにによって塵芥または下水汚泥と合併処分が可能か否かが決まるので充分なる検討が必要であることなどを述べた。

キーワード (酸性およびアルカリ性の工場群からの排水、除害施設または共同除害施設、中和処理、中和剤、重金属および毒性物質を含む工場群からの排水、沈殿処理、汚泥処分)

目次

1. 緒論	(4)	[1] 概説	(70)
2. 酸性およびアルカリ性排水の中和処理	(6)	[2] 金属加工、表面処理などの工場群からの排水の重金属、シアン除去	(72)
[1] 概説	(6)	(1) 重金属およびシアンを含む排水源とそれが下水処理場に与える影響の想定	(72)
[2] 中小企業団地からの排水を含む下水の中和処理	(7)	(2) 下水処理場最初沈殿池における重金属除去の可能性	(77)
(1) 下水処理場に流入する下水水質の推定	(7)	(3) 重金属の沈殿除去に関する基礎的な実験	(79)
(2) 下水処理場に流入する下水中の廃酸濃度の推定と中和滴定曲線	(11)	(4) 沈殿池のスケールアップ	(83)
(3) アルカリ中和剤の反応速度と中和のための施設の設計について	(15)	(5) 6価のクロムを含む排水の処理	(86)
[3] 伸線、製釘などの工場群からの排水の中和処理	(20)	(6) 無機シアン化合物を含む排水の処理	(89)
(1) 各工場における排水源と廃棄物	(20)	[3] 伸線、製釘などの工場群からの排水の沈殿処理	(92)
(2) 工場群からの排水の水量と水質	(24)	(1) 第1鉄塩の除去と再中和について	(92)
(3) 工場群からの排水のpHの変動と中和滴定曲線	(34)	(2) 鉄シアン錯塩の除去に関する基礎的な実験	(95)
(4) 石灰石を用いた場合の中和処理	(36)	(3) 中和沈殿による処理効果	(99)
(5) カーバイト滓を用いた場合の中和処理	(46)	[4] 3価のクロムを含有する工場群からの排水の沈殿処理	(103)
(6) 中和のための施設の設計について	(51)	(1) 皮革工場群からの排水の沈殿処理	(103)
[4] 皮革工場群からの排水の中和処理	(54)	(2) 製膠工場群からの排水の沈殿処理	(110)
(1) 各工場における排水源と廃棄物	(54)	[5] 沈殿汚泥の処理・処分に関する諸問題	(114)
(2) 工場群からの排水の水量と水質	(56)	(1) 重金属水酸化物などを含む下水汚泥の嫌気性消化	(114)
(3) 工場群からの排水の中和処理と中和のための施設の設計について	(64)		
[5] 総括	(68)		
3. 重金属類および毒性物質を含む工場群からの排水の沈殿処理	(70)		

- (2) 汚泥の濃縮(119)
 (3) 汚泥の脱水(122)
 (4) 汚泥の処分法(128)

- [6] 総 括(130)
 4. 結 論(134)

1. 緒 論

近年における大中市への人口の集中と工業生産量の急激なる増加は一方において上水および工業用水の需要増による新たな水資源の開発を必要とし、他方において大中市およびその郊外に多量の家庭下水と工場排水を生じさせることとなった。このため都市内を貫流する河川の多くはその水質の汚濁が極度に進行して住民のリクレーションの場としての地位から転落し、とくに大都市内の河川では隅田川などのように河底からの硫化水素の発生によって付近住民の健康や財産までもおびやかされるケースさえ認められるようになった。また都市の用水源として利用されている河川もその上流部に住宅団地、工業団地などが数多く造成され、それらの団地からの排水によって、その河川の水質が汚濁の一途をたどり、河川水が水資源としての水質的な価値を年々低下させているケースも数多く認められている。

このような現状にかんがみ、都市およびその周辺地区からの家庭下水、工場群からの排水、雨水などを排除して処理したうえ無害なものとして河川などの公共用水域に放流させる使命をもつ下水道は局地的な生活環境整備のための施設としての効用のほか、大局的にも公共用水域の水質汚濁防止のための最も有効な、かつ経済的な対策として、更にすすんで水資源の開発とその保全のための最も有力な手段として取り扱われるようになってきた。このような観点から大都市およびその周辺の河川は下水道工事の進捗の状況を加味してその水質規程の適用が考慮され、また水資源として重要な河川の水質を、その流域内から排出されるすべての家庭下水、工場群からの排水などによる汚濁から守る決め手としての下水道の効用が広く認識されるようになった。そして下水道は河川などの公共用水域の水質汚濁防止のため、さらに水資源の質的保全をもその目的として各地で建設されつつある。

このようなことから工場群からの排水を積極的に下水道に受け入れて下水処理場で家庭下水と共に無害となるように処理したうえ河川などに放流する努力が続けられてきている。しかしながら工場排水は一般にその排水量およびその水質の時間変動が著しく、更にその種類は千差万別である。そしてある種の工場排水はそのまま下水道に受け入れると下水道の管渠および下水処理場内の施設に損傷を与えたり、生物学的処理の機能を低下あるいは停止させることもある。このような工場排水は下水道に受け入れる以前に前処理を行なって排水中の有害物質を除去するために工場側に対して除害施設を設置さ

せることが出来るよう下水道法に定められている。公共下水道が共用を開始された場合、下水道法第10条の規定にしたがって排水区域内の土地の所有者、使用者または占有者は排水設備を設置して下水を公共下水道に排除する義務が生ずる。しかしながらその下水が公共下水道の施設自体に障害を与えるようなおそれのある場合には下水道管理者が下水を排除する者に対して除害施設などの設置を要求出来るようにしている。¹⁾ 下水道法第12条に

(イ) 著しく公共下水道の施設を妨げ、または公共下水道の施設を損傷するおそれのある下水

(ロ) 多量の有毒物質を含む下水、その他の放流水の水質を第8条の技術上の基準に適合させることを著しく困難にするおそれのある下水

(イ)、(ロ)の場合に除害施設を設け、または必要な措置を講ずることが出来るように定められている。

この除害施設の設置に関する条例の基準は2種類に区分されており表-1.1の範囲内の水質の下水について定められている。

表-1.1 除害施設の設置に関する条例の基準となる水質

項 目	種 類	
	一般の場合	工場排水が 1/4 以上の場合
1. 温 度	45°C 以上	40°C 以上
2. 水素イオン濃度	5以下、9以上	5.7以下、8.7以上
3. 生物化学的酸素要求量	600mg/ℓ 以上	300mg/ℓ 以上
4. 浮遊物質質量	600mg/ℓ 以上	300mg/ℓ 以上
5. 油脂類含有量	300mg/ℓ 以上	50mg/ℓ 以上
6. 沃 素 消 費 量	220mg/ℓ 以上	220mg/ℓ 以上
7. フェノール類含有量	100mg/ℓ 以上	50mg/ℓ 以上
8. シアン含有量	—	2mg/ℓ 以上
9. クロム含有量	—	3mg/ℓ 以上

除害施設の設置規程の水質としては諸工業の将来における伸びを勘案して上記の2種類の規定のうち右側の数値をその対象として考慮している地方公共団体が増加している傾向がみられる。これは左側の規程では都市内、数多く点在于る小規模の金属加工、表面処理の工場群からの排水の取締りが不十分であることも一因となっている。更に金属加工、表面処理などの工場群からの排水を含む下水の生物学的処理についてクロム以外の重金属——銅、ニッケル、亜鉛など——も障害となることが最近の研究によって明らかにされている。^{2),3)} このようなことから上記の数値が現状においても妥当かつ適正なもの

であるかどうかを確認するための調査研究を推進していくことが望まれている。

このように除害施設を設置させてまで工場群からの排水を地方公共団体の管理する下水道に受け入れることが必要であるのは国および地方公共団体にともなう市街地全体の環境整備のうえで、また河川などの公共用水域の水質保全のうえで効果的であるからにはかならない。このことは工場側にとっても単独で処理してその河川の水質規準に適合する処理水を得る場合に比べて経済的であり、かつ有利なためである。その主な理由は下記のとおりである。

(a) 一般に工場排水中には生物学的処理に障害を与える有害、有毒物質の含有量が多く、逆に微生物の栄養源となる窒素、磷などの含有を欠いているものが多い。このため工場排水を単独で処理して公共用水域の水質規準に適合させるようにするためには、その前処理や栄養源の添加などのために多額の経費を要することになる。しかし、工場排水を下水道に受け入れて家庭下水と共に処理する場合には工場排水が家庭下水によって希釈されてその生物学的処理に障害となる有害、有毒物質の濃度が低下し、更に微生物の発育に必要な栄養源は家庭下水によって充分に補われることにより経済的な処理が可能となり、かつ、たえず安定した処理水を得ることが出来るためである。

(b) 工場側が自己の排水を単独で処理して各河川の水質基準に適合させるためには、その全額を自己資金および借入金によってまかなひ、かつ建設された施設の維持管理費のすべてを負担するほか、運転管理するための水質の専門家、運転員などを常時雇用しておかなければならない。しかも工場側は公共に対してその処理施設からの放流水の水質が公共用水域の水質規準に適合するものであるようにたえず責任を有することになる。しかしながら下水道の場合には「下水道法」によってその建設および維持管理は地方公共団体の事務とされており、国はその建設費に対して4/10の割合の助成が出来るようになっている。そのほか地方公共団体でもその建設費の相当部分が負担されるから受益者が直接に支払う金額は極端に減少する。そして維持管理費は使用料の形で一定のルールのもとに受益者が下水道管理者に支払うことになる。この使用料は下水道の維持管理のための経費のほか建設時の借入金およびその利息が含まれるが、後者のしめる割合は低く、その大部分は維持管理に要する経費である。この維持管理のための経費も工場単独処理の場合と比べて軽減されるのが常である。

一般に工場排水は有害、有害物質を含有したり、また分解しがたい高濃度の有機物などを含有するものが多く、その処理に要する経費は家庭下水のそれに比べてか

なり高額となるのが通例である。しかしながら、このような処理されにくい工場排水でも分解しやすい有機物と豊富な栄養源を有する家庭下水と共に処理される場合には工場排水単独処理に比べてその処理が容易となり、かつ維持管理の費用も軽減出来ることになる。それで工場側としては地方公共団体の管理する下水道に自己の排水を受け入れてもらい、そして受益者負担金と下水道使用料を支払う方が公共に対する責任の点からも、また経費の点からも非常に有利なものとなる。このような有利さは下水道管理者の要求によって工場側が除害施設を自己の負担において建設し、維持管理する場合においても継続される。除害施設を設置し、その放流水を下水道に排除する場合には、その水質は一定の規準におさまるものとなるから下水道使用料金はその排除する排水の水量に関する部分のみ支払うこととなり、水質料金が加算される場合に比べてかなり低額なものとなる。このような下水道料金算定の例は東京都浮間下水処理場処理区域内にみることが出来る。⁹⁾

(c) 下水処理場でも工場排水処理施設でもその規模が大きくなれば建設費、維持管理費とも通減することは当然である。建設費通減について Byrd は化学工学でのプラントの設計に使用される0.6乗則に従うと述べている。⁹⁾ 1例として3つの小さな下水処理場を建設するかわりにその3倍規模の施設をまとめて建設すると、その費用は3倍とはならず^{3^{0.6}}、すなわち約1.9倍の費用で間に合うことになる。また Gibls と Bothe は工場排水と家庭下水との共同処理は工場排水の家庭下水による希釈と酸養供給が工場排水の衝撃を減らすことになるから工場排水の単独処理よりも有利であると述べると共に処理場の規模が大になるほど単位処理量当りの建設費、維持管理費が通減することを金額的に明示している。⁹⁾ このようなことから下水道で工場排水を受け入れてその処理場の規模を大きくすることの方が下水処理場で家庭下水のみを、各工場で自己の排水のみを個別で処理するよりは経済的になることが理解出来る。

(d) 地方公共団体の管理する下水処理場には下水処理のための専門家を良い待遇で迎えて責任をもってその維持管理にあたらせることが出来るほか、かつ水質技術者、運転操作員などの養成や訓練も充分に実施出来るので、常に行きとどいた下水処理場の維持管理が期待出来る。このため各工場での排水処理施設におけるような副業的な維持管理に比べて良質の処理水を河川などの公共用水域に放流することが可能となる。

このようなことから工場排水を家庭下水との共同処理が盛んに行なわれるようになってきた。そして米国では紡績染色排水、皮革排水、化学工場、果物缶詰工場、洗毛工場排水などと家庭下水との共同処理の調査結果やそ

の実施例がかなり多く報告されている。^{10), 11), 12)} 米国では工場排水を下水道に受け入れるために種種のタイプの中和装置のほか、6個クロムの還元装置、イオン交換装置、シアン分解装置、硫化物酸化装置などの除害装置が数多く開発されている。わが国では下水道の普及が遅れていたためごく限られたケースのみしか除害施設設置の例はなかったが、最近では東京都を始めとして工場側に対して除害施設の設置を要求するケースが数多くみられるようになった。¹³⁾ そして工場排水を受け入れる下水道側としては、いかにして工場排水を受け入れるかという課題と共に受け入れた工場排水を含む下水をいかに安価に、かつ良質の処理水を得るように処理するかなどの点に関して調査研究を急がなければならなくなってきた。

筆者らは数年前より工場群からの排水と家庭下水との共同処理についての調査研究を行ってきた。わが国では工場群の存在が市街地に点在するものばかりでなく、多数の工場群が1地区内に固まって存在する場合も多いことから、次の3つのタイプに分類して下水道における工場群からの排水の問題を取り扱ってきた。すなわち

(i) 1つの下水道の計画処理区域ですべての工場群からの排水量がその晴天時下水量の大部分を占めている場合には工場群からの排水をそのまま下水道に受け入れて下水処理場内でその第2次処理までを一貫して行なう。

(ii) 1つの下水道の計画処理区域内に工場群が1個所に固まって存在するが、その工場群からの排水量がその下水処理場に流入する晴天時下水量に対して低比率である場合には必要に応じて工場群からの排水を前処理するための共同除害施設を築造してその流出水を下水道に受け入れる。

(iii) 市街地に点在する工場群からの排水については必要に応じて個々の工場について除害施設を設置させて、その流出水を下水道に受け入れる。

上記(i), (ii)のタイプの場合には存在する各工場の業種、規模、数などの条件が異なるものであるため Case by Case で取り扱うことが適しているので、都市局下水道課および地方公共団体の協力を得て個個について、その調査を実施してきた。この調査は工場群からの排水量、排水水質およびその時間変動のほか、土木研究所赤羽支所構内または現地の状況に応じた適当な規模の実験装置、パイロットプラントなどを設置して処理方式選定のための実験を行ない、更にこれら調査、実験結果の解析から設計のための諸元、維持管理のうえで留意すべき事項などを求めてきた。このような個々のケースについての調査で今まで実施してきたものは(i)のタイプに属するもの5ケース、(ii)のタイプに属するもの4ケ

ース、(i)に類似のタイプ1ケースの計10ケースに及んでいる。(i)に属するケースの調査研究は東京都下水道局においても行なわれており、詳細なる成果がすでに公表されている。¹⁴⁾ (iii)のタイプに属する調査研究は大部分の工場群の除害施設の設計および維持管理のために重要なものである。そして(iii)のタイプに属する工場群からの排水で除害施設を必要とするものの数が多い。そのうちかなり多くの個々の業種から排水の処理法は古くから欧米諸国を中心にわが国でもその調査研究が行なわれており、一応は確立されている。しかしながら、これらの処理法をわが国の市街地に現存する工場群の除害施設として適用するためにはその経済性、技術面、管理面などについてかなりの難点が認められるものもある。わが国でも下水道普及面積が増加するにしたがってその区域内の工場群からの排水の受け入れについて除害施設の設置および維持管理についての技術的指導の実施を準備している都市が増加しており、この面からも(iii)のタイプの除害施設に関する調査研究を行なうことが必要とされている。

筆者らはこのうち「酸性およびアルカリ性の工場群からの排水」の処理、処分について、除害施設、共同除害施設および下水処理場について中和処理の問題、およびpH調整による沈殿処理の問題を中心にいくつかのケースについて調査と必要な実験を行ってきた。この「酸性およびアルカリ性の工場群からの排水」はわが国の市街地内に現存する工場群からの排水のうちで、受け入れ箇所数、その排水量が最も多く、下水道の維持管理のうえで最も大きな障害を与えているものである。このことから除害施設、共同除害施設および下水処理場における「酸性およびアルカリ性の工場群からの排水」の処理方法の検討、処理・処分を行なうに当たって問題となるべき諸点の解決策などについて、筆者らの実施した調査、実験結果を中心に論ずることとしたものである。

2. 酸性およびアルカリ性排水の中和処理

[1] 概 説

工場群からの排水は家庭下水などとは異なり、その製造工程などにおいて酸性またはアルカリ性の薬品を使用することが多いため、排出される排水も酸性またはアルカリ性である場合が多い。酸性の工場排水では下水道の管渠および処理場施設に対して腐蝕等の被害を与えるほか、酸性およびアルカリ性の工場排水は生物学的処理機能に障害を与えることとなる。このため工場単独の除害施設または共同除害施設、あるいは下水処理場内で中和処理を行なうことを必要とするケースが多い。この場合、アルカリ性の工場群からの排水の中和処理のためには反応速度がはやい工業用硫酸が安価に入手出来るので

特別な場合を除いては工業用硫酸を利用するのが便利である。しかし酸性の工場群からの排水の中和処理のためには反応速度の早い苛性ソーダが現在では高価であるため採算上利用出来ない場合が多いので中和剤の種類および中和装置の選定法が問題となる。中和処理用のアルカリ剤としては苛性ソーダのほか、ソーダ灰、消石灰、石灰石(炭酸カルシウム)、カーバイト滓などがある。このうち人体への障害もなく反応速度が比較的早いソーダ灰は上水および工業用水の浄水用凝集剤と共に用いられることが多いが比較的価格が高いので、多量に使用する工場群からの排水の中和処理のためには使用出来ない。消石灰は価格も比較的安く、かつ最近では大量に入手出来るようになったので、酸性排水のための中和剤としては最も一般的に用いられている。しかし反応速度が比較的小さく、乾式で投入する場合には未反応の石灰粒を生じること、湿式で投入する場合には溶解度が低いために高濃度の溶液を調製出来ないこと、また硫酸排水の中和に利用する場合には難溶性の石膏を生ずる可能性があることなどの短所がある。石灰石は消石灰が高価であり、しかもその大量の入手が困難であった時に中和剤としての利用法が盛んに研究された。石灰石は水に対する溶解度が消石灰よりも更に低く、有効に反応させるためには消石灰の場合よりも更に長い反応時間を必要とすること。反応は消石灰とほぼ同様の反応を示すが、使用時間の経過と共に炭酸ガスの濃度が高くなり、これを除去するためにばう気が必要とすること。また石灰石によるスラッジは不溶解性であるため、硫酸カルシウムのような難溶性生成物により石灰石の表面がコーティングされてしまうなどの欠点がある。それでも当時は消石灰に比べて比較的安価に入手出来るため石灰石を中和剤として使用する装置が Gehm などによって工夫され、¹⁴⁾ 米国の某電気器具製造工場などで実際に利用されたといわれている。しかし現在は上記のように消石灰が多量に、しかも安価に入手出来るようになったので、特別なケースの場合しか使用されていない。カーバイト滓はカーバイトからアセチレンガスを採取した後の残渣で、水酸化カルシウムを主体として種類の無機化合物を含有する。現在ではアセチレンガスは塩化ビニールの原料として大量に利用されており、塩化ビニール製造工場などでは膨大な量のカーバイト滓をかかえ、その処分に困惑している。このため近郊にこの種の製造工場を有する都市などでは、ほとんど運送料だけという安い価格で入手出来る場合がある。このカーバイト滓は消石灰とほぼ同様の反応を呈するが、その中に硫黄や硫酸イオンを含有するものでは、酸性排水と反応の際に人体に有害なる硫化水素や亜硫酸ガスを発生することがあるので注意が必要である。

アルカリ性の工場群からの排水の中和処理のためには前述のように硫酸が主として使用されるが、石灰を含むアルカリ性排水では硫酸による中和処理を行なうと石膏を生じ、これを下水道の管渠に送り込む場合には管渠の内面にスケールを生じて通水断面を縮小することになるので、中和後、濃集および沈殿を行なって生成された石膏のフロックを除去してやらなければならない。このため中和後の処理を比較的簡単にすますことの出来る煙道ガス(炭酸ガス)を利用する方法も米国の一部で試みられている。^{15), 16)} この場合アルカリ性排水中に含有する石灰は難溶性の炭酸カルシウムとして沈殿させることが出来るが、煙道ガスを採取して塵埃等を除去するための操作が繁雑なことで、さらに煙道ガス中に亜硫酸ガスなどが含まれている場合には、それによる汚染も考えられるなど種種の問題がある。

以上述べたように酸性およびアルカリ性の工場群からの排水の処理のためには種種の中和剤が用いられている。この場合硫酸と苛性ソーダは反応速度が早く、しかも高濃度で取り扱い得るため排水量による連続比注入が可能であり、また精度がやや劣ることが許容出来れば pH による連続比注入もまた可能である。しかしながら消石灰を用いる場合においては反応速度が遅いために苛性ソーダに比べてその連続自動調節はかなりむずかしいものであり、かつその精度は更に劣ることとなる。しかし前述のように苛性ソーダは高価であり、消石灰に比べて 5 倍以上の値段〔消石灰の価格 6円/kg に対して、苛性ソーダの価格は 30~35円/kg である。〕であるため、経済上の理由からも消石灰を利用しなければならない場合も多い。また操作上の問題や汚泥処分問題から消石灰を使用するよりも苛性ソーダを利用の方が有利な場合もある。このようなことから種種の工場群からの排水の中和の問題について中和滴定曲線、中和剤による反応速度の差異、汚泥生成量などについて室内実験を行なった結果をとりまとめ、その考察を行なうことにした。

〔2〕 中小企業団地からの排水を含む下水の中和処理

(1) 下水処理場に流入する下水水質の推定

既成市街地の工場群による公害を排除するために新しく工場団地が造成されて、市街地に点在する工場群を集団移転させるケースが増加しつつある。工場団地の造成に当っては下水管網を整備し、更に工場群からの排水を処理するための施設を完備しなければならない。このための下水道およびその処理場の計画は工場群からの排水を受け入れるために家庭下水を主体とする下水道の管渠およびその処理場の計画とは異なることが予想されるので充分なる調査検討が必要である。この場合いちばん問題となるのは下水道の管渠および処理場を建設する時期には、工業団地内にはまだ工場が全く存在しないころで

あり、必要な調査は既成市街地に点在する工場群の個個について行なわなければならないことである。この工場団地への移転を考慮している企業が中小企業である場合には、その工場団地の造成前に移転を決めても、資金の関係から中止になったり、延期になったりすることがあるため下水処理計画のうえでも問題が多い。筆者が調査を実施したもののうちにも、工場群の移転が延期になったまま2年以上を経過しており、いまだ大部分の工場群がいつ入居することになるか未定のものもある。

いまここに述べるものは工場団地が大都市近郊に造成され、その大都市内に点在する中小企業の工場群が集団移転するケースである。この場合には工場群が大都市にあり、地方公共団体が熱心に指導し、移転資金を斡旋したことにより、比較的円滑にその大都市内の工場群の移転が進行しつつあるケースである。

某大都市の衛生都市の1つであるH市には最近中小企業団地、既成服団地、家具コンビナート、住宅公園団地、K電鉄団地などが統括と建設されつつあり、Y川の水質汚濁防止のうえからも早急に下水道を整備しなければならなかった。このためH市では上記のすべての下排水と既成市街地の一部の下水を受け入れるための下水管渠の布設と処理場の建設に着手した。特にこの場合問題となったのは中小企業団地内に金属加工、金属表面処理、メッキなどの工場群が含まれること、およびこれら工場群からの排水の希釈および安定した処理を行なうため必要となる住宅団地からの家庭下水の流入の時期が工場群の排水の流入の時期よりもかなりおくれることであった。このため工場群の排水の占める割合の多い昭和42年度末の状態と計画下水量が流入する時の状態の2ケースを想定して計画を行なうこととした。調査時には、入居を予定される工場群はすべて某大都市内に点在していたため、当該府県の協力を得て個々の工場について面接および実測を行なって排水量を定め、更に採水を行なって流量比によるコンポジットサンプルを作り、分析と各種の実験を行なうこととした。

表-2.1のうち工場排水は中小企業団地、既成服団地、家具コンビナート、N製鋼所、O高級鋳造所から排出されることになる。しかしながら既成服団地からの排水は調査の結果家庭下水に近い排水であり、家具コンビナートからの排水は主として木工塗装工程からのものであり、N製鋼所からの排水は軽量鉄屑またはコンクリート部材製造工程からのものであり、またO高級鋳造所からの排水は鋳造工程からの排水であり、それほど悪質なものではないことがわかった。しかしながら中小企業団地の工場群は多種多様であり、産業中分類別に分類すれば下記のような内訳になる。

食 品 製 造 業 1社、織 維 製 品 製 造 業 1社

木 材 木 製 品 製 造 業 2社、紙 加 工 品 製 造 業 3社
 化 学 工 業 4社、石 油 製 品 製 造 業 1社
 ゴ ム 製 品 製 造 業 1社、窯 業 土 石 製 品 製 造 業 1社
 鉄 鋼 業 3社、非 鉄 金 属 製 造 業 1社
 金 属 製 品 製 造 業 8社、機 械 製 造 業 11社
 電 気 機 械 器 具 製 造 業 1社、輸 送 機 械 器 具 製 造 業 1社
 理 化 学 機 械 製 造 業 1社、そ の 他 の 製 造 業 1社
 計 41社

表-2.1 下水処理場に流入される下水量の比較

排水 区分名	排水区域	昭和42年度 末下水流量		計 画 下 水 量	
		工場 排水	家庭 汚水	工場排水	家庭汚水
		m ³ /日	m ³ /日	m ³ /日	m ³ /日
H 排 水 区	中小企業団地	2,742	490	{ 4,500 (3,430)	{ (1,070)
	既成服団地	—	1,300	{ 2,000 (—)	{ (2,000)
	家具コンビナート	150	—	{ 2,060 (1,370)	{ (—)
	N 製 鋼 所	—	—	{ 1,500 (1,000)	{ (500)
	そ の 他	175	250	{ 5,219 (2,088)	{ (3,131)
	{ N 製 作 所 O 高 級 鋳 造 所 そ の 他	—	—	{ — — —	{ (—) (—) (—)
	小 計	3,067	2,040	{ 15,279 (7,888)	{ (7,391)
K 排 水 区	K 電鉄団地	—	—	—	11,154
	住宅公園団地	—	—	—	7,800
	小 計	—	—	—	18,954
M 排 水 区	(既成市街地)	—	—	—	11,894
計		3,067	2,040	{ 15,279 (7,888)	{ 30,852 (38,242)
総計			5,107		46,131

(注) 計画下水量の欄のカッコ内の数字はH排水区の工場排水のうち、家庭下水的な性質と予想されるものを家庭下水とした場合の下水流量で、この場合、工場群からの排水と家庭下水との比は約1:6となる。またH排水区の「その他」の区域からの下水 5,219m³/日 をすべて家庭汚水とすると工場群からの排水と家庭下水との比は1:9となる。

このうち鉄材の酸洗工工程を有する工場が5社、メッキ工程を有する工場が2社、パーカライジングなど金属の表面化成工程を有する工場が4社あり、これらの工場群から硫酸を主とする鉱酸とクロム、ニッケル、亜鉛、銅、シアン等の重金属および毒性物質がかなり排出されることになる。これら金属加工、表面処理などの工場群から廃棄される薬品などの量、水質の問題点は表-2.2に示すとおりである。

昭和42年度末および昭和43年度末(全工場が入居し操

表-2.2 中小企業団地内の工場群のうちその排水に問題点を有するもの

会 社 名	排 水 源	廃棄される薬品などの量	水 質 の 問 題 点
K 珉 瑯	脱脂洗 硫酸ニッケルによる表面 処理 雑用水	合成洗剤 400kg/月 硫 酸 600kg/月 硫酸ニッケル 12kg/月 苛性ソーダ 300kg/月	硫酸槽 (1,500ℓ) は月に2回, 硫酸ニッケル槽 (1,100ℓ) は月に1回, それぞれ更新する。廃棄バス液は下水道に放流しても障害とならないよう前処理する必要がある。排水中に含まれるニッケル濃度は常時10~90mg/ℓであり, pHの範囲は3~11である。
K 金 属	酸洗 パーカライジング 焼鈍 雑用水	硫酸 7,457kg/月 塩酸 425kg/月 硝酸 805kg/月 修酸塩 375kg/月 石 灰 ?	硫酸槽 (約1 m ³ の槽2個) を毎週1回更新する。また修酸塩によるパーカライジング槽には特殊鋼から溶出したニッケル, クロムが相当含まれているため, 廃棄バス液は下水道に放流しても障害とならないよう前処理を行なう必要がある。通常の排水中のpHは1~2であり, ニッケルおよびクロムの濃度はそれぞれ10~15mg/ℓ, 2~4 mg/ℓ程度である。
M ホ ッ ク	脱脂 パレル研磨 酸洗 青化銅メッキ ニッケルメッキ 雑用水	アサヒクリーナー 50kg/月 コンパウンド 80kg/月 塩 酸 210kg/月 青化銅 10kg/月 青化ソーダ 55kg/月 硫酸ニッケル 40kg/月 塩化ニッケル 20kg/月	中小企業団地に進出する前はメッキ工程がないため, 進出後の正確な水質を把握することは出来ないが, 通常の排水中に含まれるニッケル, 銅, シアンの濃度はそれぞれ56~150mg/ℓ, 16~32mg/ℓ, 13~88mg/ℓと考えられる。バス液特にメッキ槽のバス液を廃棄する際には前処理を行なわなければならない。
H 鉄 工 所	酸による脱錆 機械の冷却水 雑用水	塩 酸 10kg/月 硝 酸 10kg/月	酸性白土でペースト状にした酸を塗って錆落しを行なう。 塗装は外注 酸性排水の中和を行なう必要あり。
D 化 工 機	酸による脱脂 雑用水	塩 酸 20kg/月 硝 酸 20kg/月	H鉄工所に同じ
H 製 作 所	脱脂 (ドブ漬メッキ前, 塗装前) 水圧検査 塗装ブース 発泡剤濃縮釜の洗浄 雑用水	オルソ珪酸ソーダ 200kg/月 ダイクソール (洗剤) ? 苛性ソーダ 14kg/月	切削油が出る可能性あり。
O バ ル ブ	水圧検査 雑用水	苛性ソーダ 12kg/月 塩 酸 6kg/月	切削油, 灯油が排出される。
H 音 響	塗装前脱脂 パーカライジング 雑用水	苛性ソーダ 120kg/月 修酸塩 10kg/月 (硝酸亜鉛またマンガン)	月に2~3回バス槽を更新するが, 廃棄バス液は下水道に排除する前に前処理する必要がある。
N 螺 旋	酸洗い 雑用水	硫 酸 2,000kg/月	排酸の処分について考慮する必要あり。 切削油が出る可能性もある。
T 精 油	反応後の薬液 沈殿物 (製品) の洗浄水 雑用水	硫 酸 (全量排出) 1,500kg/月 硝 酸 (塩の形で排出) 2,500kg/月 塩 酸 (大部分は塩の形で排出) 700kg/月 苛性ソーダ 1,000kg/月 (反応残が1部排出) 炭酸ソーダ 2,800kg/月 その他酢酸, アンモニア, 過酸化水素, 修酸, セリウム, ランタン, トリウム, ネオジウムなどが若干量排出される。	日によって製品が変わるため, 水質もその工程によって非常に変化する。とくに強酸性, 強アルカリ性の排液が出る工程は次のようである。 修酸セシウム工程 (HCl) 強酸性 硝酸トリウム工程 ((H ₂ SO ₄) 強アルカリ性 (H ₂ SO ₄) 強酸性

表-2.2 つ づ き

会 社 名	排 水 源	廃棄される薬品などの量	水 質 の 問 題 点
U 化 学	反応槽の洗浄 キミレンなどの硫酸洗浄 による精製 ビンなどの洗浄 界面活性剤の検査 雑用水	硫 酸 1,300kg/月 合成洗剤 20kg/月 硝 酸 14kg/月	廃硫酸は中和した後、下水道に排出させる必要がある。
S 自 動 車	脱 脂 酸洗い 亜鉛メッキ 表面化成 雑用水	苛性ソーダ 40kg/月 硝 酸 10kg/月 塩 酸 30kg/月 青化ソーダ 20kg/月 青化亜鉛 60kg/月 硝酸亜鉛 53kg/月	廃薬ベス液は前処理後、下水道に排出させる必要がある。
Y ゴ ム	ゴムの表面処理 ロール冷却水 研究所排水 雑用水	硫 酸 600kg/月 塩 酸 100kg/月 塩化アンチホルミン } 少量 アンモニア 亜硫酸ソーダ	廃酸は1日1回廃棄されるが、その前に中和を行なう必要がある。

業開始を予定される時期)の新設の中小企業団地の工場群からの排水の水質を推定するため、現在大阪市内に操業中の主要な24社の排水を採取し、各年度末の流量比で混合したコンポジットサンプルを調整して水質分析を行った。この結果は表-2.3に示す。なお各年度末における工場群からの排水の混合比は当該府県の協力によって得られた数値を基本として表-2.4のごとく定めたものである。コンポジットサンプル調製に用いた工場群からの排水の採取時刻は各工場についてまちまちであったから、このコンポジットサンプルの分析結果をそのまま中小企業団地からの排水の平均水質と考えることは出来ない

表-2.3 中小企業団地の工場群からの排水を想定したコンポジットサンプルの分析結果

分析項目	コンポジット・サンプルの種類	昭和42年度末を想定したもの	昭和43年度末を想定したもの
pH 値		2.11	2.85
総酸度	(mg/l)	405	278
蒸発残留物	(mg/l)	1,630	1,043
浮遊物	(mg/l)	126	121
強熱減量	(mg/l)	488	234
BOD	(mg/l)	—	55
COD	(mg/l)	49.8	23.2
総窒素	(mg/l)	1.54	4.20
塩素イオン	(mg/l)	23	20
硝酸イオン	(mg/l)	36	67
ABS	(mg/l)	0.9	1.3
ニッケル	(mg/l)	0.65	0.71
クロム	(mg/l)	27	18
鉄	(mg/l)	21.6	20.4
亜鉛	(mg/l)	1.94	1.94
シアン	(mg/l)	—	—

いが、同工場群からの排水の水質の一応の目安とすることは出来るし、この分析結果より下水処理場に流入する

表-2.4 中小企業団地の工場群からの排水を想定したコンポジットサンプルの混合比

工 場 名	昭和42年度末を想定したもの		昭和43年度末を想定したもの	
	排水量	混合比	排水量	混合比
	m ³ /d	%	m ³ /d	%
O 昆 布	7.5	0.56	9.0	0.52
T 工 業	17.5	1.32	20.0	1.15
D 木 工	40.0	3.01	64.0	3.67
D 紙 業	22.0	1.66	22.0	1.26
T 精 油	60.0	4.51	80.0	4.59
U 化 学	130.0	9.78	160.0	9.18
N 産 業	8.5	0.64	10.0	0.57
K 瑠 璃	70.0	5.27	70.0	4.02
K 金 属	32.5	2.45	40.0	2.30
K 鉄 工 所	23.0	1.73	23.0	1.32
N 工 業	31.3	2.36	32.5	1.86
M ホ ッ ク	42.5	3.20	53.0	3.04
K 鉄 工	6.7	0.50	7.5	0.43
A 鉄 工	4.4	0.33	5.9	0.34
A 鉄 工 所	71.3	5.36	78.0	4.48
H 鉄 工 所	96.0	7.22	193.0	11.07
Y 工 業	8.0	0.60	10.0	0.57
H 製 作 所	108.0	8.13	168.0	9.64
H バ ル プ	40.0	3.01	40.0	2.30
O バ ル プ	16.0	1.20	20.0	1.15
S 自 動 車	7.5	0.56	9.0	0.52
T 鉄 工 所	16.3	1.23	18.0	1.03
M 製 作 所	10.0	0.75	10.0	0.57
F 薬 品	460.0	34.61	600.0	34.43
計	1,329.0	99.99	1,742.9	100.01

下水の水質を推定することも可能である。表-2.3のうち BOD は $55\text{mg}/\ell$ と低いが、これは食品製造業 1 社と紙加工品製造業 3 社が比較的 BOD の高い排水を排出する以外に BOD 源となる排水が含まれないためである。しかしこれらの工場群が中小企業団地に移転した時には団地内の一部が住居地区となり、住宅、寮などが建設されて、家庭下水が流入することになるので、これらを勘案すれば BOD は $100\text{mg}/\ell$ 程度になると考えるべきであろう。浮遊物については双方とも $120\text{mg}/\ell$ を示しているが、鉄酸を含む排水を排出する工場群においては下水管渠の維持管理上、除害施設として中和装置の設置が義務づけられることとなる。この場合中和剤として比較的安価に入手出来る石灰が使用されることになるだろうが、中和によって生じた石膏および重金属が排水中の浮遊物量を増加させることになる。中小企業団地から排出される廃硫酸の量は合計 $13.5\text{ton}/\text{月}$ であり、この廃硫酸を含む排水のすべてが各工場に設置された中和装置によって中和されて排出されるものとする、生成される石膏の量は CaSO_4 として $18.7\text{ton}/\text{月}$ となる。排出される金属塩のうち大部分を占める鉄については合計 $2.5\text{ton}/\text{月}$ が排水中に含まれることになる。いま、これが中和によってすべて水酸化第 1 鉄になっているとすれば、 FeSO_4 として $4.0\text{ton}/\text{月}$ の生成が予想される。したがって中小企業団地内の工場群のすべてが操業に入った場合には工場群からの排水の計画量は表-2.1 に示したように $4,500\text{m}^3/\text{日}$ となるから、石膏の溶解度を無視すると浮遊物の増加量は $170\text{mg}/\ell$ となる。したがって中小企業団地からの排水の浮遊物濃度は大略 $290\text{mg}/\ell$ となるのが予想される。

下水処理場には中小企業団地からの排水と共に多量の家庭下水が流入することになる。この家庭下水の大部分は住宅公団地ならびに K 電鉄団地より排出されるものである。住宅公団地からの家庭下水の BOD、浮遊物の推定を行うためにはいくつかの資料がある。まず川崎市生田下水処理場（住宅公団百合ヶ丘団地の下水処理場）の昭和 37 年 8 月より昭和 40 年 10 月までの水質試験成績によればその流入水の BOD の平均は $135\text{mg}/\ell$ 、浮遊物の平均は $166\text{mg}/\ell$ であった。また吹田市の正雀下水処理場（大阪府企業局によって建設された千里ニュータウンの下水処理場）の昭和 40 年 7 月より昭和 40 年 12 月の水質試験成績によればその流入水の BOD の平均は $176\text{mg}/\ell$ 、浮遊物の平均は $136\text{mg}/\ell$ であった。一方、洞沢の調査によれば住宅公団地の BOD 負荷量は $1\text{人}1\text{日}$ 平均 35.4gr であり、汚水量の平均は 185.3ℓ であったと報告されている。¹²⁾ これより BOD を算出すると家庭下水中の BOD 濃度は約 $190\text{mg}/\ell$ となる。家庭汚水の予想 BOD として、この数値を用い浮遊物については米国の Water

Pollution Control Federation の Manual に示されている米国の設計上の BOD 負荷と浮遊物負荷の比率がわが国の場合には適用出来るものとする

$$\text{BOD 負荷: 浮遊物負荷} = 0.17 : 0.2 \cdots \cdots (2.1)$$

式 (2.1) より浮遊物濃度は約 $225\text{mg}/\ell$ となる。¹³⁾ この BOD および浮遊物の濃度は前記生田下水処理場、正雀下水処理場における各実測値の平均よりやや高いものであるが、ここ 1~2 年後の家庭汚水の BOD および浮遊物濃度として用いるには適した数値ということが出来るだろう。

下水処理場において工場群からの排水と家庭下水が混合された場合を推定することとする。各々の混合比は表-2.1 に示した流量によって定めることが出来る。すなわち昭和 42 年度末については式 (2.2)

$$\text{工場群からの排水: 家庭汚水} = 3 : 2 \cdots \cdots (2.2)$$

最終計画については危険側として当該府県の調査結果によって得られた各工場の計画排水量をすべて工場排水とした場合の式 (2.3) と筆者らの再調査によって得られた家庭下水の必要要素が強いものはすべて家庭下水として取り扱った場合の式 (2.4) が考慮される。

$$\text{工場群からの排水: 家庭汚水} = 1 : 4 \cdots \cdots (2.3)$$

$$\text{工場群からの排水: 家庭汚水} = 1 : 9 \cdots \cdots (2.4)$$

計画下水量が流入する時点においては恐らく式 (2.3) と式 (2.4) の中間の比率になるであろう。各ケースにおける BOD および浮遊物濃度は下記のとおりとなり、工場群からの排水に含有する他の有効成分の濃度は上記の比率でそれぞれ希釈されることになるだろう。

$$\text{式 (2.2) の場合 } \text{BOD} = 136\text{mg}/\ell, \text{ 浮遊物} = 264\text{mg}/\ell$$

$$\text{式 (2.3) の場合 } \text{BOD} = 172\text{mg}/\ell, \text{ 浮遊物} = 238\text{mg}/\ell$$

$$\text{式 (2.4) の場合 } \text{BOD} = 181\text{mg}/\ell, \text{ 浮遊物} = 233\text{mg}/\ell$$

(2) 下水処理場に流入する下水中の廃酸濃度の推定と中和滴定曲線

[2](1) で述べたように中小企業団地からの排水は金属加工、金属表面処理など硫酸を使用する工場群からの排水が含まれるため酸度が高かった。表-2.3 に示した昭和 42 年度および昭和 43 年度末を想定したコンボジットサンプルにおいても pH の測定値はそれぞれ 2.11, 2.85 であり、総酸度の測定値はそれぞれ $405\text{mg}/\ell$, $265\text{mg}/\ell$ であった。すなわち本排水は酸性排水であることがわかった。このため管渠の維持管理上からも鉄酸を含む排水を排出する工場群に対しては除害施設として中和装置の設置を要求する必要がある。H 市においてもこのような工場群に対して中和装置を設置するよう条例によって義務づける予定である。しかしながら中小企業団地に入居を予定されている工場群は、その名称のごとく中小企業の集団であり、恐らく各工場に設置された中和装置を運転管理する専任の技術者を配置できる可能性は非常に少

ないと考えられる。そのため不注意、操作の誤り、故障などによって硫酸を含む工場排水が中絶されないまま下水管渠に排除される可能性がないとはいえない。万一多量の硫酸を含む排水が誤って下水管渠に流入されたとすると、これによって下水処理場の第2次処理施設の生物学的処理機能に障害を与え、浄化の程度が高い処理水をY川に放流することは困難となる。このため万一の場合にそなえるものとして下水処理場内にも中和のための施設と pH 監視および pH チェックのための設備をもうけておく必要がある。このために下水処理場に流入する中小企業団地からの排水に含まれる硫酸の濃度を種種推定して、その中和滴定曲線を求めることにした。

下水処理場に設置する中和装置の規模を決定するためには最も硫酸の使用量の多い工場——すなわち表-2.2に示したうちのK金属工業所の硫酸が無処理で排出された時を対象として考えなければならない。このK金属工業所の硫酸使用量は約7.5ton/月であり、2個の酸槽を有し、各槽は週1回更新されるといわれている。しかし2個の酸槽が同時に更新されることはないので1回の硫酸量は

$$7.5\text{ton} \div 2\text{槽} \div 4\text{週} = 0.94\text{ton/回}$$

なる。この廃硫酸は鋼板の酸洗いに使用されたものであるから多量の鉄を主として、硫酸第1鉄の形で含有している。いま0.94tonの硫酸のうち約30%が硫酸第1鉄の生成のために消費されたものとなると実際に廃棄されて中和を必要とする廃硫酸の量は約0.6ton/回である。複数の工場から同時に多量の硫酸が排出されるということはH市が条例によって工場側に対して除害施設の設置を義務づけるから、まず起らないと考えてよいであろう。このようなことから0.6tonの廃硫酸が1工場から排出された時の下水処理場の処理施設に与える影響について考えてみることにした。

いま酸槽にある硫酸をT秒間で排出し、その硫酸が下水管の流入点付近で2ξの距離に均等に分布しているとすれば、下水処理場に達した時の濃度は式(2.5)で計算出来る。¹⁹⁾

$$C = \frac{q}{4A\xi} \left\{ \operatorname{erf}(X_1) - \operatorname{erf}(X_2) \right\} \quad \cdots (2.5)$$

$$\text{ただし } X_1 = \frac{\xi - x + vt}{4\sqrt{Et}}, \quad X_2 = \frac{-\xi - x + vt}{4\sqrt{Et}}$$

ここで C; 濃度 (mg/l)

q; 排出した硫酸、重金属などの量 (gr)

A; 流積 (m²)

x; 流下距離 (m)

t; 流下時間 (sec)

v; 流速 (m/sec)

E; 拡散係数 (m²/sec)

ξ; 初期の拡がりの長さの半分で

$$\xi = (1/2)vt(T)$$

T; 酸槽またはバス液の排出に要する時間

(sec)

昭和42年度末および計画流量の2ケースについて計算することとし、式(2.5)の計算に必要な諸数値を求めると下記ようになる。(注)

諸元	ケース	42年度末下水 量流入の場合	計画下水 量流入の場合
下水流下量 (m ³ /sec)		0.109	0.631
平均流積 (m ³)		0.114	0.320
流下距離 (m)		2,470	2,470
流下時間 (sec)		2,580	1,790
流速 (m/sec)		0.957	1.380
拡散係数 (m ² /sec)		7.25×10^{-2}	2.01×10^{-1}

いま式(2.5)を用いて、排出時間60秒で0.6tonの廃硫酸が排出され、下水処理場に流入する下水中に含有する廃硫酸のピーク濃度を求めると次のようになる。

昭和42年度末下水流入の場合

$$C = 80,500\text{mg/l}, \text{ pH換算} = -0.215$$

計画下水流入の場合

$$C = 19,900\text{mg/l}, \text{ pH換算} = 0.392$$

また下水処理場に到着した下水の pH が1.0以下となっている時間を計算すれば、昭和42年度末下水流入の場合および計画下水流入の場合に対して、それぞれ4分15秒、3分00秒となる。また同様に pH が2.0以下となっている時間はそれぞれ4分40秒、3分20秒である。

表-2.3のコンポジットサンプルを用い、家庭下水としては川崎市生田下水処理場の洗殿下水を使用し、式(2.5)による廃硫酸濃度になることも考慮して下記のような11ケースについて中和滴定曲線を求めてみた。これらは図-2.1~図-2.11に示す。

(a) 工場群からの排水のみ

(a₁) 昭和42年度末の状態を想定して調整し

たコンポジットサンプル……………図-2.1

(a₂) 昭和43年度末の状態を想定して調整し

たコンポジットサンプル……………図-2.2

(b) 昭和42年度末における下水処理場到達予想水質

(注) これらの諸量の計算においては別系統で、下水処理場に直接流入する下水水量については管内での拡散に関与しないので除外して計算した。また工場群からの排水は昼間10時間均等に排除されるとして計算する。したがって計画下水流入の際の計算は式(6.5)で計算した数値を別系統で流入した下水水量で希釈されるものとして行なった。

(b₁) 式(2.2) によって調整されたもの

.....図-2.3

(b₂) 式(2.2) によって調整し、更に硫酸

1,400mg/ℓ を添加したもの.....図-2.4

(b₃) 式(2.2) によって調整し、更に硫酸

80,500mg/ℓ を添加したもの.....図-2.5

(c) 計画流入量が下水処理場に流入する時点での処理場到達予想水質

(c₁) 式(2.3) によって調整されたもの

.....図-2.6

(c₂) 式(2.3) によって調整し、更に硫酸

1,400mg/ℓ を添加したもの.....図-2.7

(c₃) 式(2.3) によって調整し、更に硫酸

19,900mg/ℓ を添加したもの.....図-2.8

(c₄) 式(2.4) によって調整されたもの

.....図-2.9

(c₅) 式(2.4) によって調整し、更に硫酸

1,400mg/ℓ を添加したもの.....図-2.10

(c₆) 式(2.4) によって調整し、更に硫酸

19,900mg/ℓ を添加したもの.....図-2.11

なお下水処理場に対する到達予想水質のうち硫酸の添加は式(2.5) によって求めた硫酸濃度を基準として行なったものである。また硫酸添加量 1,400mg/ℓ は上記の中間濃度としてその中和滴定曲線の形が硫酸濃度によって変化するかどうかをチェックするために行なったものである。この中和滴定曲線の作成は苛性ソーダを用いて行ない、更に硫酸添加の試料については消石灰による中和の可能性を検討するために消石灰による中和滴定曲線も同時に求めることにした。これらの調査によって得られた結果を要約すると下記のとおりである。

(i) 工場群からの排水のみの中和滴定曲線および下水処理場到達時を予想して工場群からの排水と家庭下水がある割合で混合した下水の中和滴定曲線はともに2個所でpHの急上昇が認められる。これは強酸のほか、弱酸、塩によるpHの影響が顕著に現われているためである。すなわち、この場合最初の平坦部では遊離酸の中和が行なわれ、この反応が終了するとpHが急上昇し、第2の平坦部では硫酸第1鉄などの塩の中和が行なわれ、その後再びpHの急上昇が起る。硫酸が添加されている下水の場合には遊離酸の中和のために多量のアルカリ剤が使用され、この陰に隠れて弱酸、塩などの中和はほとんど無視出来るものとなっていた。

(ii) 中和に要する苛性ソーダの量は理論上

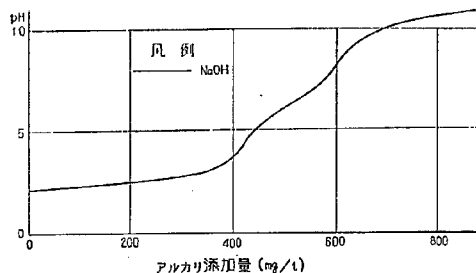


図-2.1 中和滴定曲線 [Case (a₁)]
(42年度末における工場群からの排水の予想水質)

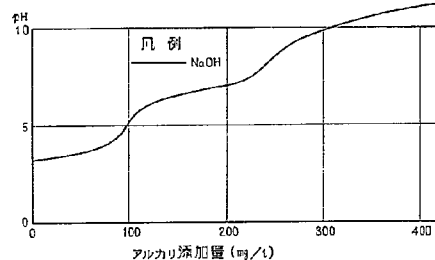


図-2.2 中和滴定曲線 [Case (a₂)]
(43年度末における工場群からの排水の予想水質)

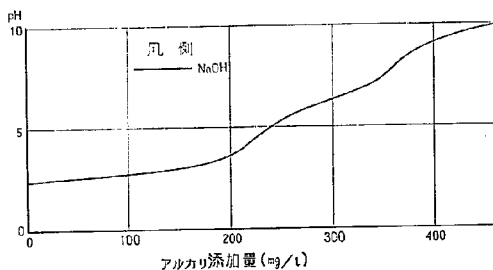


図-2.3 中和滴定曲線 [Case (b₁)]
(42年度末予想水質、工場排水：家庭下水=3:2)
硫酸添加量 無し

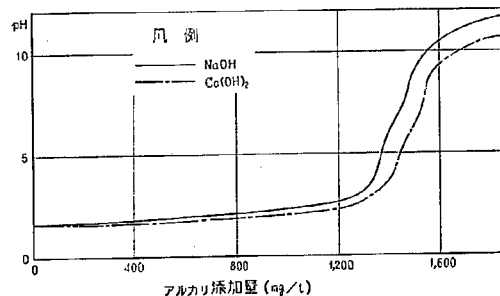


図-2.4 中和滴定曲線 [Case (b₂)]
(42年度末予想水質、工場排水：家庭下水=3:2)
硫酸添加量 1,400mg/ℓ

は消石灰の量よりも多く必要とされるはずであるが、図-2.4, 2.5, 2.7, 2.8, 2.10 および 2.11 に示したように、いずれの場合も実際には消石灰の方が多量に要する。これは消石灰のうちで水に充分に溶解しない部分があり、この部分が酸と完全に反応出来ないためと解釈される。

(iii) 工場群からの排水と家庭下水との混合比が異なっても中和に要するアルカリ剤の量には有意な差異は認められない。

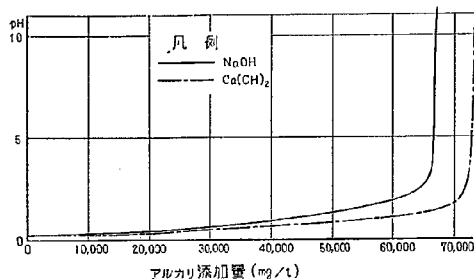


図-2.5 中和滴定曲線 [Case (b₃)]

(12年度末予想水質, 工場排水: 家庭下水 = 3 : 2)
硫酸添加量 80,500mg/l

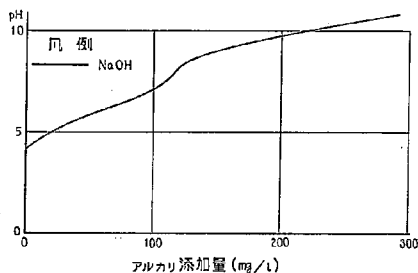


図-2.6 中和滴定曲線 [Case (c₁)]

(計画下水流量流入時予想水質, 工場排水:
家庭下水 = 1 : 4 硫酸添加量 無し)

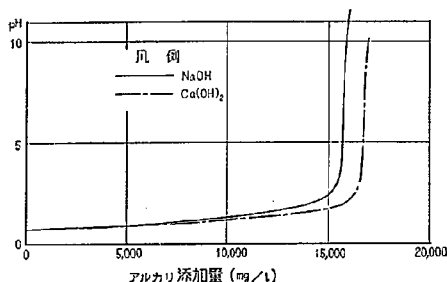


図-2.8 中和滴定曲線 [Case (c₃)]

(計画下水流量流入時予想水質, 工場排水:
家庭下水 = 1 : 4 硫酸添加量 19,900mg/l)

められない。

(iv) 硫酸添加を行なったもののうち、その添加量が 10,000mg/l を超えるものと 1,400mg/l のものとは中和滴定曲線の形状に有意な差異は認められない。

(v) 石灰で中和を行なう場合、硫酸添加量が増加するにしたがって反応時間も長くなり、硫酸濃度が 80,000 mg/l とになれば反応時間は 1 時間以上かかる。

(vi) 硫酸添加量が極端に増加すると当然のことながら中和に要する消石灰の量も多くなる。したがって反応生成物である硫酸カルシウム (石膏) が攪拌不能となるほど多量に生成される。なお硫酸濃度が極端に高い場合には消石灰の乾式または高濃度溶液による添加は不可能である。

(vii) 下水処理場に中和のための施設を設置する目的——すなわち工場群のうちで除害施設として中和装置を有する工場でのその装置の運転操作の誤り、故障または運転員の不注意により高濃度の廃酸を含む下水が下水処理場に流入することになっても下水処理場で充分に対処出来るようにした目的——および上記の諸点を充分に考慮して苛性ソーダを中和剤として用いるべきである。この

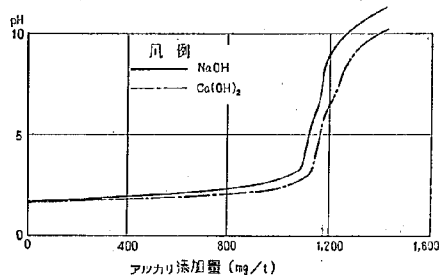


図-2.7 中和滴定曲線 [Case (c₂)]

(計画下水流量流入時予想水質, 工場排水:
家庭下水 = 1 : 4 硫酸添加量 1,400mg/l)

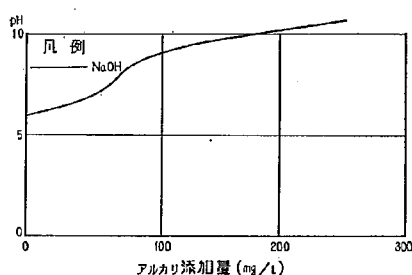


図-2.9 中和滴定曲線 [Case (c₄)]

(計画下水流量流入時予想水質, 工場排水:
家庭下水 = 1 : 9 硫酸添加量 無し)

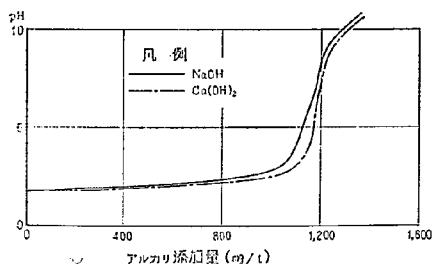


図-2.10 中和滴定曲線 [Case (c₂)]
(計画下水量流入時予想水質, 工場排水:
家庭下水=1:9 硫酸添加量 1,400mg/l)

場合苛性ソーダは不慮の緊急事態の時にだけ注入され、各工場の中和装置が安定して運転されている時には下水処理場における中和剤の注入は全く必要としないので薬品費としてはそれほど多額の出費を要しない。そして各工場の中和装置がつねに故障なく運転しているように工場に対する指導と監視を徹底させることが重要であり、これは施設の修繕費や薬品費の軽減に役立つことになる。

(3) アルカリ中和剤の反応速度と中和のための施設的设计について

[2](2)で述べたように下水処理場内における中和に用いられるアルカリ剤として苛性ソーダと消石灰が考えられる。その価格はそれぞれ 30円/kg (95%溶液として)、6円/kg であり、一般には消石灰を用いる方がアルカリ剤の購入費としては当然安価になる。しかしながら、消石灰を中和剤として用いる場合には反応時間をかなり長くとる必要があり、これにともない混合、攪拌のための反応槽の容積は増加する。このため[2](2)の中和滴定曲線を求めた下水処理場予想水質のうち硫酸を添加したものについて消石灰の添加量と反応時間の関係を求め、更に硫酸添加量の極端に多いものについて苛性ソーダ添加量と反応時間の関係を求めた。これらの実験結果は図-2.12～図-2.20に示すとおりである。図-2.1～図-2.11の中和滴定曲線と図-2.12～図-2.20の反応時間曲線を対比させると下記ようになる。

実験条件	硫酸添加量 (mg/l)	中和滴定曲線	消石灰を用いた反応時間曲線	苛性ソーダを用いた反応時間曲線
(b) (b ₂)	1,400	図-2.4	図-2.12	—
(b) (b ₃)	80,500	図-2.5	図-2.13	図-2.18
(c) (c ₂)	1,400	図-2.7	図-2.14	—
(c) (c ₃)	19,900	図-2.8	図-2.15	図-2.19
(c) (c ₄)	1,400	図-2.10	図-2.16	—
(c) (c ₅)	19,900	図-2.11	図-2.17	図-2.20

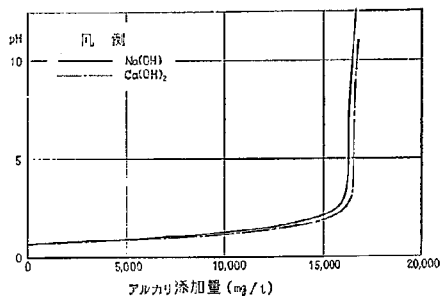
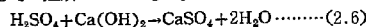


図-2.11 中和滴定曲線 [Case (c₂)]
(計画下水量流入時予想水質, 工場排水:
家庭下水=1:9 硫酸添加量 19,900ppm)

アルカリ剤添加量と反応時間との関係を示した各図をみてわかることは消石灰使用の場合には硫酸添加量が比較的少ないとその反応は短時間、すなわち15～20分で終了するが、硫酸添加量が極端に多い場合には難溶性であるという短所が極端に現われてその反応はおそく、攪拌条件、反応槽の構造などによっても異なるけれど1時間以上を要する場合も認められることがわかった。これに対して苛性ソーダを使用した場合には反応時間はいずれの場合も極端に短く3分以内で反応が終了している。

また硫酸濃度が極端に高い場合に消石灰を用いて中和すると次式のように難溶性の硫酸カルシウムを生成することもその短所の一つである。



この硫酸カルシウム(石膏)の溶解度は低く、18°C

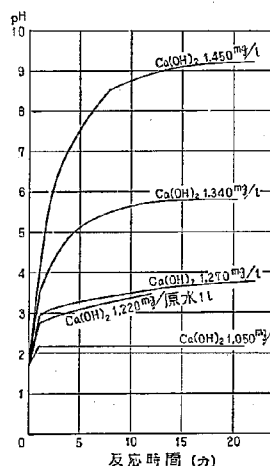


図-2.12 反応時間-pH 曲線 [Case (b₂)]
(42年度末混合下水 工場排水: 家庭下水=3:2)
硫酸添加量 1,400mg/l

の水 100gr 当り 0.202gr 溶解するにすぎず、温度によっても溶解度の差異は余り認められない。消石灰による中和の結果生ずる硫酸カルシウムの量がその溶解度の範囲ならば問題はないが、その溶解度を越えて硫酸カルシウムが析出してくると汚泥量が増加したり、下水管渠の内面に付着して通水断面を減少させたりして障害となる。そこで消石灰を用いる中和において、硫酸カルシウ

ムの沈殿物が析出しないためには消石灰の使用量、硫酸イオン濃度、pH 値などがどの程度であらうよいかを計算すると下記のとおりである。²⁰⁾

消石灰使用量 1,090mg/l

硫酸イオン濃度 1,440mg/l

pH 値 ± 2.0

すなわち初期の pH 値が 2.0 以上であれば硫酸カルシ

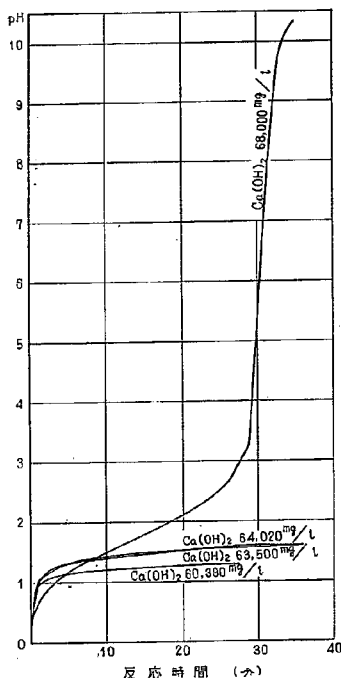


図-2.13 反応時間—pH 曲線 [Case (b₂)]
(42年度末混合下水 工場排水：家庭下水=3：2)
硫酸添加量 80,500mg/l

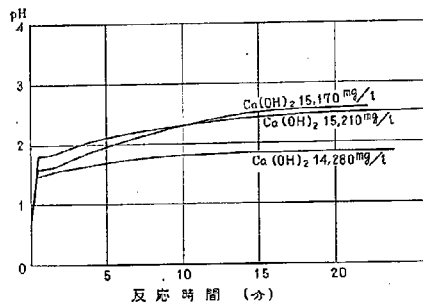


図-2.15 反応時間—pH 曲線 [Case (c₂)]
(計画流量混合下水 工場排水：家庭下水=1：4)
硫酸添加量 19,900mg/l

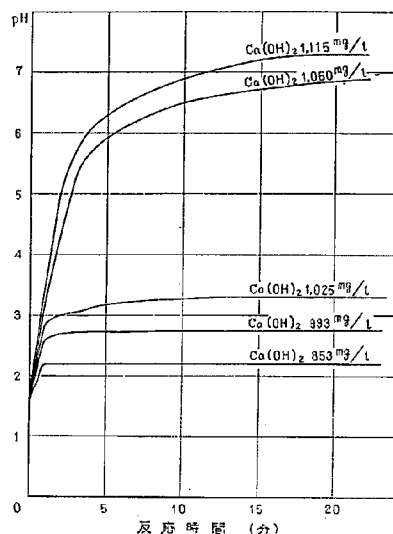


図-2.14 反応時間—pH 曲線 [Case (c₂)]
(計画流量混合下水 工場排水：家庭下水=1：4)
硫酸添加量 1,400mg/l

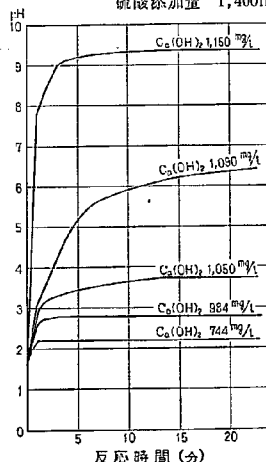


図-2.16 反応時間—pH 曲線 [Case (c₂)]
(計画流量混合下水 工場排水：家庭下水=1：9)
硫酸添加量 1,400mg/l

ウムの生成はほとんど問題にならない。しかしいま述べている下水処理場内の中和施設の場合、高濃度の硫酸を含む下水の中和に対処させるものとする、この中和施設でアルカリ剤が投入されている時には高濃度の硫酸を含む下水が流入していることになる。この場合下水のpHは当然2.0以下になるだろうから硫酸カルシウムは

反応槽内で生成されることになる。このため下水処理場内の中和施設で使用するアルカリ剤として消石灰を選ぶ場合にはアルカリ剤の使用量に見合う硫酸カルシウムが生成されるを考えるべきである。更に下水中の硫酸濃度が極端に高い場合—たとえば前節で述べた昭和42年度末における下水処理場流入水質で硫酸添加量が80,500

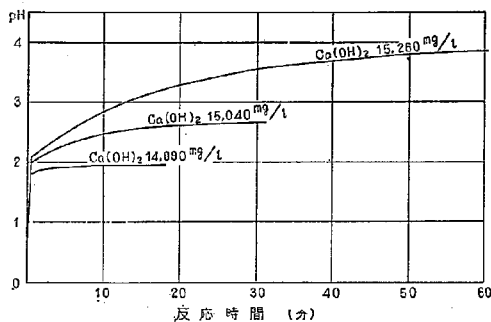


図-2.17 反応時間—pH 曲線 [Case (c₂)]
(計画流量混合下水 工場排水：家庭下水=1：9)
硫酸添加量 19,900mg/ℓ

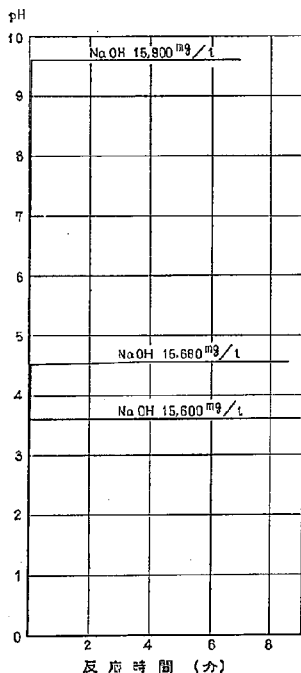


図-2.19 反応時間—pH 曲線 [Case (c₂)]
(計画流量混合下水 工場排水：家庭下水=1：4)
硫酸添加量 19,900mg/ℓ

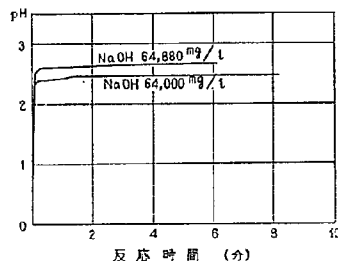


図-2.18 反応時間—pH 曲線 [Case (b₂)]
(42年度末混合下水
工場排水：家庭下水=3：2)
硫酸添加量 80,500mg/ℓ

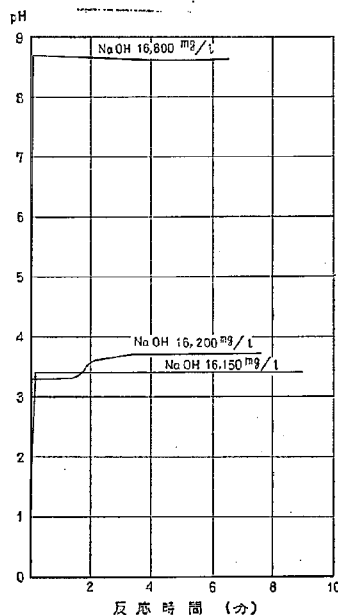


図-2.20 反応時間—pH 曲線 [Case (c₂)]
(計画流量混合下水 工場排水：家庭下水=1：9)
硫酸添加量 19,900mg/ℓ

mg/l の場合には消石灰を加えて中和すると、攪拌が困難なほど硫酸カルシウムが生成されるので、このように極端に硫酸の濃度が高くなると予想される場合には消石灰は使用すべきではない。室内実験によると硫酸濃度が 7,000mg/l 前後のとき ($\text{pH} \approx 0.8$) には発生汚泥量は容積比でその実験に使用したサンプルの 1/10 程度であった。それで pH 値が 1.0 以上の下水で汚泥発生量が非常に増加するのがゆるされるならば技術的には消石灰の中和剤としての使用も可能であろう。

この $\text{pH} \approx 1.0$ は消石灰を用いて中和を行なう pH 値の限界点であると考えるべきであろう。

消石灰を中和剤として用いる欠点の 1 つに消石灰自体の溶解度が低いことによる未反応粒子の残留の問題がある。消石灰の溶解度は水温 20°C で水 100gr 当り 0.165gr で硫酸カルシウムの場合の溶解度よりも低い。このため消石灰の一部は完全に溶解されないうちに粒子状のまま酸性の下水に加えられる。そして未反応のままで沈殿されることになるため、これが中和剤使用量の増加、ひいては沈殿池における汚泥量の増加をまねくことになる。

いままで述べた多くの理由によって、本ケースのように常時は中和の必要がなく、不慮の事態にのみ備えるものであれば苛性ソーダを中和剤として用いることがアルカリ剤自体の購入時の価格が高いが、施設の建設費、維持管理の難易、汚泥処分の問題などを考えて、中和に要する全体の経費はかえって安価なものになるということが出来るだろう。この場合苛性ソーダ注入装置の能力は計画下水流量流入時の計画最大硫酸濃度によって定められる。

この時の中和に必要な苛性ソーダの量は図-2.8または図-2.11の中和滴定曲線より約 16,500mg/l となることから、表-2.1より下水処理場への計画流入量を 0.643m³/sec とすると、100% 苛性ソーダとしての注入量は 10.6kg/sec となる。しかし、市販されている苛性ソーダの濃度は 95% であるから濃度によって補正すると市販品での注入量は 11.2kg/sec となる。〔2〕(2)で述べたように計画下水流量流入時においては下水処理場に到達した下水の pH が 1.0 以下となっている時間は 3分、pH が 2.0 以下となっている時間は 3分20秒前後であるから、1回の緊急事態の場合に必要な濃度 95% の苛性ソーダの量は 2ton またはそれをやや上回る程度となる。

中和処理を苛性ソーダで行なう場合には図-2.18～図-2.20に示した苛性ソーダによる下水の反応曲線を用いることが出来る。同図からみると反応時間は 3分あれば充分である。しかしながら現在中和装置では pH の検出から苛性ソーダの注入開始まで 2～3分間を要するだろう。この注入のおくれをカバーするためにはかなりの容

量の反応槽で混合、攪拌を行なうことが必要である。

下水処理場における混合、攪拌方式としては次の 3つの方法が考えられる。

- (a) 迂流式水路による混合と攪拌
- (b) 機械式の混合と攪拌
- (c) 前エアレーションを兼ねた微細気泡による混合と攪拌

迂流式水路による攪拌は処理水の消毒殺菌のための塩素水の反応のため広く用いられており、最も安価な方法である。しかしこれを中和処理のための反応槽として考えた場合には次のような短所がある。

(a) 中和装置は最初沈殿池の前に設置される。このため下水中に含まれている浮遊物や、中和によって生じた重金属の水酸化物などが反応槽内に堆積されるおそれがある。

(a₂) 迂流式水路では「押し出し流れ」となるため pH の検出から注入を始めるまでの時間的な遅れをカバーすることは困難である。また pH の急激な変動に対してもその流れが「押し出し流れ」となるため中和を完全に行なうことは困難である。

機械式攪拌は一般的に用いられる反応槽内の攪拌方式である。この方法によれば、ある時間内に流入した下水を完全混合に近づけることも可能であるが、次のような難点もある。

(b) 中和の目的のためには、急速攪拌池のみを設けるだけでよいが、最初沈殿池の前に設置する場合、その沈殿効果を優れたものとするために緩速攪拌池を設けることが望ましいことになる。このため施設費および維持管理費はかなり高額なものとなる。

(b₂) 多量の家屋下水や雑多な工場排水が流入している状態では前エアレーションを行なった方が処理水の性質に好影響を与えることが知られているが、機械式攪拌法では急速攪拌池のみしか前エアレーションの効果を期待出来ない。しかもこの急速攪拌池は通常 3～5分の滞留時間しかなく、緩速攪拌池に比べて滞留時間は非常に短く、混合だけを目的としているために前エアレーションの効果を期待することはむずかしい。

前エアレーションを兼ねた微細気泡による混合攪拌はわが国においてもいくつかの実験がなされ、一部の下水処理場で用いられている方法である。^{21), 22), 23)} この下水の前エアレーションの方法とその効果は Roe によって 1933年および 1951年に報告されており、^{20), 25)} その後、米国内数カ所でパイロットプラントおよび実験池による実験が行なわれてきた。前エアレーション法を開発した Roe の報告によれば前エアレーションの効果は次のようなものであるといわれている。

(c) 下水の電位を (-) から (+) にかえ、固形物、既

酸化物の還元を防止する。これに要する前エアレーションの時間は5~15分である。

(c₂) 凝集とエマルジョン態のグリースの脱水を助長して沈殿池でのグリース除去量を増加させる。これに要するエアレーション時間は最低20分を要する。

(c₃) pH7.0以下ならば硫化水素を追い出して悪臭を防止する。

(c₄) 炭酸ガスが逸散し、アルカリ度が増加するので下水の処理が容易となる。

(c₅) エアレーションをこれ以上の時間にわたって実施するときは下水中の微生物に対して酸素を供給し、生物学的凝集を助長させる。

また Seidel と Baumann は Laboratory-Scale と Plant-Scale の双方の実験から前エアレーション施設の設計上の諸数値を求めると共に、前エアレーションが最初沈殿池での浮遊物と BOD の除去を助長する効果があることを指摘している。²⁰⁾ この空気吹き込みのみによる前エアレーションの効果については Los Angeles における Therous などの実験報告²¹⁾によっても、また東京都における岡田らの実験報告²²⁾によっても浮遊物および BOD の除去を促進するものでないことが確かめられている。しかし余剰汚泥を添加しての前エアレーションの効果は非常に優れたものであり、上記岡田の調査によれば BOD 除去率として30~50%、コロイド物質の除去に対しても効果があつたと報告されている。

このように前エアレーションの効果は研究者によってまちまちではあるが、余剰汚泥を加えるならば BOD 除去にも有効であることや Roe の指摘した (c₁)~(c₅) の5項目の理由などにより、前エアレーションタンクを設置することは家庭下水を主体とする下水処理場でも有利であると言えるだろう。

一方、下水の化学的処理法に関する研究は1930~40年に Rudolfs などによって行なわれている。Rudolfs らの実験は塩化第2鉄を用いた下水の薬品凝集沈澱法に関してバドルを用いての機械攪拌と空気吹き込みによる微細気泡を用いての攪拌のいずれが凝集のうえで効果的であるかを比較している。²³⁾ この結果は表-2.5に示すとおりであるが、池内滞留時間10~15分の場合にはバドル式の方がやや優れた結果が得られている。しかしバドルを用いての機械攪拌法では2~3分の急速攪拌のほかはこの緩速攪拌を要することが指摘されている。この表-2.5に示した攪拌効果の比較からみて、この程度の効率の差異ならば施設費および維持管理費を軽減出来る方を選定すべきであろう。

前述のように中小企業団地内の工場群ではその工場排水が下水道施設および処理機能に対して障害となっている場合には工場側の負担において中和装置などの除害施

表-2.5 フロキュレーションのためのバドルと微細気泡による攪拌効果の比較
[Rudolfs and Gehm による²³⁾]

項目	Fe(mg/l)	10		15		20	
		バドル	微細気泡	バドル	微細気泡	バドル	微細気泡
滞留時間(分)	空気量(Cuft/Gal)						
5	0.04	74	75	58	58	42	24
10	0.08	55	60	41	42	33	13
15	0.12	46	52	28	35	14	10
30	0.24	42	45	22	26	10	8

(注) 攪拌効果の比較を示した数値は残留濁度(度)

設を設置させるようH市の条例によって義務づけるものとする、強酸排水が下水管渠に直接排除されるのは除害施設が故障したり、除害施設の運転員の操作の誤りによるなどの緊急時に限られることとなるだろう。すなわち下水処理場の処理効率の向上のために前エアレーションタンクを設置して、常時は余剰汚泥を加えての前エアレーションを行ない、前に述べたような不慮の事態にのみ苛性ソーダの注入を行なうものとするれば、苛性ソーダによる中和のための反応は短時間で終了することとなるから、滞留時間が20分程度の前エアレーションタンクの築造によって双方の目的が達成できるような前エアレーションタンクの設計が可能となる。この場合に下水処理場での第2次処理として活性汚泥処理を行ない、そこで散気式エアレーション方式が採用されているならば前エアレーションタンクへの空気供給のためのブローは第2次処理のためのものと兼用出来ることになるので、バドルを用いた機械攪拌方式よりも経済的となることは当然である。

中和反応槽を兼ねた前エアレーションタンクでは完全混合型に近づくような設計にした方が有利である。これは前エアレーションタンクの滞留時間は20分程度と比較的短かいものであるが、それでも脂肪酸が集中して流入した場合にはその負荷を前後に分散出来るので有利である。押し出し流れとなる場合にはショックロードを分散出来ないまま生物学的処理施設に下水が流入することにならざるを得ない。上記のような前エアレーションタンクにおいては中和のために要する滞留時間は最悪の場合でも苛性ソーダの反応時間として、約3分間、pH 検出から苛性ソーダの注入までの時間として2~3分間、滞留時間は合わせて6分間程度となろう。場合によっては並行して行なわれるはずの混合の目的のために6分間以上を要することになるかも知れないが、これはエアレーションタンクの形状および寸法、空気供給量、散気盤の配置などの設計条件を考慮することによって短縮出来るだ

ろう。今、前エアレーションタンク内における混合の状態が約6分間ではほぼ均一になるような設計とすれば酸性のショックロードが流入した場合でも中和のための苛性ソーダの反応が終了してから14~15分間の滞留時間は下水の前エアレーションの目的のために使用出来ることになり、1池内で双方の目的を達成出来る施設の設計が可能である。

〔3〕 伸線、製釘などの工場群からの排水の中和処理

（1）各工場における排水源と廃棄物

わが国の1部の地域には古くから同一業種の中小工場群が1カ所にかたまって存在しているケースがある。一般には1工場当りの生産量は比較的少ないが、その工場数が数拾ないし百数拾とまとまって存在するために全体としては大工場のそれと匹敵するほどの生産量をあげている。このように工場数およびその総生産量が多いため、その業種が用水型のものであれば必ずと言ってよいほど、排水を放流している河川の下流部に存在する上水道、工業用水道、灌漑用水などの水利に水質的な障害を与えており、このため下流部の水利利用との間に紛争がたえないものである。ここで述べる製線、製釘などの工場群の場合にも、その下流部の灌漑用水利用者からその排水を処理したうへ放流するように強度に要請されているケースである。

東大阪市枚岡地区には鉄線、亜鉛引鉄線、釘、シャフト、ステンレス線、銅線、真鍮線およびその加工品を製造する工場群が存在している。

この枚岡地区における伸線業は明治年間に生駒山山腹の豊富な湧水と高落差を利用した水車動力によって発祥したものであるといわれており、大正末期から昭和初期には水車動力を電動機動力にかえてその生産量を一挙に増大させ、その後も需要量の経年的増加に支えられて発展の一途をたどり、現在の姿になったといわれている。そして現在では中小企業ばかりながら工場数は約110工場の多きにのぼり、特に細番手鉄線の生産量は全国総生産量の80~90%を占めているという。²⁹⁾ しかしながらこの業種は原料たる線材の洗浄やメッキ前後の洗浄のために多量の工業用水を使用する、いわゆる「用水型」の企業であるため、工場群からの排水を受け入れている寝屋川支流恩地川では廃酸によるコンクリート構造物の腐蝕、第1鉄塩の酸化による河川水中の溶存酸素の欠乏、シアン含有による毒性などの問題を生じており、下流部の灌漑用水利用者から処理場の早期建設を要請されているものである。

各工場における生産工程、使用薬品の種類および量、使用水量、バス液廃棄物の状況などは生産品目によってかなり異なるので各業種のうちの代表的な工場群について製造品目、生産工程、使用薬品などを調査し、次の結果

を得た。

- ⑤ 工場名 D伸銅KK
製造品目 裸銅線、生産量 2,901ton/年、従業員数 10名
生産工程 粗銅線→硫酸浴→水浴→加里石鹼浴→製品
使用水量 120m³/日
使用薬品 98%硫酸 45kg/日
- ⑥ 工場名 N鋼業KK
製造品目 ステンレス鋼線、生産量 480ton/年、従業員数 37名
生産工程 線材→塩酸浴→水洗→水浴→石灰浴→伸線浴→水浴→硝酸浴→非酸浴→伸線
使用水量 420m³/日
使用薬品 35%塩酸 105kg/日、62.5~78%硫酸 1.8kg/日、60%硝酸 35kg/日、50%非酸10kg/日
- ⑦ 工場名 T工業KK
製造品目 鉄線、釘、硬鋼線、亜鉛引鉄線
生産量 23,931ton/年、従業員数 295名
生産工程 線材→硫酸浴→水浴→伸線→焼鈍→水浴→塩酸浴→水浴→塩化アンモン浴→亜鉛メッキ浴→水浴→製品
使用水量 1,600m³/日
使用薬品 35%塩酸2,080kg/日、98%硫酸2,400kg/日
- ⑧ 工場名 H製線KK
製造品目 鉄線、亜鉛引鉄線
生産量 22,419ton/年、従業員数 330名
生産工程 線材→ $\left\{\begin{array}{l} \text{硫酸浴} \\ \text{塩酸浴} \end{array}\right. \rightarrow \text{水浴} \rightarrow \text{塩酸浴} \rightarrow \text{石鹼浴} \rightarrow \text{伸線} \rightarrow \text{塩酸浴} \rightarrow \text{水洗} \rightarrow \text{苛性ソーダ浴} \rightarrow \text{塩酸浴} \rightarrow \text{水浴} \rightarrow \text{塩化アンモン浴} \rightarrow \text{亜鉛メッキ槽} \rightarrow \text{製品}$
使用水量 1,500m³/日
使用薬品 35%塩酸2,100kg/日、98%硫酸2,200kg/日、苛性ソーダ11kg/日、塩化アンモン28kg/日
- ⑨ 工場名 G鉄線KK
製造品目 鉄線、鋼線
生産量 1,919ton/年、従業員 14名
生産工程 線材→塩酸浴→水浴→伸線
使用水量 75m³/日
使用薬品 35%塩酸 35kg/日
- ⑩ 工場名 D鋼業KK
製造品目 異形鉄線
生産量 582ton/年、従業員数 10名
製造工程 線材→塩酸浴→水浴→硫酸浴→水浴→石灰浴→乾燥→伸線

- 使用水量 18m³/日
 使用薬品 35%塩酸 47kg/日, 98%硫酸 0.6kg/日
- ⑨ 工場名 T線材KK
 製造品目 鉄線, 亜鉛引鉄線
 生産量 11,492ton/年, 従業員数 138名
 生産工程 線材→塩酸浴→水洗→石灰浴→乾燥→伸線
 →塩酸浴→水洗→ラズミン浴→亜鉛メッキ
 (防錆剤)
 槽→水洗→製品
 使用水量 320m³/日
 使用薬品 35%塩酸 440kg/日
- ⑩ 工場名 N製線KK
 製造品目 鉄線, 特殊線, 亜鉛引鉄線
 生産量 10,006ton/年, 従業員数 114名
 生産工程 (鉄線, 亜鉛引鉄線)
 線材→硫酸浴→水洗→塩化ソーダ→石灰浴
 →伸線→塩酸浴→水洗→亜鉛メッキ槽→水洗→製品
 (特殊加工線)
 鉄線→防錆加工(ジュリジン)→色付(ビニ
 ザール)→施付→製品
 使用水量 1,487m³/日
 使用薬品 98%硫酸 1,050kg/日, 35%塩酸 3,000kg/日
 ジュリジン(硝酸系防錆剤) 5kg/日
- ⑪ 工場名 O磨シャフトKK
 製造品目 磨棒鋼
 生産量 6,953ton/年, 従業員数 37名
 生産工程 棒鋼→硫酸浴→水洗→伸鋼→製品
 使用水量 560m³/日
 使用薬品 98%硫酸 135kg/日, 機械油 0.6kg/日
- ⑫ 工場名 S圧延伸線KK
 製造品目 鉄線, 亜鉛引鉄線, 銅メッキ鉄線, リード
 ワイヤ
 生産量 8,596ton/年, 従業員数 199名
 生産工程 線材→サンポール浴→水洗→石灰浴→
 (亜鉛メッキ)
 →塩酸浴→水洗→苛化ソーダ・炭
 酸ソーダ浴→石灰浴→水洗→亜鉛
 メッキ→水洗→製品
 →伸線 (銅メッキ(ドブズケ))
 →塩酸浴→水洗→硫酸銅液浴→水
 洗→製品
 (電気銅メッキ)
 →塩酸浴→水洗→硫酸浴メッキ槽
 →水洗→製品
 使用水量 1,800m³/日
 使用薬品 35%塩酸 1,100kg/日, サンポール 1,360kg
 /日(注)
- ⑬ 工場名 N製釘KK

製造品目 鉄線, 亜鉛引鉄線, 釘
 生産量 31,212ton/年, 従業員数 350名
 生産工程 線材→硫酸浴→水洗→石灰浴→伸線→
 (メタロック
 スを加える)
 →塩酸浴→水洗→亜鉛メッキ槽→水洗→製
 品
 使用水量 510m³/日
 使用薬品 98%硫酸 2,000kg/日, 35%塩酸 180kg/日,
 石灰(土佐産) 120kg/日, メタロック(蒸発
 抑制剤) 10kg/日

以上のように枚岡地区に現存する工場群は従業員数も10名程度のもから300名前後の規模のものであり, 1社当りの生産量も年間当り1,000ton~25,000tonの範囲のものである。生産工程および使用薬品についても大同小異であり, 鉄線工場群では伸線工程, 亜鉛メッキ工程, 製釘工程などを有し, 伸鋼およびステンレス工場群では伸線工程などを有する。そして酸洗または苛化ソーダ浴を行なった後に必ず洗浄を行なうので, 排水は酸, 鉄片, 鉄屑, シアン, 亜鉛など含有する悪質なものであり, 使用された工場用水のすべてが排水となる。また使用された酸も一部は原料の鉄材と反応して硫酸第1鉄, 硫酸第2鉄などの塩を形成するが, 大部分は酸の状態のまま排出されることになる。このため洗浄排水中のpHは2.0~2.5の範囲にあることが多い。錆落としや油脂などによる「よごれ」を落とすための硫酸は水造またはタイル張の浴槽内に貯えられ, この中に鉄材を浸す方法で利用される。浴槽の大きさは工場の規模によって異なるが, 廃酸は毎週1~2回の割合で一時に廃棄される。このため, 浴液が排出された後のpHは0.0まで低下する場合がある。浴液中には鉄材の粉末, 錆などが塩を形成して沈殿しているが, これらの塩も浴液更新時には廃酸と共に排出されるので, 一般的には硫酸濃度が高いときには鉄の濃度も高いという状態を示している。このように浴液の更新時には多くの問題点を有することがわかったので, 各業種の代表とみられる前記の11社と伸鋼関係にもう1社を追加して, 計12社の浴液入換前, 入換中および入換後の3種のサンプルを工場敷地内の汚水坑より採取して分析を行なった。この結果は表-2.6に示す。当然のことながら浴液入換中の水質が最も悪質であり, pH値は1.0以下となることが多く, それにとまって全酸度, 硫酸濃度もCaCO₃に換算してそれぞれ100~300gr/ℓ, 10~170gr/ℓの範囲にあり, 全鉄(大部分は第1鉄)の濃度も鉄線工場群においては60~110gr/ℓと極端に高いものである。これに対して入換時では排水のpHが2~3の範囲にあるが, 入換後は入換の残留分の

(注) サンポールは鉄材の錆落とし用剤品として用いられているものであり, 分析結果より次のような成分であることがわかった。比重 1.458, 硫酸50.92%, 塩酸1.11%, 鉄0.0369%, 残りは水分

酸の影響を受けて入換前よりは高くなる場合が多い。すなわち溶液の更新による影響は入換中の限られた時間内にとどまらず、その後のかなり長い時間にまで及んでいることがわかる。このほか入換中に濃度が高くなるものに硫酸イオンと塩素イオンがある。これによって溶液として使用しているものが硫酸であるか、塩酸であるか、

また濃度はどの程度であるかを知ることが出来る。表-2.5 からみると硫酸を主体として使用している工場群が圧倒的に多いことがわかる。多量の廃塩酸を排出したD鋼業は生産工程でも塩酸を溶液として使用するよう示されており、この関係は一致する。このほか伸銅工場では銅、ステンレス鋼線工場ではクロムが一時的に高濃度で

表-2.6 各規模を代表する工場群の

会 社 名	試 料 採 取 年 月 日 時	溶液更新時 の排水の採 取条件	色 調	pH (25°C)	導 電 率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	全 酸 度 ($\text{gr as CaCO}_3/\text{l}$)
D 伸 銅	38. 6. 20 13:30	入換前	無 色, 黄 色, 浮遊物	5.70	320	0.046
		" 中	微青色懸濁	2.25	2,750	0.894
N 鋼 業	38. 6. 22 " "	入換前	緑 色, 緑灰色, 浮遊物	2.01	7,400	3.375
		" 中	無 色, 暗緑色, "	2.62	1,980	0.495
		" 後	緑 色, 灰緑色, "	1.70	13,400	5.210
T 工 業	38. 6. 19 " "	入換前	赤褐色, 褐 色, 浮遊物	2.23	2,300	1.000
		" 中	濃緑色懸濁	0.00	100,000以上	211.5
		" 後	無 色, 赤紫色, 浮遊物	2.35	1,340	0.277
H 製 線	38. 6. 18 " "	入換前	無 色, 赤黄色, 浮遊物	2.28	1,880	0.318
		" 中	緑 色, 赤紫色 "	0.70	95,000	111.5
		" 後	無 色, 褐 色 "	2.52	1,290	0.168
G 鉄 線	38.7. 2 11:00 " "	入換前	無 色, 赤褐色, 浮遊物	2.70	980	0.100
		" 中	緑 色, 赤紫色 "	0.80	85,000	170.0
		" 後	無 色, 赤褐色 "	2.61	960	0.107
D 鋼 業	38.6.22 16:00 38.6.23 17:00 38.6.24 10:00	入換前	無 色, 黄褐色, 浮遊物	2.40	3,600	0.940
		" 中	黄緑色, 黒褐色 "	0.00	100,000以上	190.0
		" 後	無 色, 灰 色 "	1.60	8,400	1.16
T 線 材	38. 6. 17 "	入換前	無 色, 黄 色, 浮遊物	6.90	480	0.009
		" 中	淡黄色, 黄 色 "	2.00	4,820	1.18
N 製 線	38.6.14 16:30 " 中 38.6.15 8:30	入換前	無 色, 褐 色, 浮遊物	2.30	1,650	0.280
		" 中	緑 色, 赤紫色 "	0.20	97,000	193.5
		" 後	無 色 "	0.40	100,000以上	30.95
O 磨 シャフト	38. 6. 20 " "	入換前	無 色, 灰黒色, 浮遊物	1.31	15,100	6.15
		" 中	緑 色, 灰 色 "	0.00	100,000以上	176.0
		" 後	無 色 "	1.41	9,500	2.04
S 庄 延 伸 線	38.6.18 22:10 38.6.18 22:20 36.6.18 22:00	入換前	黄褐色, 褐 色, 浮遊物	2.35	2,560	1.09
		" 中	緑 色, 黒褐色 "	0.00	100,000以上	298.0
		" 後	" 暗赤紫色 "	0.00	"	166.5
N 製 釘	38.6.20 10:00 38.6.20 11:00 38.6.20 14:00	入換前	淡黄色, 赤紫色, 浮遊物	1.40	11,000	4.63
		" 中	緑 色 "	0.20	100,000以上	146.5
		" 後	淡黄色, 赤紫色 "	1.68	7,700	2.13
N 伸 銅	38.6.22 17:00 " " 38.6.24 8:00	入換前	青色懸濁	0.00	100,000以上	155.5
		" 中	青 色, 暗緑色, 浮遊物	0.00	"	150.0
		" 後	微黄色, 灰 色 "	0.00	"	135.0

※ D鋼業 (17:00採取) のみ塩素イオンの単位はgである。

排出されていることがわかる。

伸線を行なう前の中和に利用される石灰液や亜鉛メッキ前処理のために利用されている青化ソーダ液も、その浴槽を時々洗浄するし、床などにこぼれたこれらの粉末も1日に1度程度の割合で洗浄されるので、時間によってはアルカリ度やシアン濃度の高い排水が排出される。

シアン塩は本排水のように鉍酸濃度の高い場合においても金属塩と結合してシアン錯塩を形成する。本排水の場合には前述のように多量の鉄塩を含有し、そして排出後のシアンの形は鉄シアン錯塩となっているので、毒性としては極端に減少することになる。

しかし鉄シアン錯塩が河川に流入した場合のシアンの

浴液更新による水質の変化

鉍酸度 (gr as CaCO ₃ /ℓ)	全 鉄 (gr/ℓ)	第1鉄 (gr/ℓ)	銅 (mg/ℓ)	亜鉛 (mg/ℓ)	全クロム (mg/ℓ)	硫酸イオン (gr/ℓ)	塩素イオン (mg/ℓ)	全シアン 化合物 (mg/ℓ)	弗素 イオン (mg/ℓ)
Mアルカリ度 0.011 0.240	0.000 0.005	— —	15.9 446	1.16 2.58	0.00 0.44	0.114 0.916	15.0 1,700	0.0 0.0	— —
1.40 0.338 2.51	0.732 0.087 1.41	0.059 0.015 0.238	3.48 2.44 2.56	10.5 1.28 0.16	163 16.8 194	0.220 0.109 0.107	1,160 378 2,950	0.0 0.0 0.0	30.0 30.0 30.0
0.915 83.4 0.115	0.289 91.20 0.035	0.010 90.59 0.005	0.08 0.20 0.08	0.20 2.20 1.90	0.00 0.00 0.00	0.837 196.1 0.346	180 100 10.0	0.0 0.0 0.0	— — —
0.313 21.8 0.134	0.036 59.98 0.013	0.005 29.3 0.004	0.08 1.20 0.08	0.40 30.2 0.62	0.00 0.00 0.00	0.446 136.1 0.301	37.0 220 41.0	0.0 0.8 0.0	— — —
0.073 18.6 0.079	0.007 104.4 0.005	0.004 101.9 0.004	0.04 0.80 0.04	0.16 1.00 0.48	0.00 0.00 0.00	0.047 169.8 0.058	147 470 312	0.0 0.0 0.0	— — —
0.195 36.2 1.10	0.424 96.10 0.064	0.363 94.55 0.005	0.16 40.0 0.28	0.80 2.60 2.96	0.00 0.00 0.00	0.012 0.701 0.039	840 ※148.1g 1,100	0.0 2.4 0.0	— — —
Mアルカリ度 0.123 1.08	0.000 0.346	— 0.021	0.04 0.28	0.22 2.96	0.00 0.00	0.037 0.007	480 1,070	0.0 0.0	— —
0.234 42.75 29.85	0.025 107.1 1.32	0.005 103.8 0.987	0.20 0.40 0.28	0.56 2.60 0.52	0.00 0.00 0.00	0.367 132.6 29.28	23.0 1,250 88.0	0.0 1.8 0.0	— — —
4.05 10.06 1.98	1.85 52.30 0.108	0.028 50.94 0.007	2.00 0.80 0.32	0.32 4.60 1.60	0.00 0.00 0.00	4.248 171.7 2.270	68.0 200 38.0	0.0 3.4 0.0	— — —
0.960 169.0 96.7	1.21 88.47 62.12	0.017 81.54 46.84	0.08 6.00 0.40	1.34 3.00 37.8	0.00 0.00 0.00	1.140 223.4 159.0	138 4,560 1,520	0.0 0.0 1.4	— — —
2.72 54.65 1.98	1.61 60.60 0.438	0.024 58.40 0.028	0.24 0.80 4.28	0.50 0.40 2.90	0.00 0.00 0.00	5.190 141.7 2.790	10.0 50.0 12.0	0.0 0.0 0.0	— — —
90.50 85.5 132.0	0.334 0.349 0.122	0.173 0.219 0.037	9,660 9,610 32.1	1,590 249 490	7.17 7.76 0.00	180.3 223.2 30.78	325 125 24.0	0.0 0.0 0.0	— — —

挙動については明確にはなっていないが、鉄シアン錯塩が分解された状態でもまだ毒性を有するものであるから河川に排除する以前に除去しておく必要があることは当然である。また第1鉄塩は多量の酸素が溶存されている状態では酸化されて第2鉄塩となる。このため第1鉄塩が多量に含有する排水を河川に放流した場合には水中の溶存酸素を消費するので障害となる。このようなことから本排水の処理に当っては第1に中和を行なって鉄酸による障害を排除すること。第2にシアンおよび鉄の

除去を行なうこと。……の2点に留意する必要がある。

(2) 工場群からの排水の水量と水質

旧枚岡市では昭和35年度より特別都市下水道事業によって管渠築造工事を行ない、工場群が現存する地域の半分に2本の下水幹線および取付管工事を完成させて、工場群からの排水を恩地川に流入する小河川に直接排除させている。このためまず両下水幹線——豊浦下水幹線、額田下水幹線——の水量、水質の調査を実施して、これより計画下水量および計画下水水質の推定を行なうこと

表-2.7 豊浦下水幹線における

試料採取月日	採取時間	水温(°C)	色調	濁度(度)	pH(25°C)	導電率(μS/cm)	全酸度(mg as CaCO ₃ /ℓ)	鉄酸度(mg as CaCO ₃ /ℓ)	全鉄(mg/ℓ)
38年 5月6日 (月)	3:00	17.4	淡褐色, 浮遊物	56.2	5.96	430	21.8	0.0	0.71
	6:00	17.3	無色, 褐色, 沈殿物	65.8	6.13	430	27.2	0.0	1.17
	8:00	21.8	淡褐色, 浮遊物	209	2.85	2,030	658	330	160
	9:00	22.0	無色, 青色, "	39.7	1.80	5,040	820	609	133
	10:30	22.0	"	44.1	2.05	3,200	494	330	77.1
	13:30	21.1	"	30.1	2.20	2,800	520	279	136
	15:00	23.0	淡緑青色	38.6	2.49	2,070	514	191	170
	17:00	22.1	無色, 青灰色, 浮遊物	153	1.95	4,070	1,076	630	283
	18:30	22.5	" 淡青色 "	25.8	1.40	17,800	4,720	2,848	3,331
	20:00	21.5	" 淡緑黄色 "	44.9	2.98	1,420	360	60	139
	24:00	21.0	" 青色 "	43.8	2.14	2,530	320	249	35.5
5月8日 (水)	3:00	22.0	無色, 青色, 浮遊物	95.2	2.00	4,100	980	359	339
	6:00	20.0	"	173	2.37	1,580	203	142	38.9
	8:00	20.5	"	83.6	1.80	6,000	1,203	792	546
	9:00	21.5	"	160	1.98	4,700	930	510	425
	10:30	22.0	黄褐色, 懸濁	311	2.99	1,560	272	48.4	119
	13:30	23.2	無色, 青色, 浮遊物	245	2.10	3,060	590	321	150
	15:00	22.5	" 褐色 "	116	2.60	1,720	420	135	183
	17:00	23.0	" 淡青色 "	135	2.30	2,540	595	250	237
	18:30	22.1	"	54.8	2.04	2,680	660	345	136
	20:00	21.7	"	651	3.00	2,780	168	42.0	625
	24:00	20.9	無色, 青色, 浮遊物	179	2.12	1,110	430	301	82.6
5月11日 (土)	3:00	20.0	黄褐色, 浮遊物	278	2.96	1,370	331	62.0	148
	6:00	22.0	褐色, 懸濁	219	5.50	470	42.4	Mアルカリ度 7.0	0.9
	8:00	19.5	無色, 青色, 浮遊物	468	2.59	1,790	400	128	168
	9:00	18.5	" 淡青色 "	122	2.40	3,000	900	350	371
	10:30	21.6	"	66.6	2.18	3,500	900	422	336
	13:30	18.5	黄緑色, 懸濁	285	2.99	1,210	177	41.0	70.8
	15:00	19.0	灰青色 "	318	1.20	29,000	17,800	6,100	9,036
	17:00	17.6	"	308	2.67	1,730	520	136	261
	18:30	19.0	無色, 淡青色, 浮遊物	221	2.20	2,320	485	242	124
	20:00	19.0	" 懸濁	332	2.85	1,100	291	67.0	124
	24:00	19.0	" 淡青色, 浮遊物	18.1	2.31	2,120	570	350	195

とした。しかしながら調査の結果、額田下水幹線ではマンホールの一部が耐酸塗装を行っていたにもかかわらず、高濃度の硫酸による腐蝕を受けて破損していることがわかったので、以後の実験および設計のためには豊浦下水幹線の調査結果を用いることとしたものである。

豊浦下水幹線における工場群からの排水の水量、水質の調査は一昼夜にわたるものを合計13回実施した。これらの全調査結果は表-2.7、表-2.8、表-2.9、表-2.10および表-2.11に示す。これらの分析結果のうちで分析上

留意した事項、用いた記号などは下記の通りである。

③ 全酸度、硝酸酸度、全鉄、第1鉄、亜鉛、全クロム、銅、硫酸イオン、塩素イオン、弗素イオン、COD、BOD の測定は試料を汙別したものについて行なった。

④ 全酸度、硝酸酸度の欄に・印を有するものは測定中に沈殿を生じたものである。また、PおよびM印を有するものはP-アルカリ度、M-アルカリ度を示したものであり、1時的に高濃度のアルカリ排水が排出されていることがわかる。

排水水質分析結果 (その1)

第1鉄 (mg/ℓ)	亜鉛 (mg/ℓ)	銅 (mg/ℓ)	全クロム (mg/ℓ)	硫酸イオン (mg/ℓ)	塩素 イオン (mg/ℓ)	弗素 イオン (mg/ℓ)	全シアン 化合物 (mg/ℓ)	COD (mg/ℓ)	BOD (mg/ℓ)	浮遊物 (mg/ℓ)	流量 (ℓ/sec)
0.39	0.09	0.00	検出せず	98	—	—	0.4	11.6	—	—	33.5
0.39	0.11	0.00	検出	101	—	—	0.6	23.0	—	—	37.1
10.7	0.06	0.84	"	124	—	—	2.0	34.6	—	—	122.7
123	0.14	0.64	"	228	—	—	2.0	43.8	—	—	94.4
77.1	0.24	0.37	"	137	—	—	3.4	33.2	—	—	96.9
131	0.13	0.00	"	128	—	—	1.4	39.0	—	—	96.9
150	0.61	2.12	"	379	—	—	2.2	41.4	—	—	101.1
232	0.24	0.00	1.28	708	—	—	3.0	73.8	—	434	111.4
3,230	0.25	0.00	2.08	8,095	178.0	0.0	2.6	570.0	—	—	68.6
136	0.26	0.00	検出	387	—	—	1.8	42.4	—	—	45.9
27.5	1.09	0.00	"	68	—	—	2.0	23.8	—	—	53.6
330	0.06	0.14	検出せず	66	—	—	2.6	65.0	—	—	51.6
35.4	1.19	0.16	"	72	—	—	8.4	15.8	—	—	50.0
502	0.07	1.94	0.30	1,188	537.5	0.0	3.2	189.0	5.62	76	86.6
374	0.08	0.41	検出	204	—	—	4.6	65.4	—	—	120.1
122	0.09	0.35	"	286	—	—	4.0	22.8	—	—	142.8
148	0.03	0.12	"	64	—	—	5.4	27.0	—	—	67.0
183	0.09	0.44	"	314	—	—	1.6	31.2	—	—	154.7
216	0.02	0.16	"	274	—	—	1.8	38.6	—	—	156.2
130	0.02	0.30	"	126	—	—	1.4	36.0	—	—	128.9
64.8	0.08	0.16	検出せず	75	—	—	29.2	15.6	—	—	133.0
76.7	0.61	0.42	"	91	—	—	3.0	17.8	—	—	62.9
130	1.07	0.36	検出せず	25	—	—	0.4	14.8	—	—	71.2
0.2	1.31	0.03	"	38	—	—	0.0	3.2	—	—	58.3
150	0.07	2.32	検出	118	—	—	9.0	31.8	—	—	108.3
313	0.08	0.63	"	291	—	—	22.4	55.8	—	—	108.3
299	0.05	2.30	"	686	—	—	18.6	51.8	—	—	109.8
55.9	1.41	0.37	検出せず	80	—	—	19.4	19.8	—	—	118.6
8,986	0.10	0.75	7.5	10,128	275.5	0.0	2.2	143.8	0.90	476	118.6
240	0.02	0.45	検出	492	—	—	11.6	42.2	—	—	124.3
115	0.15	0.51	"	156	—	—	19.2	25.8	—	—	67.0
110	0.34	0.61	"	381	—	—	0.6	23.8	—	—	128.9
116	0.05	0.59	"	420	—	—	1.0	23.8	—	—	50.0

表-2.8 豊 浦 下 水 幹 線 に お け る

試料採取 月日	採 取 時 間	水温 (°C)	色	濁 度 (度)	pH (25°C)	導電率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	全 酸 度 (mg as CaCO_3/ℓ)	鉍酸酸度 (mg as CaCO_3/ℓ)	全 鉄 (mg/ ℓ)
38年 5月20日 (月)	3:00	18.7	黄 褐 色, 懸 濁	133	5.85	500	20.2	Mアルカリ度 40.4	0.06
	6:00	18.9	" "	132	2.02	982	140	32.4	43.3
	8:00	21.2	" "	122	2.06	1,720	600	360	169.7
	9:00	22.5	淡青色, 紅 色, 浮遊物	41.9	1.52	8,900	2,080	1,290	550.4
	10:30	23.4	無 色, 淡青色 "	75.4	1.80	6,600	2,200	871	1,095
	13:30	23.0	" "	39.2	1.83	11,300	3,705	642	2,076
	15:00	23.0	" "	35.6	1.49	10,900	3,725	1,760	1,601
	16:30	23.0	無 色, 青 色, 浮遊物	48.0	2.77	1,440	280	87	114.6
	17:00	24.5	青緑色, 紅 色 "	105	1.45	17,200	9,450	2,810	6,191
	20:00	22.5	無 色, 黄緑色 "	97.3	2.90	840	95.2	46.4	21.0
	24:00	23.2	" "	84.1	3.88	1,216	256	3.8	23.7
5月22日 (水)	3:00	21.7	無 色, 淡青色, 浮遊物	59.7	3.02	810	40.0	16.2	16.2
	6:00	21.8	" 黄褐色 "	45.5	5.50	530	8.0	0.06	0.06
	7:00	—	" "	—	2.67	1,370	202	33.9	33.9
	8:00	22.2	無 色, 青 色, 浮遊物	169	2.62	1,870	320	106.2	106.2
	9:00	22.9	" "	59.2	2.57	2,000	516	175.1	175.1
	10:00	—	無 色, 黄褐色, 浮遊物	—	3.45	1,030	566	17.4	17.4
	10:30	22.7	" "	193	3.90	730	109	47.5	47.5
	13:30	23.2	無 色, 黄緑色, 浮遊物	89.3	3.22	1,330	250	118.8	118.8
	15:00	24.0	" "	41.4	2.20	8,000	6,675	3,409	3,409
	16:00	—	無 色, 紅 色, 浮遊物	—	2.19	7,800	6,650	3,036	3,036
	17:00	24.0	" "	104	2.20	7,200	5,000	2,627	2,627
	18:00	—	無 色, 青 色, 浮遊物	—	2.95	1,410	339	181.4	181.4
	18:30	24.0	" "	45.2	2.93	1,520	380	175.5	175.5
	19:00	—	無 色, 紅 色, 浮遊物	—	2.00	5,800	4,700	983.2	983.2
	20:00	23.0	" 青 色 "	70.1	1.94	7,500	5,825	1,783	1,783
	24:00	23.0	" 黄褐色 "	45.2	3.03	1,200	264	161.3	161.3
5月25日 (土)	3:00	21.7	無 色, 褐 色, 浮遊物	106	2.90	1,000	60.0	49.0	34.2
	6:00	21.8	" 淡青色 "	136	3.08	800	88.0	33.6	31.1
	7:00	—	" 褐 色 "	58.9	3.02	800	48.0	29.0	0.53
	8:00	22.2	" 黄褐色 "	81.1	2.78	2,100	574	105	335.0
	9:00	22.9	" 淡青色 "	25.2	2.20	2,800	610	277	249.0
	10:00	—	褐 色, 懸 濁	707	11.68	3,800	Mアルカリ度 165	Pアルカリ度 150	0.10
	10:30	23.1	無 色, 緑 色 "	33.7	2.40	2,200	540	280	249.0
	13:30	22.0	" "	79.5	2.62	1,850	338	119	164.0
	15:00	22.5	青緑色, 青 色, 浮遊物	263	1.00	32,000	5,410	3,900	2,474
	16:00	—	褐 色, 懸 濁	270	2.78	3,000	760	95	412.3
	17:00	22.0	無 色, 緑 色, 浮遊物	52.9	2.78	1,700	364	95.6	158.5
	18:00	—	" 淡青色 "	44.1	1.72	8,000	2,100	840	663.5
	18:30	21.1	" 黄褐色 "	91.0	2.60	1,410	148	97.4	14.1
	19:00	—	" "	51.2	3.08	1,700	478	44.4	261.6
	20:00	20.0	無 色, 青 色 "	54.8	2.18	3,800	1,610	475	717.7
	24:00	26.1	青緑色, 褐 色 "	84.3	0.80	55,000	25,500	19,750	16,236

排水水質分析結果 (その2)

第1鉄 (mg/ℓ)	亜鉛 (mg/ℓ)	銅 (mg/ℓ)	全クロム (mg/ℓ)	硫酸イオン (mg/ℓ)	塩素 イオン (mg/ℓ)	弗素 イオン (mg/ℓ)	全アン 化合物 (mg/ℓ)	COD (mg/ℓ)	BOD (mg/ℓ)	浮遊物 (mg/ℓ)	流量 (ℓ/sec)
0.04	1.04	0.08	検出せず	150	—	—	0.2	1.7	—	—	39
41.1	2.12	0.08	—	43	—	—	0.0	4.4	—	—	38
65.1	1.28	1.48	検出	116	—	—	2.0	4.0	—	—	88
47.2	0.30	0.36	検出せず	1,222	—	—	2.4	15.4	—	—	103
1,053	0.31	0.19	検出	1,783	—	—	0.4	15.6	—	—	101
1,976	16.0	0.33	—	156	—	—	0.4	7.6	—	—	80
1,554	0.12	0.31	—	4,282	—	—	2.0	4.8	—	—	84
111.3	2.14	0.31	—	168	—	—	3.4	7.6	—	—	101
4,918	0.12	0.17	—	10,246	—	—	2.2	14.2	—	—	54
18.9	4.90	0.22	検出せず	27	—	—	1.4	2.2	—	—	27
20.0	3.20	0.22	—	28	—	—	2.4	3.3	—	—	71
14.9	3.9	0.07	検出せず	35	—	—	4.6	2.1	—	—	71
0.02	3.7	0.11	—	36	—	—	2.4	1.9	—	—	63
25.0	—	—	—	288	—	—	—	—	—	—	—
79.5	0.19	0.30	検出せず	69	—	—	11.8	7.9	—	—	85
143.6	0.15	0.23	—	151	—	—	3.4	18.0	—	—	98
11.3	—	—	—	124	—	—	—	—	—	—	—
39.0	0.22	0.48	検出せず	105	—	—	1.1	3.1	—	—	101
118.6	0.12	0.08	—	65	—	—	3.2	5.4	—	—	120
3,296	0.09	0.17	—	6,107	—	—	1.4	21.0	—	—	125
2,859	—	—	—	5,426	—	—	—	—	—	—	—
2,357	0.12	0.10	検出	4,615	—	—	1.7	19.4	—	—	113
131.1	—	—	—	229	—	—	—	—	—	—	—
183.6	0.30	0.20	検出せず	294	—	—	1.8	8.3	—	—	79
886.4	—	—	—	520	—	—	—	—	—	—	—
1,535	0.16	0.07	検出	3,639	—	—	8.6	19.0	—	—	101
118.0	0.39	0.18	検出せず	44	—	—	1.4	6.5	—	—	85
31.2	1.2	0.33	0.02	26	197	0.0	1.6	4.3	0.00	36	71
28.6	1.1	0.26	0.04	35	164	0.0	1.8	3.8	0.00	42	63
0.21	—	—	—	88	—	—	—	—	—	—	—
322.1	1.7	1.53	0.08	190	486	0.0	3.4	9.8	0.00	86	85
235.8	1.3	0.70	0.10	387	426	0.0	2.4	11.4	0.20	38	99
0.08	—	—	—	1,116	—	—	—	—	—	—	—
238.4	0.74	0.42	0.16	263	336	0.0	2.3	2.8	0.15	48	100
140.8	0.40	0.16	0.46	56	435	0.0	3.2	6.5	0.05	102	107
2,448	3.8	2.35	0.20	798	1,335	0.0	4.0	92.8	4.58	298	120
400.8	—	—	—	560	—	—	—	—	—	—	—
157.2	2.4	0.63	0.06	290	298	0.0	1.6	2.4	0.44	154	103
554.0	—	—	—	310	—	—	—	—	—	—	—
6.4	0.82	0.12	0.02	229	258	0.0	2.4	1.4	0.38	178	79
221.6	—	—	—	790	—	—	—	—	—	—	—
666.1	2.3	0.13	4.3	1,681	173	0.0	8.4	12.4	1.65	64	67
15,670	1.4	0.57	1.2	39,964	650	0.0	0.6	188	3.18	90	54

表-2.9 豊浦下水幹線における

試料採取月日	採取時間	水温(°C)	色調	濁度(度)	pH(25°C)	導電率($\mu S/cm$)	全酸度($mg\ as\ CaCO_3/l$)	欽酸度($mg\ as\ CaCO_3/l$)	全鉄(mg/l)
38年 6月3日 (月)	3:00	23.0	無色, 淡青色, 浮遊物	69.2	2.04	2,750	480	305	115.2
	6:00	22.0	"	159	2.13	2,190	300	248	33.4
	8:00	22.0	無色, 褐色, 浮遊物	163	3.97	1,040	181	115	80.4
	9:00	27.0	" 緑青色 "	128	2.30	2,140	560	320	125.5
	10:00	—	青色, 懸濁	398	2.29	1,860	320	220	81.8
	10:30	23.1	無色, 淡青色, 浮遊物	83.2	1.55	8,700	2,734	2,616	680.8
	13:30	22.8	" 緑色 "	136	2.35	8,100	2,960	353	1,696
	15:00	24.1	"	71.2	2.30	1,980	326	295	68.7
	16:00	—	無色, 褐色, 浮遊物	48.0	2.42	1,890	364	305	111.4
	17:00	22.8	" 青色 "	53.4	2.79	1,410	300	157	120.8
	18:00	—	緑色, 懸濁	171	3.74	570	25.0	6.6	3.64
	18:30	28.0	褐色, 懸濁	266	2.58	1,390	203	130	36.9
	19:00	—	"	137	2.64	1,150	114.0	83.6	6.24
	20:00	24.0	無色, 褐色, 浮遊物	52.1	6.01	350	11.0	Mアルカリ度 28.6	0.07
	24:00	22.0	"	64.1	6.33	430	7.0	" 60.0	0.12
6月5日 (水)	3:00	21.5	無色, 黄褐色, 浮遊物	48.0	6.02	480	17.5	Mアルカリ度 31.0	0.23
	6:00	20.8	"	55.6	5.83	470	6.5	" 19.6	0.03
	7:00	—	"	32.6	5.92	480	12.2	" 14.6	0.04
	8:00	22.0	"	45.8	2.57	1,760	356	162	143.2
	9:00	24.5	"	51.2	2.67	1,630	310	105	131.0
	10:30	—	無色, 淡青色, 浮遊物	21.6	2.22	2,490	566	210	195.8
	13:30	23.1	"	33.2	2.33	2,000	448	206	168.9
	15:00	23.2	無色, 淡褐色, 浮遊物	16.4	2.37	1,680	302	255	76.9
	17:00	24.1	" 青色 "	62.5	2.30	6,600	2,820	276	1,261
	18:30	23.8	" 淡褐色 "	17.8	2.58	1,380	314	232	95.5
	20:00	23.0	" 青色 "	18.4	2.53	1,510	264	136	91.3
	24:00	23.2	"	24.7	2.54	1,520	270	126	88.6
6月8日 (土)	3:00	—	無色, 淡青色, 浮遊物	47.4	2.10	2,950	380	330	31.6
	6:00	—	" 黄褐色, 懸濁	37.8	11.20	1,340	Mアルカリ度 85.2	Pアルカリ度 30.4	0.43
	8:00	—	" 淡青色, 浮遊物	24.1	2.00	4,200	1,200	996	67.3
	9:00	—	" " 懸濁	179	2.55	2,550	740	256	334.2
	10:30	24.4	" 青色, 浮遊物	42.5	1.20	19,700	7,100	4,360	1,727
	13:30	—	" 黄緑色 "	164	2.00	3,800	668	601	149.8
	15:00	—	褐色, 青色 "	9.0	2.43	3,500	1,800	1,400	892.3
	17:00	—	無色 " "	56.4	2.41	2,470	634	220	285.2
	18:30	—	" " "	14.2	1.66	6,700	1,090	802	269.3
	20:00	—	無色, 黄褐色, 浮遊物	284	2.24	3,000	710	330	276.6
	24:00	—	青緑色, 青色 "	119	1.23	25,600	20,625	5,570	10,037

排水水質分析結果 (その3)

第1鉄 (mg/l)	亜鉛 (mg/l)	銅 (mg/l)	全クロム (mg/l)	硫酸イオン (mg/l)	塩素イオン (mg/l)	亜硫酸イオン (mg/l)	全シアン化合物 (mg/l)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	浮遊物 (mg/l)	流量 (l/sec)
113.5	1.10	0.23	検出	60	—	—	3.6	0.6	—	—	79
30.5	6.17	0.51	検出せず	55	—	—	2.2	4.6	—	—	89
79.8	2.56	0.12	〃	92	—	—	1.0	0.4	—	—	101
92.1	2.18	0.73	検出	315	—	—	3.2	3.9	—	—	155
59.2	—	—	—	213	—	—	—	—	—	—	—
553.9	0.88	0.39	検出	2,340	—	—	3.2	19.0	—	—	89
1,635	0.15	2.00	〃	860	—	—	4.4	78.8	—	—	79
19.0	1.07	0.50	〃	135	—	—	1.2	2.0	—	—	101
69.1	—	—	—	213	—	—	—	—	—	—	—
109.3	1.01	0.87	検出	251	—	—	1.6	8.8	—	—	67
1.18	—	—	—	98	—	—	—	—	—	—	—
17.6	1.86	0.19	検出	135	—	—	1.6	2.6	—	—	107
1.44	—	—	—	118	—	—	—	—	—	—	—
0.04	0.40	0.02	検出せず	49	—	—	1.2	0.6	—	—	143
0.11	1.04	0.01	〃	75	—	—	0.2	0.4	—	—	58
0.21	0.96	0.03	検出せず	45	—	—	1.4	0.2	—	—	68
0.02	1.16	0.02	〃	40	—	—	0.4	0.2	—	—	46
0.04	—	—	—	48	—	—	—	—	—	—	—
138.9	1.60	0.13	検出	191	—	—	1.6	28.3	—	—	94
126.8	1.68	0.31	〃	185	—	—	1.6	42.2	—	—	110
181.2	1.64	0.83	〃	112	—	—	1.2	13.8	—	—	66
147.2	1.12	0.94	〃	282	—	—	0.2	24.6	—	—	58
24.5	1.96	0.17	〃	202	—	—	0.6	3.8	—	—	63
1,217	0.34	1.49	〃	265	—	—	4.2	31.0	—	—	63
54.4	1.66	0.06	〃	241	—	—	0.8	4.2	—	—	69
83.1	3.18	0.05	〃	119	—	—	2.0	4.8	—	—	92
87.9	3.10	0.04	〃	108	—	—	2.0	3.0	—	—	79
30.8	7.20	0.38	0.04	47	342	0.0	5.4	4.3	2.25	31	50
0.18	0.08	0.31	0.04	119	216	0.4	4.6	10.5	1.20	730	89
44.2	0.74	0.43	0.12	393	667	0.0	1.1	5.8	0.00	65	178
248.5	24.4	0.06	0.08	461	475	0.0	17.3	29.0	0.00	253	129
1,659	0.14	0.15	0.56	6,965	379	0.0	2.0	45.4	2.05	68	113
18.4	2.10	1.98	0.04	267	616	0.0	2.6	5.0	0.00	311	123
746.6	0.14	0.07	0.08	1,699	236	0.0	1.6	36.2	0.38	58	101
270.5	0.62	0.12	0.16	388	352	0.0	7.2	24.0	0.00	61	92
242.4	0.80	0.35	0.04	175	890	0.4	2.0	12.8	0.00	68	60
249.7	0.32	0.08	0.04	58	686	0.0	1.6	17.8	0.19	218	68
9,657	0.02	0.24	0.88	20,945	126	0.0	7.6	199.2	0.50	61	54

表-2.10 豊浦下水幹線における

試料採取 取月日	採取 時 間	水温 (°C)	色 相	濁 度 (度)	pH (25°C)	導電率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	全 酸 度 (mg as CaCO_3/ℓ)	鉍酸酸度 (mg as CaCO_3/ℓ)	全 鉄 (mg/ ℓ)
33年 6月24日 (月)	3:00	22.8	無 色, 淡褐色, 浮遊物	43.8	6.18	330	8.0	Mアルカリ度 24.4	0.08
	6:00	22.2	" "	80.1	2.58	1,180	105	92	1.70
	7:00	—	褐 色, 淡褐色, 浮遊物	710	2.60	5,700	4,400	280	2,151
	8:00	24.0	無 色, 淡青色	38.9	2.55	2,580	1,280	180	361
	9:00	24.0	褐 色 " "	155	2.07	4,400	1,650	783	600
	10:00	25.0	淡褐色, 黄褐色	208	2.28	2,570	450	318	107
	10:30	24.0	無 色, 淡青色	36.7	2.12	2,580	470	355	90.7
	13:30	24.0	" "	76.2	3.18	970	155	47.2	10.65
	15:00	25.5	" "	169	2.33	2,320	434	215	136
	16:00	26.0	無 色, 黄褐色, 浮遊物	340	2.23	2,560	484	392	121
	17:00	26.0	緑青色, 淡青色	57.0	1.22	25,600	22,750	6,015	8,322
	18:00	25.0	無 色, 青 色	50.7	2.70	1,260	196	105	55.6
	18:30	24.0	褐 色 " "	46.6	2.39	2,130	510	220	152
	19:00	23.5	無 色 " "	36.2	2.73	1,320	230	83	79.9
	20:00	23.0	" 淡褐色	23.8	4.92	5,020	12.0	Mアルカリ度 16.0	0.04
	24:00	23.0	" 青 色	40.3	2.97	780	49.6	35.6	0.58
6月26日 (水)	3:00	24.5	無 色, 青緑色, 浮遊物	140	2.18	2,350	310	250	22.0
	6:00	25.0	" 淡褐色, 懸 濁	252	11.55	1,440	205	183	0.99
	7:00	24.5	" 緑 色, 浮遊物	77.0	3.55	640	28.6	9.0	0.10
	8:00	25.0	" 淡褐色	105	2.40	2,030	368	230	102
	9:00	27.0	" 淡青色	24.1	1.27	16,300	4,250	2,310	1,059
	10:00	—	淡褐色, 黄褐色, 懸 濁	236	3.10	2,030	475	43	241
	10:30	25.5	淡青色, 青 色	625	2.30	2,850	510	236	173
	13:30	28.5	無 色, 黄緑色, 浮遊物	109	3.22	850	43.0	18.6	0.44
	15:00	28.0	淡褐色, 黄緑色	38.1	2.20	8,300	6,200	1,283	3,222
	16:00	29.6	" 紫 色	301	2.03	11,200	10,020	1,534	5,631
	17:00	27.0	" 緑 色	68.0	2.23	2,950	680	485	220
	18:00	27.0	青緑色, 紅 色	24.9	1.20	23,300	12,550	5,525	4,333
	18:30	26.0	黄褐色 " "	49.3	2.30	18,700	22,575	2,100	13,370
	19:00	27.0	" 淡青色	39.7	2.32	19,100	23,875	2,220	14,220
	20:00	24.0	無 色 黄褐色	122	4.25	570	30.4	2.0	0.14
	24:00	23.0	" 青 色	102	2.70	1,090	110	63	0.94
6月29日 (土)	3:00	23.2	無 色, 緑 色, 浮遊物	40.8	3.30	650	25.0	17.0	0.18
	6:00	24.5	" 淡褐色	24.1	6.25	480	14.6	31.6	0.05
	7:00	—	淡褐色, 褐 色, 懸 濁	311	5.95	2,100	15.0	96.0	17.6
	8:00	25.5	無 色 " "	249	2.98	2,050	260	120	93.5
	9:00	26.0	" "	82.2	2.20	3,000	625	525	178.1
	10:00	27.0	無 色, 青 色, 浮遊物	49.0	1.62	7,500	2,450	1,900	679
	10:30	25.0	" 褐 色	31.2	2.20	2,500	525	470	118.5
	13:30	25.7	" "	184	2.25	3,800	1,170	425	514
	15:00	28.0	淡褐色	2,765	5.05	4,200	2,130	35.0	1,175
	16:00	31.5	青緑色, 灰青色, 浮遊物	117	0.68	67,000	34,150	12,700	15,480
	17:00	26.8	無 色, 褐 色	198	2.50	1,780	112	85.0	33.9
	18:00	26.2	" "	95.9	5.60	500	8.6	Mアルカリ度 17.4	0.05
	18:30	24.0	無 色, 淡褐色, 浮遊物	66.0	6.00	490	3.0	106	0.46
	19:00	24.0	" "	49.3	4.75	410	8.0	70.6	0.15
	20:00	23.5	" "	46.6	5.19	420	5.0	77.2	0.44
	24:00	23.5	青緑色, 灰紫色, 浮遊物	42.2	0.72	69,000	58,300	20,570	26,800

排水水質分析結果 (その4)

第 1 鉄 (mg/l)	亜鉛 (mg/l)	銅 (mg/l)	全クロム (mg/l)	全シアン 化合物 (mg/l)	COD (mg/l)	BOD (mg/l)	流 量 (l/sec)	備 考
0.06	0.12	0.01	—	0.0	0.2	3.47	25	27.4 (塩素イオン)
1.03	—	—	—	0.0	—	—	111	
2,065	—	—	—	—	—	—	111	
349	—	—	—	2.6	—	—	90	
461	—	—	—	2.0	—	—	90	
73.1	—	—	—	—	—	—	102	
79.5	—	—	—	1.2	—	—	—	
9.98	—	—	—	5.2	—	—	126	
130	—	—	—	10.3	—	—	85	
68.6	—	—	—	—	—	—	101	
7,959	0.00	0.06	1.06	1.8	—	0.00	88	250 (塩素イオン)
50.4	—	—	—	—	—	—	144	
113	—	—	—	1.6	—	—	79	
75.1	—	—	—	—	—	—	120	
0.03	—	—	—	1.2	83	—	125	
0.28	—	—	—	1.6	—	—	120	
0.72	—	—	—	4.0	—	—	85	192 (塩素イオン)
0.05	—	—	—	7.4	—	—	79	
0.04	—	—	—	—	—	—	71	
81.2	—	—	—	1.0	—	—	97	
1,037	—	—	—	1.2	—	—	111	
238	—	—	—	—	—	—	111	
170	—	—	—	34.4	—	—	102	
0.10	—	—	—	3.2	—	—	103	
2,941	—	—	—	1.2	—	—	103	
5,220	—	—	—	—	—	—	120	
126	—	—	—	2.0	—	—	120	
4,160	—	—	—	—	—	—	58	
13,250	0.28	0.20	1.47	1.2	104	0.00	89	
13,620	—	—	—	—	—	—	58	
0.04	0.51	0.02	0.04	2.2	0.2	12.00	89	102 (塩素イオン)
0.12	—	—	—	6.8	—	—	89	
0.01	—	—	—	2.2	—	—	75	85.0 (塩素イオン)
0.01	0.22	0.05	0.00	0.6	0.6	0.00	92	
9.5	—	—	—	—	—	—	90	
92.2	—	—	—	4.4	—	—	92	
71.3	—	—	—	1.2	—	—	103	
447	—	—	—	—	—	—	—	
16.3	—	—	—	0.0	—	—	94	
428	—	—	—	1.6	—	—	79	
1,130	—	—	—	6.8	—	—	143	
14,870	—	—	—	—	—	—	120	
10.8	—	—	—	1.2	—	—	101	
0.01	—	—	—	—	—	—	79	
0.02	—	—	—	2.4	—	—	79	
0.01	—	—	—	—	—	—	64	
0.01	—	—	—	0.2	—	—	84	
13,460	0.00	0.26	6.76	3.0	170	0.00	79	{ 20.0 (塩素イオン) 64,400 (硫酸イオン)

表-2.11 豊浦下水幹線における

試料採取 取月日	採取 時間	水温 (°C)	色調	濁度 (度)	pH (25°C)	導電率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	全酸度 ($\text{mg as CaCO}_3/\ell$)	鉍酸度 ($\text{mg as CaCO}_3/\ell$)	全鉄 (mg/ℓ)
39年 2月2日 (日)	3:00	13.9	黄褐色, 懸濁有	288	4.50	580	96	24.0	5.2
	6:00	13.9	灰色, 浮遊物	41.1	2.92	1,420	435	114	216
	8:00	8.5	褐色	24.7	2.98	1,010	230	99.0	13.2
	9:00	13.2	黄褐色, 懸濁	271.3	5.82	510	55	7.2	0.7
	10:30	8.8	灰色, 浮遊物	52.1	2.52	2,270	520	298	148
	13:30	8.9	"	11.2	1.52	13,600	2,865	2,620	219
	15:00	8.2	"	18.1	1.90	5,600	1,050	1,000	103
	17:00	9.0	"	51.0	3.08	1,340	345	82.6	146
	18:30	8.0	黄褐色, 懸濁	64.1	3.28	1,260	340	51.6	24
	20:00	8.2	"	259	4.03	480	58	9.4	15.1
	24:00	8.2	"	303	3.67	460	50	19.6	0.7
								Mアルカリ度	

③ 5月20日以降のCODは試料中の鉄を水酸化ナトリウムで除去した後、その濾液について測定した数値である。ただしCODはN/40KMnO₄溶液を用いた酸性法によって測定を行なった。

④ BODの測定に当っては試料を水酸化ナトリウムで中和し、生じた金属の水酸化物を濾別し、その濾液について測定した。

⑤ 全シアン化合物は試料中の浮遊物が均一に含まれるように試料をとり測定を行なった。分析方法は「JIS-K0102 工業排水試験方法」のうちEDTA溶液と磷酸溶液によってpH2.5以下として加熱蒸留操作を行なう方法によった。

⑥ 濁度の測定は光電光度計を用い、波長660m μ で測定したものである。このため試料が青色を帯びている場合、または試料中に含有する浮遊物が青色を帯びている場合には過大なる測定値が得られたものと考えられる。

表-2.7, ないし表-2.11を用いて排水日量および日平均の全酸度, 鉍酸度, 全鉄および第1鉄の濃度の推定値を算出した。上記13日にわたる調査結果のうちには調査実施が月曜日であったもの, 水曜日であったもの, 土曜日であったもの各4回と日曜日でしかも旧正月であったもの1回が含まれているので、これらを曜日別に整理し、更にこれらの調査結果のうち異質な表-2.11を除いて最大値最小値および平均値を求めたものはそれぞれ表-2.12, 表-2.13に示すとおりである。これらの表-2.7~表-2.13に得られた結果を総括すると次のとおりである。

(1) 豊浦下水幹線における排水量は最小約5,500m³/日, 最大約8,700m³/日, 平均約7,500m³/日であり, その変動は比較的少ない。しかし含有塩類の濃度はその変動が著しい。これは浴槽中の溶液を交換する際に, 高濃度の鉍酸および蓄存鉄を含む排水が一度に下水管内に

流入するためである。本工場群においては鉄, 銅などの錆落しや洗浄などの目的のために多量の高濃度の鉍酸が使用されている。このため豊浦下水幹線のみでも1日当りCaCO₃換算で全酸度18.7ton, 鉍酸度7tonが含

表-2.12 排水日を曜日別に整理した際の排水量および塩類の推定値とその平均 (豊浦下水幹線)

月日	排水量 (m ³ /日)	全酸度 ($\text{gr as CaCO}_3/\text{m}^3$)	鉍酸度 ($\text{gr as CaCO}_3/\text{m}^3$)	全鉄 (gr/m^3)	第1鉄 (gr/m^3)
(月曜日)					
5/6	6,230	769	443	325	297
5/20	5,530	1,864	615	950	847
6/3	8,060	693	405	248	229
6/24	8,670	1,454	282	527	497
平均	7,123	1,120	436	513	468
(水曜日)					
5/8	8,520	531	259	254	175
5/22	8,020	1,869	417	746	705
6/5	6,260	437	138	228	156
6/26	7,980	2,562	593	1,266	1,197
平均	7,695	1,350	352	624	558
(土曜日)					
5/11	8,050	2,094	740	1,017	983
5/25	7,110	3,975	2,529	2,103	2,017
6/8	7,630	3,414	1,162	1,340	1,254
6/29	7,390	10,347	3,666	4,734	2,857
平均	7,560	4,958	2,024	2,299	1,778
(旧正月の日曜日)					
2/2	2,460	517	348	98	82

排水水質分析結果

第1鉄 (mg/ℓ)	亜鉛 (mg/ℓ)	銅 (mg/ℓ)	全クロム (mg/ℓ)	硫酸イオン (mg/ℓ)	塩素イオン (mg/ℓ)	非 素 イオン (mg/ℓ)	全シアン 化合物 (mg/ℓ)	COD (mg/ℓ)	BOD (mg/ℓ)	流 量 (ℓ/sec)
4.4	0.77	0.18	0.00	226	22.8	—	0.0	6.2	4.4	38
201	0.76	0.14	0.11	588	38.0	—	0.4	29.2	4.8	38
13.2	0.12	0.12	0.15	331	33.4	—	0.0	6.4	—	25
0.7	0.02	0.12	0.17	201	23.1	—	1.5	7.6	—	45
148	0.13	0.16	0.22	596	79.0	—	0.0	12.0	17.0	28
219	0.12	0.12	0.00	2,903	55.8	0.0	0.0	13.2	11.9	28
103	0.13	0.11	0.02	1,119	33.4	0.0	0.0	9.2	—	25
146	0.18	0.32	0.26	400	132	—	1.5	63.6	—	23
24	0.09	0.62	0.09	203	242	—	0.0	1.2	16.2	24
15.1	0.05	0.14	0.06	183	28.6	0.0	0.0	4.0	—	23
0.7	0.00	0.14	0.26	170	26.0	—	0.0	9.6	7.5	25

有される。また排水中に含有される全鉄は 8.5ton に達し、そのうちの 8 割は第1鉄である。

(ii) 旧正月の日曜日にはすべての工場群が休業するといわれていたが調査結果によれば排水量は週日の 3 割以上もあり、特に午後 pH は 2.0 を下回り、 CaCO_3 換算による全酸度は 1.3ton/日、硫酸酸度は 0.85ton/日、また全鉄の含有量は 0.24ton/日、第1鉄の含有量は 0.2ton/日であった。週日に比べて鉄の含有量は比較的少なかったが酸度は週日の値と比較してそれほど低い濃度ではなかった。これらの結果からみて旧正月でも休まず、年間を無休で操業する工場が比較的多いことがわかった。

(iii) 排水量の日変化は月曜日、水曜日、土曜日のいずれについてもほぼ等しい。その時間変化もほぼ同様の

傾向を示しており、午前 8 時より午後 6 時までの間に非常に多く、夜間流量の 3 倍に達する。しかし夜間の排水量もかなり認められることにより、小企業では昼間のみしか作業は行なわれないが、中企業では 24 時間操業が行なわれていることは確実である。

(iv) 排水中に含有する塩類の濃度はその日変化も時間変化も非常に大きいものである。これは各工場とも週に 1~2 度の割合で浴槽内の硫酸の交換を行なうためである。浴液を排出している時には pH も 2.0 以下、極端な場合には 1.0 以下まで低下することになる。pH の変化からみて浴液の交換は土曜日の夕方から夜間にかけて行なわれることが多い。月曜日や水曜日でも浴液の交換が行なわれていることは pH の変化により知ることが出来るが、交換が行なわれる時間は朝であったり、午後であったり、あるいは夕方であったりして一定の傾向は認められない。また浴槽中には鉄屑や溶出した鉄が硫酸と反応して主として硫酸第1鉄の形で多量に残留している。このため浴槽中の使用済の硫酸が排出される時には鉄特に第1鉄の濃度も非常に高くなる。

(v) 排水中の亜鉛の濃度はごくまれに 15~25mg/ℓ を示すことがあるが、一般には 2mg/ℓ 以下であり、亜鉛による障害はほとんどないと推定される。このように亜鉛の濃度が低いのは亜鉛メッキの際に浴液として使用せずに加熱溶解した状態で使用するためと考えられる。銅も亜鉛と同様にその濃度は低いものであった。表-2.5 に示した伸銅工場の浴液入換中および入換後の水質では銅の濃度はかなり高いものであったが、同工場群のうちの伸銅工場の数は少なく、工場も小規模のものが多いため、下水幹線に流入した状態では銅の影響は無視してよいと考えられる。クロムは主としてステンレス加工の工場群から排出されているが、この種の工場群も伸銅工場群と同様に数少ないためクロムによる障害はほとんど無

表-2.13 排水量および塩類含有量推定値の最大、最小および平均値
〔2月2日(日曜日)の測定値は除く〕
(豊浦下水幹線)

項 目	最小、最大および平均の別	最 小	最 大	平 均
排 水 量 (m ³ /日)		5,530	8,670	7,459
全 酸 度	gr as CaCO_3/m^3	437	10,347	2,501
	kg/日	2,730	76,200	18,700
硫酸酸度	gr as CaCO_3/m^3	138	3,666	937
	kg/日	863	27,200	6,980
全 鉄	gr/m ³	228	4,734	1,145
	kg/日	1,430	35,000	8,540
第 1 鉄	gr/m ³	156	2,857	935
	kg/日	976	21,200	6,980

いと推定される。

(vi) 一般に全酸度、鉍酸酸度の高い時には硫酸イオンの濃度が高い。塩素イオンの分析は一部の試料のみについて実施したが、常に数百 mg/l のオーダーを示している。これは亜鉛メッキの前処理として塩酸による洗浄が必ず行なわれるためと考えられる。この亜鉛メッキのための塩酸浴槽は半月ないし3カ月に1度しか更新されないで、廃塩酸が排出されることによって pH が極端に低下するケースは非常に少ないようである。

(vii) 全シアン化物は 15mg/l 以上の濃度を示している場合がかなり多く、時によっては 30mg/l を越えることもある。シアンの含有が皆無か、またはごく微量な時には排水の色調も鉄錆の色である褐色または黄褐色であるが、3mg/l 以上となるとシアンの影響を受けて青色または緑色となる。シアンの含有が多くても第1鉄塩、第2鉄塩と共有する場合には鉄のシアン錯塩を形成し、その毒性はかなり減ぜられることになるが、鉄のシアン錯塩が再び分解された時を想定するならば、この排水を処理する際に最も留意すべき事項の1つとなる。

(viii) 排水中の COD は比較的高い数値が示されているが、これは第1鉄塩など酸化されやすい金属の酸化に酸素が消費されたことを示している。その証拠に第1鉄塩の濃度が高い場合に COD も高い数値が示されている。BOD の分析は COD 濃度が高い時のみについて実施したがごく一部の試料を除いては現在のところ BOD — すなわち有機物の含有は無いと考えて差支えないようである。浮遊物の濃度は鉄、シアン錯化合物その他の無機物の含有量が多いため、100mg/l 以上を示していることが多い。

(3) 工場群からの排水の pH の変動と中和滴定曲線

表-2.6～表-2.10 に示したように工場群からの排水の pH 値は 2～3 の範囲にあることが多く、更に溶液の交換時にはその pH は 2.0 以下、場合によっては 1.0 以下まで極端に低下することが認められた。また時として pH が 10～12 とアルカリ性を呈する場合もあることがわかった。しかし表-2.6～表-2.10 は1時間またはそれ以上の時間間隔で採取した試料についての分析結果であり、全体としての pH の変動を充分に把握したものではなかった。このためその流量の大半が工場群からの排水によって占められている思田川支川の小河川についてその pH の変動を知るために自動記録付 pH メータを設置して pH の連続測定を行なった。このうち図-2.21、図-2.23、図-2.24、図-2.25 にはそれぞれ火曜日、金曜日、土曜日および日曜日の昼間の pH の連続記録結果、また図-2.22、図-2.26 にはそれぞれ水曜日午前から木曜日夕方に至る約33時間、月曜日午前より火曜日正午に至る約26時間にわたる pH の連続記録結果を示した。これ

らの結果を総括すると下記のとおりである。

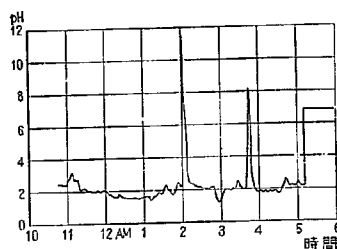


図-2.21 火曜日昼間の pH の変動
(観測日：42年9月12日)

(i) 1週間の pH の変動のうちの日変化では土曜日の変動が最も大きく、日曜日の変動が最も少ない。その時間変動はいずれの日も午後に著しく、pH が 1.0 以下に低下したり、また pH が 12 にまで上昇するのはほとんど午後である。

(ii) 日曜日の昼間および週日の夜間は pH が 2.0～2.5 の範囲にありその変動は比較的小さい。土曜日の午後を始めとして月曜日、水曜日、木曜日の午後には浴液の交換によってその pH が 1.0 以下に低下することがわかった。特に土曜日の午後には pH 1.0 以下となる時間が 1.5 時間にも達し、そのうちの約 10 分間は pH が零またはそれ以下となった。

(iii) 本工場群からの排水は一般に pH 2.0～2.5 の酸性排水ながら、一時的にその pH が急上昇し、pH 12.0 に達している場合が、日曜日と月曜日を除いて認められた。これは鉄線工場群では伸線前に鉍酸を充分に中和させるために石灰ミルクが使用されるためである。2、3 の工場から得た情報によると石灰ミルクは下水管に排除させないとのことであったが、石灰槽の洗浄の際に濃度の高い石灰ミルクが一時に多量に排出されるようである。排水がアルカリ性を呈する時間は長くても 20 分間、通常は 5 分程度であり、中和処理に対しては、高濃度の鉍酸溶液が排除される場合のような中和に対して障害となることは全くないと考えられる。

このように工場群からの排水の中和からみた pH の変動は中和装置の設計に関する多くの留意すべき事項を含んでいる。そのうち特に問題となるのは(i)で述べたように午後における pH の時間変動が著しいことであり、更に(ii)で述べたように場合によっては 1.5 時間も pH が 1.0 以下となる時間が続くことである。図-2.24 からみると pH が極端に低い前後は比較的 pH の高い時間が共に 30 分程度続くようであり、他の幹線も完成されて共同除害施設に流入する工場群からの排水の浴槽液交換時間がずれるならばよいが、図-2.24 に示された状態の

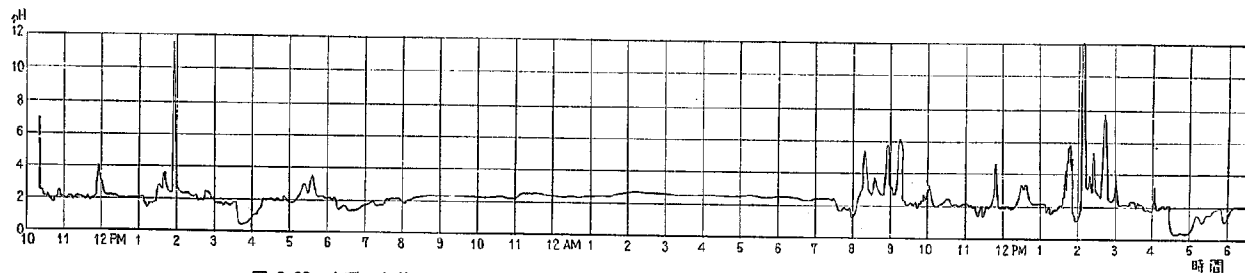


図-2.22 水曜日午前10:20より木曜日午後18:30に至る pH の変動 (観測日: 42年 9月13日~14日)

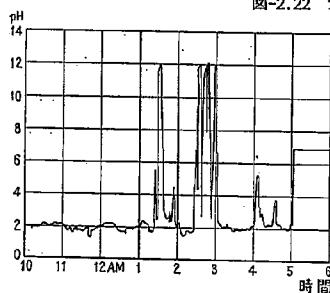


図-2.23 金曜日昼間の pH の変動
(観測日: 42年 9月15日)

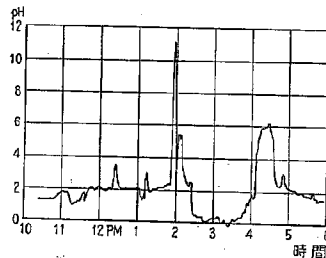


図-2.24 土曜日昼間の pH の変動
(観測日: 42年 9月16日)

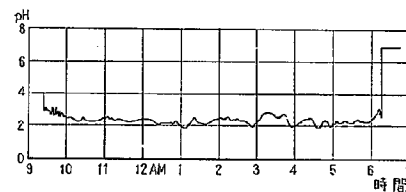


図-2.25 日曜日昼間の pH の変動
(観測日: 42年 9月17日)

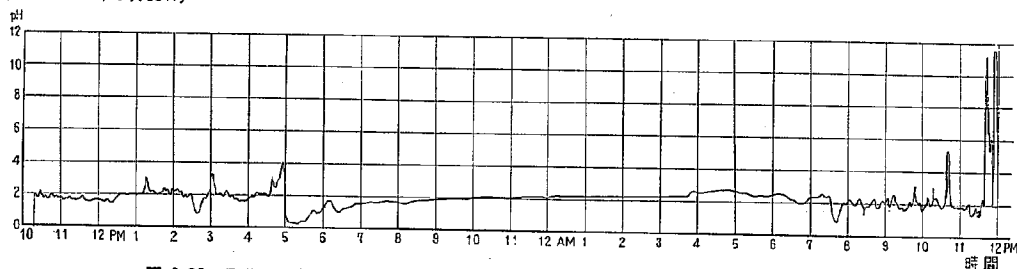


図-2.26 月曜日午前10:20より火曜日午前12:00に至る pH の変動 (観測日: 42年 9月18日~19日)

ように共同除害施設に鉍酸酸度の極端に高い排水が流入するならば苛性ソーダを用いなければ中和を行なうことは不可能である。経済的な共同除害施設の設計および維持管理を行なうためには浴槽内の硫酸を回収するか、または連続的に小量ずつ排出させて中和装置に対して一時に巨大な負荷がかかることを防がなければならない。

中和滴定曲線は pH0.5 より 3.1 に至る 9 種類のサンプルについて求めたものであり、これらの結果は図-2.27～図-2.29 に示すとおりである。各試料の水質分析結果は表-2.14 に示すとおりである。図-2.27 は pH1.85～2.0 と pH 値が非常に近似したもの 3 種類についての比較であるが、このうち試料 No. I と No. II はほぼ同じ曲線であるが、試料 No. X は前記 2 種とはかなり異なる傾向を示している。これを表-2.14 の各数値についてみると、試料 No. I と No. II は酸の含有量が多いが鉄の含有量が比較的小さいこと、試料 No. X はその逆であることがわかる。このため試料 No. I と No. II では鉍酸の中和のために相当量のアルカリ剤を消費しているのに対して試料 No. X では鉍酸の中和のために消費したアルカリ量は非常に少ないが、pH7 前後において硫酸第 1 鉄を中和するに要するアルカリ量が極端に多くなっている。図-2.28 は pH2.35 の試料 No. IX と pH3 前後の試料 No. III と No. IV の比較である。当然のことながら pH 値が最も低い試料 No. IX がアルカリ剤も多量に消費しているが、前記試料 No. I および No. II に比べては鉍酸の含有量も鉄の含有量も少ないため、アルカリ添加量に対する pH 値の上昇の関係は非常にスムーズな形をなしている。試料 No. III は試料 No. IV に比べてその pH 値がやや低かったにもかかわらず、アルカリ消費量はかなり少ないものであった。これは表-2.14 のごとく、試料 No. III は試料 No. IV に比べて溶存鉄の含有量は約 1/7 と非常に少なかったことに基因している。図-2.29 は 9 種類の試料のうちその pH 値が最も低かった 3 種類の比較であるが、このうち試料 No. VI と No. VII はその pH 値はそれぞれ 1.70 と 1.25、全酸度はそれぞれ 4,200mg/l と 4,002mg/l、溶存鉄含有量はそれぞれ 2,326mg/l と 3,370mg/l であり、pH 値と全酸度との関係は逆となっており、溶存鉄含有量の差異がその pH 値に大きな影響を与えていることがわかる。両者の中和滴定曲線は pH7 前後まではほぼ同じ傾向をたどっているが、pH8 前後から溶存鉄含有量の差異が明確に現われており、鉄の含有量が約 5 割増である試料 No. VII が鉄含有量の少ない試料 No. VI に比べてアルカリ消費量がかなり増加している。また試料 No. V は全酸度が他の試料に比べて極端に高く、鉍酸の中和のためのアルカリ消費量が極端に多くなっている。溶存鉄含有量は試料 No. VI および No. VII に比べて少ないため、pH7 前後から現われる鉄塩によるアルカリ剤の消費は前記二者

表-2.14 中和滴定曲線を求めた試料の水質

項目 試料 No.	pH	全酸度 (mg as CaCO ₃ / l)	シアン 化合物 (mg/l)	全鉄 (mg/l)	溶存鉄 (mg/l)	第 1 鉄 (mg/l)	第 2 鉄 (mg/l)
I	1.85	2,192	2.2	362	332	280	52
II	2.00	2,298	2.3	372	344	294	50
III	2.95	202	0.3	38	34	30	4
IV	3.10	297	0.5	219	210	194	16
V	0.50	9,205	9.3	1,526	1,509	1,367	142
VI	1.70	4,200	5.1	2,350	2,326	2,128	198
VII	1.25	4,002	6.3	3,371	3,370	2,128	1,242
IX	2.35	385	3.8	188	168	126	42
X	1.95	630	5.9	984	952	922	30

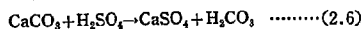
(注) シアン化合物の分析方法は「下水の水質の検定方法に関する省令」建設省、厚生省令第 1 号 (昭和 37 年 12 月 17 日) によった。

に比べて少なかった。

このように溶存鉄を多量に含有する工場群からの排水においてはその pH 値は鉍酸などによる酸度のみならず、溶存鉄の含有量によっても大きく影響を受けていることがわかった。このような溶存鉄による影響は同様に中和滴定曲線のうえにも現われており、そのアルカリ消費量は鉍酸および弱酸の含有量のはか鉄塩の含有量によっても大きな影響を受けていることが認められた。

(4) 石灰石を用いた場合の中和処理

石灰石はわが国にも広く産出する軟石で炭酸カルシウムを主体とし、不純なものは炭酸マグネシウム、硅酸、酸化鉄、アルミナなどを含んでいる。生石灰または消石灰の原料として、このほかセメント、カーバイト、ソーダ、肥料の原料としても用いられている。石灰石を中和剤として用いる試みは 1940 年代の初期にすでに Gehm によって成就された。¹⁴⁾ Gehm は石灰石粒を中和剤として用いる場合にはその表面に石膏などによる被膜が生じ、ごくわずかな時間のみしか効果を發揮しないことから、石灰石粒が互に衝突して摩擦を生じ、これによって粒子表面に生じた不溶解性の被膜を破壊させて、長時間にわたってアルカリ剤としての効果を發揮させるよう試みたものである。そしてこの方法を商品化したものが米国で作られ、ゼネラル・エレクトリック社の工場などで使用されたといわれている。²⁰⁾ このように石灰石が中和剤として使用されてきたのは購入価格が生石灰や消石灰に比べて安かったことと次式に示すように反応の際に炭酸が生成されて排水の pH 値が極端に上昇することがないためである。



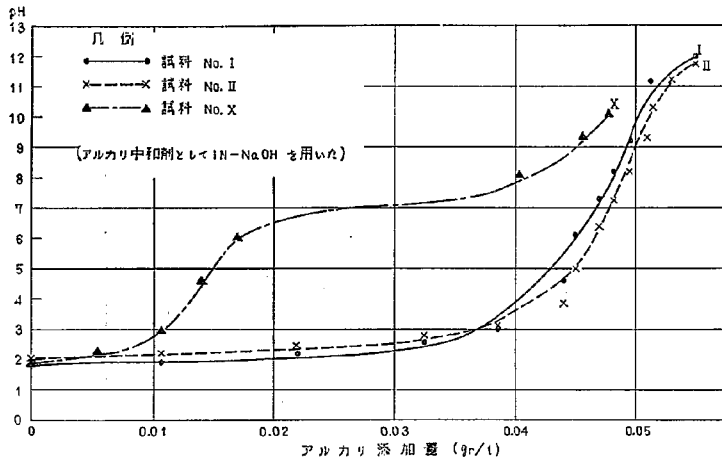


図-2.27 中和滴定曲線 (表-2.14の試料 No. I, II, X の場合)

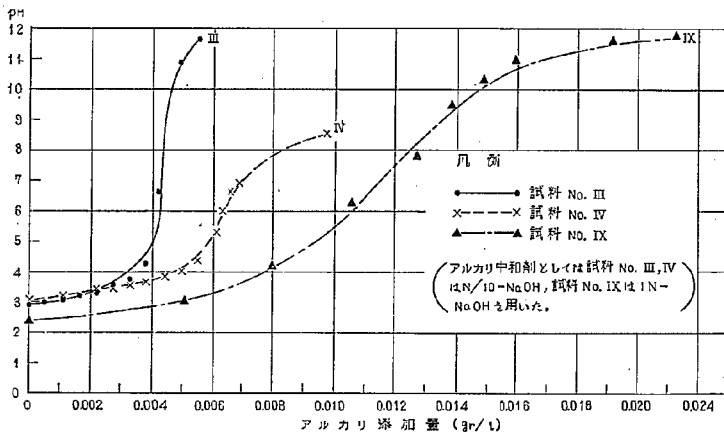


図-2.28 中和滴定曲線 (表-2.14の試料 No. III, IV, IX の場合)

本排水の場合には比較的近距離の位置にある高槻市郊外で石灰石が入手出来、そして運賃を含めた購入価格でも消石灰に比べて安価であることがわかったので、石灰石使用の可能性を検討するために、石灰石を用いての実験を4種類の方法について行なうことにした。

実験は静止法、動的中和法、空気攪拌法および粉末石灰石累添加法の4種類について実施した。このうち静

止法、動的中和法の2つの方法は排水の1次中和としてマンホール内および開渠を利用して中和を行ないうるか否かについて検討を加えるため、空気攪拌法および粉末石灰石累添加法は共同除害施設内での第2次中和のために使用可能か否かの検討を行なうために実施したものである。実験は屋内において3種の合成排水を調整し、これにより、静止法、動的中和法、空気攪拌法では繰返

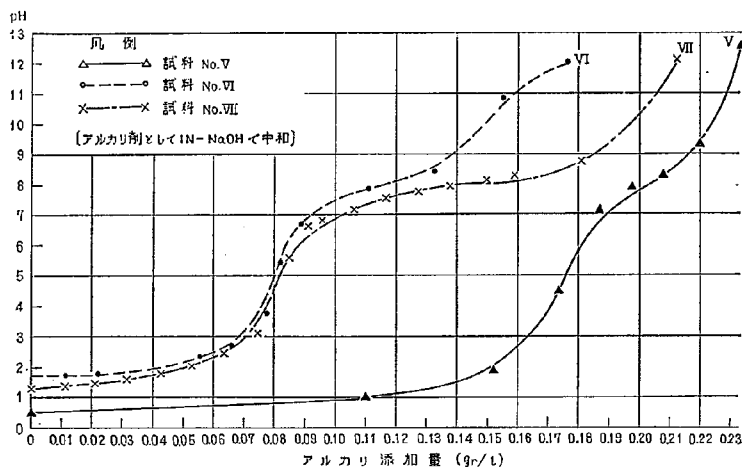


図-2.29 中和滴定曲線 (表-2.14の試料 No. V, VI, VII の場合)

し試験によって合成排水の中和に際してどの程度のサイクルまで使用可能であるかを検討した。また粉末石灰石累加添加法では攪拌時間を2種類変化させて、各合成排水の中和曲線と求め、更に炭酸カルシウム1級試薬を用いての中和曲線との比較検討を行なった。またその後の屋外実験では開渠を用いる石灰石中和がその経済性、装置の維持、管理などの目的にかなったものであると考えられたので、長さ約10m、巾0.15m、深さ0.30mの石灰石充填開渠のパイロットプラントの模型(想定した実物の2.25/100)を製作して、実際の工場群からの排水を用いて、工場群からの排水単独の場合と家庭下水を混合した場合の2種類について静止法による実験を再び行うことにした。

〔A〕 人工排水を用いた数種の中和のための室内実験

〔A-1〕 人工排水の種類

人工排水は表-2.7ないし表-2.11の分析結果より判断して次の3種類のものを調整した。

人工排水 A : pH	1.20
全 酸 度	13,100mg as CaCO_3/ℓ
鉍酸酸度	8,350mg as CaCO_3/ℓ
第 1 鉄	6,240mg as Fe^{++}/ℓ
第 2 鉄	701mg as Fe^{+++}/ℓ
人工排水 B : pH	1.22
全 酸 度	7,300mg as CaCO_3/ℓ
鉍酸酸度	5,580mg as CaCO_3/ℓ
第 1 鉄	2,700mg as Fe^{++}/ℓ
第 2 鉄	322mg as Fe^{+++}/ℓ
人工排水 C : pH	2.42

全 酸 度	449mg as CaCO_3/ℓ
鉍酸酸度	296mg as CaCO_3/ℓ
第 1 鉄	242mg as Fe^{++}/ℓ

〔A-2〕 静止法による実験

見掛け体積比が

石灰石 : 排水 = 2 : 1

となるように平均径約5mmの石灰石を満杯にしたビーカーに人工排水を入れ、排水の液面が石灰石上端よりやや下にあるような状態にしてそのまま静止する。一定時間ごとにビーカーを傾斜させてビーカー中の液を少量取り出して pH 値を測定する。測定に使用した液は直ちにビーカー内に戻す。このようにして排水の pH 値が約5になるまで(あるいは排水の pH 値が5に達しない場合には24時間)浸漬した後、排水を静かに取り去り新しい排水を加える。このような操作を繰り返して石灰石表面に石膏が生成し、あるいは水酸化鉄が析出して石灰石の酸中和能力が低下する状態を観察した。なお実験中にビーカーの中に充填してある石灰石が動かないように留意した。

人工排水 A, B, C についての実験結果はそれぞれ図-2.30, 図-2.31, 図-2.32 に示す。更に3種類の人工排水について比較した結果は図-2.33, 鉄の含有量による相違を示したものは図-2.34 にそれぞれ示すとおりである。

図-2.30は最も pH が低く、全酸度、鉍酸酸度、第1鉄、第2鉄ともその濃度が高い人工排水 A を用いての中和試験であったが、石灰石を用い静止法によって処理した場合には pH は高くとも5.0前後であり、1 サイクルごとに

0.5~0.7pH ずつ低下する傾向を示し、9サイクル目には3時間以上接触させても pH2.5 に至らない結果が得られた。図-2.31 に示した人工排水 B では1~9サイクルで6前後の pH 値を示している。その後処理水の pH 値はやや減少する傾向を示し、43サイクル目では接触時間1.5時間で pH2.9、2時間で pH3.4、3時間で pH5.0 まで低下している。また図-2.32 に示した3種類の人工排水のうち、その pH 値が最も高く、酸や鉄の含有量が最も低いものであった人工排水 C では3~22サイクルについてほとんど等しい処理水の pH 値が与えられており、その値も pH7 と人工排水 B の場合よりも高くなっている。図-2.33 は人工排水 A、B、C の石灰石に

よる静止法を用いた中和のうちで4サイクル目と9サイクル目について比較したものであるが、人工排水 C の場合には両サイクル間の差異は認められず、接触時間30分以上では pH7 となっている。人工排水 B の場合も両サイクル間の差異は人工排水 B の場合と同様に全く認められないが、処理水の pH 値は6前後までしか上昇していない。しかしながら酸と鉄の含有量が極端に多い人工排水 A の中和では両サイクル間に顕著な差異が認められ、静止法を用いた中和処理はほぼ不可能であることを示していた。図-2.34 は図-2.33の結果を全鉄の含有量について書き改めたものであるが、鉄の含有量が多くなれば中和の効果は極端に減少していることがわか

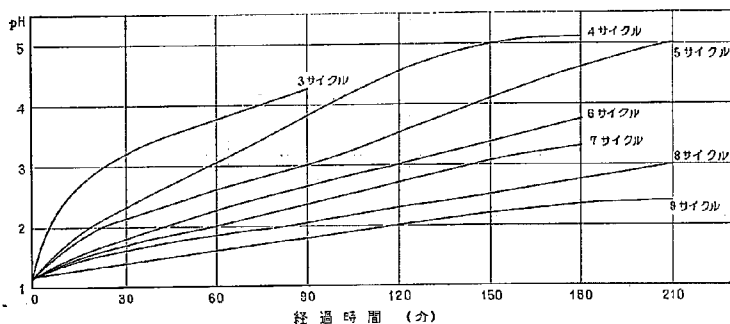


図-2.30 石灰石粒の静止法による中和状態 (人工排水 A を用いた場合)

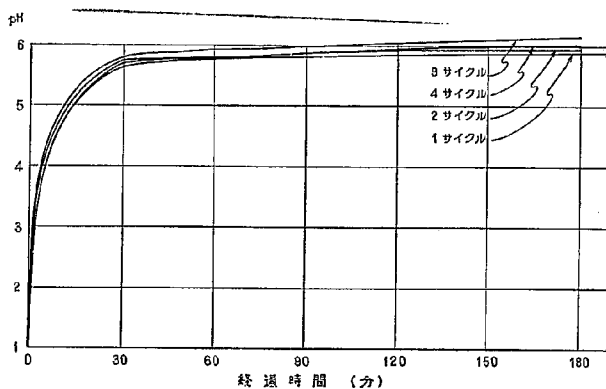


図-2.31 石灰石粒の静止法による中和状態 (人工排水 B を用いた場合)

る。このように硫酸および鉄の含有量が増加すればするほど静止法が利用出来る可能性は減少していた。この理由としては硫酸カルシウム（石膏）の析出と水酸化第1鉄および水酸化第2鉄の析出による石灰石表面の薄膜生成によって、石灰石の主成分たる炭酸カルシウムは溶解されなくなるためである。硫酸カルシウムは理論的には20°Cの水に2,980mg/lまで溶解されるが、それ以上の

濃度では白色の微粒子として析出して物質の表面に薄膜を形成する。このため〔2〕〔3〕で述べたと同様に、石灰石の場合でも排水中の硫酸イオン濃度が1,440mg/l以上に達すると硫酸カルシウムの析出によって障害をうけることになるので、このための対策をあらかじめ考慮する必要がある。水酸化第1鉄および水酸化第2鉄は共に水には難溶性である。排水中のpH値を上昇させるとまず硫

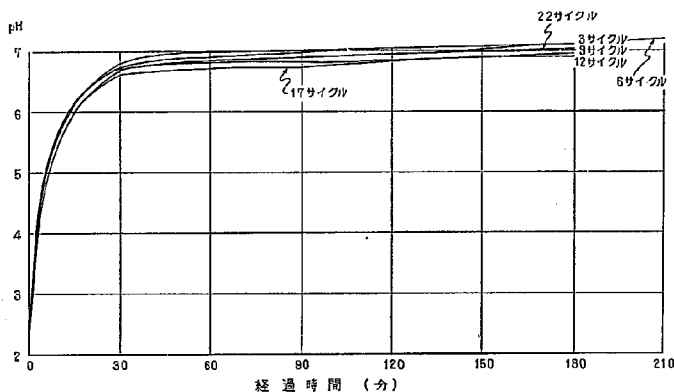


図-2.32 石灰石粒の静止法による中和状態（人工排水Cを用いた場合）

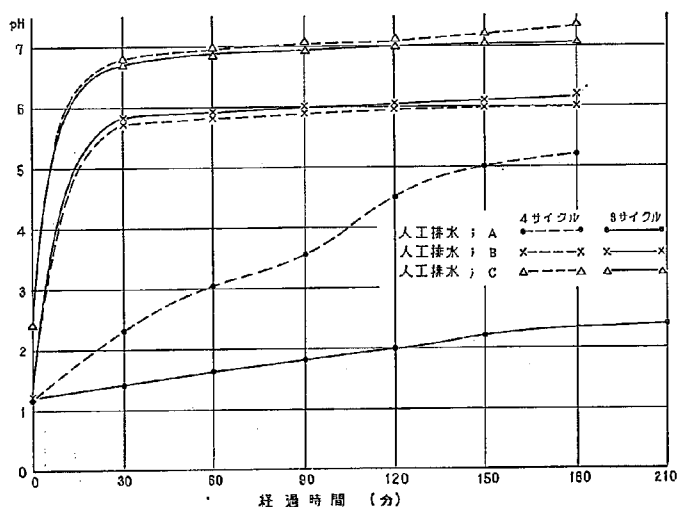


図-2.33 石灰石粒の静止法による中和状態の比較

酸第2鉄が水酸化第2鉄として析出を始め、次に硫酸第1鉄が水酸化第1鉄として析出を始める。pH7.0前後では含有されているすべての第2鉄塩と約1/2の第1鉄塩が水酸化鉄として析出され、硫酸カルシウムと同様に石灰石などの表面に付着されるものと考えられる。しかしながらこの石灰石の中和効果低下の要因として上記双方のいずれが大きな影響を与えることになったかはこの実験の結果のみでは明確にすることは出来なかった。

〔A-3〕 動的中和法

見掛け体積比が

石灰石：排水=1：1

となるように平均径約5mmの石灰石と試料とをポリエチレンびんに入れて密栓し、ボールミルミキサーで攪拌し、一定時間ごとにそのpH値を測定した。使用した排水は人工排水Aのみであり、1～4サイクル間について測定を行なった。測定結果は図-2.35に示す。実験結果の範囲では人工排水Aのように酸および鉄の濃度の高い排水においても1時間の接触時間でpH6.0となる成果を得ている。中和効果としては人工排水Bを用いた静止法の場合とほぼ同じである。このようにボールミルミキサーなどにより攪拌を行なった場合には石灰石粒が接触摩擦をうけ、硫酸カルシウムや水酸化鉄の薄膜を破壊するため、中和効果が顕著に改善される。

〔A-4〕 空気攪拌法

見掛け体積比が

石灰石：排水=4：1

となるように平均径約5mmの石灰石と試料とを円筒に入れ、この時の液面が石灰石層の1/2の高さになるようにする。円筒下部より空気を送り、石灰石が動かない程度に試料の攪拌を行なう。一定時間ごとに試料のpHを測定し、中和が終了したら液を抜き去り、石灰石はそのままの状態に保ち新しい試料を入れて同様の操作を繰り返すこととした。実験は人工排水：Aについてのみ行なったものであり、測定結果は図-2.36に示すとおりである。実験を行なった1～9サイクル間の測定結果によれば接触時間60分ではほぼ同一のpH値、すなわちpH7～7.5を示した。しかしながら接触時間15分ではかなり明確な差異が現われており、サイクル以後は回を追うにしたがって中和の効果は低下する傾向が認められた。このように空気攪拌法によれば人工排水Aのような高濃度の酸および鉄を含有する排

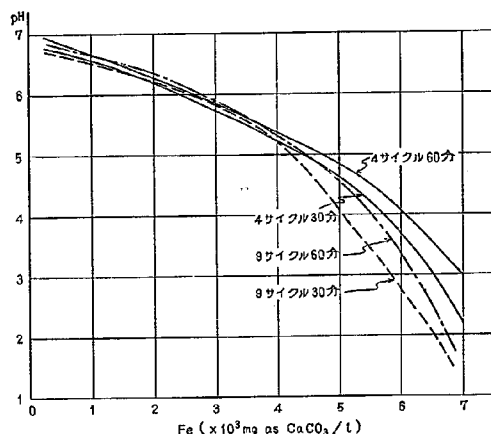


図-2.34 鉄の含有量と石灰石粒による中和度の関係

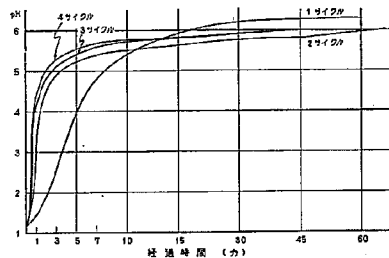


図-2.35 石灰石粒の動的中和法による中和状態 (人工排水Aを用いた場合)

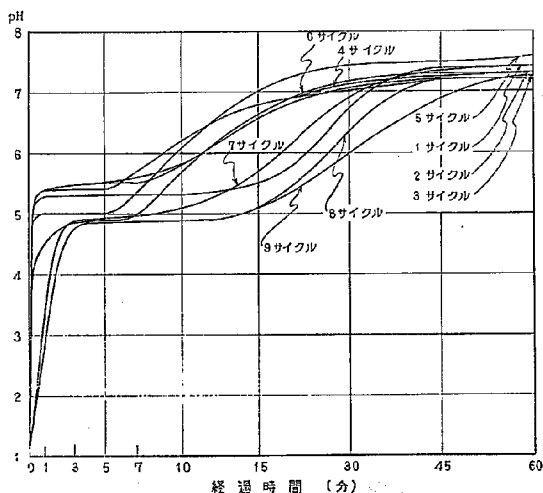


図-2.36 石灰石粒の空気攪拌法による中和状態 (人工排水Aを用いた場合)

水においても pH7 以上に中和処理を行なうことが可能であるが、先に述べたように石灰石が動かない程度の空気攪拌の場合には石灰石の表面に硫酸カルシウム、水酸化鉄などの薄膜が生ずるため、中和の効果は次第に低下していくようである。

〔A-5〕 粉末石灰石累加添加法

試料をマグネチック・スターラーで攪拌しながら粉末石灰石 (100メッシュ以下) を一定量づつ一定時間ごとに添加し、その中和曲線を求めた。人工排水 A の場合には比較として別に一級試薬の炭酸カルシウムを加えて同様の操作を行なった。人工排水 A、B、C に対する中和曲線はそれぞれ図-2.37、図-2.38、図-2.39 に示すとおりである。全体からみてこの方法は静止法よりは優れてお

り、最終の pH 値が人工排水 A の場合には 5.5、人工排水 B では 5.8~6.8、人工排水 C では 7.8~8.0 に達している。また炭酸カルシウム一級試薬を用いた場合には石灰石よりも優れた結果が得られている。このように粉末石灰石を用いて攪拌のみを行なった場合にはその処理水の pH 値が 1 時的に 5.0 前後となり、直徑約 5mm の石灰石粒で空気攪拌法を実施した場合に比べ、その中和の効果は低下することになる。これは排水中に含有される硫酸第 1 鉄が水酸化第 1 鉄に変化し、それが石灰石粉末に付着して中和の効果を減ずるためと考えられる。このようなことから炭酸カルシウムおよび石灰石粉末に硫酸第 1 鉄含有排水を加えてエアレーションを行なう別の実験を行なった。

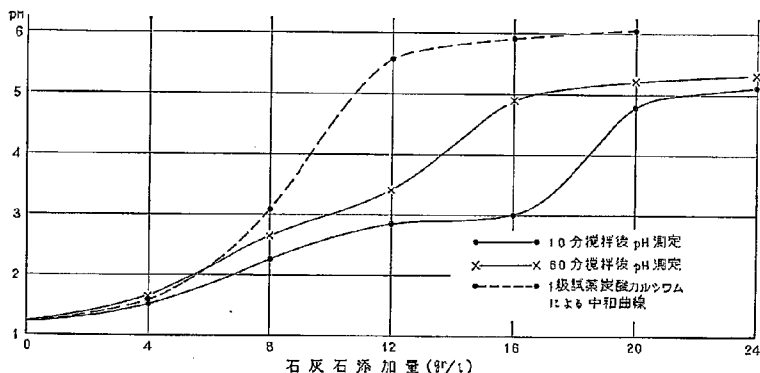


図-2.37 粉末石灰石 (100mesh 以下) および炭酸カルシウムを用いた場合の中和曲線の比較 (人工排水 A を用いた場合)

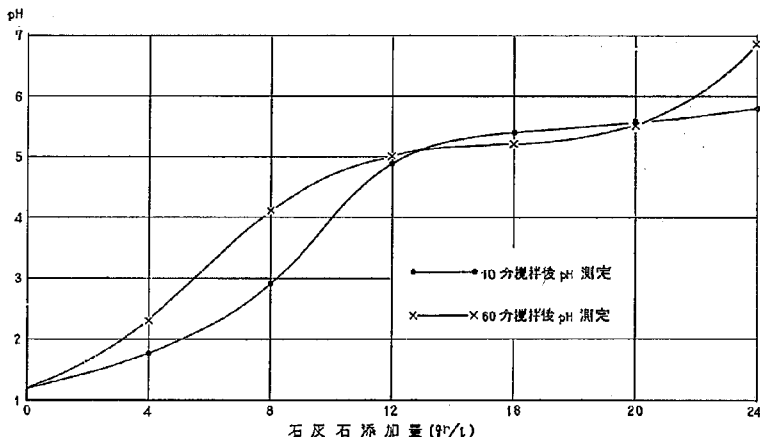


図-2.38 粉末石灰石 (100mesh 以下) を用いた場合の中和曲線 (人工排水 B を用いた場合)

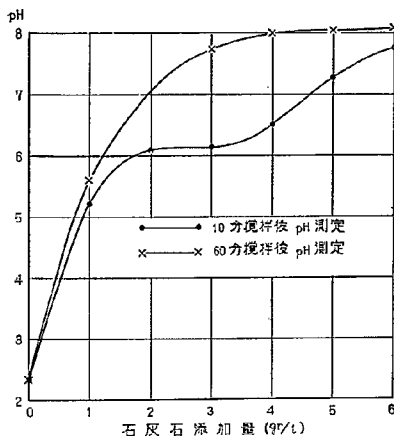


図-2.39 粉末石灰石 (100mesh 以下) を用いた場合の中和曲線 (人工排水 C を用いた場合)

〔B〕 炭酸カルシウムまたは粉末石灰石とエアレーションによる硫酸第 1 鉄含有酸性排水の中和のための室内実験

下記に示す仕様の硫酸第 1 鉄含有酸性人工排水を調整し、その 5~6ℓ を径 80mm のアクリル製樹脂筒に入れ、炭酸カルシウム粉末 または粉末石灰石を加えて図-2.40 に示すように下部より空気を送入してエアレーションを行ない、一定時間ごとにサンプリングして液の pH および残存第 1 鉄量の測定を行なうことにした。

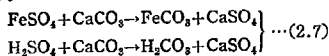
硫酸第 1 鉄含有酸性人工排水の組成

FeSO_4 1,134gr as Fe^{++}/ℓ (0.01995M FeSO_4/ℓ)

H_2SO_4 0.049gr as $\text{H}_2\text{SO}_4/\ell$ (0.001N)

pH 3.33

吹き込み空気量としては第 1 鉄を酸化するに要する理論量の 5 倍を 1 時間当たりについて加えることとし、添加炭酸カルシウムの量を変化させた場合の第 1 鉄による被膜の生成状態を調査することとしたものである。なお、石灰石 (炭酸カルシウム) の添加によって反応が次式のごとく進行すると考えてこの反応に要する石灰石 (炭酸カルシウム) 量を理論量としたものである。この量は上記人工排水 6ℓ について 12.6gr as CaCO_3 となる。



実験は次の 3 ケースについて実施した。

ケース (イ) 炭酸カルシウムの理論量を 3 回に分けて 1/3 ずつ添加した場合について (排水量 6ℓ につき炭酸カルシウム 12.3

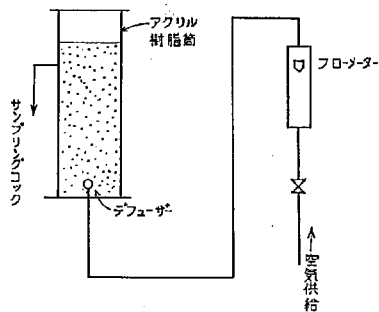


図-2.40 炭酸カルシウム (または石灰石粉末) とエアレーションによる中和のための実験装置

gr を 3 回に分けて 4.1gr ずつ投入し、エアレーションを行なった)

ケース (ロ) 炭酸カルシウムを理論量の 3 倍、最初に投入した場合について

(排水量 6ℓ につき炭酸カルシウム 36.9gr を最初に全量投入し、エアレーションを行なった)

ケース (ハ) 石灰石粉末 (100メッシュ通過) を大量に添加した場合について

(排水量 5ℓ, 石灰石粉末約 2ℓ とを充填してエアレーションを行なった)

これらケース (イ)~(ハ) の実験結果を取りまとめると図-2.41、図-2.42 に示すとおりである。両図のうちケース (イ) では炭酸カルシウム添加後 pH、溶存第 1 鉄含有量が急激に変化することが予想されるが、短時間間隔に採取した試料の分析は実施出来なかったため投入前後の区間は一応点線にて結ぶこととしたものである。以上の実験結果を総括すると下記のとおりである。

(イ) 炭酸カルシウムを理論量以上添加して処理すれば中和については pH 5.0 以上の処理水をうることが出来る。処理過程における pH 値の変動はほとんど無いと考えて差支えない。

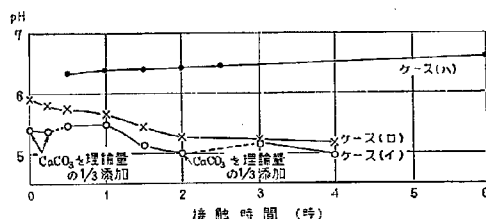


図-2.41 炭酸カルシウム (または石灰石粉末) の接触時間と pH 値との関係

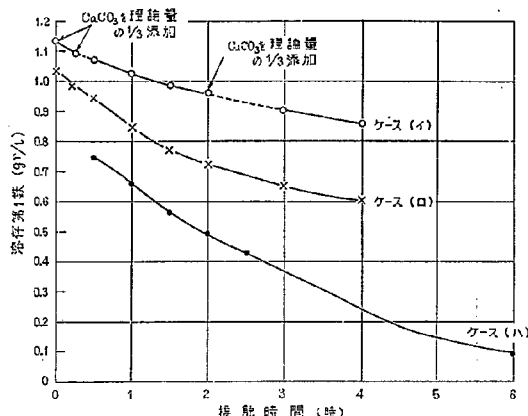


図-2.42 炭酸カルシウム（または石灰石粉末）の接触時間と溶存第1鉄との関係

(ii) 溶存第1鉄を除去するためには理論量よりもかなり多量な炭酸カルシウム（または石灰石）と空気を添加しなければならない。ケース(イ)の場合には他のケースに比べて好結果が得られているが、それでも溶存第1鉄の除去率を90%以上に保つためには5時間のエアレーション（溶存第1鉄を酸化するに要する理論空気量の25倍量）を要した。

(iii) 生成された水酸化第2鉄のフロックは炭酸カルシウム（または石灰石粉末）に付着し、この両者を分離するのは困難であった。上記(ii)で述べたように炭酸カルシウム（または石灰石粉末）は多量に添加しなければ好結果をうることは出来ないことから、未反応の炭酸カルシウム（または石灰石粉末）が多量に残留していることがわかる。これらは生成された水酸化第2鉄フロックとの分離が困難であれば、多量のスラッジが発生することとなる。

以上の諸点からみて溶存鉄を多量に含有する酸性排水における石灰石粉末とエアレーションによる中和処理は経済的にみて多くの難点を有し、実装に採用するのはむずかしいことがわかった。

〔C〕 工場群からの排水と家庭下水との混合液の静止法による現場実験

上記室内実験で検討したように処理場内での第2次中和のためとして検討を加えてきた石灰石粒による動的中和法、空気攪拌法、また石灰石粉末による攪拌法および空気攪拌法は溶存鉄の含有による障害をうけていずれもその採用に難のあることがわかった。静止法の場合にも〔A-2〕で述べたように人工排水を用いた実験によって多くの難点があることが見だされていた。しかしながら既設のマンホールや開渠などを利用して水質の均一化、

鉍酸酸度の中和などを目的とした第1次の中和が可能ならば、処理場内の中和のための施設の規模も減らすことが可能であり、維持管理費も軽減出来るかも知れないので現地にパイロットプラントを設置して実験を行なうことにした。図-2.43に示したフローシートと有するパイロットプラントを現地に設置して、樋の内部の下層5cmに径1.5~2.5cmの石灰石粒、上層3cmに径4~5cmの石灰石粒を充填し、下記の4ケースについて中和効果の測定を行なった。

ケース(1)……比較的低濃度の排水のみの場合の静止法による中和効果
(pH2.67, 鉍酸酸度188mg as CaCO_3/ℓ)

ケース(2)……中濃度の排水のみの場合の静止法による中和効果

(pH1.83, 鉍酸酸度1,375mg as CaCO_3/ℓ)

ケース(3)……比較的高濃度の排水のみの場合の静止法による中和効果

(pH1.10, 鉍酸酸度8,740mg as CaCO_3/ℓ)

ケース(4)……中濃度の排水：家庭汚水=3:1とした試料を用いての静止法による中和の効果

(pH1.97, 鉍酸酸度3,843mg as CaCO_3/ℓ)

ケース(1)~(4)についての実験結果はそれぞれ表-2.15, 表-2.16, 表-2.17 および表-2.18 に示すとおりである。特にケース(4)では家庭汚水も工場群からの排水と共に同一の管渠内に受け入れられることを考慮して、この両者が混合された混合液についても中和の効果を確認した。これらの実験結果を総括すると下記の通りである。

(i) 開渠延長を100m（接触時間として200秒前後）と仮定すると鉍酸酸度の中和度はケース(2)の排水が72.5%と最も好結果が得られたが、ケース(1)および(3)の排水においては中和度は50%に達せず、また家庭下水を混じったケース(4)の混合液では中程度は25%であり、その効果は余り期待出来ないことがわかった。

(ii) 接触時間を15~20分とした場合（開渠延長とし

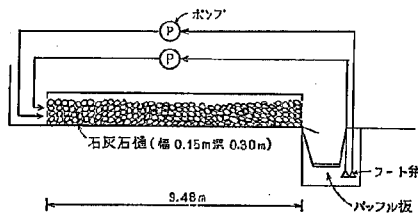


図-2.43 石灰石粒による中和のためのパイロットプラントフローシート

表-2.15 低濃度排水の静止法による中和効果

[ケース(1)]

項目 経過時間 (min)	pH	総酸度 (mg as CaCO ₃ /ℓ)	総酸の 中和度 (%)	接触時間 (sec)	開渠の必 要な長さ (m)
原排水	2.67	188	0.0	0	—
3	2.71	159	15.5	47	22
6	2.81	142	24.6	95	45
9	2.88	130	31.4	142	67
12	2.94	116	38.5	190	90
15	3.01	101	46.5	239	110
18	3.10	87	53.7	288	135
21	3.18	75	60.2	337	159
24	3.29	65	65.8	386	183
27	3.41	54	71.4	435	206
30	3.54	43	77.0	485	230
33	3.61	39	79.5	535	254
36	3.71	32	82.8	586	277
39	3.86	27	85.7	636	302
42	3.95	22	88.4	687	326
45	4.02	17	90.9	739	350
48	3.95	15	92.2	791	375
51	4.08	10	94.9	843	400
54	4.22	7	96.5	895	425
57	4.33	5	97.6	948	449
60	4.42	3	98.3	961	455

(注) 液量 開始前 277ℓ
終了時 245ℓ
実験時の表面流速 0.474m/sec

表-2.16 中濃度排水の静止法による中和効果

[ケース(2)]

項目 経過時間 (min)	pH	総酸度 (mg as CaCO ₃ /ℓ)	総酸の 中和度 (%)	接触時間 (sec)	開渠の必 要な長さ (m)
原排水	1.83	1375	0.0	0	—
3	2.04	900	34.5	43	24
6	2.22	723	47.5	87	41
9	2.38	545	60.4	131	62
12	2.54	425	69.1	176	83
15	2.70	362	73.7	222	105
18	2.85	294	78.6	268	127
21	3.02	260	81.1	314	149
24	3.17	226	83.6	362	171
27	3.33	198	85.6	410	194
30	3.44	162	88.2	458	217
33	3.54	106	92.3	508	240
36	3.59	102	92.6	558	264
39	3.62	89	93.5	608	288
42	3.70	77	94.4	659	312
45	3.72	69	95.5	711	337
48	3.75	60	95.6	764	362
51	3.82	49	96.4	818	389
54	3.87	44	96.8	873	413
57	3.92	—	—	928	440
60	4.00	29	97.9	984	466

(注) 液量 開始前 304ℓ
終了時 231ℓ
実験時の表面流速 0.474m/sec

表-2.17 高濃度排水の静止法による中和効果

[ケース(3)]

項目 経過時間 (min)	pH	総酸度 (mg as CaCO ₃ /ℓ)	総酸の 中和度 (%)	接触時間 (sec)	開渠の必 要な長さ (m)
原排水	1.10	8,740	0.0	0	—
3	1.25	6,590	24.6	51	25
6	1.38	5,750	34.2	103	51
9	1.44	4,910	43.8	155	77
12	—	—	—	208	104
15	1.49	4,460	49.0	262	130
18	1.54	4,280	51.0	317	158
21	1.58	4,120	52.9	372	185
24	1.60	3,890	55.5	428	213
27	1.62	3,720	57.4	485	242
30	1.64	3,600	58.8	543	270
33	1.65	3,520	59.7	602	300
36	1.63	3,430	60.8	662	330
39	1.68	3,310	62.1	722	360
42	1.69	3,260	62.7	784	390
45	1.71	3,180	63.6	847	421
48	1.73	3,110	64.4	910	454
51	1.73	3,020	65.4	975	485
54	1.76	2,980	65.9	1,041	519
57	1.76	2,910	66.7	1,108	552
60	1.77	2,850	67.4	1,177	586

(注) 液量 開始前 246ℓ
終了時 181ℓ
実験時の表面流速 0.498m/sec

表-2.18 中濃度排水：家庭汚水＝3：1なる

総合下水の静止法による中和効果

[ケース(4)]

項目 経過時間 (min)	pH	総酸度 (mg as CaCO ₃ /ℓ)	総酸の 中和度 (%)	接触時間 (sec)	開渠の必 要な長さ (m)
原排水	1.97	843	0.0	0	—
3	2.02	833	1.1	39	22
6	—	—	—	79	44
9	2.13	715	15.1	119	67
12	2.23	649	23.0	160	89
15	2.20	600	28.7	200	112
18	2.38	538	36.1	241	135
21	2.20	521	38.1	282	157
24	2.49	472	44.0	324	181
27	2.46	450	46.5	366	204
30	2.47	412	51.1	408	227
33	2.64	371	56.0	450	251
36	2.82	347	58.8	493	275
39	2.67	337	60.0	536	299
42	2.74	319	62.1	580	333
45	2.79	300	64.4	623	348
48	2.93	278	67.0	668	372
51	2.60	274	67.4	712	397
54	2.88	254	69.8	757	423
57	3.05	242	71.3	802	448
60	3.02	234	72.2	847	473

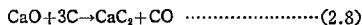
(注) 液量 開始前 375ℓ
終了時 323ℓ
実験時の表面流速 0.558m/sec

て500~600m)にはケース(1)および(2)の排水では硫酸酸度の中和度はほぼ100%に達するが、ケース(3)に示したような高濃度の排水では石灰石との長時間の接触によっても中和度は70%未満にすぎない。また家庭下水を混じったケース(4)の混合液でもケース(3)の高濃度排水とはほぼ同程度の効果しか期待出来ない。

このように石灰石による中和の効果は開渠延長が100m程度の場合には余り期待出来ず、接触時間を15~20分として開渠延長を500~600mとしても高濃度排水および家庭汚水混合下水について充分な中和を行なうことが出来ないことがわかった。また中和施設として装置化する場合においても実際に500m以上の距離をもつ石灰石充填の開渠を築造することは用地の関係からみて不可能であり、石灰石粒は第1次中和のためのアルカリ剤として採用するにはあまりにも難点が多いことが確認された。

(5) カーバイド滓を用いた場合の中和処理

カーバイドは石灰岩を無煙炭やコークスで焼成して製造される。すなわち1,900°C以上の高温で式(2.8)の反応をおこさせ、 $\text{CaC}_2\text{-CaO}$ の溶融物を造る。



製品カーバイドの品質は1kgのカーバイドが水と作用して発生するアセチレンの容量で表われ、純粋なカーバイドの場合には1kg当り15°C、760mmHg、乾燥状態においてアセチレンガス36ℓを発生することになる。工業用に用いられているものではカーバイド1kg当り290~300ℓのアセチレンガスを発生するものを1級品としている。⁸⁾ カーバイドの中の不純物はこの石灰石および無煙炭、コークスなどの原料からくるものであり、アセチレンの中にも少量が含まれることになるが主としてカーバイド滓や、使用後の水中に含まれたまま残留することとなる。それゆえカーバイド滓はその主成分の消石灰泥のほか水酸化鉄、珪酸、硫化物、硫酸イオンそれに燐、と素などの化合物が含まれることがある。アセチレンガス発生法には乾式法と湿式法がある。乾式法でアセチレンガスを発生させた残留物であるカーバイド滓は4~5%の水分を含有しているし、湿式法でアセチレンガスを発生させた残留物であるカーバイド滓は60~75%の水分を含有している。多量にアセチレンガスを消費する塩化ビニール製造工場などではアセチレンの使用量に比例してカーバイド滓が発生するのでその処分に関心しているのが現状である。前述のようにカーバイド滓はその主成分が消石灰であるため、これを酸性排水の中和のために使用することは理論上は可能であり、ほとんど輸送費程度の非常に安い価格で入手可能である。しかしカーバイド滓を酸性排水の中和に使用する際には2つの問題がある。その1は、カーバイド滓中の水分1ℓにつき約1ℓのアセチレンガスを含有していることであり、その2

はカーバイド滓の絶対乾燥固型物100gr当り0.5~1.5grの硫黄分を含有している場合があることである。「その1」に示した問題点は発生炉から廃棄された直後のカーバイド滓を使用することなく、しばらくの間野外に放棄されたものならばアセチレンガスの溶存量も減少するので中和剤として使用しても問題とはならないだろう。しかし「その2」に示した問題点は使用前に充分な調査を行なっておかなければならない事項である。この硫黄分はカーバイド製造の際に使用する無煙炭やコークスに由来するものである。すなわち、多くのカーバイドはその製造コストを低下させるため硫黄分をかなり含有している無煙炭などを材料としているために製品としてのカーバイド中に硫黄分が含まれることになる。このカーバイド滓中に含有する硫黄分は酸性排水と反応するとそのほとんどが硫化水素となってしまふ。

たとえば、いま工場群からの排水1m³当り消石灰換算で100grのカーバイド滓を中和剤として使用するならば、排水1m³につき0.53~1.6gr、容量に換算して0.35~1.05ℓの硫化水素が発生することになる。このため処理場に流入する排水量が多く、更にその水質が不良で中和のために多量のカーバイド滓が使用される場合には硫化水素の発生量が多くなるため、除害施設や下水処理場の維持管理に多くの障害を与えることとなりかねない。しかし、同じカーバイド滓の中にも硫黄含有量の低いものがある。表-2.19に示したカーバイド滓の分析結果のうち乾式発生炉からのカーバイド滓は共に硫黄分を0.7%含有している。一方、湿式発生炉からのカーバイド滓は水分の含有量が乾式発生炉からのものに比べて極端に多いが、硫黄の含有量は乾式発生炉からのそれに比べて1/15~1/20と非常に少ないものであった。このようにカーバイド滓のうちには表-2.19に示したように硫黄分の多いものと少ないものがあることが判明した。硫黄分の含有量が少ないものは酸性排水の中和のためのアルカリ剤として使用しても差支えないことはもちろんである。ただたえず硫黄分の少ないカーバイド滓を長期間にわたってアセチレンガスを多量に使用する製造工場が供給してくれるか否かが大きな問題となる。このためカーバイド滓を中和のためのアルカリ剤として使用する除害施設や下水処理場などにおいては次のような注意が必要である。

(a) カーバイド滓を取得する際にはいつも硫黄含有量を検査して、硫黄含有量が比較的多い期間内はその入手を制限して消石灰などと混合して使用し、硫化水素発生の一定量以上の増加を防ぐよう心がけること。

(b) 管渠内での中和にはカーバイド滓をアルカリ剤として使用しないこと。この場合には硫黄分の少ないカーバイド滓を利用する時でも下水管渠の保守のための作業員の健康管理のうえで問題があるばかりでなく、マン

表-2.19 カーバイト滓の分析値

(単位は %)

工 程 別 試 料	乾 式		湿 式				
	A	B	C	D	E	F	G *
分析年月日	—	—	41. 3.22	41. 3.22	41. 3.22	42.10.28	42.10.28
水分含有率	3.39	5.20	9.03	33.49	41.86	3.41**	2.74
450°C 灼熱減量	—	—	9.45	0.84	2.47	27.80	5.18
900°C 灼熱減量	—	—	27.21	20.35	16.78	10.08	26.54
SiO ₂	1.31	16.8	1.92	1.04	1.23	1.48	1.92
P ₂ O ₅	—	—	検出されず	〃	〃	〃	〃
SO ₃	0.51	0.0	0.37	0.25	0.21	0.09	0.41
S	0.7	0.7	0.04	0.05	0.04	0.02	0.05
Fe ₂ O ₃	1.14	1.6	0.73	0.39	0.31	0.10	0.22
CaO	69.0	59.8	59.46	38.62	37.50	46.34	67.62
MgO	0.09	12.1	痕 跡	〃	〃	〃	〃
酸 消 費 量	—	—	17.76	4.28	14.59	60.93	86.53
CO ₂	—	—	7.71	18.86	0.57	—	—

注 * GはK化学KKで人工的に乾燥したもの。

** もともとは湿潤状態のものであるが分析時には乾燥状態になっていた。

ホール上部側壁やマンホール蓋など防蝕塗装を行っていない部分が腐蝕される可能性がある。

(c) 除害施設や下水処理場などで中和用アルカリ剤としてカーバイト滓を使用する際には反応槽を屋内に置き、反応槽から発生した硫化水素ガスなどは強力な換気装置によって大気中に充分拡散出来るような処置を講ずること。

(d) 消石灰使用時よりも汚泥の発生量はかなり増加することがあるため汚泥関係の施設の設計においてはカーバイト滓中に含有する消石灰以外物質の含有量にも留意し、汚泥発生量の見積りを行なう際には必要に応じて不純物含有量を加算するなどの処置をとること。

(e) カーバイト滓中に含有する水分に溶解するアセチレンガスは中和反応によって排水中のCODを増加させることになる。このため中和のみまたは中和と沈殿によって河川に直接に放流する場合にはその使用が適さないことがあるかも知れない。このようなケースでの使用においては事前に充分の検討を加えておく必要がある。

本工場群からの排水の場合には表-2.19の右側に示したカーバイト滓の長期にわたっての入手が可能であり、排水は共同除害施設で中和沈殿処理を行なった後、将来は寝屋川南部流域下水道管渠に受け入れられる予定なので、共同除害施設内での中和のためのアルカリ剤として使用することが出来ると判断した。その中和効果も石灰石粒やその粉末に比べて相当に優れており、消石灰の中和効果に類似するものである。

それゆえ反応時間が極端に長時間にわたるものでなければ実際において充分に使用出来るものである。

カーバイト滓をアルカリ剤として使用した場合の中和のための実験は表-2.14に示した8種類の試料を用いて行なったものであり、苛性ソーダを用いての中和滴定曲線はすでに図-2.27、図-2.28および図-2.29に示したとおりである。各試料について苛性ソーダの中和滴定曲線をもとにして中和のために必要と推定される量のカーバイト滓を使用して反応時間-pH曲線を求めた。これは図-2.44ないし図-2.52に示すとおりである。なお図-2.49を除く他の図は表-2.19に示したカーバイト滓の試料のうちFを使用して作成したものであり、また図-2.49はドライヤーで乾燥させたカーバイト滓を用いた。それゆえ、図-2.48と図-2.49は同一試料について湿潤状態のカーバイト滓を使用した場合と乾燥状態のカーバイト滓を使用した場合の比較を示したことになる。これらの実験結果を総括すると下記のとおりでである。

(i) pH2.0以上の試料では中和反応は5分以内で終了する場合が大部分をしめ、pH2.0以下の試料でも中和反応の大部分は15分以内に終了している。

(ii) pH2.0以下の試料でカーバイト滓をやや過剰に加えた場合には10分以上経過してからpH値が急に上昇しているが、これは硫酸第1鉄の中和のために過剰のアルカリ剤が消費されたためと解される。

(iii) 図示した数値はカーバイト滓中に含有する消石灰の量で示しているがpH3.0前後の試料では苛性ソーダの中和滴定曲線とはほぼ一致する結果が得られた。しかしながら排水のpH値が低下するにしたがって苛性ソーダに比べて多量の石灰分(すなわちカーバイト滓の使用量)を必要とするようになる。このことは第2章で述べ

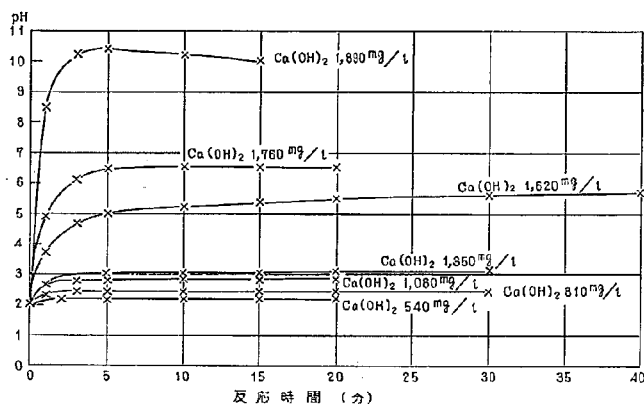


図-2.44 カーバイド滓による反応時間—pH 曲線 [表-2.14の試料No.Ⅱの場合]
Ca(OH)₂ 溶液濃度 13.5gr/l

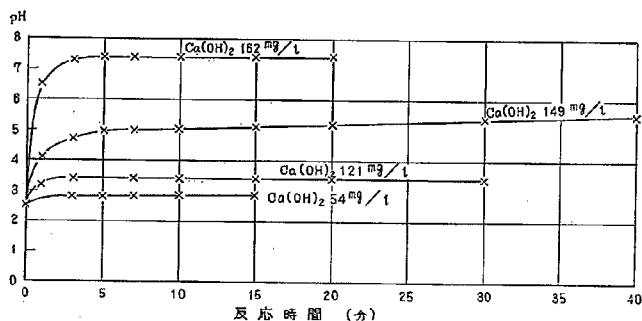


図-2.45 カーバイド滓による反応時間—pH 曲線 [表-2.14の試料No.Ⅲの場合]
Ca(OH)₂ 溶液濃度 13.5gr/l

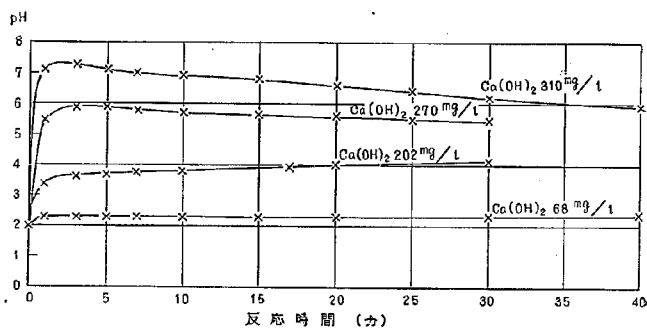


図-2.46 カーバイド滓による反応時間—pH 曲線 [表-2.14の試料No.Ⅳの場合]
Ca(OH)₂ 溶液濃度 13.5gr/l

た消石灰の場合でも同様であったが、カーバイト滓の場合にも同様に、未反応の粒子が残留するためと推定される。

(iv) 図-2.48 に示した湿潤状態のカーバイト滓と図-2.49 に示した乾燥状態のカーバイト滓とを使用しての比較では顕著な差異は認められなかった。しかしながら乾燥状態で入手したものの方がカーバイト滓の使用量としてはやや減少しうるのである。

このようにカーバイト滓による中和反応は消石灰のそれとほぼ相似なものとなることがわかった。これは前記(a)~(e)に記載したような硫化物溶存アセチレンガスによって生ずる障害を排除するような解決策を講ずれば実装機における中和用アルカリ剤として使用出来ることを示したものである。しかしながら消石灰もカーバイト滓もその主成分は水酸化カルシウムであることからカーバイト滓を中和用アルカリ剤として使用する際には消石灰使用の場合と同様の短所をもつことになる。消石灰使用の短所としては〔2〕(3)にて考慮した下記のようなものであった。

- (イ) 反応時間をかなり長く要すること。
- (ロ) 未反応の粒子が残留するため苛性ソーダに比べてその使用量は増加すること。
- (ハ) 多量に使用する場合には硫酸カルシウムが析出して汚泥量が増加する可能性があること。

カーバイト滓を用いた場合にも(イ)(ロ)の短所は石灰と同様に施設の設計のうえで留意しておかなければならない問題である。(ハ)の問題点についても消石灰とカーバイト滓は共に硫酸カルシウムの問題をかかえていることになる。それゆえ理論的には pH2.0 以下、または硫酸イオン 1,440mg/l 以上を含有する硫酸酸性の排水を処理する際には硫酸カルシウムが析出することになる。この硫酸カルシウムの溶解度は比較的高く 20°C の水に対して 2,980mg/l になるといわれているが、本工場群からの排水のように廃酸のほか硫酸第 1 鉄などの塩類を多量に含有する排水の場合では中和処理後の硫酸カルシウムの溶解度は純粋な水の場合と異なることになると予想される。このため現地から採取した高濃度排水、中濃度排水および低濃度排水を用い、中和用アルカリ剤として消石灰を用い、カルシウムの溶解度を求める実験を行なうこととした。

実験は各濃度の排水に消石灰の粉末をマグネチックス

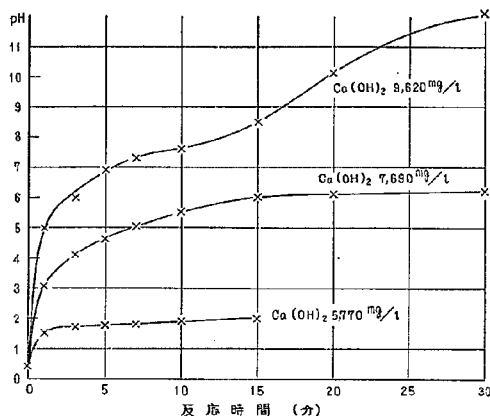


図-2.47 カーバイト滓による反応時間—pH 曲線
〔表-2.14の試料No.Vの場合〕
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液濃度 96.2gr/l

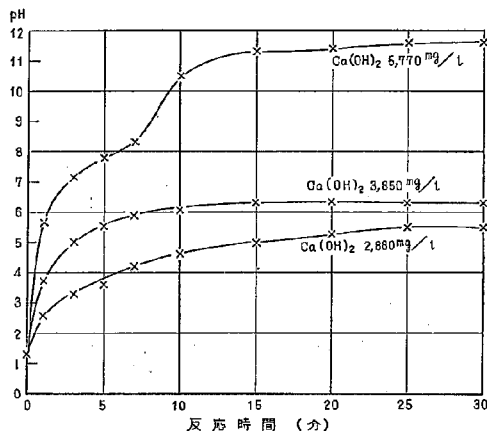


図-2.48 カーバイト滓による反応時間—pH 曲線
〔表-2.14の試料No.VIの場合〕
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液濃度 96.2gr/l

ターラーで攪拌しつつ添加し、その pH 値を約 10 に調節した後約 10 分間攪拌を継続した。そして鉄が水酸化鉄として沈降した後、定性濾紙を用いて濾過し、その濾液のカルシウムイオンの測定を行なったものである。なおカルシウムイオンの分析方法としては修酸カルシウム沈殿分離後、過マンガン酸カリにて滴定する方法を用いた。⁸²⁾ 表-2.20 には 3 種の濃度の排水についてフロックこみの pH、濾紙で濾過後の上澄水の pH、上澄水に残留する第 1 鉄イオン、カルシウムイオン、および硫酸カルシウム濃度を示している。また表-2.21 は中濃度排水について

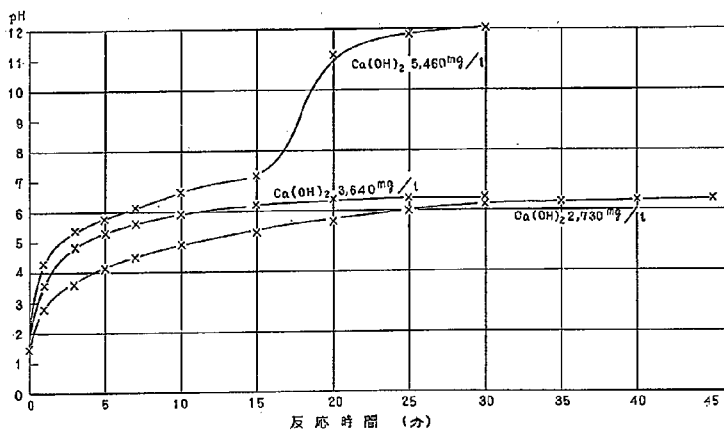


図-2.49 焼成乾燥状にしたカーバイト滓による反応時間—pH 曲線 [表-2.14の試料No.VIの場合]
 Ca(OH)_2 溶液濃度 91gr/l

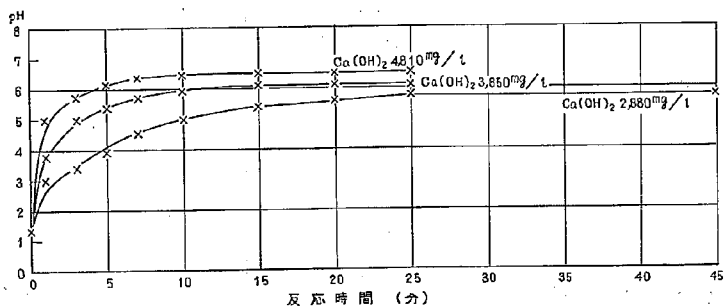


図-2.50 カーバイト滓による反応時間—pH 曲線 [表-2.14の試料No.VIIの場合]
 Ca(OH)_2 溶液濃度 96.2gr/l

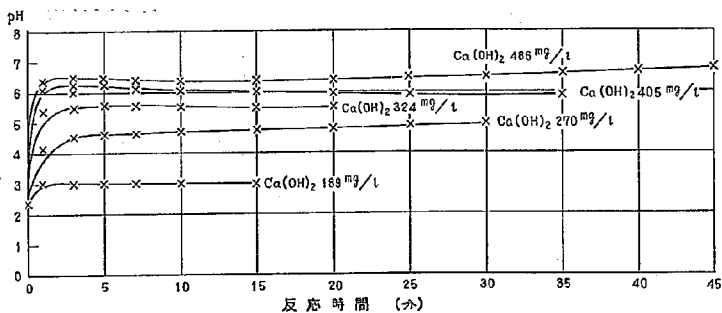


図-2.51 カーバイト滓による反応時間—pH 曲線 [表-2.14の試料No.IXの場合]
 Ca(OH)_2 溶液濃度 13.5gr/l

添加する消石灰量を変化させた時の pH, 上澄水中のカルシウムイオン, および硫酸カルシウム濃度を示したものである。表-2.20 からわかることは上澄水中のカルシウムイオンおよび硫酸カルシウムの最高の濃度はそれぞれ 1,320mg/l, 4,490mg/l に達していること。すなわち硫酸カルシウムの溶解度は本排水のような場合には純水における理論値よりも相当高いものとなることがわかった。このため表-2.21 に示したように中濃度排水について pH を変化させた場合にその上澄水中に含有するカルシウムイオンおよび硫酸カルシウムの濃度を調べることにしたものである。この結果溶解度はカルシウムイオンとして 1,375mg/l, 硫酸カルシウムとして 4,670mg/l に達する場合もあることを知った。しかしながら表-2.20 に示した高濃度排水では理論値に比較的近似の結果が得られているが、この場合にはフロックこみの pH 値と上澄水の pH 値との差異が非常に大きくカルシウムが排水中で攪拌不良などによって完全に溶解していなかったものと推察され、理論値に近似的結果が得られたのは単なる偶然と考えられる。低濃度排水では当然のことながら中和に要する消石灰の量が少量ですむためカルシウムイオンの濃度も他に比べて低くなっている。以上のことから消石灰で中和後の処理水に残留するカルシウムイオンは硫酸カルシウムとして 4,500mg/l 程度になると考えて差支えないものである。このようなことから消石灰またはカーバイト滓を中和剤として用いる場合には排

表-2.20 濃度の異なる 3 種類の排水を消石灰を用いて pH を約 10 に調整した場合のカルシウムおよび硫酸カルシウムの溶解度

排水の濃度	フロックこみの pH	上澄水の pH	Fe ⁺⁺ (mg/l)	Ca ⁺⁺ (mg/l)	CaSO ₄ (mg/l)
高濃度	9.80	6.15	31.4	905	3,080
中濃度	9.98	9.13	6.6	1,320	4,490
低濃度	9.98	9.70	19.6	441	1,500

表-2.21 消石灰添加量をかえ pH を変化させた場合のカルシウムおよび硫酸カルシウムの溶解度

排水の濃度	消石灰添加量 (gr/l)	フロックこみの pH	上澄水の pH	Ca ⁺⁺ (mg/l)	CaSO ₄ (mg/l)
中濃度	2.50	8.62	6.10	1,190	4,050
	2.53	9.82	8.95	1,350	4,600
	2.60	10.60	9.46	1,375	4,670
	2.80	11.58	11.30	1,290	4,390

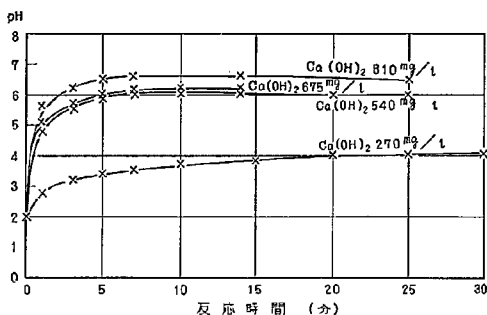


図-2.52 カーバイト滓による反応時間—pH 曲線
[表-2.14 の試料 No. X の場合]
Ca(OH)₂ 溶液濃度 13.5gr/l

水中の硫酸イオンが 3,170mg/l 以下ならば硫酸カルシウムの析出なしに中和処理を行ないうる可能性があることがわかった。

(6) 中和のための施設の設計について

通常用いられている酸性の工場排水の中和剤として苛性ソーダ、ソーダ灰、消石灰がある。中和の目的のためには反応が急速に進行する苛性ソーダやソーダ灰を使用するのが好都合であるがその価格が高いためすべての工場排水の中和処理のために使用出来かねるものである。それでも〔2〕で述べた中小企業団地からの工場群からの排水を受け入れる下水処理場の場合では酸性の工場排水を排出する工場群についてはあらかじめ工場単独の中和処理装置を設置させるので、下水処理場ではこれら中和処理装置の事故や取り扱いのミスなどによって未処理の排水が下水管渠に排出された不慮の事態のみを考慮すればよいことになる。このような場合には苛性ソーダを利用する方が所要設備費が極端に軽減されるので、かえって経済的であり、維持管理も容易となるのでその方が得策であるといえるだろう。

しかしながら本地区のように常時濃度の高い酸性排水を排出する工場群が存在し、その排水を 1 か所に集めて中和処理を行なうケースでは建設費が多少高価なものとなっても、今後継続的に行なわれるアルカリ中和剤の購入費をなるべく軽減するように考えるべきであろう。このような場合にはまず採用出来るアルカリ中和剤を選定し、それについて自動または半自動制御が可能か否かを検討することになる。わが国で入手出来るアルカリ中和剤として最も一般的なものは消石灰であり、これはいずれの地域においても簡単に入手出来る。消石灰を中和剤として使用する場合の欠点としてはすでに述べたようにその水溶液を調整するのに手間がかかり、そして溶解、攪拌、注入などの施設の建設費に多額の経費を要するこ

と、図-2.13ないし図-2.17に示したように反応が終了するに15分間程度を要するかなどであった。最も問題となる価格については大口の購入の場合には1kg当り6円前後といわれており、その価格は苛性ソーダ利用の場合の1/5~1/6である。このように消石灰は苛性ソーダに比べると非常に安価に入手出来るものであるが、それでも腐蝕を多量に含む排水を処理するには中和剤の購入のために多額の出費を要することになる。いま図-2.21ないし図-2.26に示したpH自動記録結果からみて平均のpH値を2とすると中和に要する消石灰量は硫酸の理論量のみを考えても1,090mg/lを要することになる。

(実際には多量の硫酸第1鉄を含有するのでこれよりも数拾パーセント増加することが予想される。そしてカーバイト滓を用いて中和した図-2.44の結果では中和に要したカーバイト滓は消石灰に換算して1,760mg/lとなった。)そして計画中の共同除害施設に流入を予想されるすべての工場群からの計画排水量は1日当り18,000m³となるから消石灰の所要量は1日当り19.6ton、その価格は1日当り117,600円に達する。前記調査結果によれば工場群の多くは日曜日、祭日を問わず操業しているので、年間の消石灰購入金額は年間当り4,300万円に達する。このため中和処理を消石灰を用いるよりも安価に行ないうる方法があるか否かの検討を行なったものである。そして消石灰より安価になると推定される石灰石とカーバイト滓について調査を行なったものであり、その結果は前節(4)および(5)において述べたとおりである。

調査結果から、石灰石は本排水の中和剤として不適当であるが、カーバイト滓については硫酸含有量の少ないものを選び、かつその取り扱いに注意すれば中和剤として利用可能であることがわかった。表-2.19に示したK化学の湿式カーバイト滓は硫酸含有量も少なく、現在すでに金属表面処理工程をもつ数社で排水の中和用薬剤として取り引きされているといわれている。このためK化学では工場内にフラッシュドライヤーを設置してそのカーバイト滓を乾燥したうえ販売する計画をたてて実験を行なっている。この表-2.19に示したカーバイト滓の分析値のうちGはフラッシュドライヤーによって乾燥して得られたものである。このようなことからK化学のカーバイト滓は3~42%の水分を含有する状態でも購入出来るし、またK化学で人工的に乾燥させたものを購入することも可能である。前節(5)にて述べたように実験の結果からは使用上についての両者の優劣はほとんど見いだされていない。購入価格は運賃を含めて1ton当りにつき水分含有カーバイト滓が約1,000円、ドライヤーによる乾燥品が約3,000円になると推定される。ドライヤーによる乾燥品は価格が3倍とはなるが、カーバイト滓含有水

分中の溶存アセチレンガスが空気中に飛散するし、また硫酸の含有量もいくらか減少することが予想されるのでドライヤーによる乾燥品を購入し使用することが望ましい。カーバイト滓の石灰含有量はCa(OH)₂に換算して80~90%であるから乾燥品を購入する場合でもCa(OH)₂100%換算で1ton当り3,300~3,800円となり、消石灰の1ton当りの購入価格6,000円に対して約4割減の価格で購入出来ることになる。そして年間のアルカリ中和剤購入費を消石灰利用の場合に比べて1日当り約47,000円、年間については約1,720万円軽減することが可能となる。このようなことから共同除害施設で使用する中和剤としてカーバイト滓を利用することとして必要な中和装置を設計することとしたものである。

カーバイト滓を用いる中和装置は消石灰を中和剤として用いる場合と大差ないものであるが、次の点に留意して設計を行なわなければならない。

(a) カーバイト滓の硫化物分が増加した場合には必要に応じて消石灰を混入出来るようにすること。

(b) 乾燥カーバイト滓を溶解させる場合にはその溶液中の消石灰濃度が各溶解槽ごとについて異なることになるかも知れない。各槽ごとの消石灰濃度になるべく均等になるよう、たとえば比重計による消石灰濃度の検定を行なう装置の設置を要する。

(c) 工場群からの排水にカーバイト滓溶液を加えたときには、カーバイト滓溶液中に含まれる硫化物が硫化水素ガスとして大氣中に発散する可能性がある。この硫化水素ガスは猛毒であるため強力な換気装置を設置して室内より直ちに排出させることが必要である。

(d) カーバイト滓の反応時間は図-2.44ないし図-2.52に示すとおりであり、約15分間を要する。中和処理の方法として回分式と連続式が考えられる。いずれの場合でも一度の薬剤注入によって完全な中和を成就することは困難であり、少なくとも2回に分けて薬剤を注入した方がよい。

(e) 平均化池(Equalization Ponds)を設置すればその容量に応じてある時間内における工場群からの排水の水質をほぼ均一なものとする事は可能である。しかし排水中に含有する浮遊物が平均化池底部に蓄積されるためそのスラッジの除去が非常に困難となる短所をもつことになる。

(f) 中和処理施設として回分式を採用した場合には排水量の連続計量を必要とせず、反応槽内に30分以上の滞留を許容出来るならば、比較的精度よい中和が可能である。だがその反面において反応槽から中和の終了した排水を取り出すため連続式に比べて高い水位差を必要とする。また中和を精度よく行なうためには反応槽内に滞留させる時間も長くなるので、建設費、維持費とも連続

式に比べて高額となる。

(g) 中和処理装置として連続式を採用した場合には、回分式の短所が長所となり、逆にその長所が短所となる。すなわち連続式では、回分式のような高い水位差を必要としないうえに、反応槽の個数または総容積をも減少させることが出来るが、その反面排水量を電磁流量計などによって連続計量を行ない、一方では排水の水質に適した薬剤の注入率を求め、両者の積から注入を要するカーバイト滓の量を知ることになる。この方法は薬剤の注入率の設定と演算のための時間が排水の反応槽への流入の時間と等しくならなければならない。同等の精度を保つことは出来ない。実際には排水量によって反応槽への到達時間は異なることとなるため、平均化池を設けない限りはこのタイムラグを完全に避けることは困難である。一方、平均化池を設ける場合には(e)にて述べたような欠点が生ずることになる。それゆゑ平均化池を設けずに反応槽の容量を大きくとって時間のおくれをカバーするようにするならば、その処理効果を回分式に近づけることが出来ると推察される。

(h) 排水中のカーバイト滓の注入率を設定するためには下記の3法が考えられる。

(イ) あらかじめ多くの中和滴定曲線を求め pH とアルカリ剤注入量との関係求めておく。反応槽前に pH 計を設置し、pH を検出することによってアルカリ剤注入率を設定し、これに相当するカーバイト滓を反応槽に投入する。

(ロ) 工業用連続自動滴定器を用いて苛性ソーダを用いて連続中和滴定を行ない、中和に要した苛性ソーダの量に相当するカーバイト滓を反応槽に投入する。

(ハ) サンプリング系を設けて連続的に少量の試料をサンプリング系内の小型反応槽に送水する。反応槽では苛性ソーダを用いて中和を行なって必要な苛性ソーダ注入率を求める。中和の終了は pH メータの検出値によって判断するが、アルカリ剤必要量は中和に使用した苛性ソーダの量から求め、これに相当するカーバイト滓を反応槽に投入する。

(イ) 前項に述べたもののうち、(イ)の方法は最も簡単であるが精度の点で問題がある。本排水の場合にはアルカリ剤との反応後の pH が過小となる場合ではコンクリート構造物に損傷を与える可能性を有すること。また pH が高過ぎる場合には沈殿汚泥が増加することが予想されるので設定されるべき pH 値の範囲は 7.0 を中心とする比較的狭い範囲にならざるを得ない。本法を採用するのは工業用 pH 計の電極の維持の点でも難点がある。岸本、松下によれば CaSO_4 、 CaCO_3 などの沈殿を生成するプロセス、あるいは濃厚溶液で結晶を析出しやすいプロセスにガラス電極を使用するとガラス膜にコーテン

グが起り、電位こう配が次第に下り、応答速度が低下し、また不斉電位差も大きくなっていく。また比較電極の被覆部に沈殿物が付着すると液間電位差が大きくなり、見掛けの不斉電位差が大きくなっていくといわれている。³³⁾ 電極のコーティングを防止する方法として試料液に水を噴射してやる方法があるが、これを適用出来るケースはごく限られたものである。

(j) 項(h)に述べたもののうち(ロ)の方法は既成の分析計を用いる方法である。この種の分析計は最近わが国でも製造されるようになったし、優秀な製品が輸入出来る状態にある。ただこの方法は分析計内部が比較的細い管や弁で接合されており、本排水のように多量に浮遊物などを含有する場合には閉塞の問題がある。このような分析計では滴定のための試薬は Float Valve 付の Head Tank により水位調節され、毛細管を通して試料に加えられる。この毛細管による滴定量は Poiseuille の法則に従う。³⁴⁾ すなわち

$$\text{滴定量} = \frac{KPD^4}{VL} \dots\dots\dots (2.9)$$

ただし K: 常数

P: 圧力

D: 毛細管の直径

V: 滴定に使用する溶液の粘性

L: 毛細管の長さ

で表わされる。滴定量は圧力に比例するので毛細管の直径と長さが一定であり、温度が与えられるならばその溶液の粘性値も与えられることになるので、非常に精度の高い測定が可能であるといわれている。

(k) 項(h)に述べたもののうち(ハ)の方法は本排水の中和処理機構として特別の考慮をはらったものであり、(イ)(ロ)の折中案である。この方法では図-2.53 の下段に示すように排水の一定量 ($4\text{m}^3/\text{分前後}$) を連続的に送水する。一方苛性ソーダ溶解槽および Head Tank を製作し、Reciprocating Pump によって排水中に苛性ソーダを注入する。苛性ソーダによる中和反応は第2節で述べたように非常に早く終了するので、場合によっては図示のような反応槽を特別に必要としないかも知れない。中和反応終了後の pH の検出は工業用 pH メータにより行ない、この pH の検出値が設定値よりもずれている場合には Reciprocating Pump により苛性ソーダの圧送量を変化させるようにしている。Reciprocating Pump のストローク数、シリンダー容積の変更などの物理量から排水の中和に要するアルカリ剤の必要量を求める。一方流入する排水量は電磁流量計などの計量装置で測定出来るので、計量およびアルカリ必要量双方からの信号を演算器に入れ、排水中に注入を要するカーバイト滓溶液の必要量を算出し、カーバイト滓溶液注入用の Reciprocating Pump の設定および運転を行なうこと

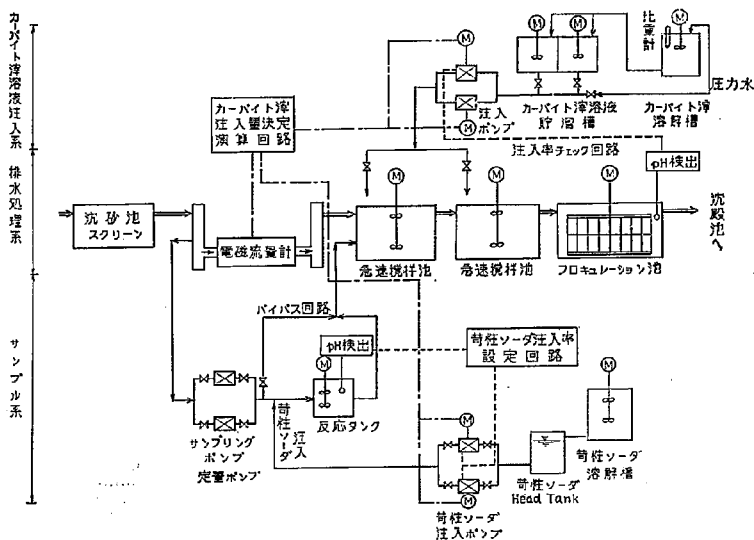


図-2.53 中和装置のフローシート

が出来る。この方法では苛性ソーダの注入のために Reciprocating Pump を使用するので閉塞の心配が少なく、かつ使用される工業用 pH メータは苛性ソーダによって中和反応があらかじめ設定した範囲内で行なわれているか否かをチェックするのに利用されるものであり、検出された pH 値よりアルカリ中和剤の注入率を設定するのに比べて精度のよい pH 制御が可能である。そして pH 検出系においても苛性ソーダをアルカリ剤として使用しているためにコーティングの心配も起らないという利点がある。

上記の各項を検討して本排水の中和処理フローシートとして図-2.53の上中段に示す方式が最も適当したものであると考えられた。しかしながら本方式を採用する場合には配管の延長が長くなるため(8)に述べたようにサンプリングの遅れが生ずる。この遅れをカバーする方法としては pH のサンプリング系と同様に伝達速度を大きくして検出系には途中より分岐して必要な量だけを通過させ、残りはバイパスさせる方法をとることが出来る。³⁹⁾ このように伝達速度を大きくとり、更に反応槽の容積を大きくすることによってサンプリング系と実処理系の pH 値を他の方式に比べてより近似させると共に、長期間にわたって安定した装置全体の運転を確保出来ると考える。

〔4〕皮革工場群からの排水の中和処理

(1) 各工場における排水源と廃棄物

川西市火打には中小合わせて約90の皮革工場群が存在

し、これらの工場群からの排水は獣毛、皮下脂肪、獣皮の小片などのほか、工場内での皮革処理過程で使用される石灰、クロム、染料、その他の薬品類をも多量に含有している。従来、これらの工場群からの排水は農業用排水路に排出された後猪名川などに流入されていたが、工場数が比較的少なかった当時はその被害も目立たず、無処理のまま排出することを黙認されてきた。しかし第2次大戦後には工場数も増え、それにとりも生産量も増加して、工場群からの排水量を増大させることとなった。排水量の増加とともに水稲などの農作物の被害も目立つようになり、更に猪名川下流部においては豊中市、尼ヶ崎市などの上水道源および工業用水源に対して相当の影響を与えるようになってきた。このため農業用水利用者および猪名川下流部の地方公共団体から、これらの工場群からの排水を処理し、その水質を改善したうえ放流して欲しいとの要望は非常に強いものであった。また工場群からの排水はこの地域に居住する住民に対しても有形無形の被害を与えてきた。これは排水が上記のように農業用排水路に排出されているが、これらの用排水路は農業用の目的であるためこう配が非常に緩やかで、排水中に多量に含有する浮遊物が水路底部に沈積して通水断面積をせばめて、降雨時に溢水する危険性をはらんでいる。このほか排水中に含有する有機性浮遊物が嫌気性に分解されて悪臭を放つことも多い。これらの水路の数箇所には荒目のバースクリーンが設置されており、狭雑物を1日に1度の割合で掻き上げている。また水路底部に

前記のように多くの工場群では17日間かかって原皮から製品を仕上げているが、その大部分は原皮の水漬けおよび石灰漬を行なう期間である。処理工程では原皮に充分の水分を与えた後石灰液に浸して脱毛しやすい状態とし、その後染毛、皮革鞣、脱灰、ビッキング、グラムなめし、色染などを行なっている。このうち水漬容器、石灰漬容器および木製回転ドラムによる水洗の際に生ずる排水はその量も、含有する浮遊物および有機物濃度も高いものであった。工場群のうちの大部分ではこの作業は早朝に行なわれるため、朝のうちは排水量も多く、かつ悪質なる水質のものも排出している。クロムなめし工程では重クロム酸ソーダ、硫酸、ハイポなどの薬品が使

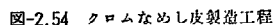


表-2.23 水 質 試 験 成 績

採 水 場 所 川西市出在家様ノ本1の1
採水年月日 昭和 40 年 11 月 29 日

採 水 時 間	7:00	8:00	9:00	10:00	11:00	12:00	13:00	14:00	15:00	16:00	17:00	18:00
外 観	白濁を呈し、微量の黒毛を混入した白色および黒色沈殿物多量認め	類黄色を呈し、微量の黒毛を混入した白色および褐色沈殿物多量認め	類黄色を呈し、微量の黒毛を混入した白色および淡褐色沈殿物多量認め	類黄色を呈し、微量の黒毛を混入した白色沈殿物多量認め	褐色を呈し、微量の黒毛を混入した褐色沈殿物多量認め	類黄色を呈し、微量の黒毛を混入した白色沈殿物多量認め	類黄色を呈し、微量の黒毛を混入した褐色沈殿物多量認め	淡青色を呈し、微量の褐色沈殿物多量認め	黄褐色を呈し、微量の黒毛を混入した白色沈殿物多量認め	類黄色を呈し、微量の褐色沈殿物多量認め	類黄色を呈し、微量の褐色沈殿物多量認め	淡褐色を呈し、微量の褐色沈殿物多量認め
臭 気	石鹼線臭	にべ臭	かすかににべ臭	かすかににべ臭	にべ臭	かすかににべ臭	きわめてかすかににべ臭	濃にべ臭	濃にべ臭	弱にべ臭	弱にべ臭	弱にべ臭
pH	7.9	12.6	12.6	11.2	10.8	8.9	8.7	5.8	7.3	7.3	11.8	12.4
蒸 発 残 留 物 (mg/l)	38,511	5,958	4,234	3,841	11,937	2,251	2,008	23,452	14,754	5,153	10,749	6,078
熱 灼 残 留 物 (mg/l)	35,286	5,151	3,733	3,505	10,601	1,672	1,378	18,850	11,819	4,642	9,979	5,297
熱 灼 減 量 (mg/l)	3,225	807	501	336	1,336	579	630	4,602	2,935	511	770	781
浮 遊 物 質 (mg/l)	1,180	1,410	1,105	275	560	250	64	5,150	3,025	165	585	635
透 視 度 (cm)	0	1.5	2.0	2.5	1.5	3.0	6.0	0	0	2.0	1.5	1.5
C O D (mg/l)	3,600	320	300	80	220	128	52	960	960	80	520	360
アンモニア性窒素 (mg/l)	6,200	48	30	22	1,200	2.5	152	90	110	13	220	95
アルミニウム窒素 (mg/l)	32	38	34	14	30	2.0	5.2	160	50	5.5	13	12
亜硝酸性窒素 (mg/l)	0.12	0.08	0.04	0.11	0.10	0.015	0.13	0.0	0.0	0.15	0.07	0.05
硝酸性窒素 (mg/l)	0.0	0.0	0.0	0.35	0.0	0.15	0.10	0.0	0.0	0.35	0.25	0.0
ヨウ素消費量 (mg/l)	267	20	140	16	25	24	11	11	91	11	99	121
塩 素 イ オ ン (mg/l)	1,489	1,454	518	1,560	5,886	468	660	6,028	3,333	2,553	2,964	2,163
ク ロ ム (mg/l)	3.75	8	7.5	26	3	7.6	0.11	150	480	0.75	1.4	1.2
B O D (mg/l)	4,075	509	255	120	509	120	112	903	2,389	73	785	509

工場群からの排水と家庭下水との共同処理に関する研究 (2)

ている。このクロム液は14~15時に排出されていた。また工場内の他の建物では染色が行なわれており、染料を多量に含有する排水が排出されていた。表-2.23からみたクロムめし処理工程からの排水の水質的な特徴としては下記のように分類出来る。

㊦ 排水は全般的にみてアルカリ性であるといえるが、使用済みのクロム含有液が流出される場合には1時的に酸性となることもある。

㊧ 石灰、獣毛、肉片などの含有によって排水中に含有される有機物や浮遊物は時間によっては極端に増加する。浮遊物中の有機物と無機物との比は1対5ないし1対10であり、無機物が非常に多い。

㊨ 窒素系ではアンモニア性窒素、アルブミノイド性窒素が時間的に急増する。亜硝酸窒素、硝酸性窒素の含有量は非常に少ない。

㊩ 硫化物は硫化ソーダの使用によって一時的に多量に排出される。検出された最大値は沃素消費量として266mg/lであり、除害施設の設置規準水質を上回ることになるが、他の時間は設置規準内のものであった。¹⁾

㊪ 塩素イオンは原皮に含有する塩化ナトリウム（腐敗防止のため原皮は塩漬にされて輸入される）を水洗するため排水中の濃度はかなり高くなる。

㊫ クロムは木製回転ドラムを開放するとき1時的に多量に排出されることになるため排水中に含有する濃度の時間変動は著しい。しかも除害施設の設置規準水質を上回っている時間が多い。¹⁾

㊬ 排水中のBOD濃度も時間によって相当の変動が認められ、かつその最大値は4,000mg/lを超えている。測定値のうち約3割は除害施設の設置規準水質を上回る。

上記のように皮革のクロムめし工場群からの排水について水質的に問題となるのはアルカリ度、浮遊物、溶解性物質（無機物）BOD、硫化物、クロムなどであると推察された。本排水の処理は除害施設による処理と考え、新設される猪名川流域下水道の管渠に流入させるものとする。と管渠および下水処理場の維持管理のうえで下記の問題になるだろう。

㊭ 浮遊物の除去

浮遊物には有機物と無機物があるが、両者とも管渠底部に沈積して通水断面を縮小させる可能性がある。このため浮遊物については除害施設の設置規準水質よりも更に高度な処理を行なう必要がある。

㊮ 消石灰の除去

無機の溶解性物質のうち、最もその濃度が高いのは消石灰である。消石灰を含む排水はこれを下水管渠に流入させて家庭下水と混合させると家庭下水中に含有される硫酸イオンと反応して硫酸カルシウムを生成させる。皮革工場からの排水のように消石灰の含有量が多い場合に

は硫酸カルシウムの溶解度の範囲を越えて析出されてくる可能性がある。このため除害施設で、これを炭酸カルシウムまたは硫酸カルシウムとして除去する必要がある。

㊯ クロムの除去

クロムは下水処理場の生物学的処理機能に障害を与えることは古くから知られており、除害施設の設置規準の水質の標準としても3mg/l以下とするよう定められている。本排水の場合には排水路内ですでに水酸化クロムとなっている場合が多く、この状態では微生物に与える毒性はかなり軽減されることが予想されるが、それでも除害施設で除去するように考慮すべきであろう。

㊰ BOD および硫化物の除去

浮遊物の高率の除去が行なわれた場合には排水中に含有するBODおよび硫化物も相当に減少することが知られている。一般的にはこの処理水が猪名川流域下水道管渠に流入された状態では大量の家庭下水と混合されるので、BODおよび硫化物の除去について格段の配慮を行なわなくとも差支えないだろう。

上記の理由から水質としてpH、浮遊物、クロムを対象とし、それに排水量を加えて共同除害施設設計のための総合的な調査を行なうことを計画した。しかしながらその数が90を超える多数の工場群について、各々の工場からの排水量および水質の時間変化を調査することは不可能であった。これらの工場群からの排水は現在数本の農業用排水路に排出されているが、その用排水路の大部分は非灌漑期においても湧水および水路維持用水が流れているため、工場群からの排水量および排水水質を農業用排水路の固定流量およびその水質と無関係に測定することは困難であった。しかし現地踏査から一部の工場群の専用排水路と農業用排水路は非灌漑期においては皮革工場からの排水のみが流されており、検討の結果これら調査可能箇所での測定結果から全体を推定することの可能性をえたので図-2.56に示した採水地点8箇所での排水量の測定および試料の採取を行なった。なお各排水地点と集水地区との関係は下記のとおりである。

採水地点 No.1 …… A地区は全排水およびB地区の一部の排水

採水地点 No.2 …… B地区の一部の排水

採水地点 No.2' …… B地区の一部の排水

採水地点 No.3 …… C地区の全排水

採水地点 No.4 …… D地区の全排水

採水地点 No.5 …… E地区の全排水

採水地点 No.6 …… F地区の約1/2の排水

採水地点 No.6' …… F地区の約1/2の排水

上記について試料の水質分析能力などを勘案して5地区に統一して各排水量比によってコンポジットサンプル

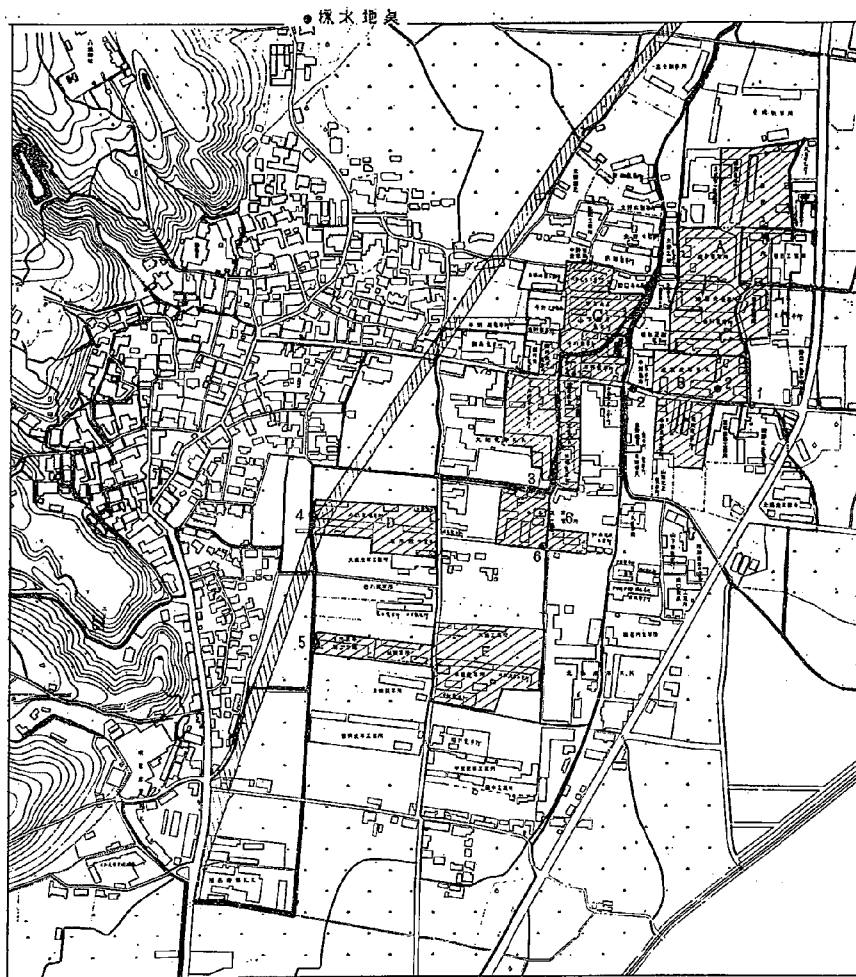


図-2.56 採水地点位置図 (斜線部分は各採水地点は排水が流下してくる工場群の地区)

を調整して分析を行なった。この5地区の区分は下記のとおりである。

A, B, C地区……これらの地区からの排水は共同水路に流されているので採水地点No.1, No.2およびNo.3からの排水によってコンポジットサンプルを調整した。

B地区……この地区には本地域最大の工場のS皮革KKが含まれているので、このS皮革KKと更に排水を分離しがたいN皮革とを組み合わせる採水地点No.2およびNo.2'からの排水によ

てコンポジットサンプルを調整した。

D地区……K皮革KK横の排水路には本地域としては中規模に相当する工場群数箇所からの排水が集められている。この排水は採水地点No.4から採取した。

E地区……T皮革横の共同水路には比較的小規模な工場群からの排水が1カ所に集められている。この排水は採水地点No.5から採取した。

F地区……F地区は本地域として大規模な工場の1つのN皮革KKがある。この工場は多量の用水を

使用していると推定されたので、S皮革KKと同様に単一の工場からの排水の例として採水地点No.6およびNo.6'から採取した試料によってコンボジットサンプルを調整した。

排水量の測定、試料の採取並びにコンボジットサンプルの調整は上記8カ所の採水地点について午前7時より午後7時までの間で30分ごとに実施したものである。なお排水量の測定は矩形堰、浮子法、容量法のうち現場に最も適した方法を採用した。また試料の水質試験は水温、pH、浮遊物、総クロムについて実施した。調査結果は図-2.57ないし図-2.60に示す。これらの調査結果を総括すると次のとおりである。

(i) 排水のpH値に関しては木製回転ドラムからクロム酸排水が排出されたとき1時的にpHが低下することがあるが通常は11~12の範囲となることが多い。特にA, B, C地区においては多数の工場群からの排水が集合している場合には各工場からのクロム酸排水排出時間はずれることになるのでpHはつねに高アルカリ側にある。

(ii) 排水中の浮遊物に関しては午前8時~10時に極端に多く、2,000mg/lを越える場合もある。また小工場群の一部では夕方に多量の浮遊物を排出させるものもある。

(iii) 総クロムの測定結果からみて午前8時~10時にクロム酸液を排出させる工場が最も多く、また一部の工

場群では午後3時~5時にクロム酸液を排出させるものもある。

調査日当日の排水量、浮遊物量、総クロム量をそれぞれの地区について計算すると表-2.24に示すとおりである。

表-2.24 各地区の排水量、浮遊物量および総クロム量の集計

地 区 名	排 水 量 (m ³ /d)	浮遊物量 (kg/d)	総クロム量 (kg/d)
A, B, C地区	1,744	1,303	131
B 地区	595	429	14
D 地区	314	142	8
E 地区	228	233	11
F 地区	231	74	4
計	2,509	1,757	154

前節で述べたように各工場の皮革製造工程では木製回転ドラムを使用して洗浄、なめし作業、ビッキングなどの主たる作業を実施している。この木製回転ドラムの大きさおよびその台数によって製品量に差異が認められるのは当然である。それゆえ上記の各測定値について各工場の使用回転ドラム数を調査して回転ドラム1台当りの排水量を調査し、これより各地区における木製回転ドラム1台当りの排水量を求めてみた。すなわち

A, C地区の各工場

12.00m³/回転ドラム/日

B地区の工場

16.52m³/回転ドラム/日

D地区の各工場

11.60m³/回転ドラム/日

E地区の各工場

6.51m³/回転ドラム/日

F地区の工場

22.37m³/回転ドラム/日

すなわち火打全地区の工場群のうち大工場では木製回転ドラム1台当り16.5m³/日、中工場群においては木製回転ドラム1台当り11.6~12.0m³/日、小工場群では木製回転ドラム1台当り6.5m³/日とその平均排水量であることがわかった。なお、F地区の工場であるN皮革KKは調査当日洗浄の目的のため多量の用水を直接の製造工程以外で使用していたが、同工場からの事情聴取の結果では年間のうちかなりの期間にわたって他の工場群（たとえばB地区の工場の火打全

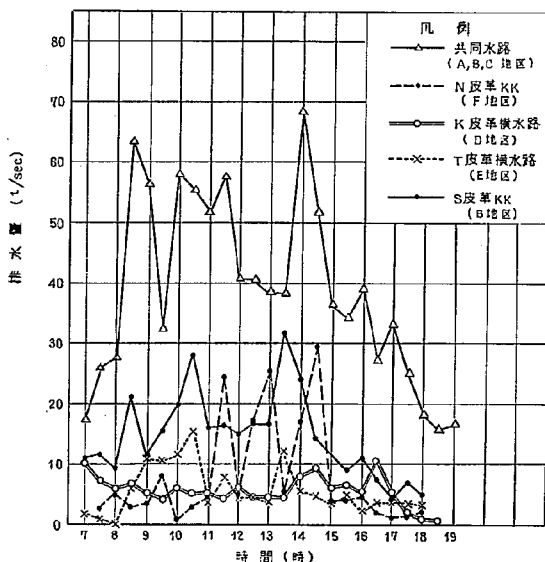


図-2.57 各採水地点の排水量の時間変化 (実測値)

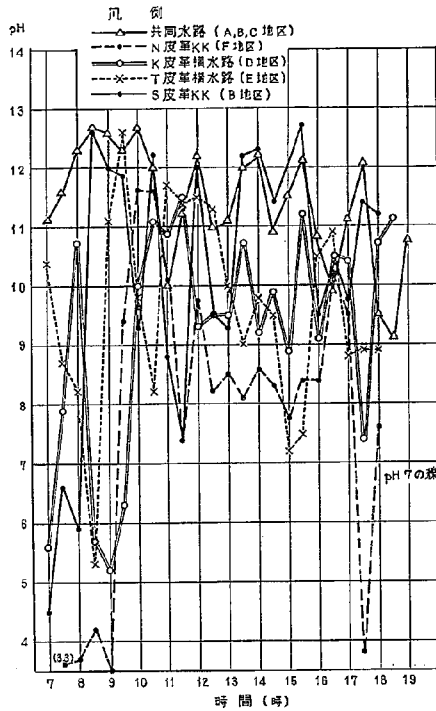


図-2.58 各採水地点の排水中の pH の時間変化 (実測値)

地区最大の工場S皮革KKに比べて多量の用水を使用している模様であり、N皮革KKについては別格として考慮することが望ましいことがわかった。それゆえ火打全地区の工場群について大工場についてはB地区、中工場についてはD地区、小工場についてはE地区の各木製回転ドラム1台当りの排水量を使用し、更に実測を行なった地区はすべて実測結果を使用することとして火打全地区からの皮革工場群の排水量、浮遊物量、総クロム量の時間変化を計算した。工場群からの排水は現在および将来とも開渠によって1カ所の共同除害施設に集められることになるが、その流速時間は共同除害施設に至る距離の近遠で異なることになるのは当然である。しかし実際の到達時間は開渠内の流速の大小によって異なるし、流速そのものは単位時間当りの排水量によって変化するので各々の工場からの排水の実到達時間を求めることは非常に困難である。このため開渠内の平均流速を0.6m/secと仮定して共同除害施設への到達時間を「0～15分到達の地域」および「16～30分到達の地域」と大きく区分して工場群からの流入量の到達が両地域について

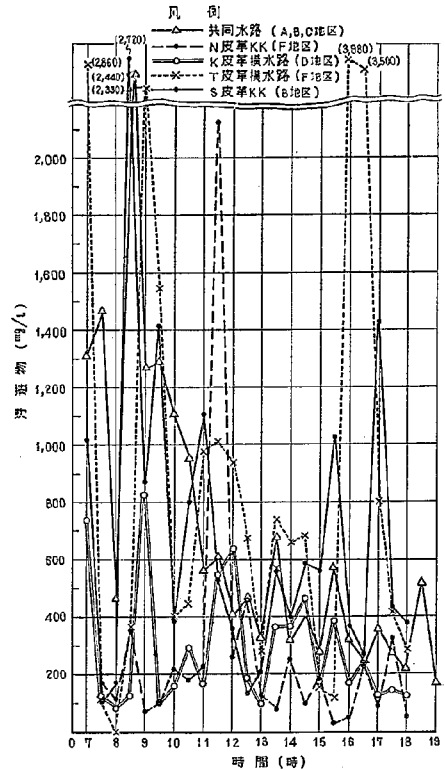


図-2.59 各採水地点の浮遊物排出量の時間変化 (実測値)

15分間ずれるものとして算出した。各工場群のグループ別木製回転ドラム数、単位排水量、総排水量などは表-2.25に示すとおりである。各30分間の共同除害施設への流入量、流入浮遊物量および流入総クロム量を求めるために各実測値の時間別百分率を適用し、更に「16～30分到達の地域」については当該時間前後の平均値を用いて計算するとその結果は図-2.61のように与えられる。更にこれを排水量については毎秒当り、浮遊物および総クロムについては排水1m³当りの濃度について換算を行なうと図-2.62に示すとおりになる。すなわち工場群が操業中の12時間の平均排水量は0.105m³/sec、最大排水量は10時16分～10時45分の間の0.191m³/sec、浮遊物濃度の平均は675gr/m³、最大値は8時46分～9時15分の間の1,506gr/m³、総クロム濃度の平均は43.4gr/m³、最大値は8時16分～8時45分の間の130.5gr/m³である。計画排水量としては火打地区の工場新設計画がほとんど無いことから考えて、工場群の季節的な作業量の変動や

表-2.25 木製回転ドラムを基礎とした各工場群グループの排水量の計算

グループ別	木製回転 ドラム台数	回転ドラム 1台当りの 排水量 ($\text{m}^3/\text{日}$)	全排水量 ($\text{m}^3/\text{日}$)	備 考
(1) 共同除害施設への排水の到達16~30分の地域				
㊶グループ	36	16.52	594.7	B地区の工場のS皮革KKの実測値(工場数2)
㊷グループ	68	12.00	816.0	A, C地区の工場群からの排水の実測値(工場数14)
㊸グループ	34	11.60	394.4	中規模工場の排水量の代表値を使用して換算(工場数5)
㊹グループ	92	6.51	598.9	小規模工場の排水量の代表値を使用して換算(工場数23)
小 計			2,404.0	
(2) 共同除害施設への排水の到達 0~15分の地域				
㊺グループ	54	16.52	891.1	大規模工場の排水量の代表値を使用して換算(工場数3)
㊻グループ	14	22.37	313.2	F地区の工場のN皮革KKの実測値(工場数1)
㊼グループ	54	11.60	626.4	D地区の工場群および同規模の工場群を加えてD地区の排水量を用いて換算(工場数9)
㊽グループ	97	6.50	630.5	E地区の工場群および同規模の工場群を加えてE地区の排水量を用いて換算(工場数25)
小 計			2,461.2	
合 計			4,865.2	

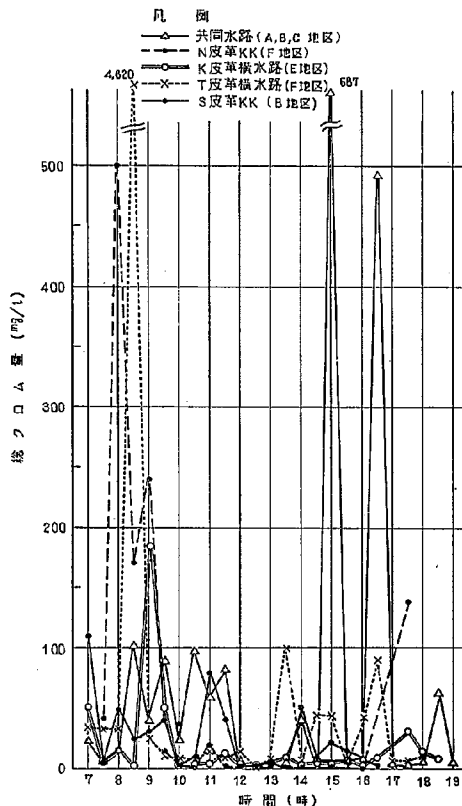


図-2.60 各採水地点の総クロム排出量の時間変化(実測値)

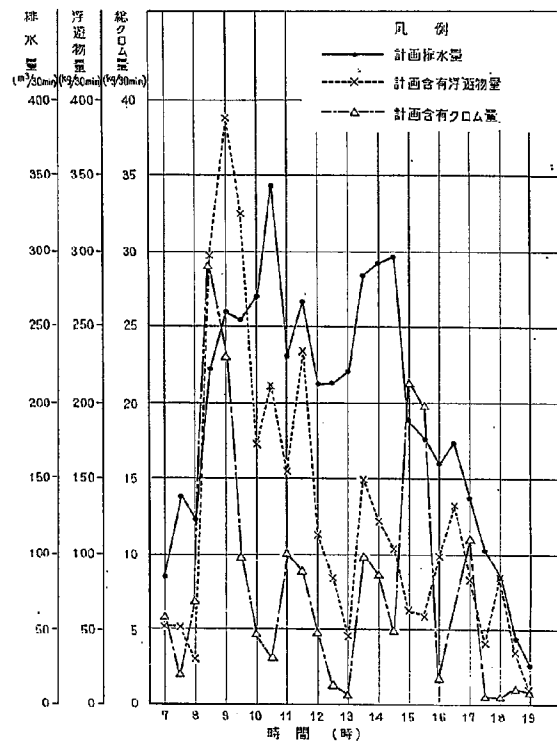


図-2.61 計画排水量、浮遊物量、クロム量の時間変化
(30分間の総量)

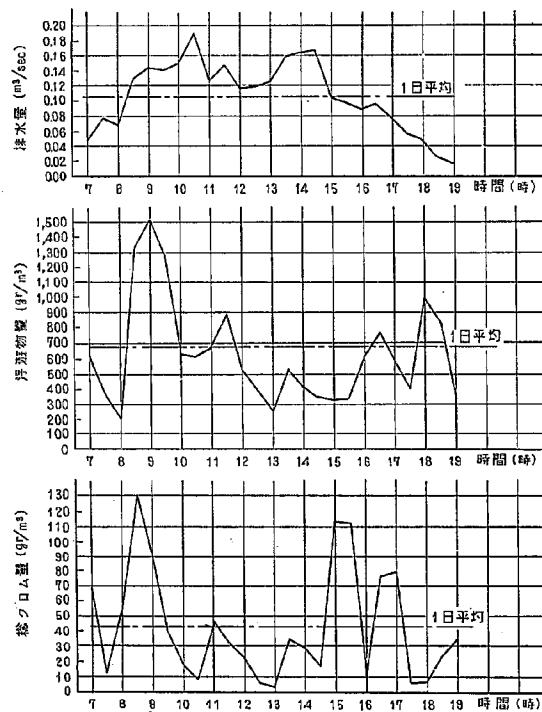


図-2.62 計画排水量と計画含有浮遊物およびクロム量の変化

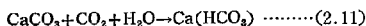
既設工場群における木製回転ドラム増設を考慮に入れて2割程度の余裕分をみておけば充分だろう。

(3) 工場群からの排水の中和処理と中和のための施設の設計について

皮革工場群からの排水の最もよい中和法としては煙道ガスを加圧したうへ排水中に吹き込む方法がある。この場合煙道ガスの主成分の炭酸ガスは式(2.10)に示す反応式にしたがって排水中に含有する石灰を中和し、そのカルシウム分を炭酸カルシウムとして沈殿させる。



この際、多量の煙道ガスを吹き込み、排水のpHが酸性側となるような場合には上記の反応生成物の水に難溶性の炭酸カルシウムが重炭酸カルシウムとなってカルシウム分が再び排水中に溶解されてしまう。この反応は式(2.11)による。



皮革工場群からの排水の中和およびカルシウムイオンの除去法として煙道ガスを用いる方法は理論的には非常に優れた方法であり、1930～40年に米国においてその実用化が試みられている。^{13), 16)} これは多くの工場群では乾燥などの目的のためにボイラーをもち煙道ガスは比較的容易に得られる場合が多いためである。しかしこの煙道ガスの有効利用法も下記のような問題点があることがわかった。

④ 煙道ガスは燃料として都市ガス、プロパンガスまたはブタンガスのような比較的純粋なガス体や軽油などを用いたものでなければ、多量の「すす」や灰が混入している。この「すす」などを取り除く方法としては湿式法と乾式法がある。湿式法は煙道ガスを水で洗淨するものでかなり微細な固形物まで除去出来る点では乾式法より優れているが、煙道ガス中に亜硫酸ガスを多少なりとも含有する場合には、洗淨によって亜硫酸ガスが亜硫酸に転化され、空気圧縮機材を腐蝕させる可能性がある。また煙道ガス内の固型物はすべて水側に移行する。これを排水中に混合させる場合には中和に対しては好影響をもたらすであろうが、排水中の無機物および有機物濃度が増加することになる。乾式法で煙道ガスを洗淨する場合には集塵装置としてサイクロン、バックフィルターを空気圧縮機の吸込み側に併設する方法が採用される。そうすればかなり微細な粒子までも除去することが可能となり、しかも亜硫酸による空気圧縮機材の腐蝕の問題も、また固形分が水側に移行する問題も無視出来るので全体からみて湿式法より優れているということが出来る。しかしながら、バックフィルターの圧力損失がかなり大きくなること。温度が高いのでそのフィルター部品の材質の選定をいかに行なうかが問題となる。

⑤ 通常使用されている空気圧縮機では連続使用に耐

えうる温度はせいぜい80℃程度までである。常温の空気を連続的に圧縮する場合でも空気圧縮機本体の温度は常温より20～30度高い位置でバランスのとれたものとなる。それゆえこの空気圧縮機を利用する場合には煙道ガスを吸込口において常温または常温プラス20度前後となるまで冷却させなければならない。最近の化学工業の急速な発達にともなって高温用空気圧縮機も製作されるようになり、これは300℃以下の温度で連続使用が可能であるといわれている。もしこの空気圧縮機を使用する場合には煙道ガスを空気と混入することによって冷却することなしに排水中に圧入することが可能であるかも知れない。しかし実際上このような空気圧縮機は高価であり、除害施設の一部として使用することは経済的に困難であろう。また常温用空気圧縮機を利用する場合には空気圧縮機自体の価格は安価なものとなるだろうが、煙道ガスの冷却装置を必要とするので装置全体の価格はやはり高価なものとなることが予想される。

以上のように煙道ガスを利用する方法は集塵方法として乾式法を採用して高温用空気圧縮機を用いるか、または空気冷却装置を設けて常温までその温度を低下させた後、常温用空気圧縮機にて圧入する場合には技術的には実行可能とみられるが、両者とも経済的には問題がある。このため硫酸を用いて中和を行なう方法を考慮することとした。

硫酸を中和剤として用いる方法では中和反応生成物として硫酸カルシウムが生じる。この硫酸カルシウムは炭酸カルシウムに比べてその溶解度も高く、生成されたフロックも炭酸カルシウムのフロックに比べてその径が小さいのでカルシウムの沈降の面からは炭酸カルシウムとして除去することは望ましい。しかしながら筆者らの調査では硫酸を加えてpH値を低下させることによって排水中に含有する Keratin, Collagen などの蛋白質を変性させてその溶解度を低下させ沈殿しやすい状態に出来ることがわかった。²⁰⁾ この硫酸を中和剤兼集塵剤としての利用についてはすでに Sproul らの牛皮工場排水による調査結果と井出および林による調査結果があり、共に硫酸によって中和した場合に優れた沈殿効果が得られたと報告されている。^{21), 22)} このようなことから共同除害施設において硫酸を中和剤として用いる場合にはその後の沈殿についても好影響を与えることがわかった。

硫酸を中和剤として使用する場合には酸性排水に対する苛性ソーダ利用による中和と同様にその反応は非常に早い時間に成就されることは知られている。このため反応時間を知るための調査は省略して中和滴定曲線のみについて求めた。この結果は図-2.63ないし図-2.69に示す。中和滴定曲線を作成した排水のサンプルは図-2.55のうちの採水地点1において午前8時より午後6時まで

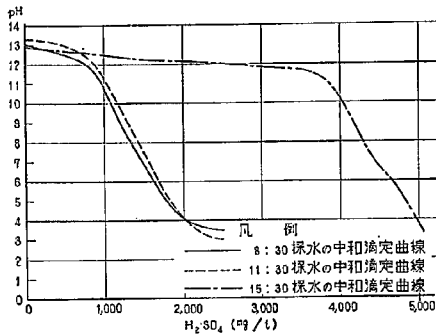


図-2.63 中和滴定曲線 (排水 pH=12.9~13.3)

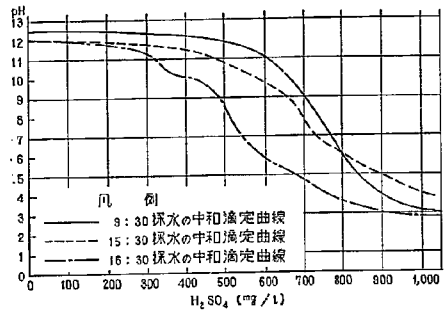


図-2.64 中和滴定曲線 (排水 pH=12.1~12.5)

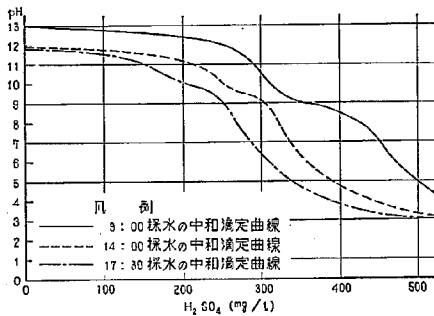


図-2.65 中和滴定曲線 (排水 pH=11.8~13)

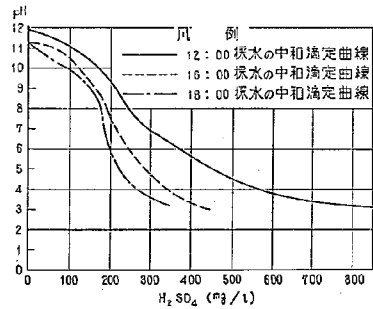


図-2.66 中和滴定曲線 (排水 pH=11.5~11.9)

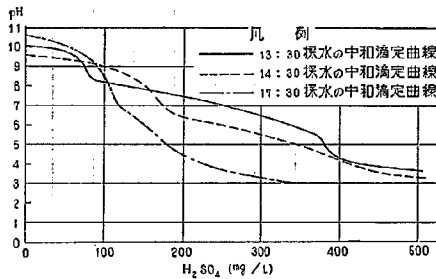


図-2.67 中和滴定曲線 (排水 pH=9.6~10.6)

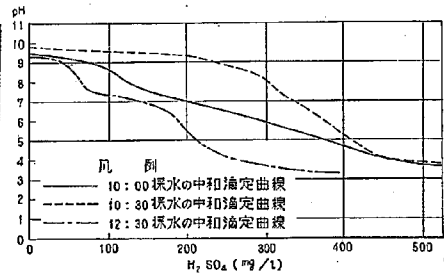


図-2.68 中和滴定曲線 (排水 pH=9.3~9.8)

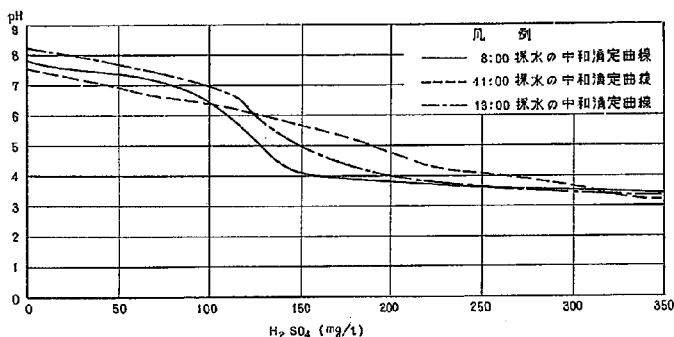


図-2.69 中和滴定曲線（排水 pH=7.5~8.2）

の間に30分間隔で採取したものである。これら21ケースの中和滴定曲線の pH 値とアルカリ度との関係はその相関が認められるものから、余り認められないのまで千差万別である。

図-2.63、図-2.64 および図-2.65 には pH11.8~13.3 の排水の中和滴定曲線が図示されているが、図-2.63 のケースでは pH12.8 の排水（15:00採水）のアルカリ度が極端に高く 4,000mg/l 以上を示していた。また最も pH 値が高かった pH13.3 の排水（11:30採水）ではそのアルカリ度が約 1,500mg/l であり、図-2.65 に示した pH13.0 の排水（9:00採水）ではアルカリ度はわずかに 400mg/l であったにすぎない。他に排水のサンプルではその pH 値が12前後であるがアルカリ度は350~700mg/l を示していた。図-2.66、図-2.67 および図-2.68 には pH 9.3~11.9 の排水の中和滴定曲線が図示されているが、中和滴定曲線の形は千差万別であり、pH10.6 の排水（17:00採水）のアルカリ度が約 100mg/l であったり、pH9.8 の排水（10:00採水）のアルカリ度は約300mg/l であったりしている。図-2.69 に示した3種の中和滴定曲線では排水の pH 値は7.5~8.2でアルカリ度の差異はごくわずかなものとなっていた。このように排水の pH 値とアルカリ度との関係はその pH 値が低い場合には相関性が認められることが多いが、pH 値の高い排水ではごくわずかの pH の相違でもアルカリ度の差異は非常に大きなものとなるため、その相関性は比較的乏しいものとなっていた。

前記の中和滴定曲線群において pH9 における硫酸所要量を求めて、最小自乗法によって pH と硫酸所要量との関係を算出すると式(2.12)に示すとおりである。

$$y = 45.7(x-9)^2 \dots\dots\dots (2.12)$$

ここで y: pH9 に調整するための硫酸の所要量 (mg/l)

x: 排水の pH 値（ただし $x > 9$ ）

図-2.70 にプロットされた pH と硫酸所要量との関係のうち式(2.12)に示した曲線より下部に位置する諸点は式(2.12)に基づいて硫酸を注入した場合の pH 値は 9 よりも低下することになる。この場合調整後の pH 値が 5 を下回る場合には共同除害施設内構造物に対する腐蝕の問題が生ずる。このため中和滴定曲線で pH5 における硫酸所要量を求めてプロットし、これと式(2.12)との関係を示すと図-2.71 のとおりである。すなわちプロットされた点のうちの1点を除いては pH5.0 における硫酸所要量は式(2.12)を用いた計算値を上回る場合か、または式(2.12)に一致する場合であることがわかった。

皮革工場群のようなアルカリ性の工場群からの排水では pH 調整を行なわなくとも構造物に対する障害はなく、第2次処理に対する影響も酸性の工場群からの排水に比べては少ないことが確かめられている。その pH 調整は重金属や浮遊物の沈殿を効果的に行なうことを主目的とするならば、中和のための施設の設計はアルカリ側では比較的精度の悪いものでもよいが、pH 調整後の pH 値が必ず 5 を下回らないように注意する必要がある。

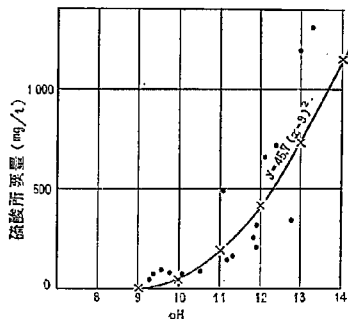


図-2.70 pH9 に調整するための硫酸の所要量
〔図-2.63~図-2.69 の中和滴定曲線による〕

このためには〔3〕(6)の図-2.53で示したようなサンプル系の設計を行なうことも可能ではあるが、皮革工場群からの排水の場合には狭雑物および浮遊物の含有が多いためサンプル系の排水のポンプ、管径などを大としてその閉塞を防止するよう留意しなければならない。このためサンプル系の施設費が増大することになる。

またサンプル系の中和剤として硫酸を使用する場合には使用される工業用 pH メータの電極に石膏などによる被膜を生じるため、一定の精度を有するためには洗浄装置を設置して 1 日数度の洗浄を行なう必要がある。この洗浄装置には種々のタイプのものが考えられるが、いずれにしてもかなり大型となり、サンプル系の使用には適さない。サンプル系のために他の石膏を形成しない鉍酸（塩酸、硝酸）を使用することはその鉍酸の有する腐蝕性のために逆にポンプ、配管などの材質の選定が問題となり、施設費は非常に高価なものとなる。

このようなことから〔3〕で用いたようなサンプル系を採用せず共同除害施設の流入口付近に工業用 pH メータを設置して pH を測定して式(2.12)により硫酸所要量を計算して手動でセットして硫酸を注入することも出来るし、また pH の測定値を演算回路に送り込んで自動制御

することも出来る。この場合には工業用 pH メータの設置のためには比較的大いスペースが得られるであろうから電極の自動洗浄装置を設置することも出来る。流入量の測定は電磁流量計を用いるよりもパージアルフリュームを用いるのがよい。これは電磁流量計方式では計測のためにたえず満流にしておかなければならないので、その設置箇所を掘り下げる必要がある。皮革排水のような狭雑物や浮遊物の多い排水では伏越箇所の閉塞の問題があるので電磁流量計を用いる方法は適した方法とはいえない。パージアルフリュームを用いる場合にも水位測定用の水槽との連絡管は閉塞の心配があるが、全体が開渠であるために簡単に清掃を行なうことが出来るので支障は起らない。

上記の諸点を考慮して図-2.72に示す中和処理のフローシートを本排水の共同除害施設の中和処理に適用することにした。なお実装置の運転に当っては pH 調整における硫酸所要量をなお一層精度よいものとするために数多くの中和滴定曲線を求めて最小乗法などの方法によって式(2.12)のチェックを行なう必要がある。

図-2.72に示した川西市火打共同除害施設の中和処理施設では注入率設定回路として流入量に対して自動制

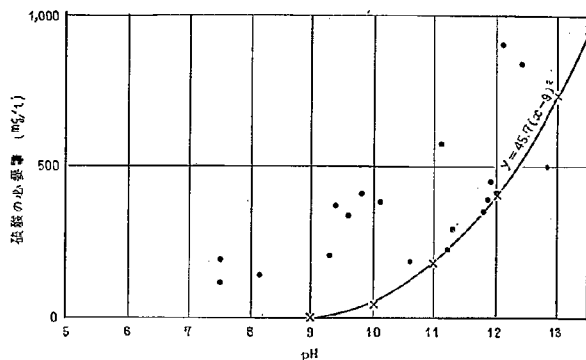


図-2.71 pH5に調整するに必要な硫酸量と pH9における硫酸所要量曲線との関係 (図-2.63～図-2.69の中和滴定曲線による)

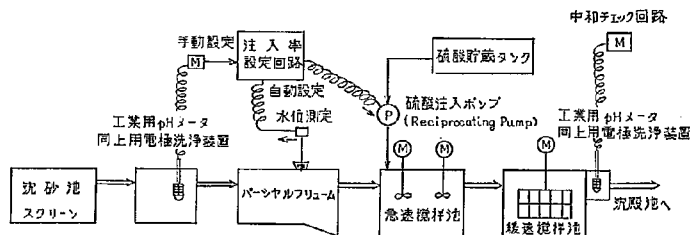


図-2.72 皮革工場群からの排水の中和処理施設のフローシート (川西市火打共同除害施設のケース)

御, 流入水 pH 値に対して手動制御回路を採用することとした。これは pH 値-硫酸所要量の関係を再調査する必要があることおよび演算装置が複雑になりその信頼性にまだ疑問が残るためである。しかし将来は改造して全自動制御とすることになるだろう。

〔5〕 総 括

異なる 3 ケースについてその中和処理施設を設計するために「各工場における排水源と廃棄物」「工場群からの排水の水量と水質」などを調査し, 既設排水路より採取した試料または各工場より採取した試料をもとに調製したコンボジット・サンプルによって「中和滴定曲線および反応速度」「各種中和剤の中和の効果と使用上の問題点」などを知るための調査および実験を行ないこれらの結果から各ケースに最も適した中和法とその適用上の留意すべき点などを知らることが出来た。そしてこれらの成果を実装置の設計に利用するために各排水の中和処理について最適のフローシートなどを含めて中和処理施設の設計上必要な諸点について述べた。

各ケースについて述べたことを総括すると下記のとおりである。

(a) 中小企業団地からの排水を含む下水の中和処理

(i) 金属表面加工, メッキなどの工場群を含む中小企業団地からの下水は必要に応じて個々の工場または複数の工場が共同して 1 セットの除害施設を設置させて, その処理水を下水道に受け入れるようにしなければならない。このように工場側に対して除害施設を設置させた場合においても, 下水処理場では個々の除害施設の運転の不備などによる不慮の事態の発生にそなえて中和剤を用意しておかなければならない。

(ii) 下水処理場に設置する中和処理装置の規模を決定するためには最も硫酸の使用量が多い工場の酸洗い槽の大きさを調べ, 更に鉄によって消費された酸の量(硫酸第 1 鉄および第 2 鉄の形で浴槽内に残留するもの)を差引く。処理場に到達したときの硫酸の濃度変化は下水管流入点付近の一定の距離に均等に分布していると仮定するならば, その概略値は線源よりの拡散としての拡散方程式を用いて求めることが出来る。

(iii) 金属表面処理などの工場群からの排水を含む下水の中和滴定曲線の一般的な傾向は 2 個所で pH の急上昇が認められる。これは強酸のほか弱酸, 塩などによる pH の影響が顕著に現われているためである。この場合最初の平坦部では遊離酸の中和が行なわれており, この反応が終了すると第 1 番目の pH 上昇がみられる。次の平坦部では硫酸第 1 鉄などの塩の中和が行なわれ, その後第 2 番目の pH の急上昇が起る。それゆえ中和滴定曲線の形は含有する遊離酸および塩の濃度によって大きく変化する。

(iv) 「中和に要する苛性ソーダの理論量は消石灰よりも多くなるが, 実際には消石灰はいくらかの量が未反応として残留するためにその所要量は苛性ソーダよりも多くなる。

(v) 苛性ソーダの中和反応はごく短時間に終了するが消石灰溶液使用の場合には中和反応終了までに数分以上を要する。一般に下水中に含まれる酸の濃度が高いほど反応時間は長くなる。

(vi) 下水処理場に流入する工場群からの排水について, 必要に応じて除害施設を設置してその処理水を下水道に受け入れることとすると, 下水処理場における中和処理施設は不慮の事態にそなえるものとなる。この場合には通常は pH の検出のみを行ない, 薬注装置は多くても年間数回, 少ない場合には数年に 1 度しか運転されないかも知れない。それゆえ使用する中和剤の量は年間の使用量について考えれば非常に少なくてもよいので, 反応速度の早い苛性ソーダを使用するのが有利である。最近の下水処理場では処理施設の一部として前エアレーションタンクを築造する傾向にあるが, 反応速度が極めて早い苛性ソーダを使用する場合には前エアレーションタンクで中和反応と下水の前エアレーションを同時に行なうことが出来るので, 中和処理施設として別途の反応槽の築造を必要としないなどの利点を有し, 経済的となる。

(vii) 本節で述べた下水処理場の中和処理施設に関してはその処理区域内に金属表面処理, メッキ等の工場群を含む中小企業団地が存在する場合のみに限らず, 処理区域内に同種類の工場群が点在するような多くのケースについても適用出来る。この場合にも金属表面加工, メッキなどの工場群には個々の工場ごとに除害施設を設置させることになるので, 下水処理場における中和処理装置としては不慮の事態にそなえるものであればよく, 本節で述べた方法で処置することが出来る。

(b) 伸線, 製釘などの工場群からの排水の中和処理

(i) 伸線, 製釘などの工場群では表面の錆落し, メッキの前処理のために硫酸, 塩酸などを使用し, 酸処理やメッキ処理後には必ず水洗が行なわれるので多量の銲酸, 重金属, シオンを含有する排水が排出される。この東大阪市牧岡地区には同種の工場群が 110 工場も存在し, その総排水量は 18,000 m³/日に達する。本排水は人孔などの材質に十分な考慮を払うならば陶管を用いて 1 カ所に集め, 共同除害施設内の中和処理装置でまとめて中和を行なうことが可能である。既設の排水管内での pH 測定結果によれば本排水の平均的な pH 値は 2.0 前後であり, 1 日に 2-3 時間の割合で pH 値が 1.0 以下となることが多く, また 1 日数分または拾数分間の割合で pH12 まで上昇することがある。また既設釜用排水幹線での水質の調査結果によれば平均酸度は約 2,500 mg/l,

平均硫酸濃度は約 940mg/l, 平均全鉄濃度は約 1.150 mg/l, および平均第1鉄濃度は約 940mg/l であった。

(ii) 排水の中和滴定曲線は含有する硫酸のほか、硫酸第1鉄などの塩類の濃度によっても大きな影響を受けているのが認められる。このため pH 値とアルカリ添加量との間に相関関係は認められない。前項で述べた極端に低い pH 値は、各工場で錯落しなどに使用した廃酸が多量に混合された場合に認められる。錯落しに使用される硫酸または塩酸の浴槽からの廃酸は週に1〜3度の割合で開放され、その廃酸は多量の硫酸第1鉄および第2鉄を含有する状態で廃棄されている。このような多量の廃酸を含有する排水の共同除害施設への流入は中和処理装置の規模を拡大させ、更にその中和処理を非常に困難なものとする。このため浴槽内の廃酸は回収するか、または工場側で連続的に少量ずつ排除するように指導するか、いずれかの方法を選定して処分を行なわしめるべきである。

(iii) 石灰石を用いる中和処理の実験は静止法、動的中和法、空気攪拌法および粉末石灰石累加添加法の4種類について硫酸および鉄の含有量をかけた3種の人工排水を用いて行ない、静止法については現地でのパイロットプラントによる実験をも実施した。人工排水を用いた静止法の実験では排水の硫酸および鉄含有量の多い排水ほど石膏、水酸化鉄などによる被膜形成による中和効果の減退が著しく、10サイクル以内で中和剤として使用不能になっていること。ボールミルキヤを用いた動的中和法の実験では静止法の石膏、水酸化鉄の被膜付着による欠点が改善されるが、高濃度排水では中和のための接触時間は約1時間を要すること。空気攪拌法の場合には石灰石塊が互に衝突するほど空気吹送量が多いならば動的中和法と同様に比較的長時間の使用に耐えられるが、空気吹送量が少ない場合には静的中和法と同様に石膏、水酸化鉄による被膜が生成されて中和の効率は急速に減退する。粉末石灰石を累加して添加しながら攪拌した場合の最終の pH 値は高濃度排水では5.5前後となり、前記の空気攪拌法に比べて劣ることがわかった。これは排水中に含有する硫酸第1鉄が水酸化第2鉄として析出されるためであり、このため理論量よりかなり多量の石灰石粉末と空気を加えなければならないことがわかった。3種の異なる濃度の排水および家庭下水が加えられた排水を用いてのパイロットプラントによる静止法による実験では接触時間が15〜20分以上（開渠延長として500〜600m以上）としなければ所定の目的を達成出来ずとくに高濃度排水および家庭下水混合排水の中和は石灰石塊を用いては非常に困難であった。

(iv) カーバイト滓を中和剤として使用することはそのカーバイト滓が含有する硫黄およびアセチレンの濃度

が低いものであれば使用することが出来る。ただ硫黄含有量は変化することがあるので使用に当たっては留意し、硫黄含有量が多い場合には消石灰を混合するなどの処置を講ずる必要がある。カーバイト滓を用いての中和滴定曲線および pH-反応時間曲線は消石灰を用いた場合のそれと同じになると考えて差支えない。カーバイト滓を用いて中和処理を行なう場合にも消石灰と同様に硫酸カルシウムの析出を考慮しなければならない。この硫酸カルシウムの溶解度は20°Cの純水に対しては2,980mg/lといわれているが、本排水を用いての実験結果では約4,500mg/lの溶解度を有することがわかった。すなわち中和処理を行なうにあたっては石膏として約4,500mg/lの濃度になるまでは硫黄分の少ないカーバイト滓を使用し、それ以上の濃度のアルカリ剤を必要とする場合には石膏の溶解度を越える分のみ苛性ソーダを用いる中和処理を行なうのが汚泥処分の面からみて適当であると解される。

(v) 硫酸を多量に含有する排水の中和処理装置の設計に当たっては使用する工業用 pH メータの電極表面の石膏、水酸化第2鉄などの薄膜形成に起因する感度不良によるアルカリ剤投入量の誤差が問題となる。特に本排水の中和処理では多量の第1鉄イオンを除去するか否かによってその調整された pH 値は異なる。第1鉄イオンは下水の生物学的処理に対して障害を与えないので共同除害施設内で高率の除去を行なわないような計画するならば、その pH 値は常時6〜7の範囲にあることが望ましい。このような精度の高い中和処理を行なうためには前記のように工業用 pH メータを装置内に設置してその「pH の読み」により pH 調整を行なうことは適当でない。本排水のような硫酸および第1鉄イオン含有排水の中和処理を精度よく行なうために一定量ずつ揚水してサンプル系に送水し、サンプル系内に設置された苛性ソーダを用いる中和装置で処理する方法を考慮することとした。この場合苛性ソーダの反応速度は非常に早いので、その中和反応はごく短時間で終了するし、高濃度の硫酸を含有する排水でも石膏析出の心配は全くない。工業用 pH メータは中和反応をチェックするために用いられるが装置でのカーバイト滓溶液注入率の決定はサンプル系の苛性ソーダ消費量から行なわれることになる。本法は浮遊物の含有が比較的少ない他の硫酸酸性排水の中和処理のためにも広く利用出来るだろう。

(c) 皮革工場群からの排水の中和処理

(i) クロムめし皮革工場群からの排水は多量の炭水化物、浮遊物を含有し、水路こう配がゆるやかな排水路ではこのような炭水化物や浮遊物が沈積して通水断面積を縮小させている。排水は皮革処理工程で多量に使用される消石灰の影響を受けてその pH 値は高く 11〜12.5 の

範圍となることが多い。しかし間欠的に排出されるクロムなめし排水の影響を受けて時には pH 値が 7.0 を大巾に下回ることもある。皮革処理工程で使用されるクロムは 3 価のクロム酸塩であり、その大部分は皮革の処理過程で獣皮に浸透するので、廃棄されるクロムなめし排水中のクロム濃度は 100~500mg/l である。排水路内でのクロムは他の工場群から排出された石灰処理工程からの排水と混合されて水酸化クロムのフロックを形成している。また排水中には脱毛剤として使用済の硫化ソーダが混入している場合もある。この濃度は沃素消費量として 220mg/l を越えることもあるが、全般的な濃度変化からみて特に共同除害施設で除去するように考慮する必要はないだろう。BOD、アンモニア性窒素およびアルブミニイド性窒素は時間的に極端に高くなることがある。しかし調査を実施した川西市火打のケースのように共同除害施設で処理した後公共下水道に流入し、多量の家庭下水と混合する場合には 1 時的に有機物や窒素化合物の負荷が増加しても下水処理場における生物学的処理機能にそれほど大きな障害とはならないだろう。

(ii) 共同除害施設においてその除去に考慮をはらわなければならないものは浮遊物、石灰、クロムである。浮遊物（微細物を含む）の除去は公共下水道の通水断面積の減少を防止し、沈積した汚泥の嫌気性分解による障害を防ぐためにも是非必要である。石灰は排水が高濃度のアルカリ性を示す因をなす。高濃度のアルカリ排水は下水の生物学的処理機能に障害となるほか、下水中の硫酸イオンと反応して石膏を析出させ、管渠の通水断面積を縮小させる。クロムは下水処理場の生物学的処理機能に対して障害となることは以前より知られていた。

(iii) 共同除害施設の設計のためには排水量、浮遊物およびクロム濃度の時間変化を知らなければならない。

この場合工場群からの排水の全体について調査することは不可能であったので数本の排水路について実測し、これより全体の排水量、浮遊物およびクロムの平均濃度を推定した。皮革工場群ではその皮革処理工程で木製回転ドラムを使用して作業を行っており、工場の規模を 3 種類に分類して木製回転ドラム 1 台当りの排水量、浮遊物量、クロム量を求め、共同除害施設設計のために用いた。上記の手法によると川西市火打地区の共同除害施設に流入する平均排水量（12 時間平均）は 0.105 m³/sec、最大排水量は 0.191 m³/sec、平均浮遊物濃度は 675 gr/m³、最大浮遊物濃度は 1,506 gr/m³、また平均クロム濃度は 43.4 gr/m³、最大クロム濃度は 130.5 gr/m³ の推定値を得ることが出来た。

(iv) 皮革工場群からの排水中に含有する石灰は煙道ガスを吹き込んで難溶性の炭酸カルシウムとして除去することが望ましいとされているが、煙道ガスの使用に

ついては装置などの点で困難であることが認められたので硫酸を使用することとした。皮革工場群からの排水の中和滴定曲線から得られた pH 値と硫酸所要量との関係は処理水の pH 値を 9.0 とすることとして最小自乗法を適用すると次式のようになる。

$$y = 45.7(x - 9)^2$$

ここで y: pH9 に調整するための硫酸の所要量 (mg/l)

x: 排水の pH 値 (ただし $x > 9.0$)

本式を用いて中和を行なうと、1 日のうちのごく一部の時間を除いてその pH 値は必ず 5 以上となることがわかった。しかし pH 値が 5 を下回る場合には共同除害施設の構造物などを腐蝕させる恐れがあるので実施に当たっては多くの排水について中和滴定曲線を求め、上式のチェックを行なうことが望ましい。

(v) 皮革工場群からの排水の中和処理を行なうに当たっては浮遊物の含有量が多いため、また石膏を生じない塩酸および硝酸は中和剤として不適当であるために〔4〕(3)で述べたようなサンプル系を用いての中和処理を行なうのに適していない。しかしアルカリ性排水であり、中和に対してもそれほど精度を要求しないため実装置内に工業用 pH メータを設置して注入率の設定を (iv) で示したような関係式によって手動または自動によってセツトすることにより pH 調整を行なうことは可能である。この場合排水量の測定のためには電磁流量計よりもバーチャルフリュームを用いるのが適当である。中和装置内に設置される工業用 pH メータの電極は石膏などの付着によって比較的短時間のうちにその感度や精度が低下することが予想されるので、適当な電極洗浄機を設置して一定時間ごとに洗浄を行なうのが望ましい。本法はそれほど厳密な中和の精度を要求されない酸性およびアルカリ性排水の中和処理のために広く利用出来る。

3. 重金属類および毒性物質を含む工場群からの排水の沈殿処理

〔1〕概 説

重金属類および毒性物質と称するものはかなりその数が多いが、工場群からの排水中に含まれる重金属としては銅、ニッケル、亜鉛、6 価および 3 価のクロム、第 1 鉄、第 2 鉄など、また毒性物質としてはシアンが主体をなすので、本章では上記の物質に限定して重金属類および毒性物質の除去について述べることにする。

これらの重金属類および毒性物質を最も多量に排出するのは金属加工、表面処理工場群、各種のメッキ工場群、伸線製線工場群、製釘工場群、金属食器工場群などである。これらは市街地に点在する場合が多いが一部の地区ではこれらの工場群が数拾または百数拾の規模で一

地区を構成している場合もある。上記の金属表面処理工場群では脱脂、錆落とし、などの目的で多量の硫酸を主とする鉍酸を使用している。それゆゑ重金属類や毒性物質はこれら酸性排水に混ざって流下していく。銅、ニッケル、亜鉛、6価のクロムは平常はメッキ後の水洗の際に排出されるためその濃度の変動は比較的少ないが、1週または数週間に1度は重金属類の浴槽を洗浄するために1時的に多量の重金属が排出されることもある。シアンは金属表面の脱脂やメッキの予備処理のために使用され、その全量が排出される。平常時に排出されるものは重金属類と同様にその濃度の変動は比較的少ないが、シアン浴槽の洗浄時などには一時的に多量に排出される。このうち6価のクロムイオンを含む排水およびシアンを含有する排水はその処理に特に留意しなければならないので、通常は他の排水と分離して、なるべくその濃度の高い状態で独特の処理が行なわれるのが一般的である。

金属加工工場、伸線工場などでは第1鉄塩および第2鉄が多量に排出される。これらの排出量は工場群における硫酸などの鉍酸使用量と一定の関係があることが知られている。大量の鉄をその製造工程で使用する工場群では毎日数トンの鉄が排出されている。排水中における第1鉄塩および第2鉄塩の含有量はその排水中に含まれる酸の濃度が高いほど多くなるという傾向を示す。排水中に含有する第1鉄塩はこれが河川などに排出されたときには水酸化第2鉄に酸化されるため河川中の溶存酸素を奪うので水質汚濁防止の見地から排出される以前に出来るだけ除去することが望ましい。この第1鉄塩は還元剤としての作用をも有するものであり、6価のクロムイオンを3価のクロムイオンに還元させることが出来る。このため6価のクロムイオンを含む排水が排出されていて、かつ別系統から多量の第1鉄塩を含有する排水が排出され、この両排水が混合される場合には排水中の6価のクロムイオンが酸性排水中で沈殿分離されやすい3価のクロムイオンに還元される。また第1鉄塩および第2鉄塩を多量に含有する排水は排水中のシアンイオンと反応して鉄シアン錯塩を形成し、その毒性が減少することが知られている。そしてこの鉄シアン錯塩のうちの多くは沈殿分離することが可能である。それゆゑ6価のクロムイオンの場合と同様にシアンイオンの場合にも別の製造工程より多量の第1鉄塩および第2鉄塩を含む酸洗い排水が排出され、シアン含有排水と混ぜられる場合には排水中で鉄シアン錯塩が形成されている。後述の伸線、製釘などの工場群からの排水の処理では第1鉄塩および第2鉄塩を水酸化物の形で沈殿除去することによってシアンの高率の除去をも同時に期待出来ることがわかった。

薄手のなめし皮を製造する工場群では、その製造工程において重クロム酸ソーダを還元処理したクロムなめし

液が使用されている。このなめし液はなめし作業終了時に排出される。クロムなめし液が獣皮に充分に吸着されている状態でも残液中にはかなりの濃度の3価のクロムイオンが残留している。皮革製造工程からの排水の主なものには石灰灰および水洗排水であり、そのpH値は10~12.5を示すことが多い。クロムなめし工程からの排水が石灰灰処理工程からの排水と混合されるときにはその総合排水はアルカリ性となるため排水中に含有する3価のクロムイオンは水に難溶性の水酸化第2クロムのフロックを形成するため沈殿分離が期待出来る。

わが国の一部の地区において皮革のクロムなめし工程より発生する多量のクロムを含有する獣皮の小片を用いての膠製造が行なわれている。この場合、獣皮片中に含有するクロムイオンは硫酸によって溶出されることになるので、製膠排水中には硫酸と3価のクロムイオンが多量に存在する。この排水はいずれにしても中和しなければ排出出来ないでアルカリ剤の添加を必要とするが、中和処理後のpH値を約8に保つたならば含有するすべてのクロムイオンが水に難溶性の水酸化第2クロムとして析出してくるので、皮革のクロムなめし工程と同様に高率のクロム除去を期待することが出来る。

一般に排水中に含有する重金属を除去するには水酸化物の沈殿分離による方法が用いられる。これはイオン交換などの他の方法に比べてその処理が比較的簡単のためである。前述のように重金属を含有する排水は酸性を呈する場合が多く、いずれにしても中和しなければならない。この場合pH調整を各重金属の水酸化物の生成pH値まで上昇させることによって沈殿分離することが可能である。本章では各重金属の水酸化物生成pH値がどの範囲にあるかを実験的に確かめ、更に沈殿池において水酸化物を沈殿除去するためにはどの程度の遠流率を必要とするかを実験によって求めた。

重金属を沈殿分離した場合、そこには多量の汚泥が発生する。この汚泥は濃縮され難く、かつ脱水され難いのが常である。しかも液状のまま処分出来るケースはごく限られたものであり、通常はその処分を行なうために脱水を行なわなければならない。汚泥の脱水を行なうに先立って、汚泥濃縮タンクに投入してその濃度を出来るだけ高めることが適当であり、これによって脱水の能率や経済性をかなり向上させることが出来る。汚泥の脱水は天日乾燥床によって乾燥まで行なうことが最も安価な方法であるが、最近はいずれの地域においても土地の取得は困難なので、高価ではあるが機械脱水法が行なわれるケースが増加しつつある。この機械脱水法では汚泥の含水率を65~75%にして場外搬出を可能とすることが出来る。しかし脱水後の汚泥の処分——すなわち廃棄先を求めることも大都市では困難な場合が多い。この汚泥

の処分については下水処理場自体が困難をきたしており、焼却、埋立、海中投棄など考えられるあらゆるケースについて比較検討を行なっているのが実情である。除害施設または共同除害施設から発生する汚泥についても、もしその処分方法が不安定であると、つねに安定した処理水をうることが出来ないで、下水道事業管理者が直接または間接的にその処分方法を指示したり、清掃当局に依頼して汚泥回収車で集めるという処置を講ずる必要があるだろう。

その処理区域内に金属加工、表面処理などの工場群が存在する下水処理場では除害施設の設置を工場側に対して要求するほか、下水処理場内においても重金属、毒性物質の不時の流入に対して対処しておかなければならない。それで前章〔2〕で示した中小企業団地からの排水が流入する下水処理場の場合でも不慮の事態にそなえるものとして中和装置の設置が必要である旨を述べた。このような場合には直ちに中和などの処置を講ずれば重金属および毒性物質の大部分は沈殿池で除去される。下水処理場で発生するすべての汚泥は濃縮および汚泥消化タンクで嫌気性生物学的処理によって有機物の分解と安定化を行なう。この嫌気性生物学的処理は重金属や毒性物質の含有によってその機能が障害を受けることが知られている。この含有する重金属が水酸化物である場合にはその嫌気性細菌に与える影響は比較的小さいと言われていた。しかし硫酸塩などの形で存在している場合に比べてどの程度の差異を示すかが明確ではないので、前記中小企業団地からの排水が含まれる下水処理場のケースについて重金属水酸化物などを添加した実験を試みた。

このようなことから、沈殿汚泥の処理・処分に関しては重金属水酸化物などを含む下水汚泥の嫌気性消化のほか、除害施設または共同除害施設から発生する沈殿汚泥の濃縮、脱水およびその後の処分法についても述べることにした。

〔2〕 金属加工、表面処理などの工場群からの排水の重金属、シアンの除去

（1） 重金属およびシアンを含む排水源とそれが下水処理場に与える影響の想定

金属加工、表面処理などの工場群では鉍酸のほか種々の重金属、シアンが使用されており、その全部またはある部分が排水中に含まれている。これらの工場群からの排水中に含まれる重金属やシアンは工場群が操業中に常に排出されるものと間欠的に排出されるものとがある。常時排出されるものは酸洗い後の洗浄排水として、またメッキ後の洗浄排水として工場内から排除される水中に含有するものであり、一般的にその濃度は比較的低く、その濃度変化も少ない。これに対して間欠的に排除されるものは酸洗い槽、メッキ槽などの浴液交換の際に残液

として、または浴槽の清掃排水として一時的に排出されるものである。これらの連続的および間欠的に排出される重金属およびシアンは工場側に設置した除害施設で除去したうえで排出されないと下水処理場の生物学的処理機能に対して障害を与えることになりかねない。それゆえその処理区域内にこの種の工場群を有する下水処理場においては前章で述べた下水中に含有する鉍酸の濃度のほか重金属およびシアンの濃度についても充分知っておかなければならない。ここではその1例として前章〔2〕で述べたその処理区域内に金属加工、表面処理などの工場群を含む中小企業団地からの排水が流入する予定のH市H下水処理場の流入下水中の重金属およびシアンについて推定を行なった。

本下水処理場に流入する工場群からの排水および家庭下水は下水処理場の運転開始に当る昭和42年度末と昭和43年度末以降の計画下水流量入時との間には、かなりの相違があることはすでに述べたとおりである。また重金属やシアンを工場内において使用し、その排水中への含有が予想される工場群の種類、排水源、廃棄される薬品などの量、その水質の問題点については表-2.2に示したとおりである。なお下水処理場に流入を予想される下水中の工場群からの排水と家庭下水との比率および工場群からの排水の水質は昭和42年度末（計画流入量 $5,107\text{m}^3/\text{日}$ ）と昭和43年度以降（計画流入量 $46,131\text{m}^3/\text{日}$ ）とは非常に異なるので、両ケースについて推定した。

〔A〕 常時排出される重金属、シアンの下水処理場到達濃度

昭和42年度末における混合試料は中小企業団地内に入居を予定される24社からの排水 $1,329\text{m}^3/\text{日}$ に対するものであり、下水処理場到達下水流量 $5,107\text{m}^3/\text{日}$ に対しては約26%となる。また昭和43年度末における混合試料は中小企業団地内に入居を予定している24社からの排水 $1,743\text{m}^3/\text{日}$ に対するものであり、下水処理場到達下水流量 $46,131\text{m}^3/\text{日}$ に対しては約3.8%となる。このように中小企業団地からの排水は多量の家下水によって希釈され、昭和42年度末においては混合試料を調製して求めた重金属やシアン濃度の約1/4に、また昭和43年度末以降においては約1/25になると推定される。しかしながら表-2.3で得られた分析結果のうち、重金属やシアン濃度は中小企業団地に移転したとき、工場内のプロセスの変更、増設等によって変わることが予想されるので、工場側より膨大な資料をもとに検討を加えた。

（イ） ニッケル

（1） 昭和42年度末を想定した下水処理場流入水中の濃度

昭和42年度末に操業を行なっていてニッケルを排出すると予想されるのはK球磨、K金属、Mホックの3社

である。表-2.3より現在操業中の工場からの排水を採取して調整した混合試料のニッケル濃度は 0.65mg/l であったが、この数値を中小企業団地からの排水中のニッケル濃度とみなすことは出来ない。これはK琉球社からの排水中に含有するニッケル濃度が別途実施した連続水質調査結果よりみて過少であると考えられることとMホック社は中小企業団地に移転してからニッケルメッキ工程をもつため表-2.3の混合試料の分析結果にはMホック社のニッケル濃度は全く含まれていないためである。

K琉球社の排水を一時間ごと採取して分析した結果によれば、その平均のニッケル濃度は 45mg/l であった。この数値を表-2.4の混合試料の混合比に代入して計算するとK金属、K琉球の両社の昭和42年度末混合試料中のニッケル濃度は約 2.5mg/l になると推定される。また中小企業団地に移転してからMホック社の排水中に含有するニッケル濃度は工場側より聴取した資料をもとに次のように推定した。すなわち新設するニッケルメッキ槽内のニッケル濃度を $5.6 \sim 7.5\%$ とし、これが水洗によって $1/500 \sim 1/1,000$ に希釈されるものとすれば同社からの排水中に含有するニッケル濃度は $56 \sim 500\text{mg/l}$ となる。このMホックからの排水が表-2.4の混合比によって混合試料中に含有するものとすれば、昭和42年度末の混合試料中のニッケル濃度は $2 \sim 4\text{mg/l}$ 増加する。それゆえ昭和42年度末における中小企業団地からの排水 $1,329\text{m}^3/\text{日}$ に含有する平均のニッケル濃度は $4.5 \sim 6.5\text{mg/l}$ となり、H下水処理場における濃度は下記のように想定される。

$$\frac{1,329}{5,107} \times (4.5 \sim 6.5) = 1.2 \sim 1.7\text{mg/l}$$

- (ii) 昭和43年度末以降を想定した下水処理場流入水中の濃度

昭和43年度末以降においてニッケルを含有する工場は(i)の場合と同様にK金属、K琉球、Mホックの3社である。それゆえ上記と同様の手法によって昭和43年度末以降の混合試料中のニッケル濃度を想定すると表-3.1のようになる。

表-3.1 中小企業団地からの排水中のニッケル濃度の推定 (昭和43年度以降)

事 項 会社名	排水中のニッケル 推定濃度 (mg/l)	混合試料混 合比 (%)	混合試料中の ニッケルの推 定濃度 (mg/l)
K 琉 球	45	4.02	1.80
K 金 属	5.8	2.30	0.21
M ホ ッ ク	56~150	3.04	1.70~4.56

したがって昭和43年度末混合試料中のニッケル濃度は $3.7 \sim 6.6\text{mg/l}$ となり、H下水処理場における濃度は下記のように想定される。

$$\frac{1,743}{46,131} \times (3.7 \sim 6.6) = 0.14 \sim 0.25\text{mg/l}$$

- (ロ) クロム

- (i) 昭和42年度末を想定した下水処理場流入水中の濃度

昭和42年度末に操業を行なっていてクロムを排水すると予想されるのはS自動車とK金属の2社である。表-2.3より現在操業中の工場からの排水を採取して調整した混合試料中のクロム濃度は 27mg/l であったが、この濃度は別途実施した連続水質調査結果からみて過少であると考えられるので下記のような方法によってその濃度を推定してみた。S自動車社の排水中のクロムは昭和41年1月に実施した連続調査結果によれば、その平均濃度は約 170mg/l であり、またK金属社の排水中のクロムは同じ調査結果ではその平均濃度は 2.6mg/l であった。一般にクロムメッキ工程からの排水中に含有するクロムは $50 \sim 100\text{mg/l}$ といわれているから上記S自動車社からの排水中のクロム濃度は平均より高かったものと推定される。それゆえS自動車社からの排水中に含有するクロム濃度を一般的なクロムメッキ工程からの排水と同様なクロム濃度とし、K金属社については他の工程からの排水も混合することとなるため、連続水質調査時の平均値を採用すると昭和42年度末混合試料中のクロム濃度の推定値は表-3.2に示すとおりである。

表-3.2 中小企業団地からの排水中のクロム濃度の推定 (昭和42年度末)

事 項 会社名	排水中のクロム の推定濃度 (mg/l)	混合試料の 混合比 (%)	混合試料中の クロムの推定 濃度 (mg/l)
S 自 動 車	50~100	0.56	0.28~0.56
K 金 属	2.6	2.45	0.06

したがって昭和42年度末混合試料中のクロム濃度は $0.34 \sim 0.60\text{mg/l}$ となり、H下水処理場における濃度は下記のように想定される。

$$\frac{1,329}{5,107} \times (0.34 \sim 0.60) = 0.09 \sim 0.16\text{mg/l}$$

- (ii) 昭和43年度末以降を想定した下水処理場流入水中の濃度

昭和43年度末以降においても中小企業団地に入居していてクロムを排出する工場は同様にS自動車とK金属の2社である。それゆえ昭和42年度末と同様な方法によって昭和43年度末以降の混合試料中のクロム濃度を推定することが出来る。(表-3.3)

したがって昭和43年度以降の混合試料中のクロム濃度は $0.32 \sim 0.58\text{mg/l}$ となり、H下水処理場における濃度は下記のように想定される。

表-3.3 中小企業団地からの排水のクロム濃度の推定 (昭和43年度以降)

事 項 会社名	排水中のクロム の推定濃度 (mg/l)	混合試料の 混合比 (%)	混合試料中の クロムの推定 濃度 (mg/l)
S 自動車	50~100	0.52	0.26~0.52
K 金属	2.6	2.30	0.06

$$\frac{1,743}{46,131} \times (0.32 \sim 0.58) = 0.01 \sim 0.02 \text{ mg/l}$$

(ハ) 亜鉛

(i) 昭和42年度末を想定した下水処理場流入水中の濃度

亜鉛を排出する工場はS自動車, H音響, K金属の3社であり, いずれも表-2.3で得られた分析結果に含まれており, その濃度1.94 $\approx$ 2.0mg/lが妥当なものと考えられる。それゆえH下水処理場における下水中の亜鉛濃度は下記のようになると想定される。

$$\frac{1,329}{5,107} \times 2.0 = 0.52 \text{ mg/l}$$

(ii) 昭和43年度末以降を想定した下水処理場流入水中の濃度

表-2.3から与えられた混合試料中の亜鉛濃度1.94 $\approx$ 2.0mg/lが本ケースについても採用出来るので, H下水処理場における下水の亜鉛濃度は下記のようになると想定される。

$$\frac{1,743}{46,131} \times 2.0 = 0.08 \text{ mg/l}$$

(ニ) 銅

(i) 昭和42年度末を想定した下水処理場流入水中の濃度

銅を排出する可能性のある工場はMホック1社である。Mホック社は水質調査を実施した時点ではメッキ工程を外注していたため表-2.3の分析結果中には含まれていない。それゆえ, 中小企業団地に入居後銅メッキを自己の工場内で行なうとき, そのメッキ槽内の銅の濃度は一般的な銅メッキの場合と同様に考える。一般的な銅メッキ槽内の銅の濃度は1.6%程度であるといわれているので, この数値を採用することとし, これが水洗によって1/500 $\sim$ 1/1,000に希釈されて出てくるとすれば16 $\sim$ 32mg/lの銅を含む排水が工場から排出されることになる。昭和42年度末におけるH下水処理場に流入する下水中の銅の濃度は下記のように想定される。

$$\frac{42.5}{5,107} \times (16 \sim 32) = 0.13 \sim 0.26 \text{ mg/l}$$

(ii) 昭和43年度末以降を想定した下水処理場流入水中の濃度

(i)の場合と同様にMホック社からの排水中の銅の濃度を16 $\sim$ 32mg/lとすれば, H下水処理場に流入する下

水中の銅の濃度は下記のように想定される。

$$\frac{53}{46,131} \times (16 \sim 32) = 0.018 \sim 0.037 \text{ mg/l}$$

(ホ) シアン

(i) 昭和42年度末を想定した下水処理場流入水中の濃度

シアンを排出する工場は各種のメッキ工程を有するMホック, S自動車の2社である。表-2.3に示した混合試料ではシアンは検出されなかったが, 中小企業団地に移転した後両社とも本格的にメッキ作業を行なうことが予想されるので, 下記のように想定した。

工場別に調査して得られた資料よりMホック社の青化銅メッキ槽内のシアン濃度を2.2%, 青化ソーダ槽のシアン濃度を1.3 $\sim$ 2.2%, S自動車社の亜鉛メッキ槽のシアン濃度を3.5%とし, それらが水洗によって1/500 $\sim$ 1/1,000に希釈されて排出されるものとする。Mホック社からの排水中に含有するシアン濃度は13 $\sim$ 88mg/l, S自動車社からの排水中に含有するシアン濃度は35 $\sim$ 70mg/lとなる。したがってH下水処理場における流入下水中のシアン濃度は下記のように想定される。

$$\frac{42.5}{5,107} \times (13 \sim 88) + \frac{7.5}{5,107} \times (35 \sim 70) = 0.16 \sim 0.83 \text{ mg/l}$$

(ii) 昭和43年度末以降を想定した下水処理場流入水中の濃度

昭和43年度末以降においても中小企業団地に入居してシアンを排出する工場は同様にMホックとS自動車の2社である。それゆえ昭和42年度末と同様な方法によって昭和43年度末以降におけるH下水処理場流入下水中のシアン濃度は下記のように想定される。

$$\frac{53}{46,131} \times (13 \sim 88) + \frac{9}{46,131} \times (35 \sim 70) = 0.02 \sim 0.12 \text{ mg/l}$$

(ヘ) 鉄

(i) 昭和42年度末を想定した下水処理場流入水中の濃度

鉄を排出する工場は数社あるが, 表-2.3に示した昭和42年度末混合試料の分析結果21.6mg/lが正しいものとすれば昭和42年度末においてH下水処理場に流入する下水中に含まれる鉄の濃度は下記のように想定される。

$$\frac{1,329}{5,107} \times 21.6 = 5.6 \text{ mg/l}$$

(ii) 昭和43年度末を想定した下水処理場流入水中の濃度

昭和42年度末におけると同様に表-2.3に示した昭和43年度末混合試料の分析結果20.4mg/lが正しいものとすれば, 昭和43年度末以降においてH下水処理場に流入する下水中に含まれる鉄の濃度は下記のように想定される。

$$\frac{1,743}{46,131} \times 20.4 = 0.77 \text{ mg/l}$$

上記の各結果を取りまとめると表-3.4に示すとおりとなる。

表-3.4 H下水処理場流入水中の重金属およびシアン濃度の推定値

項目	想定したケース 昭和42年度末 を想定した場合	昭和43年度末 以降を想定した 場合
ニッケル (mg as Ni/l)	1.2 ~ 1.7	0.14 ~ 0.25
クロム (mg as Cr/l)	0.09 ~ 0.16	0.01 ~ 0.02
亜鉛 (mg as Zn/l)	0.52	0.08
銅 (mg as Cu/l)	0.13 ~ 0.26	0.018 ~ 0.037
シアン (mg as CN/l)	0.16 ~ 0.83	0.02 ~ 0.12
鉄 (mg as Fe/l)	5.6	0.77

このようにH下水処理場に流入する平均の重金属およびシアン濃度は比較的低い。しかし中小企業の場合には夜間の操業は特殊な場合を除いては行なわれていないので、おそらくは昼間8~10時間には表-3.4に示した数値の3~4倍程度の濃度まで上昇するであろうし、逆に夜間など工場の操業が行なわれていない時間では、これらの重金属およびシアンは全く含有されない下水がH下水処理場に流入するものと推定される。

〔B〕 重金属およびシアンが下水処理場に到達したときの最大濃度（ピーク濃度）と排出に要する時間との関係

錆落しやメッキ前の洗浄のために使用される鉍酸のバス液は毎日ないし数日に1回の割合で交換され、不用の廃酸が廃棄されることはすでに前章〔2〕で述べた。メッ

キ用またはその前処理用の重金属またはシアン化合物を含有するバス液は鉍酸のバス液とは異なり交換されずに減少した分のみ補給していることが多いが、1カ月ないし数カ月に一度は浴槽の洗浄を兼ねてバス液のすべてが排出されることになる。このような時に下水中の重金属濃度またはシアン濃度は各名の最大値を示す。浴液を廃棄することによって生ずる最大濃度は浴液の排出に要する時間の長短によってかなり大きな差異を生ずることが知られている。それゆえバス液排出に要する時間を1~20分の範囲で変化させた場合にH下水処理場に到達する下水中での各重金属またはシアン濃度はいかなる値を示すか、計算によって求めた。この場合用いられる算式は鉍酸のバス液の場合と同様に線源からの拡散としての式(2.5)であり、その他の条件は2.〔2〕(2)と同じである。¹⁵⁾

(イ) ニッケル

ニッケルを排出する工場はK珪璃、K金属、Mホックの3社である。工場調査の結果K珪璃社は容量約1m³、濃度0.45%(as Ni)の硫酸ニッケル溶液の浴槽を有し、K金属は容量約1m³の特殊鋼表面処理槽でその濃度は1.8%(as Ni)である。またMホック社は中小企業団地に進出する以前はメッキ工程を所有しないうえ未確定の要素が多いが、工場側から聴取した結果では容量約1m³、濃度は7%(as Ni)となると推定される。すなわちMホック社のニッケルメッキ槽からのニッケル液が更新される時、その最大濃度に達することになる。この時H下水処理場における昭和42年度末および昭和43年度以降を想定したときの下水中に含有する最大濃度は各排出時間に対して表-3.5のように求められる。

表-3.5 ニッケルメッキ槽からのニッケル液排出時間とH下水処理場流入水中のニッケル濃度との関係

排出に要した時間 想定したケース (分)	1	2	3	5	7	8	10	12.5	15	17.5	20
昭和42年度末を想定した場合	9,300	5,600	3,500	2,100	1,500	1,300	1,100	850	710	610	530
昭和43年度以降を想定した場合	2,100	1,100	720	440	310	270	210	180	150	120	110

(注) 単位は mg as Ni/l

(ロ) クロム

クロムを排出する工場はS自動車、K金属の2社である。工場調査の結果、S自動車社は容量約30%、濃度4.7%(as Cr)のクロメート処理槽を有し、K金属社は容量約1m³、濃度0.5%(as Cr)の特殊鋼表面処理槽を有する。したがってK金属のクロム浴槽を更新した場合に最大のクロム濃度がもたらされる。この時H下水処理場に

おける昭和42年度末および昭和43年度以降を想定したときの下水中に含有する最大濃度は各排出時間に対して表-3.6のように求められる。

表-3.6 特殊鋼表面処理槽からのクロム液排出時間とH下水処理場流入水中のクロム濃度との関係

排出に要した時間 想定したケース (分)	1	2	3	5	7	8	10	12.5	15	17.5	20
昭和42年度末を想定した場合	590	360	230	140	98	96	69	55	46	39	31
昭和43年度以降を想定した場合	140	70	47	28	20	17	14	12	9	8	7

(注) 単位は mg as Cr/l

(ハ) 亜鉛

亜鉛を排出する工場はS自動車社のほかH音響社とK金属がある。しかしながら、H音響社とK金属社は共にS自動車社に比べるとその使用量が極端に少ないので、S自動車社について考慮するのが適当である。このS自

動車社の亜鉛メッキ槽は容量約 1m^3 、濃度3.3%(as Zn)を有する。それゆえこの亜鉛メッキ槽内の亜鉛溶液を更新した際のH下水処理場における昭和42年度末および昭和43年度以降を想定したときの下水中に含有する最大濃度は各排出時間に対して表-3.7のように求められる。

表-3.7 亜鉛メッキ槽からの亜鉛溶液排出時間とH下水処理場流入水中の亜鉛濃度との関係

排出に要した時間 想定したケース (分)	1	2	3	5	7	8	10	12.5	15	17.5	20
昭和42年度末を想定した場合	4,400	2,600	1,700	1,000	720	630	500	400	340	290	250
昭和43年度以降を想定した場合	990	510	350	210	150	130	99	82	68	58	51

(注) 単位は mg as Zn/l

(ニ) 銅

銅を排出する可能性を有するのはMホック社のみである。このMホック社は中小企業団地に進出する以前はメッキを外注しているが、中小企業団地に入居後はメッキ工程（ニッケルメッキおよび銅メッキ）をもつことである。同社から得られた資料から同社が将来有するこ

とになると推定される銅メッキ槽は容量約 1m^3 、濃度1.6%(as Cu)である。それゆえこの銅メッキ槽内の銅溶液を更新した際のH下水処理場における昭和42年度末および昭和43年度以降を想定したときの下水中に含有する最大濃度は各排出時間に対して表-3.8のように求められる。

表-3.8 銅メッキ槽からの銅溶液排出時間とH下水処理場流入水中の銅濃度との関係

排出に要する時間 想定したケース (分)	1	2	3	5	7	8	10	12.5	15	17.5	20
昭和42年度末を想定した場合	2,100	1,300	810	490	350	310	240	200	160	140	120
昭和43年度以降を想定した場合	490	250	160	99	71	62	49	40	33	29	25

(注) 単位は mg as Cu/l

(ホ) シアン

シアンを排出する工場はMホック、S自動車の2社である。Mホック社はニッケルメッキ前の青化ソーダ槽および銅メッキ槽の2槽から、S自動車社は亜鉛メッキ槽からシアンが排出されることになる。このうちMホック社は現在メッキ工程を有しないので正確なる量および濃度を推定出来ない。それゆえ一般的なメッキ液の組成よ

り青化ソーダ槽内シアン濃度は1.3～2.2%(as CN)、青化銅メッキ槽内のシアン濃度は2.2%(as CN)程度になると推定される。一方S自動車社の亜鉛メッキ槽については工場からの資料によると浴槽の容積は約 1m^3 、その濃度は3.5%(as CN)になる。それゆえMホック社については未確定要素が多いので、S自動車社の亜鉛メッキ槽が更新された際のH下水処理場における昭和42年度末

および昭和43年度以降を想定したときの下水中に含有する最大濃度は各排出時間に対して表-3.9のように求められる。

表-3.9 亜鉛メッキ槽からのシアン溶液排出時間とH下水処理場流入水中のシアン濃度との関係

排出に要する時間 (分)	1	2	3	5	7	8	10	12.5	15	17.5	20
想定したケース											
昭和42年度末を想定した場合	4,600	2,800	1,800	1,100	760	670	540	430	360	310	270
昭和43年度以降を想定した場合	1,100	540	360	210	160	140	110	90	72	62	54

(注) 単位は mg as CN/l

(へ) 以上述べたごとくH下水処理場に流入する下水中の重金属やシアンの最高濃度は前記[A]で述べた定常的に流入するものに比べて極端に高い濃度が示されることがわかった。とくにその排出に要する時間が数分以内となるとときにはその生物学的処理機能を全く停止させたり、致命的な障害を与えることが充分に予想される。それゆえ各種メッキ槽からの使い古しの溶液やその洗浄水はそのまま下水管に排出することのないように工場側に対して除害施設の設置およびその運転管理について充分に指導しなければならないことがわかる。なお下水中に含有する重金属およびシアンによる影響に関しては別途述べる。

(2) 下水処理場最初沈殿池における重金属除去の可能性

下水処理場に流入した重金属の一部は最初沈殿池内で除去されることは Stone の実験によって知られている。^{40), 41), 42)} 彼は12時間の沈殿時間を有する最初沈殿池内における流入水および流出水の分析結果から表-3.10に示すようにクロムは約28%, 銅は約45%, ニッケルは約20%, そして亜鉛は約40%除去されると述べた。また沈殿池内のバイオフィロケーションの効果をj知るため殺菌を行なった下水と殺菌を行なわなかった下水とについて18時間沈殿後の重金属残留量を求めている。この結果は表-3.11に示すように沈殿池におけるクロム、ニッケルおよび亜鉛の除去にj関したバイオフィロケーションの影響はほとんど認められず、銅の除去のみにバイオフィロケーションの効果がj見いだされたと述べている。更に石灰、硫酸および硫酸アルミニウムを各 400mg/l ずつ添加して薬品濃集沈殿処理を行なった結果は表-3.12に示すようにクロムでは硫酸アルミニウムが除去率63%, 銅では同じく硫酸アルミニウムが除去率90%, 石灰が83%, ニッケルでは石灰が除去率52%, そして亜鉛では同じく石灰が除去率92%, 硫酸アルミニウムが除去率73%を示し、石灰および硫酸アルミニウムは重金属の除去に効果があることがj見いだされている。このStoneの調査した下水中の重金属の濃度は表-3.10、表-

表-3.10 最初沈殿池における重金属の除去成績 (Stone による)

重金属の種類		クロム	銅	ニッケル	亜鉛
項目					
実験回数		14	15	20	16
流入水 (mg/l)	最大	1.21	0.70	0.31	1.24
	最小	0.32	0.39	0.12	0.70
	平均	0.71	0.56	0.19	0.91
流出水 (mg/l)	最大	0.88	0.37	1.24	0.62
	最小	0.21	0.22	0.10	0.39
	平均	0.51	0.31	0.15	0.54
除去率 (%)		28.16	44.64	21.10	40.66

(注) 沈殿時間 12時間

3.11および表-3.12に示したように 1mg/l を大きく下回る場合が多かった。

前節で述べたようにメッキ用の浴槽中の薬液が一度に排出された場合にそれを下水処理場で除去出来るかどうか実験的に検討を加えた。この場合浴槽内の薬液中には重金属の濃度が高いほど硫酸の含有量も多くなる。たとえば無水クロム酸 (CrO_3) ではクロム濃度 50mg/l でその pH 値は 6.7 であるが、クロム濃度 500mg/l では pH 値が 2.6, 更にクロム濃度 1,000mg/l では pH 値は 2.0 まで低下する。他の重金属の場合も多少少なけれ pH 値の低下は避けられないことになる。それゆえ重金属濃度が高い場合には下水は最初沈殿池流入以前に中和されなければならないことになる。このようなことから筆者らは下水中に混入している重金属が、その濃度が高い場合に中和沈殿によってどの程度の除去を期待しうかが実験を行なって検討した。⁴⁴⁾ 実験は東京郊外の住宅公団団地内の下水を処理している I 下水処理場の沈殿下水に硫酸ニッケル、無水クロム酸、硝酸亜鉛および硫酸銅を 1~1,000mg/l を加えた混合下水を調製し、これに石灰ミルクを注入してその pH になるべく 7~9 になるように調節した。そして急速攪拌 5 分、緩速攪拌 20 分、静置沈殿 30 分を行ない、その上澄水の残留金属イオンを測定して

表-3.11 バイオフィロキュレーションによる重金属の除去成績 (Stone による)

項目	重金属の種類 未殺菌 殺菌の別	クロム		銅		ニッケル		亜鉛	
		未殺菌	殺菌	未殺菌	殺菌	未殺菌	殺菌	未殺菌	殺菌
実験回数		12	12	15	15	16	16	16	16
流入水 (mg/l)	最大	1.34	1.34	0.87	0.86	0.39	0.39	1.58	1.56
	最小	0.27	0.27	0.47	0.45	0.16	0.16	0.83	0.84
	平均	0.52	0.52	0.68	0.68	0.27	0.27	1.14	1.13
流出水 (mg/l)	最大	0.88	0.88	0.38	0.49	0.30	0.30	0.89	0.92
	最小	0.20	0.20	0.15	0.26	0.13	0.13	0.50	0.49
	平均	0.35	0.36	0.26	0.38	0.22	0.22	0.67	0.68
除去率 (%)		32.69	30.77	61.76	44.12	18.50	18.50	41.23	39.82

(注) 沈殿時間 18時間

銅のバイオソープションによる除去率 17.65%

表-3.12 普通沈殿, 薬品沈殿による重金属除去成績 (Stone による)

項目	重金属の種類		クロム	銅	ニッケル	亜鉛
			12	14	16	16
実験回数			12	14	16	16
流入水	濃度 (mg/l)	最大	1.12	0.89	0.31	1.58
		最小	0.39	0.51	0.13	0.84
		平均	0.65	0.68	0.21	1.09
普通沈殿 18時間後 流出水	濃度 (mg/l)	最大	0.93	0.45	0.28	0.72
		最小	0.29	0.12	0.10	0.44
		平均	0.51	0.29	0.17	0.55
		除去率 (%)	21.54	57.36	19.10	49.54
CaO 400mg/l を加えて18 時間沈殿後 流出水	濃度 (mg/l)	最大	0.63	0.18	0.15	0.14
		最小	0.12	0.05	0.06	0.05
		平均	0.33	0.12	0.10	0.09
		除去率 (%)	49.22	82.35	52.40	91.74
H ₂ SO ₄ 400 mg/lを加えて 18時間沈 殿後流出水	濃度 (mg/l)	最大	0.87	0.46	0.33	1.30
		最小	0.20	0.12	0.12	0.68
		平均	0.46	0.27	0.21	0.83
		除去率 (%)	29.23	60.30	Ni	23.85
Al ₂ (SO ₄) ₃ 400 mg/lを加えて 18時間沈 殿後流出水	濃度 (mg/l)	最大	0.53	0.11	0.29	0.51
		最小	0.03	0.03	0.12	0.18
		平均	0.24	0.07	0.17	0.29
		除去率 (%)	63.08	89.71	19.10	73.39

除去率を求めたもので、各重金属による実験結果は表-3.13, 表-3.14, 表-3.15および表-3.16に示すとおりである。この結果 pH 調整を行なって弱アルカリ性に保つことによりかなりの重金属の除去が期待出来ることがわかった。そして4種の重金属とも初期濃度 10mg/l 以上

表-3.13 pH調整および静置沈殿によるニッケルの除去

初期濃度 (mg as Ni/l)	石灰 注入前 pH	消石灰 注入量 (mg/l)	石灰 注入後 pH	残留濃度 (mg as Ni/l)	除去率 (%)
1	5.5	233	8.8	0.6	40
5	5.5	300	8.9	3.0	40
10	5.5	270	9.0	3.6	64
20	5.5	270	8.9	5.4	73
50	6.6	83	8.0	14.3	71
100	5.4	192	8.5	10.0	90
500	5.4	230	7.7	227.0	54
1,000	5.3	333	7.5	240.0	76

(注) ニッケルは硫酸ニッケル (NiSO₄) の形で添加した。

表-3.14 pH調整および静置沈殿によるクロムの除去

初期濃度 (mg as Cr/l)	石灰 注入前 pH	消石灰 注入量 (mg/l)	石灰 注入後 pH	残留濃度 (mg as Cr/l)	除去率 (%)
5	7.0	33	11.2	0.0	100
10	6.9	33	11.0	0.6	94
50	6.7	83	9.1	12.0	76
100	5.9	130	7.0	16.8	83
500	2.6	370	6.8	92.5	82
1,000	2.0	933	7.0	161.0	84

(注1) クロムは無水クロム酸 (CrO₃) の形で添加した。

(注2) 無水クロム酸の水溶液は酸性であるためクロム濃度が高いほど pH 値は低くなる。

であれば60%以上の除去率が期待出来ること。亜鉛および銅では濃度が高い場合に除去率が大きくなり、初期濃度が 100mg/l 以上ではその除去率はほぼ100%に達するこ

表-3.15 pH調整および静止沈殿による亜鉛の除去

初期濃度 (mg as Zn/l)	石灰 注入前 pH	消石灰 注入量 (mg/l)	石灰 注入後 pH	残留濃度 (mg as Zn/l)	除去率 (%)
1	6.2	67	7.2	0.8	20
10	5.6	117	9.1	1.0	90
50	3.3	433	9.2	1.4	97
500	2.5	6,667	7.1	1.6	99.8
1,000	2.6	6,667	7.0	2.1	99.9

(注1) 亜鉛は磷酸亜鉛 ($Zn_3(PO_4)_2$) の形で添加した。

(注2) 磷酸亜鉛は磷酸酸性溶液として用いたので亜鉛濃度が高いほど pH 値は低くなった。

表-3.16 pH調整および静止沈殿による銅の除去

初期濃度 (mg as Cu/l)	石灰 注入前 pH	消石灰 注入量 (mg/l)	石灰 注入後 pH	残留濃度 (mg as Cu/l)	除去率 (%)
5	6.3	83	8.1	2.2	56
10	6.3	83	8.1	3.2	68
20	6.2	—	—	5.4	73
50	6.3	83	7.9	3.5	93
100	6.2	3,033	8.5	Trace	>99.9
500	5.7	2,533	7.5	Trace	>99.9
1,000	5.5	3,200	8.4	Trace	>99.9

(注) 銅は硫酸銅 ($CuSO_4$) の形で添加した。

と。またニッケルおよびクロムでは初期濃度100mg/l以上でもその除去率は80%前後しか期待出来ないことがわかった。

以上の筆者らの実験結果は薬品凝集沈殿による Stone の実験結果と比較的似た傾向を示している。すなわち前述のように Stone の石灰を用いての実験では銅および亜鉛による除去率が高く、そしてクロムおよびニッケルでは比較的低いものであった。それでもニッケルの除去に関しては石灰は硫酸アルミニウムおよび硫酸に比べて非常に良好な成績が得られており、また3個クロムの場合にも硫酸アルミニウムより不良な結果が与えられたが、ニッケルと同様に約50%の除去率が得られていた。このようなことからニッケルおよび3個クロムについても石灰を用いた pH 調整による沈殿は採用可能なものであるが、実施する場合にその方法を充分に考慮しなければならないことがわかった。この詳細は次節以降に述べることにするが、結論のみ言くと、ニッケルの水酸化物生成の pH 値は10以上であり、本実験のように pH7~9 に調整の場合には水酸化物の生成割合が少なく、したがって溶解した状態のニッケルの含有が多いことに帰因している。またクロムでは水酸化物として除去出来るのは3価のクロムであり、無水クロム酸のような6価のクロ

ムは下水と混ぜられることによってその一部は還元されて3価クロムとなり、それは水酸化第2クロムとして沈殿除去されるが多くのは6価クロムのまま溶解された状態で残留することとなるためである。この溶解したまま残留するニッケルおよびクロムもその一部は下水中の浮遊物に付着して沈殿するので、本実験の場合にはその総除去率が80%にも達することになったと解される。

(3) 重金属の沈殿除去に関する基礎的な実験

一般に重金属は酸性溶液中ではイオン状で存在している。これが中性ないし弱アルカリ性となると水酸化物が生成されるので、こうした水酸化物を沈殿除去する方法は従来も鉱山排水の処理などに応用されてきた。⁽⁴⁵⁾ メッキ排水など重金属含有排水でもこの方法は広く応用出来るので pH と重金属生成率との関係、重金属の沈殿効率などについて実験的に求めた。^{(20),(46)}

[A] pH の変動と重金属水酸化物の生成率

重金属はその種類によって水酸化物生成の最適 pH 値が異なることが知られているので、まず pH と重金属水酸化物生成率との関係を Cr^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} の各々について求めた。実験に供する試料の各種メッキ排水など工場排水の実情に合うような人工排水を用いるものとし、銅、クロム、ニッケルの各溶液では $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Cr(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ を水にとかしたものとし、また亜鉛溶液については $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ を磷酸に溶かして調製したものを用いた。この場合クロムメッキ排水中のクロムは Cr^{+6} としてイオン化しているが、 Cr^{+6} の状態のクロムはそのまま沈殿することは出来ず、まず第1に硫酸第1鉄、亜鉛酸ガスなどを用いて還元処理を行なって Cr^{+3} のクロムにかえる作業が行なわれているので、ここでは Cr^{+3} の沈殿処理について述べ、 Cr^{+6} のものの処理の別途節を改めて論ずる。

調製された4種の重金属を含有する人工排水は苛性ソーダを加えて、その pH 値を上昇させ、中性からアルカリ性にするにしがって水酸化物が析出してくる。この各々の pH 値の調整された人工排水をろ紙でろ過し、このろ液中の残留重金属濃度を測定し、初期濃度との差から重金属の生成割合を求めた。これらは図-3.1、図-3.2、図-3.3、図-3.4にそれぞれ示すとおりである。

銅を含む試料は Cu^{+2} として100mg/lの濃度のものを用いた。この時の pH 値は5.6(at 18°C)であった。pH 6においても銅はほとんど溶解されているが pH6 から7にかけて溶解度は著しく低下し、pH7 あるいはそれ以上では溶解度はほぼ零となって100%に近い水酸化銅が生成されることがわかった。ニッケルを含む試料は Ni^{+2} として100mg/lの濃度のもの、その pH 値は5.8(at 16°C)であった。ニッケルの場合には中性および弱アルカリ性では水酸化ニッケルは生成されず、pH 値を10前後

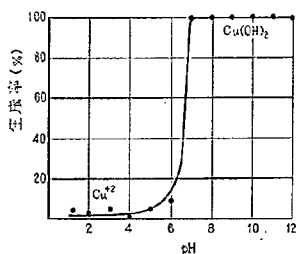


図-3.1 各 pH 値における水酸化銅生成率

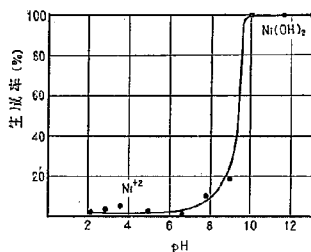


図-3.2 各 pH 値における水酸化ニッケルの生成率

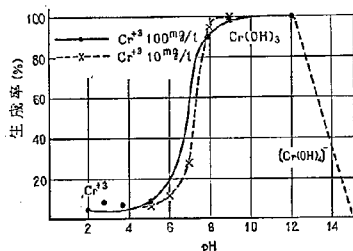


図-3.3 各 pH 値における水酸化クロムの生成率

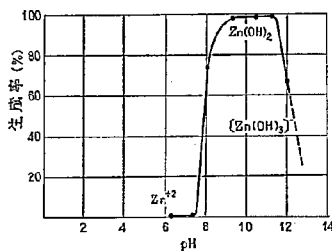


図-3.4 各 pH 値における水酸化亜鉛の生成率

としなければ満足すべき水酸化物の生成は望めないことがわかった。クロムおよび亜鉛の水酸化物の生成は銅およびニッケルのそれとは異なった傾向を示した。これはクロムおよび亜鉛がアルミニウムなどと同様に両性金属であるため、アルカリのいずれの溶液にも溶解すること起因している。

亜鉛を含む試料は Zn^{+2} として $100mg/\ell$ を含有するものであり、その pH 値は $5.2(at 18^{\circ}C)$ であった。亜鉛は酸性溶液中で Zn^{+2} イオンとして溶解しているが、pH8 前後からその溶解度は低下し、pH9 ではその溶解度はほぼ零となった。しかし pH11 となると再び溶解度が上昇し始める。このような高アルカリ側におけるイオン化は Zn^{+2} としてのものではなく、亜鉛酸イオン $[Zn(OH)_3]^{-}$ であると解される。クロムの場合、その Cr^{+3} としての濃度 $100mg/\ell$ の時の pH 値は $4.9(18^{\circ}C)$ であった。この3価のクロムの溶解度は、その濃度の大小によってやや差異が認められる。すなわち濃度 $100mg/\ell$ の時にはその溶解度は pH5 前後より低下しはじめ pH9 でその溶解度はほぼ零に達する。それゆえ水酸化物生成曲線のこう配は他の重金属に比べて、緩こう配である。また別途実施した濃度 $10mg/\ell$ の試料では pH6 前後よりその溶解度は低下し始め、pH8 でその溶解度はほぼ零に達しており、クロムの場合には濃度差による影響が認められる。この3価のクロムはその pH 値が12よりも上昇すると再び溶解し始める。この高アルカリ側におけるイオン化は Cr^{+3} としてのものでなく亜クロム酸イオン $[Cr(OH)_4]^{-}$ であると解される。

[B] 重金属水酸化物の沈殿効率

上記のように重金属水酸化物生成の最適 pH 値がわかったので、これら重金属水酸化物の沈殿池における除去効率はいどの程度期待出来るかを実験用沈殿筒を用いて行なった。なお調整した pH 値は種々の比較を行なううえにおいて上記の最適 pH 値に限らず、それ以外のものについても実施した。沈殿筒は直径 0.3m、高さ 2.35m の塩化ビニール製である。Camp は筒内での水温差による対流を防ぐために沈殿筒そのものを恒温水槽内にセットして実験を行なったが、⁴⁾ ここでは沈殿筒の周囲をプラスチックの一種のスチロフォームによって被覆した。沈殿筒は図-3.5に示すとおりである。採水口は水面下 0.6m、1.2m および 1.8m の各点に、また水温測定のために3個所に温度計を取付けてある。実験に用いた試料の重金属濃度は $20mg/\ell$ 、 $50mg/\ell$ 、 $100mg/\ell$ 、および $500mg/\ell$ 前後であり、これに硫酸を加えて初期 pH 値を 2.5 に調整した。こうして作成した人工排水に消石灰または苛性ソーダを添加して適当な pH 値に調整した後、沈殿筒に投入し、約20分間にわたって緩速攪拌を行なった後から静止沈殿を行ないながらある時間間隔で採水を続

け、各時間、各水深にて採水した試料の重金属濃度を求め O'Connor と Eckenfelder が浮遊物の沈降に使用した方法を採用して理想沈殿池として解析した。^{(48),(49)} 理想沈殿池としての越流率と各重金属水酸化物除去率との関係および滯留時間と各重金属水酸化物除去率との関係を図示すると図-3.6、図-3.7、図-3.8 および図-3.9 の各 A、B に示すとおりである。

銅水酸化物の沈殿については図-3.6 にみられるように初期濃度 90mg/l, 85mg/l, 45.8mg/l および 19.2mg/l について中和剤としてはすべて消石灰を用いた。調整後の pH 値は 7~9 であったが pH7 に調整された試料は除去率が 30% 以内であり、水酸化物銅の生成が完全に行なわれていないようである。これに対して pH8~9 に調整された試料は理想沈殿池としての越流率が 40m³/日/m² (滯留時間では 65 分以上) では銅としての除去率が 90% を示している。しかしながら越流率が 100m³/日/m² となると除去率は 38~64% まで低下し、更に 150m³/日/m² ともなると除去率は 40% 以下となっている。このようなことから銅を含有する排水を水酸化物として沈殿除去するためには、まずその排水の pH 値を 8~9 に保つことが必要であり、更に越流率を理想沈殿池として 40m³/日/m² またはそれ以下にするこ

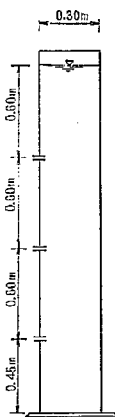


図-3.5 実験用沈殿池

とが必要である。この場合銅は 90% 以上の除去率が期待出来る。

ニッケル水酸化物の沈殿については図-3.7 にみられるように、初期濃度 500mg/l, 109mg/l, 54mg/l および 20mg/l の 4 種類について実施し、そのうち 500mg/l および 20mg/l については中和剤として苛性ソーダを使用し、また 109mg/l および 54mg/l については中和剤として消石灰を使用して pH の調整を行なった。その結果、pH10 に調整された初期濃度 109mg/l の場合に非常に優れた結果が得られた。そして理想沈殿池としての越流率が 60m³/日/m² でニッケルの除去率は 95% 以上を示した。しかしながら越流率が 60m³/日/m² 以上では急激な除去率の低下が起り、越流率 80m³/日/m² で除去率は約 45%、越流率 90m³/日/m² ではほぼ零となる傾向を示した。このようにニッケルの除去にも越流率が非常に大きな因子となっていることがわかる。初期濃度 500mg/l と 20mg/l の場合は調整された pH 値は 9 であり、この両者はほぼ一定の傾向を示した。そして理想沈殿池としての越流率が 30m³/日/m² でニッケル除去率は 48~68% を示した。このように pH 値が 9 と 10 とではその除去に大きな差異が生じていた。

なお初期濃度 54mg/l の場合にはその調整された pH 値は 7 であり、ニッケルの除去は 20% 以内で極端に不良なものであった。このように排水中のニッケルの除去についても銅の場合と同様にその調整された pH 値と越流率とその除去を効果的にすすめるために大きな影響力を与える。

3 価のクロムについては図-3.8 にみられるように初期

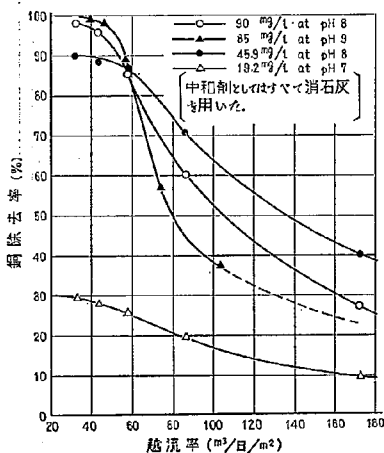


図-3.6 A 理想沈殿池における水酸化物銅の沈殿効率
—越流率と銅除去率の関係—

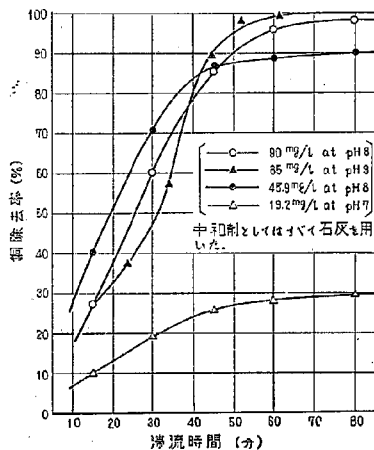


図-3.6 B 理想沈殿池における水酸化物銅の沈殿効率
—滯留時間と銅除去率の関係—

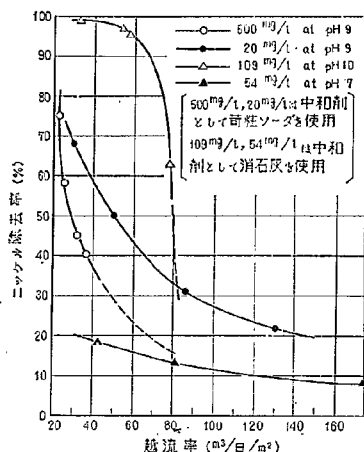


図-3.7 A 理想沈殿池における水酸化ニッケルの沈殿効率

——越流率とニッケル除去率の関係——

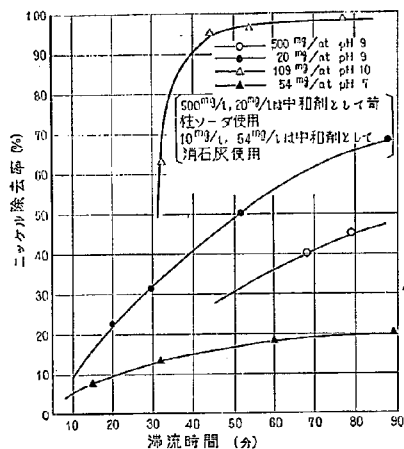


図-3.7 B 理想沈殿池における水酸化ニッケルの沈殿効率

——滞留時間とニッケル除去率の関係——

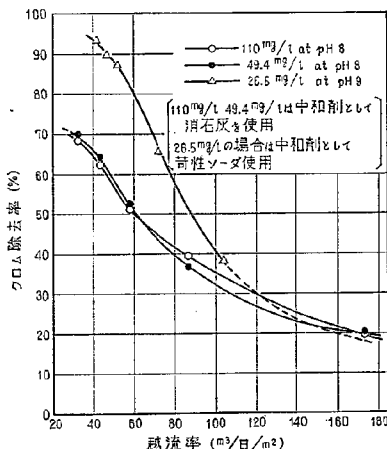


図-3.8 A 理想沈殿池における水酸化クロムの沈殿効率

——越流率とクロム除去率の関係——

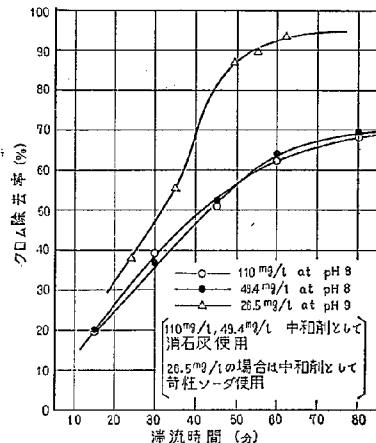


図-3.8 B 理想沈殿池における水酸化クロムの沈殿効率

——滞留時間とクロム除去率の関係——

濃度 110mg/l, 49.4mg/l および 26.5mg/l の 3 種類について実施し、そのうち 110mg/l と 49.4mg/l については中和剤として消石灰を使用し、また 26.5mg/l については中和剤として苛性ソーダを使用して pH の調整を行なった。結果としては pH 値を 9.0 に調整した初期濃度 26.5mg/l の場合に非常に優れた結果が与えられたが、pH8 に調整された他の 2 種類では越流率のいかんにかかわらずほぼ同じ除去率が示されていた。

そして理想沈殿池としての越流率も pH9 に調整された場合に比べてかなり低下しており、越流率 40m³/日/m² で約 65% であった。すでに図-3.3 に示したように 3 個クロムイオンの溶解度がほぼ零に達するのは pH8.5 前後であり、pH 値が 8 に調整された場合でもクロム除去のための最良の条件とはなっておらず、3 個のクロムイオンとして溶存していてそれが除去率低下をもたらしたものと解される。このように 3 個クロムの沈殿についても

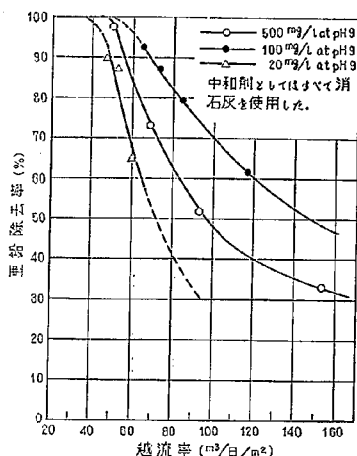


図-3.9 A 理想沈殿池における水酸化亜鉛の沈殿効率
——越流率と亜鉛除去率の関係——

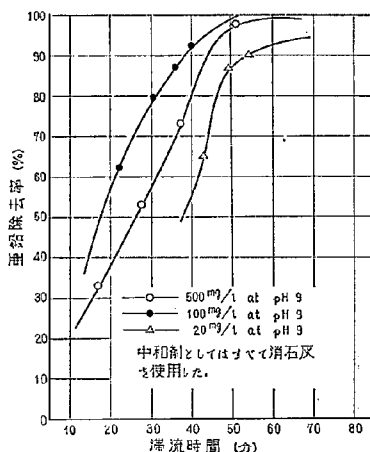


図-3.9 B 理想沈殿池における水酸化亜鉛の沈殿効率
——滞留時間と亜鉛除去率との関係——

まず水酸化物を100%生ずる pH 値に調整することが必要である。

その場合には越流率 $45 \text{ m}^3/\text{日}/\text{m}^2$ 以内でクロムとして90%以上の除去率が期待出来る。

亜鉛の水酸化物の沈殿については図-3.8にみられるように初期濃度 500 mg/l , 100 mg/l および 20 mg/l について、その pH 値を9とした場合について実施した。結果としては初期濃度 100 mg/l の場合が最も優れ、ついで 500 mg/l , 20 mg/l の順となった。そして理想沈殿池としての越流率が $40 \text{ m}^3/\text{日}/\text{m}^2$ では亜鉛としての除去率がほぼ100%を示した。図-3.4に示したように亜鉛イオンの溶解度は pH9 ではほぼ零になるため、このように小さい越流率ではほぼ100%の除去率を示したが、越流率が $60 \text{ m}^3/\text{日}/\text{m}^2$ ともなると初期濃度によって65~96%の差異が生じる。このようなことから亜鉛含有排水から pH 調整によって水酸化物として亜鉛を除去するためには、まず pH 値を9に保ち、そして理想沈殿池としての越流率を $40 \text{ m}^3/\text{日}/\text{m}^2$ 以下とすることが必要である。

このように重金属をその水酸化物として除去するためには、図-3.1ないし図-3.4に示したような水酸化物生成率が100%となる pH 値を選定することがまず重要である。この場合急激な水酸化物生成率の変化が生じている pH 領域では微小な pH 変化に対しても水酸化物生成率が大きく変動することになるので、かなり正確にその pH 値を所定のものとしなければならない。そしてその水酸化物の生成率が100%になる pH 領域に調整された場合には、次にその理想沈殿池としての越流率を $40 \text{ m}^3/\text{日}/\text{m}^2$

以下に保つことが必要である。この場合4つの重金属のいずれについてもその除去率が90%以上に保つことが可能であることが判明した。そして越流率が $40 \text{ m}^3/\text{日}/\text{m}^2$ をやや下回る位置から重金属の除去率の低下は著しいものとなるので、その沈殿池の設計には越流率の与え方に充分の配慮をしなければならない。

なお本実験では中和剤として苛性ソーダと消石灰を使用した。その効果の比較は出来なかった。しかし消石灰を利用した場合には溶解せずに粒子状になって残留する消石灰の量もかなり認められたため、その共沈作用は重金属水酸化物の除去にやや効果的であったかも知れない。ただし本実験では試料中の初期 pH 値が2.5であったため、消石灰を中和剤として使用した場合においても硫酸カルシウムの析出による共沈作用は起りえない。

(4) 沈殿池のスケールアップ

前記の沈殿の実験とその解析は理想沈殿池と同一の深さを有する沈殿槽という仮想沈殿池での沈殿であり、これは理想沈殿池での沈殿として取り扱うことが出来ると考えられる。しかしながら実際の沈殿池では温度差、密度差、風などによる乱れや短絡流が生じており、沈殿池の設計に当ってはこれらの影響をいかに考慮するかが重要な問題となる。

いま長さ L , 幅 B , 深さ H の理想矩形沈殿池を考える。すなわち流体は静かに流れ、流束方向は水平流で流速はすべて一様であり、粒子は上下に混合されることがなく、また底部に達した粒子は再浮遊しないものとする。この場合の粒子の沈降経路は直線となり、同一の沈

降速度を有するすべての粒子は図-3.10の $\overline{ae}$ に平行な経路をたどる。そして沈降速度が V_0 に等しいか、または V_0 より大きい粒子は100%沈殿する。しかしながら V_0 より小さい沈降速度 V を有する粒子はその一部が沈殿し、そして除去率は $\overline{bc}/\overline{ac}$ に等しくなる。この除去率 r は式(3.1)のように表わされる。⁴⁷⁾

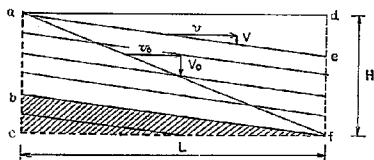


図-3.10 理想矩形沈殿池 (Camp による)

$$r = \frac{V}{V_0} = \frac{AV}{Q} \quad (3.1)$$

ここに $A=B \cdot L$: 沈殿池の水面積

Q : 流量

$V_0=Q/A$: 越流速

実際の沈殿池内においては個々の粒子はブラウン運動に似た不規則な運動をしながら沈降している。この場合沈殿池内に乱れがあっても一度沈降した粒子の多くは攪乱されることはないが、沈降中の粒子は乱れによる影響を受けてその沈降が遅延する。Dobbinsは乱流混合を考慮して図-3.11のような2次元定常開水路内の流れを考えて、その水中の任意の一点における粒子の濃度が時間と共に変化しない平衡状態にあるものとして式(3.2)を導いた。⁵⁰⁾

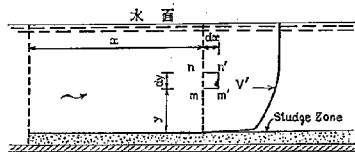


図-3.11 二次元定常開水路における粒子の沈降 (Dobbins による)

$$v' \frac{\partial c}{\partial x} = \varepsilon_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \left(V + \frac{\partial \varepsilon_y}{\partial y} \right) \frac{\partial c}{\partial y} + \varepsilon_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (3.2)$$

ここに c : 浮遊物濃度

v' : 高さ y における水平流速

ε_x : x 方向の混合係数

ε_y : y 方向の混合係数

V : 粒子の沈降速度

式(3.2)は二次元における濃度変化を表わす一般形の微分方程式である。

この解を求めることは困難であるが、ある仮定を行な

うことによって単純化することが出来る。もし $\varepsilon_x(\partial^2 c / \partial x^2) = 0$ 、そして v' と ε_y が全水深を通じて一定であると仮定するならば式(3.2)は次式(3.3)で表わされる。

$$v' \frac{\partial c}{\partial x} = \varepsilon \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + V \frac{\partial c}{\partial y} \quad (3.3)$$

ここに v' : 流れの水平流速 (全断面一定と仮定したもの)

ε : 混合係数

式(3.3)は一樣な強さの y 方向のみの乱流混合が行なわれている一樣な流速をもつ沈殿池内の任意の点における粒子濃度の釣合状態を示すものである。

Campは式(3.3)を次の境界条件

- (i) 表面にて粒子の出入りはない。
- (ii) 底部に達した粒子は再浮遊しない。
- (iii) 流入口における濃度は全水深にわたり一様とする。

で解して沈殿効率 r_1 を式(3.4)のように求めている。⁴⁷⁾

$$r_1 = 1 - 8 \left(\frac{VH}{2\varepsilon} \right)^2 e^i \times \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\left(\frac{VH}{2\varepsilon} \right)^2 + \alpha_n^2 + 2 \frac{VH}{2\varepsilon} \right) \left(\left(\frac{VH}{2\varepsilon} \right)^2 + \alpha_n^2 \right)^2 \right] \quad (3.4)$$

ここで $i = \frac{VH}{2\varepsilon}$

$$\left. \begin{aligned} j &= -(\alpha^2 + \alpha_n^2) \frac{V}{2iV_0} \\ &= -(\alpha^2 + \alpha_n^2) \cdot \frac{1}{2i} \cdot \frac{AV}{Q} \end{aligned} \right\} \quad (3.5)$$

式(3.4)で $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ は下記の超越関数の正根である。

$$2 \cot \alpha = \frac{\alpha}{\frac{VH}{2\varepsilon}} - \frac{VH}{2\varepsilon} \quad (3.6)$$

$H_n = +1, \dots$ (α が第1, 第2象限の場合)

$H_n = -1, \dots$ (α が第3, 第4象限の場合)

である。

$VH/2\varepsilon = \infty$ は V が大きく、 ε が小さく乱れの影響が無視出来るいわゆる理想沈殿池の場合で、沈殿効率 r は前述のごとく

$$r = \frac{AV}{Q}$$

で表わされる。

一方 $VH/2\varepsilon = 0$ は池内の上下方向の乱れが極端に激しい場合である。この場合池水は上下方向のみ完全に攪拌せられ、前後方向には混合がないものとし、更にいったん池底に達した粒子は再浮上しないものとする。偏流がなく乱流のみの水流状態がこれにあてはまる。⁵¹⁾

いま図-3.12において

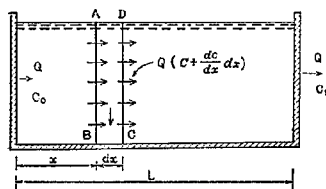


図-3.12 半完全混合時の物質収支図
(中川による)

C: AB断面における粒子の濃度

C₀: 流入端における粒子の濃度

C₁: 流出端における粒子の濃度

Q: 流入量

とすると、AB断面より単位時間にABCD部分に流入する粒子量は QC 、CD断面から単位時間にABCD部分より流出する粒子量は $Q[C + (dc/dx)dx]$ 、また池底BC上に単位時間内に沈殿する粒子量は $V \cdot B \cdot dx$ となるから、流れの方向の微小部分 dx における物質収支は式(3.7)で表される。

$$QC = Q\left[C + \frac{dc}{dx}dx\right] + V \cdot B \cdot dx \quad (3.7)$$

$$-\frac{dc}{dx} = \frac{VB}{Q}C \quad (3.8)$$

式(3.8)を積分して

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{VB}{Q}x\right) \quad (3.9)$$

ゆえに流出端 ($x=L$) における濃度は表(3.10)のように表わされる。

$$\begin{aligned} C_1 &= C_0 \exp\left(-\frac{VBL}{Q}\right) \\ &= C_0 \exp\left(-\frac{V}{Q/A}\right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

更に沈殿効率 r_2 は式(3.11)によって求められる。

$$r_2 = 1 - (C_1/C_0) = 1 - \exp\left(-\frac{V}{Q/A}\right) \quad (3.11)$$

前述の2ケースよりも極端な場合として Hazen によって導かれた完全混合型の沈殿池がある。⁵⁵⁾ この場合に次の2つの仮定がなされる。

(i) 池底に達した粒子は再び浮上はしない。

(ii) 水はたえず池全体にわたり上下前後に攪拌されている。

いま図-3.13において

C: 流入水における沈降速度 V の粒子の濃度

x: 流出水における沈降速度 V の粒子の残留率

Q: 流入量

A: 水面積

とすると定常状態において単位時間内に沈殿する粒子量は単位時間内の流入、流出水中に含まれる粒子の量の差

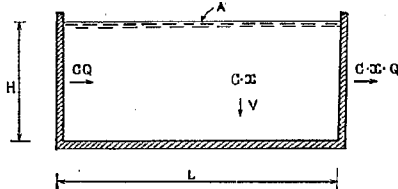


図-3.13 完全混合時の物質収支図

に等しく、また完全混合状態にあるので池内濃度は流出水の濃度と等しくなるから、その物質収支から式(3.12)が成立する。

$$A \cdot V \cdot C \cdot x = C \cdot Q - C \cdot x \cdot Q \quad (3.12)$$

上式から x を求めると

$$x = \frac{Q}{A \cdot V + Q} = \frac{1}{1 + V/(Q/A)} \quad (3.13)$$

完全混合時の沈殿効率 r_3 は式(3.14)によって与えられる。

$$\begin{aligned} r_3 &= 1 - x = 1 - \frac{1}{1 + V/(Q/A)} = \frac{V}{Q/A} \\ &\quad \times \frac{1}{1 + V/(Q/A)} \end{aligned} \quad (3.14)$$

式(3.14)は V を一定とすれば Q/A のみの関数として表わされること、すなわち越流率のみによって沈殿除去率が決まることを示している。この値は理想沈殿池の場合の $1/[1 + V/(Q/A)]$ 倍であり、この分だけ沈殿効率が低下することを示している。

上述のように乱れによる沈殿効率の変化をみてきたが、各種のケースの沈殿効率はすべて AV/Q の関数として表わされる。これらをまとめると図-3.14に示すとおりである。乱れ以外に沈殿効率に影響を及ぼす因子として短絡流の問題がある。しかしながら短絡流については偏流、環流などいろいろな場合が考えられるが、平面偏流の影響が無視し得ないことが理論的にある程度わかっていて、また十分に解明されていないことが多い。それゆえ、ここでは乱れのみを考慮した越流率のスケールアップ係数を表-3.17に整理した。実際池は半完全混合型に近いと考えられるので、越流率のスケールア

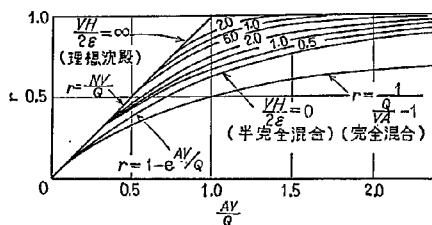
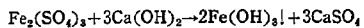


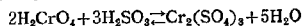
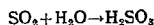
図-3.14 沈殿効率と乱れの影響



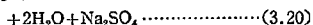
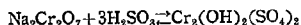
(3.18)

上記式(3.15)および(3.16)の還元反応は pH が 4 以下でないと成就されないといわれていたが、最近におけるこの種の研究では 6 個のクロムの還元は硫酸などのような酸の存在がなくとも平滑に反応が成就すると報告されている。⁵⁴⁾ しかしながらクロムメッキ工程、アルミニウム陽極処理、クロメート処理などでは必ず硫酸と共に使用されているので、この還元処理はいずれにしても pH 値が 4 以下の好条件下で行なわれる。

亜硫酸ガスによる還元処理は次式(3.19)(3.20)の反応方程式にしたがって成就する。すなわち



(3.19)



(3.20)

上記の反応は pH と温度によって大きな影響を受けるといわれている。Lancy は無水クロム酸をクロムとして 400mg/l 含む溶液について温度 22°C と 50°C の双方について還元のために要する亜硫酸ガス量と pH の変化についての実験を行ない、その結果を図-3.15 および図-3.16 に示している。⁵⁵⁾ 同図より pH2.0 以下ならばその反応は亜硫酸ガスの所要理論量程度で瞬間的に終了することを知ることが出来る。この pH の影響が亜硫酸ガスによる反応速度に大きな影響をもたらすことは同様に Chamberlin と Day の実験結果によっても知ることが出来る。こそは図-3.17 に示すように pH1.0 の場合には

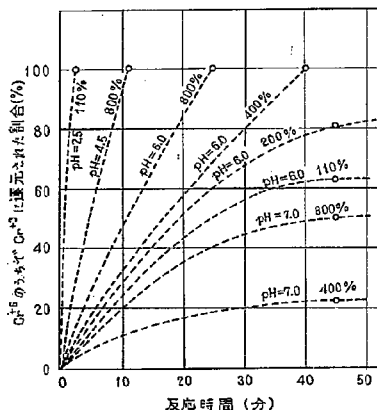


図-3.15 6 価クロムイオンの還元における亜硫酸ガス添加量と反応 pH 値の関係 (Lancy による)
[温度 22°C, クロム含有量 400mg/l]

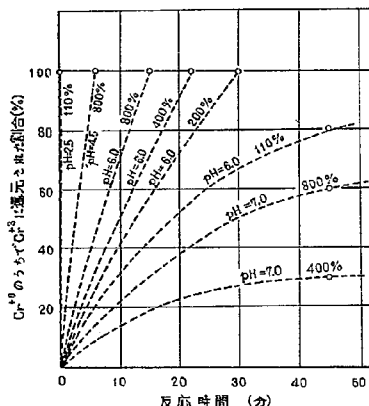


図-3.16 6 価クロムイオンの還元における亜硫酸ガス添加量と反応 pH 値の関係 (Lancy による)
[温度 50°C, クロム含有量 400mg/l]

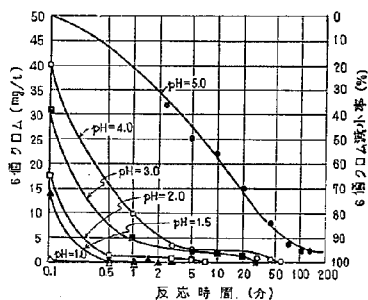


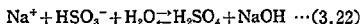
図-3.17 過剰な亜硫酸ガスを添加した時の種の pH 値における 6 価クロムの減少率 (Chamberlin & Day による)

瞬間的に終了してしまう反応が pH5.0 では 200 分間を要しても完全に終了しないことを示している。⁵⁷⁾ また式(3.19)および式(3.20)に示したように反応時の溶液中の pH 値の相違によってクロム塩は 5 種類の形をもつことが知られており、各クロム塩の塩基性度は表-3.18 に示すとおりである。

表-3.18 クロム塩の塩基性度

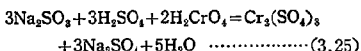
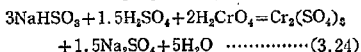
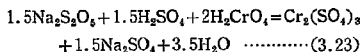
pH	化合物	塩のタイプ
<2	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	中性
2 ~ 2.5	$\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2$	33%塩基性
3 ~ 4	$\text{Cr}_4(\text{OH})_6(\text{SO}_4)_2$	50%塩基性
4.5 ~ 6	$\text{Cr}_2(\text{OH})_4(\text{SO}_4)_1$	66%塩基性
>6.5	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	100%塩基性

メタ重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸ソーダおよび亜硫酸ソーダも亜硫酸ガスと同様に還元処理のために用いられている。たとえばメタ重亜硫酸塩の場合、まず加水分解され、ついで解離して亜硫酸が生成されることによってその還元性が確かめられている。すなわち

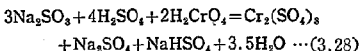
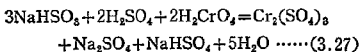
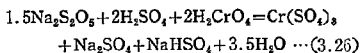


この反応の間は苛性ソーダを中和するために酸を必要とするといわれている。⁵⁶⁾ これらメタ重亜硫酸塩、重亜硫酸塩および亜硫酸塩を用いる反応も pH によって影響を受けるといわれており、その反応方程式も異なることが知られている。⁵⁷⁾ たとえば H_2CrO_4 を含有する排水の場合にその反応は式(3.23)ないし式(3.31)に示すとおりとなる。

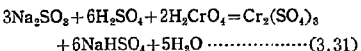
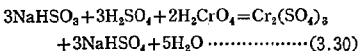
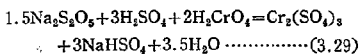
・ pH3.0~4.0 における反応



・ pH2.0 における反応



・ pH1.0 における反応



式(3.15)または式(3.16)を用いて硫酸第1鉄および硫酸によって6価クロムを処理する場合に理論的に必要とされる薬品量はクロム 1gr 当り次のようになる。

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 16.03gr

H_2SO_4 6.01gr

90% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 9.48gr

そしてこの反応によって下記の量の汚泥が生産される。

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1gr から $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 0.38gr

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1gr から CaSO_4 1.84gr

Cr 1gr から $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 1.98gr

硫酸第1鉄を用いる反応は pH4 以下で平滑に反応が

すすみ、含有量が100mg/l 程度の場合には理論量の10%増の硫酸第1鉄を添加することによって6価のクロムを0.2mg/l 以下の含有量とすることが可能であるが、その含有量が50mg/l 以下では50~75%も過剰に添加しなければ、その反応は早急には進行しない。しかし pH2.5 以下では第1鉄イオン自身が触媒となって反応を促進するから、その含有量が50mg/l 以下の場合にも約10%を過剰に添加することによって6価クロム還元を目的を達成することが出来るといわれている。⁵⁷⁾

亜硫酸ガスによる還元を行なう場合に理論的に必要とされる薬品量は式(3.19)および式(3.20)により、また水酸化物として沈殿除去するための石灰の量は式(3.17)によって求めることが出来る。

すなわち

式(3.19)および式(3.17)の場合に Cr 1gr (H_2CrO_4 として 2.27gr) を還元し凝集沈殿する薬品量は下記のとおりである。

SO_2 1.58gr すなわち 0.55ℓ (実際は理論量の1.5~4倍必要) 90% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 2.38gr

式(3.20)および式(3.17)の場合に Cr 1gr ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ として 2.52gr) を還元し、凝集沈殿する薬品量は下記のとおりである。

SO_2 1.58gr すなわち 0.55ℓ (実際は理論量の1.5~4倍必要) 90% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1.58gr

同様にメタ重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸ソーダおよび亜硫酸ソーダを用いて理論的に 1gr の6価クロムを処理するために要する薬品量は式(3.23)ないし式(3.31)を用いて計算でき、その数値は表-3.19に示すとおりである。亜硫酸ガス、メタ重亜硫酸ソーダ、重亜硫酸ソーダ、および硫酸ソーダを含めてこの場合に発生する汚泥は添加する消石灰などが完全に反応するものと仮定すれば、水酸化クロムおよび硫酸カルシウムによるものである。そして水酸化クロムはクロム 1gr から 1.98gr が、また硫酸カルシウムは消石灰 1gr から 1.84gr が発する。それゆえ発生汚泥量を6価クロム 1gr 処理する場合について計算し、硫酸第1鉄利用の場合と比較してみるとその量は硫酸第1鉄利用の場合の 1/3~1/4 になることがわかる。これは添加する薬品の多くが溶解度の高いナトリウム塩であることによるものである。多くの工場群では発生する汚泥の処分に困難を感じていることから添加する薬品費が多少高価なものとなっても発生汚泥量が少なくてすみ処理法の採用が望まれる。

6価クロムを含有する排水を工場側で前処理したうえ下水道に排出する除害施設として種種の商品化された装置が開発されている。この装置にはバッチ式と連続式があり、前者は排水量約 10,000m³/日以下に、後者はそれ以上の排水量の場合に用いられている。バッチ式の場合

表-3.19 亜硫酸による還元の場合に理論的に
6価クロム1grを還元処理するに必要
な薬品の量

pH	還元剤の種類 と量 (gr)	H ₂ SO ₄ の量 (gr)	90% Ca (OH) ₂ の 量 (gr)	反応方式
3.0~4.0	NaHSO ₃ 3.05	1.4	2.38	式(3.23)
	Na ₂ S ₂ O ₃ 2.80	1.4	2.38	式(3.24)
	Na ₂ SO ₃ 3.68	2.8	2.38	式(3.25)
2.0	NaHSO ₃ 3.12	1.9	2.83	式(3.26)
	Na ₂ S ₂ O ₃ 2.84	1.9	2.75	式(3.27)
	Na ₂ SO ₃ 3.77	3.8	2.79	式(3.28)
1.0	NaHSO ₃ 3.08	2.8	3.71	式(3.29)
	Na ₂ S ₂ O ₃ 2.69	2.8	3.44	式(3.30)
	Na ₂ SO ₃ 3.68	5.6	3.58	式(3.31)

(注) 還元剤は100%としての計算

には同一の装置2基が設置されて、一方の装置が処理作業を実施中には他方の装置は工場からの排水を満たすと言うように交互に作業が実施されている。この場合には還元剤として比較的その価格が安いメタ重亜硫酸ソーダが用いられているケースが多い。また、連続式の場合にはpH自動制御およびO. R. P.自動制御装置によって薬液注入量を自動調整する方法も用いられている。⁵⁴⁾ また連続式に6価のクロムを処理する方式として特筆すべきものにLancy Integrated Systemがある。⁵⁵⁾ この装置は図-3.18に示すように反応タンク No.1で亜硫酸ガスを連続的に過剰に拡散させると同時に貯留タンクとの間で連続的に循環させる。次の反応タンク No.2では連続的に石灰液を注入し、還元されたクロムイオンを水酸化物として凝集させる凝集タンクとの間でフィルターを通して循環させる。このフィルターは珪藻土汚濁機で大部分の水酸化物はここで除去される。最後は水すきタンクで反応タンク No.2より流出したクロムはここで除去され、排水は下水管に排除される。

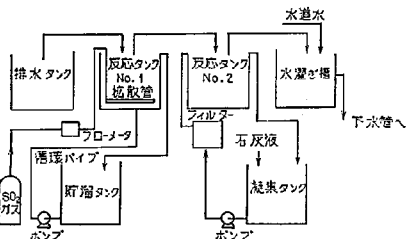


図-3.18 6価クロム処理のLancy Integrated Systemのフローシート

(6) 無機シアン化合物を含む排水の処理

無機シアン化合物は6価のクロムイオンと同様に金属

加工、表面処理などの工程からの排水に含まれるものである。その毒性が強いために下水の生物学的処理に与える影響についての種々の研究や、^{64), 65), 66), 67)} シアン化合物、シアン酸塩などの化合物を排水中より除去するための種々の研究が長年間にわたって行なわれてきた。^{68), 69), 70),}

⁷¹⁾ この工場群から排出されるシアン化合物を除去施設または共同除害施設において処理する方法は物理的処理法、化学的処理法、生物学的処理法に大別出来る。これらの処理法は個々の工場または工場群のおかれている環境、有する製造工程などによって適用出来る場合もあり、また不適当な場合もある。それゆえ処理方法の決定に当っては個々のケースについて充分検討する必要がある。

現在各所で採用されているものには希釈法、好気性酸化法、イオン交換法、電解酸化法、エアレーション法、酸化法、錯塩法、酸化還元法、加熱処理法、などがある。そこで、これらの各処理法について検討を加えることとした。

(i) 希釈法

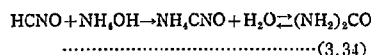
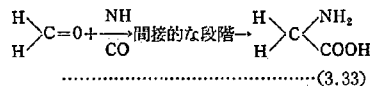
多量の希釈用水または、他の工程からの無害な排水と混合して流すことが可能な場合とか、他の処理法を実施して処理したが一部のシアンが排水中に残留し、これを少量の希釈水でうすめることにより定められた水質基準に達しうる場合のみ本法が適用出来る。このうち他に希釈用水を求めた場合には下水管に流入する排水量が増加するので工場側にとっても経済的ではないし、受け入れる下水道側にとっても処理すべき晴天時下水水量が増加するので困る。それゆえ事実上本法を採用出来るのは上記のうち他の工場排水と混合するか、または少量の希釈水で間に合う二つのケースに限られる。

(ii) 好気性酸化法

好気性微生物のある種のものは猛毒のシアン化合物を酸化してシアン酸を形成させることが知られている。



このシアン酸はアミノ酸を合成するある種の微生物に利用されて glycine などを形成したり式(3.33)、水酸化アンモニウムと化合して尿素を形成したり式(3.34)またエチルアルコールと化合して allophanic acid のエステルを形成したり式(3.35)更にアルデヒドと化合して trigenic acid になることが知られており、これらの生成物は無害なものである。⁷²⁾



(iii) イオン交換法

イオン交換法は洗浄排水中のシアンなど、その濃度が比較的低い場合に経済的な処理法とされている。その形が金属シアン化物または金属錯イオンのようにイオン交換樹脂によってイオン交換が可能なシアン化合物に限られるが、処理水は再利用することが可能となる。このイオン交換法は図-3.19に示すように Hydrogen Type のカチオン交換樹脂と Hydroxyl Type のアニオン交換樹脂より成っている。カチオン交換樹脂筒内においてナトリウムイオンまたはカリウムイオンと交換された H^+ イオンがシアンイオンと結合してシアン化水素分子を形成する。このカチオン交換樹脂内の反応は pH3.0 またはそれ以下において成就される。また同時に含有する金属錯イオンは同じ pH において金属イオンとシアン化水素と分離する。そして金属イオンはカチオン樹脂の水素イオンと交換され、樹脂に吸着される。カチオン樹脂筒からの流出水は希釈されたシアン化水素溶液である。アニオン交換樹脂を通過させることによって HCN は H^+ イオンと CN^- イオンに分離する。そして CN^- イオンは樹脂内の OH^- イオンと置換され、そして樹脂に吸着される。液中の OH^- イオンはすでに置換されている H^+ と結合して中和され H_2O が生成される。このシアンおよび金属イオンは 5,000~30,000mg/l の濃度で再生されてもその工程にもどされて再使用される。樹脂の再生は濃度 4~10重量パーセントの苛性カリまたは苛性ソーダ溶液を最初にアニオン樹脂、ついでカチオン樹脂を通過させることによって成就される。カチオン樹脂は更に濃度 4~10重量パーセントの塩酸または硫酸溶液を通過させて樹脂のもつ金属イオンと H^+ イオンを交換する操作を行なう。⁶⁹⁾

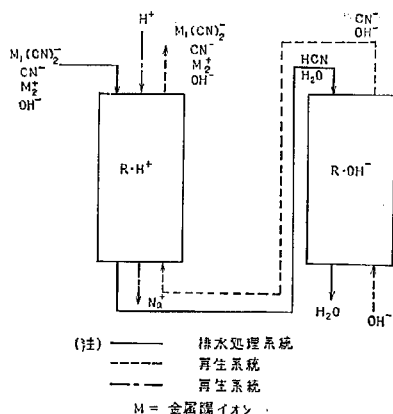
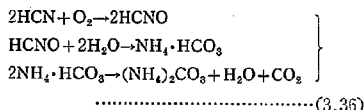


図-3.19 イオン交換によるシアン排水処理フローシート

(iv) 電解酸化法

電解酸化法では排水中に含有する金属イオンを回収再利用することを目的として考えられたものであり、シアンイオンの酸化は前者よりも重要視されていない。この方法では金属シアン化物をシアンとして 50,000mg/l 含有するような高濃度な場合についてのみに用いられる方法である。そして排水の温度を 80~90°C 上昇させたり、陽極の 1 平方フィート当り 15 ないし 45 アンペアの電流を与え、陰極対陽極の面積比を 4:1 ないし 5:1 にした電解装置をセットしたものである。電気分解の主たる反応は式(3.36)に示したように陰極ではシアン化水素が酸化されてシアン酸や炭酸塩となり、陽極付近では金属イオンが還元される。この方式ではシアンは完全には酸化されないため、金属イオンが除去された後改めて他の方式によってシアンが完全に除去されるように再処理を行なわなければならない。このようにシアンの再処理を行なっても電解酸化法が適当な処理法といえるのはこの方式は電気メッキ法とほぼ同じ方法であり、各工場において既設の電解装置を用いて処理を行なうことが出来るからである。^{69),71)}



(v) エアレーション法

この方法は排水をまず酸性化した後エアレーションを行なって、シアンをガス化して追い出す方法である。この場合多量のシアンを含有する空気はそれが毒性を示さなくなる濃度まで希釈されるか、または連続的に苛性ソーダ溶液に吸収される。

酸性化された排水のエアレーション法によるバッチ処理の処理効率率は式(3.37)で表わされることが知られている。⁶⁹⁾

$$\log_{10} \left(\frac{C_0}{C} \right) = K\theta$$

$$\left. \begin{aligned} \text{ここに } K &= (1.77 \times 10^{-3} \cdot Q + 0.04) \\ &\times \left\{ 1 + \frac{0.113}{0.19Q} (t + 78) \right\} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (3.37)$$

ただし C_0 : シアン化水素の初期濃度 (mg/l)

C : シアン化水素の処理後の濃度 (mg/l)

θ : エアレーション時間 (時)

Q : 排水 1m³ の 1 時間当りの必要空気量 (m³)

t : 温度 (°F)

この関係は室内試験の結果から得られたものであり、 Q が 50~1,400m³、温度 78~144°F の範囲に適用出来るといわれている。本誌によるエアレーション時間とシアン除去との関係は図-3.20に示すとおりである。

この酸性化とエアレーションを同時に行なう、いわゆ

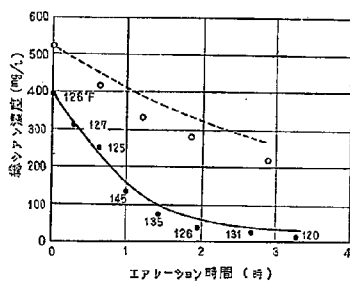
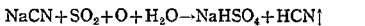
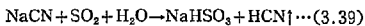
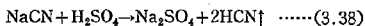


図-3.20 亜鉛メッキ排水中のシアンイオンの酸性化後のエアレーション処理結果 (Zabban 等による)

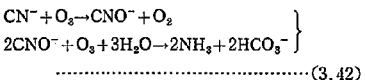
る連続的に処理する方法が試みられている。これは排水中に煙道ガスを吹き込む方法であり、煙道ガス中の SO_2 や CO_2 が排水を酸性化すると同時にシアン化水素を大気中に放出するものである。上記各ケースにおける反応方程式は式(3.38)ないし式(3.41)に示すとおりである。⁶⁹⁾



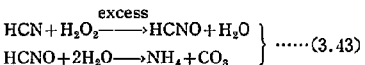
(vi) 酸化法

酸化法はオゾン、過酸化水素、過マンガン酸塩、クロム酸塩などの強力な酸化剤を用いて処理する方法である。これらの酸化剤との反応によってシアンイオンを含む排水中のシアンはシアン酸塩と不溶性の水酸化物が形成される。各種酸化剤による酸化の反応方程式はそれぞれ下記に示すとおりである。^{69), 69), 71)}

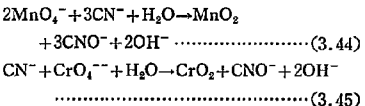
○オゾンによる酸化



○過酸化水素による酸化



○過マンガン酸塩およびクロム酸塩による酸化



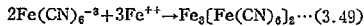
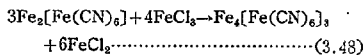
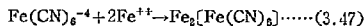
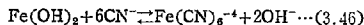
上記のうち最も数多く利用されているのはオゾンによる酸化法であり、市販されているオゾン発生機によって比較的安価で処理することが可能である。式(3.42)のうちの上段の反応は銅、マグネシウムなどのイオンを触媒

に用いることによって急速に進行させることが可能である。しかしながら同式の下段の反応は多量の余剰のオゾンが必要とし、しかもその反応は急速には進行しないとされている。

(vii) 錯塩法

シアン化物は金属イオンと共に錯化合物を形成する。この錯化合物のうちのあるものは水に難溶性であるため重金属の水酸化物と同様に沈殿除去することが可能である。錯化合物を形成するために用いられる金属は主として鉄イオンであり、これは金属表面処理工程などから多量に排出されている。

この鉄シアン錯塩が形成されるための反応方程式は下記に示すとおりである。^{69), 69), 71)}

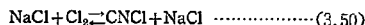


鉄シアン錯塩には $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ および $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の4種類があるが個々の性質がよく知られていない。しかしながらピッキング排水などでは排水中に多量の鉄イオンが含まれており、排出と同時に鉄イオンとシアン化物が反応して鉄シアン錯塩が形成されているので、その除去は比較的簡単であることがわかった。この調査に関して筆者らは鉄シアン錯塩の基礎的な実験を実施し、4種類の鉄シアン錯塩の個個についてその性質を知ることが出来た。これらは本章[3](2)で詳述する。

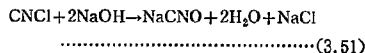
(viii) 酸化還元法

この方法は最も広く用いられているシアンの処理法であり、苛性ソーダと塩素ガスを使用して最終的にはシアンを無害な窒素ガスと炭酸ガスに分解する方法である。

最初の反応は塩化シアン(CNCl)を形成させるものであり、この反応は広い pH 領域において急速に進行する。

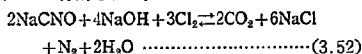


この反応を成就するためにはシアン化物1に対して塩素ガス2.73を必要とする。この反応によって形成された塩化シアンは揮発性のものであり、これは苛性ソーダを反応してシアン酸ソーダを形成する。



この反応は pH8.0 以下では急速には進行しなく、pH 8.5 以上では約30分で終了するといわれている。そしてこの反応のために要する苛性ソーダの量は塩素ガス1に対して1.125であり、この反応の妨害物質として有機物、酸化可能性金属、錯塩などがあげられる。シアン酸ソー

は更に苛性ソーダおよび塩素ガスと反応して炭酸ガスと窒素ガスに分解される。



この反応に要する塩素ガスおよび苛性ソーダの量はシアン化物1に対してそれぞれ4.09および3.08である。この反応は pH6.5~6.8 において最も急速に進行するといわれているが、処理操作の点から pH8.5 またはそれより高い pH 値において行なわれる場合が多い。この場合の反応終了までの時間は pH8.4 において約10分、pH9.6 において約40分を要する。

苛性ソーダと塩素ガスを用いて処理する方法は商品化された装置としても市販されている。これらの装置では反応の進行を酸化還元電位を測定することによって確認している。pH8.5~9.0 において塩素ガス添加にともなう酸化還元電位の変化の一例を図示すると 図-3.21 に示すとおりである。^{70), 71), 72)} また、6 個クロムの処理に用いられている Laney Integrated System は塩素ガスと苛性ソーダを用いることによってシアンの処理装置としても利用されている。⁵⁵⁾

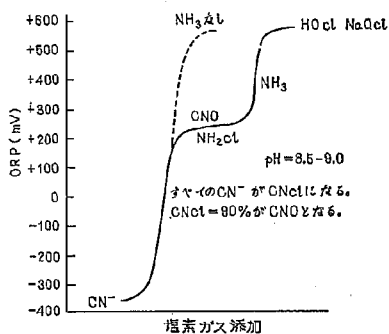


図-3.21 塩素添加量と酸化還元電位との関係 (Eckenfelder による)

(ix) 加熱処理法

シアン化水素の酸化は 400~900°C において起る。900°C における反応生成物は窒素と少量の四酸化窒素である。しかしながら 700°C においては窒素はごくわずしか生成されず、無水亜硝酸が大部分を構成している。酸化が完全に行なわれるのは温度が 1,000°C を越える場合である。

加熱処理法は米国の某自動車会社の工場での工程から発生する溶解性の廃油と混合して処理する方法が開発され実用に供せられている。この方法では 540kg のシアン化物と水 200ℓ とを最小に混合し、ついで 4.5m³ の溶解性の廃油と混合する。この混合物は燃焼させる準備の

ため 5.6m³ 入りの Holding Tank に揚水する。1kg のシアン化合物を燃焼させるのに約 7.5ℓ の廃油を必要とするといわれている。バーナーでの燃焼温度は 1,350°C であり、この燃焼温度を維持するために補助燃料を要することもある。しかし高温で処理するために燃焼炉からの排気ガス中にシアンの含有は全く認められないといわれている。⁷³⁾ なお 図-3.22 にはこの装置のフローシートを示した。

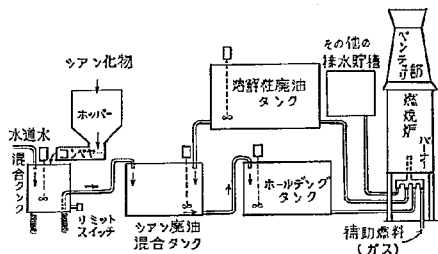


図-3.22 シアン化合物および廃油の混合燃焼装置フローシート

このように現在までに考案された工場内におけるシアンの処理法は数多く存在する。このいずれの方法が適するかは、その排水に含まれているシアンが金属シアン化物であるか、錯塩であるか、シアン化水素であるかによっても異なる。また他の工程、排水または廃棄物との関係によっても異なる。それゆえ総合的に判断してその処理法を決定する必要がある。

〔3〕 伸線、製釘などの工場群からの排水の沈殿処理 (1) 第1鉄塩の除去と再中和について

伸線、製釘などの工場群からの排水の水質と中和処理に関する諸問題は 2.〔3〕 に述べた。この排水は多量の硫酸のほか第1鉄、第2鉄イオンを含有することは表-2.12、表-2.13 などに示したとおりであり、既設豊浦下水幹線における第1鉄イオンの平均濃度は 935mg/ℓ、第2鉄イオンの平均濃度は 210mg/ℓ であることがわかった。このうち第2鉄イオンは比較的低い pH 値で水酸化第2鉄のフロックを形成し沈殿除去出来ることは知られているが第1鉄イオンはその pH 値をかなり高い位置に調整しなければ水酸化第1鉄として除去することは出来ない。この pH 値と溶存第1鉄残留量との関係は余りよく知られていないので、下記に示す 3 種類の人工排水を用いて実験を行なうこととした。

人工排水 D : pH	1.22
全 酸 度	13,100mg as CaCO ₃ /ℓ
鉄酸度	9,700mg as CaCO ₃ /ℓ
第 1 鉄	3,020mg as Fe ⁺⁺ /ℓ
人工排水 E : pH	1.34

全 酸 度	7,300mg as CaCO_3/ℓ
鉱酸酸度	5,400mg as CaCO_3/ℓ
第 1 鉄	1,338mg as Fe^{++}/ℓ
人工排水 F : pH	2.53
全 酸 度	449mg as CaCO_3/ℓ
鉱酸酸度	332mg as CaCO_3/ℓ
第 1 鉄	123mg as Fe^{++}/ℓ

実験は調整された上記仕様の 3 種の人工排水 D, E,

F を用いて、これに消石灰を添加し、その添加量と pH との関係、pH と溶存第 1 鉄との関係を見いだすための測定を行なった。なお消石灰添加後の攪拌時間は約 10 分とし、溶存第 1 鉄の分析は定性濾紙 No. 2 で濾過後の濾液について行なった。消石灰添加量と pH との関係、pH と溶存第 1 鉄との関係はそれぞれ図-3.23、図-3.24 に示すとおりである。

この調査結果を要約すると下記のとおりである。

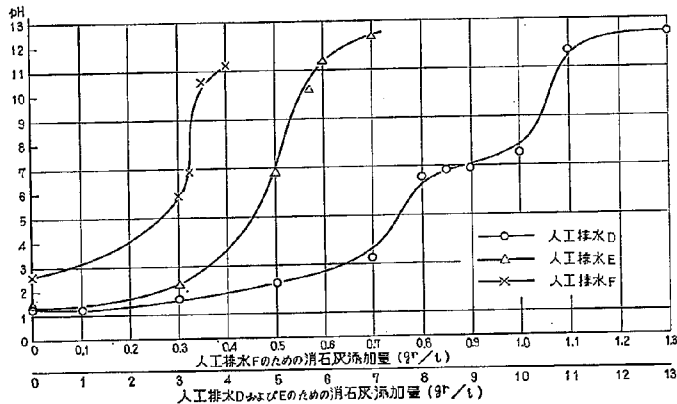


図-3.23 消石灰添加量と pH との関係

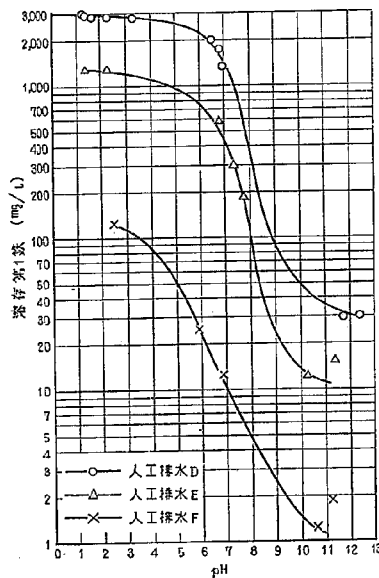


図-3.24 pH と溶存第 1 鉄の関係

(a) 人工排水 D, E, F の各々についてその全酸度と当量の消石灰を添加したとき、その pH 値はすべて 7.0 以上となった。すなわち人工排水 D では pH 7.24、人工排水 E では pH 8.65、人工排水 F では pH 7.40 となり、溶存第 1 鉄残留量はそれぞれ 740mg/l (除去率 75.5%)、70mg/l (除去率 94.8%)、9mg/l (除去率 92.7%) となった。

(b) 本排水の場合には酸度が高いほど第 1 鉄含有量も多かったが、このような種類の排水ではその酸度が低く、第 1 鉄含有量の少ないほど低い pH 値において第 1 鉄除去率は高くなる傾向を示した。pH 6.8~6.9 における第 1 鉄除去率は人工排水 D で 42.1%、人工排水 E で 55.5%、人工排水 F で 89.7% をそれぞれ示した。

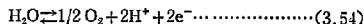
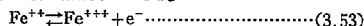
(c) 第 1 鉄除去率が 90% 以上となるのは人工排水 D で pH 7.7、人工排水 E で pH 8.0、人工排水 F で pH 6.9 であり、pH 値が比較的低い位置で高い第 1 鉄除去率が得られている。

(d) 第 1 鉄イオンによる障害を防止するために含有する第 1 鉄イオンを 99% 除去することを考慮した場合には、その調整後の pH 値は人工排水 D で 11.7、人工排水 E で 10.1、そして人工排水 F で 10.6 となった。

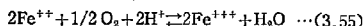
このように排水中に残留する第 1 鉄イオンを除去することは排水の pH 調整を行なって中性またはアルカリ性

に保ち、水酸化第1鉄として沈殿することにより成就される。この場合人工排水Fのごとく酸度および第1鉄含有濃度の低い排水ではそのpH値を6.5~7.0に調整することによって第1鉄イオン除去の目的を充分に達成しうるが、人工排水Dおよび人工排水Eのごとく第1鉄含有量が1,000mg/lをはるかに越える排水では第1鉄除去率が90%を越えてもなお100~300mg/lの第1鉄イオンが処理水中に残留することになる。この処理水を公共下水道に受け入れて多量の家庭下水と共に下水処理場で再び処理する場合にはその生物学的処理機能に障害を与えることは少ないが、最初沈殿池および最後沈殿池にて発生する汚泥は増加することになるだろう。この処理水を河川などに直接放流する場合には含有する第1鉄イオンの酸化によって河川水中の溶存酸素が奪われることにより、河川水中の酸素平衡に大きな影響を与える。この反応は酸性溶液中においてもアルカリ溶液中においても成就され、下記のように酸化・還元系の半反応式から説明することが出来る。²⁹⁾

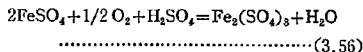
(イ) 酸性溶液中での反応



この両反応式を総合すると

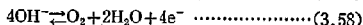


これを硫酸系の化学反応式に書き直すと

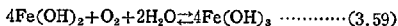


すなわち硫酸酸性溶液中で硫酸第1鉄は空気酸化によって硫酸第2鉄となる。

(ロ) アルカリ溶液中での反応



この両反応式を総合すると



すなわちアルカリ溶液中で生成された水酸化第1鉄は空気酸化によって水酸化第2鉄となる。

この反応は溶存酸素の存在下で有機物による脱酸素反応よりも広いpH範囲で、しかも急速に進行する。河川中では放流口より下流部の水中で水酸化第2鉄のフロ

クが見いだされることになり、他方河川水中の溶存酸素は急激に減少することになる。このようなことから河川に直接放流する場合の処理水中に含有する第1鉄塩の濃度を出来るだけ低く保つことが必要となる。しかしそのためには調整されるべきpH値は10以上となり、河川に直接放流するためには再中和を要することになる。この場合にこの再中和を煙道ガスによって行なうものとする。炭酸ガス吹込量とpH値との関係はどのようになるかについて実験を試みた。

実験は図-3.25に示す室内装置によって行なったもので煙道ガス発生燃料として都市ガスを用い、燃焼用バーナーのガス噴出開度を一定に行なう。使用した都市ガスの量はガスメータ(GM-1)で測定し、燃焼後発生した炭酸ガスは冷却器を通過させた後、ガスメータ(GM-2)で計量し反応器に送る。反応器は予備試験時には苛性カリ溶液を、本試験時には高アルカリ側にpH調整された排水を入れておく。反応器内に導入された炭酸ガスはデフューザーにて微細気泡にして噴出させると同時に、その溶液はスターラーで攪拌してその反応を急速に進行させるようにした。更に反応器で未反応となった炭酸ガスは苛性カリ溶液に吸収させ、その量は後の計算において補正した。

実験は予備試験として苛性カリ溶液を用いたものと本試験としては東大阪市枚岡地区の既設下水管内から採取した排水を2.〔3〕の硫酸カルシウム溶解度の実測に用いたものと同じpH12.66に調整したもの2種を用いて行なったものであり、実験結果は図-3.26および図-3.27に示す。上記の結果を要約すると下記のとおりである。

(i) 高濃度排水と中濃度排水のpH調整後の溶液の再中和曲線は使用した炭酸ガス濃度がかなり異なるものとなったので、再中和の面からこの両者を比較することは出来なかった。

(ii) 上記のように両溶液とも再中和に使用した炭酸ガスに濃度差が著しいものとなったが、再中和曲線の形はほぼ同じであり、ともにpH12前後より急激なpH値の低下が認められる。

(iii) 見掛け上の炭酸ガス所要量は次のように計算出来る。

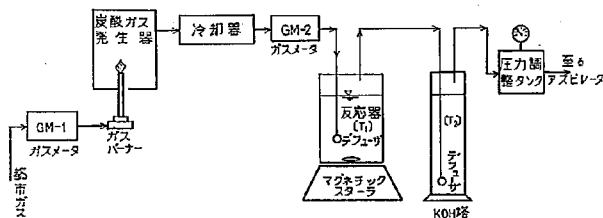


図-3.25 炭酸ガスによる再中和実験装置フローシート

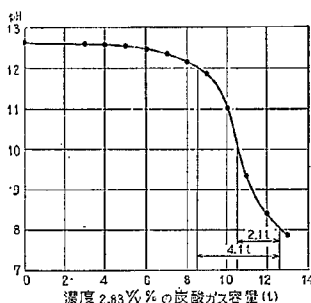


図-3.26 炭酸ガスによる再中和曲線図

(試料—高濃度排水の pH 調整処理水 pH12.66)
 使用した炭酸ガス濃度—2.83V/V%
 実験時の温度 21°C

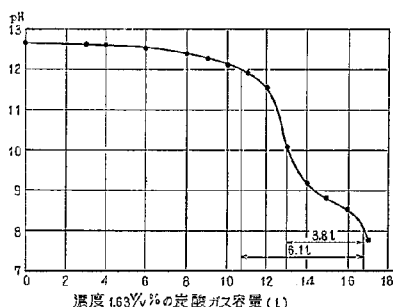


図-3.27 炭酸ガスによる再中和曲線図

(試料—中濃度排水の pH 調整処理水 pH12.66)
 使用した炭酸ガス濃度—1.63V/V%
 実験時の温度 21°C

高濃度排水の再中和溶液

pH12→8の時 $4.1 \times 0.0283 = 116 \text{ mℓ/ℓ}$ pH10→8の時 $2.1 \times 0.0283 = 60 \text{ mℓ/ℓ}$

中濃度排水の再中和溶液

pH12→8の時 $6.1 \times 0.0163 = 99 \text{ mℓ/ℓ}$ pH10→8の時 $3.8 \times 0.0163 = 62 \text{ mℓ/ℓ}$

(iv) 上記について pH10 を pH8 に再中和する時の見掛け上の炭酸ガス使用量は両再中和溶液ともほぼ同じであるが pH12 の再中和溶液を pH10 に調整する場合には高濃度排水の再中和溶液の方が炭酸ガス所要量がかなり多くなる。これは再中和液中に残留する塩類の濃度差によるものと推定される。

(v) 以上のことから煙道ガスによる再中和を行なう場合には塩類の含有が多い高濃度排水について実験を行なって、その結果をもととして設計を行なう必要があることがわかった。

(2) 鉄シアン錯塩の除去に関する基礎的な実験

枚岡地区の既設下水路より採取した試料は青色または緑青色の色相を帯び、しかもそのうちの多くはフロック状の物質の懸濁しているのが認められた。この試料中に含有する全シアン化合物の分析を行なったところ、多量のシアンが検出され、上記に示した色相はシアン化合物によるものであることがわかった。このため排水の水質調査のために採取した試料のうち、種類の濃度のシアン含有量を有する排水の試料 6 本について、排水中の全シアン化合物、そのまま分別した時の浮液および中和後分別した時の浮液について全シアン化合物の濃度と遊離性シアン濃度について測定を行なった。このうち遊離性シアンとは pH5.5 で蒸留する場合に分解するシアン化合物で遊離シアンのほかにシアン化物やシアン錯塩が含有されているものである。

調査結果は表-3.20 に示したように排水中の全シアン化合物 20~130mg/ℓ のうちで排水を分別した浮液中に含有する全シアン化合物はその中の 10~60% を占めているが、遊離性シアンの含有百分率は 6~27% であり、排水中に含有するシアンのうち、浮液中に含まれるものでもその多くは分解されがたい錯化合物を形成していることがわかった。排水を中和後分別した浮液中に含有する全シアン化合物の百分率は前者よりも少くわずか 4~8% しか含有されておらず、中和によってフロックが形成されて浮遊物として分別可能な状態となることを示していた。更に遊離性シアンの百分率はわずか 2~5% であり、中和した場合の浮液中には遊離性シアンはごく微量しか

表-3.20 排水中に含有する全シアン化合物の濃度および百分率

No.	色 調	排水中に含有する全シアン化合物	そのまま分別した時の浮液中の全シアン化合物	中和後分別した時の浮液中の遊離性シアン	中和後分別した時の浮液中の全シアン化合物	中和後分別した時の浮液中の遊離性シアン
1	青色、懸濁	43.8	18.7 (42.6)	5.9 (13.5)	3.5 (8.0)	1.3 (2.8)
2	緑青色、青色、懸濁	42.4	23.6 (55.6)	7.2 (17.0)	3.3 (7.8)	2.1 (5.0)
3	無色、青色、懸濁	126.2	29.1 (23.1)	11.1 (8.8)	6.2 (4.9)	4.9 (3.9)
4	無色、褐色、懸濁	62.4	40.1 (64.3)	17.1 (27.4)	1.5 (3.7)	1.1 (1.8)
5	青緑色、紅色、浮遊物	49.6	27.6 (55.7)	9.7 (19.5)	3.5 (7.1)	2.5 (5.0)
6	青緑色、青色、浮遊物	19.4	1.8 (9.3)	1.2 (6.2)	—	—

(注) 表中に示した数値のうち上項はシアン濃度 (mg/ℓ)、下項 () は排水中の全シアン化合物に対する割合 (%)

存在しないことがわかった。

このようなことから本排水中に存在するシアンの大部分は鉄シアン錯塩となっていると推定された。この鉄シアン錯塩の形で存在するシアンは遊離のシアンに比べて毒性もかなり弱いものであることが知られているが、その溶解度、その他の性質についてはよく知られていないので、シアン錯塩として黄血カリと赤血カリ、鉄化合物として硫酸第1鉄と硫酸第2鉄を使用して、下記に示す4種類の鉄シアン錯塩を調製して溶解度などに関する実験を行なった。

〔A〕 鉄シアン錯塩の種類とその溶解度について
調製された4種類の鉄シアン錯塩は下記のとおりである。

- (i) $\text{Fe}_4^{+3}[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]_3$ Ferric-ferrocyanide
 - (ii) $\text{Fe}_3^{+2}[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]_2$ Ferrous-ferricyanide
 - (iii) $\text{Fe}^{+3}[\text{Fe}^{+3}(\text{CN})_6]$ Ferric-ferricyanide
 - (iv) $\text{Fe}_2^{+2}[\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$ Ferrous-ferrocyanide
- 上記の錯塩をシアン (CN⁻) として 30mg/l となるように調整したときの性状を表-3.21に示す。

表-3.21 4種類の鉄シアン錯塩の性状

錯 塩 名	pH	溶液の外観	調整の方法
(i) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	3.2	青色沈殿生成	黄血カリと硫酸第2鉄にて調製
(ii) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	4.1	青色沈殿生成	赤血カリと硫酸第1鉄にて調製
(iii) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	4.1	黄緑色、わずかに懸濁物あり	赤血カリと硫酸第2鉄にて調整
(iv) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	3.1	青色沈殿生成	黄血カリと硫酸第1鉄にて調整

なお上記の調製液の pH はシアン錯イオンと結合する鉄の理論量よりも鉄を約64%余分に加えた時の濃度である。

この4種類の鉄シアン錯塩溶液について汚紙 No. 6 を用いて汚過を行ないその汚液について残留シアンの測定を行なった。次に鉄シアン錯塩溶液の pH を 6.6 に調整後 120 分にわたって空気吹き込みによる酸化を行ない、そして汚紙 No. 6 を用いて汚過した汚液について残留シアンの測定を行なった。実験結果を表-3.22に示す。

これらの実験結果を総括すると下記のとおりである。

(i) (i) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, (ii) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ および (iv) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の3種の鉄シアン錯塩の溶液は pH3~4 の溶液内ではその溶解度はほぼ零に近いものであった。

(ii) (iii) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は pH4 でその溶解度は非常に高く、シアン (CN⁻) が 30mg/l となるように調整された溶液において、その 27.5mg/l が溶解していた。

表-3.22 鉄シアン錯塩調整汚液の pH および残留シアン

錯 塩 の 種 類	赤血塩、黄血塩を用いて調整したものの汚液		pH 調整後空気酸化した汚液	
	pH	残 留 シアン	pH	残 留 シアン
(i) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	3.2	0.3 (1.0)	6.6	9.8 (32.7)
(ii) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$	4.1	0.0 (0.0)	6.6	17.0 (56.7)
(iii) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	4.1	27.5 (91.6)	—	—
(iv) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	3.1	0.2 (0.7)	6.6	0.2 (99.9)

(注) 表中に示した残留シアンのうち上項はシアン濃度 (mg/l), 下項 () は調整時の含有率に対する割合 (%)

(iii) pH を 6.6 に調整後、空気酸化を行なった場合にはその溶解度は (iv) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の溶液を除いてかなり高くなった。特に (ii) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ の溶液ではシアン (CN⁻) が 30mg/l となるように調整した溶液中では 17mg/l も溶解していた。

〔B〕 鉄シアン錯塩の pH と溶解度との関係について
前項において (i) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, (ii) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, (iv) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は pH3~4 においてその溶解度がほぼ零となったが、その溶液を中和したときには (iv) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ を除いてその溶解度がかなり上昇していた。このような理由から前項と同様に赤血カリおよび黄血カリを用いて調整した鉄シアン錯塩溶液が pH の変動に対してどのような溶解度を示すかについて実験を行なった。なお実験は pH3~4 においてその溶解度が非常に低かった3種の鉄シアン錯塩(i), (ii), (iv)の溶液と非常に高い溶解度を示した鉄シアン錯塩(iii) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の溶液に分けて行なった。

〔B-1〕 (i) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, (ii) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, (iv) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 各溶液の pH と溶解度との関係について
試験に供したシアン錯塩はシアン (CN⁻) として 30 mg/l に調整された溶液であり、各錯塩を調製する際に鉄のシアン錯アニオンに対する鉄の量を理論量の3倍添加したものである。各溶液は調製後、その pH を 1, 3, 5, 7, 9 に調整して、約60分間にわたって攪拌し、その後汚紙 No. 6 で汚過し、その汚液について残留シアンの測定を行なった。なお pH 調整用の試薬としては硫酸と消石灰を用いた。実験結果は図-3.28に示すとおりである。

〔B-2〕 (iii) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液の pH と溶解度との関係について

試験に供したシアン錯塩はシアン (CN⁻) として 30

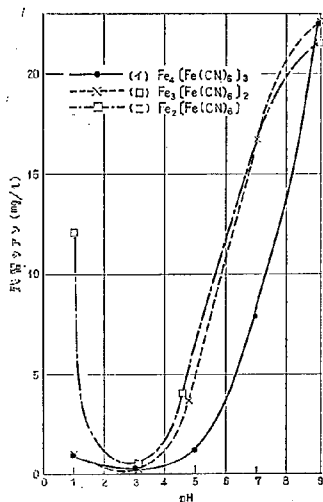


図-3.28 pHの変動にともなう鉄シアン錯塩の溶解度

mg/lを含み、更に調製の際に当量の1.6倍の硫酸第2鉄を加えたものである。溶液は硫酸および苛性ソーダを加えてpH調整を行ない、更に1時間にわたる攪拌を行なったものである。これらの実験結果は表-3.23に示す。

表-3.23 (v) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液の各 pH 値における残留シアン

No.	pH	CN (mg/l)	CN 残留率 (%)
1	1.08	28.4	94.7
2	3.11	26.6	88.8
3	5.35	27.5	91.7
4	6.90	27.5	91.7
5	8.78	28.2	94.0

同種の溶液において添加する硫酸第2鉄の量を当量の5倍、10倍、50倍および100倍と変化させ、更に溶液のpH値を7.5に調整した後、1時間にわたる攪拌を行なった。これらの実験結果は表-3.24に示す。

表-3.24 (v) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液に過剰の $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ を加えた場合の残留シアン

No.	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (倍)	CN (mg/l)	CN 残留率 (%)
1	5	27.2	90.6
2	10	26.2	87.4
3	50	21.0	70.0
4	100	15.5	51.6

4種の鉄シアン錯塩の溶液のpHと溶解度との関係を要約すると下記のとおりである。

(i) (i) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, (ii) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, (iii) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の3種の鉄シアン錯塩の溶解度の一般的な傾向としてはpH3付近にて溶解度の最小値が得られている。(iii) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ではpH値を1.0に調整したときにその溶解度はかなり高くなる傾向を示した。

(ii) pH値が3.0以上に調整された場合には上記3種の鉄シアン錯塩の溶解度は大差ない結果が得られた。

(iii) (iv) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の溶解度は他の3種類の鉄シアン錯塩とは全く異なり、表-3.22に示したようにpH4.1においても90%以上の残留シアンが存在していた。pH値を種々変化させた時に表-3.23のごとく、その溶解度は非常に高く、しかもその濃度はつねにはほぼ等しくなった。

(iv) (v) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の溶液において多量の第2鉄を加えた場合にはpH7.5においても、シアンの残留率はやや低下する傾向を示した。このように第2鉄のみを含有する鉄シアン錯塩の溶解度は非常に高かったが、排水中には第2鉄含有量が比較的小さいことが、水質調査の結果により知られており、(v) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ のタイプの鉄シアン錯塩が形成する割合は非常に少ないものと推定される。

【C】鉄シアン錯塩の水酸化鉄による除去の可能性

本排水のような多量の鉄塩、鉄塩、シアンなどを含有する排水においては、まず排水の中和が必要となる。この場合含有する鉄塩は水酸化鉄のフロックを形成し沈殿によって除去することが出来ることはすでに【2】で述べたとおりである。一方、排水中に含有するシアンは多量の鉄塩の存在下で鉄シアン錯塩を形成している。この鉄シアン錯塩は1種類を除いてその溶解度は酸性側では比較的低く、中性およびアルカリ側では高くなることがわかった。このようなことから排水の中和によって生成された水酸化鉄フロックが中性またはアルカリ性溶液中のシアンを吸着しうるか、またシアンを除去しうるとすれば必要とされる水酸化鉄は含有するシアン濃度に対してどのような量になるかを実験的に検討した。実験は第2鉄塩の添加量を一定としてpHを変化させた場合、pH値を一定として添加第2鉄塩量を変化させた場合および(iii) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ において過剰の第1鉄塩を添加した場合に分けて行なった。

【C-1】第2鉄塩添加量を一定としてpH値を種々変化させた場合

実験は黄血カリ、赤血カリをシアンとして15mg/lを含有するような4種類の鉄シアン錯塩を調整した。また排水中の溶解鉄としては処理過程において酸化が進行するものとして第2鉄塩を硫酸第2鉄として1,400mg/l加

えた。また (a) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ および (b) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ については硫酸第1鉄を $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ と当量になるように更に添加した。これら4種類の溶液についてその pH 値を消石灰により種々に調整した後、1時間の攪拌およびその汚過を行なった汚液のシアン濃度を測定した結果は表-3.25に示すとおりである。

表-3.25 第2鉄塩が多量に存在する場合の pH 変化による各鉄シアン錯塩の除去効果
[CN=15mg/l, Fe^{+++} =1,400mg/l を含有]

(i) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$		(a) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$		(b) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		(c) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	
pH	CN	pH	CN	pH	CN	pH	CN
	mg/l		mg/l		mg/l		mg/l
5.1	0.6	5.3	0.2	5.2	5.4	5.1	0.4
7.0	0.0	7.0	0.0	6.3	2.2	7.0	0.0
8.2	0.0	8.1	0.0	7.0	1.5	8.2	0.0
—	—	—	—	7.3	1.3	—	—
—	—	—	—	8.2	0.6	—	—
—	—	—	—	9.4	0.9	—	—

〔C-2〕 pH 値を約8として第2鉄塩添加量を変化させた場合

実験は前記と同様に黄血カリ、赤血カリをシアンとして15mg/l 含有するようにまた必要に応じてこれと当量になるように硫酸第1鉄および第2鉄を加えた鉄シアン錯塩を作り、(i) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 、(a) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 、(b) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の3種については硫酸第2鉄を更に加えて全体としての第2鉄の濃度が200mg/l、500mg/l、1,000mg/l および1,400mg/l となるように調整した。また (c) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ については同様に全体としての第2鉄の濃度が1,000mg/l、1,400mg/l、2,000mg/l となるように調整した。これらの溶液についてその pH 値を消石灰を用いて8.1~8.2とした後、1時間の攪拌およびその汚過を行なった汚液のシアン濃度を測定した結果は表-3.26に示すとおりである。

表-3.26 含有する第2鉄塩含有量が変化した時の鉄シアン錯塩の除去効果
[CN=15mg/l, pH=8.1~8.2]

(i) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$		(a) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$		(b) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		(c) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	
Fe	CN	Fe	CN	Fe	CN	Fe	CN
mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
200	3.7	200	3.1	1,000	3.5	200	2.9
500	0.08	500	0.04	1,400	0.6	500	0.04
1,000	0.0	1,000	0.0	2,000	0.08	1,000	0.0
1,400	0.0	1,400	0.0	—	—	1,400	0.0

〔C-3〕 (c) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ で過剰の第1鉄塩を添加した場合

本排水中には多量の第1鉄塩が含有しており、その鉄シアン錯塩の形は (c) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ であるものが非常に多いことが推定される。また含有される多量の第1鉄塩も酸化されないまま沈殿処理されることも予想されるので水酸化第1鉄のまま凝集剤として使用された時の (c) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の除去効果について測定を行なったものである。シアン錯塩はシアン濃度15mg/l となるよう黄色カリ溶液を作り、これに第1鉄塩の濃度が500mg/l、1,000mg/l、1,400mg/l となるよう硫酸第1鉄を添加した。これらの溶液についてその pH 値を約9および約10になるように消石灰で調整した後、1時間の攪拌および汚過を行なった汚液のシアン濃度を測定した結果は表-3.27に示すとおりである。

表-3.27 第1鉄塩含有量の変化による鉄シアン錯塩の除去効果

(c) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		
Fe	pH	CN
mg/l		mg/l
1,400	8.8	0.04
1,400	10.0	0.08
1,000	9.0	0.08
500	9.1	0.16

上記3種の実験結果を要約すると下記のとおりである。

(i) シアンとして15mg/l を含有する鉄シアン錯塩の除去について、共存する第1鉄塩が第2鉄塩に酸化される場合には第2鉄1,400mg/l の存在において (i) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 、(a) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 、(b) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の3種の鉄シアン錯塩は中性および弱アルカリ性の領域では完全に除去される。しかし (c) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の場合には中性および弱アルカリ性の領域ではシアンとして15~5%残留する。

(ii) 同上の鉄シアン錯塩について、pH を約8として含有する第2鉄塩の量を変化させた場合、(i) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 、(a) $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$ 、(b) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の3種のシアン錯塩では第2鉄含有量500mg/l において残留シアン0.1mg/l 以下となるが、(c) $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の場合には残留シアン0.1mg/l 以下とするためには第2鉄含有量を2,000mg/l 以上としなければならない。

(iii) 排水中に含有する第1鉄塩が酸化されない場合には存在する鉄シアン錯塩の形は (c) $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ となることが推定される。この場合第1鉄塩含有量が500mg/l で残留シアンは0.2mg/l、第1鉄塩含有量が1,000mg/l で残留シアンは約0.1mg/l となり、第2鉄塩に酸化された鉄塩に比べて鉄シアン錯塩の除去はやや不良となることがわかった。

(3) 中和沈殿による処理効果

いまで述べてきたように排水中に含有する第1鉄イオン, 第2鉄イオン, 4種の鉄シアン錯塩などは排水のpHを中性またはアルカリ性に調整することによって沈殿分離できることがわかった。しかしいまで実施してきたものは生成物を浮紙によって分離除去したものであり, 排水の沈殿によって生成物を分離したものではない。それゆえ3.〔1〕(3)で実施したと同様にO'ConnorとEckenfelderのフロクの沈降速度測定用沈殿筒を用いて理想沈殿池としての越流負荷率と沈殿時間を知るための実験を行なった。^{(45),(46)} 実験装置は3.〔1〕(3)で使ったものと同様である。

実験方法としては電動攪拌器をセットした容量200ℓの耐酸ドラム缶に既設下水管より採取した排水を入れてカーバイト滓を除去に加えながら攪拌を行なった。排水のpHを原則として約6に調整した後, 小型ポンプにより沈殿筒に移し, 約15分間にわたってゆるやかな攪拌を行なった後に静止沈殿させた。そしてあらかじめ定めた時間ごとに試料採取口より採水し, その浮遊物を分析して沈降速度の解析を行なった。この沈殿筒は内部に手動による緩速攪拌装置をセットし, 外部に合成樹脂製の断熱材を巻きつけたものであり, 試料採取口は水面下45cm, 90cm, 135cm および 180cm の4個所に取り付けられている。1回の沈殿実験について3~8回にわたって4個所の試料採取口から採水を行ない換水の浮遊物量の測定を行なった。

この沈殿の実験に使用した試料は2.〔3〕(3)で中和滴定曲線を, 更に2.〔3〕(5)でカーバイト滓による反応時間-pH曲線を求めたものと同様であり, 試料の分析結果はすでに表-2.14に示したとおりである。

沈殿筒からあらかじめ定めた時間ごとに採取した換水は浮遊物の分析を行なって浮遊物除去率を求め, 3.〔2〕

(3)で述べたと同様にO'ConnorとEckenfelderの凝集性浮遊物の理想沈殿池における沈降解析と同様の方法によってその沈降経路図を画いた。そしてこの図より浮遊物粒子の有効沈降速度 V_e , 最小沈降速度 V_o およびその比率, 総浮遊物除去率を計算し, 表-2.14に記載した試料各々についての越流率と浮遊物除去率との関係, および滞流時間と浮遊物除去率との関係を求めた。図-3.29ないし図-3.32はこれらを図示したものである。なお試料No.VIIは試料No.VIと同様のものであるが, 中和後のpH値を約8としたものであり, その他の9試料はそのpH値を約6.0に調整している。この越流率および沈殿池に適用する場合には3.〔2〕(3)で述べたと同様にスケールアップ係数を掛けた数値を採用する。図-3.29ないし図-3.32より次のようなことが言える。

(i) 理想沈殿池としての越流率が $30\text{m}^3/\text{日}/\text{m}^2$ 以下の場合には浮遊物除去率はその初期濃度に関係なく90%以上となる。越流率が増加するにしたがって浮遊物除去率は低下していくが, その低下率は初期濃度が高いほど著しい。そして理想沈殿池としての越流率が $100\text{m}^3/\text{日}/\text{m}^2$ を上回るときには初期濃度 $1,000\text{mg}/\ell$ 以上ではその浮遊物除去率が50%を下回る。しかしながら初期濃度 $400\text{mg}/\ell$ 以下では同様の条件で浮遊物除去率は75%以上であり, 浮遊物除去率の低下は比較的小さい。

(ii) 理想沈殿池としての滞流時間を80分以上にしなければ浮遊物除去率をつねに90%以上に保つことが出来ない。しかし初期濃度 $400\text{mg}/\ell$ 以下の試料は40~50分の滞流時間で90%以上の浮遊物除去率が得られており, 初期濃度の差異によって滞流時間の設計値は非常に異なるものとなることがわかった。

(iii) 試料中に含まれている浮遊物濃度は排水そのものを測定しても得ることは出来ず, pH値を6.0前後に調整した後測定しなければならない。しかし一応の目安

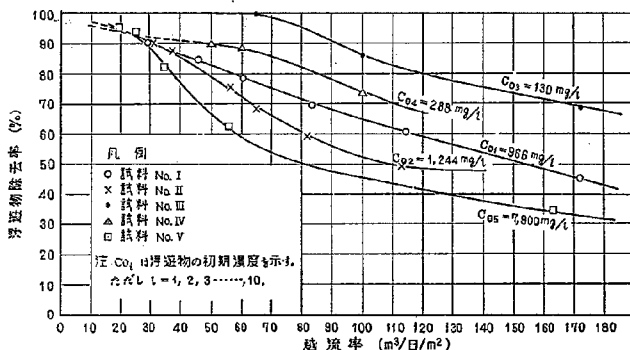


図-3.29 理想沈殿池における各試料の越流率と浮遊物除去率との関係 (I)
[表-2.14の試料-No. I, II, III, IV, Vの場合]

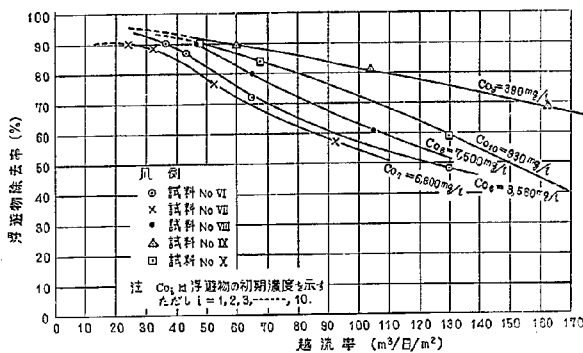


図-3.30 理想沈殿池における各試料の越流率と浮遊物除去率との関係 (Ⅱ)
[表-2.14 の試料—No. VI, VII, VIII, IX, X の場合]

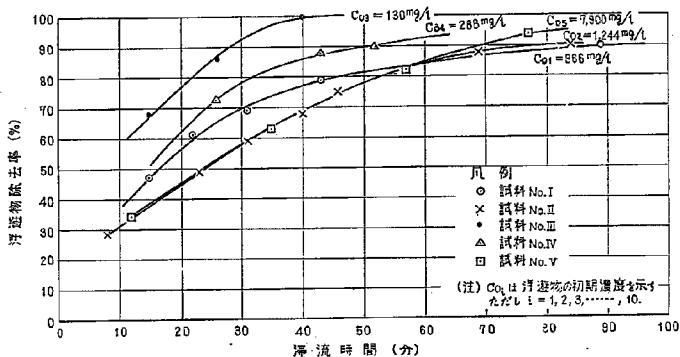


図-3.31 理想沈殿池における各試料の滞流時間と浮遊物除去率との関係 (Ⅰ)
[表-2.14 の試料—No. I, II, III, IV, V の場合]

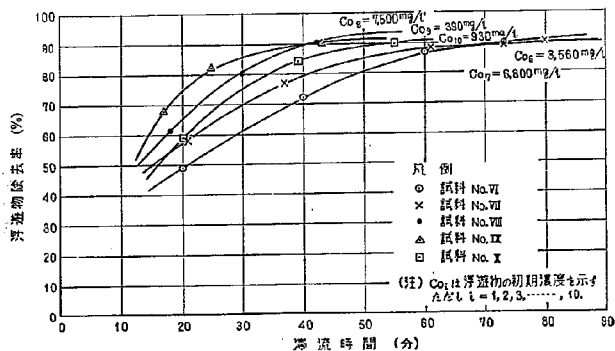


図-3.32 理想沈殿池における各試料の滞流時間と浮遊物除去率との関係 (Ⅱ)
[表-2.14 の試料—No. VI, VII, VIII, IX, X の場合]

をつけるものとしてアルカリ消費量との関係を図-3.33に示した。このように両者の絶対値は比較的近似している場合が多い。したがって実際の設計に要する初期浮遊物濃度はアルカリ消費量で代行することも可能であろう。

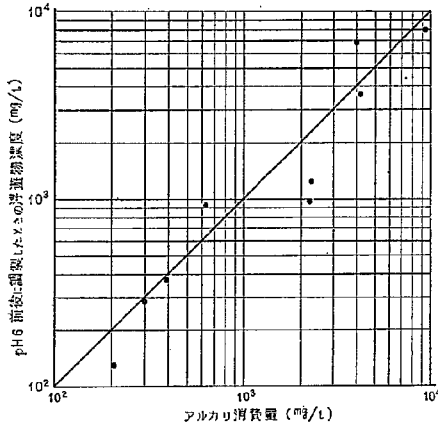


図-3.33 アルカリ消費量と浮遊物濃度との相関

上記のように本実験では沈殿の実験のために浮遊物の除去についてのみ分析を行なってその結果の解析を行なったが、この場合排水中に含有するシアン化合物も第1鉄塩、第2鉄塩などと同様に除去されるか否かを確認

するためあらかじめ次のようなシアン除去に関する予備試験を行なった。予備試験は枚岡地区の下水管から得られた排水と相似の人工排水を用いて行なったものである。この人工排水にカーバイト滓を加えてそのpH値を5.5~6.0に調節し、更に15分間の緩速撹拌を行なった後、静止沈殿を行なって5分間、15分間、3時間後の上澄水を採取して、その浮遊物およびシアンの分析を行なって浮遊物除去率とシアン除去率との関係を求めたものである。なおシアンの分析方法は「下水の水質の検定方法に関する省令」(昭和37年12月17日)に準拠し、処理水のシアンの分析は個々の試料について3回以上行なったものである。

(イ) 予備試験—I

○人工排水組成(下記の試薬を含む)

FeSO_4 138mg as Fe/l

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 41mg as Fe/l

KCN 4.5mg as CN/l

H_2SO_4 266mg as CaCO_3 /l [pH6.0までのアルカリ消費量]

○カーバイト滓で中和後のシアンと浮遊物

pH 5.9

全シアン 3.6mg/l [測定値4.1, 3.7, 2.5, 4.0mg/l]

沈過後のシアン 0.9mg/l [測定値1.1, 0.5, 0.7, 1.0mg/l]

浮遊物 130mg/l

表-3.28 浮遊物除去率と浮遊物中に含まれたシアン除去率(予備実験—I)

静止沈殿時間 (分)	浮遊物		シアン			
	分析値 (mg/l)	除去率 (%)	全シアン (mg/l)	浮遊物中のシアン (mg/l)	浮遊物中のシアンの除去率 (%)	
0	130	—	3.6	2.7	—	
5	45	65	1.9 [測定値 2.1, 2.3, 1.3, 1.8]	1.0	63	
15	15	88	1.4 [測定値 1.2, 1.5, 1.5, 1.5]	0.5	82	
180	≒ 0	100	0.6 [測定値 1.0, 0.3, 0.5, 0.7]	≒ 0	100	

(注) [浮遊物中のシアン]=[全シアン]-[沈過後のシアン]

シアンの分析方法は「下水の水質の検定方法に関する省令」(昭和37年12月17日)に準拠した。

(ロ) 予備試験—II

○人工排水組成(下記の試薬を含む)

FeSO_4 523mg as Fe/l

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 86mg as Fe/l

KCN 13.3mg as CN/l

H_2SO_4 510mg as CaCO_3 /l [pH6.0までのアルカリ消費量]

○カーバイト滓で中和後のシアンと浮遊物

pH 6.3

全シアン 10.4mg/l [測定値 10.0, 11.3, 10.1, 10.1mg/l]

沈過後のシアン 1.2mg/l [測定値 1.5, 1.0, 1.2, 1.2mg/l]

浮遊物 285mg/l

表-3.29 浮遊物除去率と浮遊物中に含まれたシアン除去率（予備実験—II）

静 止 沈 殿 時 間 (分)	浮 遊 物		シ ア ン		
	分 析 値 (mg/l)	除 去 率 (%)	全 シ ア ン (mg/l)	浮遊物中の シアン (mg/l)	浮遊物中の シアンの比率 (%)
0	285	—	10.4	9.2	—
5	115	60	5.5 [測定値 5.0, 5.3, 6.2, 5.3]	4.3	53
15	55	81	3.3 [測定値 3.3, 3.4, 3.3]	2.1	77
180	≒ 0	100	1.1 [測定値 1.2, 1.3, 0.7]	≒ 0	100

(注) [浮遊物中のシアン]=[全シアン]-(浮過後のシアン)

シアンの分析方法は「下水の水質の検定方法に関する省令」(昭和37年12月17日)に準拠した。

以上2つの予備試験の結果からみて浮遊物に含有されるシアンの比率は浮遊物除去率とほぼ同様の傾向を示しているが、その割合は浮遊物除去率をやや下回ることがわかった。そしてその差異は2~7%程度のものであると考えられる。このようなことから沈殿筒を用いて沈殿実験を行なった10種類の試料についてのシアンの分析を

原水、カーバイト滓による中和前後について実施した。それらの結果は表-3.30に示すとおりである。同表から中和するだけで排水中に含有するシアンはその10~40%が安定化したものとなり、また中和後の浮遊中には浮遊前のシアンの10~20%が残留していることなどがわかった。

表-3.30 原水、中和浮遊前および中和浮遊後のシアン濃度および比率

試料番号	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
項 目										
原水の濃度 (mg/l)	2.2	2.3	0.3	0.5	9.3	5.1	6.3	6.3	3.8	5.8
中 和 浮 遊 前										
濃度(mg/l)	2.0	2.1	—	0.2	6.2	4.3	3.6	2.8	3.1	3.9
比率 (%)	91	91	—	40	67	85	57	44	81	63
中 和 浮 遊 後										
濃度(mg/l)	0.3	0.5	—	0.1	1.1	0.7	0.5	0.3	0.3	0.5
比率 (%)	15	22	—	10	16	16	14	11	10	13

(注) 1) 中和浮遊前比率 = $\frac{[\text{中和浮遊前のシアン濃度}]}{[\text{原水のシアン濃度}]} \times 100$ 2) 中和浮遊後比率 = $\frac{[\text{中和浮遊後シアン濃度}]}{[\text{中和浮遊前シアン濃度}]} \times 100$

3) カーバイト滓を用いての中和は試料 No. VII を除いては pH6 前後とし、試料 No. VIII では pH8.0 とした。

4) シアンの分析方法は「下水の水質の検定方法に関する省令」(昭和37年12月17日)に準拠して実施した。

本排水の共同除害施設による中和沈殿処理を考える場合、分離除去すべき物質としてまずあげられるのはシアンであり、シアン濃度は共同除害施設からの処理水として 2mg as CN/l 以下になるように設計しなければならない。いま本工場群からの排水として表-3.31に示す水質が与えられたものとする沈殿分離すべき浮遊物中のシアンの濃度および除去率は次のように求められる。

○ 工場群からの排水中のシアン平均濃度

10mg as CN/l

○ 共同除害施設流入水中のシアン平均濃度

7.5mg as CN/l

[工場群からの排水 18,000m³/日、家庭下水 6,000m³/日]

○ 中和処理後のシアン平均濃度 6.0mg as CN/l

[溶液中に 1.2mg as CN/l、浮遊物中に 4.8mg as

表-3.31 工場群からの排水の水質の設計値

項 目	濃 度
酸度 (アルカリ消費量)	1,000mg as CaCO ₃ /l
第1鉄イオン	600mg as Fe/l
第2鉄イオン	100mg as Fe/l
シアン	10mg as CN/l
BOD	10mg/l
浮遊物	200mg/l

CN/l]

○ 沈殿分離後の処理水中のシアン平均濃度

2.0mg as CN/l

[溶液中に 1.2mg as CN/l、浮遊物として越流するもの 0.8mg as CN/l]

○ 浮遊物中のシアンの除去率 83%

すなわち浮遊物中に含有するシアンのうち、その83%を沈殿池で分離除去するような沈殿池の設計を行なわなければならないことになる。この場合前記の予備実験の結果よりシアンの沈殿除去率は浮遊物の沈殿除去率よりも2~6%低いことが知られているから、浮遊物中のシアン除去率を83%に保つためには沈殿池における浮遊物除去率を約90%になるよう設計しなければならない。理想沈殿池において浮遊物除去率を90%に保つためには図-3.33および表-3.31より中和後の浮遊物濃度は約1,000mg/lであることが予想されるから図-3.29ないし図-3.32より理想沈殿池としての越流率は $30\text{m}^3/\text{日}/\text{m}^2$ 、滞留時間は約70分となる。実際池の設計に当っては3.【2】(3)のスケールアップ係数を考慮する必要がある。

[4] 3個のクロムを含有する工場群からの排水の沈殿処理

(1) 皮革工場群からの排水の沈殿処理

皮革のクロムめし工場群からの排水の排水量、水質およびその中和処理に関する諸問題はすでに2.【4】において述べたとおりである。この排水は獣毛、皮下脂肪、皮革の小片、獣肉の小片などのほか、工程中にて使用された消石灰、クロム、染料、硫化ソーダなどをも含有している。この排水を下水管渠に受け入れて家庭下水と共同処理を行なうに当っては、あらかじめ共同除害施設において前処理を行なうことが必要である。この前処理プロセス中に必ず含めなければならないものに浮遊物などの沈殿処理がある。それゆえ[4]では皮革排水の普通沈殿処理、薬品沈殿処理などについての調査結果について述べる。

[A] 普通沈殿処理

皮革排水中の浮遊物などは比較的沈殿されにくいものとされている。このため高率の浮遊物除去を行なうに当っては1~7日間の滞留日数で沈殿処理することが適当であるとされている。⁷⁹⁾しかし場所によってはこのように大容量の沈殿池の建設が困難な場合があるので、理想沈殿池として30~80分程度の沈殿時間 ($108\sim41\text{m}^3/\text{日}/\text{m}^2$ の越流率)ではどの程度の浮遊物除去率が期待出来るか。またこの場合の水酸化クロムに対してどの程度の沈殿効率が得られるかについて実験を行なった。すでに章【2】(3)にて述べたようにpH8~12において3個のクロムはその溶解度がほぼ零となり、水酸化第2クロムとして除去出来ることがわかった。この3個のクロムイオンは生物化学的反応に対して障害を与えることが知られており、⁷⁹⁾水酸化物として除去することが望ましい物質であるが皮革工場排水中の水酸化クロムの沈殿除去についてその効率はいかなるものとなるかは明確にされていない。このようなことから図-3.5と同じ直径および有効水深を有する沈殿筒によって浮遊物および水酸化クロ

ムの沈殿除去に関する調査を行なった。その実験結果の一部は図-3.34ないし図-3.37に示すとおりである。

これらの実験結果より理想沈殿池とみなせる沈殿筒内の沈殿による浮遊物の除去率は一点に取れんするかのよう傾向を示している。たとえば図-3.34についてみると遊遊物の除去は理想沈殿池としての滞流が10分間で約42%, 20分間で約50%, 30分間で約55%, 更に45分間で約58%を示しており、浮遊物の除去は60~62%に取れんするのように見える。この浮遊物の除去は60~62%で完全に取れんするものでなく、滞流時間が長時間にわたるならば浮遊物除去率は更に高率となることはもちろんである。しかしながら浮遊物除去率を85~90%に保つためには Rudolfs によって示されているような長時間にわたる沈殿が必要であることはこれらの調査結果からみても明白である。また牛皮めし排水処理の実験を行なった Sproul らの報告によれば越流率と浮遊物除去率、BOD除去率との関係は表-3.32に示したように本実験の場合に比べてかなり不良な成績が得られている。それゆえ普通沈殿による浮遊物の沈殿はその排水の性状によってかなり異なるので実験によって越流率、滞留時間を定めるのが適当である。

表-3.32 牛皮めし工場排水の普通沈殿処理による浮遊物、BODの除去について (Sproul, Atkins & Woodard による)

越流率	浮遊物除去率	BOD 除去率
200gpd/sq-ft ($8.2\text{m}^3/\text{日}/\text{m}^2$)	25~34%	32~50%
600gpd/sq-ft ($24.5\text{m}^3/\text{日}/\text{m}^2$)	15~28%	18~38%
1,200gpd/sq-ft ($49\text{m}^3/\text{日}/\text{m}^2$)	12~25%	8~30%

普通沈殿による水酸化クロムの除去に関しては図-3.34ないし図-3.37の下段に示したように一部の実験結果を除いてはその除去率は全く不良であり、実験を行なった沈殿筒内の滞留時間と除去率との間には一定の関係が示されていない。特に沈殿筒内の中間および下層では水酸化第2クロムの微細フロックが懸濁しており、その粒子の重量が極端に軽いために沈殿筒内のわずかな水流の移動や乱流によって大きく影響されている。このため実験を行なった理想沈殿池として70分間以下の滞流では3個のクロムの除去は多く見積っても10~20%程度しか期待出来なかった。

このような水酸化第2クロムが沈殿筒内で長時間にわたって懸濁した状態を呈することとなった理由は次の2つによるものと考えられる。その1はpHによる影響であり、その2は凝集のための粒子間の衝突回数の不足に

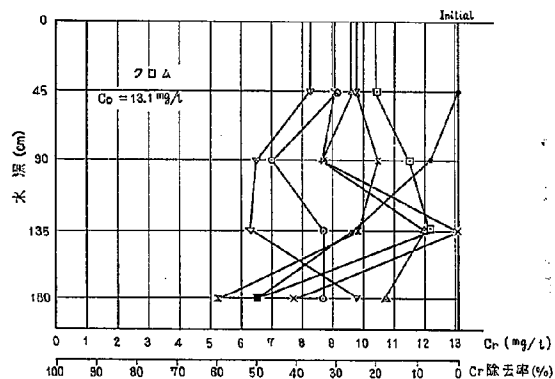
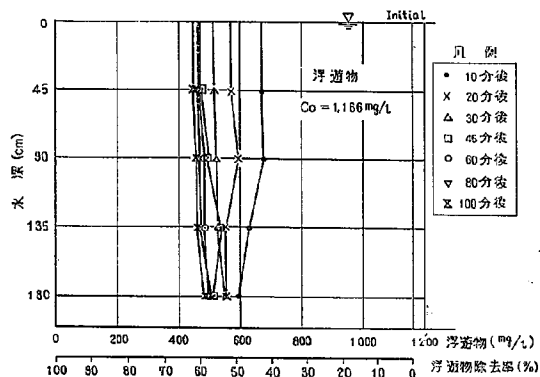


図-3.34 沈殿筒を利用した普通沈殿による浮遊物および
クロム除去 (1) pH 12.5 平均水温 22°C

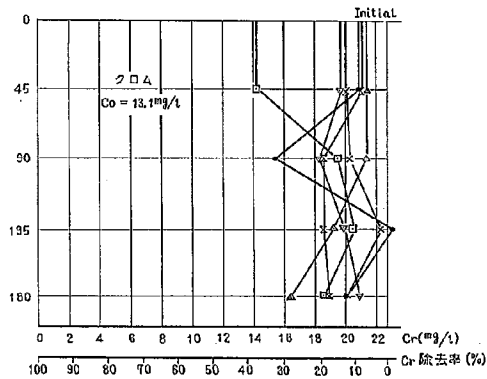
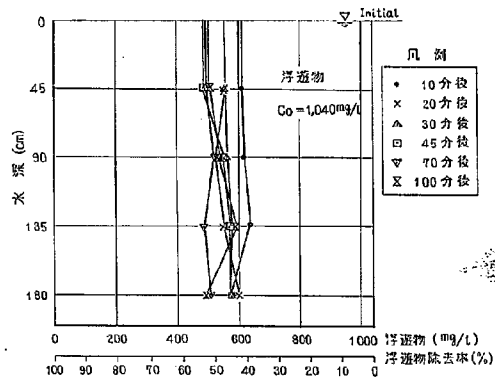


図-3.35 沈殿筒を利用した普通沈殿による浮遊物および
クロムの除去 (2) pH 11.4 平均水温 23.7°C

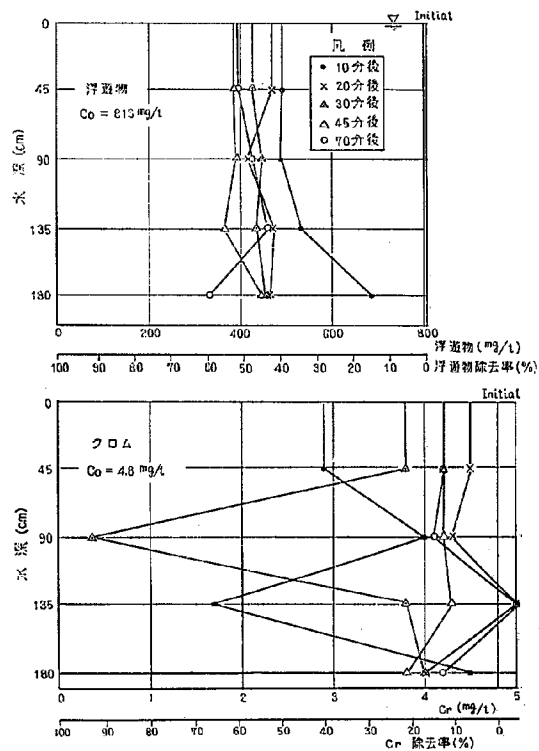


図-3.36 沈殿筒を利用した普通沈殿による浮遊物およびクロムの除去 (3) pH 11.9 平均水温 23.0°C

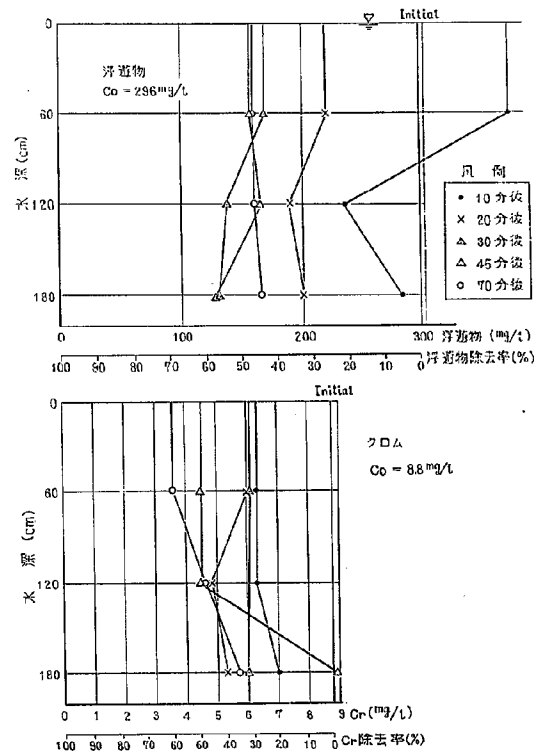


図-3.37 沈殿筒を利用した普通沈殿による浮遊物とクロムの除去 (4) pH 9.55 平均水温 22.3°C

よるものである。pHは水酸化第2クロムの性状に大きな影響を与えている。すなわち水酸化クロムはpH12以上のアルカリ性水溶液中では溶解度が低下し、コロイド状よりイオン状となる。このためpH8~9前後とすることがクロムの溶解度の点から必要である。排水のpHを8~9に調整した場合に水酸化クロムの微細なフロックが多量に生成されるが、これは適当な緩速攪拌を行なうことで大型のフロックを形成させなければ沈殿除去を効果的に行なうことが出来ない。事実後述のジアテストの成績をみればフロキュレーションによる凝集効果がいかに大きなものであるかを知ることが出来る。本実験の場合には各排水路より集めた試料を混合したうえ、小型セルプラボンプによって沈殿筒に揚水した後普通沈殿の実験を行なったが、pHの調整およびフロキュレーションのいづれも実施しなかったために、水酸化第2クロムの除去に関しては不良な成果が得られたものと解される。

〔B〕 薬品沈殿のためのジアテストを用いての実験
2.〔4〕(3)にて述べたように皮革排水中の石灰含有分は下水管渠に受け入れた場合に家庭下水などに含有する硫酸イオンと反応して硫酸カルシウムを形成し、管渠内面にスケールを付着させて通水断面を縮小させると言

う欠陥があることが知られている。このため皮革排水中に含有する石灰を経済的に除去する試みが行なわれており、その一案として煙道ガスを利用して溶解度が低い炭酸カルシウムとして沈殿することが試みられてきた。¹⁹⁾ 筆者もこの方法について検討を行なったが空気圧縮機の性能および価格、集塵方法に多くの問題点を有することがわかった。このため煙道ガスによってアルカリ性排水の中和を行なうと共に含有する石灰分を炭酸カルシウムとして沈殿除去することをあきらめて、その経済性をも考慮して不満足ながら硫酸を用いて中和を行なうことにした。それゆえこの中和後フロキュレーションを行なうならば浮遊物およびクロムの沈殿に対してどの程度の効果を期待出来るか実験的に検討した。

まず図-2.63ないし図-2.69で中和曲線を作成した20本の試料についてpH調整なしに緩速攪拌および沈殿を行なった場合、pHを9, 7, 5にそれぞれ調整した後に緩速攪拌および沈殿を行なった場合の4ケースについてジアテストを用いて実験を行ない表-3.33に示す成果を得た。この調査結果の判定は透視度によったが、pH調整せずに緩速攪拌および沈殿を行なったものでも浮遊物の除去にかなり効果的であることがわかった。またpH

表-3.33 ジアテストを用いての実験結果 (その1)

採水時間	原 水		pH 調整なし		pH9 に 調 整		pH7 に 調 整		pH5 に 調 整	
	pH 値	透 視 度	pH 値	透 視 度	pH 値	透 視 度	pH 値	透 視 度	pH 値	透 視 度
8:30	13.2	0.4	13.1	0.7	10.0	>30.0	8.9	28.5	5.5	26.2
9:00	13.3	0.3	13.2	0.6	8.4	1.0	6.6	1.3	4.2	10.5
9:30	12.6	1.6	12.5	4.6	9.2	16.2	8.3	18.6	6.6	>30.0
10:00	9.0	1.5	9.0	2.8	8.9	2.8	7.0	3.5	6.3	4.3
10:30	9.6	2.5	10.4	4.8	9.1	5.0	7.6	17.8	7.2	>30.0
11:00	7.6	3.0	7.6	>30.0	—	—	—	—	4.4	>30.0
11:30	13.1	1.1	13.0	1.4	9.1	2.4	8.1	3.4	6.5	>30.0
12:00	11.7	2.0	11.4	7.1	8.2	>30.0	8.0	>30.0	7.5	>30.0
12:30	8.6	4.4	8.6	14.3	—	—	7.5	21.4	5.6	18.0
13:00	7.1	6.0	7.4	13.0	—	—	—	—	4.9	16.0
13:30	8.9	2.5	9.1	3.5	—	—	7.2	3.8	5.5	6.2
14:00	11.9	3.0	11.9	6.0	8.7	7.4	7.1	8.0	5.8	16.3
14:30	9.5	1.5	9.5	1.8	—	—	7.0	2.2	5.1	5.0
15:00	13.1	0.0	13.1	1.0	8.6	5.1	6.8	5.4	6.5	5.3
15:30	12.6	0.0	12.5	1.6	9.2	3.5	7.2	3.6	5.1	10.8
16:00	11.8	1.8	11.5	>30.0	9.1	19.1	7.5	19.8	5.7	10.0
16:30	11.9	1.4	12.2	2.5	9.2	4.8	7.0	5.0	5.6	>30.0
17:00	11.0	2.8	10.9	9.5	9.2	13.5	7.5	15.6	6.1	11.8
17:30	12.0	2.8	12.0	21.0	9.1	>30.0	7.3	18.5	6.5	17.0
18:00	11.5	4.1	11.4	>30.0	8.9	>30.0	8.0	>30.0	5.1	20.8

- (注) (1) 試料は 図-2.63 ないし 図-2.69 に示した中和滴定曲線を求めたものと同一である。
(2) 測定は各試料 1ℓ を用い、急速攪拌 180rpm で 5 分、緩速攪拌 30~50rpm で 25 分、その後の静止沈殿 30 分を行なった後の上澄水について行なった。
(3) 原水を除く pH 値は沈殿後の上澄水の pH 値を示す。

を調整した場合には、いずれにしても pH 調整せずに緩速攪拌および沈殿を行なった場合に比べて透視度は優れたものとなっており、しかも pH が 7 ないし 5 と低下させた方がより良好な結果を与えることがわかった。このように硫酸による pH 調整、緩速攪拌およびその後の沈殿は浮遊物やクロムの除去率向上のために効果的であることがわかったので同様な方法によってジアテスターを用いて実験を行ない、その透視度、浮遊物およびクロムの除去に関する測定を行なった。なお凝集補助剤の添加が沈殿効率に与える影響について知るためにアルギン酸ソーダ 1mg/l の添加の有無についても検討を加えた。

実験結果は表-3.34 に示すように凝集補助剤添加の効

表-3.34 ジアテスターを用いての実験結果

(その 2)

① 8時30分採水 試料の pH=13.0, 浮遊物=2,220 mg/l, クロム=45mg/l

調した pH 値	沈殿後の pH 値	発生汚泥量 (mg/l)	透視度 (cm)	浮遊物		Cr	
				測定値 (mg/l)	除去率 (%)	測定値 (mg/l)	除去率 (%)
13.0	12.7	45	1.3	—	—	—	—
	12.8	45	1.0	—	—	—	—
11.0	10.4	100	14.6	—	—	—	—
	10.7	90	18.8	—	—	—	—
10.0	10.3	130	24.0	94	95.6	0.7	98.5
	10.0	140	>30.0	125	94.4	0.4	99.1
9.0	9.0	160	>30.0	107	95.2	0.2	99.5
	9.1	170	>30.0	262	88.2	<0.1	>99.8
8.0	8.2	140	>30.0	229	89.7	<0.1	>99.8
	8.4	140	>30.0	139	93.7	<0.1	>99.8
6.5	6.8	165	>30.0	125	94.4	1.8	96.0
	6.8	160	>30.0	211	90.5	2.1	95.4
5.1	5.6	165	>30.0	136	93.9	12.4	72.4
	5.9	160	>30.0	278	87.5	12.0	73.3

② 9時採水 試料の pH=11.0, 浮遊物=3,360 mg/l, クロム=10.6mg/l

調した pH 値	沈殿後の pH 値	発生汚泥量 (mg/l)	透視度 (cm)	浮遊物		クロム	
				測定値 (mg/l)	除去率 (%)	測定値 (mg/l)	除去率 (%)
11.0	10.7	45	1.1	326	90.3	4.0	62.2
9.5	9.4	50	1.3	261	92.3	2.0	81.1
	—	—	—	—	—	—	—
8.0	8.1	65	1.1	558	83.4	0.6	94.3
	8.4	65	1.0	701	79.1	1.0	90.5
6.0	6.2	110	6.2	447	86.7	1.2	88.6
	6.4	95	3.6	271	91.3	0.7	93.4
5.0	5.2	125	17.2	139	95.9	1.1	89.6
	4.9	110	17.8	140	95.8	—	—

果は余り認められなかったが、凝集剤としての硫酸の効果は表-3.33 の場合と同様に顕著に現われていた。そして浮遊物除去率は90%以上、クロム除去率70%以上を計しているケースが非常に多かった。また硫酸を添加せ

③ 9時30分採水 原水の pH=11.5, 浮遊物=1,020 mg/l, クロム=140mg/l

調した pH 値	沈殿後の pH 値	発生汚泥量 (mg/l)	透視度 (cm)	浮遊物		クロム	
				測定値 (mg/l)	除去率 (%)	測定値 (mg/l)	除去率 (%)
11.5	11.8	80	>30	73	92.8	0.2	98.5
	11.9	75	>30	88	91.4	0.7	95.0
9.0	9.3	55	>30	70	93.1	0.1	99.3
	9.5	55	>30	105	89.7	0.1	99.3

④ 10時30分採水 原水の pH=9.6, 浮遊物=692 mg/l, クロム=6.0mg/l

調した pH 値	沈殿後の pH 値	発生汚泥量 (mg/l)	透視度 (cm)	浮遊物		クロム	
				測定値 (mg/l)	除去率 (%)	測定値 (mg/l)	除去率 (%)
9.6	9.4	25	7.2	96	86.2	1.6	73.3
	9.5	25	13.0	84	87.8	1.3	78.3
7.0	7.6	25	20.7	86	87.7	1.9	68.4
	7.7	25	17.7	79	88.6	1.4	76.7
5.0	6.1	35	>30.0	82	88.2	1.1	81.7
	6.1	35	>30.0	75	89.2	0.5	91.8

⑤ 10時採水 原水の pH=9.4, 浮遊物=355mg/l, クロム=2.4mg/l, 透視度 1.8cm

調した pH 値	沈殿後の pH 値	発生汚泥量 (mg/l)	透視度 (cm)	浮遊物		クロム	
				測定値 (mg/l)	除去率 (%)	測定値 (mg/l)	除去率 (%)
9.4	9.2	17	5.5	120	66.2	1.6	33.4
	9.2	17	6.5	116	67.3	1.4	42.6
6.9	7.2	25	7.4	51	85.6	1.3	45.9
	7.3	25	11.7	64	82.0	—	—
5.0	6.0	30	>30.0	43	87.9	0.7	70.8
	5.9	30	>30.0	44	87.6	0.9	62.5

⑥ 15時採水 試料の pH=11.9, 浮遊物=813mg/l, クロム=4.8mg/l, 透視度 0.8cm

調した pH 値	沈殿後の pH 値	発生汚泥量 (mg/l)	透視度 (cm)	浮遊物		クロム	
				測定値 (mg/l)	除去率 (%)	測定値 (mg/l)	除去率 (%)
11.9	11.8	20	1.1	214	73.6	2.6	45.9
	11.9	20	0.9	221	72.8	2.8	41.7
9.0	9.1	20	1.1	153	81.1	2.4	50.0
	9.2	20	1.3	132	83.8	1.0	79.2
7.0	7.8	20	1.4	170	79.1	2.9	39.6
	7.8	20	1.3	178	78.1	2.7	43.8
5.0	5.5	—	9.7	61	92.5	0.9	81.3
	5.4	60	15.9	68	91.6	0.9	81.3

- ⑦ 16時 採水 試料の pH=10.3, 浮遊物=254mg/l, クロム=11.5mg/l, 透視度 2.2cm

調 整 した pH 値	沈殿後の 上澄水の pH 値	発生汚 泥量 (mg/l)	透視度 (cm)	浮 遊 物		ク ロ ム	
				測定値 (mg/l)	除去率 (%)	測定値 (mg/l)	除去率 (%)
10.3	10.3	17	6.3	66	73.1	7.4	35.6
	10.4	17	8.1	53	78.4	9.0	21.8
9.0	9.0	20	10.6	35	85.7	9.1	20.9
	9.0	20	9.8	65	73.5	8.5	26.1
7.0	7.2	20	13.3	4	98.3	8.7	24.4
	7.4	20	12.6	33	86.5	9.4	18.3
5.0	5.8	20	>30.0	17	93.1	6.2	46.1
	5.9	20	>30.0	13	94.7	6.6	42.6

- ⑧ 16時30分 採水 試料の pH=9.6, 浮遊物=366 mg/l, クロム=18.2mg/l

調 整 した pH 値	沈殿後の 上澄水の pH 値	発生汚 泥量 (mg/l)	透視度 (cm)	浮 遊 物		ク ロ ム	
				測定値 (mg/l)	除去率 (%)	測定値 (mg/l)	除去率 (%)
9.6	9.4	25	4.8	21	94.2	10.5	42.3
	9.5	25	4.7	26	92.4	9.1	50.0
6.9	6.9	20	3.0	30	91.8	—	—
	7.2	20	4.5	33	91.0	8.1	55.5
5.0	6.0	20	5.9	19	94.8	—	—
	6.0	20	7.7	50	86.4	—	—

- ⑨ 11時 採水 試料の pH=10.6, 浮遊物=495mg/l, クロム=3.4mg/l

調 整 した pH 値	沈殿後の 上澄水の pH 値	発生汚 泥量 (mg/l)	透視度 (cm)	浮 遊 物		ク ロ ム	
				測定値 (mg/l)	除去率 (%)	測定値 (mg/l)	除去率 (%)
10.6	10.6	<10	2.2	188	62.0	1.0	70.6
	10.6	<10	2.5	165	66.7	0.4	88.3
9.0	8.9	15	3.1	155	68.7	1.8	47.1
	9.0	15	3.5	118	76.2	1.9	44.1
7.0	7.6	15	4.2	99	80.0	1.3	61.8
	7.7	15	4.4	125	74.8	1.5	55.9
5.0	6.3	30	9.0	75	84.8	0.8	76.5
	6.3	30	10.7	34	93.1	0.6	82.4

(注) (1) 測定は各試料1ℓを用い、急速攪拌 180 rpm で 5 分、緩速攪拌 30~50rpm で 25 分、その後の静止沈殿30分間を行なった後上澄水を採取して行なった。

- (2) 上記 2 段の数値のうち
上段の数値 凝集補助剤を添加せずに実施した場合
下段の数値 凝集補助剤としてアルギン酸ソーダ1mg/lを添加した場合

ずに緩速攪拌および沈殿を行なった場合でも緩速攪拌による効果は明確にあらわれており、特に排水の pH が約 9 であった場合には緩速攪拌および沈殿のみによって浮遊物除去率70%以上、クロム除去率40%以上をしめしているケースも認められた。この場合でも凝集剤である硫酸が添加された場合には良好な結果が得られており pH7 に調整された場合よりも 5 に調整された場合の方が更に優れたものであった。しかし硫酸を添加して pH を低下させた場合には汚泥の発生量が增大することが疑点となる。この長所・短所を整理して凝集剤として硫酸を使用する場合には、その調整後の pH 値を 9.0 前後に保つようにすることが適当ではないかと判断される。

[C] 硫酸を凝集剤として使用したときの薬品沈殿処理

理想沈殿池として80分以内の普通沈殿では浮遊物除去率 50~65%, クロム除去率 10~20% の成果しか得られなかった。この場合長時間にわたる沈殿を行なうならば普通沈殿でも高率の浮遊物除去率やクロムの除去率が期待出来るが、用地の取得が困難な場合には高価とはなっても凝集剤を用いての薬品凝集沈殿処理を行なわなければならない。このための凝集剤として比較的安価に入手出来、しかも効果的な処理結果を期待出来るものとして硫酸を選定し、ジアテストを用いて実験を行なった。この凝集剤としての効果を更に確認するために図-3.5と同じ直径および有効水深を有する沈殿筒を用いての pH 調整、緩速攪拌および沈殿の実験を行なった。その結果は図-3.38 ないし図-3.41 に示すとおりである。図-3.38 は pH10 の排水を pH9 に、図-3.40 は pH12.3 の排水を pH9 に、図-3.41 は pH11.3 の排水を pH9 にそれぞれ調整した後、緩速攪拌および沈殿を行なったものである。また図-3.39 は初期 pH が 8.8 であったため pH 調整なしで緩速攪拌および沈殿を行なったものである。これらの実験結果よりみるといずれの場合も浮遊物除去率は80%以上を示しており、硫酸による pH 調整、緩速攪拌を行なわずに沈殿のみ実施の場合に比べてその除去率は20~30%も優れた結果が得られている。またクロムの沈殿に関する実験は図-3.38 に示した場合のみしか実施出来なかったが、この唯一の水酸化第 2 クロム除去の実験において、その除去率は75~80%が期待出来ることがわかり、(1)[B]にて行なったジアテストによる実験の成果は理想沈殿池においても同様なものとなることが確認出来た。本実験結果より推定して浮遊物除去率85%以上、クロム除去率75%を期待出来る凝集剤として硫酸を用いた薬品凝集沈殿法を採用する場合にはまず pH9 に調整し、約20分間の緩速攪拌を行なった後、理想沈殿池としての沈殿時間が45分以上、越流率 72m³/日/m² 以下の沈殿池で処理するのが適当であろう。

[D] 水酸化第2クロムの除去と pH との関係について

いままで述べてきたように皮革処理工程からの排水は凝集剤として硫酸を使用し、その pH を弱アルカリ性から中性を経て弱酸性に至るまでの間に調整することによって効果ある沈殿処理効果を期待できることがわかった。そして表-3.33および表-3.34に示したようにその pH 値を9より7、7より5と低下させることによって、より高度の浮遊物およびクロムの除去率が得られた。このことは浮遊物の除去に関しては、排水中に含有している Keratin, Collagen などの蛋白質が強酸を用いる pH 調整とその後のフロキュレーションによって変性してその溶解度が低下し、更に凝集沈殿されやすい形のものに変化したと解される。このため排水中に含有している浮遊物の80~90%は緩速攪拌が終了するや否や沈殿を開始し、その沈殿は数分以内で終了するほど沈殿効率が良好なものとなった。⁴⁰⁾

また図-3.3に示したように3個のクロムの溶解度がほぼ零となるのは pH9~12であることが実験的に確かめられていた。しかしながら表-3.33 および 表-3.34に示したように硫酸を用いての調整後の pH は7から5と低下させるほどクロム除去に関しても効果的であった。これは一度生成された水酸化第2クロムのフロクは水に不溶であり、長く放置された後では酸にも不溶となることから、中性または弱酸性に調整された排水中でやはり水酸化第2クロムとして存在しているといわれていることを確認するものであった。⁷⁵⁾ 一般に皮革工場群からの排水について浮遊物の除去率が高い場合にクロムの除去率も高くなるという結果があらわれている。⁸⁹⁾ これは排水中に共存する蛋白質を主成分とする有機質の浮遊物、コロイド性物質の変性による溶解度の低下によって蛋白質が沈殿除去される際の共沈作用によるものであるとみることが出来る。すなわち蛋白質は酸、アルカリ、熱、振盪などによって変性されて溶解度が次第に低下していくことが知られているが、⁷⁶⁾ 本排水の pH 調整、緩速攪拌などによる処理プロセスは蛋白質に対して多くの変性の機会を与えることとなった。このようにして生成された蛋白質を主成分とする沈降性に富むフロクはその共沈作用によって共存する比較的沈

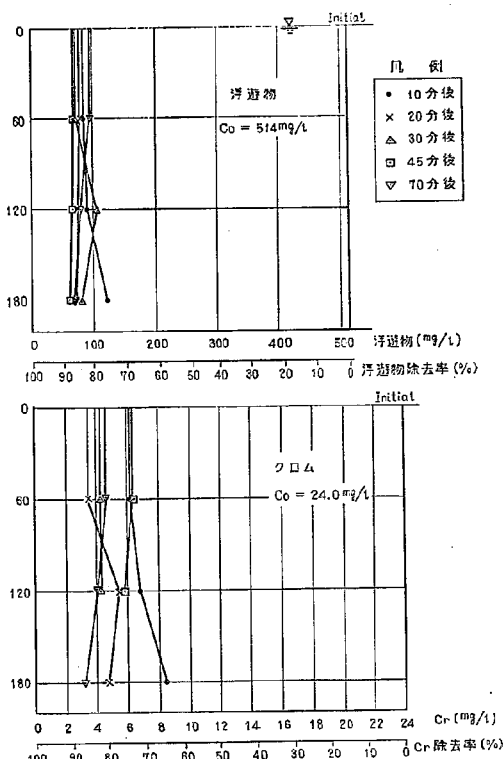


図-3.38 沈殿筒を利用した薬品凝集沈殿による浮遊物およびクロム除去 (1)
pH 9.0 平均水温 20.4°C
(pH 調整済 原水 pH 10.0)

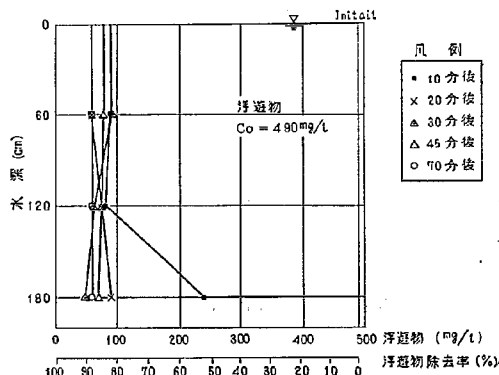


図-3.39 沈殿筒を利用した薬品凝集沈殿による浮遊物の除去 (2) pH 8.8 平均水温 22.4°C

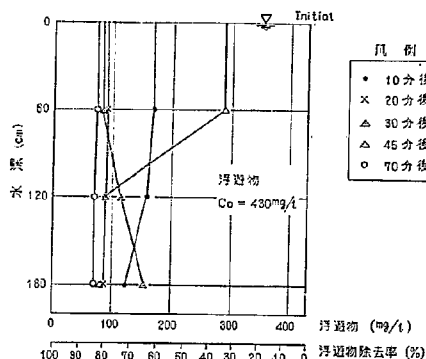


図-3.40 沈殿筒を利用した薬品凝集沈殿による浮遊物の除去 (3) pH 9.0 平均水温 22.3°C (pH 調整済 原水の pH 12.3)

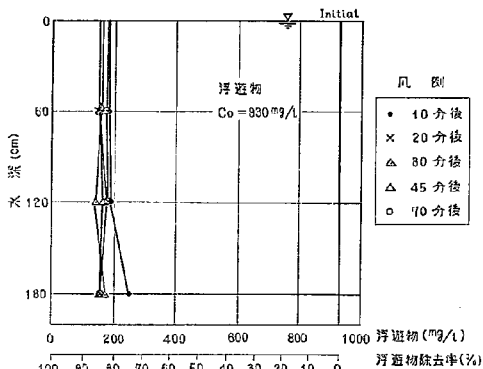


図-3.41 沈殿筒を利用した薬品凝集沈殿による浮遊物の除去 (4) pH 9.0 平均水温 22.4°C (pH 調整済 原水の pH 11.5)

降性の乏しい水酸化第2クロムのフロックの沈殿をも大きく促進することになったとみることが出来る。

(2) 製膠工場群からの排水の沈殿処理

皮革処理工場からの多量のクロム酸塩を含有するなめし剤は数年前に脱クロムする方法が開発されて以来それまで廃棄されていたなめし剤が膠の原料として利用されるようになった。姫路市実法寺地区にはこの種の中小工場群が存在する。

膠製造工程ではまず皮革のクロムなめし工程からのなめし剤を石灰に浸した後、pH1.0前後の硫酸に5～6時間浸すと皮革中のクロムが溶出し、膠の原料を得ることが出来る。この脱クロムした原料を石灰によって中和した後約12時間にわたって加熱すると膠が出来る。排水

は石灰、硫酸の浴槽から取り出した原料を洗浄する工程から排出されるもので、使用済みの浴液が混合された状態で排出される。薬品の使用割合は消石灰 120kg に対して硫酸 160～180kg といわれており、硫酸の使用量は消石灰の使用量に比べて多い。排水水質の変動は作業工程の進展にともなう急激に起り、浸漬液の交換、水洗により、皮くずと懸濁するクロムを含む石灰液と硫酸が交互に排出されることになる。この膠の製造は農閑期の11月～3月に主として行なわれている家内工業であり、1日の作業時間は約12時間である。原料は近隣に群集する皮革なめし工場群から仕入れられる。その原料価格は3,750kg 当り22,500円前後といわれており、これより膠製品約1,125kg (金額にして106,000円)が生産される。⁷³⁾

工場群からの排水の水質の1例は表-3.35ないし表-3.36に示したように操業時に排出される排水の水質は硫酸使用量が石灰使用量に上回るために酸度の高いものであり、pH2～3の範囲にあることが多い。クロム含有量は20～120mg/l、そのCODは20～60mg/lの範囲にある。外観は青色または青濁色を呈する場合が多く、クロム含有量が皆無または微量の時は白濁色、20～30mg/lとなると青色混濁、40～70mg/lとなると青色、70mg/lよりもその濃度が高くなると濃青色を呈するようになる。それゆえ外観を観察することによってクロム含有量の概略値を推定することが出来る。この排水のBODは2、3の測定結果によれば12～42mg/lでCOD測定値よりも30～50%低い数値となっていた。しかし前に述べたように3個クロムを含有する排水もBOD測定に対して妨害となることが知られており、この数値は一応の目安程度のもので考えておいた方がよいだろう。^{74), 75)}

この排水中に含有する多量のクロムは3価の型のものであり、排水のpHを8～9に調整することによって水酸化第2クロムとして容易に沈殿することが出来る。図-3.42ないし図-3.46は表-3.35のうちの8時25分、10時、12時、14時および16時の試料についてその中和滴定曲線と浮遊物沈降曲線を求めたものである。中和滴定曲線はこれ以外の試料についても求め、これより排水中に多量に含有する3価クロムの溶解度が零に近づくpH値である8にするために必要な消石灰の所要量を求めてこれを図-3.47に図示した。同図より排水のpHが1.9～2.3の場合には消石灰所要量は排水1m³当り500～700grとなることおよび排水のpHが2.4～3.2の場合には消石灰所要量は排水1m³当り100～300grとなることがわかつ

表-3.35 膠製造工場群からの排水の水質

採水日: 11月8日

採水時刻	水温(°C)	外 観	pH	濁度(度)	透視度(cm)	色 度(度)	クロム(mg/l)	総酸度(mg as CaCO ₃ /l)	鉍酸度(mg as CaCO ₃ /l)	COD(mg/l)	蒸発残留物, 強熱残留物(mg/l)
7:15	17.0	微青色, 白濁	2.5	150	3.5	200	84.7	517	292	65.6	3,226
8:00	18.0	青色, 混濁	2.7	40	13.0	—	—	—	—	—	2,217
8:25	18.5	"	3.0	30	18.0	50	20.2	180	157	16.0	—
9:00	18.5	"	7.6	40	9.0	40	0.0	23	0	19.2	—
9:30	18.5	青 緑 色	1.8	—	—	150	—	—	—	—	—
10:00	18.5	青 色	2.2	30	23.0	50	38.1	472	405	24.0	—
11:00	18.5	"	2.9	20	24.5	50	78.2	200	135	56.1	—
12:00	18.5	"	2.1	45	13.8	100	77.5	721	540	52.7	—
13:00	18.5	青 緑 色	2.1	30	20.0	200	110.0	810	630	49.5	—
14:00	18.5	"	2.4	30	12.0	150	89.4	653	450	56.0	—
15:00	18.5	微 青 色	3.1	20	24.0	40	16.0	135	90	17.6	—
16:00	18.0	青 緑 色	2.2	30	17.5	100	51.4	592	405	36.7	—
17:00	17.0	白 濁 色	6.9	60	11.0	20	0.0	22	0	11.2	—
18:00	16.5	"	7.3	50	11.0	20	0.0	22	0	41.6	—

表-3.36 膠製造工場群からの排水の水質

採水日: 11月9日

採水時刻	水温(°C)	外 観	pH	濁度(度)	透視度(cm)	色 度(度)	クロム(mg/l)	総酸度(mg as CaCO ₃ /l)	鉍酸度(mg as CaCO ₃ /l)	COD(mg/l)	蒸発残留物, 強熱残留物(mg/l)
7:00	14.0	微青色, 白濁	3.6	100	4.8	40	19.6	157	90	49.5	1,401
8:00	15.5	青色, 白濁	3.2	40	10.5	80	49.1	135	90	35.2	954
9:00	15.5	"	2.7	30	19.0	70	39.6	315	247	24.0	1,268
10:00	15.5	"	2.7	30	14.8	80	39.6	224	157	32.0	902
11:00	15.0	青 色	2.2	30	13.5	100	120.0	742	517	36.4	2,091
12:00	15.5	微 青 色	2.6	20	26.0	50	28.7	247	202	22.4	1,108
13:00	16.0	"	2.5	30	21.0	50	15.4	225	180	19.2	—
13:02	16.0	濃 青 色	1.9	30	11.0	200	95.6	1,125	1,035	62.3	2,413
14:00	16.0	青 色	2.6	20	20.0	60	34.3	292	225	22.4	906
											976
											635

た。すなわち排水はその pH が 2.3~2.4 において中和のためのアルカリ剤所要量が大きく変化し、pH がわずかに 0.1 の差異についてアルカリ剤所要量は約 1/2 となっている。このように pH2.3~2.4 においてはアルカリ剤の所要量が極端に変動している。

図-3.42ないし図-3.46に示した浮遊物沈降曲線から最初の10分間における界面の平均の沈降速度は20~27mm/分であること、および各試料の界面の最大沈降速度は30~50mm/分であることを得ている。界面の沈降速度

は上記のように比較的大きかったが、一般に界面の沈降速度は含有クロム量の多いほど小さくなる傾向が認められている。図-3.48に示すようにクロム含有量が多いほど排水の pH も低くなり、したがって中和のために添加を要する消石灰の量は多くなる。しかしながら本排水の pH の範囲ではごく特殊な場合を除いては硫酸カルシウムが析出することは理論的にも、また 2.〔3〕(5)よりも考えられない。それゆえ排水中に浮遊物として存在するものとして水酸化第 2 クロムのフロック、未反応の消石灰粒

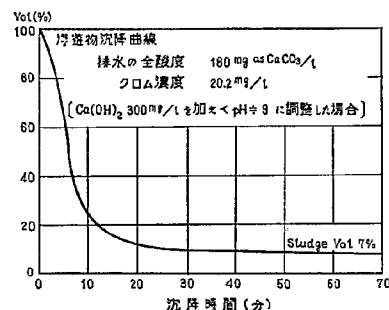
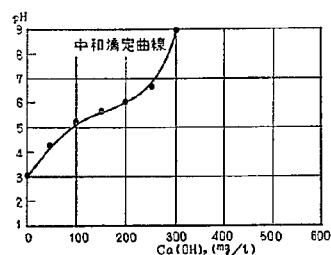


図-3.42 排水の中和滴定曲線と水酸化第2クロムを含む浮遊物沈降曲線
採水：11月8日8時25分(表-3.35の場合)

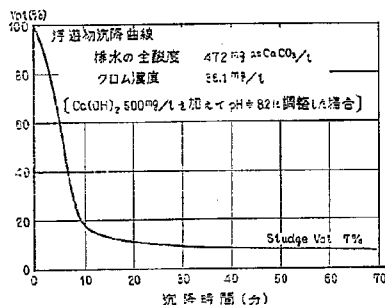
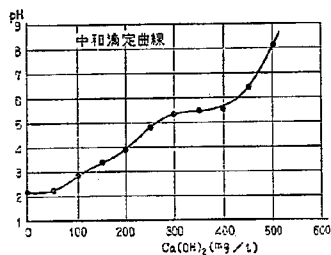


図-3.43 排水の中和滴定曲線と水酸化第2クロムを含む浮遊物沈降曲線
採水：11月8日10時(表-3.35の場合)

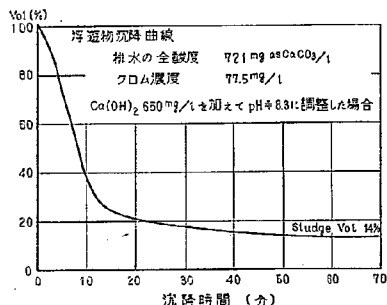
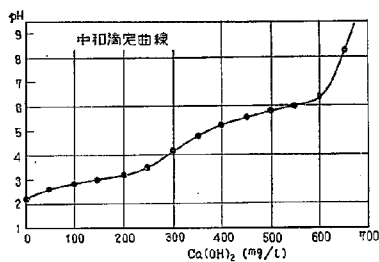


図-3.44 排水の中和滴定曲線と水酸化第2クロムを含む浮遊物沈降曲線
採水：11月8日12時(表-3.35の場合)

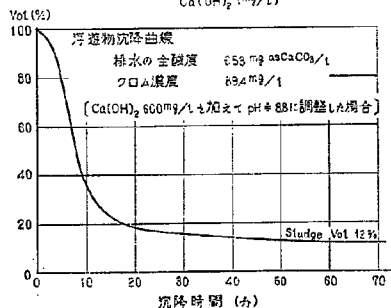
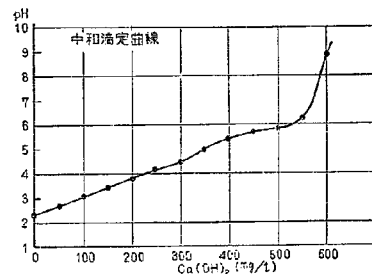


図-3.45 排水の中和滴定曲線と水酸化第2クロムを含む浮遊物沈降曲線
採水：11月8日14時(表-3.35の場合)

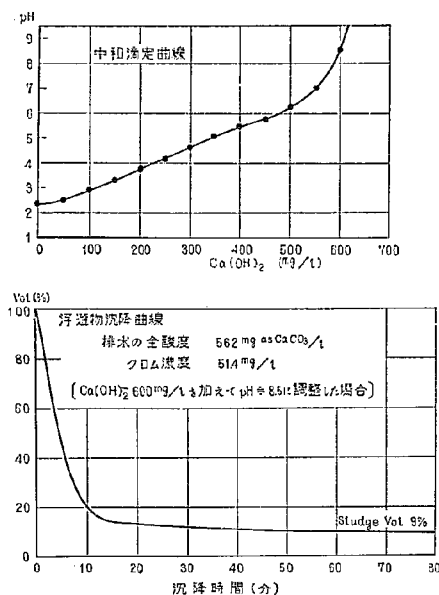


図-3.46 排水の中和滴定曲線と水酸化第2クロムを含む浮遊物沈降曲線
採水：11月8日16時（表-3.35の場合）

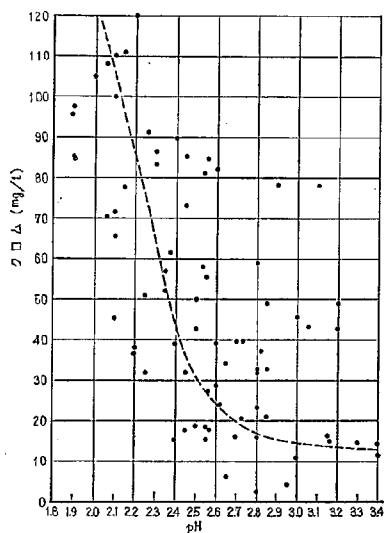


図-3.48 排水の pH とクロム濃度の相関

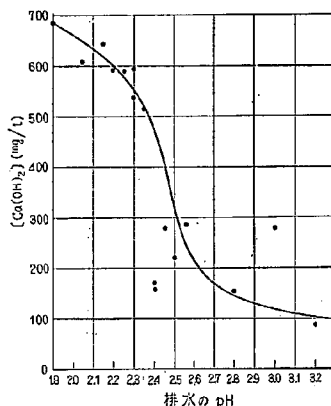


図-3.47 各試料についてその pH を 8.0 に調整するに要する消石灰の必要量

子および変性されて溶解度の低下した蛋白質が考えられる。このうち未反応の消石灰粒子は添加した量の5%程度が残留することが予想されるから $\text{Ca}(\text{OH})_2$ として20～55mg/l が含まれていることになるだろう。クロモイオンは pH8.5 以上とした場合すべて水酸化第2クロムとなる。このクロムの含有量は総クロムとして 15～120mg/l であるから、水酸化第2クロム換算では 30～240mg/l である。蛋白質含有量は直接測定することは出来ないが、排水の COD が 20～60mg/l と比較的低濃度であったので排水中に溶解またはコロイド状として存在している蛋白質含有量は少ないと考えられる。以上のように本排水を pH 調整した場合に生ずる浮遊物の大部分は水酸化第2クロムのフロックであり、その残りの多くは未反応の消石灰粒子であると考えられる。しかしこの兩者のみではその沈降速度は図-3.8に示したようにそれほど大きくはならない。この沈降にはその含有量が比較的小さいとみられる蛋白質の変性による溶解度の低下が皮革のなめし排水の場合と同様に大きく作用して前記のような良好な界面の沈降速度を与えたものと推察される。このようなことから排水の pH 調整を行なった後、水酸化第2クロムが破壊されるほど攪拌を行なった試料でも再度充分な緩速攪拌を行なった場合には、その界面の沈降速度は前記とほぼ同じ数値とすることが出来ることが実験的に確かめられている。このような現象は水酸化第2クロムのみのフロックを沈降させる場合には考えられないことであり、蛋白質の変性による影響が現われたものと解することが出来るだろう。²⁰⁾

〔5〕 沈殿汚泥の処理・処分に関する諸問題

(1) 重金属水酸化物などを含む下水汚泥の嫌気性消化

その処理区域内に金属加工、表面処理などの工場群を有する下水処理場では重金属化合物、シアン化合物などが下水中に混合されるため下水処理場の第2次処理および下水汚泥の嫌気性処理に対して障害を与えることが知られている。この種の調査研究としては米国で約10年の年月をかけて行なわれてきた Robert A. Taft Sanitary Engineering Center の報告書がその内容に富むものである。²⁾ この研究では実験室に設置した標準活性汚泥法による小型連続式実験装置を用い、下水中に重金属化合物が連続的に流入した場合の好気性生物学的処理と最初沈殿池および最後沈殿池から発生する汚泥の嫌気性消化についての実験と下水処理場における同一目的での調査とを行なった。実験は金属加工、表面処理からの工場群からの排水中に含有する重金属化合物に相当するものとして次のような試薬を添加することによって行なったものである。

6個クロム…重クロム酸カリウム

銅……………硫酸銅, シアン化銅

亜鉛……………硫酸亜鉛

亜鉛……………アルカリ性シア
ンパ溶液
(亜鉛錯化合物) シアン化亜鉛 60gr/l
シアン化ナトリウム 23gr/l
水酸化ナトリウム 53gr/l

ニッケル……………硫酸ニッケル

このような形で流入下水に加えられた重金属化合物は水酸化物としてその一部は沈積し、あるいはイオンの状態で下水汚泥または活性汚泥に吸着して除去される。したがって重金属化合物として下水汚泥中に含有されるものは水酸化物およびイオン状のものである。重金属化合物は汚泥消化タンク内に滞流する間に消化汚泥中に含有する硫化水素と反応して難溶性の硫化物が形成されるので、嫌気性消化後の汚泥または脱離液中に残存する重金属イオンは比較的少なくなる。しかしながらある種の重金属化合物ではその嫌気性消化に与える障害はかなり大きいことが知られている。

一般に重金属化合物を含有する汚泥の嫌気性消化においては図-3.49に示すように大きくわけて2つの相が現われることが知られている。その1つは嫌気性菌が通常どおり十分な働きを続ける範囲であり、他の1つは嫌気性菌の活動が阻害されて消化が進行せず、ガス発生も行なわれなくなる範囲である。Robert A. Taft Sanitary Engineering Center の調査結果では図-3.49のようにその2相の間隔たるべき区間——すなわち効率が低下したままの状態で長時間の消化が行なわれるようなことはない。そして重金属化合物を連続注入した際に汚泥が満

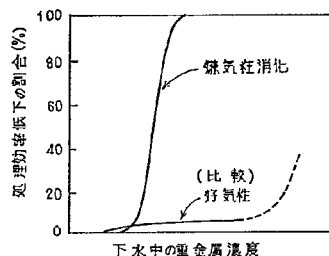


図-3.49 下水処理プロセスにおける処理効率の変化
(Robert A. Taft Sanitary Engineering Center Report による)

足に消化出来る最大注入量は表-3.37に示すように6個および3個のクロムについてはかなりゆるいものである。銅、亜鉛などについてはその制限値はきびしいものである。そして実験によって得られた表-3.37による数値は実際池においても正しいことが確認されている。それゆえこの報告のうち各種の重金属を含有する下水の嫌気性消化についての実験結果の概要を次に示す。

表-3.37 連続注入した際に汚泥が満足に消化できる最大の重金属注入量
(Robert A. Taft Sanitary Engineering Center Report による)

重金属の種類	最初沈殿池汚泥の消化	最初沈殿池および最後沈殿池汚泥の消化
クロム (ⅢおよびⅥ)	>50	>50 ※
銅	10	5
亜鉛	>40	>10 ※
ニッケル	10	10

(注) 数値は流入下水中の濃度 (mg/l) を示す。
※ についてはこれ以上の濃度は実験されていない。

(i) 重クロム酸カリウムの形で加えられたクロムは下水中での生物学的還元と反応時の pH 値が中性であることに起因して、そのほとんどが3個のクロムに還元されて最初沈殿池と最後沈殿池にて除去される。このため活性汚泥は乾燥固形物量の18.4%にも達するクロムを含有していることがある。汚泥の嫌気性消化はこのような3個の非溶解性クロムが固形物中に3.5%も存在しても全く正常な運転が行なうことができた。しかしながら3個クロムの形で下水汚泥中に存在するクロムはその濃度がかなり高くてもそのガス発生量、炭酸ガス発生量に与える影響はほとんど認められなかった。しかし6個クロムを 50mg/l ずつ連続して添加した場合には42日後にガス発生量はクロムが含有されない場合に比べて約1/10に減少していることが見いだされ、6個クロムの累積効果

による障害が認められている。

(ii) 銅は硫酸銅またはシアン化銅の形で下水に加えられた。消化タンク内に存在する溶解性の銅は0.7mg/l以上となるとその嫌気性消化に障害を与えることになる。下水汚泥または活性汚泥中に含有する銅はこれほど

の猛毒はないが、表-3.38 に示したように下水中での含有濃度 10~15mg/l においてガス発生量は低下するのが認められている。このように銅化合物の嫌気性消化についての影響は濃度が比較的低い場合でもかなり大きいことが認められている。

表-3.38 実験用汚泥消化タンクに加えた汚泥中の銅濃度と消化ガス発生状況
(Robert A. Taft Sanitary Engineering Center Report による)

下水中の銅濃度 (mg/l)	添加した銅化合物名	最初沈殿池汚泥		最後沈殿池汚泥		ガス発生状況	
		銅濃度		全浮遊物		最初沈殿池汚泥	混合汚泥
		(mg/l)	対固形分 (%)	(mg/l)	(mg/l) 対固形分 (%)		
5	シアン化銅	73	0.32	23,000	89 1.8	5,000	正常 正常
10	シアン化銅	140	0.76	19,000	— —	—	正常 低下
10	硫酸銅	280	0.89	32,000	160 6.5	2,500	正常 低下
15	硫酸銅	230	0.83	28,000	210 6.2	3,400	低下 低下
25	硫酸銅	490	2.10	23,000	430 13.1	3,300	低下 低下

(iii) 亜鉛は最初沈殿池においては除去効果が乏しく、第2次処理においては活性汚泥が多量の亜鉛を吸着するのが認められている。しかしながら表-3.39 に示したように、その嫌気性消化に大きな影響をもたらす溶解性亜鉛は最初沈殿池汚泥に多く、最後沈殿池汚泥には少ない。最初沈殿池および最後沈殿池混合汚泥の場合には下水中に硫酸亜鉛を亜鉛として 10mg/l 加えた場合にはその嫌気性消化が正常に行なわれていたが、亜鉛としての濃度を 20mg/l に増して加えた場合には大きな障害が認められている。この障害は最初沈殿池汚泥のみの嫌気性消化において硫酸亜鉛を亜鉛として 10mg/l、また亜鉛錯化合物を亜鉛として 16mg/l 加えた場合でも大きく現われている。

表-3.39 汚泥中の溶解性亜鉛の量
(Robert A. Taft Sanitary Engineering Center Report による)

下水中の亜鉛濃度 (mg/l)	添加した亜鉛化合物名	汚泥の種類	溶解性亜鉛濃度	
			平均 (mg/l)	範囲 (mg/l)
10	硫酸亜鉛	最初沈殿池汚泥	0.31	0—1.18
		最後沈殿池汚泥	0.06	0—0.21
		消化混合汚泥	0.17	0—0.67
16	亜鉛錯化合物	最初沈殿池汚泥	1.33	0—4.39
		消化最初沈殿池汚泥	0.34	0—1.44

(iv) ニッケルは最初沈殿池においてはごく少量しか除去されない。また活性汚泥処理装置内でもその除去率は約30%と他の重金属に比べて低い。とくに流入下水中に含有している硫化物はニッケルの除去には無関係である。ニッケルを含む最初沈殿池および最後沈殿池混合汚

泥について、下水中に硫酸ニッケルをニッケルとして 10mg/l 加えた場合にも、また最初沈殿池汚泥のみの場合には下水中に硫酸ニッケルをニッケルとして 40mg/l 加えた場合でもその嫌気性消化は何らの障害なしに行なわれている。ニッケルを含む下水汚泥の嫌気性消化について興味ある点は消化中に負荷汚泥中の溶解性ニッケルが非溶解性の形にかえられることである。長い滞留時間、高アルカリ度、硫化水素の含有、水酸化イオン濃度が非溶解性ニッケル化合物の形成に適当な条件を与えている。

このように下水処理場に金属加工、表面処理などの工場群からの排水が直接に流入する場合には重金属の種類によってその程度は異なるが、下水汚泥の嫌気性消化の効率に大きな影響を与えることがわかった。このような重金属化合物は工場側の除害施設において除去したうえ放流されるのが望ましく、本章では重金属の水酸化物としての除去、シアン錯化合物の除去などについて述べた。この場合工場側の除害施設で除去された汚泥は〔5〕(1)、(2)で述べたような汚泥の濃縮および脱水方法によって、運搬可能となるように含水率を減らして埋立てなどの処分を行なう。しかしながら小規模工場群においては汚泥の沈殿除去までの処理施設をもつことが出来るかどうかは疑わしい。この種の工場群でも工場内において多量の酸が使用されているので中和処理は必ず実施してもらわなければ下水処理場の生物学的処理機能に重大な障害を与えるのみならず、下水道施設に対しても大きな被害を与えることになりかねない。すなわち中和装置はいかに小規模な工場群の場合でも、必ず設置を要求すべき種類の除害施設である。そしてこの中和装置が完備された場合には工場群からの排水中に含有される重金属類の大部分は水酸化物を形成することになる。重金属

の水酸化物はその生物学的処理に与える障害もそのイオン化された状態に比べて小さくなることが知られているが、はたしてどの程度の影響を受けるかについては余り知られていない。このようなことから本実験では3.〔2〕(1)で述べたH市H下水処理場の流入下水について、もしその処理区域内の工場群からの排水が工場側において中和処理だけを行なって下水管に排出されて、その100%が下水処理場の第1次および第2次処理装置で除去された場合を想定したものである。

嫌気性消化の実験に使用した下水汚泥は2～3年前に運転を開始したO下水処理場から得たものであり、汚泥消化タンクとして26の試験びんを用いたもので、このびん中に加えた汚泥の配合は次のとおりである。

O下水処理場の最初沈殿池および最後沈殿池混合汚泥 400ml

O下水処理場消化槽から得た種汚泥 800ml

あらかじめ少量の重金属で馴致した混合半消化汚泥 800ml

実験には比較のために重金属を全く加えなかった「対照」のほか表-3.40の配合を有する重金属およびシアン化合物を苛性ソーダ溶液で水酸化物とした後、充分に水洗して加えた。この場合青化ソーダの形で加えられたシアンは金属シアン錯化合物を形成していると予想される。なお調整された試験びん中で重金属などを添加した後の汚泥濃度の実測値は次のようであった。

「対照」(コントロール) 4.868%
 実験条件 No. I 5.202%
 " No. II 5.201%
 " No. III 5.058%

上記4種類のサンプルについてのガス発生量累加曲線、炭酸ガス発生量累加曲線およびメタンガス発生量累加曲線はそれぞれ図-3.50ないし図-3.52に示すとおりである。このうち「対照」の試料はびんの密封に失敗したため中途にて実験を打切っている。これらの図からみて重金属添加量が最も少ない実験条件No. IIIとその3倍の添加量の実験条件No. II およびその9倍の添加量だった実験条件No. I との間にはほとんど差異は認められていない。すなわち実験条件No. I またはそれ以下の濃度の重金属水酸化物では下水汚泥の嫌気性消化に対して影響はほとんどないと考えて差支えないだろう。

表-3.40 実験用消化びんに加えた重金属の種類と濃度(数値は全汚泥乾燥重量当りのgr 数を示す)

重金属の種類	No. I	No. II	No. III
ニッケルとしての添加量 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ としての添加量	12.25 58.62	3.55 16.99	1.10 5.27
3価クロムとしての添加量 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ としての添加量	1.18 3.27	0.34 0.94	0.11 0.30
亜鉛としての添加量 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ としての添加量	4.71 20.72	1.37 6.03	0.42 1.85
銅としての添加量 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ としての添加量	1.88 7.39	0.54 2.12	0.16 0.63
第1鉄としての添加量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ としての添加量	47.13 234.71	13.65 67.98	4.23 21.07
シアンとしての添加量 NaCN としての添加量	5.99 11.32	1.73 3.27	0.54 1.02

(注) ただし重金属は水酸化物として後、水洗して汚泥に加えた。

本実験の結果をチェックするため表-3.40に示した実験条件No. I の添加薬品量について、それを前記と同様に苛性ソーダを用いて水酸化物を形成させたものと

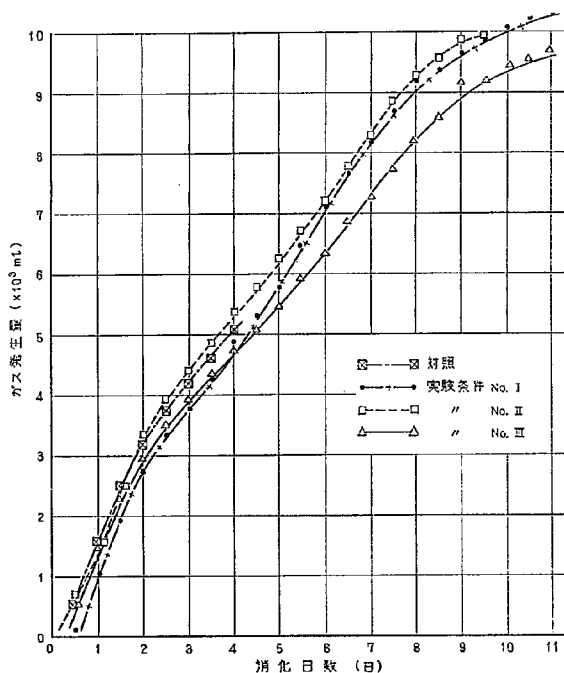


図-3.50 重金属水酸化物を含む下水汚泥の嫌気性消化時のガス発生量累加曲線

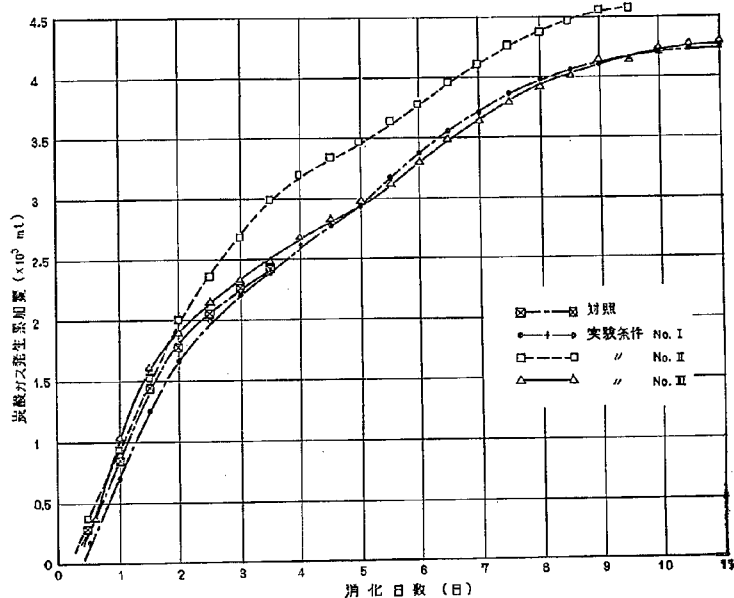


図-3.51 重金属水酸化物を含む下水汚泥の嫌気性消化時の炭酸ガス発生量累加曲線

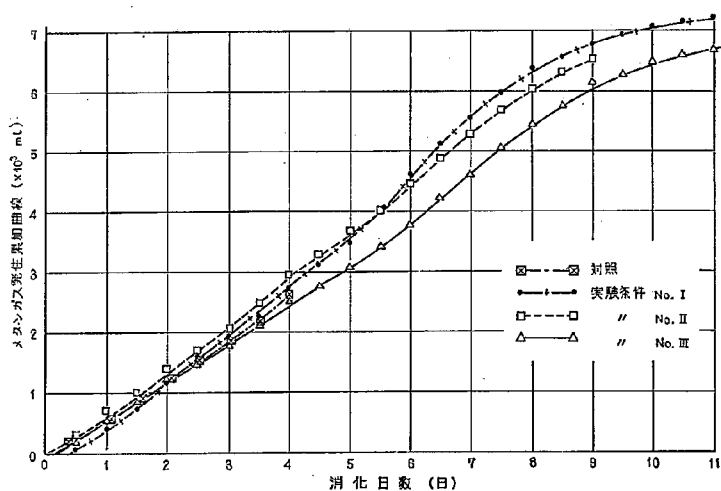


図-3.52 重金属水酸化物を含む下水汚泥の嫌気性消化時のメタンガス発生量累加曲線

表-3.40の実験条件No.1そのままの重金属硫酸塩およびシアン化ソーダそのままで添加したものについて同様の実験を試みた。* 実験は300mlの三角フラスコを用いて、前記と同様の配合で生汚泥および種汚泥を仕込み、「対照」のほか実験条件No.1ないしNo.4の5種類の試料について行なった。このうち実験条件No.1およびNo.2は硫酸塩のまま下水汚泥に添加し、実験条件No.3およびNo.4は水酸化物として下水汚泥に添加した。そして、その添加量は実験条件No.1およびNo.3は前記実験条件No.1と同じであり、実験条件No.2およびNo.4は前記実験条件No.1の9倍量である。本実験の結果は表-3.41および図-3.53に示すとおりであり、そこにはガス発生量に対して大きな差異が認められる。重金属の嫌気性消化に与える影響はやはり水酸化物よりも硫酸塩の方が大きい、図-3.50の場合と異なって前記実験条件No.1と全く同じ重金属量を水酸化物として加えた今回の実験条件No.3とは全く同じであるが、「対照」との間に差異が認められる。また水酸化物として実験条件No.3の9倍量を加えた実験条件No.4はガス発生量が実験条件No.3に比べて1/2以下に減少している。すなわち水酸化物の場合にも重金属は下水の嫌気性消化に対して影響を与えており、その濃度が高い場合にはその影響は致命的なものとなる。硫酸塩の場合にはその影響は大きく現われており、9倍量が添加された実験条件No.2では嫌気性消化の機能は全く停止していた。すなわち下水汚泥の嫌気性消化についてみると金属加工・表面処理などの工場群からの排水を硫酸塩の状態のまま下水管に排除する場合には、その濃度が比較的低くてもその影響を大きく受けること。また水酸化物として下水管に排除する場合には、その濃度が比較的低ければ問題はないが、その濃度が高くなればやはり下水の嫌気性消化作用は阻害されるため、工場内の除害施設において沈殿除去を要することなどがわかった。

本実験では重金属水酸化物は苛性ソーダを用いて生成したが、金属加工、表面処理などの工場群では排水の中和のために消石灰が使用されることになるだろう。この場合排水量に含有される硫酸イオン濃度が硫酸カルシウムの溶解度の範囲内にあっても不溶性の消石灰などによって工場群の除害施設から排出される汚泥

表-3.41 多量の重金属硫酸塩または水酸化物を添加したときに下水汚泥の嫌気性消化に与える影響

実験条件	表-3. 中の重金属化合物のタイプと量	ガス発生量 (ml/gr/日)	消化終了後の汚泥のpH	消化終了後の汚泥の外観
対 照	—	1.922	8.81	黒 色
No. 1	実験条件 No. I の量を硫酸塩として添加	1.064	8.40	黒 色
No. 2	実験条件 No. I の量の9倍を硫酸塩として添加	?	5.56	茶 色
No. 3	実験条件 No. I の量を水酸化物として添加	1.685	8.21	黒 色
No. 4	実験条件 No. I の量の9倍を水酸化物として添加	0.811	8.50	茶 色

(注) ガス発生量は実験期間の平均値を示す。

量が増加することになる。この汚泥は無機物であるため、これによって下水汚泥中の揮発成分比が低下し、これが下水汚泥の嫌気性消化に対して悪影響をもたらすことになる可能性がある。このようなことから金属加工、表面処理などの工場群からの排水を中和処理したまま下水管に排除させることは最初沈殿池における汚泥量増加

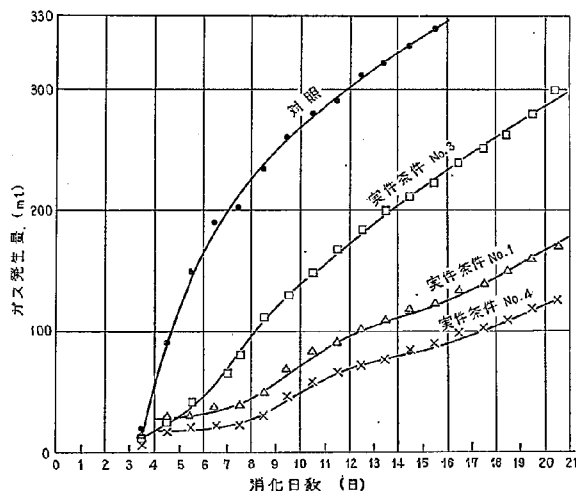


図-3.53 多量の重金属硫酸塩または水酸化物を添加した時の下水汚泥の嫌気性消化におけるガス発生量の比較

* 添加したシアン化ソーダは重金属塩と反応して重金属のシアン錯化合物を形成していると推定される。

の点からも、また汚泥の嫌気性消化の点からも問題となることが多いので出来るだけ工場側に対して排水を中和後沈殿処理を行ない、下水管渠への放流に先立って浮遊物を除去するように指導を行なうべきである。

(2) 汚泥の濃縮

除害施設または共同除害施設の沈殿池から排出された汚泥はその含水率が2～3%であり、脱水を行なうにあたってはあらかじめ濃縮することが脱水機の規模や運転時間を減じることになり経済的である。

汚泥濃縮タンクの設計を行なうに当っては界面沈降曲線を求める。フロック状の汚泥はこれをシリンダー内で沈殿させた場合にはフロックと上澄液との間には明瞭な界面を生じて沈降する。この沈降は3つの領域に分けることが出来る。⁴⁰⁾ すなわち

干渉沈殿域——フロック状の汚泥は一樣な速度で沈殿を(定速沈殿域)行ない、この速度は初期固形物濃度の関数で表わされる。干渉沈殿域では固形物濃度は臨界濃度に達するまではつねに一定値を保つ。

転 移 域——干渉沈殿の結果沈積した汚泥堆積量が增加する。そしてフロック粒子のまわりの密度や粘性が増加することによって沈降速度は次第に減少してくる。そして堆積した汚泥の下層では圧縮がはじまる。この圧縮がはじまる点を圧縮点と称している。

圧 縮 域——下層からはじまった汚泥の圧縮は次第に上層へと進行する。この圧縮域における固形物濃度は汚泥の深さと滯留時間の関数で表わされる。

汚泥濃縮タンクの設計に関しては Kynch の沈降解析を基礎とした2, 3の方法が実用化されている。この Kynch の沈降解析は粒子の沈降速度はそこに懸濁している粒子の濃度のみの関数として表わされるという仮定に基づいたものである。Talmadge と Fitch は Kynch の沈降解析法を応用して、汚泥沈降の回分試験の結果から作図によって汚泥濃縮タンクの面積を求める式を提案している。⁷⁹⁾ この方法は1916年に発表された Coe と Clevenger の式または後述の吉岡の式と異なり、各種の濃度をかえたスラリーを用いなくとも回分試験による1本の沈降曲線があれば必要とする水面積の算定が出来るものである。Talmadge と Fitch の式では汚泥濃縮タンクの表面積は次式(3.60)で与えられる。

$$A = \frac{t_s}{C_0 H_0} (\text{m}^2/\text{kg}/\text{時}) \quad \text{.....(3.60)}$$

ここに

A: 汚泥濃縮タンクの面積 (m²)

C₀: 界面沈降における初期濃度 (kg/m³)

H₀: 界面沈降における初期の汚泥面の高さ (m)

t_s: 回分沈降曲線の圧縮点における接線と H₀=C₀H₀/C_u の点から時間座標に平行に引いた直線と交点との値 (時)

C_u: 排泥の濃度 (kg/m³)

Talmadge と Fitch の式では排泥濃度 C_u は設計上仮定して計算されるが、問題は圧縮点をいかに求めるかと言う点にある。この圧縮点を求めるためによく用いられるのは Roberts の式である。これは圧縮域における沈降が式(3.61)のような単分子反応式となることに注目して、圧縮点を求めようとするものである。

$$\left. \begin{aligned} -\frac{dH}{dt} &= K(H-H_\infty) \\ \text{または} \\ \frac{H-H_\infty}{H_0-H_\infty} &= e^{-Kt'} \end{aligned} \right\} \text{.....(3.61)}$$

ここに

$\frac{dH}{dt}$: 界面の沈降速度

H: 圧縮沈降開始より t' 経過したときの汚泥界面の高さ

H₀: 圧縮沈降開始時の汚泥界面の高さ

H_∞: 圧縮沈降終了時の汚泥界面の高さ

t': 圧縮沈降開始よりの時間

K: Roberts の定数

Roberts の式を用いて圧縮点を得るためには log(H-H_∞) と t との関係を示す図を画いたとき、曲線が直線に変化する位置が圧縮点を示すことにより求める方法がとられている。⁸⁰⁾

1963年に発表された Bohn と Liebman の式はやはり Kynch の沈降解析に基礎をおくものであり、やはり回分沈降曲線を利用して汚泥濃縮タンクの表面積と深さを求めるものである。⁸¹⁾ すなわち

$$\left. \begin{aligned} A_t &= \left(\frac{Q_0 C_0}{V_t} \right) \left(\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_u} \right) \\ \text{ただし} \\ C_t &= \frac{C_0 H_0}{H_t + V_t d_t} \end{aligned} \right\} \text{.....(3.62)}$$

ここに

A_t: 任意の点における所要表面積

Q₀: 汚泥流入量

H₀: 界面沈降における初期の汚泥面の高さ (m)

V_t: 任意の時間の粒子の沈降速度 (m/hr)

C_t: 任意の時間の汚泥濃度 (kg/m³)

C_u: 排泥の濃度 (kg/m³)

H_t: 界面沈降における任意の汚泥面の高さ (m)

t_t: 任意の時間

式(3.62)を用いて種種の点の V_t と A_t との関係を求

め、その A_i の最大値が汚泥濃縮タンクの表面積となる。また汚泥濃縮タンクの水深は次式(3.63)から求められる。

$$H = \frac{Q_0 C_0 (t_u - t_s) \left(\frac{1}{\rho_s} + \frac{D_{\infty}}{\rho_w} \right)}{A - \frac{(D_s - D_u)(Q_0 C_0)}{(\rho_w)(KH_0)}} \quad (3.63)$$

ここに

H : 汚泥濃縮タンクの水深 (m)

A : 式(3.62)で求めた最大の表面積

ρ_w : 水の密度

K : 回分沈降試験の比例常数 (1/分)

D_s : 圧縮域の上限の希釈係数

D_u : 排泥時の希釈係数

t_s : 排泥濃度に達するまでの時間

t_u : 圧縮域の上限の境界に達するまでの時間

D_{∞} : 無限の時間経過後の希釈係数

ρ_s : 固形物の密度

式(3.63)において汚泥濃度と時間との関係を図示すれば排泥濃度 C_u に達するまでの時間 t_u が求められる。また初期における汚泥の希釈係数 D_0 および任意の時間における汚泥の希釈係数 D_i はそれぞれ式(3.64), 式(3.65)で与えられる。

$$D_0 = \frac{\rho_w}{C_0} - \frac{1}{S \cdot G} \quad (3.64)$$

$$D_i = \left(\frac{\rho_w}{C_0} \right) \left(\frac{H_i}{H_0} \right) - \frac{1}{S \cdot G} \quad (3.65)$$

ここに $S \cdot G$: 固形物の比重

そして各希釈係数間の関係は式(3.66)によって表わされ、更に微分して表(3.67)をうる。

$$\log(D_i - D_{\infty}) = \log(D_0 - D_{\infty}) - K t_i \quad (3.66)$$

$$(D_i - D_{\infty}) dt = - \frac{D_i}{K} \quad (3.67)$$

式(3.65)によって D_i を得、更に $\log(D_i - D_{\infty})$ と t_i との関係は直線で示されることになるから、無限の時間経過後の仮定の希釈係数 D_i は試算法によって求められる。比例常数 K はこの直線のこう配として、また排泥時の希釈係数 D_u は式(3.65)からそれぞれ得られる。そして最後に汚泥濃縮タンクの水深を式(3.63)を用いて計算することが出来る。⁸⁾

吉岡らの方法は C_0 なる濃度の原液を Q_0 (m³・時) の割合で供給し、排泥濃度 C_u 、排泥量 Q_u なる濃縮汚泥を得るに必要な水面積 A (m²) をもつ連続式濃縮タンクの物質収支より算出するものである。いまある水平断面(流入液による攪乱作用のおよばない部分における)において、スラリー濃度が C であり、その濃度に対する沈降速度 V とすると次式(3.68)が成立する。⁸⁾

$$G = \frac{C_0 Q_0}{A} = C \left(V + \frac{Q_u}{A} \right) = \frac{C_u Q_u}{A} \quad (3.68)$$

ここに G : 粒子の質量沈降速度

この吉岡の方法によれば $G = C_0 Q_0 / A$ と $G = C(V + (Q_u/A))$ とを同時に満足する水面積 A が所定の必要面積であるから、この関係は次式(3.69)および(3.70)のように書くことが出来る。⁸⁾

$$\frac{C_0 Q_0}{A} = \left[C \left(V + \frac{Q_u}{A} \right) \right]_{\min} \quad (3.69)$$

$$\frac{A}{C_0 Q_0} = A_u = \left[\frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_u}}{V} \right]_{\max} \quad (3.70)$$

この式(3.70)は1916年に発表されたCoeとClevengerと同一のものである。このCoeとClevengerの方法は汚泥濃縮タンクに供給するスラリーから濃縮して取り出す汚泥まで、何段階かに濃度を変えたサンプルを作り、各スラリー濃度と沈降速度 V との関係を求め、式(3.71)に代入したときに最大となる面積を濃縮条件を満たす汚泥濃縮タンクの水面積とするものである。

$$A = \frac{\frac{1}{C} - \frac{1}{C_u}}{V} \text{ (m}^2\text{/kg} \cdot \text{solid/時)} \quad (3.71)$$

上記吉岡の方法はCoeとClevengerの方法の図式解というべきものであり、上記と同様に何段階かの濃度を変えたスラリーを調整して回分沈降曲線から C と V の関係を求め、 C に対する CV の曲線を画く。そして排泥濃度 C_u を定めてこれを C 軸上にとり、その点から CV 曲線に接線を引いて、その延長と CV 軸との交点を読みとる。これは $C_0 Q_0 / A$ に等しいから C_0 と Q_0 を与えたと A の計算が可能である。

式(3.68)の C と Q との関係を描いたとき、 C が大になると V は0に近づくから C が大になると G は $C Q_u / A$ に漸近する。汚泥濃縮タンク内の定常状態では G は一定で、その時の値は $C_0 Q_0 / A$ に等しくなる。すなわち $G = C_0 Q_0 / A = \text{一定}$ となる水平線との交点の G 座標で表わされ、排泥される汚泥濃度 C_u はこの水平線と $G = C Q_u / A$ との交点の C 座標で表わされることになり、 G 曲線と CV 曲線は関連づけられている。

このように汚泥濃縮ではそのタンクの設計のためにいづれも回分沈降曲線が利用されている。それゆえ工場群からの排水中に含有している浮遊物の回分沈降曲線の実例について述べる。

皮革のクロムなめし工場群からの排水は各種の工場群からの排水のなかで浮遊物の含有の最も多いものの1つとして取り扱われている。この浮遊物の内容は消石灰、水酸化第2クロム、蛋白質、獣毛、脂肪などである。これらは長時間の普通沈殿や薬品凝集沈殿によってその大部分を排水中より分離し、沈殿除去することが出来る。この沈殿池より集められた汚泥は汚泥濃縮タンクに移されるが、その沈降性が不良であるため汚泥濃縮タンクの滞留時間はかなり大きくなるものとしなければならないと言われている。図-3.54はその1例であるが、実線で示

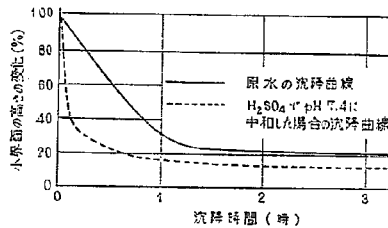


図-3.54 皮革排水のスラッジ濃縮の固分沈降曲線の例 (井出, 林による)

されるように干渉沈殿で示される部分の沈降速度が小さいため、その濃縮は非常に長時間を要する。しかしながらこの汚泥を pH7.4 に調整した時には定速沈殿に要する時間は pH 調整を行わなかった場合に比べて 1/6~1/10と著しく短縮されており、更に圧縮後の汚泥濃度も前者に比べて1.5~2.0倍に高められた。

3. [4](1) で述べた皮革のクロムめし排水の沈殿処理の場合に得られた汚泥について汚泥濃縮の実験を行なった結果を図-3.55に示す。この実験は排水をドラム缶内にて沈降させて、その上澄水を抜き取り、底部に貯留した汚泥を排水それ自身の pH と pH9.0 に調整した場合について 2ℓ のガラス製シリンダーを用いて干渉沈殿と圧密の実験を行なったものである。この実験に使用した試料の濃度は全試料について異なるものであるため、シリンダーに入れる以前の濃度は図-3.55に示してある。

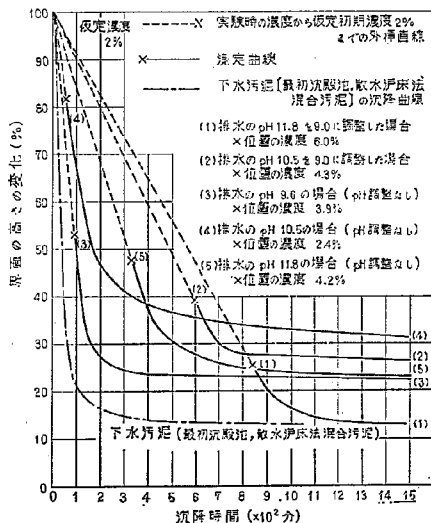


図-3.55 皮革めし排水の沈殿汚泥の固分沈降曲線 (初期濃度を2%に補正した場合)

本図では各測定結果の比較を容易にするため干渉沈殿となる部分が直線であると仮定して外挿法によってその沈殿が汚泥濃度2%から開始されるように補正している。

測定の結果からみて皮革工場群からの排水中の汚泥の沈殿は採取時の条件によってその沈降速度にかなりの相違があることが認められた。その圧縮点を生ずるまでの時間は約200分~1,000分までの広い範囲にある。一般には干渉沈殿による沈降速度は小さい場合が多い。pH による影響ではその調整の有無による差異はあらわれていなかった。これは調整後の pH が9.0であることに帰因しているのかも知れないが、図-3.54に示した井出および林の実験結果のようにその干渉沈殿における沈降速度は改善されていない。また図-3.55では比較のために家庭下水を主とする下水汚泥〔最初沈殿池および取水戸床処理の混合汚泥〕の典型的な汚泥沈降曲線を示した。この下水汚泥の圧縮点は約120分において生じ、約300分で界面の位置は15%となっており、非常に良好な濃縮の状態を示していた。皮革めし排水からの汚泥の濃縮では圧縮点以外に圧密帯における濃度も下水汚泥の場合に比べて不良であり、約900分における界面の位置は23~33%の範囲であった。

伸線・製釘などの工場群からの排水は pH 調整後に沈殿される。この pH 調整はカーバイト滓を用いて行なわれ、その沈殿物中には水酸化第2鉄、水酸化第1鉄、未反応のカーバイト滓、各種の鉄シアン錯塩などが含まれている。図-3.56は排水の pH を6~7に調整して沈殿

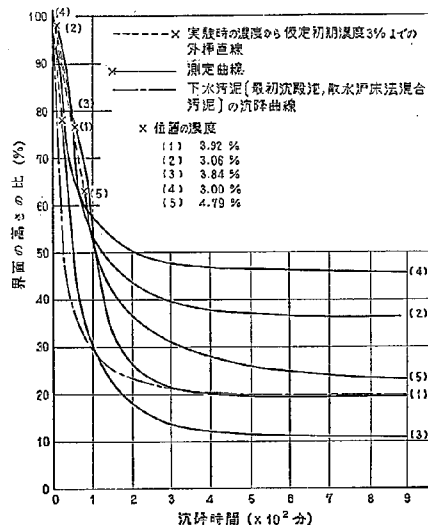


図-3.56 伸線・製釘などの工場群からの排水の pH 調整後の沈殿汚泥の固分沈降曲線 (初期濃度3%に補正した場合)

した汚泥の界面の沈降曲線を図-3.55と同一の手法によって干渉沈殿域となる部分が直線であると仮定して外挿法によって、その沈殿が汚泥濃度3%から開始されるように補正して示したものである。図-3.56では図-3.55と同様に下水汚泥の界面、沈降曲線をも比較のために載せている。同図より伸線、製釘などの工場群からの排水のpH調整および沈殿によって生成された汚泥はその圧縮点に達する時間は下水汚泥の場合に比べてほぼ同じであり、約200分以内に圧縮点に到達していた。しかし圧縮域における汚泥の濃度の差異は汚泥の含有内容によってかなり異なったものであり、図-3.56のケースでも900分後の汚泥界面の位置が11~46%と大きな差異が示されていた。

沈殿汚泥の濃縮が不良であるものに製膠工場群からの排水の沈殿汚泥がある。この汚泥の主な内容は水酸化第2クロムであり、これと未反応の消石灰が加わっている。この汚泥は1%以下では比較的良好な沈降を示すが汚泥濃度が1%を越えると図-3.57に示するように、その濃縮が困難となり、圧縮点は見いだされない。杉木らの実験によれば凝集促進剤としてハイモック L-70を10mg/l加えても、その濃縮はわずかに改善されたにすぎなかった。⁷⁾ この製膠工場群からの排水の主な成分は水酸化第2クロムであるが、この水酸化第2クロムは図-3.8に示したようにその沈殿効率も不良であった。このようなことからメッキ工場排水中に含まれる6価のクロムイオンもこれを3価のクロムイオンに還元しうえ水酸化物として沈殿除去するためにはその沈殿のみならず、汚泥の濃縮についても製膠工場群からの排水の場合と同様に充分に配慮しなければならない。

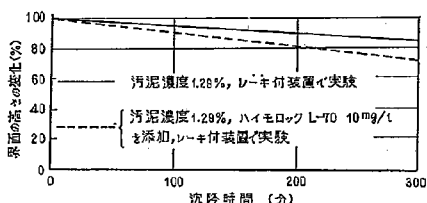


図-3.57 製膠排水の汚泥濃縮の回分沈降曲線の例 (杉木, 中川による)

汚泥の沈降速度に影響を与える因子として pH があることは図-3.49に示したとおりである。このほか温度、攪拌、傾斜などの因子がある。⁸⁾ 温度が高くなると一般に汚泥の粘度が低下するので干渉沈殿域における沈殿速度は粘度に逆比例して大きくなる。また圧縮域では汚泥の粒子間隙を通る抵抗が減少するため粒度の低下によって多少沈降速度が増加する場合が多い。適度の攪拌など

の機械的外力によって凝集状態が改善されて沈降速度が増大することが多い。また容器が傾斜していると一定時間に得られる清澄液の量は多くなる。これは汚泥の表面積が大となるためであり、この原理を応用して傾斜板を用いた沈殿池や粉炭用濃縮タンクが実用化されている。それゆえ回分沈降曲線を求める場合でも上記の影響を考慮して、設計に利用する方が適當である。

(3) 汚泥の脱水

汚泥はその種類によって脱水性が異なる。たとえば下水処理場の汚泥についても最初沈殿池汚泥、散水汚床処理施設よりの汚泥、活性汚泥処理施設からの汚泥および消化汚泥によってその脱水性が異なる。この場合には一般に最初沈殿池汚泥、消化汚泥、散水汚床処理施設からの汚泥、活性汚泥の順にその脱水性が悪くなることが知られている。⁹⁾

汚泥の脱水方法として一般に採用されているものには、汚泥乾燥床による脱水乾燥法、真空戸過機による脱水法、フィルタープレスによる脱水法、遠心分離機による脱水法がある。

汚泥乾燥床による脱水乾燥法は汚泥の種類のいかんにかかわらず広く採用されているものであり、汚泥の脱水方法としては非常に簡単で、かつ経済的である。しかしながらわが国のような比較的雨量が多く、湿度の高い地域では乾燥のためにかなりの日数を要することとなり、広大な敷地を必要とする。このためわが国のように用地の取得が困難なところでは採用出来かねることが多い。しかし汚泥乾燥床による方法は工場群からの排水の沈殿処理によって発生する汚泥の脱水法としても下水汚泥の場合と同様に最も経済的かつ維持管理も容易であるので出来るかぎりその採用が望ましいが、除害施設または共同除害施設の一部としては用地の取得の関係で下水処理場の場合よりもさらにその採用が限定されたものとなるだろう。

真空戸過機による脱水方法は下水汚泥の脱水方法としてはわが国において最も数多く採用されているものである。この装置は付属品として真空ポンプ、コンプレッサーなどの付属機械を要し、操作も複雑であり、また規模が大きくなるために建設および維持管理の費用も他の脱水方法に比べて高価なものとなる。しかし連続操作が可能であるので、汚泥時留タンクを縮小出来るので汚泥処理のため敷地は他の脱水方法に比べて、それほど広いものとはならない。真空戸過機は24時間運転が可能であることから脱水ケーキの焼却処分を行なっている場合には焼却炉と組み合わせて効果をあげている。真空戸過機による脱水法は塩化第2鉄、硫酸第2鉄、石灰などの凝集剤を添加することによってその脱水効率やケーキの含水率が改善出来る。また最近市販されているものでは厚さ4mm

以下の薄いケーキでもその完全な剥離が可能である。このようなことから本法は建設費および維持管理費は高価とはなるが工場群からの排水の沈殿汚泥の脱水方法として最も適しているものの1つであり、既存の共同除害施設および除害施設でも採用されている。特に工場群からの排水の沈殿汚泥は繊維質、凝集しやすい物質または変性を受けやすい物質を含有しているものが多いので、脱水ケーキは比較的薄くても凝集剤の使用をなるべく避ける方法がとられている。

フィルタープレスによる脱水方法は真空濾過機による脱水法と異なり高い圧縮力を利用できるため脱水ケーキの含水率を更に低く出来る特徴を有する。しかし回分式であって操作に人力を要し、濾過圧の高いことの反面には濾布の目詰りが早いことなどにより、小規模施設に採用されるにとどまっていた。⁸⁶⁾ 下水汚泥の脱水についても英国では油脂分を多量に含むようなケース、また西ドイツでは石炭の粉塵を多量に含むようなケースに採用されて好成績を得ているといわれる。⁸⁵⁾ このほか英国の Luton 下水処理場では最初沈殿池汚泥、活性汚泥および散水床汚泥をそのまま石灰および Copperas(FeSO_4Cl)を用いて前処理のうえフィルタープレスで脱水して好成績を得たと報告されている。⁸⁷⁾ わが国においても近年に至り全自動操作のフィルタープレスが開発されるにおよんで、装置的に簡単であること、人件費を真空濾過機による脱水法程度まで減少させること、特にケーキを焼却する場合にはケーキ含水率が60~65%となしうることなどの特徴がかわれて下水処理場の汚泥脱水装置として採用するところが増加している。本法は真空濾過機による脱水法に比べて建設費および維持管理費が安価なものであり、かつ下水の最初沈殿池汚泥の脱水用として適していることからみて工場群からの排水の沈殿汚泥の脱水方法として充分に考慮出来るものである。

遠心分離機による脱水方法は装置的に簡単であり、したがって建設費、維持管理費とも低廉である。この装置は連続的な汚泥の脱水が可能であるが、高速回転による騒音を発するため民家に隣接した除害施設または共同除害施設の脱水方法としては適さないことがある。この方法の欠点の1つには比重の軽い粒子の分離が困難なことである。それゆえ真空濾過機などのようにすべての施設、すべての汚泥に適しているというのではなく、適用上の制約をうける。

このようなことからわが国における除害施設または共同除害施設における汚泥脱水装置としては真空濾過機およびフィルタープレスによるのが適しているケースが多いので、ここではこの兩者について述べる。

圧縮性の濾過の場合の基本式は Carman によって与えられている。^{83), 87)} すなわち

$$\frac{dV}{d\theta} = \frac{PA^2}{\mu(RA + rcV)} \quad (3.72)$$

ここに V : 濾過量

θ : 濾過時間

$\frac{dV}{d\theta}$: 濾過速度 (単位時間の濾過量)

P : 濾過圧力

r : 汚泥ケーキの比抵抗で圧縮性のあるケーキでは濾過圧力によって変化する。

A : 濾過面積

R : 単位面積の濾布の抵抗

c : 汚泥の濃度、汚泥の単位容積当りの蒸発残留物

μ : 濾液の粘性

式(3.72)を定圧濾過として積分して

$$\theta = \frac{\mu rc}{2PA^2} V^2 + \frac{\mu R}{PA} V \quad (3.73)$$

または

$$\frac{\theta}{V} = \frac{\mu rc}{2PA^2} V + \frac{\mu R}{PA} \quad (3.74)$$

上式は定圧濾過の場合には θ/V と V とが直線関係にあり、その勾配 $b = \mu rc/2PA^2$ 、切片は $\mu R/PA$ であることを示している。

比抵抗 r は次式(3.75)によって求められる。

$$r = \frac{2PA^2b}{\mu c} \quad (3.75)$$

比抵抗は濾過の難易を表わす指標であり、定圧濾過で圧力を一定とした場合、その数値が大となればなるほど、濾過速度としては次第に小となる。この比抵抗の単位は C. G. S 単位で表わせば sec^2/gr 、重力単位で表わせば cm/gr となる。

濾過の過程においてその抵抗は濾布の部分とケーキ部分に分けられる。すなわち濾布の部分の濾過圧を P_1 、ケーキ部分の濾過圧を P_2 とすると $P = P_1 + P_2$ となる。したがって

$$\left. \begin{aligned} \frac{dV}{d\theta} &= \frac{dP_1}{\mu R_0 d\omega_1} \\ \frac{dV}{d\theta} &= \frac{dP_2}{\mu r d\omega_2} \end{aligned} \right\} \quad (3.76)$$

ここに

ω_1 : 単位面積当りの濾布の乾燥重量

$\omega_2 = cV$: 単位面積当りのケーキの蒸発残留物

$R_0 = R/\omega_1$: 濾布による抵抗

P_1, P_2 がそれぞれ濾布およびケーキ中では一定、 ω_1, ω_2 が変化しないとすれば式(3.72)および式(3.74)より

$$\begin{aligned} \frac{dV}{d\theta} &= \frac{P_1}{\mu R_0 \omega_1} = \frac{P_2}{\mu r \omega_2} = \frac{P_1 + P_2}{\mu(R_0 \omega_1 + r \omega_2)} \\ &= \frac{P}{\mu(R + rcV)} = \frac{P}{\mu c(V_0 + V)} \quad (3.77) \end{aligned}$$

ここに

$V_0 = R/rc$: 帆布の抵抗をケーキの抵抗に換算した帆布の抵抗量

実際には汚過量 V は総容量として与えられるので、式(3.77)は次のようになる。

$$\frac{dV}{d\theta} = \frac{PA^2}{\mu rc(V_0 + V)} = \frac{PA^2}{\mu(PA + rcV)} \\ = \frac{PA}{\mu rL} \quad \dots\dots\dots (3.78)$$

ここに

$$L = \frac{c(V_0 + V)}{A} \text{ : 汚過層の厚さ}$$

すなわち、汚過速度は汚過圧、汚過面積に比例し、粘性、比抵抗、汚層の厚さに反比例する。

また比抵抗 r はある汚泥に対して、その汚過圧力が変化した場合に Carman によって式(3.79)のように変化する事が知られている。

$$r = r_0 P^s \quad \dots\dots\dots (3.79)$$

ここに

S : 汚泥粒子の圧縮性を表わす係数 (圧縮係数)

この S の値が大きい汚泥ほど圧縮されやすいものである。そして $S=0$ の時は比抵抗は圧力に無関係となり、その汚泥は非圧縮性となる。この比抵抗は厳密な意味では汚過層内の深さと異なるものであり、いまそれを r_0 とすれば

$$\int_0^P \frac{1}{r_0} d_r = \frac{P}{r} \quad \dots\dots\dots (3.80)$$

と考えられるものであり、平均的な比抵抗といえるものである。

真空汚過機的设计ではある定められた汚過圧に対するケーキ形成時間と汚過速度との関係を求めなければならない。この場合に式(3.74)において $\mu R/PA$ が無視出来るならば式(3.81)となる。

$$V/\theta = \frac{2PA^2}{\mu rcV} \quad \dots\dots\dots (3.81)$$

いまケーキの乾燥重量 $\omega = cV$ とすると

$$\left. \begin{aligned} V^2/\theta &= \frac{2PA^2}{\mu rc} \\ \text{または } V^2/\theta &= 2 \frac{P\theta}{\mu rc} \\ \text{または } \frac{\omega}{A} &= \left(\frac{2Pc}{\mu r} \cdot \theta \right)^{1/2} = \left(\frac{2cP^{1-s}}{\mu r_1} \cdot \theta \right)^{1/2} \\ &= (cP^{1-s} \cdot \theta)^{1/2} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (3.82)$$

一定の汚過圧 P における真空汚過の汚過速度 D (kg/m²/hr) は次式(3.83)で表わされる。

$$D = \frac{\omega}{A} \cdot \frac{60}{\theta} = (cP^{1-s} \cdot \theta)^{1/2} \cdot \frac{60}{\theta} \\ = \left(K \frac{P^{1-s}}{\theta} \right)^{1/2} \quad \dots\dots\dots (3.83)$$

ここで θ : 真空汚過機のドラム浸水深と1分当りの回転速度とで決定されるケーキ形成時間

K : 常数

上式(3.83)において、 P を一定とすると、汚過速度 D とケーキ形成時間 θ との関係は各ケーキの圧縮係数 S について式(3.84)のような対数方程式で示される。

$$\log D = -f(\log \theta) \quad \dots\dots\dots (3.84)$$

ここで f : 汚泥の圧縮性によって変化する負の比例常数

真空汚過機の総容量を決定するにはリーフテストによるのが最も正確であるといわれている。⁸⁸⁾ リーフテストでは汚泥の吸着時間と脱水時間を種種に変化させることによってケーキ形成時間(またはサイクルタイム)と汚過速度との関係を求めることが出来る。筆者らが皮革工場群からの排水の沈殿処理の実験から得られた汚泥および伸線、製釘などの工場群からの排水の中和沈殿処理の実験から得られた汚泥についてのリーフテストの結果を図示すると図-3.58および図-3.59に示すとおりである。

皮革工場群からの排水の沈殿汚泥については汚泥濃度 5.0%および7.5%について実施した。実験は常温(25°C)についてのほか汚泥濃度 7.5%については80°Cに加熱した場合についても実施した。これは汚泥中に含まれる蛋

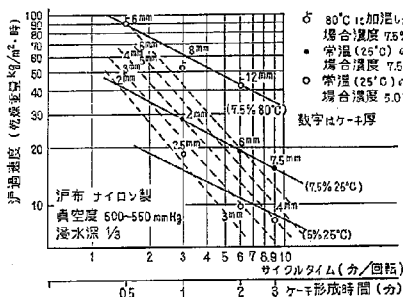


図-3.58 皮革工場群からの排水を沈殿処理したときに発生した汚泥のリーフテスト結果

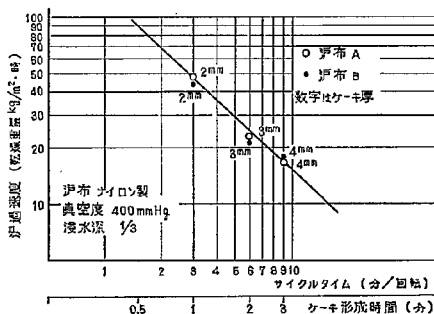


図-3.59 伸線、製釘などの工場群からの排水の中和沈殿処理したときに発生した汚泥のリーフテスト結果

白質が加温によって凝固し、汙過に対してどの程度有利なものとなるかをテストするために行なった。図-3.58のうち実線は汚泥濃度と温度とケーキ厚との関係を示したものであり、点線はケーキ厚2mmないし6mmの等厚線を結んだものである。この実験は凝集剤、凝集補助剤を全く使用しないで行なわれたが、真空度500~550 mmHgとすればこれらの薬品を使用せずに充分に脱水出来ることを示している。ただケーキ厚が3mmないし4mmでは剝離について問題はないが、ケーキ厚が6mmないし7.5mmと厚くなるにしたがって剝離が悪くなる傾向を示した。汚泥を80°Cに加温した場合には汙過速度も常温での約2倍にとりうるもののほか、ケーキ厚がかなり大きくなって剝離がよいという長所がある。脱水ケーキの水分は常温で汚泥濃度5%の場合には67~71%、汚泥濃度7.5%の場合には常温で73~75%、80°Cに加温したときには65~68%となる結果が得られた。汚泥濃度5%の場合にはケーキもそれほどの厚いものとはならないが、その含水率は低くなる利点がある。80°Cに加温の場合には、他に比べていずれも優れた結果が得られた。

伸線、製釘などの工場群からの排水の中和沈殿による汚泥の内容は水酸化第1鉄、同第2鉄、未反応のカーバ이트滓、硫酸カルシウムなどである。リーフテストは常温で汚泥濃度5%のみについて実施したものである。真空度約400mmHgの場合のケーキ厚は図-3.59に示すようにケーキ形成時間1分で2mm、2分で3mm、3分で3mmであった。皮革工場群からの排水の沈殿汚泥に比べて真空度が低くても汙過速度は約1.5倍に早めることが出来るが皮革工場群からの排水に比べて、脱水ケーキの含水率は74~75%と高くなるという結果が得られた。

フィルタープレスでは図-3.60に示すフロッシーの小型実験装置を用いて行なった。この装置は外法17.8 cm×17.8 cm (7"×7") の1室または2室の汙室を有するものである。1室当りの汙過面積は420cm²、汙室容積272cm³、汙棒厚13mmである。送泥ポンプは手押単管ブランチポンプでピストン径25mm、ストローク80mmのものである。実験は汙過圧力 P の変化による汙過継続時間 θ と汙液量 V との関係を求めることである。汙過圧力は2kg/cm²、4kg/cm²、6kg/cm²、8kg/cm²と個々に加圧した汙過継続時間と汙液積算量との関係求めた。そして汙過、エヤブロー終了後ケーキ排出を行ない、同時に汙布とケーキの剝離状況を観察した。

フィルタープレスによる汙過試験の解析は真空汙過と同様に前記式(3.72)ないし式(3.80)を用いて行なわれる。この基本となる測定は汙過圧力 P の変化による汙過継続時間 θ と汙液量 V との関係を求めることである。汙過圧力は2kg/cm²、4kg/cm²、6kg/cm²、8kg/cm²などの値がとられ、汙過継続時間と汙液量 V から式(3.79)

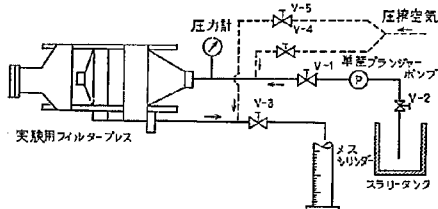


図-3.60 実験用フィルタープレスフロッシー

と式(3.75)より比抵抗が求められ、また式(3.73)または式(3.74)より図式解法によって各係数が定められ、汙過圧力に対する所要の汙過時間の関係が得られる。設計上のフィルタープレスによる加圧汙過1サイクルの所要時間は前記式(3.73)または式(3.74)で求めた所要汙過時間にフィードブロー時間約10分、バックブロー時間約5分、ケーキ排出時間10分、計約25分を加えたものとなる。

皮革工場群からの排水の沈殿汚泥のフィルタープレスによる加圧汙過の汙過継続時間と汙液量との関係は図-3.61に示すとおりであり、この実験に使用した汚泥は図-3.58にて示したリーフテストによるケーキ形成時間と汙過速度との関係求めた汚泥と同一のものである。そして汙過圧力4kg/cm²、汙過継続時間30分についてケーキ含水率61%、汙過圧力6kg/cm²、汙過継続時間25分についてケーキ含水率58%が得られている。図-3.58に示した真空汙過の実験ではケーキ含水率は常温で67~75%、80°Cに加温した場合でも65~68%であり、フィルタ

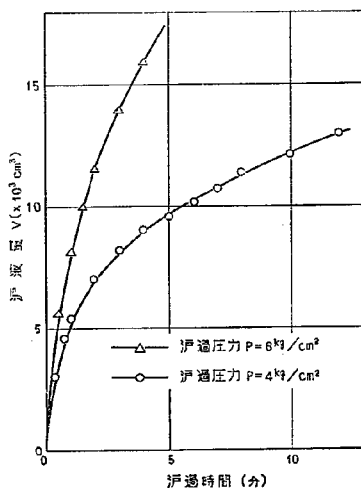


図-3.61 皮革工場群からの排水の沈殿汚泥の加圧汙過における汙過時間と汙液量との関係

ープレスは含水率を低下させる点では真空沝過よりもかなり効果的であることが確かめられた。ただ観察の結果によればケーキと沝布との剝離状態が不良であることが問題で、フィルタープレスを実装として使用するためにはプレコート剤を用いる必要があると思われる。このケーキと沝布との剝離の問題は真空脱水のリーフテストの結果でも見いだされていた。真空脱水の場合には 80°C に加温した沝泥の沝過では剝離についての障害は認められなかったが、常温での沝過ではケーキ厚が 6mm 以上となる場合に剝離が不良となった。フィルタープレスでは沝過圧力も高く、ケーキも真空沝過に比べて極端に厚くなるので剝離が不良となることは一応考えられることではあったが、フィルタープレスの実験ではこれが事実として確認された。

伸線、製釘などの工場群からの中和沈殿による沝泥のフィルタープレスによる加圧の実験は沝過圧力 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 、 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ および $6\text{kg}/\text{cm}^2$ について実施したものであり、沝過継続時間と沝液量との関係は図-3.62に示すとおりである。

ケーキの含水率は沝過圧力 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ で沝過継続時間15分の場合で 76.5% 、沝過圧力 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ で沝過継続時間20分の場合に 64.5% 、そして沝過圧力 $6\text{kg}/\text{cm}^2$ 、沝過継続時間23分の場合に 60.0% が得られた。そして同じ沝泥のリーフテストによる真空沝過のケーキ含水率と比較した場合、真空度約 400mmHg の結果と沝過圧力 $2\text{kg}/$

cm^2 とのケーキ含水率とがほぼ等しいものであり、フィルタープレスの場合には沝過圧力を $6\text{kg}/\text{cm}^2$ まで高めることによってケーキ含水率は 60% まで減少出来ることがわかった。しかも皮革工場群からの排水の沈殿沝泥の場合とは異なり剝離はかなり良好なものであった。

下水沝泥の機械脱水については沝過助剤の添加が抵抗を減少させ、沝過効率を改善するうえに非常に効果的なことが知られてきた。^{85), 87)}工場群からの排水の沈殿沝泥の場合にも沝過助剤の添加によって沝過効率が改善されることが認められている。杉木、中川は製膠工場群からの水酸化第2クロムを多量に含有する沈殿沝泥はそのままで沝過が困難であることから、沝過助剤として消石灰と塩化第2鉄を添加したリーフテストを行なって表-3.42に示すような結果を得ている。⁷⁷⁾表-3.42では沝過助剤を添加することによってケーキ含水率は変らないが沝過速度は非常に改善されることが示されている。更にこの沝過速度の改善は沝過助剤を添加した直後よりも15分間程度攪拌した後の方が優れていたと報告されている。筆者らは伸線、製釘工場群からの排水の中和沈殿沝泥について沝過助剤の添加による影響をフィルタープレスによってケーキ含水率の点から比較する実験を行なった。この実験に用いた沝泥は図-3.61に示した場合に比べて多量の水酸化第2鉄を含有し、沈殿沝泥のみによる脱水はきわめて不良なものであり、かつ式(3.79)で $S=0$ 、すなわち $r_{\text{ケキ}}$ で比抵抗が沝過圧に無関係となるような圧縮性に乏しい沝泥であった。この沝泥について消石灰、焼却灰($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO}$ が主成分)および石膏を添加した場合についてケーキ含水率比較のための実験を試みたもので、表-3.43に示す結果を得た。実験から得られたことは沝布とケーキとの剝離性はいずれのケースについても優れたものであり、かつ沝液は沝過開始後10~25秒で消澄なものとなった。沝過圧力は $4\text{kg}/\text{cm}^2$ に統一して実施したが、沝過助剤無添加のケースではケーキ含水率が 84.5% であったのに比べ、焼却灰を添加したケースでは固形物濃度 50% 、 100% 、 200% の添加に対して、ケーキ含水率はそれぞれ 73.0% 、 67.8% 、 60.0% となり、非常に良好な結果が得られている。また消石灰および石膏の添加によってもケーキ含水率は改善されているが、結果としては焼却灰の添加の方が優れたものであった。これは沝過助剤として添加した物質の粒度の差異によるものと解される。

真空沝過による脱水とフィルタープレスによる脱水を比較した場合、フィルタープレスによる沝過の方が有利なこととして沝液の清澄度がある。フィルタープレスでは沝過開始後1分以内に沝液は澄明な状態を示すが、真空沝過では沝液の水質は非常に悪質となる場合が多い。この沝液が沈殿池に返送された場合には沈殿池の負荷を

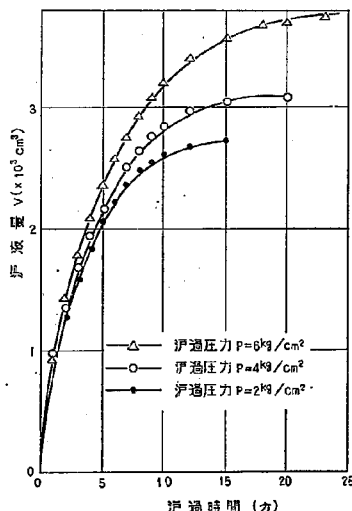


図-3.62 伸線、製釘工場群からの排水の中和沈殿沝泥の加圧沝過における沝過時間と沝液量との関係

表-3.42 製紙工場群からの排水の pH 調整沈殿によって生じた汚泥のリーフテストの結果
(杉木, 中川による)

条 件 浸 液 比 1/3
真 空 度 -400mmHg
汚 泥 ナイロン 9B
実験用リーフテストの汚泥面積 40cm²

	回転数	原液濃度	薬 注 量 %		ケーキ厚	ケーキ重 量 (乾)	ケーキ 水 分	汚過速度	薬注後 の濃度
	rpm	wt %	Ca(OH) ₂	Fe Cl ₃	mm	g	%	kg-drg Celsa /m ² · hr	wt %
No. 1	1/6	2.6	25	50	4	2.0	85	4.9	4.6
2	1/6	2.6	25	35	3	1.8	84	4.4	4.2
3	1/6	2.6	25	25	4	2.3	85	5.7	3.9
4	1/6	2.6	20	35	2.5	1.8	82	4.4	4.0
5	1/6	2.6	12.5	25	2	1.5	82	3.7	3.6
6	1/6	2.6	12.5	12.5	1	測	定	せ	ず
7	1/6	1.3	100	100	5 ~ 5.5	2.7	86	6.7	3.9
8	1/6	1.3	75	75	4	2.4	84	5.9	3.3
9	1/6	1.3	50	50	1.5~2	1.2	87	3.0	2.6
10	1/6	1.3	50	50	3	1.8	86	4.4	2.6
11	1/6	1.3	40	40	3	1.7	86	4.2	2.3
12	1/6	1.3	25	25	1 ~ 1.5	1.0	78	2.5	2.0
13	1/3	1.3	100	100	17	5.5	91	27	3.9
14	1/3	1.3	75	75	12	4.2	89	21	3.3
15	1/3	1.3	75	75	2	1.2	85	5.9	3.3
16	1/3	1.3	50	50	1.5	1.1	84	5.4	2.6

薬注後10分
間混和し10
分間放置後
テストした

同 上

◎ 薬注量はスラジ固形物に対する%である。

表-3.43 伸線, 製釘はどの工場群からの排水の pH 調整沈殿汚泥のフィルター
プレス脱水実験成績

原 液 の 種 類	汚過圧力 (kg/cm ²)	含 水 率 (%)	汚過性能	剥 離 性	汚液が清透 に達するま での時間 (秒)
工場群からの排水の pH 調整 によって発生した汚泥	4	84.5	良 好	良 好	20
	6	84.6	"	"	20
	8	84.5	"	"	20
上記汚泥: 3 と下水汚泥: 1 の混合汚泥	4	88.2	"	"	20
	6	86.7	"	"	20
上記汚泥を pH 調 整したもの (注)	実験 I	79.4	"	"	20
	実験 II	64.0	"	"	20
上記汚泥に消石灰 を添加したもの	10%	4	82.0	"	10
	30%	4	79.8	"	?
	50%	4	78.2	"	18
上記汚泥の濃度変 化による影響	1.8%	4	67.7	"	10
	4.3%	4	65.2	"	10
	5.5%	4	66.4	"	10
上記汚泥に焼印灰 [Fe ₂ O ₃ + CaO] を 添加したもの	200%	4	60.0	"	20
	100%	4	67.8	"	15
	50%	4	73.0	"	25
上記汚泥に石膏 50% を添加し たもの	4	78.1	"	"	15

(注) pH 調整した汚泥の脱水実験成績のうち実験 I は初期 pH8.7, 最終時 pH10.1, 実験 II では初期 pH7.8, 最終時 pH12.9 であった。

増大することもあるので注意を要する。また汚泥の種類によってはケーキが厚くなると剝離が不良となるものがある。このためフィルタープレスを用いる場合にはプレコート剤を添加して剝離を改善しなければ、この方法を実装置として採用出来かねる場合がある。真空ろ過機ではケーキ厚はサイクルタイムなどによって比較的自由に選定出来るので、剝離を良好に出来るケーキ厚とすることが可能である。しかも最近市販されている真空ろ過機は比較的薄い脱水ケーキ厚に対しても対応出来るものであり、この点は真空ろ過機の長所ということが出来るだろう。

(4) 汚泥の処分法

工場群からの排水を沈殿処理した場合には多量の汚泥が発生する。この汚泥の処分は工場が操業を行なう限りにおいては恒久的に行なわなければならない。そして汚泥の処分について工場側が何らの不安がないということは、除害施設または共同除害施設の運営も円滑に行なわれ、かつ下水道に放流する水質もつねに規準内にあることを期待出来る一つの目安として考えられるほど重要な問題である。欧米諸国でも処理区域内に多数の工場群が存在し、その排水によって下水道の維持管理や下水の生物学的処理に対して障害を受け、下水道部局が工場側に対して除害施設の設置を指導している諸都市においては、この除害施設から発生する汚泥処分をいかにするかと言うことが研究課題となっている。たとえばバーミンガム市においては各工場の除害施設から発生する汚泥を市の清掃局が液状のまま回収するという方法をとってきた。しかし最近では除害施設の数も増え液状の汚泥を従来どおり回収することが困難となったので、専用の脱水設備を設置すべく計画がなされているといわれている。⁸⁹⁾

わが国では従来、下水道の普及率が低かったせいもあって、東京を始めとして若干の都市が除害施設の設置を工場側に対して指導してきたにすぎない。しかし下水道整備第1次5カ年計画および第2次5カ年計画を通じて下水道の普及率が上昇し、下水道が水質汚濁防止と水資源の保全のための施設として重要視されるに及んで、その処理区域内のすべての工場群からの排水を下水道に受け入れて家庭下水と共に下水処理場で処理したうえ公共用水域に放流するという方向が定められた。そして多くの都市では下水管網の整備、下水処理場の建設などの工事が進捗するに及んでその処理区域内に存在する悪質な工場排水を下水道に受け入れるための除害施設の設置および維持管理についての指導監督を行なわなければならないくなり、日本下水道協会では除害施設調査専門委員会を設けてこの問題についての種々の検討が行なわれている。そしてこれらの検討事項の中でもその除害施設から

発生した汚泥の処分、回収などをいかにするかということが重要な課題として採択されることになるだろうと推察される。

わが国の大都市における下水道普及率の急激な上昇は、一方において下水処理場から発生した汚泥処分をいかに恒久的に、かつ経済的に処分するかという問題の解決をせまられるようになってきた。このため東京都では焼却、海洋投棄、埋立、肥料化など考慮可能ないくつかの方法について詳細な検討を加えている。⁹⁰⁾ 一宮市、名古屋市、大阪市では下水汚泥の焼却についての実験、⁹¹⁾、⁹²⁾、⁹³⁾、⁹⁴⁾ 川崎市および大阪市の焼却灰の有効利用についての研究、⁹⁵⁾、⁹⁶⁾ 横浜市での下水汚泥の湿式酸化法に関する実験⁹⁷⁾、⁹⁸⁾ などが行なわれている。このほか国としての汚泥処分の指導方針を確立するための調査も実施されている。このように下水汚泥の恒久的処分法を見いだすことは国にとっても、また下水道管理者にとっても早急に解決されなければならない事項として調査、研究が続けられている。

ここで述べる除害施設または共同除害施設から発生する汚泥処分については、実際は悪質な工場排水を排出する工場側の責任において処分すべきであるが、工場側においてこの汚泥処分までも考慮出来るというケースはごくまれである。一般には下水道管理者が、直接または間接的にその処分法を定めてそれに従うように指示したり、また自己または他に依頼して一定間隔で回収したりしなければならないだろう。前に述べたバーミンガム市のケースは市当局が自己の負担において除害施設から発生する汚泥を引取って処分している一例であるが、わが国の大部分の都市でも下水道管理者が直接または他に委託して汚泥を引取って処分しなければ、除害施設を工場側に対して設置させても良質の処理水を下水道に排除させることは出来ないのではないだろうか。

除害施設または共同除害施設から発生する汚泥はその工場群からの業種によっても異なるが、一般には下水汚泥に比べて無機質の多いものであり、焼却性消化を行なう有機物を分解させて体積を減少できるケースは非常に少ない。その中でも金属処理、表面加工などの工場群からの排水では有機物はほとんど含まれていないので、たとえ焼却処分を行なったにしても水分を100%減少させる効果しか無いものもある。また皮革工場群からの排水では有機物として獣毛、獣皮の小片、皮下脂肪などが含まれるが、そのほかにも無機物として多量の石灰、水酸化第2クロム、硫化ソーダなどを含有する。このうち有機物は焼却によってその体積を減少させることは出来るが、その沈殿汚泥の主体は石灰、水酸化クロムなどの無機物であり、焼却を行なっても体積を減少させる割合は下水汚泥の場合に比べて低いものである。皮革工場群

からの排水は腐敗しやすい有機物をも含有するために、もし焼却を行なって焼却灰としての処分を行なうならば、その処分は容易になるという利点はあるが、焼却の際に発生する悪臭をいかに防止するかという難題の解決をせまられることになる。最近、わが国では下水汚泥の焼却についてその経済性を含めた検討が行なわれているが、除害施設または共同除害施設から発生する汚泥の焼却処分についてはその発熱量が極端に少ないため焼却処分は政策的に経済性を無視して行なうのでない限り適していないケースが多い。

市当局が各工場を巡回して各工場から発生する汚泥を回収するという方法は一つの目安として除害施設の運転が円滑に行なわれているか否かのチェックを行なうために効果的である。汚泥は液状のまま回収出来るならば工場側にとって好都合であるが、回収車の数が増大し、更に市当局として脱水するための施設の設置を要することになる。工場群の数がかなり多く集約化された除害施設からの汚泥脱水施設の建設が経済的なケースもあるかも知れないが、一般的には個々の工場ごとに沈殿汚泥を脱水してもらい、それを回収するのが適当な場合が多いであろう。このため沈殿汚泥を脱水するための簡単かつ経済的な脱水装置の開発が望まれる。

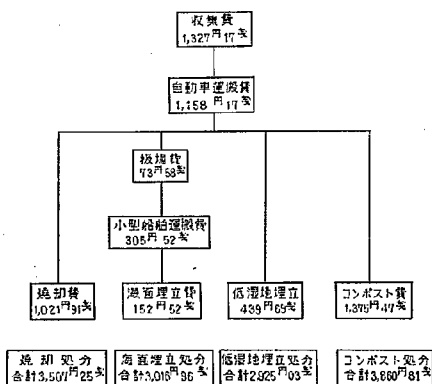
工場で脱水されたケーキは汚泥回収車が各工場を巡回して回収する。この脱水汚泥を各家庭からの塵芥と同時に回収することは、塵芥の処分方法のいかんによっては適していないこともある。清掃部局が実施している塵芥の処分方法としては焼却処分、海面埋立処分、低湿地埋立処分およびコンポスト処分がある。焼却処分を実施している場合には除害施設から回収した汚泥は発熱量が皆無か、または低い場合が多いので、汚泥量が塵芥量に比べてきわめて少ない場合でない限り塵芥との同時回収は不利となる。コンポスト処分を実施している場合には当然のことながら塵芥との同時回収は出来ない。海面埋立処分、低湿地埋立処分を実施している場合には塵芥との同時回収は可能である。しかしながら最近の傾向として各地に塵芥焼却場が建設されて塵芥は焼却される傾向にある。それゆえ各工場の除害施設から発生した脱水汚泥は塵芥と同時に回収は出来にくくなると推察される。

専用の汚泥回収車によって集められた脱水汚泥は海面埋立処分、または低湿地埋立処分を行なうのが適当である。皮革工場群からの沈殿汚泥のように分解しやすい有機物を多量に含有する場合には海水または地下水が浸出液によって汚濁されないような対策が必要であり、また腐敗による悪臭、蝇、蚊などの発生を防止するための対策を講ずる必要がある。下水処理場からの消化汚泥を肥料または土壤安定剤として使用せずに海面埋立処分または低湿地埋立処分を実施しているケースでは消化汚泥と

共に処分することが可能である。しかし消化汚泥の場合でも、各工場の除害施設からの沈殿汚泥の場合でもその含水率は70%前後であり、これだけでは地盤としての強度に欠けるので、将来その埋立地に腐造物などの築造が考慮されている場合には自然土と混合したうへ埋立処分にするのが望ましい。

各工場の除害施設から発生する汚泥の処分に要する経費は清掃部局での塵芥処分に要する経費とほぼ同額になると考えられる。たとえば東京都清掃局における昭和38年度の実績によれば図-3.63に示すように総合経費は焼却処分では約3,500円、海面埋立処分では約3,000円、低湿地埋立処分では約2,900円、コンポストでは約3,860円であった。⁸⁰⁾ すなわち処分方法のいかんによっては1,000円に近い差異を生じている。また最近とみに普及している焼却処分は衛生的ではあるが塵芥のように比較的高い発熱量を有する場合でもその処分原価は高い部類に属する。図-3.62からみて塵芥の収集および自動車運搬に要する経費が約2,500円と大半を占めていることから、各工場の除害施設からの汚泥の回収に要する経費もその大半は収集および自動車運搬に要する経費によって占められるのではないかと予想される。このような観点からすれば汚泥を液状のまま回収するという事は得策ではないようである。

最近下水処理場から発生する汚泥を恒久的、かつ経済的に処分するために、わが国でも島国としての特徴をいかして汚泥の海洋投棄についての調査が行なわれつつある。下水汚泥の海中投棄は欧米の多くの都市で実行されている。特に著名なものにはロスアンゼルス市における延長7マイルに及ぶ海中放流管を利用しての消化汚泥の処分、ニューヨーク市およびロンドン市における消化汚



(注) 総合原価 3,080円 52%

図-3.63 塵芥処分1トン当りの価格一覧表

(東京都清掃局昭和38年度実績による)

泥の液状のままの専用船舶による海洋投棄などがある。わが国の場合にも全国をいくつかのブロックに分けて各下水処理場からの汚泥を汚泥輸送管によって1カ所に集めて嫌気性消化を行なったうえ液状のまま専用の船舶によって海洋まで運搬し、投棄することは十分に考慮出来る恒久的な対策である。このような下水消化汚泥の海中投棄がわが国においても実現されるならば、各工場の除害施設より発生する沈殿汚泥も広域的に1カ所に集めたい下水の消化汚泥に混ぜて海中投棄を行なえるようになり、このような地区においては除害施設からの汚泥処分の問題も恒久的に解決されたことになるだろう。

〔6〕 総 括

金属加工、表面処理などの工場群からの排水、伸線・製釘などの工場群からの排水、皮革および膠など3箇の含有する工場群からの排水について pH 調整と沈殿との組み合わせ処理による重金属、毒性物質、浮遊物の除去とそれによって発生する汚泥の濃縮、脱水、処分方法について設計上および維持管理上留意すべき諸点について述べた。また処理区域内に金属加工、表面処理などの工場群を有する下水処理場の処理効果が工場群からの排水によって受ける影響を沈殿下水の水質および下水汚泥の嫌気性消化の点から検討した。

各節について述べたことを総括すると下記のとおりである。

(a) 金属加工、表面処理などの工場群からの排水の重金属、シアン物の除去

(i) その処理区域内に金属加工、表面処理などの工場群が存在する下水処理場で工場側が除害施設を設けなかったり、また設置してもその運転管理が充分に行われていない場合には工場群からの排水の水質的な負荷を下水処理場が直接に受けることになる。この下水処理場の受ける工場群からの排水による負荷には連続的なものと間欠的なものがあり、これらは一定の仮定を行なえば概略的な数値を計算することが出来る。この計算を2.〔2〕で述べた中小企業団地からの排水を含む下水処理場のケースについて家庭下水の流入が少ない昭和42年度末計画と最終計画とについて実施した。金属加工、表面処理の工場群からの連続排水はその工場群の数が余ほど多いか、または工場規模が大きくない限り下水処理場の流入水質に与える影響はそれほど大きなものとはならない。しかしながら間欠排水では工場群の規模が比較的小さいものであっても下水処理場の流入水質に対して大きな障害となる。このため溶液などの間欠排水はなるべく長い時間をかけて除除に排除するように工場側に対して必要な処置を講じさせることが必要である。

(ii) 下水処理場に流入した下水中の重金属はその下水の pH 値をアルカリ側に保つことによってかなりの除

去が期待出来る。シアテストを用いての実験によれば下水中の重金属の除去率は初期濃度が 10mg/l 以上あれば60%以上となった。亜鉛および銅では初期濃度が 100mg/l 以上で除去率が100%に近くなった。ニッケルおよび6箇のクロムでは初期濃度 100mg/l 以上では80%前後の除去率を示した。このように下水処理場で流入水の pH をアルカリ性に保つことが出来るならば重金属の除去は十分に期待出来る。ただニッケルは後述のように水酸化物生成の pH 値が比較的高く、また6箇のクロムでは3箇に還元する必要があるので、その除去率は実験条件によってかなり変化することが予想される。

(iii) 重金属化合物は6箇のクロムを除いてその水溶液の pH をアルカリ側に保つことによって水酸化物として析出させることが出来る。この水酸化物生成の pH は重金属の種類によってかなりの変動がある。銅化合物として $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を用いた実験では銅の水酸化物生成率が100%となる pH 値は7.5以上、3箇クロムとして $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を用いた実験ではクロムの水酸化物生成率が100%となる pH 値はクロムの初期濃度によって差異が認められ、クロムとして10mg/l の含有量では pH8.5~12.5、100mg/l の含有量では pH 9.0~12.5となる。亜鉛として $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ を硝酸に加えた溶液では亜鉛の水酸化物生成率が100%となる pH 値は9.0~11.5、更にニッケルとして $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を用いた実験ではニッケルの水酸化物生成率が100%となる pH 値は10.0以上となることがわかった。

(iv) 銅、3箇クロム、亜鉛、ニッケルの水酸化物は適当な緩速沈降を行ない、沈殿させることによってその一部分または大部分を沈殿除去することが出来る。沈殿筒を用いて行なった実験とその解析結果によれば、その除去率は pH 値によっても異なるが比較的低い越流率で高い除去率が得られている。銅水酸化物の沈殿では pH8~9 に調整した試料で理想沈殿池としての越流率 40m³/日/m² で銅として90%以上の除去率が得られた。3箇クロムでは pH8 では水酸化物の生成率が100%にはならず、そのために理想沈殿池としての越流率 40m³/日/m² ではその除去率は約65%にとどまったが、pH9 では理想沈殿池としての越流率 45m³/日/m² で90%以上の除去率が得られた。亜鉛の pH9 としての実験では理想沈殿池としての越流率 40m³/日/m² でほぼ100%の除去率が得られ、越流率 60m³/日/m² ではその初期濃度により差異を生じ、その除去率は65~96%となった。またニッケルの除去は pH9 と pH10 とでは大きな差異を生じている。pH10 の実験では理想沈殿池としての越流率が 60m³/日/m² で95%以上の除去率、越流率が80m³/日/m² で約45%の除去率が得られた。しかし pH9 の実験では越流率が 30m³/日/m² で48~68%の除去率しか得られな

った。このように重金属の水酸化物としての沈殿除去は調整された pH 値と越流率によって大きく左右される。

(v) 実際の沈殿池においては池内の乱れや短絡流の影響を受けるのでその越流率の設計値は理想沈殿池のそれよりも小さい数値としなければならない。このスケールアップ係数については完全に解明されていないが乱れのみの影響を考慮すると越流率のスケールアップ係数は半完全混合型沈殿池で 1.5~2.0, 完全混合型沈殿池で 2.0~4.0 となる。実際に設計されている沈殿池は半完全混合型沈殿池に近いものと考えられるので、その越流率のスケールアップ係数は沈殿効率のいかんによって 1.5~2.0 の範囲から選ぶのが適当であるだろう。

(vi) 6 価のクロムの除去にはイオン交換法、還元法および不溶性クロマト生成法がある。大規模な工場の溶液および洗浄液の処理では操作はめんどうであるが経費の安く再生出来るイオン交換法が行なわれているが、主たる処理法は還元法である。還元法では硫酸第 1 鉄、メタ重亜硫酸塩、重亜硫酸塩、亜硫酸塩および亜硫酸ガスなどの薬品を還元剤として用い、還元後は苛性ソーダ、消石灰などのアルカリ剤によって pH 調整沈殿を行なう。還元剤として硫酸第 1 鉄を用いる方法は比較的安価に処理を行なうことができるが、発生する汚泥量が多くなる欠点がある。亜硫酸ガスを還元剤として用いる場合には薬剤費はやや高価となるが発生汚泥量は減少する。メタ重亜硫酸塩、重亜硫酸塩および亜硫酸塩を用いる場合には亜硫酸ガスとはほぼ同様な特徴を有する。6 価クロムを含有する排水の処理はバッチ式または連続式で行なわれる。バッチ式の場合には 2 槽が築造され、還元剤としては比較的価格が安く、かつ汚泥発生量の少ないメタ重亜硫酸塩が、また連続式では操作を行ないやすい亜硫酸ガスが用いられている。

(vii) 無機シアン化合物の処理法としては希釈法、好気性酸化法、イオン交換法、電解酸化法、エアレーション法、酸化法、錯塩法、酸化還元法、加熱処理法などが行なわれている。希釈法は他の工程からの無害な排水と混合して流すことが可能な場合と他の処理法を実施して処理したが一部のシアンが残留しこれを少量の希釈水でうめることにより定められた水質基準に達しうる場合のみ適用出来る。好気性酸化法はシアン化合物が酵素の作用によってシアン酸を形成させ、更にグリセリン、尿素など無害な化合物に変化させる方法である。イオン交換法はそのシアンの形が金属シアン化合物または金属錯シアン化合物に限られるが、そのシアンおよび金属イオンは 5,000~30,000mg/l の濃度で再生されて利用出来るほか、処理水も利用出来るものである。電解酸化法は金属シアン化合物をシアンとして 50,000mg/l 含有するような高濃度の排水について含有する金属イオンを回収再利用

するよう工夫されており、既設の電解装置を用いての処理が可能である。エアレーション法は排水を酸性化したうえでエアレーションを行なってシアンをガスとして追いつ出す方法である。酸化法はオゾン、過酸化水素、過マンガン酸塩、クロム酸塩などの酸化剤によって処理する方法である。錯塩法は鉄などの金属を加えて不溶解の金属シアン錯塩を形成させて沈殿除去する方法である。酸化還元法は塩素を加えて塩化シアンを形成させ、更に苛性ソーダを添加してシアン酸ソーダとなし、これを炭酸ガスと窒素に分解させる方法であり、これを応用した市販装置としては Lancy Integrated System などがある。加熱処理法は他に溶解性の廃油がある場合、これを熱源として 400~900°C でシアン化水素を分解するのに適している方法である。上記いずれの方法を採用するかはその状況をよく見きわめて判断するのが適当である。

(b) 伸線、製釘などの工場群からの排水の沈殿処理

(i) 伸線・製釘などの工場群からの排水に含有している第 1 鉄塩は pH7~8 で約 90% が除去される。しかし第 1 鉄が 1,000mg/l 以上も含まれる場合には 90% の第 1 鉄を除去してもまだ不足で、これが河川中に放流された場合には酸化されて第 2 鉄となり、河川水中の溶存酸素を奪うことになる。このため第 1 鉄含有濃度が高い場合には、その 99% を除去するよう考慮しなければならない。この場合の調整すべき pH 値は 10~12 となり、処理水の pH 値はアルカリ性となるため、場合によっては再中和の問題が生ずる。この再中和を煙道ガスで行なうとした場合、その炭酸ガス所要量は同一 pH 値においても塩類含有量により異なり、高濃度排水の場合に多量に必要とする。実験結果からは pH12 の処理水を pH8 に再中和するに要する見掛け上の炭酸ガス所要量は高濃度排水で 116m³/l、中濃度排水で 99m³/l となった。

(ii) 鉄シアン錯塩の溶解度は $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の 3 種の錯化合物については pH3 付近で溶解度が最小となり、溶液の pH 値が上昇するにしたがって溶解度は高くなる傾向を示した。しかし他の 1 種の錯化合物の $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ は溶液中の pH のいかにかわらず溶解度はつねに高く、第 2 鉄を過剰に添加した場合のみ溶解度が低下する傾向を示した。鉄シアン錯塩と第 2 鉄塩とが共存する場合に鉄シアン錯塩は $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ をも含めて除去することが可能であるが、その比率は錯塩のタイプによって最適の pH、第 2 鉄所要量が異なる。鉄シアン錯塩と第 1 鉄が共存する場合に $\text{Fe}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ の除去に関しては第 2 鉄塩との共存の場合よりやや不良となる結果が得られた。

(iii) 伸線、製釘などの工場群からの排水の中和沈殿処理を沈殿筒を用いて行なった実験では理想沈殿池としての越流率が 30m³/日/m² 以下または沈殿時間を 80 分以

上とすることによってつねに浮遊物（この浮遊物は水酸化第1鉄、水酸化第2鉄、各種の鉄シアン錯塩などの不溶解性無機物）を90%以上除去することが可能なことがわかった。この排水の中和沈殿処理では初期濃度によってかなりの差異が認められ、理想沈殿池としての越流率 $100\text{m}^3/\text{日}/\text{m}^2$ とした場合に初期濃度 $400\text{mg}/\ell$ 以下では浮遊物除去率75%以上が得られていたのに対して、初期濃度 $1,000\text{mg}/\ell$ では浮遊物除去率は50%を下回った。中和沈殿処理を行なう場合のシアンの除去率は浮遊物除去率のそれを2~7%下回る。そのためシアンの除去から沈殿池の設計を行なうには流出水のシアン濃度が $2\text{mg}/\ell$ 以下とならなければならないから、この点を充分に配慮しなければならない。

(c) 3価のクロムを含有する工場群からの排水の沈殿処理

(i) 皮革のクロムなめし工場群からの排水は普通沈殿法によれば浮遊物除去率が理想沈殿池として10分間の滞流で約42%, 20分間の滞流で約50%, 30分間の滞流で約55%, 45分間の滞流で約58%となり、長時間の沈殿を行なわなければ高率の除去は期待出来ない。この工場群からの排水中に含有するクロムは水酸化クロムのフロックを形成しているが、その除去は上記の沈殿時間内では10~20%と極端に不良なものである。それゆえ比較的短時間の普通沈殿処理は多量の浮遊物、クロムなどを含有する本排水の除害施設の処理法として適さない。

(ii) 上記の皮革クロムなめし工場群からの排水は硫酸を使用する pH 調整沈殿処理によって効果的な処理を行なうことができる。実験結果によればこの排水を pH9 に調整した後、理想沈殿池として約45分間の沈殿で浮遊物除去率85~95%, クロム除去率75%以上が期待出来ることがわかった。更にジヤテストを用いた小規模な実験によれば調整されるべき排水の pH は 9 前後よりも7ないし5に調整した方が浮遊物およびクロムの除去に対して効果的であった。この理由としては排水中に含有する蛋白質が強酸を用いる pH 調整とその後のフキュレーションによって変性して溶解度が低下し、更に凝集沈殿されやすい形のものに変化したためであると解される。また排水中に含有されるクロムは水酸化第2クロムの形で存在するが、これは水に不溶であり、かつ長く放置された後では酸にも不溶となることから、同じくフロックを形成した不溶解性の蛋白質との共沈作用によってその除去率が上昇したものと考えられる。

(iii) 製糖工場群からの排水は酸性で、かつ多量の3価のクロムを含有した青色または青褐色の色相を有する。この排水の pH を8~9に調整し、沈殿することによって含有するクロムの大部分を沈殿除去することが出来る。この pH 調整のために要する消石灰量は排水の pH

が1.9~2.3では $500\sim700\text{gr}/\ell$ 、排水の pH が2.4~3.2で $100\sim300\text{gr}/\ell$ となり、排水の pH が2.3~2.4で中和のためのアルカリ剤所要量が大きく変化している。pH 調整後の沈殿処理の実験では、凝集性浮遊物の界面沈降速度は最初の10分間では平均して $20\sim27\text{mm}/\text{分}$ 、最大沈降速度は $30\sim50\text{mm}/\text{分}$ であり、界面沈降速度は一般に含有クロム量の多いほど小さくなる傾向を示した。本排水の pH の範囲では硫酸カルシウムの析出は理論的にも考えられないので、沈殿汚泥として堆積するものは水酸化第2クロムのフロック、未反応の石灰粒子、変性して溶解度の低下した蛋白質などであると考えられる。

(d) 沈殿汚泥の処理処分に関する諸問題

(i) その処理区域内に金属加工、表面処理などの工場群を有する場合、各工場に対して除害施設の設置を指導するが、この除害施設が設置されたとしても工場群からの排水中に含まれる重金属は水酸化物の形でかなり多量になる。また除害施設の事故手違いなどにより下水処理場に腐酸と共に溶解性の重金属類が流入することがあるかもしれない。この場合には下水処理場沈砂池付近にてアルカリ剤を注入して下水中に混入する腐酸を中和すると共に、重金属類を水酸化物として最初沈殿池で沈殿除去することが必要であることはすでに述べた。このようにその処理区域内に金属加工、表面処理などの工場群が存在する下水処理場では重金属水酸化物を含有する下水汚泥を処理、処分しなければならない。一般に重金属含有の下水汚泥を嫌気性消化した場合には大きく分けて2相が現われることが知られている。その1は嫌気性菌が通常どおり、十分な働きを続ける範囲であり、その2は嫌気性菌の活動が阻害されて消化が進行せず、ガス発生が行なわれなくなる範囲である。6価のクロムとして重クロム酸カリウム、銅として硫酸銅およびシアン化銅、亜鉛としてアルカリ性シアンバス溶液、そしてニッケルとして硫酸ニッケルの溶液を添加した嫌気性消化における正常な運転を期待出来る重金属濃度を求める実験では最初沈殿池汚泥および全汚泥についてクロムでは流入水質とともに $50\text{mg}/\ell$ またはそれをやや上回る程度、銅では前記が $10\text{mg}/\ell$ 、後記が $5\text{mg}/\ell$ 、亜鉛では前記が $40\text{mg}/\ell$ 、後記が $10\text{mg}/\ell$ 、そしてニッケルではともに $10\text{mg}/\ell$ 程度であるといわれている。筆者らは重金属水酸化物などを含有する下水汚泥の嫌気性消化に関する実験で重金属水酸化物なども多量に含有されるならば、その影響は硫酸塩などに比べればきびしいものではないが、やはり下水汚泥の嫌気性消化に障害となることを確認した。

(ii) 除害施設または共同除害施設の沈殿池から発生する汚泥は脱水に先立って濃縮するのが経済的である。この場合の濃縮タンクの設計は下水汚泥の場合と同様にシンダーを用いた界面沈降曲線に基づいて行なわれ

る。皮革のタロムなめし工場群からの排水の汚泥の濃縮は干渉沈殿域における沈降速度がサンプルによって不均一であり、その圧縮点を生ずるまでの時間は200~1,000分と広い範囲を示した。そして一般的にはその沈降速度は小さく、沈殿時間が長くなる。この皮革排水から発生する沈殿汚泥の濃度は2%程度のものであり、それが濃縮タンク内で長時間にわたって濃縮が行なわれたとしてもタンクから取り出される汚泥濃度は5%程度である。伸線、製釘などの工場群からの排水の中和沈殿によって発生する汚泥は皮革工場群から発生する沈殿汚泥よりもその濃縮が容易であり、圧縮点を生ずるまでの時間もすべて200分以内であった。また沈殿池から得られる汚泥濃度は3%程度とみられ、汚泥濃縮タンクでは6~8%に濃縮して取り出すことが出来る。製膠工場群からの排水のpH調整沈殿から発生した汚泥の濃縮は極端に不良なものであり、圧縮点を見だし得ない。このように工場群からの排水の普通沈殿またはpH調整沈殿によって発生する汚泥の濃縮は排水の種類によっても異なるし、また採取条件によっても異なるので、多くの実験によって界面沈降曲線を求め、各ケースごとに設計を行なうのが望ましい。

(iii) 濃縮後の沈殿汚泥は汚泥乾燥床、真空ろ過機、フィルタープレス、および遠心分離機による各種脱水法によって脱水される。このうち汚泥乾燥床による脱水法は簡単でかつ経済的であるが、除害施設または共同除害施設では下水処理場の場合よりも更に用地の取得が困難であるため採用出来かねることが多い。また遠心分離機による脱水法は汚泥の連続的脱水を比較的安価な費用でなしうるが、高速回転による騒音を発するために、いずれの除害施設または除害施設で採用出来るという方法ではない。真空ろ過機による脱水法は操作が比較的複雑であり、かつ建設および維持管理の費用も最も高価なものであるが、わが国のように広い用地の取得が困難なところでは狭い面積で多量の汚泥の脱水が可能となることから最も多く使用されている。特に最近市販されている装置では脱水ケーキ厚が比較的薄いものでも脱水が可能のように配慮されている。フィルタープレスによる脱水法は真空ろ過機や遠心分離機による脱水法とは異なり、回分式であって操作のための人力を要し、かつろ過圧力が高い反面に汚布の目詰りの早いことが欠点とされているが、真空ろ過機や遠心分離法よりも脱水ケーキの含水率がかかり低くなる利点がある。しかし最近わが国でも全自動のフィルタープレスが市販されており、操作のための人力は真空ろ過機による脱水法を採用しているケース程度に減らすことが出来るようになった。このようなことからわが国の除害施設または共同除害施設での汚泥脱水法としては真空ろ過機およびフィルタープレスによる

方法が最も数多く使用されることになるだろう。

(iv) 皮革工場群からの沈殿汚泥のリーフテストによれば濃度5%および7.5%の汚泥については、石灰や第2鉄塩などのろ過助剤の添加なしでも脱水することが可能であった。しかしながらケーキ厚が6mm以上となると脱水ケーキと汚布との剝離が不良となる傾向を示した。この汚泥を80°Cに加熱した場合にはろ過速度も約2倍となり、そしてケーキ厚がかなり厚いものとなっても剝離は良好となり、脱水ケーキの含水率も常温でのろ過に比べて低くなるという長所が認められた。この脱水ケーキの含水率は常温で汚泥濃度5%の場合には67~71%、汚泥濃度7.5%では73~75%、80°Cに加熱した場合には65~68%が得られた。伸線、製釘などの工場群からの排水の中和沈殿処理による汚泥は皮革工場群からの排水の沈殿汚泥に比べて低い真空度でもろ過速度は1.5倍に早めることが出来るが、脱水後のケーキの含水率は皮革工場群からの排水の沈殿汚泥の場合に比べてやや高くなる傾向を示した。このように皮革工場群からの排水の沈殿汚泥や伸線、製釘工場群からの排水のpH調整沈殿汚泥ではろ過助剤の添加なしでも比較的良好な脱水が可能となることがリーフテストにより確認されたが、製膠排水からのpH調整沈殿ではろ過助剤として石灰および第2鉄塩の添加を行なってもその脱水効率を高めることは出来なかった。実験用フィルタープレスをを用いての加圧ろ過の実験は、上記皮革工場群からの排水の沈殿汚泥と伸線、製釘などの工場群からの排水のpH調整沈殿汚泥について行なった。前記の汚泥はフィルタープレスによればケーキ含水率を61~58%と真空ろ過に比べて好成績が得られているが、プレコート剤を使用しなければ汚泥と汚布との剝離が極端に不良となることがわかった。後者の汚泥では汚泥と汚布との剝離は比較的良好であり、汚泥含水率はフィルタープレスで2kg/cm²に加圧した場合と真空ろ過で真空度400mmHgにした場合とはほぼ同程度であり、フィルタープレスでは更に加圧することによって汚泥含水率を減少させることが見いだされた。このように工場群の排水の沈殿汚泥またはpH調整沈殿汚泥はその種類によってその脱水性は非常に異なることが実験によって確認された。

(v) 工場群の排水の沈殿汚泥またはpH調整沈殿汚泥は濃縮、脱水後処分されなければならない。この汚泥は一般に下水汚泥に比べて無機質が多く、嫌気性消化を行なってその有機物を分解させて体積を減少させるケースはほとんどない。とくに金属処理、表面加工などの工場群からの排水のpH調整沈殿では有機物の含有はほとんど認められないので、たとえ焼却を行なったとしても水分を減少させる効果しか無い。有機物を含有する皮革工場群からの排水の沈殿汚泥ではその汚泥を焼却すれ

ば体積を減少させることは出来るけれど、焼却の際に発生する悪臭による公害をいかに安価に防止するかという難題がある。このように除害施設から発生する汚泥の焼却による処分は政策として行なうものであって、その経済性を無視して行なう場合でなければ適した方法とはいえないケースが多い。

(vi) 下水道事業管理者が各工場の除害施設から発生する汚泥を直接または清掃部局などに委託して引取ることにならなければ、除害施設の運転管理を行なっている工場側では汚泥処分に困惑して除害施設の運転管理が円滑を欠き、それは下水管に流入する処理水の水質に大きな障害となる。このため市当局が沈殿汚泥を回収することは多くの工場群のために必要欠くべからざることである。このように市当局が除害施設が発生する汚泥を自から回収する場合には市当局にとってマイナス面ばかりでなく、1つの目安として、各除害施設の運転管理が円滑に行なわれているか否かのチェックが出来るという市当局にとってのメリットもある。各工場の除害施設から発生する汚泥は液状のままで回収するのは特殊なケースを除いては不利であり、通常は脱水までを各工場で行なった後回収するのが適当である。この場合に脱水汚泥を各家庭からの塵芥と同時に回収し、この両者を混合してしまうことは塵芥の処分方法のいかによっては適当でない場合もある。とくに最近では塵芥は焼却処分されるケースが多く、発熱量の低い脱水汚泥と混合することは不利である。脱水汚泥を塵芥と混載して回収することが出来るのは海面埋立または低湿地埋立処分を実施している場合である。また除害施設からの脱水汚泥は下水処理場からの消化汚泥と共に処分することも出来る。この場合には、その消化汚泥が海面埋立または低湿地埋立処分を実施している場合であり、そのほか最近計画されている海洋投棄が実施された場合である。

4. 結 論

① 市街地における工場群からの排水——とくに下水道への受入れについてトラブルの多い酸性およびアルカリ性の工場群からの排水について、下水道に受け入れるまへの除害施設または共同除害施設での前処理、無処理のまま下水道に受け入れられて下水処理場に到達したときにその第1次処理に与える影響とその対策などについて述べてきた。

これら工場側または下水処理場側での処理についてまず必要なことは築造物の腐蝕防止と処理機能の低下をもたらす排水中の高濃度の酸およびアルカリを中和することである。次に管渠を閉塞するおそれのある排水中の浮遊物を除去し、更には下水処理場の第2次処理機能に障害を与え、処理水質を低下させるおそれのある排水中の

重金属、毒性物質などを除去することである。この浮遊物、重金属および毒性物質の除去では沈殿池で多量の汚泥を発生させることになるので、その処理、処分にも十分な配慮が必要である。

② 工場群からの排水の中和処理に因して使用する薬剤は急速に反応が終了し、かつ汚泥発生量が少ないものが効果的である。アルカリ性排水の中和では硫酸が比較的安価に入手出来るので、硫酸を中和剤として使用することによって目的をはたすことが出来るが、酸性排水の中和では上記の目的にかなう薬剤として苛性ソーダがあるが、その価格が高いために多量の排水を常時処理するための薬剤として使用するには経済上の難点がある。消石灰は比較的安価に入手出来るが反応時間が長く、かつ中和剤として使用するためには石灰ミルクの調製装置、同注入装置のほか、大容量の反応タンクが必要となり、その注入設備に金がかかる。石灰石は消石灰の入手が比較的困難で、かつ生産量が少なくして価格が高かった当時にその使用方法が研究された。石灰石を用いる中和はその表面に石膏が付着してその効果が減少しないような処置を講ずる必要があり、中和に要する経費はそれほど安価なものとはならない。本法を用いた長所としては排水が長時間にわたって石灰石と接触していても pH 値は余り高くはならない。したがって小規模な工場群の除害施設の場合のように中和に要する単価がやや高くなっても維持管理の容易さを望む場合には適した方法ということ出来る。最近における化学工業の発達ではアセチレンガスの使用量を増加させた。反応後のカーバイト滓は塩化ビニール工場構内で廃棄先も決まらずに放棄されている。このカーバイト滓の主成分は消石灰であり、その硫化物または硫酸イオンの含有量が少ない場合には消石灰と同様の方法で中和処理のために利用出来る。カーバイト滓利用の場合には消石灰利用の場合に比べてその設備費はやや高価なものとなるが、中和剤の購入費はきわめて安いという長所と、沈殿池における汚泥発生量が増加するという短所がある。したがってカーバイト滓を用いる中和は硫酸分などの含有量の少ないカーバイト滓が近くで得られ、かつ大工場の除害施設または共同除害施設などで建設費に多額の資本を投入出来るケースに限られることになるだろう。

③ 下水処理場における中和処理施設はその処理区域内の工場群に対して除害施設または共同除害施設の設置をうながし、かつその維持管理に対して十分な指導を行なえば、一応は不要のものとなる。しかし、その処理区域内に多くの工場群が存在するケースでは除害施設または共同除害施設での装置の故障、操作員の手違いなどによる不慮の高濃度の酸またはアルカリ性排水の流入にそなえて、監視用 pH メータの設置、中和処理施設の設置

が望ましい。この場合には薬剤の所要経費は緊急時にそなえるものであり、常時使用するものではないので、工場側に対する指導を充分に行なえば、それほど高価なものとはならない。それゆえ簡単に注入出来て、かつ反応速度の早いものであれば、特別な設備をもうけずに中和処理を行なうことができる。たとえば酸性の排水に対処するものとしては苛性ソーダの使用が可能であり、反応時間が短いために既設の前エアレーションタンクを中和反応タンクとしてそのまま利用出来ることなどから、大規模な特別の施設を要しないで不慮の事態に対処出来ることがわかった。すなわち、処理区域内の工場群に対して除害施設または共同除害施設の設置および維持管理の指導を充分に行なっている場合でも下水処理場での緊急時のための中和処理の準備は必要であり、その場合に使用する薬剤としては高価ではあっても反応速度の早い薬剤を利用する方が中和のための全経費の面からみて、かえって経済的になることが見いだされた。

④ 上記のように除害施設または共同除害施設の酸性排水の中和のための薬剤としては一般に消石灰が適したものとされているが、小規模な施設で多少経費がかさんでも維持管理の容易さを望むときには石灰石の利用が適しており、更に大規模な施設で建設費が高額なものとなっても維持管理費の軽減を考慮する場合、その施設の付近に良質のカーバイト滓が得られる場合にはカーバイト滓の利用も可能である。下水処理場での工場群からの排水の受け入れについて、それが不慮の事態にそなえる緊急時のみに使用するのであれば苛性ソーダの使用が好適であり、中和処理の全経費を軽減することが出来る。アルカリ性排水の中和のための薬剤としては特殊なケースを除いては硫酸の使用が可能である。

中和に要する薬剤はその種類によって異なる特徴を有しており、薬剤単価と中和に要する全経費との間には一定の関係はない。それゆえ個々のケースについて、その使用目的、中和施設の築造費、薬剤の単価、各薬剤の使用上の長所および短所などを総合的に検討したうえで、最適の中和剤を選定すべきである。

⑤ 下水処理場に流入した下水中に含まれる重金属、揮発性物質の濃度は連続的に排出される工場群からの排水によるものでは、その工場群からの排水の全下水流量に対して占める割合がかたがた大きなものでない限り、それほど高いものとはならない。しかし間欠的に排出される工場群からの排水（浴液など）による場合では、工場側で余ほど長時間にわたって少量ずつ均等に排除してくれない限り、その濃度はかなり高くなるので注意が必要である。下水処理場の第1次処理においても重金属はかなり除去出来るし、更に下水のpH調整を行なうならば、その除去率を更に高めることが出来ることは実験的に確

かめられているが、調整後のpH値がつかぬに各重金属の除去に最適なものにできるか否かについて疑問があり、また高濃度の重金属含有下水では高率の除去を行なっても、また相当量の重金属が残留して下水処理場の第2次処理に障害となるおそれがあるので、重金属なども除害施設または共同除害施設における除去が必要である。下水処理場に流入した多量の重金属水酸化物含有下水の1次処理施設より発生した汚泥はその嫌気性消化に対しても影響を与える。この嫌気性消化に与える障害は含有する重金属が溶解性の場合に特に大きくなるが、その重金属が水酸化物の場合にも、その含有量が多い場合には同様にかなりの障害を与えることになる。このようなことから下水処理場で発生する下水汚泥を嫌気性消化処理を行なっている場合には、汚泥処理の面からも重金属の除去を除害施設または共同除害施設で行なうように指導するのが得策である。

⑥ 工場群の排水中に含まれている主な重金属類は6価クロムを除いては水酸化物として沈殿除去が可能である。その水酸化物を生成するpH値は重金属の種類により異なり、銅を除いては一般に高い位置にある。それゆえ、pH7前後に中和しただけでは重金属除去は良好に行なわれない場合が多い。排水中に含有する第1鉄塩はpH6~7でも高率の除去を示すが、第1鉄塩の含有量が極端に多い場合には処理水中にまだかなりの残留量が認められることになる。それゆえ、この場合には98~99%の除去率を保つように処理しなければならぬが、この最適pH条件はpH10~11となり、第1鉄塩を沈殿除去した後、処理水の再中和を必要とする場合も出てくる。6価のクロムはその除去を行なうに当ってまず3価クロムに還元し、次にpH調整による沈殿処理する方法が最もよく行なわれている。この際に用いられる還元剤としては硫酸第1鉄が安価に入手出来るが汚泥の発生量が多いため適当ではなく、還元剤購入費がやや高額とはなってもパッチ式処理ではメタ重亜硫酸塩などの亜硫酸塩、連続式処理では亜硫酸ガスを用いるのが得策である。

⑦ 無機シアン化物の処理法としては希釈法、好気性酸化法、イオン交換法、電解酸化法、エアレーション法、酸化法など多くの方法があり、各処理法とも一長一短があって、いずれが適した方法かは、そのおかれている条件によって異なるので、個個について検討して最適な処理方法を選定することが必要である。金属加工、表面処理などの工場群からの排水——たとえば伸線、製釘などの工場群からの排水ではその排水中に多量のシアン化物を含有しているが、そのシアン化物は排水路内にて共存する第1鉄および第2鉄イオンと4種類の鉄シアン錯塩を形成している。4種の鉄シアン錯塩のうちFe[Fe(CN)₆]₃を除く他の3種はpH3~4で溶解度が最小値を

示し、pH 値の上昇にともなうその溶解度は低下する傾向を示している。 $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ はいずれの pH 値でも溶解度が極端に高いが、金属加工、表面処理などの工場群からの排水では第 2 鉄塩の含有量は第 1 鉄塩のそれに比べて低くなるのが予想されるので、4 種類の錯塩のうちで $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ が生成される割合は少ないと予想される。4 種類の鉄シアン錯塩は共に過剰な第 1 鉄塩の共存下で排水の pH 値を 7 前後に調整すれば、その大部分を除去することが可能である。

③ 重金属を含む排水の pH 調整後の沈殿処理は⑥で述べた pH 値によって大きな影響を受けていることが見いだされるほか、その越流率によっても大きく左右されている。一般には重金属水酸化物のフロックは微小粒子であり、緩速攪拌を行っても大型のフロックに生長しがたいので、沈殿による越流率は理想沈殿池として $30 \text{ m}^3/\text{日}/\text{m}^2$ 前後とするのが適当である。水酸化第 1 鉄、鉄シアン錯塩を多量に含む排水では緩速攪拌によるフロックの凝集が効果的に行なわれるので沈殿による越流率が理想沈殿池として $60 \text{ m}^3/\text{日}/\text{m}^2$ としても効果的な処理が可能である。沈殿筒で行なった理想沈殿池としての沈殿効果を実際池へ適用するためのスケールアップ係数としてはその乱流のみを考慮するものとすれば、1.5~2.0 の値をとるのが適当である。

④ 無機、有機の浮遊物、水酸化第 2 クロムを多量に含有する皮革のクロムなめし工場群からの排水では短時間の普通沈殿による浮遊物およびクロムの高率の除去は期待出来ない。短時間の沈殿時間によって良好な除去を期待するためには硫酸などの中和剤を用いて pH9 またはそれ以下に調整して排水中に含有する蛋白質を変性して溶解度を低下させることが浮遊物および水酸化第 2 クロムの除去を効果的にする。硫酸によって調整されるべき pH 値は沈殿による除去のみを考慮するものとすれば 5.0 前後が最も優れたものとなった。製膠工場群からの排水には 3 個のクロム塩が多量に含有している。この排水はその pH 値を 8 以上とすることによって水酸化第 2 クロムとして沈殿除去することが可能である。排水の pH 調整のための消石灰所要量は排水の pH 値が 1.9~2.3 の場合と 2.4~3.2 の場合とで大きな断層があるが、pH 値を 8~9 に調整すれば凝集性浮遊物の平均の界面沈降速度を $20\sim27 \text{ mm}/\text{分}$ に保つことが出来ることがわかった。

⑤ 除害施設または共同除害施設から発生する汚泥は下水道事業管理者が直接に、または清掃部局に委託して引取るようにしなければ、多くの工場群では汚泥の処置に困惑して、それが処理水質にも影響をもたらすこととなる。下水道管理者または市当局の清掃部局がこの沈殿汚泥を引き取ることとすれば汚泥量からその除害施設な

どの運転が円滑に行なわれているか否かのチェックが出来る。市当局が引き取る除害施設からの沈殿汚泥は脱水までを工場側において実施してもらわなければ円滑な回収は望めない。回収する方法はその処分方法のいかんによってかわり、清掃部局が家庭などよりの塵芥を海面埋立または低湿地埋立処分を行なっている場合には塵芥と共に回収して処分することが出来る。しかし最近では回収された塵芥を消却処分することが多いので、この場合には発熱量が少ない除害施設などよりの脱水汚泥を塵芥と同時に回収することは不利である。下水処理場より発生した汚泥は嫌気性消化後、肥料や土壌改良剤として利用されるか、海面埋立、低湿地埋立または海洋投棄処分に付される。後記の処分法を採用している場合には除害施設などから回収した脱水汚泥は下水処理場から発生した汚泥と共に処分することが出来るが、下水汚泥が焼却処分または嫌気性消化を行なって肥料や土壌改良剤として利用されている場合には別途の処分法を考慮しなければならない。

⑥ 除害施設または共同除害施設から発生した汚泥は脱水に先立って汚泥濃縮タンクで濃縮するのが経済的である。これらの沈殿汚泥は下水汚泥と同様にシンダーによる界面沈降曲線を求めて、解析を行ない、越流率、滞留時間というような設計上の諸元を求める。一般に工場群からの排水の界面の沈降速度は下水のそれに比べて小さく、場合によっては圧縮点が見いだされないものがあるので、各排水について沈殿汚泥を調整して界面の沈降曲線を求め、その結果をもととして設計を行なわなければならない。濃縮汚泥は天日乾燥を行なうのが最も経済的であるが、土地の取得が困難な場合が多いので、機械脱水によらなければならない。機械脱水法のうち遠心分離法は高速回転の結果生ずる騒音が大きいので市街地内の除害施設または共同除害施設で使用するためには適当でない場合がある。真空脱水法は脱水に要する経費が最も高額となるが、ケーキの厚さがかなり薄い場合でも剝離することが出来るなど改良されて万能的な要素もっている。フィルタープレス法は汎用圧力を高めることが出来るので、真空脱水法に比べて脱水ケーキの含水率をかなり低くすることが出来る。しかしケーキの厚さを自由に变化させることが出来ないで、ある種の汚泥ではプレコート剤を用いなければ、その脱水が困難であるなどの欠陥を有する。いずれの機械脱水法が適するかは比較的簡単に実験出来るので、各排水より発生した汚泥について脱水試験を行なってその結果を比較検討して脱水機の選定を行なうのが望ましい。

謝 辞

本研究を行なうに当って、その水質分析、現場調査、

各種実験について中田昌義、三井勇、森 照、森安洋次、寺野幹、田中正通、清水義孝、細見歌治、中村住雄、小倉四郎、野崎正士の各氏その他多くの方々の御協力、御援助をいただいた。さらに調査、実験について建設省都市局下水道課長久保雄博士、前下水道研究室長杉本昭典博士ならびにオルガノ株式会社研究所清水博博士の御指導、御協力をいただいた。本研究の最後に当ってこれらの方々に厚く感謝の意を表する次第である。

参 考 文 献

1. 寺島重雄:「除害施設について」技術資料第5集, 工業用水技術懇和会, p. 23 (1960)
2. Robert A. Taft Sanitary Engineering Center: "Interaction of Heavy Metals of Biological Treatment Processes" Public Health Service Publication No. 999-WP-22, U. S. Department of Health, Education & Welfare (May 1965)
3. Organization for Economic Co-operation & Development: "Treatment of Mixed Domestic Sewage and Industrial Waste Waters in Germany" O. E. C. D. Publications No. 20215, Paris (Dec. 1966)
4. 東京都下水道局:「前処理料金の手引」(昭和41年12月)
5. J. F. Byrd: "Combined Treatment—A Coast-To-Coast Coverage" *Jour. of Water Pollution Control Federation*, Vol. 39, No. 4, p. 601 (Apr. 1967)
6. C. V. Gibbs & R. H. Bothel: "Potential of Large Metropolitan Sewers for Disposal of Industrial Wastes" *Ibid*, Vol. 37, No. 10, p. 1417 (Oct. 1965)
7. R. H. Souther & T. A. Alsbaugh: "Biological Treatment of Mixtures of Textile Wastes and Domestic Sewage" *Sewage & Industrial Wastes*, Vol. 28, No. 2, p. 166 (Feb. 1956)
8. T. R. Haseltine: "Tannery Wastes Treatment with Sawage at Williamsport, Pennsylvania" *Ibid*, Vol. 30, No. 1, p. 65 (Jan. 1958)
9. S. T. Powell, J. C. Lamb & R. Ritter: "Industrial and Municipal Co-operation for Joint Treatment of Wastes" *Ibid*, Vol. 31, No. 9, p. 1044 (Sept. 1959)
10. J. T. Norgaard, R. Hicks & D. A. Reinsch: "Treatment of Combined Sewage and Fruit Canning Wastes" *Jour. of Water Pollution Control Federation*, Vol. 32, No. 10, p. 1088 (Oct. 1960)
11. I. A. Petru: "Combined Treatment of Wool-Scouring Wastes and Municipal Wastes" *Ibid*, Vol. 36, No. 5, p. 497 (May 1964)
12. 日本下水道協会:「除害施設調査専門委員会参考資料」(昭和42年および昭和43年)
13. 二階堂進, 安田康宏:「新河岸沿岸の工場排水を対象とした新河岸川浄化対策(その1), (その2), (その3), (その4), (その5)および(その6)」下水道協会誌 Vol. 4, No. 36, 37, 39, 40, 42 および Vol. 5, No. 44 (1967年5月, 6月, 8月, 9月, 11月および1968年1月)
14. H. W. Gehm: "Neutralization of Acid Waste Waters with Up-flow Expanded Limestone Bed" *Sewage Works Journal*, Vol. 16, No. 1, p. 106 (Jan. 1944)
15. H. W. Clerk: "Carbonation of Industrial wastes to Prevent Clogging" *Water Works and Sewerage*, Vol. 79, p. 52 (1932)
16. H. B. Riffenberg & W. W. Allison: "Treatment of Tannery Wastes with Flue Gas and Lime" *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 33, No. 6, p. 801 (1941)
17. 洞沢勇:「日本における下水の BOD およびその人口当量について」下水道協会誌 Vol. 3, No. 23, p. 43 (1966年4月)
18. W. P. C. F. Manual MOP-8: "Sewage Treatment Plant Design" Water Pollution Control Federation, Washington, p. 6 (1959)
19. 土木学会水理公式集改訂委員会:「水理公式集(昭和38年増補改訂版)」土木学会 p. 434
20. 柏谷節, 菅原正孝:「除害施設に関する実験的研究」第4回土木学会衛生工学研究討論会講演論文集, p. 134 (1967年9月)
21. 藤井秀夫, 今利雄:「前ばっきに関する一考察」下水道協会誌, No. 354, p. 23 (1964年3月)
22. 岡田和男, 福川周二, 星加昭代:「前ばっきの効果」下水道協会誌, Vol. 3, No. 20, p. 15 (1966年1月)
23. 野中八郎:「小台下水処理場の建設について」下水道協会誌, No. 340, p. 26 (1963年1月)
24. F. C. Roe: "Pneumation of Sewage by Air Diffusion" *Public Works*, Vol. 64, No. 7, p. 15 (1933)
25. F. C. Roe: "Pneumation and Air Diffusion" *Sewage & Industrial Wastes*, Vol. 23, No. 2, p. 127

- (Feb. 1951)
26. H. F. Siedel & E. R. Baumann: "Preaeration on the Primary Treatment of Sewage" *Jour. of Water Pollution Control Federation*, Vol. 33, No. 4, p. 339 (Apr. 1961)
 27. R. J. Therous & J. M. Betz: "Sedimentation Experiments at Los Angeles" *Sewage & Industrial Wastes*, Vol. 31, No. 11, p. 1259 (Nov. 1959)
 28. W. Rudolfs & H. W. Gehm: "Chemical Coagulation of Sewage V.—Mixing of Chemical and Flocculation" *Sewage Works Journal*, Vol. 8, No. 4, p. 547 (Jul. 1936)
 29. 枚岡市針線工業会: 「躍進する枚岡鉄線工業」(1960)
 30. C. F. Gurnham: "Principles of Industrial Waste Treatment" John Wiley & Sons Inc. (1958)
内藤, 永岡訳 日本語版 p. 149
 31. 化学大辞典編集委員会: 「化学大辞典 2」共立出版株式会社 p. 472 (昭和35年)
 32. 三宅泰雄, 北野康: 「水質化学分析法」地人書館 p. 165 (昭和35年)
 33. 岸本長彦, 松下寛: 「pH測定と自動制御」日刊工業新聞社 p. 129~133 (昭和35年)
 34. U. S. Department of Health, Education and Welfare, Public Health Service: "Water Quality Measurement and Instrumentation" Proceedings of the 1960 Seminar at Cincinnati, Ohio p. 192 (1961)
 35. 建設省都市局編: 「流域下水道——猪名川流域下水道計画書」(昭和41年 3月)
 36. 柏谷衛, 菅原正孝, 小堀和夫他: 「皮革工場群からの排水の除害施設の設計に関する調査」第3回土木学会衛生工学研究討論会講演論文集, p. 24 (1966年11月)
 37. W. Rudolfs: "Industrial Wastes—Their Disposal and Treatment" Reinhold publishing Corp. p. 153 (1953)
 38. O. J. Sproul, P. F. Atkins Jr. & F. E. Woodard: "Investigation on Physical and Chemical Treatment Methods for Cattleskin Tannery Wastes" *Jour. Water Pollution Control Federation*, Vol. 38, No. 4, p. 508 (1961)
 39. 井出哲夫, 林芳郎: 「工場における廃水処理——皮革工業」化学装置 p. 11 (1964年11月号)
 40. T. Stone: "The Fate of Chromium during the Treatment of Sewage" *Jour. & Proc. of the Institute of Sewage Purification*, (1955) Part 4 p. 345
 41. T. Stone: "The Fate of Copper during the Treatment of Sewage" *Ibid*, (1958) Part 1, p. 82
 42. T. Stone: "The Fate of Nickel during the Treatment of Sewage" *Ibid*, (1959) Part 1, p. 252
 43. T. Stone: "The Fate of Zinc during the Treatment of Sewage" *Ibid*, (1959) Part 1, p. 254
 44. 柏谷衛, 菅原正孝: 「工業排水混合下水の中和による効果」土木学会第22回年次学術講演会講演概要 II—135 (1967年 5月)
 45. 齊上一郎: 「鉍山廃水・その処理と規制について(その1), (その1つづき)」水処理技術 Vol. 3, No. 9, p. 52, および No. 10, p. 39 (1962)
 46. 柏谷衛, 菅原正孝, 及川直也: 「重金属を含む酸性排水の沈殿処理」土木技術資料 Vol. 10, No. 1, p. 26 (1968)
 47. T. R. Camp: "Sedimentation and the Design of Settling Tanks" *Proceeding of the A. S. C. E.* April, 1945, p. 445
 48. D. J. O' Connor & W. W. Eckenfelder Jr.: "Evaluation of Laboratory Settling Data for Process Design" *Biological Wastes Treatment of Sewage & Industrial Wastes Vol. 2 Reinhold Publishing Corporation*, p. 171 (1956)
 49. D. J. O' Connor & W. W. Eckenfelder Jr.: "Biological Waste Treatment" Pergamon Press, p. 157~166 (1961)
 50. W. E. Dobbins: "Effect of Turbulence on Sedimentation" *Transactions of the A. S. C. E.* Vol. 109, p. 629 Paper No. 2218 (1944)
 51. 中川義徳: 「矩形沈殿池の沈殿効果についての理論的研究(その1)」水道協会誌 第331号 p. 15 (昭和37年 4月)
 52. A. Hazen: "On Sedimentation" *Transaction of the A. S. C. E.* Vol. 53, p. 45 (1904)
 53. W. W. Eckenfelder Jr.: "Industrial Water Pollution Control" Mc Graw-Hill Book Company p. 118 (1966)
 54. 浅田日出夫: 「硫酸第1鉄を利用する処理について」水処理技術 Vol. 2, No. 12, p. 1 (1961)
 55. 浅田日出夫: 「6価クロムイオンを含有する廃水の処理」用水と廃水 Vol. 2, No. 12, p. 9 (1960)
 56. L. E. Lancy: "Integrated Treatment for Metal Finishing Wastes" *Sewage and Industrial Wastes*, Vol. 26, No. 9, p. 1117 (Sept. 1954)
 57. N. S. Chamberlin & R. V. Day: "Technology of Chrome Reduction with Sulphur Dioxide" *Proceedings of 11th Industrial Waste Conference*

- rence, Purdue University, p. 129 (1956)
58. H. B. Channon: "Chromium Wastes—Recovery or Treatment?—II. Reduction of Chromium Wastes by Sulfur Dioxide" *Sewage and Industrial Wastes*, Vol. 25, No. 8, p. 923 (Aug. 1953)
 59. J. W. Canan: "The Flue Gas Method of Treating Chrome Plating Wastes" *Proceedings of the 14th Industrial Waste Conference*, Purdue University, p. 26 (1959)
 60. T. J. Fadgen: "A Study of the Possible Use of Ion Exchange for the Recovery of Metal from Electroplating" *Proceedings of the 7th Industrial Waste Conference*, Purdue University, p. 24 (1952)
 61. C. F. Paulson: "Chromate Recovery by Ion Exchange" *Proceedings of the 7th Industrial Waste Conference*, Purdue University, p. 209 (1952)
 62. R. J. Keating, R. Dvorin & V. J. Calise: "Applications of Ion Exchange to Plating Plant Problems" *Proceedings of the 9th Industrial Waste Conference*, Purdue University, p. 1 (1954)
 63. D. T. Armstrong: "Chromium Wastes—Recovery or Treatment?—IV. Chromic Acid Recovery by Ion Exchange at Grumman Aircraft" *Sewage and Industrial Wastes* Vol. 25, No. 8, p. 934 (Aug. 1953)
 64. A. E. J. Pettet & H. N. Thomas: "The Effect of Cyanides on Treatment of Sewage in Percolating Filters" *Jour. and Proc. of Institute of Sewage Purification*, (1948) Part 2, p. 61
 65. C. F. Gurnham: "Cyanide Destruction on Trickling Filters" *Proceeding of the 10th Industrial Waste Conference*, Purdue University, p. 186 (1955)
 66. F. J. Ludzack & R. B. Schaffer: "Activated Sludge Treatment of Cyanide, Cyanate and Thiocyanate" *Proceeding of the 15th Industrial Waste Conference*, Purdue University, p. 439 (1960)
 67. F. J. Ludzack & R. N. Bloomhuff: "Experimental Treatment of Organic Cyanides by Conventional Sewage Disposal Processes" *Ibid*, p. 547
 68. D. Milne: "Chemistry of Waste Cyanide Treatment" *Sewage and Industrial Wastes*, Vol. 23, No. 2, p. 174 (Feb. 1951)
 69. W. Zabban, B. F. Dodge & C. A. Walker: "Progress Report of American Electroplating Society Research Projects on Plating Room Waste—III. Report A. E. S. Research Project No. 10, Disposal of Cyanide Wastes from Plating Rooms" *Proceeding of the 7th Industrial Waste Conference*, Purdue University, p. 529 (1952)
 70. N. S. Chamberlin & H. B. Snyder Jr.: "Technology of Treating Plating Wastes" *Proceeding of the 10th Industrial Waste Conference*, Purdue University, p. 277 (1955)
 71. R. H. L. Howe: "Recent Advance in Cyanide Waste Reduction Practice" *Proceeding of the 18th Industrial Waste Conference*, Purdue University, p. 690 (1963)
 72. W. W. Eckenfelder Jr.: "Industrial Water Pollution Control" McGraw-Hill Book Co., p. 130 (1966)
 73. 用水廃水便覧編集委員会: 「用水廃水便覧」九善株式会社 p. 768 (昭和39年)
 74. A Report of the Research Committee, Subcommittee on Toxicity of Industrial Wastes, Section II.: "Toxicity of Mercuric Chloride, Chromic Sulfate and Sodium Chromate in the Dilution BOD Test" *Sewage and Industrial Wastes*, Vol. 26, No. 4, p. 536 (Apr. 1954)
 75. 化学大辞典編集委員会: 「化学大辞典 5」共立出版株式会社 p. 23 (昭和35年)
 76. L. F. Fieser & M. Fieser: "Organic Chemistry" 中西訳日本語版, 中, 九善株式会社 p. 442~5 (1950)
 77. 杉木昭典, 中川幸男: 「姫路市の製鋼廃水の処理について」下水道協会誌 Vol. 3, No. 22, p. 25 (1966)
 78. 牛山修一: 「BOD試験におけるクロムの影響」下水道協会誌 Vol. 5, No. 48, p. 37 (1968年5月)
 79. W. P. Talmadge & E. B. Fitch: "Determining Thickener Unit Areas" *Industrial & Engineering Chemistry* Vol. 47, No. 1, p. 38 (1955)
 80. 下水道施設基準解説委員会: 「下水道施設基準解説」日本水道協会 p. 244~5 (1964)
 81. V. C. Behn & J. C. Liebman: "Analysis of Thickener Operation" *Proceeding of the A. S. C. E.*, Vol. 89, SA 3, p. 1 (1963)
 82. 用水廃水便覧編集委員会編: 「用水廃水便覧」九善

- 株式会社, p. 627~630 (昭和39年12月)
83. 野中八郎: 「下水処理プロセスとプラントの設計」
日本水道協会, p. 35~37 (昭和42年12月)
 84. 化学工学協会編: 「化学工学便覧」丸善株式会社,
p. 720 (昭和33年10月)
 85. T. Kubo: "Fundamental Studies on Treatment
of Sewage Sludge—From Dewatering View
Points" *Journal of Research, Public Works
Research Institute*, Vol. 5, Paper 5 (Mar.
1962)
 86. 83.に同じ p. 64
 87. 久保桂: 「フィルタープレスによる下水汚泥の脱水
に関する実験的研究 [I], [II]」日本水道協会
誌, 第341号, p. 52 (昭和38年2月) および第343
号, p. 20 (昭和38年4月)
 88. 80.に同じ p. 255
 89. S. J. A. Asher: "Trade Effluent Control in Bir-
mingham" City of Birmingham, Public Works
Department (Feb. 1962)
 90. 東京都下水道局総務部企画課: 「汚泥の処理・処分
に関する調査研究—新しい汚泥処分体系の探究—
[I]第1次~第2次調査報告, [II]第3次調査報
告, および[III]総括と今後の課題」昭和42年12月
 91. 河村功: 「下水汚泥の焼却実験について」下水道協
会誌, Vol. 2, No. 15, p. 10 (1965年8月)
 92. 中野克己: 「下水汚泥の焼却実験報告」日本下水道
協会第2回下水道研究発表会講演概要集 p. 73
(1965)
 93. 加藤幸男, 穂積博之, 林康雄: 「現行汚泥処分方法
の2, 3の問題点について(その2)」日本下水道
協会第3回下水道研究発表会講演概要集 p. 204
(1966)
 94. 橋本良次, 小林孝之: 「汚泥焼却炉の熱効率につい
て」日本下水道協会第4回下水道研究発表会講演
概要集 p. 232 (1967)
 95. 早川二郎, 高橋利栄: 「ロータリーキルンによる下
水生汚泥の焼結について」下水道協会誌 Vol. 3,
No. 24, p. 35 (1966年5月)
 96. 北村誠一: 「下水汚泥焼却灰の有効利用」下水道協
会誌, Vol. 4, No. 38, p. 24 (1967年7月)
 97. 池田一郎: 「湿式酸化法によるし尿および下水汚泥
の処理実験—第1報(その1), (その2), (その
3)」下水道協会誌 Vol. 3, No. 20, p. 31, No. 21,
p. 39 および No. 22, p. 50 (1966年1月, 2月お
よび3月)
 98. 池田一郎: 「湿式酸化法によるし尿および下水汚泥
の処理実験—第2報(その1), (その2), (その
3)」下水道協会誌 Vol. 4, No. 32, p. 28, No. 33,
p. 28 および No. 34, p. 18 (1967年1月, 2月お
よび3月)

土木研究所報告134-1

昭. 43. 12 (1968)

海岸堤防に関する研究 (9)

—V字状法線をもった堤防への波のうちあげ高—

豊島 修, 富永正照

首藤伸夫, 鷗本和夫

要 旨

堤防法線がV字状に屈曲している場合について、法線の交角、長さ、波入射方向などを変えて実験を行ない、うちあげ高に対する屈曲部の影響を調べた。

交角中心線と波の入射方向とが同じ場合は、中心部でのうちあげ高は比較的小さく、中心より半波長離れた位置に最大のうちあげ高を生ずること、その大きさは直線堤の場合の2倍に達することなどが明らかとなった。

堤防ののりこう配が2割で、比較的深いところに設置した場合について調べているので、条件は限られているが、屈曲した場合の堤防高設計の参考資料になると考えられる。

土木研究所報告134-2

昭. 43. 12 (1968)

工場群からの排水と家庭下水との共同処理に関する研究 (2)

—酸性およびアルカリ性の工場群からの排水の中和と沈殿処理について—

柏谷 衛, 菅原正幸

要 旨

下水管渠および下水処理場の維持管理のうえで最も障害となっている酸性およびアルカリ性の工場群からの排水の除害施設または共同除害施設での処理方法の選定、各々の施設的设计について留意すべき事項などを知るために必要な調査と実験を行なった。

さらにこれらの排水が下水処理場に流入された場合の1次処理および汚泥の嫌気性処理をも含めた実験によって得られた結果をも含めて総合的な酸性およびアルカリ性の工場群からの排水の中和処理と重金属類、シアンなどの有害、有毒物質の沈殿処理についての技術的方策、設計条件などを明確にした。

Report of The Public Works Research Institute Ministry
of Construction Vol. 134, December 1968

Study on Coastal Dikes (9)

—Wave Run-up on Coastal Dikes with a V-shaped Crest Line—

Osamu Toyoshima, Masateru Tominaga
Nobuo Shuto, Kazuo Unoki

Synopsis:

Wave run-up heights on coastal dikes increase exceedingly in case that dikes are arranged in such a way that wave is apt to concentrate. Such a phenomena are well-known qualitatively, but quantitative investigations have been hardly carried out.

Here wave run-up on coastal dikes with a V-shaped crest line were studied experimentally. The experiments were made with the combination of the various angle of bends, length of dikes, direction of incident waves, etc.

The following things have been clear:

(1) Wave run-up are comparatively small in the central part of a bend.

(2) Maximum wave run-up occurs at a distance of half wave length from a central point, and its height amounts to twice as high as run-up on coastal dikes with a straight crest line.

The front slope of model coastal dikes is 1 to 2, and water depth at the toe of dikes is comparatively deep in this experiment. The experimental condition does not cover so wide range, but this result will be effective data in the design of the height of dikes with bent crest line.

Report of The Public Works Research Institute Ministry
of Construction Vol. 134, December 1968

Experimental Studies on the Combined Treatment of Numerous
Mills Wastes with Domestic Sewage (2)

—The pH Adjustment and Sedimentation Processes of Some
Kinds of Acid and Alkaline Mills Wastes and Sewage—

Mamoru Kashiwaya
Masataka Sugawara

Synopsis:

Some laboratory and field works have been carried out to find design criteria of pretreatment facilities of some kinds of numerous mills wastes, especially acid and alkaline wastes loaded with heavy metals and toxic materials. The waste treatment processes being due consideration for a pretreatment facility will be pH adjustment, removals of heavy metals, toxic materials and suspended solids, and the sludge disposals of them.

A sewage treatment plant receiving much acid and alkaline mills wastes has to be prepared a pH adjustment facility against emergency due to inflow of non-pretreated wastes to the plant. Further, some investigations concerning removals of heavy metals of the sewage on primary sedimentation and behavior of heavy metals of the sewage sludge on anaerobic digestion have been carried out to find the design and maintenance criteria of the plant.

Report
of
The Public Works Research Institute
Ministry of Construction

Vol. 134, December 1968

CONTENTS

1. Osamu Toyoshima, Masateru Tominaga, Nobuo Shuto and
Kazuo Unoki
Study on Coastal Dikes (9)
—Wave Run-up on Coastal Dikes with a V-shaped Crest Line—(1)
2. Mamoru Kashiwaya and Masataka Sugawara
Experimental Studies on the Combined Treatment of Numerous
Mills Wastes with Domestic Sewage (2)
—The pH Adjustment and Sedimentation Processes of Some
Kinds of Acid and Alkaline Mills Wastes and Sewage—(25)