

保 存 用



共 同 研 究 報 告 書

整理番号 第194号

下水道施設における経済的な硫化水素対策技術 の開発に関する共同研究報告書

平成10年1月

建設省土木研究所
下水道部下水道研究室
株式会社ガステック
川崎化成工業株式会社
栗田工業株式会社
下水道圧送管路研究会
昭和エンジニアリング株式会社
株式会社間組

Copyright © (1997) by P.W.R.I.

All rights reserved. No part of this book may be reproduced by any means, nor transmitted, nor translated into a machine language without the written permission of the Director General of P.W.R.I.

この報告書は、土木研究所長の承認を得て刊行したものである。したがって、本報告書の全部又は一部の転載、複製は、土木研究所長の文書による承認を得ずしてこれを行ってはならない。

下水道施設における経済的な硫化水素対策技術 の開発に関する共同研究報告書

建設省土木研究所 下水道部 下水道研究室	室 長	田中 修司 *
	主任研究員	北川 三夫 **
	主任研究員	岡本 誠一郎
株式会社ガステック 技術部	部 長	上野 洋
	主 幹	中里 孝司
	主 事	加山 慎一郎
川崎化成工業株式会社 技術研究所	部 長	長岡 一也
	部長研究員	千葉 和彦
	研 究 員	藤村 裕史
栗田工業株式会社 薬品開発グループ	グループリーダー	福田 貞夫
	研 究 員	前島 伸美
	研 究 員	益子 光博
下水道圧送管路研究会	技 術 委 員	越智 孝敏
	技 術 委 員	堀江 崇
	技 術 委 員	田尾 寿則
昭和エンジニアリング株式会社	開 発 部 長	水野 久松
環境装置部	次 長	坂田 芳治
川崎研究センター	所 長	本田 一好
株式会社間組 技術研究所 技術研究部	主任研究員	前田 照信
	主任研究員	根岸 敦規

要 旨

近年、下水道施設内で発生する硫化水素によるコンクリートの腐食が問題となっており、その経済的な対策の確立が求められている。

本研究では、圧送管路における硫化水素抑制技術として、空気、酸素、硝酸塩、キノン系薬剤の各注入手法について、それぞれ硫化水素の抑制効果とその影響因子、注入物質の消費速度、経済性等を調査した。また、本研究では、腐食劣化施設の健全度診断技術として、簡易なコンクリート構造物の劣化評価手法の検討、連続測定可能な小型硫化水素濃度計の開発を行った。

キーワード：下水道、硫化水素、コンクリート腐食、圧送管、劣化診断、抑制技術

(*現 日本下水道事業団 計画部 計画課長, **現 日本下水道事業団 大阪支社 福井工事事務所 所長)

目 次

1. はじめに	1
2. 研究目的及び概要	2
2. 1 研究の背景と目的	2
2. 2 研究期間	2
2. 3 研究項目	2
3. 圧送管路中の硫化水素抑制・除去技術の開発	4
3. 1 硫化水素抑制・除去技術の開発目標と検討項目	4
3. 2 圧送管路中の硫化物生成に関する基礎調査	4
3. 2. 1 実験施設の概要	4
3. 2. 2 実験施設流入水の性状	5
3. 2. 3 管きよ内での硫化物生成	6
3. 2. 4 まとめ	11
3. 3 空気注入手法	12
3. 3. 1 空気注入手法の概要	12
3. 3. 2 効果確認実験	15
3. 3. 3 経済性の検討	24
3. 3. 4 まとめ	27
3. 4 酸素注入手法	29
3. 4. 1 酸素注入手法の概要	29
3. 4. 2 効果確認実験	31
3. 4. 3 経済性の検討	39
3. 4. 4 まとめ	41
3. 5 硝酸塩注入手法	43
3. 5. 1 硝酸塩注入手法の概要	43
3. 5. 2 効果確認実験	44
3. 5. 3 注入制御手法	51
3. 5. 4 経済性の検討	54
3. 5. 5 まとめ	56

3. 6	キノン系薬剤注入手法	59
3. 6. 1	キノン系薬剤注入手法の概要	59
3. 6. 2	基礎実験（室内リアクター実験）	61
3. 6. 3	効果確認実験（実験管路における実験）	64
3. 6. 4	安全性の検討	66
3. 6. 5	経済性の検討	70
3. 6. 6	まとめ	72
3. 7	その他の手法	76
3. 7. 1	ピグによる管内洗浄	76
3. 7. 2	高濃度酸素による硫化物酸化手法	84
4.	腐食劣化施設の健全度診断技術の開発	90
4. 1	コンクリート構造物の劣化評価法の開発	90
4. 1. 1	開発概要	90
4. 1. 2	効果確認試験	91
4. 1. 3	まとめ	99
4. 2	小型硫化水素濃度計の開発	101
4. 2. 1	開発概要	101
4. 2. 2	機器の仕様検討	103
4. 2. 3	性能確認	106
4. 2. 4	まとめ	113
5.	おわりに	114

1. はじめに

わが国の下水道整備は昭和30年代以降急速に進展してきており、その整備水準も欧米先進諸国に比べると未だ後れてはいるものの、処理人口普及率は55%（平成8年度末現在）に達している。この結果、全国で運転中の終末処理場数は、1,118箇所（平成7年度末）を数えるとともに、管きょ布設総延長も約25.5万km（平成7年度施工済み）となるなど、施設のストック量は膨大なものとなりつつある。

一方、こうした下水道の普及拡大とあわせて、近年、既存の下水道施設において、老朽化や劣化・腐食等により補修・更新を必要とする場合が増加してきており、こうした傾向は今後さらに加速することが予測される。

下水道施設の機能を損なうことなく保全するためには、施設の適切な保全手法や更新手法の確立が重要な課題であるが、施設のストックが膨大であることから、特に経済的な対策技術の開発が望まれている。

2. 研究目的及び概要

2.1 研究の背景と目的

近年、下水道施設内の特定環境下で発生する硫化水素による施設の腐食が問題となっている。このような硫化水素による腐食は、汚水中に含まれているイオウ化合物（硫酸イオン）が嫌気的条件下で細菌の作用によってその形態を変え（硫酸イオン→硫化水素）、最終的にコンクリート表面で硫酸が生成されることに起因しており（図-2.1.1参照）、一旦コンクリート施設に腐食が発生するとその強度は全く期待できない。さらに腐食が鉄筋まで及ぶと構造物は致命的な打撃を受けることとなる。

このため、都市内の重要なライフラインである下水道施設を健全に保全するには、その主要な劣化原因である硫化水素による腐食対策を確立することが必要となっており、今回圧送管路施設における経済的な硫化水素抑制・除去技術及び腐食劣化施設の健全度診断技術の開発に関して公募共同研究を行った。

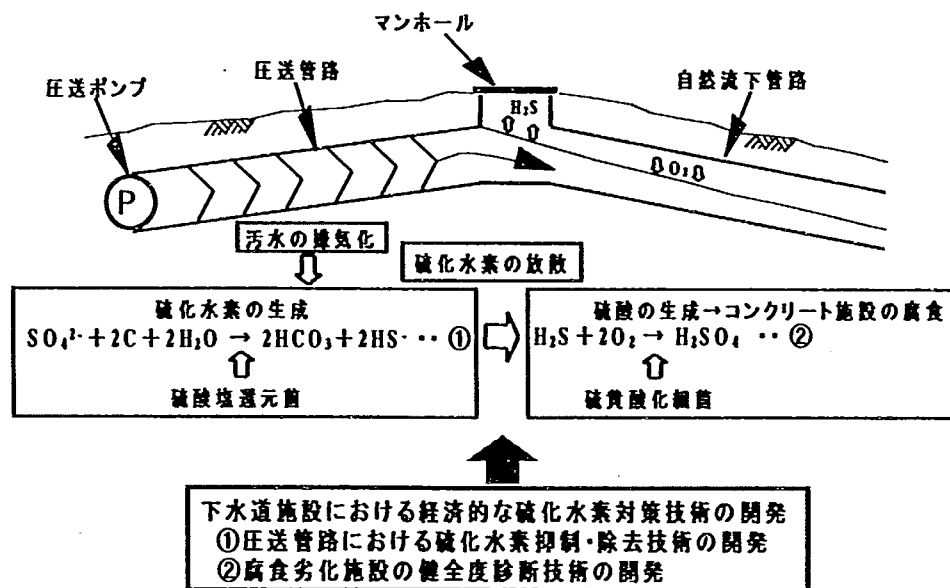


図-2.1.1 汚水圧送管路における硫化水素生成メカニズム

2.2 研究期間

平成7年4月1日～平成9年3月31日

2.3 研究項目

(1) 圧送管路中の硫化水素抑制・除去技術の開発

- 1) 硫化物生成に関する基礎調査
- 2) 空気注入手法
- 3) 酸素注入手法
- 4) 硝酸塩注入手法
- 5) キノン系薬剤注入手法
- 6) その他の手法

(2) 腐食劣化施設の健全度診断技術の開発

1) コンクリート構造物の劣化評価法の開発

2) 小型硫化水素濃度計の開発

なお、研究担当は以下の通りである。

○研究総括	建設省土木研究所
○圧送管路中の硫化水素抑制・除去技術の開発	
1) 硫化物生成に関する基礎調査	建設省土木研究所
2) 空気注入手法	下水道圧送管路研究会、建設省土木研究所
3) 酸素注入手法	昭和エンジニアリング(株)、建設省土木研究所
4) 硝酸塩注入手法	栗田工業(株)、建設省土木研究所
5) キノン系薬剤注入手法	川崎化成工業(株)、建設省土木研究所
6) その他の手法	
i) ビグによる管内洗浄	下水道圧送管路研究会、建設省土木研究所
ii) 高濃度酸素による硫化物酸化手法	昭和エンジニアリング(株)、建設省土木研究所
○腐食劣化施設の健全度診断技術の開発	
1) コンクリート構造物の劣化評価法の開発...	(株)間組、建設省土木研究所
2) 小型硫化水素濃度計の開発	(株)ガステック、建設省土木研究所

3. 圧送管路中の硫化水素抑制・除去技術の開発

3.1 硫化水素抑制・除去技術の開発目標と検討項目

(1) 開発の経緯

過年度、建設省土木研究所において13政令指定都市への管路施設の改築要因に関するアンケート調査を実施した結果、各種機能障害の中でも污水管における硫化物生成及びそれに伴うコンクリート腐食は、改築要因として最も多い劣化現象であった。

アンケート調査結果を図-3.1.1に示す。また、圧送管路中で生成する硫化水素に起因するコンクリート施設の腐食も近年顕在化してきており、緊急に解決を図るべき課題となっている。

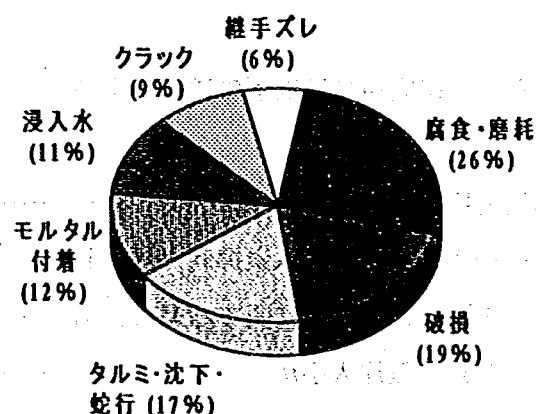


図-3.1.1 コンクリート管における改築要因

(2) 開発目標

腐食の原因となる管内気相中への硫化水素の放散を抑制するため、圧送管路内での経済的な硫化物抑制手法を開発することを目的とする。

(3) 検討項目

検討項目は各手法により異なるが、原則として以下の項目とした。

- 1) メカニズム・特徴
- 2) 効果確認実験方法・結果
- 3) 抑制制御指標
- 4) 経済性の検討
- 5) 適用範囲 等

3.2 圧送管路中の硫化物生成に関する基礎調査

3.2.1 実験施設の概要

本研究は、建設省土木研究所が所有する茨城県霞ヶ浦浄化センター内に設置した腐食防止対策実験施設の実験用圧送管路（以下、実験管路という）を用いて行った。実験管路の概要を図-3.2.1、腐食防止対策実験施設の状況を写真-3.2.1に示す。実験管路は、呼び径 100 mm、管路総延長（直列）約1,800 mの圧送管路であり、管路勾配はほとんどない。

なお、比較実験を行う場合は、バルブ操作により管路延長900mの2系列（並列）にすることが可能となっている。また、管路には全部で9箇所（R1～R5、S0～S5）のサンプリング箇所があり、污水圧送中に管内の污水をサンプリングすることができる。各対策手法に求められる条件やより効果的・経済的な手法とするための方策を明らかにするため、はじめに圧送管路中の硫化物生成に関して基礎的な調査を行った。

圧送管路:呼び径100mm×管路長1800m(900m×2)

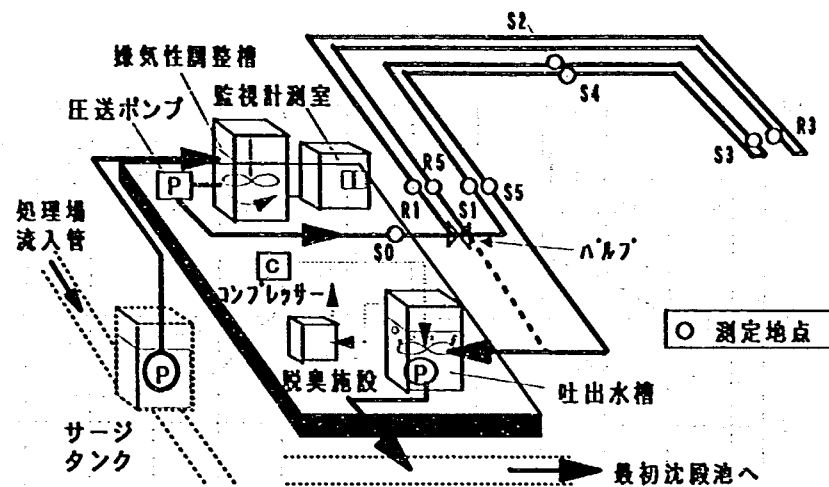


図-3.2.1 実験管路の概要

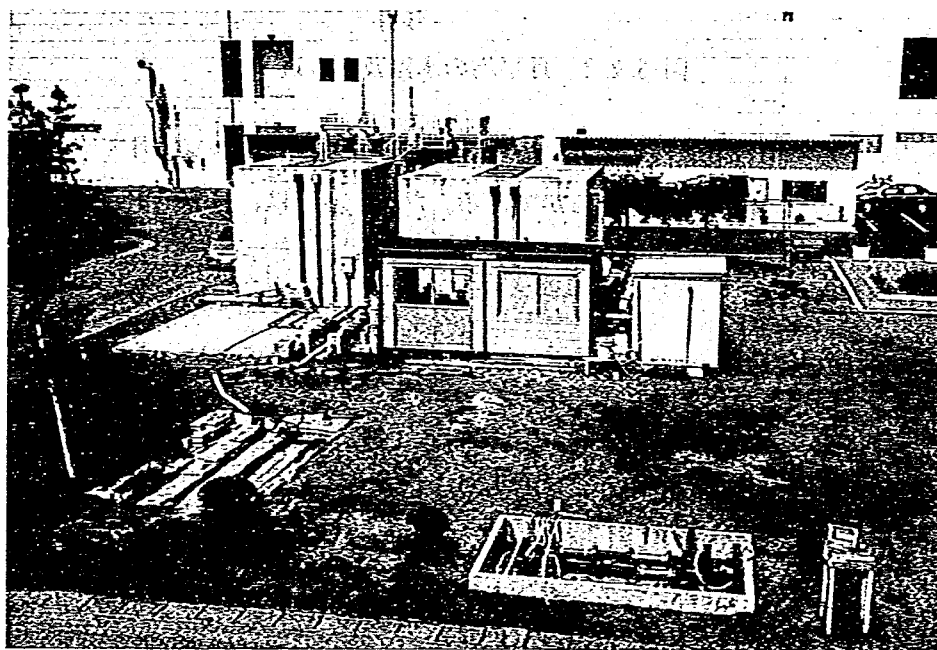


写真-3.2.1 腐食防止対策実験施設の状況

3.2.2 実験施設流入水の性状

(1) 調査方法

平成7年度における霞ヶ浦湖北流域下水道維持管理年報¹⁾より実験施設流入水の月平均の水温及びpHを調べた。

(2) 調査結果

実験施設流入汚水の月平均の水温及びpHを図-3.2.2に示す。

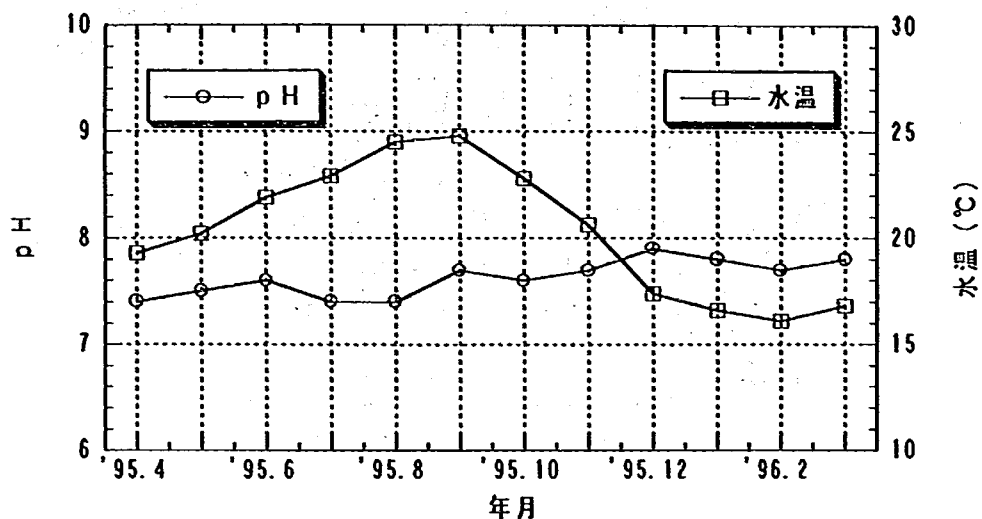


図-3.2.2 月平均の水温及びpH

処理場流入汚水の水温は、月平均で最も高いのが9月で約25℃、低いのが2月で約16℃と気温と比べて変動は少ないものの水温の季節変動は明らかである。なお、pHは、月平均で 7.4～7.9 と弱アルカリ性で比較的分動は小さい。

3.2.3 管きょ内での硫化物生成

(1) 汚水流下時の硫化物生成に関する調査

1) 調査方法

実験管路を直列に接続し、3箇所のサンプリング箇所 (R1、R5、S5) より汚水を採取し、分析した。

2) 調査日時

① 1回目：1996年10月17日 10時～10月18日 9時

② 2回目：1997年1月16日 10時～1月17日 9時

3) 分析項目及び分析方法

分析項目及び分析方法を表-3.2.1に示す。

表-3.2.1 分析項目及び分析方法

分析項目	分 析 方 法
水温	ポータブルpH計を用いてpHと同時測定した。
pH	ポータブルpH計を用いて測定した。
ORP	ポータブルORP計を用いて測定した (比較電極：3.3mol/l 塩化銀電極)。
溶存硫化物濃度	散気管に試料及び中性りん酸塩溶液を入れた (pHを中性に保つ) 後、窒素ガス (N ₂) で試料中の硫化水素を気相へ放散させ、この濃度を検知管で測定した。
硫酸イオン濃度	イオンクロマトグラフを用いて測定した。

4) 調査結果

実験管路流入汚水の日変動を図-3.2.3、図-3.2.4に示す。なお、図中の凡例の(○-△)で、○とはサンプリング箇所、△は測定月で10の場合は10月、1の場合は1月のデータであることを示す。

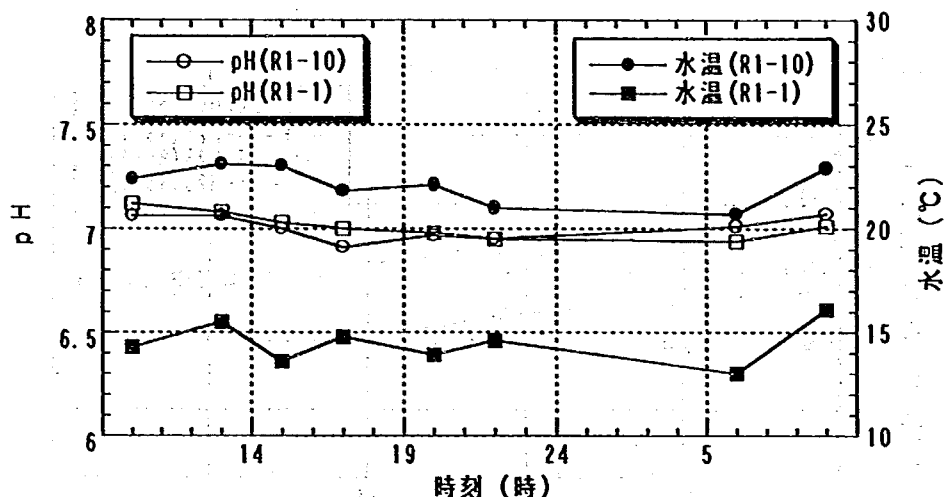


図-3.2.3 実験管路流入汚水の日変動 (pH、水温)

実験管路流入汚水の10月の水温は21~23℃、1月の水温は13~16℃であり、10月と1月の水温差は約6~10℃であった。なお、pHはいずれの時期も約6.9~7.1でほぼ中性で変動は少なかった。

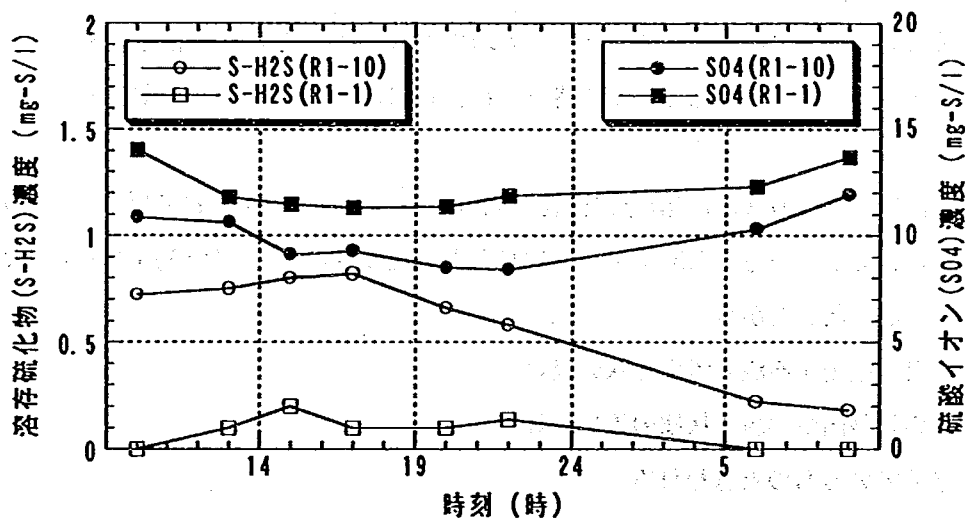


図-3.2.4 実験管路流入汚水の日変動 (溶存硫化物、硫酸イオン)

実験管路流入汚水の溶存硫化物濃度は、10月が 0.2~0.8 mg-S/l、1月が 0.0~0.2 mg-S/lであり、10月の方が1月より管路入口で溶存硫化物が多いことがわかった。なお、時刻別では13時~17時に溶存硫化物が高くなる傾向が認められた。

また、硫酸イオン濃度は、10月が 8~12 mg-S/l、1月が 11~14 mg-S/l であり、溶存硫化物とは逆に1月の方が高くなる傾向が認められた。なお、時刻別では、いずれの時期も9時が最も高く、溶存硫化物濃度の高い時に硫酸イオン濃度が低くなる傾向が認められた。

次に実験管路の各地点 (R5、S5) における溶存硫化物生成量と日変動を図-3. 2. 5に示す。

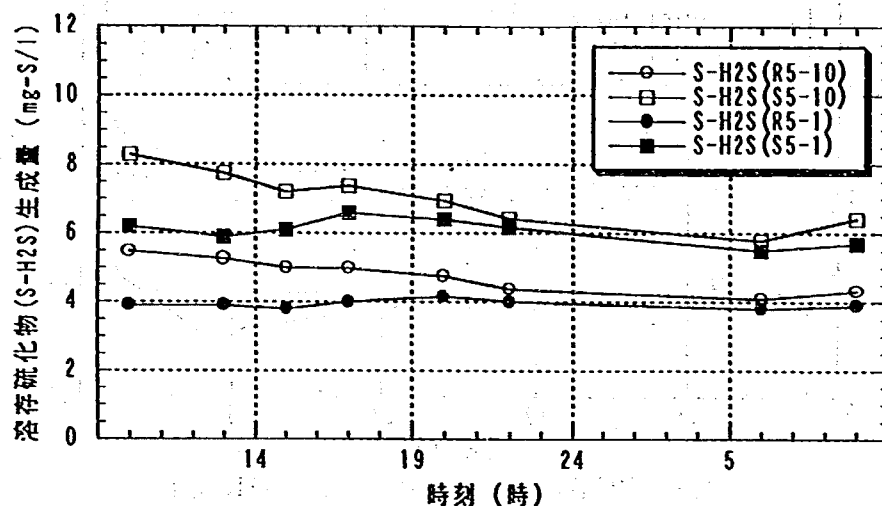


図-3. 2. 5 実験管路の各地点における溶存硫化物生成量の日変動

$$\left[\begin{array}{l} \text{溶存硫化物生成量 (R5)} = \text{溶存硫化物濃度 (R5)} - \text{溶存硫化物濃度 (R1)} \\ \text{溶存硫化物生成量 (S5)} = \text{溶存硫化物濃度 (S5)} - \text{溶存硫化物濃度 (R1)} \end{array} \right]$$

管路のほぼ中間点であるR5 (R1より約820 m) より終点のS5 (R1より約1660 m) の方が硫化物生成量が高く、管路内で徐々に硫化物が生成している状況が窺われるが、一方でS5の硫化物生成量はR5の硫化物生成量の概ね 1.5倍に止まっていた。この理由としては、硫化物を生成する硫酸塩還元菌の代謝に必要な有機物が管路の前半部分で多く消費され、管路末端に近づくにつれて菌の活動が低下したためと考えられる。

また、1月に比べて10月の方が溶存硫化物生成量がやや高い傾向が現れている。水温の影響が現れたものと判断されるが、一方で水温差が 6~10℃もあった10月と1月で硫化物生成量にそれほど顕著な差が認められなかったことから

①天候などに起因する流入汚水性状の違い

②測定時の管路内生物膜の状態の違い 等

が影響を与えているものと思われる。

さらに、硫化物生成時に硫酸イオン濃度の減少が認められており、硫酸塩還元菌による硫酸イオンの還元が明らかになった。実験管路の各地点 (R5、S5) における硫酸イオン減少量を図-3. 2. 6に示す。

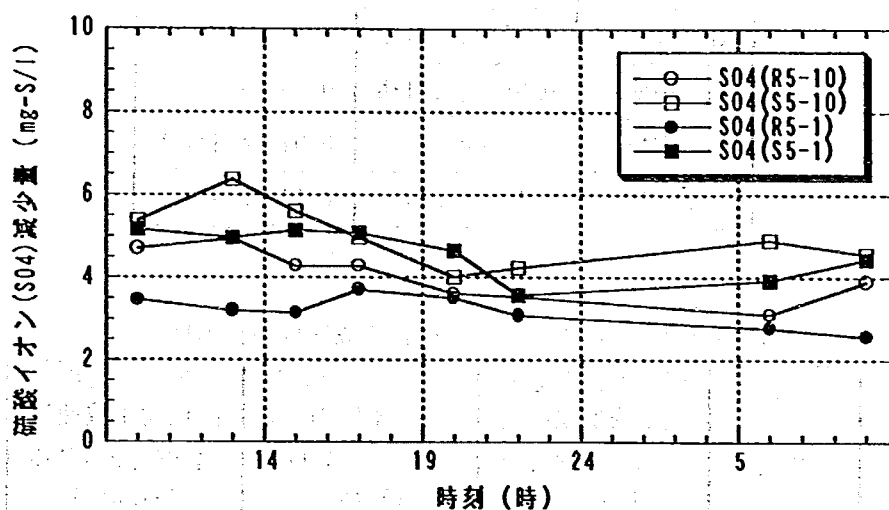


図-3.2.6 実験管路の各地点における硫酸イオン減少量

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{硫酸イオン減少量 (R5)} = \text{硫酸イオン濃度 (R5)} - \text{硫酸イオン濃度 (R1)} \\ \text{硫酸イオン減少量 (S5)} = \text{硫酸イオン濃度 (S5)} - \text{硫酸イオン濃度 (R1)} \end{array} \right\}$$

なお、溶存硫化物生成量に比べて硫酸イオン減少量が小さい傾向にあった。この原因としては、

①硫酸塩還元菌による汚水中のチオ硫酸イオン ($S_2O_3^{2-}$)、亜硫酸イオン (SO_3^{2-}) 等の硫黄化合物の還元

②サンプリングによる誤差、

等が考えられる。

(2) 流下汚水中での硫化物生成速度の測定

1) 測定方法

実験管路を直列に接続し、3箇所のサンプリング地点 (R1、R5、S5) より同時に10本のフラン瓶に汚水を注入し、フラン瓶内での硫化物生成量を測定した。また、同時に実験管路での硫化物生成速度も測定し、生物膜の硫化物生成速度を算出した。

なお、測定は夏期と冬期の2回実施した。測定方法を図-3.2.7に示す。

2) 測定結果

測定結果を表-3.2.2、生物膜中での硫化物生成速度の算出結果を表-3.2.3に示す。

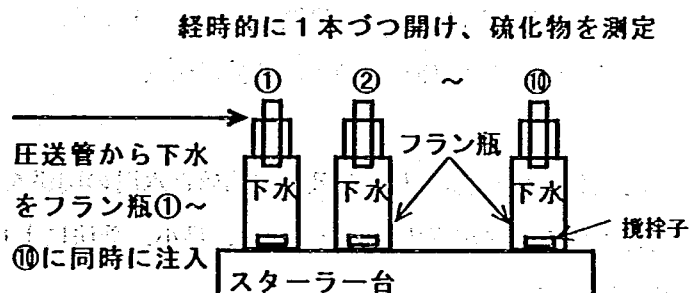


図-3.2.7 測定方法

表-3.2.2 測定結果

測定箇所	測定時期	
	冬期	夏期
R1 (入口)	0.17 mg-S/l・h	0.35 mg-S/l・h
R5 (中間)	0.06 mg-S/l・h	0.00 mg-S/l・h
S5 (出口)	0.14 mg-S/l・h	0.07 mg-S/l・h
平均	0.12 mg-S/l・h	0.14 mg-S/l・h

表-3.2.3 生物膜中での硫化物生成速度の算出結果

測定時期	圧送管路中での硫化物生成速度	流下汚水中での硫化物生成速度	生物膜での硫化物生成速度
冬期	5.08 mg-S/l・h (100.0%)	0.12 mg-S/l・h (2.4%)	4.96 mg-S/l・h (97.6%)
夏期	10.66 mg-S/l・h (100.0%)	0.14 mg-S/l・h (1.3%)	10.52 mg-S/l・h (98.7%)

以上の結果より、実験管路内での硫化物生成は、そのほとんどが生物膜中に棲息する硫酸塩還元菌の働きによるものであり、流下汚水中の硫化物生成は圧送管路中での硫化物生成の1~2%にすぎないことがわかった。

(3) 硫化物生成速度と水温の関係

前節で述べたように実験管路における硫化物生成に対する流下汚水中の硫化物生成の割合は小さいため、これを無視すると水温 $T^{\circ}\text{C}$ での生物膜における硫化物生成速度 (Flux(T) : $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$) は(3.2.1)式により求める事ができる。

$$\text{Flux}(T) = \text{Flux}(20) \times \Theta^{T-20} = \frac{-C_{in} + C_{out}}{H} \times \frac{D}{4} \dots (3.2.1)$$

C_{in} : 管路入口での硫化物濃度 (mg-S/l) 、 C_{out} : 管路出口での硫化物濃度 (mg-S/l) 、

H : 滞留時間 (h) 、 Θ : 温度補正係数

Flux(T)の最大値、最小値及び平均値と水温の関係を図-3.2.8に示す。水温の上昇とともに Flux(T)が大きくなる傾向が認められた。なお、最小二乗法により(3.2.1)式のFlux(20)と Θ を求めた結果を(3.2.2)式に示す。

$$\text{Flux}(T) = \text{Flux}(20) \times \Theta^{T-20} = 0.172 \times 1.065^{T-20} \dots (3.2.2)$$

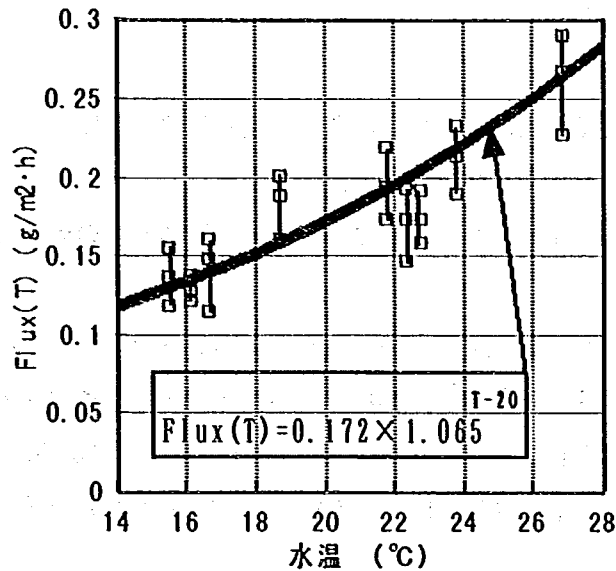


図-3.2.8 Flux(T)と水温の関係

3. 2. 4 まとめ

実験施設に流入する汚水は生活排水を主体とする汚水であるが、他の下水道施設においても観測されるように、汚水性状に相当の季節変動、時間変動が見られる。圧送管路における硫化水素抑制対策は、こうした汚水性状の変化に十分留意して検討される必要がある。

実験管路における測定結果等より、季節による水温等の変動はもとより、硫酸イオン等の汚水性状に相当の時間変動があることがあらためて明らかになった。

圧送管路の硫化物生成速度は、汚水水温に大きく影響されることが明らかになっている。また、建設省土木研究所における既往調査結果より、硫化物生成速度は、一定の条件下では硫酸イオン濃度に依存する”と同時にプロピオン酸等の有機酸濃度と一定の関係がみられる”など、汚水性状により相当の変動が見られることが明らかになっている。

硫化水素抑制対策の検討に際しても、その対策を効果的かつ経済的なものとするためには、こうした汚水性状の変動による硫化物生成可能性の変化に十分留意した手法であることが求められる。

(参考文献)

- 1) 霞ヶ浦湖北流域下水道維持管理年報（設備管理編・水質管理編） 平成7年度 茨城県霞ヶ浦流域下水道事務所
- 2) 下水道管きょ学入門「幹線の圧送を考える[Ⅱ]—硫化物生成について—」月刊下水道 Vol. 19 No. 12
- 3) 第34回下水道研究発表会講演集「管きょ内での硫化物生成要因に関する研究」田中、岡本、井川

3.3 空気注入手法

3.3.1 空気注入手法の概要

(1) 空気注入手法のメカニズム

下水道管路内で嫌気性条件となった場合、硫酸塩還元菌の活動によって汚水中の硫酸塩が還元され、硫化物が生成し、これが気相中へ放散すると硫化水素となる。空気注入手法とは、管路内に空気を注入して酸素を供給し、好気性条件とすることによって硫酸塩還元菌の活動を抑制し、硫化物（硫化水素）の発生を防止するものである。”

すなわち、管内の嫌気化を防止するために、管内で消費される酸素量に相当する空気を供給する必要がある。図-3.3.1に示すように管内の酸素は浮遊バイオマスとバイオフィームによって消費されると考え、浮遊バイオマスによる酸素消費速度を R_r 、バイオフィームによる酸素消費速度を R_e とすれば、管内全体で消費される全酸素量は(3.3.1)式で求めることができる。また R_r 、 R_e の既往の報告例”を表-3.3.1に示す。

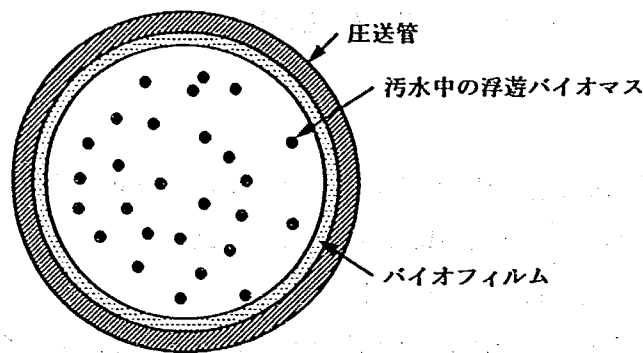


図-3.3.1 管路内での酸素消費モデル

$$W = (R_r + \frac{4 R_e}{D} \times 10^{-3}) \frac{\pi D^2 L}{4} \dots (3.3.1)$$

W : 酸素消費量 (gO_2/h)

R_r : 浮遊バイオマスによる酸素消費速度 ($mg/l \cdot h$)

R_e : バイオフィームによる酸素消費速度 ($g/m^2 \cdot h$)

D : 管内径 (m)

L : 管路長 (m)

表-3.3.1 既往の酸素消費速度報告例

	条 件	報告値	報告者
R_r	20℃で1時間または30℃で30分 20℃で2時間または30℃で1時間 20℃で3時間または30℃で1時間30分以上	5 $mg/l \cdot h$ 10 $mg/l \cdot h$ 15 $mg/l \cdot h$	E P A
	15℃での平均的な値	6 $mg/l \cdot h$	A. G. Boon
R_e	28℃ 20℃	1.042 $g/m^2 \cdot h$ 0.750 $g/m^2 \cdot h$	Y. S. Cao
	15℃での平均的な値	0.700 $g/m^2 \cdot h$	A. G. Boon

さらに各汚水温度において管内で消費される酸素量に相当する空気量は空気中の酸素量を21%とし、標準的なR_r、R_eを15℃での値を採用した場合、(3.3.2)式に変形して求められる。

$$Q = \left(R_r + \frac{4 R_e}{D} \right) \frac{\pi D^2 L}{72000} \times \theta^{(t-15)} \dots (3.3.2)$$

Q：汚水温度 t℃において消費される酸素に相当する空気量 (m³/h)

t：汚水温度 (℃)

θ：温度補正係数 (通常は1.07が用いられる)

すなわち、(3.3.2)式で求められる空気量を管内に供給すれば嫌気化を防止し、硫化水素の発生を抑制できるものと考えられる。

(2) 空気注入手法の特徴

空気注入による硫化水素抑制手法は、具体的には圧縮空気を管内に注入するのみであり、以下のような特徴がある。

- ① 主要な機器はコンプレッサー等の圧縮空気供給装置であり、簡便な施設で対応できる。
- ② 厳密な制御は必要でなく、機器の取り扱いが簡単である。
- ③ 汚水の性状をあまり変質させない。
- ④ ランニングコストは、主にコンプレッサーの電気代である。

(3) 実験方法

1) 実験施設、実験機器

本実験に用いた実験施設の概要を図-3.3.2に示す。圧送管路は2往復しており、バルブ操作によって直列(1系列:延長約1.8km)、並列(2系列:延長約0.9km×2)運転が可能である。本実験では並列運転[1系列:空気注入、他の1系列:無対策(硫化水素の生成確認)]を行うことにより、空気注入による硫化水素抑制効果の確認を行った。また図中のR3、R5、S0～S5は水質分析地点であり、表-3.3.2にS0点を始点とした場合の各点の位置関係を示す。

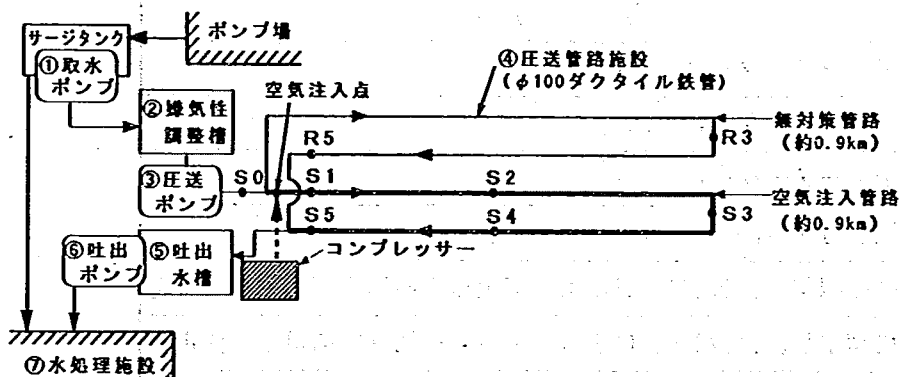


表-3.3.2 水質分析地点位置

	S0点からの距離
空気注入点	9.5m
S1	18.7m
S2	225.4m
R3、S3	428.5m
S4	631.5m
R5、S5	838.4m

図-3.3.2 腐食防止実験施設の概要

空気注入に用いたコンプレッサーの概要を写真-3.3.1、表-3.3.3に示す。

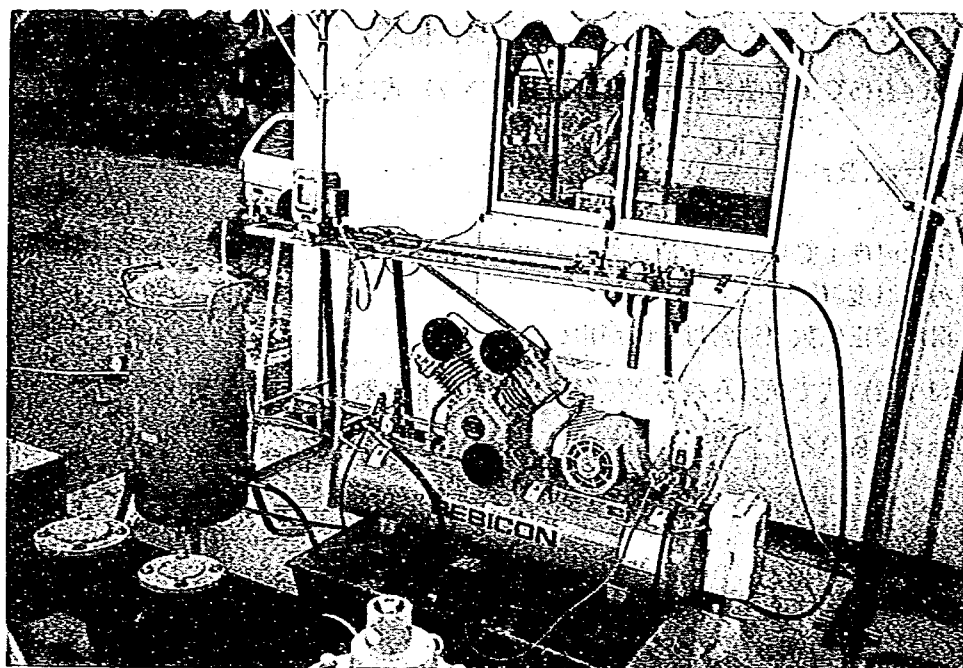


写真-3.3.1 空気注入設備の概要

表-3.3.3 コンプレッサーの概要

項目	内 容
形式	H社製自動アンローダ式レシプロコンプレッサー
出力	2.2 kW
吐出性能	8.5 kgf/cm ² ×235 ℓ/分
付帯機器	空気流量計:N F社製 質量流量計

2) 調査項目、調査方法

調査は、汚水が管内を流下するのに従って生じる水質的な変化を把握するために、汚水流量から図-3.3.2に示した各水質分析地点への到達時間を計算し、水流を追いながら汚水を採取することによって行った。表-3.3.4に主な調査項目、分析方法を示す。

表-3.3.4 主な調査項目、分析方法

調査項目	分 析 方 法
水温	ハンディーターにて測定
pH	ハンディーターにて測定
ORP (塩化銀電極)	ハンディーターにて測定
溶存酸素濃度	下水試験方法 (滴定法) に従い、測定
全硫化物濃度	pH1~2に調整し、N ₂ バージによって全量を検知管で補足し、測定
溶存硫化物濃度	中性に調整し、N ₂ バージによって全量を検知管で補足し、測定
気相中硫化水素濃度	検知管により測定
気相中酸素濃度	ガスクロマトグラフィーにより測定

3) 実験時期、実験条件

実験時期、実験条件を表-3.3.5に示す。ここで、汚水流速は「下水道施設計画・設計指針と解説」

における最小流速の0.6m/sを標準とし、さらに滞留時間が長くなる0.3m/sを加えて2条件とした。

平均汚水温度を1995年の場合は20℃、1996年の場合は27℃と想定し、 R_r 、 R_e は表-3.3.1に示したA. G. Boonによる値を代入し、式(3.3.2)を用いて必要空気量を求め、それに各々1.5倍、3.0倍の安全率を見込んだ2条件の空気注入量とした。

表-3.3.5 実験時期・実験条件

実験期間	汚水流速	空気注入量	安全率	実験時の平均水温	実験時の平均BOD	実験時の平均SS
1995年 10/5～11/14	0.6m/s	30 ℓ/min	1.5	21.2℃	124 mg/ℓ	170 mg/ℓ
		60 ℓ/min	3.0	21.9℃	100 mg/ℓ	162 mg/ℓ
	0.3m/s	30 ℓ/min	1.5	22.8℃	114 mg/ℓ	171 mg/ℓ
		60 ℓ/min	3.0	23.2℃	134 mg/ℓ	217 mg/ℓ
1996年 8/6～ 9/2	0.6m/s	45 ℓ/min	1.5	27.1℃	169 mg/ℓ	166 mg/ℓ
		90 ℓ/min	3.0	25.4℃	174 mg/ℓ	178 mg/ℓ

3.3.2 効果確認実験

(1) 連続圧送時の硫化水素抑制効果

汚水圧送ポンプが連続的に稼働する場合の空気注入手法の硫化水素抑制効果を以下に述べる。

1) 無対策管路の硫化物生成

無対策管路における硫化物濃度の測定結果を図-3.3.3、図-3.3.4に示す。1995年度の実験において汚水流速が0.3m/sの場合と0.6m/sの場合では、実験時期が異なるので一律に比較はできないが、硫化物は流下距離にほぼ比例して増加し、管路末端では滞留時間が長い0.3 m/sの方が高濃度となった。1996年度においても硫化物は流下距離にほぼ比例して増加する傾向を示し、1995年度の同じ汚水流速である0.6 m/sの場合と比較すると、汚水温度が高いのでより高濃度の硫化物が生成されていた。両年を通じて空気注入を実施していない管路では、硫化物は流下距離にほぼ比例して生成することが確認された。

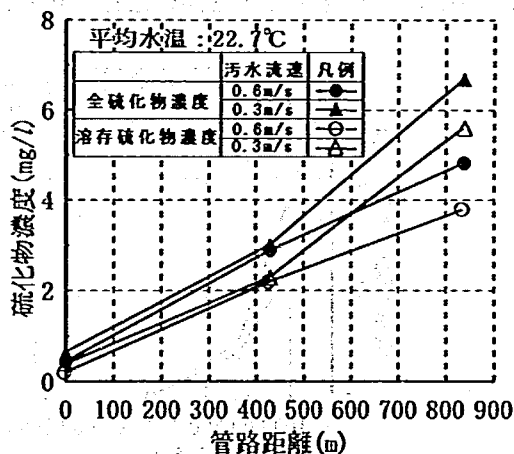


図-3.3.3 無対策管路の硫化物濃度(1995/10～11)

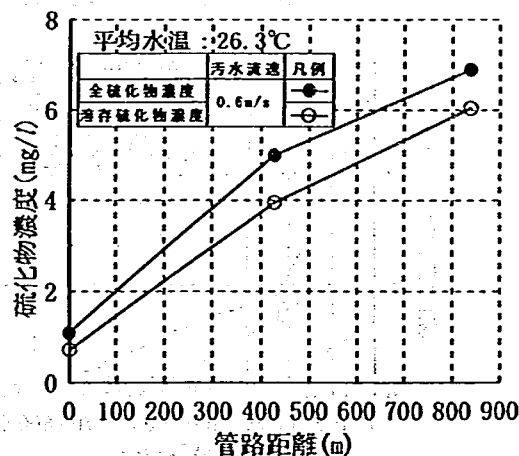


図-3.3.4 無対策管路の硫化物濃度(1996/8)

2) 空気注入管路の硫化物生成

空気注入管路における硫化物濃度の測定結果を図-3.3.5～図-3.3.8に示す。空気注入を行った管路では、全ての条件において管路末端の全硫化物濃度は管路入口より低下し、溶存硫化物も管路入口で0.2～0.8mg/l程度存在していたが、空気注入直後に急激に減少し、大半の場合、管路末端では検出されなくなった。また、図-3.3.9、図-3.3.10に示すように既に硫化物が存在する汚水へ空気注入を行った場合には、管内の気相中に汚水中的の硫化物が放散し、空気注入点近傍で硫化水素が検知されたが、管内を流下するに従い減少し、上流から220mの地点では5ppm以下となり、末端ではほぼ検知されなくなった。

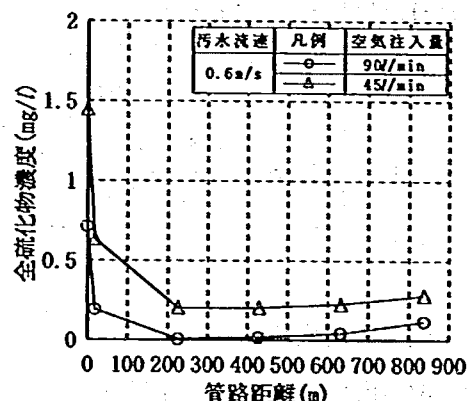
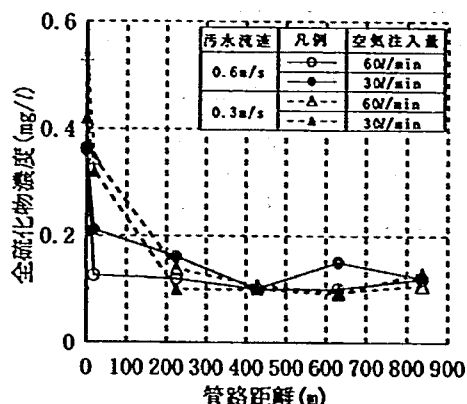


図-3.3.5 空気注入管路の全硫化物濃度(1995/10~11) 図-3.3.6 空気注入管路の全硫化物濃度(1996/8)

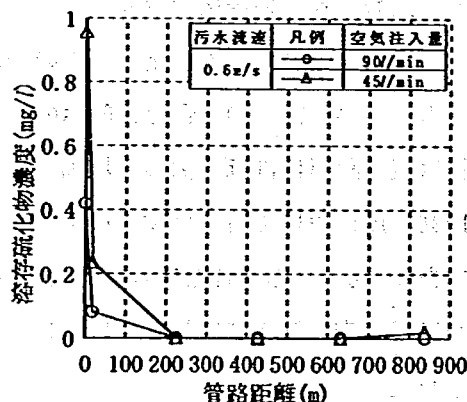
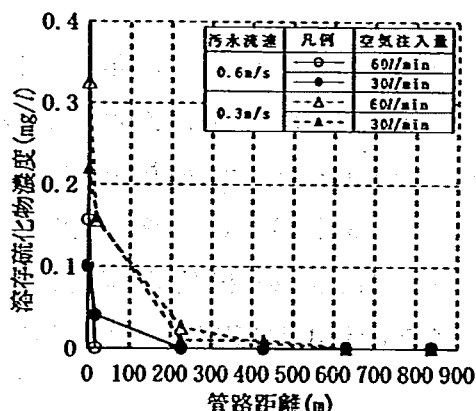


図-3.3.7 空気注入管路の溶存硫化物濃度(1995/10~11) 図-3.3.8 空気注入管路の溶存硫化物濃度(1996/8)

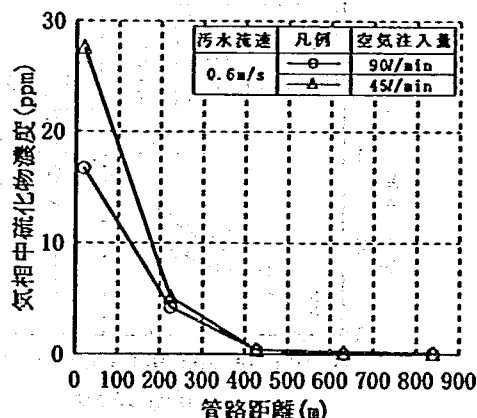
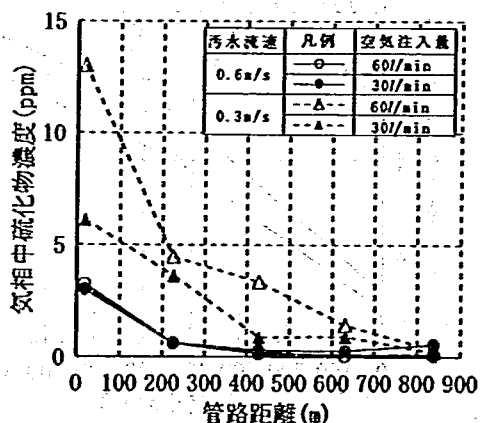


図-3.3.9 空気注入管路の気相中硫化水素(1995/10~11) 図-3.3.10 空気注入管路の気相中硫化水素(1996/8)

以上に示したように、空気注入を行った場合、管路末端においてほぼ完全に硫化水素の発生を抑制できることが確認された。

(2) 間欠圧送時の硫化水素抑制効果

汚水の圧送管路において一般的にはポンプは間欠運転となり、特に夜間においては停止していることが多い。そこでポンプが停止した場合の空気注入による硫化水素抑制効果を1995年の実験において調査した。実験は表-3.3.6に示すように2条件で行い、ポンプ停止時から再起動時にわたって管路末端で硫化物濃度の測定を行った。実験結果を図-3.3.11～図-3.3.14に示す。

表-3.3.6 ポンプ間欠運転を想定した実験条件

	5～7時間
条件Ⅰ	0.3 m/s → 0 m/s (ポンプ停止) → 0.3 m/s 汚水流速 60 l/min 空気注入
条件Ⅱ	0.6 m/s → 0 m/s (ポンプ停止) → 0.6 m/s 汚水流速 30 l/min 空気注入

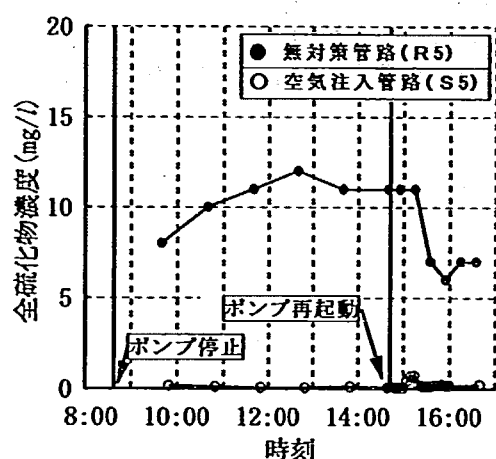


図-3.3.11 条件Ⅰでの全硫化物濃度の経時変化

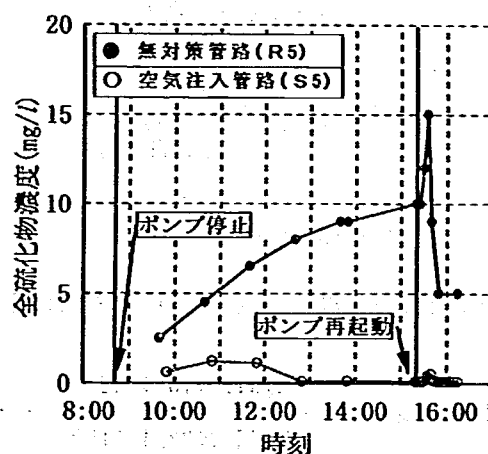


図-3.3.12 条件Ⅱでの全硫化物濃度の経時変化

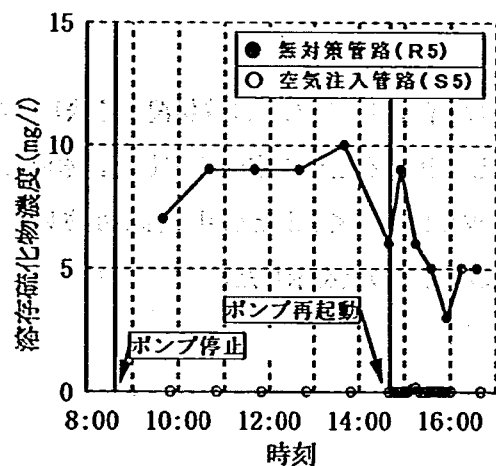


図-3.3.13 条件Ⅰでの溶存硫化物濃度の経時変化

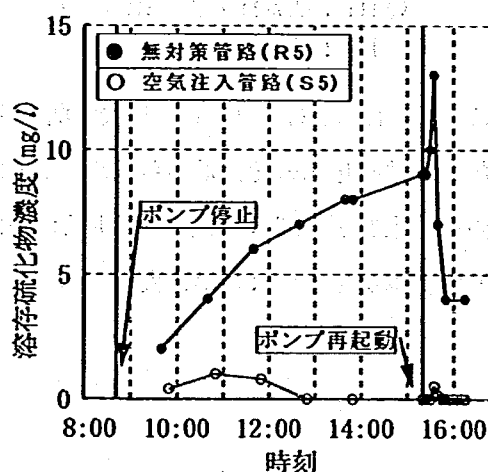


図-3.3.14 条件Ⅱでの溶存硫化物濃度の経時変化

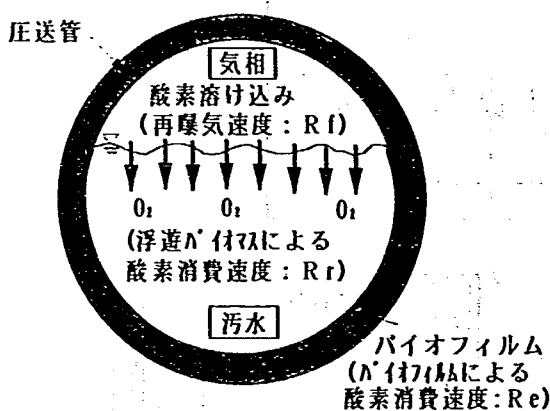
図に示したように空気注入を連続的に実施していれば、ポンプ停止時においても硫化物濃度の上昇はわずかであり、またポンプ再起動時にも検知されている硫化物濃度が低いことから、連続運転時と同様に硫化水素の抑制効果が期待できることが確認された。

(3) 酸素消費速度

以上に示したように空気注入手法による硫化水素の抑制効果が確認されたが、空気注入条件や注入施設の設計においては(3.3.1)式、(3.3.2)式における酸素消費速度 R_r 、 R_e の値が重要な因子となる。そこで実験管路、並びにリアクターによる模擬実験で酸素消費速度の測定を行った。

1) 実験管路における酸素消費速度の測定

空気注入を行っている管路中での空気と汚水の流れは図-3.3.15のように模式化され、管内での酸素収支は(3.3.3)式で表される。



$$\frac{dDO}{dt} = -R_r - R_e \frac{P}{A} - \frac{d\delta S}{dt} + R_f \quad \dots (3.3.3)$$

DO : 汚水中溶存酸素濃度 (mg/ℓ)

t : 時間 (h)

P : 潤辺長 (バイオフィームが付着している周長) (m)

A : 液相部の断面積 (m^2)

δS : 硫化物酸化のための溶存酸素濃度 (mg/ℓ)

R_f : 気相からの酸素の再曝気速度 ($\text{mg}/\ell \cdot \text{h}$)

図-3.3.15 管内の流れ

また R_f は、以下の(3.3.4)式で求めることができる。

$$R_f = \Delta O_x \times \frac{Q_{air} \times 10^3 \times 32}{A \times L \times 22.4 \times 100} \quad \dots (3.3.4)$$

ΔO_x : 測定区間あたりの気相中酸素濃度減少量 (%)

Q_{air} : 空気注入量 (m^3/h)

L : 管路区間長 (m)

ここで、 DO 、 O_x 、 Q_{air} 、 L は実測値を用い、 P 、 A はバイオフィームの付着状況から決定した。また δS は硫化物の変化量から求め、 R_r は管路から採取した汚水を用いて室内測定した。水温と R_r の測定結果を図-3.3.16に示す。図に示すように R_r のバラツキは大きく、また水温の幅が小さいので、その影響は明確ではないが、表-3.3.7の既往の報告例とほぼ同等の値を示した。

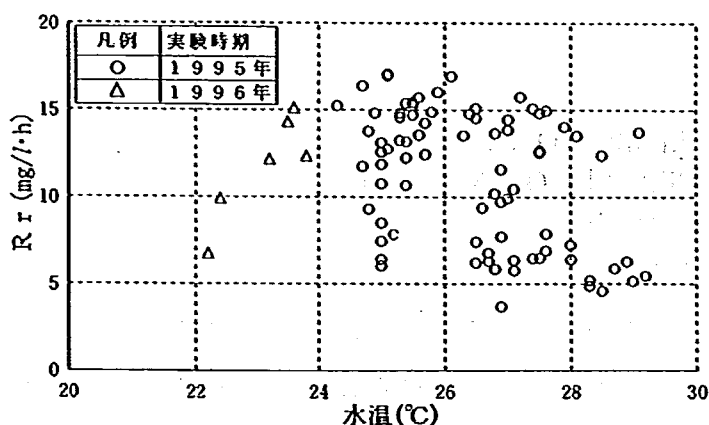


図-3.3.16 水温とRr

表-3.3.7 Rrの既往報告

	水温 °C	Rr (mg/l·h)
EPA	20~30	5~15
A. G. Boon	15	6 (27°Cの時 13.5%)

※温度補正係数は1.07を用いた

図-3.3.17、図-3.3.18は、Reの測定結果を水温と溶存酸素濃度(DO)に関して表したものである。

Reについても実験実施時の水温の幅が狭いのでその影響は明確ではないが、溶存酸素濃度に関しては0に近づくにつれてReも低下する傾向がうかがわれる。また今回の実験で得られた値は表-3.3.1に示した既往の報告例に比べると、小さな値を示している。

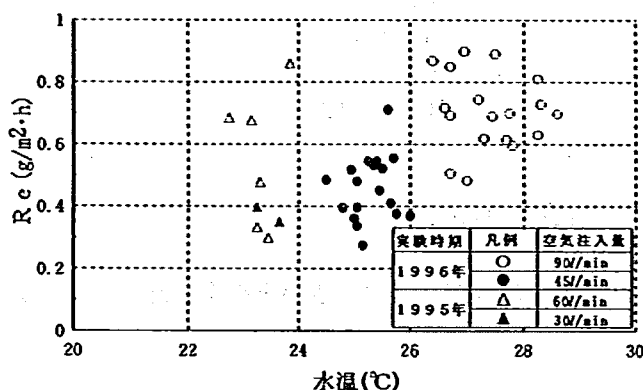


図-3.3.17 水温とRe

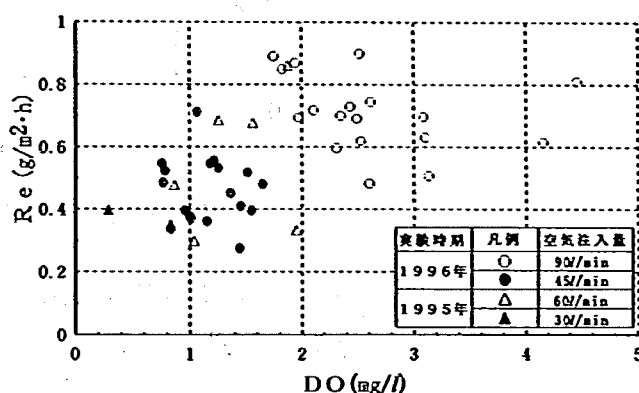


図-3.3.18 溶存酸素濃度とRe

2) リアクターを用いた酸素消費速度の測定

回転式リアクターの概要を図-3.3.19に示す。

実験に用いたリアクターは実験管路から取り出したφ100×100 mmLの短管によって構成され、短管内面にはバイオフィームが約700μm付着していた。実験は初沈流出汚水を曝気して溶存酸素濃度を調整し、リアクター流入・流出汚水中の溶存酸素濃度、

滞留時間を測定することにより、(3.3.5)

式からバイオフィームによる酸素消費速度Reを求めた。なお、実験時の水温は27.5℃であった。

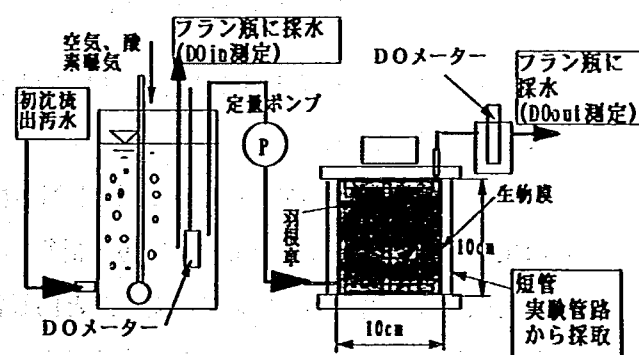


図-3.3.19 回転式リアクターの概要

$$Re = \left(\frac{DO_{in} - DO_{out}}{H} \right) - R_r \times \frac{D}{4} \dots (3.3.5)$$

DO_{in} : リアクター流入汚水中DO濃度 (mg/ℓ)
 DO_{out} : リアクター流出汚水中DO濃度 (mg/ℓ)
 H : リアクター内滞留時間 (h)
 D : リアクター内径 (m)

Re の測定結果を図-3.3.20に示すが、 Re の値は溶存酸素濃度 2 mg/ℓ 以下の領域では0.5~1.0 g/m²・hであり、実験管路で得られた値とほぼ同等であった。また Re と溶存酸素濃度には相関性が認められるので、生物膜モデルを用いて検討を行った。

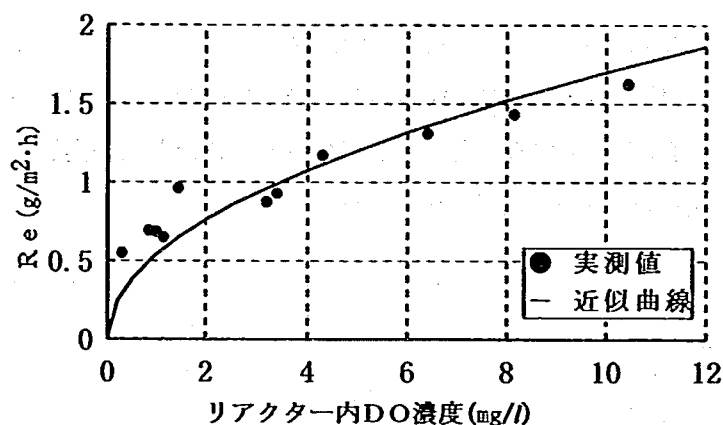


図-3.3.20 リアクター実験での Re

バイオフィーム表面の拡散層の影響がなく、かつ半飽和係数が非常に小さいと仮定した場合、部分浸透時の Re は (3.3.6) 式³⁾で表される。

$$Re = (2 D_f \cdot K_{of})^{1/2} \cdot DO^{1/2} = k_{1/2a} \cdot DO^{1/2} \dots (3.3.6)$$

D_f : 生物膜内DO拡散係数 (m²/h)
 K_{of} : 動力学係数 (g/m³・h)
 $k_{1/2a}$: 半次表面速度 (g^{1/2}/m^{1/2}・h)

ここで、 Re と溶存酸素濃度の測定値から最小二乗法により $k_{1/2a}$ を求めると $k_{1/2a}=0.537 \text{ g}^{1/2}/\text{m}^{1/2} \cdot \text{h}$ ($R^2=0.78$) となった。

この $k_{1/2a}$ の値を用いて (3.3.6) 式を実験管路での Re に適用した結果を図-3.3.21に示すが、溶存酸素濃度が2mg/ℓ以下の領域では測定値と計算値は近い値を示した。空気注入手法では溶存酸素濃度は比較的低くなる場合が多いので、実管路と同じ汚水を使用すれば、リアクター実験で求めた Re を、実管路へ適用することも可能であると考えられる。

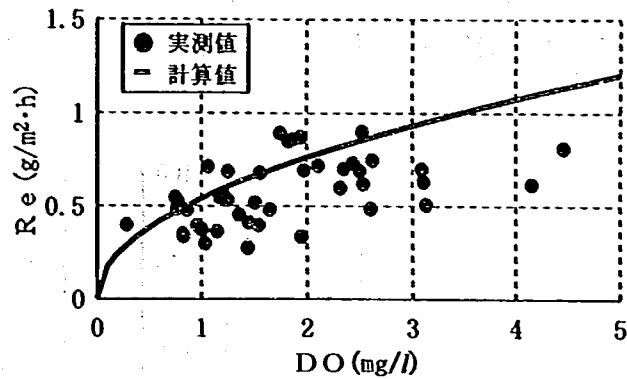


図-3.3.21 実験管路におけるReとモデル計算の比較

3) 空気注入時の酸素収支

図-3.3.16、(3.3.3)式に基づき、管路内に注入した空気の酸素消費を検討した。検討結果を図-3.3.22に示す。管路に注入した空気中の酸素は、ほとんどRrおよびReによって消費され、硫化物の酸化に消費される酸素量や下水中にDOとして存在している割合はわずかであった。また、管路内に供給された全酸素量に対する管路末端（測定点S5）での残存酸素量の割合は空気注入量が90ℓ/minの場合で84%、45ℓ/minの場合で74%であった。つまり、空気注入によって供給された酸素のうち16～26%しか下水中に溶け込まず、大半の酸素は利用されていないことが分かった。

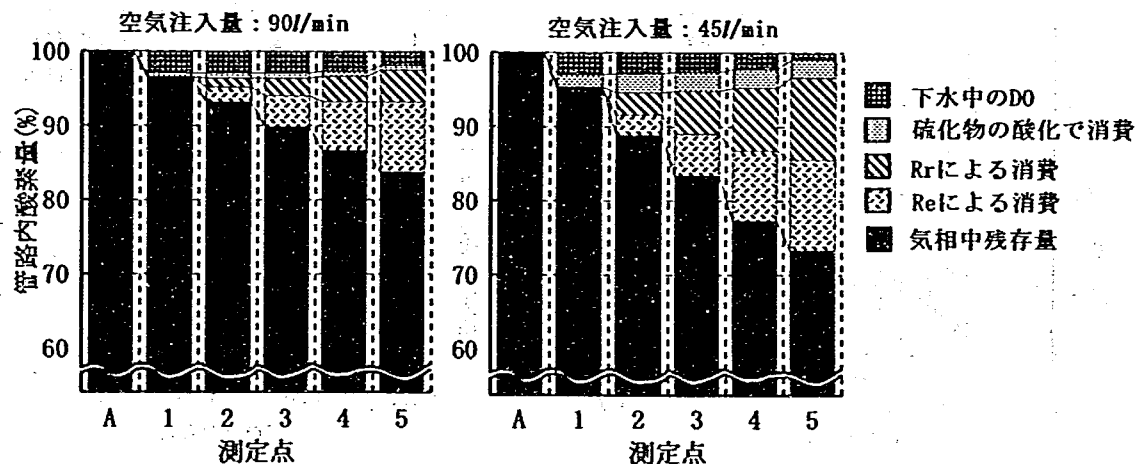


図-3.3.22 管路内の酸素収支

(4) 硫化水素抑制に関する制御指標

硫化水素の抑制効果は直接硫化物濃度や硫化水素濃度を測定することによって評価できるが、より効率的な制御を行うためには、何らかの制御指標が必要である。そこで管路内の好気性・嫌気性を評価する指標として溶存酸素濃度(DO)と酸化還元電位(ORP)を取り上げ、硫化水素抑制効果との相関性を調査した。

空気注入を行った場合のS1～5の各測定地点における溶存酸素濃度、酸化還元電位と溶存硫化物の有無の関係を図-3.3.23、図-3.3.24に示す。図-3.3.7、図-3.3.8に示したように実験管路への流入汚水

中には既に硫化物が存在し、S1点やS2点でも硫化物が検知されるので、硫化物の有無が必ずしも抑制効果の有無を表すわけではないが、酸化還元電位が -100mV 以上であれば溶存酸素濃度に関係なく溶存硫化物は検知されなかった。

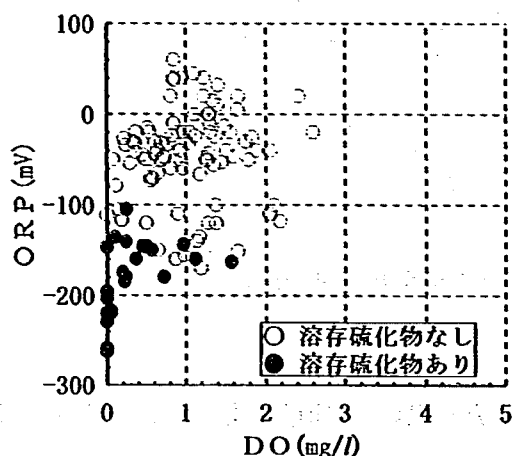


図-3.3.23 ORP・DOと硫化物(1995/10~11)

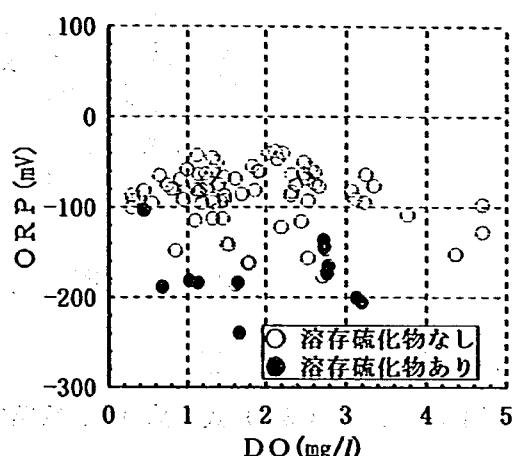


図-3.3.24 ORP・DOと硫化物(1996/8)

また、図-3.3.25、図-3.3.26は酸化還元電位と溶存硫化物の関係を示したものであるが、ここでも酸化還元電位が -100mV 以下になると溶存硫化物濃度が上昇し始め、 -200mV 以下で急激に上昇することがよくわかる。

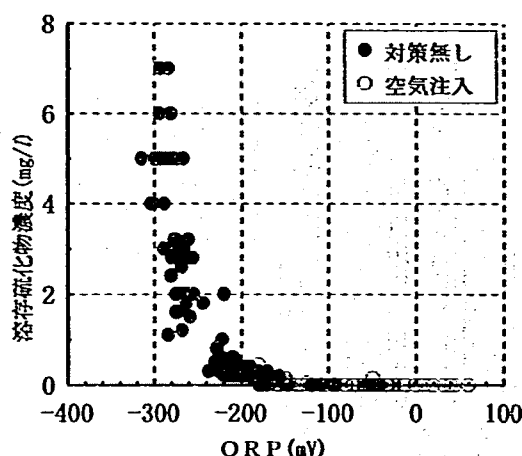


図-3.3.25 ORPと溶存硫化物(1995/10~11)

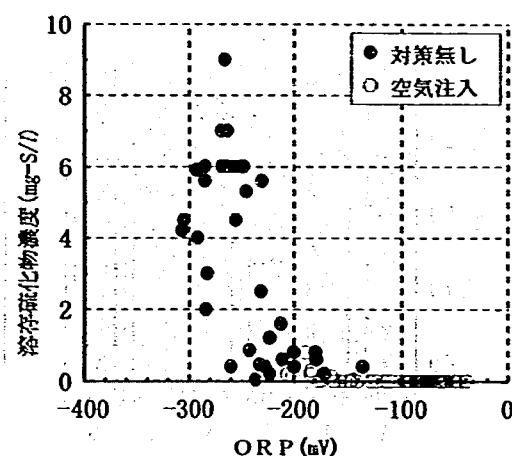


図-3.3.26 ORPと溶存硫化物(1996/8)

図-3.3.27、図-3.3.28は嫌気性調整槽内で好気性に保持した汚水を管路に供給し、空気注入を行わずに管路内での酸化還元電位、溶存酸素濃度と溶存硫化物の変化を調査した結果を示したものである。

図に示したように管路内で酸素が消費し尽くされ、溶存酸素濃度が 0mg/l となった時点で溶存硫化物の生成が始まっており、溶存酸素の影響は明確である。さらに溶存酸素濃度が 1mg/l 以下になると酸化還元電位が低下し始めており、これらのことから硫化水素を抑制するためには酸化還元電位を -100mV 以上とすることが必要であり、同時に溶存酸素濃度を 1mg/l 以上に保持しておくことが望ましいことがわかる。

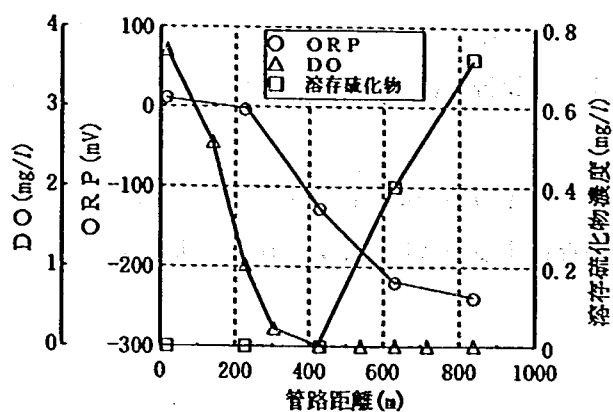


図-3.3.27 ORP・DOと硫化物

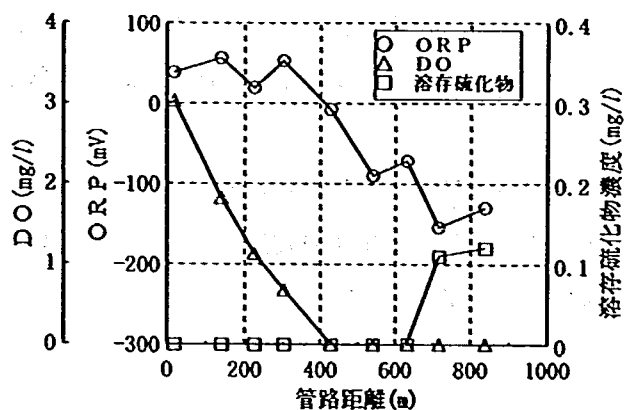


図-3.3.28 ORP・DOと硫化物

(5) 空気注入時の水理特性

空気注入を行った場合、管内の流れは気液2相流となり、満流の場合と圧力損失が異なるのでポンプ施設の設計上重要な留意点となる。空気注入時の水理特性は亀田¹⁷⁾らによって研究されており、ここではその解析手法を用いて圧力損失の検討を行った。

気液2相流の水理解析において管路縦断は重要な因子となるので、実験管路の縦断概略を図-3.3.29に示し、1995年に実施した実験における解析結果を図-3.3.30に示す。

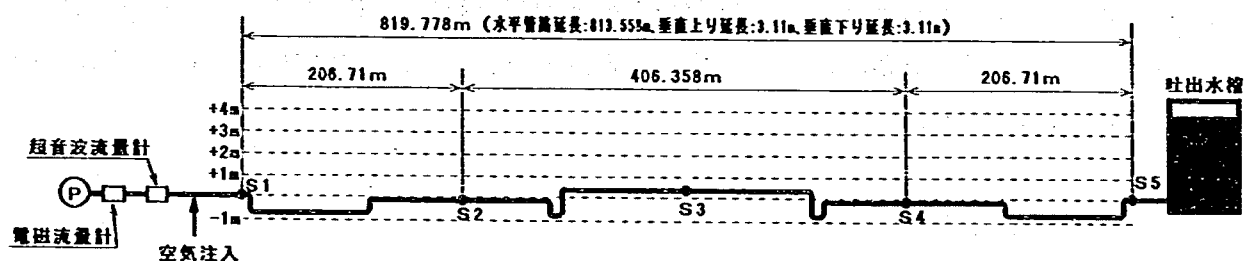


図-3.3.29 実験管路の縦断概要

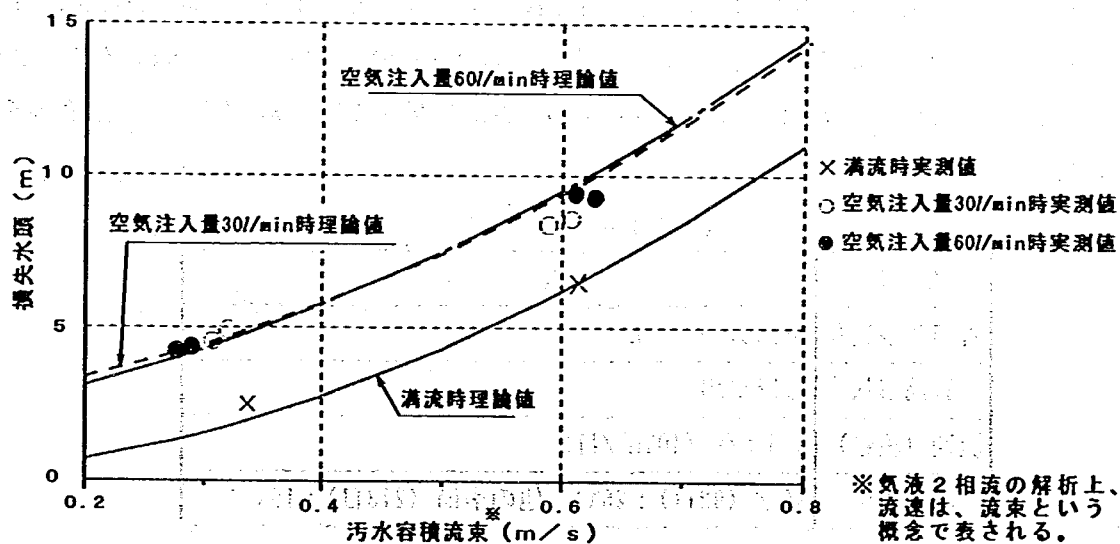


図-3.3.30 水理解析結果

図に示したように空気注入を実施することによって圧力損失は、約3 m (0.03MPa、0.3kgf/cm²) 上昇し、実測値は理論的な推定値とほぼ一致し、亀田らによって報告されている解析手法の有効性が確認された。

空気注入時の水理特性として、下り勾配となる配管部では圧力損失が満流時より増大する。このため配管の縦断において下り勾配部が多数、あるいは長距離存在する場合には十分に圧力損失を検討しておくことが重要である。

3. 3. 3 経済性の検討

今回の共同研究で研究開発した各手法には、それぞれの特徴があり適用範囲も異なることから、その経済性を総合的に評価することは困難である。一般には硫化物を抑制しようとする管路施設において、個別に各手法の経済性を検討して最適な抑制技術を選定することとなる。この場合、実験結果より得られた空気・酸素・薬剤の消費速度等の諸元をもとに、対象とする下水道施設における各手法のコストを試算することができれば、各手法を適用した際の経済性評価も可能である。

このため各手法における経済性の検討では、まず実験を行った圧送管路におけるコスト（設置費及び維持管理費）及びその試算条件等を示すとともに、我国で採用されている圧送管路事例より平均的な管径・流速の管路条件を設定し、ケーススタディーとして各手法のライフサイクルコスト（以下、LCCとする。）を試算した。但し、この試算結果がその手法の経済性を総合的に示すものではなく、評価法の一例を示したものであることには留意する必要がある。また、注入物質制御など試算で設定した条件以外のコスト低減の可能性等についてまとめた。

(1) 実験管路における費用算定

空気注入手法では前述したように管路の圧力損失が満流の場合と異なるので、そのランニングコストは(3.3.2)式によって求められた空気量を供給するコンプレッサーのコストに加えてポンプのコスト変動も考慮する必要がある。ポンプのコスト変動は管路のプロフィール、ポンプのQ-H曲線、汚水量によって求めることが可能であるが、各々の施設固有のものとなるので一般論として求めることは困難である。ここでは、本実験時に限定して空気注入によるランニングコストの検討を行う。試算条件を表-3.3.8に示す。

表-3.3.8 試算条件

項 目	内 容
管径及び延長	φ100×900 mL
管路形状	ほぼ平坦
流速（流量）	0.6 m/s (407m ³ /日)
汚水水温	夏季（92日）：25℃、他の季節（273日）：19℃

本実験においても空気注入によって管路の圧力損失が変動しポンプ負荷が上昇したが、本施設のポンプ容量は $0.6\text{m}^3/\text{min} \times 26\text{m}$ (11kw) であり、実際に $0.6\text{m}^3/\text{s}$ で通水した場合の流量 $0.28\text{m}^3/\text{min}$ 、ポンプ吐出水頭12~15mを得るためにバルブ調整を行っているので空気注入による圧力損失の変動差3mのコストを直接把握することは困難であり、またその影響も小さい。そのため、ここではコンプレッサーの電力のみを空気注入によるランニングコストとして検討した。実験に使用したコンプレッサー(出力:2.2kW、吐出量235 ℓ/min)の稼働状態の一例を図-3.3.31に示す。

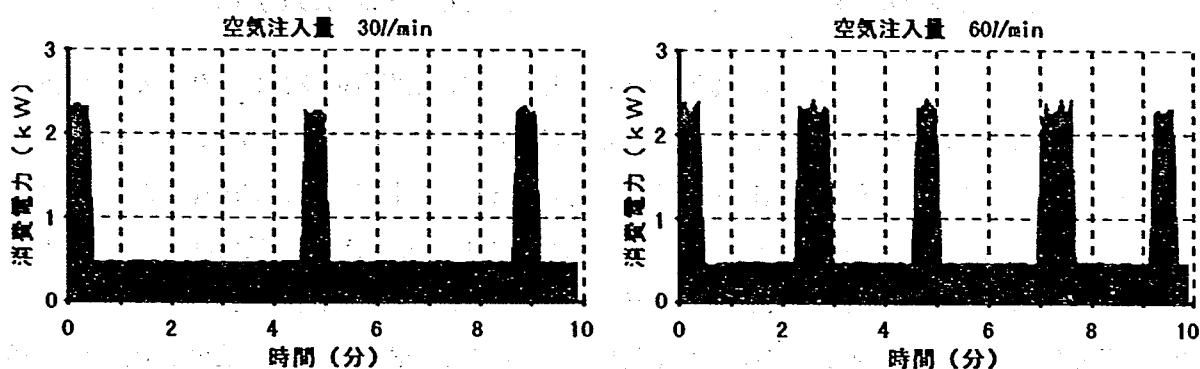


図-3.3.31 コンプレッサーの稼働状態

上図に示す稼働状況を調査することにより、各実験条件時の負荷運転率(=負荷運転時間/運転時間)が求められ、またコンプレッサーに電力量計を取り付けることによって各実験時の消費電力が求められる。

調査結果を表-3.3.9に示す。

表-3.3.9 コンプレッサー消費電力

空気注入量	負荷運転率	消費電力
30 ℓ/min	11%	0.69kWh
45 ℓ/min	23%	0.85kWh
60 ℓ/min	26%	0.96kWh
90 ℓ/min	49%	1.30kWh

本実験施設で通年、空気注入を実施した場合のランニングコストを試算する。本実験では全ての実験条件において硫化水素抑制効果が確認されたが、安全性を考慮して各実験時の最大空気注入量(安全率3)を採用し、夏期3ヶ月は90 ℓ/min 、それ以外の期間は60 ℓ/min で空気注入を実施すると仮定すると、表-3.3.9の消費電力の調査実績をもとに通年の電気料金は(3.3.7)式で求められる。

なお、電気料金の算定は、東京電力(株)電気料金単価表(平成9年5月)をもとに高圧電力Aを適用したが、燃料調整費と基本料金については割愛した。

$$\underbrace{(11.05\text{円}/\text{kWh} \times 1.3\text{kWh} \times 24\text{Hr} \times 92\text{日})}_{\text{夏期電力料金の項}} + \underbrace{(10.05\text{円}/\text{kWh} \times 0.96\text{kWh} \times 24\text{Hr} \times 273\text{日})}_{\text{夏期以外電力料金の項}} \cdots (3.3.7)$$

$$=94932\text{円}/\text{年} (7911\text{円}/\text{月}, 260\text{円}/\text{日})$$

以上の結果を設備費用(運搬据え付け費、電気配線費等は含まない)と併せて表-3.3.10にまとめる。

表-3.3.10 空気注入のための設備費用とランニングコスト

費用項目		費用 (円)
設備関係	コンプレッサー	349,000
	オートドレイン	39,500
	空気流量計*	350,000
	エアタンク	102,000
	バルブ等配管器具	100,000
	小計	940,500
ランニングコスト		94,932円/年

※モニタリングを行わない場合、フロート式等、より安価なもので対応できる。

以上に示したように、今回の実験設備で通年、空気注入を実施した場合のランニングコストは約9万5千円程度と考えられるが、表-3.3.9に示したように本実験で使用したコンプレッサーは、空気注入量が最大となる90ℓ/minの場合でも負荷運転稼働率は50%以下である。これは当初、実験管路を直列にして使用した場合の1800mLの管路でも対応可能なコンプレッサーを準備したため、約900mLの管路に90ℓ/minの空気注入を行う場合には、150ℓ/min×8.5kgf/cm²(1.5kW)のコンプレッサーでも対応可能である。

また、実験結果ではコスト試算で設定した空気注入量を半減(安全率1.5)しても硫化水素抑制効果があるので、その場合はより小型の0.75kWのコンプレッサーでも対応可能であり、同時に適切な流量調節を行えば、さらに大幅なコスト低減が可能であると考ええる。

(2) ケーススタディー

過年度に建設省土木研究所において実施した圧送管路実態調査結果では、最も平均的な管径は400mm、平均的な設計流速は1.2m/sであった。ここでは、この条件において管内滞留時間1時間となる管路延長の管路を想定し、空気注入のLCC試算を行った⁹⁾。想定した管路条件は表-3.3.11の通りである。

表-3.3.11 想定した管路条件

項目	内 容
管径及び延長	φ400×4320 mL
管路形状	ほぼ平坦
流速(流量)	1.2 m/s (13029m ³ /日)
汚水水温	夏季(92日): 25℃, 他の季節(273日): 19℃

ケーススタディーでは、簡素化のため管路流量は常に一定であり、将来的にも流量変動はないものと仮定した。また、空気注入手法の採用によるポンプ設備等への能力増強など圧送管路本体へのコスト面への影響は、ここではないとして試算した。さらに設置工事費及びそれに伴う材料費については、ケースにより異なるため、ここでは試算外とした。

LCCの試算にあたっては、実質利子率(割引率)を3%および5%の2ケース、物価上昇率を1%とした。試算結果を表-3.3.12に示す。試算の結果、ポンプ、コンプレッサー等の標準耐用年数である使用期間20年時点での年平均コストは利子率3%で155万円/年であり、これを単位水量あたりに換算すると0.33円/m³程度となった。

表-3.3.12 LCC試算結果

	利子率	物価上昇率	設備費 (万円)	維持管理費 (万円)	年平均コスト (万円)
ケース1	3%	1%	301	122	155
ケース2	5%				158

3.3.4 まとめ

(1) 実験結果

- 1) ポンプ連続運転時において空気注入を行った管路では、硫化物の生成が抑制され、末端ではほぼ完全に検知されなくなった。
- 2) ポンプを約5時間停止し再起動した場合、空気注入を連続的に実施していれば、硫化物の生成はわずかであり、間欠運転においても空気注入の効果があることが確認された。一方、空気注入を行わない管路でポンプを停止した場合には、ポンプ連続運転時よりも高濃度の硫化物が検知された。
- 3) 管路内での酸素消費速度を求めた結果、バイオマスによる酸素消費速度は既往の報告例とほぼ同等の値が得られた。バイオフィルムによる酸素消費速度は、既往の報告例より小さい値を示し、また、溶存酸素濃度の1/2乗に比例するという既往の報告例と同様な傾向を示した。
- 4) 硫化水素抑制のための制御指標として、酸化還元電位が有用であり、 -100mV 以上であれば硫化物は生成しないと考えられる。また、酸化還元電位の低下（嫌気化）を防ぐためには溶存酸素濃度が 1mg/l 以上必要であると考えられる。
- 5) 管内に注入した空気中の酸素の大半は、使用されずに管路末端で放出されていた。
- 6) 空気注入による管路の圧力損失は、満流時と異なる値を示し、亀田らによって提案されている解析手法による推測値とほぼ一致した。
- 7) 本実験における空気注入のランニングコストは年間約9万5千円と推定されるが、本実験管路に適した空気注入施設を用いた場合には、さらに低減できる可能性がある。また、想定管路でLCCの試算を行った結果、利子率を3%、物価上昇率を1%での使用期間20年時点での年平均コストは155万円/年であり、これを単位水量あたりに換算すると $0.33\text{円}/\text{m}^3$ 程度となった。

(2) 空気注入手法の適用範囲

以上の実験結果から空気注入の適用範囲は以下のように考えられる。

- 1) 空気注入手法は、污水圧送管路の硫化水素抑制対策として有用な手法であり、ポンプが連続運転した場合、間欠運転した場合でも硫化水素の抑制が可能である。また空気注入は連続的に実施するものとする。

- 2) 空気注入によって満流時と異なる圧力損失を生じるので、事前にポンプ能力の検討が必要である。上り勾配となる配管部では圧力損失が減少するが、下り勾配となる配管部で圧力損失が大きくなるので注意を要する。

(参考文献)

- 1) Tanaka,N., Takenaka,K. "Control of hydrogen sulphide and degradation of organic matter by air injection into a wastewater force main" Wat. Sci. Technol. vol.31, No.7
- 2) US EPA "Design Manual, Odor and corrosion control in sanitary sewerage systems and treatment plants" (1985)
(日本語版: EPA 設計マニュアル「下水道施設の臭気と腐食対策」, 日本下水道事業団業務普及協会(1988))
- 3) Boon,A.G., Lister,A.R. "Formation of Sulphide in Rising Main Sewers and Its Prevention by Injection of Oxygen" Prog. Water Tech. Pergamon Press(1975)
- 4) Cao,Y.S., Alaerts,J.D. "Aerobic biodegradation and microbial population in a channel with suspended and attached biomass" Specialized International Conference "The Sewer as a Physical, Chemical and Biological Reactor" Conference Document(1994)
- 5) Jes la Cour Jansen., Poul Harremoës "Removal of Soluble Substrates in Fixed Films" Wat.Sci.Technol.vol.17
- 6) 亀田 泰武, 森田 泰次郎 「200mm管における気液二相流実験」 混相流, vol. 7, No. 3(1993)
- 7) 亀田 泰武 「下水道圧送管における空気注入の基礎研究」 東京大学学位論文(1994)
- 8) 「平成6年度下水道関係調査研究年次報告書」, 土木研究所資料第3374号, P. 324

3.4 酸素注入手法

3.4.1 酸素注入手法の概要

(1) 酸素注入手法のメカニズム

酸素注入手法は空気注入手法と同様、圧送管路へ酸素を注入し、管路内を好氣的雰囲気保持することによって硫酸塩還元菌の活動を抑制し、硫化物の生成を防止する方法である。

(2) 酸素注入手法の特徴

酸素注入手法は、管路内で消費される酸素、すなわち、汚水中に浮遊する微生物および管路壁に付着する生物膜の消費する酸素を少ないガス量で効率よく供給しようとする方法である。

圧送管路への酸素注入手法は、以下のような特徴を持っていると考えられる。

- ①汚水への酸素溶解量は、温度等の条件が同じ場合には酸素分圧に比例する。したがって、酸素注入手法は、空気注入に比べ概ね5倍の酸素溶解量を得ることができるので空気注入方法に比べ、より好氣的環境にすることができる。仮に、酸素注入点の圧力が $2 \text{ kg/cm}^2 \cdot \text{G}$ [19.6 Pa(G)]、水温 20°C とした場合、100%酸素ガスの飽和溶存酸素濃度は約 130 mg/l である。
- ②酸素の溶解推進力 (driving force) は、飽和溶存酸素濃度と平衡溶存酸素濃度の差である。仮に、硫化物抑制に必要な平衡溶存酸素濃度が 1 mg/l とすれば、酸素注入手法の場合は、 $(130-1) = 129 \text{ mg/l}$ であるが、空気注入手法では、 $(27-1) = 26 \text{ mg/l}$ である。このように、酸素注入は酸素溶解推進力が大きいので、特別な溶解装置等の設置は不要である。
- ③上述のように、酸素注入手法では注入すべきガス量が少ないとともに溶解力が大きいので、空気注入手法に比べ、圧送管路中における残存ガス量が極めて少量なので、ガス閉塞の可能性が少ない。したがって、ガス閉塞による圧損増加のおそれが少ないので送水ポンプ吐出圧力の増加が不要である。

(3) 実験方法

1) 実験装置

圧送管路に注入する酸素は、酸素ポンプを用いて注入した。ポンプからの酸素は、流量調節計で注入量を所定量に調節した後、実験系管路始点に直接注入し、特別な溶解装置は設置しなかった。なお、酸素の注入方向は、管路底部より上向き方向とした。

汚水送液量は、全管路送液量を送水ポンプ吐出側に設置された電磁流量計で測定し、実験系及び対照系の送水量はおおのに設置された超音波流量計で測定した。酸素注入点を写真-3.4.1に示す。

また、未溶解酸素量を測定する目的で実験系管路出口末端に気液分離槽を設置した。分離槽を図-3.4.1に示す。槽形状は、内径 700 mm 、直胴部 800 mm 、容量 300 l で、材質は透明塩ビ製である。未溶解酸素量の測定は、バルブ切換により汚水の流れを気液分離槽経由に変更し、一定時間経過後に、分離槽上部に分離されたガス量およびガス中酸素濃度を測定し、未溶解酸素量を算出した。

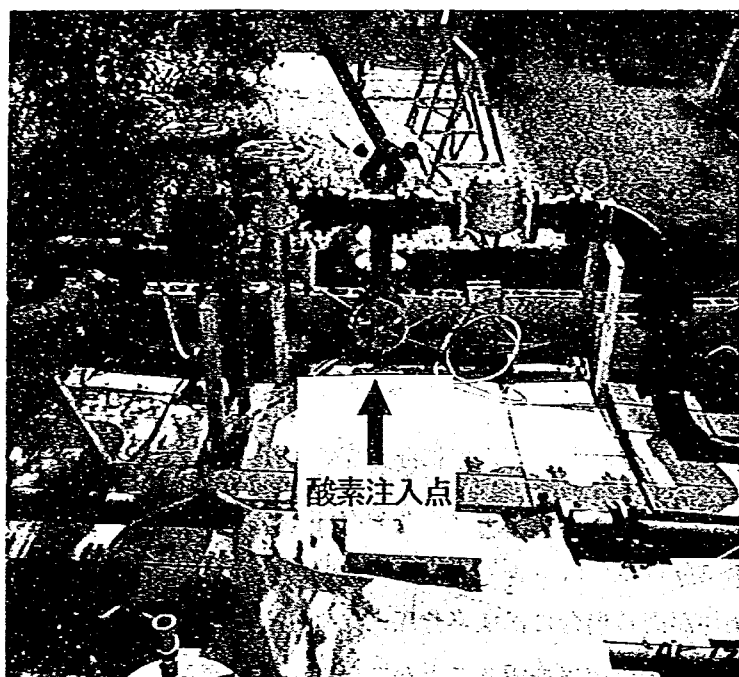


写真-3.4.1 酸素注入点の写真

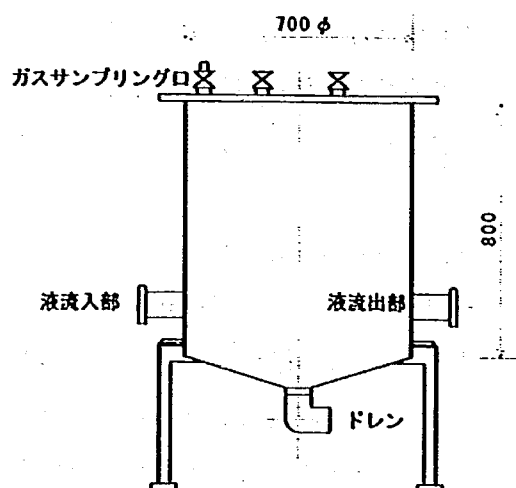


図-3.4.1 気液分離槽

2) 分析・測定項目および方法

分析・測定項目および方法を表-3.4.1に示す。なお、硫化物以外の水質分析は外部分析とし、それ以外の分析・測定項目は現場で分析した。

表-3.4.1 連続試分析・測定方法

分析・測定項目	分析・測定方法
(1) 汚水流量	○実験系列及び基準系列水量は管路に設置した超音波流量計指示値。 合計流量は電磁流量計。
(2) 酸素注入量	○酸素配管に設置したマスフローメーターによる
(3) 管路差圧	○差圧伝送器による
(4) 全硫化物濃度	○散気管に試料及び硫酸数滴（pHを酸性に）を入れ、窒素ガスで試料中の硫化水素を気相へ放散させ、検知管にて測定
(5) 溶存硫化物濃度	○散気管に試料及びりん酸塩溶液（pHを中性に）を入れ、窒素ガスで試料中の硫化水素を気相へ放散させ、検知管にて測定
(6) DO濃度	○ウインクラーアジ化ナトリウム変法。
(7) 水温	○pHメーター指示値
(8) pH	○電極式
(9) ORP	○電極式。ただし、測定時間は3分とした。
(10) R r 測定	○下水試験方法による。

3) 実験条件

実験期間および実験条件を表-3.4.2に示す。実験は、平成7、8年度に各3条件を実施した。

平成7年度は低水温時期、平成8年度は高水温時期のデータ採取を目的とした。管路流速は、平成7年度には0.3および0.6 m/秒で実施し、平成7年度は0.6 m/秒の統一した条件で行った。

なお、平均水温は平成7年度が18～20℃、平成8年度が24～26℃であった。

表-3.4.2 実験条件および水温

実験期間	実験No.	管路流速 (m/秒)	酸素注入量 (Nℓ/分)	平均水温 (℃)
H7/11/20~11/30	実験 1	0.3	3.0	19.4
12/1 ~12/8	実験 2	0.3	2.0	18.4
12/9 ~12/13	実験 3	0.6	3.0	18.0
H8/9/10 ~9/13	実験 4	0.6	3.0	25.6
9/17 ~9/20	実験 5	0.6	5.0	25.4
9/25 ~10/4	実験 6	0.6	4.5	24.2

3.4.2 効果確認実験

(1) 硫化物抑制効果の確認

酸素注入を行った実験系管路における汚水中の全硫化物および溶存硫化物濃度の変化を図-3.4.2および図-3.4.3に示す。圧送管路に流入した汚水中の硫化物濃度は、酸素注入と同時に減少し始め、酸素注入量を2.0 Nℓ/分とした場合を除いて、200mを越えた時点でほぼゼロとなった。

また、圧送管路末端における汚水中の溶存硫化物濃度は、実験1～3（低温時期）では酸素注入量3.0 Nℓ/分、実験4～6（高温時期）では酸素注入量4.5 Nℓ/分以上の時、検出されなかった。なお、低温時期で酸素注入量2.0 Nℓ/分、高温時期で酸素注入量3.0 Nℓ/分の時、管路末端での溶存硫化物濃度は、0.6～0.7 mg/ℓであった。

以上の結果より、管路出口において硫化物を抑制するために必要な酸素注入量は、低温時期で3.0 Nℓ/分以上、高温時期で4.5 Nℓ/分以上であると考えられる。なお、必要酸素注入量は水温の上昇とともに増加するものと想定され、実験1～3の水温は18～20℃であったのに比べ、実験4～6では24～26℃と高かったために必要酸素量が増加したものと考えられる。

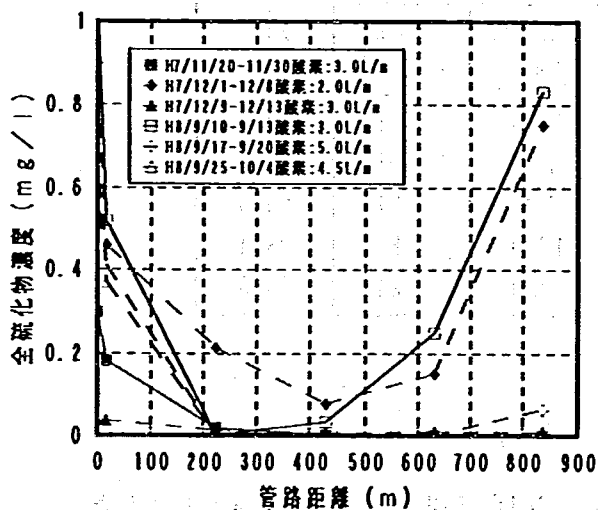


図-3.4.2 管路距離と全硫化物濃度の変化

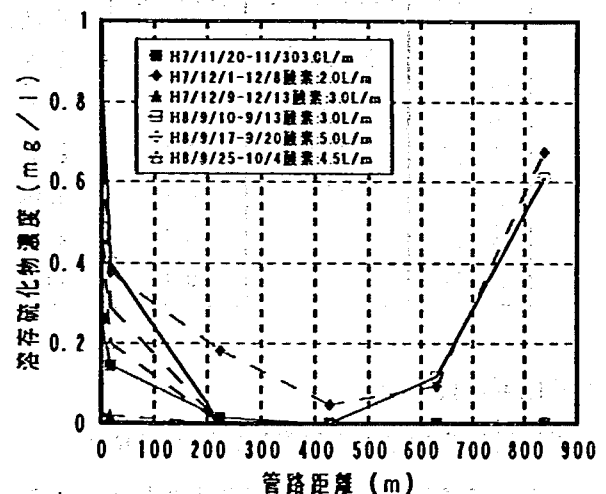


図-3.4.3 管路距離と溶存硫化物濃度の変化

ここで、既往の調査結果^{1) 2) 3)}から、実験管路における必要酸素注入量と実績値を比較検討する。既往の調査によると、硫化物抑制に必要な酸素量は汚水中の浮遊微生物の消費する酸素量 (R_r) と管壁に付着した生物膜による消費量 (R_e) の合計値であるとされている。Boonによると、水温を $T^{\circ}\text{C}$ とした場合、 $R_r = 6 \times 1.07^{(T-15)}$ ($\text{mg}/\ell \cdot \text{時}$)、 $R_e = 0.7 \times 1.07^{(T-15)}$ ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{時}$) とされている。これらの関係式によって、各実験期間の必要酸素量を試算した結果を表-3.4.3に示す。

表より硫化物が抑制された時は、実際の酸素注入量は試算結果とほぼ一致した。

表-3.4.3 必要酸素注入量の試算結果

実験 No.	平均水温($^{\circ}\text{C}$)	注入酸素量($\text{N}\ell/\text{分}$)	試算結果($\text{N}\ell/\text{分}$)	硫化物抑制効果
実験 1	19.4	3.0	3.4	あり
実験 2	18.4	2.0	3.2	なし
実験 3	18.0	3.0	3.2	あり
実験 4	25.6	3.0	5.2	なし
実験 5	25.4	5.0	5.2	あり
実験 6	24.2	4.5	4.8	あり

(2) 酸素消費速度

1) 酸素消費効率

実験時における酸素消費効率の計算結果を表-3.4.4に示す。その結果、注入した酸素の98.4%~99.9%が溶解および消費されていることになる。酸素注入量の少ない時の方が排ガス量が少なく、酸素消費効率が高い傾向が見られた。また、排ガス中の成分組成は、酸素ガスが5~17%、炭酸ガスが概ね1%程度、残り窒素ガスであった。

表-3.4.4 酸素消費効率の計算結果

実験No.	酸素注入量 ($\text{N}\ell/\text{時}$)	管路流速 ($\text{m}/\text{秒}$)	排 ガ ス			酸素消費 効率 (%)
			ガス量 ($\ell/\text{時}$)	酸素濃度 (%)	酸素量 ($\ell/\text{時}$)	
実験 1	180	0.3	5.03	12.5	0.63	99.7
実験 2	120	0.3	0.44	7.1	0.03	99.9
実験 3	180	0.6	5.05	4.8	0.24	99.9
実験 4	300	0.6	28.5	17.0	4.85	98.4
実験 5	270	0.6	11.2	12.0	1.34	99.5

2) 酸素消費速度

①浮遊微生物による酸素消費速度 (R_r)

各実験条件での R_r の測定結果を表-3.4.5に示す。なお、測定値はそれぞれ平均値とした。

表-3.4.5 R r の測定結果

実験No.	管路流速 (m/秒)	酸素注入量 (Nℓ/分)	平均水温 (℃)	R r の測定値 (mgO ₂ /ℓ・時)
実験1	0.3	3.0	19.4	6.1
実験2	0.3	2.0	18.4	6.5
実験3	0.6	3.0	18.0	6.7
実験4	0.6	3.0	25.6	10.3
実験5	0.6	5.0	25.4	10.8
実験6	0.6	4.5	24.2	7.8

以上の結果より実験1～3の結果は、6.1～6.7 mgO₂/ℓ・時で、Boonの値（15℃の時 6 mgO₂/ℓ・時）に近い値を示した。また、実験4～6の結果は、7.8～10.8 mgO₂/ℓ・時で、実験1～3の1.3～1.8倍の値を示した。この原因としては温度の影響が考えられる。

②生物膜による酸素消費速度（R e）

各実験条件でのR r及び酸素供給量より、R eを算出した。

酸素消費効率の検討結果より管路における酸素溶解効率は98.4～99.9%であるので、ここでは供給された酸素の全量が溶解および消費されたものとして試算した。したがって、供給された酸素量（OD）は、浮遊微生物に消費される酸素量（OD r）と生物膜に消費される酸素量（OD e）および汚水の溶存酸素として管路より流出する酸素（OD b）の合計値であると考えられる。ここで、OF、OD rおよびOD bは実測データより算出できるので、OD eは（3.4.1）式で計算することができる。

$$OD e = OF - (OD r + OD b) \quad \dots (3.4.1)$$

（3.4.1）式よりR eは、（3.4.2）式で表すことができる。

$$\begin{aligned} R e &= OD e / (\pi DL) \\ &= [OF - (OD r + OD b)] / (\pi d L) \\ &= \{OF - \{R r \times (\pi d^2 L) / 4 + DO \times Q\} \times 1000\} / (\pi d L) \dots (3.4.2) \end{aligned}$$

ここで、R e：生物膜の酸素消費速度（gO₂/m²・時）、OF：酸素注入量（gO₂/時）

R r：浮遊微生物による酸素消費速度（mgO₂/ℓ・時）、d：管径（m）、

L：管路長（m）、DO：溶存酸素濃度の変化（mgO₂/ℓ）、Q：汚水量（ℓ/時）

（3.4.2）式に各実験条件での測定値を代入してR eを求めた結果を表-3.4.6に示す。水温が18.0～19.4℃であった実験1～3のR eの値は0.7～0.8 gO₂/m²・時であり、24.2～25.6℃であった実験4～6は1.0～1.3 gO₂/m²・時であり、R eは水温の影響を大きく受けることが想定される。

表-3.4.6 R e の計算結果

実験No.	管路流速 (m/秒)	酸素注入量 (Nℓ/分)	平均水温 (℃)	R e 計算値 (gO ₂ /m ² ・時)
実験1	0.3	3.0	19.4	0.766
実験2	0.3	2.0	18.4	0.693
実験3	0.6	3.0	18.0	0.807
実験4	0.6	3.0	25.6	1.006
実験5	0.6	5.0	25.4	1.311
実験6	0.6	4.5	24.2	1.221

③各サンプリング点間の生物膜における酸素消費速度

前項でも示したように各サンプリング点でのガス量は非常に少量であるため、ガス量の実測が不可能であったため各サンプリング点間の酸素ガス収支を実測できなかった。しかし、一方で既往の調査⁴⁾では、R e は溶存酸素濃度の影響を大きく受けることが明らかにされている。そこで空気注入手法の3.3.2章の式(3.3.6)式に準じて、R e は溶存酸素濃度の1/2乗に比例するものとして試算を行った。

(3.4.2)式に各実験条件での測定値を代入してR e を求めた結果を表-3.4.7に示す。表には、溶存酸素濃度(DO)の平均値も付記した。水温が18.0～19.4℃であった平成7年度ではR e の値は0.4～1.1 gO₂/m²・時、24.2～25.6℃であった平成8年度では0.8～1.6 gO₂/m²・時と試算された。

表-3.4.7 各サンプリング点ごとのR e 計算結果
[単位：(上段)R e ; gO₂/m²・時、(下段)DO ; mg/ℓ]

実験No.	管路流速	酸素注入量	S 1～S 2	S 2～S 3	S 3～S 4	S 4～S 5
実験1	0.3	3.0	0.863	0.872	0.802	0.601
	m/秒	Nℓ/分	6.6	6.5	5.5	3.2
実験2	0.3	2.0	0.806	0.740	0.524	
	m/秒	Nℓ/分	4.9	4.0	2.0	
実験3	0.6	3.0	0.900	1.075	0.828	0.462
	m/秒	Nℓ/分	3.4	4.7	2.8	0.9
実験4	0.6	3.0	1.044	1.237	0.849	
	m/秒	Nℓ/分	2.4	3.2	1.5	
実験5	0.6	5.0	1.275	1.614	1.437	1.031
	m/秒	Nℓ/分	3.0	4.6	3.6	1.9
実験6	0.6	4.5	1.224	1.480	1.389	0.957
	m/秒	Nℓ/分	4.1	5.9	5.2	2.5

3) 未溶解酸素量の変化

各サンプリング点における酸素溶解量を算出し、圧送管路における未溶解酸素量の変化を検討する。圧送管路に注入された酸素は、汚水への溶解、消費を繰り返しながら気液混相で下流へ移動する。

ここでは、各サンプリング点での実測データから酸素の収支計算を行って、未溶解酸素量を試算する。試算方法を以下に示す。

①浮遊微生物による酸素消費量 OD_r ($gO_2/時$) の算出 ……………①

以下の式で算出した。ただし、サンプリング点 S_1 はゼロとした。

$$(\text{算出点の } R_r + \text{前のサンプリング点の } R_r) / 2 \times \text{管路容積}$$

②生物膜による酸素消費量 OD_e ($mgO_2/時$) の算出 ……………②

R_e (生物膜による酸素消費速度($gO_2/m^2 \cdot 時$)) より以下の式を用いて算出した。ただし、サンプリング点 S_1 はゼロとした。

$$R_e \times \text{生物膜の表面積}$$

③溶存酸素濃度変化分の酸素溶解量 DO ($gO_2/時$) の算出 ……………③

以下の式で算出した。

$$(\text{前のサンプリング点の溶存酸素濃度} - \text{算出点の溶存酸素濃度}) \times \text{汚水流量}$$

上記の計算より、全酸素溶解・消費量 ($mgO_2/時$) は、 $(①+②+③)$ で計算することができる。

したがって、未溶解酸素量 ($mgO_2/時$) は、全酸素溶解・消費量を酸素供給量から差し引いて求めることができる。未溶解酸素量の変化を低温期間で $3.0 \text{ } N_2/分$ および高温期間で $4.5 \text{ } N_2/分$ とした期間を例に試算結果を図-3.4.4に示す。なお、図では各サンプリング点における酸素溶解・消費量は累計値で示した。

図より圧送管路に注入された酸素は、注入直後 (S_1) には80~90%が未溶解のままであるが、管路長のほぼ $1/4$ 地点である S_2 では概ね50%程度が溶解している。その後、管路下流に行くにしたがって溶解し、各サンプリング点では未溶解酸素量が概ね半減し、管路出口 (S_5) ではほぼゼロとなった。

以上の試算は、各サンプリング点における未溶解ガス量の実測値に基づいたものではない。これは、ガス量がきわめて少量で、実測が不可能であったためである。また、酸素消費の大部分を占める R_e の値についても、管路全体での値については実測データに基づいたものであるが、各サンプリング点間の R_e は一定の仮定によっているものである。したがって、以上の結果の評価については、これらの仮定に基づく結果であることを念頭に置く必要がある。

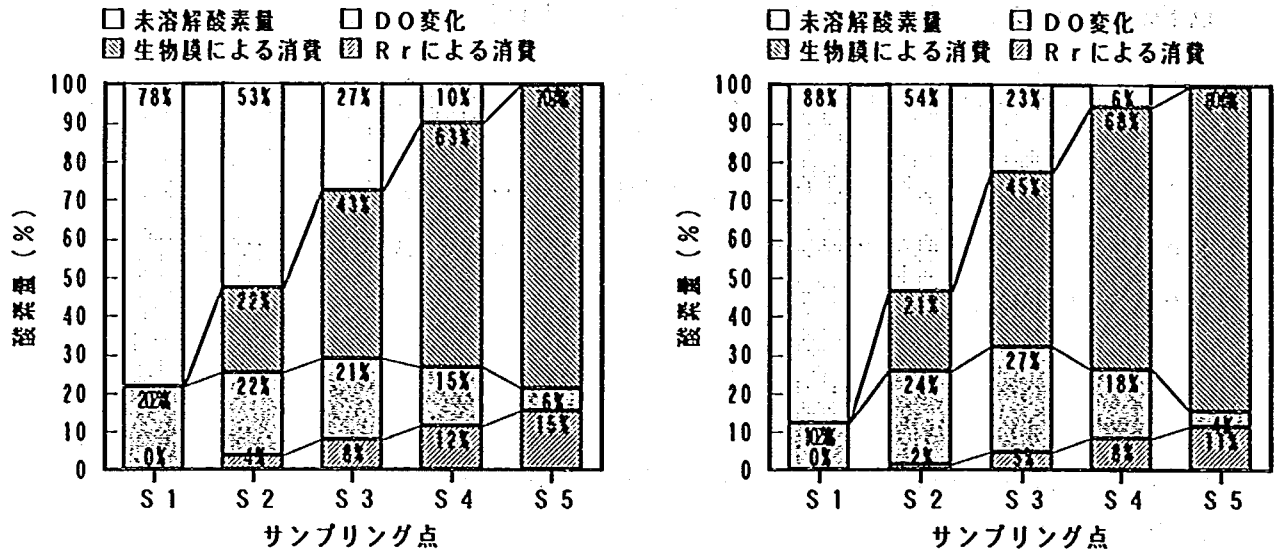


図-3.4.4 未溶解酸素量の変化 (左: 酸素注入量=3.0 Nℓ/分、右: 酸素注入量=4.5 Nℓ/分)

以上の試算結果より、高温時期で酸素注入量 4.5 Nℓ/分の時を例に管路中のガス相の容積を検討する。検討のため以下の前提条件を設定した。

- 酸素ガスは、汚水と同一の流速で溶解しながら移動する。
- 管路圧力は、S 5 の圧力が概ね 0.5 kg/cm²・G [4.9 Pa(G)]、管路差圧は流速 0.6 m/秒では 0.8 kg/cm²程度であるので、S 1 点の圧力は 1.3 kg/cm²・G [12.7 Pa(G)] と想定される。
また、各ポイントの圧力の変化は管路長に比例とする。
- ガス相は100%酸素と仮定する。

計算結果を表-3.4.8に示す。

表-3.4.8 管路中のガス相容積の検討

	S 1	S 2	S 3	S 4	S 5
未溶解酸素量 (g/時)	338.2	206.9	87.5	22.3	0
〃 (ℓ/時: @20℃, 1atm)	254.1	155.4	65.7	16.8	0
想定圧力 (kg/cm ² ・G)	1.3	1.1	0.9	0.7	0.5
〃 [Pa(G)]	12.7	10.8	8.8	6.9	4.9
未溶解酸素量 (ℓ/時)	110.5	74.0	34.6	9.8	0
ガス/液比 (%)	0.65	0.44	0.20	0.06	0

以上の計算結果より、圧送管路中に未溶解で残存する酸素ガス量はきわめて少なく、管内容積の 99%以上が汚水で占められていることになる。したがって、未溶解酸素ガスの管路の圧損に与える影響も無視できる範囲であると考えられる。

以上の試算は、各サンプリング点での実際の未溶解酸素量を実測した結果ではなく、あくまでも仮定に基づく結果であることを念頭に置く必要がある。

(3) 酸素注入に関する制御指標

酸素注入によって硫化物の抑制を図る場合、酸素注入の制御指標を明らかにすることが重要である。ここでは、硫化物を抑制指標として管路末端での溶存酸素濃度 (DO) および酸化還元電位 (ORP) の値を検討した。

1) 溶存酸素濃度および酸化還元電位

実験系管路の各サンプリング点における溶存酸素濃度および酸化還元電位の測定結果を図-3.4.5および図-3.4.6に示す。図は、硫化物を抑制することができた実験期間と抑制できなかった実験期間に分けて図示した。

酸素注入点以降、溶存酸素濃度は急激に上昇し、200mを越えた地点では概ね 3~7 mg/l 程度の最高値を示した後、管路中間点付近より徐々に減少した。管路出口の溶存酸素濃度と溶存硫化物濃度の関係を検討すると、溶存酸素濃度が認められた実験条件では溶存硫化物が検出されなかったが、溶存酸素濃度がゼロの実験条件では溶存硫化物が検出された。

一方、酸化還元電位の変化を示した図-3.4.6によると、圧送管路入口では-200mV程度であった酸化還元電位が、酸素注入点よりゆるやかに上昇し、管路出口に近づくにつれて低下していく傾向が見られた。

酸化還元電位と管路出口の溶存硫化物濃度を検討すると、酸化還元電位が概ね-100mV以上を維持できた実験条件では溶存硫化物が検出されなかった。一方、管路出口で溶存硫化物が検出された実験条件での酸化還元電位は-200mV以下であった。

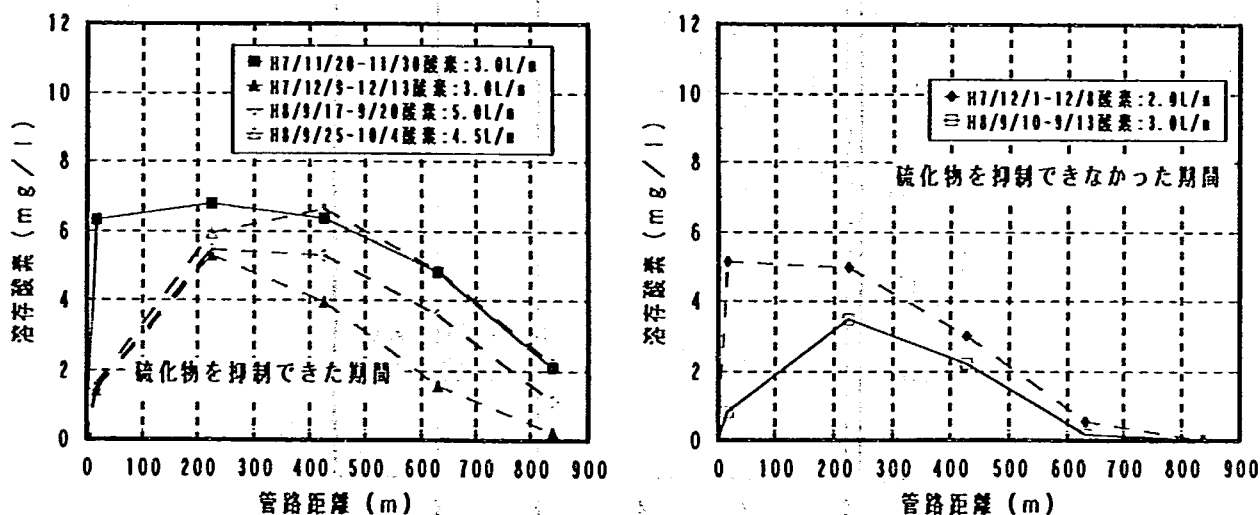


図-3.4.5 管路距離と溶存酸素濃度の変化

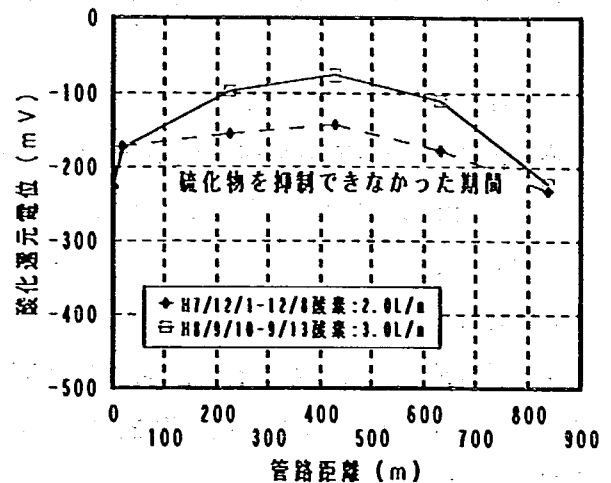
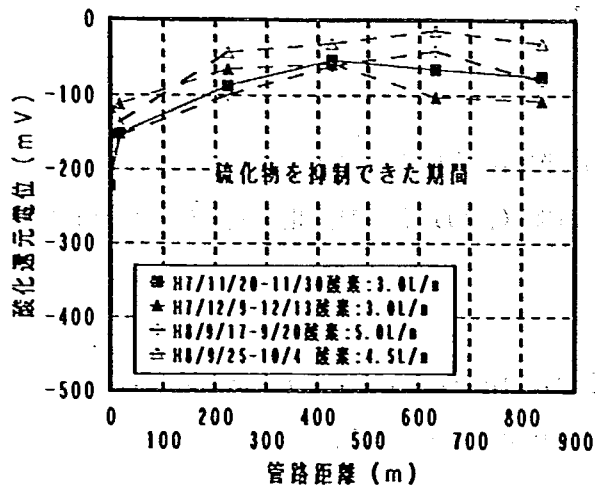


図-3.4.6 管路距離と酸化還元電位の変化

圧送管路出口の溶存酸素濃度、酸化還元電位及び溶存硫化物濃度の関係を図-3.4.7に示す。図から、溶存酸素濃度が 1.0 mg/l 以上であれば溶存硫化物が検出されていないことが確認された。また、酸化還元電位については、 -100 mV 以上で溶存硫化物が検出されていない。これらの傾向は、平成7, 8年度とも同様であった。したがって、圧送管路に酸素を注入して硫化物の生成を抑制できる溶存酸素濃度および酸化還元電位は、管路出口において各々 1.0 mg/l 以上、もしくは -100 mV 以上であると考えられる。この結果は、空気注入手法の結果とも概ね一致している。なお、酸素注入によって硫化物の生成を抑制しようとする場合には、この値を維持できる量の酸素を注入する必要があると考えられる。

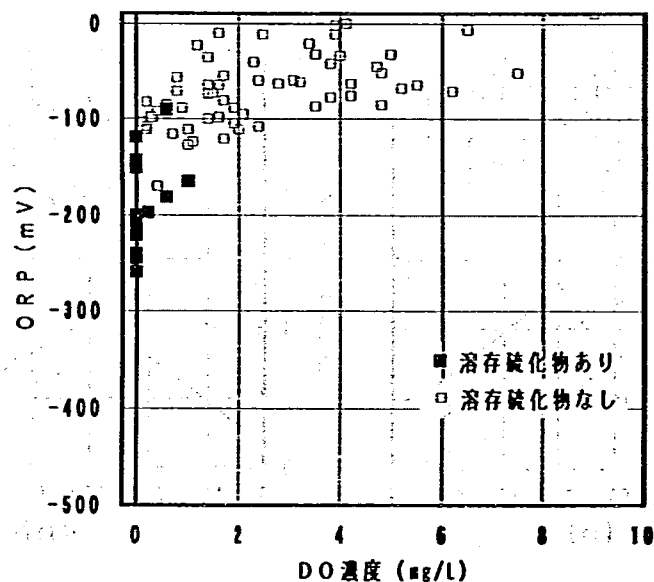


図-3.4.7 溶存酸素濃度およびORPと溶存硫化物濃度の関係

2) 水温と酸素消費速度

圧送管路における酸素消費は主に微生物活動によるものであり、水温の影響を大きく受ける。したがって、硫化物の抑制に必要な酸素注入量を求める場合、温度による影響を加味する必要がある。浮遊微生物による酸素消費速度 (R_r) および生物膜による酸素消費速度 (R_e) に対する水温の影響を検討した結果、温度補正係数 θ は既往調査の値 1.07 とほぼ一致したが、実験を実施した温度範囲が狭いため、明確な相関関係は得られなかった。

(4) 酸素注入時の水理特性

圧送管路へのガスの注入は、管路の圧力損失を増加させるおそれがある。特に、管路が下り勾配であるような場合、管路内にガス溜まりができて圧損を増加させ、送液ポンプの消費電力を増加させたり、既存の管路に適用する場合には、送液ポンプの入替が必要となったりする。圧損の増加は、管路内に残留するガス量が多い場合に生じる。酸素注入による管路の差圧測定結果を汚水流速との関係で図-3.4.8に示した。データは酸素注入時のものと酸素注入を行っていない場合について示した。図より酸素注入時の差圧は、酸素注入なしのデータのばらつきの範囲に入っている。したがって、実験を実施した管路形状においては、酸素注入による圧損の増加はないものと考えられる。

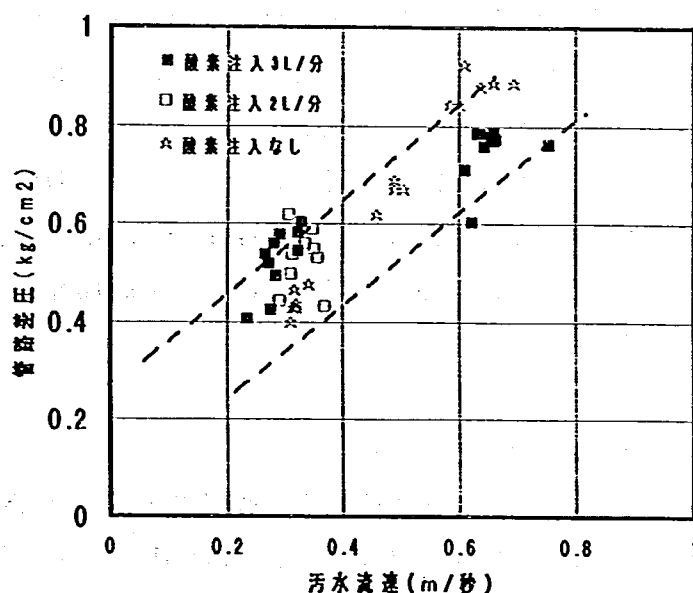


図-3.4.8 汚水流速と管路差圧の関係

3.4.3 経済性の検討

3.3.3章の空気注入手法と同様に実験を行った圧送管路におけるコスト（設置費及び維持管理費）及びその試算条件を示すとともに、我国で採用されている圧送管路事例より平均的な管径・流速の管路条件を設定し、ケーススタディーとして各手法のライフサイクルコスト（LCCとする。）を試算した。但し、この試算結果がその手法の経済性を総合的に示すものではなく、評価法の一例を示したものであることには留意する必要がある。

(1) 実験管路における費用試算

1) 試算条件

実験管路における試算条件を表-3.4.9に示す。なお、注入酸素源は液体酸素（単価：60 kg/円）とした。また、酸素の消費効率実験結果では98.4%以上であったが、設計上の安全をみて98%とした。

表-3.4.9 試算条件

項 目	内 容
管径(D)及び延長	φ100×900 mL
管路形状	ほぼ平坦
流速(流量)	0.6 m/s(407 m ³ /日)
汚水水温	夏季(92日): 25℃, 他季(273日): 19℃

2) コスト試算

酸素注入手法では、注入酸素源として液体酸素を用いる場合には、工事費を除くイニシャルコストはほとんど必要としない。

ランニングコストは、酸素要求量(gO₂/日)により決まる。酸素供給量の計算式を以下に示す。

$$\text{酸素供給量} = [\text{ODr} + \text{ODE} + \text{ODb}] / 0.98$$

$$\text{ODr} = R_r \times (\pi D^2 L / 4) \times 24 \quad R_r = 7.1 \times 1.07^{(1-20)} \text{ mgO}_2 / \ell \cdot \text{時}$$

$$\text{ODE} = R_e \times \pi D L \times 24 \quad R_e = 0.847 \times 1.07^{(1-20)} \text{ gO}_2 / \text{m}^2 \cdot \text{時}$$

$$\text{ODb} = \text{DO} \times \text{汚水流量} \quad \text{DO} = 1 \text{ mg} / \ell$$

以上の結果、夏季の酸素供給量は 10.37 kgO₂/日、他季の酸素供給量は 7.05 kgO₂/日 となる。

したがって、年間の酸素供給量は 2,879 kgO₂/年 となり、ランニングコストは 172,740 円/年 となる。

(2) ケーススタディー

3.3.3章と同様に、平均的な圧送管路を想定して、酸素注入のLCC試算を行った。想定した管路条件は3.3.3章と同じ条件であり、表-3.4.10の通りである。なお、酸素の注入方法としては、コストの面からPSA酸素発生機により行うものとした。

表-3.4.10 想定した管路条件

項 目	内 容
管径及び延長	φ400×4320 mL
管路形状	ほぼ平坦
流速(流量)	1.2 m/s(13029 m ³ /日)
汚水水温	夏季(92日): 25℃, 他季(273日): 19℃

ケーススタディーでは、簡素化のため管路流量は常に一定であり、将来的にも流量変動はないものと仮定した。また、管路内を通水する汚水性状など実験管路と同様とした。さらに、設置工事費およびそれに伴う材料費については、ケースによって異なるため、ここでは試算外とした。

LCCの試算にあたっては、利子率を3%および5%の2ケース、物価上昇率を1%とした。また、メンテナンス費の年上昇率は2%とした。試算結果を表-3.4.11に示す。試算の結果、PSA酸素発生機の標準耐用年数である使用期間20年時点での年平均コストは利子率3%で212万円/年であり、これを単位水量あたりに換算すると0.45円/m³程度となった。

表-3.4.11 LCC試算結果

	利子率	物価上昇率	設備費 (万円)	維持管理費A (万円)	維持管理費B (万円)	年平均コスト (万円)
ケース1	3%	1%	2000	18	52.5	212
ケース2	5%					238

備考 維持管理費Aとはメンテナンス費、維持管理費Bとは電気代を示す。

3.4.4 まとめ

(1) 実験結果

- 1) 汚水流速が 0.3m/秒 及び 0.6 m/秒の条件で、管路流入部配管に平成7年度（水温 18.0～19.4℃）には3.0 Nℓ/分、平成7年度（水温 24.2～25.6℃）には4.5 Nℓ/分の酸素を連続的に注入することによって、硫化物生成を抑制できた。なお、上記条件において管路末端で溶存硫化物濃度は検出されなかった。
- 2) 気液分離器を用いて排ガス量の測定を行い、酸素溶解効率を検討した結果、注入酸素量の98%以上が溶解していることが確認できた。
- 3) 圧送管路内における未溶解酸素量を試算したところ、管路中間点でほぼ70%以上が溶解し、3/4地点では90%が溶解しているものと想定された。
- 4) 生物膜による酸素消費速度（R_e）を溶存酸素濃度の1/2乗に比例すると仮定して試算した結果、0.462～1.614gO₂/m²・時であった。
- 5) 溶存酸素濃度と硫化物濃度の関係を検討した結果、硫化物生成を抑制するのに必要な溶存酸素濃度は1.0mg/ℓ以上であることが確認された。また、硫化物抑制の指標としてのORP値は概ね-100mV以上であり、空気注入手法の結果と概ね一致した。したがって、DOを1.0 mg/ℓ以上維持することによって、ORP値も-100mV以上とすることができる。
- 6) 酸素注入によって管路の差圧が上昇するかどうか検討を行ったが、酸素注入による差圧の上昇は明確に認めることはできなかった。圧損は、汚水流速の影響が大きいものと想定される。
- 7) 実験管路におけるランニングコストは、年間 172,740円と推定される。また、想定管路でLCC計算を行った結果、利子率3%、物価上昇率1%での使用期間20年時点での年平均コストは212万円/年であり、これを単位水量あたりに換算すると 0.45円/m³程度となった。

(2) 酸素注入手法の適用範囲

圧送管路への酸素注入手法の適用範囲は、以下の通りであると考えられる。

1) 地形的にアップダウンのある経路の管路。

供給ガス量が少なく、しかも溶解速度が大きいのでガス溜まりによる管路圧損の増加が少ない。したがって、本手法は地形的にアップダウンのある経路の管路へ適用に適していると考えられる。

2) 管路距離が長距離、水量が多くても適用可能である。

管路距離が長距離、水量が多くなるほど酸素消費量が大きくなる。したがって、極端な場合を除いて酸素溶解力の大きい酸素注入手法は適用可能と考えられる。

3) 既存施設への適用性に優れている。

本手法は管路圧損の増加が少ないので、既存送水ポンプがそのまま使用可能であることから既存施設への適応性に優れていると考えられる。

なお、間欠運転等管路内への酸素の注入がしゃ断されたまま長時間滞留するような管路に適用する場合には、検討を要する。

(参考文献)

1) 米国EPA "Design manual, Odor and corrosion control in sanitary sewerage system and treatment plants" (1985)

(日本語版: EPA設計マニュアル「下水道施設の臭気と腐食対策」, 日本下水道事業団業務普及協会, 1989)

2) Boon, A. G et al "Formation of sulphide in rising main sewers and its prevention by injection of oxygen" Prog. Water Tech. Pergamon Press (1975)

3) Boon, A. G "Septicity in sewers: Causes, consequences and containment" J. IWEM, 6, Feb. 79-90 (1992)

4) Jes la Cour Jansen et al "Removal of soluble substrates in fixed films" Wat. Sci. Tech. 17. 1-4 (1984)

3.5 硝酸塩注入手法

3.5.1 硝酸塩注入手法の概要

(1) 硝酸塩注入手法のメカニズム

硝酸塩注入による硫化物生成抑制は、微生物が酸素を利用する際の酸素の形態による利用順位の差を利用したものである。すなわち、まず分子状酸素が利用され、次に硝酸イオンの酸素、そして硫酸イオンの酸素が利用される。分子状酸素や硝酸イオンの酸素が無い状態では、硫酸塩還元菌により硫酸イオンが還元されて硫化物が生成する。

一方、硝酸塩を添加した場合、硝酸イオンの酸素が利用され硫酸イオンは利用されず、硫化物が生成しない。(図-3.5.1)

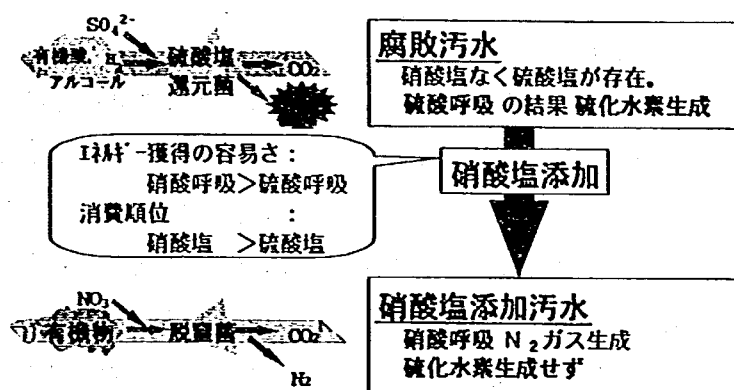


図-3.5.1 メカニズム

(2) 硝酸塩注入手法の特徴

硝酸塩は、様々な形態の管路に対応可能な、微生物の活動を利用した安全性の高い手法と特徴づけられる。硝酸塩水和物は、農業用肥料としても広く用いられている安全性の高い薬品である。硝酸塩水和物自体は弱い酸化剤であるが、危険物指定を受けず、塩化第二鉄や過酸化水素等の酸化剤と比較した場合、取り扱い上の危険性や腐食性は大幅に低い。

硝酸塩注入手法は微生物の特性を利用して硫化物生成を防止する手法であり、酸素や空気注入手法と同様のメカニズムと推定される。硝酸塩が酸素や空気と異なる点は注入する際の形態に起因し、液体状で注入できるために、任意の量あるいは高濃度の酸素原子を汚水に添加できる点である。高濃度の添加が可能となれば、これまで処理が困難とされてきた滞留時間の長いケースにおいても対応が可能となる。また、液体状で注入した場合、ガス状で注入する空気や酸素注入手法に比べ圧力損失も少なく、圧送ポンプの能力を増強する必要もない。すなわち、既存圧送管路に適用する場合でも、特に施設を改造せず、薬注ポンプとタンクを設置すれば容易に注入が可能となる。

(3) 既往知見

硫化物生成防止対策としての硝酸塩注入手法については、EPAのマニュアル¹⁾にも記載されているほか、最近では、硝酸塩を適用した際の処理場での影響に関する報告^{2) 3)}がなされている。しかし、これらの文献では、硝酸塩の消費速度や薬注制御手法に関する十分な検討はなされていない。すなわち、硝酸塩注入手法に関して圧送管路への適用指針のようなものは整理されていないのが現状である。

そこで、本研究では、次の3項目を目的とした。

- ・硝酸塩注入による硫化物生成抑制効果および硫化物除去効果の確認。
- ・硝酸塩の消費速度と各種水質因子の関係確認
- ・硝酸塩注入量の自動制御方法の検討

(4) 実験方法

実験は、全長1800mの実験管路を900mの2系列に分けた並列配管で行った。本報告では、硝酸塩の注入を行う系列を実験系、硝酸塩の注入を行わない系列を対照系と呼ぶ。なお、硫化物除去に関する実験については、1800mを1系列とする直列配管として実験管路を用いた。汚水流速は、0.6 m/sec と 0.3 m/sec の2条件で実施した。硝酸塩としては、硝酸態窒素濃度として約8.5%を含有する硝酸塩水溶液を用い、電磁定量ポンプにより、実験系管路入り口に設けた注入点より注入した。サンプリングは、送水される汚水を追跡するように行った。なお、サンプリング場所は、実験系がS0, S2, S3, S4, S5の5箇所、対照系では、R3, R5の2箇所とした。

各サンプリング場所で採取した汚水について、表-3.5.1に示す分析を実施した。

表-3.5.1 汚水サンプルの分析項目

分析項目	分析場所	分析頻度	分析方法
温度	サンプリング地点	全サンプル	携帯pH・温度計
pH	サンプリング地点	全サンプル	携帯pH・温度計
酸化還元電位(ORP)	現場ブイ	全サンプル	携帯ORP計
溶存酸素濃度(DO)	サンプリング地点	S0	携帯DO計
全硫化物濃度	現場ブイ	全サンプル	検知管にて測定 (pH酸性で $N_2H_4^{+}$ -ジ)
溶存硫化物濃度	現場ブイ	全サンプル	検知管にて測定 (pH中性で $N_2H_4^{+}$ -ジ)
硫酸イオン濃度	持ち帰り	6~9サンプル/日	イオンクロマトグラフ
全COD _{Cr}	現場ブイ	3サンプル/日	水質分析計
溶解性COD _{Cr}	現場ブイ	3サンプル/日	水質分析計
硝酸イオン濃度	現場ブイ	全サンプル	簡易分析キット
亜硝酸イオン濃度	現場ブイ	全サンプル	簡易分析キット

3.5.2 効果確認実験

(1) 効果確認実験

1) 実験時の汚水性状

実験期間中における流入汚水の水質分析結果の平均値を表-3.5.2に示す。

汚水流速や実験管路の配管方法により、嫌気性調整槽内での汚水の滞留時間が異なり、汚水の性状も変化する。表には流速 0.6 m/secで実験をしたときの水質を示した。この際の滞留時間は、1.5時間程度であった。また、一月～二月と七月を比較すると、七月は水温が約10℃ほど高いだけでなく、腐敗も進行しており、ORPは低く、硫化物濃度は高濃度を示した。

表-3.5.2 流入汚水の平均水質

項目		並列配管		直列配管	
		七月	一月～二月	七月	一月～二月
水温	(°C)	24.45	16.1	26.4	16.5
pH	(-)	7.20	7.47	7.12	7.32
ORP	(mV)	-200	9	-245	-151
全硫化物	(mg-S/l)	0.79	0	1.57	0.29
溶存硫化物	(mg-S/l)	0.54	0	1.18	0.11
硫酸イオン	(mg/l)	34.7	51.2	30.4	51.8
全COD _{Cr}	(mg-O ₂ /l)	519	387	370	389
溶解性COD _{Cr}	(mg-O ₂ /l)	127	128	95	130

2) 連続運転時の硫化物抑制効果

圧送管路を900mの2系列として用い、流速を0.6 m/secとした時の硝酸塩注入による硫化物生成抑制効果を調べた。

その一例を図-3.5.2に示す。

各計測地点での硝酸塩濃度と溶存硫化物濃度を示しており、硝酸塩濃度は管路出口に向かうほど大きく減少した。一方、溶存硫化物濃度は、対照系で増加傾向を示したが、硝酸塩を注入した実験系では増加せず、わずかではあるがS0で既に検出されていた溶存硫化物も除去された。

本実験期間中の平均硝酸塩消費量を図-3.5.3に示す。

硝酸塩消費量は、初期注入濃度から管路出口(S5)における硝酸塩濃度を

除して求めた。流速0.6 m/secの時で比較した場合、一月～二月では、七月の8.9 mg-N/lに対し半分以下の3.7 mg-N/lであり、硝酸塩の消費は季節で大きく異なることが明らかとなった。

硝酸塩注入による水質の変化を調査した結果を表-3.5.3に示す。この結果は七月に流速0.6m/secで汚水を流した時の管路出口(R5, S5)における水質を比較したものである。硝酸塩の注入により、硫化物の減少のほか、pHおよびORPの上昇やCODの低下が認められた。CODが低下している

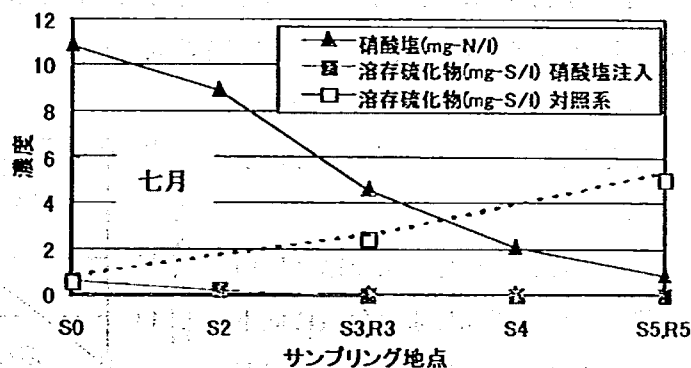


図-3.5.2 硝酸塩注入による硫化物生成抑制効果

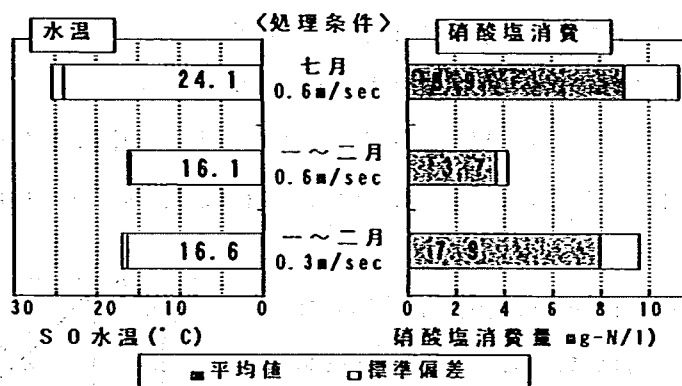


図-3.5.3 硝酸塩消費量

ことから、硝酸塩の注入により処理場への負荷低減も期待できることが分かった。(図-3.5.4)

表-3.5.3 硝酸塩注入による出口水質変化

項目		対照系との対比
pH	(-)	△ 0.3
ORP	(mV)	△ 140
全硫化物	(mg-S/l)	▲ 4.9
溶存硫化物	(mg-S/l)	▲ 4.3
硫酸イオン	(mg/l)	△ 4.2
全COD _{cr}	(mg-O ₂ /l)	▲ 44
溶解性COD _{cr}	(mg-O ₂ /l)	▲ 20

△:増加 ▲:減少

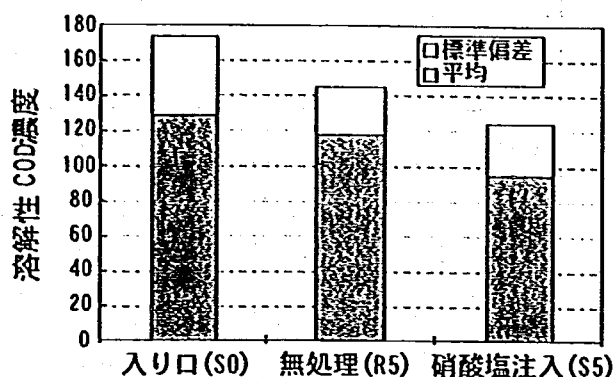


図-3.5.4 硝酸塩注入による溶解性CODの低下

3) 硫化物除去効果

硝酸塩注入による硫化物除去効果を確認するため、硝酸塩注入前の硫化物濃度を増加させた実験を実施した。実験方法は、対照系の管が上流となるように2本の圧送管路を直列にし、対照系で硫化物を生成させ、並列時と同一地点から硝酸塩を注入した。

図-3.5.5に、溶存硫化物濃度と硫酸イオン濃度の各サンプリング地点での濃度を示す。

溶存硫化物は、薬注地点まで徐々に増加した後、硝酸塩添加により急激に低下する。硝酸塩注入後の汚水が管内に滞留する時間は50分程度であり、その間に溶存硫化物は完全に除去された。この結果より、硝酸塩は、既に硫化物が生成して

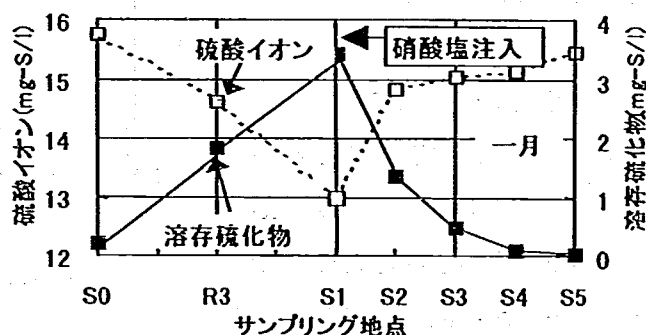


図-3.5.5 硫化物除去効果 流速0.3m/sec 管路長:1800m

いる汚水にも適用できる事が分かった。なお、図中硫酸イオン濃度と溶存硫化物濃度が全く反対の挙動を示していることから、溶存硫化物は硝酸塩添加により硫酸イオンまで酸化されたものと思われる。

4) 間欠運転時の硫化水素抑制効果

圧送管路は、ポンプが一般的に間欠運転となることから、送水停止時の硫化物生成抑制効果および硝酸塩濃度の変化を確認した。実験時は管路を並列とし、所定の硝酸塩注入率で送水された汚水が、圧送管路を通過した時点で送水を停止し

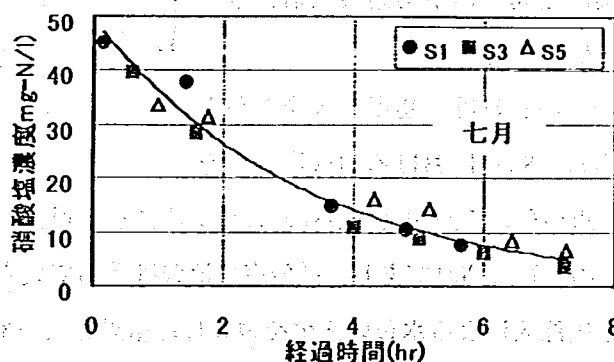


図-3.5.6 送水停止時の硝酸塩濃度の推移

た。送水停止後、経時的にサンプリングを行い、硫化物濃度および硝酸塩濃度を測定した。溶存硫化物濃度は実験開始直後を除き、本実験中ほぼ安定して 0.00 mg-S/l であった。一方、硝酸塩濃度は滞留時間とともに緩やかに低下した。(図-3.5.6)

(2) 硝酸塩消費速度について

1) 硝酸塩消費量に関する微生物の寄与

硝酸塩消費は、管壁に付着した生物膜およびスラッジ中の微生物と汚水中に浮遊している微生物により行われていると考え、浮遊微生物に由来する硝酸塩消費量や硫化物生成量を独立して測定することにより各々の微生物の寄与率を調査した。

浮遊微生物に由来する硝酸塩消費量および硫化物生成量は、樹脂製密閉容器(容量:0.95 l)に硝酸塩が注入された汚水を採取し、経時的に硝酸塩濃度および硫化物濃度を計測することにより調べた。

硝酸塩消費に関する実験結果を表-3.5.4

に示すが、既存硫化物が少ない場合の硝酸塩の減少速度は、1.2~2.2 mg-N/l・h であった。これは、同日、実験施設を用いた実験結果の約10~12%に相当し、硝酸塩の大半は、生物

表-3.5.4 浮遊微生物による硝酸塩消費

	硝酸塩減少量(mg-N/l・h)	
	S ² <0.1mg-S/l	S ² ≥0.1mg-S/l
七月	2.2	0.5
一~二月	1.2	0.8

膜やスラッジ中の微生物により消費されていることが分かった。これより、一定容積当たりの生物膜量は管径が大きいほど少なくなるため、硝酸塩消費量も管径が大きくなるほど少なくなるものと推定した。実験管路の内径は、100 mm であるが、内径 D mm の管に変更した場合、一定容積当たりの生物膜量は、100/D になる。故に、硝酸塩必要添加率は、100 mm の時を100とした場合、内径 D mm の時には、下式から求められるのではないかと推定する。

$$100 \times 0.1 + 100 \times 0.9 \times (100/D)$$

(浮遊微生物分) (生物膜分) (管径の比)

2) 硝酸塩消費量と水質の関係

硝酸塩の消費速度に影響を与える水質因子について水質データをもとに解析を実施した。

各水質測定結果と硝酸塩消費量(添加濃度と出口濃度の差)との関係を解析した結果、水温、溶存硫化物濃度および酸化還元電位において良好な相関関係が認められた。

図-3.5.7に流入水水温と硝酸塩消費量の関係を示す。

16℃前後のデータは一月~二月に採取したデータであり、20℃以上のデータは七月に採

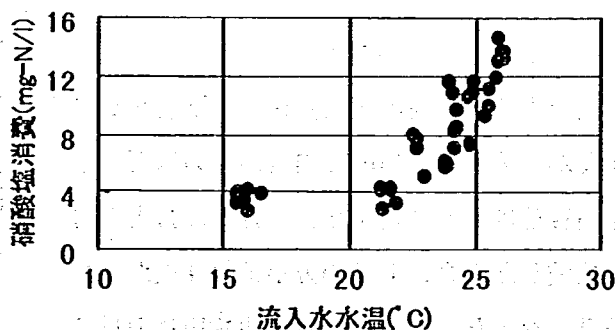


図-3.5.7 硝酸塩消費と水温の関係

取のデータである。水温が22℃以上では硝酸塩消費量はほぼ比例関係にあるが、16℃前後の時と22℃を比較した場合、ほとんど硝酸塩消費濃度に差は認められない。これは、七月と一月～二月で微生物活動に影響する有機酸濃度など水温以外の水質に差が生じているものと思われる。

流入水中の溶存硫化物濃度と硝酸塩消費量との関係を図-3.5.8に示す。

一月～二月には流入水中に溶存硫化物が検出されなかったため、七月のデータのみを用いている。図からもわかるように、硝酸塩消費量と流入水中溶存硫化物濃度は非常によい相関を示した。これは、硫酸塩還元菌と硝酸塩を消費する脱窒菌の生育環境が類似しているためであると推定した。

流入水中のORPと硝酸塩消費濃度との関係を図-3.5.9に示す。

先の溶存硫化物濃度と反対に負の相関を示している。溶存硫化物濃度もORPもともに汚水の腐敗状況を示すものであることから、硝酸塩は腐敗の進んだ硫化物を生成しやすい汚水ほど消費されやすいものと判断した。

以上から、水温、溶存硫化物濃度そしてORPなどを薬注制御に用いれば、水質変動に対応した硝酸塩の注入が可能と考えた。

3) 硝酸塩消費速度と硝酸塩濃度

次に、硝酸塩消費速度と添加硝酸塩濃度の関係について解析を行った。ここで、硝酸塩消費速度は、隣り合う2つのサンプリング地点間の硝酸塩濃度差をサンプリング地点間の滞留時間で除して求めた。こうして求めた消費速度は、生物膜での消費と浮遊微生物による消費をあわせた速度である。なお、硝酸塩消費速度に対応する硝酸塩濃度は、2つのサンプリング地点における硝酸塩濃度の中間値を用いた。

結果を図-3.5.10に示す。

硝酸塩濃度と硝酸塩消費速度には明らかに相関が認められ、硝酸塩濃度が高いほど硝酸塩消費速度も速い。また、一月～二月と七月を比較した場合、七月の方が消費速度が速い結果となった。Jansenらは、生物膜における硝酸塩消費速度 (y) は、硝酸塩濃度 (x)

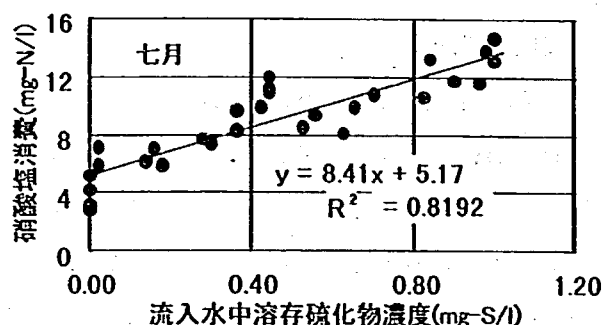


図-3.5.8 硝酸塩消費と溶存硫化物濃度

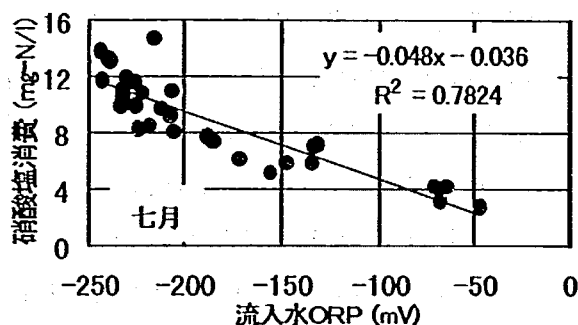


図-3.5.9 硝酸塩消費とORP

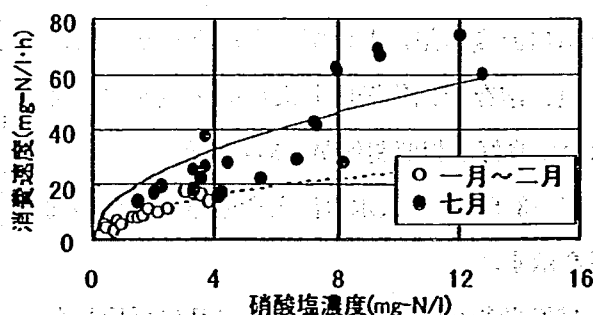


図-3.5.10 硝酸塩濃度と硝酸塩消費速度

の0.5乗に比例すると報告⁴⁾している。本実験結果では浮遊微生物による硝酸塩消費も含まれているが、本実験結果に先の考えを当てはめると、流速 0.6m/secの条件の時、七月： $y=16.3x^{0.5}$ 、一月～二月： $y=7.8x^{0.5}$ の近似式をそれぞれ得ることができる。温度補正係数として1.07を用いて温度補正すると、七月は水温がおよそ10℃高いことから、七月の硝酸塩消費速度係数は、一月～二月の7.8に対し二倍の15.6となり、七月の実験から得られた係数16.3に近い値となった。なお、今回の実験では最適な温度補正方法についての結論はでていない。

図-3.5.10の七月の試験結果から求めた近似曲線と実測値の相関はあまり高くない($r^2=0.63$)。これは、七月の天候が一月に比べ不順であり、消費速度に影響する水温等の変動が大きかったことが原因と推定される。なお、浮遊微生物による消費を内包していることが影響している可能性もあったため、生物膜による硝酸塩消費速度を全消費速度から浮遊微生物による消費量を除外することにより求めた。この際、浮遊微生物による消費量は、表-3.5.4の数値(一月～二月：1.2、七月：2.2)を用いた。

結果を図-3.5.11に示すが、七月の試験結果からもとめた近似曲線と実測値の相関は改善されず、浮遊微生物による消費を内包している事が主たる原因ではないと判断した。ちなみにこのとき得られた近似式は流速 0.6 m/secの条件の時、七月： $y=0.39x^{0.5}$ ($r^2=0.60$)、一月～二月： $y=0.17x^{0.5}$ ($r^2=0.76$)であった。

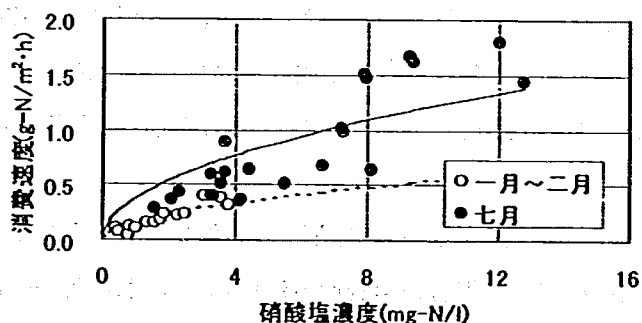


図-3.5.11 生物膜表面積あたりの消費速度

4) 硝酸塩消費速度と送水速度

送水速度を変更した場合の硝酸塩濃度と硝酸塩消費速度の関係を図-3.5.12に示す。

流速が遅いほど硝酸塩消費速度は、低くなる傾向にあり、送水停止時は送水時と比較して、硝酸塩濃度が高いにもかかわらず硝酸塩消費速度は大幅に低い。これは、汚水が静止状態であるために、硝酸塩が生物膜に拡散する速度が律速になっていることによるものと考えられる。停止時の消費速度が大幅に低いことから、下水の管内滞留時間が同一であっても、間欠運転のために停止時間を含む場合と連続運転の場合では、連続運転の場合の方が多くの硝酸塩を必要とするものと推定された。

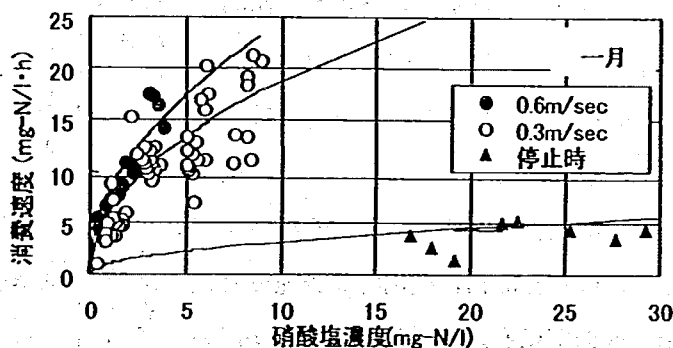


図-3.5.12 硝酸塩消費速度と汚水流速

5) 硝酸塩消費速度と注入点

本実験は、2本の実験管路を直列にし、前半で硫化物を生成させ、硝酸塩の添加場所を管路総延長のほぼ中間として行った。硝酸塩注入前の汚水中の硫化物濃度は、これまでの注入試験（並列配管、900mを処理）と異なり、大幅に高くなった（4 mg-S/l以上）。この時の硝酸塩濃度と硝酸塩消費速度の関係を図-3.5.13に示す。

その結果、硝酸塩消費速度と硝酸塩濃度の関係は、既存硫化物濃度が高い中間注入でも、入り口注入の場合とほとんど変わらない結果となった。本結果は、先の流入水中の硫化物濃度が高いほど硝酸塩消費量も多いという結果（図-3.5.8）に矛盾しているように思われるが、これ

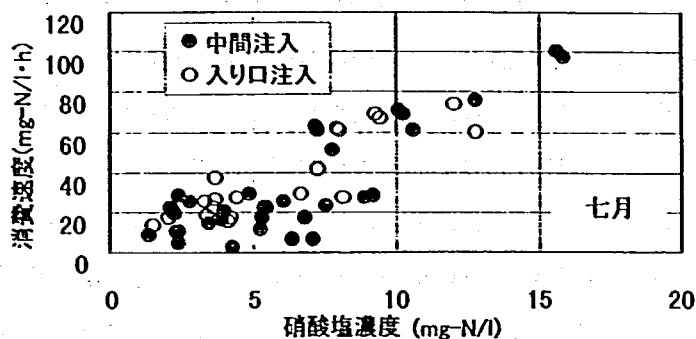


図- 3.5.13 硝酸塩消費速度と既存硫化物濃度

は、水質の差によるものと考えられる。すなわち、中間注入では硝酸塩注入前の硫化物生成の段階で有機酸等の易分解性のBOD成分がかなり消費されている可能性が高い。易分解性の有機物は硝酸塩消費においても必要であり、この易分解性有機物濃度の低下により硝酸塩消費速度が低下したものと推定した。

以上の結果から、硝酸塩を既に硫化物の発生している管路の途中、たとえば中間地点で添加する手法を採用した場合、消費速度は変わらず対象管路長が半減するため、硝酸塩注入率は管路入り口で注入する場合に比べ削減できるものと推定された。

(3) 硝酸塩添加による硫化物除去速度

上記のように、硝酸塩注入手法は、注入点を圧送管路入り口ではなく途中とすることにより経済的な手法となることが明らかになった。しかし、実際の適用にあたっては、既存硫化物を管路出口までに確実に除去する必要がある。このため、硝酸塩添加による硫化物除去速度に関する解析を実施した。図-3.5.14に硫化物除去速度と硫化物濃度の関係を示す。硫化物濃度が高いほど硫化物除去速度は大きくなり、非常に良好な相関を示した。なお、硝酸塩濃度との間には明確な相関は認められなかった。

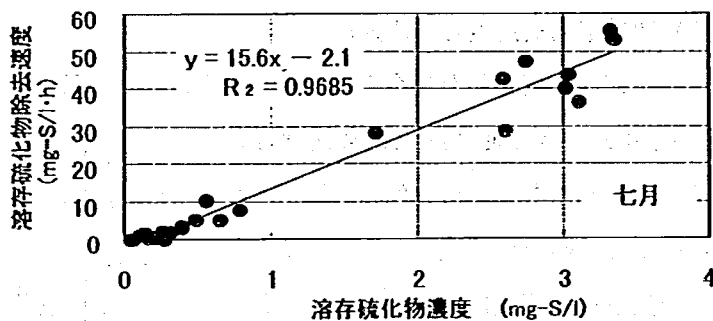


図- 3.5.14 硫化物減少速度と硫化物濃度の関係

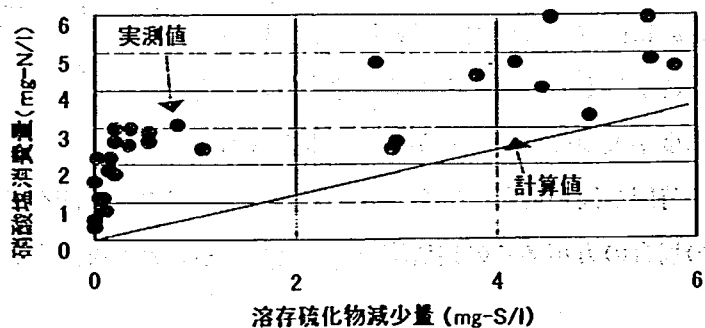
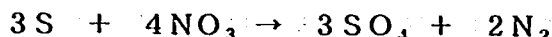


図- 3.5.15 硝酸塩必要濃度の実測値と計算値

図-3.5.15に、硝酸塩消費量実測値と硫化物濃度の減少量から計算した必要硝酸塩

濃度の関係を示す。

ここで、除去された硫化物は、全て硫酸塩まで酸化されたものとし、必要硝酸塩量を算出した。



その結果、溶存硫化物減少量（除去された量）に比例して硝酸塩消費量も増加している。ただし、硫化物減少量が多い場合、実測値と計算値の差が小さいケースもあり、硝酸塩が硫化物酸化に優先的に用いられる可能性もある。

3.5.3 注入制御手法

常に最適な量の硝酸塩を添加することが、硝酸塩注入手法をより経済的な手法と位置づけるうえで必須条件である。本観点から硝酸塩注入制御手法に関する検討を行った。

(1) 制御要因について

1) 酸化還元電位（ORP）による制御の可能性

硝酸塩の制御手法の一つとして圧送管路出口での酸化還元電位（ORP）より制御する手法を検討した。

図-3.5.16に圧送管路出口における残留硝酸塩濃度とORPの関係を示す。

図中の■は、溶存硫化物が検出されたことを示しているが、確実に溶存硫化物が検出されないのは、酸化還元電位が概

ね -150 mV以上の時であった。-140mVで検出されたケース（1ケース）もあったため、安全側をみて硝酸塩が1~2 mg-N/l以上残留しているのが望ましい。

本結果より、出口硝酸塩濃度やORP値は、薬注制御因子となり得ると判断したが、硝酸塩濃度の計測方法や制御への反映方法など今後検討しなくてはならない課題も多い。

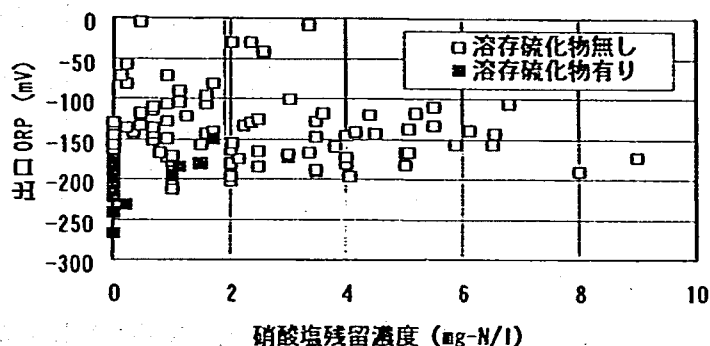


図-3.5.16 出口ORPと硝酸塩濃度

2) 流入水中の溶存硫化物濃度と調整槽内の気中硫化水素濃度による制御の可能性

先に、管路入り口(S0)における溶存硫化物濃度が、硝酸塩消費量と相関関係にある

(図-3.5.9参照) ことを示した。しかし、

汚水中の硫化物濃度を連続して計測でき、

かつメンテナンス頻度の少ない手法が無い

ため、管路入り口における溶存硫化物濃度

を硝酸塩注入率の制御因子として適用でき

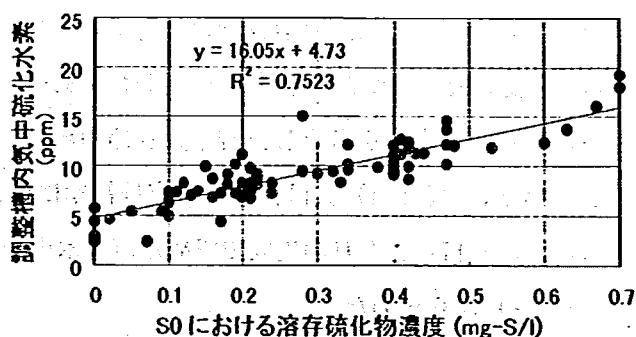


図-3.5.17 水中硫化物濃度と気中硫化水素濃度

ない。そこで、嫌気性調整槽内の気中硫化水素濃度を代用することを検討した。

まず、管路入り口(S0)の溶存硫化物濃度および調整槽気中硫化水素濃度の同時刻データを用いて、これらの相関関係を確認した。図-3.5.17に結果を示すが、算出された相関係数 (R^2) は0.75であり、比較的高い相関を示した。これより、気中硫化水素を硫化物濃度の代わりに用いることは可能と判断した。本実験では、比較的密閉された空間である調整槽中で気中硫化水素濃度を計測したために良好な相関がとれた可能性があり、ポンプ井が開放形の処理場に適用する場合には、硫化水素ガスセンサーの設置位置を考慮する必要がある。

(2) 気中硫化水素濃度による薬注制御

調整槽内の気中硫化水素濃度を硝酸塩注入制御因子として用い、薬注制御を実施した。

1) 実験条件

①実験期間：平成8年11月の1ヶ月間

②水 質：表-3.5.5 参照

表-3.5.5 実験時の流入下水水質

水質項目	水温 (℃)	溶存硫化物 (mg-S/l)	ORP (mV)
平均値	20.9	0.29	-118
標準偏差	0.7	0.17	41

2) 実験結果

硝酸塩の注入は、硫化物生成を防止するために必要な流量比例分に、硫化物除去に必要な硫化水素比例分を追加する形式で制御を実施した。

$$\text{注入量} = \text{流量比例分} + \text{硫化水素比例分}$$

(硫化物生成防止) (硫化物除去)

なお、各硝酸塩注入量は、以下の考えに基づいて概略決定した。流量比例分の注入量は、水温の影響を受けるものと考え、試験時の水温が一月～二月と七月の平均値よりも高めであったことから、一月～二月と七月の硝酸塩消費量の平均値より多少高めの 6.8 mg-N/l とした。一方、硫化水素比例分は、必要硝酸塩濃度を気中硫化水素濃度から求める (3.5.1) 式の気中硫化水素濃度の係数から求め、実験には、安全率を考慮し、若干大きめの数値である気中硫化水素濃度 1 ppm あたり 0.6 mg-N/l を用いた。(3.5.1) 式は、本試験実施初期に求めた水中硫化水素濃度と気中硫化水素濃度の回帰式 (図-3.5.17) と七月の実験で求めた流入水中の溶存硫化物濃度と硝酸塩消費量に関する回帰式 (図-3.5.8) から求めた。

$$C = 0.52 \times G + 2.70 \dots\dots (3.5.1)$$

C : 硝酸塩必要量 (mg-N/l) 、G : 気中硫化水素濃度 (ppm)

図-3.5.18に実施例を示す。

実験管路では、硝酸塩を流量比例注入した場合、実験系出口(S5)における硝酸塩濃度が、朝から夕方にかけて減少していく傾向が認められた。この傾向は、硫化水素濃度の変動にあわせ薬注量を補正する事により緩和され、管路出口の硝酸塩残留濃度は明らかに安定し、硝酸塩注入率は流量比例時に比べ大きく変化し、夕方に向かうほど高くなった。

同一条件での硝酸塩注入率の推移を図-3.5.19に示す。

本制御により、硫化水素濃度の変動を加味しない単純な流量比例制御と比較し、薬剤使用量を15%程度低減できることが分かった。なお、単純な流量比例時の薬剤使用量は、16時における硫化水素補正時の注入率で常時推移するものとして求めた。

以上のように、気中硫化水素濃度は、薬注制御因子として有効であることが分かった。

しかし、まだ管路出口での残留硝酸塩濃度の推移には、夕方にかけて下がる傾向が認められていた。そこで、硫化水素係数(硫化水素 1 ppm 当たりの硝酸塩添加率増分)を変更し、パソコン上でシミュレーションを実施したところ、硫化水素係数を 1.0 mg-N/l・ppmとした場合、残留硝酸塩濃度のバラツキを最も少なくできる事が分

かった(図-3.5.20)。なお、シミュレーションの結果求めた最適係数と本実験で設定した係数(0.6 mg-N/l・ppm)が一致しない理由は分かっておらず、今後の課題となっている。

また、流量比例分は、仮に硫化水素係数として1.0 mg-N/l・ppmを用いた場合、先の 6.8 mg-N/lでは、過剰注入となり不適切である。この原因は、算出に用いた七月の硝酸塩消費量が流入水中に溶存硫化物を含む状態で求めた値であり、硫化物除去により消費される分も含んでいたためと考えられる。

ちなみに、七月の実験で求めた流入水中の溶存硫化物濃度と硝酸塩消費量に関する回帰式(図-

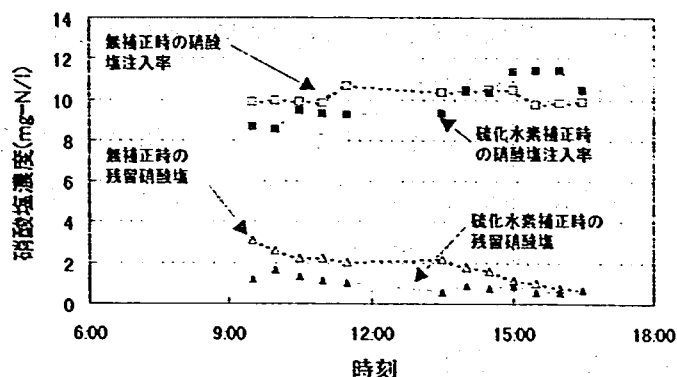


図-3.5.18 硫化水素補正注入結果

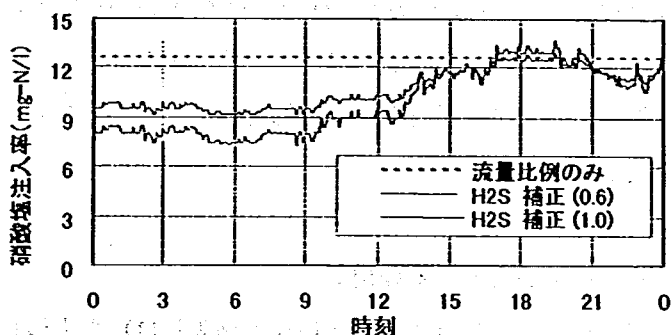


図-3.5.19 硝酸塩必要注入率推算結果

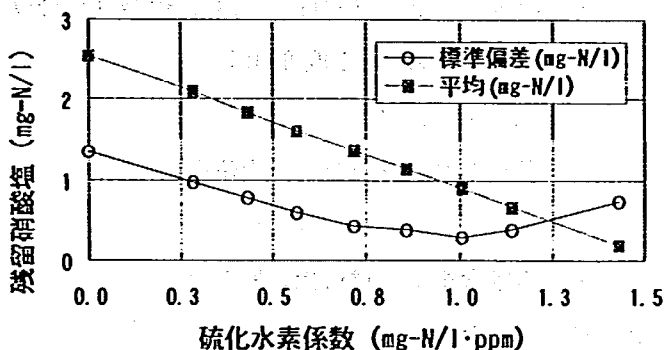


図-3.5.20 最適硫化水素係数

3.5.8) の定数部分 5.17 mg-N/l を用いて水温の差を考慮した場合、流量比例分は約 4.7 mg-N/l と算出される。

なお、硫化水素係数として $1.0 \text{ mg-N/l} \cdot \text{ppm}$ を用い、16時における硝酸塩のトータル注入量を、先の硫化水素係数 0.6 で実施した時と同一とした場合、薬剤使用量は、流量比例時に比べおよそ20%削減できると試算された。

調整槽内硫化水素を用いた制御は、処理コスト低減に有効と考えられたが、硫化水素係数の設定方法は、現状では試行錯誤を繰り返し、場所、水質に適した係数を決めていかざるを得ず、設定手法の確立が今後の課題である。

3.5.4 経済性の検討

経済性の検討では、まず実験を行った圧送管路におけるコスト（設置費及び維持管理費）及びその算定条件等を示すとともに、わが国で採用されている圧送管路事例より平均的な管径・流速の管路条件を設定し、ケーススタディーとして各手法のライフサイクルコスト（以下、LCCとする。）を試算した。但し、この試算結果がその手法の経済性を総合的に示すものではなく、評価法の一例を示したものであることには留意する必要がある。

(1) 実験管路における費用算定

以下に、本実験（注入点：圧送管路入り口）を実施した際の処理コスト試算結果を示す。

1) 試算条件

- ・ 管路条件：管径 100 mm × 管路長 900 m
- ・ 汚水流速： 0.6 m/sec
- ・ 温度：夏季（92日） 25°C 、他季（273日） 19°C

2) イニシャルコスト：100,000円

- ・ 電磁定量ポンプ $80,000 \text{ 円/台}$
- ・ 貯留タンク（既存コンテナ使用） 0 円/基
- ・ 配管（ブレードホース他） $20,000 \text{ 円/式}$
- ・ 工事は含まず。材料代のみ

3) ランニングコスト

① 薬剤コスト

望ましくは、浮遊微生物による硝酸塩消費と生物膜による硝酸塩消費を分別してコストを算出するべきであるが、浮遊微生物による硝酸塩消費量の変動が激しく、厳密に浮遊微生物による消費量を算出するにはより多くのデータを採取する必要があると考えられた。このため、簡易的に浮遊微生物と生物膜による硝酸塩消費速度 ($dc/dl : \text{mg-N/l} \cdot \text{h}$) が硝酸塩濃度の 0.5 乗に比例すると仮定し、

下記条件にて求めた。

$$dc/dt = A \times 1.07^{(t-15)} \cdot c^{0.5} \quad \text{積分すると、} \quad c = (A \times 1.07^{(t-15)} \times T)^{2/4}$$

A : 硝酸塩速度係数、T : 滞留時間 (h)、c : 硝酸塩消費濃度 (mg-N/l)

$$C = ((0.1 + 0.9 \times 100/D) \times A \times 1.07^{(t-15)} \times L/S)^2 / 4 \times 407 \times 0.12 / 0.085$$

C : 薬剤コスト (円/日)、D : 管径 (mm)、L : 管路長 (m)、S : 汚水流速 (m/h)

A : 硝酸塩速度係数 (夏季 : 8.57、他季 : 7.24)、t : 温度 (夏季 : 25℃、他季 : 19℃)

薬剤単価 : 0.12 円/Ton (平成9年3月現在)、汚水量 : 407 m³/日、硝酸態窒素濃度 : 8.5%

上式より薬剤コストを算出した結果、以下の通りとなる。

夏季 : C=7,087.80 円/日、他季 : C=2,246.06 円/日

したがって、年間の薬剤コストは、1,265,252 円/年 となる。

②ポンプの電力費

ポンプの使用電力 (0.02kWh) を基に下式により求めた。

$$[(11.05 \text{ 円/kWh} \times 24 \text{ Hr} \times 92 \text{ 日}) + (10.05 \text{ 円/kWh} \times 24 \text{ Hr} \times 273 \text{ 日})] \times 0.02 \text{ kWh} = 1,805 \text{ 円/年}$$

したがって、年間のポンプの電力費は、1,805 円/年 となる。

上記より、実験管路における年間の総費用は、1,267,057 円/年 となった。

なお、本試算は、あくまでも実験管路において管路入り口で注入した場合の結果であり、3.5.2章の(3)で示したように硝酸塩注入手法は既に生成した硫化水素を効率的に除去できるため、圧送管路出口で硫化水素をゼロとする事に主眼をおいた管路途中での薬注が経済的に有利であり望ましい。この手法によれば、管路の長短や管路のアップダウンによって生ずる処理コストの変動は少なくなる。

また、硝酸塩注入手法は、硫化物生成量の日変動、天候による変動等を考慮し、3.5.3章で示した注入制御を行うことで大幅にコストダウンを計ることが可能である。

さらに、管径が実験施設よりも大きく、硝酸塩消費速度の遅い送水停止期間のある間欠運転を実施している実際の圧送管路では、上記の試算結果よりもかなり低コストとなる。

(2) ケーススタディー

3.3.3章および3.4.3章と同様に平均的な圧送管路を想定し、硝酸塩注入手法のLCCを試算した⁹⁾。

なお、本試算条件として管路の中間より薬剤を注入するものとし、その時のコスト低減率を50%として試算した。

想定した管路条件は、3.3.3章および3.4.3章と同一であり、表-3.5.6の通りである。

表-3.5.6 想定した管路条件

項 目	内 容
管径及び延長	φ400×4320m L
管路形状	ほぼ平坦
流速（流量）	1.2 m/sec (13029 m ³ /日)
汚水水温	夏季(92日)：25℃、他季(273日)：19℃

ケーススタディーでは、簡素化のため管路流量は常に一定であり、将来的にも流量変動は無いものと仮定した。なお、薬剤の使用量増加から注入ポンプは4台使用し、薬剤単価は100円/kgとした。

また、LCCの試算にあたっては、利子率を3%および5%の2ケース、物価上昇率を1%とした。

試算結果を表-3.5.7に示す。試算の結果、ポンプの標準耐用年数である使用期間20年時点での年平均コストは1,141.9万円/年であり、単位水量あたりに換算すると2.4円/m³程度となった。ただし、前述の通り、本手法は送水停止時間のある間欠運転を行っている圧送管路や、管内滞留時間のきわめて長い圧送管路など、他の手法の適用が困難な場合に有効であると考えられる。また、管路の途中注入や薬注制御を行うことにより、コストの低減が可能となる。したがって、本試算結果からのみでは、硝酸塩注入手法の有効性・経済性を判断することができないことを留意する必要がある。

表-3.5.7 LCC試算結果

	利子 率	物価 上昇率	設備費 (万円)	維持管理費 (万円)	年平均コスト (万円)
ケース1	3%	1%	142	1028.3	1141.9
ケース2	5%				1136.7

3.5.5 まとめ

(1) 実験結果のまとめ

圧送管路における硫化水素対策手法の一つとして、硝酸塩注入手法について腐食防止実験施設を用い、次の3項目の確認・検討を行った。

- ・硝酸塩注入による硫化物生成防止効果の確認
- ・硝酸塩の消費速度と各種水質因子の関係確認
- ・硝酸塩注入量の自動制御検討

1) 硝酸塩注入による硫化物生成防止効果の確認

硝酸塩を注入する事により硫化物の生成防止が可能であり、この時の硝酸塩の必要注入率は流速0.6m/secで汚水を送水した時、実験で求められた硝酸塩消費濃度の平均値から、七月（水温24.1℃）で8.9mg-N/l、一月～二月（水温16.1℃）で3.7mg-N/lと求められた。

硝酸塩注入による汚水の性状変化は、硫化物の減少やORPの上昇のほか、対照系に比べCODの減少が認められ、硝酸塩注入手法は、硫化水素問題の解決ばかりでなく、処理場の負荷低減策としても有効ではないかと思われた。

2) 硫化物除去効果の確認

硝酸塩注入手法は、硫化物の生成防止ばかりでなく、既に発生した硫化物を除去する能力もあわせもつことが明かとなった。これにより、硝酸塩注入手法は、硫化物が生成していない状況下で注入する以外に、硫化物が既に発生している汚水に対しても対応できることになり、今まで以上に広範囲の下水道施設に適用できると判断した。管路出口で硫化水素をゼロに押さえることに主眼をおくならば、硝酸塩の硫化物除去効果を最大限活用した管路途中での硝酸塩注入が、経済的に有利な手法と考えられる。

3) 硝酸塩の消費速度と各種水質因子の関係確認

硝酸塩は、管壁に付着した生物膜やスラッジ中の微生物により9割程度が消費されていることが分かった。これより、管直径が大きいほど一定容積当たりの生物膜量が少なくなるため、硝酸塩必要注入率は少なくなると推定された。

硝酸塩の消費速度は、流入水の水温や、硫化物濃度、ORP値、季節、汚水流速により影響されることがわかった。特に、流入水中の硫化物濃度とは非常に良好な相関を示していた。また、季節の差は、既存の温度補正係数(1.07)を用いることにより補正できる可能性が示唆された。汚水流速による硝酸塩消費速度への影響は、流速が遅いほど消費速度も小さくなり、送水停止時には、大幅に低下することが確認された。

硝酸塩注入により、既に発生した硫化物の除去が可能であることが分かったが、その除去速度は、硫化物濃度が高いほど早く、また注入した硝酸塩も硫化物除去に効率よく用いられていた。なお、除去された硫化物は硫酸イオンに酸化されているものと推定された。

4) 出口水質と硫化物の生成

水質変化から硫化物の生成確認や硝酸塩消費量もしくは硝酸塩濃度を推定できないか確認した。その結果、管路出口において、確実に溶存硫化物が検出されないのは、酸化還元電位が概ね-150 mV以上の時であり、安全側をみて硝酸塩は1~2 mg-N/l以上残留しているのが望ましい事が分かった。

5) 流入汚水中溶存硫化物濃度を用いた薬注制御

硝酸塩消費量(添加濃度と出口濃度の差)は、流入水中の溶存硫化物濃度と良好な相関関係があった。また、流入水中の溶存硫化物濃度は、嫌気性調整槽内の気中硫化水素とも良好な相関関係にあった。このため、嫌気性調整槽内の気中硫化水素濃度を制御因子として用い、硝酸塩薬注制御実験を実施した。その結果、実験管路出口において硫化物生成を完全に抑制しつつ、残留硝酸塩濃度の変動

を安定化することができ、気中硫化水素濃度を用いた制御の有効性が実証できた。本制御による、薬剤コスト削減効果は15～20%と算出された。本制御は、水質変動が激しく硝酸塩消費量の変動の激しい汚水において、より有効な処理コスト削減手法と考えられた。

6) 経済性検討

実験管路における年間の総費用は、1,267,057 円/年 となった。

しかし、この試算結果はあくまでも管路入り口で注入した場合の実験上の試算結果であり、管路の途中注入及び注入制御により大幅にコストダウンを計ることが可能である。

また、ケーススタディにおいてLCCの試算を行い、利子率を3%、物価上昇率を1%とし、ポンプの標準耐用年数である使用期間20年時点での年平均コストは1141.9 万円/年であり、これを単位水量あたりに換算すると 2.4 円/㎥ 程度となった。ただし、本試算条件のみでは、硝酸塩注入手法の有効性、経済性を判断することは困難である。

(2) 硝酸塩注入手法の適用範囲

本検討結果から、硝酸塩注入手法は次に示すようなケースに適していると考えられた。

- 1) 硫化物を除去する事ができ、また、液状であるために水中の硫化物を大気中に発散させることがないことから、薬注箇所が硫化物が既に発生しているケースに適していると考えられる。
- 2) 硝酸塩注入手法は、特に施設の改造を必要とせず、わずかな必要機材で注入を開始できるため、早期に対応の必要なケースや、短期間の工事の際などにも対応できる。
- 3) 硝酸塩は任意の量の酸素原子を大量に添加することができるため、管内滞留時間の長い圧送管路で他の手法の適用できないケースにおいても対応が可能である。

(参考文献)

- 1) EPA設計マニュアル「下水道施設の臭気と腐食対策」日本下水道事業団業務普及協会(1988)
- 2) Bentzen, G., Smith, A.T., Bennett, D., Webster, N.J., Reinhold, F., Sletholt, E., Hobson, J.; "Controlled Dosing of Nitrate for Prevention of H₂S in a Sewer Network and the Effects on the Subsequent Treatment Processes" Wat. Sci. Tech., vol. 31, 7, pp 293-302 1995
- 3) Sercombe, D.C.W.; "The Control of Septicity and Odours in Sewerage Systems and at Sewage Treatment Works Operated by Anglian Water Services Limited." Wat. Sci. Tech., vol. 31, 7, 283-292 1995
- 4) Jansen, J. la C., Harremoes, P.; "Removal of Soluble Substrates in Fixed Films." Wat. Sci. Tech., Vol. 17, Amsterdam, pp 1-14 1985
- 5) 「平成6年度下水道関係調査研究年次報告書」, 土木研究所資料第3374号, P. 324

3. 6 キノン系薬剤注入手法

3. 6. 1 キノン系薬剤注入手法の概要

(1) キノン系薬剤注入手法のメカニズム

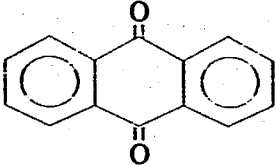
キノン系薬剤は、その主成分であるアントラキノンが硫酸塩還元菌に対して選択的に作用し、硫酸塩還元菌が硫酸呼吸によりエネルギー代謝を行う際の硫酸イオンを亜硫酸イオンに還元する経路を阻害し、硫酸呼吸を止める。これにより硫酸塩還元菌の活動を停止させ、硫化水素の発生を抑制することができる^{1), 2), 3)}。

本手法は、アントラキノンの硫酸塩還元菌への作用を利用して、管路内にキノン系薬剤を注入することにより硫酸塩還元菌の活動を抑制し、硫化物（硫化水素）の発生を防止しようとするものである。

(2) キノン系薬剤注入手法の特徴

1) キノン系薬剤の特徴

キノン系薬剤は、アントラキノン进行微粉碎し、これに界面活性剂等を加えた水スラリーである⁴⁾。以下、本研究で用いたキノン系薬剤をA Q剤という。アントラキノンは、自然界に広く存在するとともに工業的に重要な物質である。染料の原料として約 100 年間使われてきただけでなく、パルプ蒸解助剤として世界の紙パルプ産業で約 20 年にわたり広く使用されてきた。他にアントラキノン類の用途としては、過酸化水素製造用触媒や排ガス中の硫化水素の酸化触媒、医薬分野で制ガン剤や抗菌剤が知られている。アントラキノンの一般的な物性について以下に示す。

①名 称	9, 10-アントラキノン (9, 10-Anthraquinone)
②分子式	$C_{14}H_8O_2$
③構造式	
④分子量	208
⑤外 観	淡黄色結晶
⑥融 点	285~286℃
⑦沸 点	380℃
⑧溶解度	0. 125 mg/ 水 1L (25℃)

2) 注入手法の特徴

A Q剤を用いた本手法は、硫酸塩還元菌が棲息する嫌気性環境下で硫酸塩還元菌に直接作用して硫化水素の発生量に依らず抑制効果が発揮できる。今回の共同研究における前出の3手法が嫌気的な環境を好気的な環境に変えて抑制するのに対し、本手法は嫌気的な環境のまま硫化水素の発生を抑制するといった違いがある。また、従来の殺菌剤とは異なり、水処理系への影響の懸念が少ないという特徴がある。

但し、本手法は硫酸塩還元菌に対して作用するので、すでに発生した硫化水素を除去する働きはない。また、直ちに抑制効果を発揮するような速効性はない。

(3) 既往の知見

AQ剤は、主成分である微粒状のアントラキノンが圧送管路内壁の生物膜または沈殿物に棲息する硫酸塩還元菌に添着することにより抑制効果を発揮する。従って、注入方法としては、高濃度で一括注入することが効果的であると考えられてきた。この実施例を以下に示す。

米国フロリダ州タンパ市では、下水圧送管路で発生した硫化水素が臭気問題を引き起こしていた。そこで圧送管路上流の2ヶ所の小型ポンプステーションを選び、AQ剤を高濃度で一括注入したところ、硫化水素の発生を1/10に抑制できた。さらに抑制効果を高めるために、同一管路における他の3ヶ所の小型ポンプステーションに同時に追加注入した結果、圧送管路で発生する硫化水素が完全に抑制でき、臭気問題を解決できた⁵⁾。以後、タンパ市ではAQ剤を継続使用している。

薬剤の注入場所としては、硫化水素の発生箇所、または発生箇所の上流に注入する。例えば、ビルピットのような静水系では発生源であるピットに直接注入する^{6),7)}が、下水圧送管路のような流水系では圧送管路入口のポンプ井またはさらに上流のポンプステーションに注入して使う⁹⁾。

また、日本では、ビルピットにAQ剤を高濃度で一括注入することにより硫化水素の発生を抑制することができた^{6),7)}。

(4) 注入方法の検討

1) 既往知見に基づく注入方法

既往知見に基づき、実験管路入口において高濃度のAQ剤を一括注入する方法(高濃度一括注入法)で注入実験を行った。その結果、既往知見と同等の抑制効果を得ることはできなかった(P.75の参考資料参照)。

注入したAQ剤の生物膜への添着量を調べた結果、①一括注入法をとった場合、注入したAQ剤は大部分が流出しており、管路内に残存する率がきわめて低い、②リアクターの壁面に添着して残存しているAQ剤量と硫化物生成の抑制には関連性が示唆されることを確認した。この結果より圧送管路への注入手法としては、高濃度のAQ剤を一括注入するよりもAQ剤添着量を一定の濃度で維持することが出来るような注入方法を採用した方が、抑制効果を持続できると予想した。

2) 効果的な注入方法の検討

硫化物生成の抑制効果を持続できるような注入手法を検討するため、図-3.6.1に示すバイオリアクター(以下リアクターという)を用いて注入方法の検討を行った。

検討内容としては、①持続的にアントラキノンの効果を得るための注入方法の検討、②他の抑制手法を併用することによる抑制効果の向上、の二つの方向での検討を行うこととした。

第1に低濃度のAQ剤を連続的に注入する方法を試みた。注入方法としては、①直接リアクターに注入する方法(連続注入法)、②汚水の入った原水槽にAQ剤を投入してからリアクターに通水する方法(貯留接触法)について検討した。

第2に他の抑制手法を併用する方法として、生物膜の表面にAQ剤が添着し易くするために、アルカリ剤との組み合わせを考えた。アルカリ剤は、硫化物を生成するスライム層を不活性化することが

EPA設計マニュアルに示されており⁸⁾、さらにこのアルカリ剤とAQ剤の一括注入法の組み合わせにより抑制効果が得られることが既往の報告でも知られている⁹⁾。そこで、アルカリ剤注入とAQ剤の連続注入を組み合わせた注入法を検討した。

3. 6. 2 基礎実験 (室内リアクター実験)

(1) 実験方法

1) 実験装置

注入方法の検討で用いたリアクター装置の概要を図-3. 6. 1に示す。また、リアクター装置の仕様及び運転条件を表-3. 6. 1及び表-3. 6. 2に示す。

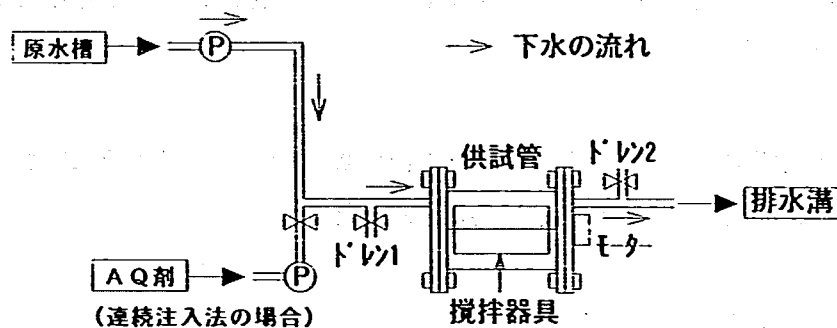


図-3. 6. 1 リアクター装置の概要

表-3. 6. 1 リアクターの仕様

項 目	内 容
供 試 管	φ100 × 100mmL 両フランジ管に蓋を取り付け、管内に設置した攪拌器具をモーターにより回転させる。
ポ ン プ	チューブポンプを使用した。
ド レ ン	ドレン口はサンプリング時に開く。なお、ドレン1より流入水、ドレイ2より流出水を採水した。
汚 水	汚水はK市処理場より毎日採水して交換した。
そ の 他	各部はチューブにて接続した。

表-3. 6. 2 リアクターの運転条件

項 目	内 容
攪拌器具の回転速度	80 rpm
流量 (滞留時間)	13 mL/min (60 min)

2) 実験条件

①アントラキノン添着量と抑制効果の関係

実験管路で行った高濃度一括注入法が、既往知見と同等の抑制効果が得られなかった原因を解明するためリアクターによる注入実験を行った。

分間攪拌・滞留させた。次にリアクター内のAQ剤を含む汚水を抜き出した後、汚水だけを通水した。注入開始1日後、3日後、7日後に各リアクターの内壁の生物膜を剥がし、溶媒抽出を行い、添着したアントラキンを液体クロマトグラフで分析した。

②AQ剤の連続注入に関する検討

低濃度のAQ剤を連続的に注入した際の硫化物抑制効果を検討した。注入方法としては、a. 直接リアクターに連続的にAQ剤を注入する方法（以下「連続注入法」という）、b. 原水槽にAQ剤を投入した後にリアクターに通水する方法（以下「貯留接触法」という）について検討した。

a. 連続注入法

原水槽より通水する汚水量に対して、アントラキノン濃度 0.5 mg/L となるようにAQ剤を連続的に注入した。

b. 貯留接触法

原水槽内の汚水量に対して、アントラキノン濃度 0.5 mg/L となるように原水槽内にAQ剤を投入して、原水槽内を攪拌しながら連続的に通水した。

③アルカリ剤を併用した方法の検討

アルカリ剤を併用するAQ剤連続注入法（以下「アルカリ剤併用法」という）による実験を行った。アルカリの注入量は、米国での実績およびEPA設計マニュアルより下水のpHが12となる量とした。（実験に使用した汚水では、汚水量に対して1200 mg/LのNaOHを注入した時、汚水のpHは12となった）

a. 汚水量に対して1200 mg/L となるようにNaOH水溶液を3時間注入した。

b. 汚水量に対して1200 mg/L となるようにNaOH水溶液を3時間注入すると同時に汚水量に対してアントラキノン濃度が0.5 mg/L となるようにAQ剤を連続注入した。

3) 水質分析法

リアクターから採取した汚水は、表-3.6.3に示す分析項目および分析方法で水質分析を行った。

表-3.6.3 分析項目および分析方法

分析項目	分析方法または分析機器
a. 水温 (℃)	ガラス製棒状温度計
b. pH	ガラス電極法
c. 酸化還元電位 (ORP) (mV)	ORPメーター
d. 溶存硫化物濃度 (mg/L)	pHを中性に調整後、 N_2 流下により全量を検知管で測定

(2) 実験結果

1) アントラキノン添着量と抑制効果の関係

注入開始から1日後、3日後、7日後のリアクター供試管内壁におけるアントラキノン添着量と

溶存硫化物生成量の関係を図-3.6.2に示した。図に示すように、リアクター供試験管内壁へのアントラキノン添着量が多いほど溶存硫化物生成量は少なくなる傾向が認められた。従って、一定量以上のアントラキノンが供試験管内壁へ添着していれば抑制効果が発揮できるものと推定した。

また、同図に示すように供試験管内壁のアントラキノン添着量は、注入直後に比べて1日後には1/3、3日後には1/10、7日後には1/40になっており、注入したアントラキノンの大部分は流出して、残存する率が低いことを確認した。従って、これが高濃度一括注入法で抑制効果が持続しなかった原因であると推定した。また、AQ剤の注入を連続的にすることによって添着量を保てば、硫化物生成をより効果的に抑制しうると推定した。

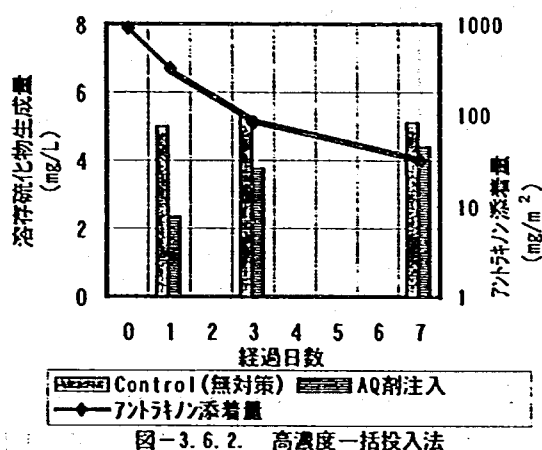


図-3.6.2. 高濃度一括投入法

2) AQ剤の連続注入に関する検討

アントラキノン添着量と抑制効果の関係から、低濃度の連続注入により一定の添着量が確保されれば一定の硫化物抑制効果が確保できると推定したが連続注入法では図-3.6.3に示すように溶存硫化物生成量は、Control とほぼ同じであり、抑制効果はほとんど見られなかった。従って、アントラキノン単に低濃度で連続注入するだけでは、抑制効果は十分得られないと判断した。

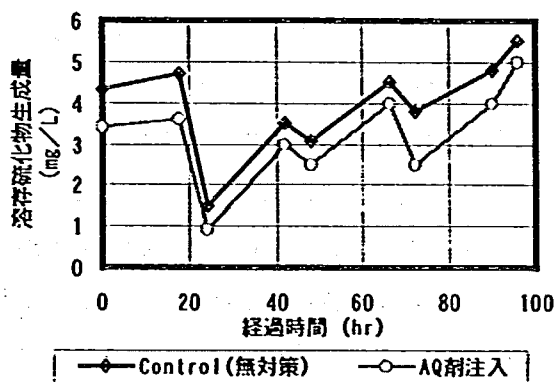


図-3.6.3. 連続注入法における溶存硫化物生成量の経時変化

一方、貯留接触法では、図-3.6.4に示すように通水開始から15時間後に、溶存硫化物生成量が0 mg/Lとなった。この時、図-3.6.5に示すように出口汚水のORPは、Control とほぼ同じ値であった。

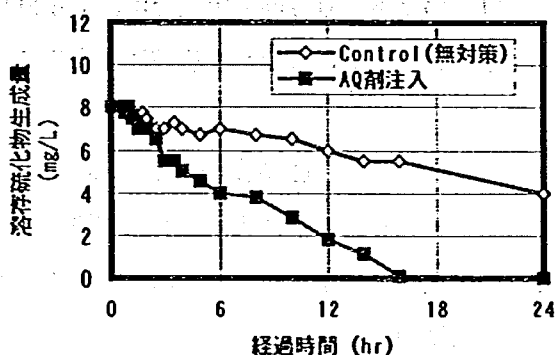


図-3.6.4. 貯留接触法における溶存硫化物生成量の経時変化

その後、新たに調製したAQ剤を投入した汚水(AQ剤と汚水の接触時間0時間)を通水すると図-3.6.6に示すように溶存硫化物生成量が急激に増加した。しかし、通水後15時間経過すると再び溶存硫化物生成量が0 mg/Lになった。また、AQ剤の濃度を10倍に増やしても顕著な差は認められなかった。

以上の結果より、汚水とAQ剤の接触時間が硫化物抑制効果に関係しており、汚水とAQ剤とが一定の時間接触していることが抑制効果の発現に関係していると考えられる。

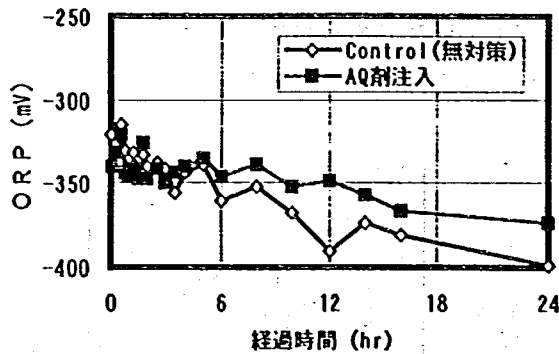


図-3.6.5. 貯留接触法におけるORPの経時変化

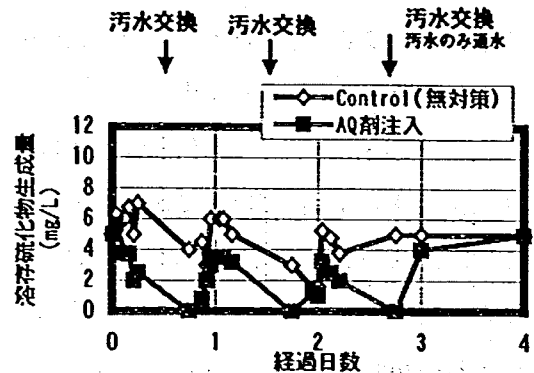


図-3.6.6. 貯留接触法における溶存硫化物生成量の経時変化

3) アルカリ剤を併用した方法の検討

アルカリ剤 (1200 mg/L) を3時間投入した場合とアルカリ剤を3時間投入すると同時にAQ剤 (AQ濃度 0.5 mg/L) を連続的に注入した場合の硫化物生成量の経時変化を図-3.6.7に示す。

投入開始8日後までは、いずれの場合も溶存硫化物の発生はほぼ抑制できた。また、投入開始5日後、リアクター内で高濃度の溶存硫化物が発生した際には、AQ剤を注入した方がアルカリ剤のみに比べて硫化物生成量が抑制されており、AQ剤の注入による効果の差異が認められた。また、投入開始10日以降では、AQ剤を連続注入した方がアルカリ剤のみに比べて溶存硫化物生成量がやや少ない傾向が認められた。

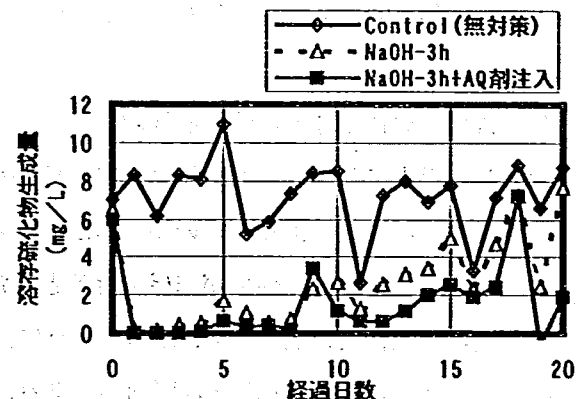


図-3.6.7. アルカリ併用法における溶存硫化物生成量の経時変化

以上の結果より今回の実験では、アルカリ剤を投入したことによる硫化物抑制効果は約8日間継続できており、更にAQ剤を連続注入することにより硫化物をさらに確実に抑制できると判断された。

3.6.3 効果確認実験 (実験管路における実験)

基礎実験で検討してきた注入手法を比較検討した結果、実際の下水道施設で適用が容易であるアルカリ剤投入とAQ剤連続注入を併用した手法を用いて、実験管路において効果確認実験を行った。

(1) 注入期間

平成9年3月下旬

(2) 実験方法

1) 注入方法

図-3.6.8に示す実験管路の実験系に基礎実験と同様の条件でAQ剤とアルカリ剤 (NaOH水溶液) を管路最上流の2カ所のノズルから注入した。

なお、圧送管路の汚水流速は、0.6 m/sec (汚水量 16.9 m³/h) とした。

①AQ剤

汚水量に対してアントラキノン濃度 0.5 mg/L となる量のAQ剤を14日間連続注入した。

②NaOH

汚水量に対してNaOH濃度 800 mg/L (pH12) となるNaOH水溶液を3時間注入した。

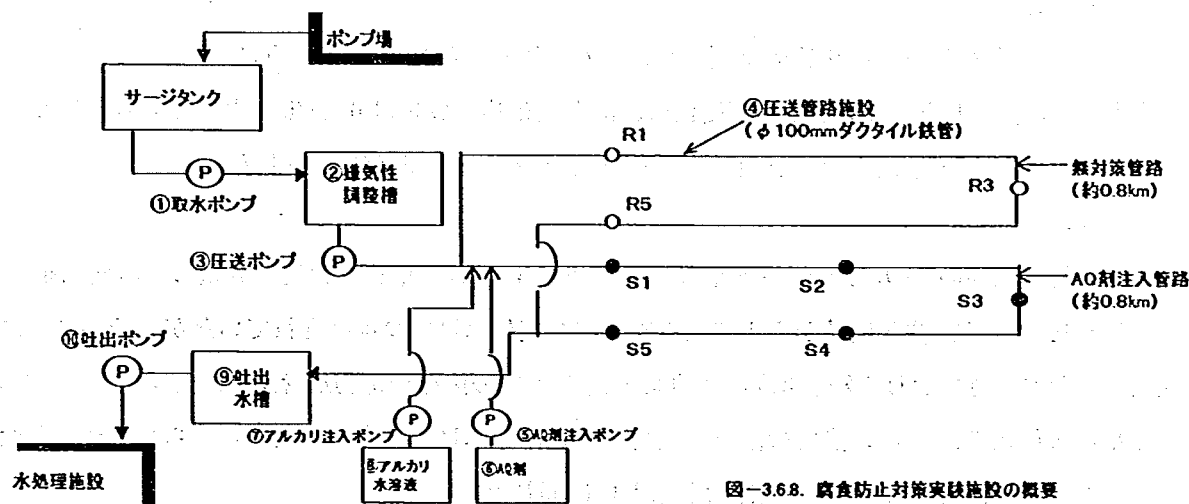


図-3.6.8. 腐食防止対策実験施設の概要

2) 水質分析

図-3.6.8の各サンプリング場所で汚水を採取し、表-3.6.4に示した分析項目および分析方法で水質分析を行った。

表-3.6.4 分析項目および分析方法

分析項目	分析方法または分析機器
a. 水温 (℃)	ガラス製棒状温度計
b. pH	ガラス電極法
c. 酸化還元電位 (ORP) (mV)	ORPメーター
d. 溶存硫化物濃度 (mg/L)	汚水のpHを中性に調整後、 N_2 H^+ -ジにより全量を検知管で測定

(3) 実験結果

1) 各サンプリング地点でのpHの経時変化

注入開始日において各サンプリング地点でpHの経時変化を調べた。図-3.6.9に示すように圧送管路入口のS1地点での汚水のpHは、アルカリ注入開始から注入を停止するまでpH12が続いた後、注入停止から約15分後に通常のpH7付近に戻った。

これに対し、圧送管路出口のS5地点での汚水のpHは、アルカリ注入開始22分後に上がり始め、S1地点とほぼ同じpH12付近に達し、注入停止後はS1地点と同じように約15分後に通常の

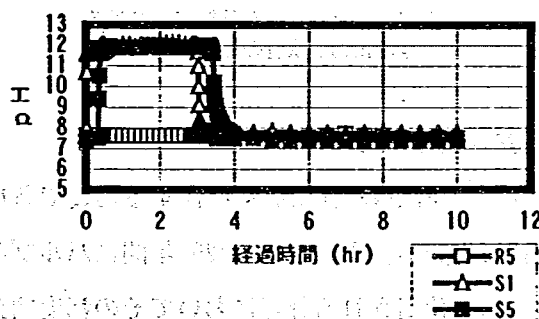


図-3.6.9. 汚水のpH変化

pH 7 付近に戻った。なお、アルカリ剤注入時における管内状況の変化としては、各サンプリング地点で生物膜の一部が剥離したと思われる黒い固形物が汚水中に観察された。

2) 抑制効果

①注入開始時

注入開始 30 分後には、硫化物の抑制が認められ、図-3.6.10 に示すように S5 地点での溶存硫化物生成量が減少した。また、2 時間後には、溶存硫化物生成量は 0 mg/L となっており、アルカリ剤の使用による硫化物抑制効果は比較的早期にあらわれることが確認された。

②経時変化

実験系管路末端の S5 及び対照系管路末端の R5 地点における溶存硫化物生成量の経時変化を、図-3.6.11 に示す。注入開始から 1 週間後まで溶存硫化物は概ね抑制されていたが、その効果は次第に失われてきており、2 週間後には約 0.5 mg/L 程度の溶存硫化物が管路末端で生成していた。AQ 剤注入停止後は、S5 地点での溶存硫化物生成量が急速に上昇する傾向が認められ、注入開始より約 30 日後には、硫化物生成量は対照系とほぼ同じとなった。

なお、今回の実験で、実験管路から排出されて下水処理場に流入した汚水は、水処理系、污泥処理系に対して影響を及ぼさなかったことを確認している。

以上の結果から、①アルカリ剤による効果は比較的早期に現れ、その効果は 1 週間持続した。②AQ 剤の注入停止後は、溶存硫化物生成量が増加しており、AQ 剤は硫化物生成を抑制する役割を果たしていたものと考えられる。

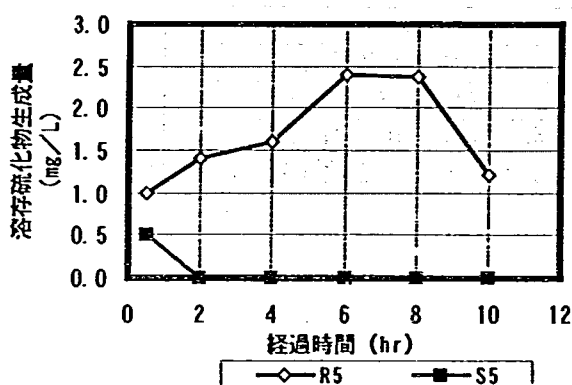


図-3.6.10. 実験管路における溶存硫化物生成量の経時変化 (1)

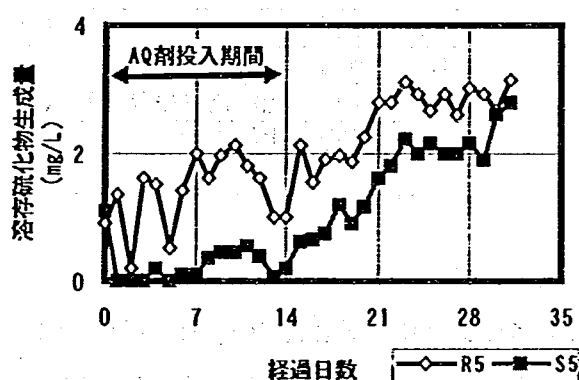


図-3.6.11. 実験管路における溶存硫化物生成量の経時変化 (2)

3.6.4 安全性の検討

アントラキノン自然界に広く存在する物質であり、また工業分野では染料の原料として使われてきた長い歴史を持っている。さらにこの 20 年間にパルプ蒸解助剤として使用されるようになってきている。安全性については、使用される分野においてその都度調査が重ねられてきている。

今回は下水道の硫化物抑制の分野で使用するに当たって、一般的な安全性について既往の知見をもとに取りまとめるとともに、下水処理場等への安全性について調査した。

(1) 水処理系への影響

1) 硝化に対する影響の検討

①テスト方法

T市処理場のエアレーションタンク好気槽内の汚泥を採取し、これに生下水及びAQ剤をアントラキノン濃度として500 mg/Lとなるように加えて空気曝気し、所定時間毎に採水して、上澄水中の $\text{NO}_3\text{-N}$ （硝酸性窒素）を分析し、AQ剤無添加と比較した。

なお、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の分析法は、イオンクロマトグラフ法によった。

②テスト結果

図-3.6.12に示すように、 $\text{NO}_3\text{-N}$ の生成速度は、AQ剤添加、無添加ともにほぼ同じであった。従って、管路系でアントラキノンを使用しても、処理場の流入下水としての濃度が500 mg/L以下であれば、硝化に対して影響はないと考えられる。

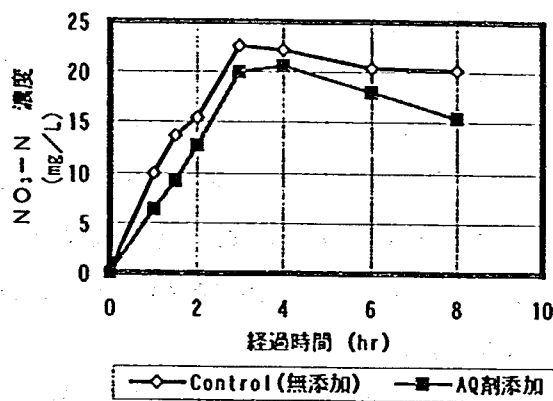


図-3.6.12. 硝化テスト結果

2) 脱窒に対する影響の検討

①テスト方法

T市処理場のエアレーションタンク嫌気槽内の汚泥を採取し、これに生下水および KNO_3 を加えて攪拌し、さらにAQ剤をアントラキノン濃度として500 mg/Lとなるように加え、所定時間毎に採水して、上澄水中のT-N（全窒素）を分析し、AQ剤無添加と比較した。なお、T-N分析法は、JIS K 0102（工業排水試験方法）の45.2によった。

②テスト結果

図-3.6.13に示すように、T-Nの減少速度は、AQ剤添加、無添加ともにほぼ同じであった。従って、管路系でアントラキノンを使用しても、処理場の流入下水としての濃度が500 mg/L以下であれば、脱窒に対しても影響はないと考えられる。

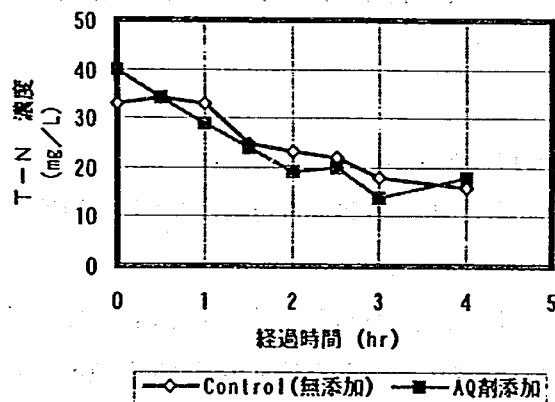


図-3.6.13. 脱窒テスト結果

3) 脱リンに対する影響の検討

①テスト方法

T市処理場のエアレーションタンク嫌気槽汚泥を採取し、これにAQ剤をアントラキノン濃度500mg/Lとなるように加え、以下のテストを行った。

a. リン放出テスト

攪拌しながら所定時間毎に採水して、上澄水中のT-P（全リン）を分析し、AQ剤無添加と比較した。

b. リン吸収テスト

リン放出テストに引き続き、空気曝気しながら所定時間毎に採水し、上澄水中のT-Pを分析し、AQ剤無添加と比較した。なお、T-P分析法は、JIS K 0102（工業排水試験方法）の46.3によった。

②テスト結果

図-3.6.14. に示すように、リン放出テストでは、AQ剤添加では無添加に比べリン放出の促進効果が見られた。また、リン吸収テストでは、AQ剤添加、無添加ともに吸収速度は同じであった。

従って、硝化・脱窒と同様、処理場への流入下水のアントラキノン濃度が500 mg/L 以下であれば、脱リンに対して影響はないと判断された。

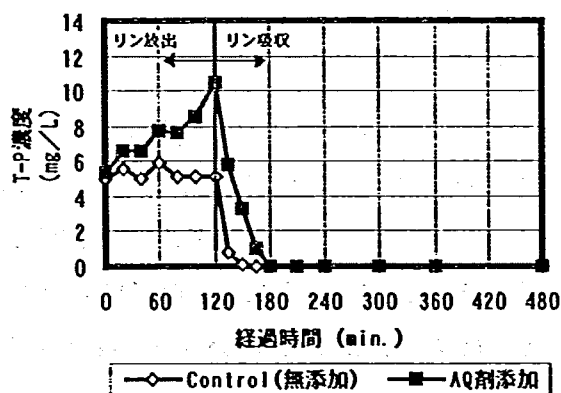


図-3.6.14. 脱リンテスト

4) 有機物除去に対する影響の検討

好気性菌を着床させたる過材を充填したろ過器を用いたテストでは、AQ剤をアントラキノン濃度500 mg/L、10 mg/L の2条件で連続法・間欠法で注入したが、いずれもCOD除去に影響はなかった10)。

(2) 汚泥処理系への影響

嫌気性消化に及ぼすAQ剤の影響について調べた。

1) テスト方法

N処理場で採取した嫌気性消化汚泥に、同じN処理場から採取した濃縮汚泥（栄養源として）およびAQ剤を汚泥全量に対してアントラキノン濃度2.5、5、10、25、50mg/L となるように加え、35℃で発生する消化ガス量を毎日測定し、AQ剤無添加と比較した。

2) テスト結果

図-3.6.15. に消化ガス発生量（積算値）の経時変化について示した。AQ剤を添加した場合の無添加の場合に対する消化ガス発生量の比率を表

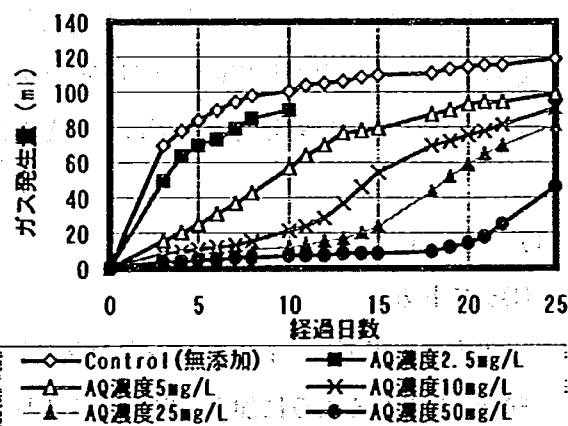


図-3.6.15. 嫌気性消化テスト結果

ー3.6.5 に示した。同表に示すようにAQ剤注入量の増加に伴い、ガス発生量の減少が見られた。

表ー3.6.5 嫌気性消化におけるアントラキノン添加濃度と消化ガス発生率の関係

AQ濃度 経過日数	2.5	5	10	25	50
10	89%	56%	21%	12%	7%
20	—	82%	66%	52%	12%

また、発生ガス中のメタンガスの比率は、例えばテスト開始10日後では、無添加、添加アントラキノン濃度2.5 mg/L では、各々73%、75%と同等で差がなかったが、添加濃度25 mg/L では、47%と比率が低下した。

従って、下水汚泥の嫌気性消化タンクへのアントラキノン添加量が2.5 mg/L 以下であれば、嫌気性消化には影響が小さいと考えられる。実際の下水道施設へのAQ剤注入では、下水処理場の一次消化槽の汚泥容積に対して、アントラキノン濃度が2.5 mg/L 以下になるように注入量を決める必要がある。なお、嫌気性消化汚泥中では、5日間で60%のアントラキノンが分解した。

(3) 環境への影響

AQ剤は、微粉碎したアントラキノンを含む水スラリーである。少量の界面活性剤等が使用されているがいずれも生分解性良好な化学物質である。以下に主成分であるアントラキノンの安全性について既往の知見を取りまとめた。

1) 化審法既存化学物質

アントラキノンは、化学物質の審査および製造等の規制に関する法律によって、分解性良好な物質と認められ、官報に公示されている物質である（官報公示整理番号 (4) -686）。

2) 分解性

昭和49年までの「既存化学物質の微生物等による分解性および魚介類の体内における濃縮性試験の結果について」においても、「生分解性良好な物質」として、通産省公報No. 7725（昭和50年8月27日）に公示されている。

3) 毒性

①急性毒性

a.水棲動物

ヒメダカに対する急性魚毒性試験の例では、96時間後において死亡魚は認められず、96hrs- LC_{50} は、250 mg/L 以上である¹¹⁾。

b.陸上動物

急性毒性LD₅₀（腹腔内投与）は、ラットで3500 mg/kg¹²⁾、マウスで3500 mg/kg¹³⁾と毒性はきわめて小さい。

②変異原性

突然変異をおこしやすいサルモネラ菌類を用いて、薬剤の濃度に依存して増殖する性質の有無（変異原性）を調べた結果、アントラキノンには変異原性が見られなかった¹⁴⁾。

③発ガン性

アントラキノンをマウスへ皮下注射しても腫瘍の発生は認められなかった¹⁵⁾。

④国連分類・国連番号

国連の危険物輸送専門家委員会で設定された定義上、アントラキノンは危険物に該当せず、取り扱いの危険がない。

⑤FDA認可

米国の食品・薬品管理部（FDA）は、アントラキノンをバルブ蒸解助剤として用いて製造した紙を、食品の包装材に使用することを認可している¹⁶⁾。（間接食品添加物としての認可を受けている）

⑥TSCA試験評価

米国の有害物質規制法（TSCA）により設立された委員会が、生態学的な影響を調査した結果、アントラキノンは、底質のユスリカ幼虫の生存率や成長に影響を与えなかった¹⁷⁾。

以上の結果より、水処理系では、通常用いる範囲ではほとんど影響は考えられない。

しかし、汚泥処理系では処理プロセスとして嫌気性消化を採用している下水処理場で嫌気性消化槽に対しアントラキノン濃度 2.5 mg/L 以下となるように管路系でのアントラキノン使用量の上限を算定してから注入を行うことが必要である。また、使用の際には安全のため嫌気性消化槽の状況をモニタリングしながら注入を行うことが望ましい。

環境への影響は、下水道で使用する程度では影響が小さいと考えられる。

3.6.5 経済性の検討

経済性の検討では、まず実験を行った圧送管路におけるコスト（設置費及び維持管理費）及びその算定条件等を示すとともに、わが国で採用されている圧送管路事例より平均的な管径・流速の管路条件を設定し、ケーススタディーとして各手法のライフサイクルコスト（以下、LCCとする。）を試算した。但し、この試算結果がその手法の経済性を総合的に示すものではなく、評価法の一例を示したものであることには留意する必要がある。

（1）実験管路における費用算定

以下に、本実験（注入点：圧送管路入口）を実施した際の処理コスト試算結果を示す。

1) 試算条件

- ・管路条件：管径 100 mm×管路長 900 m
- ・汚水流速：0.6 m/s
- ・温度：夏季（92 日間）25℃、他季（273 日間）19℃

2) イニシャルコスト：720,000 円

- ・定量ポンプ 2 台 160,000 円/台
- ・貯留タンク（2 台）及び攪拌機（1 台）他 560,000 円/式
- ・工事は含まず。材料代のみ

3) ランニングコスト

①AQ 剤（汚水量に対して 1 mg/L）：単価 4,000 円/kg（暫定価格）

$$(0.05)^2 \times \pi \times 0.6 \times 3600 \times 24 \times 365 \times 1000 \times 1 / 1000000 \times 4,000 = 594,440 \text{ 円/年}$$

②NaOH（汚水量に対して 800 mg/l を 3 時間/週間）：単価 60 円/kg（工業用）

$$(0.05)^2 \times \pi \times 0.6 \times 3600 \times 3 \times 52 \times 1000 \times 800 / 1000000 \times 60 = 127,031 \text{ 円/年}$$

③ポンプ、攪拌機の電力費

使用電力（0.2kWh）を基に下式により求めた。

$$[(11.05 \text{ 円/kWh} \times 24\text{hr} \times 92 \text{ 日}) + (10.05 \text{ 円/kWh} \times 24\text{hr} \times 273 \text{ 日})] \times 0.2\text{kWh} = 18,049 \text{ 円/年}$$

したがって、年間のポンプの電力費は、18,049 円/年 となる。

上記より、実験管路における年間の総費用は、1,459,520 円/年 となった。

なお、本試算は、あくまでも実験管路における試算結果であり、汚水性状、管路条件等によって薬剤の注入量あるいは注入方法を変更する必要がある。したがって、本手法を検討する際には、適切な注入量及び注入方法を調査する必要がある。特に管路内での滞留時間のきわめて長い管路においては、ポンプ井に低濃度で連続的に注入することで硫化物抑制効果を発揮し、アルカリを併用する注入手法より大幅にコストダウンを図ることが可能となると考えられる。

(2) ケーススタディー

前出の 3 手法と同じく、平均的な圧送管路を想定し、キノン系薬剤注入手法の LCC を試算した¹⁹⁾。

また、汚水性状は実験管路と同様とし、注入方法は実験管路と同様、アルカリ併用法とした。想定した管路条件は前出の 3 手法と同一で、表-3.6.6 の通りである。

表-3.6.6 想定した管路条件

項目	内 容
管径及び延長	φ400×4,320mL
管路形状	ほぼ平坦
流速（流量）	1.2 m/s（407 m ³ /日）
汚水水温	夏季(92 日間)：25℃、他季(273 日間)：19℃

ケーススタディーでは、簡素化のため管路流量は常に一定であり、将来的にも流量変動は無いものと仮定した。また、LCCの試算にあたっては、利率を3%および5の2ケース、物価上昇率を1%とした。試算結果を表-3.6.7に示す。試算の結果、ポンプの標準耐用年数である使用期間20年時点での年平均コストは2556.4万円/年であり、単位水量あたりに換算すると5.4円/m³程度となった。

ただし、前述の通り、本手法は管路内での滞留時間がきわめて長い管路の場合、ポンプ井に低濃度で連続的に注入することで硫化物抑制効果を発揮し、大幅にコストダウンを計ることが可能となる。

したがって、本試算結果からのみでは、キノン系薬剤注入手法の有効性・経済性を判断することができないことを留意する必要がある。

表-3.6.7 LCC試算結果

	利率	物価上昇率	設備費 (万円)	維持管理費 (万円)	年平均コスト (万円)
ケース1	3%	1%	180	2310.5	2556.4
ケース2	5%				2542.6

3.6.6 まとめ

(1) 実験結果

1) 既往知見に基づく注入方法

当初、既往知見に基づき実験管路で、AQ剤を高濃度で一括注入する方法により注入実験を行ったが、既往文献に見られるような十分な硫化物抑制効果を得ることができなかった。この原因を解明するため、バイオリアクターを用いた調査を行った結果、以下の知見が得られた。

①高濃度一括注入では、注入したAQ剤の大部分が流出し、残存する率が低い。

②供試管内壁のAQ剤残存量と硫化物抑制効果には関連性がある。

2) 効果的な注入方法の検討

バイオリアクターを用いて効果的なAQ剤の注入方法の検討を行った結果、硫化物抑制効果に関して以下の結果が得られた。

①AQ剤を汚水と接触させてからリアクターへ供給する手法（貯留接触法）では、接触時間が長くなるほど硫化物が抑制された。

②アルカリ剤を3時間注入した場合、8日間は硫化物生成が低いレベルに抑制されていた。

③アルカリ剤を3時間投入すると同時に、低濃度のAQ剤を連続的に注入する手法（アルカリ剤併用連続注入）では、②の手法よりさらに安定的に硫化物は抑制されていたが、その期間は②と同様に8日間に止まった。

3) 効果確認実験

実際の下水道施設での適用が容易なアルカリ剤併用連続注入法により、実験管路において効果確認

実験を行った。

実験管路（汚水流速 0.6 m/sec）において、まずNaOHを3時間注入しpHを12に維持した。同時にAQ剤は、圧送汚水に対し0.5 mg/Lの濃度で14日間連続注入した。この結果、注入開始から7日後まで、溶存硫化物の発生がほぼ抑制され、抑制期間はリアクターの実験結果とほぼ一致した。AQ剤注入停止後は、実験系の溶存硫化物生成量が上昇する傾向が認められた。

4) 安全性の検討

水処理系では、通常用いる範囲ではほとんど影響は考えられない。

汚泥処理系に嫌気性消化を採用している下水道では、消化槽に対してアントラキノン濃度が2.5 mg/l以下となるように注入量を考慮する必要がある。

5) 経済性検討

実験管路における年間の総費用は、1,459,520 円/年 となった。

また、ケーススタディにおいてLCCの試算を行い、利子率を3%、物価上昇率を1%とし、ポンプの標準耐用年数である使用期間20年時点での年平均コストは2556.4 万円/年であり、単位水量あたりに換算すると5.4 円/m³程度となった。ただし、本試算結果からのみでは、キノン系薬剤注入手法の有効性・経済性を判断することは困難である。

(2) 今後の課題

本研究で検討した2つのAQ剤注入方法には、それぞれ課題が残されている。

第1の貯留接触法では、AQ剤を汚水と接触させて抑制効果が発現するメカニズムを解明するとともに、実用化へ向けては接触時間を短縮する手法の検討が必要である。

第2のアルカリ剤併用法では、アルカリ剤最低必要量を確認するとともに、その際のアルカリ剤注入頻度を明確にして抑制手法の経済性をさらに明確にする必要がある。

(3) 適用範囲

既往知見及び今回の実験結果から圧送管路施設でAQ剤の適用可能と考えられる範囲を以下にまとめた。なお、個々の下水道施設において適用の可否については別途調査が必要となる。

1) AQ剤単独での適用

間欠運転、長距離圧送等の条件により、ポンプ井や管路で相当の滞留時間が確保できる場合には、AQ剤による硫化物抑制効果が期待できると考えられる。

2) アルカリ剤投入を併用したAQ剤連続注入

管路施設であまり滞留時間が確保できない場合に用いることができると考えられる。

ただし、今回の研究では、AQ剤と汚水の接触・滞留による硫化物抑制メカニズムの十分な解明には至っておらず、現時点で適用範囲を明らかにすることは出来ない。

(参考文献)

- 1) J. M. Odom et al, Applied and Environmental Microbiology, Aug. 62, p2999-3004(1996)
- 2) 公表特許公報 (A) 特表平 5-506658、イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
- 3) 公表特許公報 (A) 特表平 7-509124、バイオテクニカル・リソース・エルピー
- 4) 公表特許公報 (A) 特開平 6-279207、イー・アイ・デュボン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー
- 5) 赤松幸三郎他、第32回下水道研究発表会講演集、p 965—967 (1995)
- 6) 赤松幸三郎他、第33回下水道研究発表会講演集、p 1108—1110 (1996)
- 7) K. E. Ballinger et al (1994), Water Environmental Federation Forum on Control in Jacksonville, Florida
Controlling Hydrogen Sulfide Generation in a Force Main Through Metabolic Modification of Sulfate Reducing Bacteria”
- 8) EPA設計マニュアル、「下水道施設の臭気と腐食対策」、(財)下水道業務管理センター、p. 107 (1988)
- 9) PCT, WO96/33296, Biotechnical Resources LP
- 10) ebi社資料、散水濾床に及ぼす影響、カリフォルニア大学、“Evaluation of Effects of Sulf Control on Performance of Aerobic Trickling Filters”, Report No. 93-1, March 1993
- 11) 三菱化学安全科学研究所、MITES REPORT, No. 57—286
- 12) Dangerous Properties of Industrial Materials, Seventh Edition Volume, p273
- 13) Registry of Toxic Effects of Chemical Substance, 1981-2, Volume 1, A-C
- 14) Mutation Research, 116, 293-304 (1983)
- 15) 共立薬科大学研究年報、11号、63—68 (1966)
- 16) Federal Register/Vol. 45, No. 47/Mar. 7, 1980
- 17) TSCA 試験評価、底質に及ぼす影響 “The TSCA Interagency Testing Committee’s Role in facilitating development of test methods: Toxicity and Bioconcentration Testing of Chemicals Added to Sediments” No. 1216, p688-722 (1993)
- 18) 「平成6年度下水道関係調査研究年次報告書」、土木研究所資料第3374号、P. 324

(参考資料) 効果確認予備実験

実験管路で、AQ剤の高濃度一括注入法で実施した。注入条件として、ebi社が米国でのフィールドテストで経験的に得た注入指針をベースとして実施した。

(1) テスト期間

平成8年5～6月

(2) 薬剤注入方法

汚水流速 0.3 m/sec での汚水量 $8.4 \text{ m}^3/\text{h}$ に対し、AQ濃度が 500 mg/L となるように、AQ剤を30分間注入した。全注入AQ量は、 2.02 kg であった。

(3) 薬剤注入場所

図-3.6.16に示す実験管路で、AQ剤注入管路の上流側から、AQ剤を注入した。

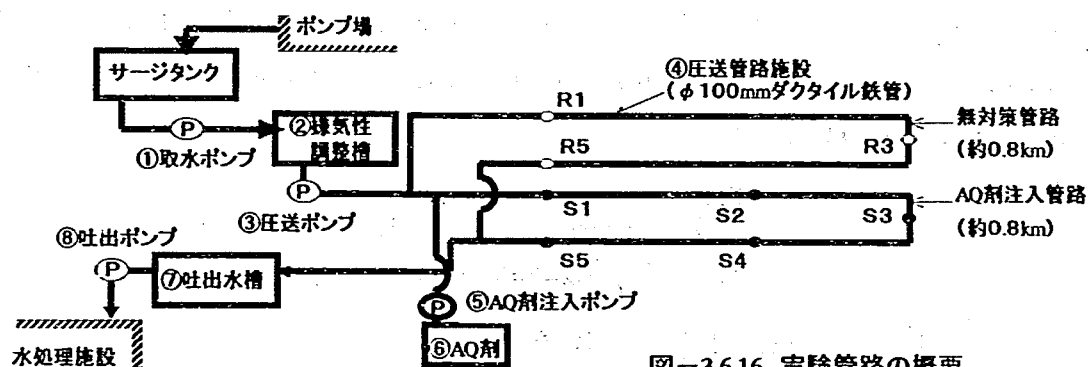


図-3.6.16 実験管路の概要

(4) テスト結果

無対策管路及びAQ剤注入管路出口であるR5、S5の各地点での溶存硫化物生成量の経時変化を、図-3.6.17に示した。図に示すように、R5地点での溶存硫化物生成量は、 $3.5 \sim 6.1 \text{ mg/L}$ の範囲で変動していた。これに対して、S5地点での溶存硫化物生成量は減少していたが、その抑制効果は不十分であった。

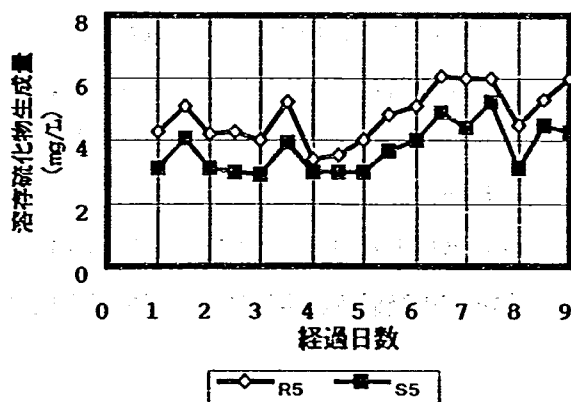


図-3.6.17 効果確認予備実験結果

3.7 その他の手法

3.3～3.6節では、圧送管路内に空気や薬品等を注入する事によって管内での硫化物生成を抑制する手法について検討したが、本節ではその他の手法としてビグによる管内洗浄及び高濃度酸素による硫化物酸化について基礎的な検討を行った。

調査は、硫化物抑制・除去効果等に関する基礎的な知見を得ることを目的として行っており、ビグによる管内洗浄では、管内洗浄前後での硫化物生成及び管路の水理特性の変化について調査した。また、高濃度酸素による硫化物酸化では、圧送管路流出水の反応槽（担体投入、担体なし）における硫化物除去効率の把握を中心に調査を行った。

3.7.1 ビグによる管内洗浄

(1) ビグ洗浄の概要

1) ビグ洗浄の概要

ビグ洗浄とは、圧送ポンプの下流側に設けたビグ発射装置を用いて、発泡ポリウレタン製のビグを管路内に走行させることにより、管路内の堆積物やスライム及び滞留ガスを排出させる手法である。

ビグ洗浄システムは、図-3.7.1に示すようにビグ発射装置、ビグ通過確認装置及び発射部バイパス管路によって構成される。^{1) 2)}

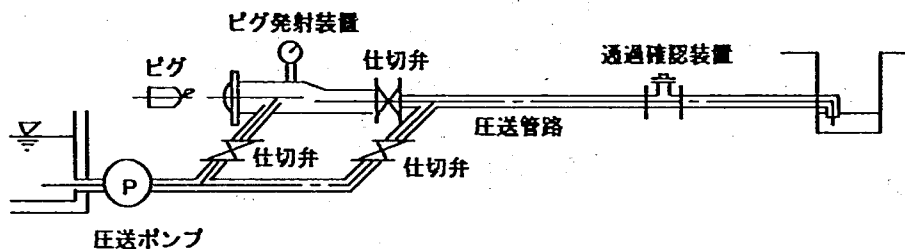


図-3.7.1 ビグ洗浄の概略図

2) ビグ洗浄の特徴²⁾

ビグ洗浄は、以下のような特徴を持つ。

- ①ビグの発射はバルブ操作により行い、運転を止めることなく通水したままで洗浄できる。
- ②ビグは水の流れと共に管路内を走行するので、ビグ発射装置から管路末端まで長距離を一度に洗浄できる。
- ③洗浄により空気、ガス及び堆積物を排出するので、水理性能を回復できる。
- ④ビグの発射及び走行には、通常汚水圧送ポンプを利用するので専用動力源は必要ない。

(2) ビグ洗浄効果確認実験の概要

1) 実験施設

本実験は、図-3.7.2に示す土木研究所腐食防止実験管路で実施した。管路は並列2系統とし、一方を実験系としてビグ発射装置とビグ通過確認装置を設置し、他方は対照系とした。

また、ビグ発射装置の概要を図-3.7.3、写真-3.7.1に示す。

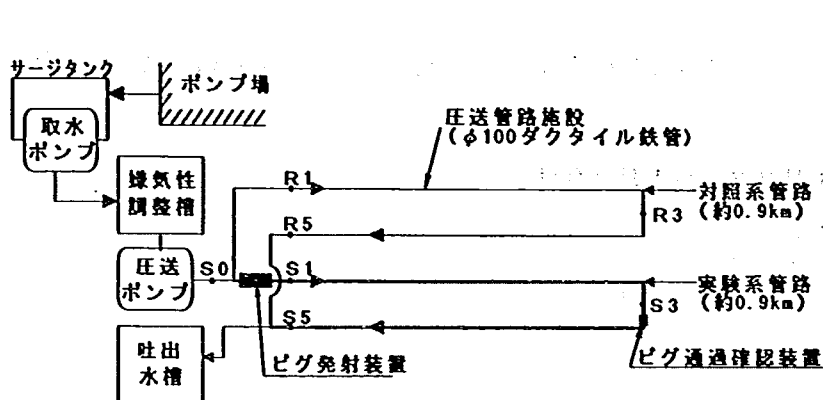


図-3.7.2 実験管路概略

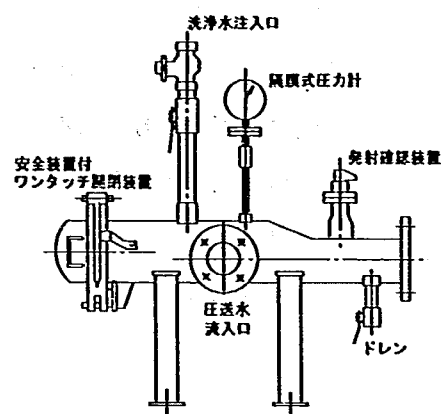


図-3.7.3 ビグ発射装置の概略

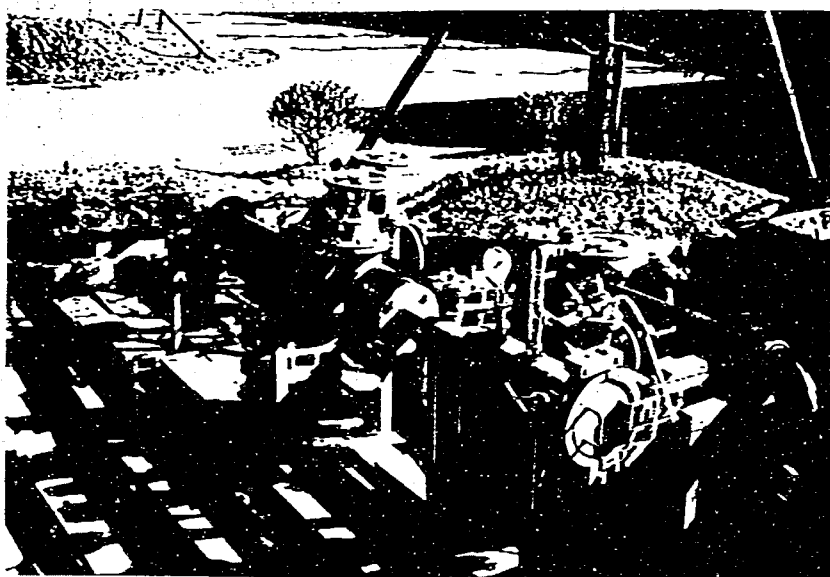


写真-3.7.1 ビグ発射装置の外観

2) 調査内容

実験期間中の調査項目及び調査内容を表-3.7.1に示す。

表-3.7.1 調査項目及び調査内容

調査対象	調査項目	調査内容
ビグ洗浄時の排出物	排出汚水中成分	ビグ洗浄時に測定点S5において汚水を採取し、汚水中のSS、VSSを下水試験法に基づき分析した。
	排出ガス	ビグ洗浄時に管内から排出されるガスを吐出水槽直前に設けた空気弁から捕集した。
スライム	膜厚及び膜のSS、VSS	実験管路中の各測定点に膜厚測定用フランジ短管を設置し、その内面に付着したスライムを採取して、膜厚、SS、VSSの分析した。
硫化物濃度	全硫化物濃度、溶存硫化物濃度	実験系管路、対照系管路それぞれにおいて全硫化物濃度、並びに溶存硫化物濃度を測定した。
水理特性	全汚水流量	実験系管路並びに対照系管路に流入する全汚水流量を、実験管路に常設の電磁流量計を用いて測定した。
	汚水流量	実験系管路に流入する汚水流量を、管外面取り付け型超音波流量計を用いて測定した。
	圧力損失	測定点S1と測定点S5の間に差圧変換器を取り付け、両点間の差圧を測定した。
	管内圧力	測定点S1に圧力変換器を取り付け、管内圧力を測定した。

※水理データはデータロガーに連続出力した。

3) 実験条件、実験時期

実験期間中の両管路への汚水流入量はバルブ操作により、それぞれ流速 0.6 m/s 相当に保持した。
実験期間は以下の通りである。

- ①洗浄前調査：1997年 1月22日～1月29日
- ②ビグ洗浄： " 1月29日
- ③洗浄後調査： " 1月29日～3月12日

(3) 効果確認実験結果

1) ビグ洗浄による排出物

ビグ洗浄時に測定点S5（管路末端）で採取した汚水中の浮遊物質（SS）及び揮発性浮遊物質（VSS）の分析結果を図-3.7.4に示す。ビグ発射からしばらく汚水中のSSに変化は見られなかったが、ビグが測定点S5に到達する約2分30秒前から急激に増加し始め、ビグ到達直前にピークが現れた。ピーク時のSS濃度は約3%（通常汚水中の約200倍）に達した。また、SS中の成分は通常汚水中ではVSS、すなわち微生物や有機化合物が約8割程度であったが、ビグ到達が近づき、SSが増加してくるに従い、VSSの割合は約5割に低下し、無機物の割合が上昇した。

写真-3.7.2にビグ洗浄時に測定点S5で採取した汚水の状況を示す。写真よりSS分析結果と同様、採取汚水中の沈殿物量は、ビグが測定点S5に到達する約2分30秒前から急激に上昇し、ビグ到達直前にピークを迎えることが良くわかる。なお、ビグ到達以降にしばらく高濃度の混濁状態が続くのは、ビグによって剥離したスライムが徐々に排出されているものと思われる。また、ビグ洗浄実験時に管内から滞留ガスの排出は確認されなかった。

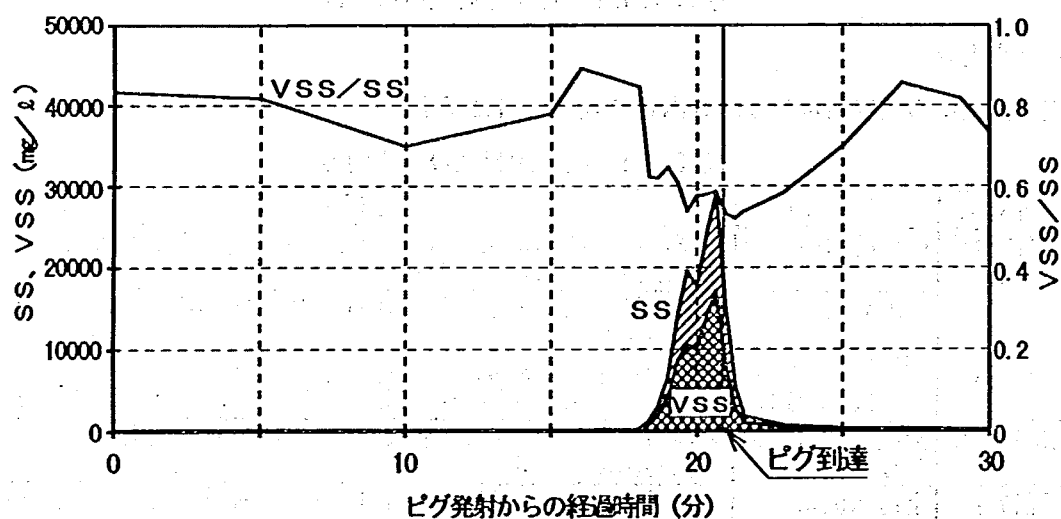


図-3.7.4 ビグ洗浄時のサンプリング汚水の分析結果

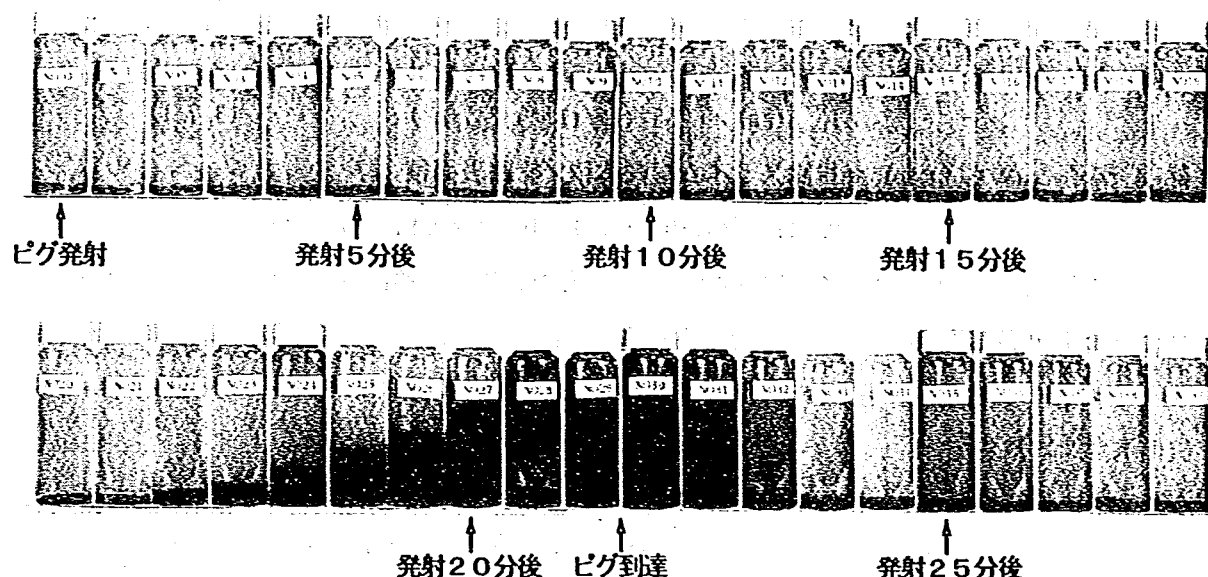


写真-3.7.2 測定点S5より採取した汚水
(汚水No. 0 : ピグ発射時、No. 22 : ピグ到達2分30秒前、No. 29 : ピグ到達10秒前)

実験管路内壁に付着したスライムを採取し、膜厚及び膜のSS、VSSを測定した結果を表-3.7.2に示す。なお、スライムは管内壁全周にわたり付着しており、管底への堆積物はほとんど認められなかった。ピグ洗浄前（1月28日）の実験系管路内壁に付着したスライムの膜厚は、全区間の平均で1.11 mmであった。それに対し、ピグ洗浄翌日（1月30日）の膜厚は、平均0.04 mmであるから、ピグ洗浄により1.07 mmのスライムが排除されたことになる。その後、膜厚は徐々に厚くなっているが、ピグ洗浄から40日以上経過した3月12日においても、0.18 mmまでにしか成長していないことがわかった。

また、表-3.7.2に示すようにピグ洗浄前の実験管路から採取したスライムのSS、VSSの割合は約5割であり、ピグ洗浄時のピグ到達前後に排出された汚水中のSS、VSSの割合と一致する。よって、ピグ洗浄時の排出物は管内壁に付着していたスライムであると考えられる。

表-3.7.2 膜厚及び膜のSS、VSS測定結果

	実験系管路 (測定点S1、S3、S5の平均値)				対照系管路 (測定点R1、R5の平均値)			
	膜厚 (mm)	SS (mg/ℓ)	VSS (mg/ℓ)	VSS/SS	膜厚 (mm)	SS (mg/ℓ)	VSS (mg/ℓ)	VSS/SS
洗浄前日	1.11	62652	30380	0.485	1.91	88560	28629	0.323
洗浄翌日	0.04	78319	35530	0.454	—	—	—	—
洗浄 8日後	0.11	21519	12400	0.576	—	—	—	—
洗浄16日後	0.10	60074	27178	0.452	—	—	—	—
洗浄42日後	0.18	65547	24620	0.376	—	—	—	—

図-3.7.4のSS濃度による斜線部がピグ洗浄による管内からの排出物量であるとし、汚水中SS濃度とピグ洗浄時の平均流量（0.303 m³/min）から、排出量を計算すると乾燥固形分として15.5 kgとなった。ピグ洗浄前（1月28日）に、実験管路内壁より採取されたスライムの乾燥重量は表-3.7.2より全区間平均で62652 mg/lである。これらから、ピグ洗浄により除去されたスライム厚さは（3.7.1）式、（3.7.2）式で求められる。

$$\begin{aligned} \text{排除スライム湿潤体積 (m}^3\text{)} &= \text{排出物乾燥重量} / \text{スライム乾燥重量} \\ &= 15.5(\text{kg}) / 62652(\text{mg/l}) = 0.247(\text{m}^3) \quad \dots\dots (3.7.1) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{排除スライム厚さ (mm)} &= \text{排除スライム湿潤体積} / \text{管路表面積} \\ &= 0.247 / ((\pi \cdot 0.1830) \times 10^{-3}) = 0.97(\text{mm}) \quad \dots\dots (3.7.2) \end{aligned}$$

ビグ洗浄により排除されたスライム厚さは0.97 mmとなり、実験管路内壁を直接調査して得られた結果1.07 mmとほぼ一致した。

2) 硫化水素抑制効果

下水道管路において、硫化物は汚水中と管内壁に付着したスライムで生成されるといわれており、本管路では生成硫化物の98%がスライムによるものであるとの報告³⁾がなされている。ビグ洗浄は硫化物生成の原因となる管内壁に付着したスライムを排除するため、硫化水素抑制効果があると考えられる。ビグ洗浄による圧送管内での硫化水素抑制効果を確認するため、実験系管路と対照系管路での硫化物生成量を比較した。図-3.7.5及び図-3.7.6に実験系管路と対照系管路での硫化物濃度測定結果を示す。図-3.7.5は、実験系管路末端の測定点S5での硫化物濃度と対照系管路末端の測定点R5での硫化物濃度の相関を示したものである。ビグ洗浄前は両管路末端でほぼ同程度の硫化物が測定されていたが、ビグ洗浄から8日後までの測定値を見ると、対照系管路での硫化物濃度に比べ、実験系管路での硫化物濃度はかなり低い値になっており、ビグ洗浄による硫化水素抑制効果が確認できた。しかし、ビグ洗浄から15日後以降は、再び対照系管路と実験系管路の硫化物濃度に差異は認められなくなった。このことから、ビグ洗浄による硫化水素抑制効果はビグ洗浄後約2週間程度でほぼ無くなることがわかった。硫化水素抑制効果が無くなった時の、スライム膜厚は約0.1 mm程度であり、0.1 mm以上の膜厚であれば、厚い、薄いに関係なく硫化物が生成されと考えられる。

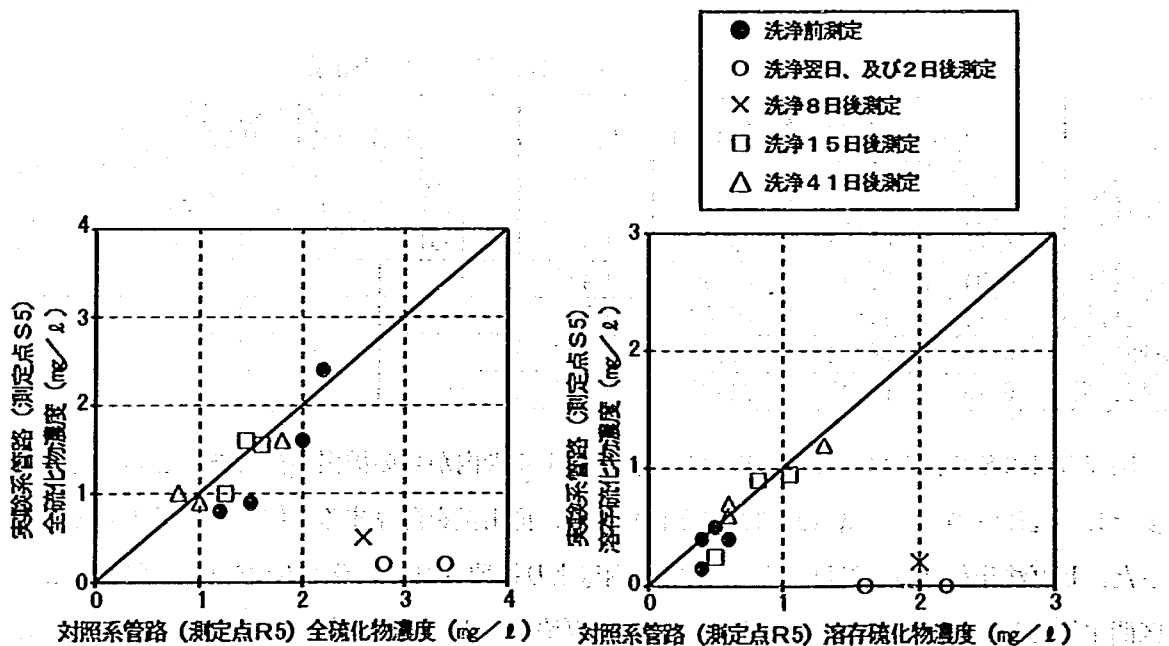
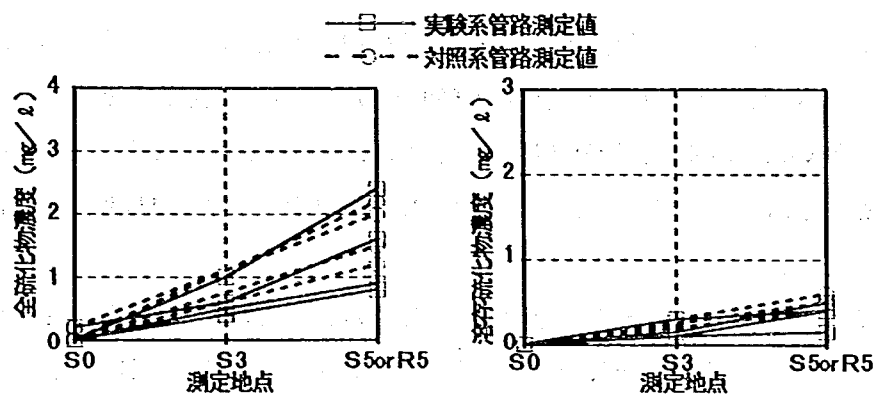
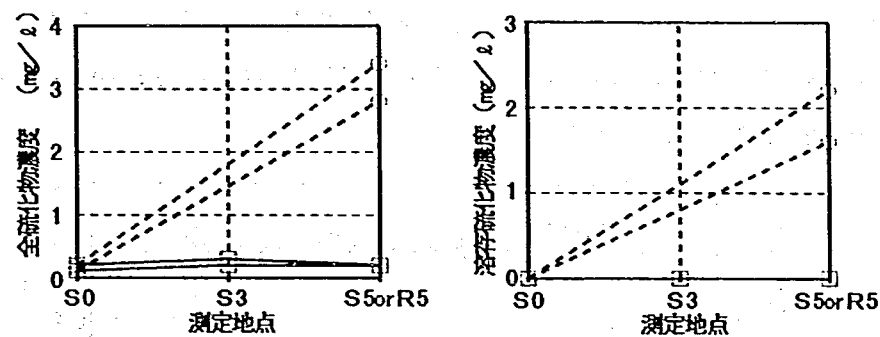


図-3.7.5 実験系管路と対照系管路の硫化物濃度

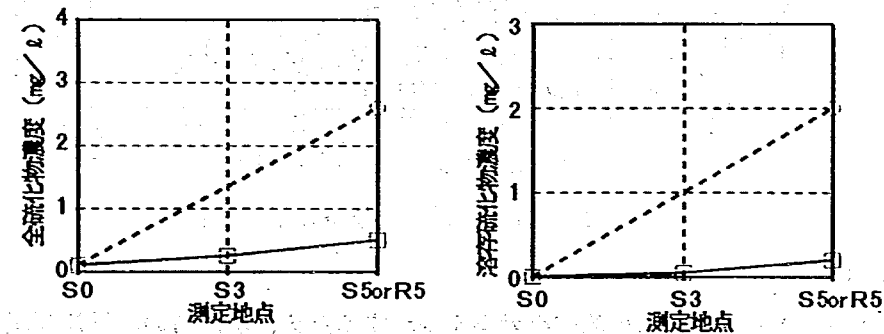
洗浄前測定



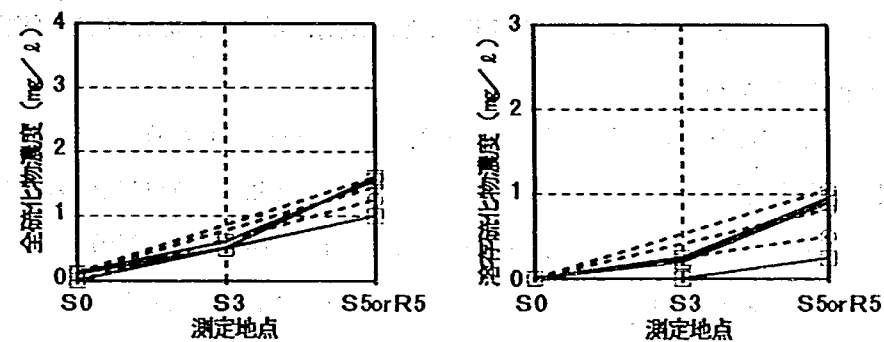
洗浄翌日及び、
2日後測定



洗浄8日後測定



洗浄15日後測定



洗浄41日後測定

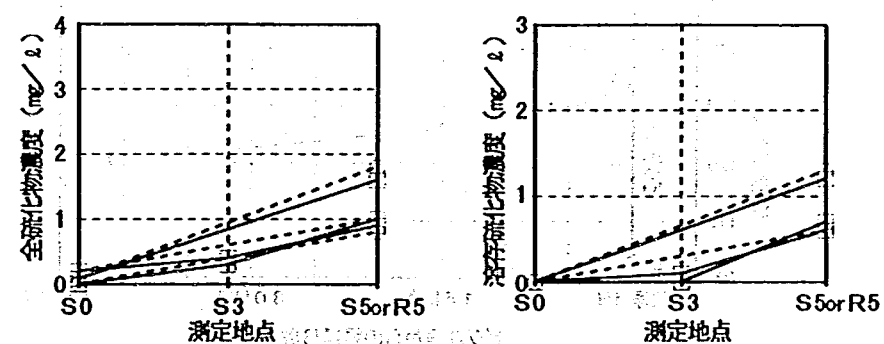


図-3.7.6 全硫化物濃度並びに溶存硫化物濃度の測定結果

3) ビグ洗浄時の水理特性

ビグ洗浄時の流量、管路始点圧力、及び管路の損失水頭の測定結果を図-3.7.7に示す。ビグ洗浄時の平均流量は $0.303 \text{ m}^3/\text{min}$ （平均流速 0.669 m/s ）で、ビグ発射からビグが測定点S5に到達するまで（約830 m）の所要時間は、20分50秒（平均速度 0.664 m/s ）であった。ビグ発射からビグ到達までに要した積算流量は、洗浄対象管路の全容積の1.01倍以内であり、ほぼ管路容積に相当する水量で洗浄が可能であった。

図-3.7.7に示すとおり、ビグ洗浄時の平均圧力は、通常時の圧力に比べ1 m以内の上昇であった。なお、一時的に大きな圧力上昇が起こる場合があるが、これはビグが異形管部等を通る時であると思われる。このことから、ビグ洗浄には通常運転時より若干高めの揚程が必要であると考え。また、使用直後のビグは、管内圧等によりかなり変形していたが、1時間後にはほぼ使用前の状態に回復し、再使用可能な状態となった。

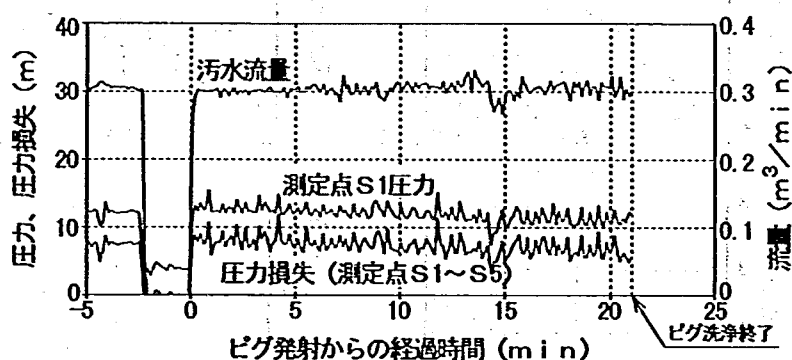


図-3.7.7 ビグ洗浄時の水理変化

4) 水理回復効果

ビグ洗浄による管路の水理的回復効果を確認するため、実験時の流量及び圧力損失測定値を用いて(3.7.3)式によりHazen-Williamsの流速係数 C_H を求めた。図-3.7.8にビグ洗浄からの経過日数と流速係数 C_H の関係を示す。

$$I = H_f / L = 10.666 \cdot C_H^{-1.85} \cdot D^{-4.87} \cdot Q^{1.85} \quad \dots\dots (3.7.3)$$

I : 動水勾配

C_H : Hazen-Williamsの流速係数

H_f : 管路(測定点1~5)の損失水頭(m)

D : 管径(0.098m)

L : 管路長(820m)

Q : 流量(m^3/s)

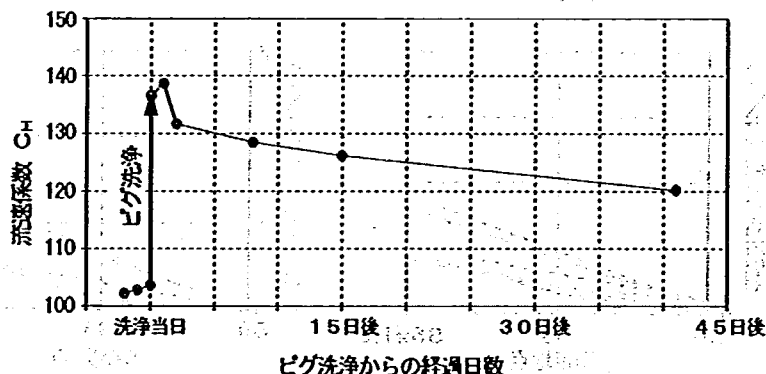


図-3.7.8 実験管路の通水性能(流速係数 C_H)の変化

図に示すとおり、本実験管路の流速係数 C_H はピグ洗浄前には100強であったが、ピグ洗浄により約135まで上昇し、大幅に水理特性が改善された。その後、流速係数 C_H は徐々に低下していくが、ピグ洗浄から40日以上経過した時点においても120以上の値を持続しており、ピグ洗浄は管路の水理回復に大きな効果があることが確認できた。

(4) まとめ

1) 実験結果のまとめ

- ①ピグ洗浄後には管内のスライムはほとんど認められず、ほぼ全量が排出されたと考えられる。その排出量は乾燥重量にして約15.5 kg、スライム厚さにして約1 mmであった。
- ②実験系管路では、ピグ洗浄8日後までほとんど硫化物が生成しておらず、硫化水素抑制効果が確認できた。しかし、洗浄15日後には実験系管路と対照系管路の硫化物生成量に差異は無くなった。
- ③ピグ洗浄時の平均圧力上昇は、通常時に比べ1 m以下であったが、ピグが異形管部を通過する時と思われる一時的な圧力上昇が確認された。
- ④ピグ洗浄により管路の通水性能は流速係数 C_H にして約30上昇した。
- ⑤ピグ洗浄による水理的回復効果は40日以上持続していた。

2) ピグ洗浄の適用上の留意点

ピグ洗浄の適用範囲は、以下のとおりである。

- ①呼び径150 mm～600 mmのダクタイル管路（今回の呼び径100 mm用は実験用の特注品）
- ②管路中の90°エルボ・T字管はピグの通過が可能である。
- ③管路中の仕切弁・ボール弁は全開とすることでピグの通過が可能であるが、バタフライ弁・逆止弁・偏心構造弁等は通過できない。また、管内に挿入物のある電磁流量計・超音波流量計・濃度計等は通過することができない。

以上の条件を満たす管路でピグ洗浄の適用が可能である。なお、管路完成直後に管内のクリーニング及びピグの通過確認のため、全線通過させておくことが供用後のトラブルの防止になる。

(参考文献)

- 1) 建設省土木研究所下水道研究室「下水道幹線圧送検討資料集」土木研究所資料3308号(1994)
- 2) 下水道圧送管路研究会「下水道圧送管路クリーニングシステム《PSPCシステム》」(1994)
- 3) 田中、北川、越智「圧送管路内での硫化物生成速度について」第33回下水道研究発表会講演集(1996)

3. 7. 2 高濃度酸素による硫化物酸化手法

(1) 出口酸化手法の概要

1) 出口酸化手法のメカニズムと調査目的

圧送式下水道施設の硫化水素対策法としては、2種類の方法が考えられる。1つは、圧送管路入口で酸素注入等を行うことにより管内において硫化物が生成するのを抑制する方法、もう1つは、圧送管路内で生成した硫化物を管路出口において除去する方法である。

圧送管路内で生成した硫化物は、管路出口で曝気処理を行うことによって汚水中に棲息する硫黄酸化細菌の働きで硫化物が酸化・除去される。本調査は、圧送管路出口において汚水を高濃度酸素で曝気処理することによる硫化物の酸化・除去効果の調査を行うことを目的に実施した。

2) 高濃度酸素による出口酸化手法の特徴

本手法は、以下のような特徴を持っていると考えられる。

①曝気ガス量がきわめて少ないので脱臭等の排ガス処理が容易である。

反応槽を多段・密閉方式とすることによって供給した酸素ガスの85~90%を利用することが可能であるので排ガス量がきわめて少ない。したがって、排ガス処理が容易である。

②溶存酸素濃度を高く維持できるため流入付加変動に対して強い。

汚水への酸素溶解力は酸素分圧に比例する。高濃度酸素で曝気することによって、少ない動力で反応槽内の溶存酸素濃度を高く維持することが可能である。したがって、汚水量や硫化物の流入負荷変動に対して強い。

3) 実験方法

実験装置のフローシートを図-3.7.9に示す。実験に供した原水は、実験管路の対照系出口（サンプリング地点（R5）より分岐して原水受槽に導き、常時受槽よりオーバーフローさせた。また、原水受槽から反応槽の間で夾雑物などにより詰まらないように受槽内に2cmメッシュのかごを設置し、一定期間毎にかごの清掃を行った。

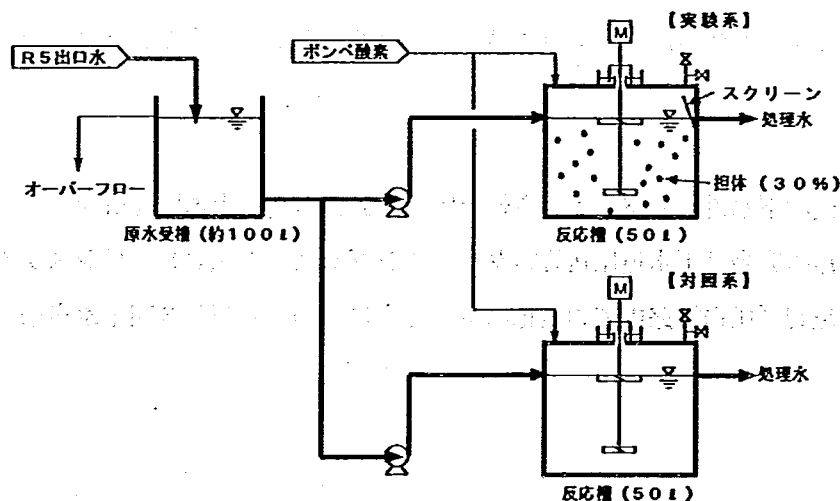


図-3.7.9 実験装置のフローシート

反応槽は、槽内の状態を目視できるように透明塩化ビニルで製作し、その容量は50ℓで2系列設置し、それぞれ実験系と対照系とした。

原水は、受槽より定量ポンプで所定量を反応槽へ連続的に定量供給した。反応槽は密閉式とし、ポンベより反応槽内の気相部に酸素を定量供給し、反応槽中央部に設置した表面曝気装置で酸素を液中に溶解させた。実験系の反応槽には、反応促進を図る目的でプラスチック製の担体を嵩容量で槽有効水容量の30%を投入した。担体は、ポリプロピレンを主体とした8mmφ×10mm長、厚さ2mmの円筒形で、比重が約1.02～1.03となるように調整しており、また表面積を大きくするために円筒の内側に幅及び高さが1.5mmのリブを4本入れた。写真-3.7.3及び写真-3.7.4に担体の形状を示す。

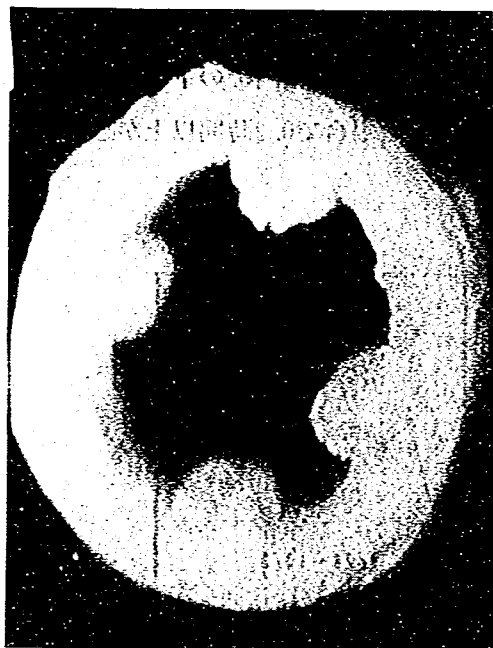


写真-3.7.3 担体写真（断面）



写真-3.7.4 担体写真（リブ部×35）

4) 実験条件

各実験期間及び実験条件を表-3.7.3に示す。

まず、反応槽内での下水の滞留時間は3.0時間より実験を開始し、その後徐々に処理水量を増加して滞留時間を短くし、実験終了時の滞留時間は0.2時間とした。また、反応槽への酸素供給量は、槽内の溶存酸素濃度が概ね4～10mg/ℓに維持できるように調整した。なお、実験期間の水温は、25～29℃であった。

表-3.7.3 実験条件のまとめ

実験期間	滞留時間	目標溶存酸素濃度	備考
H8/9/ 9～9/13	3.0 時間	4～10 mg/ℓ	実験系・対照系 とも同一条件。
9/14～9/19	1.0 "	"	
9/23～9/27	0.5 "	"	
9/28～10/8	0.2 "	"	

(2) 効果確認実験

1) 硫化物抑制効果の確認

図-3.7.10～図-3.7.12に流入原水及び処理水の全硫化物及び溶存硫化物濃度の経日変化を示す。

実験期間中、原水の硫化物濃度は $0.6 \sim 6.5 \text{ mg/l}$ 、平均で 3.8 mg/l であった。

処理水の全硫化物は、担体を併用していない対照系で滞留時間3.0及び1.0時間とした場合、 0.3 mg/l 以下に抑制できた。しかし、滞留時間0.5及び0.2時間とした場合、それぞれ最大で 0.7 及び 1.5 mg/l (溶存硫化物で 0.55 及び 1.3 mg/l) の硫化物が検出された。一方、担体を併用した実験系では、滞留時間0.2時間とした場合、対照系と同様、全硫化物は、 0.3 mg/l 以下 (溶存硫化物で 0.25 mg/l 以下) に抑制でき、その他の滞留時間の場合、硫化物は検出されなかった。

したがって、本手法により圧送管路出口で硫化物を抑制するための反応槽内での下水の滞留時間は、担体なしで酸素による曝気処理だけで1.0時間以上、担体を併用した場合で0.2時間以上が必要であると考えられる。

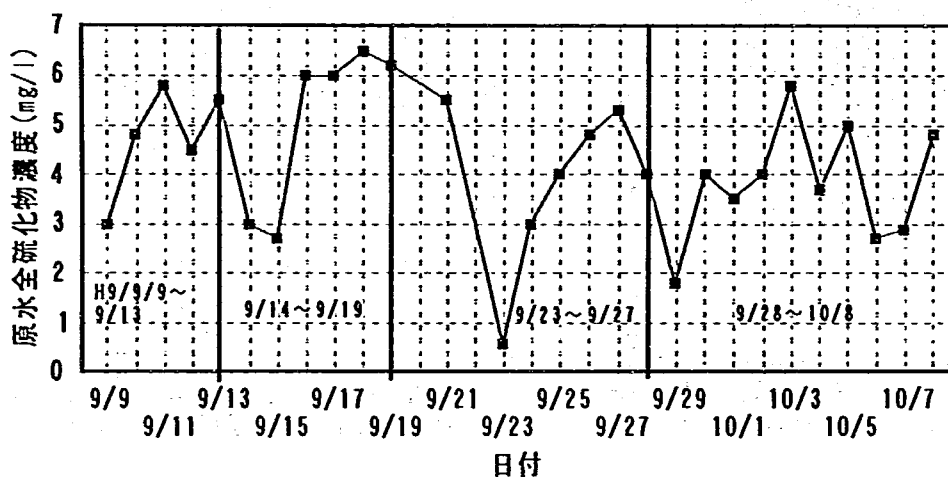


図-3.7.10 流入原水の全硫化物濃度の経日変化

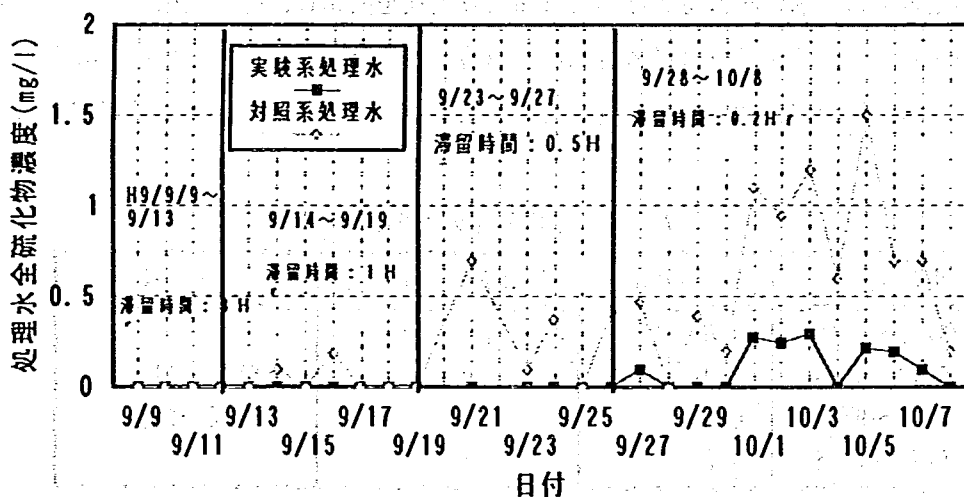


図-3.7.11 処理水の全硫化物濃度経日変化

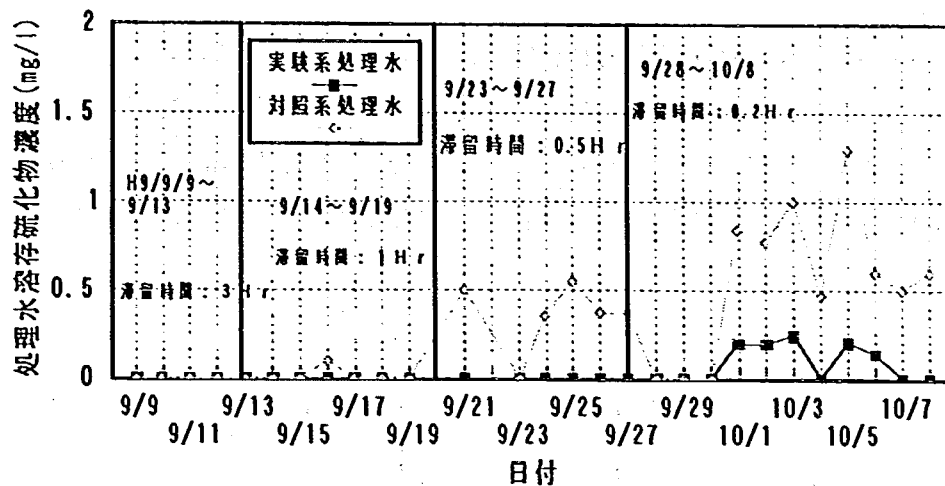


図-3.7.12 処理水の溶存硫化物濃度経日変化

2) 除去効率の検討

①硫化物収支の検討

実験装置に流入した硫化物は、反応槽において生物学的に酸化除去されるとともに、供給された酸素ガスの曝気によってストリップングされた後、未溶解酸素ガスとともに排ガスとして大気中に放散される。大気に放散された硫化水素も見かけ上は除去された硫化物に含まれるので、生物酸化によって除去された硫化物量を把握するためには、反応槽で除去された硫化物量から大気中に放散された硫化物量を差し引く必要がある。大気中に放散された硫化物量を把握するためには、反応槽よりの排ガス量及び排ガス中の硫化水素濃度を測定する必要がある。しかし、実験はベンチスケール規模で実施したため、排ガス量が微量であり正確なガス量の測定が困難であった。したがって、ここでは供給酸素ガス量を排ガス量とみなして硫化物の収支計算を行った。計算結果を表-3.7.4に示す。なお、表中の（）内の値は、流入水中の硫化物量に対して占める割合（％）を示す。

いずれの場合も排ガス中の硫化物量は、流入水中の硫化物量の1％以下であった。

表-3.7.4 硫化物の収支

項 目		滞留時間		3.0 時間		1.0 時間		0.5 時間		0.2 時間	
		系		実験系	対照系	実験系	対照系	実験系	対照系	実験系	対照系
流入水中の硫化物量	mg/hr			79.3	79.3	258.6	255.7	364.4	348.8	893.9	845.1
	%			(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)	(100)
処理水中の硫化物量	mg/hr			0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30.7	23.3	154.2
	%			(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(0.0)	(8.8)	(2.6)	(18.2)
排ガス中の硫化物量	mg/hr			0.0	0.0	0.6	0.1	2.4	0.3	4.1	0.6
	%			(0.0)	(0.0)	(0.2)	(0.0)	(0.7)	(0.1)	(0.5)	(0.1)

②硫化物除去速度

a. 連続試験

図-3.7.13に硫化物容積負荷と溶存硫化物除去率の関係を示す。実験系、対照系ともに容積負荷の範囲は、 $0.02 \sim 0.65 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{D}$ であった。実験系での除去率は、容積負荷が $0.3 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{D}$ 未満で100%、それ以上で95%程度であった。一方、対照系での除去率は、容積負荷が $0.15 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{D}$ 未満で100%、それ以上では容量負荷の増加と共に除去率が低下する傾向が認められた。

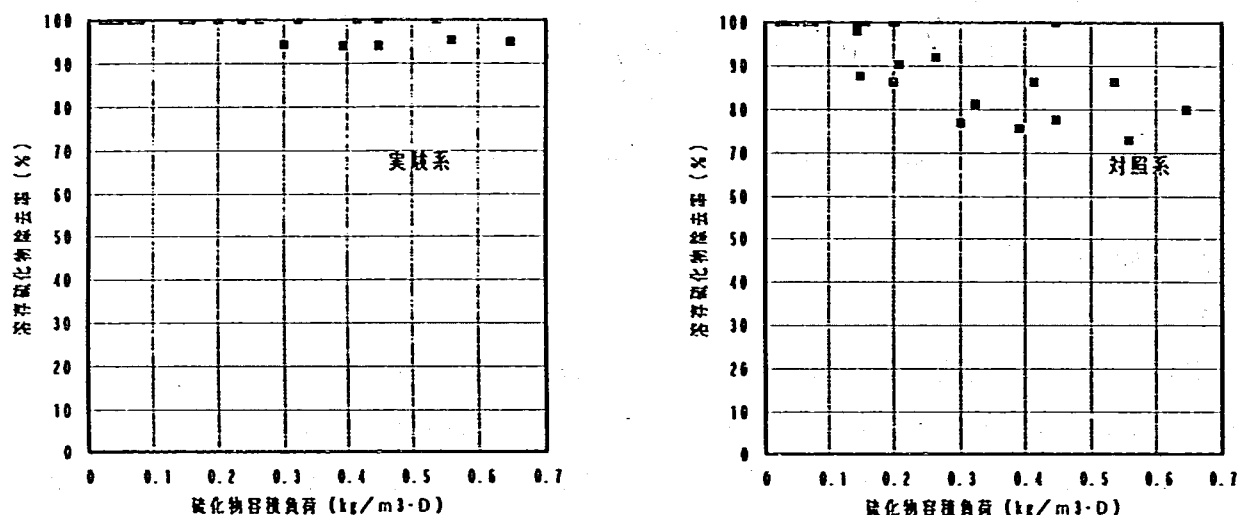


図-3.7.13 硫化物容積負荷と溶存硫化物除去率の関係

この時、実験系の最大負荷 ($0.65 \text{ kg/m}^3 \cdot \text{D}$) を担体単位量あたりの硫化物除去速度に換算すると、約 $90 \text{ mg S/l 担体} \cdot \text{hr}$ となる。

b. 回分試験

回分試験は、 1.9 l の曝気装置付密閉容器を用いて行った。容器に担体を嵩容量で容器有効水量の30%を投入し、実験管路対照系出口の下水を満たした後、酸素を供給しながら曝気処理を行い、一定時間おきに液中硫化物濃度の測定を実施した。なお、実験時の水温は 25°C であった。

その結果、担体の硫化物除去速度は、 $150 \text{ mg S/l 担体} \cdot \text{hr}$ であった。連続試験に比べて回分試験は高い硫化物除去速度を示した。実験条件によっては更に高い硫化物除去が可能と考えられる。

③溶存酸素濃度の影響

硫化物の出口酸化手法は基本的には生物処理であり、特に担体を併用して実験を行った実験系では、担体内部への溶存酸素の拡散が処理効率に影響を与えることが想定される。担体内部への溶存酸素の拡散は、混合液の溶存酸素濃度が高い程大きくなると考えられる。これらのことを確認するために、溶存酸素濃度と溶存硫化物除去率の関係を図-3.7.14に示した。なおデータは、滞留時間

0.2時間のものである。図より実験系では、溶存酸素濃度にかかわらず高い除去率を示した。しかし、対照系では、溶存酸素濃度が高い（溶存酸素濃度が 9mg/l 以上）場合はいずれも除去率は100%であったが、溶存酸素濃度が低い（溶存酸素濃度 7mg/l 以下）場合、溶存酸素濃度が低くなるほど除去率が低下する傾向が認められた。

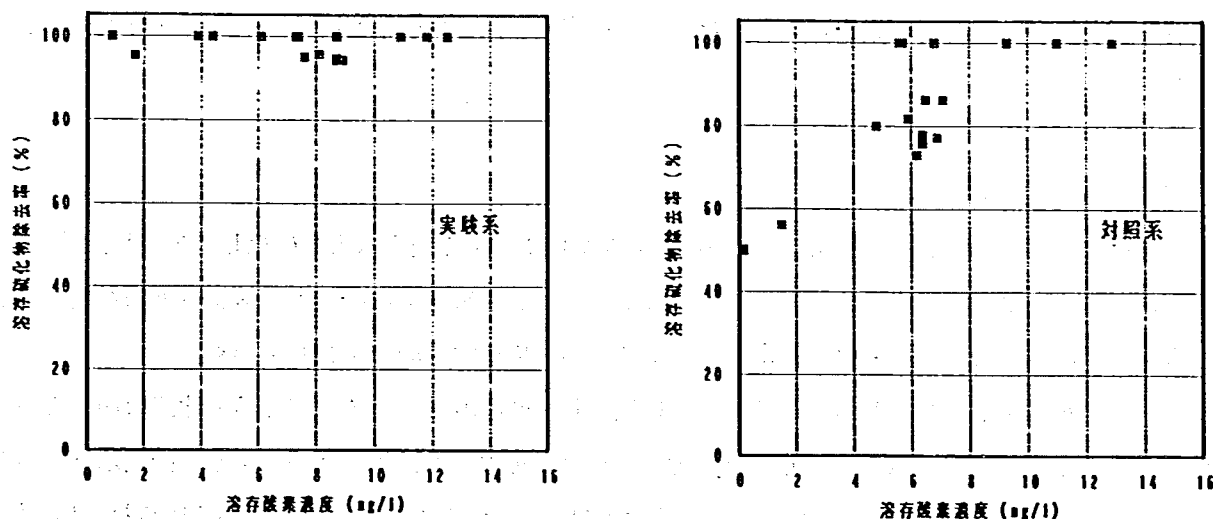


図-3.7.14 溶存酸素濃度と溶存硫化物除去率の関係

(3) まとめ

- 1) 今回の実験において担体なしで酸素による曝気のみ（対照系）では、反応槽内での下水の滞留時間が1.0時間以上で処理水中の硫化物濃度を低く（ 0.3mg/l 以下）抑制できた。また、担体を反応槽容量の30%投入して反応促進を図った（実験系）場合、滞留時間が0.2時間以上で抑制できた。
- 2) 反応槽より大気中に放散される排ガス中の硫化物量は、計算上、対照系、実験系のいずれの場合も流入水中の硫化物量の1%以下であった。
- 3) 実験系、対照系ともに容積負荷の範囲は、 $0.02\sim0.65\text{kg/m}^3\cdot\text{D}$ であった。実験系では、容積負荷にかかわらず95%以上の高い除去率が得られた。一方、対照系での除去率は、容積負荷が $0.15\text{kg/m}^3\cdot\text{D}$ 以上で容量負荷の増加と共に除去率が低下する傾向が認められた。
- 4) 担体による硫化物除去速度は、連続試験で滞留時間0.2時間において $90\text{mgS/l 担体}\cdot\text{hr}$ 、回分試験で $150\text{mgS/l 担体}\cdot\text{hr}$ であり、連続試験に比べて回分試験は高い硫化物除去速度を示した。したがって、実験条件によっては、更に高い硫化物除去が可能と考えられる。
- 5) 溶存酸素濃度と硫化物除去率の関係を調べた結果、実験系では溶存酸素濃度にかかわらず高い除去率を示した。しかし、対照系については、溶存酸素濃度が低い（溶存酸素濃度 7mg/l 以下）場合、溶存酸素濃度が低くなるほど除去率が低下する傾向が認められた。

4. 腐食劣化施設の健全度診断技術の開発

4.1 コンクリート構造物の劣化評価法の開発

4.1.1 開発概要

(1) 開発目標

硫酸によるコンクリートの劣化機構を考察し、現場で簡易にコンクリート中の劣化要因を測定する手法を開発し、その結果に基づき構造物の健全度診断を実施し、さらに補修時のハツリ深さを求める手法を開発する。

(2) 関連する既往知見

硫黄酸化細菌 (*Thiobacillus Thiooxidans*) が下水から発生する硫化水素を酸化して生成した硫酸によって下水道のコンクリート構造物は劣化する。コンクリート構造物では硫酸とセメント鉱物が反応し2水石膏を生じる。この2水石膏は非常に脆弱であるために構造物表面が劣化していく。

劣化は硫化水素臭が感じられるところであれば進行し、低濃度の事例では曝気槽の建屋壁面での石膏化が確認されている⁹⁾。しかし、一般的には硫化水素濃度と劣化速度は比例関係にあり、硫化水素濃度が数10ppm以上の雰囲気には曝されている構造物では10年間に3cm以上劣化した事例が認められている⁹⁾。石膏化の著しい構造物の例を写真-4.1.1に示す。

石膏化の過程において野中ら⁹⁾はコンクリート中への硫酸の浸透がコンクリート中のいろいろな元素の移動を誘発していると述べている。それにより、硫酸の浸透の先端ではコンクリート中のカルシウム、アルミニウムとの反応生成物であるエトリンガイト層が存在し、石膏化領域の先端部分には鉄とカリウムとの反応生成物であるジャロサイト層が存在している。また、フェノールフタレインによる発色域はジャロサイト層より若干奥に入っている。劣化の概念図を



写真-4.1.1 コンクリートの劣化状況

図-4.1.1に示す。

(3) 検討項目内容

実際の構造物から採取してきたコアを用いて劣化状態と硫酸濃度、pH、フェノールフタレインによる中性化測定、示差熱重量分析による炭酸カルシウム、水酸化カルシウム濃度、電子線マイクロアナライザ装置 (EPMA) を用いた元素分布分析による硫黄の侵入状態を比較検

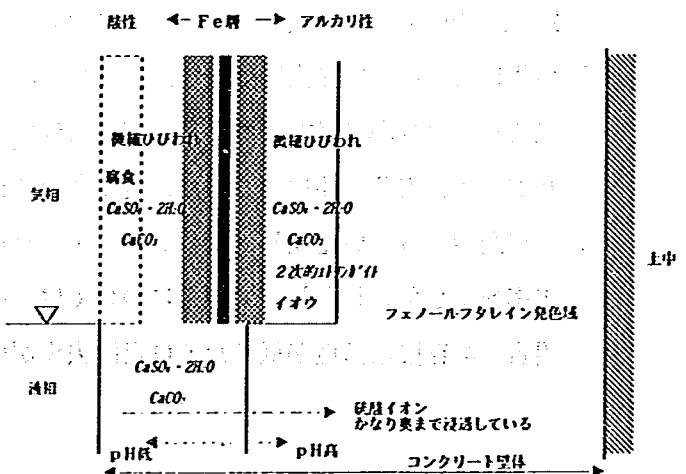


図-4.1.1 硫化水素腐食の概念図

討し、定量的な関係を把握した。現場で簡易に硫酸の侵入深さが測定できる方法を見出し、残留硫酸濃度と補修モルタルの付着性能について検討を行った。

4.1.2 効果確認試験

(1) 劣化深さ計測項目

従来の劣化調査は石膏化した部分を中性化の測定方法であるフェノールフタレイン法で測定し、劣化深さとし、その部分をハツリとり補修を行っていた。しかし、この方法では硫酸イオンが残留しており、たとえ補修してもその境界部分で膨張性のエトリンガイトが生成し、補修面の付着強度が低下する可能性がある。

本試験では劣化環境と劣化状況の関係を pH、硫酸濃度を用いて定量的に把握するために、下水処理施設構造物のうち5箇所を選定し、表-4.1.1に示すような調査を行った。調査はコアサンプリングにより行った。

表-4.1.1 調査項目

測定場所	硫酸濃度	中性化深さ	pH	熱分析	EPMA	付着実験
A前曝気槽	○	○	○	○	○	—
A最初沈殿池	○	○	○	○	○	○
A汚泥濃縮槽	○	○	○	○	○	—
B下水処理場	○	○	○	—	○	○
C下水処理場	○	○	○	—	○	○

○：実施項目

1) 硫酸濃度分布（深さ方向）

構造物の表面から深さ方向に硫酸が分布しているかを定量分析し、構造物の劣化との関係を調査した。この時に硫酸濃度の測定方法の比較試験を行い、再現性等の検討を行った。

以下に試験方法を示す。

①全硫酸濃度（ホムランドセメントの化学分析法の三酸化硫黄：JIS R 5202）

試料を微粉碎後、セメント成分を塩酸に溶解し、ろ別後、塩化バリウムを加え、硫酸イオンを硫酸バリウムとして沈殿させて、その重量から換算して求めた。

②溶解性硫酸濃度（土壤中重金属等の溶出量分析方法：土壤環境基準）

土壤環境基準と同様に微粉碎した試料にその10倍量の純水を加え、6時間振とうさせた後ろ過し、①と同様に硫酸濃度を測定した。（P.99の参考資料参照）一例として図-4.1.2にC下水処理場での硫酸濃度分布を示す。この図から溶解性の硫酸濃度は全硫酸濃度の数十分の1程度となっていることがわかった。深さ方向の硫酸濃度の減少割合は溶解性の硫酸濃度の方が全硫酸濃度より明確であった。

2) 中性化深さ

元来アルカリ性であるコンクリートは空気中の炭酸ガス、あるいは硫黄酸化細菌の生成する硫酸とコンクリート中のアルカリ成分が反応し、中性になる現象を中性化と呼んでいる⁹⁾。構造物の表面から深さ方向にどこまで中性化しているかをフェノールフタレイン法により測定し、硫酸濃度分布との関係を求めるために以下の実験を行った。コンクリートの割裂面にフェノールフタレイン1%エタノール溶液として吹付け、pH8.2から10.0以上のアルカリ性側で赤く発色する事を利用し、コンクリートの表面から発色点までの長さを測定し中性化深さを求めた。

一例として写真-4.1.2にC下水処理場での中性化試験結果を示す。供試体表面からC下水処理場で5mm、B下水処理場では深いところで表面欠損分を含めて30mm、A下水処理場では表面欠損分も含めて前曝気槽で30mm、最初沈殿池で30mm、汚泥濃縮槽で3mmが中性化していた。

3) pH分布

構造物の表面から深さ方向のpH分布を測定することにより構造物の劣化との関係を調査する。分析は微粉碎した試料にその10倍量の純水を加え、6時間振とうさせた後ろ過し、ろ液のpHをpHメータで測定することにより行った。

一例として図-4.1.3にC下水処理場でのpH分布を示す。表面から深くなるに従ってpHが上昇しているのがわかる。

4) 熱分析

構造物の深さ方向のカルシウムの濃度分布を定量的に把握し、水酸化カルシウムと硫酸濃度分布と

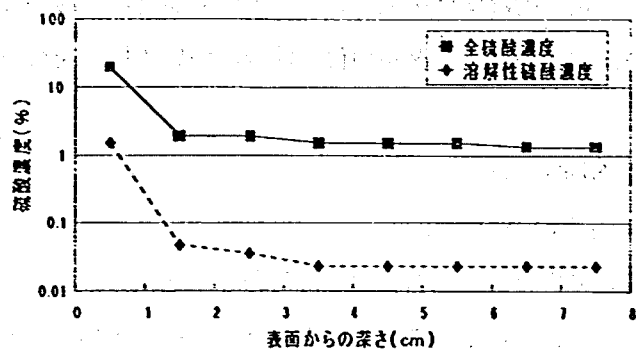


図-4.1.2 腐食コンクリート中の硫酸濃度分布

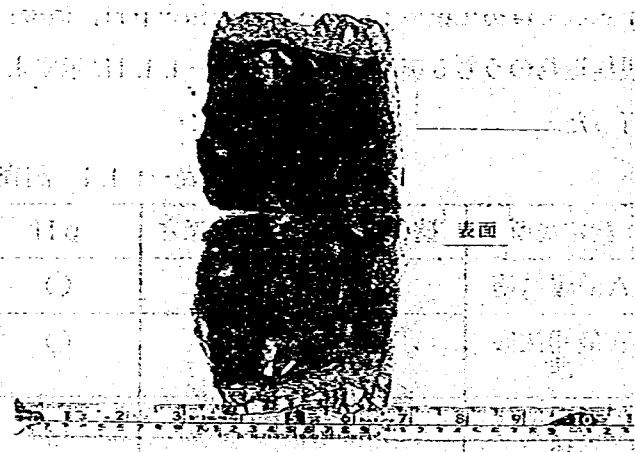


写真-4.1.2 フェノールフタレインによる中性化測定結果

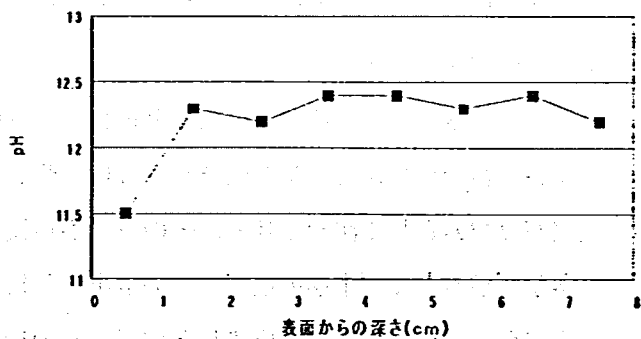


図-4.1.3 腐食コンクリート中のpH分布

の関係を調査する。分析は、微粉碎した試料を示差熱分析装置に供して行った。

一例として図-4.1.4にA下水処理場最初沈澱池での示差熱分析から求めた水酸化カルシウムの濃度分布結果を示す。この図から表面付近で濃度が低くなっていることがわかる。データのばらつきは骨材中に含まれる炭酸カルシウムによるものである。

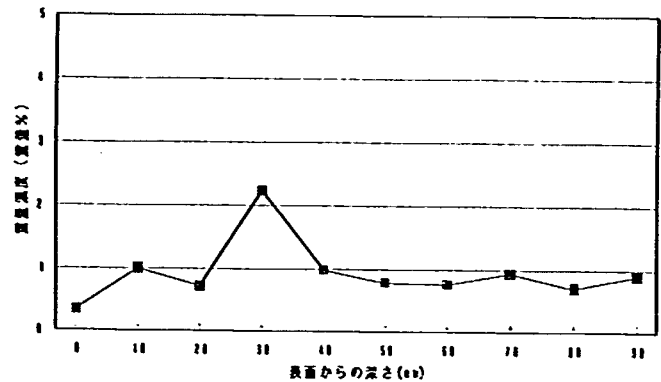


図-4.1.4 腐食コンクリート中の水酸化カルシウム分布

5) EPMA分析

構造物の深さ方向の硫黄、カルシウムの濃度分布を測定し解析することにより、腐食生成物の組成を求め、硫酸濃度等との関係を調査する。

分析はコンクリートコアサンプルを深さ方向に約1 cm厚で切断し、片面を鏡面研磨してEPMA装置に供して硫黄、カルシウムの濃度分布を測定した。さらに、硫黄の存在形態を解析により求め、劣化物質の同定を行った。

一例として図-4.1.5にC下水処理場におけるEPMA測定による硫黄、カルシウムの重量濃度(%)分布結果を示す。この図から構造物表面から深さ方向の硫黄の進入状況、カルシウムの溶脱状況がわかる。

以上の結果をまとめたものを図-4.1.6~4.1.9に示す。EPMA測定による硫黄侵入領域は、コンクリート本来の値 ($S/Ca < 0.25$: 紺色の領域) より高い値の顕在化している部分を指す。これらの図から中性化領域より明らかに硫黄進入領域の方が深くなっていることがわかる。その中性化領域での硫黄の存在形態は硫黄とカルシウムの元素比 ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$; $S/Ca = 1.0$ 付近) から2水石膏で、中性化領域以深の硫黄進入領域での硫黄の形態はエトリンガイト ($CaAl_2(SO_4)_2(OH)_{12} \cdot 25H_2O$; $S/Ca = 0.5$ 付近) と同定された。エトリンガイトは生成時に膨張する性質を持っており構造物を脆弱化させる。さらにpHの低下とともに2水石膏に変化するので、劣化進行の予備軍といえる。

図-4.1.10に全硫酸濃度とpH、溶解性硫酸濃度とpHの関係を示す。劣化の指標となる硫黄進入深さは、EPMAによる結果と硫酸濃度分布の結果から溶解性硫酸濃度の方が全硫酸濃度より相関が良く、溶解性硫酸濃度の0.03%以上が硫黄の進入深さとほぼ等しいと確認された。全硫酸濃度は骨材中に含まれる硫酸化合物が骨材量による影響を受けるため、0.8~1.2%とバラツキが多かった。

溶解性硫酸濃度とpHの関係は、全硫酸濃度とpHの関係より良い相関 (相関係数で0.539) であり、0.03%付近ではpHは12.5~13.0となっている。よって、pHの深さ方向の分布が測定できれば、硫黄進入深さを求められることが示唆された。

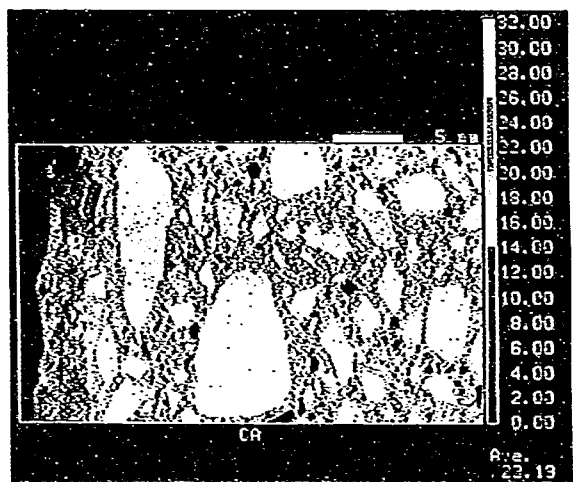
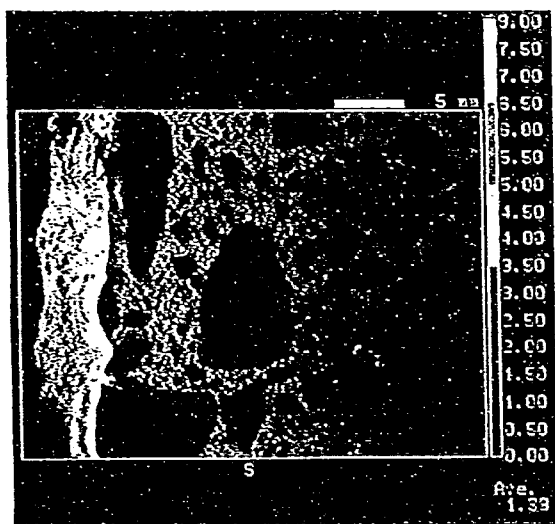


図-4.1.5 EPMA分析結果(左;硫黄, 右;カルシウム)

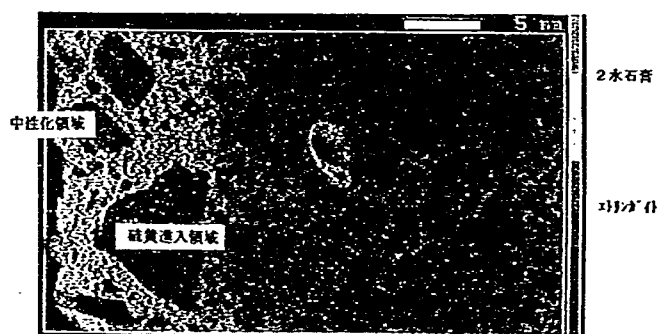


図-4.1.6 A下水処理場前曝気槽の劣化状態

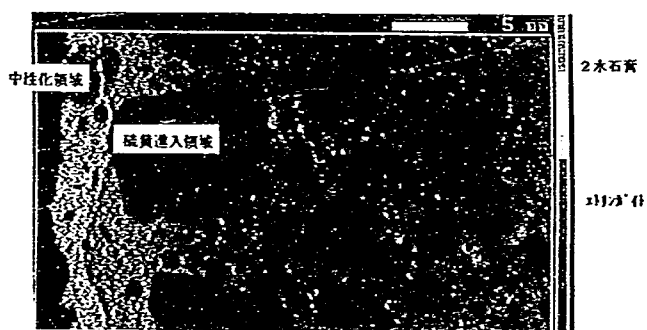


図-4.1.7 A下水処理場最初沈澱池の劣化状態

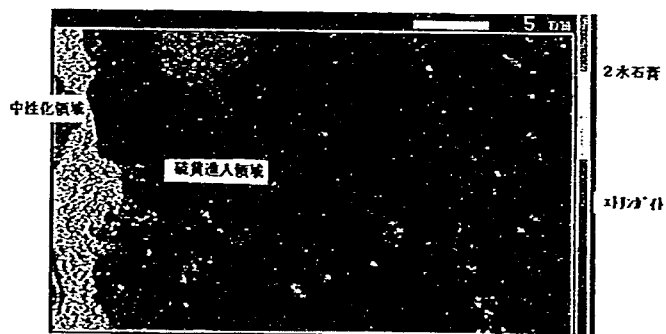


図-4.1.8 B下水処理場の劣化状態



図-4.1.9 C下水処理場の劣化状態

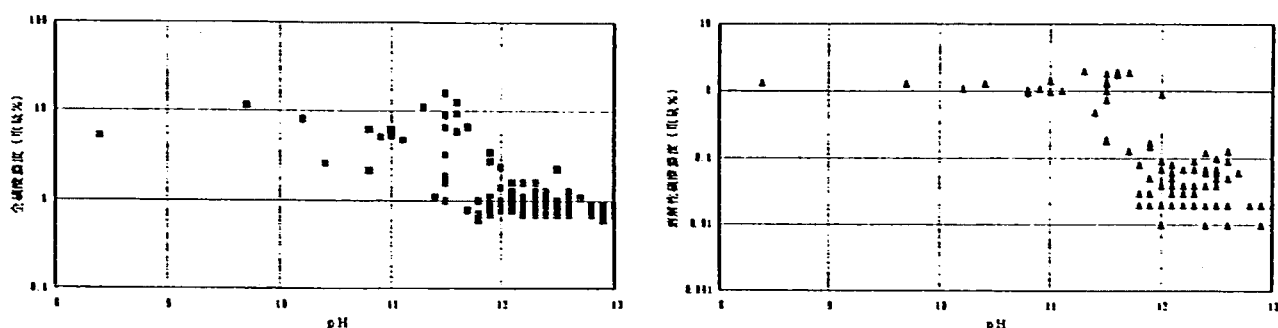


図-4.1.10 劣化コンクリート内部の硫酸イオンとpHの関係（左；全硫酸濃度、右；溶解性硫酸濃度）

(2) 硫酸イオンの簡易測定法

今までの調査で明らかになったように、溶解性硫酸濃度とpHの相関が良いことに着目してpH=12.5～13.0を境に変色する物質による呈色実験を実施した。

1) 実験方法

高アルカリ領域で発色する呈色物質には表-4.1.2に示すような種類^{a)}がある。この中で危険性、コスト等を考慮してニトロアゾ化合物A、ニトロアゾ化合物B、トリフェニルメタン化合物、レゾルシン化合物を選定し、試験に供した。

表-4.1.2 高アルカリ側pH指示薬一覧

呈色物質名	変色域 (pH)	使用濃度	危険性	コスト*
フェノールフタレイン	8.2～10.0 無～紫	1%エタノール溶液	—	1.0
フェノールブルー	9.3～10.5 無～青	0.1%エタノール溶液	—	0.9
ニトロブルー-A	10～11 青～紫	0.1%水溶液	—	0.6
α-ナフトルベンゼン	9.8～11.0 黄～青	1.0%エタノール溶液	—	1.8
ニトロアゾ化合物A 3-carboxy-4-hydroxy-3'-nitroazobenzene	10.0～12.1 黄～橙	0.1%・50%エタノール溶液	—	0.8
ニトロアゾ化合物B 3-carboxy-4-hydroxy-4'-nitroazobenzene-Na	10.0～12.1 黄～赤	0.1%水溶液	—	0.6
ニラミン	10.8～13 無～茶	0.1%・70%エタノール溶液	爆発性	—
トリフェニルメタン化合物 Sodium triphenylrosanilinesulfonate	11～13 青～紫	0.2%水溶液	—	0.7
レゾルシン化合物 p-benzenesulfonic acid-azoresorcinol	11～13 黄～橙	0.1%水溶液	—	0.6
1,3,5-トリニトロベンゼン	11.5～14 無～橙	0.1%エタノール溶液	爆発性	—

*フェノールフタレインの価格を1.0としたときの相対価格比（1994年度某薬品メーカー総合カタログの特級品価格をもとに算出）

暴露供試体を割裂したものに上記の呈色物質とフェノールフタレインを噴霧しそれぞれの呈色域を把握した。さらに、呈色物質、呈色物質の濃度を变化させて発色領域と硫酸濃度との相関をEPMA分析により解析した。

2) 実験結果および考察

写真-4.1.3にニトロアゾ化合物Aとフェノールフタレインをコンクリートコアへの直接噴霧した時の発色状況を示す。この写真より明かなように発色領域の変化が認識できた。図-4.1.11に同じ供試体での硫黄とカルシウムの存在比の分布を示す。この図からフェノールフタレインは表面付近の石膏化している部分を境に発色し、ニトロアゾ化合物Aはその境から2～3mm内側のエトリンガイトの存在領域で発色していることがわかる。

さらに、発色を鮮明にする目的で上記4物質の混合物（2種類）で発色試験を行った。その結果トリフェニルメタン化合物とレゾルシン化合物の混合物で良好な発色が得られた。これらの化合物は水溶液で用いるために、乾燥に伴う退色が著しい。よって長時間安定した発色を得るために、発色試薬に有機溶媒には不溶で水溶性の高分子剤を添加し乾燥を防ぐことにより解決を図った。

発色試薬に水溶性高分子剤（HEC（ヒドロキシエチルセルロース）、MC（メチルセルロース）等）を添加したものをコンクリートに噴霧する。次に同じ箇所にエチルアルコールを噴霧することにより、表面に高分子剤の膜を生成させることにより保水効果が増し、長時間にわたって安定した発色が得られる。写真-4.1.4にこの方法で処理した供試体の比較を示す。コスト的には、フェノールフタレインを1.0とすると同程度である。

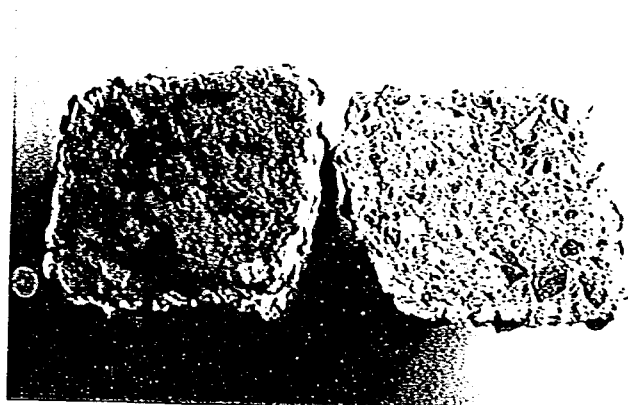


写真-4.1.3 発色実験結果
(左；フェノールフタレイン、右；ニトロアゾ化合物A)

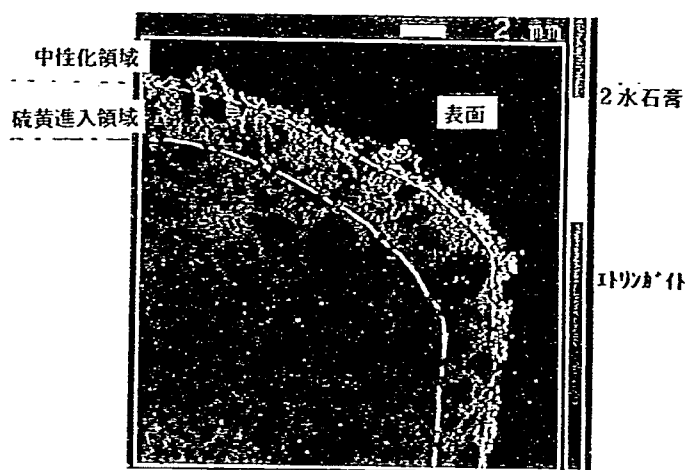


図-4.1.11 EPMAによる組成分析結果

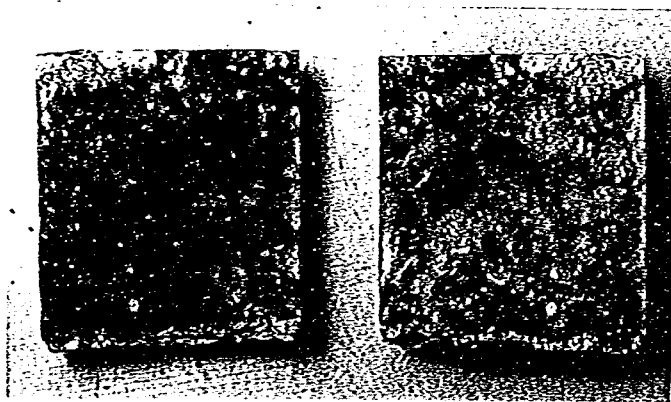


写真-4.1.4 発色試験結果
(左；退色防止処理、右；未処理)

(3) 補修時のハツリ深さ決定方法

(1) から劣化深さの指標となる物質が硫酸イオンであることが特定できた。さらに、補修を行うに当たり、ハツリ深さを決定するために以下の実験を行った。

1) 実験方法

A下水処理場最初沈澱池、B下水処理場、C下水処理場の供試体(10cmφ)について

- a. ワイヤブラシで劣化部を除去したもの
- b. EPMAの高濃度帯中央部まで除去したもの
- c. EPMAの高濃度帯を除去したもの
- d. EPMAの高濃度帯から1cmまで除去したもの
- e. EPMAの高濃度帯から2cm間で除去したもの

を各4本用意し、図-4.1.12に示すように長繊維混入のコンクリート断面修復吹付けモルタル材で約2cm厚さの補修(標準配合)を施し、硫酸の溶出を防ぐためにレトルトポーチに封入した。封入した供試体を2本ずつ20℃の標準養生を実施したものと80℃高温室内での促進試験を実施したものとした。写真-4.1.5に製作した供試体を示す。

1年経過後に付着状況を確認するために供試体を直径5cmにボーリングし、写真-4.1.6に示すように万能試験機を用い付着強度試験を実施した。

ハツリ深さ

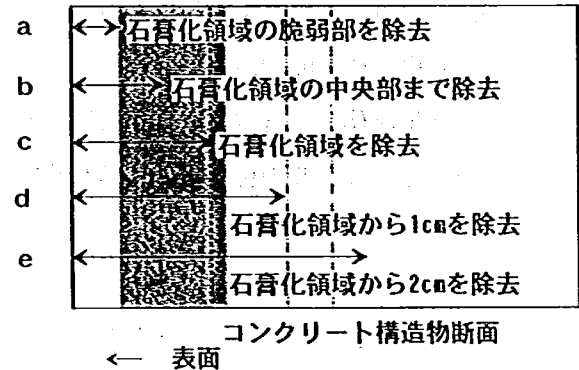


図-4.1.12 供試体作成方法

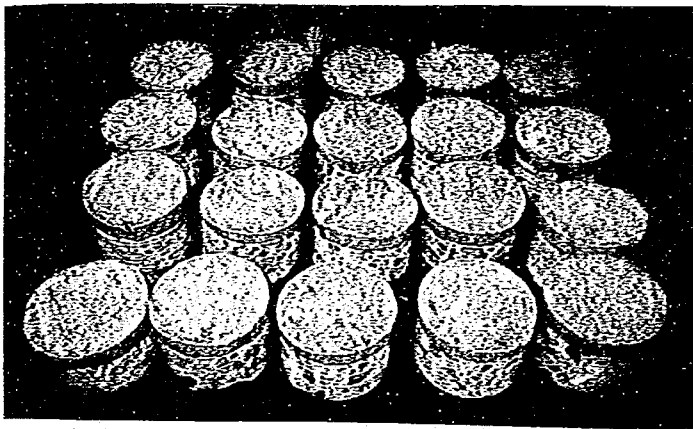


写真-4.1.5 供試体製作状況

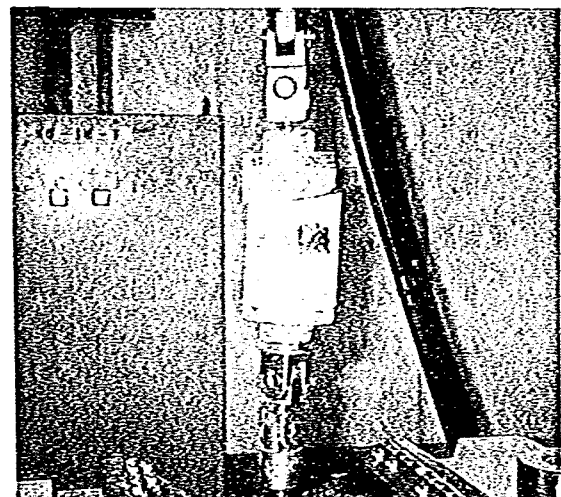


写真-4.1.6 付着強度試験状況

2) 結果

当初、3週間目でB下水処理場のa供試体：2個、b供試体：1個が補修面から剥離した。それ以外の供試体については1年間剥離は認められなかった。図-4.1.13にそれぞれの場所における供試体の付着強度試験結果を示す。

①A下水処理場最初沈澱池供試体

*標準養生（20℃）を実施したもの

a 供試体では石膏化している部分で剥離した。

b～e 供試体では付着強度はほぼ一定で1.2～1.4MPaであった。

*促進試験（80℃）を実施したもの

a～c 供試体で0.5MPaを下回っていた。

d、e 供試体では日本道路公団指針における補修モルタルの付着強度(1.5MPa)であった。

②B下水処理場供試体

*標準養生（20℃）を実施したもの

a～c 供試体で0.5MPaを下回っていた。

d、e 供試体でも1.5MPa未満であった。

*促進試験（80℃）を実施したもの

a～c 供試体で0.5MPaを下回っていた。

dは1.0MPa以上で、e 供試体では1.5MPa以上であった。

③C下水処理場供試体

*標準養生（20℃）を実施したもの

a～c 供試体で0.5MPaを下回っていた。

d、e 供試体でも1.5MPa未満であった。

*促進試験（80℃）

a～c 供試体で0.5MPaを下回っていた。

dは1.0MPa以上で、e 供試体では1.5MPa以上であった。

A下水処理場最初沈澱池のa～c 供試体で標準養生と促進試験に差が生じた。促進試験では供試体表面に残っている2水石膏と補修材料に含まれているセメント成分の反応が促進され、その結果、生じたエトリンガイトの膨張圧により、付着強度が低くなったと思われる。写真-4.1.7にA下水処理場最初沈澱

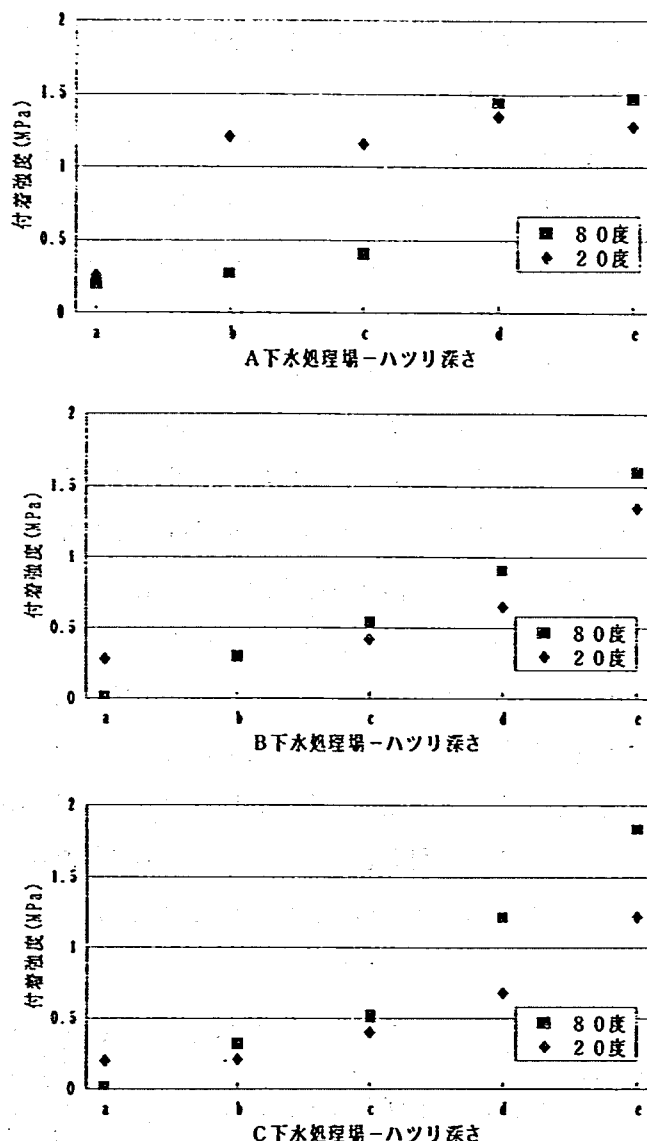


図-4.1.13 付着強度試験結果

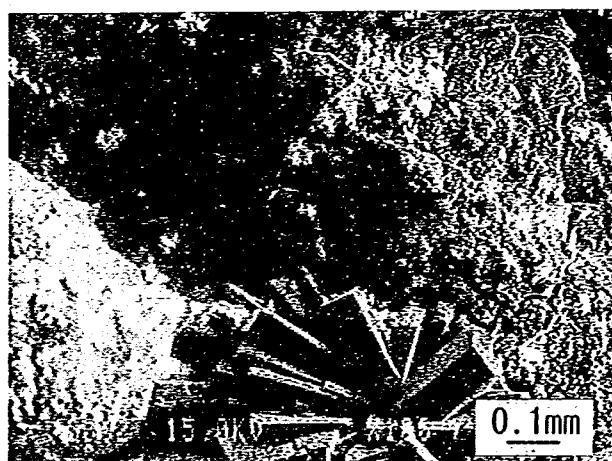


写真-4.1.7 付着強度試験の剥離界面の電子顕微鏡写真

池の剥離界面の電子顕微鏡写真を示す。元素分析の結果、この写真の大きな平らの結晶は2水石膏で、小さい針状結晶はエトリンガイトである。エトリンガイトの生成に伴う膨張圧により付着強度が弱まり剥離したものと思われる。C下水処理場、B下水処理場供試体において、付着強度はe供試体においても増大傾向にあり、標準養生の方が促進試験より付着強度が少なかった。これは図-4.1.8、4.1.9でのEPMA図をみてわかるように、石膏化部分から2cm以上深くなっても侵入している硫黄成分と補修材料に含まれているセメント成分が反応してエトリンガイトを生成したためである。

4.1.3 まとめ

硫酸による劣化を示す指標として可溶性硫酸浸透深さが相応しいことが分かった。劣化深さを測定する方法としては、厳密にはEPMA分析や硫酸濃度分布を測定する方法が、好ましいが測定に時間と費用を要する欠点がある。一般的に劣化はフェノールフタレインによる中性化深さで判断することが多いが、湿潤状態では中性化によって生成した炭酸カルシウムもpH9以上を示し、誤差を生じやすい。可溶性硫酸浸透深さとpHの関係からpH12.5~13において可溶性の硫酸濃度が無くなっている。そこでこのpH領域に変色域を持つ指示薬を用いて劣化深さ調査したところ、EPMAの結果と良い一致を見た。

補修に伴うハツリ深さ決定について付着強度試験により評価を行った結果、フェノールフタレイン発色域から2cmの深さで道路公団の指針に規定している付着強度(1.5MPa)が得られた。

以上の結果を鑑み、図-4.1.14に示すようなフローで劣化調査及び補修を実施することが望ましいと考える。

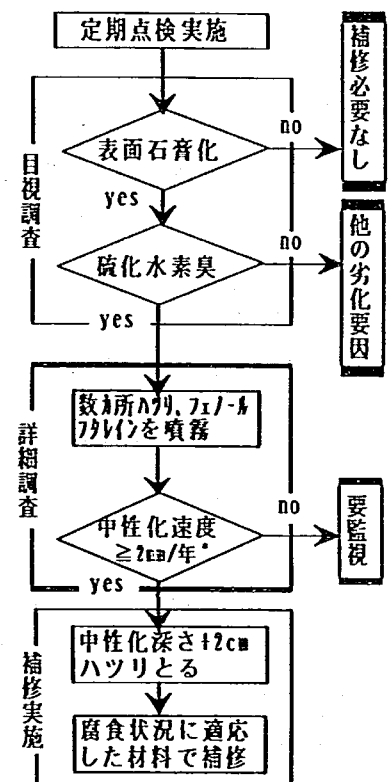


図-4.1.14 劣化調査フロー

*野中⁵⁾による

<参考文献>

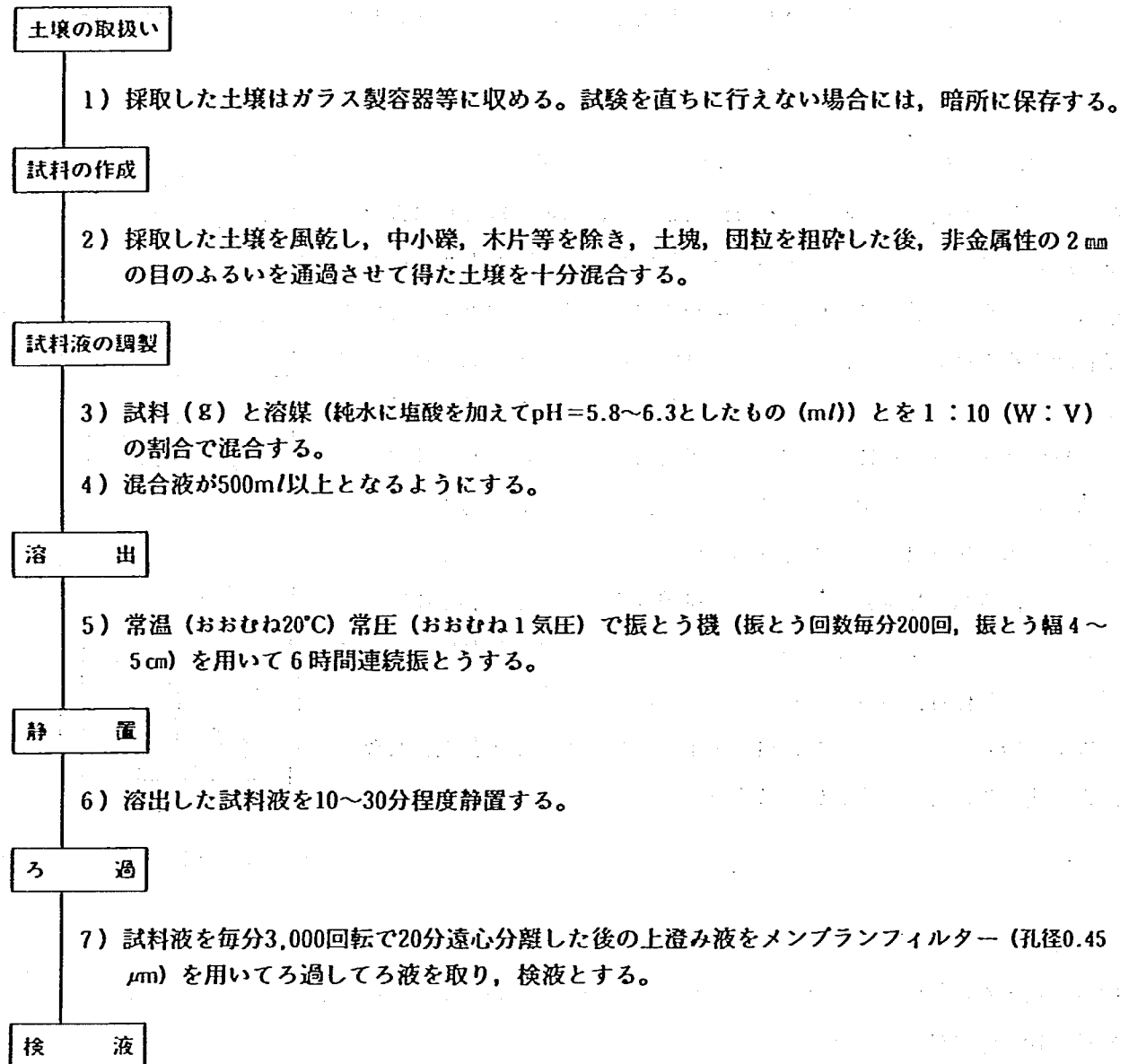
- 1) 中本 至・谷戸善彦:下水処理場におけるコンクリートの劣化に関する調査研究, 土木学会論文集, 第403号/VI-10, pp. 111~120(1989)
- 2) 古賀, 徳永, 米倉:大牟田市におけるリホーミングに際しての腐食下水管調査, 下水道協会誌, Vol. 27, No. 318, pp. 64~68(1990)
- 3) 野中資博:コンクリートの腐食機構と防食, 各種イオンによるコンクリート劣化と補修に関する研究, pp. 21~31(1997)
- 4) 和泉, 喜多, 前田:中性化, コンクリート構造物の耐久性シリーズ, 技報堂出版, 1986
- 5) 野中資博:コンクリート構造物における微生物腐食の調査・診断手法, 各種イオンによるコンクリート劣化と補修に関する研究, pp. 32~41(1997)

(参考資料)

* 土壤中重金属等の溶出量分析方法(土壤環境基準, 平成3年8月23日付け環境庁告示第46号に掲げる方法)

＜検液の作成(溶出方法)＞

作成フローを以下に示す。



4.2 小型硫化水素濃度計の開発

4.2.1 開発概要

下水道施設内で生成した硫化水素により腐食したコンクリート構造物の健全度を診断するためには、その直接原因である気相中硫化水素濃度を連続測定し、その結果に基づいて構造物の長期腐食可能性や硫化水素抑制対策の必要性を判断する必要がある。現在までに過酷な環境下にある下水道施設内で連続して気相中硫化水素濃度を安定的に計測できる機器は開発されていない。このため本研究では、過酷な環境下（高濃度の腐食性ガス・高湿度等）において連続的に安定して気相中硫化水素濃度を計測できる、取扱が簡易な小型硫化水素濃度計の開発を行うものである。

(1) 開発目標

下水道施設内において、安定的に硫化水素測定を行う機器の条件として、以下の6項目を満たす機器の開発を目標とした。

- ①連続測定可能
- ②小型化
- ③高濃度測定に対応
- ④取扱が簡易
- ⑤測定環境に耐える
- ⑥経済性を考慮する

(2) 基本原理

硫化水素の検知原理は消費電力が少なく、連続的に安定して測定が可能と判断する定電位電解式センサを採用した。

センサの基本構造を図-4.2.1に示す。ガス透過性膜、作用電極、対電極、参照電極、電解質溶液からなる密閉構造の合成樹脂容器でできている。各電極は、白金系の触媒を焼結しフッ素樹脂のガス透過性膜と一体化させたものである。

原理は、参照電極に対する作用電極の電位を一定に制御して電解を行い、その時に流れる電解電流を測定してガス濃度を知る方法である。硫化水素の場合、作用電極に達したガスはガス透過性膜を通過し、作用電極の触媒上に達する。この時、作用電極の触媒と電解質溶液の界面において①式に示す酸化反応が起こる。この反応と同時に対電極において②

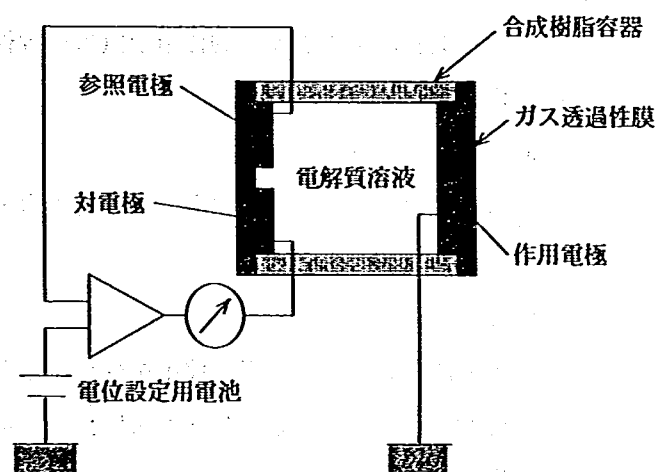
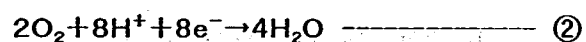
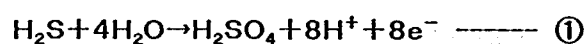


図-4.2.1 センサの基本構造

<反応式>



式の還元反応が起こる。全反応は③式となる。この時、作用電極と対電極に流れる電解電流を測定して硫化水素濃度を知る方法である。この電解電流は、硫化水素濃度に比例する。

濃度計機器全体での測定方法は、硫化水素により発生したセンサの電解電流を電気回路部で電気信号に変換し、データロガーに濃度信号を記録する方式とした。

(3) 仕様検討・性能調査の概要

1) 仕様検討の概要

一般的に濃度計は、検知部、電源部、電気回路部、表示または記録部、筐体部の各要素から構成されている。それぞれの要素が開発目標とした各項目を満たさなければならない。このため、以下に示す項目により仕様の検討を行った。

①検知方式

②電源の仕様

③センサの種類

④表示の有無

⑤出力の種類

⑥機器本体の構造

⑦干渉ガスのフィルタの有無

2) 性能調査の概要

拡散式濃度計を試作後、実験室内において基礎データおよびガス校正法の確認実験を行い、その後、現場（管路内、下水処理施設場の初沈槽内）に設置して長期における精度面、構造面、各部品の耐久性を調べた。また、初期に精度面において指示の信頼性を確認するため、実績のある吸引式濃度計を設置し、拡散式濃度計と連続的に指示値の一致性の確認を行った。

①室内実験

a. 基礎データ

試験項目として直線性（ガス濃度と出力の関係）、繰返し性、応答性、連続検知での指示安定性、干渉ガスの影響を調べた。

b. ガス校正法

現場において簡易にガス校正を行うことができ、性能確認できる方法の検討を行った。実験室での拡散試験条件と試作したガス校正具を用いて指示値の一致性の確認を行った。

②現場での性能調査

a. 精度面

長期稼動における精度を確認するために、約1～2ヶ月おきに感度とゼロベースを調べた。

b. 構造面

耐腐食性、密閉性の確認を行った。

c. 各部品の耐久性

目視と精度に及ぼす影響度から確認を行った。

4.2.2 機器の仕様検討

(1) 検討項目と内容

表-4.2.1 に仕様検討項目と内容を示す。検討方法は、開発目標項目より総合的に判断した。

表-4.2.1 仕様検討項目と内容

検討項目	検討内容
①検知方式	吸引式
	拡散式
②電 源	AC 電源仕様
	DC 電源仕様－電池の種類
③センサ	Aタイプ（設置姿勢有り）
	Bタイプ（設置姿勢無し）
④表 示	有 り－アナログ表示，デジタル表示
	無 し
⑤出 力	ロガーデータ
	アナログ出力－電圧モード，電流モード
⑥本体構造	密閉形
	開放形
	設置方法－据置き，吊下げ
	本体材質－樹脂製，金属製
	本体形状－箱 形，円筒形
⑦干渉ガス	フィルタ有り
	フィルタ無し

(2) 仕様

表-4.2.2 に検討の結果決定した拡散式硫化水素濃度計の仕様を示す。

下水道施設内の測定においては、電源の確保が困難なため、電池により連続測定を可能とする仕様とした。検知原理は、省電力で連続測定が可能である定電位電解式センサを採用した。検知方式は、電力消費の大きい吸引式は採用せず、直接管路内の測定ガス中に暴露させる拡散式とした。検知範囲は、50 ppm の低濃度用と 500 ppm の高濃度用の 2 機種とした。濃度記録は、記録計などの外部記録媒体が使用できないため、小型のデータロガーを搭載し、測定後コンピュータによりデータを収集する方式とした。使用湿度範囲は、管路内の環境に耐えるように飽和状態までの範囲とした。電源は、単 3 形乾電池 4 本で 1 ヶ月以上稼働させることとし、電気回路部の電力消費を抑える設計とした。本体材質は、測定環境中の硫化水素ガスに耐える硬質塩化ビニルを使用した。本体構造は耐腐食構造、防滴構造とし、電

気回路部、センサ、データロガーを保護するため本体内部に収納する密閉構造とした。また、水滴等によりセンサの検知部に水が浸入し検出感度の変動を防止する対策として、撥水性を持たせた樹脂フィルタを検知部面に取付けた。設置方法は、容易に設置・回収できる方法として測定場所に吊下げる方式とした。

表-4.2.2 拡散式硫化水素濃度計仕様

名 称	拡散式硫化水素濃度計	
機 種	低濃度用	高濃度用
検 知 対 象 ガ ス	硫化水素	
検 知 原 理	定電位電解式	
検 知 方 式	拡散式（測定ガス中暴露形）	
検 知 範 囲	0～50 ppm	0～500 ppm
測 定 精 度	各フルスケールの±10%	
濃 度 記 録	データロガーによる測定間隔：10分 蓄積データ数：約30,000データ	
使 用 温 度 範 囲	0～40℃	
使 用 湿 度 範 囲	30～100%R.H	
電 源	単3形アルカリ乾電池電池 4本 電池寿命：1ヶ月以上	
材 質	硬質塩化ビニル	
構 造	耐腐蝕構造、防滴構造、密閉形、吊下げ形	

(3) 設計・試作

仕様に基づき拡散式硫化水素濃度計の設計・試作を行った。

試作器の構成を図-4.2.2に示す。外観の写真を写真-4.2.1、外観図を図-4.2.3、構造図を図-4.2.4に示す。

機器の構成は、密閉形ケース内にセンサ、電池、電気回路、データロガーが収納され、センサの検知面にフィルタが取付けられている。収納ケースは、円筒形（外形約φ100 mm×全長約220 mm）の合成樹脂でガスおよび水分の浸入を防止する耐腐食性の容器となっている。フィルタは多孔質のポリエチレン樹脂でできており、センサ部および本体内部への水の浸入を防止し測定ガスを拡散誘導する。電池は電気回路駆動用電源で単3形乾電池4本使用、センサからの濃度信号は電気回路で電気信号に変換され、データロガーに濃度信号のデータを蓄積する。データロガーに蓄積されたデータはコンピュータを接続し、データの収集を行う。

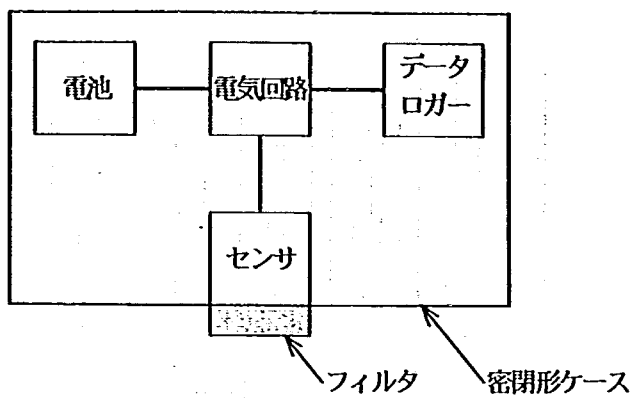


図-4.2.2 機器の構成図

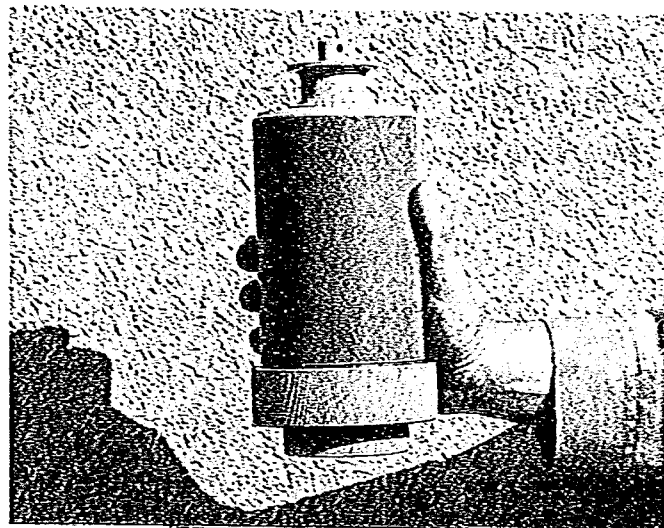


写真-4.2.1 外観写真

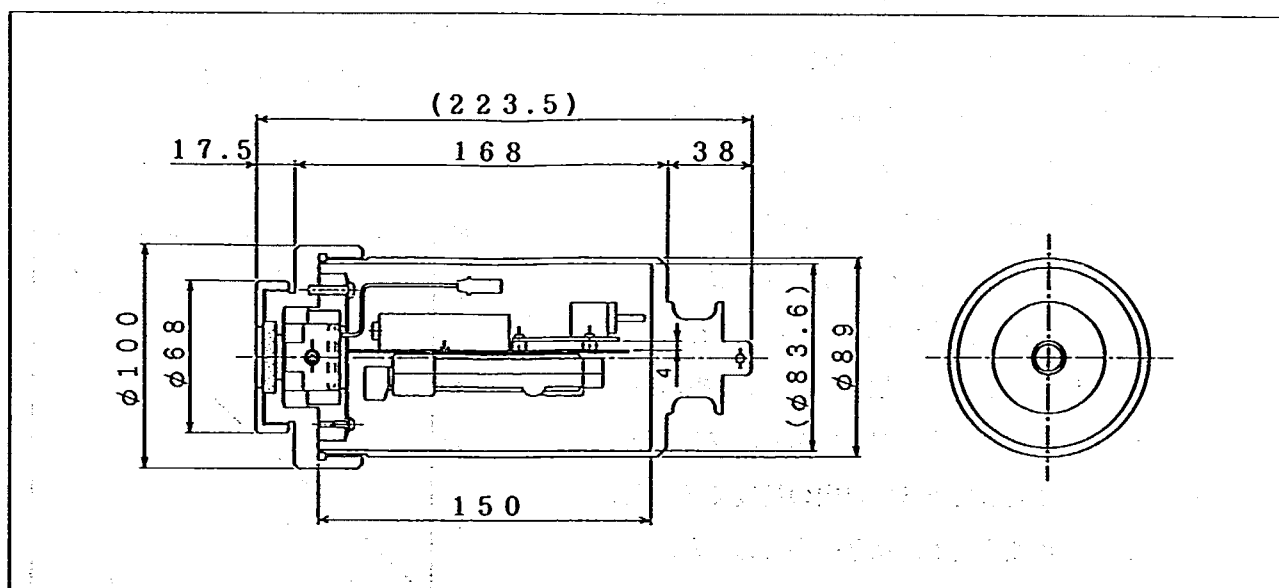


図-4.2.3 外観図

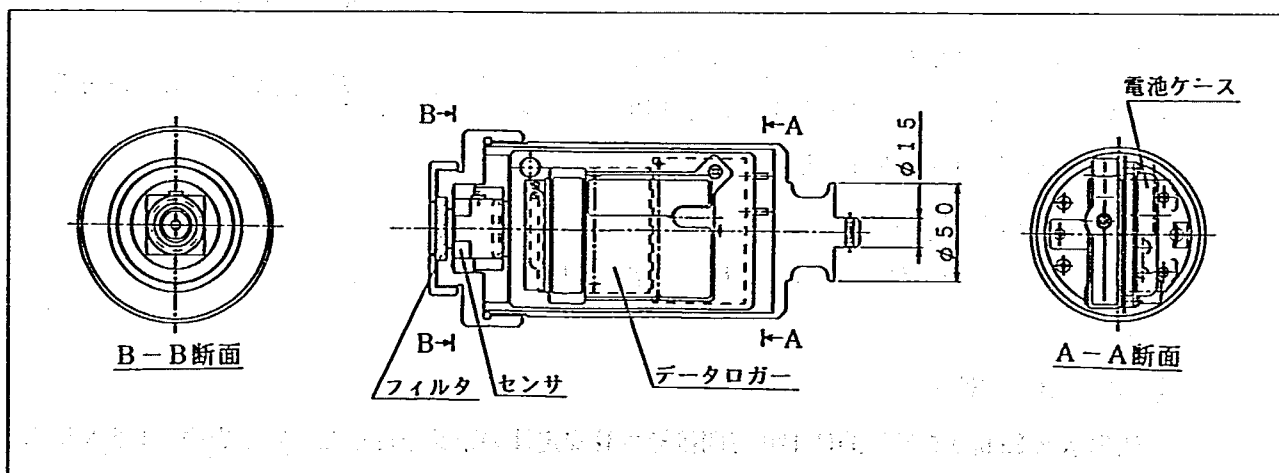


図-4.2.4 構造図

4.2.3 性能確認

試作器の性能確認は、室内実験において基本性能の確認およびガス校正方法の確立試験を行い、その後、現場試験を行った。

(1) 室内実験

1) 基本性能

試験は、図-4.2.5 に示す試験装置を用い、パーミエーションチューブ(H)により発生させた既知濃度の硫化水素を暴露チャンバ(L)に導入し、濃度計に接触させ各特性を調べた。

①直線性(ガス濃度と出力の関係)

測定器は、低濃度用(0~50 ppm)、高濃度用(0~500 ppm)の2機種を用いて直線性の試験を行った。ゼロ調整を行った後、それぞれ3段階の試験用ガスを通気し濃度と出力および指示値の関係について調べた。低濃度用測定器の各濃度におけるガス濃度と指示値の関係を図-4.2.6に、出力応答波形を図-4.2.7に示す。硫化水素濃度と指示値の関係はいずれも直線関係にあり、フルスケール濃度に対して $\pm 5\%$ 以内の精度であった。高濃度用測定器も同様な結果であった。

②繰返し性

低濃度用測定器を使用し、清浄空気と25 ppm濃度の試験用ガスを交互に3回ずつ5分間通気する繰返し性の試験を行った。その時の出力応答波形を図-4.2.8に示す。繰返し性は、 $\pm 3\%$ の精度にありゼロベースの戻りも安定していた。

③連続通気安定性

硫化水素25 ppmを連続的に120時間接触させ安定性の確認を行った。結果を図-4.2.9に示す。120時間の連続接触においても ± 0.5 ppm以内の変動にあり安定していた。

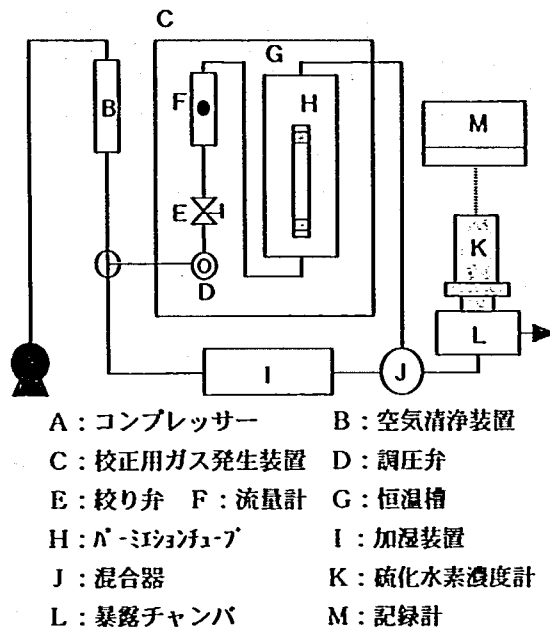


図-4.2.5 試験装置

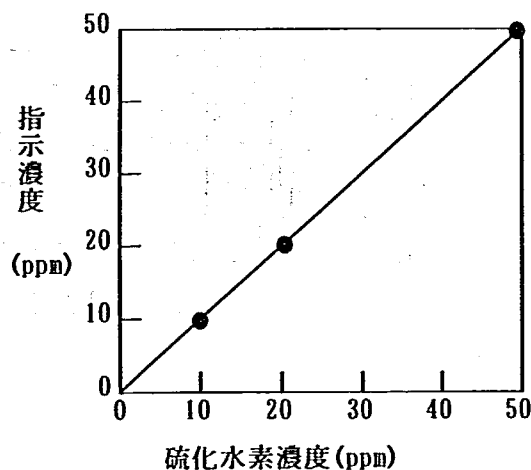


図-4.2.6 ガス濃度と指示値の関係

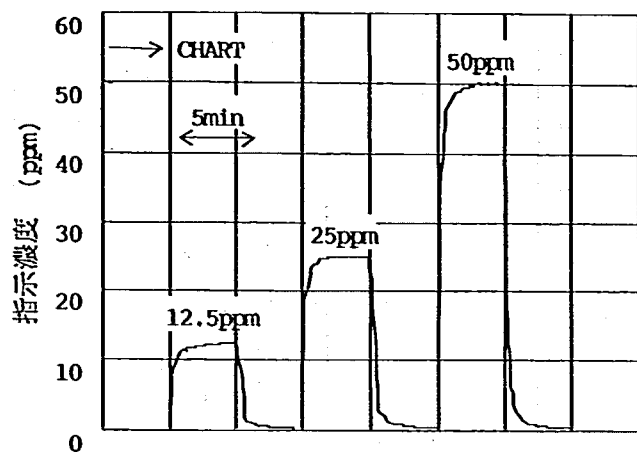


図-4.2.7 各濃度における出力応答波形

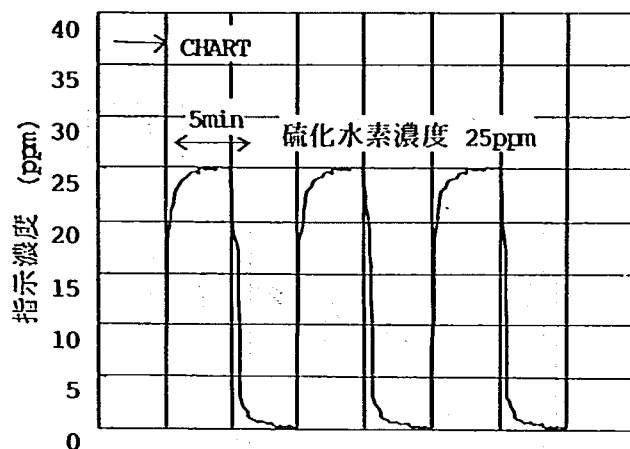


図-4.2.8 繰返し性

④他ガスの影響

下水道施設内で発生するガスは硫化水素以外にさまざまなガスが含まれる。共存が想定されるガスについて干渉度を調べた。表-4.2.3に各ガスの干渉度を示す。表中の値は、硫化水素 1 ppm と同出力に相当する濃度で数値が低いほど干渉度が高いことを示す。

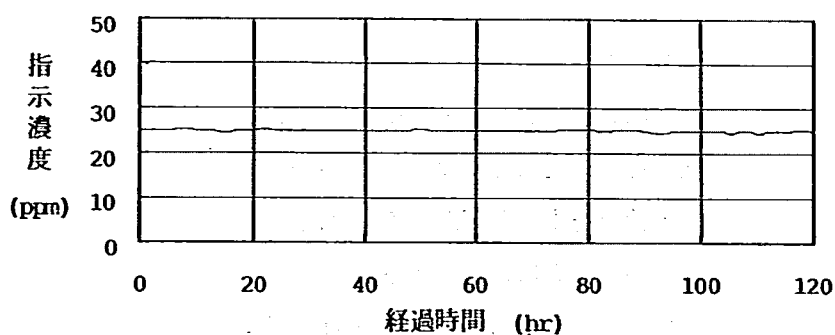


図-4.2.9 連続通気安定性

2) 校正法の確立

①拡散実験装置による校正

拡散式濃度計の実験を行った拡散式実験装置を図-4.2.10に示す。

実験装置は、10ℓのデシケータ内に拡散式濃度計の検知部を固定し、シリンジより高濃度の硫化水素ガスを注入して、小型ファンにより内部全体を一定濃度の拡散状態とした。拡散式濃度計の校正は、感度校正済みの比較用センサにデシケータ内部のガスを循環させ、その指示濃度と同一濃度となるように拡散式濃度計の感度校正を行った。

表-4.2.3 各ガスの干渉度

ガス名	H ₂ S 1ppm と同出力を得る濃度
メタン	約 3 ppm
硫化メチル	約 5 ppm
二硫化メチル	約 5 ppm

図-4.2.11に感度校正を行った時の拡散式と吸引式センサの出力応答波形を示す。62 ppm で感度校正を行った後に濃度を低下させているが、吸引式と同様に追従している。

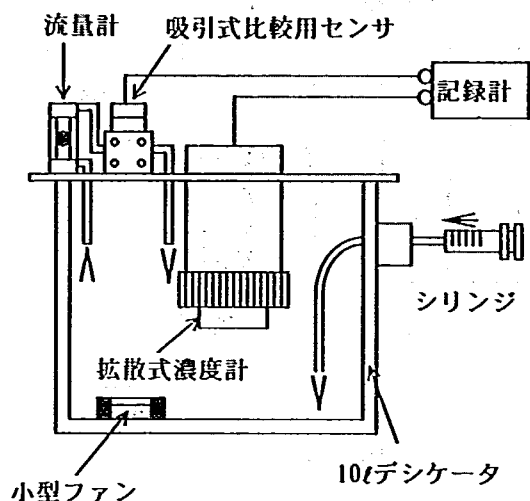


図-4.2.10 拡散実験装置

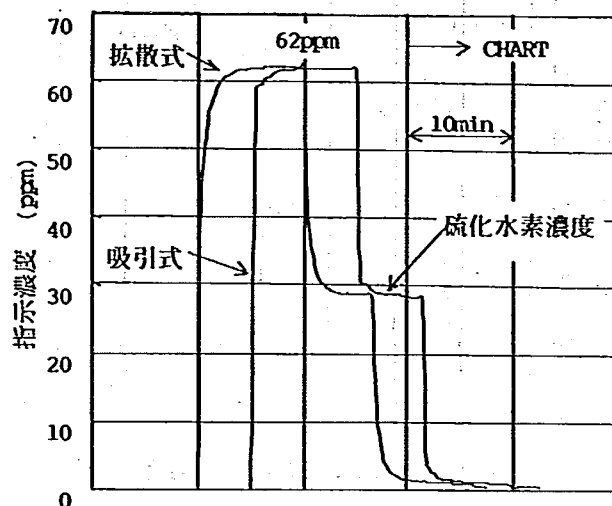


図-4.2.11 拡散式と吸引式センサの出力応答波形

②ガス校正具を用いての検討

拡散式濃度計のガス校正方法を考えた場合に、現場等で簡易に行える校正具の検討をする必要がある。拡散式濃度計の校正方法として校正具を試作し、図-4.2.12に示す通気図により検討を行った。

比較用吸引式センサで硫化水素濃度確認を行った後に、校正具によりガス濃度 68ppm を毎分 200 ml/min で通気を行った時の出力応答波形を図-4.2.13に示す。

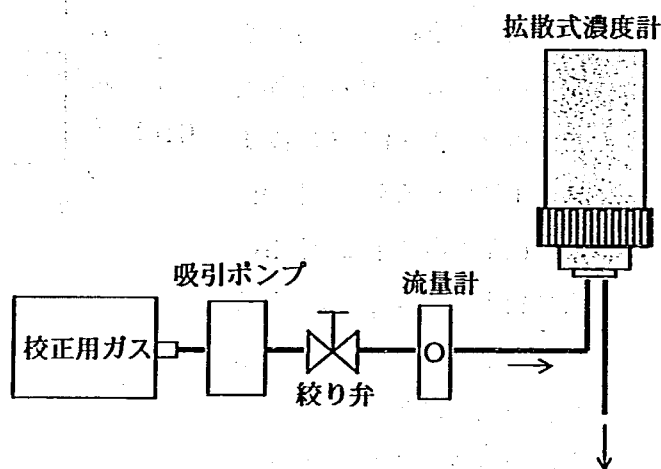


図-4.2.12 ガス校正具を使用した通気図

指示の安定に約 15 分程度要しているが指示値は一致している。このため、基本的な校正方法が確認できた。

また、通気流量による指示への影響を確認した。通気流量を毎分 200 ml/min と 800 ml/min で比較した。その時の出力応答波形の結果を図-4.2.14に示す。約 15 分間通気した時の最終指示値は、ほとんど一致しており、200～800 ml/min 範囲では通気流量による影響は無いと判断できる。応答速度については、800 ml/min の方が多少速くなっている。しかし、指示の安定には約 10 分間が必要である。

拡散状態と校正用チャンバー使用でのセンサ感度および応答性に差異のないことが確認できた。このため現場における感度確認用に使用することとした。

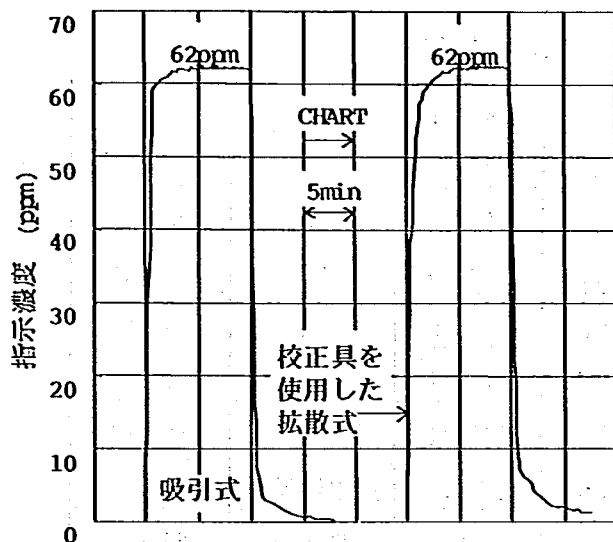


図-4.2.13 吸引式センサと校正具を使用した拡散式濃度計の出力応答波形

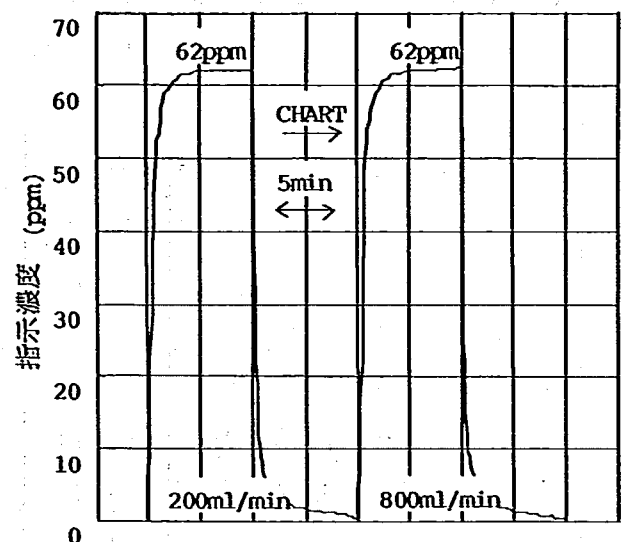


図-4.2.14 校正具を使用しての通気流量変化による出力応答

(2) 現場試験

低濃度および高濃度用の濃度計を用意し、表-4.2.4に示す下水道施設内に設置（設置期間 H7/12～H8/9）し、現場での性能確認実験を行った。確認項目は、長期稼動における精度面・構造面・各 부품の耐久性を調べた。

管路内への設置方法を図-4.2.15に示す。マンホールの蓋を開けた階段手すり上部にテトロン製の糸で濃度計を吊り下げた。設置位置は、管路内下水の水位変動を考慮通常時水面から約2 mの位置とした。最初沈殿池槽内は、FRP製カバーの取っ手部分に吊り下げ水面から約1 mの位置とした。

表-4.2.4 設置場所

設置場所	設置機種
A 市内マンホール内	(50ppm 用)
B 市内マンホール内	(50ppm 用)
C 下水処理場、初沈槽内	(500ppm 用)

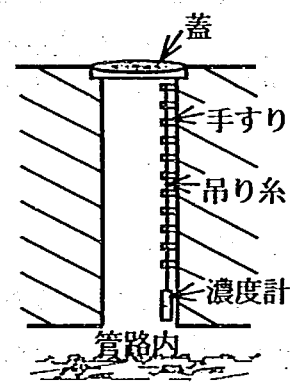


図-4.2.15 濃度計の設置方法

1) 拡散式濃度計の性能調査

各現場に設置した拡散式濃度計の長期稼動における、精度面、構造面、各 부품の耐久性を調べた。総合調査結果を表-4.2.3に示す。

各設置現場の硫化水素の発生状況（設置環境）は、A 市内マンホールおよびB 市内マンホールの年間を通して、外気温が高くなるにしたがい発生濃度が高くなり、最大濃度で 30 ppm 程度であった。

C 下水処理場の初沈槽内は、100～400 ppm の発生状況であった。図-4.2.16、図-4.2.17にA 市内

マンホール内の硫化水素発生状況を示す。

表-4. 2. 3 拡散式濃度計の総合調査結果

設置場所	調査項目	調査日				
		H8/1/18	2/13	3/13	5/16	7/7
A市内 マンホール	感 度	22.0→ 22.0 ppm	20.0→ 20.0 ppm	25.0→ 23.0 ppm	21.0→ 18.0 ppm	25.0→ 18.0 ppm
	ゼ ロ 点	0.5 ppm	0 ppm	-1.0 ppm	0 ppm	0.5 ppm
	外 観 の 状 態	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	本体内部の状態	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	フィルタの状態	異常なし	異常なし	異常なし	撥水性低下	撥水性低下
B市内 マンホール	感 度	23.0→ 23.0 ppm	23.0→ 23.0 ppm	25.0→ 24.5 ppm	21.0→ 20.0 ppm	25.0→ 20.0 ppm
	ゼ ロ 点	0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm	0 ppm
	外 観 の 状 態	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	本体内部の状態	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	フィルタの状態	異常なし	異常なし	異常なし	撥水性低下	撥水性低下
C下水処理場 初沈槽内	感 度	205→ 160 ppm	175→ 165 ppm	240→ 205 ppm	200→ 205 ppm	250→ 225 ppm
	ゼ ロ 点	0 ppm	-0.5 ppm	0 ppm	2.0 ppm	0 ppm
	外 観 の 状 態	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	本体内部の状態	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし
	フィルタの状態	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	撥水性低下

表中の感度の数値は、上が校正ガス濃度で下が校正ガスに対する指示値である。

①精度面

a.長期連続試験

長期稼動における精度を確認するため約1～2ヶ月おきに感度とゼロベースを調べた。

[調査方法]

調査時に濃度計本体部を引上げ、検出器のフィルタ部に専用の校正用チャンバを取付

け、既知濃度の校正用ガスを接触させ、その時のガス濃度

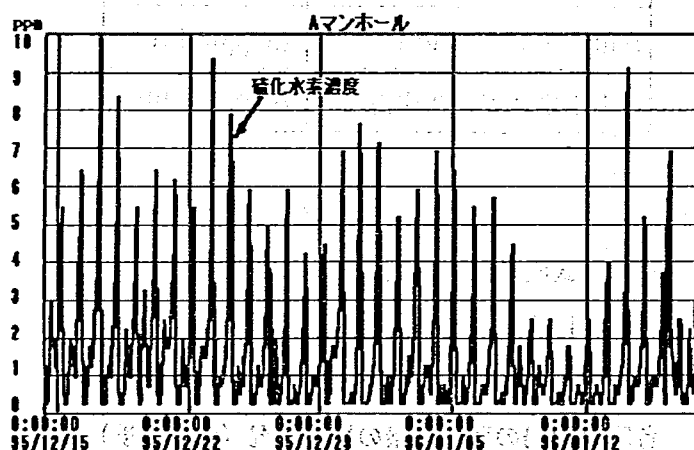


図-4. 2. 16 A市内マンホールでの硫化水素の発生状況 (1ヶ月間)

出力を調べた。また、ゼロベースについては外気の新鮮な空気を接触させ指示安定後、濃度出力を調べた。

[試験結果]

感度変化の結果を図一

4.2.18に示す。A市内マンホールは約150日、B市内マンホールは約100日間安定な状態である。その後、200日経過時点で20～40%の感度低下が見られた。この低下現象は、センサ部に取付けられているフィルタの撥水性が低くなり、フィルタ内部に水が浸水してセンサ部へのガス拡散を妨げることにより生じたものと考えられる。

C下水処理場の初沈槽内は、30日後の1回目の調査時点で約20%の感度の低下であった。その後は、比較的ゆるやかな感度低下で安定状態となっている。ゼロベース安定性は、マンホール内に設置した低濃度用で ± 1.0 ppm以内、初沈槽内の高濃度用で ± 5 ppm以内の範囲にあった。

b.高濃度環境における初期感度変化の確認試験

長期連続試験の結果、高濃度環境下において設置後の初期に感度低下が見られたため、その原因について検討試験した。想定される原因については、高濃度環境下において初期に感度が低下し安定することと考えられたため、設置前に室内において高濃度環境でエージングを行った。

[試験方法]

エージングを行った濃度計と行わなかった濃度計を各2台現場に設置し、aの長期試験と同様に感度とゼロベースを調べた。試験期間は3週間行い、1週間おきに調査を行った。

[試験結果]

エージングを行った濃度計と行わなかった濃度計のいずれも、感度およびゼロベースの変化はなく安定であり、初期の感度低下は見られなかった。また、室内における高濃度環境のエージングにおいても感度低下は無く安定であった。

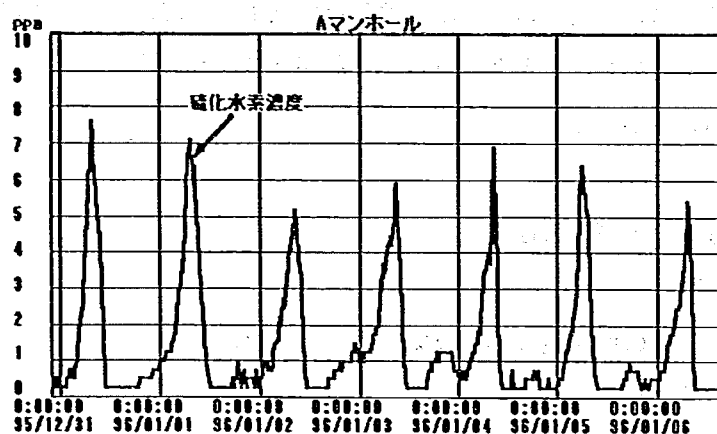


図-4.2.17 A市内マンホールでの硫化水素の発生状況 (1週間)

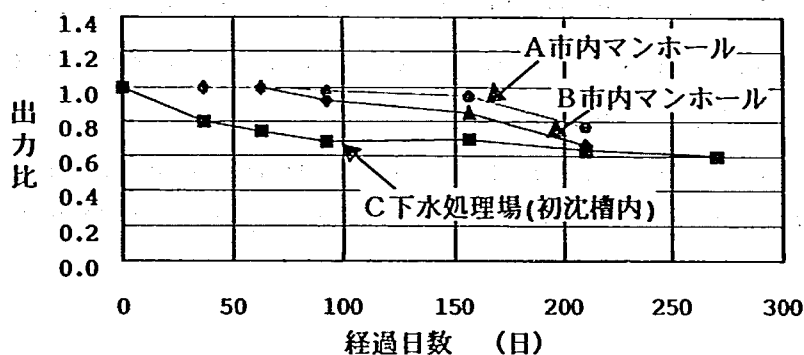


図-4.2.18 経時特性

C下水処理場での初期における感度低下の原因は明らかではないが、センサ個々の特性の差により生じたものと考えられる。したがって、高濃度環境でエージングを行い、安定性の確認を行う必要がある。

②構造面および耐久性

a.本体部

本体部の耐腐食性および気密性を調べた。

[試験方法]

耐腐食性の確認は外観の目視調査により行い、気密性の確認は本体内部への水分および硫化水素ガスの浸入を調べるために拡散形検知管により、経時的にガスの浸入を調査した。

[試験結果]

耐食性は、本体の外観上で材質的（硬質塩化ビニル）に表面に変色がみられたが、脆化、変形等は認められず良好であった。気密性は、本体内部に入れた拡散形検知管からガスの浸入は認められず気密性が保たれていた。

また、平成8年9月の台風の影響により管路内に下水が冠水し濃度計本体が水没したが、本体の水密性が保たれていたため内部の電気回路等に支障は認められなかった。

b.フィルタ

[試験方法]

外観の目視と校正ガスによる感度変化を調べた。

[試験結果]

約3ヶ月付近よりフィルタの撥水性が低下して、多孔質であるフィルタ内部に水が含浸する現象がみられた。水が含浸することで測定ガスがセンサ部への拡散を妨げる結果となった。新しくフィルタの交換を行った後の感度は、正常値に戻った。フィルタの耐久性は、2～3ヶ月で定期的に交換する必要がある。

c.電気回路・データロガー・電池

本体内部へのガスの浸入もなかったことから正常に稼動していた。電池寿命は、調査時の電圧値から2ヶ月以上の確認ができている。

d.センサ

精度面の調査結果より約250日までの耐久性は確認ができた。

管路内全体が水没した場合は、センサ部に水圧が加わり破壊されてしまう。しかし、下水の水位上昇等では濃度計本体が浮く構造となっているため、センサに水圧は加わらず保護される。

4.2.4 まとめ

今回、下水道施設内で硫化水素の連続測定が可能な小型硫化水素濃度計を試作し、開発目標とした各項目に対し、以下の結果を得た。

(1) 連続測定可能

試作した小型硫化水素濃度計は、管路内の環境下において連続2ヶ月間以上の測定が可能であることが確認できた。

(2) 小型化

試作器は、実際の下水道施設内における測定条件下では、取扱いおよび設置等に対して支障を生じない大きさであった。

(3) 高濃度測定に対応

試作器は、高濃度の測定環境としてガス濃度 500 ppm までの測定に十分対応できることが確認できた。

(4) 取扱い簡易

試作器の設置、回収作業は容易であった。また、測定データの収集はコンピュータにより直接現場で行える。

(5) 測定環境に耐える

試作器を設置した環境下において、基本性能を含め耐腐食性、気密性等十分満足できる結果が得られた。

以上のことから、総合的な評価として拡散式濃度計は、下水道施設内の過酷な環境下において硫化水素発生源濃度を安定的に連続して計測できるものと判断した。

(6) その他

試作器の仕様から、今後、低コストの機器製作は可能と考えられる。

5. おわりに

平成7年度より2年間にわたり、下水道施設における硫化水素対策および計測・診断手法に関して調査研究を行った。本共同研究で得られた知見の概要をまとめると以下の通りである。

- (1) 硫化物生成基礎実験結果より、下水道施設に適用する硫化水素抑制対策が効果的かつ経済的であるためには、流下汚水量の時間変動への対応はもとより、水温や汚水性状（硫酸イオン濃度、有機酸濃度等）の違いや変動により硫化物生成が大きく変化することに留意した手法であることが求められると判断された。
- (2) 腐食対策実験施設における実験等の結果より、圧送管路中の硫化物抑制対策として空気、酸素、硝酸塩、キノン系薬剤注入手法およびその他の手法について各手法の硫化物抑制効果を確認した。空気、酸素、硝酸塩注入手法では、適切な注入量を確保すれば硫化物は安定的に抑制されることを確認し、注入物質の消費速度をそれぞれ測定した。キノン系薬剤注入手法については、圧送管路への適用の際には、アルカリ剤を併用することが効果的であると判断された。
- (3) また、空気、酸素、硝酸塩注入手法については、消費速度への注入物質濃度などの影響因子を明らかにするとともに、キノン系薬剤注入手法について薬剤添加の安全性を検証した。これら結果は、今後実施において対策を講じようとする場合の設計等の基礎資料とすることが可能である。
- (4) 実験結果をもとに、空気、酸素、硝酸塩、キノン系薬剤注入手法の経済性について検討し、ケーススタディーとして各手法のライフサイクルコストを試算した。
- (5) その他の手法として、ピグによる管内洗浄及び酸素による硫化物酸化手法に関して、硫化物抑制・除去効果に関する基礎的実験を行った。
- (6) コンクリート構造物の劣化評価法について検討し、以下の結論を得た。すなわち劣化を示す指標としては可溶性硫酸浸透深さが相応しいが簡易な測定が困難であるため、pH との相関に着目し 12.5～13 の領域に変色域を持つ指示薬を用いて良好な結果を得た。また補修時のハツリ深さについて検討した。
- (7) 下水道施設内で硫化水素の連続測定が可能な、小型硫化水素濃度計を試作した。この結果、開発目標である連続測定、小型化、高濃度測定への対応、測定・データ収集の簡易性、耐腐食性、機密性、経済性を概ね満たす濃度計を開発することが出来た。

実際の下水道施設において硫化物抑制対策を適用する際には、今回の共同研究で検討した硫化物抑制手法（空気・酸素・硝酸塩・キノン系薬剤注入手法、その他の手法）以外の手法も含めて、各施設に応じて最適な手法を選定するための検討が必要となろう。本研究で得られた知見は、こうした実際の下水道施設における対策検討の手がかりになると考えられる。

しかし、一方で、本研究では十分明らかに出来なかった課題も残っている。空気、酸素、硝酸塩注入手法では、消費速度への水温の影響等について、またキノン系薬剤では下水と薬剤の長時間接触による抑制効果向上の機構解明などが今後の課題となっており、これからの調査研究が望まれるところである。

本共同研究のうち、「腐食劣化施設の健全度診断技術の開発」として、コンクリート構造物の劣化評価法と、連続測定可能な小型硫化水素濃度計についてそれぞれ成果を得た。今後はこれらの成果・技術が実際の下水道施設の計測・診断に適用されることが期待される。