

○ 函館高専 正員 丸山俊朗
木田清美
鉄道建設公団 吉川 裕

1. はじめに.

土木工事排水は工事の巨大化に伴い特にトンネル工事の場合、多量の排水を公共水域に放流せざるを得ない。排水が淡水又は海水を多量に含む場合にも土木材料としてセメントを用い、時には珪酸ソーダを併用する注入工法を採用する限り高pHの排水となり、pH調整に多大な硫酸を消費している。一オ、高度処理等において石灰を使用すると高pHの凝集沈殿上澄水となる。pH調整には硫酸を用いるが、 Ca^{2+} の炭酸塩化も含めて炭酸ガスを用いるのが一般のようである。その他、産業廃水にもpH調整を必要とする場合が多い。

元素、炭酸ガスによってpHが低下することは常識的な事実であるがpH調整の目的で本格的な実用化は極めて少いようである。炭酸ガスで効果的且経済的にpHを低下せしめられれば資源的、2次公害的及び危険性の面から有効な方法と考えられる。本法に関する定量的な文献は少ないようである。本研究では効果的な方式を求める第一段階として実験的にバッチテストと連続テストを行い硫酸消費量との比較をした。

2. 原理.

高pH廃水の原因がNaOH(或、洗瓶廃水、染色廃水等)及び $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (或土木工事排水、石灰を用いた凝集沈殿上澄水等)の CO_2 ガスとの反応は純粋な状態では次のように考えられる。

$2\text{NaOH} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \cdots (1)$ $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaHCO}_3 \cdots (2)$ 従って、 $\text{NaOH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{NaHCO}_3 \cdots (3)$ で 1 mol ずつのNaOHと CO_2 が反応すると考えられる。また、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ では

$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \cdots (4)$ 従って 1 mol ずつの $\text{Ca}(\text{OH})_2$ と CO_2 が反応すると考えられる。

一オ、(3)(4)式に従って生成された NaHCO_3 (溶解度 8.8g/100ml H_2O at 15°C⁽¹⁾)と CaCO_3 (溶解度 1.4mg/100ml H_2O at 15°C⁽²⁾)の溶解度に応じて H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} の炭酸物質となすが、これらはpHによって溶解性炭酸物質の濃度(ELT率)になまように反応が進み、表-1に示すようなバランスとなり、過剰の CO_2 ガスをFeedしてpHはおよそ5より低下せず、ガスとして放出される⁽³⁾と考える。尚、塩濃度の変化によって表-1の値は異なる⁽⁴⁾。

表-1 天然水中の炭酸物質のELT率と濃度

	H_2CO_3 or CO_2		HCO_3^-		CO_3^{2-}	
	ELT率 (%)	log(mol/l) (3)	ELT率 (%)	log(mol/l) (3)	ELT率 (%)	log(mol/l) (3)
pH 9.	0.3%	-5.2	95.7%	-2.5	4.0%	-3.7
pH 7.	20.0	-3.2	80.0	-2.6	0	-5.7
pH 5.	96.5	-2.5	3.8	-3.8	0	-9.0

*1: 水温 20°C

*2: 利用文献(5)中のアラバマ州の利用 硬水と硬水は異なる、水温 25°C

炭酸ガスが式(3),(4)のように完全に反応するとすると、原水 pH11.0の水を1m³中和するに要する CO_2 ガスと H_2SO_4 量は
($\text{NaOH} + \text{CO}_2$)系では CO_2 が44g, ($\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4$)系では H_2SO_4 が49g,
($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$)系では CO_2 が22g, ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$)系では H_2SO_4 が49g
必要となる。

3. 実験方法および結果.

(1) バッチテスト; Fig.1のフローシートによる。ガス攪拌機はガスが適度に細分化されるものを用いた。攪拌強度は一定の

強度以上ではpH低下速度に影響が小さいことから一定強度に固定した。

硫酸消費量は CO_2 ガスをFeedした試料の1リットルを測定し、滴定曲線からpH7又は8になる量を求めた。

実験結果; 2例を掲げる。オ1例(Fig.2, 表-2)は青函トンネル海底部坑内排水で海水に近い塩濃度でセメント成分も含む。NaOHにてpH10に調整したものを試料とした。Fig.2より高ガスFeed Rateで

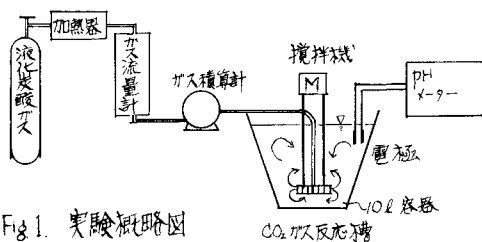


Fig.1 実験概略図

は短時間にPHは低下するが、着てからガスが充分に吸収されてないと考えられる。経済計算では加えてNaOHも地味材料にセメント等を多量含んでいるので②式による計算はできない。H₂SO₄ 消費量からNaOH量に換算すると166 mol NaOH/m³ Sであり、PH10の水は1 mol NaOH/m³ Sに換算できるので、

PH7にするためのCO₂ガスと硫酸の経済性はCO₂ガスの方が高く約2/3

表2. 青島市北平路内排水(原水PH7.9, NaOHにてPH10.0に調整可)

CO ₂ Gas Feed Rate (L-CO ₂ Gas/min. 10 L.S)	0.2	0.5	1.0	H ₂ SO ₄ の割合
PH7に調整に必要なCO ₂ Gas量 (m ³ .S)	0.050	0.067	0.090	
所要時間 (min. 10 L.S)	2.5	1.2	0.8	
所要ガス費用 (円/m ³ .S)	8.0	10.7	14.4	21.8

Cost CO₂ Gas; 80円/kg, H₂SO₄; 133円/kg. 以下同。

とある。CO₂ガスと硫酸の単価は非常に差があるが、ここで用いた価格は本装置で求められた価格である。Gas Feed Rateが大きければ反応槽は小さくて

きるので、製造したCO₂ガスを再吸込させるようにするとよい。

②例は海底トンネル試料とNaOHにてPH10.5に調整した場合の結果である。この試料は多量の有機化マグネシウムを含んでいる。Fig. 3と表-3が結果である。

表3. 青島市北平路内排水(原水PH9.5, NaOHにてPH10.5に調整可)

CO ₂ Gas Feed Rate (L-CO ₂ Gas/min. 10 L.S)	1.0	1.5	2.0	2.5	H ₂ SO ₄ の割合
PH7に調整に必要なCO ₂ Gas量 (m ³ .S)	1.20	1.25	1.28	1.32	
所要時間 (min. 10 L.S)	12.0	8.3	6.4	4.85	
所要ガス費用 (円/m ³ .S)	192.	199.	205.	211	387.

Cost 表2と同。

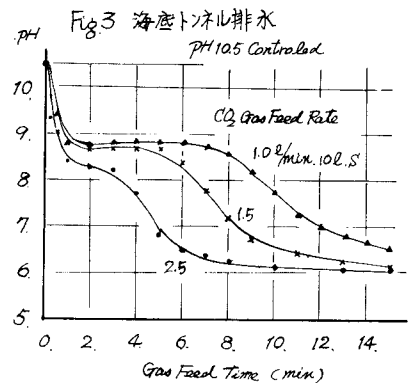
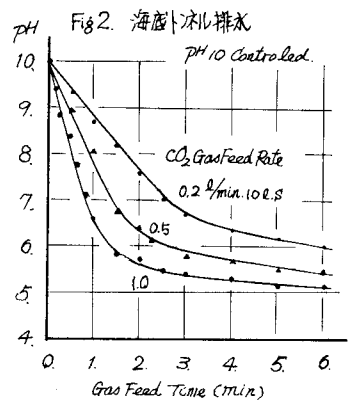


Fig. 3中のPH8.9の水相部はCaガスが水酸化マグネシウムを溶解して

いるためであり、PH8以下になると白濁は消失する。硫酸の場合も同様である。沈殿物があってもなくとも Gas Feed Rateが大きければ Gas の製造がある程度走らせる。CaCO₃の形成と考慮されることはない。

(2). 連続流テスト; 実験方法は水道水にCa(OH)₂飽和液(約0.04N)を加えてPHを11にしたものを原水とし、Fig. 1の反応槽を密閉型とし(容量10L)、CO₂ガスをできるだけ利用すべく、②反応槽(ガスFeedは全く水面からの吹き出し式攪拌機を設けら)と接続した。続いて、平均化槽を設けら。平均化槽にPH電極を浸漬し、PHを読出し、CO₂ガスのON-OFFシステムとした。PHは自動記録した。

結果の一例は表-4である。実験中、密閉型CO₂ガス反応槽からの未反応のCO₂ガスの流出はガスメーターで感知(流量)できるが、実験値と②式からの理論値を比較すると、CO₂ガスはPH低下のための約40%消費さ

表-4. 原水(水道水+Ca(OH)₂飽和液) PH11の連続流のCO₂ガスによる中和。

CO ₂ Gas Feed Rate	平均反応時間	Control Set PH	Eff. PH	Cost	
				CO ₂ Gas	H ₂ SO ₄
0.4 g/min	1.5 min	7.0	6.4~8.85	446 g/m ³ .S	658 g/m ³ .S

* ②式からの理論値 1.75 m³.S, * 理論値 6.86 g/m³.S

り利用されているようである。

この原因に、平均滞留時間が短いために充分にCO₂ガスが溶解しなかつたか、飽和石灰水を用いているのでCaCO₃が形成されるために消費されたと考

えられる。定量的に不明なので、表-4の結果からCO₂ガスの方が経済的であることは明らかである。

4. 結論 ① H₂SO₄で中和するよりもCO₂ガスの方が経済的である。勿論、ガス分散用の攪拌機が必要であり、CO₂ガス、H₂SO₄の単価を判断せねばならない。② CO₂ガス中和する場合、CO₂ガスを入りすぎてもPHは5以下には下りてこない。③ CO₂ガスで中和すると、活性炭処理水(カラム式)中のH₂S量も低くおとされる。

本研究は日本鉄道建設公団 青島建設部の委託研究の一部であり、ここに謝意を表す。

参考文献 (1) 理科年報(国訳) (2) 水質調査法 水産庁文庫 (3) "Analytical Chemistry" W. S. Hammett, S. J. J. Margen, WILEY-INTERSCIENCE P122.

田橋勝子 天然水中の無機炭素の分析 日本化学会誌 B30(11) 1627-1630, 1974