

○ 函館工業高等専門学校 王貞 丸山俊朗
 日本鉄道建設公団 山中富雄
 函館工業高等専門学校 木田清美

1. 研究目的; 前報⁽¹⁾にて、代表的pH上昇要因であるNaOHとCa(OH)₂のCO₂, H₂SO₄ 及びHClによる中和原理と中和特性、CO₂による中和後のpH安定性、経済性及び安全性等について述べた。本報ではランニングコストをNaOHとCa(OH)₂について各酸毎にまとめ、反応時間を推定した。更に、普通ポルトランドセメントが混入している場合と混入していない場合の中和特性を示し、Ca²⁺含有廃水のCO₂による中和におけるCaCO₃形成特性を示した。

2. 実験装置および実験方法; 前報にて示したと同様であり、会場にて図示した。

3. NaOHおよびCa(OH)₂ 溶液のCO₂, H₂SO₄, HClによるコストと所要時間; 図-1に各アルカリと酸の組合せの酸購入単価とランニングコストの関係を示した。アルカリはpH12の溶液を用いたが酸としてH₂SO₄とHClを用いるとpH11のアルカリではランニングコストは高くなるがCO₂の場合は単純に高とはならない。アルカリとH₂SO₄ 及びHClの反応は反応時間が充分(5~10分)ならば理論値と高精度で一致する。CO₂との反応では2NaOH+CO₂→Na₂CO₃+2H₂O, Na₂CO₃+CO₂+H₂O→2NaHCO₃ なる反応はCO₂消費量から理論値と一致するが、NaOH濃度の1Nの場合、Na₂CO₃形成時pH11、NaHCO₃形成時8.3である。更にpHを低下せしめるには溶解の段階が必要である。図-1中では1.4~1.5倍とはNaHCO₃形成まで理論値と一致して溶解分を含めてpH7にすることを意味する。

Ca(OH)₂の場合もCaCO₃の形成は約pH11を終了し、CO₂ガス溶解によってpH低下が生じ、図中1.4~1.5倍とはCaCO₃形成までの所要量(理論値)の倍率である。

反応時間(ガス供給速度): 図-2はpH12のNaOH, Ca(OH)₂溶液のCO₂による所定pHにするために要するガス量と供給速度を示した。NaOHの場合、pH7にするためには供給速度を大きくすると損失が大きくなり、1.75 l/min/10 l sample とすると所要ガス量は約3.5 l となり反応所要時間は2分となる。Ca(OH)₂では1.2 l/min/10 l まで約4 l のガスを必要とし所要時間は5.4分となる。本実験は開放型であり、所要時間を短く(装置を小さく)するために多量のガスを供給し、散逸したガスを回収利用すれば目的は達せられると考える。

4. セメントを混入しない高pH水の中和;
 コンクリート構造物に接触した湧水や初池上澄水を指す。実験は10 l 蒸留水に30 g セメントを加え、一昼夜放置後の溶液を試料とした。初期pHは12。H₂SO₄では5~10分は必要であり、CO₂では1~2分は充分である。中和特性はCa(OH)₂の場合と類似している。コストはCO₂が21.3円/m³ (80円/kg CO₂)、H₂SO₄が44.7円/m³ (133円/kg H₂SO₄) である。

5. セメントを混入した高pH水の中和;
 陸上部土木工事廃水を想定。凝集処理する場合

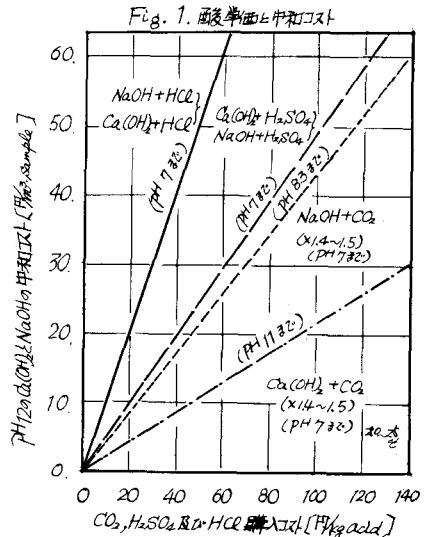
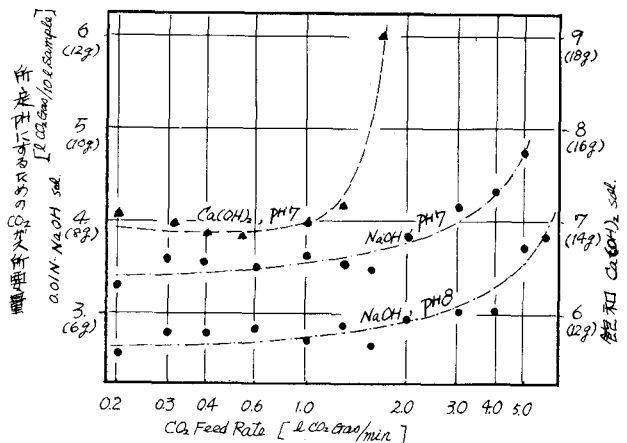


Fig. 2. CO₂ガスFeed Rate と所要量



合、PH調整は必要である。実験は1ℓ蒸留水にセメント1, 2, 3gの割合を加え、CO₂とH₂SO₄の比較を中和後のPH安定性とコストで行った。経過時間の時間は凝集沈殿処理所要時間を想定した。

CO₂による中和：図-3に示すようにPH7でガス供給を止め、攪拌を継続してPHを読みとった結果である。PH低下は極めて速く、かつ、3時間後もPH8以上に上昇しない有利な特徴を用い、凝集の劣処理として充分に役立つと同時に凝集剤によって多少PH低下が期待できるので放流後のPH調整は不要となろう。セメント量の変動に対して安定したPH調整が可能と思われる。所要ガス量とコストは単価80円/kgCO₂として

表-1 セメント混入水のCO₂による中和コスト

セメント/10ℓ D.W	ガス所要量 (kg/m ³ sample)	PH中和所要量 (kg/m ³ sample)	コスト (円/m ³ sample)
10	322	0.644	51.5
20	425	0.850	68.0
30	567	1.13	90.7

表-1のごとくである。セメント量が2倍になるとガス所要量は2倍になっている。

セメント10gの場合は半理論値と比較的良く一致する。H₂SO₄による中和：1ℓ蒸留水にセメント3gを加え、10分間攪拌後、1N-H₂SO₄を図-5のように加えPH-時間変化を調べた。セメントを混入する廃水はH₂SO₄によるPH調整は極めて、その時間的再上昇の速く、困難と思われる。図-4のコストは表-2である。単価を133円/kg H₂SO₄とした。

表-2

1N-H ₂ SO ₄ factor (ml)	H ₂ SO ₄ 所要量 (kg/m ³ sample)	コスト (円/m ³ sample)
10	1.056	0.54
20	1.056	7.62
50	1.056	2.70
70	1.010	3.60

セメント中のCaOの含有量を60.66%としたH₂SO₄の理論的所要量は315~347 kg/m³で419~462円/m³となる。

図-4中の③④曲線の中向に相当する。CO₂の場合のコストは90.7円/m³ sample である(表-1)。

6. Ca²⁺含有量とCaCO₃の形成；Ca²⁺含有廃水(処理水)をCO₂にて中和するとCaCO₃が形成され、少くとも放流後では濁度の原因となる懸念がある。ガス供給時間、PH(1-ターミナル)とD.O.瓶に採水後30~60分経過したPH、濁度、溶解性Ca(No.50連続測定)を図-5に示した。PH11以降はCaCO₃を最も形成し、溶解度(1.4x10⁻³ g/100g H₂O)が出現し、PH低下と共に再溶解する。溶解する場合は初期Ca量(形成したCaCO₃量)とPH低下後の放置時間に関係する。30~60分放置後のCaCO₃起源の残留濁度と初期Ca量の関係は図-6である。PH7に調整しようとする残留濁度を10程度にするには初期Ca量は90mg/L程度となる。1800+1e.d.w系の2時間後のCa濃度は80%であり、空気との接触で減少する。一才、海水ではCaCO₃を形成しない。

Fig. 3. CO₂ガスによるPH調整と安定性

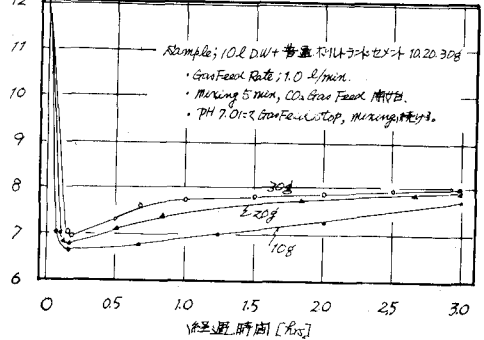


Fig. 4. H₂SO₄によるPH調整と安定性

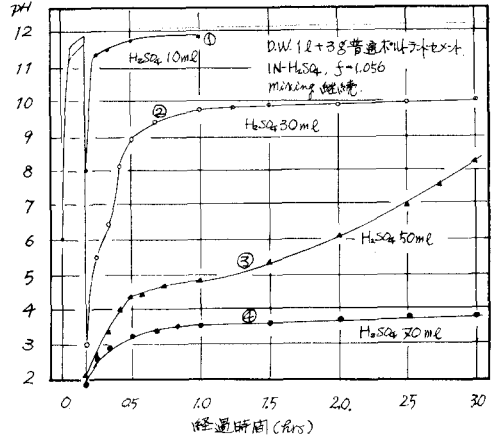


Fig. 5. Ca²⁺含有水のCO₂による中和におけるCaCO₃の形成

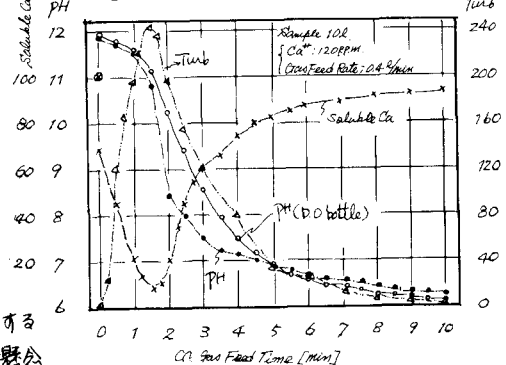
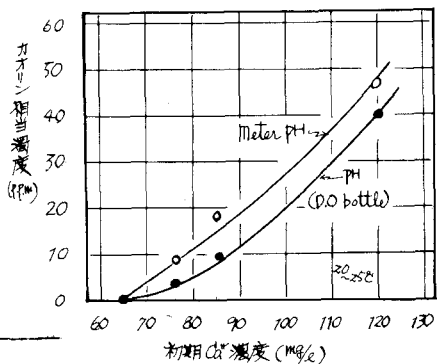


Fig. 6. PH7におけるCaCO₃起源濁度と初期Ca濃度



(1) 水酸化カルシウム懸濁液 (2) 理論溶解度 (飽和)