

除害施設に関する実験的研究

建設省土木研究所 正員 柏谷 衛

菅原正孝

1. 序 論

都市域の工業排水と公共下水道に受け入れて家庭下水と共に終末処理場で処理したる後、河川などの公共水域に放流することは水質汚染防止の見地から最も効果的なものであり、かつ工場側の単位排水量当りの負担を最も軽減するに比して安価なものであることは以前より知られて来た。しかし或る種の工業排水はそのまま下水管に放流すると下水道施設に損傷を与えたり、終末処理場の処理性能に障害を与えたりするので、下水道法によって地方公共団体が条例を制定し、公共下水道に排除する水質を規制出来るようにしている。この下水道法によって規制出来る水質の項目には下記のものがある。

- (a) BOD, (b) 浮遊物, (c) PH値, (d) 硫化物, (e) 油脂,
(f) フェノール, (g) シアン, (h) クロロ,

これらの水質項目については過去の調査結果にもとづいて公共下水道に排出を許容する数値の標準を定めている。しかしながら最近の研究によれば上記に含まれない重金属イオンでもその種類と量の如何によつては好気性または嫌気性の生物学的処理に対する障害となることを見出されている。

重金属を含む排水には各種のメッキ排水、皮革排水、ニッケル工場排水などがある。これらの排水は多量の重金属を含む以外にPHは酸性またはアルカリ側に片寄ったものであるし、排水によつてはBOD、浮遊物濃度が高いものもある。それ故に重金属を除去する以外にもPH調整、浮遊物、BODなどの除去するための処置を構ねなければ下水管に排出させることは出来ない。また一方、排水中の重金属はPH値によつて溶解度が異なり、一般にアルカリ側では重金属の水酸化物が生成されて、その溶解度は零またはかなり低い数値を示される。そこで排水中の重金属を除去するためにはそのPH値を弱アルカリにして水酸化物を形成させた後、沈殿を行うことが必要である。一般に工業排水ではそのPH値が下水道法の設置基準の範囲内にある場合が少なく、工業排水の排出時期のすべてにわたって、または1日のうちの大部分の時期においてPH調整を行わなければならない場合が多い。このため必ずしもそのPH調整のための装置と除害施設として設置しなければならない場合が多くなる。

また皮革排水などの場合には多量の浮遊物を含有するので浮遊物を除去するために沈殿池が除害施設として必要になる。このようなことから重金属を含有する排水から重金属を除去するためには一部の施設を追加することによって可能となる場合が多い。

本実験ではこの除害施設策定のための諸問題のうち、アルカリ中和剤の効果の比較、メッキ排水中の重金属の除去、皮革排水中のクロム除去、浮遊物の除去などについて行った。

2. アルカリ中和剤の効果と問題点

アルカリ性の排水を中和するためには硫酸が比較的安価に入手出来るので問題はないが、酸性排水

の場合には硫酸のように全量に入手出来、しかも反応速度の早い薬剤が見当たらない点に問題がある。

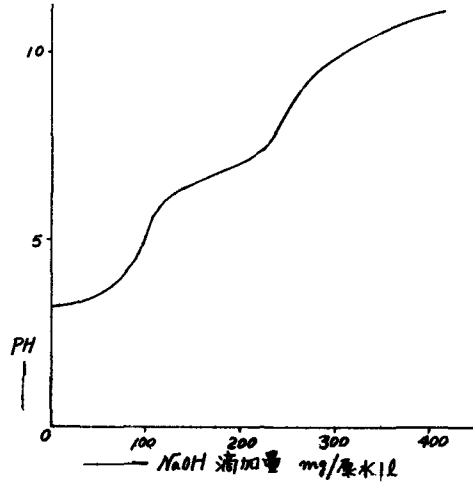
一般に中和用アルカリ剤として消石灰と苛性ソーダが用いられている。この両薬剤の効果を比較するため実際の酸性排水を用いて、こゝろ中和剤の中和曲線、反応時間などについて実験した結果について示す。

2-1 中和曲線

図-1. 中和曲線

酸性排水の中和に要する中和剤の量は通常中和滴定曲線から求める。

単純な酸性溶液であれば計算で中和剤必要量を算出することも可能であるが、種々の強酸、弱酸、塩を含む複雑な工場排水では中和曲線を実際に求めないと適確な中和剤添加量を得ることは難かしい。図-1にメッキ工場を主体としたある工場群の酸性排水に苛性ソーダで中和した際の中和滴定曲線の一例を示す。曲線は2ヶ所でPH値の急上昇を示している。



最初の平坦部では遊離酸の中和が行われており、この反応が完了するとPHが急上昇し、第2の平坦部では硫酸等・鉄などの塩の中和が進行しているものと推定される。そして再びPHの急上昇がPH7から9にかけて観察される。また図-2に苛性ソーダ、消石灰を使用し、2工場群からの酸性排水の中和曲線を比較を示した。理論上、中和に要する苛性ソーダは消石灰よりも多くなるが、図-2のように実際には消石灰の方が多量に必要となる。これは消石灰が水中に十分に溶解しない分がある。投入した部分のうち一部が酸と完全に反応しない事によるものと解される。

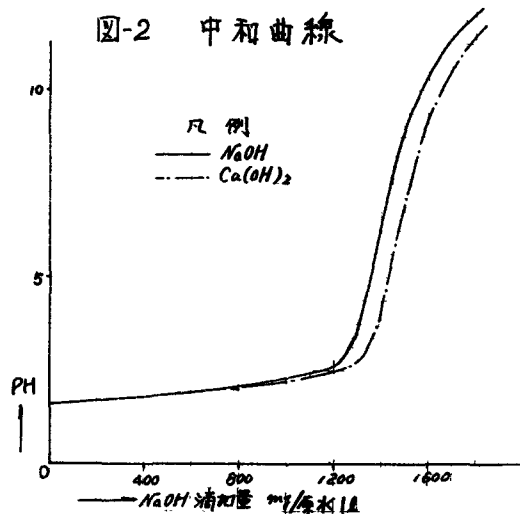
2-2 反応時間

苛性ソーダと消石灰の中和反応速度を前記酸性排水を用いて測定を行った。苛性ソーダでは反応は瞬間的に起ると考えよく、遅くとも1分程度で反応が終了している。しかしながら消石灰の場合には図-3に示すように、反応は徐々に進行せず、反応完了まで20～30分を要することになる。

2-3 汚泥生成量

酸性排水の大半は硫酸が混入したものであり、消石灰をこゝろ硫酸酸

図-2 中和曲線



性の排水の中和に用いる場合には石膏が生成されるので、消石灰を使用する際にはこの点を充分考慮しておかねばならない。この石膏の溶解度は低く 18°C の水 100 gr. に 0.202 gr. 溶解するにすぎなく、温度によってもあまり変化する。この消石灰を用いて中和を行った結果生ずる石膏が溶解度の範囲内にあれば問題はないが、石膏が析出してくると汚泥量が増加したり、下水管渠の内面に付着して問題を起すことがある。このため消石灰を用いて中和を行う場合に石膏の沈殿効が生じないためには消石灰の使用量、硫酸イオン濃度、 PH 値などがどの程度であればよいが計算してみると下記の結果を得た。

消石灰使用量 $1,090\text{ mg/l}$ $\text{PH} \div 2.0$
 硫酸イオン濃度 $1,440\text{ mg/l}$

初期 PH 値が 2.0 以上であれば中和に要する消石灰の量は図-1 および図-3 からわかるように $1,200 \sim 1,300\text{ mg/l}$ で充分であり、石膏の生成はほとんど問題にならないであろう。消石灰の溶解度は水温 20°C で水 100 gr. 当たり 0.165 gr. と非常に低いので完全に溶解しないまま酸性排水に加えられる、未反応のまま沈殿することもあり、これが薬剤の使用量の増加、沈殿池における汚泥量の増加をまねくことになるので注意が必要である。

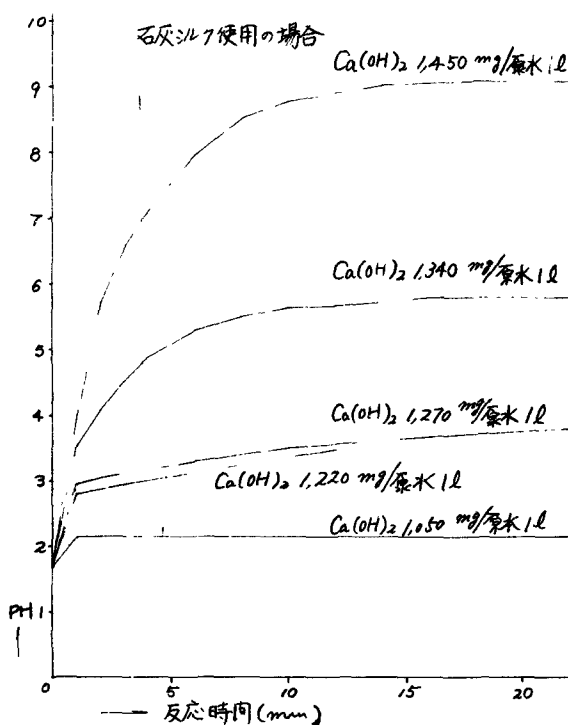
2-4 中和に用いる薬剤

酸性排水の中和を行う薬剤として苛性ソーダが消石灰に比べて圧倒的に優れている。しかしその価格は苛性ソーダの場合には消石灰の5倍以上である。このため現状では苛性ソーダは経済的の中和剤として使用出来ない。消石灰を中和剤として用いる場合には上記のような問題があるので注意が必要である。そして石灰による中和をなるべく目的に近きすけるために次のような提案をしたい。

- (1) PH 2.0 以下の排水は PH が 2.0 以上になるまでは高濃度であっても苛性ソーダを用いて中和を行う。 $(\text{PH}$ が 2.0 以上になったら消石灰を用いてもよい。)
- (2) 消石灰を用いるバッチ式の中和では反応槽の容量は1時間以上希釈出来るものとし、消石灰を徐々に加えて反応を起させても充分なる希釈時間を有するものとする。
- (3) 消石灰を用いる連続式の中和では薬剤注入および反応のたまりの過程は2段以上とれるように設備し、先に加えた消石灰が完全に反応した後、次段の消石灰が加えられてその反応が成就されるように計画すること。

3. PH と重金属酸化物の生成率およびその沈殿効率

図-3 PH -反応時間曲線



3-1 重金属水酸化物の生成率

一般に重金属は酸性溶液中ではイオンとして存在しているが、中性または弱アルカリ性ともなれば水酸化物が生成される。この水酸化物は沈殿除去することが可能のため、PH調整後重金属を沈殿除去する方法が鉱山排水の処理などの場合に採用されてきた³⁾。このでは各種メッキ工場排水など重金属除去について基礎的データを得るため、PH値と重金属水酸化物の生成率との関係を Cr^{+3} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , 1/100 各種重金属について実験的に求めた。

実験に供する試料は各種メッキ排水など工場排水の実情に合うよう市販工業排水を用いることとし、銅、クロム、ニッケルの各溶液では $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 15H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ を水に溶かしたものと、亜鉛硫酸液については $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ と檸檬酸に溶かして調整したものをを用いた。これらの試料に硫酸あるいは苛性ソーダにてPH値を調整した後、濾紙で濾過し、濾液中の残留重金属濃度を測定し、初期濃度と見から重金属水酸化物の生成割合を求めた。これらの結果は図-4に示す。

試料は苛性ソーダを加えてそのPH値を上昇させ、中性からアルカリ性になると重金属の水酸化物が析出してくるがその状況は重金属の種類によってかなり異なったものとなる。

銅を含む試料は Cu^{+2} として 100 mg/l の濃度のものをを用いた。この時のPH値は 5.6 (18°C) であつた。PH 6 においても銅はほとんど溶解したているが、PH 6 から 7 にかけてその溶解度は著しく低下し、PH 7 あるいはそれ以上では溶解度はほぼ零となつて 100% に近い水酸化銅が生成される。ニッケル 100 mg/l

(As Ni^{+2}) の溶液のPH

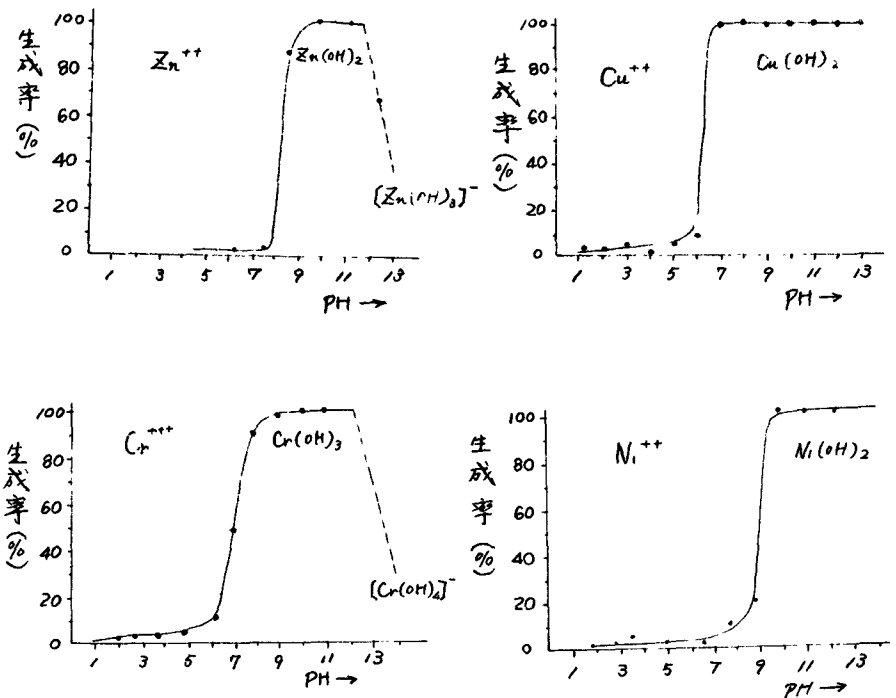
は 5.80 (16.0°C) で

あつた。ニッケルの場合中性、弱アルカリ性では水酸化ニッケルは生成されず、PH 10 ほどにしないと満足すべき水酸化ニッケルの生成と沈殿は望めないことがわかった。

クロム、亜鉛の水酸

化物の生成は銅、ニッケルとそれとは異なった傾向を示した。これはクロム、亜鉛がアルミニウムと同様両性金属であるため、酸、アルカリのいずれも溶液

図-4 各重金属の水酸化物生成率



にも溶解することによる。亜鉛100 mg/l ($As Zn^{+2}$) の溶媒は pH 5.2 (18°C) であった。亜鉛は酸性溶液中では Zn^{+2} イオンとして溶解するが、pH 8 前後から溶解度は低下し、pH 9 ではその溶解度はほぼ零となる。しかし pH 11 以上になると再び溶解しはじめるが、酸性溶液中とは違ってアルカリ溶液中には亜鉛酸イオン $[Zn(OH)_4]^{-}$ として溶解している。クロムの場合100 mg/l の濃度 ($As Cr^{+3}$) の pH 4.9 (18°C) であった。水酸化クロムは pH 7 前後より析出をはじめるが、100% のものが析出される pH 値の範囲は 9~12 である。そして pH 値が 12 よりも高くなるに再び溶解する。このアルカリ溶液中でのイオン形状は亜クロム酸 $[Cr(OH)_4]^{-}$ と考えられる。

3-2 重金属水酸化物の沈殿効率

重金属が適当な pH の範囲では水酸化物となることばかりであったので、この重金属水酸化物の沈殿池における除去効果はどの速度期待出来るかと沈殿筒による実験した。沈殿筒は直径 0.3 m、高さ 2.35 m の塩化ビニール製の排水口は水面下 0.6, 1.2, 1.8 m の各点にヒリツケである。実験に用いた試料は 20~100 mg/l の重金属濃度を有するものであり、これに硫酸を加えて pH 2.5 に調整したものである。この人工排水に消石灰を加えて適当な pH 値に調整した後沈殿筒に投入し、約 20 分間の緩速攪拌を行ない、静止沈殿を行ないながらある時間間隔で採水し、各水渠および各時間毎に採水した試料中の重金属濃度を求め、O'Connor & Eckenfelder が浮遊物の沈降に使用した方法による理論的沈殿池としての解析を行ってみた。⁸⁾ この結果は図-5, 6, 7 に示す。

銅水酸化物の沈殿については図-5 にみられるように初期濃度 25.9 ppm, 90 ppm についても沈殿成績が厚くなる。しかし初期濃度 19.2 ppm の場合にはその除去率は上述 2 ケースに比べて極端に不良であった。これは上述 2 ケースの pH が共に約 8.2 であったのに対し、下記の場合には約 7.2 であったことから、pH による影響が大きな差を生ずることになった原因とみられる。図-6 はクロムの場合であるが、初期濃度 49.4 ppm, 110 ppm の 2 種についても沈殿率と除去率との関係は差はほとんど生じていない。しかしこの両ケースの場合 pH 値は約 8.2 であり、図-4 に示した

図-5 水酸化銅の沈殿効率

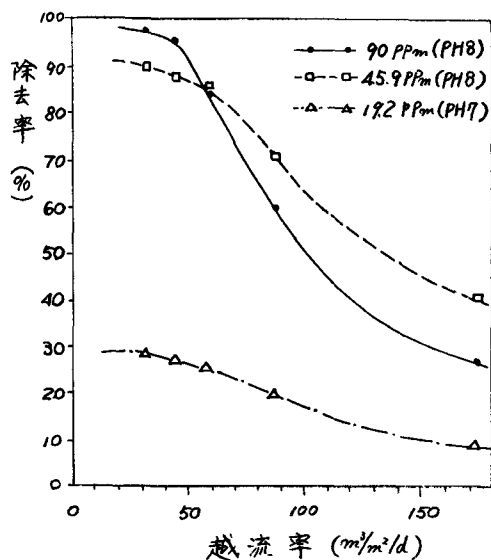
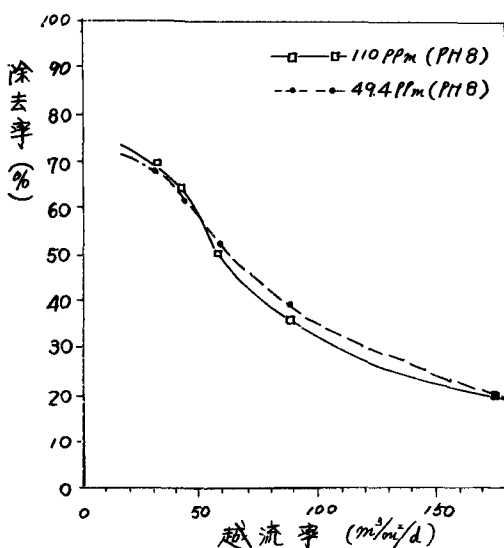


図-6 水酸化クロムの沈殿効率



水酸化物生成最適 PH 値をより下回ったことが一般的に除去率の低下をまねいた原因と考えられる。

図-7 はニッケルの場合であるが、PH 7 ならばほとんど除去されたりなりが、PH 10 の場合には非常に優れた除去率を示している。

これらの図に示された結果を図-4 の場合について比べてみた場合、金属の水酸化物生成率の変化が生じている PH 領域では微小な PH 変化でも水酸化物生成率が変化するため、かなり正確にその PH 値を把握しているといける。この点に際して試験の実験の場合には正確さを欠いた場合も見受けられる。しかし水酸化物生成率がほぼ 100% になるとみられる PH 領域に調整した場合、重金属濃度が 50 mg/l 以上では脱塩負荷 30~50 %/h 以上で 70~90 % の除去効果が期待できる。しかし

重金属濃度が 20 mg/l 以下となる場合にはフロウの凝集効果も不良となるため、重金属濃度が比較的高い場合には比べて除去率の低下は避けられないものとなる。

図-1 および 2 に示したように酸性排水を PH 7 にするよりも PH 8 あるいは 9 にするよりも中和剤添加量としてそれほど差がでないものがあるから充分な水酸化物生成に必要な PH 値を正確に掌握せしめる必要が行われるべきである。本実験では原水の PH が 2.5 であったため石膏の生成はほとんど行われなかった。このため石膏による共沈作用は認められなかったが、溶解せずに粒子状となった残留していた石膏による共沈作用は存在したものと考えられる。

3-3 重金属の次級除去に関する考察

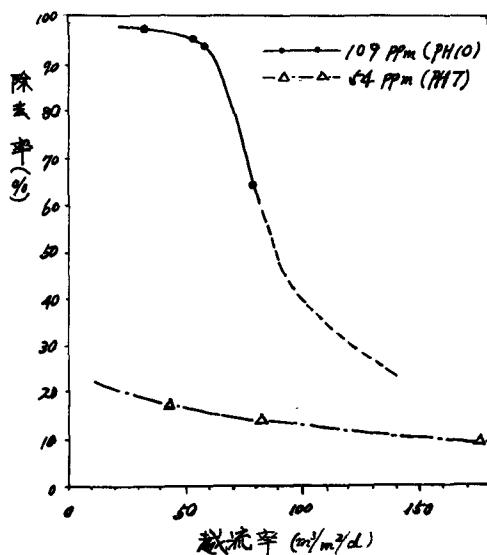
工業排水中の重金属の除去を良好に行うためには、まず重金属の濃度が高い状態を知覚することが必要である。排水は更に図-4 に示した水酸化率生成率が 100% となる PH の領域にならざるよう調整され、次に理想次級地として脱塩負荷が 30~50 %/h となるよう設計された次級地内に導入される。この場合問題となるのはニッケル、亜鉛のケースでは 100% の水酸化物の生成させた PH の領域が除害施設設置標準の PH 値よりも高い数値となることである。このような場合濃密には再中和を行わなければならないことになり、維持管理に多額の費用を要することになる。このため終末処理場への流入水質については充分な調査を行って除害施設としては PH 調整と重金属の除去のいずれに重点を置くか、各々のケースについて検討が加えられなければならない。

4. 除害施設によるクロム除去の例

4-1. 製膠工場群からの排水のクロム除去について

製膠工場では皮屑を消石灰に浸した後、PH 約 1 の硫酸液に 5~6 時間浸して皮屑中のクロムを溶出させる作業が行われる。この場合硫酸の使用量が消石灰の使用量を常に上回ったため、工場群から

図-7 水酸化ニッケルの沈澱効率



の排水のPHは2~3.5の範囲にあることが多く、皮膚中に含まれているフロムがすべて溶出されるため、浸透液の交換時には100ppmを越えるフロム含有酸性排水が排出されることになる。この排水は有機物(主として蛋白質)なども含有されるが、先ず行うべき重要なことは下水道施設を保護するためのPH調整と公共下水道に流入させて家庭下水と共に混合処理可能なように排水中のフロムを除去することである。実験によれば、このフロムは排水のPH値を調整して8.0程度にすることはよく、2次脱除去することが可能であった。杉本・中川両氏の報告によると上記排水に約600ppmの消石灰を加えてそのPH値を8.0程度とし、生成した水酸化第2フロムをシリコンダーに2次脱させた場合の界面の沈降速度は15~30mm/minであり、上澄水には2ppm以下のフロム残留が認められた。⁽⁵⁾ このようなPH調整および沈降によるフロムを2次脱除去することは製薬排水の場合にも可能であり、しかもフロムの除去率も人工排水を用いた実験(図~6)の場合に比べて優れたものであった。これはこの排水中に含まれる蛋白質がPH調整によって変性したため沈降しやすくなったこと、フロムの除去はこのような浮遊物を共沈作用によって著しく改善されたものと推定される。

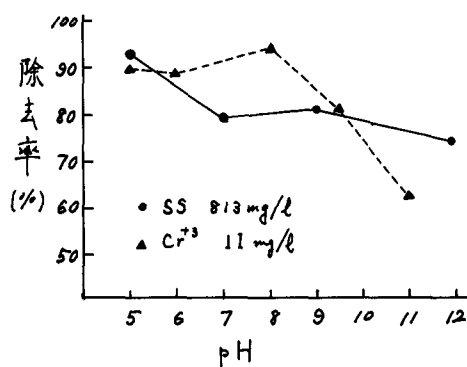
4-2 皮革工場排水の排水中のフロムの除去

一般に皮革排水はアルカリ性の多量の浮遊物、フロムなどを含有している。そのPH値は10~12の範囲にあることが多く、更になめし作業に用いられたフロム化合物はそれと併せて同時に水酸化第2フロムとなる。著者の実験によると皮革排水をそのまゝ2次脱させたのでは、数時間以内の沈降時間では浮遊物の除去率は50~60%、フロムの除去率は10~20%であった。しかし図~8に示したようにPH調整を行って中性から弱酸性に近づけ、更に充分なフロキュレーションを行うことによってその水質が著しく改善されることになる。⁽⁶⁾⁽⁷⁾ これは排水中の浮遊物を構成しているKeratin, Collagenなどの蛋白質が強酸を用いたPH調整とその後のフロキュレーションによって変性したため溶解度が低下し、更に凝集沈降しやすい形のものに変化せられたものと推定される。そのため含有する浮遊物の80~90%はフロキュレーションが終了するや否や2次脱を用いた。その2次脱は数分で終了する程であった。排水中の水酸化第2フロムは水に不溶であり、長く放置した後は酸にも不溶となることから、中性または弱酸性にPH調整した排水中でも水酸化第2フロムとして存在可能になることがわかった。⁽⁸⁾ 一般に皮革工場排水の排水について浮遊物の除去率が高い場合にはフロム除去についても良好な成果が得られている。⁽⁶⁾ これは水酸化第2フロム自体は比較的沈降しにくいものがあるが蛋白質を含む浮遊物との共沈作用によってその水酸化第2フロム自体の沈降も改善されたものとみることが出来る。

4-3 3個のフロム除去についての考察

上記2例は3個のフロムの除去について酸性排水とアルカリ排水の場合について示したものである。酸性排水中のフロムは図~4 下の図~6に

図8 ジャーテスト成績



示したと同様に pH 8 以上にすることによって Cr^{+++} が水酸化第 2 フロムとして沈殿除去出来ることを表わしている。アルカリ排水中ではフロムはすでに水酸化第 2 フロムとして存在し、pH 9 以上の高い pH 値では沈殿除去されにくい。しかしこの排水は pH を 9 以下にすることによってその沈殿除去効果を改善することが出来る。この場合 pH 7 乃至 5 と 1 とを水酸化第 2 フロムが溶解されずに除去出来る効果がある。

しかし皮革処理排水の場合、フロム以外には有機性の浮遊物、コロイド物などを含有する。これらのフロムの沈殿に対して大きな影響を与えている。この有機物は主として蛋白質であるが、蛋白質の性質として酸、アルカリ、熱、振盪などによって変性して溶解度が低下するものである。(9) 上記の場合にはこの点の場合、pH の調整、フロキュレーションは蛋白質に対して変性の機会を与えたことになり、これが沈殿に対しては良好な結果をもたらすものと推定される。

[参考文献]

- 1) U.S. Public Health Service "Interaction of Heavy Metals & Biological Sewage Treatment Process" (1965)
- 2) O.E.C.D. "Treatment of Mixed Domestic Sewage & Industrial Waste Waters In Germany" Paris (1966)
- 3) 齊上一郎 "鉦山廃水とその処理に規制について" (911), (911つぎ)' 水処理技術 Vol.3, No.9 及び No.10 (1962)
- 4) O'Connor & Eckenfelder "Evaluation of Laboratory Settling Data For Process Design" Biological Waste Treatment of Sewage & Industrial Wastes Vol.2 (1956)
- 5) 杉本・中川 "姫路市製膠廃水の処理について" 下水通協会誌 Vol.3, No.22 (1966/3)
- 6) 柏谷・菅原外 "皮革工場群からの排水の除害施設の設計に関する調査" 第3回衛生工学研究討論会講演論文集 (1966.11.22)
- 7) Sproul, Atkins Jr. & Woodard "Investigations on Physical and Chemical Treatment Methods For Cattleskin Tannery Wastes" Jour. W.P.C.F. Vol.28, No.4
- 8) "化学大辞典 5" 共立出版 (昭和37年)
- 9) L. フィーサー, M. フィーサー "有機化学 中" 丸善株式会社 (昭和34年)