

No. 7

December 1971

REPORTS OF

THE GOVERNMENT INDUSTRIAL DEVELOPMENT LABORATORY, HOKKAIDO

北海道工業開発試験所報告

第 7 号

昭和 46 年 12 月

工業技術院

北海道工業開発試験所

産業用水および廃水のオゾン処理に関する研究

目 次

第 1 章 総 論	1
序 言	1
1 北海道における水質の問題と対策	1
1・1 北海道河川の水質	1
1・2 泥炭地水における水質の問題点	2
1・3 泥炭地水の処理対策	3
1・4 マンガン廃水の問題点	4
1・5 マンガン廃水の処理対策	4
2 オゾンの水処理への利用	6
2・1 オゾン処理の意義	6
2・2 オゾン処理の特徴	6
2・3 海外に於けるオゾン処理の現況	9
第 2 章 実 験 と 結 果	16
1 オゾンによる汚染成分の酸化, 分解についての基礎実験	16
1・1 オゾンの分解	16
1・2 鉄 イ オ ン	17
1・3 マンガンイオン	17
1・4 シアン化物	18
1・5 アンモニア態チッ素	22
1・6 直接染料水の脱色	24
1・7 フェノール	29
1・8 泥炭水とフミン酸	29
1・9 パルプ廃水	30
1・10 でんぷん廃水の脱臭	31
2 単位操作の研究	34
2・1 気液接触に関する研究	34
2・2 水酸化アルミニウム・アグリゲート生成におよぼす化学成分の影響	36
2・3 ろ過に関する研究	44
2・3・1 ま え が き	44
2・3・2 清澄ろ過理論および諸研究	45
2・3・3 新ろ材の開発	49

2・3・4	清澄ろ過方式	55
2・3・5	急速ろ過法	57
2・3・6	ろ層内凝集現象	59
3	計測・管理に関する研究	75
3・1	オゾン濃度計	75
3・2	BOD曲線の自動測定法について	
3・2・1	はじめに	78
3・2・2	北開試式自動測定装置	78
3・2・3	北開試式微生物反応自動測定装置による測定例について	80
3・2・4	結 論	88
4	中間試験規模による上水処理を目的とした除マンガン，殺菌試験	89
4・1	実 験 装 置	89
4・2	連続試験の諸条件および測定項目	89
4・3	実 験 結 果	91
4・4	考 察	93
第3章	結 論	96

研究担当者氏名

第2部第3課

池 畑 昭	石 崎 紘 三
藤 垣 省 吾	緒 方 敏 夫
熊 谷 裕 男	先 崎 哲 夫
清 水 珠 子	

産業用水および廃水のオゾン処理に関する研究

第 1 章 総 論

序 言

わが国は戦後急速に産業が発達し、人口の都市集中化が加速度的に進行した結果、工場地帯、都市周辺の陸水、海水の汚濁が甚だしく、自然の自浄機能は損われ、これらによって引き起こされる諸種の公害問題は日々、深刻の度を加えられている。又、これに対処する公害防止技術の研究開発は諸産業の発展の進歩に比し、著しく立遅れており、最早、従来技術で対処し得る限界をはるかに越えている現状であり、新しい技術の早期開発は、今や国家的急務である。本研究はこの様な社会的要望に応ずる為の新技术開発を目指して進められた。既に、西欧諸国ではオゾン処理が上水処理に広く用いられ、その強力な酸化力を利用した処理法は、従来の処理技術で果し得ない領域を広汎に拡大することが実証され、水質改善の有効な手段として、更に産業排水、下水の二次処理、三次処理に適用すべく、各国で活発な研究が行なわれている。一方わが国では、諸外国に比し研究が著しく遅れ、彼我の技術隔差には大きな隔りがある。本研究はこの隔差を取戻し、更に我が国の国情に合わせた独自の処理技術の開発が目的である。本報告はこれらの研究の中、我が国で問題になっている主要汚染成分とオゾンとの反応に関する基礎的研究、気、液接触、凝集処理、沍過処理等、オゾン処理システムを構成する単位操作の基礎的研究、オゾン濃度測定、BOD 測定等自動計測に関する研究、及び除マンガン、殺菌を目的とした上水処理、中間試験等を取りまとめたものである。

1 北海道における水質の問題と対策

1.1 北海道河川の水質¹⁾

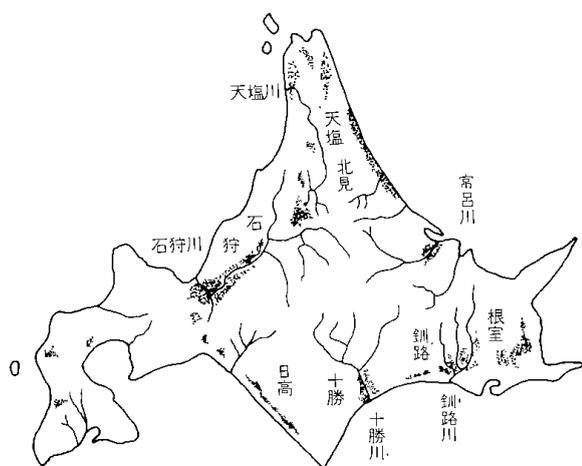
北海道は気候、地質、環境等が他の地域に比し著しく異なるため、水の事情も変っている要素が多い。つまり、北海道の河川水の水質は自然条件に基因する特質は火山地帯を貫流する河川と泥炭地帯のものに見られ、これらの影響をうけない河川はかなり良い水質を保持し

ていると考えられる。もちろん、北海道各地に散在している炭砒地帯の河川や工業地帯を貫流しているものなかには、かなりの鉱工業排水により汚濁されているものもみられる。表-1.1に高倉、種村²⁾らが調査した北海道河川の代表的な例を挙げる。表でもわかるように、北海道各地には火山地帯が広範囲に分布しているだけに、この影響下にある河川水は相当数にのぼる。これらは、珪酸量が多く、特に膠質珪酸または珪酸塩(一部カオリンの存在を推定しうる)が多い。したがって全珪酸として30~60ppmに及ぶ例はしばしばみられる。一方、図-1.1に示すごとく、本道主要大河川の中、下流域にある石狩平野、根釧原野、天北原野、十勝平野などは泥炭地帯であり、泥炭地帯の占める面積は約20万haといわれている。泥炭地帯を貫流してくる河川水は有機物質(主にフミン質)や鉱分を多く含み醬油のように着色しているものもある。この例は、江別川や釧路地区河川の各下流部にみられ、江別川の酸化鉄およびアルミナ11.3ppm、溶解性鉄として0.64ppm 過マンガン酸カリ消費量(有機物量にはほぼ比例する値と考えてよい)27.4ppmとそれぞれ多くなっている。釧路地区の河川の中・下流部は一般に両者の傾向が重なっており、硫酸イオン、鉄をとともに多く含み、釧路川についても、その中流から下流にかけて全蒸発残留物200~300ppm 全珪酸35.4~57.5ppm、溶解性鉄0.25~0.71ppm、過マンガン酸カリ消費量12~33.5ppmの高値を示している。しかし、一般にこの地方の各河川の上流部は珪酸を除外すれば他の成分は非常に少なく清澄で良質である。

本道最大の河川である石狩川は、珪酸が27.4ppmとやや多いが他は非常に微量である。留萌方面の河川は全般的に含有成分の少ない河川が多く、とくに珪酸は10ppm前後で他地区に比してかなり低値である。とくに増毛管内の各河川は暑寒別の例にみられるように全く理想的な水質を有している。留萌川は河川流域が軟弱かつ河底に土砂が多いため、増水時の濁度上昇が激しくて懸濁系の無機物質が多い。しかし溶解性物質は比較的少ない。他は炭鉱排水、工場排水等の影響をう

表 1・1 北海道河川の水質例

特徴	火山型	火山型	流入型	工業排水	火山型	良質	良質	工業排水	炭泥流入型	炭泥流入型	火山型	火山型	理的	濁質
河川名	釧路川			阿寒川	雪裡川	石狩川		空知川	幌向川	千歳川	江別川	暑寒別川	留萌川	
採水地点	五十石橋下	トコタン	日東化学下流	大楽毛橋下	中雪裡橋下	旭川金星橋	旭川近文	滝川空知大橋	岩見沢向橋	長沼千歳川	江大別橋	下流	大和田	
pH	7.03	6.68	6.86	7.06	7.17	6.90	6.75	7.10	7.10	6.90	6.90	7.55	7.27	
全蒸発残留物 ppm	200.0	294.3	18,765	227.0	94.8	78.4	179.9	153.6	425.4	145.8	177.3	59.7	285.5	
全硬度 CaCO ₃ ppm	37.4	54.5	3,387.5	68.3	20.7	30.9	51.9	49.2	77.5	39.8	53.8	16.1	25.6	
塩素 Cl ⁻ ppm	20.9	97.1	9,373.3	16.6	5.0	7.7	10.1	9.6	47.8	14.4	13.3	8.0	13.6	
硫酸 SO ₄ ²⁻ ppm	42.9	20.0	1,283.2	33.4	4.8	10.6	26.3	18.4	27.5	16.6	17.6	7.6	10.0	
全珪酸 SiO ₂ ppm	57.5	35.4	67.6	55.2	43.1	27.4	20.3	43.9	138.1	54.2	59.4	14.2	59.3	
酸化鉄およびアルミナ Fe ₂ O ₃ + AL ₂ O ₃ ppm	4.6	6.8	11.2	10.5	2.8	3.3	6.5	6.9	22.6	9.4	11.3	2.0	13.9	
溶解性鉄 Fe ppm	0.25	0.71	0.40	0.48	0.07	0.09	0.14	0.11	0.25	0.23	0.64	0.05	0.24	
過マンガン酸カリ消費量 ppm	12.0	33.5	68.2	22.5	16.7	14.3	166.6	23.2	37.7	16.7	27.4	4.4	15.6	
溶存酸素 ppm	10.7	9.4	6.5	12.5	12.4	11.6	8.7	10.6	10.7	10.0	9.3	12.5	11.7	



けた河川例の2, 3についても表中に併記されているが, その分析値からそれぞれの特徴をうかがい知ることができよう。また, 表中には明示していないが, 鉱山排水(例・豊平川のマンガン廃水)については, 上水道における「黒い水」として市民苦情の問題にもなり, さらにでんぶん廃水による(主に, オホーツク沿岸の各河川)止別川, 常呂川, 斜里川, 網走川等が汚染され, 「みずわた」の発生による魚の餌となる微生物やプランクトンを死滅させ, サケ・マスの稚魚の生育に悪影響をおよぼしている。しかも, でんぶん廃水特有の腐敗臭による悪臭の発生にまでおよんでいるのが現状である。

次に, 本道河川の季節的特徴としては, 夏は雨量が少なく, 河川は相当程度の渇水状態を示し, 秋, ことに降雪期の前には雨量は著しく増加する。冬には渇水と結氷状態となり, 洪水に近い状態を呈するなど他の都府県の河川と大きく相違する点であり, それぞれ水質に特異の変動を与えている。

1・2 泥炭地水における水質の問題点

北海道における泥炭地水の特徴について, 岡本, 大蔵³⁾らのはつぎの諸点をあげている。

- (1)蒸発残留物がきわめて多く, 約80mg/l におよぶ。
 - (2)特に有機物の含量が高く, 蒸発残渣の重量の約70%が灼熱によって失われる例がある。
 - (3)有機物は主にフミン酸と考えられ, そのためにpHが低い場合が多い。pH5前後のものもしばしば認められる。
 - (4)鉄の含有物も著しく高く30~40mg/l という例がある。
 - (5)多くの場合, アンモニヤ性窒素, 亜硝酸性窒素, 硝酸性窒素があり, ときには硫化水素さえも認められる。
 - (6)溶存酸素はほとんどないが, あってもきわめて少ない。
- などの性質を明らかにしている。

さらに岡本, 大蔵³⁾らは, フミン酸と共存している鉄は非常に微小なコロイド質のものであり, フミン酸の保護作用により $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ への酸化速度は遅くなり, 酸化平衡量(酸化されずに残る Fe^{2+} の量)も

Fe²⁺単独で存在するときよりもはるかに大きいことも明らかにした。

したがって、以上の点から泥炭水は

(1)鉄はほとんど含まない非常に安定な微小粒子の有機物からなる、いわゆる有機着色水。

(2)鉄を多量に含み、地下水として存在する際は無色透明で若干のいわゆるかな気臭を有するのみであるが、地上に汲み上げられると、比較的すみやかに酸化され

て水酸化第2鉄となり赤褐色を呈するもので、同時に多量の有機物を含んでいるが無色であるもの。

(3)河川地表水等で、鉄、フミン酸の両者による着色水等に分類されるわけである。

1・3 泥炭地水の処理対策

北海道において泥炭地の有機着色物質を含む原水を使用している代表として、釧路市上水道鶴ヶ岱浄水場に於ける処理の現況⁴⁾について述べる。(表-1・2参照)

表 1・2 水 質 試 験 表 (本処理実施後)

	春 (3・4・5月)		夏 (6・7・8月)		秋 (9・10・11月)		冬 (12・1・2月)	
	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水	原水	浄水
水 温 (°C)	5.83	6.17	14.9	15.1	8.9	9.9	0.2	0.6
濁 度 (ppm)	25.3	1.23	16.7	2.1	9.3	1.3	6.9	1.0
色 度 (ppm)	14.2	1.80	17.9	2.8	18.2	2.6	88.3	3.2
pH	6.90	6.47	6.90	6.40	7.00	6.50	6.90	6.80
塩 素 イ オ ン (ppm)	8.86	11.63	8.23	11.01	8.60	11.46	8.17	10.92
アンモニヤ性-N (ppm)	0.15	0.00	0.12	0.02	0.13	0.03	0.09	0.02
亜硝酸性-N (ppm)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)	(-)
硝酸性-N (ppm)	1.12	0.14	0.02	0.05	0.01	0.04	0.10	0.08
KMnO ₄ 消費量 (ppm)	7.43	6.88	18.13	7.90	15.4	7.92	12.09	9.14
アルカリ度 (ppm)	80.30	49.50	86.17	54.50	90.80	73.70	96.10	80.10
酸 度 (ppm)	8.16	14.72	8.02	13.69	7.06	11.35	7.42	8.50
総 鉄 量 (ppm)	1.40	0.086	0.68	0.11	1.44	0.335	1.129	0.431
総 硬 度 (ppm)	25.7	37.0	27.6	38.0	29.3	35.3	28.3	31.5
蒸 発 残 査 (ppm)	101.0	98.3	109.0	112.0	92.0	97.0	94.0	97.6

釧路市の隣接地帯の地質は表面が泥炭層でおおわれている。したがって上水道用水としての原水は、この地帯を貫流してくる関係上、泥炭層の影響をうけるのは当然で、原水は腐植性有機物を多量に含有し、これに伴い色度を多量にもち、鉄分を含み、またこれを栄養源とする細菌生物類が多く発生する。

以上のような問題点を有しているため、現在行なっている水処理方式としては、

(1)前塩素処理を伴った二重塩素処理

(2)加濁剤添加の硫酸併用硫酸バンド処理

(3)消石灰による汚過水のアルカリ還元処理

であり、これによってある程度の処理効果をあげている。

二重塩素処理のうち、前塩素処理は2価の鉄を前塩素の添加によって3価の水酸化鉄に変えるのが主目的であると考えられる。

すなわち、表-1・3でもわかるように2.8~4.5ppmの塩素を加えると、還元性有機物が塩素の酸化によって比較的容易に酸化されて、大体安定した有機酸に転化することによる効果をねらっているためと考えられる。

つぎに硫酸バンドによる凝集処理を行なっているが、pHを低下させるために弱酸である硫酸アルミニウムを使用するのは不経済なことから硫酸を用いてpHの調整を試みている。また、加濁剤添加の効果として、釧路市原水のごとく低湿地帯着色水が低濁度の場合、硫酸バンド処理によって構成されたフロックは脆弱であり、軽微なものとなるのは、このフロックの核となるべき物質が、ほとんどフミン酸であることから推察して当然な事であり、この場合人工的にフロックの核となるべき物質、すなわち自然の濁度に変わるべき物質を加えることにより、良好なフロックが構成され、かつフロックの重量が増して沈降を促進することはす

表 1・3 塩素による色度除去実験結果表

原水 色度(A)	塩素要 求量 ppm	前塩素 注入量 ppm	接 触 時 間 時	接 触 後 の 色 度 (B)	脱 色 率 ($1-\frac{B}{A}$) %	後 塩 素 注 入 量 ppm	接 触 時 間 時	接 触 後 の 色 度 (C)	脱 色 率 ($1-\frac{C}{A}$) %
20.0	1.68	4.5	10	8.0	60.0	1.5	6	3.5	82.5
16.0	1.45	4.5	10	7.0	56.3	1.5	6	3.0	81.2
16.0	1.45	4.0	6	8.0	50.0	1.2	5	3.5	78.1
14.0	1.29	3.7	6	7.0	50.0	1.0	5	3.0	78.6
14.0	1.29	3.7	4	7.5	46.5	1.0	4	3.5	75.0
12.5	0.95	3.0	5	6.5	48.0	1.0	4	3.0	76.0
12.0	0.95	2.8	5	6.5	45.8	1.0	4	3.0	75.0
11.0	0.95	2.8	5	6.5	40.9	1.0	4	3.0	72.7

に知られている事である。したがって現在フライアッシュを約60ppm注入して効果をあげている。

このように釧路市のほか、稚内市、江別市、北村等、泥炭水を原水としている市町村が多いが、現在、凝集→沈でん→汙過の操作によって処理を行っているが、凝集剤を多量に使用したり、特別な指摘凝集点の調整に困難をきたし処理効果をあげない現状である。

1・4 マンガン廃水の問題点⁵⁾

札幌市は、豊平川の水を上水道水源としているが、数年前より「黒い水」による濁りを生じ、これについての苦情が頻発した。この原因は水道原水中に含まれるマンガニオンが沈殿、汙過で除去されずに汙水中に移行し、さらに塩素滅菌によって除々に酸化を受けマンガ酸化物となって配水管内に沈着し、いわゆる「黒い水」の原因である事が判明したが、このマンガ酸化物は配水管内面および給水装置に付着し、とくに給水管および量水器ストレーナなどはピンホール程度の穴となり、水の出を悪くしたり量水器の交換修理を必要とするなどの障害を生じたのである。

これは、札幌市水道水源である豊平川の支流白井川上流にある豊羽鉱山の廃水が原因となっている。同鉱山は亜鉛・鉛および硫化鉄を粗鉱として約15,000吨/月を採掘しているとの事であり、坑内水は、地表水が滲透するさい硫化層を通過することにより硫酸性水となり、鉱石中の鉄、亜鉛およびマンガンを溶解したものであって、揚水量は1,500~4,000m³/日、pH2.5~3.0、総鉄200~600ppm、総マンガ200~400ppm程度を含有している。

鉱山では消石灰処理を行なって、この坑内水をpH5.0~5.8程度まで上昇させ、鉄を酸化させて、沈殿後放流している。しかし、この放流水中には、マンガニオ

ン200~400ppm程度を含有し、この程度の消石灰処理ではマンガンは殆んど除去されずに河川に放流され、途中で各支流水によって希釈されるが、ほとんど酸化されずに札幌市浄水場に到着していたわけである。現在は、これらの廃水はさらに処理され、パイプにより札幌の下流に放流されている。

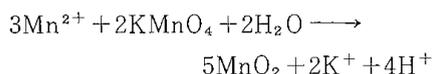
1・5 マンガン廃水の処理対策

(1) 過マンガニウム処理によるマンガニウム除去方法

①ばっ気、沈殿、汙過 ②ゼオライト法 ③カチオン交換樹脂 ④石灰ソーダ軟化法 ⑤石灰・ゼオライト併用 ⑥マンガニウムゼオライト法 ⑦塩素又は二酸化塩素による酸化 ⑧オゾン法 ⑨過マンガニウム酸カリウム処理法、などがあげられる。

札幌市としては、消石灰処理あるいは前塩素処理など実験検討を行なったが、処理費がかさむばかりか、施設の改造および操作の複雑性をともなうため、「過マンガニウム酸カリウム」処理による方法がもっとも経済的であることを明らかにした。

水中のマンガニオンを中性付近で、「過マンガニウム酸カリウム」を酸化剤として酸化する場合の反応は、



で、原水中のマンガニオンに対する「過マンガニウム酸カリウム」の反応時間も中性付近では、ごく短時間であるので、できた二酸化マンガニウムは常法である凝集、沈殿、汙過で除去できるため、浄水場の処理行程中に組みこむことができるのである。

つまり、原水→ $\left. \begin{array}{l} \text{消石灰・KMnO}_4 \\ \text{補助凝集剤} \end{array} \right\} \text{添加} \rightarrow \text{硫酸添加}$

→急速攪拌→凝集池→沈殿池→汙過池

(2) 過マンガン酸カリウムの最適注入量

マンガンイオン量に対する過マンガン酸カリウムの理論必要量は、前述のごとくマンガンイオン1 ppmに対して過マンガン酸カリウム1.92 ppmであるが、実際には1.92倍より少ない過マンガン酸カリウム量で残留マンガンは0となり、また理論量より過剰注入になっても、ある範囲の安全巾があることが梶原・塚田らの実験によって明らかになった。

図-1・2に示す如く、pHによって必要過マンガン酸カリウム量が変わり、理論量をこえて注入すると過マンガン酸カリウム中のマンガンが増加して、過マンガン酸イオンとして着色してくる。この限界は、札幌市の場

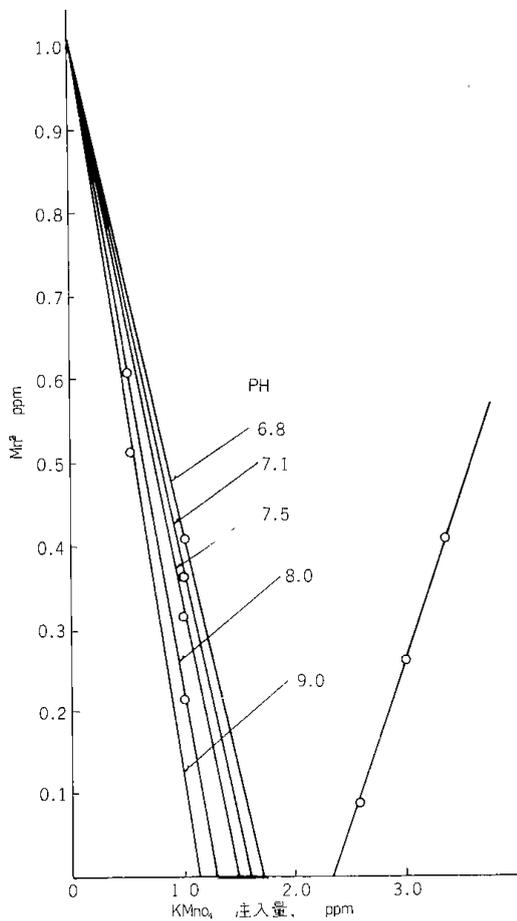


図 1・2

合、マンガンイオン量の2.3~2.5倍量である。

図-1・3はマンガンイオン量に対して、pHの変化による過マンガン酸カリウムの必要量を示したものである。しかし、処理水中に第一鉄のごとき、酸化されやすい物質が存在すると、必要量が増してくる。札幌市の場合、他の酸化されやすい物質の存在がなく、消費されずにマンガンイオンと反応している。これらの安全巾があるため、札幌市のマンガン除去方法として過マンガン酸カリウムの注入による方法が実際に使用可能となった。

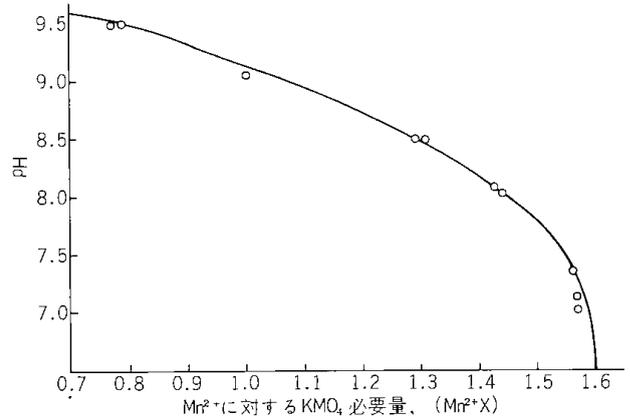


図 1・3

(3) 処理の現況

札幌市水質および処理効果は表-1・4、表-1・5のとおりであり、残留マンガン量0.1ppm以下に除去しているが、現在は平均0.05ppm以下に除去されている。

参考文献

- 1) 池畑, 熊谷ら: 北海道の水質と問題点, 用水と廃水, Vol. 8 No. 2 (1966)
- 2) 高倉, 種村: 北海道立工業試験所報告, 第162号 (1963) 第162号
- 3) 岡本, 大蔵: 低湿地帯の水質並びにその処理に関する研究(1), 北大工学部研究報告第9号 (1953)
- 4) 釧路市水道部: 釧路市上水道鶴ヶ岱浄水場水系の水質処理について, 維持管理資料 (1963)
- 5) 梶原, 塚田: 札幌市における「過マンガン酸カリウム」によるマンガン除去, 用水と廃水, Vol. 3, No.10 (1961)

表 1・4 札幌市水道原水水質 (昭和35年度)

項目 区分	水温 ℃	濁度 ppm	pH	アルカリ 度 ppm	塩素 イオン ppm	KMnO ₄ 消費量 ppm	総硬度 ppm	蒸発 残留物 ppm	総鉄 ppm	総マン ガン ppm	マンガン イオン ppm
原水	7.4	20.8	7.1	18.9	25.53	5.30	44.6	156.7	0.84	0.58	0.52
配水池水	—	0.4	6.8	17.2	28.03	1.63	51.2	130.8	0.02	0.20	0.16

(6)

表 1・5 処 理 実 績 (昭和35年度)

項目 月	原 水			薬 品 注 入 率 ppm				沈 殿 水			汙 過 水			除去 Mn ⁴⁺ KMnO ₄	
	濁度	Mn ²⁺	pH	KMnO ₄	硫ばん	消石灰	活性珪酸	濁度	Mn ²⁺	pH	濁度	Mn ²⁺	pH	沈殿水	汙過水
	ppm	ppm						ppm	ppm		ppm	ppm			
8	26.	0.54	7.2	0.43	19.5	2.0	—	7.	0.26	6.7	0.20	0.26	6.7	1.5	1.5
9	23.	0.35	7.1	0.32	16.5	2.9	—	6.	0.15	6.8	0.40	0.15	6.8	1.6	1.6
10	13.	0.55	7.1	0.62	15.4	3.7	—	5.	0.18	6.8	0.07	0.17	6.8	1.7	1.7
11	16.	0.54	7.1	0.75	17.4	5.4	—	5.	0.13	7.0	0.20	0.11	6.9	1.8	1.7
12	10.	0.63	7.1	0.89	21.6	7.8	0.31	4.	0.11	7.0	0.02	0.09	7.0	1.7	1.6
1	11.	0.83	7.1	1.06	19.6	9.1	—	6.	0.10	7.2	0.70	0.09	7.2	1.5	1.4
2	16.	0.92	7.1	1.25	14.4	8.5	0.47	7.	0.05	7.3	0.60	0.04	7.3	1.4	1.4
3	25.	0.79	7.1	1.06	17.3	6.6	0.57	7.	0.08	7.2	0.60	0.09	7.3	1.5	1.5

2 オゾンの水処理利用

2・1 オゾン処理の意義

オゾンは空気、又は酸素を原料とし、主として無声放電により容易に発生し得る気体で、強力な酸化力を有し、学術、産業の各分野に酸化剤として利用されている。オゾンの水処理に利用するに至った動機も強力な酸化作用による殺菌効果が注目された為である。即ち1905年にフランスのP.M.Ottoがプレート型オゾン発生機を発明した翌年、ニース市浄水場でこれを用いた殺菌処理を計画し、世界に先がけてオゾン処理を実施し、現在に至っている。その後、オゾンによる殺菌処理はフランスを中心に発達し、世界第一次大戦頃にはバリを始め、かなりの都市で普及していたが、戦後安価な塩素殺菌法が普及しはじめると、漸次オゾン殺菌法が姿を消し、今次大戦頃までにはほとんど塩素殺菌処理にかわっていた様である。しかし戦後、各国の産業の急速な発展、人口の都市集中化等により、天然水が著しく汚染され、その結果、上水源の水質も悪化し、従来の浄水処理技術では、飲用水の水質を維持することが困難になって来た。即ち悪臭、悪味、着色、発泡、有害・有毒成分等を取り除くための新しい処理技術の開発が急務となり、種々検討した結果、オゾンがこの様な性能を有することが認識され、再びオゾン処理法がフランス、西ドイツ、イギリス等、西欧諸国でクローズアップされ、活発な開発研究がこれら各国で行なわれ、60年代後半には新しいオゾン処理システムによる浄水場が續々建設され、現在、西欧諸国で500ヶ所近い浄水場が運転中である。一方、産業排水・下水の二次処理・三次処理の研究も広汎且つ大規模に行

なわれており、この方面でのオゾンの利用は今後、ますます増大して行く傾向にある。

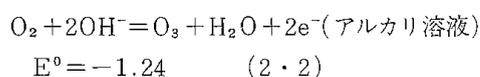
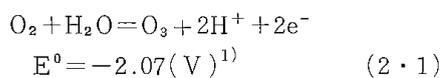
2・2 オゾン処理の特徴

オゾン処理の得失をまとめると大要次の様な項目になる。

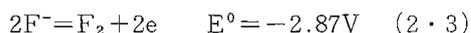
- I) 強力な酸化力を利用した処理法である。
- II) 無薬剤処理であり、従って過剰添加等による二次公害の心配がない。
- III) 原料が空気又は酸素で電力さえあれば随時任意の量を発生することが出来、従って貯蔵・輸送の必要がない。
- IV) 自動管理がし易く、省力化が容易である。
- V) 設備費がやや高価である。

次に各項について具体例を挙げて説明を加える。

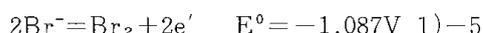
I) オゾンの水中での酸化還元電位は



天然元素中、最も高い電位を持つフッ素は、

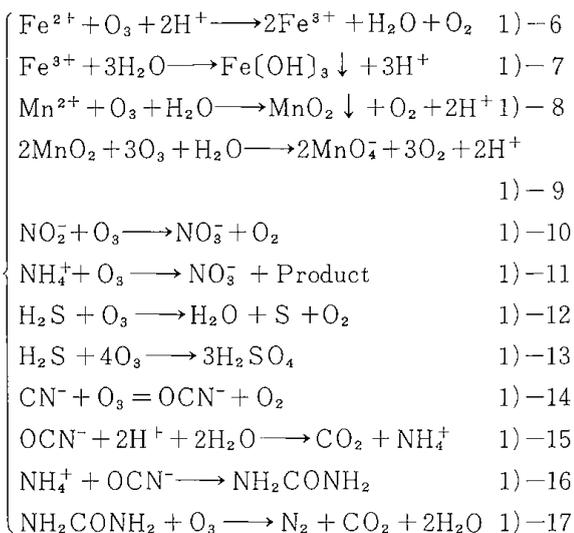


他のハロゲンでは、



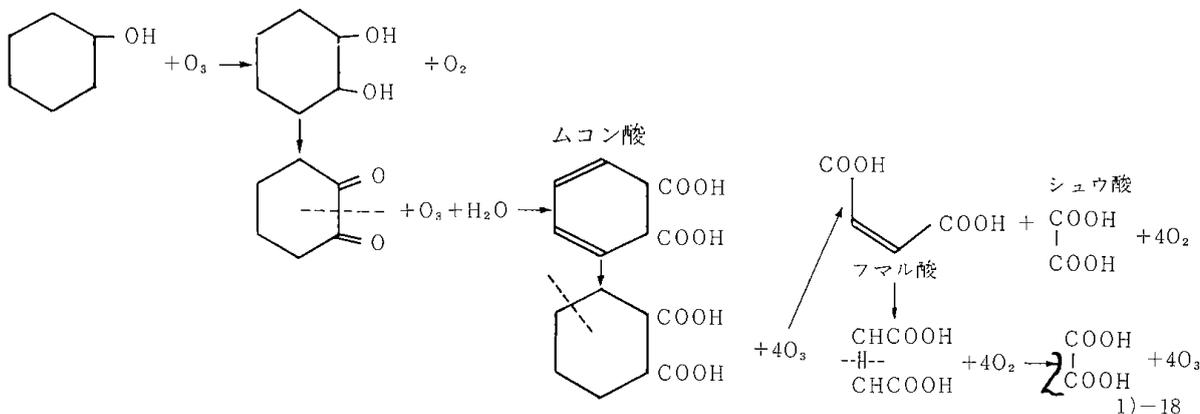
となり、結局、オゾンはフッ素に次いで強い酸化剤ということになり、一般に使用されている塩素よりはるかに強力な酸化力を有することがわかる。この酸化力を利用して水中の汚染成分を酸化分解し、無害化させるのがオゾン処理の大きな特徴であるが、その代表例を以下に示す。²⁾

無機成分との反応



有機化合物のオゾン分解

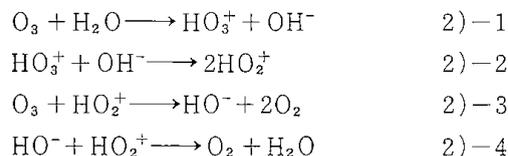
産業排水・下水等の汚染物質は無機化合物より有機化合物がはるかに種類が多く、公害因子も多い。オゾンは一般に有機化合物中、二重結合、三重結合等の部分に選択的に作用し、これを切断又は飽和させる。又、CHO⁻、NH₂⁻、NO₂⁻、OH⁻、SH⁻、SO₃⁻等の還元基に作用し、これを酸化させる。この様な結合基、官能基を有する化合物は、有臭、有色、有味、有害なものが多く、オゾンがこれらの成分に選択的に作用することは他の処理法に見られない大きな特徴といえる。一例をフェノールのオゾン分解機構について以下に示す³⁾



次にオゾンが水処理に利用されるに至った発端である殺菌作用であるが、これもその強い酸化力によるものとされている。その一例を塩素の殺菌作用と比較して図2・1に示す⁴⁾。図よりわかるようにオゾンは添加量が限られた範囲迄は、ほとんど殺菌作用を示さないが(図では、0.4ppm付近)、それを越えると急速に不

活性化が進み全菌数が不活性化される。これを水中の酸化還元電位と対比してみると、不活性の進行と酸化還元電位の上昇は対応しており、オゾンの殺菌作用は酸化作用によるものであることがわかる。

II) オゾンは水中で比較的短時間で自己分解され酸素になる。⁵⁾⁶⁾⁷⁾



常温付近に於ける半減期は約20~30分で従って過剰添加による残留効果がないこと、即ち、二次公害の憂いがないことが特徴である。図2-2に水中の溶解度を示した。

III) オゾンは発生機さえあれば空気を原料に随時、任意の量を生成することが出来る。従って、例えば塩素の様にポンプの輸送・保管・再充填等の必要がない。ここで、オゾンの発生機構及び工業用オゾン発生機について概要を述べる。オゾンは、酸素分子に紫外線、γ線、照射又は放電による荷電粒子の非弾性衝突等のエ

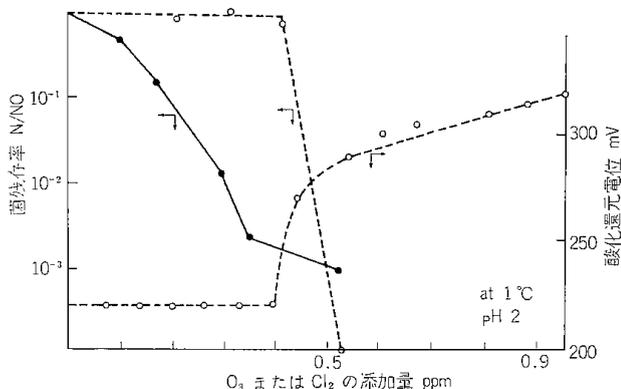


図2・1 殺菌作用

● : Cl₂ ..○ : O₃
 実験試料 E Cal₁ 菌数 5×10⁴ /ml
 P.H. Fentner etc.による実験

(8)

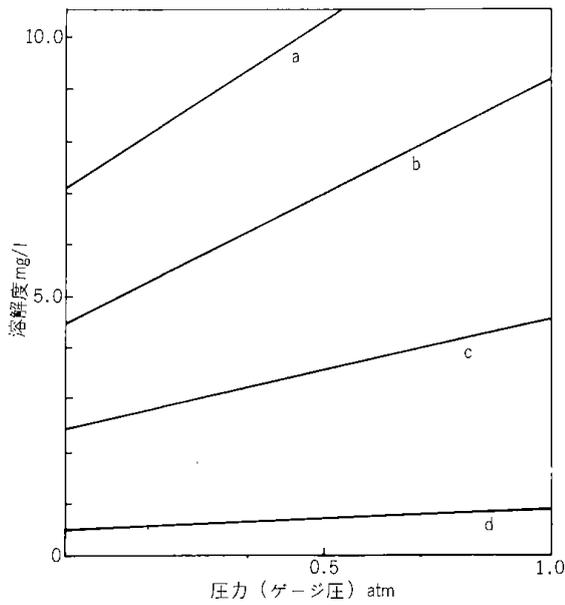
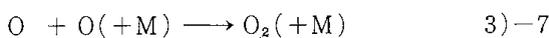
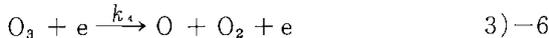
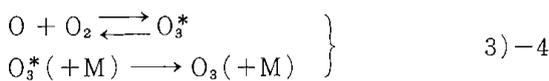
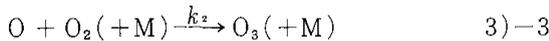
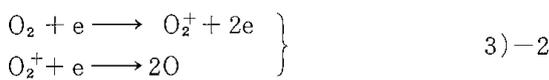
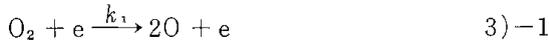


図 2-2 水に対するオゾンの溶解度10°C

オゾン濃度 a : 15gr O₃/m³ air b : 10gr O₃/m³ air
c : 5 gr O₃/m³ air d : 1gr O₃/m³ air

エネルギーを加えることにより発生する。放電によるオゾン生成機構を以下に示す。⁸⁾



O₃生成課程は3)-3の素反応で行なわれる。この場合、第3物質Mが必要とされ、酸素の場合、N₂、壁等が相当する。生成したオゾンの分解は3)-4、3)-6の素反応で起こると考えられる。結局、オゾン発生機内では放電平衡に達していると思われる。

Devins⁸⁾らは生成速度式を次の様に表わしている。

$$\frac{\alpha(O)_3}{at} = k \cdot \left\{ \frac{1 - \alpha(O_3)}{1 + \alpha(O_3)} \right\} - \frac{2\alpha k_4 [O_3]^2}{1 + \alpha(O_3)} \quad 3)-8$$

$$\alpha = \frac{k_3}{k_2(O_2)^2}$$

次に工業用オゾン発生機について概略を述べる。無声放電方式によるオゾン発生機は、1905年、P.M.Ottoによって作られ、その後、種々改良が重ねられて現在に至っているが原理は変わっていない。⁹⁾ 図2・3にオゾ

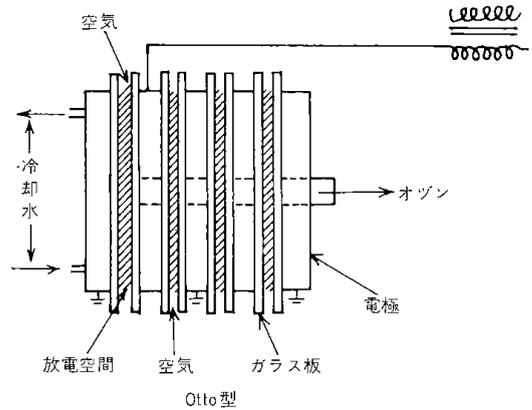


図 2-3

ン発生機の原理を示した。即ち、ガラスの様な誘電体をはさんで電極を置き、これに高電圧を加えるとコロナ放電が越える。この時、電極間隙間に流れる空気、又は酸素の一部がオゾン化される。この場合、放電の熱損失による温度上昇を防ぐために、電極中に冷却水を循環させる様になっている。又、空気又は酸素中の水分はオゾンの発生を低下させるので適当な乾燥機で露点-10°C以下に乾燥させる必要がある。ガラス誘電体、及び電極の形状によりプレート型、カラム型に大別され、前者は主にフランス製、後者は米国、西ドイツ、日本等の製品が多い。放電電圧は10~20KV、使用周波数は50~500サイクル、電力能力は18~22KW/kg O₃、発生量は酸素原料の場合、6~10V%、空気原料の場合、1.5~3V%である。図2・4にカラム型オゾン発生機の例を示す。¹⁰⁾

IV) オゾンの発生量は原料気体の流量、圧力、温度が一定であれば、印加電圧及び印加電圧周波数に依存される。従って、処理に必要な量のオゾンは自由に電圧調整によりコントロールされ、必要量を示す適当な感知機があれば容易にフィードバック制御、フィードフォア制御ができる。ここで印加電圧、周波数、気体流量とオゾン発生量との関係を図2・5に示す。⁹⁾

V) オゾン処理の最大の欠点は設備費が、比較的高価な点にあり、これがわが国で同法の発展を妨げていた最大の原因である。しかしながら近年オゾン処理の認識が高まり、需用が増大する傾向にあり、これに伴ない、オゾン発生機の量産化を含む低価格化への研究開発、オゾン処理の用途拡大、処理システムの合理化、等の研究が活発になされて居り、国内に於ける評価が、高まりつつある。現在迄のオゾンの価格、オゾン発生機の見積資料、オゾン発生機の発生量と価格との関係

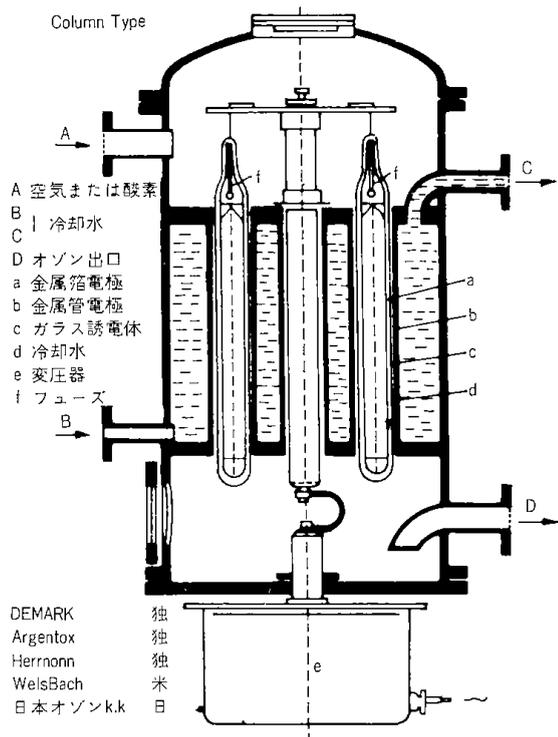


図 2-4

を表 2-1, 及び図 2-6¹¹⁾³¹⁾ に示した。

2-3 海外に於けるオゾン処理の現況

先に述べた様に1905年に P.M.Otto のプレート型オゾン発生機の発明に続いて、1906年ニース市浄水場でオゾン殺菌処理を始めたのが、世界最初のケースであ

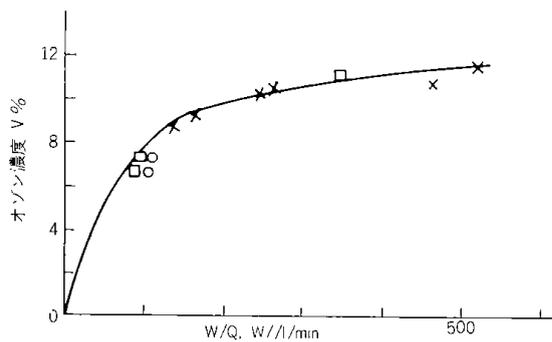


図 2-5 印加電圧周波数とオゾン濃度 W/Q の関係 (原料, 酸素)
×: 500% □: 120% ○: 50%

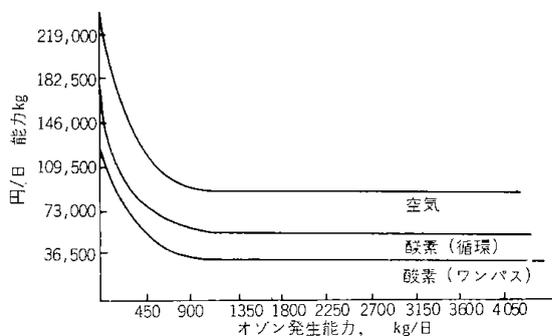


図 2-6 オゾナイザ建設費 (付属設備を含む)

表 2-1 オゾンのコスト算出例

名称	容量	250kg/日空気	250kg/日酸素	500kg/日空気	500kg/日酸素
1. 原価償却費 円/kgO ₃		41.80	2,400	36.00	22.22
(内訳) 設備総額		47,000,000	27,000,000	81,000,000	50,000,000
償却年数		15年 (1年/300日様)	15年(300日)	15年(300日)	15年(300日)
2. 電力費 (400円/KWH とする) 円/kgO ₃		88.00	36.00	86.00	36.00
(内訳) 放電電力 KWH/kgO ₃		18	9	18	9
空気乾燥その他の電力 KWH/kgO ₃		4	—	35	—
3. 冷却水費 (200円/ton とする) 円/kgO ₃		10.60	480	10.60	4.80
(内訳) 放電管冷却, その他 (20℃として)		60ton/h (5.8ton/kgO ₃)	250ton/h (2.4ton/kgO ₃)	120ton/h (5.8ton/kgO ₃)	50ton/h (2.4ton/kgO ₃)
4. 原料代 (20円/kgm ³ とする) 円/kgO ₃		—	900.00	—	900.00
(内訳) 空気又は酸素 m ³ /kgO ₃		—	45	—	45
5. 維持費 円/kgO ₃		5.00	4.00	5.00	4.00
(内訳) 放電管消耗 円/kgO ₃		3.00	3.00	3.00	3.00
機械の安期手入他 円/kgO ₃		2.00	1.00	2.00	1.00
6. 運転人件費 (250,000/1人日として) 円/kgO ₃		30.00	30.00	30.00	15.00
(内訳) 所要人数 (連続運転に)		3人/日	3人/日	6人/日	3人/日
合計		175.40円/kgO ₃	998.80円/kgO ₃	167.60円/kgO ₃	982.02円/kgO ₃

(10)

る。¹²⁾その後上水処理を中心に発達し、現在西欧諸国で約500ヶ所の浄水場でオゾン処理を行なっている。一方、産業廃水、下水の二次、又は三次処理に対しては上水処理に比し、実用化が遅れ未だ研究段階である。次に海外に於けるオゾン処理の事例を、上水処理、排水処理に分けて述べる。このうち上水処理の事例は、1968年に筆者が現地を視察した際の資料に基づくものである。

上水処理

スコットランド・ターレット浄水場

イングランドでは主として地下水を上水源として用い、スコットランドでは地表水を主に用いている。泥炭地帯の多いこの地方では、地表水の色度が高く、オゾンで脱色の目的で使用している。この国最大のオゾン処理場はグラスゴー北方約100km、海拔400mにあるターレット湖 (Roch turret) を水源とする Roch turret 浄水場である。²²⁾¹³⁾処理水量4200m³/時、グラスゴーを除くスコットランド北部の都市に供給している。浄水場は1965年より建設が始まり、67年より操作を始めている。処理行程は処理水→マイクロスクリーニング→塩素注入→オゾン注入→配水の順に行なわれ、比較的簡単な処理行程であるが、このプロセスに踏切る迄には数年間のパイロットテストを行なったと言われる。主な設備は次の通りである。

1 マイクロストレーナー

直径10ft、長さ10ft、処理能力800m³/h、スクリーンサイズ24 μ 、5基

2 オゾナイザー

フランス製 (オソト一型) プレートタイプ、総オゾン発生量通常13kgO₃/h、使用電圧12KV、オゾナイザー1ユニットは40のプレートエレメントからなり、全部で21ユニットある。

3 オゾン接触槽

コンクリート製、パーシャルインジェクション型、接触装置 処理量800m³/h 4基 400m³/h 2基 200m³/h 1基

$\frac{\text{処理水流量}}{\text{吹入空気流量}} = \frac{7}{1}$ 空気吹込量 630m³/h オゾン

吸収率 90% 槽内滞流時間 5分 オゾン注入量 最高 2.5g/m³処理水、塩素注入量 最高 1.5g/m³処理水 残留オゾン量 注入5分後で 0.1ppm 尚、設備の材質はオゾンと接触する部分、例えばパイプ類はすべて硬質塩ビを用い、水槽はコンクリート製である。尚、浄水場の断面図を図2・7に示した。

ライン河流域の浄水場

スイスに源を発したライン河は大陸を北上し、西ドイツ、オランダを通過して北海に注ぎ、昔から流域の人達の上水源、産業用水源として利用されて来た。第2次大戦後、特に西ドイツではこの流域に東ドイツからの移住者を含めて2千万の人達が住みつき、一大工業地帯を造りあげた。そのため産業排水・都市排水等の汚染が著しく、1953年頃迄は何とか従来の方法で上水処理を行なってきたが、水道水の不快臭、不快味、着

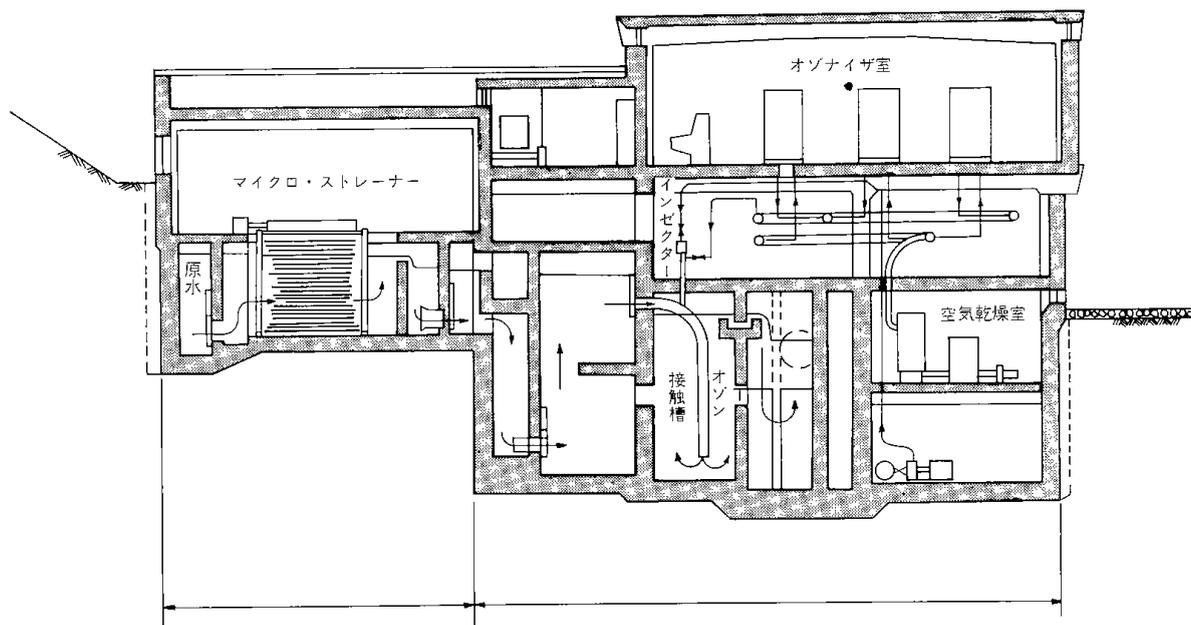


図2-7 ロッホ ターレット浄水場断面図

色と言った問題が起こり、これの対策にオゾン処理が検討される様になった。²⁷⁾ 現在西ドイツのライン河流域の主な都市に、ほとんどオゾン処理を実施しているか、処理場を建設中である。又、河口のオランダでは同河の汚染が最も甚だしい地域であるが、オゾン処理の開発が遅れ、現在アムステルダム市浄水場でパイロットテストを行なっている段階である。このうち、西ドイツの事例を以下に述べる。

1) デュースブルク市(Duisburg) 人口約60万
製鉄工業の盛んな工業都市で、市には3ヶ所の浄水場があり、給水人口35万人、1日給水量190,000m³であるが、その内第一・第二浄水場は比較的良質の水源に恵まれているためオゾン処理を行なっていないが、第三浄水場はライン河の水を利用しているためオゾン処理を行なっている。処理原水はライン河畔の滲透水を10数ヶ所のポンプ屋より揚水したものを用いている。この浄水場の最も大きな特徴は、オゾンが発生させる原料に酸素を使用していることである。一般にオゾン発生量は酸素分圧の $\frac{1}{2}$ 乗に比例し、従って酸素を用いると空気の場合の $\sqrt{5}$ 酸素分圧倍、即ち約2倍のオゾンが発生することになり、設備費がそれだけ軽減され

るわけであるが、酸素をワンパスで使用すると原料がかさむので、巡回使用する方法、即ち酸素リサイクル方式がかなり前から考えられていた。³¹⁾ しかし技術的に難しい問題も多く、まだ試験段階と一般に考えられていたので、デュースブルク市の様に実操業に使用している例は、ヨーロッパはもちろん世界でも珍しいケースと思われる。デュースブルク市で酸素を用いた理由は、同市には大きな製鉄工場が多く、そこから安価な酸素が供給されるからである。オゾナイザーはDemark (西ドイツ) 製立型カラム式、総オゾン発生量5.4kg/h、オゾン注入量1.5~2.0g/m³処理水、1日処理水量15,000m³、処理プロセスフローシートを図2・8に示す。¹⁴⁾ 図に示す様に、工場から送られた酸素は冷凍乾燥、シリカゲル乾燥を経てオゾナイザーに送られ、発生したオゾンを含む酸素は、ラシヒリングの充填塔に導かれ水と向流接触し、オゾン吸収させる。このオゾン水は更に主反応槽に於いて、原水と混和され酸化が行なわれる。反応槽を出た水は活性炭濾過槽を通じて供給される。反応槽を出た処理水のうち10%は洗滌塔へもどされ、オゾン水を作る原料となり、一方洗滌塔を出た酸素は乾燥塔を経てオゾナイザーにもどさ

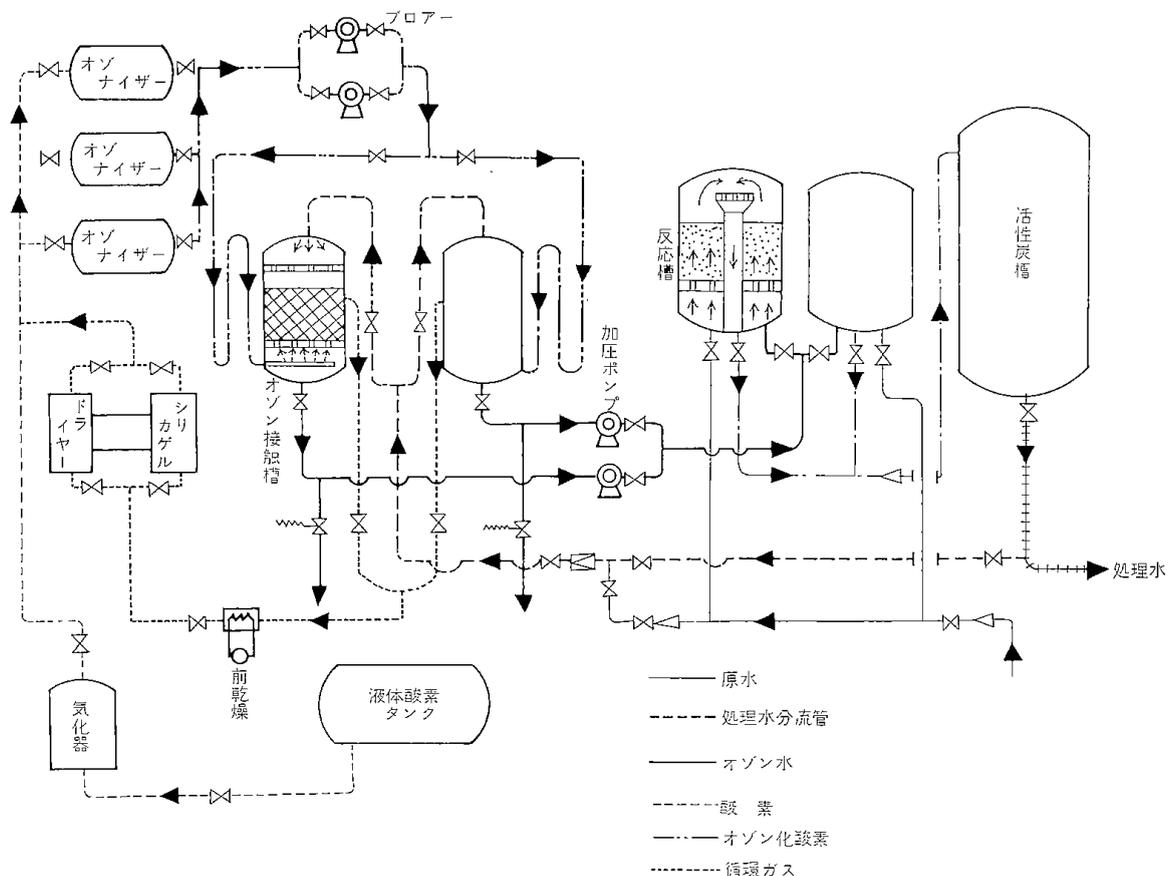


図 2 - 8 デュースブルク市浄水場処理工程図

れる。オゾン処理費は処理水1 m³当り, 1.5ペンヒ (1.4円) である。

2) デュッセルドルフ市(Düsseldorf) 人口75万
 デュースブルク市に近い工業都市で, 市には3ヶ所の浄水場があり, 共にライン河沿岸のポンプ座より, 河川滲透水を汲み揚げて使用しているのて, 全部オゾン処理を行なっている。そのうち一番大きな浄水場は, 市の北端にある Am. Staad 浄水場¹⁵⁾で, フランス製のプレート型オゾナイザーが使用されており, 他の2つの浄水場はドイツ製のカラム型オゾナイザーを使用している。ここではGrind浄水場について説明する。¹⁶⁾¹⁷⁾
 この浄水場をデザインするに当って, パイロットテストに5ヶ年要したと言われているが, プロセスは比較的シンプルで, オゾン処理を行なった後, 活性炭濾過槽で水を仕上げている。ここに限らず西ドイツでは, オゾン酸化—活性炭濾過の組合せが多く用いられ, 一つの特徴といえる。処理水量は20,000m³/日, オゾナイザーはドイツ Hermann 製カラム水平配列型, 総発生量20kgO₃/時 (空気)

水流量 = 23
 気体流量 = 1
 オゾン接触方式は図2・9の様に, パーシャルインジェクション型接触塔と主な反応槽の組合せから成り, 主な反応槽での液滞流時間は30分である。材質は接触塔及び各種配管は鋼板及び鋳鉄製で, 内面はホーロー仕上げ, 又はプラスチックのコーティングを行なっている。反応槽はコンクリート製である。濾過槽は, 図の様に活性炭層が2段に分かれ, 上層ではFe, Mnが除去され, 下層では有機物質が除去されると現地では説明している。又, 廃ガスは活性炭槽で未反応オゾンが取り除かれ放出されるが, オゾンを吸着

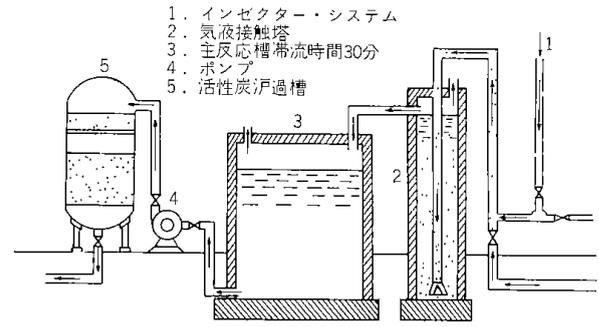
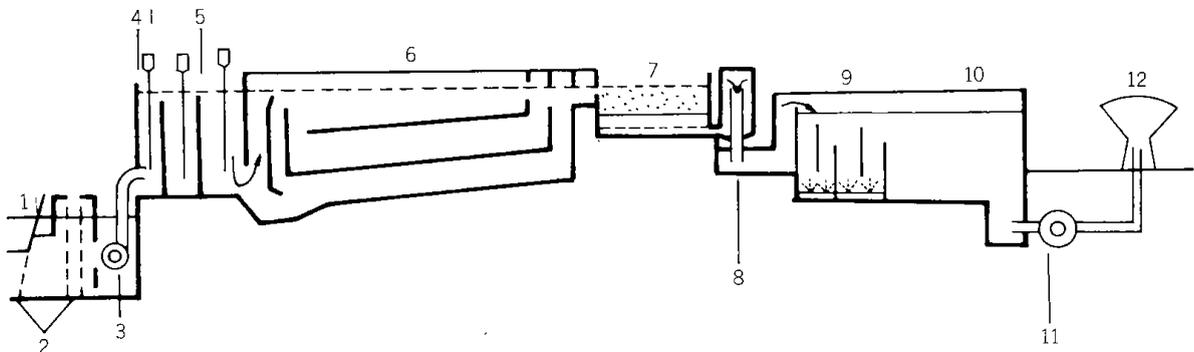


図2-9 デュッセルドルフ市
グリンツ浄水場処理工程図

した活性炭は水処理用の活性炭として再使用される。廃ガス処理用の活性炭使用量は150kgである。オゾン注入量は, C.O.D値をもとにして決められ, 普通C.O.D値 (KMnO₄法) の $\frac{1}{10}$ を注入量としている。普通は1.5 g O₃/m³ (処理水) である。パリでは, セーヌ河水系を上水源としており, 古くからオゾン処理の盛んなところである。²⁹⁾ 同市の Choisy Le Loi 浄水場¹⁸⁾は現在世界で最大のオゾン処理施設を有している。同浄水場の処理量は700,000m³/日でオゾン生成量は約2ℓ/日である。オゾン処理の目的はライン河水系の各浄水場とほぼ同じである。図2・10に処理工程を示した。米国では西欧諸国に比し普及度は高くないが, フィラデルフィア市ベルモント浄水場は同国最大のオゾン処理プラントで, オゾン生成量約600kg/日の設備を有している。その他, ノルウェー, スペインも大規模なオゾン処理プラントがあり, ソ連, オランダ等では大規模なパイロットテストを実施中であり, これらの国々ではオゾン処理に対する関心は高い。



- | | | |
|-----------|-----------|----------|
| 1. 川 | 2. スクリーン | 3. 揚水ポンプ |
| 4. 立型攪拌槽 | 5. 凝集槽 | 6. 沈澱槽 |
| 7. 濾過槽 | 8. レギュレータ | 9. 接触槽 |
| 10. 貯水タンク | 11. 送水ポンプ | 12. 給水塔 |

図2・10 ショアジー・ル・ロア浄水物処理工程図

排水・下水処理

産業排水・下水のオゾン処理は上水処理に比し、普及率は低いが、種々利点があるので各国で活発な研究が行なわれており、今後用途拡大が期待される。

1) シアン化物排水²¹⁾

シアン化物は式(1)-14)~(1)-17)に示したように、オゾンによりシアン酸の生成を経て N_2 と CO_2 にまで分解される。シアン酸の生成の段階で酸化を止めることは可能で、Tyler¹⁸⁾等は最も経済的な処理法として推奨している。

シアンイオンの分解速度はpHが高い程大きく、特に

pH12以上では著しく増大する。また、微量の Cu^{2+} は酸化触媒として特に有効で、 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ mol/l}$ 程度の存在でも著しく酸化を促進させる。

2) フェノール排液¹⁹⁾²⁰⁾³⁰⁾

フェノール排液はオゾン、塩素、二酸化塩素で酸化分解されるが、オゾン処理は塩素処理に比べ、排水の温度、pHの調整が不用で、クロロフェノールのような不快臭味を有する中間生成物もなく、アンモニアの有無に左右されない等の利点がある。表2・2、図2・11にコークス工場排水中のフェノール分解の例を示す。

表 2・2 コークス工場排水中の脱フェノール

排水源	フェノール初濃度 ppm	オゾン使用量 ppm	オゾンフェノール比	残留フェノール ppm
コークス工場 A	1240	2500	2.0	1.2
" B	800	1200	1.5	0.6
" C	330	1700	5.2	1.0
" D	140	950	6.8	0.1
" E	127	550	4.3	0.2
" F	102	900	8.8	0.0
" G	51	1000	20	0.4
" H	38	700	18	0.1
化学工場	290	400	1.4	0.3
石油精製工場 A	605	750	1.3	0.3
" B	11600	11000	1.0	2.5

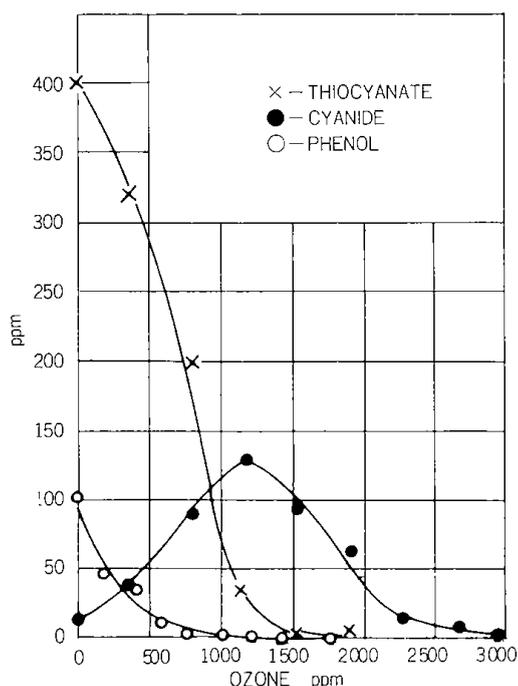


図 2-11 コークス工場排水中の脱フェノール

3) 下水の三次処理²³⁾²⁴⁾³²⁾³³⁾³⁴⁾³⁵⁾

オゾンは下水処理場の二次処理溢流水を再使用するための三次処理に有効な手段である。米国 R.A. Taft Water Research Center で行なわれた研究によると、オゾンは病原性微生物の不活性化、COD、TOCの除去、発泡性物質の除去に優れていると推奨している。研究結果の一例を表2・3、これに基づいて算出した設備費を表2・4、処理工程図を図2・12にそれぞれ示した。

4) その他の処理

染色工場排水の脱色処理、化学コンビナート排水中の除マンガン処理(表2・5、図2・13)農薬分解³⁶⁾ABSの分解²⁵⁾²⁶⁾²⁷⁾ポリマー工場排水処理等に対する研究例があり、今後オゾン処理の用途はますます拡大されてゆく傾向にある。

表 2・3 下水処理場二次処理溢流水のオゾン処理

処理水 (二次溢流水)	リアクタ ータイプ	凝集剤	オゾン濃度 mg/ℓ	COD mg/ℓ			オゾンによ るCOD 除去率%	オゾン 消費量	オゾン 吸収率%
				原水	汙過水	オゾン 処理水			
Totowa N.J	向流 接触槽	None	43	82	60	13	78	1.6	79
Berkeley Heights N.J	向流 接触槽	None	21-45	112	67	24	64	1.6	79
		Alum	23	89	26	16	38	1.4	62
	6段並流 接触法	Alum+Acid	23	96	41	15	63	0.74	76
	6段並流 接触法	Alum+Acid	11	91	36	17	53	0.53	60

表 2・4 オゾン処理プラントの施設・設備費

項 目	プラントサイズ別各項キャピタルコスト (ドル)		
	3 8 0 0 m ³ /d	3 8 0 0 0 m ³ /d	3 8 0 0 0 0 m ³ /d
1. オゾン発生機 (1)	50, 100	330, 000	2, 300, 000
2. 循環システム (2)	39, 400	160, 000	638, 000
3. 接触槽 (3)	31, 300	207, 000	1, 635, 000
4. 配管・ポンプ類	26, 500	127, 000	1, 260, 000
5. 建屋・施設	16, 500	65, 400	362, 000
6. 減圧・脱気システム	4, 200	7, 500	22, 000
小 計	168, 000	896, 900	6, 217, 000
7. 予 備 費	33, 600	179, 400	1, 243, 000
8. 総 計	202, 000	1, 080, 000	7, 460, 000

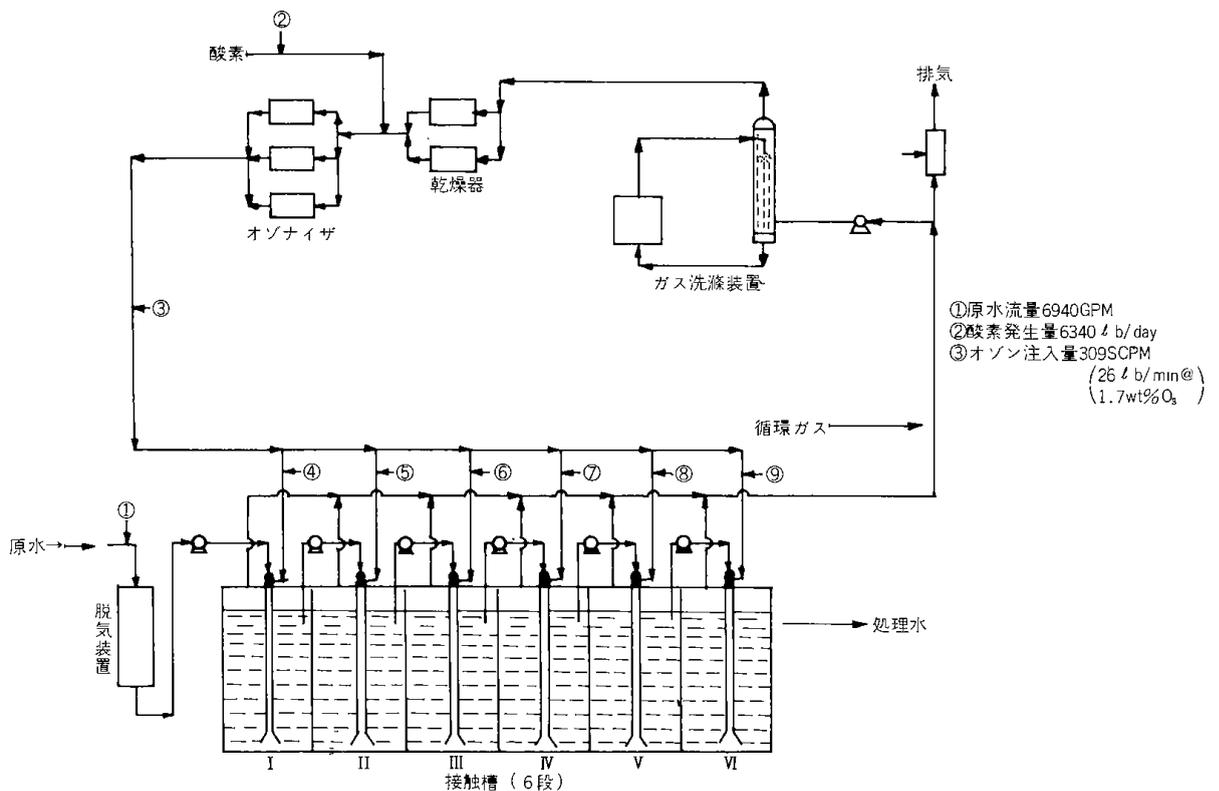


図 2-12 6段インジェクションシステムによる下水の3次処理工程図

表 2・5 化学工場コンビナート排水オゾン処理

	排 水	処 理 水
色 度	2400	透 明
H ₂ SO ₄ %	19.5	—
MnSO ₄ g/l	55.4	0.8
有 機 物	2	—
他 の 混 合 物 g/l	0.7	—
硫酸アンモニア g/l	—	167.5

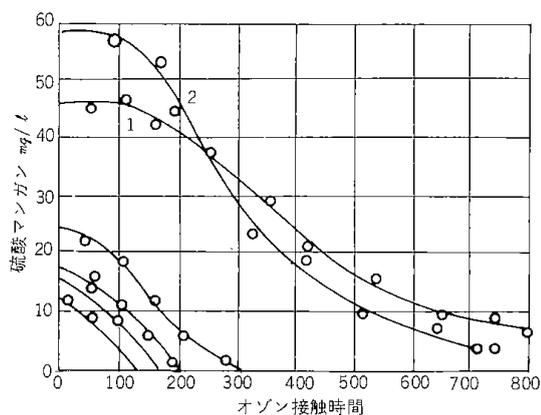


図 2—13 化学工業コンビナート、排水中の除マンガンのソ連ルベジャンスコム化学コンビナート)

参 考 文 献

- 1) W. M. Latimer, "Oxidation Potentials", 2nd Edition (1956) P.46.
- 2) Argentox Informationen, Ar 455, 765.
- 3) H. R. Eisenhauer, *Ozone Chemistry and Technology*, **40**, No.11, 1887-1899 (1968).
- 4) R. H. Fetner, R. S. Ingals, *Am. Chem. Soc.*, 370-374 (1959).
- 5) C. G. Hewes, R. R. Davison, *A. I. Ch. E. Journal*, **17**, No. 1, 141-147 (1971).
- 6) W. Stumm, *Helvetica Chem. Acta*, **37**, 773, (1954).
- 7) G. A. Alder, G. R. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1884 (1950).
- 8) J. C. Devins, *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 460, (1956).
- 9) 例えは電気化学会編, "オゾンイサハンドブック", コロナ社, 昭和35等。
- 10) DEMAG News, No.174.
- 11) Victor Hann, *Chem. Ind. Sept.*, 386 (1950).
- 12) Henri Lebout, *Ozone Chemistry and Technology*, *Am. Chem. Soc.*, 450 (1959).
- 13) Central Scotland Water Development Board, *Water and Water Engineering*, (1968).
- 14) M. Simon, H. Scheidtmann, g. w. f. (Wasser-Abwasser 453), **32**, 877 (1968).
- 15) Paul Schank, *ibid.*, **30**, 798 (1962).
- 16) Wilhelm Hopt, *Neue Peltwa Zeitschrift*, **10**, No. 1 (1966).
- 17) Willelm Hopt, g. w. f. (Wasser-Abwasser 111), **3**, 156 (1970).
- 18) R. G. Tyler, William Maske, et al., *Sewage and Ind. Wastes*, **23**, 1150-3 (1951).
- 19) S. J. Niegowsky, *Ind. Eng Chem.*, **45**, 632 (1953).
- 20) H. R. Eisenhauer, *Journal WPCF*, **40**, 1887 (1968).
- 21) N. E. Sondak, B. F. Dodge, *PLATING*, Feb (1961) P.173
- 22) R.M. Campbell, *Journal Inst. W. Enges.*, **17**, 333 (1963)
- 23) R. A. Taft Water Research Center Reporr No. TWRC-4 (1969).
- 24) D. K. Gardiner, H. A. C. Montgomery, *Water and Waste Treatment*, Sept./oct. (1968) P.92.
- 25) 川津, 大籠, *用水と廃水*, **6**, No. 7, P.47.
- 26) " " *ibid*, **6**, No. 7, P.15.
- 27) " " *ibid*, **6**, No.10, P.18.
- 28) Karl F. H. Mehls, *Wasser luft and betried*, **14**, No.12, 489 (1970).
- 29) R. Buydens, *JUIN-JUIL*, No.319-320, 236 (1970).
- 30) H. R. Eisenhauer, *Journal WPCF*, **43**, No.2, 200(1971).
- 31) V. Hann, *Chemical Ind. Sept.* (1950) P.386.
- 32) K. Stopka, J. Tanacek, *Canadian Research and Development*, Sept.-Oct. (1970) P.20.
- 33) H. Bauch, H. Burchard, *Wasser luft and betrieb*, **14**, No. 7, 270 (1970).
- 34) " " , *ibid.*, **14**, No. 4, 134 (1970).
- 35) K. Gardiner, H. A. C. Montgomery, *water and water Treatment*, Sept./Oct. (1968) P.92.
- 36) G. R. Brower, Washington University 学位論文(1967),

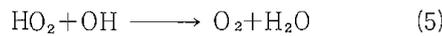
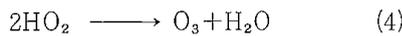
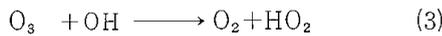
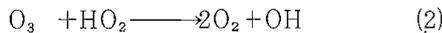
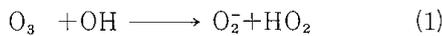
第 2 章 実験と結果

1 オゾンによる汚染成分の酸化，分解についての基礎実験

この節に於ては、いくつかの代表的な水質汚染成分のオゾンによる酸化，分解反応について基礎実験結果を述べる。本節に用いた実験装置は一部を除き図1・2・1の如きものである。しかしシアン化物，アンモニア態チッ素の場合は多少異ったものを用いたのでそれぞれの項で別に述べている。

1・1 オゾンの分解

水中においてオゾンは不安定であり，徐々に分解して酸素分子を生ずる。分解速度はしばしばオゾンと水中の汚染成分との反応速度と同等以上の大きさとなるため，オゾンの利用効率の点において重要な因子である。分解は酸性において遅く，アルカリ性になるにしたがい速くなる。この問題に関しては古くから多くの研究があるが1935年 Weis¹⁾ はラジカル反応による分解機構を提唱し，またAlder ら²⁾ も類似の分解機構を考えた。Weis の機構を次に示す。



水酸イオン濃度の小さいときはこれらの式より次式が導かれる。

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k[O_3]^{3/2}[OH^-]^{1/2} \quad (6)$$

Kilpatrick ら³⁾ は非常に注意深い実験により，酸性から中性においてはオゾン濃度に関しては $3/2$ 次反応式が成り立つことを証明した。しかしこの分解反応は共存物質の濃度や種類はもちろん，極微量の不純物質，光，容器などの影響もあるようで，分解速度や速度式の再現性が非常に乏しい。このためKoppe ら⁴⁾ はライン河畔地下水のオゾン処理プロセスの研究において，原水に長時間オゾンを通し過マンガン酸カリ消費量がそれ以上変化しなくなった水を試料水としてオゾン分解速度を求めている。

ここでは中性水溶液中におけるオゾン分解速度のpHと温度への依存性を調べた筆者らの測定結果を図1・1・1と図1・1・2に示す。実験は分光光度計用のふた付セル

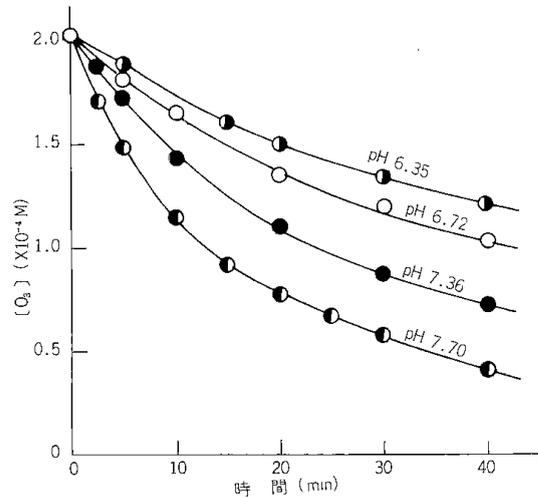


図 1・1・1 オゾン分解に対する PH の影響
溶液温度：15.8°C
pH はリン酸塩緩衝液により調整

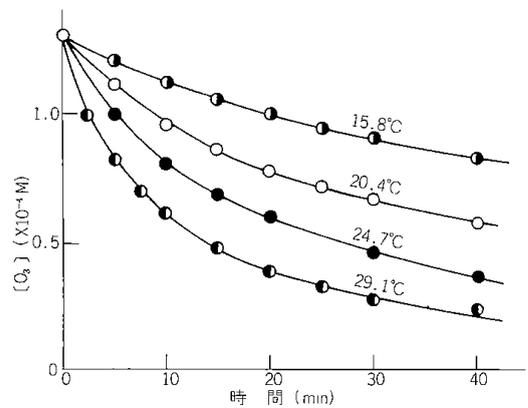


図 1・1・2 オゾン分解に対する温度の影響
溶液 pH：6.72

ル (内容積約3.5cc) を用い，オゾン溶解水をセル上部に空気の残らないように満して密栓をした。これを分光光度計にセットして260mμにおけるオゾンの吸収を利用し適時濃度を測定した。溶液のpHはリン酸緩衝液により調整し，温度は分光光度のセル室の周囲に恒温水を還流して一定に保った。

これらのデータはオゾン濃度に関して2次の速度式で整理できた。

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_2[O_3]^2 \quad (7)$$

速度定数 k_2 の値を表1・1・1に示す。ここで15.8°Cにお

表 1・1・1 オゾンの分解速度におよぼすpHと温度の影響

pH	温度 (°C)	$k_2 (M^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
6.35	15.8	80
6.72	15.8	117
7.36	15.8	220
7.70	15.8	423
6.72	20.4	242
6.72	24.7	450
6.72	29.1	900

ける $\log k_2$ を pH に対してプロットすると約 $\frac{1}{2}$ の勾配となり、

$$k_2 \approx k'_2 [\text{OH}^-]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

の関係が得られる。また pH 6.72 における k_2 をアレニウスプロットすることにより、28 kcal/mol の活性化エネルギーが求められた。

1・2 鉄イオン

酸性の鉱山廃水や還元性ふん囲気にある天然水、たとえば地下水などには鉄は Fe^{2+} イオンとして存在することが多い。これを除去するためには一般にばっ気法が用いられている。この方法では空気中の酸素により Fe^{3+} イオンに酸化され、加水分解して不溶性の水酸化第二鉄となって沈澱する。しかし酸化反応が速やかに進むためには pH が 6.5 以上であることが必要である。

オゾンは強酸性のもとでも極めて速やかに Fe^{2+} イオンを酸化する。この反応は次の反応式にしたがって定量的に進行する。

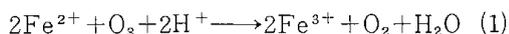


図 1・2・2 には図 1・2・1 の実験装置を用いた気液接触法による Fe^{2+} イオンのオゾン酸化の実験結果を示した。

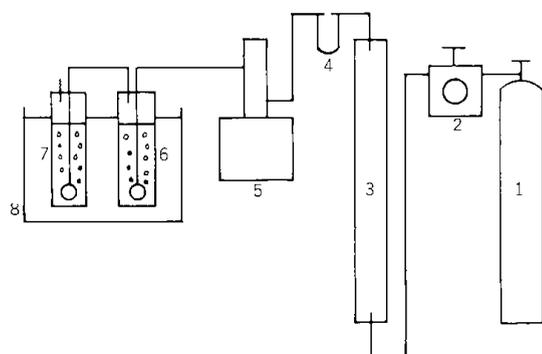


図 1・2・1 実験装置

- 1 : 酸素ポンプ
- 2 : 流量調節器
- 3 : シリカゲル乾燥塔
- 4 : 流量計
- 5 : オゾン発生器
- 6 : 反应用ガス吸収びん
- 7 : ヨウ化カリ溶液
- 8 : 恒温槽

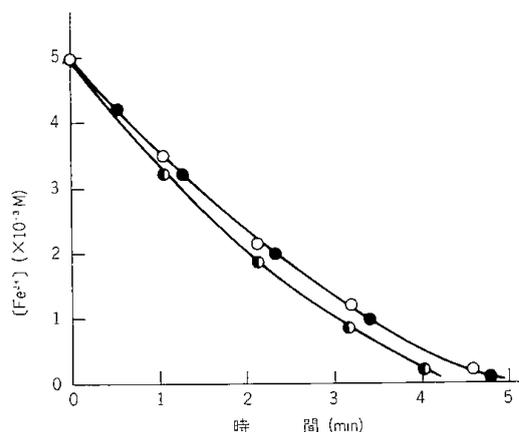


図 1・2・2 Fe^{2+} の酸化

試験水： FeSO_4 溶液 400 ml, 温度 25°C
 ○：0.1 N- H_2SO_4 溶液, ●：1 N- H_2SO_4 溶液
 ●：pH 4.0
 ガス流速：0.09 l/min, オゾン濃度：98 mg/l

強酸性においても pH 4 のとき大差ない速度で反応が進んでいる。

1・3 マンガンイオン

マンガンは水中では普通 Mn^{2+} イオンとして存在する。これを除去するには酸化により不溶性の MnO_2 にして、沈澱または口過により分離する。しかし Mn^{2+} イオンの酸化は Fe^{2+} イオンの場合より困難で、空気酸化は pH 9 以上にしないとほとんど起らない。このため中性以下での酸化には過マンガン酸カリ、塩素、オゾンなどが使われる。

オゾンと Mn^{2+} イオンの反応は次式で表わされる。

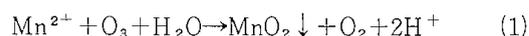


図 1・3・1 は図 1・2・1 と同じオゾンの吹き込み条件で

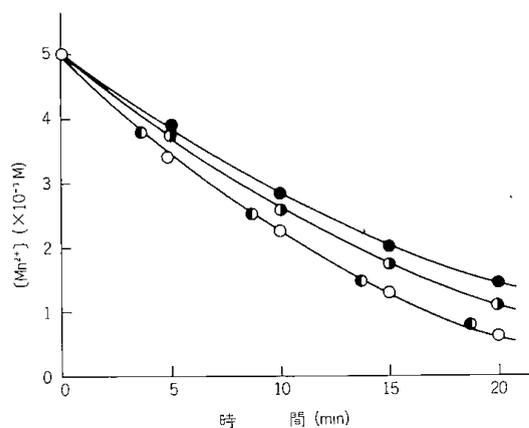


図 1・3・1 Mn^{2+} の酸化

試験水： MnSO_4 溶液 400 ml, 温度：25°C
 ●：0.1 N- H_2SO_4 溶液, ●：pH 2.5
 ●：pH 4.0, ○：pH 6.0
 ガス流速：0.09 l/min, オゾン濃度：98 mg/l

Mn²⁺イオンを酸化したものである。残留Mn²⁺イオン濃度は、MnO₂をNo5Cの口紙で口過して分離し、口液中のマンガンホルムアルドキシム法による比色法で測ることにより求めた。このときpHが高いとMn²⁺イオンがMnO₂に吸着して分離されるため、あらかじめMnO₂を含む溶液を硫酸酸性にしてMn²⁺イオンを脱着させた。⁵⁾

Mn²⁺イオンとオゾンの反応はかなり速い反応であるが、同一条件でのFe²⁺イオンの場合に比べると遅いためMn²⁺イオンとFe²⁺イオンが共存したときには、初めオゾンは優先的にFe²⁺イオンの酸化に消費される。

Mn²⁺イオン濃度に対してオゾンが大過剰に添加されるとMnO₂がさらに酸化されて過マンガン酸イオンを生ずる。



この反応が起きるとオゾンの無駄な消費であるばかりでなく、過マンガン酸イオンにより水が着色する。このためマンガン含有量に応じたオゾン添加量の調整が必要である。この点については4節においてより詳しく述べる。

酸性溶液中でのMn²⁺イオンのオゾン酸化と過マンガン酸イオンの生成に関してはMarcyら⁶⁾により詳しく検討されている。

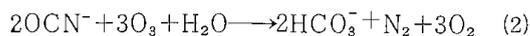
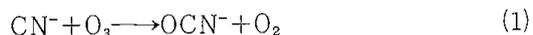
1・4 シアン化物

1・4・1 緒言

シアン化物は生物に対する強い毒性のために水の汚染物質の中でもとりわけ有害な物質の一つである。おもにメッキ工場、ガス工業、金属精練工場などの廃水に多く含まれるが、これらの廃水処理の不備のため都市の上水道源になるような河川を汚染することもある。

廃水中のシアン化物の処理は現在はほとんど塩素または次亜塩素酸塩による酸化分解法が行なわれている。しかしTylerら⁷⁾の報告以来オゾンもこの目的に有効な酸化剤であることが知られ、廃水の性状、量、立地条件などによっては塩素より優れる場合があるため、米国などでいくつかの実施例があるようである。

シアン化物のオゾン酸化に関する基礎的な検討もTyler以来かなり行なわれてきた^{8)~11)}。それによるとシアン化物はオゾンにより速やかに酸化されてシアン酸塩を生ずる。シアン酸塩はさらにオゾンを加えることにより分解するが、その速度はシアンの場合に比べ非常に遅い。これを反応式で表わすと次のようになる。



Sondak¹¹⁾らはそれまでの溶液内の化学反応に重点を置いた研究と異り、化学反応よりもオゾン溶液に吹き込む時の気液界面での物質拡散速度が支配的であるとして、工学的因子に重点を置き実験と解析を行なっている。しかし種々の因子の影響が必ずしも明確ではない。

本報告ではおもに単純シアン溶液のオゾン酸化を取扱い、Sondakと同様にオゾンガスの吸収に視点を置き、装置設計の資料となり得るように物質移動総括係数を気泡塔を用いて測定した。さらにこれに対するpH、温度、ガス流速、共存物質などの影響を定量的に求めた。あわせて金属シアン錯体、およびシアン酸塩の酸化についても検討を加えた。

(I) 装置と方法

実験装置の概要は図1・4・1に示した。オゾン吸収塔

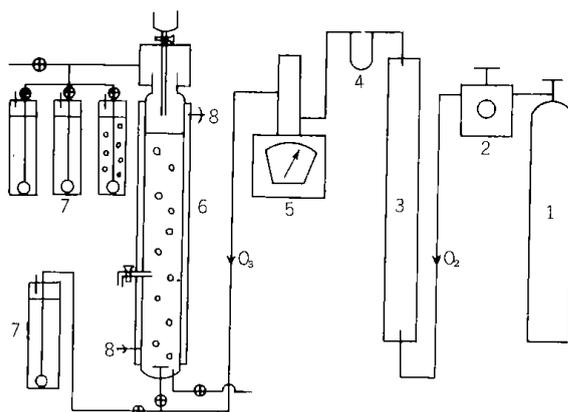


図1・4・1 実験装置

- | | |
|--------------|------------|
| 1 : 酸素ボンベ | 2 : 流量調節器 |
| 3 : シリカゲル乾燥塔 | 4 : 流量計 |
| 5 : オゾン発生器 | 6 : オゾン吸収塔 |
| 7 : ヨウ化カリ溶液 | 8 : 恒温水還流 |

は円筒形で高さ105cm、内径3.7cmのガラス製で900mlの溶液が入る。これには恒温水環流用の外套管が付いており、溶液温度を±0.5°Cの範囲で一定に保つことができる。オゾン発生器のスイッチを入れて数分間はバイパスに流し所定のオゾン濃度になったガスを、塔底のガス吹き込み板（直径0.5~0.7mmの5ヶの孔をもつ）を通して吸収塔内に吹き込んだ。溶液の分析は塔の中ほどの採水口より適時採水して（1回7~10ml）行なった。この採水口より得られる溶液濃度が吸収塔全体の平均濃度にほとんど等しいことをあらかじめ確かめておいた。

オゾンの原料には酸素を用いた。オゾン発生量は3～4回の実験ごとに測定したが、ガス流速と発生器の一次電圧を一定にすることにより変動を2%以内にすることができた。

(II) 総括吸収係数

オゾンの吸収速度は総括吸収係数 K_G ($\text{kgmol}/\text{m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$)によって比較した。反応が速く液本体でのオゾン濃度を0と考えることができるとき K_G は次のように表わされる。

$$\frac{dW}{d\theta} = K_G a P \quad a = \left(\frac{\sigma}{\delta}\right) \epsilon \quad (3)$$

ここで W = 単位容積当りのオゾン吸収量 ($\text{kg} \cdot \text{mol}/\text{m}^3$)

θ = 時間 (hr)

a = 単位容積当りの気液界面積 (m^2/m^3)

P = オゾンの分圧 (atm)

δ = 平均気泡径 (m)

ϵ = ガスホールドアップ (-)

δ は写真測定により求めた。気泡は回転楕円体であったが $\delta = 4.5 \times 10^{-3}$ mの球として換算することができた。これより a を求めると、この実験のガス流量範囲では a は流量に比例して、 $0.5 \text{ l}/\text{min}$ のとき $41 \text{ m}^2/\text{m}^3$ であった。

(III) 分析法

シアンの定量にはチオシアン酸第2水銀法とピリジン-ピラゾロン法による比色法を並用した。シアン錯体溶液のときはJISの蒸留法に従った。

シアン酸は硫酸酸性でアンモニアイオンに変えてからネスラー法により比色定量した¹²⁾。

オゾンはガラスフィルター付洗気びんによりヨウ化カリ中性溶液に吸収させ、遊離ヨウ素をチオ硫酸ソーダ溶液で滴定することにより定量した。

使用した水は比抵抗 $5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上のイオン交換水であり、試薬は市販の特級品をできる限り用いた。

1・4・3 実験結果と考察

(I) シアンの酸化とオゾンの吸収量

図1・4・2は緩衝溶液で種々のpHに調整した初濃度約 7×10^{-3} Mのシアン化カリ溶液をオゾン酸化した結果である。pHにより速度に違いはあるが、いずれの場合もシアン濃度は時間に対しほぼ直線的に減少している。シアンの減少に対応して当量のシアン酸が生成する。シアン酸の酸化はシアンがほとんど消失してから始めて起る。

図1・4・3はオゾン吸収量の時間に対する積分値を示した。吸収量はシアンの減少量にほとんど比例して増

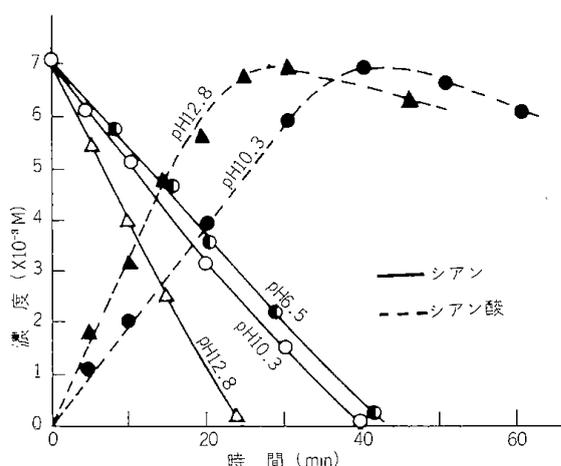


図1・4・2 シアンの酸化とシアン酸の生成

溶液温度: 24.5°C ガス流量: $0.5 \text{ l}/\text{min}$
 O_3 濃度: $35.0 \text{ mg}/\text{l}$
 pH 6.5: $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 緩衝液
 pH 10.3 12.8: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - \text{NaOH}$ 緩衝液

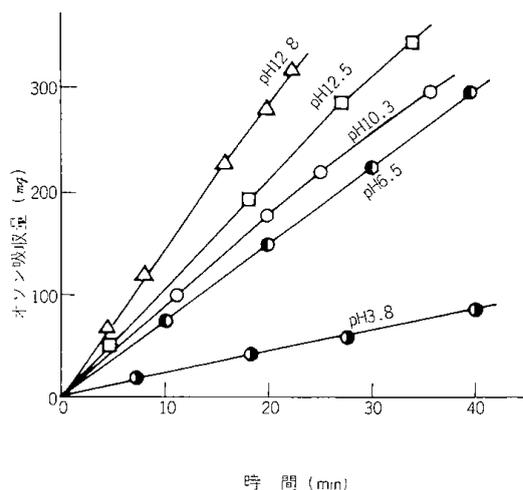


図1・4・3 シアンの酸化におけるオゾンの吸収

実験条件は図1・4・2と同じ
 ただし pH 3.8は硫酸で調整

加する。シアン減少量とオゾン吸収量のモル比(CN^-/O_3)は反応の半ばまでは理論量の1.0にほとんど一致し、吸収されたオゾンは(1)式の反応のみに費やされていることがわかる。しかしシアン濃度が0に近づくにつれてこの値は1より低下し、オゾンの自己分解やシアン酸の酸化に一部が消費されてくることが示される。

このような関係からシアンからシアン酸への酸化速度は反応の初期のオゾン吸収速度を測ることによって比較することができる。そこで0～15分のオゾン吸収量から K_G を求め、種々の因子の影響を検討した。

(II) pHの影響

pHと K_G の関係を図1・4・4に示した。 K_G は中性から

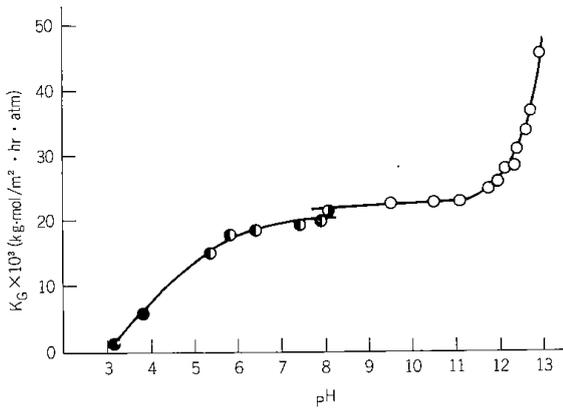


図 1・4・4 K_G の pH 依存性

● : H₂SO₄ 酸性, ● : KH₂PO₄-Na₂HPO₄ 緩衝液
 ○ : H₃BO₃-Na₂B₄O₇ 緩衝液,
 ○ : Na₂B₄O₇-NaOH 緩衝液
 溶液温度 : 24.5°C

pH11.5まではほぼ一定値であるが、それ以上になると急激に増加する。また酸性側ではしだいに減少している。高アルカリ性および酸性でのこのような吸収速度の大きな変化は、オゾンの溶解度や拡散速度などの変化に基ずくものとは考え難く、溶液中での反応速度の変化に基ずくものとみなされる。

(III) オゾン濃度, ガス流速および温度変化

図1.4.5はオゾン濃度 ((3)式でのPの変化) とガス流速 (aの変化) を変えたときのK_Gを示した。実験範囲ではK_Gは一定であるので吸収速度はオゾン濃度と気液界面積に比例することになる。

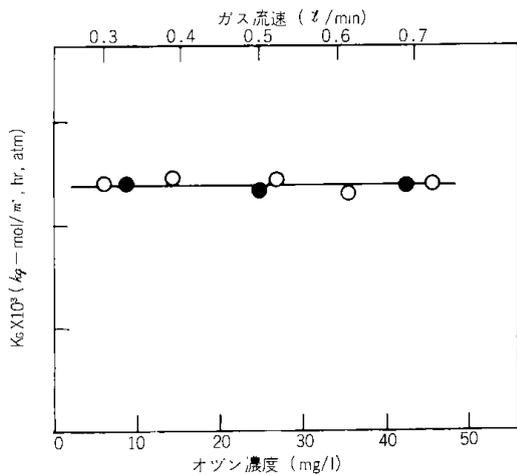


図 1・4・5 K_G のオゾン濃度とガス流速依存性

○ : O₃ 濃度変化、ガス流速 : 0.5 l/min
 ● : ガス流速変化、オゾン濃度 : 35.0mg/l
 KCN 溶液は pH 調整なし、温度 : 24.5°C

図1.4.6では溶液温度とK_Gの関係をアレニウスプロットした。これより見かけの活性化エネルギーは 3.6 kcal/mol と計算された。

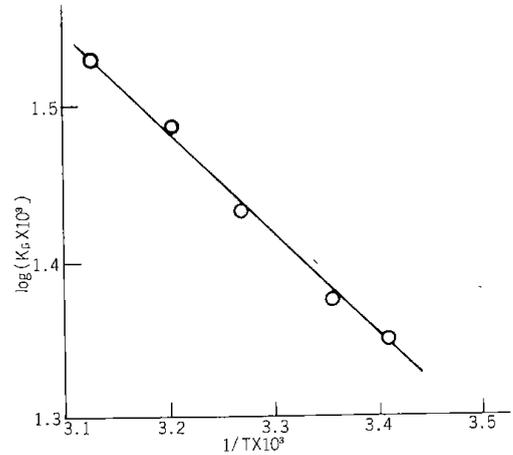


図 1・4・6 K_G の温度依存性

(IV) 金属イオンの影響

硫酸マンガン、硫酸第二鉄、硫酸コバルト、硫酸鉛、硫酸亜鉛、硝酸銀をそれぞれ 5 × 10⁻⁴Mまで共存させたがK_Gの値はほとんど変らなかった。しかし銅イオンには極めて鋭敏な触媒作用が見られた。銅イオンの触媒作用についてはすでにいくつかの報告があるが、それらの中で実験されている濃度よりはるかに低濃度、すなわち 1 × 10⁻⁷Mの硫酸銅や硝酸銅の添加でも吸収速度が著るしく大きくなることが見い出された。銅イオン濃度とK_Gの関係は図1.4.7に示した。なお先に述べた気泡塔では 1.5 × 10⁻⁶M程度の銅イオン濃度でオゾンが100%吸収されるので、それ以上の濃度のときはより吸収効率の悪い洗気びんを用いて実験を

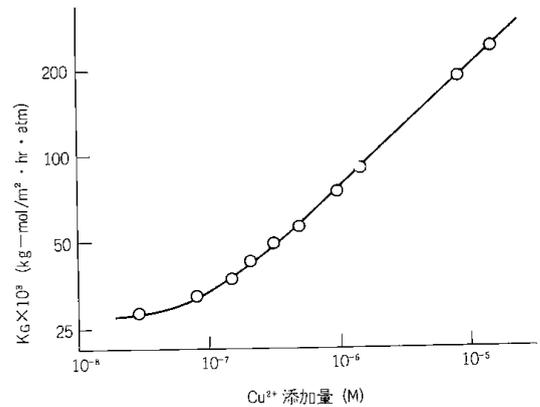


図 1・4・7 銅イオンの触媒作用
溶液温度 : 24.5°C

行ない、気泡塔との比較値から K_G を概算したものである。また銅イオンが添加されたときも吸収オゾン量とシアン減少量のモル比が1に近いことは各実験において確かめられた。

(V) シアノ錯体のオゾン酸化

メッキ工場廃液などではシアンは重金属の錯体化合物として存在することが多い。図1・4・8は6種類のシアノ錯体を含む溶液の、pH9におけるオゾン酸化の結果である。銅とニッケル錯体ではオゾンの吸収効率が100%であり酸化速度も大きい。鉄錯体はいずれも酸化速度が極めて小さい。特にフェロシアン塩では始め鉄(II)から鉄(III)への酸化が起り、シアンの減少に関しては速度が更に小さくなる。

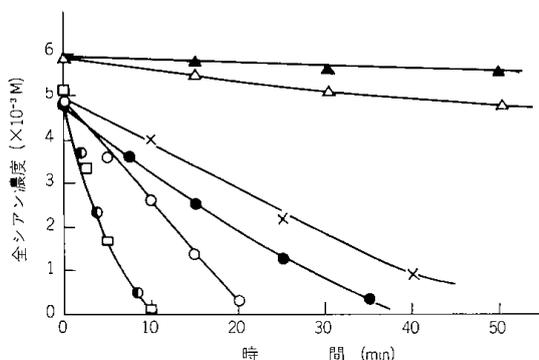


図1・4・8 シアノ錯体の酸化

○: NaCN, □: $K_2Ni(CN)_2$,
●: $CuSO_4 + NaCN (3:1)$
●: $ZnSO_4 + NaCN (3:1)$, ×: $KAg(CN)_2$
△: $K_3Fe(CN)_6$, ▲: $K_4Fe(CN)_6$
pH: 約9, 温度: 25°C,
オゾン吹込み条件は図1・4・2に同じ

(VI) シアン酸の酸化

図1・4・9と表1・4・1は市販のシアン酸カリを用いて行なったオゾン酸化の結果である。これからわかるように銅イオンを添加しない時酸化速度は非常に遅い。pHが高くなると K_G はシアンの場合と同程度まで大きくなるが、それにつれてオゾンの自己分解速度も大きくなるので酸化速度はpHにより大差ない。シアン酸とオゾンの反応モル比 (OCN^-/O_3) の(2)式による理論値は0.67であるから、pHの高いときは吸収されたオゾンの多くが無効な分解で消費されてしまう。

銅イオンの添加によりこの反応も著しく速められる。銅イオン濃度の増加に伴い K_G も増加し、また OCN^-/O_3 も理論値に近づいている。しかし $7.9 \times 10^{-6} M$ では触媒効果もすでに飽和に達しており、それ以上銅イオン濃度を上げて酸化速度は変わらない。

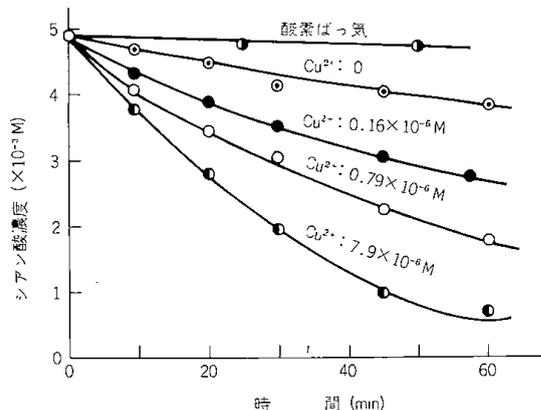


図1・4・9 シアン酸の酸化における銅イオンの触媒作用

オゾン吹込み条件は図1・4・2に同じ

表1・4・1 シアン酸の酸化

No.	pH	添加 $[Cu^{II}] \times 10^6$ M	$K_G \times 10^3$ kg-mol/m ² ·hr·atm	$\frac{OCN^-}{O_3}$
1	7.3	0	6.5	0.31
2	10.1	0	15	0.19
3	12.5	0	21	0.16
4	pH調整なし	0	10	0.22
5	〃	0.16	15	0.32
6	〃	0.79	18	0.41
7	〃	7.9	20	0.57
8	〃	79	20	0.56

シアン酸カリ初濃度, $4.85 \times 10^{-3} M$, 温度, 24.5°C

1. $KH_2PO_4 - Na_2HPO_4$ 緩衝液 2. 3. $Na_2B_4O_7 - NaOH$ 緩衝液
初めのpHは8.9 K_G は0~30分のオゾン吸収量から計算した。

4~8. $CuSO_4$ を添加, pH調整はしていない。

1.4.4 結 言

オゾンによるシアン化物の酸化速度をpH、温度、ガス流量、共存金属イオンなどを変えた種々の条件で、オゾンの総括吸収係数 K_G をパラメーターに定量的に表わすことができた。このなかで銅イオンの触媒作用が顕著であり、微量の存在でシアンからシアン酸への酸化ばかりでなく、シアン酸の分解をも著しく速めた。またシアン錯塩を含む溶液についても検討した。

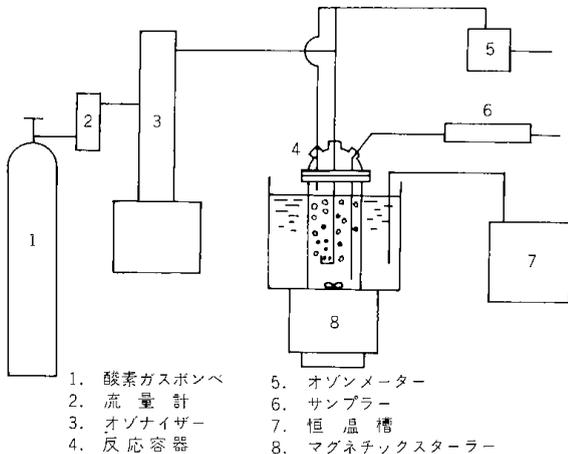
1.5 アンモニア態チッ素

1.5.1 結 言

陸水中（河川、湖沼、地下水等）のアンモニア態チッ素は、主として蛋白質、アミノ酸、尿、尿酸等の有機チッ素化合物が生物酸化によって生ずるもので、これらが飲用水中に混入すると、微量でも著しく味を損ない悪臭を発生する。¹³⁾ 更に殺菌用の塩素添加によりクロラミンを生成し一層不快味、不快臭を増加させる。現在これらの除去については好気性菌による生物酸化法が効果的とされているが、設備費が高価なため未だ実用化されていない。本実験では上水処理を目的とした水中アンモニア態チッ素の分解処理について基礎的研究を行ない知見を得た。

1.5.2 実験方法

実験はバッチで行ないそのフローシートを図1.5.1に示す。塩化アンモニウム溶液(NH_4^+ 10ppm, Sorensen 緩衝溶液ホウ砂—水酸化ナトリウム, ホウ砂—塩酸でpH調整を行なう) 1ℓを反応容器に入れ、恒温槽中でマグネチックスターラーで攪拌しつつオゾンガスを通じ($\text{O}_2:\text{O}_3=7:1$ $f_G=0.8$ ℓ/min) 酸化分解を行なった。アンモニアの分解速度の測定は、一定時間毎に試料を採取し未反応アンモニア濃度を測定することによって行ない、同時に NO_2^- , NO_3^- , NH_2OH の分析も行



18 図 1.5.1 フローシート

なって分解生成物の検索を行なった。

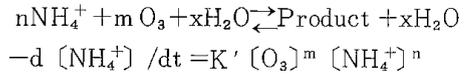
また固体吸着剤表面での濃縮接触効果についても同様の方法で検討した。即ち一定濃度の塩化アンモニウム溶液に固体吸着剤を加え、オゾンガスの分解量を測定した。

ゼオライト、活性炭については一定時間反応後5%の塩化ナトリウム溶液で溶出し未反応 NH_4^+ を測定した。

又若干の金属イオンのアンモニア分解に与える影響も調べた。

反応速度の測定

アンモニアのオゾン分解に関する反応速度の解析をKhandelwal¹⁴⁾らがシアンのオゾン分解に対して用いたと同様の方法で行なった。即ち



水中のオゾン濃度は常に一定であると仮定すると

$$[\text{O}_3]^m = K$$

$$-d[\text{NH}_4^+]/dt = K[\text{NH}_4^+]^n \dots\dots\dots(1)$$

となる。これより反応次数 n および反応速度定数 K が求められるはずである。

オゾン発生機は日本オゾン製0-1-2型を用い、オゾン濃度の測定は当研究室で試作したオゾンメーターを使用した。恒温槽はHAAKEのNBS及びヤマト料学の低温恒温槽クールニクスを使用した。pH調整は東亜電波製HM-5A型pH計を用い、サンプリングはオートアナライザーのサンプリング部分を使用した。又比色分析は日立101分光光度計を用いて行なった。

試薬はすべて市販特級を用いた。

固体吸着剤として用いたゼオライトはMS-4A型、粒状で約30メッシュのもの及び同型粉末状のナトリウムタイプのものを使用した。

活性炭はピッツバーグS-GLを用いフロック状の水酸化アルミニウムは硫酸アルミニウム(Al^{3+} 150ppm)をpHスタート下で徐々に水酸化ナトリウムを添加して調整した。鉄(III)の水酸化物についてもアルミニウムの場合と同様に硫酸第二鉄(Fe^{3+} 500ppm)に水酸化ナトリウム溶液を徐々に添加して調整した。

NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- の分析はJIS法¹⁵⁾を用い NH_2OH の分析はネスラー試薬を用いたFishbeinの方法に従って行なった¹⁶⁾。

1.5.3 実験結果

(I) アンモニア態チッ素のオゾン分解に与えるpHの影響

アンモニアのオゾンによる分解速度はpHに大きく影響され、反応温度によっても大きく変化する。

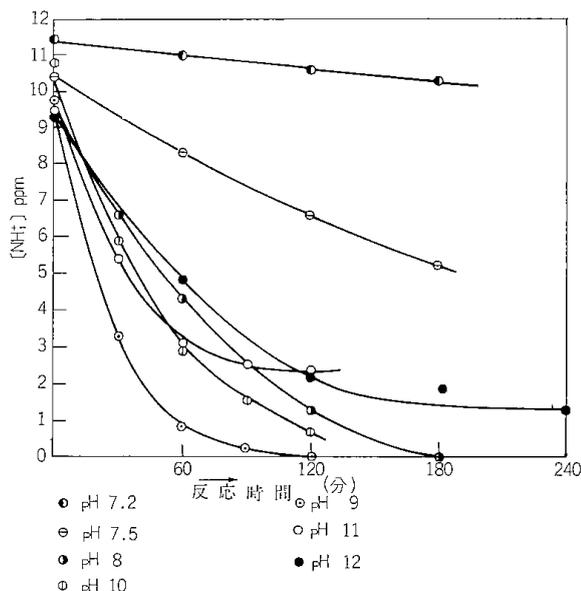


図 1・5・2 pH の 影 響

実験結果図示すると図1.5.2の如くで、pH7.5以上で急速に進むことが分った。しかしあまりpHをあげ過ぎるとオゾンの自己分解により再び反応は遅くなる。

(II) アンモニア態チッ素の減少速度

pH領域7.5~11反応速度5~45°Cでアンモニアの分解実験を行なった場合の反応次数解析を(1)式に従って行なった。結果は表1の如くである。

表 1 反応次数(n)測定結果

pH	反応温度	5 °C	25°C	45°C
7.50		0.9 ₂	0.2 ₀	0
8.0		1.4	0.4 ₆	1.0
9.0		1.6 ₀	1.0 ₈	0.8 ₄
10.0		1.0	1.2 ₆	1.2 ₆
11.0			1.9	

得られた値のばらつきはアンモニアの分解とオゾンの自己分解とを同時に測定していた為と思われるが、いづれにしてもpH7.5~8.0でオゾンによるアンモニアの分解速度が著るしく速いことが認められた。

(III) 固体吸着体及び金属イオンの影響

一般排水中のアンモニアの濃度は低い為、より一層反応速度を増す為に固体吸着体の表面に濃縮後、オゾンと接触分解させる方法について検討した。結果は図1.5.3に示す様に活性炭、フロック状水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄は見かけNH₄⁺との減少速度に影響が見られないが、ゼオライトの存在下では急速にNH₄⁺が減少した。これはゼオライトとNH₄⁺とのイオン交換吸着に基づくものでNH₄⁺の吸着が起りゼオライト

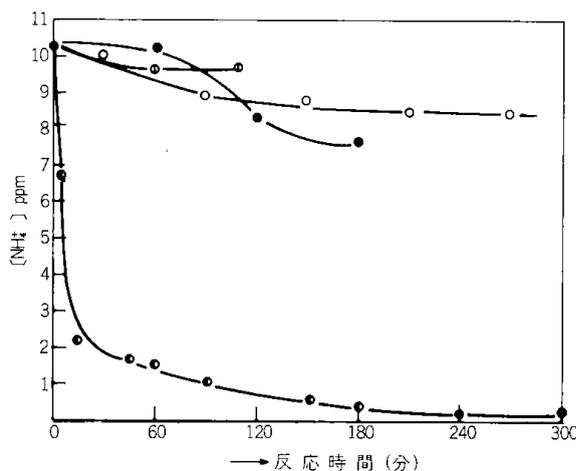
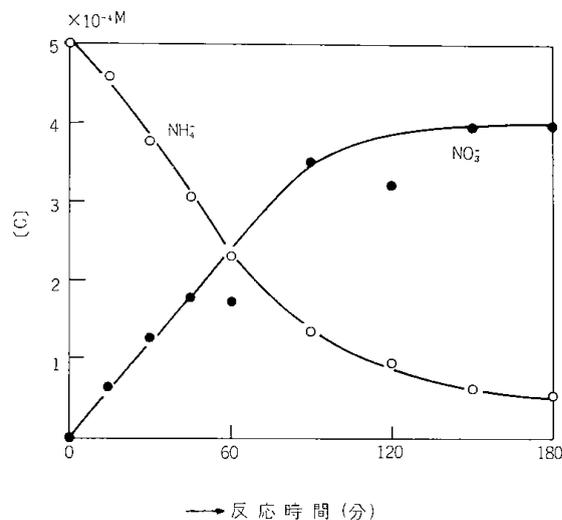


図 1・5・3 固体吸着剤の影響

表面に濃縮されたNH₄⁺にオゾンが作用し酸化分解されるものと思われる。ゼオライトに吸着されたNH₄⁺に対するオゾンの分解率はpH7.5で約30分オゾン接触させた場合75%以上に達した。又Cu²⁺、Zn²⁺、Ni²⁺、Mn²⁺の触媒効果について調べたが何等の影響も見られなかった。

(VI) 分解生成物の検索

分解生成物の検索についてはS. I. Popko¹⁷⁻¹⁹⁾らの研究を参考にNO₂⁻、NH₂OH、NO₃⁻の分析を行なった。結果は図1.5.4の如くで、NO₂⁻、NH₂OHの存在は認められず、分解したアンモニアはすべてNO₃⁻になっていることが確かめられた。



Borate Buffer pH 9.0 O₃ 発生量 0.45g/h
FG 0.8 l/min

図 1・5・4 アンモニアの分解と NO₃⁻ の生成

1・5・4 考 察

(I) アンモニウムイオンの分解速度

気液接触によるアンモニウムイオンの見かけ分解速度の測定は再現性に乏しく、表1に記載した反応速度定数、反応次数は10回以上の繰返し実験の平均値である。従ってこれらの定数は正確な値とは言えず、これらの値より反応機構を論ずることは不可能であるが、液側のpH温度、共存物等の変化に対応する尺度として用いることが出来る。測定値のバラッキの原因はイ) オゾンの水中での自己分解速度の関与、ロ) アンモニウムイオンの分解機構の複雑性、ハ) 器壁を含む溶液中の微量共存物の接触作用の関与等々が考えられる。特にオゾンの自己分解速度はpH温度の依存性が大きく²⁰⁾ 常温、中性付近における半減期は15~20分で、pH温度の増大と共に急速に増大し、これがアンモニウムイオンの分解速度に関与することが当然予想されるが、現在両者を分離して測定する実験的手段が見当らず、本実験の様にアンモニウムイオンの見かけ減少速度のみを追跡する方法では測定値の再現性の得られない結果となるものと思われる。

しかしながら、本実験では見かけアンモニウムイオンの分解速度は、pHに大きく左右されることが明らかになり、特に中性付近では0.5pH単位の変化でも分解速度に大きく影響を与える事が分り、オゾンによるアンモニア性窒素の分解処理に対する処理条件の資料を得ることが出来た。

(II) 分解生成物

S. I. Papko^{17~19)} らによると、アンモニウムイオンのオゾン分解反応初期にNH₂OHが検出され、それに基づき独自の分解機構を推定している。本実験でNH₂OHの検出を試みたが、総ての実験を通じてNH₂OHは検出されなかった。またNO₂の存在も確認されず、NO₃のみが検出され、その量もNH₄⁺とほぼ相当であった。従って本実験結果から分解機構を論ずることは出来ないが、無害なNO₃が主反応物であることが確認され、水処理技術の立場から本法の実用性を示す資料になった。

(III) 固相吸着体の影響

一般に陸水中のアンモニア性窒素(以下NH₄⁺と称す)は極く微量で、且つ本実験で得られた様に分解速度が遅いので、オゾン処理を行なう場合処理装置内の滞留時間を大にしなければならず、従って処理装置が大型になる嫌がある。この対策として処理槽内に固相吸着体を存在させ、先づその表面にNH₄⁺を吸着濃縮させ、それにオゾンを接触させる方法が考えられる。

本実験では固相吸着体として活性炭、ゼオライト、フロック状水酸化アルミニウム、水酸化第二鉄等の吸着効果を調べたが、ゼオライトが良好な吸着性を示し、他は殆んど吸着性が認められなかった。ゼオライトに吸着されたNH₄⁺もオゾンで分解され、吸着面から離脱するので、連続的に吸着分解が繰返され、短時間で水中のNH₄⁺が除去し得ることが分った。今後このプロセスを実用化させる為に、気液固三相反応に関する装置工学的検討を進めて行く予定である。

1・6 直接染料水の脱色

染色染料工場から出る廃水は現在わが国で最も大きな公害要因の一つとなっている。その原因は染料の漏洩による河川水、海水への着色汚染である。従来これに対処するため、いろいろの技術的試みがなされてきたが、現在有効な決め手になる処理法は確立されておらず公害対策技術分野では大きな研究課題の一つである。これら染料廃水に対するオゾンの脱色効果を調べる目的で、直接染料水を対照にバッチ実験による基礎検討を行なった。

1・6・1 実 験

(I) 装置及び使用測定器、試薬類

反応装置はバッチ実験装置(図1・2・1)。反応容器は500mlのガラスフィルター付ガス洗滌びんを用い、試水は毎回250ml使用した。実験は25±0.1°Cで行なった。試料染料は直接染料で、Direct Green B, Direct Scarlet B, Direct Yellow G. C., Direct Blue, Direct Black 2B, Direct Brown Mの6種類。各染料を純水に加温溶解し、各1,000ppmに調整して貯蔵液とし、これを純水に希釈して25, 50, 100, 200(各ppm)の濃度を実験に供した。オゾン濃度は2%KI溶液に吸収後、Na₂S₂O₃ N/10溶液で滴定により求めた。染料濃度は日立139型分光光度計により分光光度法により求めた。総ての試薬は市販特級品をそのまま用いた。

(II) 実験方法

所定濃度の試水を反応容器中で定温にした後、オゾン化酸素を吹き込み、一定時間毎にサンプリグを行ない、吸光度、pH、廃ガス中のオゾン濃度を測定した。試水に吸収されたオゾン量は次式により求めた。

$$O_{O_3} = C_{in} O_3 \times f_G \times t - C_{out} O_3 \times f_G \times t$$

但し、C_{in} O₃、C_{out} O₃はそれぞれ注入オゾン濃度、排気中オゾン濃度、f_G、tはそれぞれ気体流量、オゾン通過時間を表わす。又、反応後の試水の可視、紫外部吸収スペクトル、pH等を測定し、分解物の検索資料とした。尚、脱色後の復色性についても調べた。

1・6・2 実験結果及び考察

(I) 脱色速度

各試水に対する見かけ脱色速度を図1・6・1～1・6・2に

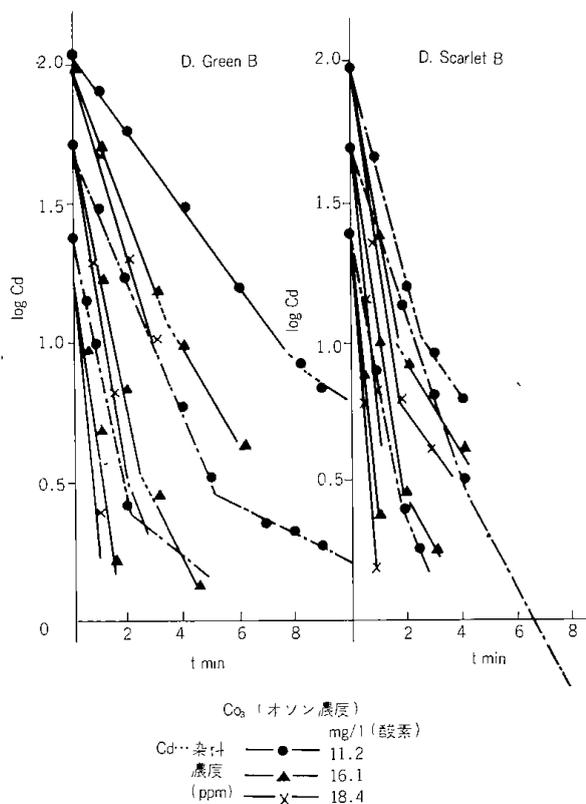


図 1・6・1 直接染料の脱色速度

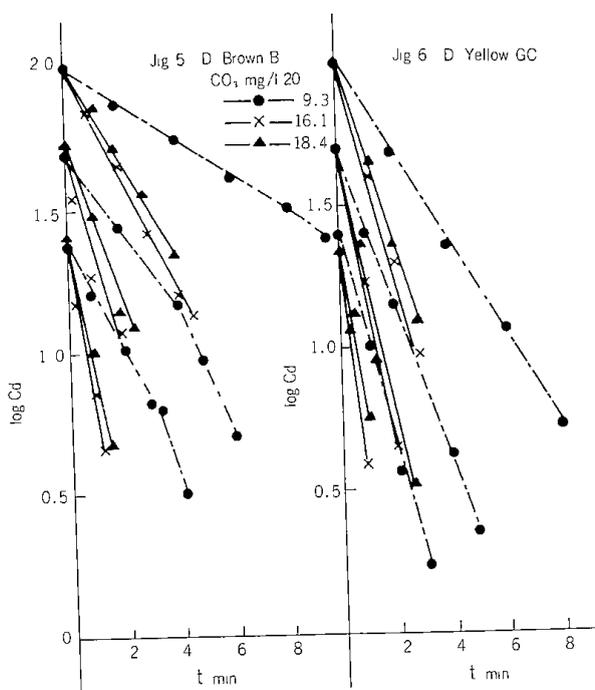


図 1・6・2 直接染料の脱色速度

示した。図に示す様に、反応時間とその時の資料濃度の対数を、オゾン吹き込み濃度を種々かえてプロットすると、屈折点を打つ2本の直線が得られる。屈折点ではほとんど脱色反応が終了していると思われるので、見かけ脱色速度を染料濃度に対し一次と見なし、速度定数を計算した。

(II) 反応分解物

反応終了(溶液が無色になった時)後、吸収スペクトルを測定すると図1・6・3～1・6・6の様に吸収スペクトル

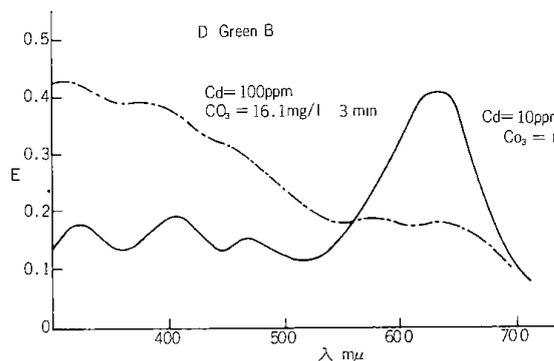


図 1・6・3 オゾン分解生成物の吸収スペクトル

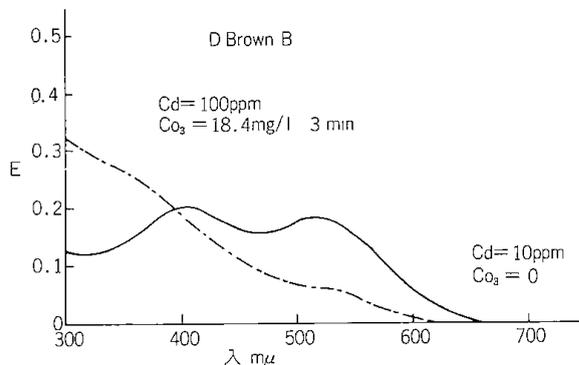


図 1・6・4 オゾン分解生成物の吸収スペクトル

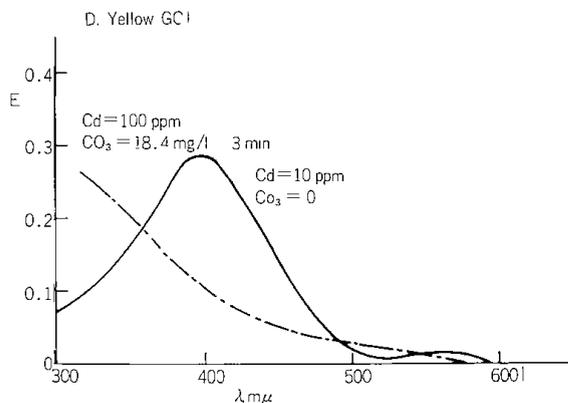


図 1・6・5 オゾン分解生成物の吸収スペクトル

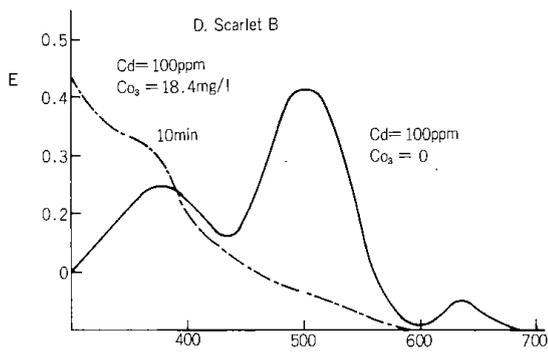


図 1・6・6 オゾン分解生成物の吸収スペクトル

ルは紫外部側にシフトしているのが観測され、又溶液のpHを測定すると図1・6・7~1・6・10の様に酸化しているのが観測された。これ等のことから分解生成物は脂肪酸を含む飽和化合物が存在することが予測されるが、詳細は尚検討中である。

(III) 復色性

染料水をオゾンで酸化脱色し、それを長時間放置して復色性の有無を観察した。結果は図1・6・11~1・6・13の様に、オゾンを過剰に加えても、不足気味に加えても(試水が未だ着色している状態でオゾン注入を止めた場合)、復色性は見られなかった。

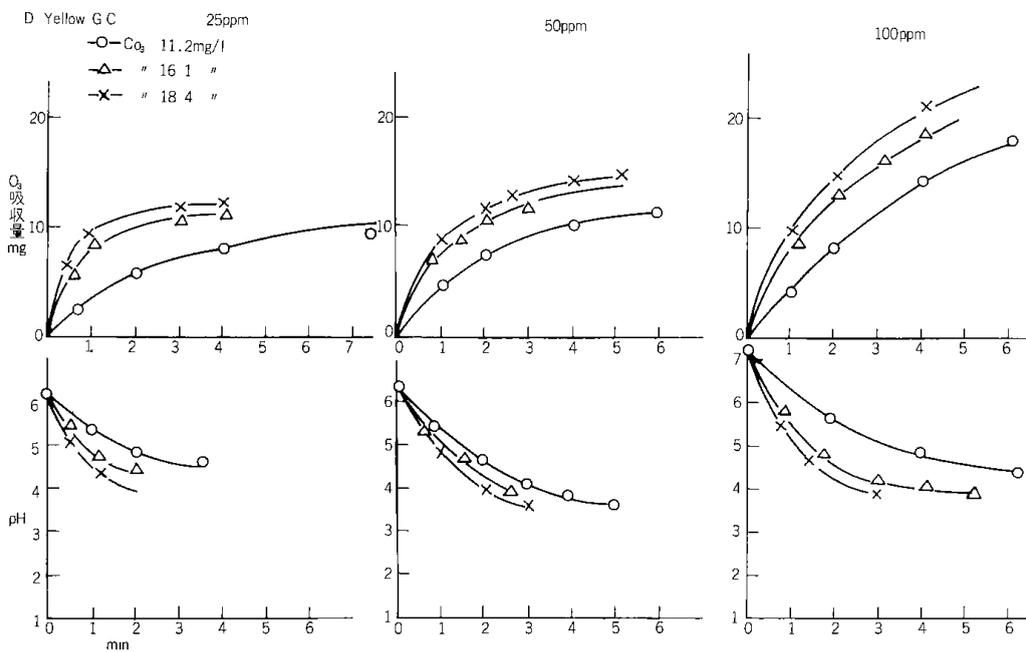


図 1・6・7 オゾン吸収量と pH の変化

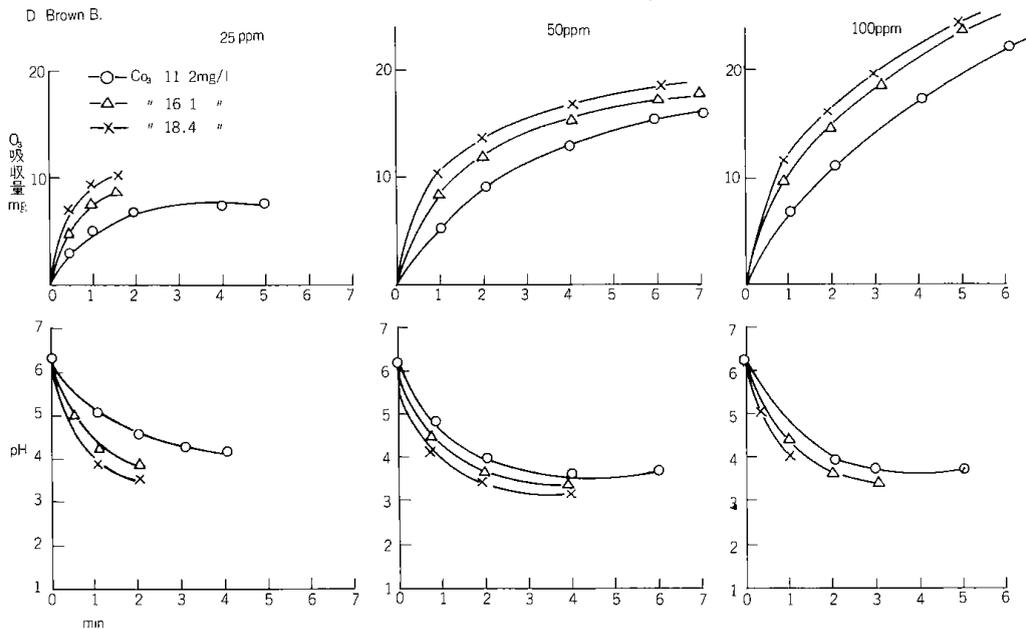


図 1・6・8 オゾン吸収量と pH の変化

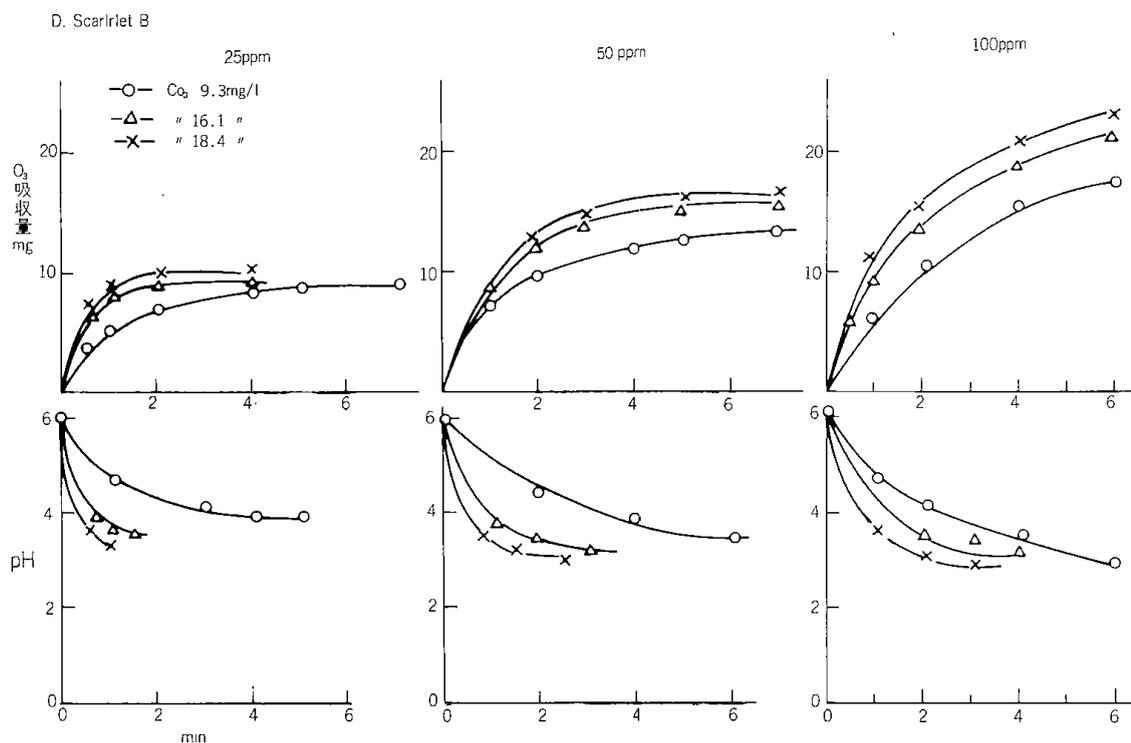


図 1・6・9 オゾン吸収量と pH の変化

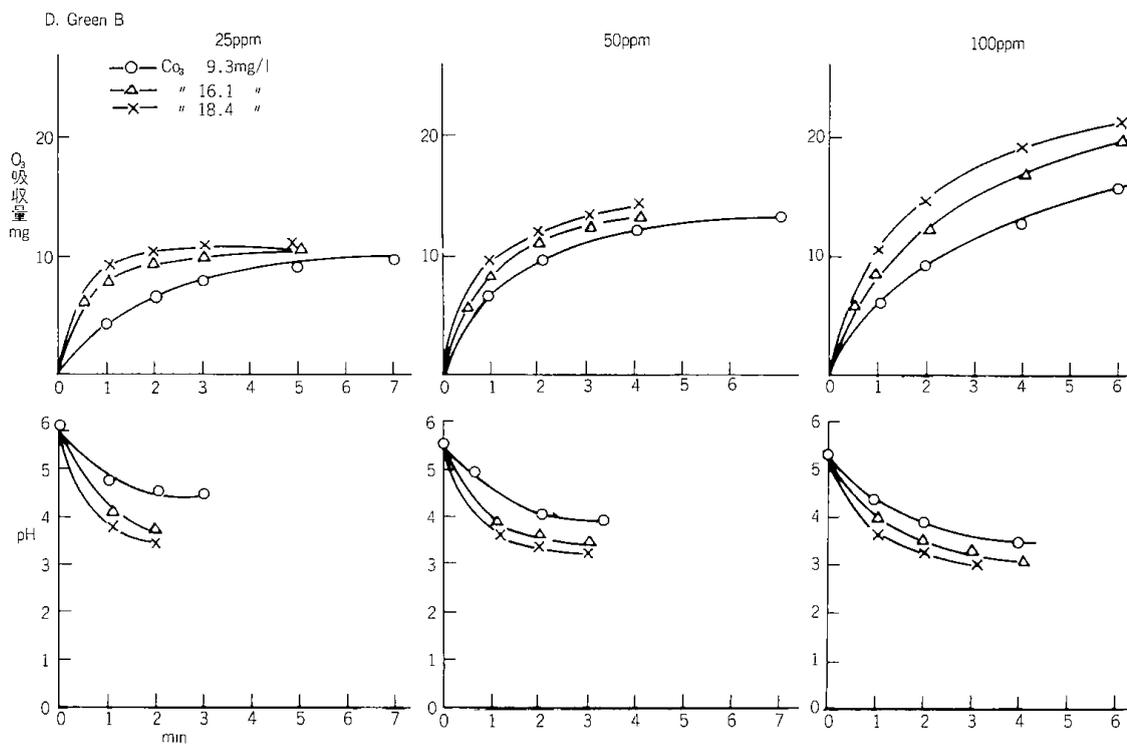


図 1・6・10 オゾン吸収量と pH の変化

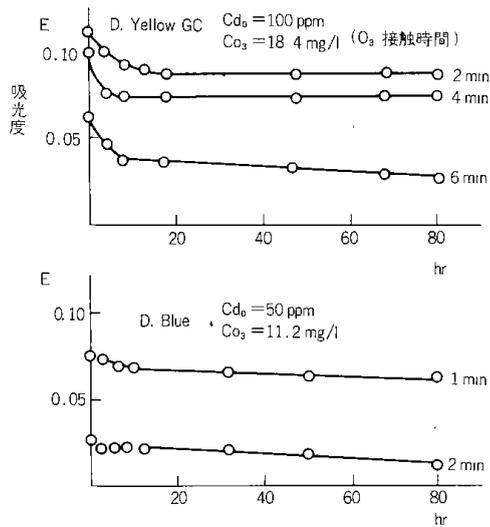


図 1・6・11 オゾン分解物の復色試験

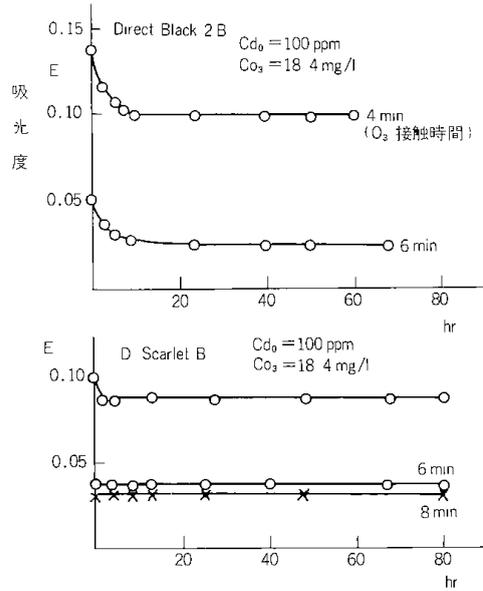


図 1・6・12 オゾン分解物の復色試験

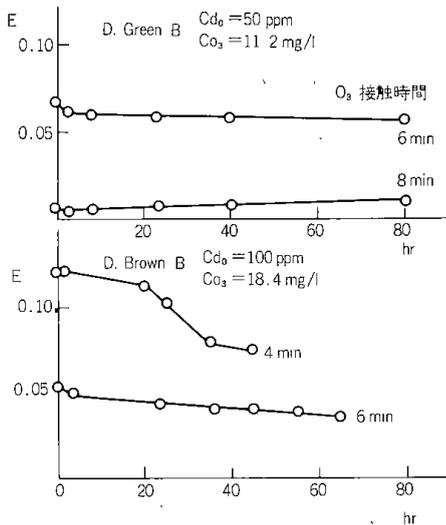


図 1・6・13 オゾン分解物の復色試験

1・6・3 染料濃度とオゾン注入量

脱色速度曲線より得られる勾配を、見かけ速度定数 K として表わし実験を推定すると、

$$Cd = Cdo \exp kt \dots (1)$$

但し Cd …… ある時間における残存染料濃度
 Cdo …… 染料初濃度

つぎに吹き込みオゾン濃度 (Co_3) と速度定数の関係を図1-6-14より

$$K = \alpha Co_3^\beta \dots (2)$$

と得これより

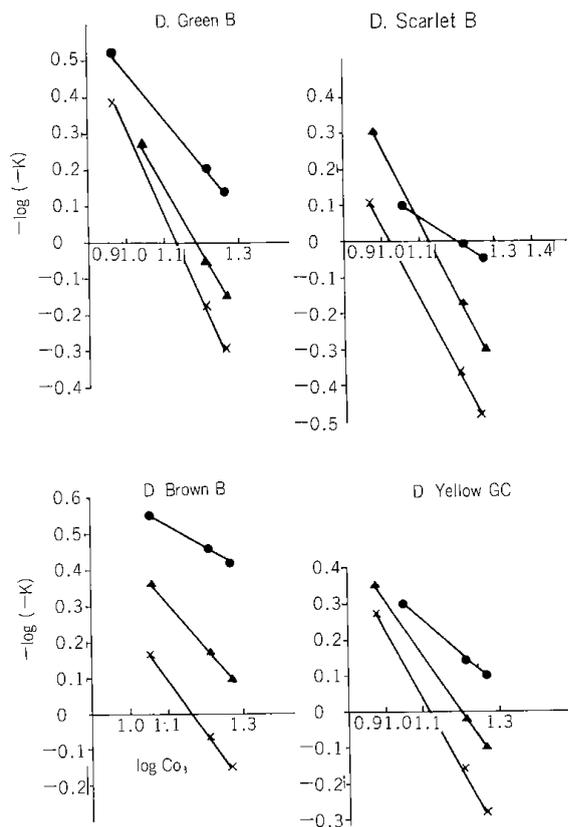
$$Cd = Cdo \exp \alpha Co_3^{\beta t} \dots (3)$$

一方総オゾン吹き込み量

$$\Sigma O_3 = f \cdot Co_3 \cdot T \therefore T = Co_3^{-1} K$$

$$K = \Sigma O_3 / f \therefore T = Co_3^{-1} K \dots (4)$$

$$(4)-(3) Cd = Cdo \exp \alpha Co_3^{\beta-1} K \dots (5)$$



● Cd_0 100 ppm
 ▲ " 50
 × " 25
 Cd_0 …… 染料初濃度
 Co_3 …… オゾン濃度 mg/l 酸素

図 1・6・14 脱色速度とオゾン濃度

(5)は吹き込みオゾン濃度と残存染料濃度の関係を表わした実験式である。²¹⁾これにそって結果を整理すると表1-6-1の如くなる。すなわち染料初濃度100ppm以上では Co_3 の増加にともない Cd は増加するが、50ppm

表 1・6・1 脱色速度におよぼす染料濃度と注入オゾン濃度との影響

Cd ₀	Co ₃	Green B			Scarlet B		
		K 値	D		K 値	D	
		9.3	16.1	18.4	9.3	16.1	18.4
25		-10.1	-1.66	-2.35	-1.15	-2.37	-2.99
50		※-0.52	-1.10	-1.38	-0.58	-1.52	-1.98
100		-0.32	-0.63	-0.75	※-0.82	-1.00	-1.12
		Brown B			Yellow GC		
		K 値	D		K 値	D	
25		※-0.72	-0.99	-1.43	-1.35	-1.54	-1.92
50		※-0.46	-0.64	-0.81	-0.63	-1.10	-1.27
100		※-0.28	-0.35	-0.39	※-0.51	-0.71	-0.81

※……Co₃=11.2mg/ℓ

以下ではCo₃の増加とともに減少する。すなわち100ppm以上では脱色速度を早めるには薄いオゾンを経時間通じた方が良く、50ppm以下では濃いオゾンを経時間接触させた方が良いとの結果がえられた。

1・7 フェノール

フェノールはコークス工業や石油工業の廃水に多く含まれる。微量でも強い刺激臭を生ずるために河川への放流の前に完全な処理が必要である。

オゾン酸化法による廃水中のフェノールの処理はHallら²²⁾とNiegowski²⁴⁾によって詳しく研究され、有効性が確かめられている。またEisenhauer²⁴⁾はフェノールのオゾン酸化機構を研究した。それについては第2章2・2に述べている。

図1・7・1にはフェノールの酸化に対するpHの影響を示した。pHが高くなるにつれて酸化速度が大きくなる。これはNiegowski²³⁾によっても示されている。

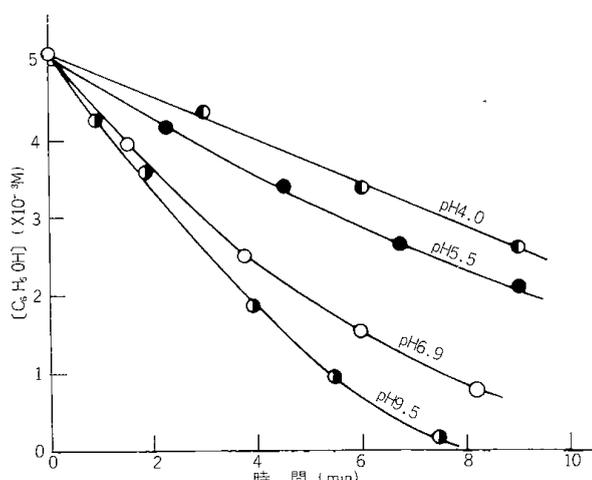


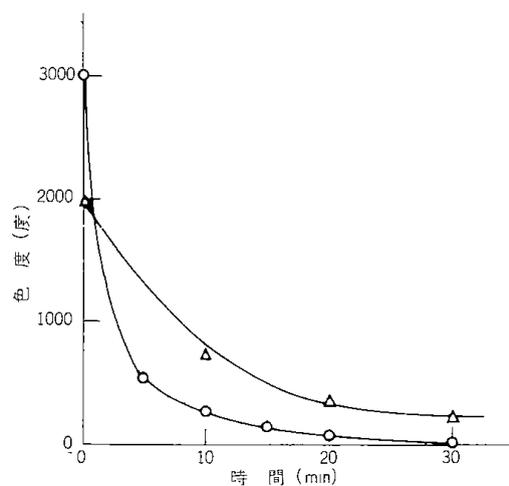
図 1・7・1 フェノールの分解

試験水：フェノール溶液 400ml、温度：25℃
ガス流速：0.09ℓ/min、オゾン濃度：98mg/ℓ

1・8 泥炭水とフミン酸

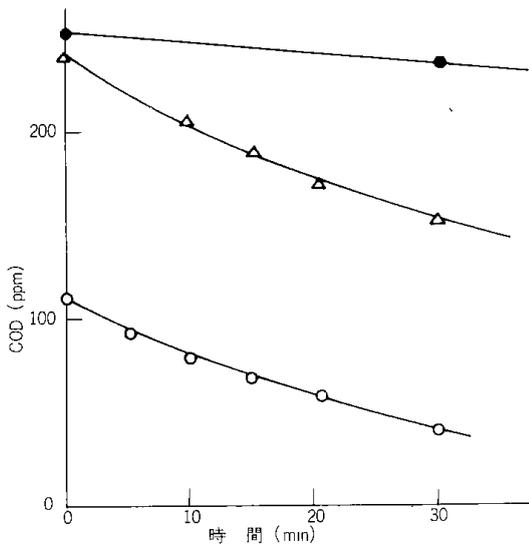
泥炭地帯や有機質土壤に富む地域の地表水や地下水は淡黄褐色を帯びていることが多いが、これは主に土壌中のフミン酸が水に溶け込むためとされている。この種の着色水の脱色にオゾンは非常に有効である。その顕著な例がCampbellら²⁵⁾によって研究され、大規模に実用化されているスコットランドのTurret湖水のオゾンによる脱色を中心とした処理プロセスである。

筆者らは石狩平野北村地区で採取した泥炭からの浸出液、および市販のフミン酸（キシタ化学製）を溶かした水についてオゾン処理し、色度、CODの変化を測定した。図1・8・1、図1・8・2がその結果である。ここで色度は白金・コバルト標準液法により測り、CODは100℃での過マンガン酸カリ消費量より求めたものである。



○：フミン酸 pH 7.0
△：泥炭浸出液 pH 7.2
ガス流速：0.09ℓ/min、オゾン濃度：98mg/ℓ
温度：25℃

図 1・8・1 泥炭浸出液およびフミン酸溶液の色度の減少



○：フミン酸 pH 7.0
 △：泥炭浸出液 pH 7.2
 ●：泥炭浸出液のエアレーション
 その他の条件は図1・8・1と同じ

図1・8・2 泥炭浸出液およびフミン酸溶液のCODの減少

1・9 パルプ廃水

製紙工場廃水は水量が多く、多量のけん濁物質、リグニン、タンニンなどを含むため、工場内での処理が不十分であると付近の河川や海洋を著しく汚染する。

ある製紙工場で採水したSP廃水の稀釈液をオゾン処理し、色度、COD、全亜硫酸の変化を測定した(図1.9.1~図1.9.3)。ここで色度とCODの測定は1・8と同様である。全亜硫酸は、試料に塩酸を加えて炭酸

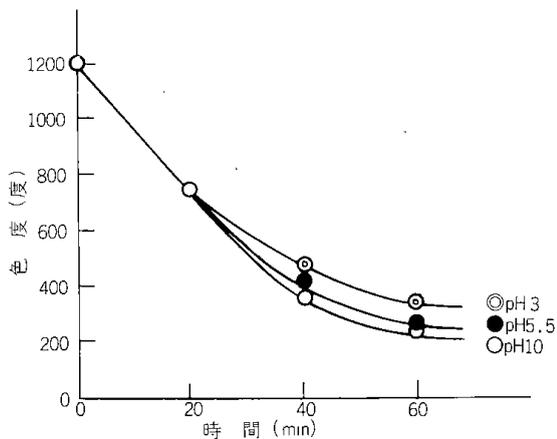


図1・9・1 SP 廃水稀釈液の色度の減少

試験水：SP 廃水50倍稀釈液、400ml
 温度：25°C
 ◎： pH 3、●： pH 5.5、○： pH 10
 ガス流速：0.09 ℓ/min、オゾン濃度：98mg/ℓ

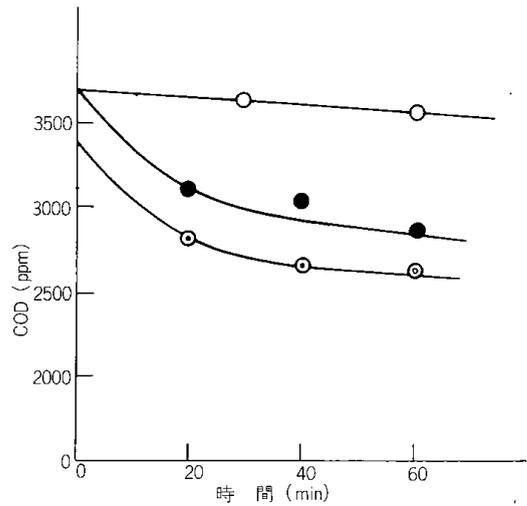


図1・9・2 SP 廃水稀釈液のCODの減少

◎： pH 3、●： pH 5.5
 ○： pH 5.5でエアレーション
 その他の条件は図1・9・1と同じ

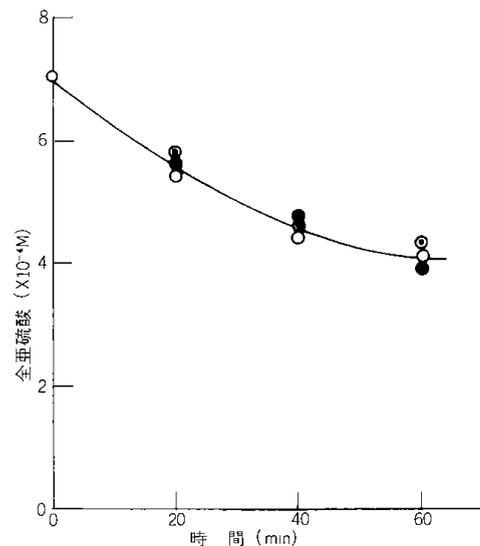


図1・9・3 SP 廃水稀釈液の全亜硫酸変化

◎： pH 3、●： pH 5.5、○： pH 10
 その他の条件は図1・9・1と同じ

ガス気流中で蒸留し、遊離してくる亜硫酸をヨウ素溶液に吸収させ、過剰のヨウ素をチオ硫酸ソーダで逆滴定することにより求めた²⁶⁾。

図1.9.4には種々の時間オゾン処理した試料のアルカリ滴定曲線を示した。処理時間が長くなるとともに中和に要するアルカリ量が多くなり、酸化分解により有機酸などが生成してくることを示している。

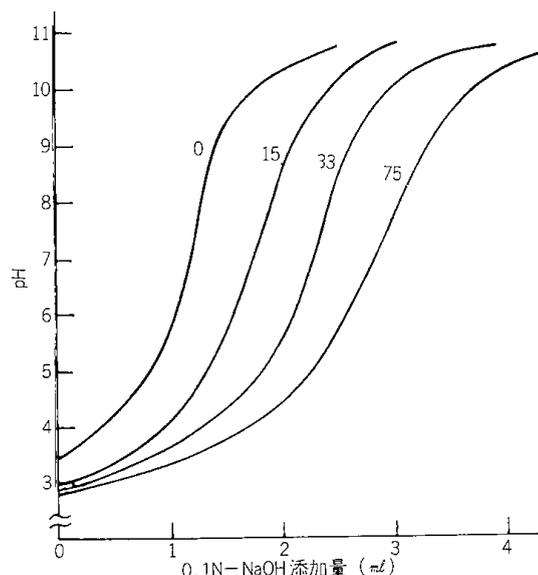


図1・9・4 アルカリ滴定

試験水：SP 廃水50倍稀釈液40ml
 曲線上の数字はオゾン処理時間 (min)
 処理条件は図1・9・1と同じ

1・10 馬鈴薯でん粉工場廃水の脱臭

1・10・1 はじめに

でんぷん廃液は多量の有機物を含み、窒素含有量が多いので、放流河川下流の河床では有機性窒素を好んで栄養とするミズカビ属のSaprolegniaの優占種が繁殖し、綿毛状の群落を生じている。²⁷⁾従って、河底にこの「みずわた」の大量に発生すると、河底の動植物相に異変を生じ、魚の餌となる微生物やプランクトンを死滅させ、このためにサケ・マスの稚魚の生育に悪影響を及ぼすと考えられている。又、この「みずわた」が流勢によって切断され、浮遊物となって下流地域へ運ばれると、かんがい用水路内での泥土の堆積を助長し、水田へ堆積して水稻の生育や結実被害を及ぼし、又工業用水源としても種々の障害をひき起している。又、魚類のえらに「みずわた」の断片が付着して、えらを閉塞させるために、魚の呼吸を妨げ、魚の生息や回遊をおびやかすため、ときにはでん粉工場からの廃液は特有の色(小豆色)を呈し、又長期の貯留、沈殿による腐敗臭、サポニン系物質を含有するため多くの泡を発生し、はるか下流においても廃液の放流を認知できる程である。工程別廃水としては、(I)原料馬鈴薯流送及び洗浄操作から生ずるフリーム廃水、(II)脱汁操作から生ずる脱汁液(デカンター廃水)、(III)精製濃縮操作から生ずるセパレーター廃水の3種類があるが、フリーム廃水は濃度は低い(BOD30~50ppm)、

セパレーター廃水は濃度が高く(BOD2,000~4,000ppm)、デカンター廃水になると濃度が最も高い(BOD10,000ppm以上)。これらの3種類の廃水の水量及び水質は工場の製造方式、使用機械の性能、使用水量、摩砕率、濃縮度、精製度などの運転条件によって異ってくるし、又原料馬鈴薯の汁液の組成が、品種、産地、収穫、時間と貯蔵条件によって大きく変わってくるのである。上記3種類の廃水のうち、特に河川汚濁に問題となるのは、セパレーター廃水とデカンター廃水であり、数多くの処理法について検討が行なわれているが^{28) 29)}、本文ではでん粉廃水処理と関連して、いまだに防止策、解決策の全く見いだされていないでん粉廃水の脱臭法について、オゾン、塩素、曝気の単独及び併用処理による基礎的実験を行なったので、以下にその結果を述べる。

1・10・2 実験方法

でん粉廃水を1ℓのビーカーにとり、ジャーテストで急速攪拌(130~160ppm5分間)、緩速攪拌(30~60ppm15分間)を行ない、静置30分後の上澄液をろ過した(ろ過筒：口径50mm、長さ1,000mm、ろ過砂：有孔径平均0.5mm、ろ過層厚さ600mm)処理水を脱臭試料とした。又、凝集処理に使用した凝集剤は硫酸バンド30~50ppm、pH調整前は消石灰20~40ppmを注入し、pHを6.8~7.0に調整した。

2-1) オゾンによる脱臭処理

実験装置の概略は図1・2・1に示した。又、オゾン発生機(オゾン発生量0.5g/hr、空気原料)から生成したオゾン濃度の測定は、日立製139型分光光度計に、厚さ5mmの流通セルを用いて、波長260nmにおける紫外外部吸収を連続記録した。未反応のオゾン濃度は中性ヨウ化カリウム溶液に吸収させ、遊離したヨウ素をチオ硫酸ソーダ溶液で滴定するShönbein法により求め、オゾンフィーディング量(オゾン濃度×通気量×通気時間)と脱臭時間について検討した。

2-2) 塩素による脱臭処理

塩素による脱臭処理は5%の次亜塩素酸ソーダを用い、ジャーテストで攪拌混合を行ない(攪拌最適条件：80rpm、20分間)、添加量と脱臭時間について検討した。

2-3) 曝気による脱臭処理

反応びん中に空気を吹き込み、空気量と曝気時間について検討した。

2-4) 併用処理

併用処理は各単独処理による最も効果のあったものを選び、単独と同様の方法で検討した。

2-5) 溶存酸素の測定

ウインクラ法のナトリウムアザイド変法及び次亜塩素酸変法により測定した。

2-6) BOD

BODは稀釈法により測定した。

2-7) COD

CODは過マンガン酸カリウムの高温法により測定した。

2-8) 色度

色度は光電光度計(波長460nm, 10mmセル)による比色法を用いた。

2-9) 濁度

濁度は日本精密製積分球濁度計によって使用した。

2-10) 臭気の測定³⁰⁾

臭気は脱臭水100mlを共栓試験管にとり、40~50℃に温めた後、開栓と同時にその臭気を判定し、臭気が強く感ずるものを(++),臭気があるものを(+),臭気が全く無いものを(-)とした。

1・10・3 実験結果

1で述べた様に、でん粉廃水の放流している河川の downstream で、この種の水を用水源として使用している場合の公共の処理施設などについて、最も経済性のある脱臭法としては、既設の凝集処理施設、ろ過処理施設を利用して、できるだけ固形分を除去した後の処理水について、曝気による水中の悪臭ガス成分を追い出すか、オゾン又は塩素による水中の悪臭ガス成分をこわすことが有効であると考えられる。でん粉廃水の原水及び処理水の水质試験結果を表1・10・1に示す。臭気はほ

表 1・10・1 でん粉廃水試験結果

分析項目 種別	臭気	BOD	COD	色度	濁度
原水	腐敗臭	860	795	120	210
処理水	腐敗臭	305	260	45	29

とど変わらず、BODは65%、CODは68%、色度は60%、濁度86%の除去率を示した。オゾン単独処理の場合には、ガス流量0.7ℓ/min、オゾン濃度0.67mmol/ℓ吸収効率15~20%の処理条件のもと、脱臭時間3分で無臭になった。この場合のBODは求められなかったが、CODは55%、色度は69%、濁度は38%の除去率を示した。塩素単独処理については、攪拌80rpm、攪拌時間20分の処理条件のもと、0.282mmol/ℓの濃度では臭気は強く感じなかったが0.423mmol/ℓ濃度になると、かえって塩素特有の刺激臭に変わり、BOD(本値は0.423mmol/ℓについて測定)41

表 1・10・2 オゾン単独処理

O ₃ Feeding 量 (mmol/l) 脱臭時間 (min)	0.469	0.938	1.407	1.976
試験項目	1	2	3	4
臭気	+	+	-	-
BOD	160	160	—	140
COD	145	134	119	108
色度	21	18	14	14
濁度	19	19	18	18

%、COD27%、色度32%、濁度28%の除去率を示した。曝気単独処理については、空気量1.8ℓ/min、曝気時間1分~40分の間で処理を行なったところ、30分の曝気時間の場合臭気は残っていたが、それ程強くは感じなかった。この場合のBOD19%、COD16%、色度32%、濁度14%の除去率であった。塩素とオゾンの併用処理の場合には、はじめに塩素を

表 1・10・3 塩素単独処理

注入量 (mmol/l)	0.070	0.141	0.211	0.282	0.423
試験項目					
臭気	++	++	++	+	塩素臭
BOD	225	—	210	—	180
COD	203	200	197	190	187
色度	39	38	34	31	30
濁度	27	25	25	21	20

表 1・10・4 曝気単独処理

脱臭時間 試験項目	1	5	10	11	20	30	40
臭気	++	++	++	++	++	+	+
BOD	290	290	—	275	—	250	250
COD	260	255	230	230	220	220	200
色度	41	41	38	38	35	31	31
濁度	27	27	27	25	25	25	25

0.282mmol/ℓの濃度で添加し、80rpm、20分間攪拌を行なった後、オゾン処理を行なった。この時のオゾン濃度は0.67mmol/ℓ、ガス流量0.7ℓ/min、吸収効率15~20%、脱臭時間1分であったが、水质試験結果において、臭気は全く無く、BOD66%、COD94%、色度97%、濁度65%の除去率であった。曝気と塩素の併用処理の場合には、空気量1.8ℓ/min、曝気時間30分で処理を行なった後、0.070~0.141mmol/ℓの塩素を注入し、80rpm、20分間攪拌を行なった。この場合、臭気は強く感じなかったが0.211mmol/ℓ以上添加すると塩素臭に変わった。BOD(0.282m

mol/l以上値) 51%, COD32%, 色度36%, 濁度18%の除去率を示した。曝気とオゾンの併用処理については, 1.8 l/minの空気量で30分間, 曝気を行なった後オゾン処理を行なったが, オゾン濃度0.67 mmol/l, ガス流量0.7 l/min, 吸収効率15~20%, 脱臭時間3分で無臭となった。またBODは70%, COD67%, 色度76%, 濁度30%の除去率を示した。次に, 各単独処理及び併用処理に対するBOD値の変化を図1・10・1に示す。曝気単独処理の場合, 曝気時間30分, 空気量1.8 l/minでBODは19%減少し, オゾン単独処理の場合には脱臭時間4分で55%減少している。曝気とオゾンの併用処理では脱臭時間3分でBODは70%減少し, 塩素とオゾンの併用処理では脱臭時間1分でBODは66%減少している。

表 1・10・5 塩素とオゾンの併用処理

試験項目	O ₃ Feeding量			
	0.469	0.938	1.407	1.976
脱臭時間(mm)	1	2	3	4
臭 気	—	—	—	—
B O D	105	75	49	37
C O D	93	61	40	36
色 度	11	9	9	7
濁 度	19	18	18	18

表 1・10・6 曝気と塩素の併用処理

試験項目	注入量(mol/l)				
	0.070	0.141	0.211	0.282	0.423
臭 気	+	+	塩素臭	塩素臭	塩素臭
B O D	203	—	—	181	155
C O D	101	179	171	152	143
色 度	33	29	22	20	19
濁 度	24	24	21	21	21

表 1・10・7 曝気とオゾン併用処理

試験項目	O ₃ Feeding量(m mol/l)			
	0.469	0.938	1.407	1.976
脱臭時間(mm)	1	2	3	4
臭 気	+	+	—	—
B O D	155	130	94	41
C O D	143	121	86	40
色 度	16	13	11	9
濁 度	22	21	20	20

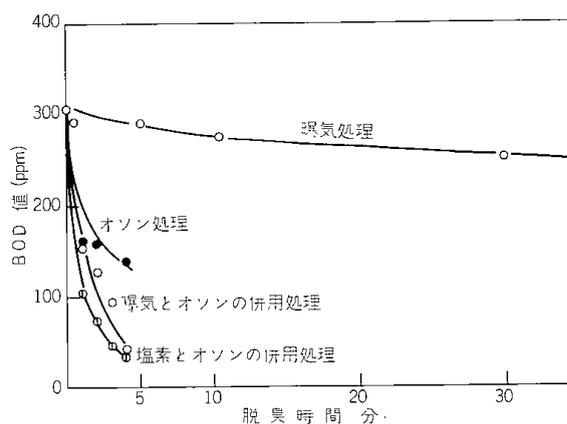


図 1・10・1 各処理に対する BOD 変化

1・10・4 結 論

でん粉廃水(主にセパレート廃水, フリューム廃水)を放流している河川の下流で, 用水源の臭気を除去する場合の処理方法としては, 既設の凝集沈澱施設, ろ過施設を利用して, できるだけ固形分を除去した後の処理水について, 曝気・オゾン・塩素などの単独処理, 併用処理を行なうことであって, 本実験では曝気単独だけでも, かなりの脱臭効果があることが分かった。更に又, オゾンを少量添加することにより, 完全に無臭になることも分かった。但し, 塩素の場合には脱臭には有効であるが, 注入濃度の選定に問題があり, 塩素添加が不完全だと, かえって塩素臭を増すことが分かった。

参 考 文 献

- 1) J. Weiss, *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 668 (1935).
- 2) G. A. Alder, G. R. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1884 (1950).
- 3) M. L. Kilpatrick, C. C. Herrick, M. Kilpatrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1784 (1956).
- 4) P. Koppe, G. Giebler, *Gas Wasserfach*, **107**, 196 (1966).
- 5) 永山政一, 後藤克己, 四ッ柳隆夫, 大竹好美, 田村絃基, *工業用水*, 115号, 70 (1968).
- 6) J. Marcy, F. Matthes, *Chem. Tech.*, **19**, 430 (1967).
- 7) R. G. Tyler, W. Maske, M. J. Westing, W. Mathews, *Sewage and Ind. Wastes*, **23**, 1150 (1951).
- 8) C. A. Walker, W. Zabban, *Plating*, **40**, 777 (1953).
- 9) R. P. Selm, "Ozone Chemistry and Technology". American Chemical Society (1959) P.66.
- 10) K. K. Khandelwal, A. J. Barduhn, C. S. Grove, *ibid.*, P.78.
- 11) N. E. Sondak, B. F. Dodge, *Plating* **48**, 173 (1961).
- 12) W. H. R. Shaw, J. J. Bordeaux, *Anal. Chem.*, **27**, 136 (1955).

- 13) “衛生工学便覧”, 朝倉書店 P.25.
- 14) “Ozone Chemistry and Technology”, American Chemical Society (1959) P.78.
- 15) JIS K-0102-17-1, JIS K-0102-17-2.
- 16) W. N. Fishbein, *Anal. Chem. Acta.*, **37**, 484 (1967).
- 17) S. I. Papko, *Zhur. Priklad. Khim.*, **22**, 667 (1949).
- 18) S. I. Papko, *ibid.*, **23**, 8 (1950).
- 19) S. I. Papko, *ibid.*, **31**, 1636 (1957).
- 20) J. Holluta, *Gas und Wasser Fach*, **104**, 1261 (1963).
- 21) 高柳茂男, 村木安司, 用水と廃水, **9**, 603 (1967).
- 22) D. A. Hall, G. R. Nellist, *Trade J. Chem. Eng.*, **156**, 786 (1965).
- 23) S. J. Niegowski, *Ind. and Eng. Chem.*, **45**, 632 (1953).
- 24) H. R. Eisenhaver, *J. Water Pollut. Contr. Fed.*, **40**, 1887 (1968).
- 25) R. M. Campbell, M. B. Pescod, *Water and Sewage Works*, **113**, 268 (1966).
- 26) 内田潤一, 工化, **43**, 752 (昭和15)
- 27) 井上勝弘, 千葉善昭, 北海道立衛生研究所研究報告No.3, 1 (1968).
- 28) 神山桂一, 真柄泰基, 北大工学部研究報告No.46, 17 (1968).
- 29) 篠田ほか3名, 北海道立工業試験場資料報告, No.9 (1968).
- 30) “水質基準の検査方法注解”日本水道協会 (1959) P.67

2 単位操作の研究

2.1 気液接触に関する研究

2.1.1 はじめに

気液接触方法の研究は物理吸収、反応を伴う吸収あるいは各種の気液接触方法について古くから実験的にも、理論的にも各方面から検討され、それらの報告あるいは成書等が数多く刊行されてきた。また気液接触装置に関する研究も数多くなされてきた。これらの文献類は本研究に対して資するところが大きいと考えられる。

現在オゾンの大量生産方式として実用化されている無声放電によるオゾンの生成方法では、発生するオゾンの濃度は空気を原料とした場合には高々数パーセントにすぎない。このような希薄ガス成分を効率よく吸収する気液接触装置としては、そのいくつかの例を合成化学工業に於て実用化されている例をみることが出来る。たとえばアンモニア合成の原料ガスの精製法としての熱炭酸カリあるいはメタノールアミンによる炭酸ガスの吸収法などはその好例であろう。

しかしながら用、廃水のオゾン処理にあつては、気

相成分(オゾン)の濃度が小さいことの他に処理すべき液相成分の濃度も極めて小さく、このため効率よくオゾンを吸収されるにはなお幾多の解決すべき問題が残されている。

2.1.2 オゾン処理反応に於る拡散の影響

基礎的なオゾン処理試験は主に一定量の液相中へオゾン化ガスを吹込む、半回分式気液接触方法が用いられている。既でに直接染料のオゾン酸化(1.6)に示めた様に染料濃度減少率80パーセント程度までは一次反応を想起させる直線関係が得られる。しかし液相濃度について一次として求めた反応速度定数は試料初濃度により異なる。このような例は除鉄、除マンガ、脱臭その他多くの場合に見られる。これは拡散の影響と考えられる。このことについては次のように考えると容易に理解されよう。

いまオゾンは気相から液相に拡散によりとけ、さらに液相中を拡散することにより反応界面に到達し、ここで液相成分と反応する。反応は簡単にするため一次式に従って進行するものとする。また、一般にバッチテストでは多くの場合液相反応成分は液中に於るオゾン濃度よりも非常に大きな条件下で行なわれるので、液相反応成分濃度は一定とすると

$$\frac{dc}{dt} = r = K_g(P_g - P_i) = (K_c C_f) C_e = K_i(C_i - C_e) \\ = \frac{(C_g - C_i) + C_f C_e + (C_i - C_e)}{\frac{1}{K_g} + \frac{1}{K_c} + \frac{1}{K_i}} \\ = \frac{C_f}{\frac{1}{K_g} + \frac{1}{K_c} + \frac{1}{K_i}} \left\{ \left(\frac{C_g}{C_f} \right) + C_e - \frac{C_e}{C_f} \right\}$$

ここに K_g ガス側境膜係数
 K_i 液側境膜係数
 P オゾン分圧
 C 液相中の濃度
 f 液相反応成分
 g, l, e はそれぞれ気相, 気相界面, 反応界面を示す。

反応速度が大きく $C_e \rightarrow 0$ とみなされるとき

$$r = \frac{C_f}{\frac{1}{K_g} + \frac{1}{K_c} + \frac{1}{K_i}} \left(\frac{C_g}{C_f} \right) \\ = K_c f \quad K = \left(\frac{C_g}{C_f} \right) \left(\frac{1}{\frac{1}{K_g} + \frac{1}{K_c} + \frac{1}{K_i}} \right)$$

となり化学反応課程で表示した反応速度定数は液相反応成分、オゾンの両者の初濃度の影響を受けることになる。

2・1・3 オゾンの吸収について

気液接触におけるオゾンの吸収速度は次式で表わされる。したがってオゾンの吸収速度を大きくするには気液界面積を増すこと、あるいはなんらかの方法により拡散抵抗をできるだけ小さくすることの二つが考えられる。

$$N = KeA(C_g - C_e)$$

気液界面積を増すには気体流量を増すことと気泡粒径を出来る限り小さくすることが考えられる。前者は気体流量の増加と共に濃度推進力が減少し好ましくない。また後者は流体力学が教えるところに依り、気液接触に於ては、生成し得る気泡粒径には限界がある。

図2・1・1, 2・1・2には物質移動係数の値をオゾンとマンガン(II)溶液の吸収反応を例にとり示した。

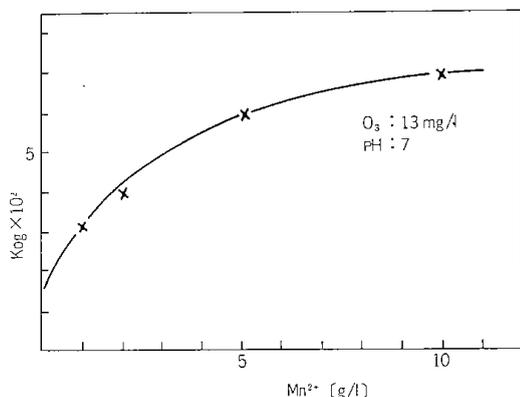


図2・1・1 Mn²⁺濃度と総括物質移動係数の関係

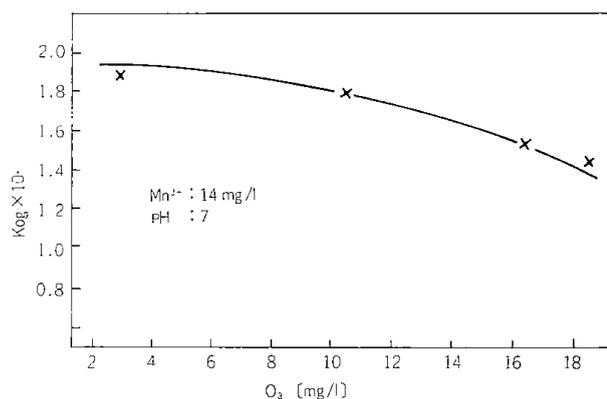


図2・1・2 オゾン濃度と総括物質移動係数との関係

オゾン注入量はオゾン処理を実用化している西欧諸国にその例をみると、上水処理に於ては処理すべき原水1 m³当り最大で3 g前後である。したがってこれに対応する液相側の反応物質の濃度も同程度と推定される。この濃度域に於ては、移動速度論が展開する理

論的な解析結果からみて、反応吸収とはいえその物質移動係数は物理的吸収と比較した場合でも大差なく、反応による物質移動係数の値の増加は物理吸収時の数倍以内である。したがって物質移動係数の値を増すにはなんらかの物理的手法を用いなければならない。

ガスの吸収についてはヘンリーの法則により考えることができる。そこでオゾンの吸収についてヘンリーの法則に基づいて考えてみる。

いまオゾン化ガスと液体とを種々の容積比で一定の容積をもった容器に密閉し、十分に混合し気液平衡に至らしめたとする。このとき気相と液相との間の濃度の比はヘンリーの法則に従い一定である。しかしオゾンの気相と液相中に分配されたオゾンの絶対値は気-液の容積比が小さくなるに従い、液相中に存在するオゾンの量は大きくなる。圧力の影響についても同様に考えられる。

いまオゾンの収支に注目すると次式が得られる。

注入したオゾンの全量 = 気相中に存在するオゾン量 + 水中に存在するオゾン量 + 反応により消失したオゾン量

反応器の単位容積について考えると

$$\frac{P_0 G_0}{\pi_0} = \frac{P G}{\pi} + \frac{C L}{W} + R$$

ここに P : オゾン分圧 (atm)

C : 液中のオゾン濃度(kg-mol/m³)

R : オゾンの消失量 (kg-mol/m³)

π : 全圧 (atm)

W : 液中の全モル類 (kgmol/m³)

L, G : 液相, 気相のモル流量(kgmol/m²・hr)

添字0は原料ガスの状態を示す。

今気・液間に平衡状態が成立しているとし、オゾンの気液間の分配係数をH(atm m³/kgmol)とすると、 $P = CH$ だから

$$\begin{aligned} \frac{P_0 G_0}{\pi_0} &= \frac{P G}{\pi} + \frac{P c}{H W} + R \\ &= \frac{P G}{\pi} \left\{ 1 + \frac{\pi}{H W} \left(\frac{L}{G} \right) \right\} + R \end{aligned}$$

$$\frac{P G / \pi}{P_0 G_0 / \pi_0} = \frac{1 - R \pi_0 / P_0 G_0}{1 + (\pi / H W) (L / G)}$$

オゾン濃度は数パーセント以下なので $G = G_0$ とおくとオゾンの吸収率は次式で示される。

$$1 - \frac{P / \pi}{P_0 / \pi_0} = 1 - \frac{1 - R \pi_0 / P_0 G_0}{1 + (\pi / H W) (L / G)}$$

物理吸収のとき $R=0$ である。

すなわちオゾン効率よく吸収するには物理的な面としては適当な攪拌力を利用して出来るだけ気流平衡に近づけることが肝要である。また気液流量比を可能な限り小さくしてオゾンの液相側への移行量を大きくすること、反応器内圧をできるだけ大きくとることなどの工夫が必要であろう。また化学的な面としてはオゾンの消失速度の問題がある。オゾンの有効利用の点から、あるいは保安対策上からもオゾンの吸収率は90パーセント以上が望まれるので、単なる気液接触によるオゾン処理にあっては除鉄、除マンガン、脱色、脱臭など反応がすみやかに進行するものが処理の対象と考えられ、有機酸類、炭化水素の塩化物、炭水化物、エステル類などオゾンとの反応速度の極めて小さなものは少なくとも現時点ではオゾン処理の対象外とみなされる。

なおこれらの考察に基づき製作したオゾン反応装置の性能テストおよび運転結果について、藻岩山浄水場における除マンガンテストの項に記した。

2・1・4 むすび

今回オゾン処理についてオゾン負荷量の小さい上水処理を対象として考察してきたがオゾン負荷量の大きな廃水処理の場合にはセクターのみでなく、気泡塔、攪拌槽などの各種の方式による処理法についてオゾンの有効利用率、運転経費、設備費などの点からも比較検討が必要であろう。

2・2 水酸化アルミニウム・アグリゲート生成におよぼす化学成分の影響

2・2・1 緒言

凝集剤に用いられる硫酸アルミニウム(硫酸バンド)は価格の低廉なわりに凝集効果が大きいので、多種類の凝集剤が開発されているにも拘らず、現在なお全世界で90%以上の使用率を占めている。従ってこれに対する研究も古くから行なわれ、研究報告の数も枚挙にいとまがない程である。それらの報告を総合すると凝集効果は大別して次の二つの作用に基づくものと思われる。

(I) 硫酸アルミニウムの加水解離により生成した水酸化アルミニウム重合体同志が衝突成長し、からみ合いながら大きな網目状のフロックを形成し、これが汚染物質を捕捉する。

(II) 水和アルミニウムイオン及び水酸化アルミニウム重合体の持つ高い陽電荷が、反対電荷を有する汚染物質コロイドや微粒子の界面電位を下げ、いわゆる

Schulze-Hardyの効果を起させる。

これらに関する理論的な考察も数多く報告されているが、^{1)~8)}多くは流体中に於ける球状粒子の運動エネルギー、ポテンシャル・エネルギーを基盤にした衝突理論や電気二重層構造に基づく界面電気現象の立場から見た考察など物理的な取扱いで、化学反応の立場からの考察は極めて少ないようである。^{9)~12)}しかし凝集処理しようと思う被処理水の中にはアルミニウム・イオンと化学反応を起す物質が数多くあると考えられる。そしてそれらがアルミニウム・イオンの加水解離反応に影響を与え、遂にはフロック生成にも影響を及ぼして凝集効果を左右するに至ることは容易に考えられる。ではいかなる成分が、いかなる条件のとき(温度、pH、成分濃度、イオン強度等)どの様な作用をするか、そしてその機構はどの様なものかなど系統的な研究は殆んど行なわれていない。¹¹⁾一方、粒子の衝突速度やフロックの成長速度、粒度分布などを直接かつ連続的に観察することは極めて難かしく、まれには写真観測をしている例もあるが、¹³⁾大抵は濁度、沈降速度などを測定して間接的に推定している。^{14)~21)}本研究は以上の観点からアルミニウム・イオンの水和によって生じた水酸化アルミニウムのアグリゲート生成に及ぼす化学成分、特にアルミニウムと配位結合し易い成分約40種類について、系統的にその種類、濃度などの影響を調べかつその機構について研究した。また観測法は実用的見地から生成するアグリゲートの数及び大きさを直接計数することにし、これを影響力の尺度とした。直接計数にはコールター・カウンターを用いた。また影響要因の探索には顕微鏡型電気泳動法によるゼータ電位の測定、pH滴定、赤外線吸収スペクトルなどを用いた。

注)しかし限定された成分や単一成分に関する報告はかなりある。ここでいう系統的とは廃水成分を産業別に分類し、更にその有機化学的また無機化学的性質の類似しているものにグループ分けし、各グループの代表成分については上記の問題などを研究することを意味する。

2・2・2 実験および結果

(I) $c \cdot a \cdot pH$ 、凝集体の数及び粒度に与える化学成分の影響

測定法：500mlのビーカーに試料400mlをとりマグネチックスターラーで一定速度(150~200 r. p. m.)で攪拌しながら1/10N水酸化ナトリウムにて所定のpHに調整したのちpHスタット下で10分間放置後生成した水酸化アルミニウムの凝集体(アグリゲート)の数と大きさをコールター・カウンターで測定した。

試料調整：硝酸アルミニウム $1 \sim 2 \times 10^{-3} M$ (塩基度 $OH/Al = 0$ のものを使用) 共存物質は特別に表示しない限り $0.2 \sim 2 \times 10^{-3} M$ で、イオン強度は塩化ナトリウムで $\mu = 0.2$ に調整した。使用した化学成分はアルミニウムイオンとキレート化合物を作るもの、酸類、糖類、アミノ酸、陽イオン、界面活性剤など約40種を対象にし、出来得る限り市販特級品を用いた。

使用機器：pH計は東亜電波製HM5A型、pHスタットは同じく東亜電波製HS1B型、コールターカウンターはCoulter electronics Inc. のものでアパーチャーカレント4、アパーチャーチューブは 100μ のものを使用した。

pHと生成粒子数との関係の典型的例を図2・2・1～2・2・3に示す。共存物質の存在によって沈澱生成pH及び粒径に著しい変化が見られた。またあるものは溶けてしまって沈澱を全く作らないものもあった。全生成アグリゲート数とpHとの関係は図2・2・4に示すように4つのタイプに分類できる。即ち

- I) アルミニウム単独の場合と同様のもの
- II) アルミニウム単独の場合より低いpHから沈澱を生成するもの
- III) アルミニウム単独の場合より高いpHで初めて沈澱を生成するもの

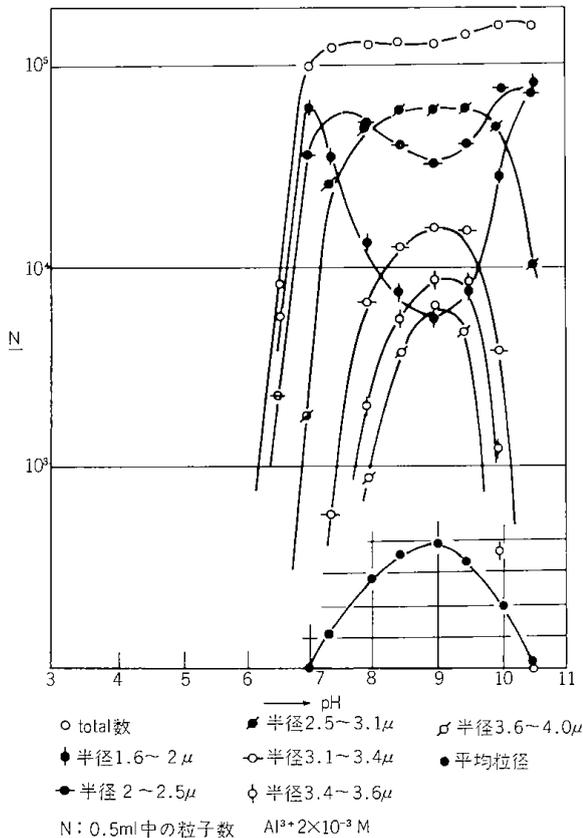


図2・2・1 粒度分布

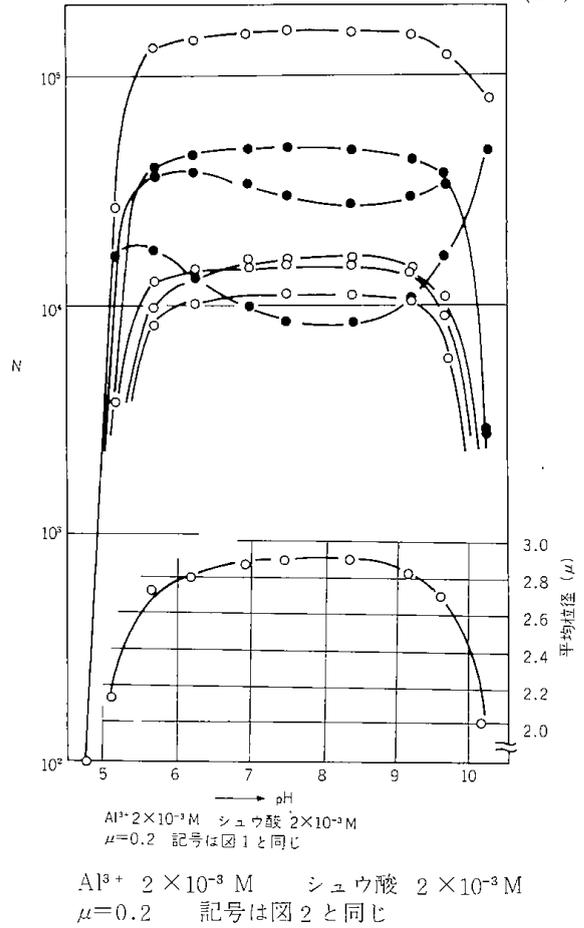


図2・2・2 粒度分布

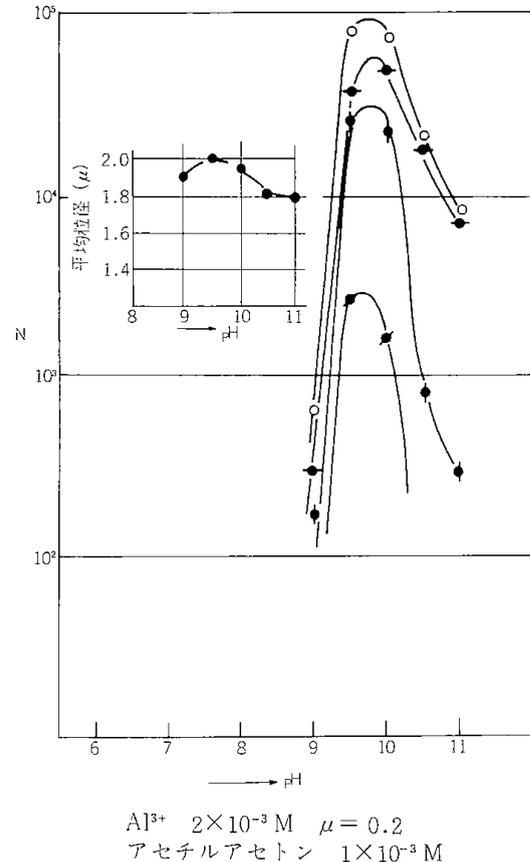


図2・2・3 粒度分布

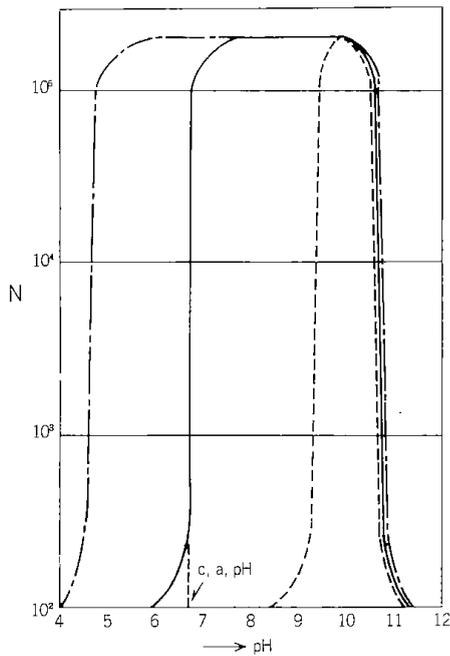


図 2・2・4 全アグリゲート数と pH との関係

Ⅳ) 全実験pH領域で沈澱を生成しないものである。実験に用いた化学成分はすべて上記4タイプのいずれかに分類出来た。ここでアグリゲートを生成しはじめるpHを図の様に接線を引いて求め、c.a.pH (critical aggregation pH) と呼ぶことにした。実験結果を表2・2・1に示す。アルミニウムイオンとキレート化合物を作るものは若干Ⅰ, Ⅲ, Ⅳに属するものもあるが殆んどⅡに属した。また安定度定数Kとの間に一義的關係はないが安定度定数が大きくなると共にc.a. pHは低pH側に移行する傾向を示す。

飽和脂肪酸について、常温で比較的水に溶解易いものについて実験したが、n=1~3まではあまり影響を示さなかったがn=4のバレリアン酸になっていくらか影響がでてきている。硫酸イオン、クロム酸イオン、リン酸塩の存在は表に示す様にアグリゲート生成に大きな影響を与える。糖類についてはアルミニウムの腐蝕に及ぼす影響に関する報文²⁹⁾中にも見られるように、

表 2・2・1 化学成分の分類と c.a. pH の関係 (Al³⁺ 2×10⁻³ M/l, 共存物質 2×10⁻³ M/l)

	Ⅰ		Ⅱ			Ⅲ			Ⅳ		
	共存物質	log k	共存物質	log K	c.a.pH	共存物質	log K	c.a.pH	共存物質	log K	
配 化 合 物 を つ く る も の	キ レ ー ト 化 合 物	E.D.T.A.	16.1	Picric Acid	3.14	6.2	Acetyl acetone	16.5	7.5	Ammonium Citrate	14.2
		L-Arginine		12.8	5.9	Cy. D.T.A.				17.6(K ₁)	
		Salicylic Acid		14	5.1						
		Malonic Acid		15.8	5.1						
		Oxalic Acid		16.5	5.0						
		5-Sulfosalicylic Acid		16.8	4.75						
		Hematoxyline		29	3.6						
		Arizarin S			2.8						
	酸 類	Acetic Acid		Varelianic Acid		6.5					
		Propionic Acid		Humic Acid (100ppm)		4.25				Hexameta phosphate	
n-Butylic Acid			HPO ₄ ²⁻		3.0				P ₂ O ₇ ⁴⁻		
糖 類	CN ⁻		SO ₄ ²⁻		4.9						
	Glucose		CrO ₄ ²⁻		5.9						
	Sorbitol								Soluble Starch (0.1%)		
ア ノ ミ 酸	L-Ramnose		Gluconic Acid								
	Glycine		Gum Arabic								
又 つ 配 位 化 合 物 の を	Quinoline		Agar								
	カチオン	Ba ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺									
弱 い も の を	活 性 剤	Lauryl pyridinum Chloride		Sodium Lauryl Sulfate		3.5					

単糖類（ヘキソースについて）では、グルコースを基準にそのアルデヒド基を水酸基、カルボキシル基、CH₂OHをアセチル基に置換した場合、極性の増大と共に影響が表われた。

また多糖類の場合は非常に大きな影響を示した。表中IVに属するもの及びその他二、三のものについてアルミニウムに対する共存物質（Ligand）濃度を低めると沈澱を生成するようになり、c.a pHは低い方へ移行し、更に濃度を下げてゆくと再び高い方へ移行した。また生成沈澱粒径も濃度により非常に異なる。結果を表2・2・2および2・2・5～2・2・10に示す。

表 2・2・2 c. a. pHに及ぼすLigand濃度の影響

L	Al/L			
	1 : 1	2 : 1	4 : 1	10 : 1
Ammonium Citrate	—	—	5.0	5.5
Tartaric Acid	—	4.8	5.0	5.7
Sodium Pyrophosphate	—	4.0	—	5.75
Oxalic Acid	5.0	5.3	5.3	5.5
5-Sulfosalicylic Acid	4.75	4.75	4.8	5.1
Cy. D. T. A.	—	6.0	6.0	6.1

(注) Al³⁺ 2 × 10⁻³ M (一定) — : 沈澱せず

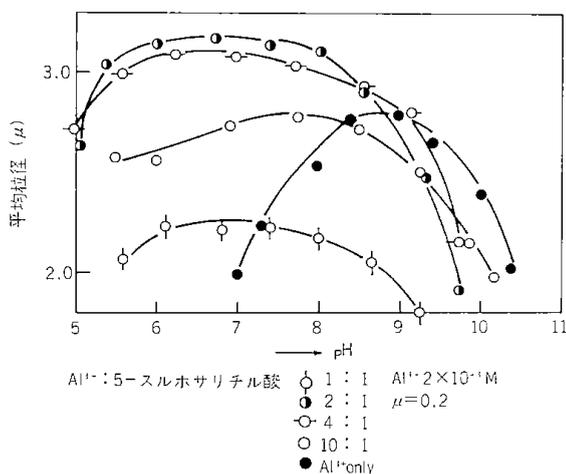


図 2・2・5 5-スルホサリチル酸の影響

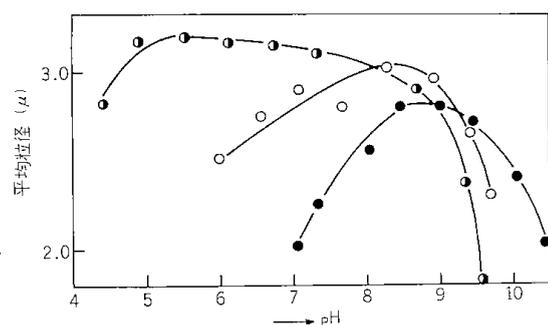


図 2・2・6 ピロリン酸ナトリウムの影響

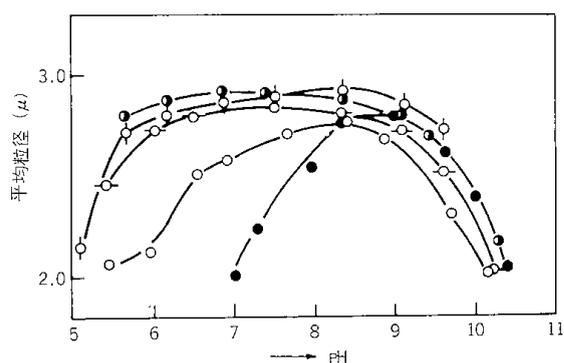


図 2・2・7 シュウ酸の影響

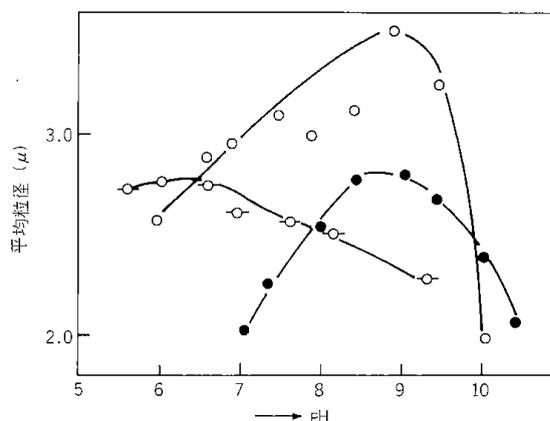


図 2・2・8 クエン酸アンモニウムの影響

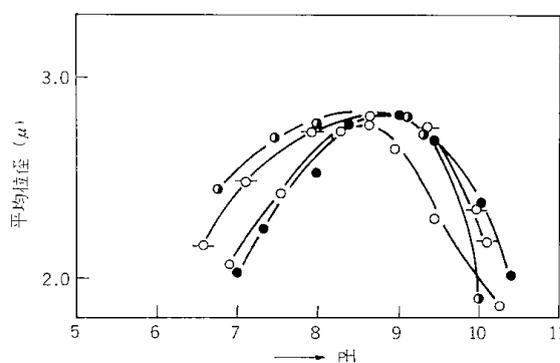


図 2・2・9 Cy. D.T.A. の影響

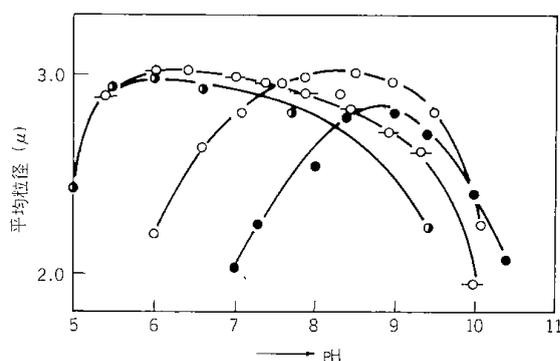


図 2・2・10 酒石酸の影響

(II) アグリゲートのゼータ電位に与える影響

塩基度 (OH/Al) を 0, 1, 2.5 に調整した硝酸アルミニウム溶液に上記化学成分を共存させ、イオン強度を塩化ナトリウムにて任意に調整後2・1の場合と同様の方法で試料調整を行ないゼータ電位を測定した。測定法は顕微鏡式電気泳動装置を用い、ブリッグスセル及びゼータメーター社製暗視野装置を用いた。導

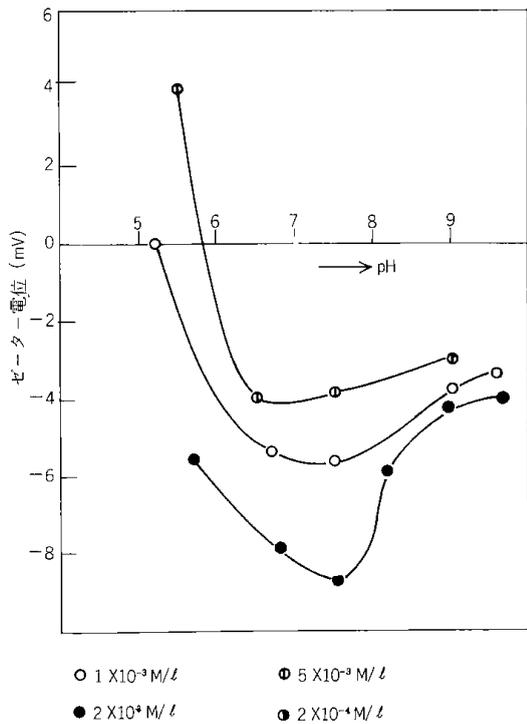


図 2・2・11 ショウ酸の影響

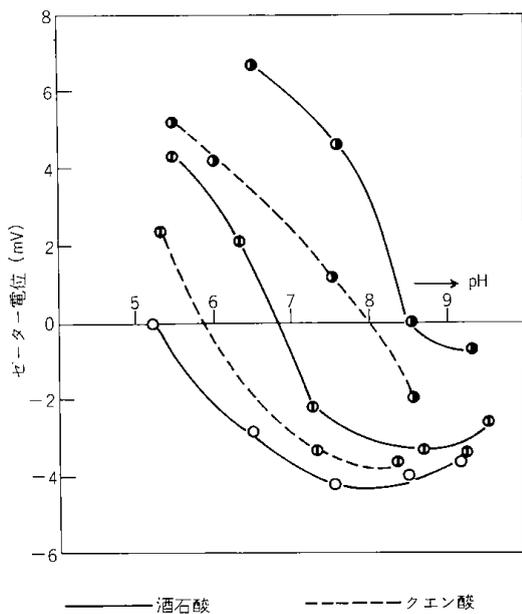


図 2・2・12 酒石酸、クエン酸の影響

電率の測定には東亜電波製CM-1DB型電導度計を用いた。

結果を図2・2・11~2・2・14に示した。一般に観測されたゼータ電位の値は低くLigandの濃度及びpHと共に変化を示した。特にスルホサリチル酸、シュウ酸、酒石酸、クエン酸などの有機酸類は濃度効果が大きく、濃度の増大と共にマイナス側に移行し、かつ極大値を与えるpHがあり、更にpHを上昇させると一定値に近づく傾向が観測された。

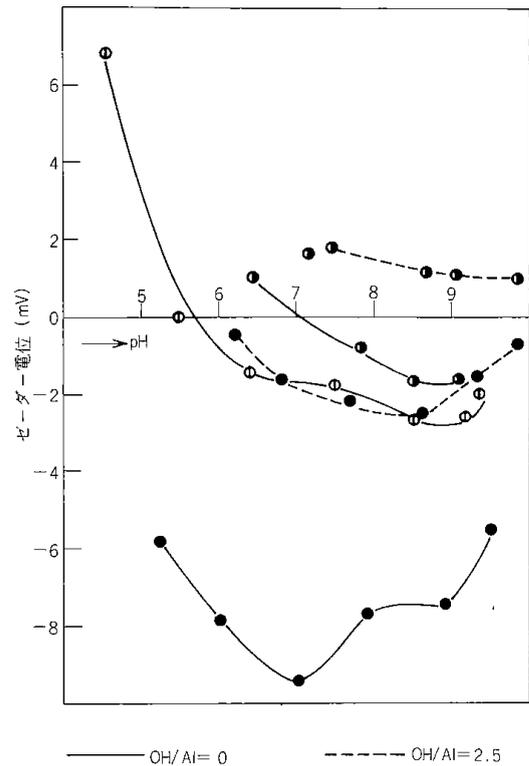


図 2・2・13 5-スルホサリチル酸の影響

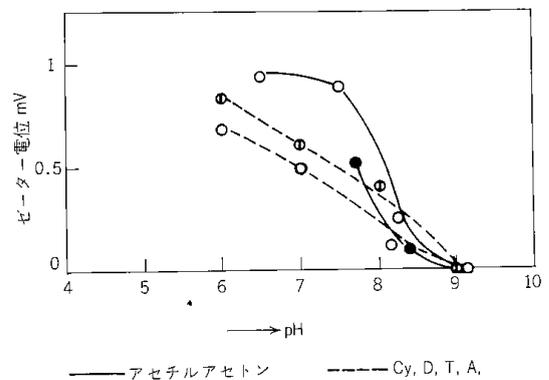


図 2・2・14 アセチルアセトン、Cy、D、T、A、の影響

(III) アグリゲートの赤外吸収スペクトル

水溶液中でアルミニウムイオンと錯体を形成する成分（以下Ligandと称す）を共存させpHを上昇させてゆくと、アルミニウムイオンに対しLigandとOH⁻の競争反応が起ると予想され、その結果生成したアグリゲート中のLigandはアルミニウムイオンと共有結合又は配位していわゆる貫入錯体として存在するか、又は単に静電引力で引きつけられたいわゆるイオン会合錯体として存在するかのどちらかであろう。貫入錯体ならば中心金属イオンに配位するLigandの数も問題になる。このような事を調べることは大変興味深い事であり、いままで述べてきた実験結果の機構的解釈に是非必要であると考え、赤外線吸収スペクトルより解析することにした。

対象Ligandはアルミニウムイオンと二座キレートを作り、かつIR吸収の帰属がはっきり分っているシュウ酸及びアセチルアセトンを選んだ。実験方法は既述の様にアグリゲートを調整し、遠心分離して上澄液をすて、沈殿物を減圧乾燥してKBr錠剤またはヌジョール法によりIR試料を調整した。ただしアルミニウム溶液は塩基度を0~2.5まで変え、これにLigandを添加した。

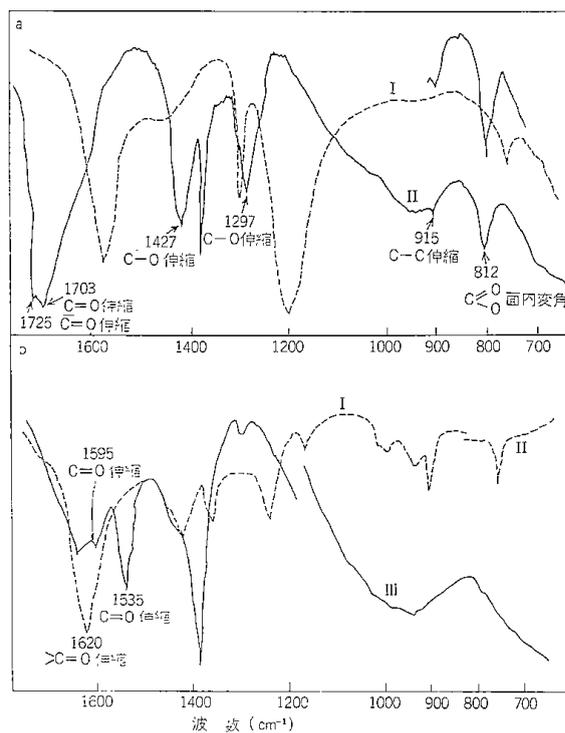
また対照試料はシュウ酸ナトリウムを重水に溶解したもの及びアセチルアセトンを四塩化炭素、二硫化炭素に溶かしたものを使用した。測定器は日本分光製DS-402G型である。測定結果を図2・2・15に示した。図中aはシュウ酸系、bはアセチルアセトン系で、実線はアグリゲート試料、破線は対照試料である。アグリゲート試料についてはa、b共にアルミニウムの塩基度、Ligandの濃度、試料調整時のpHなどに無関係に同一の吸収を示した。

かつ両試料とも吸収ピークが鋭く、同一成分が支配的と思われた。図中 a で対照試料と比較すると波数1725, 1703cm⁻¹ (C=O伸縮振動)及び1427, 1297cm⁻¹ (C-O伸縮振動)が支配的となり1310cm⁻¹ (O=C=O対称) 1578cm⁻¹ (O=C=O逆対称) 各伸縮振動が消えている。又O-C=O面内変角振動に基づく吸収が812cm⁻¹に1本観測された。図中 b ではO=C伸縮振動(1620)が消えO=C伸縮振動(1595, 1535)が支配的であった。

2・2・3 考察

凝集機構に関する従来の考え方は大別して次の二つに分けられる。

(I) 帯電粒子のポテンシャルエネルギーが支配するという考え方^{1, 2, 21~24)} 即ち図2・2・16のように界面電位Φsを有し半径aなる二つの粒子が接近すると、粒子間



- a I Na₂OX in D₂O
 II Sample
 ox/Al=0, 0.5, 1, 2.0
 PH=5.2, 7.1
 b I Acetyl acetone in CCl₄
 II Acetyl acetone in CS₂
 III Sample

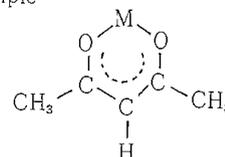


図2・2・15 赤外線吸収スペクトル

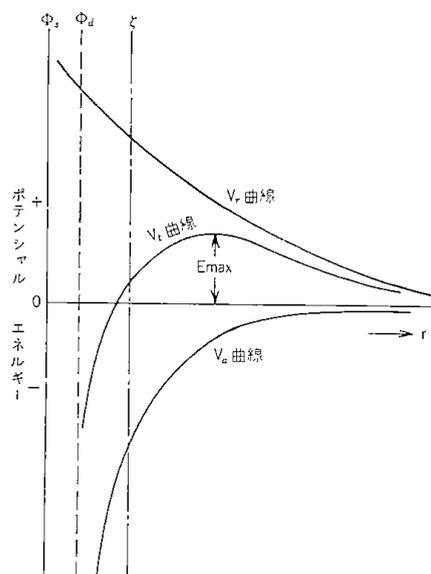


図2・2・16 ポテンシャルエネルギー曲線

(42)

に同電位の反発によるポテンシャルエネルギー(V_R)とLondon Van der Waals 力(V_a)による吸引のポテンシャルエネルギーが生じ、全ポテンシャルエネルギー(V_t)はその和となり、次の様になる。

$$V_t = \frac{aD\Phi d^2}{2} \ln[1 + \exp(-KH)] - \frac{A}{6} \left[\frac{2a^2}{H^2 + 4aH} + \frac{2a^2}{(H+2a)^2} + \ln \frac{H^2 + 4aH}{(H+2a)^2} \right]$$

ただし D ……水の誘電率

a ……粒子半径

H ……粒子間最短距離

A ……London Van der Waals 定数

$$K = \sqrt{\frac{4\pi l^2 \sum n_i z_i^2}{DkT}}$$

各々のエネルギー曲線を図2・2・16に示した。 V_t は図のようにピーク (E_{max}) を有する曲線となり、 E_{max} が粒子衝突に於けるポテンシャルバリアーとなる。衝突を容易にさせるには当然 E_{max} の値を小さくすれば良いわけで、それには上式中の Φd の値を小さくすればよい。 Φd は実測が出来ないからその近傍のゼータ電位を測定し近似させている。即ちゼータ電位が凝集効果の指標になる理由である。一般にはゼータ電位が $\pm 5mV$ 以下が凝集範囲とされているが、丹保は⁵⁾ 流体の乱流及びブラウン運動などによりもたらされる運動エネルギーを有する種々の粒径の粒子が、種々のイオン雰囲気中で衝突を起しうるポテンシャルバリアーの極小値をくわしく計算し、凝集範囲を $\pm 10 \sim 12mV$ まで拡げている。

(II) 以上の様な考えの他に、電解質の添加による凝集が古くから知られており、まだゼータ電位が高い領域で凝集が進行するという報告が見られ、^{25,26)} 上記の様な考えばかりが凝集のすべてでないことが指摘された。これは何らかの化学結合が凝集を支配しているというのである。一例をOhyamaらが行なった実験について紹介する。²⁶⁾ 石英微粒子のけん濁液に Ca^{2+} を存在させると石英粒子の凝集はpHが大きなところ(勿論粒子のゼータ電位は高い)で起る。彼等はその機構を図2・2・17のように Ca^{2+} のまわりに配位する OH^- が石英粒子と結合(おそらく水素結合)し、いわゆるBridging actionを起したためと考察しそのエネルギー計算も行なっている。以上二つの機構について略述したが、本研究に使用した様な化学結合性の強い成分の影響は上記二つの機構の中どちらに属するかを考察することにした。まずアルミニウムイオンの存在状態であるが、アルミニウム塩を水に溶解した場合及びこ

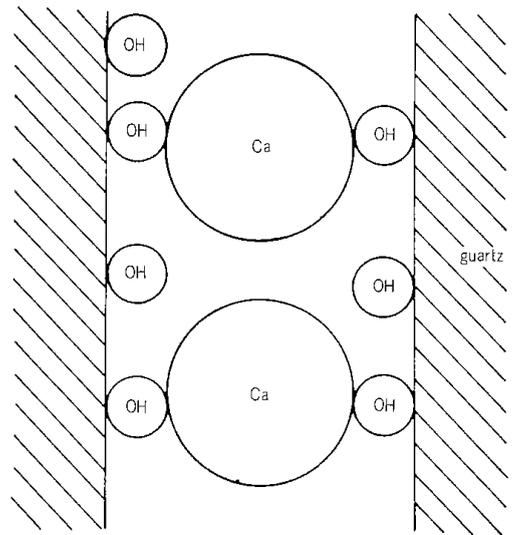
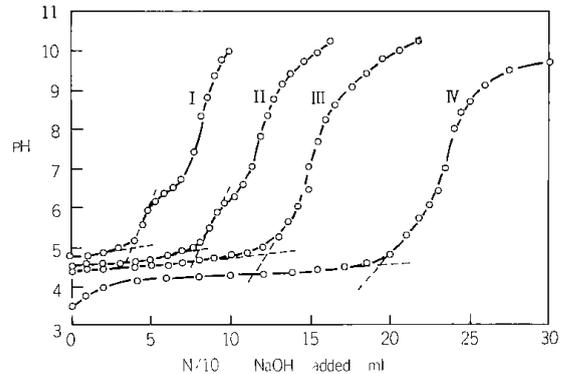


図 2・2・17

れに OH^- を極めてゆっくり添加していわゆる塩基性アルミニウムを生ぜしめた場合などのイオンの形態に関しては、後藤らの研究があり、²⁷⁾ 明確になってきている。

我々も種々の塩基度の溶液についてpH滴定を行ない、生成したアグリゲートの電位を測定したが、その例を図2・2・18及び図2・2・19に掲げる。塩基度を上げてゆくとpH滴定曲線の第一等量点(図2・2・18の破線)を過ぎたあたりの新しいクニックが現われ、新しい構造の存在が予測される。(これについては目下検討中である) 第一当量点までのアルミニウム対全 OH^- の比を求めると各試料ともほぼ1:2.5となり、一方ゼータ電位はプラスで塩基度が高い試料ほど高い値を示した。このことから中性付近ではアルミニウムは高い陽電荷を有する水酸化物の高分子として存在すると思われる、Matijevic²⁸⁾らは $Al_8(OH)_{20}^{4+}$ 、 $Al_8(OH)_{22}^{2+}$ の構造を推定している。このようなアルミニウムイオンにLigand(本研究に用いたものは主として R^+H 型の酸



I OH/Al=2.5 II OH/Al=1.5
III OH/Al=1.0 IV OH/Al=0

図 2・2・18 pH 滴定曲線

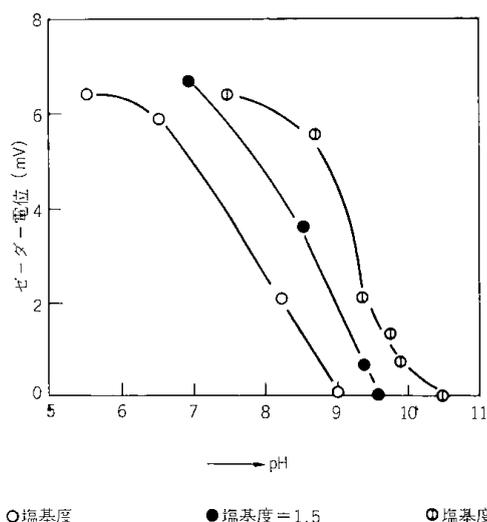
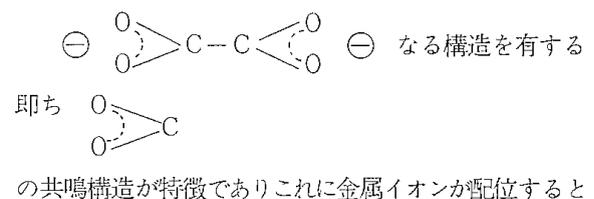


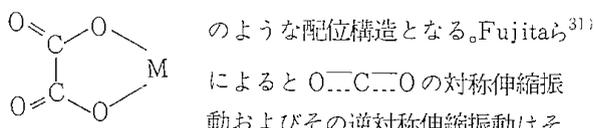
図 2・2・19 塩基度 (OH/Al) の影響

型である) を共存させ、c. a. pH, アグリゲートの粒度分布などをゼータ電位と対比させて観察すると、見かけの現象としては例外なくゼータ電位が高い所では凝集が進まず、アグリゲートの生成が活発なものほどその電位は0に近くなった。これは、これらLigandを含む廃水の処理効果の指標にゼータ電位を利用する事を示唆する。またLigand濃度とc. a. pHの関係については既に永山らがフミン酸、硫酸、重合ケイ酸などについて実験を行ない、多価アニオンの濃度と共に沈澱最適pH域が酸性側に移行することから、多価アニオンが金属イオンと配位結合して、その電荷を中和した結果と推定している。我々が用いたLigandも同様な傾向が観測されるものもあったが、更に濃度を高めると再びアルカリ性へ移行するものもあり、shiftの大きさや沈澱量もLigandの種類によって異なるため、それらの関係を錯塩安定定数、極性、低級脂肪酸の場合には炭素数などについて検討した。その結果、安定定数との関係は明確には得られなかったが定数値が大きいほど影響力が強くなり、単糖類については極性が大きくなるほど、²⁹⁾ 脂肪酸については炭素数が大きくなるほど影響が強くなりあらわれた。しかしこれらの現象は必ずしも配位結合の結果とは断定出来ないため、アグリゲート中のLigandの結合状態を調べるため、赤外線吸収スペクトルにより解析することにした。

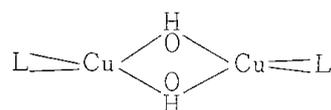
対象Ligandは既述のシュウ酸塩、アセチルアセトンである。シュウ酸に関してはKohlschütterら³⁰⁾が $[Al_6(OH)_{15}(OH_2)_6](C_2O_4)_3$ の組成を報告しているが明確な構造推定は行っていない。シュウ酸イオンは



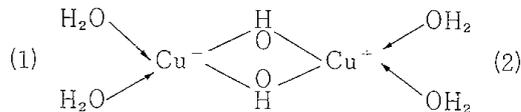
の共鳴構造が特徴でありこれに金属イオンが配位すると



しかしアグリゲート中ではこのピークは消え、C-O伸縮振動 ($1427, 1297\text{cm}^{-1}$) が支配的となっている。このことからアグリゲート中のシュウ酸イオンはアルミニウムと配位結合していることが確認された。更にO=C=O面内変角振動に基づくピークが 812cm^{-1} に1本観測されるが、これはアルミニウムとシュウ酸イオンが1:1の比で配位している為と推定した。即ちアルミニウムの様な六配位金属は二座配位子を有するシュウ酸と1:3まで配位することが出来るがもし1:2, 1:3ならば中心金属を介してcouplingし面内変角振動が二本に分裂するはずである。また一方、Perrinら³²⁾はLigand存在下での Cu^{2+} -hydrateの生成について理論計算を行ない $Cu_2(OH)_2L_2$ なるダイマーが安定であると報告している。その構造は

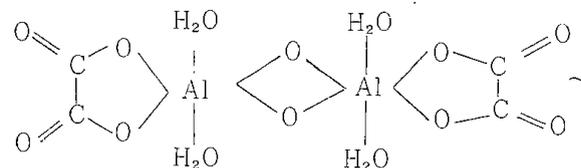


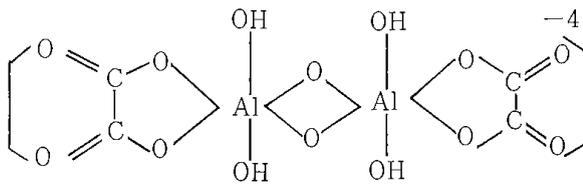
と推定し、その理由として



のような二核錯体にLigandが作用した場合、最初のLigandが水分子と置きかわって(1)に配位すると、その結合角が縮み、その結果OH-Cu-OHの結合角が開く。すると(2)の結合角も縮むことになりその位置にはLigandしか配位し得ないと推定した。

Perrinらの推定がアルミニウムにも適用され(Cu^{2+} は上記の結果四配位)と仮定して、上記赤外吸収の結果から構造推定を行なうと





までの存在が考えられる。アセチルアセトン及び金属キレートは次のような構造を有している。従って図2・2・15 b (破線) のように、遊離アセチルアセトンは $C=O$ 伸縮振動 (1620cm^{-1}) が観測されるが、アグリゲート中ではこの吸収は消え $C=O$ 伸縮振動 (1535cm^{-1}) が表われる。³³⁾ このことからアセチルアセトンも配位結合していることが確認された。しかし結合モデルは目下検討中である。以上の結果から、アルミニウムと配位結合しやすい Ligand はアルミニウム・ハイドレートが形成されても単にカウンターイオンとしてではなく、中心金属に配位結合し、その結果アグリゲートの電荷を下げるのが証明された。従って Ligand が過剰に存在すると Complete complex を形成しアグリゲート生成量が阻害され、遂に全 pH 領域に渡って沈澱を全く生成しない場合も出てくるのは当然である。従って硫酸アルミニウムで凝集処理を行なう場合に、廃水中に存在する化学成分を十分に検索する必要がある。本研究ではアグリゲート中の Ligand の結合状態を二種類のみ推定したが、今後更に数多くの Ligand について構造解析を行なう積りである。最後に赤外吸収スペクトルの解析に御助言を頂いた東京工業試験所第2部佐伯慎之助博士に厚く感謝する。

引用文献

- 1) H. R. Kruyt, "Colloid Science" Vol. 1, Elsevier Publishing Co., Amsterdam—Houston—New York—London (1952) P.271.
- 2) E. J. E. Verwey, J. Th. G. Overbeek, "Theory of the Stability of Lyophobic Colloid", Elsevier Publishing Co., Amsterdam—London—New York (1948) P.106.
- 3) E. Herbert and Ir, Hudson, *Jour. A. W. W. A.*, **57**, 885 (1965).
- 4) S. Hachisa, K. Furusawa, *Science of Light* **12**, 157 (1963).
- 5) 丹保憲仁, 水道協会雑誌, 第361号, 2 (1964).
- 6) 丹保憲仁, *ibid.*, 第372号, 10 (1965).
- 7) T. M. Riddick, *Jour. A. W. W. A.*, No.8, 1007 (1961).
- 8) J. A. Yopps, D. W. Fuerstenau, *J. Colloid Sci.*, **19**, 61 (1964)
- 9) Werner Stunn, J. J. Morgan, *Jour. A. W. W. A.*, No.4, 971 (1962).

- 10) T. Konda, K. Megro, *Kolloid Z.*, **182**, 155.
- 11) 大蔵, 京墓, 後藤, *工業用水*, **52**, 32 (1959).
- 12) 永山政一, 第2回国際水質汚濁会議 東京大会報告 P.42.
- 13) 丹保, 穂積, 土木学会第21回年次学術講演会講演概要 II—134
- 14) A. S. Michaels, J. C. Balger, I. & E. C. Fundamentals **1**, No. 1, 24 (1962).
- 15) 丹保憲仁, *水処理技術* **6**, No. 5, 21 (1965).
- 16) 丹保憲仁, *水道協会雑誌*, 第335号, 31 (1962).
- 17) 丹保, 森, *ibid.*, 第313号, 55 (1960).
- 18) N. Tambo, *Memories of Faculty of Engineering, Hokkaido University*, Vol. XI, No. 5, 559 (1964).
- 19) R. F. Packham, *J. appl. chem.*, **12**, 556 (1962).
- 20) R. F. Packham, *ibid.*, **12**, 564 (1962).
- 21) D. Chattorj, H. B. Bull, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1809 (1959).
- 22) A. P. Black, R. F. Christman, *Jour. A. W. W. A.*, No. 6, 737 (1961).
- 23) T. M. Riddick, *ibid.*, **58**, No. 6, 716 (1966).
- 24) B. Tezak, E. Matijevic, K. F. Schulz, *J. Phys. Chem.*, **59**, 769 (1955).
- 25) "凝集沈澱" 工学図書, 19 (1966).
- 26) T. Ohyama, J. Shimoizumi, S. Usui, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 790 (1961).
- 27) 後藤, 四ッ柳, *工業用水*, 第47号, 18 (1962).
- 28) E. Matijevic, K. G. Mathai, R. H. Ottewill, M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **65**, 826 (1961).
- 29) 加藤, 田中, *工化*, **67**, 1195 (1964).
- 30) H. W. Kohlschütter, P. Hantelman, *Z. anorg. all chem.*, **248**, 319 (1941).
- 31) Fujita et al., *J. Chem. Phys.* **36**, 324, 331 (1961).
- 32) D. D. Perrin, V. S. Sharma, *J. Inorg. nucl. chem.*, **28**, 1271 (1966).
- 33) Nakamoto et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 106 (1961).

2・3 ろ過に関する研究

2・3・1 まえがき

一般に水処理プロセスにおいて、急速ろ過システム (凝集, 沈澱, ろ過のプロセスの結合) は、主役として、永年実用的な改良と理論的設計への努力が続けられてきた。懸濁質除去を対象とした溶液の固液分離、すなわち澄清を目的とするろ過処理は、最終工程として最も信頼され且つ安定な除去能力を発揮してきた。これらのろ過工程は、いかなる処理装置を用いても先づろ過対称物, ろ材, ろ過条件等の諸要素を検討した上で、ろ過理論に基き装置の選定を行ないうろ過処理を行なうのが理想的であると考えられる。本報ではこれらの観点からろ過効果の良否はろ材の適不適にも関係

するので、この点に着目し新ろ材を開発する目的で道産砂鉄についてろ過材としての適用性を検討した。また急速ろ過のろ過機能は、その機構上種々の変数の影響を受けるものと考えられている。これらのろ過機構については、過去40年にわたり多くの研究者によって進められてきたが、その多くはパイロットプラントによる実験を行わず、ろ過装置の設計に直接応用することができる理論式に関するものであり、未だ正確な数学的モデルができていないのが現状である。急速ろ過システムは、実用上前段の凝集、沈澱処理における未フロック化粒子の流入によるろ過能力の低下が維持管理の面で問題となっているので、この点に着目しろ過能力を向上させる目的で変法として、接触凝集ろ過法（沈澱をはぶき凝集とろ過をろ過層内で処理）を用いる層内の凝集現象に関するろ過特性について検討中である。

2・3・2 清澄ろ過理論および諸研究

a ろ過の定義⁷⁾

ろ過とは、無数の小孔を有する多孔状物質を通して液体を流し、その中に浮遊あるいは懸濁している固体粒子を液体から分離する操作である。最初の液体を原液、分離の行なわれる有孔層をろ材、ろ材の上に残った残滓をろ塊、ろ材を通過した液体をろ液という。

このようにろ過は、懸濁液中の固体粒子群をろ材の表面あるいはその内部で捕捉し、このろ材を通過するろ液からろ滓として分離する方法で、このために利用する駆動力の差異に応じて、真空ろ過、加圧ろ過あるいは重力または遠心ろ過などと区別しているが、本質的な大差はない。

ろ過中の流体の透過機構は単なる機械的分離のように考えられがちであるが、ろ過過程においては時間とともに懸濁液中の固形物捕捉量が増加していくので、この捕捉機構におよぼす因子、とくに処理すべき懸濁液の性状およびろ材の構成などによってろ過機構がいちじるしく変化する現象を呈するものである。

このように多孔性物質を利用するろ過は有効な固液分離法として古くから使用され、最近では工場の生産過程や上下水、工業用廃水中の不純物の除去など広い分野にわたって使用目的を果たしながら、技術的な進歩発展が行なわれている。

ろ過の目的は固体と液体の分離であるが、分離されたものの中で、いずれが必要であるかによって各種の分類がなされている。ここで論ずるろ過は懸濁している液から固体粒子を除き清澄なろ液を得ることが目的の場合である。以下は水処理の清澄ろ過理論である。

b 懸濁粒子の捕捉機構⁷⁾

清澄ろ過の捕捉機構について Craaps¹⁾ は多孔性ろ材を通る流体から粒子を除去する機構は次の8項目がその主体をなすものであると論じている。

1. 節分, 2. 沈澱, 3. 慣性衝突, 4. ブラウン運動, 5. 粒子またはろ材との接触捕集, 6. 拡散, 7. ファンデアワールス引力, 8. 電気動力学的效果

そのほかに生物学的効果も考えられるが、これは緩速ろ過においてはその効果は非常に大きい、急速ろ過の場合にはとくに大きな役割をしめるとは考えられない。

以上の8項目中、とくに粒子の捕捉に効果があると考えられる事項は、節分、重力による沈澱、接触捕集、電氣的捕集などである。

清澄ろ過に関する研究の最近の動向には大きく分けて2つの研究グループがあり、第1グループは Hermans Grace Heertjes などによって指導され、ろ布の目詰りに関する包括的な研究を行なっている化学工学グループで、ろ材の厚さに対する考えが全くなく、時間に関する常微分方程式で示されているものである。第2グループは衛生工学の研究グループで、砂ろ過による水の浄化について研究を行なっており、時間と深さに関する偏微分方程式を考えている。この研究は、Ives, Maroudas などにより指導されている。

c 清澄ろ過理論の基礎式⁸⁾

ろ材層内部で主に固液分離を行なう清澄ろ過では、

1. 出口ろ液濃度が時間的に変化すること、
2. ろ材層に捕捉された粒子は、ろ過期間中、ろ材層内部で厚さの方向に分布をもち、しかも、捕捉粒子量は時間的に変化すること、
3. 捕捉粒子は、それまで懸濁液の流路に供していた空隙を減少させるために、ろ材層をよぎる圧力降下は、捕捉粒子量とともに変化すること、

を考慮しなげめばならない、したがって、清澄ろ過の解析にあたっては、

1. 懸濁液の濃度変化、および捕捉粒子量の変化に関する式（すなわち、懸濁・捕捉粒子の物質収支式および清澄方程式）、
2. 懸濁媒流体の圧力降下に関する式、

が必要である。

(I) 懸濁・捕捉粒子の物質収支式

いま、ろ材層の入口から距離 L [cm] のところで、厚さ ΔL [cm] の微小薄層を考える。微小ろ過時間 $\Delta \theta$ [sec] 内に、 L 面から入る懸濁粒子の体積は、次式で表わせる。

$$A \cdot U \cdot \theta \cdot C \cdots \cdots (1)$$

ここで、 A [cm²] はろ過器断面積、 U [cm/sec] はろ過速度、 C [cm³-solid/cm³-suspension] はろ液濃度であ

(46)

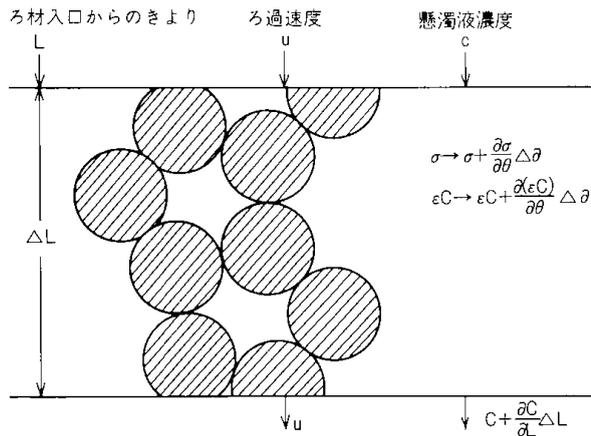


図 2・3・1 微小薄層内における物質の変化

る。(L+ΔL)の面から出る懸濁粒子の体積は;

$$A \cdot U \cdot \Delta\theta \cdot C + A \cdot \Delta\theta \cdot \frac{\partial(UC)}{\partial L} \cdot \Delta L \dots (2)$$

と表わせる。一方、Δθ時間内の捕捉粒子体積の増加は、次式で表わせる。

$$A \cdot \Delta L \left(\sigma + \frac{\partial\sigma}{\partial\theta} \cdot \Delta\theta \right) - A \cdot \Delta L \cdot \sigma = A \cdot \Delta L \cdot \frac{\partial\sigma}{\partial\theta} \cdot \Delta\theta \dots (3)$$

ここで、σ[cm³-deposit/cm²-bed]は捕捉された粒子の体積である。また、このとき、微小薄層内での懸濁粒子濃度の時間的変化は、次式で表わされる。

$$\left[C \cdot A \cdot \Delta L \cdot \epsilon + A \cdot \Delta L \cdot \frac{\partial(\epsilon C)}{\partial\theta} \cdot \Delta\theta \right] - C \cdot A \cdot \Delta L \cdot \epsilon = A \cdot \Delta L \cdot \frac{\partial(\epsilon C)}{\partial\theta} \cdot \Delta\theta \dots (4)$$

結局、(1)、(2)、(3)および(4)式から、

$$-\frac{\partial(UC)}{\partial L} = \frac{\partial}{\partial\theta}(\sigma + \epsilon C) \dots (5)$$

となる。ε[-]はろ過時間θ(sec)におけるろ材層の隙率でろ過開始時のε=ε₀とみかけの捕捉粒子量σ_aとの間には、ε=ε₀-σ_aの関係がある。この場合、捕捉粒子は一般に、一定の空隙(捕捉粒子の内部空隙)をもって堆積し、この空隙は流路としての役目をもたない死空隙となる。すなわち、流路の減少量(=σ_a)は、捕捉粒子の占める真の体積σと、これによって生じる死空隙との和となり、多くの場合、β[-]を1より大きい定数とすれば、σ_a=β・σと表わしている。懸濁粒子が分子やイオンや1[μ]以下の大きさの場合には、(5)式に拡散による項を加えなければならない。定速ろ過の場合にはU=(一定)であるから(5)式は(5)'式となる。

$$-U \cdot \frac{\partial C}{\partial L} = \frac{\partial}{\partial\theta}(\sigma + \epsilon \cdot C) \dots (5')$$

清澄ろ過では、濃度Cの値そのものが小さいので、(5)'式右辺の第2項ε・Cは、ろ過開始後の初期を除けば、無視できる値となる。すなわち、(6)式となる。

$$-U \cdot \frac{\partial C}{\partial L} = \frac{\partial\sigma}{\partial\theta} \dots (6)$$

(II) 清澄方程式

一般的な考え方として、次のように表わせる。

$$\left(\begin{array}{l} \text{微小ろ過時間}\Delta\theta\text{内に、ろ材入口からの距離}L\text{にお} \\ \text{ける微小薄層}\Delta L\text{内で捕捉される懸濁粒子の体積} \\ \left(\begin{array}{l} \Delta\theta\text{時間内に、薄層}\Delta L\text{の捕捉可能な空隙を} \\ \text{通過する懸濁粒子の体積} \end{array} \right) \dots (7) \end{array} \right)$$

そこで(7)式の適用にあたって、比例定数をどのように定めるかが問題になる。これは実際の対称によって大きく異なってくる。すなわち、懸濁粒子がろ材粒子にどのように接近するか、および、両者の間にどのような付着力・引力が作用するか、によって比例定数の求め方が異なってくるからである。次に典型的な2例について述べる。

1) 物理吸着によって付着・捕捉される場合²⁾

よく凝集した懸濁粒子(例えば、水酸化鉄)は小さいZeta Potentialしか持たないので、この場合電気動力学的作用は無視され、結局、懸濁粒子がろ材内で捕捉される唯一の相互作用は、分子間で作用するLondon-Vander Waals引力だけである。すなわち、懸濁粒子がろ材物質の表面近くにくると、懸濁粒子の構成分子とろ材物質の構成分子との間に引力が作用することによって、懸濁粒子はろ材物質表面を移動し、付着・捕捉される。

そこでHeertjes²⁾らは、懸濁粒子はLondon-Vander Waals 引力と流体によるStokes粘性抵抗力とでつり合った状態にあるとして、微小薄層内に入ってきた懸濁粒子がろ材物質表面に達するまでの最大距離を算出し、この捕捉可能な空隙に存在した粒子のみが捕捉に関与する、と考えて次式を得た。

$$\frac{\partial C}{\partial L} = -K_H \cdot (\epsilon_0 - \sigma) \cdot C \dots (8)$$

$$K_H = K_1 \cdot \frac{(1 - \epsilon_0) \cdot H}{\mu \cdot d_0^3 \cdot U} \dots (9)$$

ここで、HはHamakerの定数、K₁は実験定数、d₀[cm]はろ材物質粒子のろ過開始時粒経である。定速ろ過の場合には、係数K_H[1/cm]は定数となる。このとき(6)と(8)式とから、Cとσについて解くと、それぞれ(10)と(11)式となる。

$$C = \frac{C_0}{1 + \{ \exp(-U \cdot C_0 \cdot K_H \cdot \theta) \} \cdot \{ \exp(K_H \cdot \epsilon_0 \cdot L) - 1 \}} \dots\dots\dots(10)$$

$$\sigma = \frac{\epsilon_0}{1 + \frac{\exp(K_H \cdot \epsilon_0 \cdot L)}{\exp(U \cdot C_0 \cdot E_H \cdot \theta) - 1}} \dots\dots(11)$$

2) 節分け作用・機械的捕捉による場合

①岩崎³⁾は、上水道のろ過速度を増大させたときの
水質変化の調査、研究から、1938年

$$\frac{\partial(U \cdot N)}{\partial L} = -\lambda \cdot U \cdot N \dots\dots\dots(12)$$

という清澄方程式を提出し、この式の比例定数（清澄係数） λ [1/cm]について、捕捉粒子数 σ' [cm³-bed]の増大について付着に有効な表面積は増大すると考え、次の式を提案した。

$$\lambda = \lambda_0 + K_2 \cdot \sigma' \dots\dots \dots(13)$$

ここで、 N [1/cm³-Suspension]は懸濁液の固体粒子濃度 λ_0 [1/cm]はろ過開始後の初期清澄係数、 K_2 [1/cm]は清澄係数増加係数である。岩崎は、 λ_0 と K_2 に関して、ろ過速度 U およびろ材の砂粒子の粒径 d [cm]の実験条件を用いて、半理論的に次式を求めた。

$$\lambda_0 = \frac{K_3}{U^{m_1}} \cdot \left(1 + \frac{K_4}{d}\right), \quad K_2 = \frac{K_5}{U^{m_2}} \cdot \left(1 + \frac{K_6}{d}\right) \dots\dots(14)$$

ここで、 K_3, K_4, K_5, K_6 および m_1, m_2 は実験定数

(2)Ives⁴⁾は、よく知られている観測結果から、次の5つの仮説を提唱している。

1. ろ過開始後初期におけるろ材各層は、一様に、入った懸濁粒子を同一の割合 λ_0 で捕捉する。
2. 捕捉はろ材粒子の表面で行なわれ、単位厚さあたりの有効な表面積が増えるにつれて、捕捉粒子量が增大する。
3. 接触する機会は、懸濁粒子が空隙を移動してきた速度に依存する。すなわち、速度がより一層増大すると、接触の機会は小さくなる。
4. ろ材中の流路がより屈曲してくると、接触の機会は増大する。
5. ろ材粒子に接触した粒子、あるいは、ろ材粒子上に存在する粒子は、そこにとどまる。

Ivesは、(12)式の N を体積基準の濃度 C [cm³-solid/cm³suspension]に書きかえた。

$$\frac{\partial C}{\partial L} = -\lambda \cdot C \dots\dots\dots(15)$$

を用い、以上の仮説に基づいて、清澄係数 λ に関して次式を提案し、実験を行なった。

$$\lambda = \lambda_0 + K_2 \cdot \sigma - \frac{K_7}{\epsilon_0 - \sigma} \cdot \sigma^2 \dots\dots\dots(16)$$

ここで、 K_7 [1/cm]は実験定数である。

③Maroudas⁵⁾らは、次のように仮定した。堆積に有効な表面積はろ過の進行とともに減少するが、単位時間あたりに流線をはずれる粒子数は増大する。したがって堆積を支配する因子、すなわち、ろ材粒子単位表面積あたりの捕捉粒子密度は、一定に保たれるであろう。このような仮定に基づいて次式を提出した。

$$\lambda = K_S \cdot \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_c} \right) \dots\dots\dots(17)$$

ここで、 v [cm/sec]は内部真流速、 v_c [cm/sec]は捕捉不能になったときの限界真流速、 K_S [1/sec]は各々の粒状層と懸濁粒子とに関して一定である。(17)式をみかけの捕捉粒子量 σ_a とその最大値 $\sigma_{a,max}$ とを用いて書きかえると、

$$v = \frac{u}{\epsilon_0 - \sigma_a}, \quad v_c = \frac{u}{\epsilon_0 - \sigma_{a,max}}$$

であるから

$$\lambda = K_S \cdot \left(\frac{\epsilon_0 - \sigma_a}{u} - \frac{\epsilon_0 - \sigma_{a,max}}{u} \right) = K_S \cdot \frac{\sigma_{a,max} - \sigma_a}{u}$$

となり、 $\sigma_a = 0$ のとき

$$\lambda = \lambda_0 = K_S \cdot \frac{\sigma_{a,max}}{u}$$

であるから、結局、(17)式は次式と同じ意味になる。

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \left(1 - \frac{\sigma_a}{\sigma_{a,max}} \right) \dots\dots\dots(18)$$

III) ろ過期間中の圧力損失式

清澄ろ過においては、ろ材層の流れは多くの場合層流であるから、殆んどの研究者が一般化したKozeny-Carman式

$$-\frac{\partial P}{\partial L} = K \cdot S^2 \cdot \frac{\mu}{gc} \cdot u \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \dots\dots\dots(19)$$

を解析の基礎としている。ここで、 P [g/cm²]は懸濁媒体の静圧、 K [-]はKozeny定数、 S' [cm²/cm³]はろ材粒子の比表面積、 gc [(gm·cm/sec²)/g]は重力換算係数である。

実験において、ろ過期間中の圧力損失を求めるときには、適当なる材厚さ ΔL の区間で、捕捉粒子量の σ の増大に伴う圧力損失 ΔP の変化を測定するので、(19)式の左辺 $(-\partial P/\partial L)$ を $(\Delta P/\Delta L)$ とおきかえた(20)式を用いる。

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = K \cdot S^2 \cdot \frac{\mu}{gc} \cdot u \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \dots\dots\dots(20)$$

(20)式を用いる場合、問題となる点は、ろ材層のKとSとが捕捉粒子量の増大に伴って、ろ過開始時の $K=K_0$ および $S=S_0$ と異なってくることをどう考慮するかであろう。

このとき、清澄ろ過においては、解折の簡単化と、長時間のろ過実験の場合を除けば捕捉粒子量 σ は0.05 [cm³-deposit/cm³-bed]以下であることによって、 $K \cdot S^2$ は一定としている。そうすると、定速ろ過の場合(20)式において右辺の

$$K \cdot S^2 \cdot \frac{\mu}{g_c} \cdot u = (\text{一定})$$

となり、圧力損失 ΔP は $\epsilon = \epsilon_0 - \sigma_a$ のみの変化、すなわち、 σ の変化を簡単に関係づけられることになる。

ろ過開始後初期においては、 σ が小さいので、(20)式はさらに簡単になり、圧力損失 ΔP とみかけの捕捉粒子量 σ_a (あるいは σ)とは線型関係になる。すなわち、(20)式は近似的に

$$\frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} = \frac{(1-\epsilon_0)^2}{\epsilon_0^3} + \frac{3+\epsilon_0^2}{\epsilon_0^4} \cdot \sigma_a \dots\dots(21)$$

と展開され、(20)式は(22)式となる。

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = K \cdot S^2 \cdot \frac{\mu}{g_c} \cdot u \cdot \left\{ \frac{(1-\epsilon_0)^2}{\epsilon_0^3} + \frac{3+\epsilon_0^2}{\epsilon_0^4} \cdot \sigma_a \right\} \dots\dots(22)$$

したがって、ろ過開始時におけるろ材層の圧力損失を ΔP_0 とすれば、(22)式は次式となる。

$$\frac{\Delta P}{\Delta L} = \frac{\Delta P_0}{\Delta L} + K \cdot S^2 \cdot \frac{\mu}{g_c} \cdot u \cdot \frac{(3+\epsilon_0^2)}{\epsilon_0^4} \cdot \sigma_a \dots\dots(23)$$

(23)式は、Heertjes²⁾らによって採用され、実験によって証明されている。ただし、Heertjesらは(23)式の代りに、 α [g/cm³]を定数として

$$\Delta P L_0 = (\Delta P L_0)_0 + \alpha \cdot \int_0^{L_0} \sigma \cdot dL \dots\dots(24)$$

と表わし、(24)式の σ の値を(11)式を代入する。その実験結果が図2・3・2である。

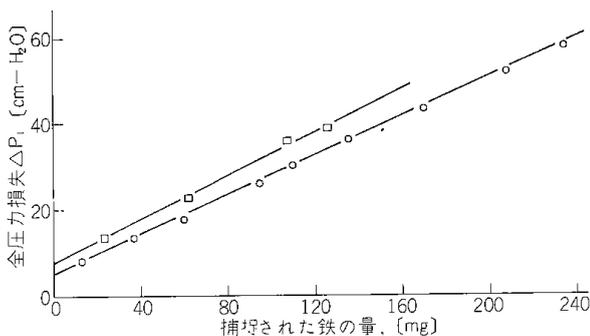


図 2・3・2 ろ材の厚さ L_0 で捕捉された鉄の全質量とそのときの全圧力損失との関係

Mapoudas⁵⁾らは、ろ材層中の空隙の中の流れは層流であるから、部分圧力勾配($-\partial P/\partial L$)はそのときの内部真流 $v=u/s$ に比例するとしている。すなわち、(19)式において

$$K \cdot S^2 \cdot \frac{\mu}{g_c} \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^2} = (\text{一定})$$

と見なせば、ろ過開始時の圧力勾配

$$-\left(\frac{dP}{dL}\right)_0 = K_0 \cdot S_0^2 \cdot \frac{\mu}{g_c} \cdot \frac{(1-\epsilon_0)^2}{\epsilon_0^2} \cdot v_0 \dots\dots(25)$$

となり、(19)式は(25)式を用いて次式のように表わせる。

$$\frac{\partial P}{\partial L} = \left(\frac{dP}{dL}\right)_0 \cdot \frac{v}{v_0} \dots\dots(26)$$

(6)、(15)、(17)および(26)式から計算されるのが

$$\Delta P L_0 = \left(\frac{dP}{dL}\right)_0 \cdot \frac{1}{v_0} \int_0^{L_0} v \cdot dL \dots\dots(27)$$

である。

白戸⁶⁾らはより実際的な式として、定速ろ過の場合、次の(28)式を採用している。すなわち、

$$\begin{cases} \frac{\Delta P_0}{\Delta L} = K_0 \cdot S_0^2 \cdot \frac{\mu_0}{g_c} \cdot u \cdot \frac{(1-\epsilon_0)^2}{\epsilon_0^3} \\ \frac{\Delta P}{\Delta L} = K_0 \cdot S_0^2 \cdot \frac{\mu}{g_c} \cdot u \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \end{cases}$$

より、両辺の比をとった後、 $\epsilon = \epsilon_0 - \sigma_a$ を代入して

$$\frac{\Delta P}{\Delta P_0} \cdot \frac{\mu_0}{\mu} = \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_0 - \sigma_a}\right)^3 \cdot \left(\frac{1-\epsilon_0 + \sigma_a}{1-\epsilon_0}\right)^2 \dots\dots(28)$$

ここで μ_0/μ は、ろ液の温度変化の影響を考慮するために加えた。

参考文献

- 1) T. F. Craft, *J. AWWA*, **58**, 428 (1966).
- 2) P. M. Heertjes, C. F. Leak, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **45**, T138 (1967).
- 3) 岩崎富久, 土木学会誌, **24**, 827, 947 (1938).
- 4) K. J. Ives, *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **43**, T 238 (1965).
- 5) A. Maroudas, P. Eisenklam, *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 875 (1965).
- 6) 白戸紋平, 小林一正, 三輪治敬, 山崎紀元, 化学工学協会第2回秋季大会講演要旨集, 73 (1968), 同第4回秋季大会講演要旨集, 373 (1970).
- 7) 用廃水管理叢書編集委員会, “ろ過(1)清澄ろ過”, 工学図書 (1968).
- 8) 白戸紋平, 小林一正, ケミカルエンジニアリング, **4**, 356 (1971).

2・3・3 新ろ材の開発

ろ過操作を能率よく効果的に達成するためには、それぞれのろ過目的に適したろ過器とろ材の使用が重要であるが、なかでもろ材がろ過、つまり固液分離操作における中心的役割を果たしていることは言うまでもない。したがってろ材の選択と使用法については慎重な考慮が払われねばならないが、一方ろ材そのものの性質として要求されるのはつぎのようなものである。¹⁾

1. 物理的強度が大で寿命が長いこと。
2. 温度、化学薬品などに対する耐久性が大きいこと。
3. 加工が容易であること。
4. 有効径分布がろ過目的に適合するように適当に調整しうること。
5. 安定したろ過速度がえられること。
6. 固体粒子の捕捉能力が大きいこと。
7. 価格が安く容易に入手できること。

以上のような条件に合致するものとして、砂、アンスラサイトなどをはじめとする無機質、有機質および金属質の各種ろ材が知られ、また開発されている。さらにその形状も粒状、板状、布状、筒状など種々である。

水処理関係では、重要な工程である清澄ろ過において、最初のろ過設備以来ろ材として砂が用いられているのは、自然界で土壌をろ層として水が浄化されている現象を模倣したものであると同時に、ろ材として安価であること、どこにでも容易に入手できること、ろ過性能が優れていることなどの理由による。²⁾ 水道用ろ砂については、日本水道協会の規格として水道用ろ砂試験法³⁾にその詳細が制定されているが、これらは主として物理的な性質が殆んどである。ろ過機構として、ろ材の物理的な利用のみでなく、化学的な吸着性能があれば水処理のプロセスとして有効な利用法が考えられる。このような特性をもつ新ろ材の開発というねらいで、道産砂鉄について、ろ過材としての適応性を調べた。

a 砂鉄による金属イオンの吸着⁴⁾¹³⁾¹⁴⁾ (Mn II, Cu II, Pb II, Zn II)

(I) まえがき

砂鉄はすでにガスや有機物などの吸着性が認められており、またろ材としてはその特性を活かした磁性フィルターが利用されている。著者らはこれらのことから金属イオンに関する吸着について実験的に探求してみた。すなわち道産砂鉄を水処理用ろ材として利用する目的で、その基礎的段階として砂鉄に対する金属イオン (Mn II, Cu II, Pb II, Zn II) の吸着能と、その

比較のために他のろ材(ろ過砂、活性炭)についても同様にこれらの金属イオンの吸着能を一部調べてみた。

(II) 試料

砂鉄は道内国産産を細粉して粒度(150~325メッシュ)を用いた。ただしMn IIについては粒度(42~325メッシュ)を用いた。他のろ材についてはろ過砂は茨城県高萩産のものをフルイ分けして粒度(32~150メッシュ)、活性炭は試薬用のもので武田理化学薬品製の粒度(250メッシュ)、以上をそれぞれ使用した。砂鉄のX線回折による鉱物組成、および砂鉄の性状とこの実験に使用した各ろ材の粒度組成を図2・3・3、表2・3・1、表2・3・2に示した。

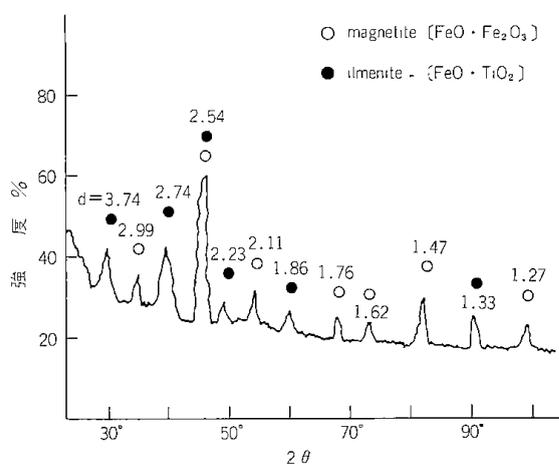


図 2・3・3 X線回折図

表 2・3・1 国産産砂鉄の性状

	Fe	TiO ₂	TiO ₂ /Fe	状態
品位(%)	60.4	8.5	0.14	砂状

表 2・3・2 粒度組成

	比表面積(m ² /g)	粒度(mesh)
砂 鉄	1.102	150 ~ 325
ろ 砂	0.128	32 ~ 150
活 性 炭	536.700	250 ~
砂 鉄	0.90	42 ~ 325

(Mn²⁺のみに使用)

(III) 実験方法

調整した試料一定量(砂鉄、ろ過砂各10g、活性炭1g)を太目の試験管に取りpHを一定に調整した各金属イオンを含む溶液(Mn II $9 \times 10^{-5} \sim 5.4 \times 10^{-4}$ mol/l, Cu II $7.85 \times 10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/l, Pb II $2.41 \times 10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/l, Zn II $7.65 \times 10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/l)を加え、恒温水槽中で一昼夜放置し、吸着平衡に達し

たのち、平衡濃度を MnII についてはホルムアルドオキシム法による比色法、他の金属イオンについては矩形波ポーラロを用いて測定した。したがって溶液内に残存する Mn, Cu, Pb, Zn イオンはすべて2価として取扱った。⁵⁾⁷⁾⁸⁾¹⁰⁾¹²⁾

(IV) 実験結果

各金属イオンの吸着量の測定に先だって、H⁺イオンおよびOH⁻イオンの表面過剰量を測定し砂鉄の Zero point charge (Z.P.C) がどの辺にあるかを推測した。⁵⁾その結果を図2・3・4に示す。この図はpH_{in}とpH_{fin}

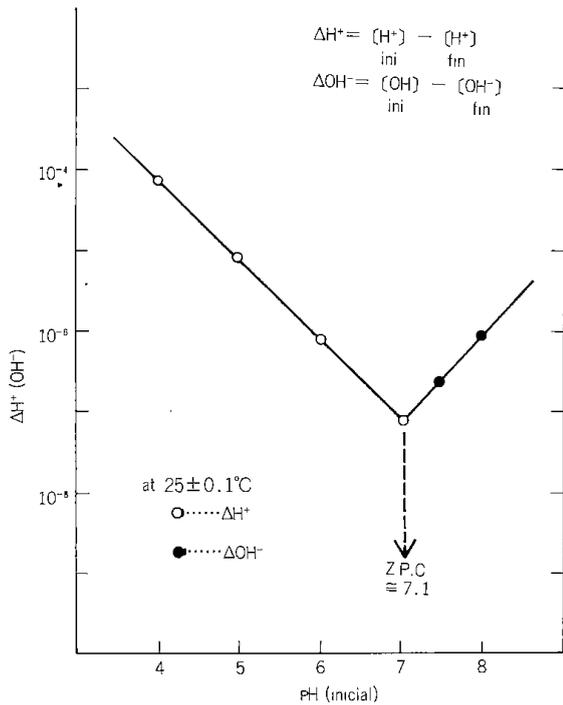


図 2・3・4 H⁺(OH⁻) の 吸 着

を測定し、この差を表面過剰量とする。この値をpH_{in}に対してプロットしその最小値の示す値を砂鉄の見掛けのZ.P.Cとした。この結果からこの値は7.1であることが推測される。またこの図からわかるようにpHが低くなるほどH⁺イオンの表面過剰量も大きくなる。したがって各金属イオンの吸着量は減少するものと予測される。つぎに砂鉄をろ過材として使用する場合にろ過速度が必要となるので、各金属イオンの経時変化を測定した。その結果を図2・3・5, 2・3・6, 2・3・7に示した。MnIIについては定温(25±0.1°C)でpH4~8までと一定pH(7.0)で25~65°Cまでそれぞれ変化させて測定した。CuII, PbII, ZnIIについては参考までにpH6.0で25±0.1°Cについてのみそれぞれ測定した。

測定条件は等温吸着の場合と同様にした。縦軸に各金属イオンの残存濃度、横軸に時間をとり示した。この図から MnII については定温においてpHの増大とと

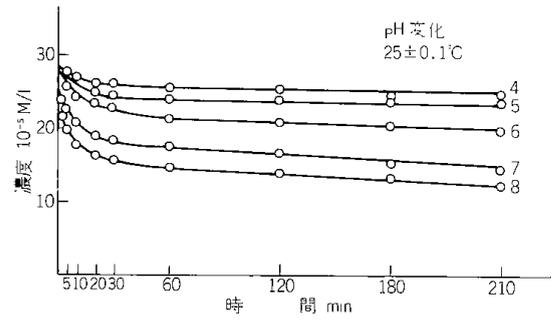


図 2・3・5 経時変化(Mn⁺⁺)

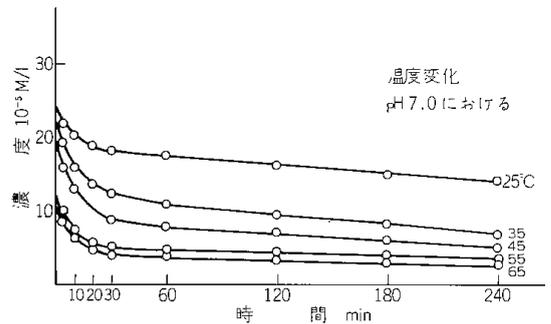


図 2・3・6 経時変化(Mn⁺⁺)

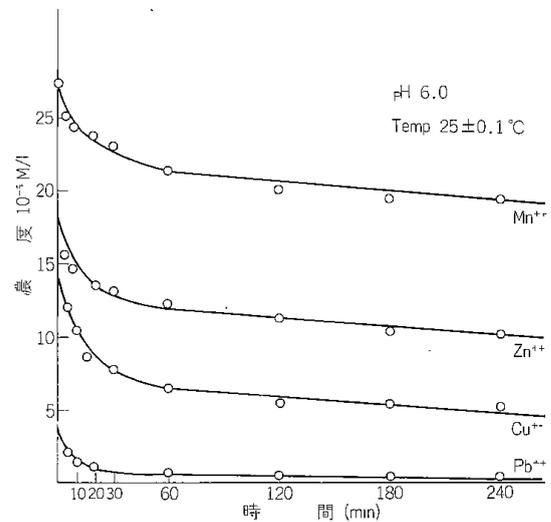


図 2・3・7 経 時 変 化

もに吸着速度は早く、また同一pHにおいて温度の増加とともに吸着速度は同様に早い。CuII, PbII, ZnIIについては同一温度、同一pHで各金属イオンは同一の傾向を示した。いずれの金属イオンも20~30分で90%以上が吸着平衡に達するものと思われる。実用を目的としたので、このpH領域を一応金属イオンの等温吸着量とした。なお器壁の吸着はブランクにより補正した。つぎに各金属イオンの経時変化をpHを変化させて測定した。砂鉄およびろ過砂、活性炭に対する結果を、図

2・3・8~2・3・14に示した。この図は下式のラングミュアの式により計算した。¹¹⁾

$$\frac{x}{m} = \beta \cdot \frac{\alpha[M]}{\alpha[M] + 1}$$

β……最大吸着量
α……吸着係数

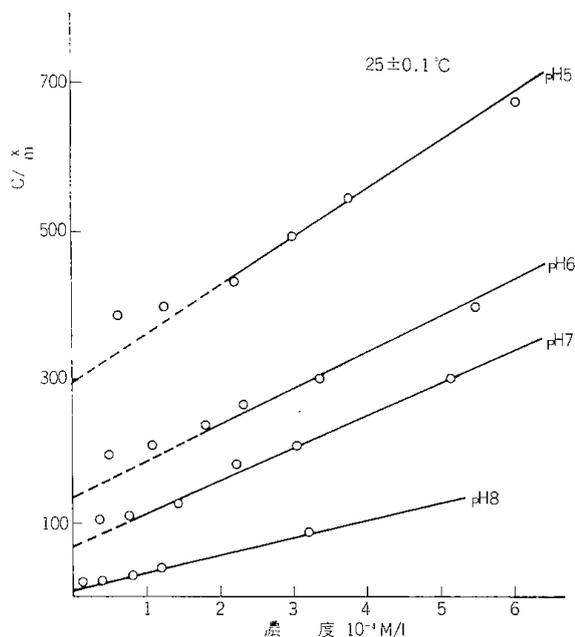


図 2・3・8 Mn²⁺ の等温吸着曲線 (砂鉄)

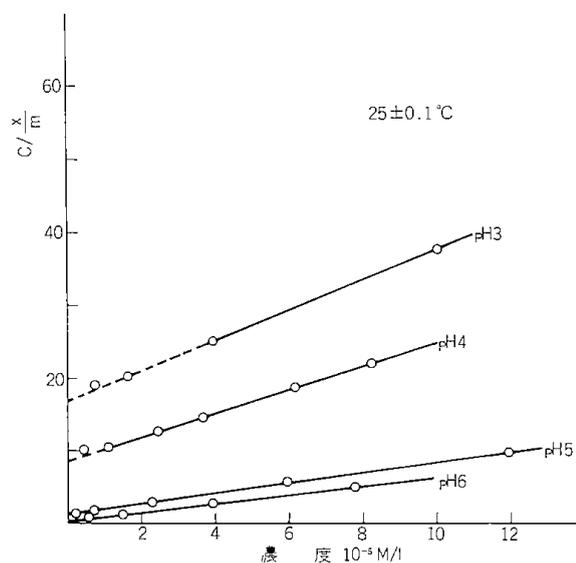


図 2・3・9 Pb²⁺ の等温吸着曲線 (砂鉄)

縦軸に平衡濃度と吸着量の比, 横軸に平衡濃度を示した。この結果はいずれもpHの増加とともにその吸着量は増大している。また等温吸着に従う濃度領域が各pHによって異なっておりpHが小さくなるほど等温式からずれる領域が出てくるが、このずれはいまのところわからない。

等温吸着式が成り立つ領域から各金属イオンの各ろ

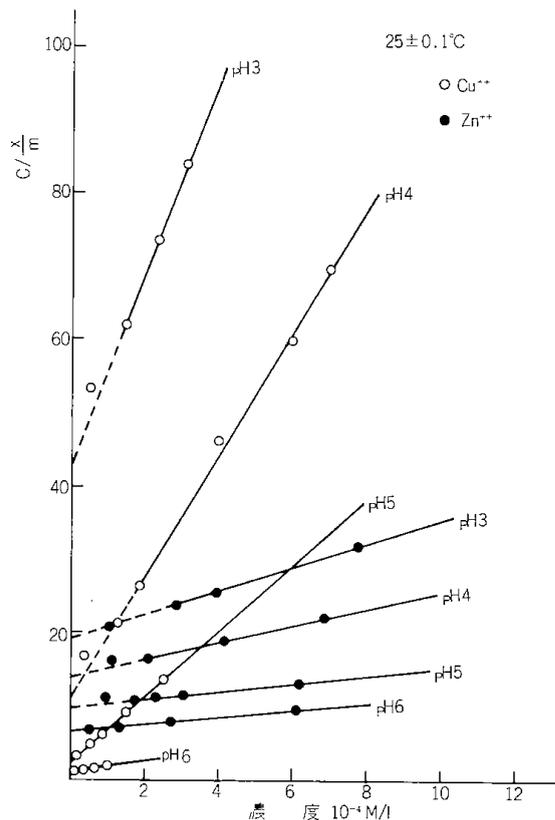


図 2・3・10 Zn²⁺, Cu²⁺ の等温吸着曲線 (砂鉄)

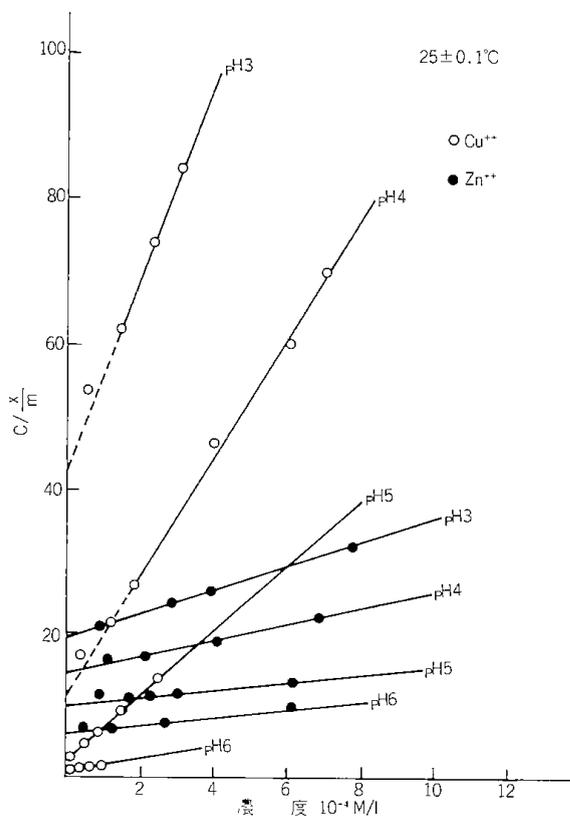


図 2・3・11 Zn²⁺, Cu²⁺ の等温吸着曲線 (河砂)

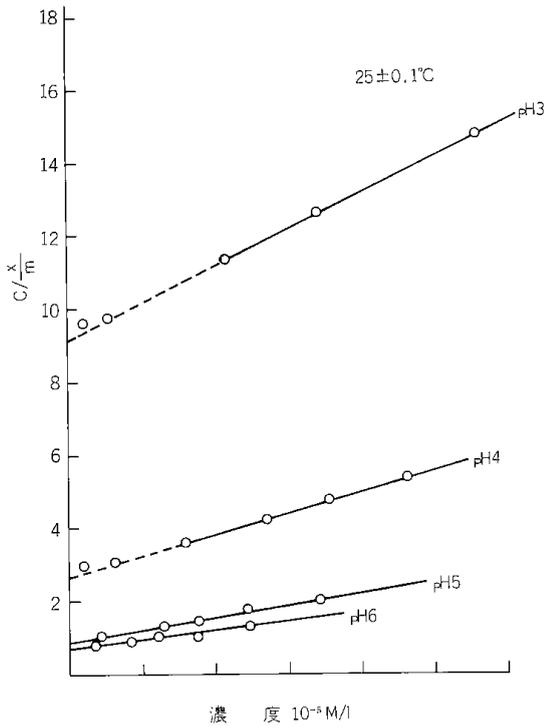


図 2・3・12 Pb⁺⁺ の等温吸着曲線 (河砂)

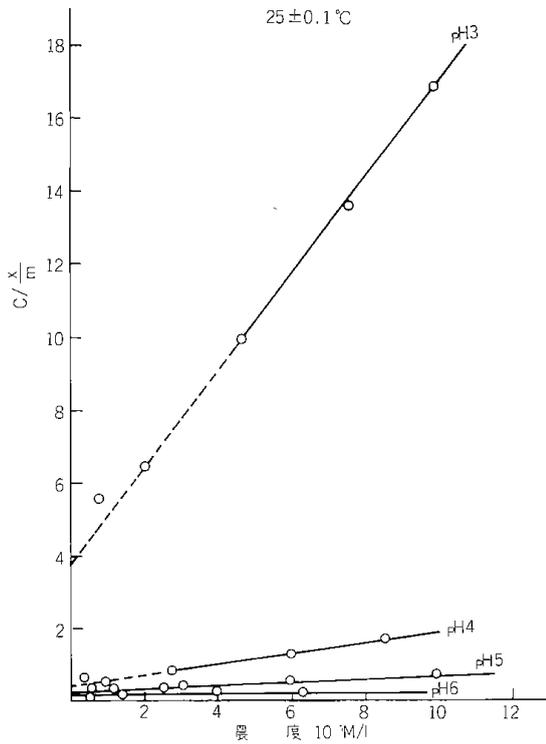


図 2・3・13 Pb⁺⁺ の等温吸着曲線 (活性炭)

材に対する最大吸着量および吸着係数を計算してみた。⁵⁾¹¹⁾ その結果を表 2・3・3~2・3・6 に示した。この結果からいずれの金属イオンも同一ろ材に対して pH の増加と共に増大している。各ろ材に対する同一金属イ

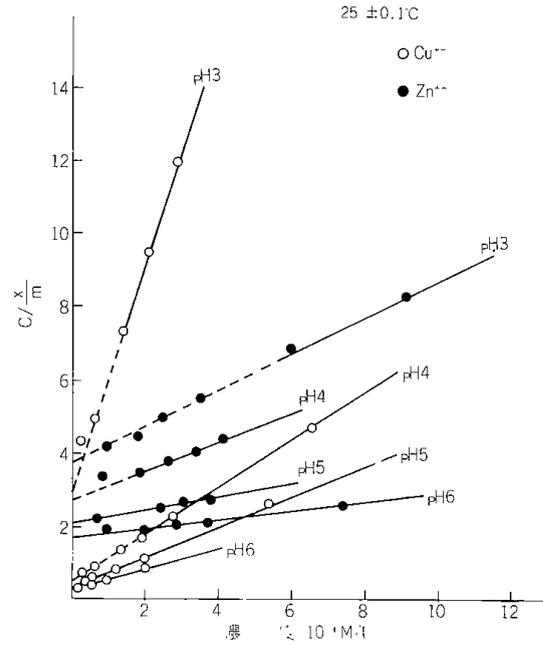


図 2・3・14 Zn⁺⁺, Cu⁺⁺ の等温吸着曲線 (活性炭)

表 2・3・3 最大吸着量および吸着係数 (Mn⁺⁺)
吸着剤……砂鉄

pH	α	β
5	1.56×10^{-6}	2.19×10^{-5}
6	2.01×10^{-6}	3.97×10^{-4}
7	2.28×10^{-6}	1.02×10^{-5}
8	4.26×10^{-6}	2.94×10^{-5}

表 2・3・4 最大吸着量および吸着係数
吸着剤……砂鉄

pH		3	4	5
β	Cu ⁺⁺	7.69×10^{-7}	1.43×10^{-6}	2.50×10^{-6}
	Pb ⁺⁺	4.17×10^{-7}	5.56×10^{-7}	1.25×10^{-6}
	Zn ⁺⁺	6.25×10^{-8}	1.00×10^{-5}	1.43×10^{-5}
α	Cu ⁺⁺	3.05×10^{-4}	6.09×10^{-4}	3.08×10^{-5}
	Pb ⁺⁺	1.46×10^{-5}	2.22×10^{-5}	1.38×10^{-6}
	Zn ⁺⁺	8.16×10^{-3}	6.95×10^{-3}	7.07×10^{-3}

表 2・3・5 最大吸着量および吸着係数
吸着剤……ろ砂

pH		3	4	5
β	Cu ⁺⁺	4.00×10^{-7}	2.00×10^{-6}	2.86×10^{-6}
	Pb ⁺⁺	4.00×10^{-7}	6.67×10^{-7}	1.00×10^{-6}
	Zn ⁺⁺	7.14×10^{-6}	8.33×10^{-6}	2.50×10^{-5}
α	Cu ⁺⁺	3.50×10^{-5}	1.35×10^{-4}	1.27×10^{-4}
	Pb ⁺⁺	5.74×10^{-4}	1.11×10^{-4}	2.22×10^{-5}
	Zn ⁺⁺	5.60×10^{-3}	6.62×10^{-3}	2.37×10^{-3}

表 2・3・6 最大吸着量および吸着係数
吸着剤……活性炭

pH		3	4	5
β	Cu ⁺⁺	3.07×10 ⁻⁶	1.48×10 ⁻⁵	2.44×10 ⁻⁵
	Pb ⁺⁺	7.69×10 ⁻⁷	6.25×10 ⁻⁶	2.50×10 ⁻⁵
	Zn ⁺⁺	2.08×10 ⁻⁵	2.44×10 ⁻⁵	5.00×10 ⁻⁵
α	Cu ⁺⁺	1.31×10 ⁻⁵	2.70×10 ⁻⁵	4.10×10 ⁻⁵
	Pb ⁺⁺	3.42×10 ⁻⁵	4.40×10 ⁻⁵	2.22×10 ⁻⁵
	Zn ⁺⁺	1.32×10 ⁻⁴	1.50×10 ⁻⁴	9.90×10 ⁻⁴

オンを比較してみると砂鉄は他のろ材に対してそれほど大した相異を示さなかったが、ろ過材としての使用については可能であろうと思われる。つぎに各金属イオンの吸着に及ぼす共存するアニオンとカチオンの見掛けの影響について測定してみた。その結果を表2・3・7~2・3・14に示す。実験条件として各金属イオンのpH変化で最も吸着量が多い領域(MnIIについてはpH7, CuII, PbII, ZnIIについてはpH6)を選び定温で砂鉄について行なった。この表は共存するアニオンおよびその濃度における各金属イオンの吸着量を示した。まずアニオンの影響についてみると、10⁻³mol/l附近ではPbIIイオンを除き、いずれもアニオンの濃度の増加につれて減少している。共存アニオンの阻害

表 2・3・7 アニオンの影響

吸着量10⁻⁶ M/l 温度25±0.1℃
[Mn⁺⁺] pH 7.0

対イオン 濃度(M/l)	NaNO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄
1×10 ⁻³	2.32	2.32	2.32
2.5×10 ⁻³	2.84	2.79	2.72
5×10 ⁻³	2.72	2.66	2.56
2.5×10 ⁻²	2.56	2.47	2.36
5×10 ⁻²	2.45	2.36	2.11
2.5×10 ⁻¹	2.36	2.18	1.89

表 2・3・8 アニオンの影響

吸着量10⁻⁶ M/l 温度25±0.1℃
[Cu⁺⁺] pH 6.0

対イオン 濃度(M/l)	NaNO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄
1×10 ⁻³	6.40	6.22	6.01
2.5×10 ⁻³	6.49	6.32	6.15
5×10 ⁻³	6.45	6.31	6.13
2.5×10 ⁻²	6.28	6.13	6.04
5×10 ⁻²	6.18	5.97	5.88
2.5×10 ⁻¹	5.98	5.36	5.25

表 2・3・9 アニオンの影響

吸着量10⁻⁶ M/l 温度25±0.1℃
[Pb⁺⁺] pH 7.0

対イオン 濃度(M/l)	NaNO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄
1×10 ⁻⁴	—	2.35	1.18
2.5×10 ⁻⁴	—	2.34	1.75
5×10 ⁻⁴	—	2.33	1.66
1×10 ⁻³	2.38	—	—
2.5×10 ⁻³	2.41	2.32	1.35
5×10 ⁻³	2.42	2.31	1.32
2.5×10 ⁻²	2.39	2.30	—
5×10 ⁻²	2.35	—	—
2.5×10 ⁻¹	2.26	—	—

表 2・3・10 アニオンの影響

吸着量10⁻⁶ M/l 温度25±0.1℃
[Zn⁺⁺] pH 6.0

対イオン 濃度(M/l)	NaNO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄
1×10 ⁻³	4.70	4.16	4.00
2.5×10 ⁻³	4.80	4.26	4.16
5×10 ⁻³	4.70	4.22	4.06
2.5×10 ⁻²	4.46	3.92	3.60
5×10 ⁻²	4.36	3.76	3.32
2.5×10 ⁻¹	4.02	3.46	2.70

表 2・3・11 カチオンの影響

吸着量10⁻⁶ M/l 温度25±0.1℃
[Mn⁺⁺] pH 7.0

対イオン 濃度(M/l)	NaNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂
2.5×10 ⁻³	2.48	2.27	1.84
5×10 ⁻³	2.72	2.18	1.67
2.5×10 ⁻²	2.56	1.89	1.28
5×10 ⁻²	2.45	1.57	1.10
2.5×10 ⁻¹	2.36	1.28	0.58

表 2・3・12 カチオンの影響

吸着量10⁻⁶ M/l 温度25±0.1℃
[Cu⁺⁺] pH 6.0

対イオン 濃度(M/l)	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂
1×10 ⁻³	6.24	6.28	6.34
2.5×10 ⁻³	6.33	6.35	6.10
5×10 ⁻³	6.34	6.33	5.92
2.5×10 ⁻²	6.14	6.06	5.50
5×10 ⁻²	5.95	5.70	5.31
2.5×10 ⁻¹	5.35	—	—

表 2・3・13 カチイオンの影響

吸着量 10^{-6} M/l. 温度 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$
pH 6.0
[Pb⁺⁺]

対イオン 濃度(M/l)	NaNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂
1×10^{-3}	2.39	2.35	2.49
2.5×10^{-3}	2.41	2.40	2.48
5×10^{-3}	2.40	2.39	2.39
2.5×10^{-2}	2.36	2.35	2.29
5×10^{-2}	2.33	2.32	2.25
2.5×10^{-1}	2.26	2.21	—

表 2・3・14 カチイオンの影響

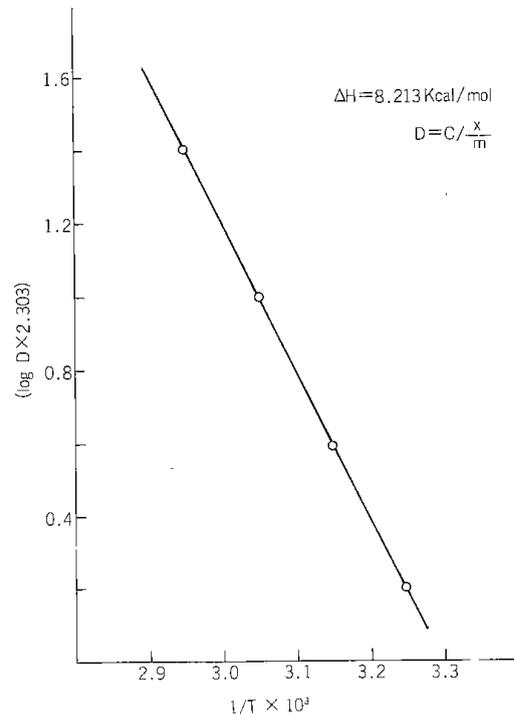
吸着量 10^{-6} M/l 温度 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$
pH 6.0
[Zn⁺⁺]

対イオン 濃度(M/l)	NaCl	MgCl ₂	CaCl ₂
1×10^{-3}	4.20	4.26	4.42
2.5×10^{-3}	4.30	4.40	4.14
5×10^{-3}	4.24	4.34	3.92
2.5×10^{-2}	3.92	3.88	3.42
5×10^{-2}	3.78	3.66	3.22
2.5×10^{-1}	3.44	3.06	2.66

は $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{NO}_3$ である。カチオンの影響についてみると各金属イオンに対する共存カチオンのうちCa⁺⁺イオンのみ濃度の増加とともに減少しているが、他のカチオンの阻害はCa⁺⁺ > Mg⁺⁺ > Na⁺である。アニオン共存の場合、 10^{-3} mol/l 附近で急速に吸着量の増大することの考家はE.Herczynskaらの金属酸化物に対するH⁺イオンの吸着について共存するアニオンおよびカチオンの影響を考察したラングミュアの修正式を報告しており、これを参考にした。

$$m\text{He}^+ = \text{KH} + \frac{\alpha_1 m\text{Hs}^+}{1 + m\text{Hs}^+ + \alpha_3 m\text{Cs}^+} \cdot \frac{\alpha_2 m\text{Bs}^-}{1 + \alpha_2 m\text{Bs}^-}$$

すなわちH⁺イオンの吸着量は共存するカチオンの量に反比例し、また共存するアニオンの吸着量に比例するので同式のH⁺イオンの代わりに金属イオンを置き換えてみると 10^{-3} mol/l 附近の領域で共存するアニオン濃度の増加による金属イオンの吸着量の急速な増加は一応うなづけるが、さらにアニオン濃度の増加による吸着量の阻害はこの時のカチオンの影響かアニオンのなんらかの影響か、いまのところ定量的な説明ができない。つぎに参考までにMnIIイオンの吸着熱をpH7において分配係数の温度変化から計算してみた。この結果を図2・3・15に示す。これはpHにおけるMnIIイオンの中間生成物の生成量が無視できるとい

図 2・3・15 pH 7 に於ける Mn⁺⁺の吸着熱

う仮定で行なった⁶⁾⁷⁾この場合、アニオンとしてNO₃イオン、カチオンとしてNa⁺イオン、イオン強度として 10^{-3} mol/l で測定した。したがってアニオンおよびカチオンの吸着熱が内ぞうされているので、正確ではないが一応8,130 cal/mol⁹⁾であった。

(V) 考 察

道産砂鉄をろ材として使用する目的で、その基礎実験として金属イオンの吸着を行なった結果、次の事が知られた。1.砂鉄はX線回折の結果、マグネタクトを主成分とし、イルメナイトを少量含むものである。2.砂鉄のZ, P, C, は7.1で7より低いところでは、砂鉄表面に+の電荷を有している。3.砂鉄、ろ砂、活性炭などを水溶液に侵漬し一昼夜放置したところ、いずれもpHは増大した。これはろ材表面にH⁺イオンが吸着したものであると思われる。したがって各金属イオンの吸着量はpHに依存し、H⁺イオンの増大とともに増加した。これらから各ろ材に対する金属イオンの吸着はH⁺イオンとの共吸着であると類推される。4.各金属イオンの吸着型式はラングミュア型の単分子膜吸着で、pHが高くなるほどラングミュア型が成りたつ領域は低濃度へ移行した。また各ろ材に対する吸着量の比較については、砂鉄はそれほどすぐれた値を示さなかったが一応ろ材としての使用は可能と思われる。5.共存するアニオン、カチオンによる各金属イオンについて、その阻害する各アニオンおよびカチオンは同一の傾向を示した。

その上アンモニア、鉄、マンガンなどの溶解性物質や臭気などまで非常によく除ける。4. 緩速ろ過法はまた管理が容易で特別な技術を必要としないという利点がある。しかし反面、1. 広い土地と多くの人手とを必要とするので、用地の取得がむずかしい大都市や、覆いを必要とする寒冷地には向かないし、2. 人手の足りない地方でも採用し難いであろう。3. また高濁度に弱いのも一つの欠点で、平常時の濁度が10度以下でなければ無理である。4. 一方、本法は軽度の汚染に対しては強大な浄化力を発揮するが、汚染がある限度を越すと全く浄化機能を失ってしまうのも大きな欠点である。要するに処理できる水質範囲が急速ろ過法に比べて非常にせまい。

(II) 急速砂ろ過法

本ろ過法は120~200 m/dというはやい速度で砂ろ過する方法であるが主として薬品の力を借りて浄化する。すなわち凝集剤を用いてまず凝集沈殿処理し浮遊物の約90%を除去したのち残りを砂ろ過にかけて除く方法である。

ししたがって本法は、1. 原水の濁度や色度が高くても浄化できるし、2. 鉄・マンガンや藻類を多量に含む場合も有利である。3. ろ過面積が小さくて足りるからろ過池を作るコンクリートやろ材が少なくすむ。また用地面積が小さいということは寒地で覆いを施す場合、とくに有利となる。4. また急速ろ過ではろ層の洗浄が機械的にやれるから、人手を要せず短時間で終るし、さらにオートメーション化ができるということも大きな魅力となっている。しかし反面、1. 浄水機能は前処理如何によって決るので安全性が小さくかつ、2. 操作管理に熟練を要すること、3. ろ水の水質が緩速ろ過法に比べて劣ること、4. アンモニアの酸化や臭気の除去能力は全くないこと、および、5. 薬品費動力費などの経常費が必要であることなどの欠点がある。

(III) 重力式と圧力式の優劣

急速ろ過法は重力式と圧力式に大別できるが、両者の間につきのような長所短所がある。まず重力式というのは水道で最も広く用いられている開放型のろ過池であるが、1. ろ層の状態や洗浄の様子を監視するのに都合がよいこと、2. 水面を一定に保って(一定水圧で)ろ過するので圧力変動がないなどの長所がある。一方圧力式は工場などに多く用いられている筒型ろ過機で、横型とタテ型とがある。いずれにしても1. 水頭圧が大きくとれるので多量の水をろ過することができること、2. 設置が簡単で工期が短くてすむこと、一般に沈殿池をはぶき凝集剤はろ過機の入口で注入するので

工場内などのようにせまい所に向くなどの利点ある。もっとも高濁度の水を処理するときはやはり凝集沈殿池が必要であり、いくら水頭があってもろ水ににごりができるようになればろ過はつづけられない。

(IV) 助剤ろ過法

本法は多孔質ろ材の上にケイ藻土、バーライト、セルロース、カーボン、樹脂などのいわゆるろ過助剤の薄膜を作つてろ過する方法で、用水の要求水質によつてろ過助剤を使いわけける。一方、ろ材にもろ綱、ろ布、フェルト、粘土やケイ藻土あるいは金属粉を円筒状に焼き固めたもの、金属やプラスチック棒に針金を巻きつけたろ材などいろいろあって、その特性利害もさまざまである。しかし助剤ろ過の共通した長所としては1. ろ過面積が立体的(円筒や葉状)にとれるので非常にコンパクトにできること。2. 低濁度以外(30度くらいまで)は前処理を行なわないので沈殿池をはぶくことができる。3. コロイド粒子や細菌類までほとんど完全に除去できる。しかし高濁度水の処理や大規模の水道、工業用水には向かない。

(V) 直接ろ過法

これは特殊ろ材を用いて直接ろ過する方法であるが、文字通り特殊な目的に応ずるろ過法であるから共通した特性はない。すなわち綱または布によるろ過はプランクトンなどの浮遊物を除くのに有利であるが、粘土や細菌は除けない。多孔質の固定ろ材によるろ過は微細なものがとれるがつまったら回復が悪い。一方ろ紙型ろ材によるろ過は通常再生はきかず使い捨てである。

(VI) イオン交換ろ過法(省略する)

(VII) 吸着ろ過法(省略する)

c ろ過方式の選定

ろ過方式の選定は用水計画の一環として検討すべきであるが、その際考慮すべき重要項目をあげるとつぎの通りである。

- 1 原水の水質。
- 2 用水の使用目的または浄水目標。
- 3 立地条件、ことに用地の取得。
- 4 経済的条件、つまり建設費・維持費など。
- 5 操作管理の難易と従事者の技術水準。
- 6 機能の安全性。
- 7 将来計画。

参考文献

- 1) 用廃水管理叢書編集委員会，“ろ過(1)澄清ろ過”，工学図書(1968)，P.34.

2・3・5 急速ろ過法¹⁾

a 急速ろ過法の歴史

本法はアメリカで開発され、普及発達したもので別名をアメリカ式ともいわれる。最初アメリカでもヨーロッパにならって緩速ろ過法を建設したが、原水の色度・濁度が水質的に向かなかつたためにしばしば失敗したこと、大面積や人力を要する点がきらわれて普及しなかった。たまたま Sommerville において急速ろ過に予備処理として薬品沈殿を試みたところ高濁水に対しても良質のろ過水が得られることがわかり(1855)大いに注目を集めた。

その後、幾多の貴重な実験研究を経て基礎が確立されるとともに広く普及をみるようになり、やがてヨーロッパにも逆輸入されるに至った。²⁾

わが国では明治41年(1908)京都市ではじめて採用され、その後2、3の大都市でも用いられたが近年まで余り普及しなかった。ところが第2次大戦を境として規模の大小を問わず急速ろ過法を採用するようになった。これは急速ろ過法の特徴が時代の要求にマッチしたためであろう。ここ数年間におけるろ過の基礎的研究は目ざましく、新方式または新型式の装置も開発され急速ろ過法の全盛時代を迎えようとしている。

b 急速ろ過法の特性

急速ろ過の浄化機構に関する研究は今まで非常に沢山あるが、それらの結論は必ずしも一致していないのが現状である。そこで急速ろ過の特性を解説する。

(I) 凝集処理と急速ろ過効果

急速ろ過法は緩速ろ過法の30~50倍という速度でろ過するのであるから浮遊物の阻止が緩速ろ過の場合より遙かにむづかしくなることは容易に想像できる。急速ろ過用砂を用いて薬品処理をしない水をろ過してみると表2・3・16のように原水濁度の約半分はろ過水にでてしまう(除去率約50%)ことがわかる。³⁾すなわちAろ過筒には実施池で3ヶ年使用した砂(有効径0.55mm均等係数1.44)をそれぞれ60cmつめ、相模湖系原水(濁度7.3度、水温19°C)を120m/dの速さでろ過したものである。結果はろ砂の新旧によっても若干の差はあるが原水をそのまま急速ろ過したのでは濁度は十分とれないことを示している。

(II) 人工ろ過膜と篩作用

急速ろ過において除濁効果を発揮するためには、是非とも凝集処理が必要であることがわかったが、この理由として従来の人工ろ過膜説が信じられていた。すなわちフロックの一部が砂層表面に蓄積して強じんで

表 2・3・16 凝集処理をしない水のろ過効果³⁾

ろ過時間(分)	ろ水濁度(度)	
	Aろ過筒	Bろ過筒
5	3.8	4.0
10	4.2	2.2
15	3.8	2.2
20	4.6	3.8
25	3.8	3.2
30	3.0	3.0
40	4.0	2.4
50	4.2	3.0
60	4.2	4.2
平均除去率(%)	47.4	57.6
備考	原水濁度 水温	7.3度 19.0°C

緻密な一種のろ過膜を形成し、これが篩作用によって微細なフロックや懸濁粒子が除去されるということである(緩速ろ過池に自然発生する自然ろ過膜に対して人工ろ過膜と名付けたもの)。急速ろ過池の砂層表面にフロックが蓄積しており、ろ過時間とともに増加していくことも認められている。これらは主として篩作用による抑留であることも事実である。その後人工ろ過膜の篩作用で説明のできない現象があることが次第に判ってきた。

1) プレコートの効果

人工ろ過膜が浮遊物を除去するものであれば、あらかじめフロックをプレコートして人工ろ過膜を作っておけば、プレコートしないろ過槽に比べて一段とすぐれたろ過効果が得られる筈である。ところが実験してみるとプレコートしてもしなくても濁度除去率はほとんど変わらないことが佐藤⁴⁾と岩井⁵⁾の実験で報告されている。これらの事実から、人工ろ過膜の働きはろ過機能の本質とはあまり関係がないことを知る。

2) 洗浄直後のろ過濁度

ろ層を洗浄したのちろ過を再開した直後は人工ろ過膜はできない筈であるから濁度は高い値を示さなければならないが、実際池で観測するところ水は最初から清澄で濁度上昇はほとんど認められない。もっとも当初一時的に濁る(2度以内)ことがあるが、これは流向や流速の急変によるショックのためで、末ろ水の濁りがろ層を通り抜けてきたものではない。なぜなら逆洗に用いた水が全部置換するには、ろ過の構造やろ速によっても異なるが普通10~20分を要するし、事実洗浄直後にみられる濁ったろ水には残留塩素が検出され逆

洗に用いた水道水であることが証明された（東京都玉川浄水場で特にこの関係をみるために実験が行なわれた）。これらのことから人工ろ過膜では除濁機能は説明できないことは明らかである。

3) 浮遊粒子の除去率

ろ過の前後における浮遊粒子の粒度組成を東京都村山浄水場で測定した結果(Coulter Counterによる), 沈殿による除去は各粒度ともほぼ同じような割合で除去されるがろ過によって除かれる割合は小形粒子の方がはるかに大きいことがわかった。このような事実も篩作用説では説明できない。

4) ろ層内の除濁能力

ろ層内に多量の汚泥が存在することから容易に判るが, さらにろ層内の水を深度別にとって, それらの濁度をはかればろ層内の濁度除去能力が測定できる。この方法で調べた結果によると, 最初は表層で除去されるが, やがてその除去能力が失われると中層がこれに代り, さらにろ過をつづけると次第に下層に移ることが判っている³⁾。

つまり, ろ過は表層だけで行なうのではなく, ろ層全体で行なわれるもので全層のろ過機能が衰えてくるとここで濁りの漏出つまりブリークスルーが起る。人工ろ過膜が主役だという考えは, このような事実からも否定されなければならない。

(iii) ろ過機構に関する学説

以上のように急速ろ過のろ過機構, ことにろ材間のろ過機構は従来の人工ろ過膜説では説明出来ないことがわかったが, それでは現在ほどのように考えられているであろうか。いま水中の懸濁粒子が除かれる場合を考察すると2段階があることがわかる。その1つはろ層内の層流に乗って流れる粒子が, どのようにしてろ材表面に近づくか, 他の1つはろ材表面に近づくまたは到達した粒子がどのような力によって抑留されるかという点である。

前者についてはブラウン運動, 重力による沈殿, 慣性衝突および流体力学的な作用であり, 後者は吸着または付着力としては動電学的効果(ゼータ電位), Van der Waals の力, 水和作用, 相互吸着などが考えられる。これらについては清澄ろ過理論に述べたので, 実際面からみて特に重要な原理を述べる。

1) 2次粒子化の必要性

急速ろ過においては凝集処理を行なわないとろ過効果は発揮されない。この点を重視して, 岩井⁵⁾は急速ろ過機能は天然の一次粒子が薬品処理によって二次粒

子に変化することによって達成すると主張し実証した。結論として浮遊物を二次浮遊物化することが重要で, 沈殿池はろ過池の負担を軽くするもので浄化機能を本質的に増長しないとした。ただし二次浮遊物の性状およびなぜ二次粒子化されると除去されるかについての説明はない。

2) ゼータ電位とろ過機能

新しい砂の表面は水中でマイナスの電位(ゼータ電圧)をもっておりpHによって大きく変化する⁶⁾。また天然水中の粘土粒子, 細菌, 藻類なども同じマイナスの電位をもっていることは多くの人々によって確かめられている。したがって, これらの粒子が砂粒表面に接近した場合, 電氣的に反発して付着を妨げる。事実, 塩化第二鉄フロックのゼータ電位を変化させてろ過してみると, 電位がマイナス側に行くに従ってろ過が困難になることが実証されている⁶⁾。だから何らかの方法でフロックの符号を逆転させる必要がある。硫酸ばん土や鉄塩で凝集処理を行なえばゼータ電位はほとんど0に近くなることは知られているが,⁷⁾⁸⁾ 一方砂粒表面もアルミニウム, 鉄の水酸化物でコーティングされれば, 符号がプラスに逆転して細菌, 微粒子を吸着除去できるようになることも推定される。すなわち凝集処理するろ過機能が発揮できる理由の一つはゼータ電位の中和が反転ということが考えられる。したがってろ過池に流入するフロックは人工ろ過膜を作るほど多量に必要でなく, ろ材表面のコーティングするだけで良いことになる。このように考えると, 逆洗後ろ過開始時には水質の劣化が起るはずであり, このことは多くの模型実験で実証⁹⁾されているが, 長年使用した実際池では初期悪化がほとんど起きない。これはろ層が熟成したためで, 砂は赤褐~黒褐色を呈し粘質性の物質でコーティングされている。これらは逆洗してもなかなか離れず, 逆洗直後でも十分ろ過機能を発揮するものと考えられる。

3) ろ過機構と凝集処理機構の類似性

凝集は懸濁液に凝集剤を注入すると, 主としてゼータ電位の中和による凝結が起り, 次に機械的混和に基づく微細フロックの衝突によるフロックの生長つまり凝集が起る。高分子凝集剤を用いた場合は架橋作用が主となると考えられている¹⁰⁾。急速ろ過における砂層間のフロック抑留は上記と同じ現象であるという考え方があつた。つまりろ材間の流れは曲りくねっている上に流線は集合, 放散の連続であり, 一種の混和プロセスと見なすことができる。そこで, 砂粒表面または

付着しているフロックの上に別のフロックが付着するのは丁度フロック形成池でフロックの衝突合して生長するのと同じだという考え方である。したがって除去効率は薬品処理条件によって左右されることになる。これらについてMiller¹¹⁾は硫酸ばん土処理した水のpHをいろいろ変えてろ過し、水中に漏出したアルミニウム量を調べている。この場合pH7附近が最もよく除去されている。また同様にpH7附近で凝集剤注入率の方が除去率がよい傾向を示している。また高分子凝集剤を注入するとろ過機能が著るしく向上することは広く認められている。¹²⁾この事実はろ過と凝集の機構が類似していることを示すものと考えられている。つまりろ過機構の中にも凝集現象にみられる水和や架橋作用のような化学結合力が働いているであろうというのである。このような理論に立てばフロック形成や沈殿を行わずに、いきなりろ過池の入口で凝集剤を注入してもろ過機能には支障はないことになる。このような処理方法がソ連やアメリカで実用化され広く用いられようとしている。⁹⁾¹²⁾

4) ろ過現象の数式化

ろ過実験の結果にもとづいて、その数式化が多くの研究者によって試みられている¹³⁾が、その内容は非常に違っている。これはろ過時間の経過に伴い、ろ水の濃度がどのように変るかを、岩崎¹⁵⁾ Stein,¹⁴⁾ Mints,¹⁶⁾ Shekhtnan,¹⁷⁾ Mackrle,¹⁸⁾ Ives⁹⁾等が数式化しているが、研究者により見方がそれぞれ異なっている。その理由は式を立てる根拠となつたろ過実験の条件がそれぞれ異なるため、したがって、実際池にはそのまま当てはまらないことを留意しなければならない。最近ろ過式の一般化を計る研究がDeb¹⁹⁾²⁰⁾によって行なわれている。

参 考 文 献

- 1) 用廃水管理叢書編集委員会, “ろ過(1)清澄ろ過”, 工学図書(1968), P.67.
- 2) M. N. Baker, “Quest for pure water”, New York, P. 527.
- 3) 赤沢 寛, 工業用水, No.40, 20 (1962).
- 4) 佐藤敦久, 第15回全国水道研究発表会講演集, (1964), P.164.
- 5) 岩井四郎, 水道協会誌, No.203, 14 (1951).
- 6) C. R. O'Melia, et al., *J. AWWA*, **56**, 1326 (1964).
- 7) T. M. Riddick, *ibid.*, **53**, 1007 (1961).
- 8) A. P. Black, et al., *ibid.*, **53**, 589 (1961).
- 9) K. J. Ives, *ibid.*, **56**, 1226 (1964).
- 10) 後藤克己, 四ッ柳隆夫, “凝集沈殿”, 工学図書(1966), P.4.
- 11) D. G. Miller, *Proc. Soc. Water Treat. and Exam.*, **16**, 192 (1967).
- 12) W. R. Conley, et al., *Water and Sew. Works* (1961).
- 13) D. M. Mints, 7th Int. Water Supp. Cong. Special Subj., 10 (1966).
- 14) P. C. Stein, “A Study of the Theory of Rapid Filtration of Water Through Sand”, “Sc. D. thesis, presented to the M. I. T.” (1940).
- 15) 岩崎, *J. AWWA*, **29**, 1591 (1937).
- 16) Mints. *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, Vol. 78, No.2 (1951).
- 17) Spekhtman, Ornatskii, Sergeev, “Investigation of the Process of Clogging of Sand”, “University of Moscow (1955).
- 18) V. Mackrle, S. Mackrle, *ASCE*, Vol.87, No.SA5, 17, (1966).
- 19) A. K. Deb, *ibid.*, Vol.95, No.SA 3, 399 (1969).
- 20) A. K. Deb, *ibid.*, Vol.96, No.SA 2, 199 (1970).

2・3・6 ろ層内凝集現象

一般に急速ろ過システムの場合,¹⁾凝集は次の2つの段階に分かれて行なわれている。第1段階は容量凝集で、凝集が凝集粒子造成室および沈殿槽で沈殿する水の自由容量中で行なわれる状態であり、第2段階は接触凝集で、ろ層中における粒子間の接触によって行なわれる状態である。ろ過には、凝集粒子造成室と沈殿槽に長時間、水が滞留しているにもかかわらず大型のフロック粒子に成長しなかった細かい凝集粒子かまたはコロイド粒子が流入してくる。これらは、ろ過層を通過する比較的短時間の間に粒状層における粒子の接触凝集およびろ過作用によって清澄化される。したがって粒状層中の凝集プロセスは、普通の条件の場合よりはるかに早くしかも完全である。これは一方では、凝集体負荷物流入が維持管理上、ろ過層の早期閉塞ということで問題となり、前処理の適切化が認識されて、研究の対象は主に前処理に向けられてきた。

前節から急速ろ過のろ過機能について、理論的に考慮すると、凝集機構とろ過機構は類似性があるといわれており、またろ層にも除濁能力が存在することが認められている。C.V. Smith, S.J. Medlar²⁾らはろ過は凝集処理の延長であり、ろ層外で凝集しないものをろ層内でろ材を媒体として、凝集が起りやすくなると述べている。これらから急速ろ過システムの一変法として、沈殿処理を除き凝集とろ過処理をろ過層で同時に処理させることが考えられる。すなわち、ろ層全体

を有効に活用させること(一般に表層部の閉塞が多く、ろ過効率が悪いので全層による閉塞を起させる)。処理方式の簡略化による経済性(建設費・維持費)。操作管理の軽減等である。このためには、溢流フロックおよび接触凝集のろ過特性(損失水頭、表層部損失水頭比、ろ過能力等)に与える影響を調べ、ろ層内凝集現象を定性的に知る必要がある。

a 溢流フロックのろ過特性に与える影響³⁾¹³⁾

(I) まえがき

急速ろ過システムにおける前段処理よりキヤリオーバする凝集体の負荷は、急速ろ過装置のろ過効率に種々の影響を与える。これらの影響因子には、ろ層内の材質、構成、粒子の形状、層厚等のろ層特性の他にフロックの物理化学的性質等が考えられる。これらに関する研究としては、同一種目のフロックに対して砂単層方式を用い接触ろ過機構の解明を試みた下津¹⁾らの報告があり、またR.Leviel^{4)~6)}らは砂単層および砂とアンストライト多層方式を用いたろ層内においてフロック強度がろ過特性に与える影響について実験的考察を行なっているが、フロックの物理化学的性質とろ過特性に関する報告は少ない。筆者はこれらのろ層内現象(特にフロックの物理化学的性質)について、今回はR.Levielらが提唱したフロック強度を表わす尺度の凝集係数Kを用い、それが材質の種類によってどのような影響を与えるか、またK値がフロック強度を表わす代表因子として適当かどうかを調べる目的で、砂および砂鉄の単層方式を用い溢流フロックについての実験を行なった。これらについては、ろ層内のフロックの挙動をろ過特性に与える影響として、定性的に表現しろ層内の凝集現象を考察した。

(II) 実験条件および実験方法

1) フロックの調整

本実験では濁度成分にマンガンイオン(Mn II)3ppmと過マンガン酸カリウム(KMnO₄)5ppmより生成した2酸化マンガン(MnO₂)の懸濁液を使用した。凝集剤としては硫酸アルミニウムを用い、添加量10, 20, 30, 40ppmをおのおの変えて使用した。pHの調整は水酸化ナトリウム(NaOH)を用い6.8でフロックを生成させた。他の凝集剤は使用しなかった。フロックの性状比較値としてスラッジの凝集係数K値を決める膨張試験を行ない、図2・3・16に示すようにその値(K=1.18~0.95)を用いた。

ただし、Kは $U=K(E-1)$ 、Uは上昇流速m/hr、Eは膨張率である。かくはん速度は急速かくはん 150

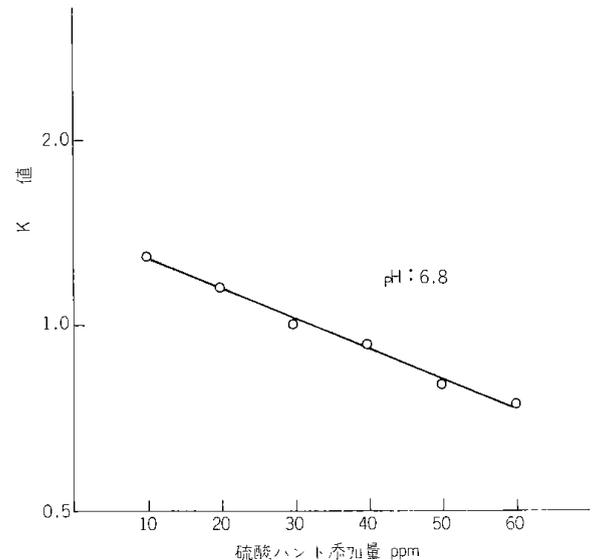


図 2・3・16 K 値 曲 線

rpm, 時間は5分間, 緩速かくはんは30rpm, 時間は15分間である。フロックの越流条件は滞留時間をろ速によりそれぞれ14分(120m/d), 9分(180m/d), 7分(240m/d)とした。

2) 実験構成ろ層

ろ材としては茨城県高萩産ろ過砂と道内砂原産粗精鉱の砂鉄を人為的にふるい分けし、粒度特性を急速ろ過砂の範囲内に押えほぼ一定としたものを使用した。その性状は表2・3・17に示した。

表 2・3・17 濾材の性状

	砂	砂鉄*
均等係数	1.59	1.61
有効径(mm)	0.49	0.36
空隙率(%)	43.5	43.3
真比重	2.62	3.44
ろ層厚(cm)	72.0	72.0

* 砂鉄の着磁品位wt%は95.0

3) 実験方法

図2・3・17に示すような小型実験装置を組み、原水は1m³貯水槽に水道水をため濁度成分を混入して作成した。次にポンプで上部急速かくはん槽へ送水し余剰水は還元した。緩速かくはん槽へはビニールパイプで下部より連結し水位を一定にした。フロックの生成後、上部吐出口より溢流させろ過筒へ導入し定速ろ過操作(120, 180, 240m/d)を行ない、ろ過時間の経過とともにろ層各部の損失水頭、ろ過水の濁度等を測定した。

(III) 実験結果および考察

1) 初期損失水頭値

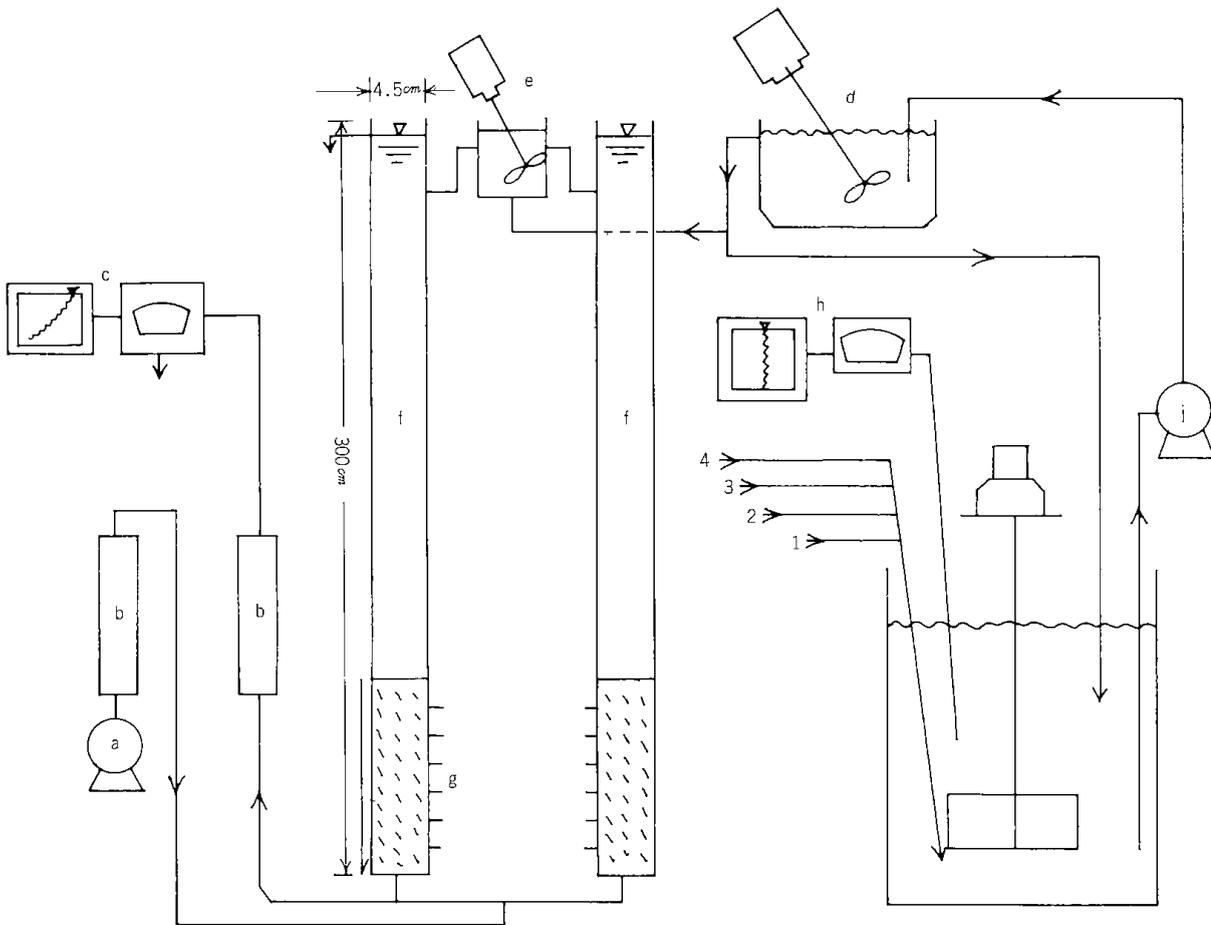


図 2-3-17 実験装置のフローシート

- | | | |
|--------------|---------------|--------------------------|
| 1. マンガン | 2. 過マンガン | |
| 2. 硫酸バンド | 4. 苛性ソーダ | |
| a 逆洗用ポンプ | b 流量計 | c 濁度計 |
| b 緩速攪拌槽(2ℓ) | e 急速攪拌槽(100ℓ) | f ろ過筒 |
| g マノメーターブランチ | h PH計 | i 貯水槽(1 m ³) |
| j 送水用ポンプ | | |

実験にさきだって、フロックに閉塞されないろ過抵抗値をFair-Hatch式を用い計算により推定した。^{7)~10)}

空隙率 λ や形状係数 α , β を全層一様と仮定すれば式

$$\text{は } \frac{ht}{H} = 0.178 \left(\frac{v^2}{g\lambda^4} \right) \frac{\alpha}{\beta} \left\{ \sum \left(\frac{Cd}{d} \right) P \right\}$$

で示される。^{7)~10)}ここに

ht : 厚さHなる砂層による損失水頭 (cm)

v : ろ過速度 (cm/sec)

H : 砂層厚 (cm)

g : 重力の加速度 980cm/sec²

λ : 空隙率

α/β : α は表面積 β は体積に関係した形状係数, 圭角に富む砂の場合 $\alpha/\beta=6.9$

C : 砂粒の形状抵抗係数で

$$Cd = \frac{24}{Re} + \frac{3}{\sqrt{Re}} + 0.34, \text{ ただし } Re = \frac{vd}{\nu}$$

$d = \sqrt{d_i \cdot d_{i+1}}$ で示される。

ν : 流体の動粘性係数 (cm²/sec)

本実験においては $\lambda=43.5\%$ (ろ砂), 43.3% (砂鉄), $\alpha/\beta=6.0$ (ろ砂), 5.8 (砂鉄), $\nu=0.01057$ なる値を水温18°C一定とし, Pは粒径dで代表されるろ砂, 砂鉄の組成割合をそれぞれ用いた。次にブランク実験を行ない, 各測点の示す抵抗値を各ろ材, 各ろ速について求め, これらの抵抗値を初期値とした。これらの結果は図2・3・18, 表2・3・18に示した。これによるとブランク値は計算値よりいずれも大きな値を示した。これはS値(α/β =Shape factor)の取り方か, またはろ床に使用したサラン膜によるものと思われる。各ろ

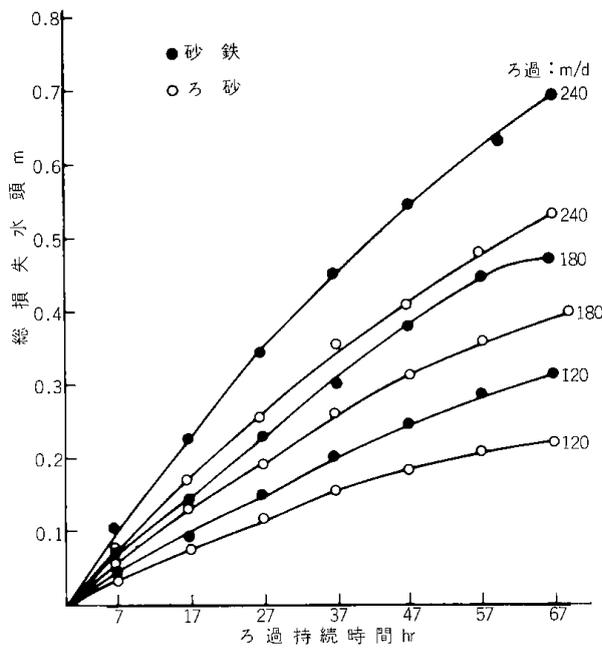


図 2・3・18 ブランク実験による初期曲線

材のろ過抵抗は異なっており砂鉄の方が大きな値を示している。これは粒径の組成および粒子の形状の相違によるものと思われる。またブランク値と実験値のずれは逆洗によりろ層の構成が多少変化したものと思われる。

2) 総損失水頭値への影響

一般に総損失水頭値は、ろ層表層部とろ層内部に蓄積された汚泥負荷による合計値を示す。ろ層表層部に蓄積された汚泥は圧密度が高く、損失水頭の増加率をろ過持続時間の経過とともに指数的に増大させる。またろ層内部にて拡散蓄積された汚泥は圧密度が減少し、損失水頭の増加率を減少させる傾向にある。総損失水頭値の経時変化へのフロック性状の及ぼす影響を考察すると、まずろ速を一定としフロック性状値を変化させた場合、各ろ速で例外もあるが一般にフロック性状の良好なものほど、その上昇勾配は同一か、またはゆるやかになる。同一経過時間における損失水頭値は小さい。ろ速およびろ材の種類によって、あるフロック性状値を境にして上昇勾配は逆の傾向になり、損失水頭値も一定値に達してから、それ以上には上昇しない。その結果は図 2・13・19~21 に示した。これらからフロック性状の良いものは、一度表層部に推積し、その後、流速による剪断抵抗の影響によって生ずる破かい現象を受けずに、逐次ろ層内へ浸透して全体を閉塞して行く傾向にあるが、フロック性状の悪いものは、表層部に推積後直ちに、流速による剪断抵抗の影響によって生ずる破かい現象を受け、破かいされたフロッ

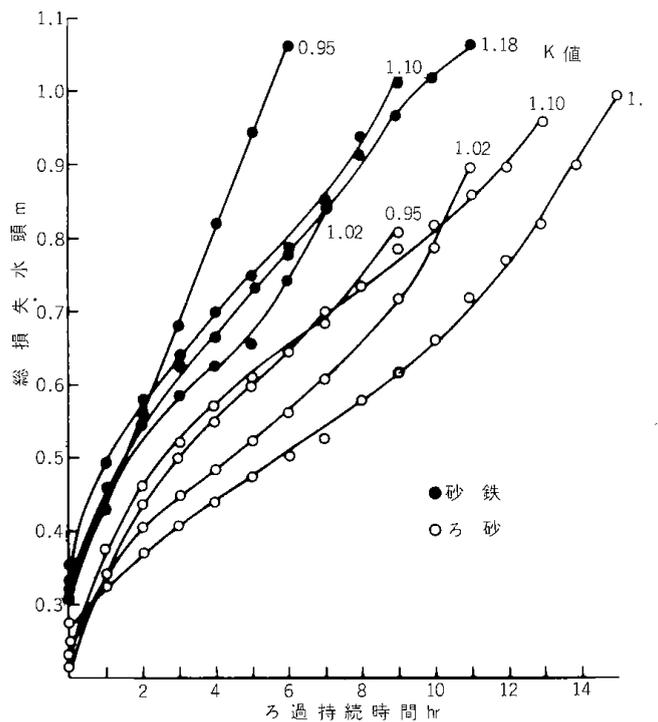


図 2・3・19 総損失水頭対ろ過持続時間相関関係図 ろ速: 120m/d

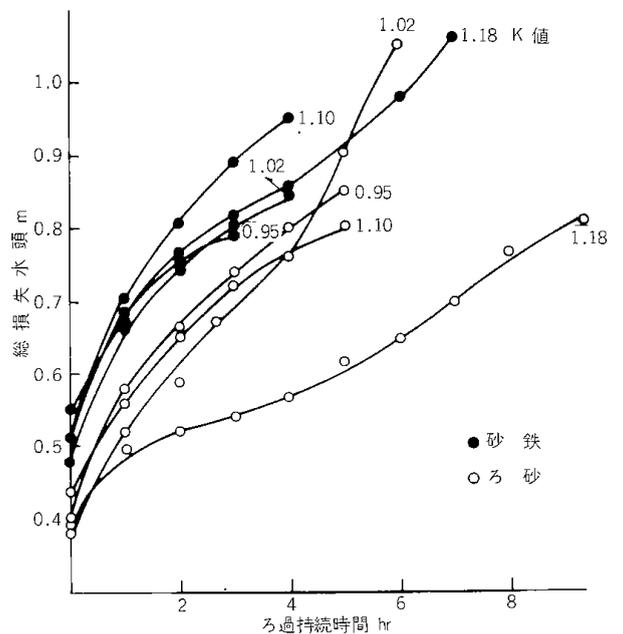


図 2・3・20 総損失水頭対ろ過持続時間相関関係図 ろ速: 180m/d

クの状態でろ層内へ浸透し短時間に閉塞現象を起してブレイクスルーするものと思われる。次にフロック性状値を一定としろ速を変化させた場合、一般にろ速の増加につれて上昇勾配は同一か、または増大している。初期値がろ速およびろ材によって異なるのでろ過持続時間は短い。またフロック性状の良いものほど良

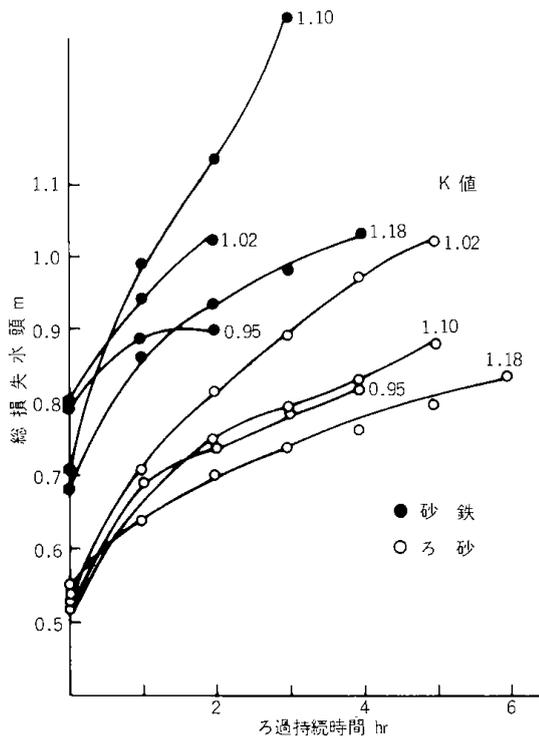


図 2・3・21 総損失水頭対ろ過持続時間相関関係図 ろ速 240m/d

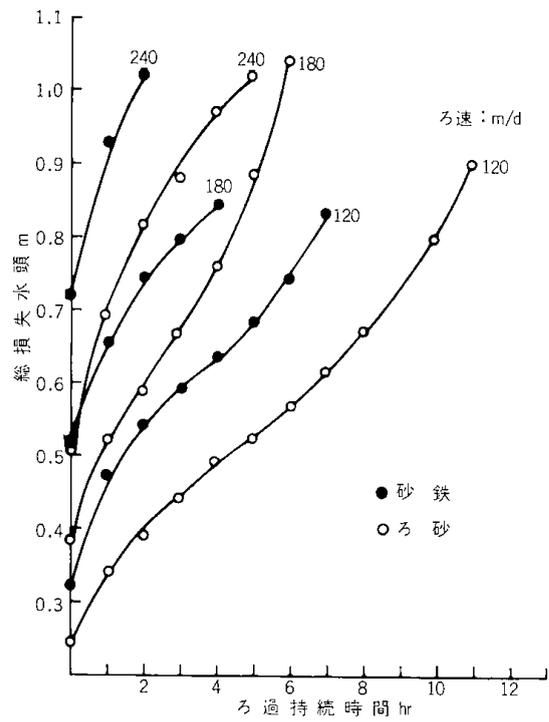


図 2・3・23 総損失水頭対ろ過持続時間相関関係図 K = 1.02

好な結果が得られている。その結果は図2・3・22~25に示した。これらからもフロック性状によるろ速の変化の影響がフロック状態の変化現象としてろ層の閉塞およびブレイクスルーという形で現われている。

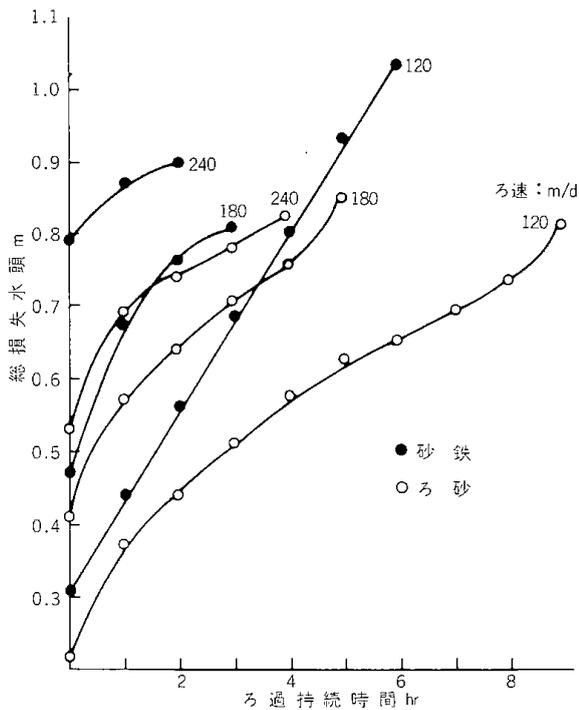


図 2・3・22 総損失水頭対ろ過持続時間相関関係図 K = 0.95

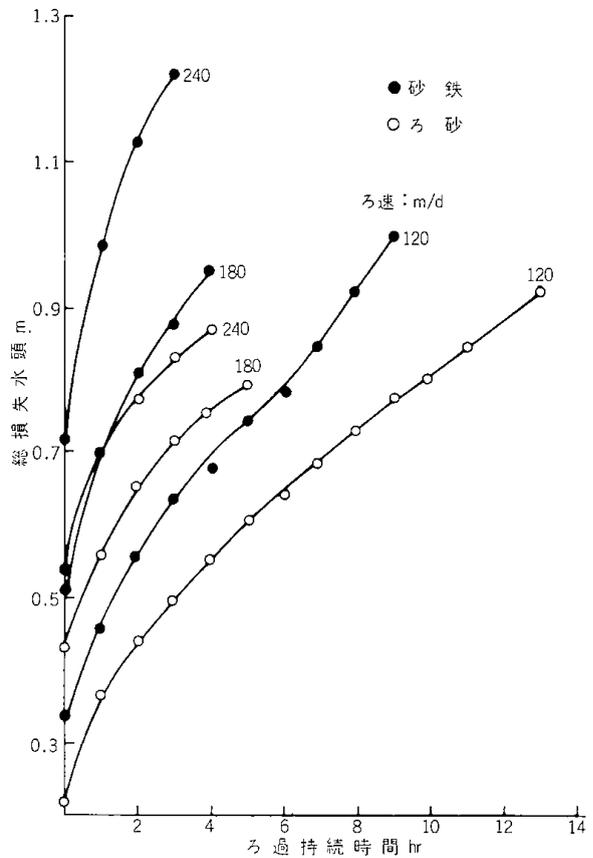


図 2・3・24 総損失水頭対ろ過持続時間相関関係図 K = 1.10

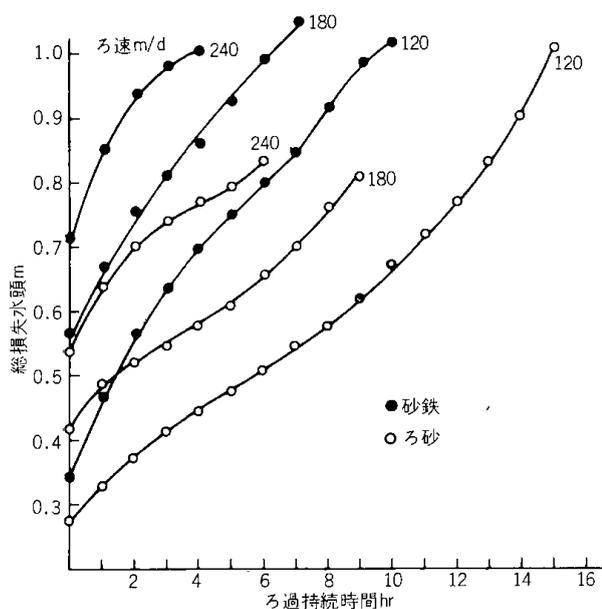


図 2—3—25 総損失水頭対ろ過持続時間
 相関々係図 K = 1.18

3) 表層部損失水頭比への影響

表層部損失水頭がろ層総損失水頭の中で占める割合が、時間的にどのように変化して行くかを知るために次式で定義される表層部損失水頭比 γ_s を計算する。

$$\text{表層部損失水頭比 } \gamma_s = \frac{\text{表層部}(x \text{ cm}) \text{ 損失水頭値}}{\text{ろ層}(y \text{ cm}) \text{ 総損失水頭値}}$$

γ_s の時間的変化曲線はおおむね次の 4 つの部分から成り立っている。1 初期値、2 急増大部、3 極大値および平坦部、4 減少部分である。初期値は有効径が小なるほど、また均等係数が大なるほど大きな値となる。急増大部の値は表層部の粒度が小なるほど γ_s の増加率は大きい。

平坦部および極大値は急増大部と同じ傾向である。減少部分の値は表層部でフロックの保持能力が失われたとき、平衡状態が破れてより深部へフロックが流下することを示すものである。表層部損失水頭比曲線 $\gamma_s = f(t)$ は減少部分を除けば指数関数で表現できる。即ち A, B, α を正の常数とすれば、 $\gamma_s = A - Be^{-\alpha t}$ となる。ここで $t = \infty$ とおくと $\gamma_s = A$ となるから A は極大値である。また、 $t = 0$ とおくと $\gamma_s = (A - B)$ となるから、 $(A - B)$ は初期値である。 α は γ_s 曲線の変化率を与える値であって、 α が大きいほど γ_s は時間と共に急激に増加する。A に実験値による極大値を与え、B および α 値を実験値より最小自乗法を用いて計算できる。このためには上述の式を変形すると $\log_{10}(A - \gamma_s) = \log_{10} B - 0.4343 \alpha t$ となる。

本実験では $\gamma_s = H_7 / H_{67}$ で計算した。表層部損失水

頭比曲線を用いフロック性状の及ぼす影響を考察すると、まずフロック性状値を一定にしてろ速を変化させた場合、各々で例外もあるが一般にろ速の増加につれて、極大値は小さくなり、平坦部は短くなる。また初期値より急増大部の勾配が減少している。フロック性状値の悪いものでは、 γ_s が極大値より逐次減少の傾向を示している。これからろ速の増加につれて極大値の減少および勾配が減少するのは、表層部に推積するフロックが破かいされて、フロックとして捕えられないことを示しているものと思われる。平坦部が短くなるのは、表層部で捕えたフロック量と深部へ流出するフロック量との平衡状態が短かく、 γ_s の減少する部分はろ層内のフロックの保持能が飽和に達するために、平衡状態が破れて深部への放出が著るしいことを示している。その結果は図 2・3・26~29 に示した。次にろ速を一定にしてフロック性状値を変化させた場合、120m/d では、 $K=0.95$ で平坦部がなく急激に減少しているのが観られる。これはフロックの性状が悪いために、表層部で捕えたものと深部への放出するものとの平衡状態が常に破れ、ろ層内深部への流出が著るしいことを示している。180m/d では、極大値は砂鉄ろ材のみにフロック性状の悪化とともに減少の傾向が観られるが、ろ砂については傾向的なものはつかめなかった。240m/d では、初期値より急増大部の勾配が全体的に非常にゆるやかである。これは流速による影響がどのフロック性状にも大きく現われていることを示している。その結果は図 2・3・30~32 に示した。

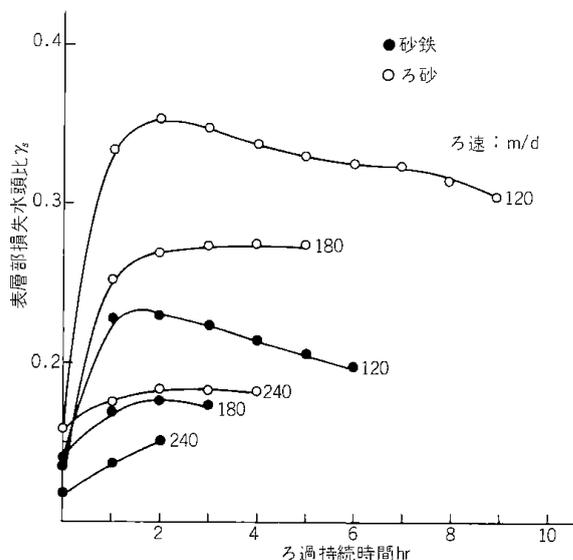


図 2—3—26 表層部損失水頭比曲線
 K = 0.95

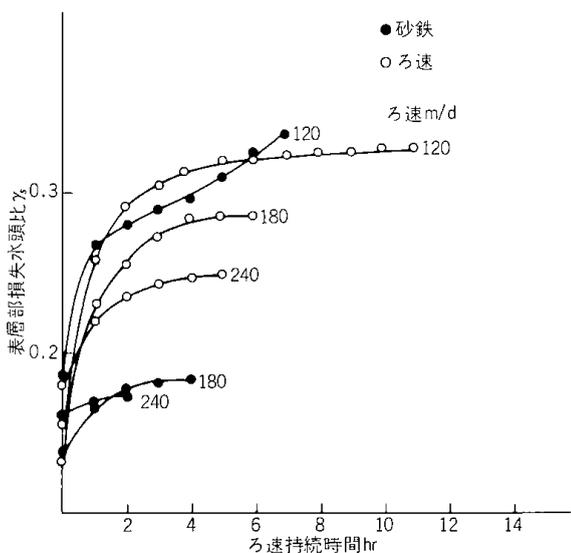


図 2-3-27 表層部損失水頭比曲線 K=1.02

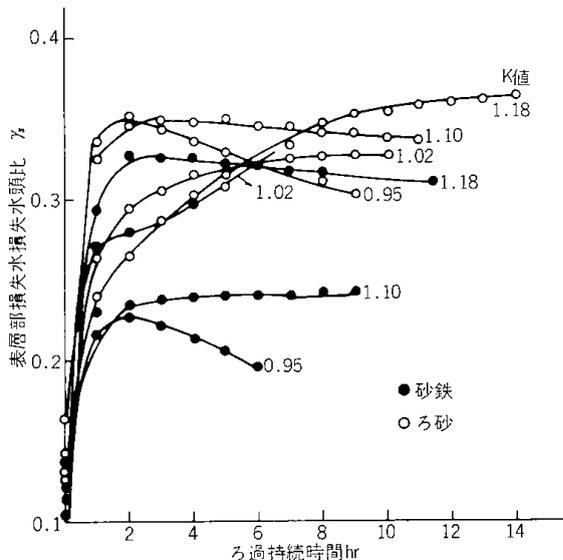


図 2-3-30 表層部損失水頭比曲線 ろ速120/d

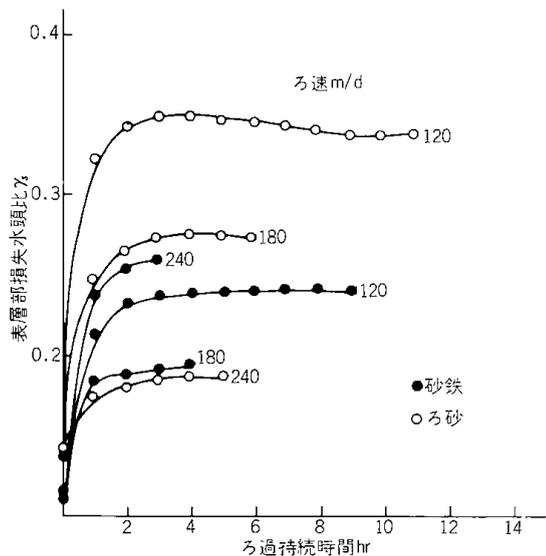


図 2-3-28 表層部損失水頭比曲線 K=1.1

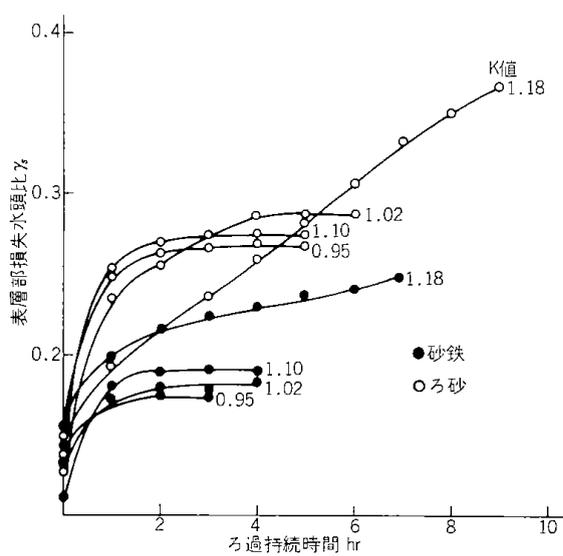


図 2-3-31 表層部損失水頭比曲線 ろ速180 m/d

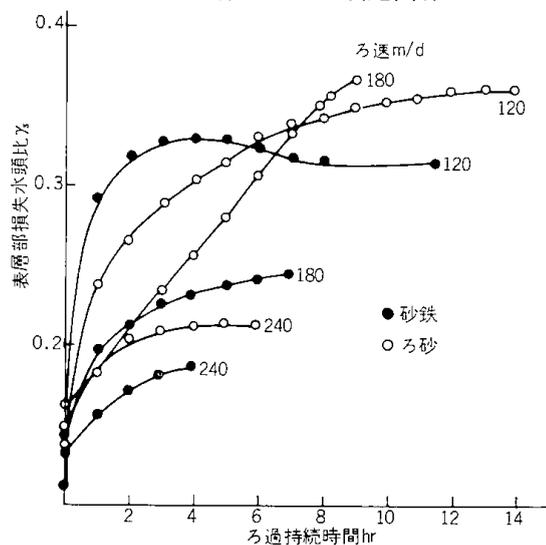


図 2-3-29 表層部損失水頭比曲線 K=1.18

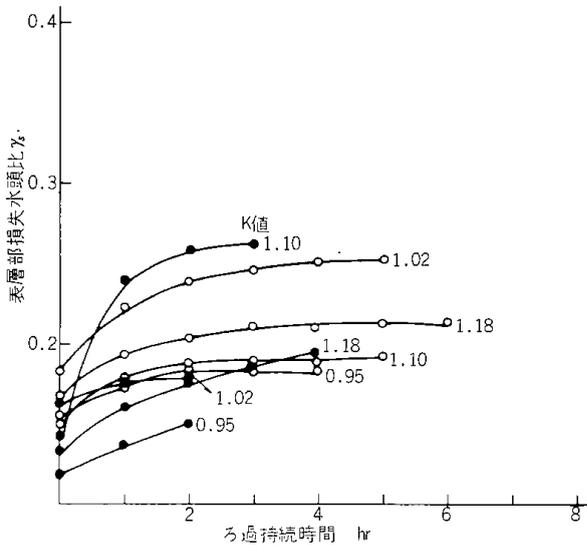


図 2-3-32 表層部損失水頭比曲線 ろ速240 m/d

4) ろ過能力への影響

ろ過能力は総ろ過水量と総損失水頭値（今回は総損失水頭0.8m時を用いて計算した）の比で表わされるが、浄水を得るのが最終の目的であるので、濁質漏出時および濁度最大時における諸特性値を加味し、その結果を表2・3・18～19に示した。これらからフロック性状の及ぼす影響を考察すると、同一フロック性状値をパラメーターとしてろ速を変化させた場合、例外もあるが一般にろ速の増加によりろ過能力は低下している。これらはろ速の増加により単位時間に流入するフロック量が増大するため、ろ層の閉塞を早めて損失水頭が急増する。したがって漏出時が早くなり、最大濁質への到達時間も短かくその上昇勾配も大きくなるものと思われる。その結果は図2・3・33に示した。次に

同一ろ速をパラメーターとしてフロック性状値を変化させた場合、例外もあるが一般にフロック性状の悪化とともにろ過能力は低下している。これらはフロック強度の低下により同様にろ層の閉塞、損失水頭値の増加、ブレイクスルーという一連の現象を起しているものと思われる。その結果は図2・3・34に示した。ろ材の相違によるろ過能力への影響は、砂鉄の方がろ砂に比べて劣っていた。これは砂鉄の初期損失水頭値が高く、またその粒度特性が異なっていることによると思われる。

(Ⅳ) 要約

1) ろ層の条件（均等係数、空けき率）がほぼ一定でも材質（今回はろ砂と砂鉄）が異なると、溢流フロックのろ過特性に与える影響は異なった挙動を示し

表 2・3・18 実験結果一覧表（その1）

ろ材	ろ速 Vm/日	凝集係数 K 値	総損失水頭値 Hcm				総損失水頭0.8 m 時における				
			初期値			終期	表層部損失水頭比 γs	ろ過持続時間 t(hr)	ろ過水量 V(m ³ /m ²)	ろ過能力 V/H	ろ過水中の濁度 (ppm)
			FH 計算値	ブランク 実験値	実験値						
砂	120	0.95			21.8	80.6	0.303	8.93	44.65	55.8	26.2以上
		1.02			24.5	90.7	0.325	10.05	50.25	62.8	"
		1.10	18.0	23.7	21.5	96.2	0.335	9.80	49.00	61.3	20.3
		1.18			27.0	100.6	0.363	12.93	64.65	80.8	13.1
	180	0.95			40.4	85.2	0.265	4.16	31.20	39.0	26.2以上
		1.02			37.8	105.2	0.285	4.30	32.25	40.3	20.0
		1.10	27.4	40.3	42.8	80.3	0.330	4.96	37.20	46.5	26.2以上
		1.18			40.0	81.1	0.360	8.83	66.23	82.8	20.2
	240	0.95			52.2	81.5	0.180	3.56	35.60	44.5	26.2以上
		1.02			52.7	102.0	0.220	1.90	19.00	23.8	"
		1.10	37.7	51.3	53.4	88.0	0.185	3.83	38.30	47.9	"
		1.18			54.0	83.3	0.210	5.03	50.30	62.9	"
鉄	120	0.95			30.8	106.6	0.215	3.90	19.50	24.4	8.0
		1.02			31.4	83.7	0.325	6.50	32.50	40.6	26.2以上
		1.10	28.0	32.4	34.1	100.7	0.240	6.16	30.80	38.5	17.8
		1.18			33.6	106.5	0.320	6.23	31.15	38.9	12.8
	180	0.95			46.7	80.9	0.170	2.90	21.75	27.2	26.2以上
		1.02			50.6	84.2	0.180	3.23	24.23	30.3	"
		1.10	46.0	51.0	51.2	95.6	0.177	1.96	14.70	18.4	16.5
		1.18			55.4	105.6	0.220	2.93	21.98	27.5	16.0
	240	0.95			79.1	90.9	0.115	0.03	0.30	0.40	0.05
		1.02			69.3	101.9	0.170	0.26	2.60	3.30	8.4
		1.10	62.8	71.8	70.2	123.2	0.175	0.20	2.00	2.50	11.2
		1.18			68.6	102.5	0.150	0.50	5.00	6.30	5.0

た。すなわち同一凝集係数K値を有する溢流フロックに対するろ過能力は砂鉄よりもろ砂の方が大きく、高速を除き後者は前者のほぼ2倍であった。

2) ろ速が低速の場合、凝集係数K値とろ過能力とはほぼ相関性が観測されたが、高速になると相関性がみだれた。R.Levielによれば凝集係数K値の範囲は0.8~1.2が適当であるが水質の影響を受けるので、フロックの強化のために凝集助剤を添加して、この範囲内におさえる必要があると述べている。今回はこの範囲内におさえる必要があると述べている。今回はこの範囲内におさえたか対称物が溢流フロックなので、フロックポリユームの影響を考慮する必要があった。

b 接触凝集のろ過特性に与える影響¹¹⁾¹⁴⁾

(I) まえがき

急速ろ過システムにおける凝集処理は、微細粒子の集合化をはかりろ層への抑留のための重要性をもつが、沈殿処理は必須の要件ではない。すなわちろ層の持続時間を長くするための補助的な手段とも考えられる。筆者らはろ層内凝集現象の一利用法として、今回は下津¹⁾C.V.Smith²⁾らの提唱するろ過処理は凝集処理の延長で、その機構は接触凝集であり、ろ層全体を凝集ろ過槽として有効に活用させるという考え方を採用して、ろ層の特性によってどのような影響を与えるか、また凝集助剤の必要性、高速ろ過への可能性の有無等を調べる目的で、細粒砂および粗粒砂の単層方式で急速ろ過システムの変法としての接触凝集ろ過の比較実験を行なった。これらについては、ろ層内のフロックの挙動をろ過特性に与える影響として、定性的に

表 2・3・19 実験結果一覧表 (その2)

ろ材	ろ速 V _m /日	凝集係数 K 値	濁質漏時における			濁質最大時における (26.2ppm)					ろ過能力 損失水頭 0.8 m時
			総損失水頭 値	表層部損失水頭比	ろ過持続時間 t(hr)	総損失水頭 H _{cm}	表層部損失水頭比 rs	ろ過持続時間 t(hr)	漏出後よりの時間 t(hr)	濁質勾配	
砂	120	0.95	38	0.350	2.36	67	0.325	6.0	3.64	0.71	55.8
		1.02	38	0.290	1.75	59	0.315	6.6	4.84	0.54	62.8
		1.10	45	0.350	3.00	78	0.335	9.0	6.00	0.42	61.3
		1.18	47	0.270	2.30	67	0.350	10.42	8.12	0.32	80.8
	180	0.95	46	0.235	0.60	61	0.265	1.62	1.0	2.62	39.0
		1.02	55	0.230	0.90	80	0.265	4.34	3.44	0.74	40.3
		1.10	44	0.215	0.42	71	0.270	3.1	2.68	0.98	46.5
		1.18	51	0.185	0.62	75	0.345	7.8	7.18	0.34	82.8
	240	0.95	67	0.165	0.30	67	0.170	0.74	0.44	6.00	44.5
		1.02	64	0.210	0.38	73	0.230	1.34	0.96	2.76	23.8
		1.10	62	0.160	0.50	71	0.180	1.20	0.70	3.60	47.9
		1.18	60	0.180	0.28	63	0.190	1.04	0.76	3.33	62.9
砂鉄	120	0.95	63	0.220	2.86	95	0.205	5.08	2.22	1.22	24.4
		1.02	50	0.275	1.40	61	0.290	3.44	2.04	1.30	40.6
		1.10	56	0.230	2.46	89	0.240	7.40	4.94	0.53	38.5
		1.18	69	0.325	3.00	106	0.310	11.56	8.56	0.30	38.9
	180	0.95	65	0.175	0.80	73	0.165	1.64	0.84	3.06	27.2
		1.02	65	0.170	0.64	74	0.175	1.92	1.28	2.00	30.3
		1.10	67	0.180	1.06	86	0.190	3.00	1.94	1.36	18.4
		1.18	70	0.205	1.25	96	0.227	5.58	4.33	0.62	27.5
240	0.95	77	0.125	0.40	89	0.140	1.14	0.74	3.56	0.4	
	1.02	83	0.165	0.30	92	0.162	0.86	0.56	4.5	3.30	
	1.10	86	0.225	0.62	117	0.255	2.26	1.64	1.6	2.50	
	1.18	87	0.160	0.76	94	0.175	2.58	1.82	1.46	6.3	

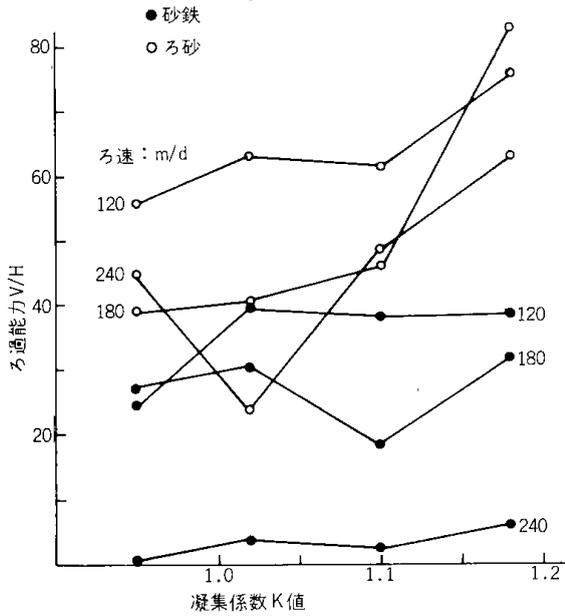


図 2-3-33 総損失水頭0.8m時におけるろ過能力

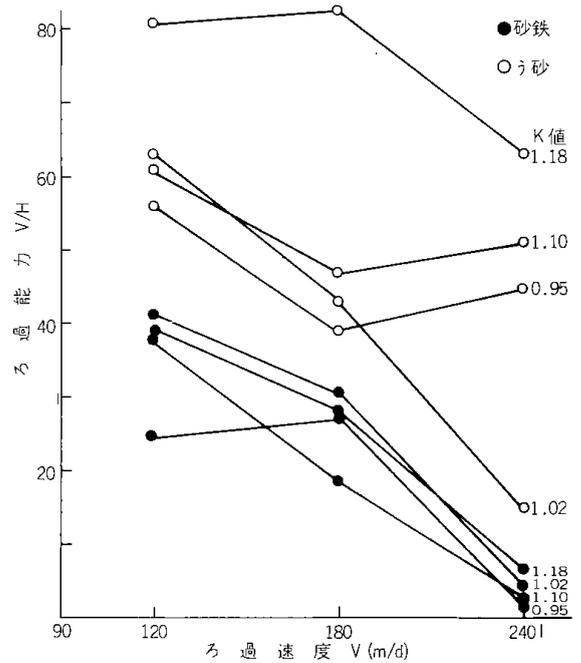


図 2-3-34 総損失水頭0.8m時におけるろ過能力

表現しろ層内の凝集現象を考察した。

(II) 実験条件および実験方法

1) 試料水の調整

本実験では濁度成分にマンガンイオン(Mn II)3ppmと過マンガン酸カリウム(KMnO₄)5ppmより生成した2酸化マンガン(MnO₂)の懸濁液を使用した。凝集剤として硫酸アルミニウム[Al₂(SO₄)₃]を用い、添加量10, 20, 30, 40ppmを各々変えて使用した。pHの調整は水酸化ナトリウム(NaOH)を用いフロックの生成条件, 6.8におさえた。

2) 実験構成ろ層

ろ材としては茨城県高萩産ろ過砂を人為的にふるい分けし、粒度特性をほぼ急速ろ過砂の範囲内に押し、細粒砂と粗粒砂の2種類を使用した。その性状は、表2-3-20に示した。

3) 実験方法

図2-3-35に示すような小型実験装置を組み、原水は1m³貯水槽に水道水をため濁度成分を混入して作成した。次にポンプで原水をろ過筒へ送水し、定水位になると同時に各々の定量ポンプ(原水、凝集剤、pH調

整剤)を作動させ、同一流入口へ送水した。続いて定速ろ過操作(120m/d, 240m/d)を行ない、ろ過時間の経過とともにろ層各部の損失水頭、ろ水の濁度等を測定した。またろ過終了後ろ層各部のフロックの堆積状況等も観測した。

表 2-3-20 構成ろ層

	細粒砂	粗粒砂
均、等 係 数	1.54	1.60
有 効 径 mm	0.48	0.90
空 げ き 率 %	42.0	40.0
真 比 重	2.56	2.66
ろ 層 厚 cm	65.0	65.0

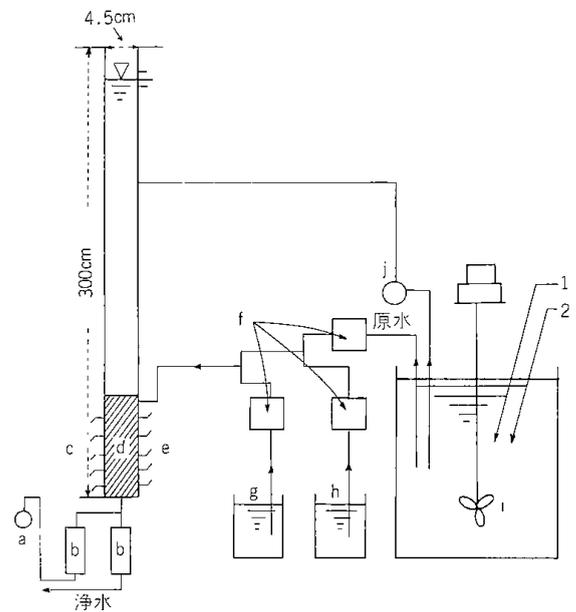


図 2-3-35 実験装置フロシート

- a 逆洗用ポンプ
- b 流量計
- c サンプルングコック
- d ろ材
- e マノメーターブランチ
- f 定量ポンプ
- g pH調整剤
- h 凝集剤タンク
- i 貯水槽 1m³
- j 送水用ポンプ
- 1. マンガン
- 2. 過マンガン酸カリウム

(Ⅲ) 実験結果および考察

1) 初期損失水頭値

実験に先だって、閉そくされない層のろ過抵抗値をFair-Hatch式を用い計算により推定した。^{7)~10)} 本実験においてはλ=42%(細粒砂), 40%(粗粒砂), α/β=6.0(細粒砂), 6.9(粗粒砂), ν=0.01057なる値を水温18°C一定とし, Pは粒径dで代表される細粒砂, 粗粒砂の組成割合をそれぞれ用いた。

その結果は図2・3・36に示した。次にブランク実験を行ない, 各測点の示す抵抗値を各ろ材, 各ろ速について求め, これらの抵抗値を初期値とした。その結果は図2・3・37に示した。ブランク値は計算値よりいずれも大きな値を示したが細粒砂は特に大きい。これは計算上の設定諸条件の相異によるものと思われる。各実験開始時の初期値については表2・3・21に示した。

2) 総損失水頭値への影響

総損失水頭値の経時変化への接触凝集の及ぼす影響を考察すると, まずろ速を一定とし硫酸バンド添加量を変化させた場合, 粗粒砂では例外もあるが一般にいずれも(120, 240 m/d)添加量の減少とともに損失水頭値の上昇勾配はゆるやかである。細粒砂では添加量との間に相関々係はなく上昇勾配は大きくろ過持続時

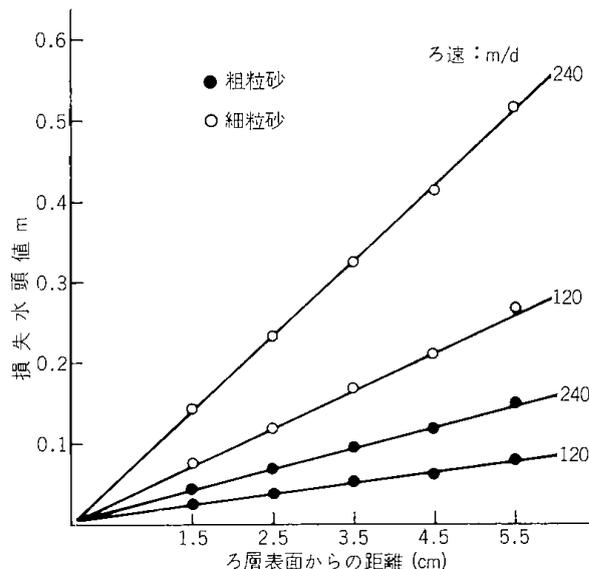


図2・3・36 Fair-Hatch式計算による初期値曲線

$$\frac{ht}{H} = 0.178 \left(\frac{v^2}{g\lambda^4} \right) \frac{\alpha}{\beta} \left\{ \sum \left(\frac{cd}{d} \right) P \right\}$$

$$Cd = \frac{24}{Re} + \frac{3}{\sqrt{Re}} + 0.34$$

$$Re = \frac{vd}{\nu}$$

$$d = \sqrt{d_i \cdot d_i + 1}$$

表 2・3・21 実験結果一覧表

ろ材	ろ速 m/d	硫酸 バンド量 ppm	総損失水頭値 Hcm				表層部損失水頭比 (γs)		総損失水頭 1.5m時における			
			初期値			終期	初期値	極大値	ろ過持続時間	ろ過水量 V(m³/m²)	ろ過能力 V/H	ろ層の閉そく率
			FH	ブランク	実験							
細粒砂	120	10			27.1	160.7	0.343	0.892	19.3	96.5	64.3	53.8
		20	25.9	32.1	21.0	151.2	0.314	0.870	28.6	143.0	95.3	15.4
		30			28.2	158.3	0.348	0.872	9.4	47.0	31.3	〃
		40			14.0	153.1	0.279	0.883	17.9	89.5	59.6	〃
	240	10			56.3	154.7	0.355	0.686	4.8	48.0	32.0	30.7
		20	51.2	67.6	63.8	169.2	0.361	0.751	3.3	33.0	22.0	15.4
		30			47.7	150.0	0.329	0.768	5.0	50.0	33.0	〃
		40			40.2	153.0	0.353	0.839	7.8	78.0	52.0	38.5
粗粒砂	120	10			11.0	151.5	0.327	0.868	56.8	284.0	189.3	100
		20	7.7	8.0	9.3	159.5	0.333	0.880	37.5	187.2	125.0	84.6
		30			6.7	169.2	0.299	0.966	29.1	145.5	97.0	69.2
		40			6.2	160.3	0.452	0.963	23.2	116.0	77.3	61.5
	240	10			17.0	151.7	0.382	0.793	31.8	318.0	212.0	100
		20	14.9	18.0	22.3	153.9	0.408	0.893	22.6	226.0	150.6	38.5
		30			12.0	153.6	0.392	0.914	13.8	138.0	92.0	53.8
		40			11.5	156.7	0.365	0.915	10.6	106.0	70.6	76.9

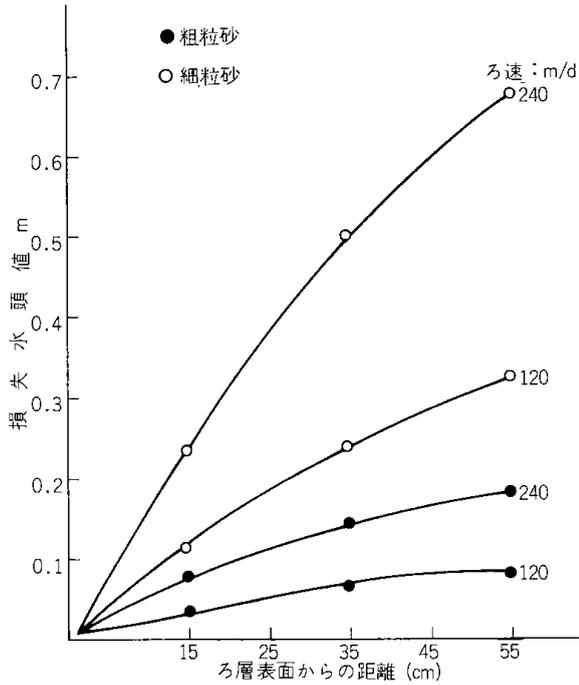


図 2・3・37 ブランク実験による初期値曲線

間は短い。その結果は図2・3・38~39に示した。次に硫酸バンド添加量を一定としろ速を変化させた場合、一般にろ速の増加につれて損失水頭値の上昇勾配はいずれも(細粒砂, 粗粒砂)増大している。また粗粒砂は細粒砂に比べて上昇勾配はゆるやかであるが、

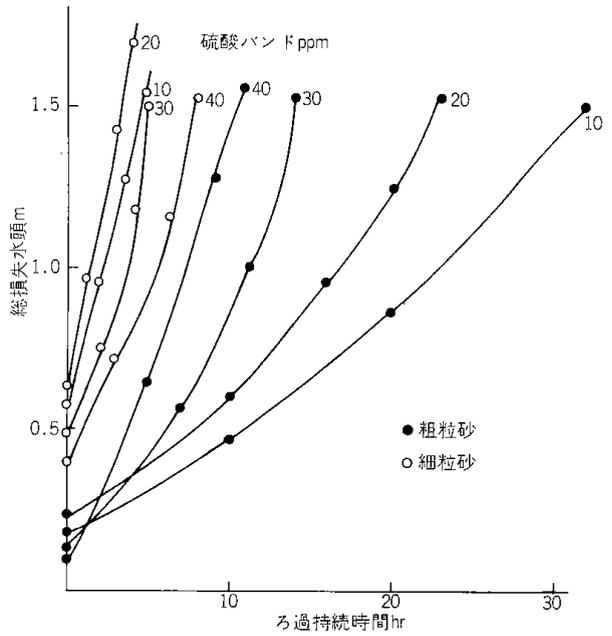


図 2—3—39 総損失水頭対ろ過持続時間 相関々係図 ろ速 240 m/d

ある時間を経たのちしだいに上昇するものもあった。その結果は図2・3・40~43に示した。これらから接触凝集の及ぼす影響は、細粒砂よりも粗粒砂にその現象が現われているものと思われる。すなわちろ層内部でフロックが砂粒子間に拡散した状態となり、ろ層内流

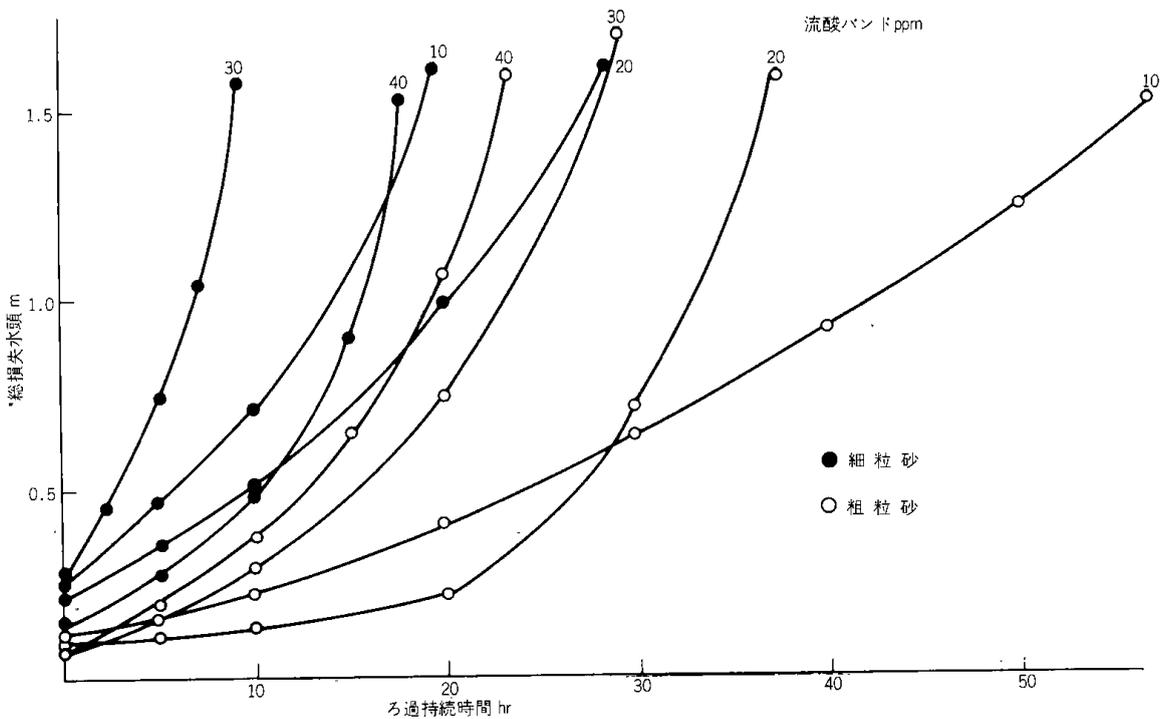


図 2—3—38 総損失水頭対ろ過持続時間相関々係図 ろ速 120 m/d

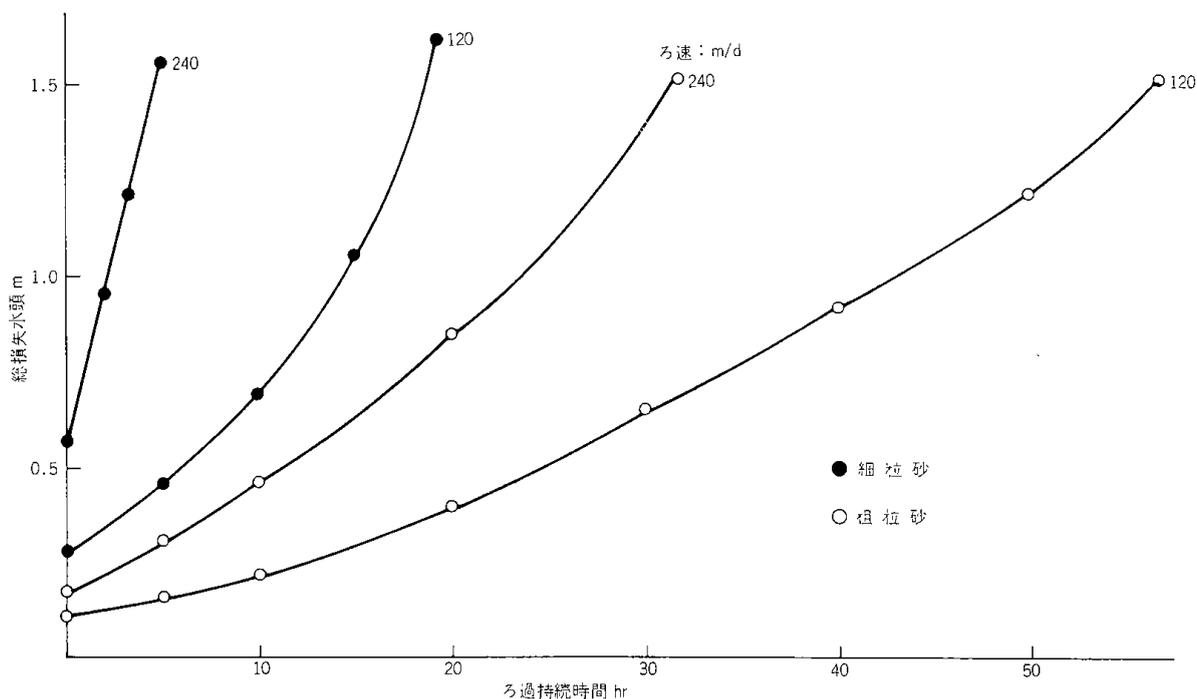


図 2-3-40 総損失水頭対ろ過持続時間相関々係図 硫酸バンド10ppm

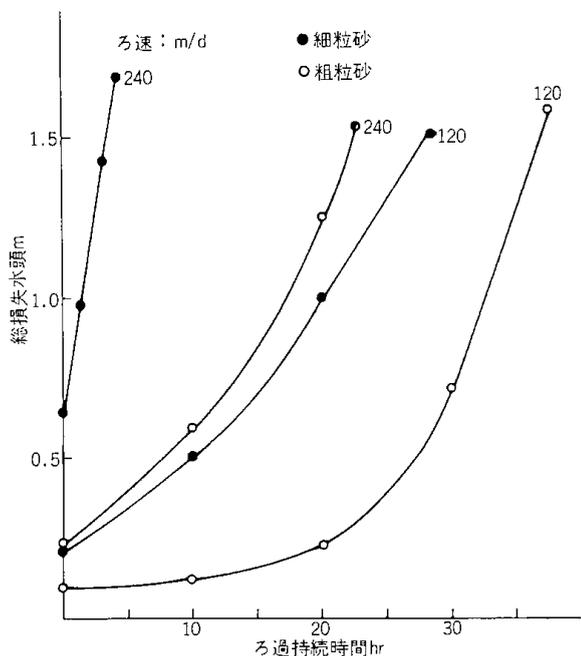


図 2-3-41 総損失水頭対ろ過持続時間相関々係図 硫酸バンド20ppm

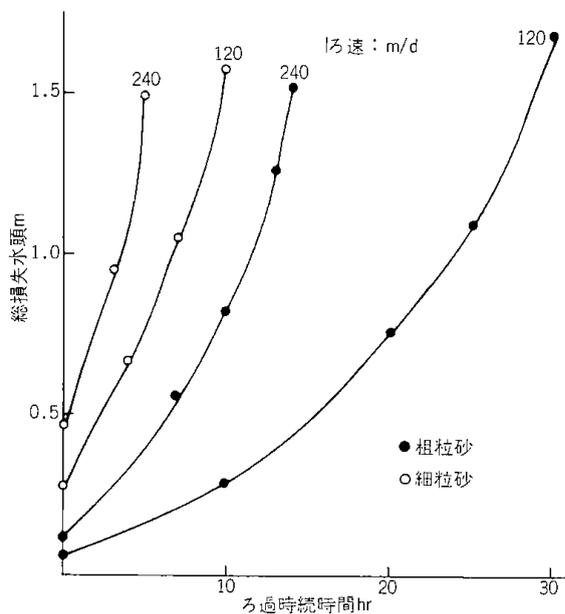


図 2-3-42 総損失水頭対ろ過持続時間相関々係図 硫酸バンド量30ppm

動状態が良好なので損失水頭値の増加率が低くなるものと考えられる。ある時間経過後に上昇勾配が増大するのは、初期からある経過時間まで接触凝集のフロック化が不充分であったと思われる。

3) 表層部の損失水頭比への影響

表層部の損失水頭値がろ層の総損失水頭値中で占める割合がどのように変化しているかを調べるものであるが、本実験では $\gamma_s = H_{15}/H_{55}$ で計算してろ過持続時間に対する表層部損失水頭比曲線を求めた。これを用いて接触凝集の及ぼす影響を考察すると、まず硫酸バ

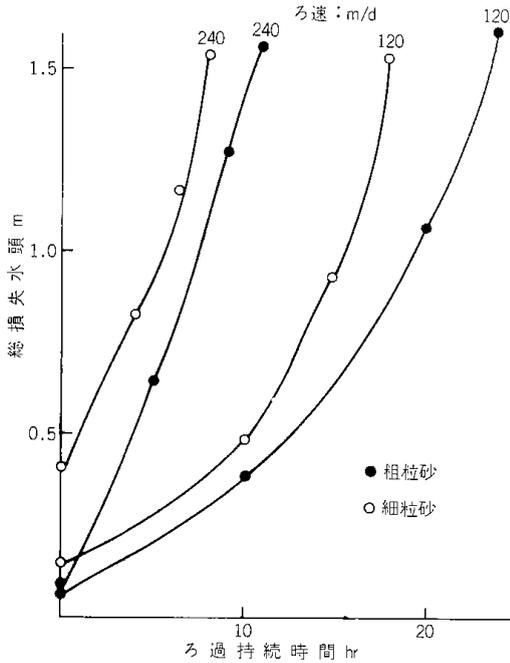


図 2・3・43 総損失水頭対ろ過持続時間
 相関関係図 硫酸バンド量 40ppm

ンド添加量を一定としてろ速を変化させた場合、例外もあるが一般にろ速の増大とともにいずれも(細粒砂、粗粒砂)初期値は増加し急増大部の勾配も増加している。極大値および平坦部、減少部は粗粒砂に観られるが一般的な傾向はつかめなかった。その結果は、図

2・3・44~47に示した。次にろ速を一定として硫酸バンド添加量を変化させた場合、粗粒砂では例外もあるが一般にいずれも(120, 240 m/d)添加量の減少とともに急増大部の上昇勾配は減少している。また極大値および平坦部はともに減少しているのが観られる。細粒砂では添加量との間に相関関係はなくいずれも(120, 240 m/d)急増大部がその大部分を占めている。その結果は図2・3・48~49に示した。これらから細粒砂は接触凝集効果が現われていないものと思われる。すなわち接触凝集のフロック化が表層部附近で捕えられて局部的に閉塞しいわゆる目詰り状態を起してろ水の透過性を悪化させているものと思われる。粗粒砂は接触凝集によるフロック化が表層部で捕えられる量と深部に流出する量との間に、常に平衡状態を保ちながら進行していることを示しているものと思われる。

4) ろ過能力への影響

ろ過能力は総ろ過水量と総損失水頭値(今回は総損失水頭1.5m時を用いて計算した)の比で表わされるが、ろ層全体を凝集ろ過槽として有効に活用させるのが最終の目的でもあるので、最終時における各測点より得られた濁質からろ層内の閉塞率を求め、参考とした。これから接触凝集の及ぼす影響を考察すると、まず硫酸バンド添加量をパラメーターとしてろ速を変化させた場合、例外もあるが一般にろ速の増加によりろ

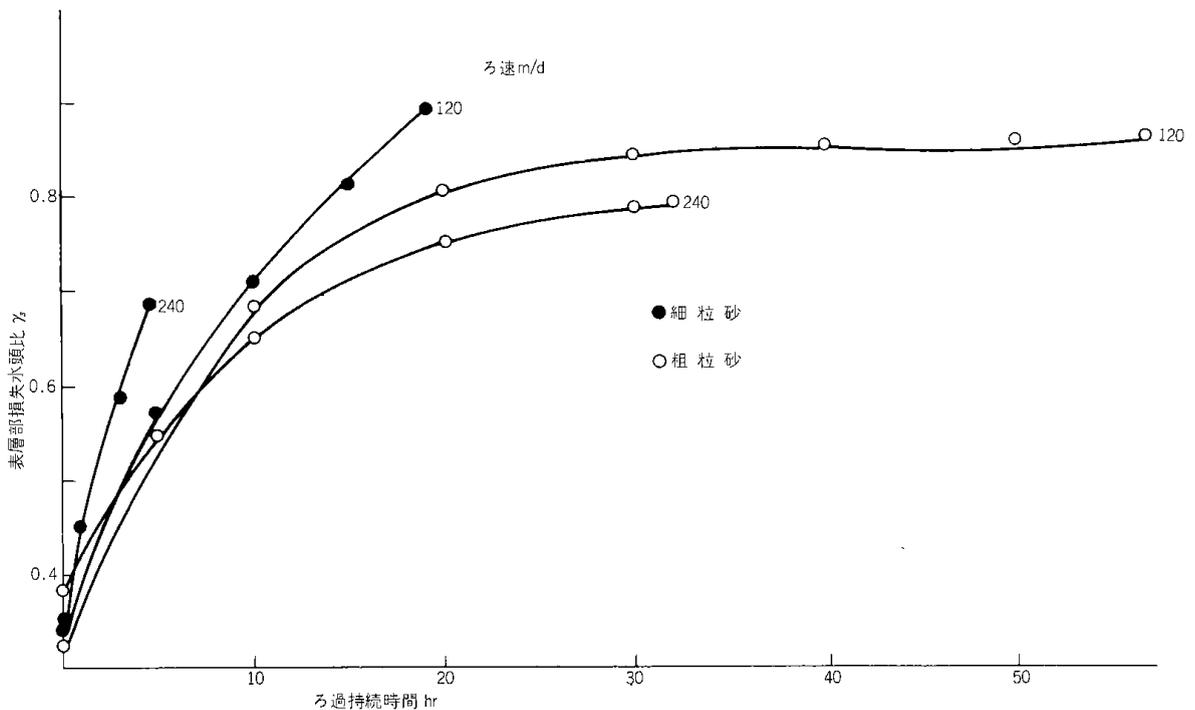


図 2—3—44 表層部損失水頭比曲線 硫酸バンド10ppm

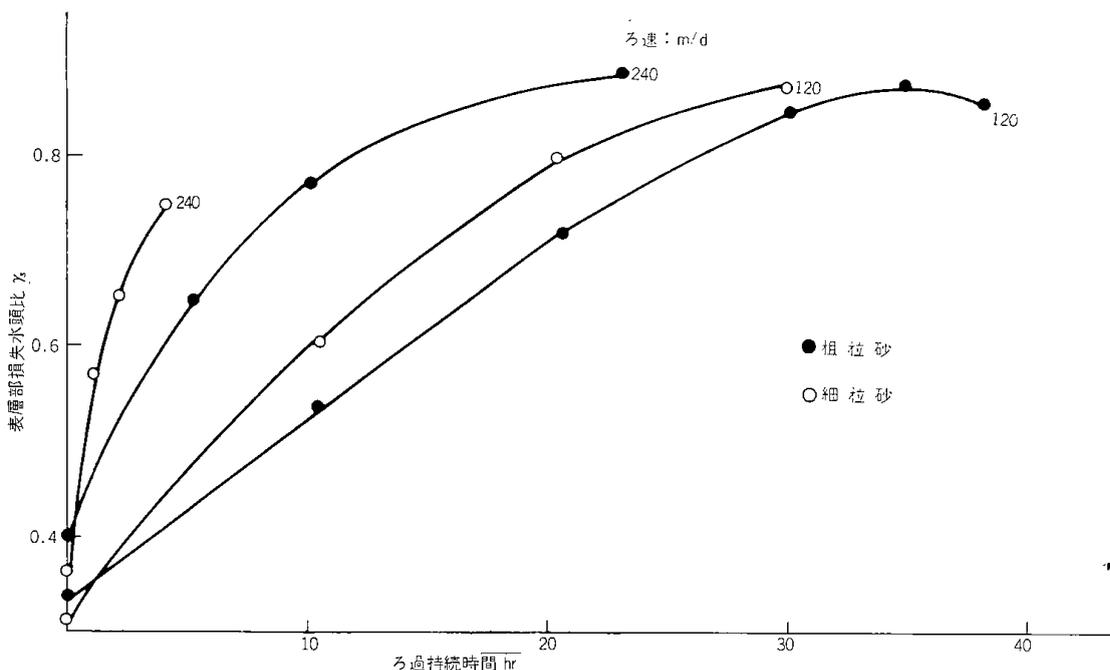


図 2-3-45 表層部損失水頭比曲線 硫酸バンド量20ppm

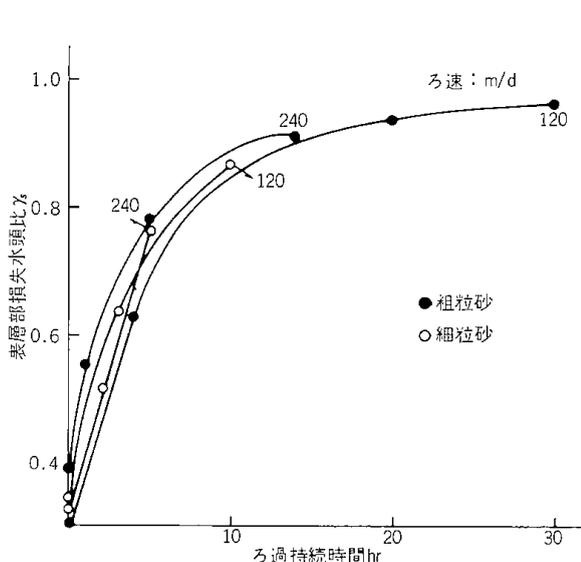


図 2-3-46 表層部損失水頭比曲線 硫酸バンド量30 ppm

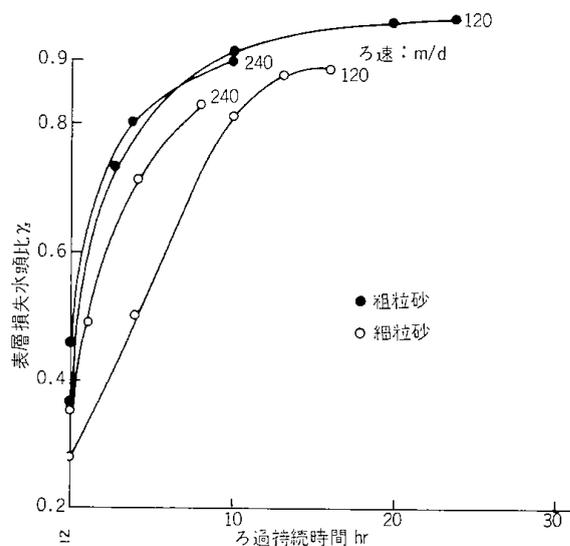


図 2-3-47 表層部損失水頭比 硫酸バンド40ppm

過能力は減少している。またろ層中の閉塞率も同様である。次にろ速をパラメータとして硫酸バンド添加量を変化させた場合、粗粒砂は添加量の増加とともにろ過能力は減少しているが、細粒砂には相関性が観られない。またろ層中の閉塞率は低速において、細粒砂、粗粒砂いずれも増大している。

その結果は図2・3・50および表2・3・21に示した。これらから接触凝集ろ過法の条件として、本実験か

らは粗粒砂を用いて低速ろ過操作を行ない、また硫酸バンド添加量が少ないときが、接触凝集の効果が良好でろ層の閉塞率（ろ層の有効利用度）が最適のように思われる。

(IV) 要約

1) 材質が一定でもろ層の条件（有効径、空けき率等）が異なると、接触凝集のろ過特性に与える影響は異なった挙動を示した。すなわち同一添加量（硫酸バ

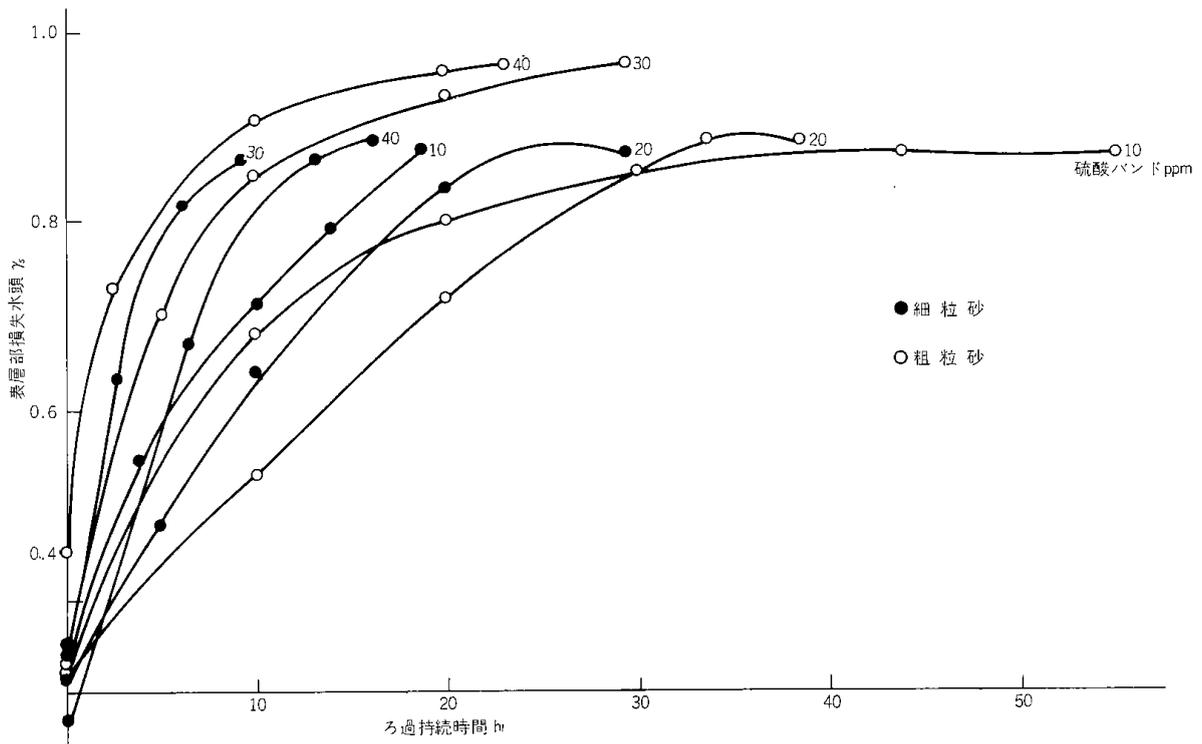


図 2-3-48 表層部損失水頭比曲線 ろ速 120 m/d

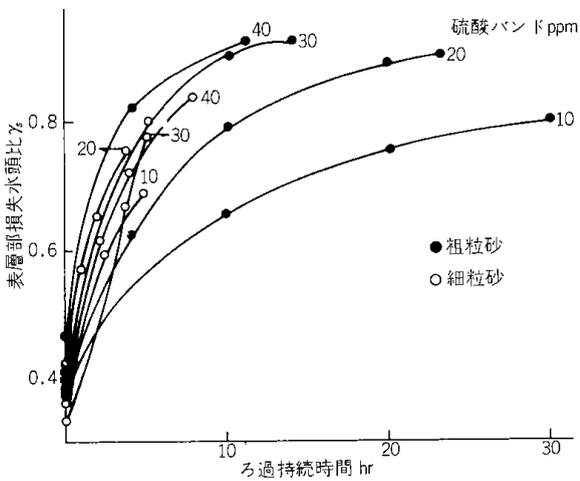


図 2-3-49 表層部損失水頭比曲線 ろ速 240 m/d

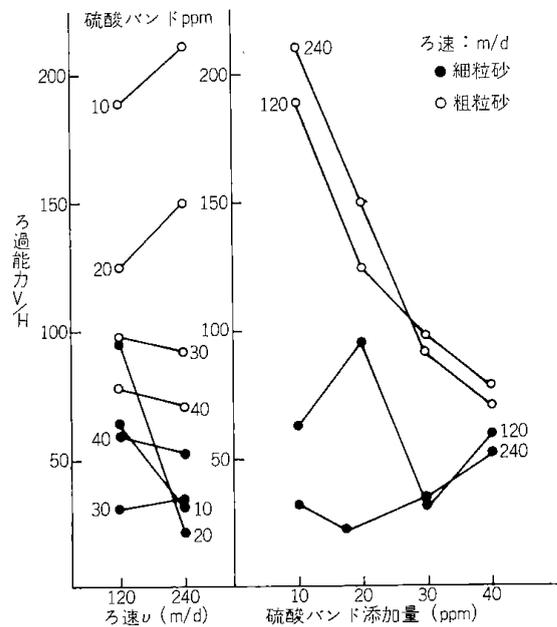


図 2-3-50 総損失水頭 1.5 m 時における過能力

ンド)を有する接触凝集に対して、ろ過能力は細粒砂より粗粒砂の方が大きい。

2) 粗粒砂の場合、低高速いずれのろ速でも添加量(硫酸バンド)とろ過能力とに相関性が観測されたが、細粒砂になるとこの関係はみだれている。

3) これらのことから今後の問題として、物理的にはろ層特性(粒度、空げき率等)の相異、化学的には水力学的条件に対するフロック強度の適正化等、接触

凝集効果を向上させるために凝集助剤の併用処理および助剤の開発の必要があり、またろ過処理能力を増大させるために単一層による高速ろ過の可能性も合わせて検討する必要があるものと思われる。

参考文献

- 1) 下津毅一, 水道協会誌, No.398, 18 (1967).
- 2) C. V. Smith, S. J. Medlar, *J. AWWA*, **60**, 921 (1968)
- 3) 藤垣省吾, 中川孝一, 第20回全国水道研究発表会講演集, (1969), P.152.
- 4) R. Leviel *Degremont Hi-Lites*, No 5, 22 (1967).
- 5) P. Croce-Spinelli, Y. Richard, P. Mouchet, "Comparison Filtre Classique et du Filtre a Sable Plus Anthracite", Etablissements Degremont Service "Recherches et Developpement" (1967).
- 6) 佐久間健次, *Degremont Hi-Lites*, Vol. 4, No. 4, 25 (1966).
- 7) G. M. Fair, L. P. Hatch, *J. AWWA*, **25**, 1551 (1933).
- 8) L. P. Hatch, *J. Appl. Mechanics*, **7**, 109 (1940).
- 9) 篠原 紀, 上井正隆, 水道協会誌, No.397, 11 (1967).
- 10) 徳平 淳, 水道協会誌, No.299, 13 (1958).
- 11) 藤垣省吾, 池畑 昭, 第22回全国水道研究会発表会講演集 (1971), P.190.
- 12) T. G. Shea, W. E. Gates, and Y. A. Argaman, *J. AWWA*, **63**, 41 (1971).
- 13) 藤垣省吾, 中川孝一, 水道協会誌投稿中.
- 14) 藤垣省吾, 池畑 昭, 水道協会誌投稿中.

3 計測・管理に関する研究

3.1 オゾン濃度計

3.1.1 緒 言

ガス中のオゾンの定量は, 試料ガスを中性ヨウ化カリ溶液に通してオゾンを吸収させ, 遊離したヨウ素量をチオ硫酸ソーダ溶液の滴定により求めオゾン量に換算する方法が標準法として用いられている。しかしこの方法では連続的な測定が難かしいため種々の連続測定法が考案されている。そのおもなものは電気化学的方法,¹⁾²⁾ 熱伝導率法,³⁾ 紫外線吸収法,⁴⁾⁵⁾ 化学発光法,⁶⁾ オゾンとの反応により着色した溶液を連続比色する方法⁷⁾ などであり, それぞれ適用条件によって一長一短がある。

水処理において扱われているオゾン濃度(0~100mg/l)では, 熱伝導率法と紫外線吸収が感度も適当であり, またオゾンの物理的性質を直接測定に利用するため応答速度なども優れている。このうち熱伝導率法はすでに米国 Welsbach 社から市販されているオゾンメーターに取入れられている。しかしこの方法には湿気の多いガスには適用できないという欠点があるため, 水処理の分野での使用にはかなり制約がある。

これに対して紫外線吸収法では水蒸気による吸収が

オゾンの吸収よりはるかに短波長側にあるため, 水の中を通過してきたような湿分の多いガスにおいても問題なく測定できる。この方法による測定は市販の紫外部分光光度計をそのまま用いることもできるが長時間の連続測定用としての安定性と堅牢性を持つ装置となると機構的に複雑でかなり高価なものとなり易い。

筆者らは用廃水のオゾン処理技術研究の一つとして, 機構的に簡単に製作が容易でありかつ長期間の精度良い測定に耐えるオゾン濃度連続測定器の開発に努めてきた結果, 紫外線吸収法を用いた新しいタイプの測定器を開発することができた。以下これについて詳しくのべる。

3.1.2 装置の構成

(I) 光学系

自動連続測定器の一番の問題点は測定の安定性であるが, 光吸収法では光学系, 特に光源強度の変動に基づく不安定さが大きい。これを回避するためには複光路方式が通常採られている。この方式は試料側と対照側それぞれに受光器を置く複受光器法と, 光源からの光を試料側と対照側に機械的に交互に透過させ, 透過後鏡を用いて一つの受光器に導く単受光器法とに分けられる。本法では可動部分がなく製作の容易な点と後述の電気回路上の便宜から前者の方法を用いた。

光源には低圧水銀灯を用いた。この光源は他の紫外線光源に比べ寿命が非常に長く, また図3.1.1でわかるようにオゾンの吸収極大波長に近い253.7m μ に強い輝線スペクトルを持っているのでオゾンの分析に非常に適している。しかしオゾンの吸収領域外にも強度は小さいながら313, 365, 435, 545m μ などにスペクトル

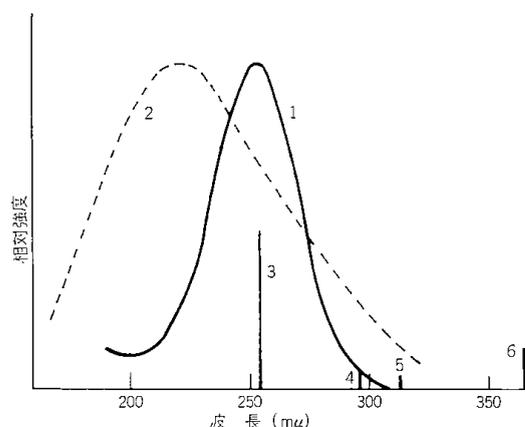


図 3.1.1

- 1 : オゾンの吸収スペクトル
 2 : 光電子増倍管 (R 166) の感度曲線
 3 ~ 6 : 低圧水銀灯の輝線スペクトル

を持つためこれらの光を何らかの方法で除く必要がある。普通は液体フィルターや光学フィルターを用いるが、この装置では受光器に紫外部にしか感度を持たない光電子増倍管（浜松テレビ製R166型）を使うことによりフィルターの役目も兼ねさせた。

測定セルの光の透過面は紫外線用であるため石英ガラスである。また受光器のすぐ前には光の局部的照射を防ぐために石英ガラス製のすりガラスを設置した。光学系の概観は図3・1・2に示した。

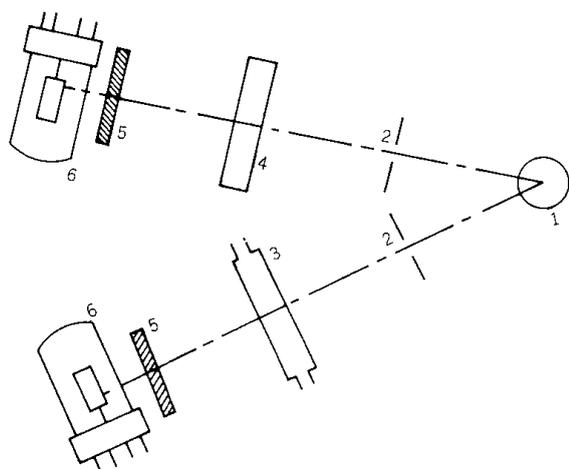


図3・1・2 光学系

- 1：低圧水銀灯
- 2：スリット
- 3：試料ガス流通セル
- 4：対照側セル
- 5：すりガラス
- 6：光電子増倍管

(II) 電気回路

光源から出た光は試料側および照射側のセルを透過してそれぞれの光電子増倍管に受光され、受光強度に比例した電流に変換される。この二つの電流の比は理想的には光源強度変動の影響を含まず、試料濃度のみの関数となる。もし濃度と吸光度の間に Beer の法測が成り立つならば濃度と電流比は対数関数をもつ。一般にこの電流比の測定は二つのポテンションメーターを組合せた比例計算回路で行なうが、本法では二個の特性の近似した対数変換用ダイオードを用いることにより非常に簡単な電気回路で光源強度の変動を相殺でき、しかも濃度と出力を直線関係にすることができた。

すなわちまずオゾンによる紫外線の吸収には Lambert-Beer の法則が成り立つので(1)、(2)式が成り立つ。

$$I_S = k_1 I_0 \times 10^{-\epsilon l c} \tag{1}$$

$$I_R = k_2 I_0 \tag{2}$$

ここで添字の S, R はそれぞれ試料側・対照側を表わし、 I_S, I_R は受光器の受ける光の強さ、 I_0 は入射光の強

さ、 k_1, k_2 はスリット幅などに依存する定数、 ϵ はオゾンの吸光係数、 C はオゾン濃度、 l は試料側セルの光路幅である。つぎに光電子増倍管を流れる電流 $i_S \cdot i_R$ は受光強度に比例する。

$$i_S = k_3 I_S \tag{3}$$

$$i_R = k_4 I_R \tag{4}$$

対数変換ダイオードは図3・1・3に示すように光電子増倍管の陽極側に接続した。このダイオードはある限られた電流値の範囲内では電流値の対数と両端電圧

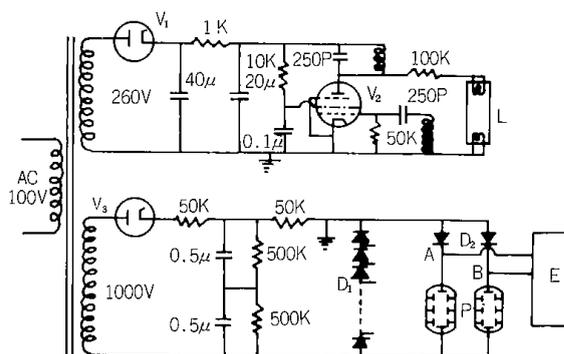


図3・1・3 電気回路

- V_1 : 6X5GT
 - V_2 : 6AX4GT
 - V_3 : 6BQ5
 - D_1 : 1S255 (10コ)
 - D_2 : 1S144 (2コ)
 - P : 光電子増倍管
 - L : 水銀灯
 - F : 電位差計
- 各端子はPのダイノードに接続

が直線関係を示す。それゆえ図のA, B点のアースに対する電位を V_S, V_R とすると次式が成り立つ。

$$V_S = k_5 \log i_S + k_6 \tag{5}$$

$$V_R = k_7 \log i_R + k_8 \tag{6}$$

ここで $k_5 \sim k_8$ は個々のダイオードの特性を表わすもので温度依存性がある。ここで用いたダイオードは東芝1S144型である。同種のいくつかのダイオードの中から特性のよく似たものを2個選んで用いたが、それによって近似的に $k_5 = k_7$ と考えることができる。

(1)~(7)式からA・B間の電位差を求めると次のようになる。

$$V_S - V_R = -k_5 \epsilon l c + k_5 \log \left(\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} \right) + k_6 - k_8 \tag{8}$$

この式には I_0 が消去されて入ってこないため光源強度の変動とは無関係になった。また装置が決れば C 以外のすべての値は温度のみの関数である。(8)式の定数項をまとめると

$$V_S - V_R = K_1 C + K_2 \tag{9}$$

のように表わせる。 V_S と V_R の差は入力抵抗の大きな通常の実験室型記録計などによっては直接測定できる。このとき K_2 は記録計のゼロ調整ダイヤルによってゼロにできるので $V_S - V_R = K_1 C$ (10) となり、電位差と濃度が比例することになる。

K_1, K_2 の温度依存性を考えると、まず K_1 は k_5 によってのみ影響を受け、 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ ではダイオードの温度が 10°C 上昇することに絶対値で約3%減少する。また(8)式右辺の $k_6 - k_8$ の温度による変化は使用した二個のダイオードでは無視できた。さらにオゾン濃度ゼロの時の光電子増倍管電流 i_S と i_R をだいたい等しくなるようにスリット幅を調整すると、 $k_1 k_3 / k_2 k_4 \approx 1$ となり右辺第3項が無視し得るようになるので K_2 の温度依存性は小さいものと考えられる。

検量線の勾配となる K_1 の温度効果は温度変化の大きな環境では無視し得ないものでダイオードの周囲を一定温度に保つ必要があるが、最初の試作装置においてはこの部分を省略した。

電気回路の全てを図3・1・3に示したが非常に簡単な構成である。図の上側が低圧水銀灯の点灯回路で高周波発振回路を用いた。下側が受光器側で光電子増倍管のダイオード間の電圧は定電圧ダイオードにより一定に保ち各段間100V、全段1000Vに固定した。

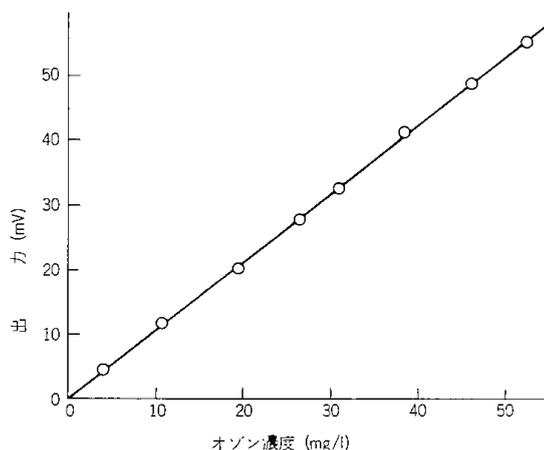


図3・1・4 検量線
吸収セル光路長 約2.5mm

3・1・3 結果

(I) 検量線

図3・1・4はヨウ化カリ溶液吸収法を標準とした検量線である。約50mg/lまでは理論どおり出力(回路図A B間の電位差すなわち $V_S - V_R$)と濃度は完全に比例している。検量線は数ヶ月の間隔で幾度か測定したが全て良い一致を示した。検量線の直線性の上限は対

数変換ダイオードの特性に依存し、ここで使用のダイオードでは電流が $5 \mu\text{A}$ 以下では対数特性がくずれるため、 i_S が $5 \mu\text{A}$ 以下になるような高濃度ではこの検量線からはずれてくる。このような場合、あるいは逆に出力が小さく誤差が大きくなるような低濃度領域の測定には光路幅を変えたセルを使う必要がある。

(II) 安定性

光源強度はかなりふらつきが大きいが出力は非常に安定した。長時間運転の時の基線のドリフトまたは変動は $\pm 1 \text{mV}/24 \text{hr}$ 以内である。

(III) 他のガスの影響

水中を通過させた湿分の多いガスについても全く問題なく測定できた。この場合湿分によるセルのくもりが心配であったが、測定装置内部が真空管の熱で室温より多少温度が高いためセル中の水蒸気の凝結が防がれているものと考えられる。

その他の成分で254nm付近で吸収を持つものがガス中に含まれると当然影響を与えるが、水処理の分野で使用する限りでは、大きな誤差を生ずる程多量に妨害成分が入ってくることは稀であろう。

(IV) 耐久性

本法による最初の装置はすでに2年半にわたり実験室、実験工場、現地実験などで使用されているが故障もなく測定結果も良好である。また(I)で述べたように検量線も全く変化していない。低圧水銀灯は普通の点灯方法でも寿命が長い、高周波発振による点灯ではフィラメントの加熱が無いのでさらに長期間の使用に耐えるものと考えられる。

(V) 改良点

これ迄述べてきた装置でも多くの場合十分な精度で測定できるが、環境変化の激しい場所でさらに正確に測定するためには、対数変換用ダイオードの恒温装置と電源電圧の安定化回路が必要である。

3・1・4 結 言

オゾンの紫外線吸収を利用した新しいオゾン濃度連続測定器を開発した。この装置の特徴は単光源複受光部方式と二ヶの特性のそろった対数変換ダイオードの組合せによって、非常に簡単な構造で高性能と成し得たことである。これによって光源強度の変動を相殺でき、さらに濃度と出力を比例関係にすることができた。また可動部分が全くないため性能の変動や故障が極めて少なく取扱いも容易である。

なお本方式によるオゾン濃度計は富士電機において更に改良が加えられ製作されている。

本装置は前当所第3部第2課長中田二男氏の協力を得て開発されたものである。ここに同氏に深く感謝する。

参考文献

- 1) P. Hersch, R. Deuringen, *Anal. Chem.*, **35**, 897 (1963).
- 2) A. Ehmert, "Ozone Chemistry and Technology", American Chemical Society (1959) P.128
- 3) W. J. Burlant, W. A. Cannon, *Anal. Chem.*, **28**, 1801 (1956).
- 4) C. D. Alway, G. Slomp, "Ozone Chemistry and Technology" American Chemical Society (1959) P.108.
- 5) N. A. Renzetti, *Anal. Chem.* **29**, 869 (1957).
- 6) D. Bersis, E. Vassiliou, *Analyst*, **91**, 499 (1966).
- 7) 砂原広志 他, 日本分析化学会第15年会 (1966) 発表 18A27.

3・2 BOD 曲線の自動測定法について

3・2・1 はじめに

河川水、下水および産業廃水の水質汚濁の指標として、あるいはまた生物化学的酸化処理装置の負荷を決定する場合にBODは最も重要な試験項目とされている。

さて、わが国におけるBOD試験の測定法は日本工業規格の工業排水試験法、日本下水道協会編の下水試験法が採用されており、いずれも稀釈法によるものであるが、これらの試験法ではBODの測定の価値（たとえば5日間もかかって得た値がそれ程の信頼性、あるいは実用価値があるのか）BODの測定値が他の化学分析に比較してdeviationが大きすぎる。BODを測定しても、いったい検水中の有機物の何%が酸化されているのかわからない等、未だに多くの問題点が残っている。我々も今まで、微生物の運動による影響について研究を行い、運動の影響がBOD値に対して無視できない要素の一つであることを確認した¹⁾

ところで、近年その必要性から幾つかの微生物反応測定装置が開発されつつあるが、実用的には多くの問題点を抱えたまま、極めてまれにしか用いられていない。われわれは、1968年にこの問題に関して、新しい自動測定方式を開発した²⁾以下、開発した測定装置について解説するとともに、それによる測定例について報告する。

3・2・2 北開試式自動測定装置^{2),3)}

西独Voith式⁴⁾の装置をもとに、更に改良したもので、1969年秋から「北開試式・微生物反応自動測定装置」として市販されている。

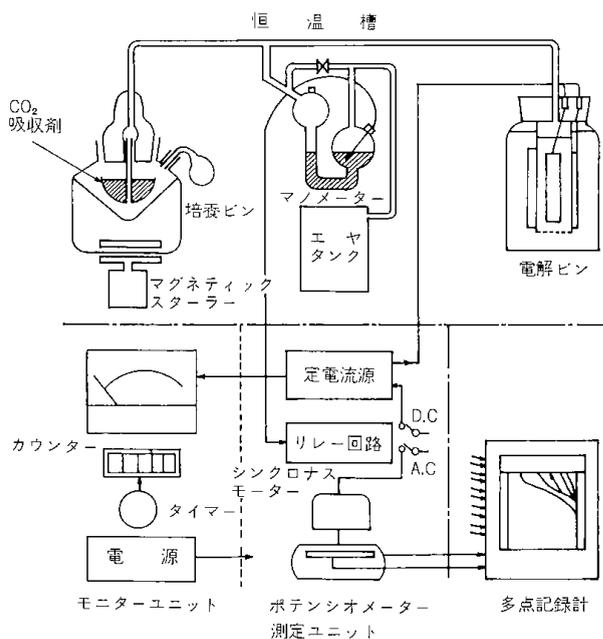


図3・2・1 BODメーター概要図

(I) 測定原理

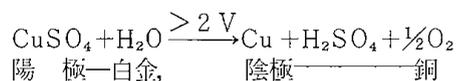
図3・2・1は、本装置の構成図である。培養ビン中に入れられた試料は、電磁スターラーで攪拌されながら反応するが、液中のDOが消費され、代りに炭酸ガスが発生する。これらは、液上部の空間とガス交換を行うが、炭酸ガスは、吸収剤に吸収されるために、空間の酸素分圧は低下する。圧力低下は電極式マンメーターで検出されるが、マンメーターの他方は、大気と絶縁されているために、大気圧の変動の影響は受けない。マンメーターで検出された圧力低下信号により、リレー回路が動作し、電解ビンから硫酸銅の電解による電解酸素の供給により、圧力が回復すれば、マンメーターにより、電解が停止し、同時に同期電動機も停止する。この様にして、ビン上部空間は、常に一定の状態を保ち、消費された電解酸素量と等しい。正しくは、この時の試料のDOは減少しているかもしれないが、その分だけ誤差になるが、それは間もなく回復するし、必要な場合には補正計算は容易に行える。また、DOの回復を早めるために、スターラーが有効に作用する。

電解酸素量は、電解に要した電流量に比例するが(クーロメトリの原理)、定電流電解であるため、電解時間に比例する。そして電解時間は、同期電動機の回転角に比例するので、同期電動機に連結したポテンシオメーターによって、電圧に変換される。この電圧は、消費酸素量に比例し、多点記録計によって、容易に記録することが出来る。通常、同期電動機は、この様な使い方では、正確な回転は期待出来る程度の精度は得ら

れないが、本装置では、特殊な電気回路を用いて、±0.2%以内の誤差にすることに成功したが、これが本装置の大きなポイントである。

(II) 電解原理と酸素発生量

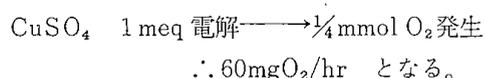
電解ビンには、10%以上の CuSO_4 溶液が入れられ電気分解により酸素を発生させる。



式のように硫酸銅の電解により金属銅が析出するとともに陽極に酸素が発生し、この酸素が培養ビンに補給されるわけである。

最大酸素発生量

電解電流 標準 20/mA (部品交換により100, 50, 20mA 変更可能)



(III) 装置の性能

培養液量は、標準300mlであるが、30ppm以上の液ならば充分測定可能である。ただ、マノメーターの感度が0.2ppm程度であると、動作が原理的に段階的であるので、低濃度の場合は記録図形が見苦しくなるのが欠点であるが解析には差支えない程度である。液濃度が高くなると、反応が早くなって酸素の溶解速度が間に合わなくなることがある。この場合には液量を少なくすれば良く、10,000ppm程度までは差支えない。BOD測定の場合ならば、適当に稀釈して用いれば、容易に測定出来る。酸素溶解速度は、亜硫酸ソーダの空気酸化を、培養ビン内で行なわせると、簡単に測定することが出来るし、そのときの記録図形の勾配を基準にして、液の反応中のDOも、ほぼ計算し補正出来る。一方電解酸素発生能力は、300mlに対して200ppm/hr (60mgO₂/hr) である。未知の濃度の液を測定し、記録計がスケールアウトする場合はレンジ切替えを行なえばよく、最高レンジ (標準1,000ppm) でもスケールアウトする時は、自動的に零から再出発して記録するので一向に差支えない。

装置をセットする時は、培養ビン内の温度が、恒温槽と異なるのが普通であり、温度が異なれば、安定するまでに測定誤差を生ずる。したがって、最初の温度には充分気をつけねばならないが、植種は安定後、投入出来るようになってくる。

炭酸ガス吸収剤には、ソーダライムを用いている。いる。その吸収速度の測定はまだ行っていないが、1,000ppm程度の液ならば全然支障はない。

電圧変換用のポテンシオメーターの分解能は0.04%程度であり、レンジを1,000ppmの所で用いれば、0.4%になる。この時は記録図形は多少見苦しくなる。この点からは、低濃度の際は電解電流を少くして用いれば良い。

以上総合して、精度は約0.5%程度あり、再現性に関する心配は全くない。そして、測定の再現性は、微生物反応の再現性であり、培養ビン内の液の再現性の問題である。測定範囲は、目的によって当然変更しなければならない。この場合本装置では部品交換で行なえる。調整は殆んど不要であり変更部分は、ビン容量・電解電流で、場合によっては同期電動機である。その交換は、標準部品を交換すれば良い。

それによる測定範囲は次式で求められる。

$$\text{最高レンジ} = \frac{300}{V} \cdot \frac{I}{200} \cdot \frac{1}{N} \cdot 1,000 \text{ ppm}$$

但し V: 液量 (ml)

I: 電解電流 (mA)

N: 同期電動機回転速度 (rph)

そして、ワールブルグの様な複雑な計算は一切不要である。

(IV) 装置の構造と標準仕様

a) 測定部

標準は6サンプル用であって、プラグイン構造であり、各サンプル毎に測定ユニットを、共通に電源モニターユニットが1ヶであり、保守に便利である。同期電動機はその品質と自動回路の作用により、回転角度誤差は±0.2%以下であり、この精度が本装置の成功した大きなポイントの一つである。ポテンシオメーターは360°エンドレス型であり、スケールアウトは繰り返し記録を行うので何等の支障はない。またポテンシオメーターの電圧を変えて、記録計の測定レンジを変更することができる。チェックボタンを押すことにより動作チェックがランプ表示されるほか、電源モニターユニットの電流計により電解電流をモニターすることが出来る。電解電流は内部のスイッチにより、3段階の調節が可能である。

b) 記録部

6または12点用の打点記録計であり、サンプル毎に色別記録する。入力は0~10mVDC, チャート巾150または250mm, チャート速度は2・6・30・120mm/hrの4段階切替式である。

c) 培養ビン

標準容量は300mlであって、マノメーターと合せて、

その検出感度は0.2ppm以下である。

攪拌速度500rpmの場合に、酸素の最大溶解速度は約30ppm/hrであるが、液量を減らせば非常に大きくすることが出来る。

標準仕様

1) 測定器本体

測定サンプル本体 6

測定レンジ 1,000・500・200・100ppm(201mA, 300mlの場合)

電解電流 201, 100.5, 20mA

経過時間計 0.1hr単位, 4桁

出力電圧 0~10mV DC

ポテンシオメーター 360°エンドレス 分解能4・10⁻⁴

2) 記録計

測定点数 標準 6 (12)

入力 0~10mV DC

チャート巾 標準 150mm (250mm)

チャート速度 2・6・30・120mm/hr切替

3・2・3 北開試式微生物反応自動測定装置による測定例について^{5)~9)}

(I) 概要

実験は本装置による「BODの自動測定法の確立」

を目的として行っているが、主な境界条件としては、温度20℃、基質はグルコース、グルタミン酸を用い、植種は活性汚泥から培養し、プロトゾアを除去したものである。基質濃度は50~500ppmの範囲のものが主である。グルコースを基準として測定した結果を図3・2.2に示す。この酸素消費経過を解析してみる。

(II) 植種と遅退相 (lag phase)

微生物はその環境が変わったとき、それに馴化するには時間がかかり、そのための遅れが現われてくる。たとえば、下水の微生物に工場廃水が加わるように、異質の食物が供給される場合、または、内生呼吸相の進んだ汚泥を用いる場合などにこれらが見られる。Sawyer⁷⁾ら(1955)は、21~22日間食物の供給を絶った状態で曝気を続けた汚泥を用いた場合、2~5日間のlag相を経たのちに、はじめて充分な浄化能が生じることを見いだしている。つまり、BODの測定の場合には、lag phaseは全く無駄である。同種の基質について連続して測定する場合には、その基質に馴れたバクテリアを用いることによってlag phaseを最小限に止めることができる。筆者らは、この方法を用いることによって、lag phaseは殆んど認められない、一例として、測定の終わった液を、そのまま適当量、次の実験に用いることにより菌数、菌量を直接測定しなく

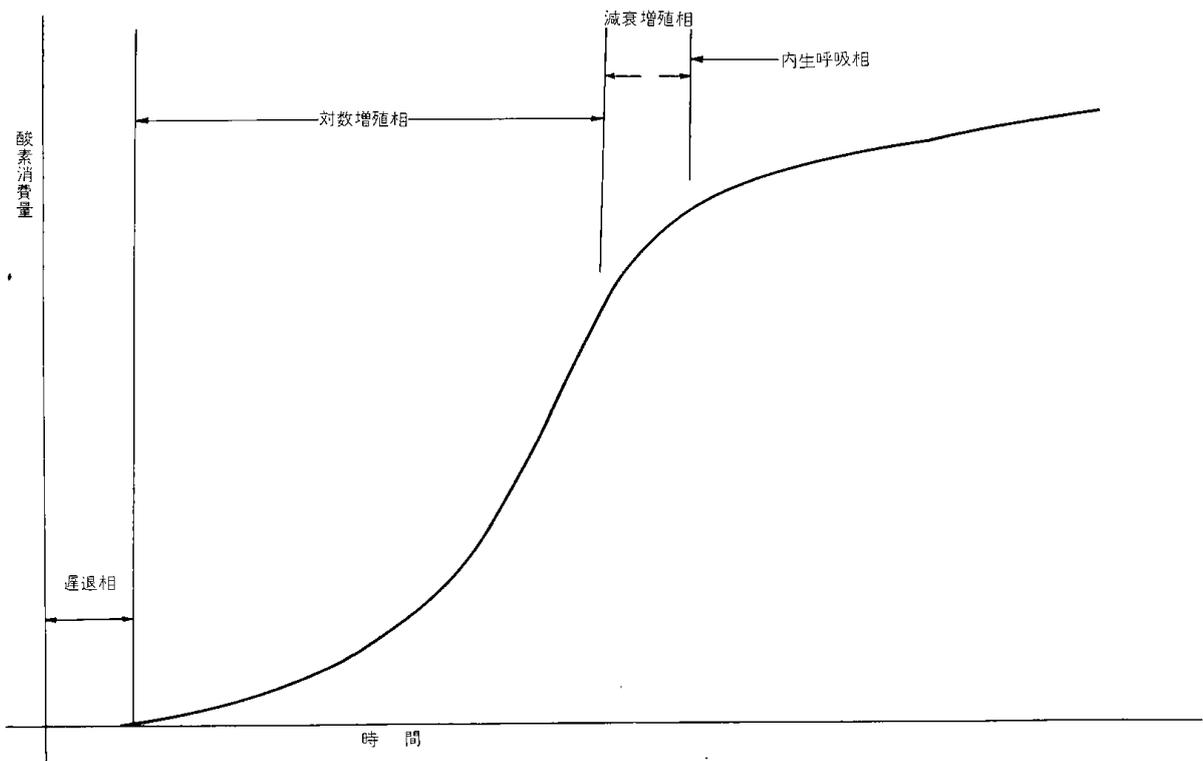


図3・2・2 微生物反応の基礎型式

とも、ほぼ、反応過程が計算することができるし、遅退相も小さく、しかもブランクテストの必要がない範囲の実験が容易になった。ただ、植種量が極端に少ない場合は、lag phaseが観測される。(図3・2・3参照)また逆に、植種が多い場合の補正も記録図形上から可能

である。(図3・2・4参照)

Ⅲ 対数増殖相 (log phase)

稀釈法によるBOD測定の場合、微生物反応は一次反応として取り扱われる事が多い。しかし、これは、超多成分系基質による絶対的な近似式と稀釈法の場合

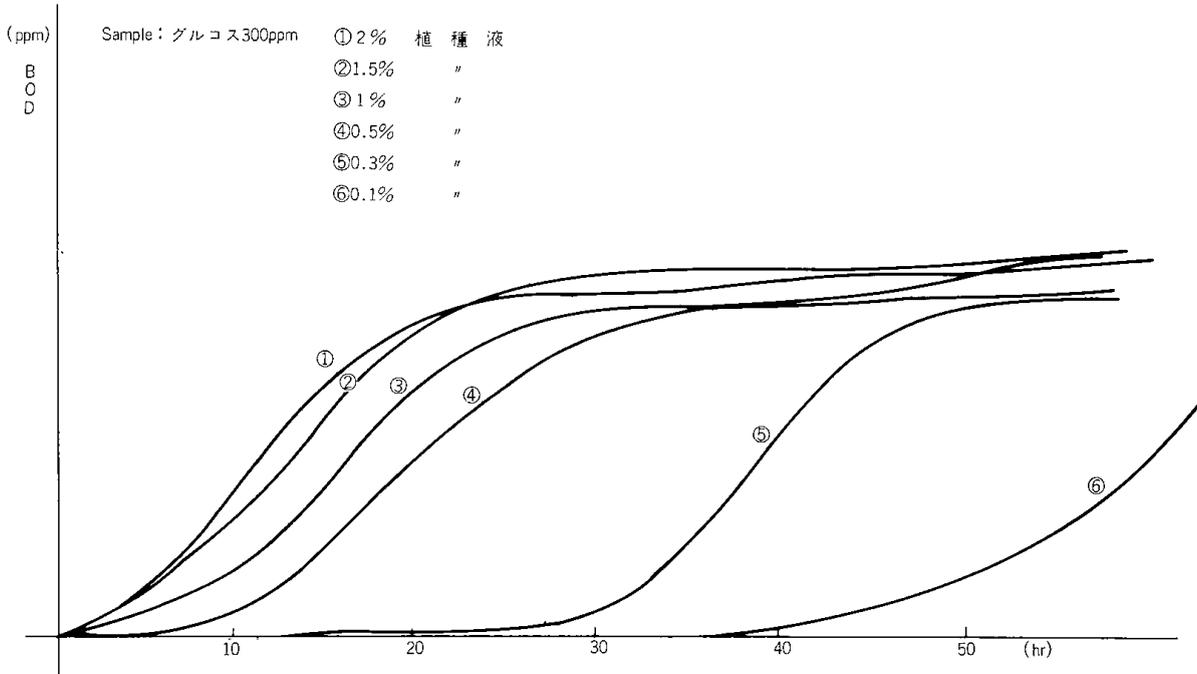


図 3・2・3 遅退相 (Lag Phase)

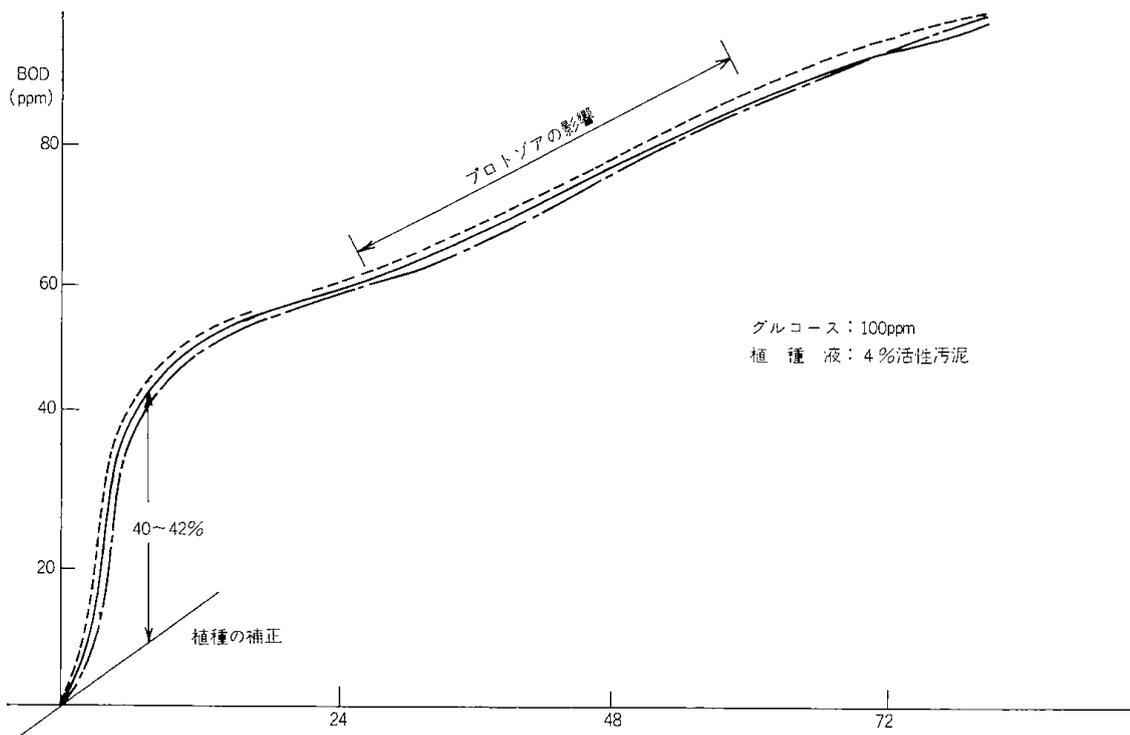


図 3・2・4 植種の補正

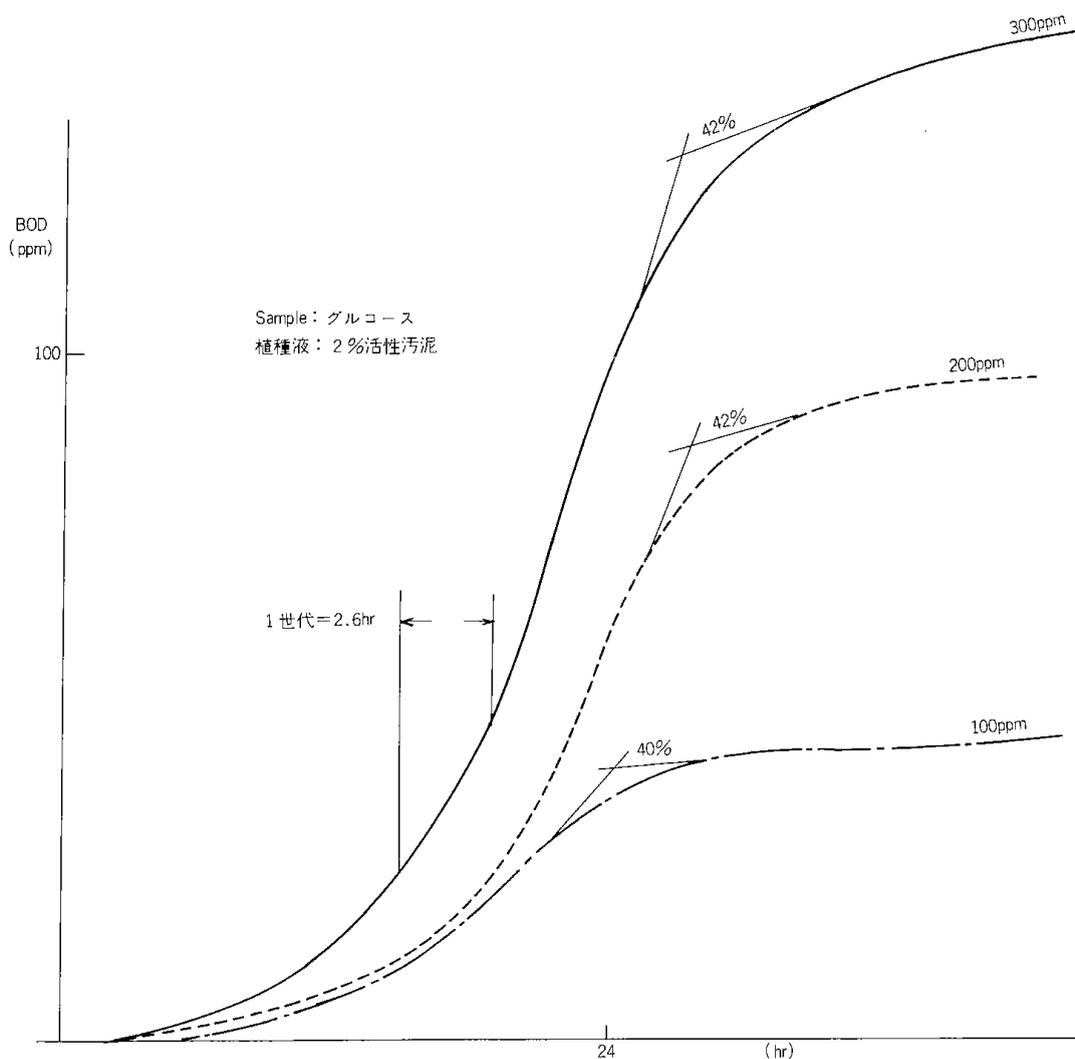


図 3・2・5 BOD 測定曲線（低濃度の場合）

にのみ成立するミカエル常数以下での一次反応との組合せた形を意味していると考えられる。しかし、菌数・基質濃度・溶存酸素・などが、どのような型または値で影響しているのか明らかになっていないが、我々の実験結果では、50ppm以上の濃度では明らかにlog phaseが認められる。図3・2・5で示されているとおり、一世代は1.5～4 hr程度であり、馴致の関係が段々短くなる傾向がある。（図3・2・5参照）

log phaseの存在によって、植種の影響・活性度等は容易に計算できる。我々は、最初次のような仮定を作った、即ち、単成分系の場合の基質がある濃度以上あれば、log phaseになり、②ある値以下になれば、基質濃度と菌数に比例した一次反応になり③基質がなくなれば、内生呼吸相に移る。そして、②の範囲は比較的小さく、①と③との間に円みをおびた肩ができ、その肩は原液の基質濃度が高い方が、相対的に鋭い肩をもった考えた。

しかし、実験結果は逆に濃度の低い方が肩が鋭く、原液の基質濃度が高い方がlog phaseの期間は相対的に短かく、その後直線（0次反応）から一次反応類似の型が現れてきた。すなわち、活性度が低下するのである。これについて、現在は菌濃度が高くなると、フロック形成により見掛表面積が小さくなり、活性度が小さくなるものと考えている。もしそうだとすれば、フロックを破壊するだけの攪拌を与えれば、型が変わることになると考えられる。

この肩の部分で、グルコースが消滅することはSomogyi-Nelson法により確かめてある。そしてBOD値の肩の高さは、初期グルコース濃度の約42%に当たっている。これから推定すれば、グルコース中のカーボンは、その40%弱がCO₂となり、約50%が菌に移行し、残りは他の物質に変化する事になりそうである⁹⁾。

菌体内で、カーボンは乾燥重量の約50%を占めると

すれば、この肩の部分での菌の乾燥重量は、初期の基質の40%になる筈である。そして、それまでは、酸素消費量に比例して増殖しているものと考えられる。とすれば、活性度は増殖一世代の時間に逆比例することになり、いずれも計算は容易である。

log phaseにおける反応は次式で示される。

$$\frac{dB}{dt} = A \cdot e^{-\frac{0.693}{G}t} \quad \textcircled{1}$$

B : Bac 濃度 (乾燥重量 ppm)

A : 初期 Bac 濃度 (ppm)

G : 一世代 (hr)

t : 時間 (hr)

但し、グルコース濃度15ppm以上、Bac・濃度200ppm以下。グルコース濃度15ppm以下では、グルコース濃度に対して、0次反応でなく、Bac・濃度200ppm以上では、活性度が低下し、logからはずれてくるようであるが、これらの数字は正確に求められた訳ではない。

いずれにしても、基質がなくなるまでlog phaseが成立したのものとして、その終点(内性呼吸への転位点)は、次のような状態と考えられる。

$$O_c \cong 0.41 \cdot S \quad \textcircled{2}$$

O_c : 酸素消費量 (ppm)

S : グルコース初期濃度 (ppm)

そして、この値は、ほぼTOD(理論的酸素要求量)の1/2.6, BOD₅の1/1.73である。

転位点の現われる時刻は

$$T_c = \frac{G}{0.3} \cdot \log \frac{0.43S}{A} \quad \textcircled{3}$$

T_c : 時刻 (hr)

但し、実際には①式の条件から外れ、これにより遅くなる。

(IV) 転位点 (Critical Point)

グルコースの場合には、転位点までの酸素消費量は、基質濃度の40~42%の値を示している。従ってTODを求めると2.6倍、BOD₅を求めるとは1.73倍すれば求められる。多成分系については、log phaseが何度か現われるが、一つの転位点に適当な値を乗ずれば、これと同様にして求められると考えられる。我々が魚肉汁の廃液について実験したところ、グルコースと同じ値を用いて、BOD₅と良い一致を示した。転位点での乾燥重量は基質量のほぼ50%と考えられる。(図3・2・6)

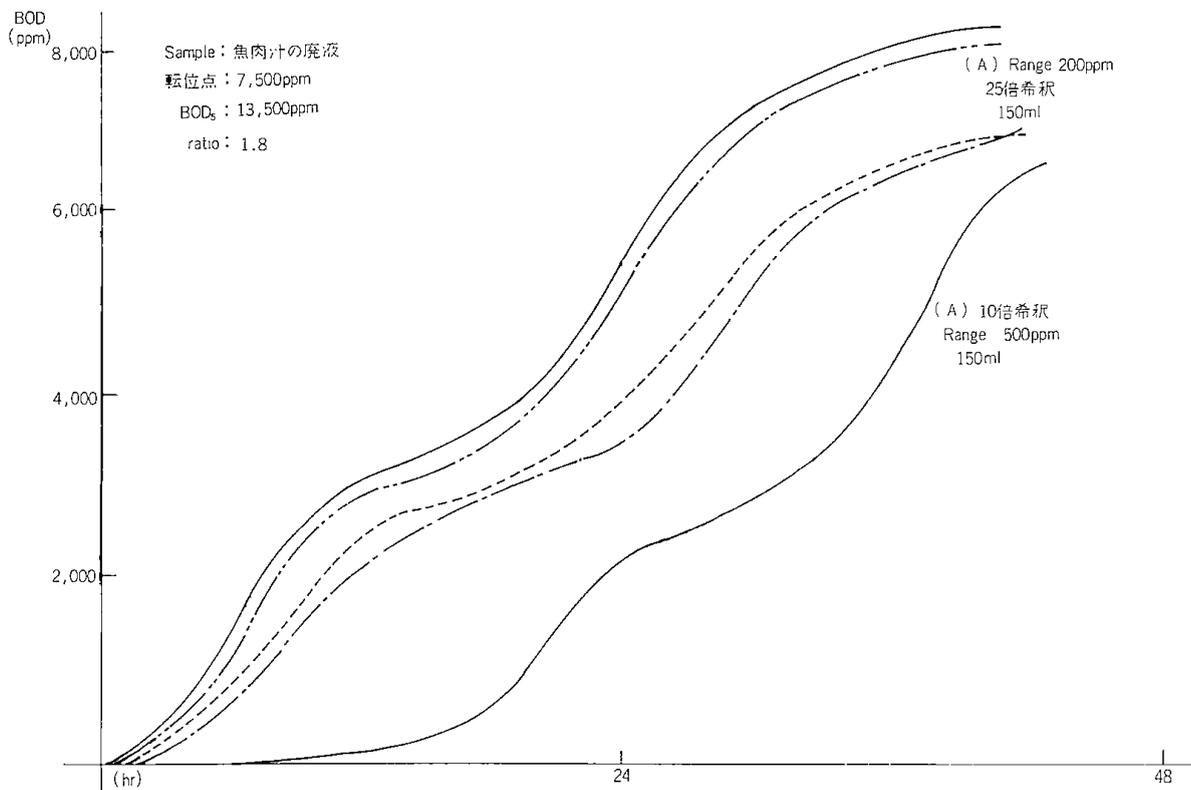


図 3・2・6 高濃度の基質

(V) 内生呼吸相 (Stationary Phase)

転位点を越えた所で、グルコースは零になっている。

そして、その後は純粹の内生呼吸相とみなせる。この型はプロトゾアの有無によって大きく変化する。そしてプロトゾアの無い場合には、時定数70~200hr程度の一次反応型を示している。

内生呼吸相での酸素消費について、筆者らは次の様に考える。

1) 充分測定を行うには、充分のプロトゾアと充分な時間が必要である。

2) そしてその結果は、上手に測定できたとしても、内生呼吸相初期のBac.量を示すのみである。即ち、転位点の高さをもう一度確認するにすぎない。

3) それならば、初めからBODの測定には内生呼吸相の測定は不要ではないだろうか、そして転位点の

高さのみが確実な意味をもつ。

4) プロトゾアが多ければ、難溶性基質のlog phaseを乱す恐れがある。

5) 結論的に、プロトゾアを含まない方法での転位点のみが有効である。

6) それがためには、サンプルを殺菌する必要性も考えられる。なお、プロトゾアを含む液については、我々の装置は稀釈によるBOD₅よりも5%以上高い値を示している。

(VI) クーロメトリー法と稀釈法との比較試験²⁾

クーロメリー法と稀釈法の実験条件はJIS法にしたがったが、測定結果を表3・2・1、表3・2・2に示す。

表からも明らかなように、稀釈法におけるグルコースのBOD₅値は211±12mg/l (Standard Methodでは224±10mg/l)であり、グルタミン酸のBOD₅値は202

表 3-2-1 稀釈法によるBOD値

試験回数 グルコース	20±1℃におけるふ卵時間				(時間) 120
	24	48	72	96	
1	100	115	141	161	206
2	90	106	132	170	198
3	101	131	153	193	230
平均	97±5	117±9	143±7	175±12	211±12
(標準グルコース溶液のBOD値=224±10mg/l)					
グルタミン酸					
1	54	105	180	192	201
2	50	93	157	169	184
3	62	121	178	190	223
平均	55±4	106±10	171±10	183±10	202±13
(標準グルタミン酸溶液のBOD値=217±10mg/l)					

表 3-2-2 クーロメトリー法によるBOD値

試験回数 グルコース	20±1℃におけるふ卵時間				(時間) 120
	24	48	72	96	
1	123	150	202	212	219
2	122	148	208	218	226
3	124	152	200	210	218
平均	123±1	150±2	203±3	213±3	221±3
グルタミン酸					
1	113	136	189	212	223
2	112	135	187	206	216
3	110	134	184	206	217
平均	111±2	135±1	186±2	208±3	218±3

±13mg/l (Standard Methodでは217±10mg/l)であった。筆者らの装置では、BOD₅値はグルコースの場合221±3 mg/lの値を示している。また、グルタミン酸の場合は218±3 mg/Lであった。これらのBOD₅の値はプロトゾアの有無によってかなり影響されるものと考えられる。即ち、プロトゾアを含む場合にはクーロメトリー法のBOD₅値は稀釈法によるBOD₅値よりも、約5%以上の高い値を示しており、平均誤差も小さいことがわかった。

(VII) 毒性の影響⁶¹⁸⁾

活性汚泥法のような微生物処理を行う場合、下水、廃水中に銅、クロム等の重金属イオン、あるいはシアン系、フェノール系の有機物が存在していると、その生物活性が阻害され、処理効率が低下するばかりでなく、場合によっては、まったく処理が出来ない等の問題が起きてくる。したがって筆者らの開発した装置により、毒生物質が微生物の活動にどのような影響を与えるものなのか実験を行なった。基質にはグルコース、グルタミン酸を用い、毒生物質としては、シアンイオ

ン、クロムイオン、銅イオン、石油化学工場廃液等を用いた。その結果、少なくとも3種類の影響のある型がある事が明らかになった。

一つは「lag type」であって、見掛上Lag phaseが長びくだけの影響であって、その後log phaseには影響を与えないものである。この型には、銅イオン、シアンイオン、が属する。(図3・2・7、図3・2・8参照)

二番目は「activity type」と言えるものであって、クロムイオンがこれに属する。この型はlag phaseには影響はないが、微生物の活性度が低下する。(図3・2・9)

三番目は「masking」と言えるtype)であって、第一段階でのlog phaseにおいて、グルタミン酸の一部を残したまま、一旦反応が停止し、そこでlag phaseができ、その後、再び反応が開始するものである。これはある石油化学工場廃液にみられる現象で、この廃液自体もBODを有している。そしてこれらがグルタミン酸と混合する事により、グルタミン酸の一部分を変質させたような現象を示すものであり、一種のマスキ

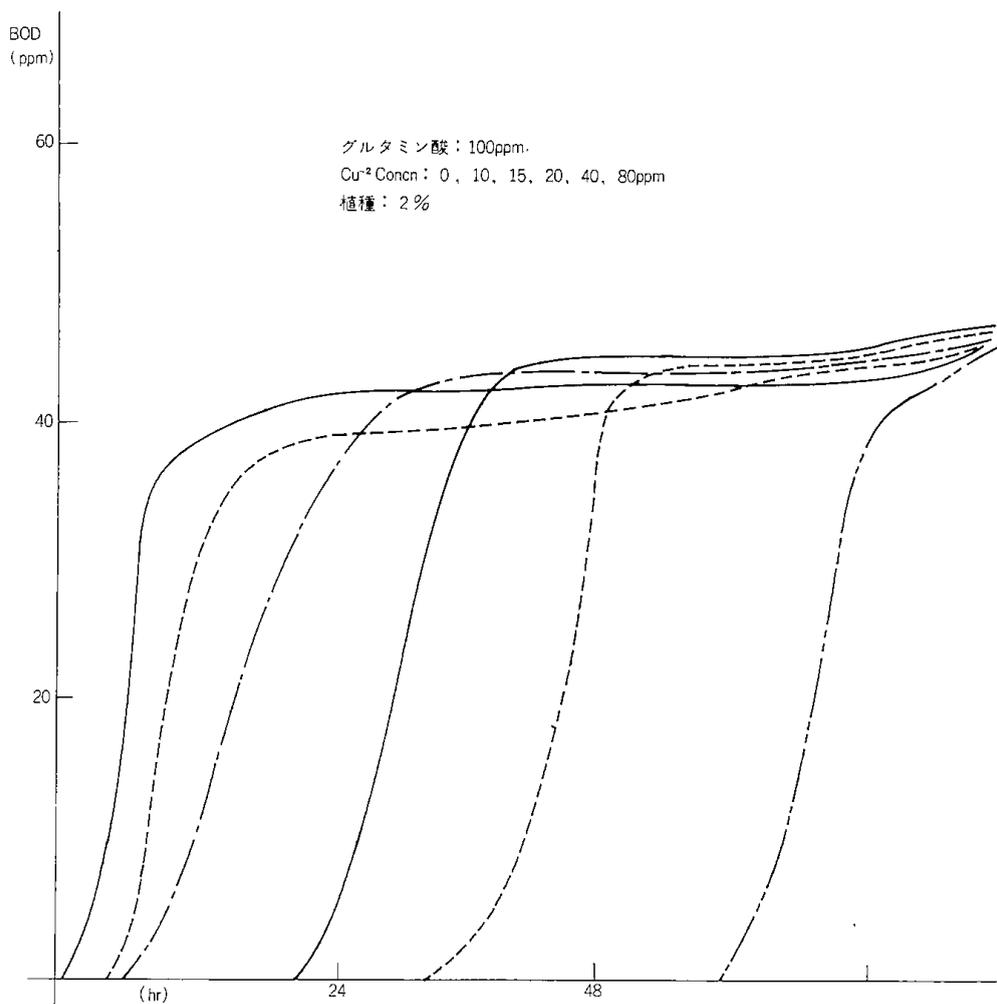


図 3・2・7 銅イオンによる毒性の影響

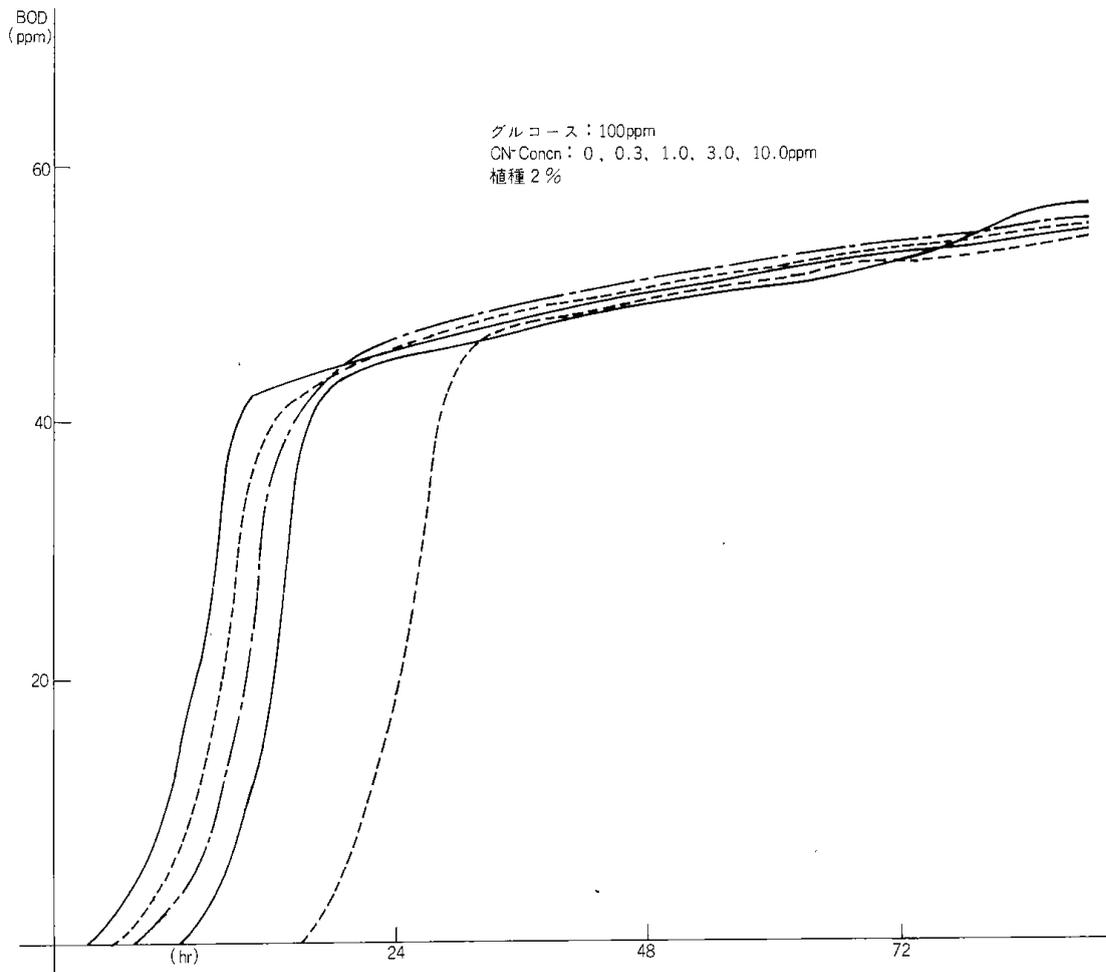


図 3・2・8 シアンイオンによる毒性の影響

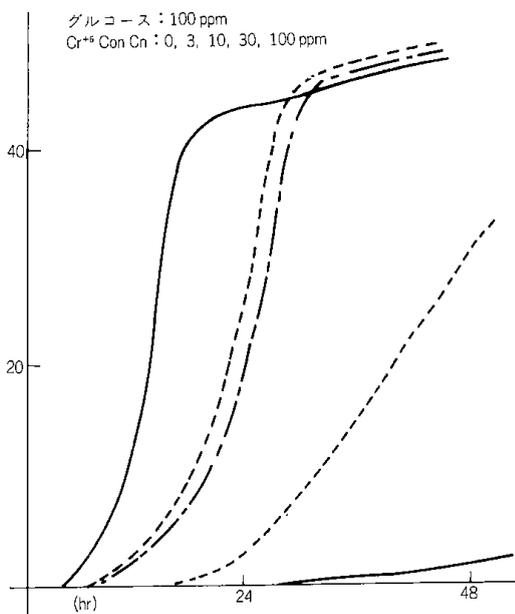


図 3・2・9 クロムイオンによる毒性の影響

ング現象といえる。(図 3・2・10)

これらのデータの解析結果から、毒性物質による lag time と活性度との関係は廃水処理プロセスに対する一つの指標を示すものと考えられる。

(VIII) BODの迅速測定法⁶⁾¹⁸⁾

JIS法で採用されているBOD₅値は、水中の有機性物質を生物的に分解するとき要する酸素量だけを測定しているのみではなく、有機性物質が生物体になり(細菌の体形成)、これを2次的に分解する(プロトゾアが細菌を分解あるいは細菌の自己消化)ときに要する酸素量までを測定している。したがってBOD₅が有機性汚濁物質の単なる指標として採用されている限り、細菌による有機性分解時に消費される酸素量のみを基準にして測定を行なえば、BOD測定時間の短縮化(迅速性)が可能になるのではないかと考えられる。

筆者らの実験によれば、グルコースの場合には、初

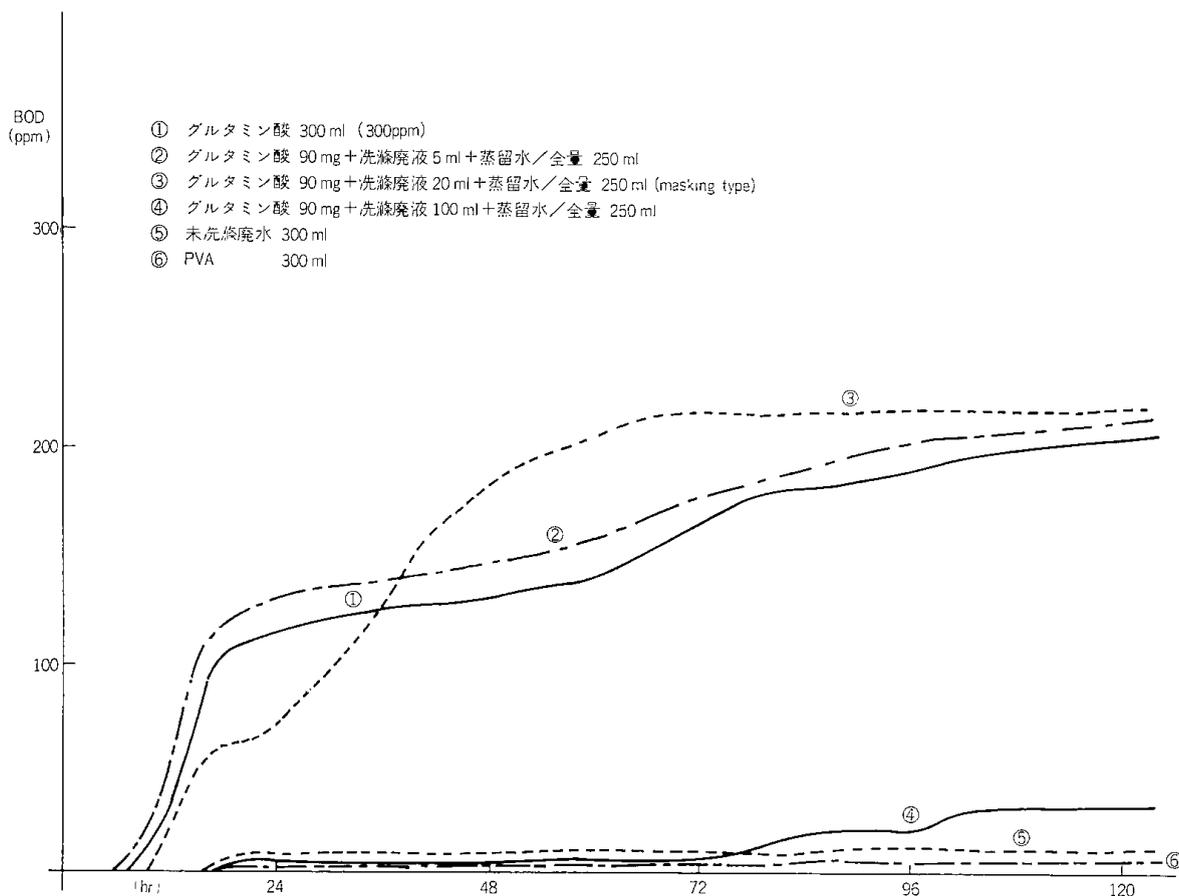


図 3・2・10 石油化学工場廃液の影響

期の基質濃度の40~42%のところ肩部ができる。(図3・2・5参照)したがってBOD₅値を求める場合には、この肩の値に1.73倍、TODは2.6倍すれば稀釈法のBOD₅値と同じ値を得たが、この方法によると、稀釈法の5日間BODよりも再現性がよい。また数成分の場合にはlog phaseが何度か現われるが、一つの転位点に適当な値を乗ずれば、グルコースと同様にして求められると考えられる。筆者らは、一つの例として、魚肉汁の廃液について実験した結果、図3・2・6に示す通り、グルコースと同じ値を用いてBOD₅値を求めた実験例もあった。

しかしながら、すべての水がこのような方法で求められるとは考えられない。何故ならば、自然水は連続成分(不特定多数の成分)が多く含まれていると考えられるが、このような水について、迅速測定を行なうためには、何等かの方法で処理をして、肩を作るべきではなかろうか。筆者らの場合には、一つの方法としてアルカリ分解処理を行なって測定した結果、数成分系に変化して肩が現われたが、この肩により迅速測定が出来る場合もあった。(図3・2・11, 3・2・12)

勿論、この方法のみで、すべての水が迅速測定でき

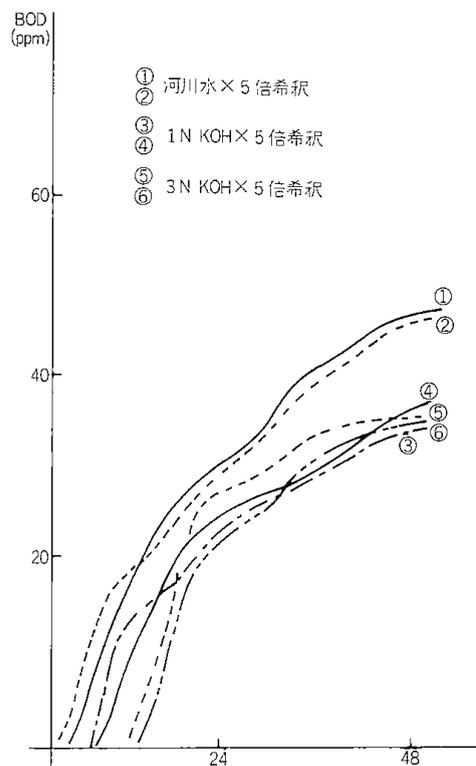


図 3・2・11 アルカリによる迅速測定

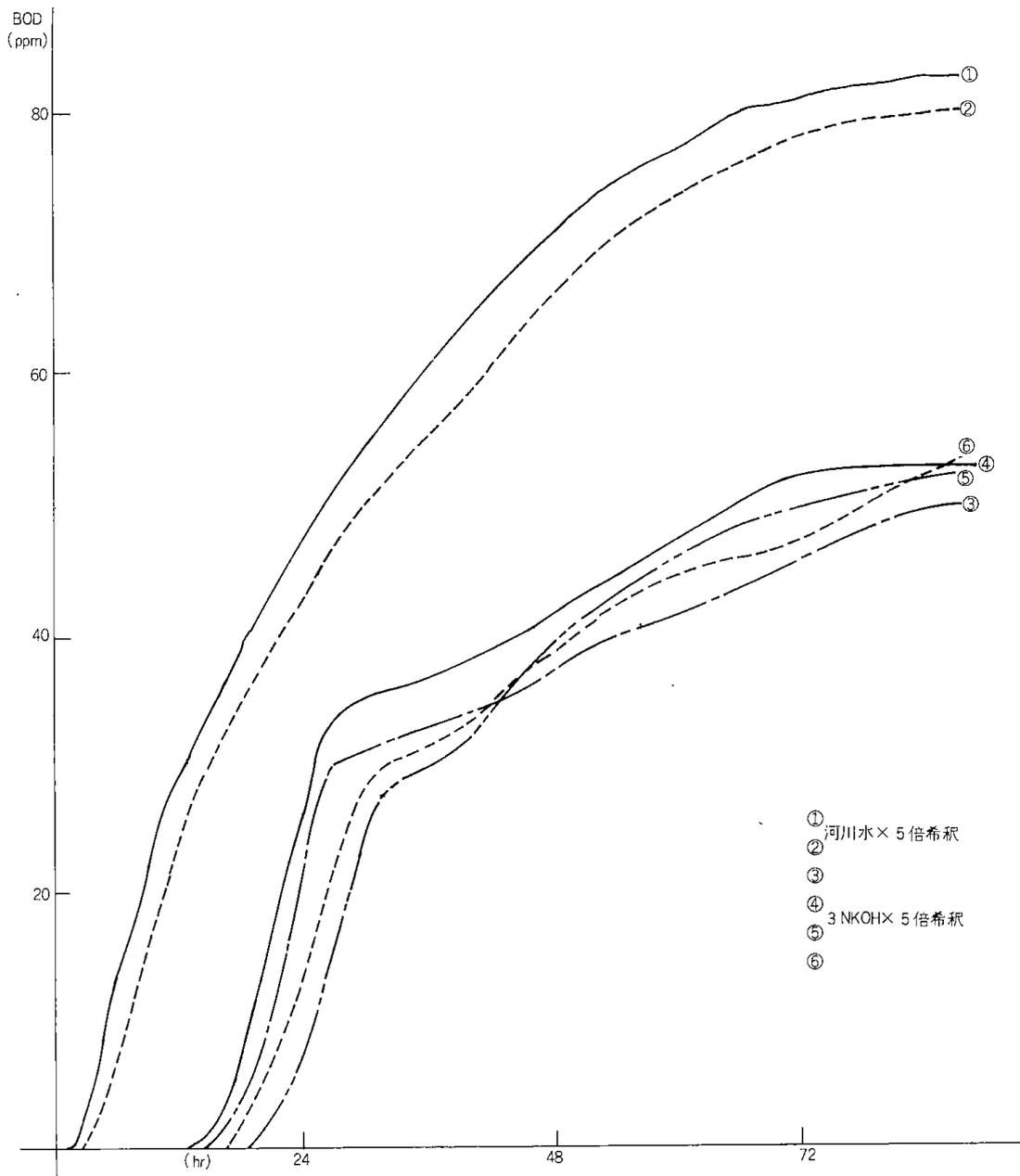


図 3・2・12 アルカリによる迅速測定

るとは言えないが、少なくとも、この方法が通用される場合もあると言えよう。

(IX) 微生物の BOD⁸⁾

下水処理のように、微生物を多く含む試料の BOD は、どのような意味をもつか、極端な場合、基質を全然含まず、微生物のみを含む液の BOD を考えると、それは単に内生呼吸のみである。そして、微生物が全部死滅する事は考えられない。しかも有機物量としては明らかに相当な量が存在する。筆者らは、この菌体のみを含む原液を作り、その一方を滅菌し、他方はそのまま BOD を測定した所、前者は後者の約 2 倍の

BOD 値を示した。(図 3・2・13)

3・2・4 結 論

1) 毒性物質による lag time と活性度との関係は下水および廃水処理プロセスに対する一つの指標を示すものと考えられる。

2) 筆者らは内生呼吸相の取扱いに関する議論が行なわれるべきであるとする。これまで述べた考察では、試料を殺菌して、内生呼吸相初期の転位点から TOD, BOD₀ を推定すべきであるといえるが、これを断定するだけのデータについては、不足している。ただ、次の事は言えよう。即ち、log phase と

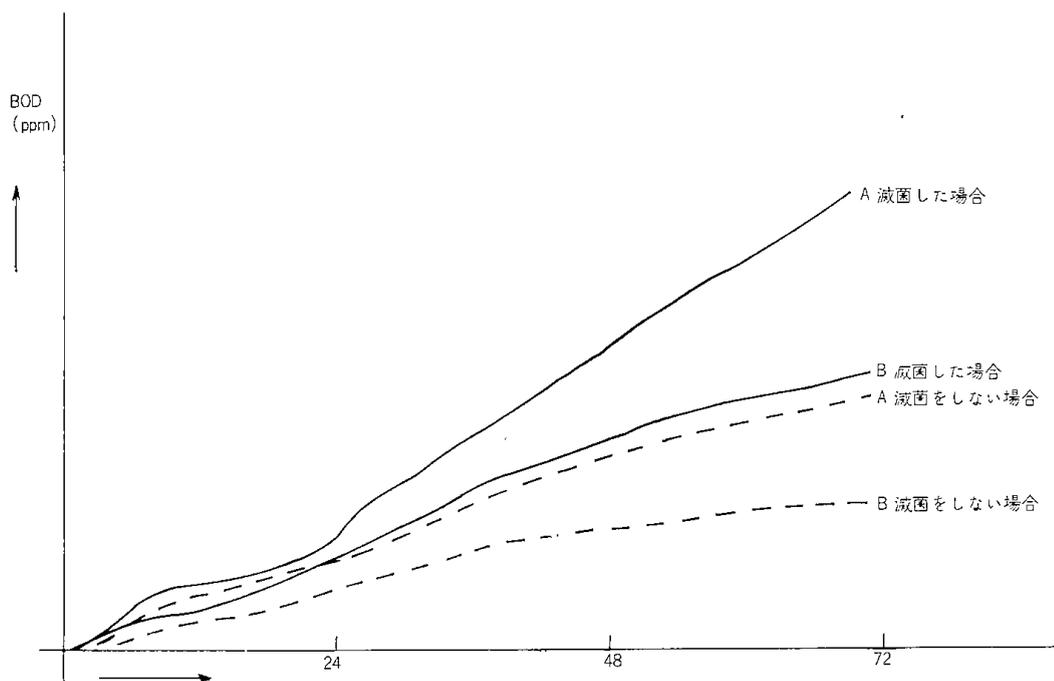


図 3・2・13 微生物の BOD

内生呼吸相との転位点から BOD_5 の推定には信頼性が高い。そして係数は基質によって、多少異なることは充分考えられる。しかしながら迅速測定には非常に便利であり、グルコースの場合で言えば、 20°C で 10~15 hr での推定ができる。高温にすれば数時間での測定は可能であり、一般のサンプルについても 24hr 以上必要としない。つまり、肩を作る事による迅速測定法を提案すると共に、アルカリ処理法、その他の手段の開発について各位の協力を要請するものである。

参考文献

- 1) 熊谷：BOD測定法（稀釈法）に関する 2, 3 の考察，日本化学会，第 20 年会，2 A202 (1967)。
- 2) 熊谷，中田：BOD 曲線の自動測定法の研究（第 1 報），第 9 回日本水道協会（1968）。
- 3) 中田，熊谷：BOD 曲線の自動測定法の研究（第 2 報），第 6 回日本下水道協会（1969）。
- 4) Pöpel, E., Measurement and Computation of Biochemical Oxygen Demand of Sewage (1963)。
- 5) 熊谷，中田：BOD 曲線の自動測定法の研究（第 3 報），第 6 回日本下水道協会（1969）。
- 6) 熊谷，中田：BOD 曲線の自動測定法の研究（第 4 報），第 7 回日本下水道協会（1970）。
- 7) Sawyer, C. N., Sew. & Ind. Wastes, 27, 8, 929 (1955)。
- 8) Y. Kumagai and T. Nakata (1970). Respirometric Determination of BOD. Paper presented at 5th Int. Conf. on Water Pollution Research, San Francisco.
- 9) 瀬戸昌之：微生物による有機物の分解に関する動的様態，日本生態学会予稿集 P.148 (1969)。

4 中間試験規模による上水処理を目的とした除マンガン殺菌試験¹⁾

本実験は、前節で得られた基礎実験の知見に基き凝集—オゾン酸化—急速ろ過の各単位操作の組合せによる処理プロセスについて中間規模の処理装置を試作し、長期連続試験を行い実用化の資料を得る目的で行われた。処理対照は除マンガン、殺菌を主とした上水処理とし、試験場所は札幌市藻岩浄水場内の敷地を借用し、試験装置を設置し、処理原水は浄水場沈澱池の原水をそのまま、或いはそれに市販硫酸マンガンを添加し、種々のマンガン濃度に調整し、実験に供した。尚、現地実験に先立ち、所内で模擬水を用いて予備テストを繰返し、装置の改良を行なった。

4・1 実験装置

装置試作に当っては、1) 除マンガンを目的とし、装置の占有空間をできる限り小さくし、かつ高度の処理を有すること。2) 装置構造を簡素化し、保守管理を容易にすることなどに主眼を置いて設計を行なった。実験装置の写真 4・1、フロシートおよび諸性能を図 4・1 および表 4・1 に示した。本装置の特徴はイ) オゾン吸収率を上げるために 2 段インジェクションによる予備酸化方式²⁾を採用した。ロ) オゾン化空気的气泡攪拌力を凝集装置の攪拌力に利用したなどである。

4・2 連続試験の諸条件および測定項目

実験では、まず合成試水を用いて実験室内で性能試験を行ない、ついで現地における連続試験を行なった。

表 4・1 装 置 性 能

オゾン処理装置	エゼクター	動力式急速ろ過装置	圧力式急速ろ過装置	オゾン発生機	計測制御機器
処理流量 4 m ³ /hr オゾン吹込流量 0.8m ³ (空気)/hr 装置構成…2段インジェクションによる予備酸化方式及び通気攪拌による凝集沈澱装置 寸法 本体外槽 1350φ×2600mm 予備酸化槽 400φ×2040mm	送水量 4 m ³ /hr 空気吸入量 1 m ³ /hr (差圧1.5kg/cm ² の時)	処理量 4 m ³ /hr 許容損失水頭 1.5m 逆洗水量 23.4m ³ /hr	処理量 1.5m ³ /hr 表洗水量 1.5m ³ /hr 逆洗水量 0.8m ³ /hr ポンプ圧 0.5kg/cm ²	日本オゾン株式会社製(0-10-2型)2台 最高発生量 5 g/hr (原料空気) 乾燥器 シリカゲル量 2 kg×2筒 空気処理量 120Ni/min 出口露点温度 -20°C	オゾンメーター 北開試式紫外部吸収型オゾンメーター 測定濃度範囲 0~10mg/ℓ 0~50mg/ℓ 電導度計 大倉電気製連続電導度測定装置 温度計 タカラサーミスター温度計 pH自動制御装置 日立V K P-63型

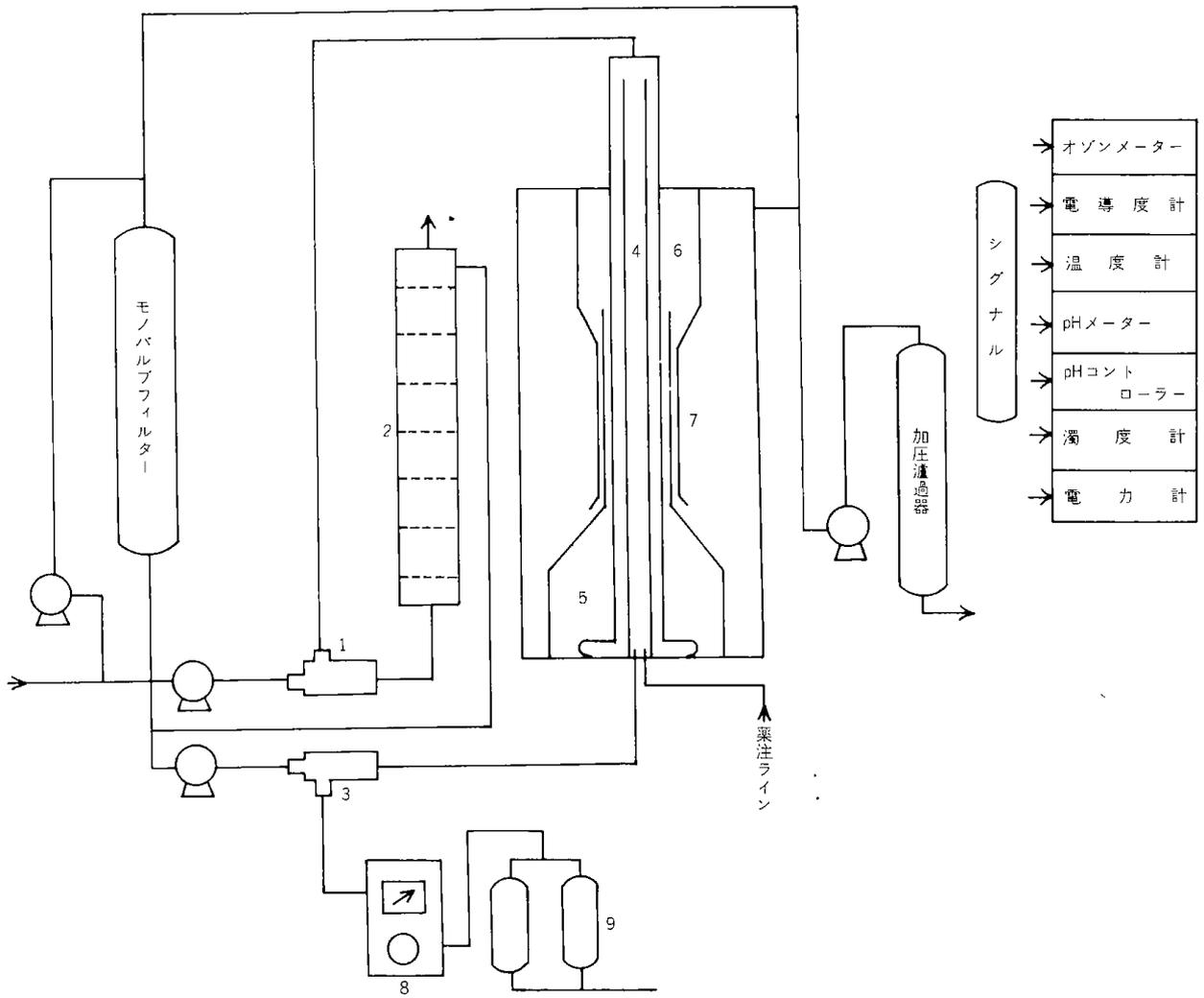


図 4・1 装 置 フ ロ ー シ ー ト

- | | | |
|--------------|------------|------------|
| 1—予備酸化用エゼクター | 4—主気泡塔 | 7—フロック分離槽 |
| 2—予備酸化用気泡塔 | 5—凝集攪拌槽 | 8—オゾンナイザー |
| 3—主エゼクター | 6—微フロック溢流槽 | 9—シリカゲル乾燥塔 |



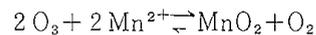
写真4-1 試験装置全景

実施場所は従来マンガン含有量が多いといわれている札幌市藻岩浄水場を選定しその原水を使用した。実験期間は8月中旬より11月中旬の3ヶ月間、運転条件は1日8時間稼動と24時間連続運転の2種とした。サンプリングは1日2回定時に行なった。測定項目はオゾンメーターによるオゾン濃度(オゾナイザーの初濃度, 本槽の排気濃度, および総排気濃度), オルトトリジンによる水中溶存オゾン濃度, ホルムアルドオキシム法³⁾, またはPAR法⁴⁾によるマンガンの定量, pH, COD, 濁度, 液温, 電導度, 一般細菌数, および細菌確定試験, 所要電力などである。また凝集剤は液体硫酸バンド, 補助剤には活性ケイ酸を使用し, アルカリ剤はソーダ灰を用いた。バンド使用量は30ppmとし, pH調整は自動調整方式を採用した。ろ過装置は加圧型急速ろ過装置および重力型急速ろ過装置の2種類を使用し, ろ槽構成はそれぞれ標準型の構成とした。処理プロセスは 原水 — 前ろ過 — オゾン処理 — 凝集処理 — ろ過, および 原水 — オゾン処理 — 凝集処理 — ろ過 の2通りについて検討を行

い, マンガン濃度は原水そのまま (0.2~0.4ppm) の低濃度とこれに市販硫酸マンガンを添加した (1~10ppm) 高濃度についてそれぞれ検討した。オゾンは主として空気を原料とし, シリカゲル乾燥塔により脱湿してカラム型無声放電方式のオゾナイザーより発生させた。また酸素を原料にした場合についても比較検討した。

4・3 実験結果

実験結果を表4・2および図4・2~4・7に示した。結果を要約すると, イ) マンガンおよび一般細菌はエゼクター内で急速に酸化および殺菌され, 気泡塔部分では酸化速度が比較的緩慢である。(図4・2~4・4, 4・7) ロ) 主酸化槽内でのオゾン吸収率は70~80%であるが, 予備酸化槽内ではほぼ完全に吸収され予備予酸化方式の効果が得られた。ハ) マンガンとオゾンとの反応を



とした場合, マンガンに対するオゾンの理論モル比は $Mn/O_3=1$ である。本実験の場合, 高濃度 ($Mn^{2+}=1$

表 4・2 連続試験結果

月日	オゾン注入量 g/m ³ 処理水	原水 マンガン ppm	原水 菌数 n/cc	原水 COD ppm	原水 濁度 ppm	予備酸化槽			主エゼクター			本槽出口		
						マンガン 除去率%	オゾン 吸収率%	菌数 n/cc	マンガン 除去率%	オゾン 吸収率%	菌数 n/cc	マンガン 除去率%	オゾン 吸収率%	菌数 n/cc
10.13		0.20		18.82	17.5				27.0	100		59.5	100	
14	1.6	0.20		22.7	8.0				58.5	96.7		96.0	100	
15	1.9	0.21		3.4	5.5		97.2		91.4	83.1		92.4	98	
16	1.9	0.24		7.9	8.5				69.6			84.2	95	
20	2.1	0.104		12.8	11.5		94.9		66.3	78.2		86.5	98	
21	1.9	1.675		17.4	8.0	72.7	100		97.5	97.2		98.3	100	
22	1.0	1.05	462	4.1	15.5	0	100	439	54.7	100	8	90.0	100	2
24	1.2	1.41	528	8.7	5.5	17.0	100	229	89.6	91.5	1	93.2	100	1
25	1.3	1.19	572	9.4	8.5	0	100	21	91.0	100	1	97.6	100	1
28	1.4	1.34	636	8.8	8.4	2.2	100	470	69.1	96.2	3	96.1	100	5
29	1.6	1.27	442	10.3	24.0	0	100	296	72.4	94.9	4	97.5	100	
30	1.2	1.28	380	11.8	12.0	5.5	100	352	47.4	100	5	95.5	100	
31	1.7	1.125		5.4	6.2	8.4	100		97.5	96.9		97.3	100	
11.14	1.0	0.28			12.0	6.7	100		77.8	100		85.1	100	
17	1.5	0.746	270		8.5	0	100	273	69.2	100	9	99.8	100	1
18	1.1	5.37	594		5.0	78.1	100	58	95.8	100	6	95.8	100	1
19	1.4	1.375			12.0	0	100		99.8	100		99.9	100	
20	1.6	0.835	344		8.5	10.8	100	282	97.2	100	3	97.4	100	0
21	1.3	0.672	338		48.0	2.9	100	344	92.7	100	10	92.7	100	3
22	1.8	0.605			8.0	0	100		96.6	100		97.1	100	

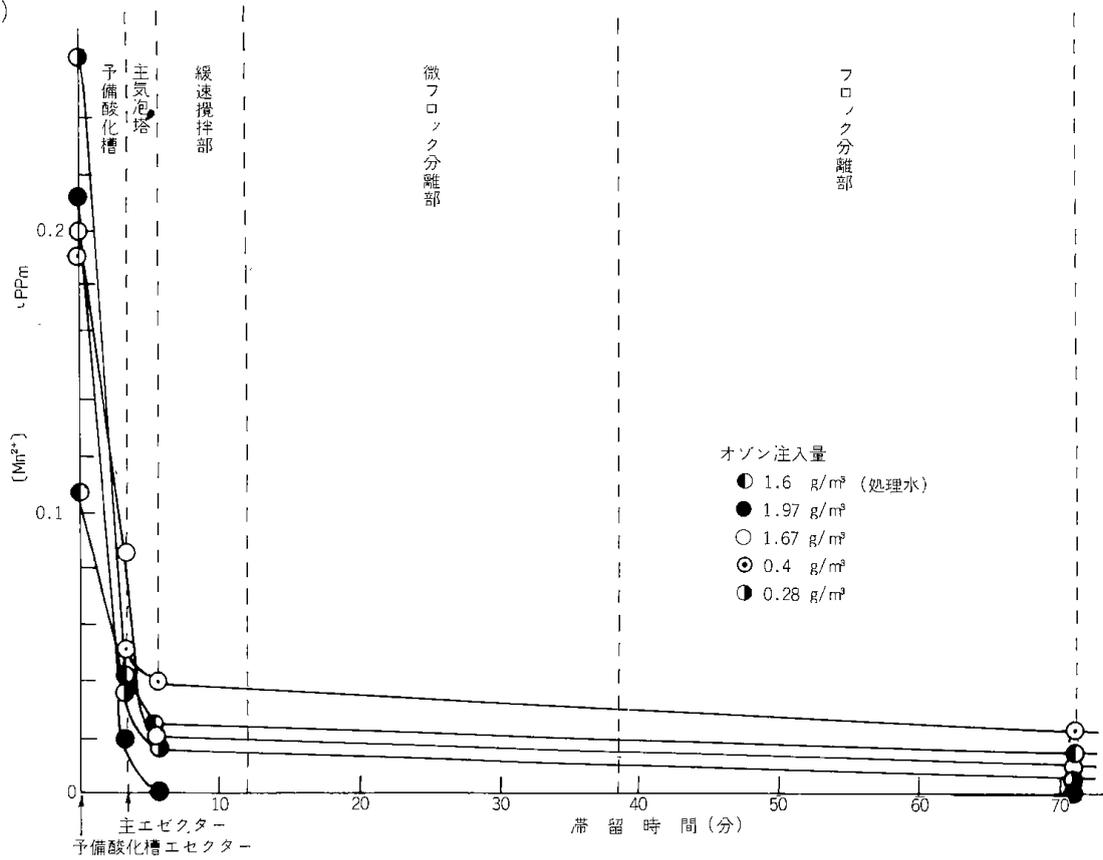


図 4・2 試験装置によるマンガンのオゾン酸化

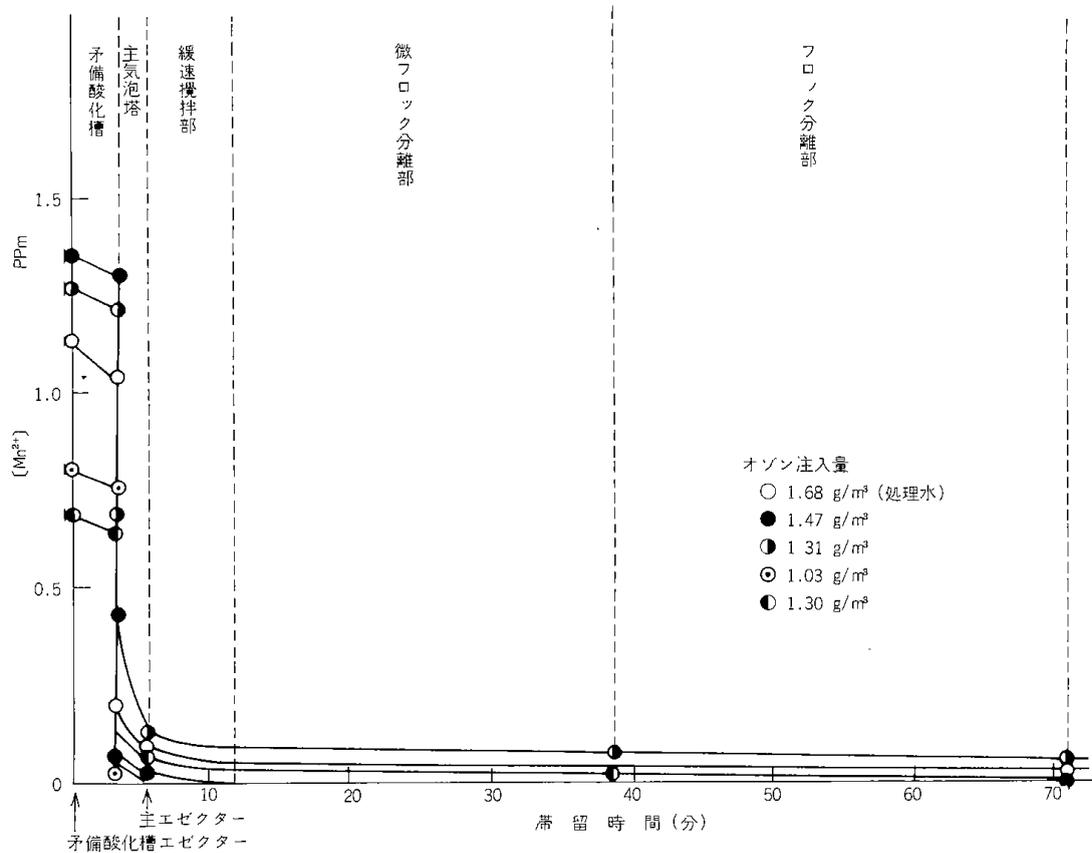


図 4・3 試験装置によるマンガンのオゾン酸化

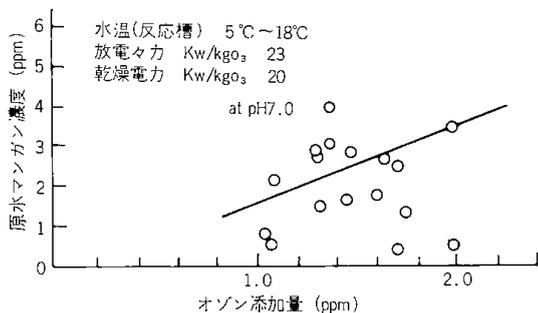


図4・4 最適オゾン添加量 (Mn除去率95%以上)

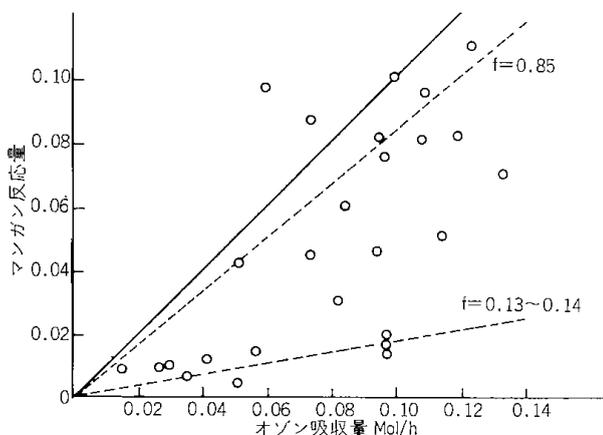


図4・5 試験装置におけるマンガン-オゾンの反応モル比

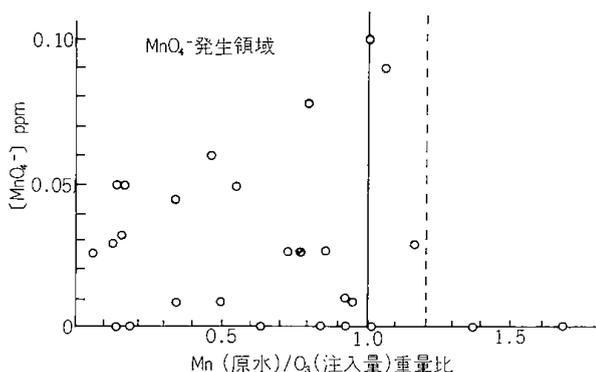


図4・6 試験装置におけるMnO₄発生領域

~10ppm)ではほぼ1に近づいたが、低濃度(Mn²⁺=0.5ppm以下)では約0.5であった。(図4・6)またオゾン注入量を増大するとMnO₄⁻の発生が見られたが、MnO₄⁻の発生領域はMn/O₃=1.2以下であることが分り、除マンガンの為のオゾン注入量の限界が示唆された。(図4・7)ニ)オゾンで酸化されたMnO₄⁻のけん濁粒子は硫酸バン土より良く凝集沈澱され、また通気攪拌法によるフロックの生成も良好で気泡付着による

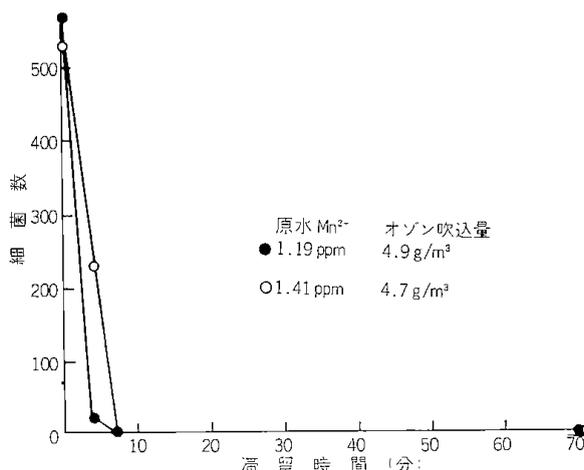


図4・7 細菌不活性化試験曲線

フロックのキャリオーバーは見られなかった。ホ)当所で試作したオゾン濃度計を長時間連続運転し性能を試験した結果、感度再現性耐久性、ベースラインの安定性ともに良好で操作も簡便であり十分実用計器として使用しうることが分った。

4・4 考 察

本実験の結果に見られるように、見かけ除マンガン速度、殺菌速度はエゼクター内で著しく増大している。そこでこの原因について二重境膜説に基づいて考察してみた。二重境膜説によると気液界面は図4・8のようにガス側境膜および液側境膜の二重の境膜にはさまれていると仮定する。今ガス側のオゾンが水中に溶けこむ場合、この二つの境膜の抵抗を受ける。即ちオゾンの吸収速度Nは次式のように表わせる。

$$N = K_{OG} \cdot A \cdot (C - C^*)$$

ここでK_{OG}は総括物質移動係数、Aは気液界面積。(C-C*)は推進力、Cはオゾンの界面濃度、C*は液体中のオゾン濃度。水中にオゾンとの反応物質がない場合、あるいは反応速度が拡散速度に比し大なる場合、K_{OG}はオゾンの拡散速度に支配される。

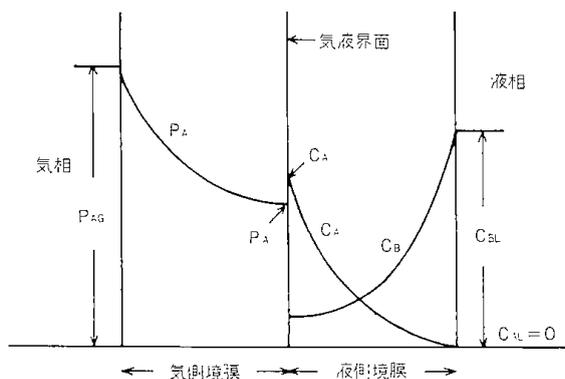


図4・8

$$\frac{1}{K_{OG}} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L}$$

k_G はガス側境膜移動係数
 k_L は液側境膜移動係数

ガス中の拡散速度は液中のそれに比し著しく大きく一般に 10^4 倍といわれる。したがって上式は $\frac{1}{K_{OG}} = \frac{H}{k_L}$ となり、オゾンが液中へ吸収する際の抵抗は主として液側境膜内にあると考えられる。ここで $k_L = \frac{D}{\delta}$ D は拡散速度定数、 δ は境膜の厚さである。すなわち液側境膜の厚さ (δ) を小にすると k_L は大になり、 K_{OG} も大になる。 δ を小にするためには液体の激しい攪拌が必要とされ、その攪拌力がエゼクター内で得られるものと考えられる。吸収速度を増大させるためには K_{OG} の増大の他に界面積 A の増大が考えられるが、エゼクター内で A も増大しているものと推定される。⁵⁾したがって本実験のように $Mn(II)$ の酸化速度や殺菌速度がオゾンの拡散速度より大なる場合はエゼクターは有効な気、液接触器として使用されることがわかった。⁶⁾

(II) 通気攪拌による凝集

本実験の目的の一つは通気攪拌による凝集効果を検討することである。すなわちオゾン酸化のための気、液接触により得られた気泡の攪拌力を凝集槽における攪拌駆動力に利用し、エネルギー節約を図るものである。この場合、最も憂慮すべきことは、生成フロクに気泡がからまり、キャビテーションを起すことである。本実験ではこの対策として微フロク溢流槽を設けたが、実験期間中にはキャビテーションは見られなかった。しかし、スラジブランケットゾーンが設定値より1m近く浮上っており満足すべき状態とはいえなかった。これは凝集槽の上部に逆円錐形の微フロク溢流槽を設けたため、槽上上部の上向き流速が大となり、フロクを押上げる結果になったものと思われる。したがってこれを是正するためには凝集槽の形状を円筒形より、むしろ鉢形にすべきであると思われた。

(III) オゾン添加量

藻岩浄水場は豊平川より取水しているが、取水口上流にあった鉍水の排水路を切替えたため、原水水質は他の大都市浄水場に比し極めて上質で、わずかにマンガ (0.2ppm前後)、COD物質、一般菌類が存在するにすぎない。したがって、オゾンの添加量は少なく除マンガ、殺菌に必要なオゾン量は1.5ppm前後であった。 $Mn(II) \rightarrow Mn(VI)$ へ酸化するに要する理論反応量は $[Mn(II)] / (O_3) = 1$ であるが、水中の $Mn(II)$ 濃度が低くなると装置内の限定された接触時間内で十分に酸化を行なわせるためには、オゾン添加量を逆に多くしなければならないので、反応モル比は1よりはるか

に小となる。(図4・5) Mn 量に対しオゾンを過剰に添加すると MnO_4 が生成されるが、本実験では図4・6のように Mn と注入オゾンとの重量比が1以下の場合に多く見られた。

以上の結果から、微量のマンガンを少量のオゾン添加量で、しかも $KMnO_4$ を生成せずに酸化させるには液側滞留時間を充分取るよう(少なくとも30分位は必要)に反応槽を設計する必要があることがわかった。殺菌に要するオゾン量は少なくとも0.5ppm以上が必要で、それ以下では全く殺菌効果を示さず、またそれ以下では全く殺菌効果を示さず、またそれ以上では、オゾン濃度の多少によらず、ほぼ完全に不活性化された。表(4・2)このことはFentner⁷⁾等が指摘したように、オゾンの殺菌効果は水中の酸化還元電位に相関があり、酸化還元電位が急に上昇する近傍のオゾン濃度(0.4ppm付近)から急速に殺菌作用が行なわれるものと思われる。(図2・1)

(IV) オゾン吸収率

本実験に使用した装置はオゾンの吸収率を上げるため、2段インジェクションによる予備酸化方式を採用したが、その結果は良好で吸収率98%以上を得ることができた。純水に対するオゾンの理論吸収率を気液流量比 g/L に対してプロットすると図4・9のようにな

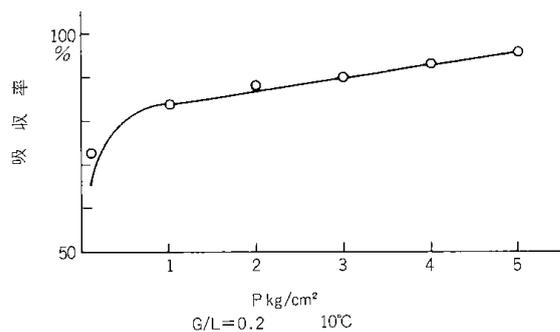
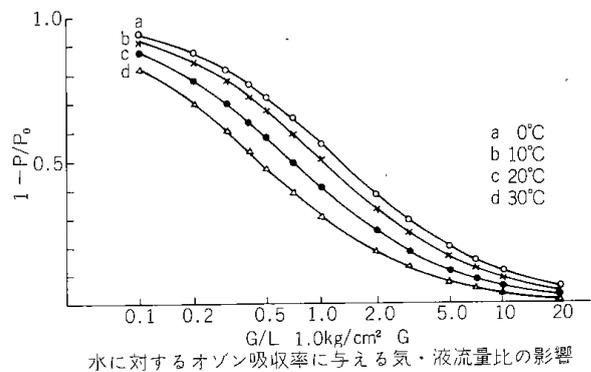


図4・10 オゾン吸収率に与える圧の影響

る。また、G/Lを一定にして吸収率を気液混合体の圧(P)に対してプロットすると図4・10のようになる。図4・9よりわかるように液温、およびPが一定ならばオゾンの吸収率はG/Lの増大と共に減少する。今吸収率を90%以上に上げようとするならば、G/Lを0.2以下にしなければならない。またPはエゼクター出口圧、すなわち接触槽の水圧で、これは接触槽の水深によって決まるが、図4・10のように吸収率に与えるPの影響は1以下で大きくなる。

以上のことから、汚染成分が稀薄な原水(一般に上水用原水)をオゾン処理する場合、オゾン吸収率を増大させるためには $G/L \leq 0.2$ 、接触槽水深が5~10mであることがわかる。本実験では $G/L \approx 0.2$ 、 $P \approx 0.4 \text{ kg/cm}^2$ で行なったが、吸収率98%以上を得ることができたのは、上述のようにエゼクターの攪拌力が強力でほぼ瞬間にオゾンが溶解平衡に達したこと。および主反応槽の排ガスを原水に再吸収させる二段インジェクションの効果とによるものと思われる。

(V) 藻岩浄水場におけるオゾン処理プロセス

現在藻岩浄水場の処理プロセスは次の通りである。

原水→過マンガン酸塩添加(除マンガン用)→横流型凝集沈澱→急速ろ過→塩素殺菌→配水

この設備を利用し、本実験で得られた知見を基にしてオゾン処理システムに切替える場合について考えてみる。この場合、オゾン利用の目的は除マンガンおよび殺菌であり、前述した通り、除マンガンのためには比較的低い濃度のオゾンを添加したほうがよく、殺菌には比較的高濃度のオゾン添加が効果的であり、またオゾン吸収率を上げるためには $G/L \approx 0.2$ 接触槽の水深5m以上、少量のオゾンで完全にマンガンを酸化させるに要する反応時間約30分、という結論が出ているので、これらの知見を基にして、処理フローシートを作ると図4・11のようになる。図においてC、D、Eは既設の設備で新たに設置するのは殺菌用接触槽F、除マンガン用接触槽B、オゾン発生機設備、および加圧ポンプHである。オゾン発生機より出た濃厚なオゾン化空気は、ろ過水とFで接触し殺菌する。殺菌用接触槽ではオゾン吸収率を50%以下に保つために、G/Lを0.5接触槽水深1mとし、デフューザー方式の接触槽とする。余剰オゾン化空気はエゼクターにより原水とB内で接触し、マンガンを酸化する。ここではオゾン吸収率を増大させ、かつ除マンガン速度を大にするため、エゼクターが使われ、 $G/L \approx 0.2$ 接触槽水深5mとする。

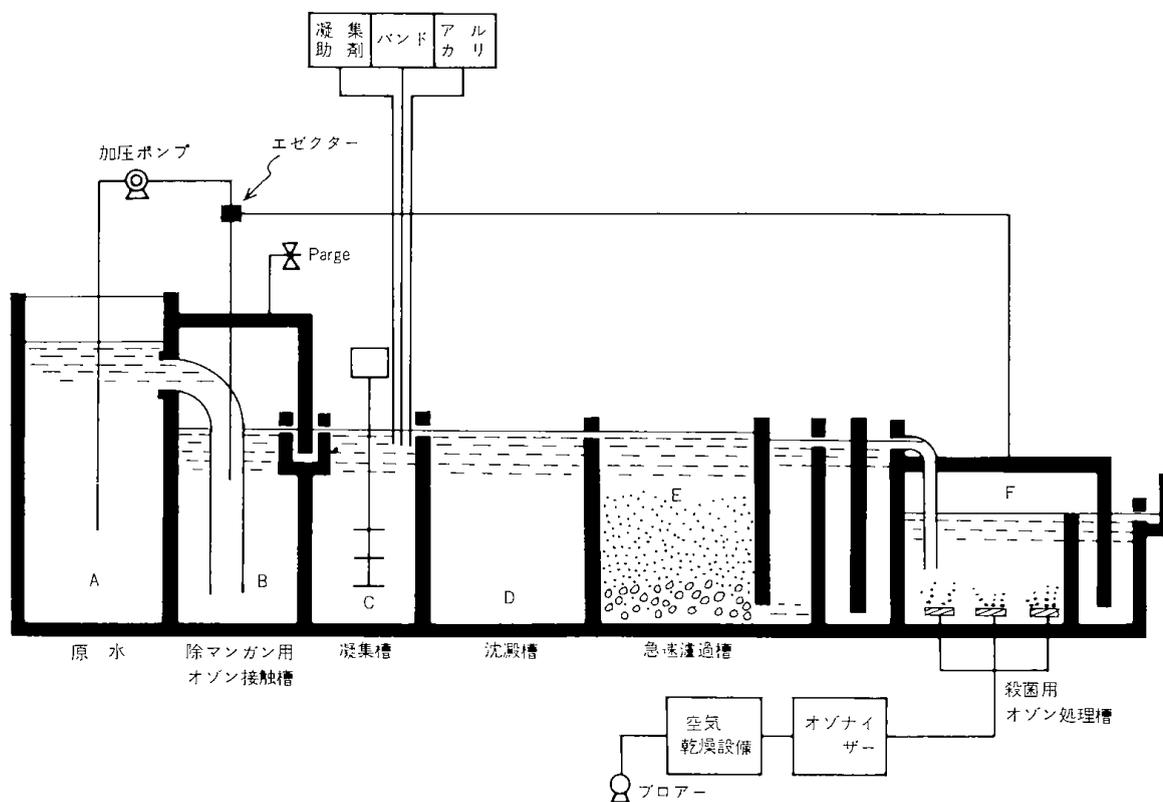


図4-11 藻岩浄水場に於けるオゾン処理システム(案)

なお、動力費を節約するために部分注入方式(Partial injection)が採用される。^{8) 9)} B槽内のオゾン吸収率は90%以上で、F, B槽で95%以上のオゾンが吸収されることになる。オゾン注入量は2 g/m³処理水で、オゾン処理に必要とする経費は施設、設備、運転費を含め処理水1 m³当り2円前後である。

引用文献

- 1) 池畑, 藤垣, 熊谷, 清水, 石崎, 先崎 第21回全国水道研究発表会講演 (1970).
- 2) A. Torricelli; Ozone chemistry & Technology, *Am. Chem. Soc.*, pp 453 (1959).

- 3) K. GOTO, T. Komatsu, T. Furukawa, *Anal. Chim. Acta*, **27**, 331 (1962).
- 4) 四ッ柳, 後藤, 永山, 青村 分析化学**18**, 477 (1969).
- 5) O. Negel, H. Kiirten et al, *Chemie Ing Techn* **42**. (1970) Nr 7, 474.
- 6) G. E. Kurzmann, *Wasser Luft and betrieb*, (1963). Heft 1, 11.
- 7) R. H. Fetnen, R. S. Ingols, *Ozone Chemistry and Technology*, *Am. Chem. Soc.* 370-374 (1959).
- 8) W. Hopf, *GWf (Wasser-Abwasser)* 111 (1970).H. 3 PP156.
- 9) R. M. Campbell, *J. Institution of water Enginccrs*, **17** No. 1 (1963) 333.

第 3 章 結 論

本実験は主に単成分および比較的単純な汚染物質を含む天然水を対照に、オゾンとの反応、物質収支等を中心にした基礎的研究であり、本実験結果により実用化に関する結論を得ることは早計であるが、今後、工業化の研究に必要な種々の知見を得ることができた。本研究により得られた結論、今後の研究指針等をまとめると以下の通りである。

1 オゾン処理の利用範囲

本実験に供した試料のすべてに対して、オゾンは何らかの形で作用することが認められたが、分解生成物、オゾン添加量、反応速度等の立場から見ると、オゾン以外の処理技術を用いたほうが効果的、かつ経済的なものもあり、すべての排水成分に有効であるとは言えない。現在の技術で充分実用化され、かつ他の処理技術で得られない優れた特性を有する分野は上水および用水処理への利用である。特に上水処理では、脱臭、脱色、脱悪味、消泡、除鉄、除マンガン、殺菌等の効果が優れ、しかもオゾン添加量が少量で済み、経済的で最も優れた処理法であると言える。また、産業排水、下水処理への利用については、除鉄、除マンガン、脱シアン、脱フェノール、染色、染料工場の脱色処理、石油化学、製薬、農薬工場排水処理、下水の三次処理等に優れた特性を示し、今後の研究により充分実用化が期待される。しかし、パルプ排水、発酵工業排水、その他高度のB, O, D, C, O, D負荷量を有する排水の脱色、脱B, O, D, 脱C, O, D処理には不向きである。

2 処 理 費

前述したように本研究の結果では、まだ詳細な処理費を算出する段階ではないが、主として物質収支の立場から上水処理に利用した場合の設備費、運転費を算出すると以下ようになる。すなわち、上水処理に必要なオゾン添加量は5 g/m³とし、表(2.1)よりオゾンの価格を200円/kgO₃とすると、オゾン発生部門の処理費に対する寄与は1円/m³である。さらにオゾン接触槽、その他付滞設備を含めたオゾン処理部門の処理費寄与は2~3円/m³以内である。(ただし処理量10⁴m³/日以上)の処理場)

オゾン発生設備、接触装置

オゾン処理のコストを引き下げるためには、なお多くの研究要素が残されている。まずオゾン発生設備の低廉化が考えられる。現在オゾンの利用は一部の工業、学術研究、その他に限られているため需要が少なく、したがって生産価格も割高であるが、最近需要増大のきざしが見えだしたため、国内の大手電気メーカーで工業用オゾン発生設備の開発研究が本格的に行なわれ始めた。近い将来、性能の良い低価格のオゾン発生設備の出現が期待される。オゾン発生設備にはオゾン発生機の他に空気乾燥機が必要であるが、従来大規模な空気乾燥には冷凍乾燥機と吸着乾燥機(シリカゲル、アルミナ等)の併用が使用されているが、ともに電力消費が大きく、これらに代る高效率、低エネルギーの除湿方式の開発が必要である。また、原料を空

気の代りに酸素を使用するとオゾン発生量はほぼ2倍となり、高価なオゾン発生機の使用数を半減できることになる。しかし、酸素も高価であり、ワンパスでは採算がとれないので、循環使用が考えられる。そのためには使用酸素の精製法の研究、安価な酸素製造法の開発が必要である。すでに吸着分離方式による空気中の酸素、窒素分離装置が工業化されつつあるので酸素循環方式に対する期待は明るい。

次にオゾン接触装置であるが、小型でオゾン吸収率、反応率がともに優れ、動力費も少なく、管理も容易な装置を開発することは直接処理費の低下につながり、最も主要な研究課題の一つである。そのためには対照処理水がオゾンに対して反応支配か、拡散支配かを知る必要がある。すでに述べたように拡散支配であればエセクターのような強力な気-液攪拌器が有効であり反応支配であれば、気-液滞留時間が有効となり基本的な装置設計の指針となる。また反応促進のために不均一触媒を含む気、液、固、三相反応の研究、加圧、加温下における反応等の研究も必要である。

4 オゾン処理プロセスの研究

上水、産業用水、産業排水を問わず、一般に処理対

照となる水質は多成分、多相系で、これを一つの単位操作で処理することは至難であり、効果も薄い。そこでいくつかの単位操作を組合せた処理プロセスを検討することになるが、この場合最も経済的、かつ有効な単位操作の選択と、レイアウトの決定を基盤にしたプロセスの最適化の研究が必要となる。オゾン処理も一つの単位操作であり、この優れた性能を効果的に活用するために、他の単位操作との組合せによる処理システムの研究が最も重要な課題である。特に微生物処理との併用システムの研究は未知の分野であり、オゾン処理の利用範囲をさらに拡大させる可能性に有し興味ある課題である。

5 その他

オゾン分解生成物の検索、処理システムの自動管理、処理設備に用いられる原材料の腐蝕試験等の問題が残されているが、すでに当所においては以上の諸問題について研究が進められて居り、関連諸技術の進歩と相俟って、近い将来オゾン処理技術の実用普及化の見通しが得られ、公害防止対策の強力な手段になることと思われる。

北海道工業開発試験所報告
第 7 号

昭和46年12月27日 印刷
昭和46年12月28日 発行

編集兼発行者	山	口	義	明
発行所	工業技術院北海道工業開発試験所			
	札幌市東月寒 41-2			
	電話 札幌 (851) 0 1 5 1			
印刷人	岸	孝	一	
印刷所	株式会社正文舎印刷所			
	札幌市菊水西町 2 丁目			
	電話 札幌 (811) 7 1 5 1 ~ 3			
