

## 建設工事に関連する排水処理の研究

—アルカリ廃水の炭酸ガスによる中和処理について—

飯塚 芳雄

橋本 修左

宮路 栄二

### § 1. はじめに

環境破壊が社会的問題として大きくクローズアップされている中で、土木・建築の基礎工事に伴う排水も、水質汚濁防止法などの規制によって、そのまま河川などへ放流することはできなくなり、企業側の責任において汚染物質を排水基準まで浄化した上で放流しなくてはならない。

この基礎工事排水で主として問題となる汚染物質は、特別な現場（工場跡地など）を除いて懸濁物濃度とpH値である。これは、施工法が水あるいは泥水（安定液）を多量に使い、かつ、コンクリート打設を必要条件とするためである。特に、場所打杭工法や地下連続壁工法は、濁水と同時にアルカリ性廃水を放出する可能性が強く、その対策を十分に講じなければならない。最近、これらの泥・廃水の処理装置が各種開発されてきた。しかし、そのほとんどが懸濁物除去を主目的としており、pH調整については工事現場の制約、排水の性状などを十分に配慮したものではない。

この報告は、セメントを原因とするアルカリ廃水を、排水基準（河川ではpH5.8～8.6）に適合させることを目標とし、炭酸ガス〔CO<sub>2</sub>〕を用いた中和処理法について理論検討、実験を行ない装置実用化への適応を考察したものである。

### § 2. pH調整の現状と問題点

現在、最も実績のあるpH調整法は、化学工業の中和工程で用いられている強酸（硫酸、塩酸等）による方法であり、基礎工事に伴う排水もそのpH値が比較的高いアルカリ性を示すことから、強酸による中和処理が一般的である。強酸としては、工業用硫酸を使用する処理が最も多く、これは他の強酸に比べ安価であり、添加量も少量で十分目的を達成するためである。しかし、比重1.82以

上の硫酸（濃硫酸）の取扱いは、消防法によって一定量以上保管の場合危険物取扱主任者をおく必要があり、さらに安全性、作業性、反応性、入手、設備など使用上多くの難点がある。図—1は硫酸による自動連続処理システムの制御回路の一例であるが、装置も大規模となり、メンテナンスも大変であると同時に高価な装置となる。この他単一、直列、カスケード、バイパスなど多くの制御システムがある。

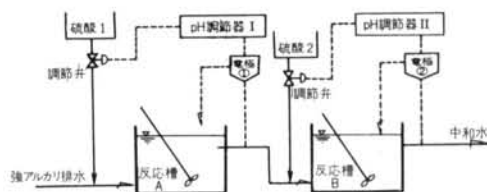
処理の問題点としては、排水量、pH値の変動、緩衝指数の大小、平衡のおくれ、攪拌方法などさまざまであり、それぞれの排水に適した条件によってシステムを考えなければならない。また、排水中の懸濁物濃度によって薬品添加量も左右される。

このように現状の強酸によるpH調整は、装置の性能と施工現場の性格から、使用にあたり多くの問題を残している。

### § 3. 炭酸ガス〔CO<sub>2</sub>〕によるpH調整の理論的検討

炭酸ガスによる中和処理法は、今までまったくなかったわけではなく、排ガスを利用して行なう例もいくつかある。しかし、弱酸であることから一部の化学工場で使用されているにすぎない。ここで、セメント汚染廃水の炭酸ガスによるpH調整の検討は、次のようなことを想定したものである。

(1)排水の対象がセメント汚染であり、pH10～12.5程度の



図一1 pH処理直列多段階制御回路

強熱減量	2.0%	
不溶残分	0.5%	ケイ酸率 (S.M) = $\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = 2.2$
SiO <sub>2</sub>	20.0%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.0%	アルミナ比 (T.M) = $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 2.0$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0%	
CaO	63.0%	カルク・スタンダード (K.St) = $\frac{100(\text{CaO} - 0.7\text{SO}_3)}{2.8\text{SiO}_2 + 1.1\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.7\text{Fe}_2\text{O}_3} = 95.2$
MgO	1.5%	
SO <sub>3</sub>	2.0%	CaSO <sub>4</sub> = 1.7 · SO <sub>3</sub> = 3.4%
Na <sub>2</sub> O } K <sub>2</sub> O }	1.0%	
残り	1.0%	

表一 1 ポルトランドセメントの主成分

アルカリ性である。

- (2)炭酸ガスは、水に対して比較的良好に溶解するため、ガスブローが効果的に適用できる。
- (3)強酸は、添加量を誤ると排水基準を大きくはずれませんが、炭酸ガスでは基準を逸脱する可能性が少ない。
- (4)強酸に比べ危険性が低い。
- (5)連続処理が比較的容易である。
- (6)多段処理を行なう必要がないため、装置の小型化ができる。
- (7)炭酸ガスによる中和排水は、生物および植物に与える影響が最も少ない。(環境保全)
- (8)その他：処理量の変動、装置の防食などに問題が少ない。

3 CaO · SiO <sub>2</sub>	54.1%
2 CaO · SiO <sub>2</sub>	16.6%
3 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.8%
4 CaO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.1%

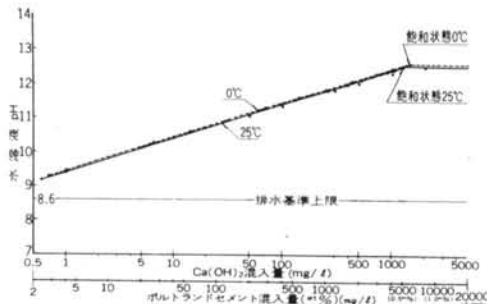
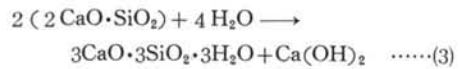
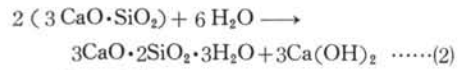
表二 2 ポルトランドセメントの鉱物組成

### 3.1 セメントの主成分と水溶液のpH値

普通ポルトランドセメントの主成分は表一1のようであり、これより高アルカリ性の原因としてはCaOがその大部分であることがわかる。また、Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>Oとしてのアルカリが上げられるが、量的に少なくSO<sub>3</sub>としてもある程度認められるため、一応の考慮はするものの除去してさしつかえないものとする。このCaOは、水に溶解した場合下式によって水酸化カルシウム [Ca(OH)<sub>2</sub>] を生ずる。



しかし、実際のポルトランドセメントと水との反応は、主成分CaOがすべてCa(OH)<sub>2</sub>になるわけではなく、一部がカルシウムシリケート水和物の生成時において遊離されるものとされており、主に次式で表わされる。

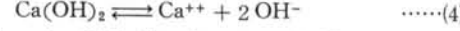


図二 2 Ca(OH)<sub>2</sub>およびポルトランドセメント混入量と水溶液pH値

この式(2)で完全に水和した 3CaO · SiO<sub>2</sub> は、その中に重量で約40%の Ca(OH)<sub>2</sub> を含むことになり、式(3)では約18%含んでいることになる。また、セメントの主成分からその鉱物組成を近似的に推定すると表二のようであり、水和反応によって生成する Ca(OH)<sub>2</sub> は約25%である(セメントの種類によって多少異なり、20~30%程度と思われる)。

これより Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液のpH値を求める。

まず、Ca(OH)<sub>2</sub> は強電解質であり、水溶液中でほぼ完全に電離し次式のようになる。



また、水の電離平衡は水のイオン積 Kw より、

$$K_w = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (25°C)} \quad \dots(5)$$

で表わされ、 $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$ よりpH値は次式のように近似される。

$$\text{pH} = 14 + \log 2C \quad \dots\dots(6)$$

ここで、 $C$ は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液のモル濃度である。

式(6)より飽和溶液のpH値は、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度(0.129g/100g  $\text{H}_2\text{O}$ -(25℃)：化学便覧)から $\text{pH} = 12.54$ となる。このpH値は水温により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の溶解度が異なるため変わってくるが、式(6)によって算出した値によれば、0℃～60℃において $\text{pH} 12.59 \sim 12.39$ の範囲にある。

(常圧)

これより、式(6)によって $\text{Ca}(\text{OH})_2$ およびポルトランドセメント( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  25%とする)の混入量とそのpH値を求めると図-2のようである。

### 3.2 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液の炭酸ガスによる反応

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 水溶液に $\text{CO}_2$ を通じると不溶性の炭酸カルシウム $[\text{CaCO}_3]$ の白濁を生じ、さらに長く通じると可溶性の酸性塩(重炭酸カルシウム $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ )を生じて透明になる反応はよく知られており、次式で表わされる。



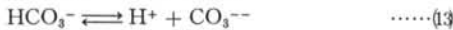
この式(8)における $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ の溶解限界は、 $\text{CO}_2$ の水に対する溶解能力によって決定される。

ここで、式(7)および式(8)におけるpH値を理論的に検討してみる。

まず、式(7)の $\text{CaCO}_3$ 懸濁液の平衡においては、 $\text{CaCO}_3$ を弱酸・強塩基よりなる難溶性塩として下式がなりたつ。



また、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ は水溶液中で2段に解離し、次式で表わされる。



これより、 $\text{CaCO}_3$ 水溶液中に存在する物質種は $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{--}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、溶存 $\text{CO}_2$ ガスの7種類であり、これらの化学種は以下の平衡式を満足していなければならない。

(1) 水のイオン積より、

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w$$

(2) 質量作用の法則から、

$$\text{式(12)より} : \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{\text{H}_2\text{CO}_3} \quad \dots\dots(14)$$

$$\text{式(13)より} : \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{--}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2 \quad \dots\dots(15)$$

$$\text{式(11)より} : \frac{[\text{CO}_2(\text{aq})]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K \quad \dots\dots(16)$$

式(14)と(16)を組合わせて、

$$\frac{K_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{1+K} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{([\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2(\text{aq})])} = K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^* = K_1 \quad \dots\dots(17)$$

ここで、 $K_1$ は合成酸度定数であり、溶存 $\text{CO}_2$ をすべて含んだ状態の定数である。

(3) 溶液の電気的中性条件より、

$$2[\text{Ca}^{++}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{--}] \quad \dots\dots(18)$$

(4) ヘンリーの法則より、

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2] = K_{\text{H}} \cdot P_{\text{CO}_2} \quad \dots\dots(19)$$

(5)  $\text{CaCO}_3$ の溶解度積より、

$$[\text{Ca}^{++}] \cdot [\text{CO}_3^{--}] = K_{sp \text{ CaCO}_3} \quad \dots\dots(20)$$

これより、式(5)、(14)、(15)、(17)、(18)、(19)、(20)の連立方程式から $[\text{H}^+]$ を求めることによって、 $\text{CaCO}_3$ 生成時のpH値がわかる。各連立方程式は式(18)を整理し、次のようになる。

$$\text{式(5)より} : [\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad \dots\dots(21)$$

$$\begin{aligned} \text{式(17)、(19)より} : [\text{HCO}_3^-] &= \frac{K_1 \cdot [\text{H}_2\text{CO}_3^*]}{[\text{H}^+]} \\ &= \frac{K_1 \cdot K_{\text{H}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]} \quad \dots\dots(22) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{式(15)、(22)より} : [\text{CO}_3^{--}] &= \frac{K_2 [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \\ &= \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_{\text{H}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{[\text{H}^+]^2} \quad \dots\dots(23) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{式(20)、(23)より} : [\text{Ca}^{++}] &= \frac{K_{sp \text{ CaCO}_3}}{[\text{CO}_3^{--}]} \\ &= \frac{K_{sp \text{ CaCO}_3} [\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_{\text{H}} \cdot P_{\text{CO}_2}} \quad \dots\dots(24) \end{aligned}$$

式(21)、(22)、(23)、(24)を式(18)に代入すると、

$$\begin{aligned} \frac{2 \cdot K_{sp \text{ CaCO}_3}}{K_1 \cdot K_2 \cdot K_{\text{H}} \cdot P_{\text{CO}_2}} [\text{H}^+]^4 + [\text{H}^+]^3 - (K_w \\ + K_1 \cdot K_{\text{H}} \cdot P_{\text{CO}_2}) [\text{H}^+] - 2 \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_{\text{H}} \cdot P_{\text{CO}_2} = 0 \quad \dots\dots(25) \end{aligned}$$

この式(25)に、それぞれ以下の定数を代入する。

$K_1$ ：合成酸度定数  $5.02 \times 10^{-7}$  (25℃)

$K_2$ ：電離定数(2段)  $5.02 \times 10^{-11}$  (25℃)

(化学便覧)

$K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ ：電離定数(1段)  $1.59 \times 10^{-4}$  (25℃)

$K_{sp \text{ CaCO}_3}$ ：溶解度積  $4.8 \times 10^{-9}$  (18～25℃)

(化学便覧)

$K_{\text{H}}$ ：ヘンリー法則の定数  $\alpha_B / 22.414 = 3.39$

$\times 10^{-2}$  [ $\alpha_B$ ：Bunsen 吸収係数0.759 (25℃)

化学便覧]

$P_{CO_2}$ : 炭酸ガス分圧  $10^{-3.5} \text{ atm} = 3 \times 10^{-4} \text{ atm}$

( $P_{CO_2}$  は大気中の  $CO_2$  が水と平衡にある時の分圧であり,  $CO_2$  濃度を 300ppm とした値)

これより, 式(4)から  $[H^+]$  を試行錯誤法によって求めると  $[H^+] = 5.2 \times 10^{-9}$  となり, pH値は,

$$pH = -\log[H^+] = 8.28$$

となる。(なお, pH8.28は  $Ca(OH)_2$  飽和溶液のすべてが  $CO_2$  により  $CaCO_3$  となった状態であり, 大気中の  $CO_2$  が溶液と平衡にあるときの値である。)

次に, 式(8)で示されるような  $CaCO_3$  飽和溶液に  $CO_2$  をさらに通じ, 透明な水溶液となる場合の pH値, および  $CaCO_3$  の溶解量を理論的に検討してみる。

溶液の最終平衡に存在する物質種は,  $CaCO_3$  懸濁液と同じであるが, 式(2)に代入する数値が異なる。すなわち, ヘンリーの法則における  $P_{CO_2}$  は,  $CO_2$  を大気中の  $CO_2$  分圧以上通す条件となる。そこで, 純  $CO_2$  (100%  $CO_2$ ) を十分に通し, 気圧の平衡状態を仮定し pH値を求めると,  $P_{CO_2} = 1.0 \text{ atm}$  より, 式(2)は, 試行錯誤法によって  $[H^+] = 1.15 \times 10^{-6}$  となり  $pH = -\log[H^+] = 5.94$  (25°C)……となる。

また,  $CaCO_3$  の溶解量は式(3)に  $[H^+] = 1.15 \times 10^{-6}$  を代入し, 式(4)によって  $[Ca^{++}] = 7.42 \times 10^{-3}$  となり,  $CaCO_3$  のモル濃度  $C$  は  $[Ca^{++}] = C$  より,  $C = w/M$ ,  $\therefore w = 0.742 \text{ g/l}$  となる。

ここで  $M$  は  $CaCO_3$  の分子量であり,  $w$  は水 1 l 中の  $CaCO_3$  の質量 (g) である。

以上より,  $Ca(OH)_2$  飽和溶液の  $CO_2$  による反応は, まず  $CaCO_3$  の白濁結晶を 1.74 g/l 生成しその pH 値は 8.28 であるが, さらに  $P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$  の平衡状態まで  $CO_2$  を通じると,  $CaCO_3$  の結晶を 0.742 g/l 溶解し pH 値は 5.94 となる。また,  $CaCO_3$  の溶解限界から  $Ca(OH)_2$  水溶液の pH 値を逆算すると, pH12.17 となる。

式(2)を用いて  $Ca(OH)_2$  水溶液の pH 値をパラメーターとし,  $P_{CO_2}$  と平衡 pH 値の関係を求めると図-3 のようである。図でも明らかなように,  $Ca(OH)_2$  水溶液の  $CO_2$  による反応は, 水溶液の pH 値と  $CO_2$  濃度によって最終平衡 pH が決まり, pH11.0 の溶液において  $P_{CO_2} = 1 \text{ atm}$  で反応すると, その平衡 pH 値は 5 以下となる。また, pH10.4 以下の溶液では  $CaCO_3$  の溶解度 (1.4mg/100g  $H_2O$ ) 以下となり, 白濁は生成されない。

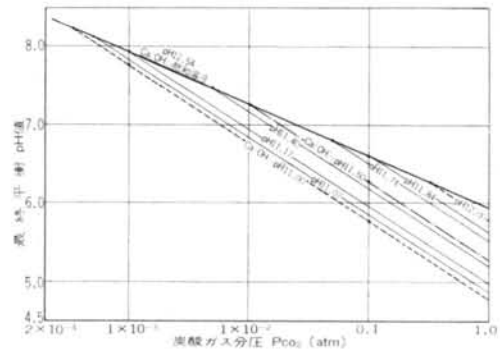


図-3  $Ca(OH)_2$  水溶液による  $P_{CO_2}$  と最終平衡 pH の関係

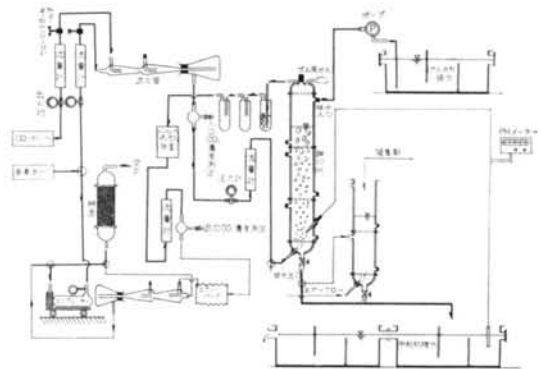


図-4 実験装置フローシート

#### § 4. 実験方法および実験装置

実験の目的は, セメント汚染によるアルカリ廃水の炭酸ガスによる中和処理であり, 前項の理論検討において未解明の反応速度を中心に, 理論計算の確認, 反応条件および実用装置の検討を行なうものである。実験方法, 装置および検討項目は次のようである。

##### (1) 試料 (アルカリ水) の調整と試料量

試料は, 水酸化カルシウムおよび普通ポルトランドセメントをそれぞれ純水に溶解しこれを供した。また, 量は実験装置の大きさを考慮しバッチ処理では 2~6 l とし, 連続処理では 80~100 l を目標とした。なお, 実験は水酸化カルシウム水溶液を標準として用い, セメント水溶液によって確認する。

##### (2) 反応管

アルカリ廃水と炭酸ガスの反応は, 気液接触反応であり, 反応速度は接触方式によって異なるが, 今回は実験装置および反応を単純化するため機械的接触を除いた。

気液接触反応は, 一般的に気分散型と液分散型に大別

され、ばっ気式、噴霧式、濡壁式などに代表されるが、今回の実験は、ばっ気方式について行なった。

反応管は、直径 100mm の透明アクリル円筒として内部の反応状態を観察できるようにした。また、高さはフランジ接続によって任意に変えられるようにした。さらに反応時の pH を測定するため、反応管に pH 電極導入口を設けた。

散気管は、ガラスフィルター No. 1, 2, 3, 4 を用いてガスの気泡径を変えた。なお、反応は反応管の形状、容積、散気面積などによって多少異なるものと思われるが、今回の実験では装置の形状を一定として検討した。

### (3)炭酸ガス濃度 ( $P_{CO_2}$ ) の調整

炭酸ガス濃度は、液化炭酸ガスを乾燥空気により希釈調整した。希釈方法は、フローコントロールバルブを設けた流量計で原ガスおよび希釈ガス量を調整し、さらに混合管によって十分混合した。希釈炭酸ガスは再度圧力、流量をチェックした後、散気管へ供給した。

### (4)中和処理水の調査

反応後の中和水については、炭酸カルシウムの白濁結晶の濁度、溶存酸素(DO)、化学的酸素消費量(COD)を JIS・K・0102 によって測定し、攪拌、経時変化による pH 変動をガラス電極 pH 計によって測定する。また、炭酸カルシウムの白濁については、凝集剤による分離方法も同時に検討する。

### (5)その他

実験は、連続処理の可能な装置とし、反応後の未溶解あるいは過剰  $CO_2$  は再利用を検討する。また、気液接触後の  $CO_2$  は流量および濃度を測定し、反応効率、消費効率などを検討する。

実験装置のフローシートは図-4 のようである。

## § 5. 実験結果と考察

実験は、まず  $Ca(OH)_2$  および普通ボルトランドセメントの混入量とその水溶液の pH 値を確認すべく、50~10,000 mg/l についてそれぞれ pH 測定を行なったが、結果は理論値にほぼ一致した。

次に、反応ガス流量を決定すべく、予備実験を行なった。その結果、ガス流量によって反応速度、気液接触効率は変化するものの、実験装置の形状、容量などから今回の実験では 1 l/min を最適ガス流量として採用した。この最適ガス流量を固定し、 $Ca(OH)_2$  水溶液を用いて個々の実験条件と反応速度の関係を中心に以下の項目について検討を行なった。



写真-1 実験装置

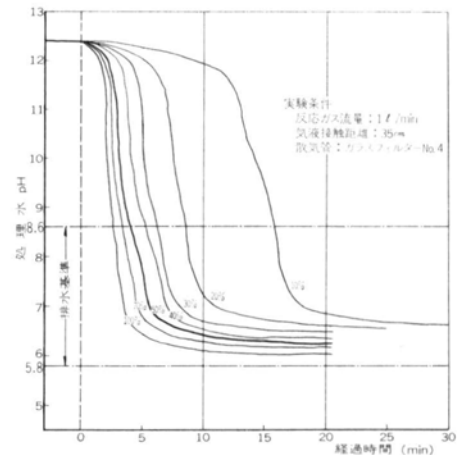


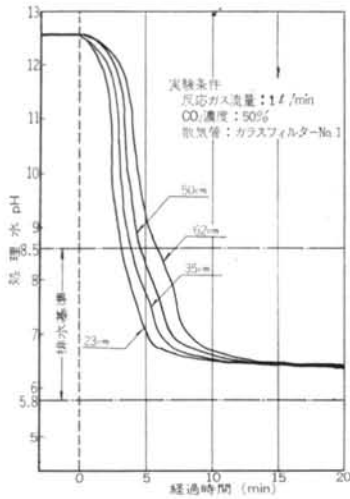
図-5  $Ca(OH)_2$  水溶液の  $CO_2$  濃度と反応速度

### 5.1 実験条件の選定

検討に当たり、実験装置の標準条件を選定するため、次の項目について実験を行なった。

#### (1) $Ca(OH)_2$ 水溶液による $CO_2$ 希釈濃度と反応速度および平衡 pH

図-5 に結果を示す。また、反応管およびガラス電極の設置状況は写真-1 のようである。図-5 でも明らかなように、反応速度は  $CO_2$  希釈濃度によって明確に差が認められる。これより、反応速度は  $CO_2$  の単位時間当たりの溶解量に影響するものと考えられる。そのため、 $CO_2$  の使用効率、接触効率、処理能力などを考慮して、 $CO_2$  希釈濃度 50% を最適とした。次に、反応が平衡になった状態の pH 値を、図-3 に示した理論値にプロットするとほぼ一致している。これは、 $Ca(OH)_2$  水溶液と  $CO_2$  の反応が、 $CO_2$  希釈濃度によって最終平衡 pH を



図一六  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液の気液接触距離と反応速度  
決定するものと考えられる。

(2) 散気管の孔径と反応速度

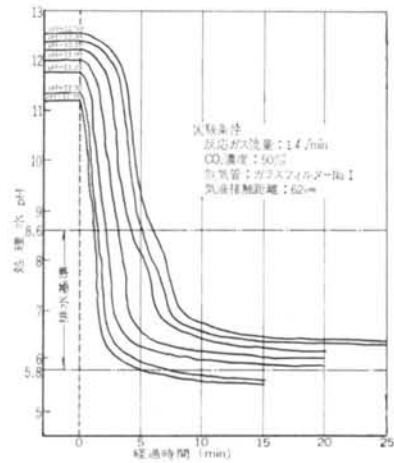
反応速度が散気管の気孔径に影響することを予想し、ガラスフィルター No. 1, 2, 3, 4 について検討した。このガラスフィルターの孔径は、No. 1: 100~120 $\mu$ , No. 2: 40~50 $\mu$ , No. 3: 20~30 $\mu$ , No. 4: 5~10 $\mu$  である。結果は図に示してないが、気孔径による反応速度のちがいは明確に認めることができなかった。しかし、孔径の細かい散気管は、反応時に生成する  $\text{CaCO}_3$  および排水中の懸濁物などによって徐々に目づまりを生じ、ガス流量が低下する。特に、最も孔径の細かいフィルター No. 4 では、50~60 hr の使用によって気泡がまったく発生しなくなった。これより散気管はフィルター No. 1 を選定した。

(3)  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液による気液接触距離と反応速度

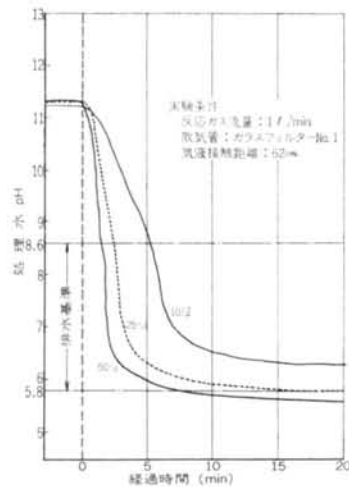
図一六に結果を示す。気液接触距離は試料水量を変えることによって行なった。図からも明らかなように、接触距離が長くなるにつれて反応速度は遅くなるが、最終平衡状態ではほぼ一定になる。これより、反応速度は  $\text{CO}_2$  の希釈濃度およびガス流量を一定にした場合、気液接触距離と試料量に影響することがわかる。実験は反応状態の観察を考慮し、以後接触距離62cmを主に採用する。

以上より、実験装置の標準条件を次のようにした。

- 1) 反応ガス流量: 1 l/min
- 2)  $\text{CO}_2$  希釈濃度: 50%
- 3) 散気管: ガラスフィルター No. 1
- 4) 気液接触距離: 62cm (試料容量: 5 l)



図一七  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液濃度と反応速度



図一八  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液の  $\text{CO}_2$  希釈濃度と反応速度

5.2  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  水溶液の pH 値と反応速度および平衡 pH

図一七に結果を示す。図より、試料水 pH が下がるに従って反応速度は速くなる。また pH 11.3 以下の試料では、平衡時の pH が排水基準以下になる。そこで、 $\text{CO}_2$  濃度をさらに希釈して検討したところ、図一八に示す結果を得た。これにより、反応速度は排水の pH 値が比較的低い場合、 $\text{CO}_2$  濃度 10% 程度で十分なことがわかる。以上のように、反応速度は排水のカルシウム濃度に影響しているものと推定される。

なお、図一七に示した試料 pH と平衡における pH の関係は、 $\text{CO}_2$  濃度 50% で理論値と比較、検討した結果とほぼ一致していた。

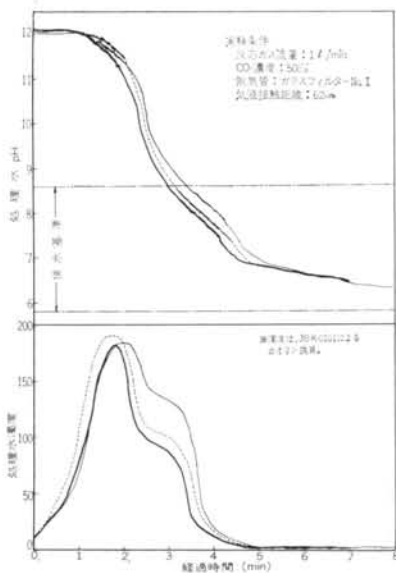


図-9 Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液の反応速度と濁度による CaCO<sub>3</sub> の生成と溶解について

### 5.3 Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液による CaCO<sub>3</sub> の生成と溶解

実験は CO<sub>2</sub> 濃度を一定にし、試料水の pH を変えることにより CaCO<sub>3</sub> の生成と溶解を検討したものである。結果によれば、試料水の pH 12.1 程度までは平衡状態が完全に透明となる。特に、pH 12.0 以下では反応が速く、CaCO<sub>3</sub> 白濁結晶の生成を確認できなかった。また pH 12.3 以上の試料では、平衡状態でも白濁結晶は残り、試料 pH が高くなるにつれてその量は増加した。試料 pH 12.1 における結果を図-9 に示す。図の CaCO<sub>3</sub> 白濁生成量は、JIS-K-0101 によるカオリン換算濁度で表わしたものである。図でも明らかなように、pH の指示は CaCO<sub>3</sub> の生成時と溶解時に微動しながら進んでいる。この指示のみでは、CaCO<sub>3</sub> の結晶が pH 計の電極に接触、付着あるいは溶解することにより生じるものと思われる。pH 12.1 前後の試料が最も顕著であった。これより、CaCO<sub>3</sub> の生成と溶解は理論値によく一致することを確認した。

次に、Ca(OH)<sub>2</sub> 飽和水溶液により、反応後の未溶解 CaCO<sub>3</sub> の除去を検討した。結果によれば、その大部分は自然沈降性がよく、凝集剤の使用はさらに効果的であり、特に、PAC (ポリ塩化アルミニウム) の効果は顕著であった。しかし、大気との平衡に伴って再結晶する CaCO<sub>3</sub> および一部の CaCO<sub>3</sub> は、外壁への付着性が強く沈降性も悪いようである。

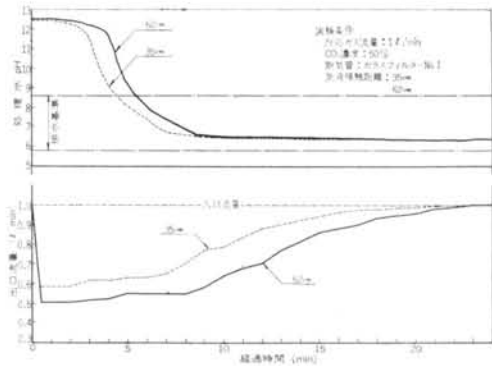


図-10 Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液の反応速度と反応ガス出口流量

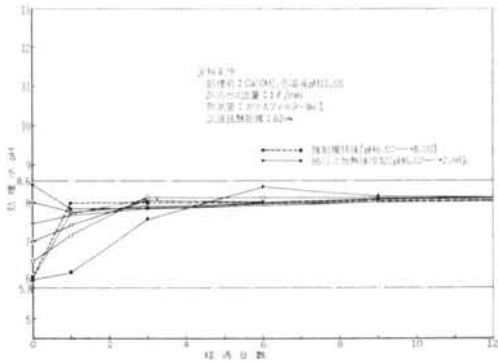


図-11 処理水 pH の経時変化による変動

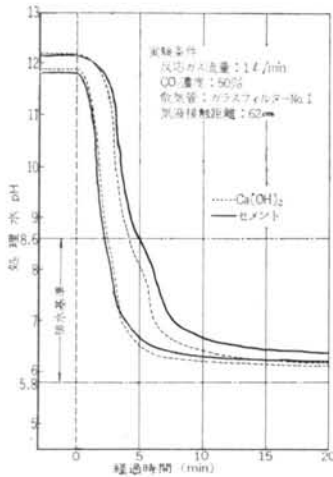
### 5.4 CO<sub>2</sub> の反応効率

実験は、反応の入口および出口における CO<sub>2</sub> 濃度を赤外ガス分析計を用いて測定したが、同じ条件で測定したガス流量による値とよく一致した。そこでガス流量により反応効率を検討した。流量測定結果を図-10 に示す。実験は気液接触距離 35cm と 62cm について吹込み流量を 1 l/min に固定し、pH 値の変化と同時に出口流量を測定した。なお、吹込み CO<sub>2</sub> 濃度は 50% であり、温度はすべて室温 (21℃) で行なった。図でも明らかなように、気液接触距離 35cm の場合、反応速度は速いが CO<sub>2</sub> の反応効率は悪く、反応初期においても約 80% である。これに対して、62cm では排水基準まで中和される間ほぼ 90~95% の消費効率を示している。また pH 値は、ほぼ平衡になった状態においても CO<sub>2</sub> の消費は進んでおり、完全な平衡になるには相当時間を要することがわかる。

以上より、CO<sub>2</sub> の反応効率から検討した場合、気液接触距離は長いほど有効であり、かつ、反応時間は排水基準内に入った時点で終了することが望ましい。

### 5.5 中和処理水の水质

CO<sub>2</sub> により中和した排水は、反応の CO<sub>2</sub> 濃度が高い



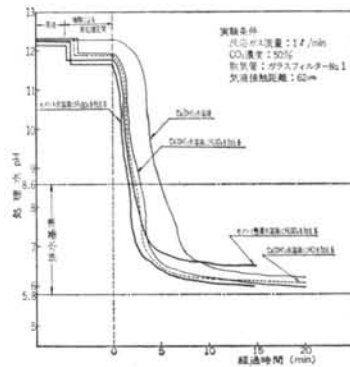
図一12 Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液とセメント排水の反応速度比較  
 ため中和後の水温、P<sub>CO2</sub>の変化などによってpHの再上昇あるいは水質変動が予想される。そこで強制攪拌、加熱、自然放置によるpHの経時変化を検討した。強制攪拌は一般の攪拌機(350 r.p.m.)で6hrの状態を、加熱はヒーターで85℃に加熱し冷却後その状態を、自然放置は室温大気開放においてそれぞれ行なった。なお自然放置によるpH変化は、反応が排水基準に達した試料を各段階で採取し測定した。結果を図一11に示す。図でも明らかなように、処理水のpH値は最終的にはpH8.2前後で安定する。また、強制攪拌および加熱についてもほぼ同様の傾向にある。特に攪拌による変化では、pH6.07の処理水が攪拌と同時に上昇を始め、30分でpH7.5~7.7になり、その後徐々に上昇し6hr経過後にはpH8程度になった。なお、pHが安定するに従って反応時に溶解したCaCO<sub>3</sub>が再結晶となって表われた。このCaCO<sub>3</sub>の生成は、処理前の試料pHによって異なるが、大気中のCO<sub>2</sub>分圧(P<sub>CO2</sub>)と平衡を保つところで終了しておりP<sub>CO2</sub>=0.03の理論における値とほぼ一致した。

次に、処理水の水質測定結果によれば、その大部分がCOD(KMnO<sub>4</sub>法):6.3~7.0ppm、DO:6.9~7.6ppmであり、濁度:50ppm以下であった。

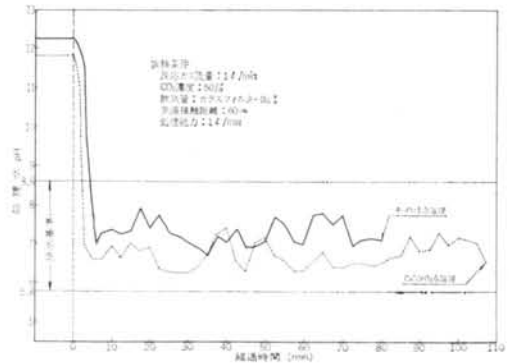
以上より、処理水の水質は排水基準を十分満足していることがわかる。

### 5.6 Ca(OH)<sub>2</sub>水溶液とセメント排水の反応比較

これまでにCa(OH)<sub>2</sub>とセメントの水溶液のpH値は、理論値とほぼ一致することを確認している。そこでCO<sub>2</sub>との反応速度について比較検討した。図一12に結果を示す。図でも明らかなように、反応速度に大差は認められない。しかし、平衡pHはセメント排水の方が多少高い。



図一13 強酸による前処理と反応速度



図一14 Ca(OH)<sub>2</sub>および水溶液の連続処理

これはセメント中のK、Naなどのアルカリもある程度影響しているためと考えられる。また、セメント懸濁液についても、反応速度の検討を行なったが、中和反応に大きな差異は認められなかった。

### 5.7 強酸による前処理と反応状態

試料のpH値が反応速度、およびCaCO<sub>3</sub>の生成に大きく影響するため、強酸による前処理とCO<sub>2</sub>による中和を併用することによって、反応時間の短縮、CaCO<sub>3</sub>の生成制御がどの程度可能か検討した。

実験は、pH12.2程度の試料を強酸によりpH11.7前後に下げ、これをCO<sub>2</sub>で中和したものである。結果を図一13に示す。図より反応速度は約1/2に短縮されている。また前処理に添加した強酸量は、実測pH値から求めた理論消費量とほぼ一致しており、消費効率は95%以上である。

次に、CaCO<sub>3</sub>の白濁制御については硫酸を加えた場合下式のような反応を示し、生成するCaSO<sub>4</sub>の溶解度(2.98g/l at 20℃)からみてCa(OH)<sub>2</sub>飽和溶液をすべて硫酸で中和しても溶解度以下であり結晶の生成はない。





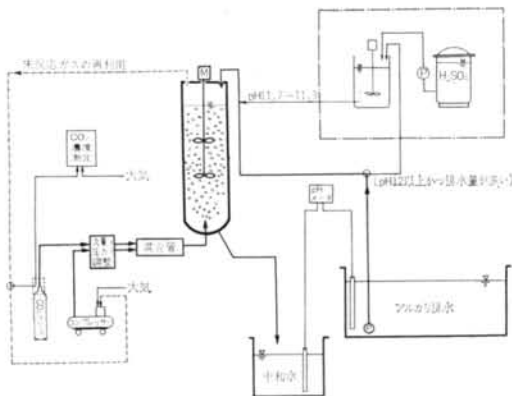


図-15 アルカリ廃水のCO<sub>2</sub>による中和処理装置案

また、塩酸を加えた場合は、生成するCaCl<sub>2</sub>の溶解度がさらに大きい。以上より、強酸による前処理はCaCO<sub>3</sub>の白濁制御に対しても有効である。今回の実験では、強酸の前処理によって反応が速くなり、CaCO<sub>3</sub>の白濁を確認することができなかった。

### 5.8 Ca(OH)<sub>2</sub> およびセメント水溶液の連続処理

装置は、試料水の導入量制御をポンプのON・OFFで行ない、処理水の出口流量をバルブにより一定に保ち連続処理とした。また反応時の試料量は、気液接触距離として60cm前後を保った。結果を図-14に示す。図ではポンプのON・OFFが処理水の変動として現われている。しかし、排水基準は十分満足している。これよりCO<sub>2</sub>による連続処理は有効であり、装置の改良によって処理水のpHはさらに安定することを確認した。

## § 6. 実用装置への応用

実験結果を基に、実用装置への応用を検討すると次のようである。

### 6.1 中和処理装置と処理方式

工事現場における中和処理装置は、次のような性能が要求されるものとする。

- 1) 処理能力：これは工事の種類、規模、排水量などによって異なるため一概に決めることはできないが、5~200 m<sup>3</sup>/hr 程度と思われる。
- 2) 処理装置：小型化、連続処理、移動可能性、操作の簡易化、安全性などを十分考慮する。
- 3) 処理コスト：薬品コストは、従来の強酸に比べ同等あるいはそれ以下とし、さらに装置のイニシャルコ

気液接触距離	試料		実験条件		A. 実験によるCO <sub>2</sub> 消費量 g/l	B. 計算によるCO <sub>2</sub> 消費量 g/l	比率 A/B
	pH	処理時間 min	固定条件	固定条件			
23cm	12.55	3.5	CO <sub>2</sub> 濃度 50% 反応量 1l/min 温度 21℃ 処理水pH 8.28		1.60	0.772	2.07
35cm	12.54	4.2			1.28	0.766	1.67
50cm	12.54	5.1			1.16	0.766	1.51
62cm	12.54	5.75			1.05	0.766	1.37
74cm	12.54	6.0			0.912	0.766	1.19

表-3 気液接触距離とCO<sub>2</sub>消費量の関係

試料水 pH	実験条件		A. 実験によるCO <sub>2</sub> 消費量 g/l	B. 計算によるCO <sub>2</sub> 消費量 g/l	比率 A/B
	固定条件	処理時間 min			
12.54		5.75	1.05	0.766	1.37
12.50	CO <sub>2</sub> 濃度 50% 反応量 1l/min 気液接触距離 62cm 温度 21℃ 処理水pH 8.28	6.40	1.17	0.713	1.64
12.28		5.20	0.95	0.440	2.16
12.10		4.15	0.766	0.282	2.70
11.87		3.00	0.547	0.180	3.00
11.73		2.20	0.410	0.125	3.30
11.52	2.10	0.380	0.074	5.10	
11.20	1.55	0.292	0.036	8.13	

表-4 試料水 pH と CO<sub>2</sub> 消費量の関係

CO <sub>2</sub> 設定濃度 %	試料		実験条件		A. 実験によるCO <sub>2</sub> 消費量 g/l	B. 計算によるCO <sub>2</sub> 消費量 g/l	比率 A/B
	pH	処理時間 min	固定条件	固定条件			
5	12.26	20.5	反応量 1l/min 温度 21℃ 処理水pH 8.20 気液接触距離35cm		0.623	0.416	1.50
10	12.36	15.9			0.967	0.534	1.81
20	12.36	8.85			1.08	0.534	2.02
30	12.35	6.45			1.18	0.505	2.34
40	12.37	5.70			1.39	0.564	2.46
50	12.43	4.40			1.34	0.623	2.15
60	12.43	3.60			1.31	0.623	2.10
70	12.40	3.55			1.51	0.576	2.62
80	12.42	3.50			1.70	0.606	2.81
90	12.43	2.75			1.51	0.623	2.42
100	12.40	2.80		1.70	0.576	2.95	
10	11.22	5.65	気液接触距離62cm		0.206	0.0386	5.34
25	11.31	2.60			0.237	0.0475	5.00
50	11.54	1.85			0.338	0.0772	4.38

表-5 吹き込み CO<sub>2</sub> 濃度と消費量の関係

コストを下げ、総合的な処理コストの半減を目標とする。

次に、実験結果を基にした処理装置の中和方式は、排水性状および現場条件によって下記方式の選択、採用が有効と考える。

#### 1) 中和処理方式

- (a) CO<sub>2</sub>のみによる中和：排水量の時間変動が大きい場合、および排水のpH値が比較的低い場合。

(b)硫酸による前処理と CO<sub>2</sub> の併用による中和：排水の量が多く、pH値が高い (pH12.3以上) 場合。  
 なお、この場合の強酸による1次中和は、精度をあまり必要としない。

(c)(a)および(b)の兼用による中和：排水の量、およびpH値の変動が大きい場合。

## 2) 中和設定pHの制御方式

(a)CO<sub>2</sub> (100%) の流量による制御：排水のpH値により CO<sub>2</sub> の反応流量を制御するものであり、短時間の反応となり処理能力は大きくなる。しかし、設定pHを一定にするためには、排水のpH値を十分に監視する必要がある。

(b)CO<sub>2</sub> の濃度による制御：排水のpH値によって濃度を制御するものであり、設定pHの変動は少ない。

以上の処理方式は、CO<sub>2</sub> の消費効率を上げるための方式であり、理論検討でも明らかなように、CO<sub>2</sub> の過剰添加においても大幅に値が低下する恐れはない。なお、反応速度の短縮方法については CO<sub>2</sub> の接触を促進させる方法として、散気と同時に反応管内に攪拌機を設け、接触の併用を行なうことが有効と考える。また、未反応 CO<sub>2</sub> の再利用も消費効率の向上に有効である。検討結

果より、実用装置案としてのフローシートを、図-15に示す。

## 6.2 処理コスト

CO<sub>2</sub> の消費量を気液接触距離、試料水pH、CO<sub>2</sub> 希釈濃度について、それぞれ実験値と理論値で比較すると表-3~5 のようである。これより、CO<sub>2</sub> の消費効率は気液接触距離が長いほど高く、pH値の高い排水ほど良好である。しかし、吹込み CO<sub>2</sub> 濃度は高くなるにつれて消費効率が悪くなっているものの、今回の実験では明確な傾向をつかむことができない。また、試料水のpH値が下がるに従って CO<sub>2</sub> 消費効率は悪くなっているが、これは気液接触条件によって効率を上げることが可能と考えられる。なお、強酸による中和については、5.7でも記したように消費効率が非常に高く、中和薬品コストは理論値からも十分推定できる。

以上の検討結果から、予想される中和薬品コストは、表-6 のようである。また、表は比較のため硫酸と CO<sub>2</sub> の併用および強酸のみについても行った。なお、消費効率は実用装置を想定した。コスト計算に用いた薬品単価は、炭酸ガス：100円/kg、工業用硫酸 (96%)：40円/kg、工業用塩酸 (37%)：80円/kgとした。また、CO<sub>2</sub> の

排水pH	処 理 薬 品	処 理 条 件	処理水 pH	理論値からのコスト (円/㎡)	消費効率	
					消費効率 (%)	実験結果を基にした処理コスト (円/㎡)
12.54	CO <sub>2</sub>	温度21℃ 気液接触距離1m以上	8.28	77	95	80
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub>	pH11.5まで H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> で前処理	8.28	64+7=71	80	64+9=73
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	温度21℃、気液接触1m	7.0	71.2	100	71.2
	HCl	十分な攪拌混合 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> のみ 十分な攪拌混合 HCl のみ	7.0	275	100	275
12.0	CO <sub>2</sub>	21℃ 気液接触1m以上	8.28	23.2	90	25.7
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +CO <sub>2</sub>	pH11.5まで H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> で前処理	8.28	15+7=22	80	15+9=24
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> のみ	7.0	21	100	21
11.5	CO <sub>2</sub>	21℃ 気液接触1m以上	8.28	7.1	80	9
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> のみ	7.0	6.6	100	6.6
11.0	CO <sub>2</sub>	21℃ 気液接触1m以上	8.28	2.3	70	3.2
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> のみ	7.0	2.1	100	2.1
10.5	CO <sub>2</sub>	21℃ 気液接触1m以上	8.28	0.71	60	1.2
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> のみ	7.0	0.66	100	0.66
10.0	CO <sub>2</sub>	21℃ 気液接触1m以上	8.28	0.23	50	0.46
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> のみ	7.0	0.22	100	0.22

表-6. アルカリ廃水の中和処理薬品の処理コスト

ストは30kg入ポンペを想定したものであり、1 ton 以上の入手においてはさらに40~50%安価となろう。表-6からも明らかなように、薬品コストは硫酸のみの中和と大差はなく、CO<sub>2</sub> 1 ton 以上の入手あるいは未反応 CO<sub>2</sub> の再利用の場合は硫酸より安価となる。さらに、実用装置は強酸による中和装置に比べ機構、制御方式、メンテナンスなどが簡単であり、イニシャルコストも大幅に低下するものと考えられる。

### 6.3 今後の課題

装置の実用化に対しては、対象となる排水の量、pH値など十分調査し適切な処理方式を採用することが望ましい。また、中和反応直後の液は活性度が高く、装置の汚れがはげしいため、CaCO<sub>3</sub>の析出固着に対する防止対策、およびスケールの定期的な酸洗浄による除去対策も必要条件と考える。

実験の計画段階では、強酸による処理から CO<sub>2</sub> に変えることにより、工事現場向き装置としての検討を進めたものであるが、pH値が高く、かつ、多量の排水に対しては強酸による前処理の併用も効果的である。強酸としては、コスト、使用量などからみて硫酸が適当であるが、安全性については今後も十分検討する必要がある。なお、今回の実験は反応条件を固定して行なっているため、装置の実用化に対しては、反応管の形状、散気面積および気液接触方式、排水温度と効率など検討を残している。またガラス電極の汚染も問題であり、特にその寿命は、温度とアルカリ濃度によって左右されるため、装置の設計上重要なファクターとなる。

## § 7. まとめ

セメントを原因とするアルカリ廃水の CO<sub>2</sub> による中和処理法について、理論検討および実験を行ない、さらに現場での適応を考察した。

検討結果を要約すると次のようである。

(1)Ca(OH)<sub>2</sub>を主成分とするアルカリ廃水とCO<sub>2</sub>の反応は、温度、圧力が一定の場合、排水のpH値とCO<sub>2</sub>分圧によって最終平衡pHが決まり、これは理論値とよく一致した。

(2)反応速度は、CO<sub>2</sub>の単位時間当りの溶解量と排水中のカルシウム濃度に最も影響される。排水基準に達するまでの時間は、吹込みCO<sub>2</sub>濃度100%が最も速く、CO<sub>2</sub>濃度が希釈されるに従って遅くなった。また、試料pHが高くなるに従って遅くなった。

(3)CO<sub>2</sub>の消費効率は、気液接触距離が長く、試料のpH値が高いほど良好であった。また、反応初期(CaCO<sub>3</sub>の生成まで)が高く90~95%であり、平衡に進むに従って低下した。

(4)反応によって生成するCaCO<sub>3</sub>の白濁結晶は、排水のCa濃度と吹込みCO<sub>2</sub>分圧により生成量と溶解量が決まるが、最終的には大気中のCO<sub>2</sub>分圧とバランスし結晶が沈降した。なお、処理水のpHは8.2前後であった。また処理水の水質は、pH以外の項目についても排水基準を十分満足した。

(5)高pH排水に前処理として強酸を用いることは、反応速度の短縮、CaCO<sub>3</sub>の結晶生成制御などに効果的である。特に、過飽和溶液および多量の排水に対しては、処理装置の性能向上が期待できる。

(6)排水の中和処理装置は、現場条件、要求性能によって処理方式を変えることが可能である。また装置の性能は、処理設定pH8.0程度における反応が最も効率を高くする。

(7)処理コストは、強酸のみの中和処理に比べ薬品コストではほぼ同等であり、装置としては規模、機構、中和制御、メンテナンスなどが簡単であることから、さらに安価になるものと考えられる。

このCO<sub>2</sub>による中和処理は、pH値を単に排水基準に下げることから、処理水の生物に与える影響および植物の光合成など、河川放流に対してもこの2次公害の恐れが少ない。そのため、処理水の有効利用(洗車、散水等)を含めて多くの分野に利用されるものとする。

筆者らは、これらの検討結果を基に未解決な問題の解明を進め、環境保全のための建設工事に伴う排水処理、および無公害基礎工法の確立に少しでも役立てば幸いと考えている。

最後に、本実験の遂行にあたり、終始ご協力を頂いた機械部技術課江副楠雄氏、研究所環境研究部小池努氏に感謝の意を表します。

### ＜参考文献＞

- 1) W. Czernin: "建設技術者のためのセメント・コンクリート化学" 技報堂 昭和50年

- 2) W. Stumm & J. J. Morgan (安部喜也, 半谷高久訳): “一般水質化学(上)” 共立出版 昭和49年
- 3) 日本化学会: “化学便覧(基礎編Ⅱ)” 丸善 昭和50年
- 4) 松本哲郎: “廃水の pH 測定時における注意点” MOL (昭和51年1月) pp. 100~105
- 5) 飯塚・橋本: “基礎工事におけるアルカリ排水の中和処理について” 第13回下水道研究発表会講演集 (昭和51年度)  
pp. 149~151