一般論文

凝集沈殿法による放射性廃水の処理 (I)

水酸化第二鉄粒子の界面電位と放射性ストロンチウムの共沈率

木村捷二郎^{*1}, 筒井天尊^{*2}

(1975年5月13日受理)

Treatment of Radioactive Waste Water by Flocculation Method (I)

Relation of Phase Boundary Potential of Ferric Hydroxide Particle and Coprecipitation Rate of ⁹⁰SrSyojiro KIMURA^{*1} and Tenson TSUTSUI^{*2}

Coagulation property of particle on the treatment of radioactive waste water by flocculation method is varied with its electrical potential and mixing condition. The surface state of the particle is influenced by contents of coexistent materials in the waste water and added materials at the treatment process.

In the case of using ferric hydroxide as coagulant, assuming the ions which decide the potential of the particle surface are $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ and $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, calculated values of the potential agree with zeta-potential of ferric hydroxide particle which is formed from FeCl_3 and NaOH in demineralized water.

When Na_2CO_3 is in the waste water as coexistent materials, anion HCO_3^- or CO_3^{2-} adsorbs on the particle surface in connection with pH variation and thus the surface charge is being minus. If Ca^{2+} ion is present in the waste water, the surface charge plus. ABS acts as single molecule anion at low concentration, but it forms micell at high concentration and influences zeta-potential of the particle.

The potential of the particle is correlated to the coprecipitation rate of ⁹⁰Sr in the waste water.

I はじめに

放射性廃水を処理するにあたって、凝集沈殿法は、大量の廃水を連続的に処理できること、処理コストが廉価であること、などから原子力施設における有力な処理法の1つとして採用されている。この処理法の除染機構は、廃水中にイオン形、懸濁粒子状あるいは懸濁粒子へ吸着した状態で存在する放射性核種を化学的に難溶性の沈殿物とするか、または、添加生成させた沈殿へ混晶や吸着などによって共沈させた後、固液を分離し、廃水中

から目的核種を除去するものである。

沈殿への放射性核種の共沈特性、または沈殿物の分離特性は、主として生成した固体粒子の界面の電位によって左右される。また、この固体粒子の界面電位は、添加された薬剤の種類と濃度、処理条件としての pH、および廃水中に共存する共存物質の種類や濃度などによって変化する。そのため、凝集沈殿法によって放射性廃水を処理するには、廃水中の化学的組成が変化する場合には、その除染効果は一定しない。また、その予測が困難なため、あらかじめジャーテストなどによって処理条件を検討する必要がある。

現在まで、凝集沈殿法による放射性廃水の処理に関する研究報告は数多くあるが、凝集剤の種類と放射性核種の除去率などの測定結果のみの報告例が多く、廃水中に存在する共存物質の影響についての検討報告は数少な

^{*1} 大阪薬科大学放射化学教室; 松原市河合 2-10-65 (〒580) Osaka College of Pharmacy; Kawai-cho, Matsubara-shi.

^{*2} 京都大学原子炉実験所; 大阪府泉南郡熊取町 (〒590-04) Res. Reactor Inst. Kyoto Univ.; Kumatori-cho, Sennan-gun, Osaka-fu.

い。また、最近では廃水中に洗剤やキレート剤が混入し、化学処理における沈殿生成の妨害や界面活性作用によりフロクの沈降を妨害する例を生じている¹⁾。このため、凝集沈殿処理法によってより良い除染効果を得るには、共存物質と沈殿物の沈降性、および放射性核種の沈殿への共沈に関する基礎的検討を行なう必要がある。

著者らは、放射性廃水の凝集沈殿処理法に関する基礎的研究²⁾、廃水処理プラントの運転^{3,4)}、および廃水の化学的組成の分析⁵⁾などを行っているが、これらのデータを参考にし、さらに共存物質による凝集沈殿処理効果への影響について検討するため、廃水中に生成させた固体粒子の界面状態と粒子の凝集沈降性および放射性核種の共沈率との関連について検討を進めている。

そこで、本報では水酸化第二鉄凝集法における水酸化第二鉄粒子の界面電位と共存物質によるその変化、および放射性ストロンチウムの除染効果との関連について検討結果を報告する。

II 水酸化第二鉄粒子の界面電位

水中に生成した固体粒子の表面は水中の正または負の電解質イオンを吸着し、界面電気二重層 (*interfacial electrical double layer*) を生成する。固体粒子の凝集は、この二重層の電位分布、粒子のブラウン運動、攪拌による乱流変動、ロンドン・ファン・デル・ワールスの力、または粒子表面の水和によって支配されるが、そのうち、二重層の電位分布は水中の共存イオンの種類および濃度によって変化する。

また、水中に存在する放射性核種が吸着により共沈する場合には、粒子表面への特異吸着、または二重層内への吸着により支配されるため、共存物質による二重層の電位分布は廃水中からの放射性核種の除染率を左右する。

水酸化第二鉄粒子の場合、わずかに解離する数種のヒドロキソ鉄 (III) イオンの濃度は溶液の pH によって支配される。その各々のヒドロキソ鉄 (III) イオンの生成量に関しては、G.A. PARKS によって計算報告されている⁶⁾。

水酸化第二鉄粒子の水中における荷電状態は、このヒドロキソ鉄 (III) イオンの吸着説により説明し得る。すなわち、溶液の pH の変化によって生成するヒドロキソ鉄 (III) イオンが粒子の表面に吸着し、粒子は正または負に荷電すると仮定すると、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ および $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ の両錯イオンが等量を示す点は、pH 8.5 である^{6,7)}。この条件下において、水酸化第二鉄粒子の表面荷電は電気的中性を示す。この電気的中性を示す pH 値は、水中に

おける酸化鉄の解離説によって H^+ , OH^- イオンの吸着密度から求めた値と一致し、水酸化第二鉄粒子においては、これら両錯イオンが粒子表面に特異吸着し電位決定イオンとなる⁷⁾。

次に、これらの錯イオンが吸着した水酸化第二鉄粒子の表面電位を求めてみる。粒子の表面電位は錯イオンの濃度により決められ、表面電位 ϕ_0 は次式により算出される。

$$\phi_0 = (RT/Z_+F) \ln(a_+/a_+^0) = (RT/Z_-F) \ln(a_-^0/a_-) \quad (1)$$

ここで、

R : 気体定数

T : 絶対温度

F : FARADAY 定数

Z_+ , Z_- : 正または負のイオン価

a_+ , a_- : 電気決定イオンの活量

a_+^0 , a_-^0 : $\phi_0 = 0$ のときの活量

水酸化第二鉄では、 $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ および $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ 両錯イオン濃度は pH に依存するので H^+ , OH^- イオンを電位決定イオンとすることができ。そこで、pH 8.5 のとき $\phi_0 = 0$ とすると、(1)式における表面電位 ϕ_0 は pH の関数として変形し得る。(2)式に、水酸化第二鉄粒子の表面電位 ϕ_0 と pH との関連式を示す。

$$\phi_0 = 0.059 \log \{ (\text{pH}) / 8.5 \} \quad (2)$$

この式から、共存イオンの効果を無視し得る場合の水酸化第二鉄粒子の表面電位を算出することができる。

III 実 験

1. 実験方法

実験廃水としては、イオン交換水または京都大学原子炉実験所内の水道水に Na_2CO_3 , CaCl_2 , アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム (ABS) などを所定の濃度となるように添加し模擬廃水とした。水道水のおもな組成は、総硬度 : 44 ppm, Na^+ : 20 ppm, Cl^- : 12 ppm, SO_4^{2-} : 10 ppm である。

水酸化第二鉄粒子のゼータ電位の測定には、 FeCl_3 (Fe^{3+} : 100 ppm) を実験廃水に加え、0.1 N および 1.0 N NaOH で pH を調整する。その後、マグネチックスターラーで約 10 分間攪拌混合し、数十分間静置する。上澄液を分離した後、さらに粒径の定まった粒子を得るため、約 5 分間超音波処理 (50 kHz) を行った。この試料をブリッグスセルに注入し、粒径 1~5 μ の粒子について顕微鏡電気泳動法により粒子の泳動速度の測定を行った。

放射性ストロンチウムの共沈率に関する実験には、実験廃水に放射平衡にある ^{90}Sr を約 $10^{-2} \mu\text{Ci/ml}$ となる

ように添加し模擬廃水とした。この液に Na_2CO_3 , FeCl_3 を順次添加し, pH を調整後, 約 10 分間マグネチックスターラーで攪拌する。30 分間静置の後, 上澄液および上澄液の遠心分離液 (遠心分離条件; 3,000 rpm, 10 分間) を一定量採取する。この試料を赤外線ランプで蒸発乾固した後, 約 2 週間デシケーター中に放置し, 放射平衡に達したものについて GM 計数装置を使用して液中の放射能を測定する。

共沈率の計算は, 次式により行った。

$$\text{共沈率}\% = \frac{(\text{原液中の放射能}) - (\text{処理液中の放射能})}{(\text{原液中の放射能})} \times 100 \quad (2)$$

2. 水酸化第二鉄粒子のゼータ電位の算出

水中における水酸化第二鉄粒子のゼータ電位の算出には, (3)式に示す HENRY の式を使用した。

$$u = f \cdot \frac{D\zeta H}{\pi\mu} \quad (3)$$

ここで, u : 粒子の泳動速度

D : 水の透電恒数

ζ : 粒子のゼータ電位

H : 電場の強さ

π : 円周率

μ : 水の粘性係数

f は, κ を DEBYE-HÜCKEL のイオン雰囲気の厚さの逆数, すなわち,

$$\kappa = \left(\frac{8\pi e^2 \sum n_i Z_i^2}{DKT} \right)^{1/2} \quad (4)$$

とし, a を粒子の半径とした場合, 積 κa との相関でもって表せる値である。(3)式の HENRY の式を使用するにあたって, κ は(4)式に示したように, 懸濁液中の電解質濃度によってその値は変化する。積 κa と f との相関を Fig. 1 に示す。

しかるに, 著者らの実験に使用した水溶液系について, 含まれるイオンの種類およびその濃度から κ の値を

Fig. 1 Relation of factor f to κa on calculation of zeta-potential.

計算した結果, $\kappa \approx 10^6$ である。また, 測定した粒子の粒径は $1 \sim 5 \times 10^{-4}$ cm であるので, 積 κa は約 10^2 となり, Fig. 1 から $f=1/4$ が得られる。ゼータ電位の計算にあたっては $f=1/4$ として計算した。

また, 泳動セルとしては平板状のガラスセルを使用したので, (3)式を変形し, 次に示す(5)式を用いてゼータ電位の算出を行った。

$$\zeta = \frac{4\pi\mu}{D} \cdot \frac{l}{t} \cdot \frac{A}{i} \cdot \frac{1}{R_s} \times 9 \times 10^{10} \text{ mV} \quad (5)$$

ここで, l : 電場の電位勾配方向に t 時間内に泳動する距離 (cm)

t : 泳動時間 (sec)

A : 電位勾配に直角方向の泳動用セルの断面積 (cm^2)

i : 泳動用セルを流れる電流 (mA)

R_s : 懸濁液の比抵抗 (ohm-cm)

IV 結果および考察

1. 水酸化第二鉄粒子の界面電位と共存物質によるその変化

(1)式から計算される水酸化第二鉄粒子の表面電位を pH の関数として算出した値, およびイオン交換水中に FeCl_3 と NaOH から生成させた水酸化第二鉄粒子のゼータ電位の実測値を Fig. 2 に示す。ゼータ電位そのものは, 界面二重層内の STERN 層電位より固体表面から外

Fig. 2 Relation of zeta-potential, surface potential of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ particle and pH of the solution.

側の部位にあり、絶対値として小さい値を示すはずである。計算値と実測値はほぼ一致しているが、実測値は、全体として負側にかたむいている。この理由としては、実験水中には計算値において考慮していない Cl^- などが共存し、その結果生じる決定イオンの活量の差、 Cl^- の水酸化第二鉄粒子表面への吸着、および空気中から溶解する炭酸ガスの影響が考えられる。空気中の炭酸ガスの溶解量は、空気中の存在量を 0.04% として気液相間で平衡に達していると仮定すると、水温 15°C で約 0.8 ppm となる。そのため、イオン量としては無視できない。水中における炭酸イオンの固相への吸着量について、水銀表面への特異吸着と電圧との関係⁹⁾を用いて、電圧を(2)式の表面電位に置きかえ、pH 値との関連として計算すると、pH 8 以下で固相表面への吸着量は増加する結果が得られる。このことは定性的ではあるが、Fig. 2 で示したゼータ電位の実測値が pH 8 近傍で変化しているのと一致する。

一方、凝集体の凝集性については、粒子の表面電位、水溶液中の共存イオンおよび攪拌条件などによって左右される。そのため、ある一定の攪拌条件下において、凝集臨界面電位は水溶液中の共存イオンの種類および量の程度により計算され得る^{9,10)}。Fig. 2 には、イオン交換水中における水酸化第二鉄粒子の $6 < \text{pH} < 10$ の条件下のものについてのゼータ電位の実測値を示しているが、この範囲外の条件下の粒子はコロイドとなり分散する。水酸化第二鉄粒子の凝集臨界面電位について、攪拌条件および水溶液中の共存イオン量から概算により算出した値とはほぼ一致する。

次に、 Na_2CO_3 を凝集助剤として添加した場合、 Na_2CO_3 は水溶液中において共存する H^+ 濃度の変化とともに 2 段階解離する。すなわち、水溶液の pH の変化とともに、存在状態は H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} と変化する。 Na_2CO_3 が添加された条件での水酸化第二鉄の凝集範囲は、実験的に求めた結果では、pH 7~12 である。そのため、添加された Na_2CO_3 は HCO_3^- または CO_3^{2-} として存在し、水酸化第二鉄粒子の表面に陰イオンとして吸着することによって負電荷を与える。

Fig. 3 に Na_2CO_3 を添加した場合の水酸化第二鉄粒子のゼータ電位の実測値を示す。この結果、pH 9 近傍でその濃度依存性が認められるが、pH の低い範囲では濃度依存性は少ない。また、 Na_2CO_3 の添加の影響も現われていない。この理由として、実験操作上の問題でもあるが、純水中に Na_2CO_3 を溶解し溶液の pH を下げていく場合、添加する塩酸溶液の滴下速度および攪拌の条件によっては、溶液中に H^+ の濃度勾配を生じる。そ

Fig. 3 Effect of Na_2CO_3 as co-exist materials and pH on zeta-potential of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ particle.

の結果、部分的に溶液の pH は低下し、溶液中の CO_3^{2-} または HCO_3^- の一部が CO_2 ガスとして逃げるものと考えられる。また、pH 10 以上では、 Na_2CO_3 の濃度に関係なくゼータ電位の値はほぼ一定の値になる。これは、溶液中の電解質濃度の増加とともに電気二重層の厚さは縮小するので、pH を上げるに従って Na^+ が増加し、さらに二重層が圧縮されるためであると考えられる。

Fig. 4 に Ca^{2+} を添加した場合の水酸化第二鉄粒子のゼータ電位を示す。結果として、 $\text{pH} > 9$ の範囲においてその影響は大きく、また陽イオンとしての濃度依存性も認められる。この結果、 Ca^{2+} が共存することによって水酸化第二鉄粒子のゼータ電位の絶対値は低下し、凝集性は良くなる。しかし、除去する目的の放射性核種として、アルカリ土類金属イオンを考えた場合、 Ca^{2+} の共存により水酸化第二鉄粒子への吸着量は低下するものと考えられる。 Ca^{2+} と HCO_3^- が共存する場合には、 CaHCO_3^+ 錯イオンを生じ、また、さらに pH 値が大きい範囲では、 CaCO_3 の生成が始まるため Ca^{2+} の陽イオンとしての存在量は低下する。

さらに、Fig. 5 に界面活性剤として代表的な ABS の 1 種である DBS ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$) を共存させた場合の水酸化第二鉄粒子のゼータ電位を示す。添加量として、 10^2 ppm 以下の低濃度の場合、単分子分散しているため陰イオンとして作用し、特に pH の低い範囲では粒子の表面電位の中和に働いている。また、添加量とし

Fig. 4 Effect of Ca^{2+} as co-exist materials and pH on zeta-potential of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ particle.

Fig. 6 Effect of decontaminant as co-exist materials and pH on zeta-potential of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ particle in tap water.

Fig. 5 Effect of DBS as co-exist materials and pH on zeta-potential of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ particle.

て、 10^3 ppm の場合には、陰イオンとしての作用は大きくなり、この濃度ではミセル形成が推測される*。

また、 $9 < \text{pH} < 10$ の範囲において、DBS の濃度によって多少異なるが、いずれの濃度においても pH 変化に対しゼータ電位の絶対値は極小値を示す。この理由につ

いては詳しい解析はできていないが、pH の変化とともに粒子表面への吸着量が異なるためである。水酸化第二鉄を用いて放射性廃水の処理が行われる場合、この pH 範囲で実施される場合が多く、特に粒子の沈降性に影響を与えるものと考えられるが、これについては今後の検討に待ちたい。

以上の結果は、いずれもイオン交換水中に共存物質として単独に添加した場合である。しかし、数種のイオンが共存する場合、その界面状態はより複雑になる。Fig. 6 には、模擬廃水として水道水を使用した場合の水酸化第二鉄粒子のゼータ電位、および共存物質として RI 用除染剤を添加した場合の結果を示す。実験に使用した水道水中には、 Ca^{2+} として約 14 ppm 含まれているが、 Ca^{2+} のゼータ電位への影響は現れていない。これは、軟化剤として添加した Na_2CO_3 との反応のためである。また、 Na_2CO_3 のみをイオン交換水に添加した Fig. 3 の結果とは異なり、pH の低い範囲においても陰イオンの効果がよく現われている。これは、水道水中の共存イオンによる緩衝作用によって実験操作中に CO_2 ガスとして逃げる割合が少ないためと考えられる。さらに、除染剤中には約 10% の割合で ABS が含まれており、これは ABS の添加濃度として 100 ppm に相当する。pH 9~10 の範囲で Fig. 5 の結果でも見られた極小値が認められる。

* DBS の臨界ミセル濃度、1.19 mmole/l; 化学便覧基礎編, II, p. 646, 改訂 2 版, 丸善。

2. 水酸化第二鉄粒子の界面電位と放射性ストロンチウムの共沈率

凝集沈殿処理する際、イオン状態で存在する放射性核種は、主として水酸化第二鉄粒子の表面に吸着されるものと考えられる。一般に、固体粒子に吸着する陽イオン量は特異吸着層およびそれより外側の拡散二重層の状態によって左右される¹¹⁾。そのため、水酸化第二鉄粒子の界面電位の変化によって放射性核種の吸着による共沈率は変わると考えられる。

化学組成の複雑な廃水中においては、放射性核種がどのような状態で存在するかを推定するのは困難であるが、純水中または単純な組成の場合には、その存在状態を推定することができる。Fig. 7 には、イオン交換水中において、 FeCl_3 と NaOH から生成させた水酸化第二鉄粒子の界面電位と ^{90}Sr の共沈率を示す。この実験条件においては、水中に存在するイオンとしては、沈殿薬剤として添加した FeCl_3 および NaOH の残イオン Na^+ , Cl^- および空気中から溶解する CO_2 ガスの解離した HCO_3^- , CO_3^{2-} などが考えられるが、その量はごくわずかである。したがって、この条件下では、 ^{90}Sr はイオンとして存在すると考えられる。

Fig. 7 の結果では、水酸化第二鉄粒子の界面電位と ^{90}Sr の共沈率とは非常によい相関が見られ、イオンとしての ^{90}Sr の共沈率は、定性的ではあるが、固体粒子の界面電位に支配されることが認められる。

また、Fig. 8 には水道水中、および水道水中に RI 用除染剤を添加した模擬廃水中における水酸化第二鉄粒子の界面電位と ^{90}Sr の共沈率を示す。この結果では、前章で述べた粒子のゼータ電位とは異なり、中性付近でも負の値を示している。それとともに、 ^{90}Sr の共沈率も Fig. 7 の結果と比べてより大きな値を示している。この結果からも、固体粒子の界面電位が ^{90}Sr の共沈率に影響をおよぼしていることがわかる。また、除染剤が共存することによって上澄液中の ^{90}Sr の残留率は高くなる結果を示している。これは、除染剤の存在によって水酸化第二鉄フロックの沈降性が低下することを示す。

一方、前に述べたように、水道水中には約 14 ppm の Ca^{2+} が存在し、この Ca^{2+} と添加した Na_2CO_3 との反応で難溶性沈殿である CaCO_3 を生じる。 CaCO_3 の沈殿生成と pH との関連については、水中に存在する炭酸イオンの pK_2 値が 10.33 である¹²⁾ ことから、pH として 10 以上の範囲で CaCO_3 の生成が考えられる。また、 Sr^{2+} は CaCO_3 に混晶共沈する¹³⁾ ため、Fig. 8 の結果において、 $\text{pH} > 10$ の範囲で生成する CaCO_3 沈殿への混晶による ^{90}Sr の共沈が含まれる。

Fig. 7 Relation of zeta-potential of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ particle and coprecipitation rate of ^{90}Sr to pH variation.

● coprecipitation rate of ^{90}Sr (Fe^{3+} ; 20 ppm, in demineralized water),*
▲ coprecipitation rate of ^{90}Sr (Fe^{3+} ; 450 ppm, in demineralized water).

* Y. KOYANAKA; KURRI-TR-73, 15—25 (1970).

Fig. 8 Relation of zeta-potential of $\text{Fe}(\text{OH})_3$ particle and coprecipitation rate of ^{90}Sr to pH variation.

Treated condition; Fe^{3+} 100 ppm, Na_2CO_3 100 ppm, ^{90}Sr cf. in tap water.

V ま と め

水酸化第二鉄を用いた放射性廃水の凝集沈殿処理法において、水酸化第二鉄粒子の界面電位は水中に微量溶解し生成する $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ および $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ の濃度によって左右される。しかし共存する HCO_3^- , CO_3^{2-} , Ca^{2+} および界面活性剤の存在により、pHの広い範囲にわたって水酸化第二鉄粒子の荷電状態は変化する。さらに、電解質濃度の増加とともに、粒子表面の電気二重層は圧縮され、それとともに凝集し得る凝集臨界ゼータ電位の値は小さくなる。そのため、粒子の凝集性は低下する。また、界面活性剤 DBS の共存下において、pH の高い範囲でゼータ電位の値に極小値を生じるが、この点については今後検討したい。

水酸化第二鉄粒子の界面電位と ^{90}Sr の共沈率との間には、よい相関が見られ、定性的ではあるが、界面電位の値は ^{90}Sr の共沈率を左右する。廃水の化学組成が複雑な場合、および添加する薬剤の種類や濃度によって放射性核種の溶存状態や共沈機構は異なると考えられる。これに関しては今後検討したい。

最後に、本研究にご協力をいただいた日立研究所、船

橋清美氏に感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 阪田貞弘, 松元 章; 公害と対策, **10**, 37(1974).
- 2) 筒井天尊; 京都大学学位論文「凝集沈殿を中心とした低レベル放射性廃水処理の研究」(1961).
- 3) 古屋仲芳男, 木村捷二郎, 筒井天尊; 第7回日本アイソトープ会議報文集, p. 34 (1966).
- 4) 筒井天尊ほか; KURRI-TR-81 (1970), KURRI-TR-91 (1971).
- 5) 筒井天尊, 木村捷二郎; KURRI-TR-92 (1971).
- 6) G.A. PARKS; *J. Phys. Chem.*, **66**, 967 (1962).
- 7) 藤田 孟; 表面, **5**, 541 (1967).
- 8) N.F. MOTT and R.J. WATTS-TOBIN; *Electrochem. Acta*, **4**, 79 (1961).
- 9) 10) 丹保憲仁; 水道協会雑誌, **361**, 2 (1964), **363**, 22 (1964).
- 11) 北原文雄; “界面電気現象”, p. 28 (1972), 共立出版.
- 12) 日本化学会編; “化学便覧基礎編II”, 改訂2版, p. 994 (1975), 丸善.
- 13) R.F. McCAULEY; *J. AWWA*, **47**, 494 (1955).