考えて提案している⁷⁾。

この回転円筒型の脱水機は、ドラムを回転するための動力以外は不要であり、ドラム内部は単なる仕切板のみで動く部分をもたず、また汙布を用いていないことが特徴といえよう。

現在、この型の脱水機は砂利洗浄排水、シールド工法のベントナイト泥水、自動車工場の排水処理スラッジ、上水道の浄水場スラッジ、河川の浚渫スラッジなどに適用されており、得られる脱水ケーキの含水率は、同一のスラッジを真空ろ過機にかけたときに得られるケーキとほぼ同じである。処理能力はスラリーの性質によって異なり、砂利洗浄排水のような粘土質のとき、1.9m(直径)×5.4m(長さ)のデハイドラムで約5~7ton·solid/hrである。

記号の説明

A	= 沈降分離面積	$[m^2]$
C	= 濃度	$[g/m^3 \text{ または } mg/l]$
C_0	= 最初の濃度	$[g/m^3 \text{ または } mg/l]$
ρ_m	= 沈降速度が u_0 より小さい粒子の百分率	

図7 湿式造粒法

Q	= 排水流量	$[m^3/hr]$
u_0	= 沈降速度 $= Q/A$	$[m/hr]$
v	= 溢流速度	$[m/hr \text{ または } m^3/m^2 \cdot hr]$
z	= 水面からの深さ	$[m]$
θ	= 時間	$[hr]$
η	= 分離効率	

参考文献

- 1) 塚本 輝 嘉: 化学装置, (1972) 7月
- 2) Camp, T. R.: *Sewage and Ind. Wastes*, 25, No.1 (1953)
- 3) 井出 哲 夫: 水処理技術, 3, No.9 (1962)
- 4) 渡辺 勝 俊: ケミカル・エンジニアリング (1972) 9月
- 5) 渡辺勝俊ら: 昭和48年度下水道研究発表会 (1973)
- 6) 鈴木 英 友: 第59回化学装置懇話会 (昭47・2月)
- 7) 遊佐美津雄: 第1回環境保全技術講座 (昭47・12月)

■ 有害物質の除去技術と装置設計上の問題点

i) 物理処理・化学処理による除去

清水 博**・宮原 昭三**

として必ず問題になるものである。

1. 有害物質の種類と排水基準

水質汚染防止法によれば排水の水質基準に関して有害物質とその他にわけてそれぞれ表1および表2のごとく示されている。さらに都道府県は独自の判断によってよりきびしい基準を決めることができるとされている。この中、SSを除いてはすべてが溶存物質と言ってよいものであり、本稿ではこれらの溶存有害物質の物理処理、化学処理による除去技術について述べる。なお表に示されていないものであっても色、臭、泡なども排水の水質

2. 物理処理、化学処理による除去技術

溶存有害物質(本稿では表1, 表2を含めてすべての汚染物質という意味で使用する)は非常に種類が多く従ってその除去技術も多種多様である。これを除去方法の原理によって分類してみると次のようになる。

- i) 有害物質を無害化する方法
- ii) 有害物質を沈殿として除去する方法
- iii) 有害物質を吸着剤で吸着除去する方法
- iv) 有害物質を膜で分離除去する方法

以下、おのおのについて現在実際に使用されている技

* 昭和48年3月23日受理

** Hiroshi Shimizu (正会員)・Akimitsu Miyahara (正会員)
オルガノ株式会社

表 1 有害物質の一般基準

有害物質の種類	許容限度 [mg/l]
カドミウムおよびその化合物 シアン化合物	Cd 0.1 CN 1
有機りん化合物（パラチオン、メチル パラチオン、メチルジメトンお よび EPN に限る）	1
鉛およびその化合物 6価クロム化合物	Pb 1 6価 Cr 0.5
ひ素およびその化合物	As 0.5
水銀およびアルキル水銀その他の水 銀化合物 アルキル水銀化合物	Hg につき不検出 不検出

[注] 不検出とは定量限界を下回ること

表 2 その他の一般基準

項 目	許容限度 [mg/l]
pH	海域以外の公共用水域に 排出 pH 5.8~8.6 海域に排出 pH 5.0~9.0
BOD	160 (日間平均 120)
COD	160 (日間平均 120)
SS	200 (日間平均 150)
ノルマルヘキサン抽出物含有量 (鉱油類含有量)	5
ノルマルヘキサン抽出物含有量 (動植物油脂類含有量)	30
フェノール類含有量	5
銅 含 有 量	3
亜鉛含有量	5
溶解性鉄含有量	10
溶解性マンガン含有量	10
クロム含有量	2
ふっ素含有量	15
大腸菌群数	日間平均 3,000 個/cm ³

- [注] 1. 50 m³/d 以上の工場または事業場に適用
2. pH および溶解性鉄はいおう鉱業には除外
3. BOD は海域および湖沼以外の水域に適用
4. COD は海域および湖沼への排水水にのみ適用

術を説明しよう。

2・1 有害物質を無害化する方法

有害物質の分子構造を化学反応により変化させ無害化するものでその最も簡単な例が中和である。

中和は最も簡単な化学反応である。しかし pH 変動が大きく、しかも大量であり、かつ流量の変動も大きい場合にはこれらを規定の pH 範囲に中和することは容易ではない。海域に排出する場合の pH 5.0~9.0 という値を H⁺ または OH⁻ の濃度で表わすと 1 ppm as CaCO₃ 以下の濃度であり、排水中の酸、アルカリの量に見合った中和剤を加えて最終的に H⁺ または OH⁻ の濃度を 1 ppm as CaCO₃ にしなければならない。中和剤の添加量をどんな風にして調節するか、および反応を均等に進

図 1 オゾン吸収量と染色排水の脱色

図 2 オゾンによる CN⁻ の酸化分解

行させるための攪拌方法が中和法の現実的な問題点である。中和剤としては、HCl、NaOH が取扱いが容易であるが、価格の点から H₂SO₄、Ca(OH)₂ を用いる場合も多い。この場合には CaSO₄、CaCO₃ などの沈殿を生ずることがあるので注意を要する。攪拌には機械的方法や空気による方法が用いられる。

無害化するための化学反応として用いられる別の反応は酸化である。酸化剤としては塩素系の化合物が主となって用いられて来たが、近年オゾンが検討されている。酸化による処理例としては CN⁻ を CNO⁻ にするメッキ排水の処理、処理下水の殺菌、着色排水の脱色などがある。ただ塩素系の酸化剤を用いる時に注意しなければならないのは水の中に有機物が存在している時、有害な有機塩素化合物を生ずる場合があることである。これに対しオゾンによる酸化にはそのような心配がなく、また電気さえあれば空気を原料にして合成し得るという特徴がある。しかし処理後の水やガス中の残留オゾンに関して注意する必要がある。オゾンによる染色排水の脱色、CN⁻ の分解、ABS の分解などの実験結果を図 1~3 に示す。

図 3 オゾン添加量と処理水中の ABS

以上の酸化は有機物に対して脱色の効果はあるが、COD や BOD の除去に対してはあまり効果がない。有機物の酸化を完全に行なう方法としては高濃度排水を処理するための水中燃焼法がある。水中燃焼法は排水に空気を吹き込み、数十kg/cm²に加圧、200°~300°Cに加熱して処理するものである。主として有機性のスラッジの処理に使用されている。本方法はスラッジ処理の項で詳しく説明されると思う。

2・2 有害物質を沈澱として除去する方法

凝集処理は本来微細懸濁物質を除去する方法であるが、凝集剤によってフロックが生成する時、溶解している有機物がフロックに吸着されることもある。しかし沈殿法の一般的なものは重金属の除去である。これは重金属を溶解度の小さい化合物に変えるものであり、具体的には下記の3方法が利用されている。

- ・水酸化物とする
- ・硫化物とする
- ・有機物と結合させる。たとえばゼンセート錯塩とする。

有害重金属の水酸化物、硫化物の溶解度を表 3, 4 に示す。析出した沈殿は懸濁物質の除去技術によって処理する。

沈殿法では理論値としての表 3 や、表 4 の値が目標であるが、実際には共存物の影響や反応条件の不完全さのためにこれを上回ることが多い。沈殿剤の添加量や反応装置の設計に留意することが必要である。

2・3 有害物質を吸着剤で吸着除去する方法

活性炭、イオン交換樹脂、その他がある。

活性炭は水中の有機物吸着剤として糖液その他の脱色に古くから広く使用されているが、排水処理に関しても今や重要な役割を果たしている。特に良質の粒状活性炭が製造されるようになり、さらに焙焼再生技術の確立によって吸着した有機物を分解し気化させてしまうのでスラッジ処理に伴わない有機物含有排水の処理法としてすぐれている。しかし活性炭に対して吸着されやすい有機物とそうでないものとあるので、あらかじめ実験で確か

表 3 重金属水酸化物の溶解度

重金属水酸化物	溶 解 度
Cd(OH) ₂	1.2×10 ⁻⁵ mol/l (25°C)
Cr(OH) ₃	1.2×10 ⁻⁸ mol/l (20°C)
Cu(OH) ₂	3.0×10 ⁻⁵ mol/l (25°C)
Ni(OH) ₂	1.27×10 ⁻³ g 無水物/100 ml (20°C)
Zn(OH) ₂	1.92×10 ⁻⁹ mol/l (20°C)

表 4 重金属硫化物の溶解度

重金属硫化物	溶 解 度
As ₂ S ₃	5.2×10 ⁻⁵ mol/l (18°C)
CdS	1.46×10 ⁻¹⁰ mol/l (25°C)
HgS	3×10 ⁻⁵² * (18°C)
CuS	2.55×10 ⁻¹⁵ mol/l (25°C)
NiS	2×10 ⁻²¹ * (25°C)
PbS	3.62×10 ⁻¹¹ * (25°C)
ZnS	1.47×10 ⁻⁹ mol/l (20°C)

* は溶解度積を示す

める必要がある。粒状活性炭の問題点は反応速度が遅いことである。従って粒状活性炭を塔に充填して排水を処理する時、10~30 分以上の接触時間をとらねばならず装置が必然的に大きくなる。また洩出曲線が非常になだらかになるため、処理水水質がある基準値に達した所で処理を止めると飽和吸着量に対する有効使用吸着量が小さくなってしまう。有効使用吸着量を増大させるためには多塔式にすれば良いが、建設費の増大を招いてしまう。排水のように種々の有機物を含む場合の粒状活性炭による吸着について最も効率的な設計技術を確立することが要望される。粒状活性炭には水中の重金属を吸着する性能もある。水銀とかクロムなどは非常によく吸着される。溶離に関してまだ充分な検討がされていないが興味ある現象であり、実用の可能性もあるのではないだろうか。

イオン交換樹脂は重金属が主な対象である。イオン交換樹脂は多価イオンや錯イオンに対して選択性を持っており、この性質が有害物質除去に利用される。たとえば水銀の錯アニオン HgCl₄²⁻ に対して陰イオン交換樹脂は非常に強い吸着能力を示し、NaCl が 1% 程度共存している場合でも図 4 に示すような吸着量があり、電解法苛性ソーダ製造工場の排水処理に実用されている。その他、陽イオン交換樹脂による Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺ などの除去や、陰イオン交換樹脂による CrO₄²⁻ の除去も実装置が運転されている。イオン交換反応は反応速度が非常に速く、充填塔に対して 1 分程度の接触時間で通水処理が可能である。イオン交換樹脂に吸着された有害物質は薬品によって溶離され、有害物質は濃縮された溶液となる。この溶液をそのままあるいはなんらかの処理をして主工程へ再使用できれば理想的であるし、それが不可能なときは沈殿法で処理する。イオン交換樹脂法に関して

図4 食塩および水銀濃度による陰イオン交換樹脂の吸着量の変化

は目的とする有害物質に対する選択性が最も重要な因子であるが、選択性が高いことは有害物質の除去の点からは好都合であるが、逆に溶離再生という点からは不都合になる。あまり選択性が高すぎて溶離再生が実用上不可能な場合もある。金属シアン錯塩の中にはこれに属するものが多い。したがって溶離方法に十分な検討をしなければならない。

その他の吸着剤としては無機系の吸着剤、キレート樹脂、ポリスチレンを母体とする合成吸着剤、油分吸着剤などがあるが、粒状活性炭やイオン交換樹脂にくらべると実用の範囲は小さい。

吸着による除去方法は運転操作の簡単さが非常に大きな特徴である。吸着剤を塔に充填して排水を通すというだけで排水中の有害物質が除去される。また排水の質や量の変化に対しても他の方法よりは対応性が高いことも利点である。しかし充填塔や吸着剤など建設費が高価になることが多いので最適装置の設計を慎重に考慮しなければならない。

2.4 有害物質を膜で分離除去する方法

ED（電気透析）、RO（逆浸透）はかん水を脱塩して飲料水または工業用水を作る技術である。EDの場合は溶質である塩類を電気エネルギーによって膜を通過させ、ROでは逆に溶媒である水を圧力によって膜を通過させる。

ED、ROは有害物質の除去というよりも処理した排水をさらに浄化して再使用するための3次処理に利用の主目的がおかれてきており、おそらくED、ROは数年の中に3次処理技術として工業的に使用されはじめるのではないだろうか。

UF（超ろ過）の原理はROと同じであるが、使用する膜の孔の大きさがより大きく、分子サイズの大きい有

表5 染色排水の処理法と効果

処 理 法	COD 除去率[%]	色度除去率 [%]
オゾンと活性炭	70	90
オゾンと凝集	20	80
凝集と活性炭	70	70

機物を透過させないものである。UFは有害物質の除去に使用される可能性を持っている。

膜による処理技術は非常に薄い膜を通して物質を移動させるので、装置の設計製作や運転管理に関して充分な技術的配慮が必要である。膜の汚染を最低にするためにはどうしたら良いか、膜の点検や交換をいかにやり易くするかなどである。

3. 設計上の問題点

排水はその質と量の経時変化が大きいく。これにどう対処するかが第1の問題点である。排水貯槽を充分大きくすることは排水の質と量を平均化するのに役立つが、経費増となるし、また場合によっては腐敗するおそれもある。排水の質と量の変化を常に測定しながら処理条件を制御することも、実際に行なおうとすると測定技術や制御技術に未解決の点が少なくない。装置によっては運転条件を大幅に変えることが非常に難しいこともある。この問題に対する対策としては常識的なことであるがまず排水の排出状況をできるだけ正確に把握することが最重要である。そして排水をできるだけ平均化するために、またできるだけ処理し易くするためにメインのプロセスを再検討してみる。従来メインのプロセスは生産という立場から組立てられてきているから、排水の排出という立場から見直してみる訳である。一方有害物質除去プロセスに関しては除去能力という点と共に、排水の変動に対する除去能力の変動という点についても評価しておかねばならない。両者で合格して始めて有害物質除去技術として実用性が出て来る。

以上をまとめると、排水を平均化するためにメインのプロセスを再検討する、使用しようとする処理法の排水変動に対する処理能力の変化を認識する、処理法の許容変化範囲内になるように排水の貯槽を決める、という手順になる。しかしこのことを充分に実施するためには相当の技術力と労力が要することを付記しておきたい。

設計上の第2の問題点は処理技術の組合せの検討である。排水中には種々の有害物質が入っているので単一の処理技術だけで除去できることはむしろ少なく、二つ以上の技術を組合せる場合が多い。また単一の有害物質を除去する場合でも、濃度の関係で組合せて使用することがより合理的であることもある。従って全処理プロセス

を設計する時、いくつかの処理技術の長短をよく認識しておく必要がある。特に種々の有機物を除去する場合には、これらの有機物に対する各処理技術の除去能力は予知できないことが多いので実験で確かめなければならない。例えばある染色工場の排水を処理する時、表5のような結果が得られたので、実装置はオゾンと粒状活性炭の組合せを採用することに決定した。また水銀を1ppm程度含有する排水をまずイオン交換樹脂で0.02ppm程度に除去し、さらにキレート樹脂で検出されない程度にまで処理することも実用されている。

以上の2点が物理処理、化学処理による有害物質除去装置を設計する時の最重要問題である。物理処理、化学

処理の各方法は原理的には既知のものばかりであり、工業的にも広く使われているものである。その意味で装置を設計する時、ややもすれば簡単に考えがちであるが、経時変化の大きい排水中から有害物質を除去する技術として使用する場合には、また新しい観点にたって設計にあたる必要がある。

参考文献

- 1) 化学工業社、「水質汚濁と防止技術」(1973)
- 2) 丸善、「化学便覧」(1965)
- 3) 堀江正治；オルガノハイライト，22，8 (1973)

ii) 活性スラッジ法による有害物質の分解除去*

小 野 英 男**

まえがき

微生物は元来、自然界に存在する有機化合物を分解してエネルギーを獲得し、増殖を行ない、同時にまた種々の有機物を合成している。しかし、最近是有機化学工業の急速な発展に伴ない微生物にとっては全然、無関係ないろいろな有機化合物が数多く合成され、また農薬のように意識的に微生物の生育を抑制したり、死滅させるような有機化合物も合成され、これらが例えば DDT とか BHC のように 10 年以上も分解されず、土壤中に残留することがいまま、環境上の大きな問題となってきた。

ここでは一般に有害と考えられている代表的な 2, 3 の有機化合物の活性スラッジ法による処理について述べることにしているが、今後は合成された有機化合物が生物的に分解可能であるかどうかをあらかじめテストすることも、新しい有機化合物を開発する上で必要になるだろう。

1. 活性スラッジ法の概要

活性スラッジ法は図1のように廃水をまず、廃水貯槽に導いて水量、水質を調節し、pH の調節、N, P の添加

などを行ないながら一定量ずつ連続的に曝気槽に送る。曝気槽では空気を吹き込みながら好気的な微生物の増殖を計り、廃水中の有機物の分解と活性スラッジのフロックの生成を行なわせ、連続的に沈殿槽に導き、フロックを沈殿させて上澄水を放流する。また、沈殿した活性スラッジは一部を種スラッジとして曝気槽に返送し、一部は余剰汚泥として脱水、処分する。

この活性スラッジ法の機作は図2のように曝気槽では *Zooglea* をはじめ約 10 種類の土壌細菌が好気的な条件の下で廃水中のいろいろな有機物を酸化して炭酸ガスと水に分解するが、そのとき得られるエネルギーを利用して増殖を行ない、フロックを生成して活性スラッジの微生物集団ができるのである。

多くの産業廃水の活性スラッジ法による処理の結果をまとめてみると表1のようになる。すなわち、原廃水は BOD 2,000 ppm 以下に稀釈する方が処理し易くなることが多い。また、窒素とかリンの不足するものについては BOD に対して N と P の比が 100 : 5 : 1 になるよう

図1 活性スラッジ法の工程

* 昭和48年3月22日受理

** Hideo Ono 住友重機械エンバイロテック（株）