６－５　綾瀬川幹線における硫化水素生成の実態及び抑制に関する調査(第２報)

東部第二管理事務所　小菅処理場　川村　吉晴
山本　孝幸（現　東部第一管理事務所　業務課）
鷲巣　清（現　砂町水処理センター）

１．はじめに

小菅処理場に流入する主な幹線は、小菅幹線、青戸幹線及び綾瀬川幹線の３つである。このうち、小菅幹線と青戸幹線は流量も多く自然流下しているが、綾瀬川幹線の晴天日流量は日量約２万 m^3 で本田ポンプ所から圧送されている。小菅幹線及び青戸幹線から流入する下水は主ポンプで揚水され、西系水処理施設と東系水処理施設にそれぞれ分配されているが、綾瀬川幹線の下水は着水槽を経由して東系水処理施設に流入する（図１参照）。

本田ポンプ所のポンプ圧送能力は最小のものでも約 2,000m^3/時であり、一日のうち 10 時間の運転しか行えないことになる。したがって、晴天時には間欠運転が不可避となり、その結果、送水管内で硫化物が生成するため、小菅処理場において硫化水素が発生し、脱臭設備の活性炭の寿命が短くなるほか、東系水処理施設の送風倍率を西系より高くしなければならないなどの問題が発生している。

これらを解決するために、東部第二管理事務所に小菅処理場長をリーダーとしたプロジェクトチームが結成され対策の検討を行った。検討の結果、綾瀬川幹線における硫化物の生成及び硫化水素の発生の実態を把握するとともに、①現在使用されている送水管の代わりに以前使用されていた送泥管を使用して滞留時間を短くする、②硫化水素発生対策として一定の評価がなされている[1)]塩化第二鉄添加、の二つの対策による硫化水素発生抑制効果を確認する調査を行った。この結果、既に報告してある[2)]とおり、それぞれ硫化水素の発生を抑制することが確認できたが、送泥管の１本を送泥管以外の用途に恒久的に使うことは送泥管に予備がなくなることになるので、対策としてはとらないことになった。したがって、対策としては塩化第二鉄の添加を行うこととなったが、低水温期に行った調査結果だけでは不十分であり、水温が上昇して硫化物生成も激しいと予想される夏期における効果について確認する必要があるとの結論になり、夏期における調査を行った。

本報告は、今回の調査の結果を中心にまとめたものである。

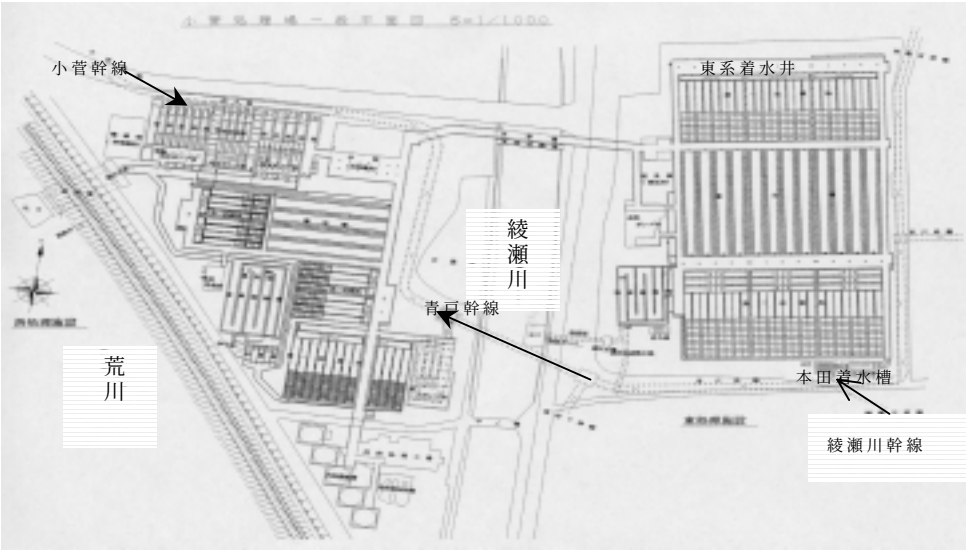

図１　小菅処理場平面図

２．調査方法

今回の調査では、塩化第二鉄の添加の効果についてのみ調査を行うこととした。調査時点では本田ポンプ所は再構築工事が最盛期であったため、塩化第二鉄の添加は小菅処理場にて行うこととし、本田着水槽付近に添加装置を設置して、着水槽入口から塩化第二鉄を添加した。

１）全体調査期間

平成 14 年７月１日から 12 月 27 日まで

２）硫化水素モニター調査

硫化水素モニター（測定範囲：0～100ppm）を、本田着水槽、本田着水井（主ポンプから送水された下水と綾瀬川幹線の下水が混合する地点)、東系第一沈殿池入口及び出口（２個所)、西系第一沈殿池入口及び出口、送泥汚泥調整槽の８個所にセットし、５分ごとのデータを収集した。なお、本田着水槽、東系第一沈殿池出口（1 個所）及び西系第一沈殿池出口のモニターは硫化水素濃度が高かったため、途中から測定範囲が 0～500ppm のものに変えた。データは１週間に１回パソコンに回収し、これを専用のソフトでグラフ化して検討した。

硫化水素モニターの諸元を表１示す。

表１　硫化水素モニターの諸元

名　　称	拡散式硫化水素測定器（ガステック社製）
型　　式	GHS-7AT・GHS-7A
電源と連続使用時間	単 3 アルカリ乾電池：約 1,440 時間
使　用　環　境	温度-10～40℃、相対湿度 30%～95%
検　知　原　理	硫化水素：定電位電解式（拡散式） 温度：半導体式温度センサ
測定範囲及び 指　示　精　度	測定範囲(ppm)　分解能(ppm)　精度 (ppm) 0～100　1　±5 0～500　1　±5
ロギングデータ数	最大 24320 個（GHS-7AT） 最大 12160 個（GHS-7A）
通　信　速　度	19200bps
電気的性能及び機能（□は調査時の条件設定値）	
通　信　方　式	シリアル通信（RS-232C）
ロギング間隔設定	1 分、5 分、10 分、15 分、30 分、60 分
ロギング上書き設定	可能／停止
サンプリング方法	瞬時値、平均値、最大値、最小値 （サンプリング間隔 6 秒固定）

硫化水素のモニタリングは、モニターの手配ができた 7 月 15 日に開始し、12 月 27 日までの間実施した。

３）塩化第二鉄添加調査

塩化第二鉄の添加は、添加装置の設置が終わった 8 月 12 日の週から始め、１週間を１サイクルとして、12 月 19 日までの 19 サイクル行った。塩化第二鉄添加装置の仕様は表２のとおりである。

表２　塩化第二鉄添加装置の仕様

使用機器	仕様
薬液タンク	ＦＲＰ製６m^3×２基
薬注ポンプ（本機）	ダイヤフラムポンプ
薬注ポンプ（予備機）	ケミカルフィーダー
防液堤	7.5m×３m×59cm

塩化第二鉄の添加日程及び実注入率を表３に示す。

調査は、原則として月曜日の午後から塩化第二鉄の添加を開始し、金曜日の午後まで添加を継続して行った。

表３　塩化第二鉄添加日程

週	季節	注入期間	目標注入率 (mg/L)	本田送水量 (m^3)	塩化第二鉄使用量 (m^3)	実注入率 (mg/L)
第1週	夏	8/12 13:00～8/16 13:00	35	73,410	4.35	31.8
第2週		8/20 9:00～8/23 13:00	20	68,610	2.30	18.0
第3週		8/26 13:00～8/30 13:00	20	83,130	2.90	18.7
第4週		9/2 13:00～9/6 13:00	35	107,290	6.80	34.0
第5週		無添加	------	------	------	------
第6週	秋	無添加	------	------	------	------
第7週		9/24 13:00～9/27 13:00	35	58,230	3.70	34.1
第8週		9/30 9:00～10/1 13:00	35	台風21号の影響により注入翌日に停止		
第9･10週		10/11 13:00～10/18 13:00	50	172,860	15.10	46.9
第11週		10/22 13:00～10/25 13:00	35	78,760	4.80	32.7
第12週		10/28 13:00～10/31 13:00	35	64,850	4.00	33.1
第13週	冬	11/5 13:30～11/7 13:00	50	39,070	3.50	48.1
第14週		11/11 13:00～11/15 13:00	50	73,730	6.50	47.3
第15週		11/18 13:00～11/22 13:00	35	72,960	4.50	33.1
第16週		11/25 13:00～11/29 13:00	20	98,200	3.50	19.1
第17週		12/2 13:00～12/6 13:00	10	98,570	1.69	9.2
第18週		12/10 13:00～12/13 13:00	20	65,330	2.64	21.7
第19週		12/16 13:00～12/19 13:00	35	69,120	4.58	35.5

４）水質調査

塩化第二鉄添加時には、月曜日の午前に塩化第二鉄無添加時の状況を把握するための採水を行い、金曜日の午前中に塩化第二鉄の添加次の状況を把握するための採水を行った。このほか、硫化水素モニターによる硫化水素発生状況の比較を行うことにより、硫化水素発生の実態を把握するとともに塩化第二鉄添加の効果を評価した。

測定項目は、pH、ORP、硫化物濃度、硫酸イオン濃度及び硫化水素発生試験である。測定方法を表４に示す。

表４　水質分析項目及び分析方法

項　　目	分　析　方　法	備　　考
水　　温	下水試験方法（1997 年度版）2-2-2	
p　　H	下水試験方法（1997 年度版）2-2-8	
O　R　P	下水試験方法（1997 年度版）2-3-5	
硫　化　物	下水試験方法（1997 年度版）2-2-36-1	測定は全硫化物
硫酸イオン	下水試験方法（1997 年度版）2-2-32-4	
硫化水素発生試験	東京都下水道局考案	図－２参照

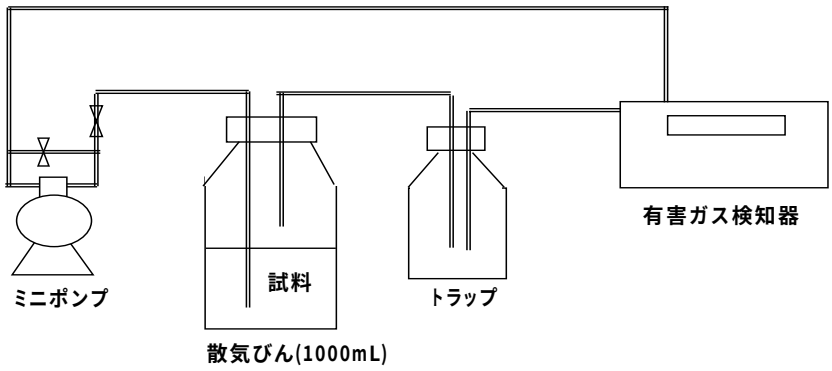

図２　硫化水素発生試験図

表１のうち、水温、pH、ORP、硫化水素発生試験については現場測定とし、全硫化物、硫酸イオンについては分析試料を作製し保冷運搬にて分析所へ移送し、ただちに分析を行った。試料の作製方法は、全硫化物については酸素瓶を用いてアルカリ固定し、硫酸イオンについては現場で５Ｃろ過して分析サンプルとした。

水質分析調査の日程を表５に示す。

表５　水質分析調査日程

週	季節	無添加採水	塩化第二鉄添加採水 （添加率）
第１週	夏	８月１２日	８月１６日 （35mg/L）
第２週		８月１９日 （雨天時採水）	８月２３日 （20mg/L）
第３週		８月２６日	８月３０日 （20mg/L）
第４週		９月２日	９月６日 （35mg/L）
第５週		９月９日 （雨天時採水）	９月１３日 （無添加時採水）
第６週	秋	９月１７日	９月２０日 （無添加時採水）
第７週		９月２４日	９月２７日 （35mg/L）
第８週		９月３０日	１０月４日 （無添加時採水）
第９週		１０月７日 （雨天時採水）	１０月１１日 （無添加時採水）
第１０週		１０月１５日 （50mg/L）	１０月１８日 （50mg/L）
第１１週		１０月２２日 （雨天時採水）	１０月２５日 （35mg/L）
第１２週		１０月２８日	１０月３１日 （35mg/L）
第１３週	冬	１１月５日	１１月７日 （35mg/L）
第１４週		１１月１１日	１１月１５日 （50mg/L）
第１５週		１１月１８日	１１月２２日 （35mg/L）
第１６週		１１月２５日	１１月２９日 （20mg/L）
第１７週		１２月２日	１２月６日 （10mg/L）
第１８週		１２月１０日 （雨天時採水）	１２月１３日 （20mg/L）
第１９週		１２月１６日	１２月１９日 （35mg/L）

５）机上実験

塩化第二鉄の添加を始めた８月上旬には、硫化水素抑制効果がはっきり認められたが、その後、硫化水素濃度が急激に低下するとともに抑制効果が小さくなったように見えた。調査の結果、８月中旬に接近した台風による強風で、臭気抑制用のダクトが破損していることが判明した。そこで、塩化第二鉄の硫化水素抑制効果を机上実験によって確認することとした。

平成 14 年 10 月 28 日午前 11 時に採水した本田着水槽流入水を 1.2Ｌのガラスびん 6 本にとり、それぞれ 0，20，35，50，75，100mg/L の塩化第二鉄を添加して密栓した。約 10 分間塩化第二鉄と接触させた後、直ちに硫化水素発生試験を行った。同時に、水質分析調査を行い、硫化水素抑制効果を判断する参考とした。

現場測定項目：ｐＨ、ORP、硫化水素発生試験

精密分析項目：全硫化物、硫酸イオン

３．調査結果及び考察

３．１　硫化水素濃度測定結果

３．１．１　概況

測定地点により、硫化水素濃度の変化パターンは異なるが、代表例として調査期間中の本田着水槽における硫化水素モニターの測定結果を図３に示す。

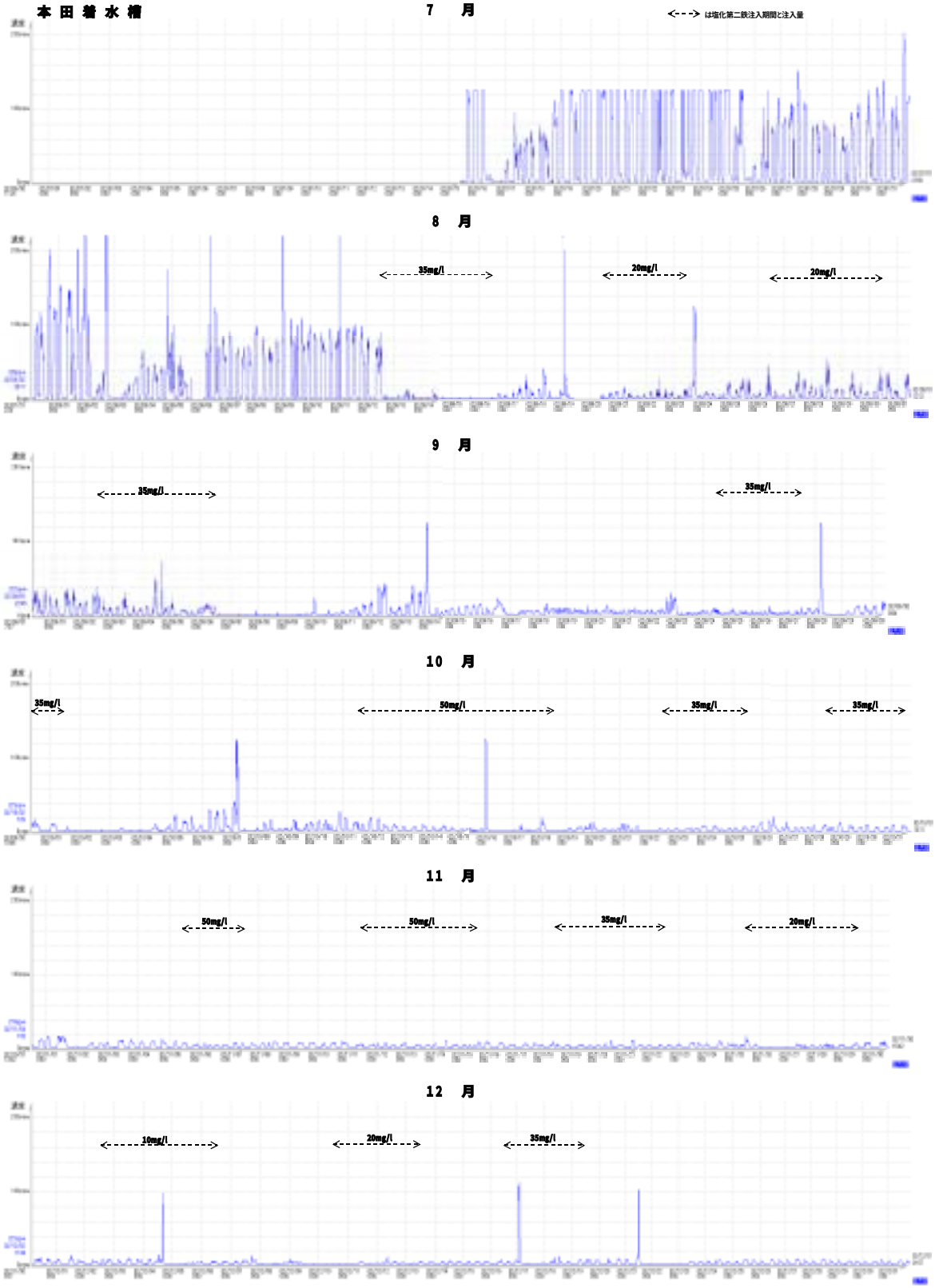

図３　本田着水槽における硫化水素濃度

基本的に本田ポンプ所からの送水がある時に硫化水素が発生することは、冬期の調査と同様であるが、硫化水素濃度は夏期の方がずっと高く、冬期には最大でも 10ppm 程度であったものが、夏期には 100ppm 以上あり、10 倍以上高くなった。

また、図で時々高いピークが見られるが、これは降雨により管渠内が大きく撹乱されたために一時的に高濃度の硫化水素が発生したものである。この高濃度のピークのあとはしばらく硫化水素濃度が極端に低くなった。

高濃度の硫化水素が発生したのは、8 月中旬までで、その後硫化水素濃度は徐々に低下し、10 月以降は目立った硫化水素の発生はほとんど見られなくなった。なお、7 月に測定を開始してしばらくは、100ppm の測定器を使用したが、100ppm を突破することが多かったため、最大のピーク濃度は分からない。途中から 500ppm の測定器に変えたが、その際の最大値は 300ppm ほどであった。

各測定ポイント別の硫化水素濃度の月別平均値を表６に示す。グラフを図４に示す。なお、元となるデータは、塩化第二鉄添加の有無を無視してすべての期間の平均値とした。最大値は平均値の 2 倍以上である。

表６　調査期間中の硫化水素濃度の月別平均値

単位：ppm（温度は℃）

	7月	8月	9月	10月	11月	12月
本田着水槽	55.8	9.95	4.76	3.85	2.86	2.45
東施設本田着水井	3.27	6.48	4.06	6.89	2.84	1.63
東施設第一沈殿池入口	1.27	1.42	11.4	3.20	4.39	1.71
東施設第一沈殿池出口①	26.9	49.6	42.8	18.0	17.8	6.69
東施設第一沈殿池出口②	27.0	54.0	48.8	19.5	21.9	6.85
西施設第一沈殿池入口	0.63	1.27	1.53	0.88	1.17	0.77
西施設第一沈殿池出口	67.6	46.3	22.3	17.1	12.2	5.98
汚泥貯留槽	26.9	30.1	41.9	19.7	14.7	11.3
東施設本田着水井(気相温度)	27.0	26.3	22.3	18.8	13.8	10.0

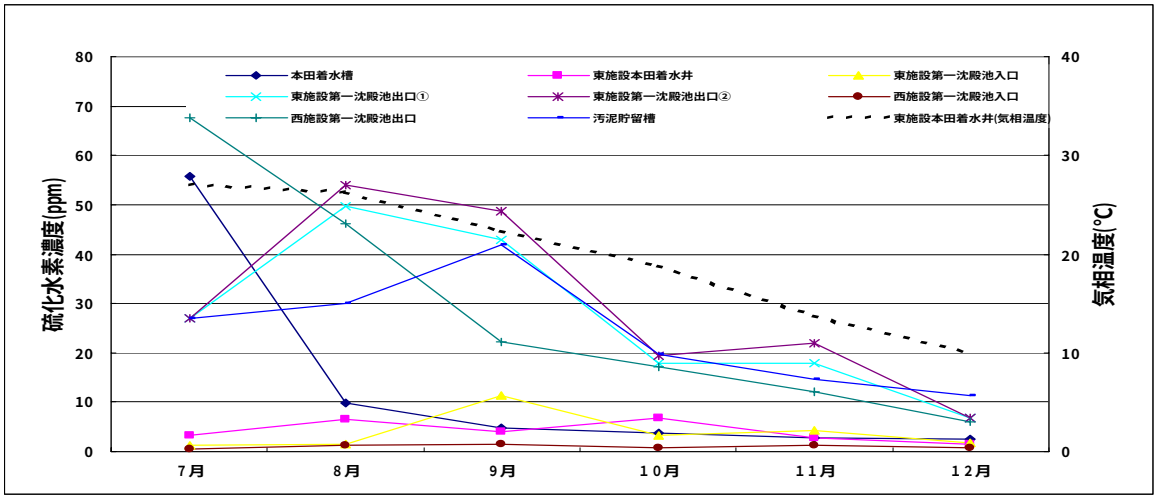

図４　硫化水素の月別の動向

7 月の濃度は、塩化第二鉄を添加する前であるのでブランク値と考えられる。これによると、最も硫化水素濃度の高いのは西施設の第一沈殿池出口である。これは、綾瀬川幹線が硫化水素発生の元凶であるとした当初の予測を覆すものである。8 月以降は東系の第一沈殿池出口の方が高くなっており、予測どおりになっている。

３．１．２　第一沈殿池出口における硫化水素濃度について

7 月に西系の方が高かった原因は、①綾瀬川幹線から送水された高濃度の硫化物を含む

水は本田着水槽で高濃度の硫化水素を発生したため、東系の第一沈殿池では硫化物の濃度が低くなったこと、②第一沈殿池内における腐敗の進行により、新たに硫化物が生成したこと、の 2 つが考えられる。

①については、8 月以降本田着水槽での硫化水素発生が抑制されるとともに第一沈殿池出口での硫化水素濃度が上昇していることから、間違いはないと思われる。これらのデータは、塩化第二鉄の添加による硫化水素抑制効果は、西系からの送水が混ざったあとはかなり弱くなることを示している。

②については､第一沈殿池における滞留時間は西系が 3 時間強､東系が 4 時間弱であり、東系の方が長く腐敗が進行しやすいと考えられる。しかし、綾瀬川幹線から流入する水は既に硫化水素を発生したあとであり、第一沈殿池における腐敗による硫化物の生成には、まだ腐敗が起こっていない主ポンプからの送水の寄与が大きいので、主ポンプからの送水が綾瀬川幹線の水により希釈される東系では、出口における硫化水素濃度が低くなると考えられる。調査期間中（10 月 16 日～12 月 5 日）に西系第一沈殿池の半分が工事のため休止したところ、硫化水素濃度が 50%ほど低下したことから、この解釈は成り立つと考えられる。

３．１．３　塩化第二鉄添加の効果について

塩化第二鉄の添加率は当初前回調査で得られた35mg/Lを採用した｡第1回目の調査では、本田着水槽における硫化水素濃度は劇的に低下したが、その後はこのような劇的な効果は認められなくなった。この原因の一つは、前述したダクトの破損であるが、他に今回調査における塩化第二鉄の添加を本田着水槽で行ったことも影響していると考えられる。

すなわち、塩化第二鉄の添加から硫化水素モニターまでの距離が短いため、塩化第二鉄の効果が発揮される前に発生した硫化水素が常に存在するため、ダクトによって常時換気されなくなったときに硫化水素濃度が高くなったものと考えられる。

したがって、今回調査において塩化第二鉄による硫化水素発生の抑制効果を正しく評価するためには、硫化水素モニターのデータだけでは不十分で、机上実験や水質試験のデータもあわせて評価することが必要である。

また、硫化水素の発生を抑制するためには、本田ポンプ所において塩化第二鉄を添加する方が効果的であると考えられる。

３．１．４　東系水処理施設の第一沈殿池に設置した越流改善装置について

今回の調査において、越流時の機械的なショックによる硫化水素の発生を緩和する目的で当場の保全管理係が考案した越流改善装置の効果を把握するため、装置を設置した水路と設置していない水路における硫化水素濃度を比較する目的で東系の第一沈殿池出口の 2 個所に硫化水素モニターを設置した。

硫化水素モニターのデータを比較した代表例を図５に示す。振幅の大きいグラフが改善装置を設置していない水路で、より低いところにまとまっているのが改善装置を設置した水路である。この時の硫化水素発生の抑制率は平均硫化水素濃度で約 40%になる。なお、水温の低下により硫化物が生成しにくくなるにつれて、抑制率は低くなった。

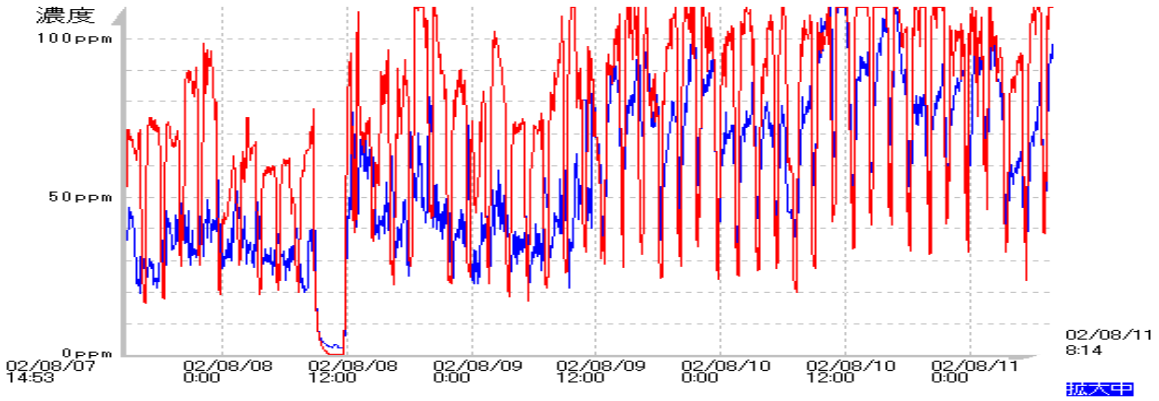

図５　東系第一沈殿池出口の硫化水素濃度比較

３．２　水質分析調査結果

以下に、各水質項目別に結果の概要を記す。

３．２．１　水温

調査期間中の各月の平均値を表７に示す。

今回の調査期間は夏から冬にかけてであったことから、高水温期から低水温期までの調査が行えた。各測定箇所とも夏冬の水温差は約 10℃程度であり、硫化水素の発生要因である硫化物の生成にもかなりの違いがあると思われた。なお、文献によると、硫化物の生成速度は 1℃の上昇に対し 7%上昇するという報告がされている[3)]。

表７　月別の水温平均値　℃

測定箇所／月	本田着水槽	東施設本田着水井	東施設第一沈殿池入口	東施設第一沈殿池出口①	東施設第一沈殿池出口②	西施設第一沈殿池入口	西施設第一沈殿池出口
8月	26.8	26.6	26.5	26.8	26.6	26.3	26.6
9月	24.7	24.4	24.4	24.7	23.2	24.6	24.9
10月	21.2	21.2	21.1	21.5	21.7	20.3	20.8
11月	18.5	18.1	18.1	18.7	18.5	18.6	19.0
12月	16.2	16.2	16.3	16.3	16.0	17.0	17.1

３．２．２　pH

各調査条件別の pH の平均値を表８に示す。

表８　各調査条件別の pH の平均値

測定箇所／条件	本田着水槽	東施設本田着水井	東施設第一沈殿池入口	東施設第一沈殿池出口①	東施設第一沈殿池出口②	西施設第一沈殿池入口	西施設第一沈殿池出口
無注入時	6.97	7.15	7.17	7.11	-----	7.19	7.27
雨天時	6.97	7.31	7.35	7.17	-----	7.39	7.38
塩化第二鉄注入 20mg/l	6.96	7.13	7.15	7.12	7.14	-----	-----
塩化第二鉄注入 35mg/l	6.77	7.06	7.08	7.05	7.07	-----	-----
塩化第二鉄注入 50mg/l	6.76	7.03	7.07	7.06	7.05	-----	-----

塩化第二鉄の注入で pH の低下による水質への悪影響、処理施設の腐食等が懸念されたが、今回の注入の最大量である 50mg/L でも pH の低下は無注入時に比べて 0.2 程度に過ぎず、水質及び処理施設へ影響を及ぼす可能性はほとんどないと判断できる。

また、本田着水槽で受水された圧送水は、その後自然流下により東施設へと流入し、東施設本田着水井で西施設沈砂池からの流入水と合わさるため pH は高くなっていると考え

られる。

また、東西の第一沈殿池出口の pH を入口と比較すると、東施設は 0.1～0.2 程度低下するのに対し、西施設では逆に上昇する結果であったが原因は不明である。

雨天時は本田着水槽以外の各測定箇所の pH は通常より上がる傾向を示した。

なお、今回の採水サンプルの pH 付近（6～8）では溶存硫化物と硫化水素が一番不安定な状態であり、衝撃により硫化水素が発生しやすい。

３．２．３　全硫化物

各調査条件別の全硫化物分析値の比較を表９に示す。

表９　各調査条件別の全硫化物の平均値　mg/L

条件＼測定箇所	本田着水槽	東施設本田着水井	東施設第一沈殿池入口	東施設第一沈殿池出口①	東施設第一沈殿池出口②	西施設第一沈殿池入口	西施設第一沈殿池出口
無注入時	2.97	0.91	0.90	1.12	-----	0.43	0.65
雨天時	0.47	0.07	0.05	0.08	-----	0.06	0.10
塩化第二鉄注入 20mg/l	3.45	1.10	0.79	1.27	1.26	-----	-----
塩化第二鉄注入 35mg/l	2.06	0.42	0.44	0.75	0.72	-----	-----
塩化第二鉄注入 50mg/l	1.96	0.47	0.60	0.91	0.87	-----	-----

全硫化物は溶存硫化物と金属硫化物の合計であり、硫化水素発生の要因となるのは溶存硫化物である。一般的な下水では、全硫化物量の 7～8 割が溶存硫化物と言われているが、机上実験結果によると、本田圧送水では約 9 割が溶存硫化物であった。

また溶存硫化物が 1mg/L 以上あると臭気発生の要因になると言われ、今回の調査箇所では、本田着水槽・東施設第一沈殿池出口①及び②がこれに当たる。西施設第一沈殿池出口は全硫化物分析値が 0.65mg/L と低いが、硫化水素連続測定結果では高濃度の硫化水素が発生しており、東施設第一沈殿池出口とほぼ同様な平均値である。その他の箇所では東施設本田着水井・東施設第一沈殿池入口が 0.9mg/L 程度でも硫化水素濃度は平均で数 ppm 発生している。

塩化第二鉄注入時の全硫化物濃度は塩化第二鉄による抑制反応の状態により増減するため一概に比較は難しい。本田着水槽の試料では、塩化第二鉄 20mg/L 注入時は無添加時より全硫化物量は増加しているが 35mg/L、50mg/L 注入時は低下している。しかし、硫化水素発生試験結果は、塩化第二鉄注入時の注入量に関係なくすべて低下している。硫化水素発生試験は溶存硫化物の指標となることから、塩化第二鉄注入時には溶存硫化物量は低下していると考えられ、塩化第二鉄 20mg/L 注入時の全硫化物の増加は、溶存硫化物と塩化第二鉄中の鉄塩との反応による金属硫化物（硫化鉄）の生成による増加と考えられる。

硫化物は、金属硫化物と溶存硫化物に分けられ、硫化水素の発生要因となるものは溶存硫化物である。今回分析したのは全硫化物であり、金属硫化物と溶存硫化物の合計である。

なお、塩化第二鉄を添加した時の硫化物への影響としては、①酸化作用による溶存硫化物の減少（硫酸イオンへの酸化）及び②鉄イオンによる硫化物（硫化水素）の固定化（全硫化物の増加）が考えられる。

３．２．４　酸化還元電位（ORP）

各調査条件別の ORP 比較を表１０に示す。

表１０　各調査条件別の ORP の平均値　(mV)

条件＼測定箇所	本田着水槽	東施設 本田着水井	東施設第一 沈殿池入口	東施設第一 沈殿池出口①	東施設第一 沈殿池出口②	西施設第一 沈殿池入口	西施設第一 沈殿池出口
無注入時	-215	-172	-166	-170	-----	-140	-126
雨天時	-24	18	11	28	-----	38	53
塩化第二鉄注入 20mg/l	-153	-136	-126	-128	-131	-----	-----
塩化第二鉄注入 35mg/l	-150	-132	-109	-116	-122	-----	-----
塩化第二鉄注入 50mg/l	-111	-86	-98	-110	-112	-----	-----

塩化第二鉄の添加量が増えると ORP の低下の程度は減少する傾向であった。塩化第二鉄の酸化剤としての働きを示しているものと考えられる。ORP は水や汚泥等の腐敗状態の指標とされ、硫化物を生成する硫酸塩還元細菌の活動の指標ともなっている。ORP と硫酸塩還元細菌の活性を表－12 に示す[3)]。表－11 の本田着水槽における ORP は、塩化第二鉄注入にも硫酸塩還元細菌の活性を完全に抑制できるまで高くなってはいない。しかし塩化第二鉄は溶存硫化物と反応し硫化鉄を生成し気相への硫化水素の揮散を抑制している。雨天時には、ORP は硫酸還元細菌の活性が抑制される範囲になった。

表１１　ORP と硫酸還元細菌の活性

ORP(mV)	状　況
+50	嫌気性細菌の活動はない
0	微弱な嫌気性細菌の活動
-100～-200	嫌気性細菌の活動にとって最大の効率
- 50～-300	硫酸塩還元細菌による硫化物生成に好条件

３．２．５　硫酸イオン

各調査条件別の硫酸イオン分析値の比較を表１２に示す。

表１２　各調査条件別の硫酸イオンの平均値　mg/L

条件＼測定箇所	本田着水槽	東施設 本田着水井	東施設第一 沈殿池入口	東施設第一 沈殿池出口①	東施設第一 沈殿池出口②	西施設第一 沈殿池入口	西施設第一 沈殿池出口
無注入時	63.0	56.2	56.2	54.9	-----	53.5	53.5
雨天時	44.1	46.1	46.6	45.6	-----	46.0	49.7
塩化第二鉄注入 20mg/l	184.5	115.3	82.4	83.4	83.7	-----	-----
塩化第二鉄注入 35mg/l	154.0	92.3	91.9	83.6	85.0	-----	-----
塩化第二鉄注入 50mg/l	169.3	103.8	87.1	83.5	84.3	-----	-----

分析結果によると、本田圧送水は比較的硫酸イオン濃度が高かった。とくに、塩化第二鉄注入時には無注入時の 3 倍程度まで上昇している。この原因として、塩化第二鉄中に含有する硫酸イオンによるものが懸念されたので原因調査をした結果、塩化第二鉄中には硫酸イオンは認められず、下水中の濃度が変化したためであることが判明した。また、塩化第二鉄注入時の硫酸イオンは溶存硫化物が酸化されることにより増加することが予想されたが、溶存硫化物のすべてが増加したと考えても最大で 10 数 mg/L である。

したがって、これは本田圧送水に工場排水が多いことに起因すると推測される。すなわち、本田着水槽の硫酸イオンは、今回の調査は基本的に無注入時採水が月曜日、塩化第二鉄注入時採水が金曜日であったことから、本田圧送水の水質は曜日によって変化すると考えられ、月曜日採水時は工場排水の流入が少なく、金曜日採水時は工場排水が多いため硫

酸イオンが変動していることが推測された。

なお、塩化第二鉄注入採水時の比較的高い硫酸イオンは東施設本田着水井以降では減少している。これは西施設からの送水によって希釈されたためと考えられる。

３．２．６　硫化水素発生試験

各調査条件別の硫化水素発生試験値の比較を表１３に示す。

表１３　各調査条件別の硫化水素発生試験の平均値　ppm

条件＼測定箇所	本田着水槽	東施設本田着水井	東施設第一沈殿池入口	東施設第一沈殿池出口①	東施設第一沈殿池出口②	西施設第一沈殿池入口	西施設第一沈殿池出口
無注入時	94	13	18	27	-----	8	9
雨天時	8	0	0	1	-----	0	0
塩化第二鉄注入 20mg/l	73	7	11	11	8	-----	-----
塩化第二鉄注入 35mg/l	25	2	2	7	6	-----	-----
塩化第二鉄注入 50mg/l	19	1	4	7	7	-----	-----

硫化水素発生試験は水中の溶存硫化物（気相へ揮散する硫化物）のうち硫化水素として発生するものを強制的に測定する方法である。表１４から分かるとおり、本田着水槽の硫化水素発生は塩化第二鉄注入により抑制されている。

また、塩化第二鉄注入量が増加するにつれ硫化水素発生試験値も低下している。このことは硫化水素として揮散する溶存硫化物が塩化第二鉄との反応により減少していることを示している。一つには溶存硫化物が塩化第二鉄により硫酸イオンに酸化されることと、もう一つは溶存硫化物が硫化鉄として固定されることによる。

その後の水処理過程である東施設の測定各所でも塩化第二鉄注入時の硫化水素発生試験値は無注入時より低下している。

西処理施設の硫化水素発生試験値は東施設よりも低い値であり、第一沈殿池出口は 1/3 程度の値であった。

雨天時は硫化物の生成が抑制されることから硫化水素がほとんど発生しない。

３．３　机上実験の結果

測定・分析結果を表１４に示す。

表１４　測定・分析結果

$FeCl_3$添加率	採水時間	水温 (℃)	pH	ORP (mV)	H_2S発生試験(ppm)	全硫化物(mg/l)	硫酸イオン(硫酸態イオウ)
0mg/l	11:00	21.6	7.16	-189	サンプル量 (300) 測定器濃度 (37.0) 計算値 44.4	1.3	43.1 (14.4)
20mg/l	11:00	21.0	6.90	-137	サンプル量 (300) 測定器濃度 (4.0) 計算値 4.8	0.4	44.8 (15.0)
35mg/l	11:00	21.5	6.73	-119	サンプル量 (300) 測定器濃度 (3.0) 計算値 3.6	0.3	46.4 (15.5)
50mg/l	11:00	21.2	6.54	-113	サンプル量 (300) 測定器濃度 (2.5) 計算値 3.0	0.1	46.1 (15.4)
75mg/l	11:00	21.0	6.43	-96	サンプル量 (300) 測定器濃度 (1.5) 計算値 1.8	0.1	46.6 (15.6)
100mg/l	11:00	21.4	6.20	-88	サンプル量 (300) 測定器濃度 (0.5) 計算値 0.6	0.1	45.5 (15.2)

机上実験の結果、塩化第二鉄 35mg/L の添加で 90%以上の抑制率があった。塩化第二鉄注入量変化による硫化水素抑制率を表１５及び図６に示す。なお、硫化水素発生試験は溶存

硫化物を 100%気化させるので実際の本田着水槽の気化率とは違うため、両者での硫化水素濃度の直接比較は出来ないが、注入量変化と硫化水素発生状況の動向は一致すると考えられる。

表１５　硫化水素抑制率

$FeCl_3$添加率	0mg/l	20mg/l	35mg/l	50mg/l	75mg/l	100mg/l
硫化水素濃度(ppm)	44.4	4.8	3.6	3.0	1.8	0.6
抑制率(%)	0.0	89.2	91.9	93.2	95.9	98.6

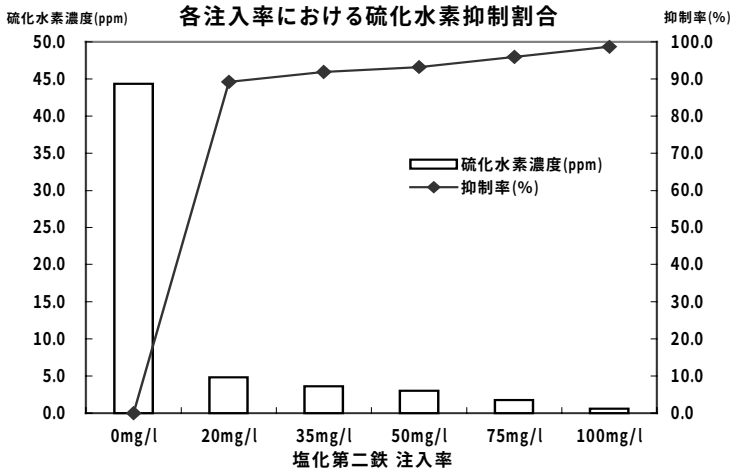

図６　塩化第二鉄添加による硫化水素抑制率

机上実験試料採水時における本田着水槽の硫化水素濃度は 9ppm であったが、硫化水素発生試験値は 44ppm であり実際の硫化水素濃度は机上実験の 1/5 である。この結果から気化率を算出すると 20%となるが、実際には吸気や脱臭による硫化水素濃度の低下があると考えられるので、気化率はもう少し高いと考えられる。

机上実験の結果から、本田圧送水に塩化第二鉄を注入する際には、ある程度の接触時間を設けることにより溶存硫化物は硫酸イオンの形態あるいは硫化鉄として固定されると考えられ、本田着水槽で発生する硫化水素の抑制率は上昇すると推測された。

以上のデータを元に判断すると、本田着水槽において硫化水素の発生を抑制するために必要な塩化第二鉄の添加率は、年間を通して 35mg/L でよいと考えられる。この添加率を採用した場合、通年添加すると薬品費は約 2,000 万円/年かかる[3)]。しかし、すでに明らかなように、降雨後の一定期間及び秋期から冬期にかけては硫化水素の発生が少なくなるので、これらの期間を除く塩化第二鉄添加が必要な期間は 3 分の 1 程度と判断できる。この場合は、薬品費は約 650 万円/年となる。

４．まとめ

１）　本田ポンプ所からの送水に対応して小菅処理場東系水処理施設で硫化水素が発生していることが再確認できた。

２）　小菅処理場東系水処理施設において硫化水素が最も多く発生しているのは第一沈殿池の出口であることが再確認できた。

３）　硫化水素発生の状況は水温や降雨などの影響を受け、夏期及び降雨の初期には高濃度の硫化水素が発生するものの、降雨後しばらくの間及び秋期から冬期にかけては濃度が低下することが分かった。

４）　越流装置の改善により、東系第一沈殿池出口の硫化水素濃度を抑制できることが分

かった。夏期においては 40%ほどの抑制率を示したが、硫化水素の発生が少ない時期には抑制率は低下した。

5） 西系水処理施設においても第一沈殿池出口の硫化水素濃度が高く、これは第一沈殿池内で滞留する間に硫化物が生成するためであると推測される。第一沈殿池の滞留時間を短くすることにより、硫化物の生成をある程度抑制できることが分かった。

6） 夏期に塩化第二鉄を 35mg/L 添加したところ、硫化水素の発生をかなり良く抑制できた。塩化第二鉄の添加率を上げると抑制効果は大きくなるが、20mg/L の添加率があれば 90%程度の抑制効果があるので、コストを考慮すると、35mg/L 程度の添加率で良いと考えられる。また、夏期においても降雨の後しばらく及び秋期や冬期においては添加する必要はないので、運転コストは 650 万円程度ですむと考えられる。

7） 今回の塩化第二鉄添加率は最大で 50mg/L であったが、塩化第二鉄の添加による pH の低下は少なく、水質悪化や施設の腐食等の問題はないと考えられる。

8） 塩化第二鉄の効果を十分に発揮するために、添加装置は本田ポンプ所に設置することが望ましい。

今回の調査を行うにあたり、プロジェクトメンバーの皆様には多大なご協力を頂きました。ここに記して感謝いたします。

＜参考＞

下水圧送管路内で、下水が嫌気的な状態になると、硫酸イオンが嫌気性細菌である硫酸塩還元細菌によって還元され、硫化物が生成する。生成の式は次のとおりである。

$$SO_4^{2-} + 2C + 2H_2O \rightarrow 2HCO_3^{-} + H_2S$$

ＥＰＡ（米国環境保護庁）マニュアルによる圧送管における硫化水素の発生に関するオリジナルの式は、

$dS/dT = M \times BOD \times 1.07^{(t-20)} \times (4/D+1.57)$

ここで、

dS/dT：硫化物生成速度（mg/（L・時）

M：係数（上記マニュアルでは、圧送管路については経験的に 0.001 が妥当であると報告）

BOD：ＢＯＤ濃度（mg/Ｌ）

ｔ：下水水温（℃）

Ｄ：管径（ｍ）

変形した式は、

$S = M \times BOD \times 1.07^{(t-20)} \times (4/D+1.57) \times (L/(3600 \times V)$

ここで、

Ｓ：圧送管路での硫化物生成量（mg/Ｌ）

L：管路長（ｍ）

V：下水平均流速（m/sec）=計画下水量/管路断面積

この変形した式をよく見ると、生成量は、下水の温度が高く、BOD 濃度が高いほど、管

路の長さが長いほど、管径が小さいほどまた流速が小さいほど大きくなることが分かる。また、L/V すなわち滞留時間が長いほど生成量が大きいことも分かる。

参考文献

１)「送泥に伴う汚泥性状変化調査報告書」平成 5 年 3 月、施設管理部施設管理課
２)「綾瀬川幹線における硫化水素生成の実態及び抑制に関する調査報告」東部第二管理事務所小菅処理場、平成 15 年 1 月、東京都下水道局技術調査年報-2002-
３)「空気注入手法による圧送管路の硫化水素対策」平成 13 年、下水道圧送管路研究会