

京都大学工学部

学生会員

藤井 滋穂

正会員

宗宮 功

日本銅管

遠藤 伸一

1. はじめに

浄水・下水を塩素処理すると有機塩素化合物が数多く生成することはすでにいくつかの研究により実証されてきている。しかし、その生成特性についてはいまだ十分には解明されていないし、また実際の水処理と関連させた研究は少ない。そこで本研究では現在最も注目されている低沸点の有機塩素化合物の生成特性について、水質・操作の面より考察した。

2. 実験方法

本実験では水質因子として $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度・ COD_{Mn} (TOC) 濃度・色度を、操作因子として pH ・温度・塩素注入量・接触時間を選び、これらと有機塩素化合物の生成との関連を検討した。サンプル水は浄水、下水処理場より得たもので、1Lのビーカーに入れ、次亜塩素酸ナトリウム液を適量注入し、ジャーテスターで攪拌することで塩素処理を行なった。処理水の上記水質の分析は亜硫酸ナトリウム液での脱塩素処理後、行なった。有機塩素化合物の測定はECDを検出器とするガスクロによりヘッドスペース法で、また残留塩素濃度の測定はDPD法 (standard Method) で行なった。

3. 結果と考察

3-1 ビーク生成 一連の実験を通じて20数種のピークが塩素処理で生成し、そのうち6種が純粋物質によりクロロホルム CHCl_3 ・1,1,1-トリクロロエタン $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ ・四塩化炭素 CCl_4 ・トリクロロエチレン $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ ・テトラクロロエタン C_2Cl_6 ・ブロモホルム CHBr_3 のピークと一致した。これらの中で CHCl_3 は現在とくに注目されているので、以下の考察は CHCl_3 について行なう。

3-2 塩素注入量および残留塩素濃度 図-1は CHCl_3 生成の経時変化である。塩素注入量および接触時間の増加で生成量が増加することが確認されたが、とくにどの塩素注入量でも3分以内の生成量がそれ以後の生成量に比べ著しく多かった。初期3分以内での生成は注入した次亜塩素酸が NH_3 との反応により結合残留塩素となるまでに、有機物と反応して CHCl_3 を生成させることによるものと推測される。

そこであらかじめ NH_3 溶液に次亜塩素酸を加えて得たモノクロアミン NH_2Cl と次亜塩素酸を加えて、その違いをみた (図-2)。 NH_2Cl を注入した場合、次亜塩素酸に比べ、初期3分以内の著しい CHCl_3 の生成はなかった。このことより塩素注入後3分以内の急激な生成は、注入した塩素が NH_3 と反応するまでに有機物と反応するものによると考えられる。また NH_2Cl 注入でも CHCl_3 生成があることより、結合残留塩素にも CHCl_3 生成能力が微少なからうことが推察される。

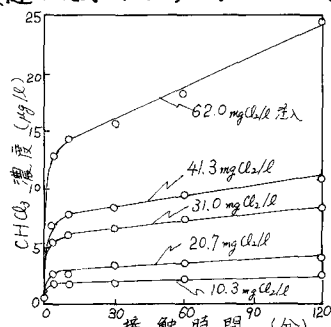
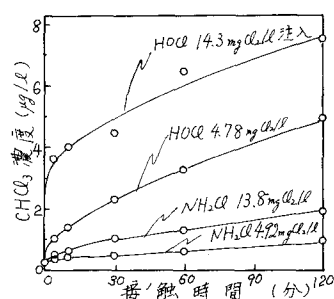
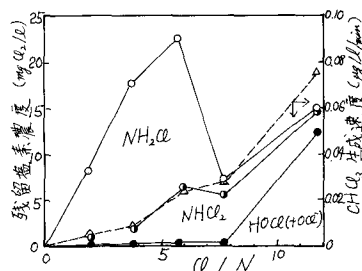
図-1 CHCl_3 の経時変化

図-2 次亜塩素酸とモノクロアミン

図-3 残留塩素と CHCl_3 生成速度 (30分接触時)

初期3分以後の CHCl_3 生成には、残留塩素の形態・濃度が大きく影響することが推測される。そこで CHCl_3 生成速度($\mu\text{g/l/min}$)を CHCl_3 生成曲線から求め、それと残留塩素濃度とを比較した(図-3)。塩素注入量と初期 $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度の比(Cl/N と略す)が5までは、その速度は小さいが、 Cl/N 5~8で弱く大きくなり、8以上では大きく増加した。また残留塩素については、 Cl/N 5までは NH_2Cl が直線的に増加、5~8でダイクロロミン NHCl_2 がかなり存在、8以上では遊離残留塩素が直線的に増加する。以上のことより、 CHCl_3 の生成は HOCl ・ NHCl_2 によつて主として起き、 NH_2Cl はほとんど関与しないと推測される。

これらのことを NH_3 から考えると、同一の塩素注入量の場合、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度が高いことが CHCl_3 の生成を妨げるように働くと考えられる。 NH_3 を添加した実験で、このことが裏付けられた(図-4)。

3-3 pH pHが上昇すると CHCl_3 生成量が增大することはすでにいくつかの報告がある。本実験でも3種のサンプル水でいずれもpH上昇とともに CHCl_3 生成量は増加した(図-5)。とくにpH5~11の範囲で生成量はpHに対して指数的に増加した。各種のサンプル水でpHに対する同一の CHCl_3 生成傾向があったことより、pHによる生成量の変化は、残留塩素の形態、濃度によらず、 OH^- イオンおよび先駆体によるものと推測される。

3-4 温度 温度による影響では、高温で CHCl_3 生成量は微量ながら増加の傾向を示した(図-6)。温度の上昇でArrheniusの式で示されるほど生成量が明確に増加しなかつたのは、塩素の CHCl_3 生成反応が結合残留塩素の形成およびその脱窒等の反応と競合して起るためによると推測される。実際、この場合、残留塩素(とくにダイクロロミン)濃度の減少速度は、高温ほど大きかつた。このことより、不連続点以前ではその時の残留塩素濃度に関与する接触時間、 Cl/N 比が CHCl_3 生成に対する温度効果に影響し、かつその影響は温度効果を小さくする方向に働くと考えられる。

3-5 先駆体 初期水質の COD_M 、 TOC が CHCl_3 先駆体の指標となるかどうかの解析の結果、 COD_M 、 TOC とも CHCl_3 生成量との間には単純な相関はなかつた。一方、フミン酸はいくつかの文献でその先駆体ではないかとの報告があるので、フミン酸を主成分とする色度を測定し、色度と CHCl_3 との関係を考察した(図-7)。この結果、 CHCl_3 生成量は色度の減少量に対して指数的に増加することがわかつた。このことより色度成分(フミン酸)が CHCl_3 となんらかの関係があることに付加えて、色度の単位量の分解でかかわらずしも CHCl_3 が一定量生成するのではないことが推察される。なお色度は色度存在量に対し一次反応的に減少した(初期3分間を除く)。

3-6 その他の有機塩素化合物の生成特性 CHCl_3 以外の有機塩素化合物も CHCl_3 とはほぼ同じ傾向を示した。しかし若干の違いがあり、それは前記の水質因子以外のものの影響と考えられる。

〔参考文献〕 1) 梶野勝司「塩素処理におけるトリハロメタンの形成」

水道協会雑誌 第514号 昭和52.7

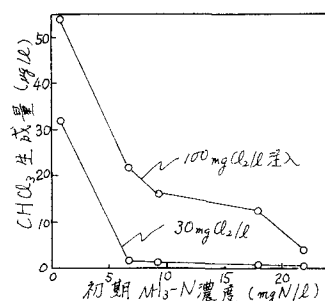


図-4. $\text{NH}_3\text{-N}$ の影響

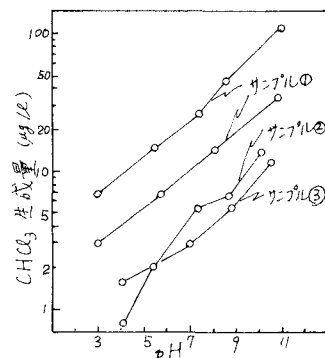


図-5 pHと CHCl_3 生成量

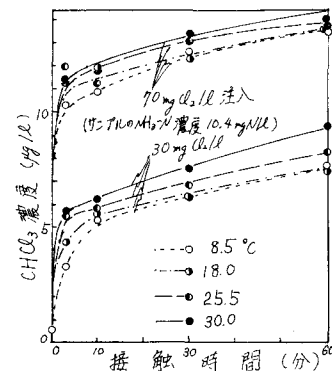


図-6 温度と CHCl_3 生成量

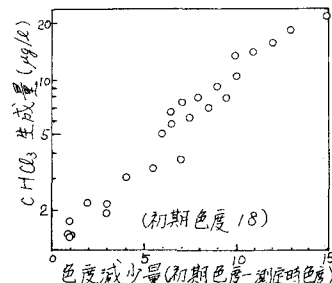


図-7. 色度と CHCl_3 生成量