

京都大学工学部 学生会員 阪出 裕 昭
正会員 宗 宮 功
日 本 鋼 管 遠 藤 伸 一

1. はじめに

近年、水域での富栄養化が重大な問題となっている。塩素処理は、不連続点塩素処理として上水処理工程で多用されているが、富栄養化の栄養塩類の一つの水中のアンモニアを安全な窒素ガスとして除去することができる。その除去率は、95%~99%と極めて高いと報告されている。本研究では、塩素処理を前述の理由により下水の高次処理方法の一つとして捉え、操作因子および初期水質の面から、アンモニアの脱窒、すなわち、不連続点塩素処理について検討した。

2. 実験方法

塩素処理の操作因子として、塩素注入量、接触時間、温度、 pH をとりあげ、これらを変化させることによって、様々な条件下で塩素処理を行ない、そのときの、残留塩素（遊離残留塩素、クロラミン）、 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の変化を調べた。サンプルは、2次処理水、最初沈殿池沈後水、アンモニアを投入した蒸留水を用いて、これらを1Lのビーカーにとり、次亜塩素酸ソーダを目的濃度に注入し、ジャーテストで混和することによって、塩素処理を行なった。 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2^-\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ の測定は、塩素と同当量の亜硫酸ソーダを注入して、脱塩素処理をした後、行なった。

3. 結果と考察

塩素注入量と接触時間

蒸留水にアンモニアを投入したサンプルについての塩素注入量と残留塩素の形態の結果を図1に示す。横軸の塩素注入量は mg N で表示した。図中、残留塩素濃度が極大となるまでをI相、それ以降不連続点（以下BP）までをII相、BP以降をIII相と定義する。I相においては、 NH_4Cl 、II相においては、 NHCl_2 、III相においては遊離残留塩素（図中 free Cl）が、それぞれ卓越することがわかる。また、 NO_2 は測定されなかった。

このときの塩素注入量と窒素の収支の関係を図2に示す。図より、従来注入された塩素がクロラミンの生成に使用されると考えられていたI相においても脱窒が起っている。また、BPを含めてIII相でも100%の脱窒が行なわれている。これらの傾向は、下水をサンプルとした実験でも同様の傾向が見られ、I相においては初期 $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 濃度の約2割が脱窒され、IIIではBPの脱窒率がそのまま保たれ、86%~98%の脱窒が観察された。

図3は、脱窒量の経時変化で、I相、II相、III相のどの塩素注入量においても、アンモニアの脱窒がほぼ初期3分以内に完了し、その後はほとんど進まないことがわかる。また、 NH_4Cl 、 NHCl_2 の生成も、初期3分以内に完了し、その後は安定していたことから、I相、II相、III相において、塩素注入後、短時間（3分以内）にアンモニアの脱窒とクロラミンの生成が行なわれ、接触時間を長くしても、脱窒量やクロラミン濃度の変化があまりないと考えら

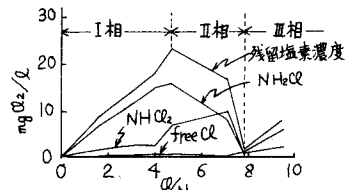


図1 Cl_2N と残留塩素

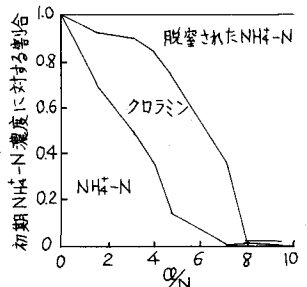


図2 Cl_2N と窒素の収支

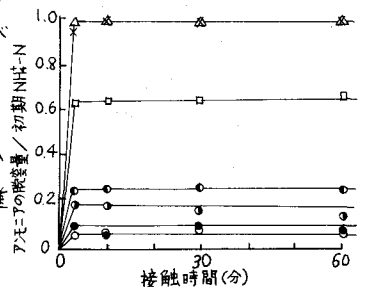


図3 脱窒量と経時変化

△ Cl_2 9.45 □ Cl_2 7.09 ○ Cl_2 3.94 ● Cl_2 1.57
× Cl_2 7.87 ● Cl_2 4.72 ● Cl_2 3.15

れる。

pHと温度

図4は、pHと脱窒率の関係で、 $\alpha_N = 6.6, 13.1$ の各塩素注入量に対して、ほぼ脱窒率がpHによらず一定で、脱窒率がpHによって大きな影響を受けないことがわかる。

図5は、塩素注入量 $\alpha_N = 6.7$ の温度と窒素の収支を示す。温度の上昇とともに、脱窒量は増加し、 NH_4Cl 、 NH_4Cl_2 の生成量は減少し、残存する NH_4^+-N 量はほぼ一定であることがわかる。このときの脱窒量と NH_4Cl 、 NH_4Cl_2 の生成量の経時変化および脱窒、生成ともに初期3分以内に完了し、その後は安定していたことより、温度の上昇とともに、脱窒反応、 NH_4Cl 、 NH_4Cl_2 の生成反応の平衡が脱窒量を増加させる方向に進むものと考えられる。しかし、脱窒があまり起こらないI相の塩素注入量では、温度による上述の傾向は見られず、温度による変化がなかった。

初期水質

従来不連続点塩素処理によるアンモニアの脱窒について、95%~99%の脱窒が行なわれると考えられていた。実験結果は、アンモニアを投入した蒸留水をサンプルとした場合の脱窒率が98%であったが、下水については、脱窒率が86%~95%の範囲で、95%~99%のような高い脱窒率はなかった。さらに前述のように、BP以降の塩素注入量でもBPの脱窒率が保持され、経時的にも脱窒率の増加の少ないことから、95%~99%の脱窒率は望めないように思えた。また、BPの生ずる α_N がアンモニア以外の被酸化物と注入した塩素の反応に影響されることが強いことが観察された。これらのことより、アンモニアの脱窒において被酸化物の影響があると推察される。アンモニア以外に塩素を消費する物質として大別して無機還元物と有機還元物があるが、各実験において無機還元物の一つである NO_2^- が微量（最高0.38 mgN/l）であったので、この影響は少ないことから、 COD_{Cr} により考察を行なった。

脱窒率と初期 NH_4^+-N 濃度 $[\text{NH}_4^+-\text{N}]_0$ 、原水の COD_{Cr} 濃度 $[\text{COD}_{\text{Cr}}]_0$ 、 $[\text{COD}_{\text{Cr}}]_0/[\text{NH}_4^+-\text{N}]_0$ との相関より、脱窒率ともっとも相関が高かったのは、 $[\text{COD}_{\text{Cr}}]_0/[\text{NH}_4^+-\text{N}]_0$ で、これを図6に示す。図6より回帰直線を求めると、

$$\text{脱窒率} = 97.8 - 1.04 [\text{COD}_{\text{Cr}}]_0 / [\text{NH}_4^+-\text{N}]_0 (\%)$$

であった。前述のようにBPの脱窒率が、それ以降の塩素注入量あるいは、

経時的にも保持されることより、下水のように被酸化物を多く含む場合の脱窒には、脱窒限界が存在する。BPの生ずる α_N ($\alpha_{N\text{BP}}$) についても、 $[\text{COD}_{\text{Cr}}]_0/[\text{NH}_4^+-\text{N}]_0$ との間にもっとも高い相関が得られ、それを図7に示す。図7より回帰直線を求めると、

$$\alpha_{N\text{BP}} = 7.993 + 0.135 [\text{COD}_{\text{Cr}}]_0 / [\text{NH}_4^+-\text{N}]_0$$

であった。したがって、さらに検討を加える必要はあるが、初期水質の $[\text{COD}_{\text{Cr}}]_0/[\text{NH}_4^+-\text{N}]_0$ を用いて、BPの生ずる α_N を推定することができると考えられる。

4. おわりに

今後の課題としては不連続点塩素処理によるアンモニアの脱窒効果について初期水質と操作条件とも幅広く検討するとともに、最近その毒性が懸念されつつある有機塩素化合物の生成と毒性を検討していかねばならない。

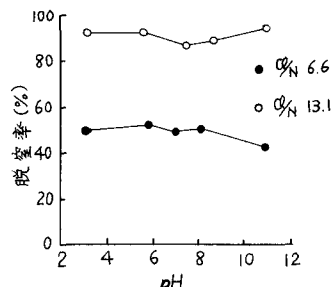


図4 pHと脱窒

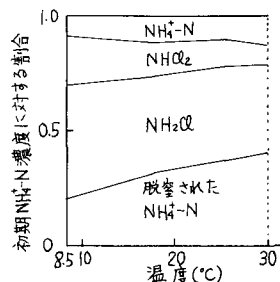


図5 温度と窒素の収支 ($\alpha_N 6.7$)

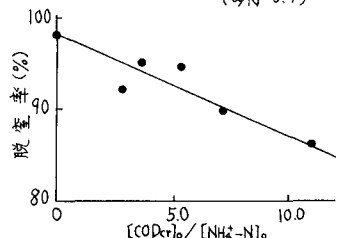


図6 脱窒率と $[\text{COD}_{\text{Cr}}]_0/[\text{NH}_4^+-\text{N}]_0$

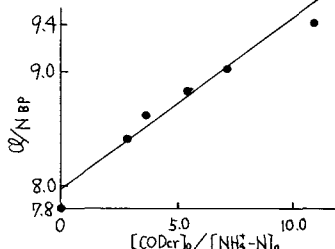


図7 $\alpha_{N\text{BP}}$ と $[\text{COD}_{\text{Cr}}]_0/[\text{NH}_4^+-\text{N}]_0$