

北海道大学工学部 衛生工学科

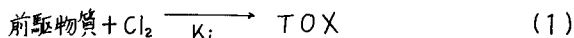
正会員 丹保寛仁・亀井翼, 学生会員 遠田和行・山田智史

1. はじめに

筆者らは先に殺菌等の目的で添加された塩素と水中のフミン質の反応によってTHMが生成して行く過程を示す、二段階三成分並列反応に基く動力学式を提示し、THMの最大生成量を80℃ 20分間の反応で測定した結果と普遍的な定数を用いて、その生成過程を定量的に表現しうることを報告した。^{1,2)} 本報告ではさらに、全有機塩素化合物(TOX)についても、その生成過程を表現する動力学式を提案し、諸係数の評価を行い、TOX生成過程の予測方式を明らかにする。

2. TOX生成過程のモデル化

フミン質を代表とする前駆物質が存在する水に、塩素を添加すると、塩素化有機化合物(TOX)が生成されることが知られている。また、その反応は次に示すような三成分の並列反応と考えられる。



前駆物質への塩素付加反応によってTOXが生成する。その一部が加水分解してTHMとなる。(THMもTOXに含まれる。)前年度までの研究で述べられているように、前駆物質の表面の活性点の違いによる反応速度の差によって、これらを3つのグループに分け、上記のTOX生成反応を三成分並列反応と考えると、(2)に示すTOX生成のモデル式を得る。

$$\text{TOX} = \sum_{i=1}^3 P_i \{1 - \exp(-K_i t)\} \quad (2)$$

P_i : TOX_{max} (ある塩素添加量でのTOX最大生成量)を構成する反応速度の異なる活性点 P_f (fast), P_m (medial), P_s (slow) 毎のTOX最大生成量

K_i : 塩素付加反応速度定数

$K_2 = K_1/10$, $K_3 = K_1/100$ で K_1, K_2, K_3 はそれぞれ P_f, P_m, P_s に対応し、本研究では普遍的に $K_1 = 1.0$ (1/hr) とするのが諸研究結果から妥当である。

t : 反応時間 (hr)

TOX濃度 (ppb)

3. TOX生成実験

本研究では原水として、石狩平野の比村泥炭地水の凝集処理水、札幌市白川浄水場泥砂泥水、札幌市創成川下水処理場終泥水、及びKPP廃水(1万倍希釈)の4種を用い、1.0 μm メンブレンフィルターを通過したものを試料水として実験を行った。まず、試料水の全有機炭素量(TOC)と、260nm紫外外部吸光度(E_{260})を測定し、次に、次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え所定の塩素濃度とし、すみやかにpHを7.0 $\pm$ 0.1に調整し反応液とする。また、試料水中に $\text{NH}_4^+\text{-N}$ やその他還元物質などの塩素をTOX生成以外に消費すると思われるものが含まれる場合には、塩素添加5分後の有効塩素量も測定した。この反応液を130 mlバイアルに100 mlずつとり密封し、20℃恒温槽に静置する。所定の反応時間後に恒温槽よりバイアルを取り出し、チオ硫酸ナトリウムを注入して残留塩素を消去し、さらに硝酸を注入しpH2付近まで下げ反応の進行を停止させる。この反応を停止させた液を適宜希釈してTOX分析装置(三菱化成工業製TOX-10型全有機ハロゲン分析装置)によってTOXを測定した。また、TOX最大生成量の測定は、上記と同様の方法で調整した反応液を、気密性耐熱バイアルにとり、80℃の高温条件のもとで反応を進めることによって、20分程度の短時間のうちに求めることを試みた。

4. 結果

まず、TOX生成パターンの予測に必要なTOX最大生成量の測定試験結果の一例を図-1に示す。縦軸にTOX濃度、横軸に反応時間をとったもので、左図は80℃で反応を進行させたものであり、右図は温度20℃で反応させTOX濃度の変化を測定したものである。この結果より常温では長時間必要なTOX最大生成量の測定が80℃の高温条件で反応を進行させることによって、20分程度の短時間で測定可能である。

次に、各試料水についてのTOX生成パターンの実測値と(2)式による計算値の比較を示す。図-2、3および4は、それぞれ北村試料水、白川試料水、創成川下水処理場終泥水についての結果である。各プロットが実測値、実線が(2)式による計算値である。(2)式中の活性点比 $P_f: P_m: P_s$ は、TOX最大生成量を先に示した方法によって実測^{1,2)}し、すでに昨年度のTHM生成過程の動力学研究で述べられている Cl_2/TOC 指標とその成分の存在比によって、その割合を決定した。いずれも実測値と計算値はよい適合を示している。一方、図-5はKP廃水についての結果である。前と同様に各プロットが実測値、実線が計算値である。このKP廃水の場合には、北村試料水、白川試料水、下水放流水などの自然系のフミン質の場合とは、TOX生成反応にあずかる活性点の存在比がいさか異なるようで、試行錯誤法によって、 $P_f: P_m: P_s$ を、 $K_1 = 1.0$ (1/h)として求めた結果により、その存在比を決定したものである。この結果も実測値と計算値とのよい適合が得られている。

5. 結論

以上の結果より、次のような結論が得られた。TOX生成パターンの予測は、①TOX最大生成量を、高温80℃の条件下で反応を進行させ20分程度の短時間で実測し、②その得られたTOX最大生成量を、あらかじめ得られている活性点比と Cl_2/TOC (あるいは、 Cl_2/E_{260})の相関図から、塩素添加量に対応する活性点比に分配し、③提案した動力学モデル (先に示した(2)式)を用いることによって、正確に、その生成過程を表現しうる。

参考文献

- 1) 亀井, 丹保, 木村, 小畑, 第39回土木学会年講Ⅱ-422 (昭59)
- 2) N. Tambo, T. Kamei, Symposium on New and Modified Disinfection Processes, The 1984 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Honolulu, Dec. 1984)

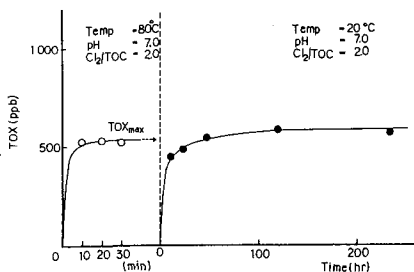


図-1 TOX最大生成量の測定

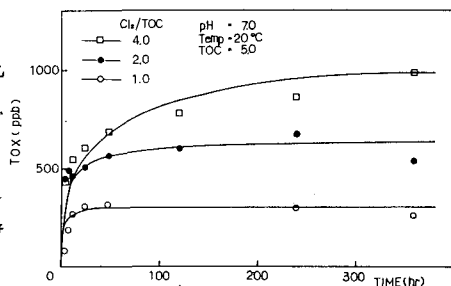


図-2 北村試料水のTOX経時変化

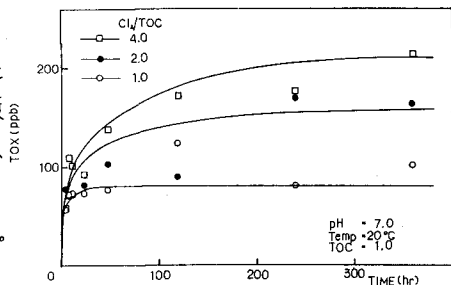


図-3 白川試料水のTOX経時変化

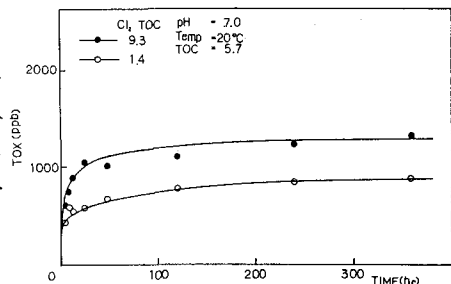


図-4 創成川下水のTOX経時変化

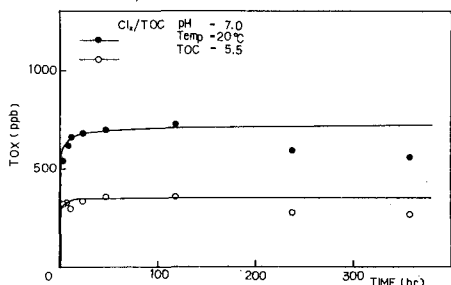


図-5 KP廃水のTOX経時変化