

北海道大学工学部 正会員 亀井 翼、丹保 憲仁

## 1. はじめに

筆者らは先に塩素と水中の主要有機成分であるフミン質の反応によってTOX、THMが生成していく過程を示す二段階三成分並列反応に基づく動力学式を提示し、TOX、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、それらの生成過程を量的に表現し得ることを報告し、残留塩素についてもその変化過程を同形式の動力学式で記述できることを明らかにした。今回は残留塩素変化の内容や、TOX、THM、残留塩素の変化過程の機序を総合的に詳細に検討した結果を報告し、それらの変化と同時に予測する方式を提案する。

## 2. TOX、THM、残留塩素変化

注入された塩素の消費は(1)アンモニア等の無機成分との反応、(2)塩素の自己分解反応、(3)有機成分への付加反応、(4)有機成分の酸化反応等によって進行すると考えられる。このうちの(1)のアンモニア等との反応は塩素注入と同時に起きる短時間の速い反応であり、優先的に塩素を消費する。そこで、あらかじめ試水中の主たる塩素消費成分であるアンモニア量を測定するか、活性炭カラムに通水してTHM生成の前駆物質となる有機成分を除去した試水の瞬間塩素消費量を測定することによりその存在量を知り得る。(2)の塩素自体の自己分解反応によって消費される分は蒸留水に塩素を注入しpH7に調整し、20℃及び80℃で経時変化を測定した結果から、ほとんど無視し得ると考えて良い。

したがって、最終平衡状態に至る間に付加反応によって消費される塩素量を $[\Delta Cl_2]_1$ 、酸化反応によって消費される塩素量を $[\Delta Cl_2]_2$ とすればある反応時間後の残留塩素濃度は式(1)で表される。

$$\text{Residual } Cl_2 = \text{Initial } Cl_2 - [Cl_2]_1 - [Cl_2]_2 \quad (1)$$

前駆物質表面の反応速度を異にする成分群(3成分)とそれぞれ並列に反応すると考える。即ち反応速度の速い活性点グループと反応して、それぞれ付加及び酸化に寄与する塩素量を $C'_1$ 、 $C_1$ とする。同様に、中間的反応グループについて付加及び酸化反応にかかわる塩素量を $C'_2$ 、 $C_2$ 、遅い反応速度グループにかかわる塩素量を $C'_3$ 、 $C_3$ とする。前述のTOX、THMと同様の考え方で反応を記述すると $[\Delta Cl_2]_1$ (付加反応)及び $[\Delta Cl_2]_2$ (酸化反応)の変化速度は式(2)及び(3)のようになる。

$$[Cl_2]_1 = \sum_{i=1}^3 C'_i (1 - e^{-k'_i t}) \quad (2) \quad [Cl_2]_2 = \sum_{i=1}^3 C_i (1 - e^{-k_i t}) \quad (3)$$

したがって、式(2)、(3)の関係を用いると、式(1)は式(4)のように書き改めることができる。

$$\text{Residual } Cl_2 = \text{Initial } Cl_2 - \left\{ \sum_{i=1}^3 C'_i (1 - e^{-k'_i t}) + \sum_{i=1}^3 C_i (1 - e^{-k_i t}) \right\} \quad (4)$$

付加反応によって消費される塩素量は生成するTOX[ppb as Cl]の値と等しいと考えて良いから、全塩素消費量と付加反応によって消費された塩素量との差が酸化反応に用いられた塩素量となる。全塩素消費量は塩素添加率が高く、遅い反応速度の成分が大幅に現象に関与する場合でも3hr程度で求められる。

この場合、酸化反応の進行は塩素付加反応やTHM、TOXの場合に有効であった80℃20分の反応では最大値を求め得ない。塩素消費に関与する3つの成分群の存在量の比 $C'_1, C'_2, C'_3$ 及び $C_1, C_2, C_3$ もTOX、THM生成予測に用いられた同一の Fig.1に示すダイアグラムを用いて初期の $Cl_2/E_{260}$ を与えて求めることができる。

TOXの最大生成量の値( $TOX_{max}$ )から付加反応によって消費される最大消費塩素量を決定し、80℃、3hrの加温によって得られた全最大消費塩素量 $\Delta Cl_{max}$ との差をとって酸化によって消費された最大消費塩素量とし、 $K'_{11}=3.0$ 、 $K_{11}=1.0$ として式(9)を用いて計算した結果を、TOX、THM生成の計算結果と対比してFig.

2に示す。TOX、THMの生成速度式は先に報告した次式を用いた。

$$THM = \sum_{i=1}^3 a_i P_i (1 - e^{-K_2 i t}) \quad (5)$$

$$TOX = \sum_{i=1}^3 P_i (1 - e^{-K_1 i t}) \quad (6)$$

20℃でpH7の条件下の反応時間3hrでは、塩素付加反応によって消費される最大塩素消費量(TOX<sub>max</sub>)の56%が消費され、この時酸化反応によって消費される最大消費の40%が消費されている。また60時間を経過すると、付加反応にかかわる全塩素消費量(TOX<sub>max</sub>)の95%が消費され、酸化反応にかかわる成分は最大量の82%となり、酸化反応がゆっくりと長い時間にわたって続くことを示している。

Fig.2からも明らかのようにTOX、THM及び残留塩素が相互に関連して変化していくパターンを提案した二段階三成分反応モデルによる計算結果が現象の進行過程を良く表現しているといえよう。また、全最大消費塩素量に占める付加反応にかかわる部分の最大消費塩素量(TOX<sub>max</sub>)の割合は小さいことから、実用的には総合的な塩素消費反応速度定数としてK<sub>11</sub>=1.0を用い、次式により残留塩素の経時変化を知ることができる。

$$\text{Residual Cl}_2 = \text{Initial Cl}_2 - \sum_{i=1}^3 C_i (1 - e^{-k_1 i t}) \quad (7)$$

式(5)を用いて種々の濃度に調整した泥炭地井水に濃度レベルの異なる塩素を注入した実験結果と式(5)による計算結果と対比はFig.3~4に示すようである。計算結果は実際の塩素減少パターンをよく表現していると考えて良いであろう。

### 3. おわりに

二段階三成分並列反応モデルによりTOX、THM生成を最少量におさえ、かつ必要な残留塩素量を保つような塩素注入量を明確に行なうことを簡単にシミュレーションにより決め得ることが可能となったと考えられる。

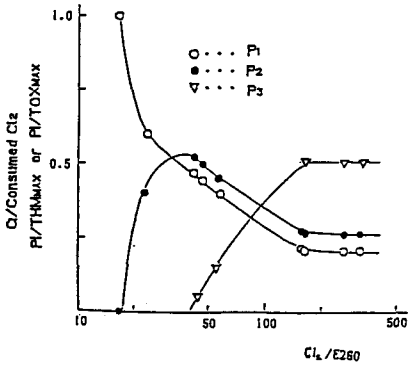


Fig.1 Effect of Cl<sub>2</sub>/E<sub>260</sub> Upon P<sub>1</sub>/THM<sub>max</sub> or P<sub>1</sub>/TOX<sub>max</sub> or C/Consumed Cl<sub>2</sub>

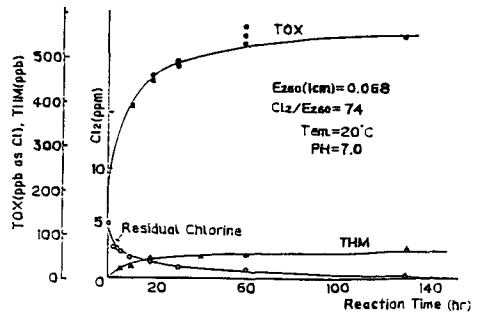


Fig.2 Formation of TOX, THM, Decrease of Residual Chlorine

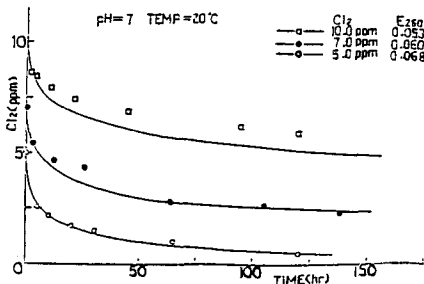


Fig.3 Decrease of Residual Chlorine

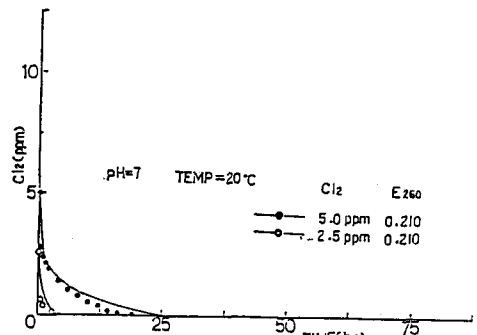


Fig.4 Decrease of Residual Chlorine