

12  
3  
11

I S S N 0386-5876  
土木研究所資料 第1476号

# 窒素の除去に関する調査報告書(1)

—不連続点塩素処理によるアンモニア性窒素の除去—

昭和54年2月

建設省土木研究所  
下水道部

# 目 次

|                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------|----|
| 1. はじめに .....                                             | 1  |
| 2. 不連続点塩素処理の反応機構 .....                                    | 3  |
| 2.1 水中のアンモニアについて .....                                    | 3  |
| 2.2 水中の塩素について .....                                       | 3  |
| 2.3 不連続点の生成機構 .....                                       | 5  |
| 3. アンモニア以外の塩素消費物質 .....                                   | 8  |
| 3.1 塩素を消費する無機物 .....                                      | 8  |
| 3.2 塩素を消費する有機物 .....                                      | 8  |
| 4. 室内実験の結果 .....                                          | 9  |
| 4.1 塩素水による不連続点塩素処理 .....                                  | 9  |
| 4.1.1 実験方法 .....                                          | 9  |
| 4.1.2 予備実験 .....                                          | 9  |
| 4.1.3 不連続点曲線 .....                                        | 10 |
| 4.1.4 PHの影響 .....                                         | 10 |
| 4.1.5 PH調整 .....                                          | 13 |
| 4.1.6 水温の影響 .....                                         | 15 |
| 4.2 次亜塩素酸ソーダによる不連続点塩素処理 .....                             | 15 |
| 4.2.1 実験方法 .....                                          | 16 |
| 4.2.2 不連続点曲線 .....                                        | 16 |
| 4.2.3 Cl <sub>2</sub> /NとNH <sub>3</sub> -N除去率の関係 -水質の影響- | 16 |
| 4.2.4 nt. NH <sub>3</sub> -N除去率 -PH及び水質の影響-               | 18 |
| 4.2.5 PHと残留塩素の形態 .....                                    | 19 |
| 4.2.6 反応時間 -PHの影響-                                        | 21 |
| 4.2.7 塩素のマスバランス .....                                     | 23 |
| 4.3 活性炭による残留塩素の除去 .....                                   | 25 |
| 4.3.1 活性炭と残留塩素の反応 .....                                   | 25 |
| 4.3.2 実験方法 .....                                          | 25 |
| 4.3.3 馴致活性炭によるNH <sub>3</sub> -N除去 -接触時間の影響-              | 27 |
| 4.3.4 馴致活性炭によるNH <sub>3</sub> -Nの除去 -PHの影響-               | 27 |
| 4.3.5 活性炭の馴致現象 .....                                      | 29 |
| 4.3.6 活性炭による残留塩素の除去 .....                                 | 29 |
| 4.4 残留塩素測定方法の比較 .....                                     | 29 |
| 4.5 不連続点塩素処理の最適条件 .....                                   | 33 |
| 4.6 不連続点塩素処理施設設計上の要件 .....                                | 34 |
| 4.7 不連続点塩素処理の有効性 .....                                    | 35 |
| 5. パイロット実験の結果 .....                                       | 37 |

|        |                                  |    |
|--------|----------------------------------|----|
| 5.1    | 不連続点塩素処理施設の概要                    | 37 |
| 5.1.1  | 処理施設の概要                          | 37 |
| 5.1.2  | NaOCl注入量設定器                      | 39 |
| 5.1.3  | NaOCl注入ポンプ                       | 40 |
| 5.1.4  | NaOCl貯留タンク                       | 41 |
| 5.1.5  | 不連続点塩素処理槽                        | 42 |
| 5.1.6  | 活性炭吸着塔                           | 42 |
| 5.1.7  | 比色式アンモニア自動分析装置                   | 43 |
| 5.1.8  | 電極式アンモニア自動分析装置                   | 48 |
| 5.1.9  | 電極式硝酸自動分析装置                      | 50 |
| 5.1.10 | 残留塩素計                            | 51 |
| 5.2    | 下水中のNH <sub>3</sub> -Nの経時変化      | 52 |
| 5.3    | 塩素の定量注入とCl/N制御の比較 - 計算結果 -       | 55 |
| 5.4    | パイロット実験の結果                       | 59 |
| 5.4.1  | 塩素の定量注入とCl/N制御の比較 - 実験結果 -       | 59 |
| 5.4.2  | Cl/Nの変動とNH <sub>3</sub> -N除去率の関係 | 62 |
| 5.4.3  | 活性炭の馴致現象                         | 64 |
| 5.4.4  | 活性炭の残留塩素除去能力                     | 66 |
| 5.4.5  | 塩濃度の増加                           | 66 |
| 5.4.6  | BPC活性炭処理による有機物の除去                | 66 |
| 6.     | ま と め                            | 68 |

## 1. はじめに

下水処理場からの放流水にはかなり高濃度の窒素化合物が含有されている。下水中の窒素化合物の形態はアンモニウム性窒素 ( $\text{NH}_3 - \text{N}$ )、硝酸性窒素 ( $\text{NO}_3 - \text{N}$ )、亜硝酸性窒素 ( $\text{NO}_2 - \text{N}$ )、有機性窒素 ( $\text{Org} - \text{N}$ ) に大別される。窒素化合物の主成分は処理過程、運転条件、季節等によって異なる。通常の場合、流入下水や初沈流出水では  $\text{NH}_3 - \text{N}$  と  $\text{Org} - \text{N}$ 、生物学的二次処理水では  $\text{NH}_3 - \text{N}$  が主成分となる。しかし、夏季になると生物学的処理の段階で硝化（微生物によってアンモニウムが硝酸に酸化される現象）がおこるため、二次処理水では  $\text{NO}_3 - \text{N}$  が主成分となる下水処理場もみられる。また、SRT、エアレーション時間、気液比、有機物負荷量などの運転条件によっては一年を通して硝化のおきる場合もある。

下水の一次処理及び二次処理によって流入下水中の窒素化合物は 20～40 % 除去されるといわれているが、通常の生物処理を主体とする二次処理では高率窒素除去が困難であるため、三次処理によって窒素化合物を除去することが検討されている。

窒素化合物が放流先で問題となるのは富栄養化をもたらす栄養塩の 1 つと考えられていること、及び水稲への被害として窒素過多による過繁茂、倒伏、登熟不良の現象などが知られている。また、窒素化合物の中でもアンモニウム性窒素が特に問題とされるのは

- 1) 放流先河川などで溶存酸素を消費する。
- 2) 魚類にとって有害である。
- 3) 下流側に浄水場がある場合には、浄水処理過程での塩素消費量が増大する。

などの悪影響を及ぼすためである。

窒素除去の手法としてこれまでに種々の方法が検討されているが、その主なものは次の通りである。

### 1) 不連続点塩素処理法

アンモニウムと塩素を反応させ、アンモニウムを窒素ガスに酸化して空気中に放散する。

### 2) 生物学的硝化脱窒素法

アンモニウムを好気性条件下で生物学的に硝化し、硝化処理した水を嫌気性条件下で水素供与体として炭素化合物を加え通性嫌気性脱窒素菌に接触させ、硝酸を窒素ガスに還元して空気中に放散する。

### 3) アンモニウムストリッピング法

消石灰などを用いて下水の PH を 10.5～11 まで上昇させ、アンモニウムイオンをアンモニウムガスにして空気中に放散する。

### 4) 選択的イオン交換法

アンモニウムイオンを選択的にイオン交換する能力があるゼオライトなどを用いて、アンモニウムイオンと他の陽イオンを交換する。

以上の方法はいずれも実験段階では 90 % 程度の除去率が報告されているが、なお検討すべき問題も残されている。

土木研究所では、下水道事業調査費により昭和 49 年度より「窒素の除去に関する調査」を開始し、アンモニウム性窒素の除去を目的としたアンモニウムストリッピング法、不連続点塩素処理法、選択的イオン交換法などの物理化学的な窒素除去法、および生物学的な手法による窒素除去法等について、その実用化のための調査研究を実施してきた。

不連続点塩素処理（以下、BPC 処理と略）は水質汚濁の著しい河川などから取水している浄水場では以前から前塩素処理として実施されてきた方法である。この方法を下水中のアンモニウム性窒素除去に応用する場合には前塩素処理と比べて次のような差異がある。

- 1) 下水中の  $\text{NH}_3 - \text{N}$  は経時変化が大きい。経時変化には時間変動、週変動、季節変動がある。
- 2) BPC 処理水中の残留塩素濃度が高いので、従来の残留塩素計で満足できる測定範囲、精度が得られるか疑問である。

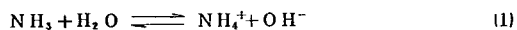
3) 放流下水中に魚類などに対して有害な残留塩素を残存させてはならない。従って、BPC処理後に残留塩素を除去するための活性炭処理などを付加する必要がある。

本報告は下水中の $\text{NH}_3\text{-N}$ を除去するためにBPC処理を応用する場合にはどのような問題があり、どのような条件を設定すれば最も効果的に $\text{NH}_3\text{-N}$ が除去できるかを明らかにするためにおこなってきた室内実験およびパイロット実験の結果をまとめたものである。室内実験の目的は主にBPC処理の基礎的データの収集及びパイロット施設の設計諸元を得ることであった。また、パイロット実験は昭和49年末に京都市烏羽下水処理場内建設省三次処理実験施設に不連続点塩素処理実験施設を設置して、自動測定装置を用いた自動制御による運転をおこなっており、今回はその一部についてまとめた。

## 2. 不連続点塩素処理の反応機構

### 2.1 水中のアンモニアについて

アンモニアの希薄水溶液においては、アンモニア分子( $\text{NH}_3$ )とアンモニウムイオン( $\text{NH}_4^+$ )が平衡関係にあり、その割合はPHと温度に依存している。



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (K: \text{解離定数}) \quad (2)$$

表-1) はアンモニアの解離定数を示したものである。また、図-1) は  $K = 1.65 \times 10^{-5}$  をもとにして、式(2)から  $[\text{NH}_3]$  及び  $[\text{NH}_4^+]$  と PH の関係を示したものである。例えば、PH 7 の時  $[\text{NH}_3]$  の占める割合は約 1 % であり、同様に PH 8 では約 6 % である。下水の場合には PH がほとんど 6 ~ 8 の範囲であることから、下水中のアンモニア性窒素は大部分がアンモニウムイオンの形態で存在しているといえよう。

表-1 アンモニアの解離定数

| 水温 (°C)                | 5    | 15   | 25   | 35   | 50   |
|------------------------|------|------|------|------|------|
| K ( $\times 10^{-5}$ ) | 1.48 | 1.65 | 1.77 | 1.85 | 1.89 |

### 2.2 水中の塩素について

塩素は空気よりも重い黄緑色の液体で強い刺激臭があり、毒性も強い。そのため取扱いには十分な注意が必要である。表-2) は塩素の一般的な性状、表-3) は水に対する溶解度を示したものである。

表-2 塩素(ガス状)の一般性状

| 項目         | 一般性状                    |
|------------|-------------------------|
| 外観         | 黄緑色                     |
| 比重         | 2.491 (空気1として0°Cにおいて)   |
| 沸点         | -33.6°C                 |
| 臨界温度       | 144 °C                  |
| 臨界圧力       | 76.1 kg/cm <sup>2</sup> |
| ガス1ℓの重量    | 3.166 g (0°C)           |
| 水1ℓに対する溶解量 | 4.61 ℓ (0°C)            |
| 分子量        | 70.91                   |

塩素を水に溶解させると次亜塩素酸( $\text{HOCl}$ )と塩酸( $\text{HCl}$ )を生成する(式(3))。また、次亜塩素酸はさらに水素イオン( $\text{H}^+$ )と次亜塩素酸イオン( $\text{OCl}^-$ )に解離する(式(5))。表-4) は次亜塩素酸の解離定数を示したものである。図-2 は PH と塩素の形態の関係を示したものである。酸性側では  $\text{Cl}_2$ 、中性付近では  $\text{HOCl}$ 、アルカリ性側では  $\text{OCl}^-$  が主成分になることを示している。

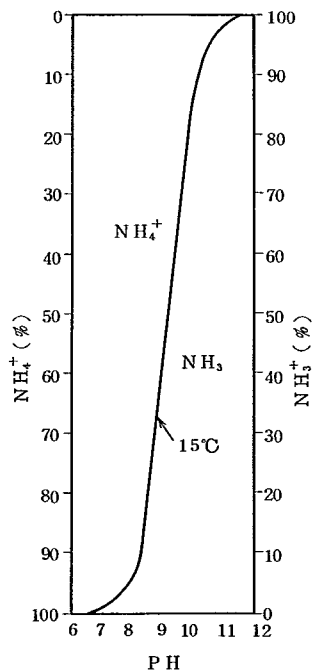
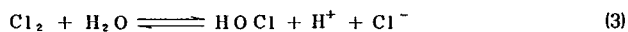


図-1 PHとアンモニアの形態の関係



$$K_h = \frac{[\text{HOCl}][\text{H}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{Cl}_2]}$$

$$= 4.5 \times 10^{-4} \quad (25^\circ\text{C}) \quad (K_h; \text{水和恒数}) \quad (4)$$



$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} \quad (K_i; \text{解離定数}) \quad (6)$$

表-3 各温度の水1ℓに対する塩素(ガス状)の溶解量

| 温度 (°C) | 溶解量(ℓ) | 温度 (°C) | 溶解量(ℓ) |
|---------|--------|---------|--------|
| 0       | 4.610  | 40      | 1.438  |
| 10      | 3.148  | 50      | 1.225  |
| 15      | 2.680  | 60      | 1.023  |
| 20      | 2.299  | 80      | 0.683  |
| 25      | 2.019  | 100     | 0      |
| 30      | 1.799  |         |        |

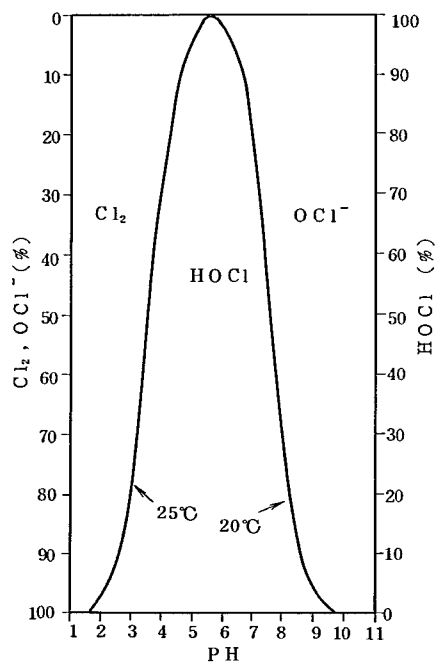


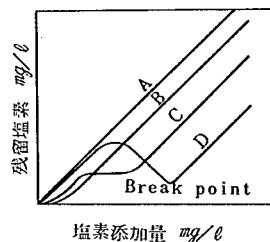
図-2 PHとCl<sub>2</sub>の形態の関係

表-4 次亜塩素酸の解離定数

| 水温 (°C)                             | 0   | 5   | 10  | 15  | 20  | 25  |
|-------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| K <sub>i</sub> (×10 <sup>-8</sup> ) | 1.5 | 1.7 | 2.0 | 2.2 | 2.5 | 2.7 |

## 2.3 不連続点の生成機構

図-3は不連続点塩素処理の概念図<sup>3)</sup>を示したものである。アンモニア性窒素を含む水溶液に塩素を添加すると、 $\text{Cl}_2$ と $\text{NH}_3\text{-N}$ の重量比で5:1の付近までは残留塩素が増加していく。さらに塩素の添加量を増していくと残留塩素はしだいに減少し、あるところで極小値となる。この点を一般に不連続点(Break Point)と呼んでいる。さらに塩素を添加していくと、再び残留塩素は増加していく。また、アンモニア性窒素は残留塩素の極大付近まではほとんど減少しないが、極大から不連続点にかけて急激に減少し、不連続点においてはほとんど検出されなくなる。



- A: 要求量0の水  
B: 塩素消費有機物のない水  
C: アルブミノイド性窒素や有機物を含む  
D:  $\text{NH}_3\text{-N}$ を含む水

図-3 不連続点塩素処理の概念図

残留塩素は不連続点(以下、B.P.と略)の前後で検出されるが、その前後で形態は異なり、B.P.までは結合型残留塩素、B.P.以後は遊離残留塩素である。表-5に残留塩素の名称及び形態を示したものである。

結合型残留塩素にはモノクロラミン( $\text{NH}_2\text{Cl}$ )とジクロラミン( $\text{NHCl}_2$ )がある。その生成反応は一般に次の様である。

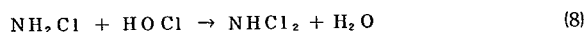
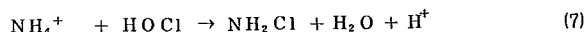


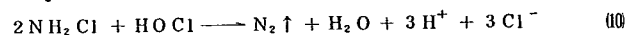
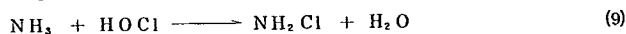
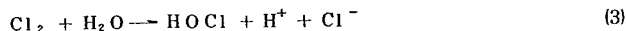
表-5 残留塩素の名称及び形態

| 名 称       |           | 形 態                                      |                        |
|-----------|-----------|------------------------------------------|------------------------|
| 全残留塩素     | { 遊離残留塩素  | $\text{HOCl}, \text{OCl}^-, \text{Cl}_2$ |                        |
|           |           | .                                        |                        |
|           | { 結合型残留塩素 | { モノクロラミン                                | $\text{NH}_2\text{Cl}$ |
|           |           | { ジクロラミン                                 | $\text{NHCl}_2$        |
| <br>      |           |                                          |                        |
| { 無機クロラミン | モノクロラミン   | $\text{NH}_2\text{Cl}$                   |                        |
|           | ジクロラミン    | $\text{NHCl}_2$                          |                        |
|           | トリクロラミン   | $\text{NCl}_3$                           |                        |

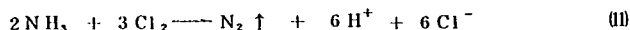
遊離残留塩素は水中に塩素消費物質のなくなるB.P.以後に検出される。遊離残留塩素には $\text{HOCl}$ や $\text{OCl}^-$ などがある。

アンモニアと塩素の反応によって不連続点ができることは知られているが、不連続点の生成機構には諸説がある。アンモニアが塩素で酸化されて窒素ガス( $\text{N}_2$ )に変わる時不連続点を生じるという説(以下、窒素ガス説という)、同様にアンモニアが酸化されて亜酸化窒素( $\text{N}_2\text{O}$ )に変わるという説(以下、亜酸化窒素説という)、あるいはトリクロラミン( $\text{NCl}_3$ )が最終生成物であるとする説(以下、トリクロラミン説という)などがある。

Pressley<sup>4)</sup>らは下水の不連続点塩素処理で生成するガス成分の分析結果から最終生成物が窒素ガスであることを明らかにし、その反応を以下のように推定している。

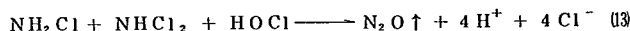
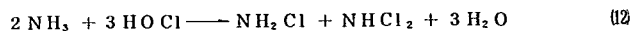
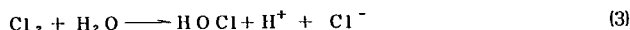


(3), (9), (10)式から

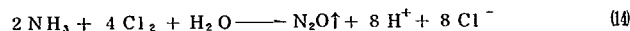


従って、化学量論的にはアンモニア性窒素 1 モルを窒素ガスに変えるには 1.5 モルの塩素が必要になる。これを重量比で表わすと  $\text{Cl}_2 : \text{NH}_3 - \text{N} = 7.6 : 1$  になる。

また、不連続点塩素処理の最終生成物が  $\text{N}_2\text{O}$  になると仮定した場合には、次のような反応式が提唱されている。

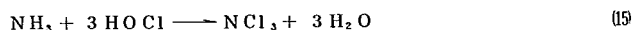
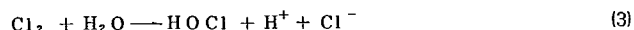


(3), (12), (13)式から

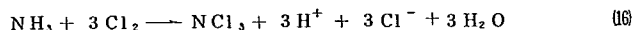


式(14)では、アンモニア性窒素 1 モルを  $\text{N}_2\text{O}$  に変えるには 2 モルの塩素が必要である。これを重量比で表わすと  $\text{Cl}_2 : \text{NH}_3 - \text{N} = 10.1 : 1$  である。

塩素とアンモニアの反応がトリクロロアミン説に従うとすれば、その反応式は次の通りである。



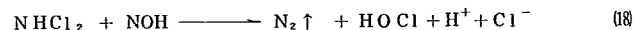
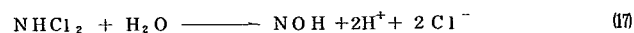
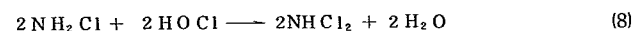
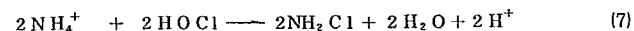
(3), (15)式から



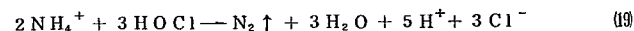
アンモニア性窒素 1 モルをトリクロロアミンに変えるには 3 モルの塩素が必要であり、その重量比は  $\text{Cl}_2 : \text{NH}_3 - \text{N} = 15.2 : 1$  である。トリクロロアミンは Pressley らの実験<sup>4)</sup>によれば低 pH 側においては主生成物になる可能性はあるが、中性付近の反応においては主生成物ではないとしている。

筆者らの実験においても、アンモニアと塩素の反応で B.P. になる位置は  $\text{Cl}/\text{N}$  重量比で 8 付近にある事が認められている。従って、中性付近で不連続点塩素処理を行なった場合の主生成物は亜酸化窒素やトリクロロアミンではなく、窒素ガスであろう。

また、Stone<sup>5)</sup>は次のような反応式を提唱している。

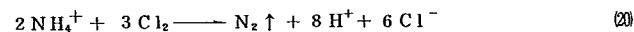


(7), (8), (17), (18)式から



$\text{NOH}$  は触媒的な中間生成物

塩素を用いた場合には(19)式に次のようになる。

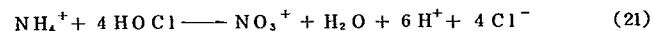


(20)式の  $\text{Cl}/\text{N}$  重量比は 7.6 である。

現在のところ、不連続点の反応機構は完全に解明されていないが、中性付近の反応では最終の主生成物が窒素ガスであり、不連続点における塩素とアンモニアのモル比は 1.5 : 1、 $\text{Cl}/\text{N}$  重量比 7.6 であるという点に関しては一致した結論である。

水中のアンモニア性窒素と塩素の反応は窒素ガスを生成するのが主反応であるが、副反応として硝酸やトリクロロアミンの生成することも知られている<sup>4)</sup>。

硝酸と塩素の反応は次式の通りである。



この時、塩素とアンモニア性窒素のモル比は 4 : 1 であり、 $\text{Cl}/\text{N}$  重量比では 20.3 である。

また、トリクロロアミンの生成は(16)式であり、 $\text{Cl}/\text{N}$  重量比は 15.2 である。

モノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミンは一般に無機クロラミンとも呼ばれる。一般にPH 4.5以下でトリクロラミンが生成し、PH 4.5～9.0ではモノクロラミンとジクロラミンが共存し、PH 9.5以上になるとモノクロラミンのみが生成するとされている<sup>3)</sup>。同様のことはPressleyら<sup>4)</sup>によっても指摘されている。

図-4は不連続点塩素処理における残留塩素の動向を示したものである。不連続点まではモノクロラミンとジクロラミンが検出されているが、不連続点以後では遊離残留塩素とトリクロラミンが主成分になっている。また、 $\text{NH}_3\text{-N}$ はCl/N重量比5付近までと5から不連続点まででは減少曲線が明らかに異なっている。

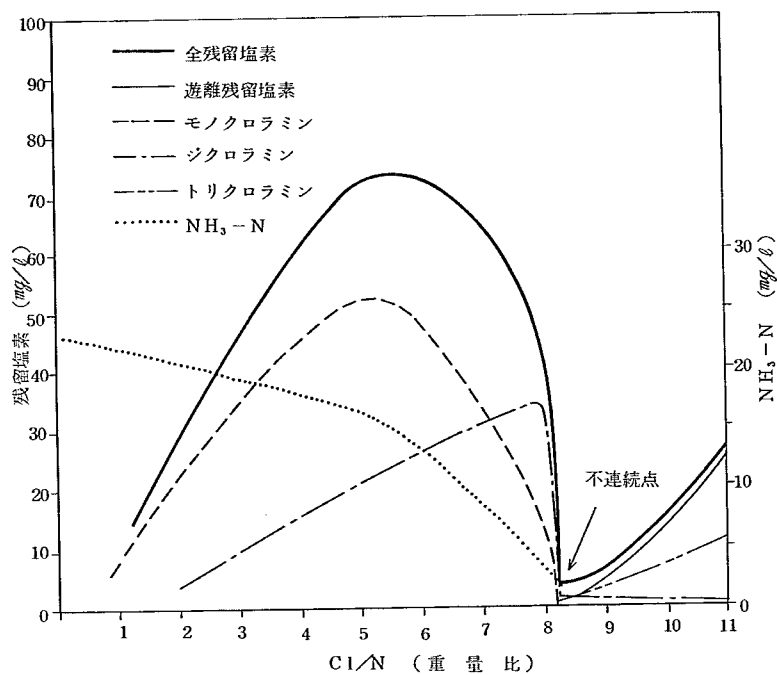
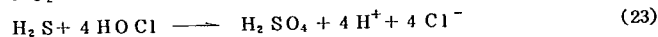
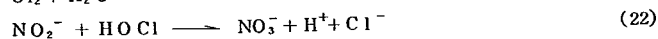
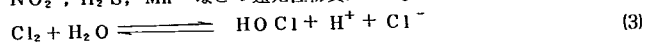


図-4 不連続点塩素処理における残留塩素の動向  
急速過水, PH = 7,  $\text{NH}_3\text{-N} = 23.1 \text{ mg/l}$

### 3. アンモニア以外の塩素消費物質

#### 3.1 塩素を消費する無機物

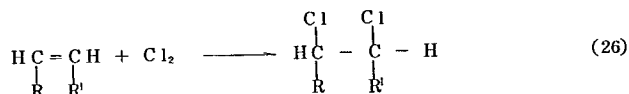
下水中にはアンモニア以外にも多くの無機物が存在しているが、その中で塩素を消費すると考えられる物質としては、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ などの還元性物質がある。還元性無機物と塩素の反応は以下の通りである。



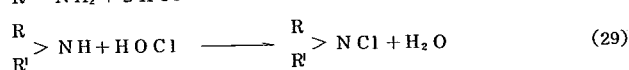
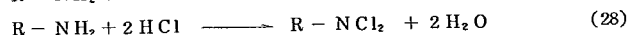
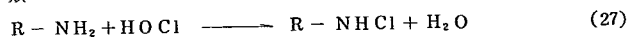
#### 3.2 塩素を消費する有機物

塩素を消費する有機物としては井出<sup>3)</sup>らによって、不飽和炭化水素、アミン類、アミノ酸、アゾ化合物などが指摘されている。その反応は以下の通りである。

不飽和炭化水素



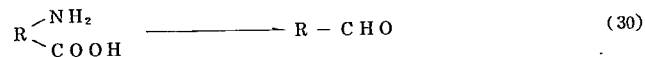
アミン類



アミノ酸類

同一分子内にアミノ基 ( $-\text{NH}_2$ ) とカルボキシル基 ( $-\text{COOH}$ ) を含むものは一般に分子内塩を作るので、NとClは直接結合せず、ClはCと結合して別の化合物を作るので、有機クロラミンは生成せず、塩素消費型になると考えられている。

また、アルデヒドを生成する反応も知られている。



アゾ化合物 ( $-\text{N}=\text{N}-$ )

塩素によって生じる $[\text{O}]$ によりNの結合がきれ分解するので、有機クロラミンは生成せず、化合物の分解に塩素が消費されて塩素消費型になる。



$\text{R}-\text{NHCl}$ 、 $\text{R}-\text{NCl}_2$ などはモノクロラミン、ジクロラミン、トリクロラミンなどの無機クロラミンに対し、有機クロラミンと呼ばれる。

上記以外の有機物でも、塩素を消費するものは多数あると考えられる。例えば、芳香族化合物は塩素と水素が置換反応をするので、塩素消費型になる。また、フミン酸は塩素を消費してクロロホルムを生成することが知られている。

一般に、有機物と塩素が反応する場合には不連続点を生成しないといわれている。

## 4. 室内実験の結果

不連続点塩素処理はアンモニアを除去するのに塩素を用いる方法であるが、その有効性を明らかにすること、BPC処理の最適条件を明らかにすること、及びパイロット施設の設計諸元を定めることを目的として室内実験をおこなった。不連続点塩素処理は $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去を目的としたものであり、流入下水や初沈流出水のように有機性窒素の含有量が多い場合には $\text{NH}_3\text{-N}$ を除去しても全窒素( $\text{NH}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ , 有機性窒素の和)の除去率が高くならない。従って、この処理は有機性窒素の割合が小さく、 $\text{NH}_3\text{-N}$ の割合の大きい二次処理水あるいは三次処理水を対象にして検討した。

不連続点塩素処理はアンモニアと塩素の純粋な化学反応にもとづくものであるが、種々の因子が $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率や反応時間に影響を及ぼすといわれている。その主なものをあげると次のようなものがある。

### 1) 塩 素 源

塩素ガス( $\text{Cl}_2$ )又は塩素水を用いる場合と次亜塩素酸ソーダ( $\text{NaOCl}$ )を用いる場合が考えられる。

### 2) 塩素添加量( $\text{Cl}/\text{N}$ 重量比)

### 3) PH

### 4) 原水の水質

還元性無機物や有機物のようなアンモニア以外の塩素消費物質の量によって、塩素添加量が同一であっても $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率が変動する。

### 5) 水 温

以下に室内実験の結果を述べる。

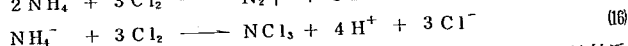
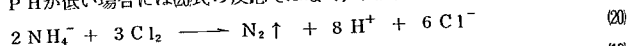
### 4.1 塩素水を用いる場合の不連続点塩素処理

不連続点塩素処理に塩素源として塩素水を用いる場合について検討した。塩素水の有効塩素量は、市販の塩素水では $5.000\text{ mg}\cdot\text{Cl}/\ell$ 以下であり、湿式塩素注入機で製造する場合には $1.000\text{ mg}\cdot\text{Cl}/\ell$ 以下である。いずれの場合も塩素ガスを水に溶解させるだけであるから、(3)式の反応により塩素水のPHは低い。



不連続点塩素処理はPHの影響を非常に強くうけ、最も反応速度の速いのはPH 7~8にあるとされている。

また、PHが低い場合には(20)式の反応ではなく、(16)式の反応がおこるおそれがある。



このため、塩素水を用いて不連続点塩素処理を行なう場合には、PHを中性付近に保つためにアルカリ剤を添加する必要がある。

#### 4.1.1 実験方法

試料をビーカーにとり、スターラーで攪拌しながら、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度に対して所定量の塩素水を添加した。試料は下水の二次処理水、急速戸過した二次処理水(以下、急速戸過水)である。塩素水は市販の試薬を用いた。分析項目及び分析方法是表-6に示す。PH調整には2.7%とN/10 NaOH溶液を使用した。

#### 4.1.2 予備実験

アルカリ剤(NaOH溶液)の添加条件を求めるために、二次処理水を用いて予備実験を行なった。実験条件は塩素添加量が $\text{Cl}/\text{N}$ 重量比で9、PH=7、反応時間1時間に設定して室温で行なった。

実験手法として次の3種類の方法で行なった。

- ① 試料のPHを上昇させた後、塩素水を添加する。PHが中性より下がった場合にはPH=7になるよう微調整する。
- ② 試料に塩素水を添加した後、直ちにPH=7まで上昇させる。

- ③ 試料に塩素水を注入して60分間はPHの低い状態に放置する。その後、PHを7まで上昇させる。

表-6 分析項目及び分析方法

| 分析項目                                  | 分析方法                                      |
|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| NH <sub>3</sub> -N                    | JIS K 0102 インドフェノール青法                     |
| 全 残 留 塩 素<br>(R-Cl)                   | Standard Methods OTA法 及び<br>下水道試験方法ヨウ素滴定法 |
| (NO <sub>2</sub> +NO <sub>3</sub> )-N | テクニコンオートアナライザー II型                        |
| ケルダール性窒素                              | テクニコンオートアナライザー I型                         |
| 濁 度                                   | 散乱光式濁度計                                   |
| PH                                    | PH計                                       |

前記3条件における塩素添加後の経時変化を調べるために、5分、20分、40分、60分後に試料を採取してNH<sub>3</sub>-NとR-Clを測定した。その結果、①、②、③のいずれも、塩素添加後5分と60分におけるNH<sub>3</sub>-Nの除去率にほとんど差が認められなかった。しかし、NH<sub>3</sub>-N除去率は4回の測定値の平均で、それぞれ91.8%、91.8%、52.8%であった。以上のことから、アンモニアと塩素の反応は酸性側あるいは中性付近の場合、5分以内に平衡に達することが明らかになった。しかし、③の条件では60分後においても①、②の条件に比べてNH<sub>3</sub>-Nの除去率が低く、残留塩素の濃度も高かった。60分経過後直ちにPHを7に調整すると、NH<sub>3</sub>-N除去率と残留塩素の値は①、②の条件とはほぼ同程度になった。従って、不連続点塩素処理では塩素添加前のPHがいくつであっても、塩素添加後のPHによってNH<sub>3</sub>-N除去率が決まってくるものと考えられる。

以上のことから、塩素水で不連続点塩素処理を行なう場合には①又は②の条件で行なう必要がある。しかし、①の条件では塩素水の添加量や下水の緩衝能の変動のために、あらかじめ加えるアルカリ剤の量が推定しにくいので、以後の実験は②の条件とし、反応時間は1時間とした。

#### 4.1.3 不連続点曲線

図-5、図-6は二次処理水と急速ろ過水について、予備実験で定めた条件に従って不連続点曲線を求めたものである。二次処理水の不連続点の位置はCl/N重量比で約10、同様に急速ろ過水では9付近であった。不連続点におけるNH<sub>3</sub>-N除去率はどちらも98%以上であった。従って、急速ろ過で二次処理水の浮遊物を除去することによって、不連続点までに必要な塩素添加量(Cl/N重量比)を減少させることが可能であった。

(NO<sub>2</sub>+NO<sub>3</sub>)-Nは二次処理水の場合、不連続点をこえると約1mg/l生成した。しかし、急速ろ過水の場合にはほとんど変化がなかった。

また、二次処理水や急速ろ過水に塩素を添加すると、不連続点前では下水の色(褐色)が薄くなった。散乱光式濁度計の場合には色の影響をうけるといわれており、色度の低下が不連続点前の濁度の低下となつてあらわれたと考えられる。不連続点以上に塩素を添加した場合には、濁度が再び高くなっている。これは褐色の色度の上昇によるものである。この色度成分は1.2μのミリポエフィルタでろ過することで除去された。水中の鉄及びマンガン濃度が高い場合には遊離塩素と反応して色度が高くなるといわれており、下水の種類によっては不連続点塩素処理によって色度が高くなることもあろう。

#### 4.1.4 PHの影響

図-7、図-8は不連続点塩素処理におけるPHの影響を調べたものである。塩素添加後のPHは6~10に設定した。塩素添加量はCl/N重量比で、二次処理水10、急速ろ過水9である。

PH6に設定した場合には、二次処理水と急速ろ過水の両者ともに残留塩素が高い値を示している。NH<sub>3</sub>-N

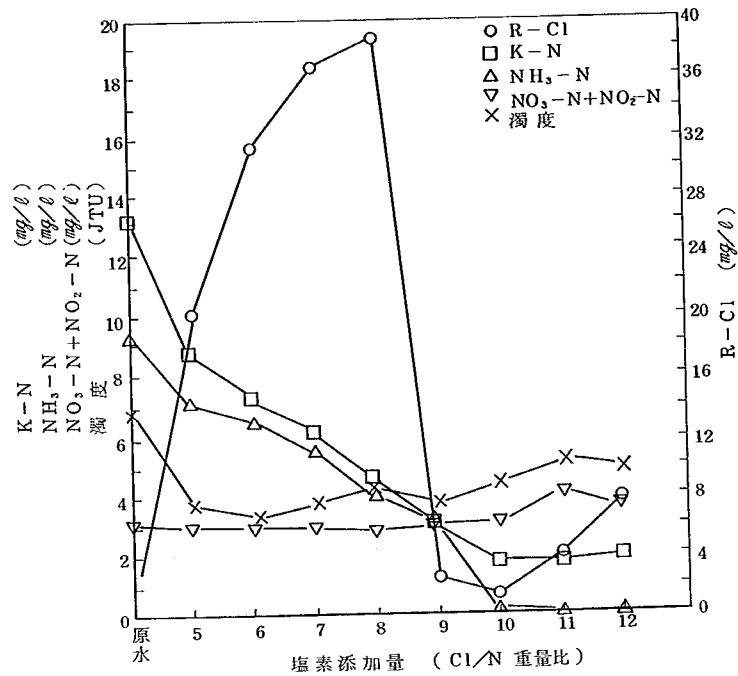


図-5 二次処理水の不連続点曲線

塩素源：塩素水、水温 9.5℃、PH 6.9 ~ 7.1

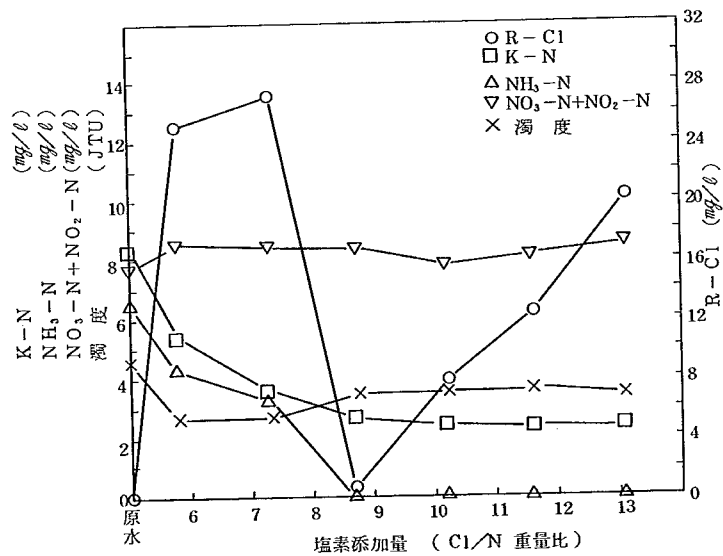


図-6 急速ろ過水の不連続点曲線

塩素源：塩素水、水温 14.7℃、PH 6.9 ~ 7.0

はPH7～9の場合とほとんど同じであるが、K-Nはより高い値であった。インドフェノール青法は原理的に $\text{NH}_3\text{-N}$ とモノクロアミン( $\text{NH}_2\text{Cl}$ )が測定されるが、ジクロアミン( $\text{NHCl}_2$ )は測定できない。PH7～9におけるK-Nと $\text{NH}_3\text{-N}$ の差に比べて、PH6ではその差が大きいことから、ジクロアミンがかなりの割合で存在していることを示している。従って、PH6で不連続点に達するためにはCl/N重量比で10あるいは9以上の塩素を添加する必要がある。

PH7～9においては、二次処理水Cl/N=8の残留塩素を例外として残留塩素、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、K-NがPH6や10の場合に比べて小さい値を示していることから不連続付近の条件に設定されており、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率は二次処理水93.4%、急速濾過水96.6%である。

PH10では二次処理水についてみるとPH7～9に比べて $\text{NH}_3\text{-N}$ とK-Nが高い値を示しており、除去率としては劣っている。急速濾過水の場合にも、二次処理水ほど顕著ではないが同様の傾向が認められる。従って、PH10ではCl/N=10あるいは9で塩素を添加しても不連続点前の状態にあるといえよう。

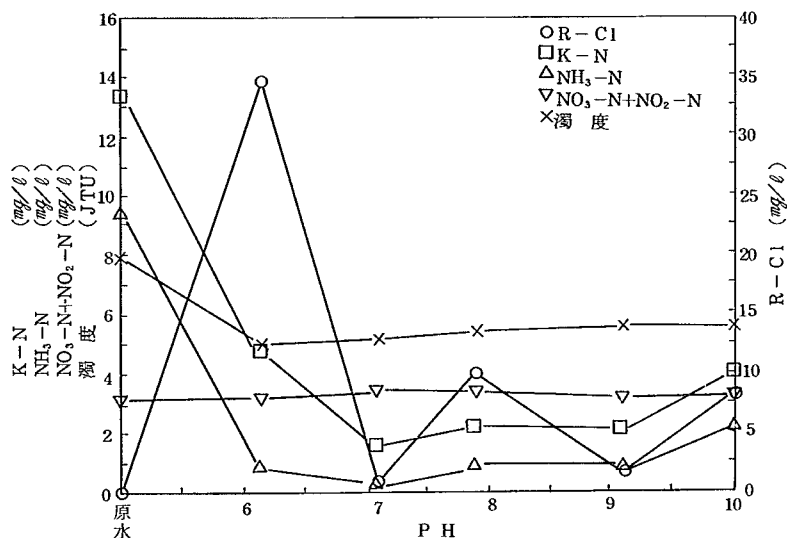


図-7 PHの影響(二次処理水)

塩素源: 塩素水, 水温7.8～9.5℃, 原水PH7.1,

塩素添加量: Cl/N=10

( $\text{NO}_2\text{-N}+\text{NO}_3\text{-N}$ )の生成量はPHによらずほとんど一定であった。また、濁度はPHとともに高くなる傾向を示している。

以上の結果から、不連続点塩素処理ではPHを7～9に設定すれば最も少ない塩素添加量で $\text{NH}_3\text{-N}$ を除去できるといえよう。

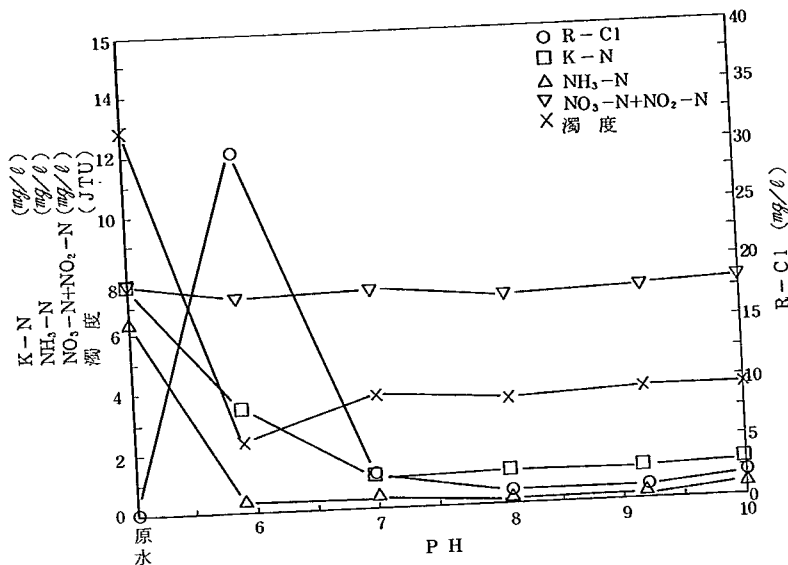


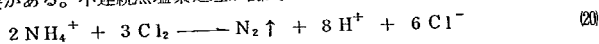
図-8 PHの影響(急速汚過水)

塩素源：塩素水、水温12.3℃、原水PH7.0

塩素添加量：Cl/N=9

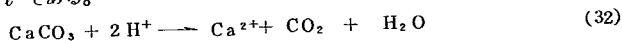
#### 4.1.5 PH調整

塩素源として塩素水を用いる場合にはPHが低下するので、PHを中性付近に保つためにアルカリ剤を添加する必要がある。不連続点塩素処理が図式

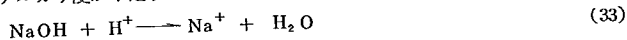


で進むと仮定した場合にはアンモニウムイオン2Mに対して8Mの水素イオンが生成することになる。

下水には緩衝能があり、図-9は滴定曲線の1例を示したものである。この時のMアルカリ度は55mg・CaCO<sub>3</sub>/ℓである。



水素イオン2Mを中和するには1Mの炭酸カルシウムが必要である(32式)。例えば、アンモニア性窒素1mM(14mg/ℓ)が図式に従って窒素ガスに酸化されるとすれば、4mM(4mg/ℓ)の水素イオンが生成する。4mMの水素イオンを中和するためには、炭酸カルシウム(CaCO<sub>3</sub>)が2mM(200mg/ℓ)必要になる。下水のMアルカリ度が55mg・CaCO<sub>3</sub>/ℓとすれば、PHを中性付近に保つためには145mg・CaCO<sub>3</sub>/ℓのアルカリ度が不足する。この不足分を水酸化ナトリウムで補うとすれば、116mg必要になる。



下水の不連続点塩素処理において、PH調整に必要な水酸化ナトリウムの量は塩素添加量や下水の緩衝能によって変動する。下水のアンモニア性窒素濃度14mg/ℓ、塩素添加量Cl/N=10(重量比)、下水のMアルカリ度50mg・CaCO<sub>3</sub>/ℓという仮定から、PHを中性付近に保つのに必要な水酸化ナトリウムの量を(20),(32),(33)式から算出すると、157.6mg/ℓである。この量はほぼ塩素の添加量(140mg)に相当するものである。また、PH調整を水酸化カルシウムで行なうとすれば、146.0mg/ℓとなり、この量はほぼ塩素の添加量に相当するものである。

146.0mg/ℓの水酸化カルシウム溶液は3.94×10<sup>-3</sup>Nに相当する濃度であり、これをPHに換算すると

11.6になる。 $10.5 \leq \text{PH} \leq 11.5$ で石灰凝集沈殿処理した上澄水の全リン、および溶解性全リン濃度は、全試料のそれぞれ43%及び68%が $0.4 \text{ mg} \cdot \text{P} / \ell$ 以下になった、という報告<sup>1)</sup>がある。このことは、下水にあらかじめ石灰を添加して凝集沈殿を行なってリンを除去した後、PHの低下及びアンモニア性窒素の除去のために不連続点塩素処理を実施すれば、PH調整に必要なアルカリ剤の大幅な節約が可能になるといえる。

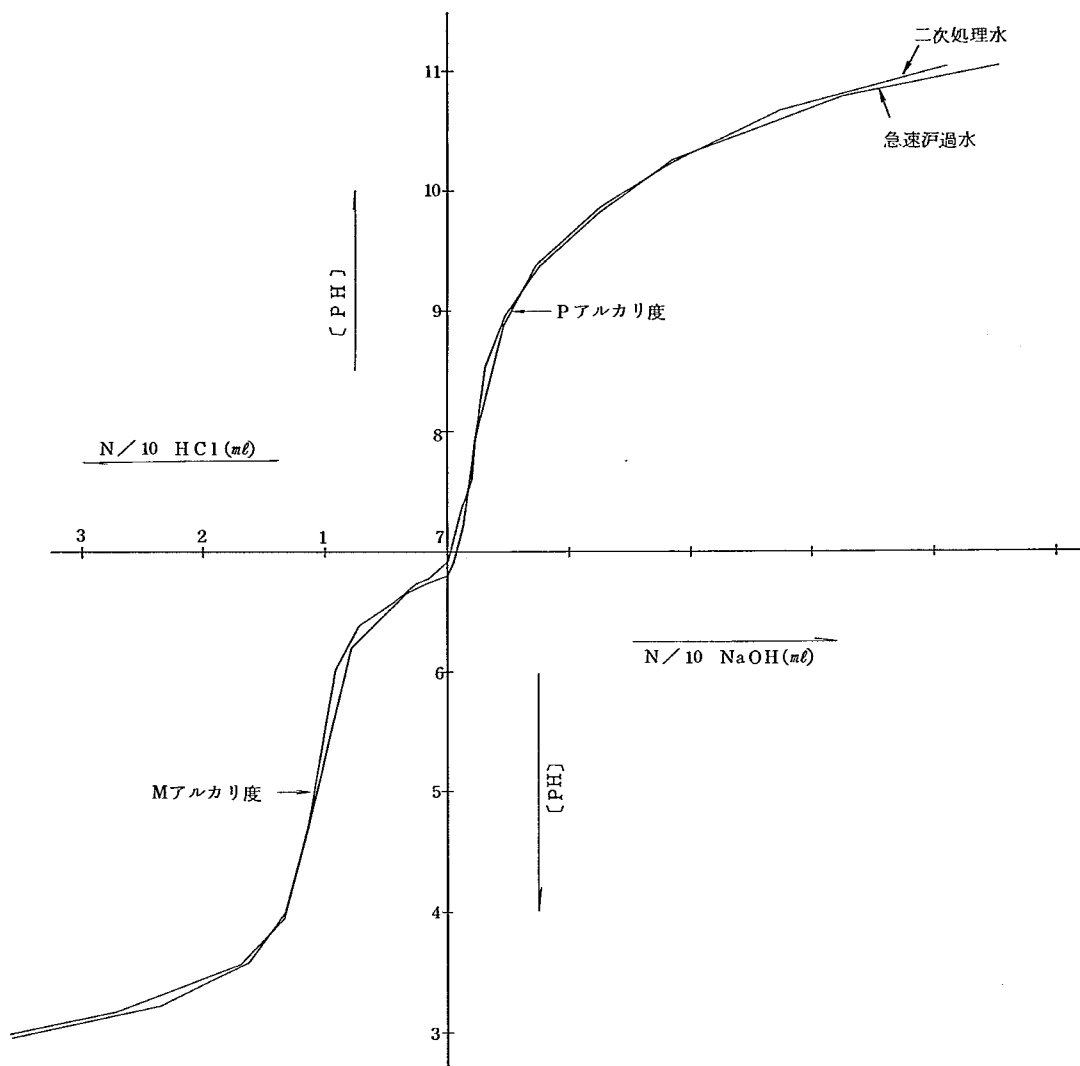


図-9 下水処理水のPH滴定曲線

#### 4.1.6 水温の影響

不連続点塩素処理はアンモニアと塩素の化学反応にもついた処理方法である。このため、水温が低い場合には反応速度が低下することも考えられる。図-10は水温を2℃に設定して、不連続点塩素処理を行ない、R-ClとNH<sub>3</sub>-Nなどの経時変化を示したものである。この結果、塩素注入5分と60分で各分析値にほとんど差が認められないことから、反応は5分以内に完了していると考えられる。通常の場合には、アンモニアは1分以内に酸化されるといわれている。4) 従って、不連続点塩素処理に及ぼす水温の影響は小さいといえよう。

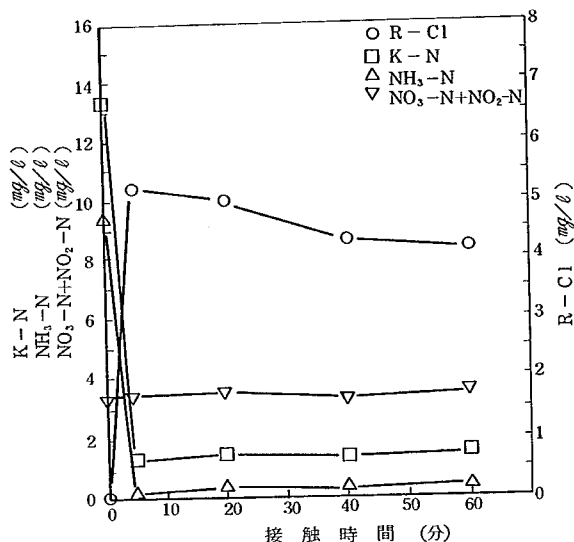
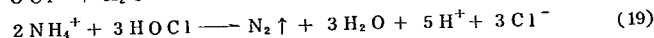
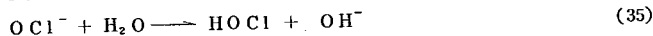
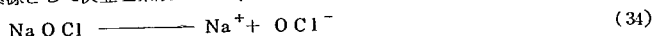


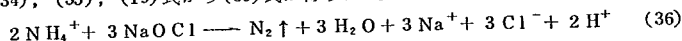
図-10 低温時の不連続点塩素処理の反応時間  
試料：二次処理水、水温2℃、PH 7.05～7.1  
Cl/N=10(重量比)、塩素源：塩素水

#### 4.2 次亜塩素酸ソーダによる不連続点塩素処理

塩素源として次亜塩素酸ソーダ(NaOCl)を使用すると、アンモニア性窒素との反応は次のように考えられる。



(34), (35), (19)式から(36)式が得られる。



アンモニア性窒素2Mと次亜塩素酸ソーダ3Mが反応すると、水素イオンが2M生成することから、PHの低下が予想される。しかし、例えばアンモニア性窒素1mM(14mg/l)が(36)式に従って窒素ガスに酸化されるとすれば、1mMの水素イオンが生成する。この水素イオンを中和するには、(32)式から0.5mM(50mg·CaCO<sub>3</sub>/l)の炭酸カルシウムが必要である。この値は下水のMアルカリ度と同程度であることから、(36)式から生成する水素イオンはほとんど中和される。

従って、塩素源として次亜塩素酸ソーダを用いる場合には、下水に緩衝能あることと、次亜塩素ソーダ溶液自体

が強アルカリ性であることなどから、PHを中性に保つための調整はほとんど必要ないと考えられる。

#### 4.2.1 実験方法

試料は緩衝蒸留水、急速汚過した二次処理水（以下、急速汚過水）、急速汚過一活性炭処理した二次処理水（以下、活性炭処理水）であり、これらを原水として不連続点塩素処理を行なった。緩衝蒸留水は、脱イオン蒸留水に塩化アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{Cl}$ ）と炭酸水素ナトリウム（ $\text{NaHCO}_3$ ）を溶解したものである。炭酸水素ナトリウムの添加量は下水の緩衝能に対応させるため  $100\text{mg}/\ell$  とした。また、急速汚過は下向流の砂汚過を行なったものである。活性炭処理はCalgon Filtrasorb 300 を充填した筒に、接触時間を  $5 \sim 20$  分に設定して不連続点塩素処理水を通水した。

不連続点塩素処理は原水を所定のPHに調整した後、次亜塩素酸ソーダを添加して攪拌を行なった。次亜塩素酸ソーダは市販の試薬を有効塩素量として  $5.000\text{mg} \cdot \text{Cl}/\ell$  程度に希釈ものを用いた。希釈液のPHは約11.5であった。実験は室温で行なった。

表-7は分析項目と分析方法を示したものである。

表-7 分析項目と分析方法

| 分 析 項 目                             | 分 析 方 法                             |
|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 残 留 塩 素<br>( $\text{R}-\text{Cl}$ ) | AT型残留塩素計又は<br>Standard Methods DPD法 |
| アンモニア性窒素 ( $\text{NH}_3-\text{N}$ ) | JIS K 0102 インドフェノール青法               |
| ( $\text{NO}_2 + \text{NO}_3$ ) - N | テクニコンⅡ型                             |
| PH                                  | PH計                                 |
| COD <sub>Mn</sub>                   | JIS K 0102                          |

#### 4.2.2 不連続点曲線

図-11は二次処理水の不連続点曲線を示したものである。不連続点は残留塩素（ $\text{R}-\text{Cl}$ ）が極少になり、 $\text{NH}_3-\text{N}$ もなくなっている。 $\text{Cl}/\text{N} = 10$ （重量比）のところである。PHは不連続点である  $\text{Cl}/\text{N} = 10$  において、若干低下しているが、変動巾は非常に小さい。また、( $\text{NO}_2 + \text{NO}_3$ ) - Nは不連続点以上の塩素添加によって生成量の増大がみられる。塩素源として塩素水を用いた場合（図-5）と比較すると、塩素添加後のPHが中性付近であれば両者の間に不連続点の位置及び  $\text{NH}_3-\text{N}$  除去率にはほとんど差は認められない。

#### 4.2.3 $\text{Cl}/\text{N}$ と $\text{NH}_3-\text{N}$ 除去率の関係 -水質の影響-

不連続点塩素処理では、一般的に原水の水質によって不連続点の位置が変わるといわれている。(36)式より化学量論的な不連続点の位置は  $\text{Cl}/\text{N} = 7.6$ （重量比）であるが、副反応としてトリクロロミン（(15)式）や硝酸（(21)式）が生成するので、不連続点の位置は塩素添加量の増加する方向にずれる。また、下水中の有機物や還元性物質に塩素が消費されるため、不連続点までに必要な塩素添加量はさらに増加する。一般的には下水の処理工程が進むのに伴って、アンモニア以外の塩素消費物質が減少するので、不連続点の位置は  $\text{Cl}/\text{N}$  重量比 7.6 に近づく。

図-12は各種の下水を用いて不連続点塩素処理を行ない、アンモニア性窒素の除去率を示したものである。試料は緩衝蒸留水、二次処理水、急速汚過水、活性炭処理水であり、表-8はその水質を示したものである。

図-12より、不連続点塩素処理による  $\text{NH}_3-\text{N}$  除去率と  $\text{Cl}/\text{N}$  との間には次式の関係で非常に高い相関がある。aは  $0.2901 \sim 0.3441$ 、bは  $1.66 \sim 2.14$  である。

$$\ell_n R = a \cdot \text{Cl}/\text{N} + b \quad (37)$$

R ;  $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率,  $\text{Cl}/\text{N}$ ; 塩素添加量 (重量比), a, b ; 定数  
 この式から求めた不連続点の位置は二次処理水, 急速汚過水, 活性炭処理水でそれぞれ  $\text{Cl}/\text{N} = 8.51, 8.36,$

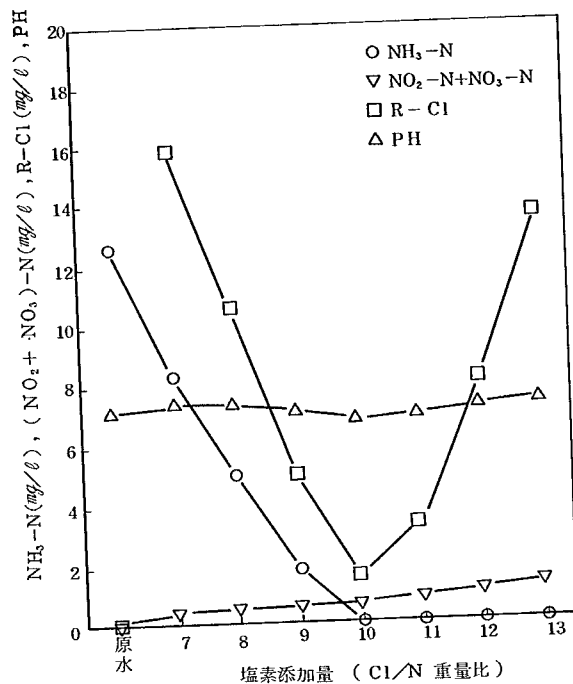


図-11 二次処理水の不連続点曲線  
 PH 7, 反応時間 30 分, 次亜塩素酸ソーダ

8.56であった。表-7から二次処理水, 急速汚過水, 活性炭処理水と処理が進むにつれて, CODはそれぞれ 13.9, 11.3, 3.12  $\text{mg}/\ell$  に減少しているにもかかわらず, 不連続点までに必要な塩素量が減少しなかったのは次の理由が考えられる。原水の  $\text{NH}_3\text{-N}$  が 2.20 ~ 2.24  $\text{mg}/\ell$  であり, 非常に高濃度であったので, 有機物などに消費される塩素量の影響が相対的に小さくなり, 化学量論値  $\text{Cl}/\text{N} = 7.6$  (重量比) に近づいたためであろうと考えられる。

また, 不連続点塩素処理による有機物の除去率は表-8から, CODで17.6~18.7%にすぎない。従って, この処理法では有機物の除去がほとんど期待できないといえる。

表-8 各種下水の水質

|        | $\text{NH}_3\text{-N}$<br>( $\text{mg}/\ell$ ) | COD ( $\text{mg}/\ell$ ) |          |         |
|--------|------------------------------------------------|--------------------------|----------|---------|
|        |                                                | 原水                       | 不連続点塩素処理 | 除去率 (%) |
| 緩衝蒸留水  | 2.5                                            | —                        | —        | —       |
| 二次処理水  | 2.20                                           | 13.9                     | 11.3     | 18.7    |
| 急速汚過水  | 2.22                                           | 11.3                     | 9.28     | 17.9    |
| 活性炭処理水 | 2.24                                           | 3.12                     | 2.57     | 17.6    |

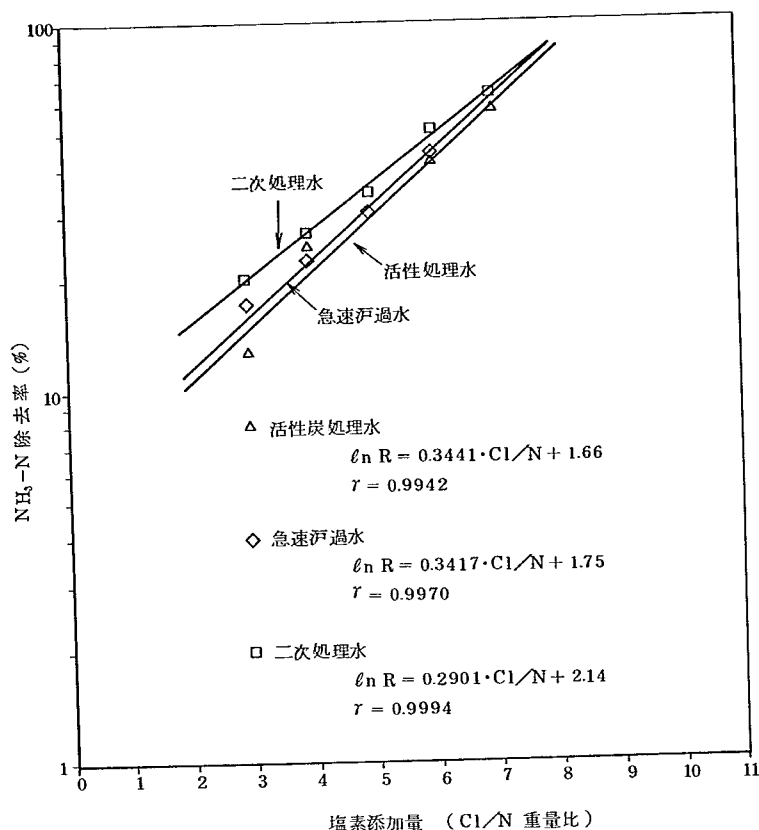


図-12 NH<sub>3</sub>-Nの除去率

PH 7, 反応時間 30 分

#### 4.2.4 nt. NH<sub>3</sub>-N除去率 - PH及び水質の影響 -

不連続点塩素処理では不連続点まで塩素を添加することによって、ほぼ100% NH<sub>3</sub>-Nを除去することができる(図-5, 図-6, 図-11)。しかし、これはNH<sub>3</sub>-Nの形態が変化したためにみられる見かけ上の現象ともいえる。というのはNH<sub>3</sub>-Nと塩素の反応によって不連続点以後ではNH<sub>3</sub>-Nの形態で存在せず、NHCl<sub>2</sub>, NCl<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>に変化した部分もあるため、厳密にいうならば、NH<sub>3</sub>-Nが窒素ガスに変化したものだけがNH<sub>3</sub>-N除去に相当するものである。水中に残存するNHCl<sub>2</sub>, NCl<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>は除去されたのではなく、NH<sub>3</sub>-Nの形態が単に変わっただけであると考えの方が適当である。ここでは水中のNH<sub>3</sub>-Nが窒素ガスに変化した割合を真のNH<sub>3</sub>-N除去率と考え、これを“nt. NH<sub>3</sub>-N除去率”という。

算出は次の式で行なう。

$$\text{nt. NH}_3\text{-N除去率} = \frac{[ \text{INH}_3 - \text{N} ] - \{ [ \text{RNH}_3 - \text{N} ] + [ \text{P}(\text{NO}_2 + \text{NO}_3) - \text{N} ] + [ \text{PNHCl}_2 - \text{N} ] + [ \text{PNCI}_3 - \text{N} ] \}}{[ \text{INH}_3 - \text{N} ]} \times 100$$

[ ]内は化合物濃度

I NH<sub>3</sub>-N ; 原水中に存在しているNH<sub>3</sub>-N濃度

R NH<sub>3</sub>-N ; 塩素添加後水中に残存するNH<sub>3</sub>-N濃度

(38)

$P(NO_2 + NO_3) - N$ ; 塩素添加によって生成した  $(NO_2 + NO_3) - N$  濃度

$PNHCl_2 - N$ ; 塩素添加によって生成した  $NHCl_2 - N$  濃度

$$NHCl_2 - N = NHCl_2 \times 0.099$$

$PNCI_3 - N$ ; 塩素添加によって生成した  $NCI_3 - N$  濃度

$$NCI_3 - N = NCI_3 \times 0.066$$

尚、(38)式の中に  $NH_2Cl - N$  が入っていないのは、アンモニア性窒素の分析をインドフェノール青法で行なっており、この方法が原理的にモノクロアミン ( $NH_2Cl$ ) まで含めて定量するからである。

図-13は緩衝蒸留水、二次処理水、急速河過水、活性炭処理水をPH4, 7, 10に調整した後、不連続点塩素処理を行ない  $nt.NH_3 - N$  除去率を示したものである。不連続点の位置は同図において最高の  $nt.NH_3 - N$  除去率を示しているところである。不連続点における  $nt.NH_3 - N$  除去率は水質的な差は顕著に認められないが、PHによってその除去率は明らかに異なる。不連続点における  $nt.NH_3 - N$  除去率は4試料の平均として、PH4では89.3%, PH7では93.9%, PH10では97.1%であった。従って、 $nt.NH_3 - N$  に関する限り、原水のPHを10付近に設定して不連続点塩素処理を行なうのが有利であるといえよう。

PH4に設定した場合不連続点における  $nt.NH_3 - N$  除去率が低かったのは  $RNH_3 - N$  と  $P(NO_2 + NO_3) - N$  がそれぞれ  $0.55mg/\ell$  と  $1.36mg/\ell$  検出されており、PH7及びPH10の場合に比較して高い値であったためである。PH7における  $RNH_3 - N$  と  $P(NO_2 + NO_3) - N$  はそれぞれ  $0.04mg/\ell$  と  $0.68mg/\ell$  であった。同様に、PH10では  $0.01mg/\ell$  と  $0.38mg/\ell$  であった。 $P(NO_2 + NO_3) - N$  はPHが高い程小さくなっており、この結果はPressleyらの結果と逆であった。 $NHCl_2 - N$  は  $0.07 \sim 0.13$ ,  $NCI_3 - N$  は  $0.03 \sim 0.09$  であり、PHによる差は明確でなかった。

また、PH4と7に設定した場合には不連続点をこえて次亜塩素酸ソーダを添加すると、 $nt.NH_3 - N$  除去率は明らかに低下していくことが認められる。PH7の場合には主として  $NO_3 - N$  の生成量が増大するため  $nt.NH_3 - N$  除去率が低下するものであり、 $NCI_3 - N$  は塩素添加量が多くなるにつれて生成量も増加するが、それによる影響は小さい。PH4では不連続点をこえて塩素を添加すると、 $NO_3 - N$  と  $NCI_3 - N$  の生成量が増大するためである。PH10の場合にも  $NO_3 - N$  の増加による若干  $nt.NH_3 - N$  除去率の低下が認められるが、その低下はPH4及び7の場合と比較すると小さい。

PH10に設定した場合には  $nt.NH_3 - N$  除去率が最も高く、さらに不連続点をこえて塩素を添加しても除去率がほとんど低下しないことから、 $nt.NH_3 - N$  除去率だけで判断すれば、不連続点塩素処理の設定条件としてはPH10が適当である。

#### 4.2.5 PHと残留塩素の形態

図14は緩衝蒸留水をPH4, 7, 10に設定して次亜塩素酸ソーダを添加した時に検出される残留塩素の形態を示したものである。

PH4では、 $Cl/N$  重量比9付近に不連続点がある。しかし、不連続点においても、 $NH_3 - N$  が残存している。また、不連続点以上になると、トリクロアミンの生成量が急激に増大している。不連続点以降の遊離残留塩素は、塩素添加量に比べて検出値は小さい ( $Cl/N$  が1大きくなると理論上は  $25mg \cdot Cl/\ell$  遊離残留塩素が増加するはずである)。このことから硝酸及びトリクロアミンの生成に塩素が消費されていることは明らかである。 $Cl/N$  重量比5における残留塩素の形態はモノクロアミンとジクロアミンがそれぞれ約  $35mg/\ell$  であり、合計約  $70mg/\ell$  であった。この値は塩素添加量  $125mg/\ell$  ( $Cl/N = 5$ ,  $NH_3 - N = 25mg/\ell$ ) に比べて小さいものである。従って、両者の差分である  $55mg/\ell$  の塩素は  $NH_3 - N$  が  $N_2$  に酸化されるのに消費されたと考えられる。

PH7では  $Cl/N$  重量比8.5付近に不連続点があり、不連続点で  $NH_3 - N$  はほぼ完全に除去されている。不連続点以上に塩素を添加すると、トリクロアミンの生成量が増加するが、その量はPH4の場合と比較すると小さい。また、不連続点以後に検出された遊離残留塩素の量に比べて低く、このことは塩素が硝酸の生成に消費さ

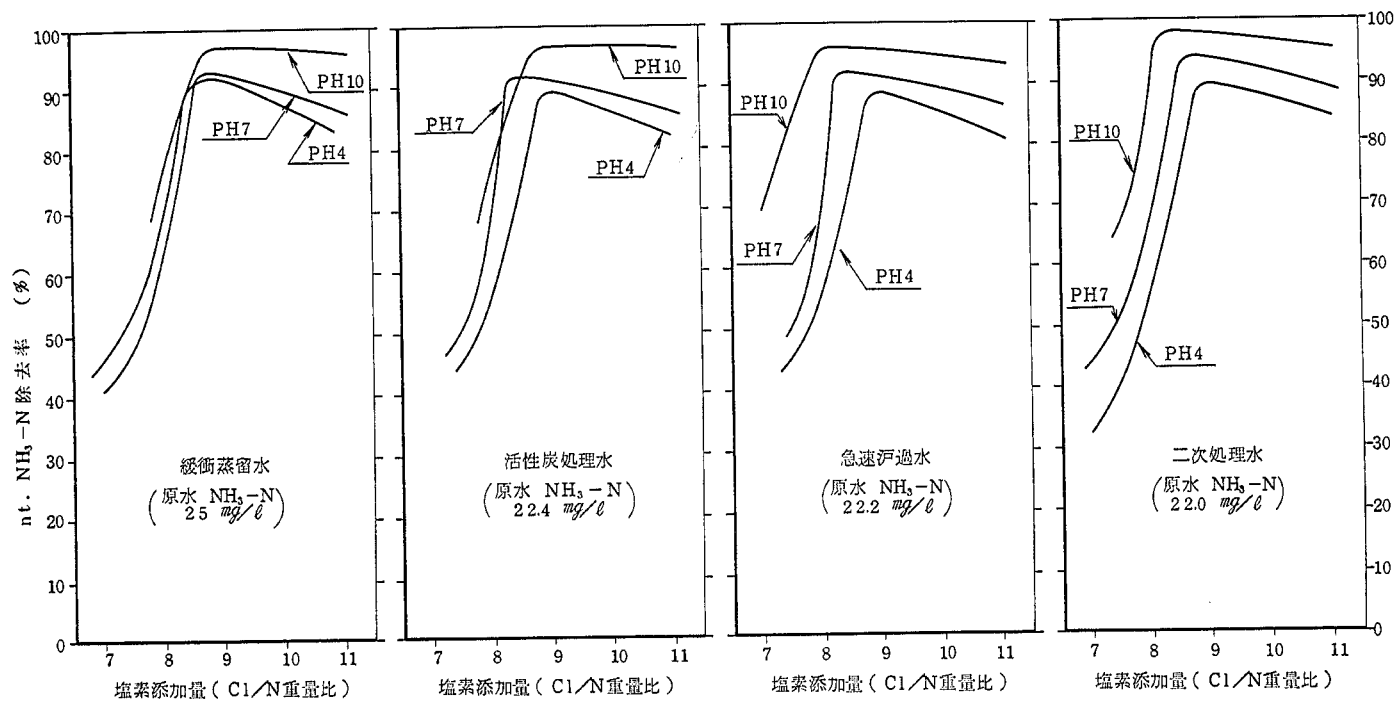


図-13  $\text{NH}_3\text{-N}$  除去率

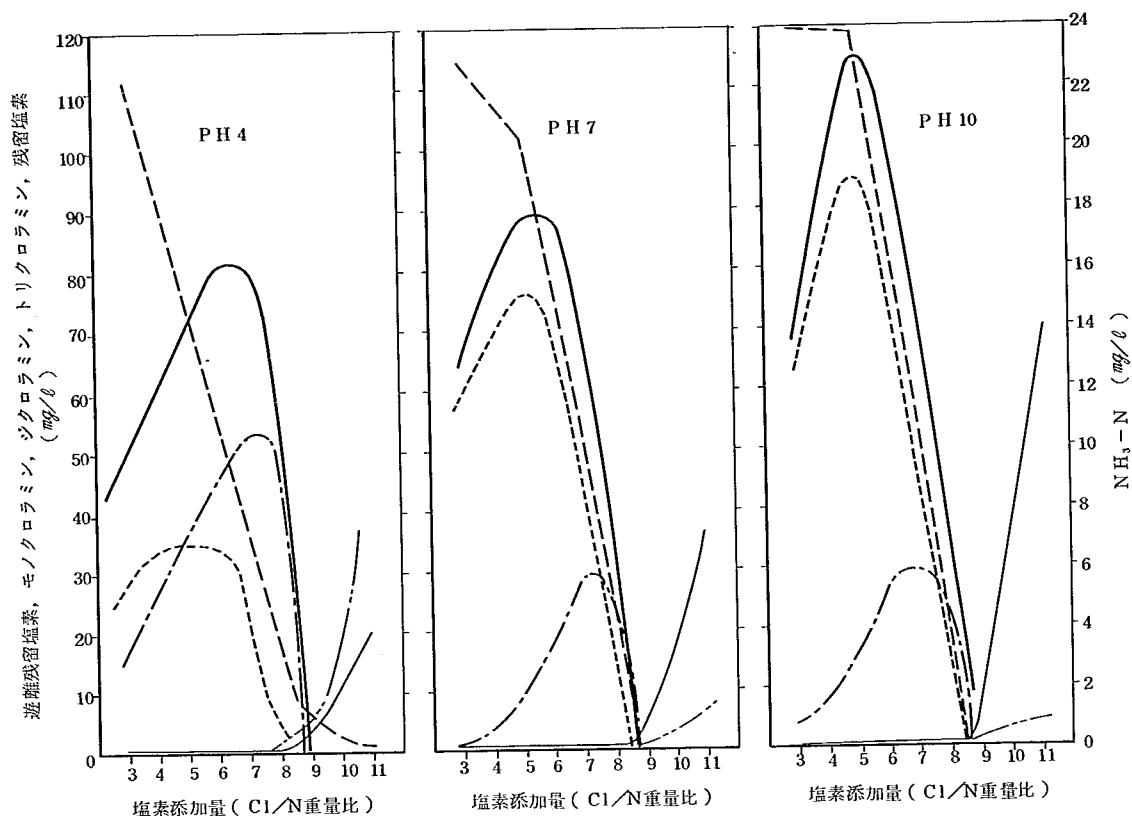


図-14 PHと残留塩素の形態  
(緩衝蒸留水  $\text{NH}_3\text{-N} = 2.5 \text{ mg/l}$ )

—— 遊離残留塩素    - - - - ジクロラミン    ——— 全残留塩素  
 - · - · - · モノクロラミン    - · - · トリクロラミン    - - -  $\text{NH}_3\text{-N}$

れていることを裏づけるものである。PH 7において、 $\text{NH}_3\text{-N}$ は $\text{Cl}/\text{N} = 5$ 以前にあまり除去されず、 $\text{Cl}/\text{N} 5$ 以後急激に除去されていることがPH 4の場合と異なる。

PH 10では $\text{Cl}/\text{N} = 3 \sim 5$ 及び $9 \sim 11$ にかけてはほぼ $2.5 \text{ mg/l}$ ずつ増加している。このことは添加した塩素が硝酸やトリクロラミンの生成にほとんど消費されないことを示しており、 $\text{nt. NH}_3\text{-N}$ 除去率がPH 4及び7に比べて高率である結果と一致するものである。また、 $\text{Cl}/\text{N} 5$ までは $\text{NH}_3\text{-N}$ がほとんど減少せず、それ以後急激に減少しているのはPH 7の場合と同様の傾向を示している。

#### 4.2.6 反応時間 - PHの影響 -

図-15, 16は反応時間に対するPHの影響を示したものである。実験は緩衝蒸留水( $\text{NH}_3\text{-N} = 20 \text{ mg/l}$ )をPH 4, 7, 10に設定して、所定量の次亜塩素酸ソーダを添加し、 $\text{NH}_3\text{-N}$ の濃度変化をテクニコンオートアナライザーⅡ型を用いて連続的に追跡したものである。

図-15から、PH 4及び7では次亜塩素酸ソーダ添加から約5分で $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度が安定している。これに対してPH 10の場合には100分を経過した後も $\text{NH}_3\text{-N}$ と塩素の反応は平衡に達していない。

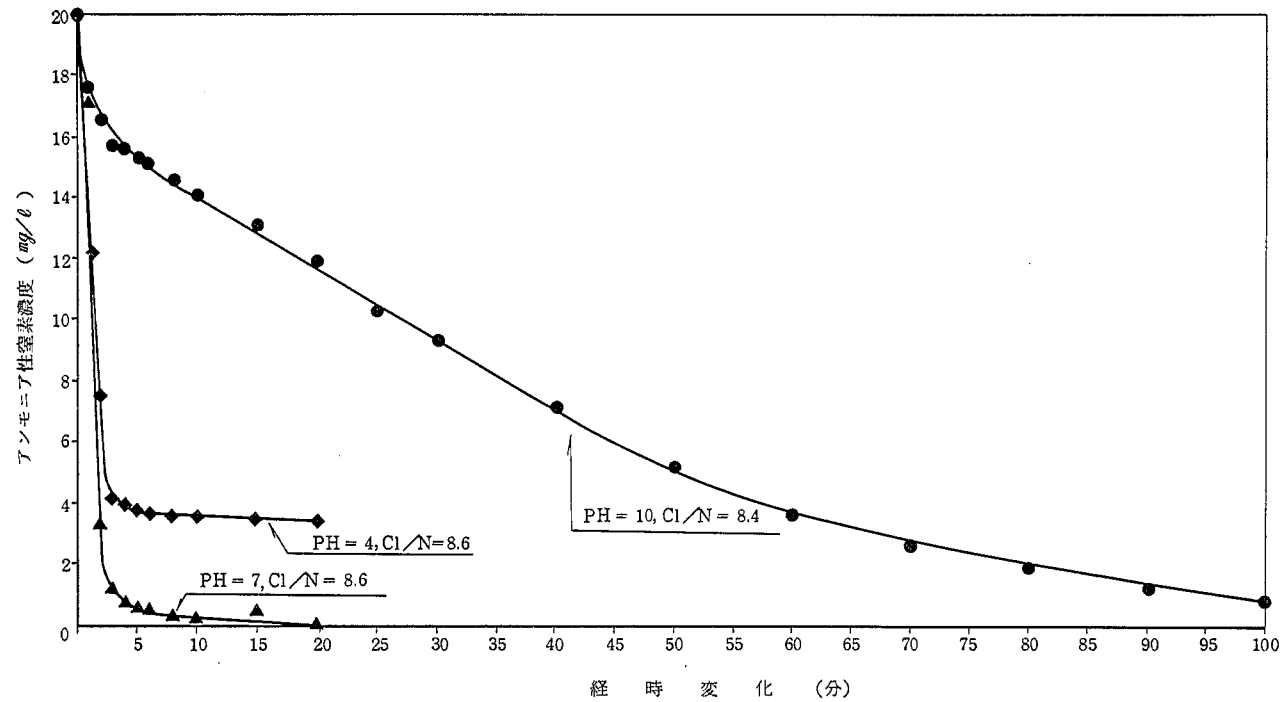


図 - 15 アンモニア酸化速度に対する P H の影響  
(緩衝蒸留水)

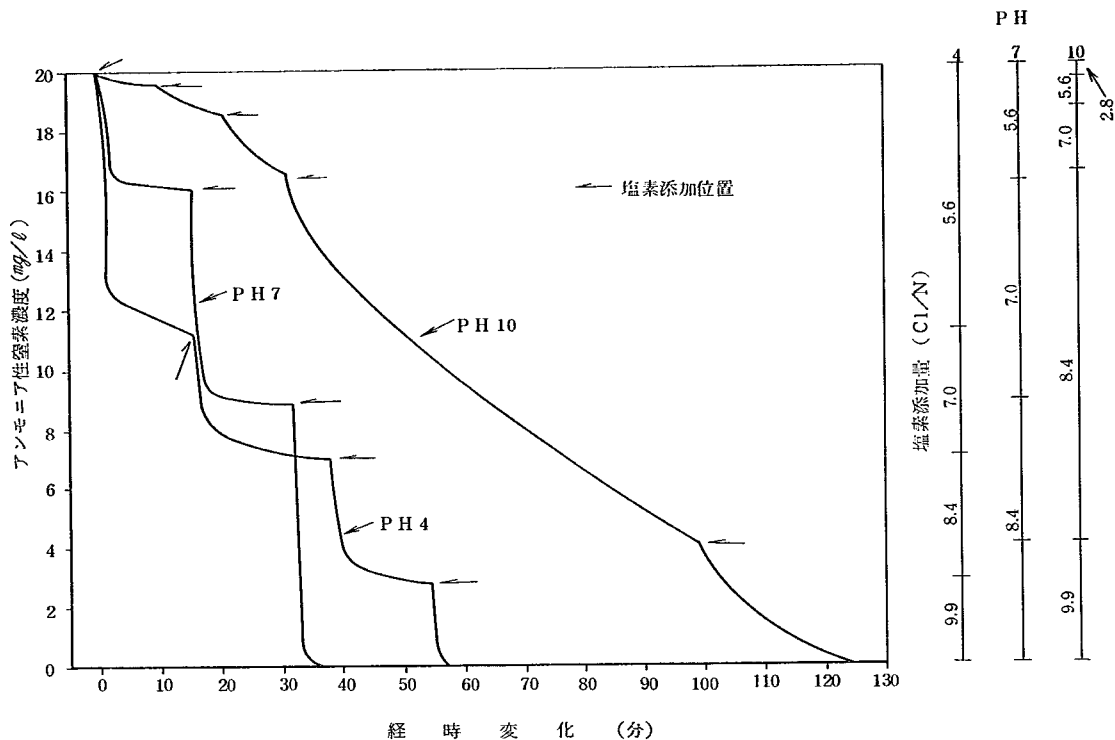
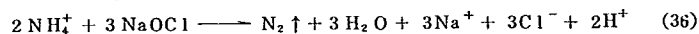
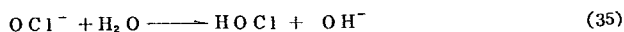
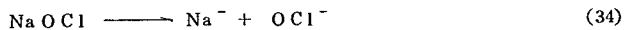


図-16 アンモニア酸化速度に対するPHの影響  
(緩衝蒸留水)

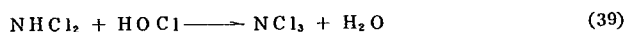
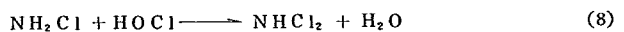
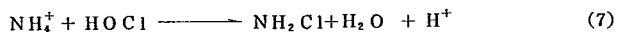
図16では次亜塩素酸ソーダを逐次添加した場合の反応速度を示している。PH4の場合には反応時間は短かいけれどもNH<sub>3</sub>-N除去率を100%にするにはPH7に比べて多量の塩素が必要になることを示している。PH10では、十分な反応時間があれば、Cl/N8.4でもNH<sub>3</sub>-N除去率は100%になるものと考えられるが(図-15参照)、反応時間を短くしようとするならば、PH7に比べて多量の塩素が必要になる。PH7では平衡に達するまでの反応時間がPH10の場合に比べて短かく、NH<sub>3</sub>-N除去率が100%に達するのに必要な次亜塩素酸ソーダはCl/N=8.4であり、PHが4の場合に比べて小さい。以上のことから、短い反応時間と少ない塩素添加量でNH<sub>3</sub>-Nを除去するにはPHを中性付近に設定するのがよい。

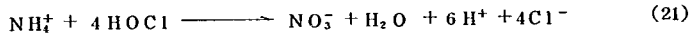
#### 4.2.7 塩素のマスバランス

塩素とアンモニアの反応機構については完全に明らかにされていない。しかし、その最終生成物を明らかにする意味から、塩素のマスバランスを示したのが図-17である。その反応は以下の式を仮定した。

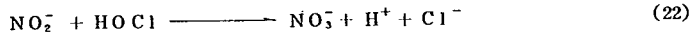


Cl/N重量比=7.6





$\text{Cl}/\text{N}$ 重量比 = 20.3



$\text{Cl}/\text{N}$ 重量比 = 5.1

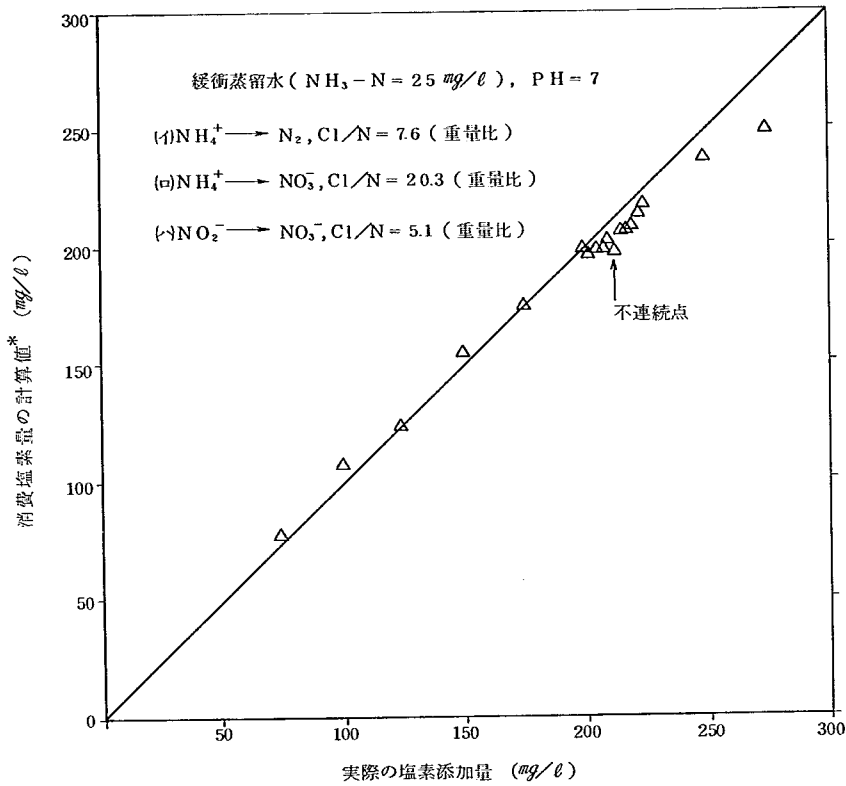


図-17 塩素のマスバランス

$$* \text{計算値} = \{ X \times 7.6 + Y \times 20.3 + Z \times 5.1 + \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2 + \text{NCl}_3 + \text{HOCl} \}$$

X: (1)の反応に伴う  $\text{NH}_3\text{-N}$  減少量

Y: (2)の反応に伴う  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  の生成量

Z: (3)の反応に伴う  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  の減少量

塩素の消費された量を以下の計算式によって算出した。

消費塩素量の計算値

$$= \{ X \times 7.6 + Y \times 20.3 + Z \times 5.1 + \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NHCl}_2 + \text{NCl}_3 + \text{HOCl} \} \quad (40)$$

X: (36)式による  $\text{NH}_3\text{-N}$  減少量

Y: (21)式による  $\text{NO}_3^-$  生成量

Z: (22)式による  $\text{NO}_2^-\text{-N}$  の減少量

$\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ ,  $\text{NCl}_3$ ,  $\text{HOCl}$  の値は実測値

図-17から明らかなように、不連続点までに消費された塩素量の計算値と実際の塩素添加量はほぼ1:1の

対応を示していることから、アンモニアと塩素の最終生成物は $N_2$ 、 $NO_3^-$ 、 $NH_2Cl$ 、 $NHCl_2$ 、 $NCl_3$ などである。

また、不連続点をこえた塩素添加量の場合には計算値と実際の添加量の間に差が認められる。1つの原因として考えられることは、不連続点以後に残留する次亜塩素酸( $HOCl$ )が空气中に揮散したり、分解していくためであろうと推定される。



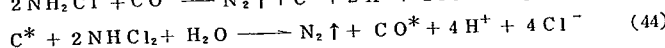
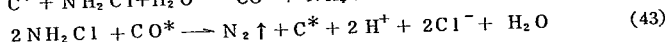
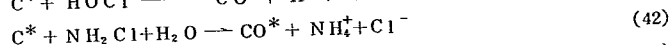
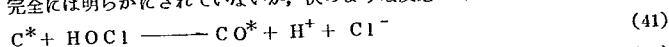
### 4.3 活性炭による残留塩素の除去

#### 4.3.1 活性炭と残留塩素の反応

不連続点塩素処理では不連続点において残留塩素が極小値となるが、ゼロにはならない。また、不連続点前では結合型残留塩素、不連続点後では遊離残留塩素が存在する。残留塩素が放流水中に存在すると、放流先の魚類などに毒性を示すため、不連続点塩素処理では残留塩素を除去する過程が必要である。残留塩素の除去方法には亜硫酸ソーダなどの還元剤を用いる場合と活性炭を用いる場合が考えられる。亜硫酸ソーダを用いる場合には、次のような欠点がある。

- 1) 亜硫酸ソーダの添加量は常に残留塩素に対して当量分になるような添加量が必要である。というのは亜硫酸ソーダが不足した場合には放流先で残留塩素が水中に残存することになり、過剰に添加した場合には放流先で溶存酸素を消費するおそれがあるためである。
- 2) 亜硫酸ソーダを加えることで、放流水中の塩分濃度が高くなる。

このため、一般的には活性炭による残留塩素の除去がおこなわれている。活性炭と残留塩素の反応機構について、完全には明らかにされていないが、次のような反応が考えられている。7), 8), 9), 10)



$C^*$  ; 活性炭

$CO^*$  ; 酸化された活性炭

遊離残留塩素は活性炭を酸化して水素イオンと塩素イオンを生成する(反応式(41))。活性炭とモノクロロミンの反応には式(42)と(43)が考えられており、反応の初期においてはモノクロロミンがアンモニウムイオンに還元されるだけである(式(42))が、一定の馴致期間を経た後には窒素ガスまで酸化される(式(43))。活性炭とジクロロミンは式(44)の反応によって窒素ガスに酸化される。ここで $CO^*$ は一種の触媒的な作用をしていると考えられている。式(43)、(44)の反応がおこる場合には結果としてPHの低下をもたらす。

#### 4.3.2 実験方法

反応式(43)、(44)がおこるとすれば、不連続点塩素処理で制御系が完全でないために処理水中にモノクロロミンやジクロロミンが処理水中に残留した場合にも窒素ガスに変えることができ、結果として $NH_3-N$ 除去率の向上につながる。このため、図-18のような実験装置を組み、不連続点塩素処理水(BPC処理水)を活性炭に接触させた場合の反応を確かめることを試みた。不連続点塩素処理とそれに続く活性炭処理(以下、BPC活性炭処理と略)の条件を以下に述べる。

不連続点塩素処理の条件

原水 ; 緩衝蒸留水,  $NH_3-N$  2.5 mg/ℓ

塩素源 ; 次亜塩素酸ソーダ

塩素添加量( $Cl/N$ 重量比) ; 5, 6, 7, 8

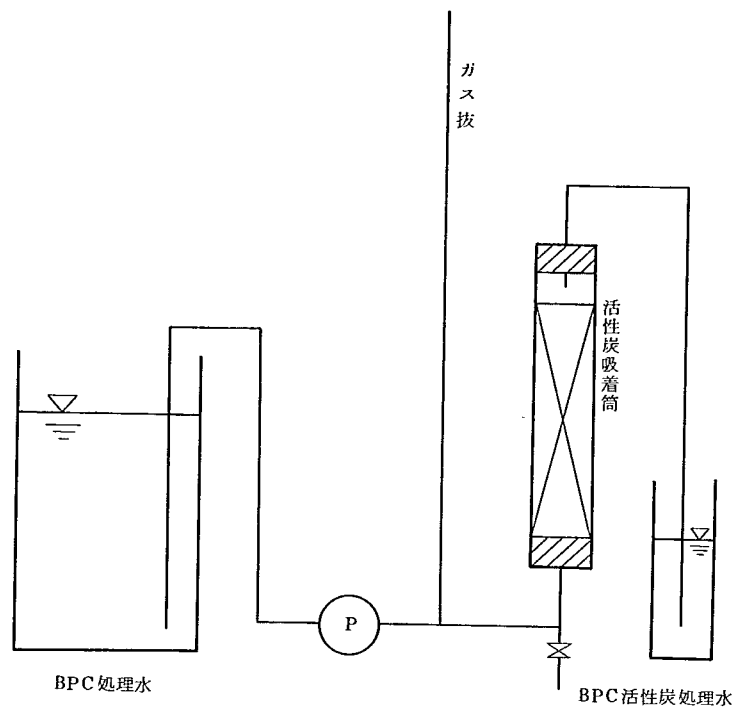
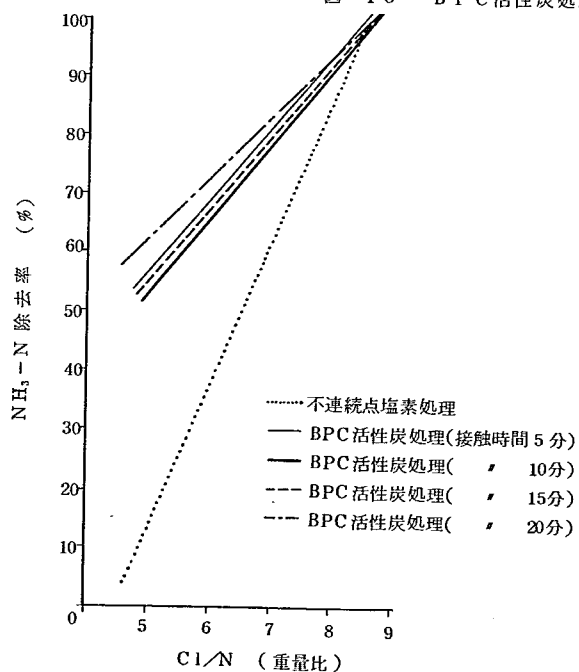


図-18 BPC 活性炭処理実験装置



不連続点塩素処理の条件

原 水；緩衝蒸留水， $\text{NH}_3\text{-N}$  25mg/l  
塩素源；次亜塩素酸ソーダ，  
PH 6.80 ~ 9.64

活性炭処理の条件

活性炭の種類；馴致活性炭  
(白鷺 8×30 メッシュ)

上向流式

通水時間；6 時間，PH 6.63 ~ 7.55

図-19 馴致活性炭による  $\text{NH}_3\text{-N}$  除去 - 接触時間の影響 -

#### BPC活性炭処理の条件

活性炭の種類；新活性炭（タケダX-7000）又は馴致活性炭\*（白炭8×30メッシュ）

上向流式

空筒ベースの接触時間；5分，10分，15分，20分

\* 馴致活性炭とは反応式(43)，(44)のようにモノクロアミンやジクロアミンを窒素ガスに酸化する能力のある活性炭（京都パイロットプラントで連続使用したもの）

#### 4.3.3 馴致活性炭によるNH<sub>3</sub>-Nの除去 - 接触時間の影響 -

図-19は不連続点塩素処理とBPC活性炭処理によるNH<sub>3</sub>-N除去率を示したものである。不連続点塩素処理においては，NH<sub>3</sub>-N除去率Rと塩素添加量C1/Nの間に次の関係がある。

$$\lg R = 0.6490 \cdot C1/N - 0.5210 \quad r = 0.9549 \quad (45)$$

不連続点のC1/N = 7.9

BPC活性炭処理の場合，接触時間5分から15分まではNH<sub>3</sub>-N除去率にはほとんど差が認められないが，接触時間20分になるとC1/Nの小さい方でやや高い除去率になる。このことから式(43)，(44)の反応を期待するならば接触時間は20分程度必要である。BPC活性炭処理ではNH<sub>3</sub>-N除去率Rと塩素添加量C1/Nの間に以下の関係がある。

$$R = 12.519 \cdot C1/N - 7.996 \quad r = 0.9955 \quad (46)$$

不連続点のC1/N = 8.6

C1/Nを5，6，7，8として不連続点塩素処理をした場合のNH<sub>3</sub>-N除去率はそれぞれ12.0，39.3，64.2，88.3%であった。同様に，BPC活性炭処理の場合には接触時間5分～20分までの平均でそれぞれ53.2，69.2，79.6，91.5%であった。このように，BPC処理水を馴致活性炭に接触させると，特にC1/Nの小さい方でNH<sub>3</sub>-N除去率は向上する。従って，パイロット実験などにおいて常に不連続点を保った状態で運転ができない場合においても，馴致活性炭の作用によってある程度以上のNH<sub>3</sub>-N除去率を保つことができることを示している。

#### 4.3.4 馴致活性炭によるNH<sub>3</sub>-Nの除去 - PHの影響 -

不連続点塩素処理では，PHによって結合型残留塩素（NH<sub>2</sub>Cl，NHCl<sub>2</sub>）の組成が異なる。PHが中性からアルカリ性側ではNH<sub>2</sub>Clが主成分となり，酸性側ではNHCl<sub>2</sub>が主成分となる。反応式(43)と(44)のうちどちらかが主反応とすれば，不連続点塩素処理水のPHを調整してどちらか一方を主成分にすることでNH<sub>3</sub>-N除去率を高めることが可能になると考えられる。そこでPH10，7，3付近になるように不連続点塩素処理を行ない，馴致活性炭によるNH<sub>3</sub>-N除去効果を調べた。その結果を表-9，10に示す。

表-9 中性とアルカリ性の比較 ( ) 内除去率

|       | 処理条件                 | NH <sub>3</sub> -N<br>(mg/l) | NHCl <sub>2</sub> -N<br>(mg/l) | NCl <sub>3</sub> -N<br>(mg/l) | T-N*<br>(mg/l) | PH             |
|-------|----------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------|----------------|
| 原水    | 緩衝蒸留水                | 25                           | -                              | -                             | 25             | -              |
| 中性    | 不連続点塩素処理             | C1/N = 7<br>88.8<br>(64.5)   | 2.30                           | 0.04                          | 11.2<br>(55.2) | 7.13<br>~ 7.25 |
|       | BPC活性炭処理<br>接触時間 20分 | 馴致活性炭<br>4.09<br>(83.6)      | 0.04                           | 0                             | 4.13<br>(83.5) | 6.99<br>~ 7.17 |
| アルカリ性 | 不連続点塩素処理             | C1/N = 7<br>8.93<br>(64.3)   | 3.78                           | 0.10                          | 12.8<br>(48.9) | 10.6<br>~ 11.2 |
|       | BPC活性炭処理<br>接触時間 20分 | 馴致活性炭<br>9.03<br>(63.9)      | 0.04                           | 0                             | 9.07<br>(63.7) | 6.92<br>~ 6.97 |

\* T-N = NH<sub>3</sub>-N + NHCl<sub>2</sub>-N + NCl<sub>3</sub>-N

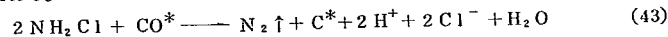
表-10 中性と酸性の比較

( ) 内除去率

|               |           | 処理条件              | NH <sub>3</sub> -N<br>(mg/ℓ) | NHCl <sub>2</sub> -N<br>(mg/ℓ) | HCl <sub>3</sub> -N<br>(mg/ℓ) | T-N*<br>(mg/ℓ) | P H           |
|---------------|-----------|-------------------|------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------|---------------|
| 原 水           |           | 緩衝蒸留水             | 25                           | —                              | —                             | 25             | —             |
| 中<br>性        | 不連続点塩素処理  | C1/N = 7          | 9.42<br>(62.3)               | 2.03                           | 0.01                          | 11.5<br>(54.2) | 7.23<br>~7.31 |
|               | BPC 活性炭処理 | 馴致活性炭<br>接触時間 10分 | 6.25<br>(75)                 | 0.77                           | 0                             | 7.02<br>(71.9) | 7.17<br>~7.25 |
| アル<br>カリ<br>性 | 不連続点塩素処理  | C1/N = 7          | 13.1<br>(47.6)               | 0.33                           | 3.38                          | 16.8<br>(32.8) | 2.59<br>~2.65 |
|               | BPC 活性炭処理 | 馴致活性炭<br>接触時間 10分 | 12.9<br>(48.4)               | 0.01                           | 0                             | 12.9<br>(48.4) | 6.32<br>~6.59 |

$$* T-N = NH_3-N + NHCl_2-N + NCl_3-N$$

中性条件の不連続点塩素処理によるT-N除去率は54.2~55.2%であるが、BPC活性炭処理では71.9~83.5%に向上している。BPC活性炭処理におけるT-N除去率の差は接触時間が10分では短かすぎて馴致活性炭と結合型残留塩素が十分反応しなかったものと考えられる。反応式(43)及び(44)によってNH<sub>2</sub>ClとNHCl<sub>2</sub>に変わるとすればPHの低下が考えられる<sup>1)</sup>が、実際には低下しなかった。これは原水にNaHCO<sub>3</sub>を0.1g添加してあるので、緩衝能が十分にあったためと考えられる。接触時間20分の場合を例にとると次のようである。

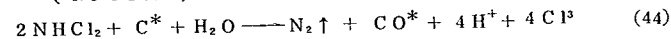


NH<sub>2</sub>Cl-N減少量 [H<sup>+</sup>]生成量

$$4.77mg/\ell$$

$$(0.341mM)$$

$$0.341mM$$



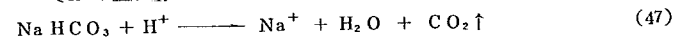
NHCl<sub>2</sub>-N減少量 [H<sup>+</sup>]生成量

$$2.30mg/\ell$$

$$(0.164mM)$$

$$0.328mM$$

$$[H^+]生成量の合計 \quad 0.341 + 0.328 = 0.669mM$$



$$0.1g$$

$$(1.19mM) (1.19mM)$$

反応式(43)及び(44)で生成する[H<sup>+</sup>]は0.669mMであるが、NaHCO<sub>3</sub>による緩衝能力は1.19mMまでであるため、PHの低下をもたらさなかったといえる。

アルカリ性条件における不連続点塩素処理とBPC活性炭処理のT-N除去率はそれぞれ38.8と63.6%にすぎない。この時、PHは10.6~11.2であったものが、6.92~6.97に低下している。このPHの低下は[OH<sup>-</sup>]が0.40~1.58mM減少したことに相当するものである。BPC活性炭処理によるT-N減少量3.73mg・N/ℓが2NHCl<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>↑の反応でPHの低下をもたらしたと仮定すると、[H<sup>+</sup>]の生成量は0.54mMになる。同様に2NHCl<sub>2</sub> → N<sub>2</sub>↑の反応によるとすれば0.32mMになる。従って、(43)式による[H<sup>+</sup>]生成量は[OH<sup>-</sup>]減少量に比較して小さいことから、アルカリ性条件では(44)式が主反応であろうと考えられるが、中性条件に比較するとBPC活性炭処理によるNH<sub>3</sub>-N除去率は約20%劣っている。

酸性条件における不連続点塩素処理とBPC活性炭処理のT-N除去率はそれぞれ32.8%と48.4%にすぎなかった。この時PHは2.59~2.65であったものが、6.32~6.59に上昇した。不連続点塩素処理水中に

はモノクロラミン( $\text{NH}_2\text{Cl}$ )とジクロラミン( $\text{NHCl}_2$ )がほとんど存在せず、トリクロラミン( $\text{NCl}_3$ )が主成分であることから、BPC活性炭処理でT-N除去率が高くなったのは $2\text{NCl}_3 \rightarrow \text{N}_2 \uparrow$ の反応によることが推定される。PHの上昇分から $[\text{H}^+]$ の減少量を推定すると約2.4 mMに相当するが、このPHの変動がどうしておこったかは不明である。

#### 4.3.5 活性炭の馴致現象

活性炭がモノクロラミンやジクロラミンを窒素ガスに変える反応に関与することはAtkinsらに<sup>11)</sup>よって明らかにされており、活性炭がこのような能力をもつにはBPC処理水を活性炭に通水してから3~5日間の馴致期間が必要としている。

図20は新活性炭(タケダX-7000)と馴致活性炭(白鷺 $8 \times 30$ メッシュ)に連続で約170時間BPC処理水を通し、その時の $\text{NH}_3$ -N除去率を比較したものである。実験期間中の平均 $\text{NH}_3$ -N除去率は新活性炭の場合、BPC処理水が52.8%, BPC活性炭処理水が60.4%であった。同様に馴致活性炭の場合にはそれぞれ48.8%と77.2%であった。新活性炭ではBPC活性炭処理によって $\text{NH}_3$ -N除去率が7.6%しか向上せず、馴致活性炭がBPC活性炭処理で28.4%向上したのに比較すると両者の差は明白である。

$\text{Cl}/\text{N}=6$ で塩素を添加するとモノクロラミン( $\text{NH}_2\text{Cl}$ )が約 $5.6\text{mg}/\ell$ 、ジクロラミン( $\text{NHCl}_2$ )が約 $9\text{mg}/\ell$ 生成する。Bauerら<sup>8)</sup>によれば(43)式の反応がおこるには活性炭の馴致が必要であるが(44)式の反応は活性炭が馴致しないでもおこるとされていることから、新活性炭の場合には専ら(42)、(44)式の反応がおきていると考えられる。

新活性炭に馴致現象がみられなかった理由としては次のことが考えられる。

- 1) モノクロラミンを主成分とするBPC処理水を通水した時には活性炭が馴致するのに160時間以上必要である。
- 2) モノクロラミンを主成分とするBPC処理水では活性炭の馴致現象がおこらず、ジクロラミンあるいは遊離塩素を主成分とするBPC処理水を活性炭に接触させる必要がある。

#### 4.3.6 活性炭による残留塩素の除去

不連続点塩素処理では処理水中に存在する残留塩素を除去するために活性炭を使用する。残留塩素と活性炭の反応は不連続点前では式(42)、(43)であり、不連続点後では式(41)と考えられる。図-21は $\text{Cl}/\text{N}=5$ 、6、7、8で塩素添加をしたBPC処理水を馴致活性炭に接触させた時、BPC活性炭処理水中の残留塩素と活性炭接触時間の関係を示したものである。BPC処理水中の残留塩素をほぼ完全に除去するためには20分以上の接触時間が必要である。接触時間が15分以下の場合には残留塩素がBPC活性炭処理水中に残存するため、 $\text{NH}_3$ -N除去率の低下にもつながる。

#### 4.4 残留塩素測定方法の比較

残留塩素の名称及び形態は表-5にまとめてある。トリクロラミン( $\text{NCl}_3$ )は残留塩素ではない。

残留塩素の測定方法には種々あるが、ここではヨウ素法、AT型残留塩素計、DPD滴定法について検討した。ヨウ素法は下水試験方法に準拠して行ない、高濃度の残留塩素を測定するのに適する。AT型残留塩素計はI社製のものを用了。この方法は遊離残留塩素、モノクロラミン、ジクロラミンの分別定量が可能である。また、DPD滴定法はStandard Methodsに準拠して行ない、遊離残留塩素、モノクロラミン、トリクロラミンの分別定量が可能である。

実験は緩衝蒸留水、急速濾過水、二次処理水のPHを4.7, 10に調整した後、次亜塩素酸ソーダ $\text{Cl}/\text{N}$ 重量比7~11の範囲で添加し、それぞれの方法に従って残留塩素を測定した。

表11は3種の試料を測定して全残留塩素(遊離残留塩素と結合型残留塩素の和)の平均値を示したものである。PH7では3法がほぼ等しい値を示している。PH4及び10ではヨウ素法、AT法、DPD法の順に高い値であった。PH4の場合、DPD法の全残留塩素にトリクロラミンの値を和したものはAT法の値にはほぼ等しくなるこ

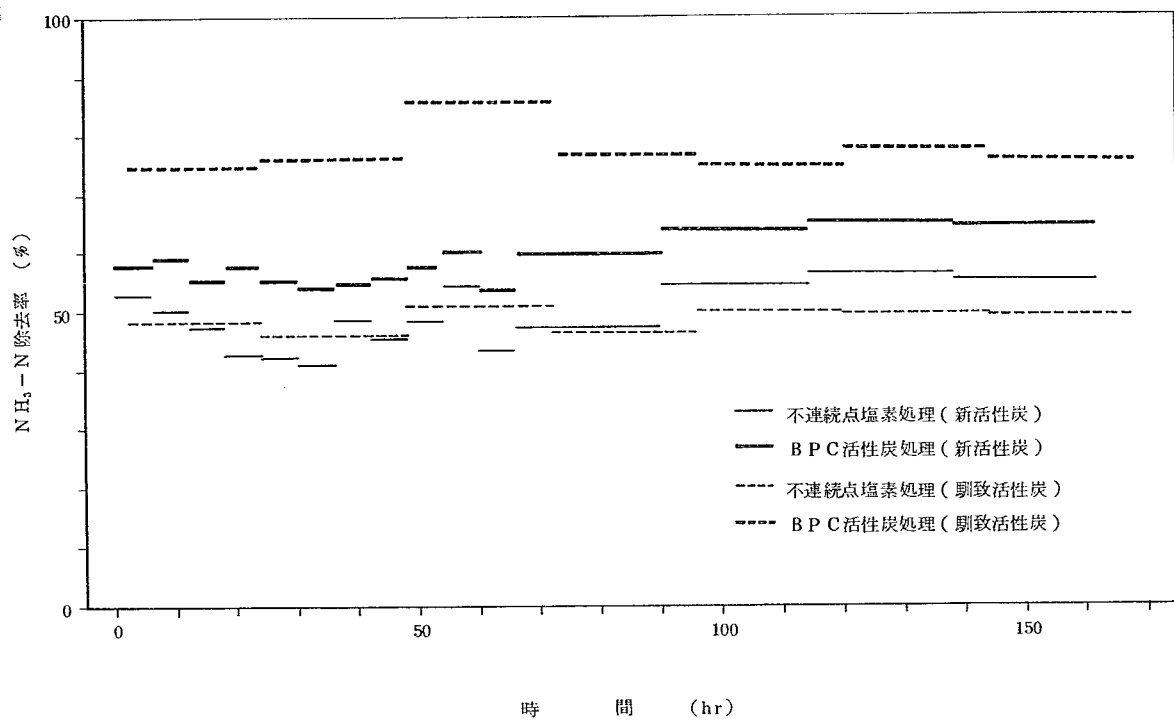


図-20 新活性炭と馴致活性炭によるNH<sub>3</sub>-N除去率の比較

不連続点塩素処理の条件

原 水；緩衝蒸留水，NH<sub>3</sub>-N 25 mg/ℓ

Cl<sub>2</sub>/N = 6

塩素源；次亜塩素酸ソーダ

B P C 活性炭処理の条件

上向流式

接触時間；10分

活性炭の種類；新活性炭（タケダX-7000）

馴致活性炭（白鷺 8×30 メッシュ）

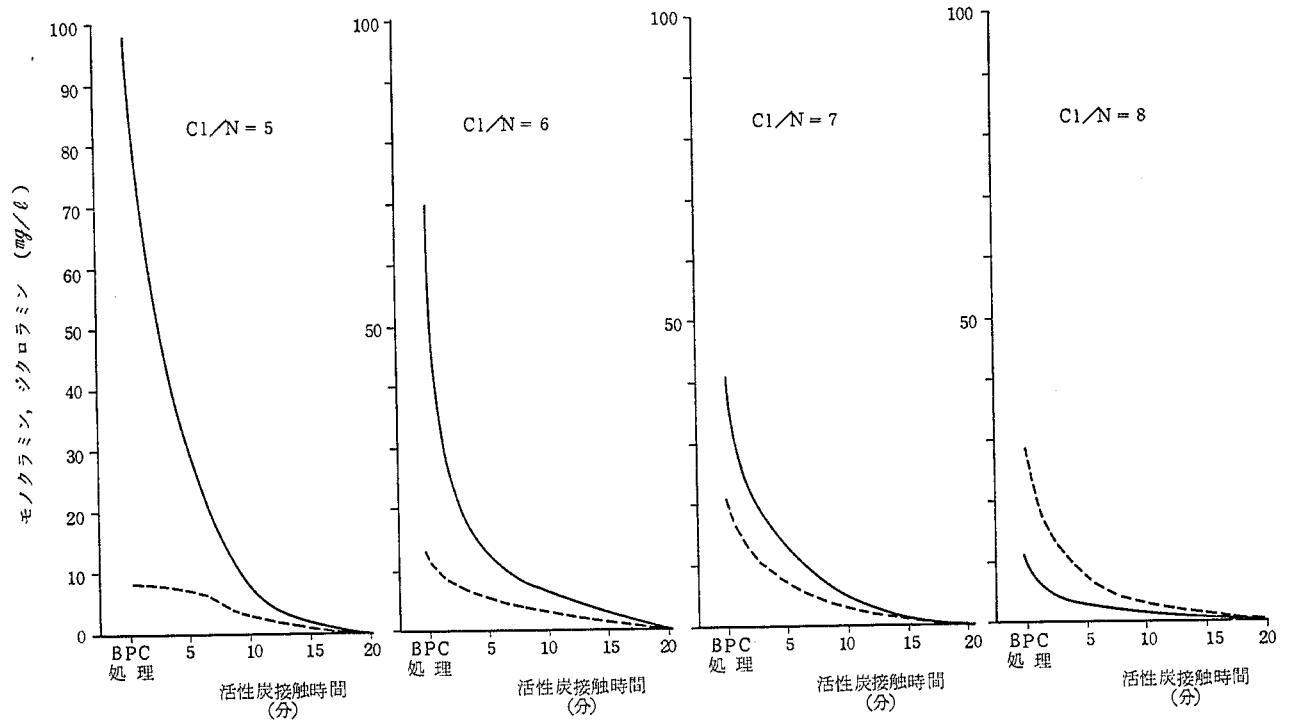


図-21 馴致活性炭の接触時間と残留塩素除去の関係

— モノクロラミン (mg/ℓ)  
 --- ジクロラミン (mg/ℓ)

とから、AT法の測定値にはトリクロロミンの値も含まれていることが考えられる。

図-22はPH7における全残留塩素(R-CI)について、ヨウ素法-DPD法及びAT法-DPD法の比較を行なったものである。これらの間には相関係数で0.9828~0.9898という高い相関があつた。

図-23はPH4,7,10におけるAT法とDPD法の間の遊離残留塩素の相関を示したものである。両者の間にはPHの影響がみられず、高い相関がある。

図-24及び25はPH4,7,10におけるAT法-DPD法のジクロロミンの相関を示したものである。

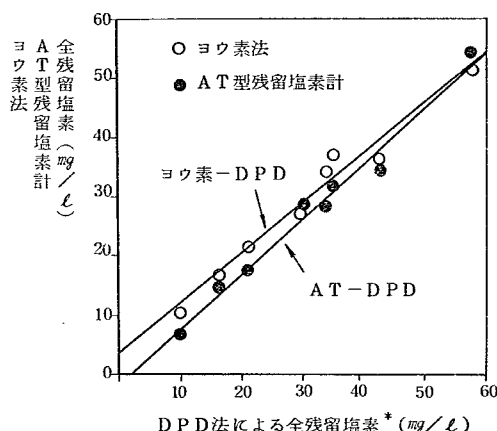
図-24に比べて25の方が明らかに相関係数が高いところから、AT法のジクロロミンの値にはトリクロロミンの一部が含まれることを示している。

表-11 全残留塩素の測定結果

単位  $\text{mg}/\ell$

|      | PH 4          | PH 7          | PH 10         |
|------|---------------|---------------|---------------|
| DPD法 | 30.7<br>(8.0) | 28.0<br>(2.7) | 28.6<br>(2.5) |
| ヨウ素法 | 43.9          | 29.5          | 36.7          |
| AT法  | 37.7          | 27.0          | 30.5          |

( )内はトリクロロミンの値



DPD法による全残留塩素\* ( $\text{mg}/\ell$ )  
図-22 残留塩素測定法の比較

ヨウ素法-DPD法

$$r = 0.9828 \quad y = 0.8488x + 3.383$$

AT法-DPD法

$$r = 0.9898 \quad y = 0.9444x - 2.101$$

\* トリクロロミンを含む

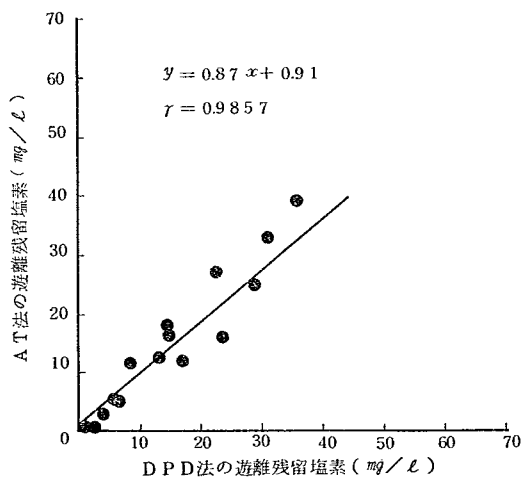


図-23 遊離残留塩素の比較

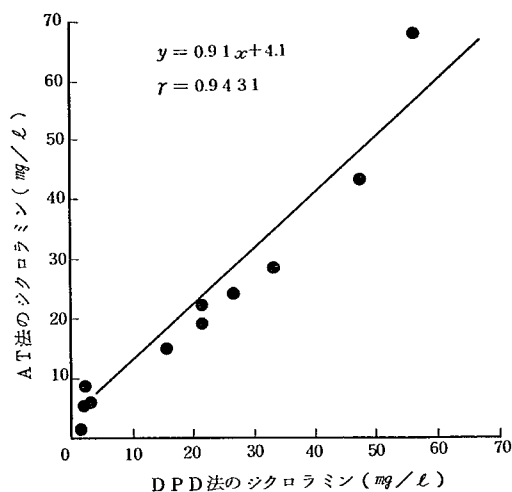


図-24 ジクロロアミンの比較

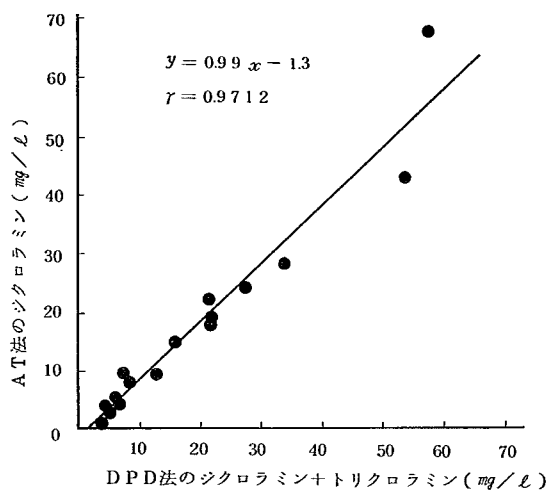


図-25 トリクロロアミンの影響

#### 4.5 BPC活性炭処理の最適条件

不連続点塩素処理で処理水中の残留塩素は除去することを前提にして、不連続点塩素処理—活性炭処理（BPC活性炭処理）の組み合わせにおける最適条件について以下に述べる。

BPC活性炭処理の最適条件とは最小の塩素添加量で最高の $\text{nt} \cdot \text{NH}_3\text{-N}$ 除去率が短時間に達成され、処理水中には残留塩素が検出されない条件といえよう。この処理を行なう原水の水質的な差を考慮しなければ、最適条件に最も影響する因子はPHである。PHは4.1.4, 4.2.4, 4.2.6, 4.3.4で述べたように $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率や反応時間に影響する。

例えば、図-26は緩衝蒸留水のPHを5～10に設定した後、次亜塩素酸ソーダ添加量を一定にして不連続点塩素処理した時、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、モノクロアミン、ジクロアミン、PHの値を示したものである。設定PH5, 6においては残留塩素の主成分がジクロアミンであり、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率はそれぞれ66.7%, 69.2%である。設定PH7, 8, 9ではモノクロアミンとジクロアミンが低濃度ではあるが検出されており、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率はそれぞれ76.9%, 75.6%, 79.5%である。設定PH10ではモノクロアミンだけが検出されており、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率は62.2%である。塩素添加後のPHは設定PHが5, 6の場合それぞれ6.2と6.5に上昇している。同様に設定PH8, 9の場合にはそれぞれ7.4と7.8に低下した。設定PH7と10では塩素添加後もPHの変化はほとんどなかった。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率からみると、不連続点塩素処理は原水のPHよりもむしろ塩素添加後のPHに影響されており、塩素添加量（ $\text{Cl}/\text{N}$ ）を固定した場合には塩素添加後のPHを7～8付近に設定した時最も高い $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率が得られることを示している。

また、塩素添加後のPHが7～8の範囲にあるとすれば、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率Rは塩素添加量（ $\text{Cl}/\text{N}$ ）を増大させるにつれて高率になり、不連続点においてはほぼ100%に達する。Rと $\text{Cl}/\text{N}$ の関係は $\ln R = a \cdot \text{Cl}/\text{N} + b$ であらわされる。ただし、 $\text{nt} \cdot \text{NH}_3\text{-N}$ 除去率でみると、不連続点までは除去率が上昇するが、不連続点以上に

塩素を添加すると逆に除去率は低下していく(4.2.4 参照)。

不連続点塩素処理において塩素とアンモニアの反応は酸性側及び中性付近で5分以内に平衡に達するが、アルカリ性側になると平衡に達するのにかなり長時間が必要になる(4.2.6 参照)。

不連続点塩素処理水を活性炭に接触させると式(41)～(44)の反応がおこる。式(43)、(44)の反応は馴致活性炭でおこるが、塩素添加量( $Cl/N$ )を固定してBPC処理水のPHを酸性、中性、アルカリ性の3条件に調整したものを馴致活性炭に通水すると $NH_3-N$ 除去率は中性条件のものが最も高くなる。この時、 $NH_3-N$ 除去率 $R$ を $Cl/N$ の関係は $R = a \cdot Cl/N + b$ であらわされる。

BPC処理水中の残留塩素を除去するには活性炭との接触時間を20分程度とる必要があり、この時残留塩素は $10^{-1} mg \cdot Cl/l$ オーダーになる。  
以上のことから、BPC活性炭処理によって $NH_3-N$ を除去する最適条件はBPC処理水のPHを常に中性付近に保つこと及び活性炭の接触時間を20分以上にすることである。PHを常に中性付近に保つことができれば、塩素添加量( $Cl/N$ )を変えても、 $NH_3-N$ 除去率は94%程度まで任意に設定することができる。

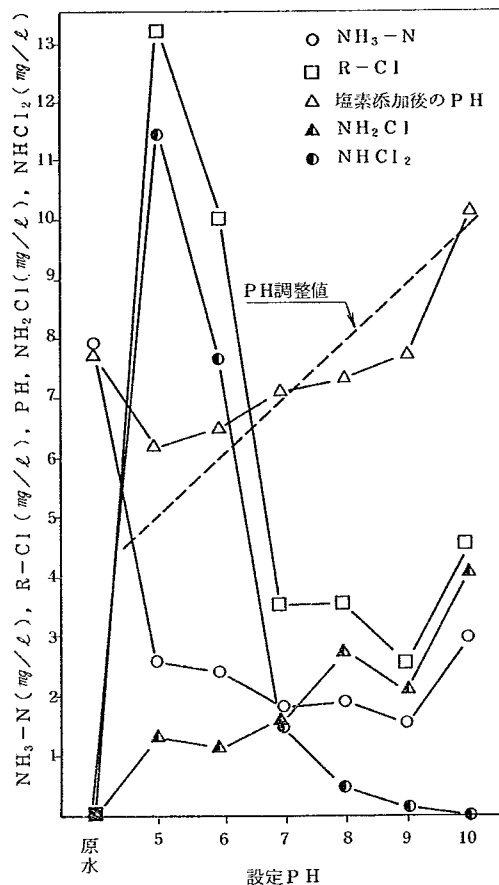


図-26 緩衝蒸留水の塩素注入処理とPH  
塩素添加量;  $Cl/N$ 重量比 8  
反応時間 ; 1時間

#### 4.6 不連続点塩素処理施設設計上の要件

不連続点塩素処理では多量の塩素を添加するが、その塩素源として考えられるものに塩素ガスと次亜塩素酸ソーダ溶液がある。塩素ガスは湿式塩素注入機などで塩素水にして注入するのが一般的である。ここでは塩素源として塩素水及び次亜塩素酸ソーダ溶液を用いる場合について、施設設計上の要件を表-12にまとめた。

表-12 不連続点塩素処理施設設計上の要件

|            |         | 塩素水を用いる場合                                                                                                                                                                                   | 次亜塩素酸ソーダ溶液を用いる場合                                                                                     |
|------------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 不連続点塩素処理施設 | 流入水量の測定 | 塩素添加量を制御するために必要                                                                                                                                                                             |                                                                                                      |
|            | P H 制御  | P Hが低下するため、アルカリ剤の添加によってP Hを中性に保つような制御が必要。                                                                                                                                                   | 下水に緩衝能があるためP Hはほとんど変動しないので不必要。                                                                       |
|            | 塩素添加量制御 | NH <sub>3</sub> -N 除去率の安定化、及び不連続点以上に塩素を添加しないようにするために必要                                                                                                                                      |                                                                                                      |
|            | 反応時間    | 5 分 以 上                                                                                                                                                                                     |                                                                                                      |
|            | そ の 他   | 塩素ガスから塩素注入機で塩素水をつくるためには多量の水が必要である。例えば、NH <sub>3</sub> -N濃度15mg/ℓ、Cl/N=10で不連続点になるとすれば、試料1m <sup>3</sup> 当り150gの割合で塩素を添加しなければならない。塩素水の濃度はせいぜい1000mg・Cl/ℓであるから、不連続点塩素処理流入水の水量に対して塩素水が15%必要になる。 | 市販の次亜塩素酸ソーダ溶液は約15%（W/V）であるから、試料1m <sup>3</sup> 当り150gの塩素を添加する場合には、流入水量に対して0.1%の次亜塩素酸ソーダ溶液を添加することになる。 |
| 活性炭処理施設    | 接 触 時 間 | 20 分 以 上                                                                                                                                                                                    |                                                                                                      |
|            | P H 制御  | 活性炭が馴致してNH <sub>2</sub> Cl→N <sub>2</sub> あるいはNHCl <sub>2</sub> →N <sub>2</sub> の反応がおきるとP Hは4付近まで低下するといわれている。 <sup>11)</sup><br>このため、活性炭処理水のP Hを中性付近にもどすためにアルカリ剤の添加が必要。                     | NH <sub>2</sub> Cl→N <sub>2</sub> 、NHCl <sub>2</sub> →N <sub>2</sub> の反応がおきても下水のP Hは低下しないので不必要。      |
|            | そ の 他   | 活性炭処理水中に残存する10 <sup>-1</sup> mg・Cl/ℓオーダーの残留塩素が放流先で問題になるような場合には極少量の還元剤を添加することも必要になる。                                                                                                         |                                                                                                      |

#### 4.7 不連続点塩素処理の有効性

不連続点塩素処理に関する室内実験の結果からわかった利点及び欠点を列記すると以下の通りである。

##### 利点

- ・不連続点塩素処理の最終主生成物は窒素ガスである。
- ・塩素添加量を制御することで任意のNH<sub>3</sub>-N除去率を設定できる。不連続点においてはnt. NH<sub>3</sub>-N除去率が約94%に達している。
- ・BPC活性炭処理に要する時間は塩素とアンモニアの反応時間が5分、活性炭処理での接触時間が20分である。処理時間が非常に短いことから、処理施設はコンパクトになる可能性がある。

- ・細菌及びウイルスに対する殺菌効果が期待できるので、BPC活性炭処理水については再利用することも考えられる。
- ・不連続点塩素処理はアンモニアと塩素の化学反応にであることから、間欠運転が可能であり、実際の処理施設では必要な時に $\text{NH}_3\text{-N}$ を除去することができる。
- ・水温にほとんど影響されず高い $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率が得られる。

#### 欠点

- ・処理水の塩濃度が高くなる。
- ・活性炭処理によっても残留塩素を完全に除去できないので、放流先で残留塩素の毒性が問題になるような場合には還元剤の添加も考えておく必要がある。
- ・多量の塩素が必要である。
- ・下水中に $\text{NO}_3\text{-N}$ や有機性窒素が多い場合には $\text{NH}_3\text{-N}$ だけを除去しても不十分なことがある。

その他、不連続点塩素処理によってクロロホルム等の有機塩素化合物が生成するといわれており、処理条件と生成量の関係などについて今後検討していく必要がある。

## 5. パイロット実験の結果

パイロット実験施設は昭和49年10月京都烏羽下水処理場内建設省三次処理実験施設内に設置し、運転をおこなってきた。本施設は昭和53年12月まで運転を行なっていたが、その運転の目的は昭和51年度前期までと、後期以降では異なっている。昭和51年前期までは不連続点塩素処理による下水中のアンモニア性窒素( $\text{NH}_3\text{-N}$ )除去だけを目的としたものであったが、昭和51年度後期からは $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去と合せて、不連続点塩素処理で生成する有機塩素化合物についても調査を行なっている。有機塩素化合物の問題については現在調査中であるため、ここでは $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去を目的としたパイロット実験の結果について述べる。

### 5.1 不連続点塩素処理施設の概要

#### 5.1.1 処理施設の概要

図-27は本処理施設の概要を示したものである。流入水は急速濾過した二次処理水(以下、急速濾過水)又は活性炭処理した二次処理水(以下、活性炭吸着水)のどちらかを選択するようになっている。流入水量は $80 \sim 250 \text{ m}^3/\text{日}$ の範囲で定量流入である。流入量は電磁流量計で測定しており、電磁流量計の精度を確認したところ、指示値は実測値の平均で99.8%であった。

塩素源としては次亜塩素酸ソーダ( $\text{NaOCl}$ )溶液を用いている。室内実験の結果から、次亜塩素酸ソーダを用いる場合にはPHの低下がほとんどないことを確認している(図-11、表-9、10参照)、PH制御は行なっていない。 $\text{NaOCl}$ 溶液の有効塩素濃度は15~16%(W/V)である。

自動分析装置は $\text{NH}_3\text{-N}$ 用5台、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 用1台、残留塩素用2台を設置して、連続的に測定を行なっている。

表-13 不連続点塩素処理施設の仕様

|                 |                                                                 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------|
| 〔不連続点塩素処理装置〕    |                                                                 |
| ・流入水量           | $80 \sim 250 \text{ m}^3/\text{日}$ の範囲で一定流量                     |
| ・処理槽容量          | $1.8 \text{ m}^3/\text{槽} \times 3 \text{ 槽} = 5.4 \text{ m}^3$ |
| ・塩素源            | 次亜塩素酸ソーダ                                                        |
| ・次亜塩素酸ソーダ貯槽容量   | $4 \text{ m}^3$                                                 |
| ・次亜塩素酸ソーダ注入ポンプ  | $15 \sim 300 \text{ ml}/\text{分}$                               |
| ストロークとモーター回転数制御 |                                                                 |
| 〔活性炭吸着塔〕        |                                                                 |
| ・吸着塔数           | 2塔                                                              |
| ・型式             | 重力式下向流                                                          |
| ・活性炭充填量         | $0.7 \text{ m}^3 \times 3 \text{ m} = 2.1 \text{ m}^3/\text{塔}$ |
| ・組合せ            | 2塔直列                                                            |
| ・LV             | 最大 $600 \text{ m}/\text{日}$                                     |
| ・接触時間           | $18 \text{ 分}/\text{塔} \times 2 \text{ 塔} = 36 \text{ 分}$       |

表-13は本施設の仕様を示したものである。

塩素注入量を制御する方式としては、流入水のアンモニア性窒素を連続的に測定することによって $\text{Cl}/\text{N}$ の比率を一定に保つように塩素注入量を定めるフィードフォワード方式と塩素処理水中のアンモニア及び塩素の測定値から塩素添加量を定めるフィードバック方式がある。上水道の前塩素処理では処理水中に遊離塩素を残さ

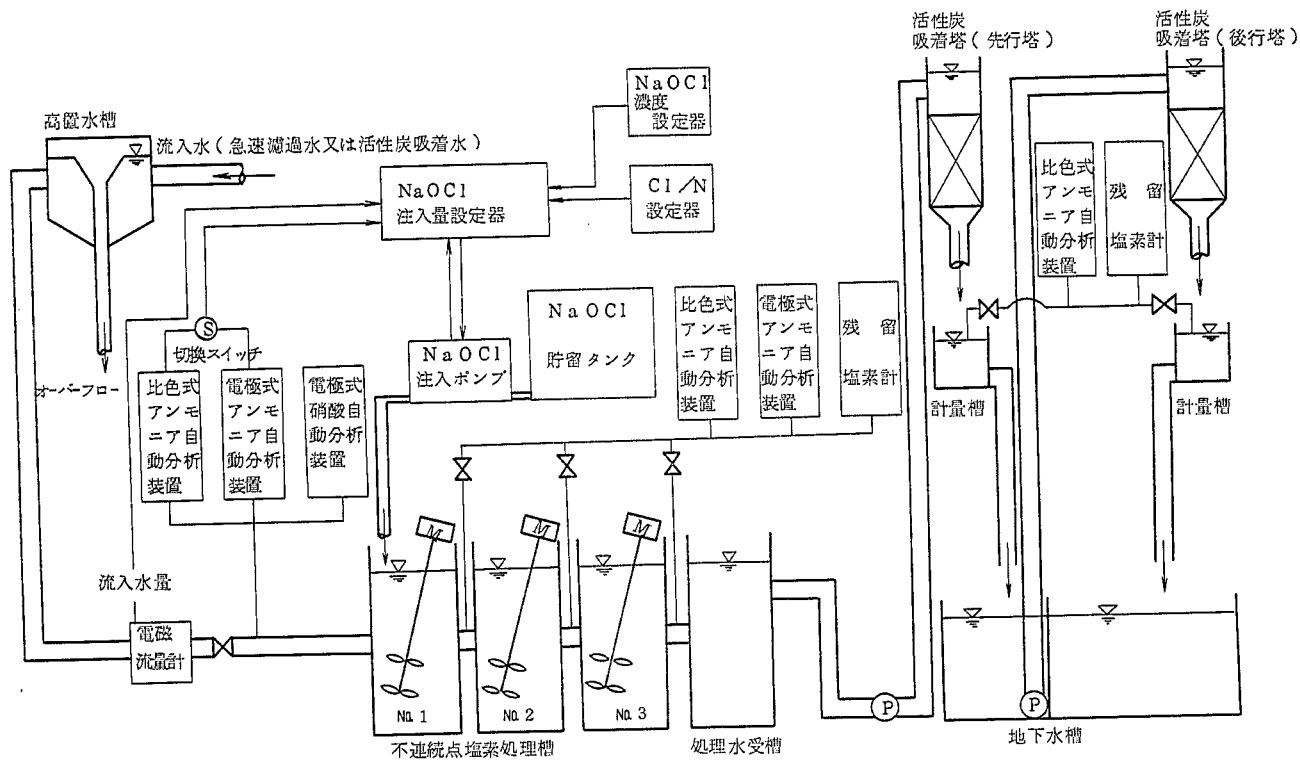


図-27 不連続点塩素処理施設の概要

せる必要があることや、水質の変動が比較的小さいことから、後者の方法を採用している例が多い。本施設ではフィードフォワード方式によって、Cl/Nを一定に保つように自動制御運転を行なっている。NaOCl溶液の注入量は次の式から算出している。

$$\text{注入量 (ml/分)} = \frac{\text{流入水 } \text{NH}_3\text{-N (mg/l)} \times \text{流入水量 (m}^3\text{/日)} \times \text{Cl/N 重量比}}{\{\text{NaOCl 濃度 (W/V\%)} \times 10^{-2}\} \times \{2.4 \text{ 時間} \times 60 \text{ 分}\}} \quad (48)$$

流入水  $\text{NH}_3\text{-N}$  は自動分析装置、流入水量は電磁流量計、Cl/N 重量比は手動設定、NaOCl 濃度は手動設定の信号を受けて、NaOCl 注入量設定器から NaOCl 注入ポンプへ NaOCl 溶液注入量の信号が送られる。

本施設ではフィードバック制御でなく、Cl/N を一定に保つようなフィードフォワード制御としているのは、フィードバック制御に次のような問題が考えられたためである。<sup>6)</sup>

- 1) 不連続点までは遊離塩素がほとんどなく、不連続点以降に遊離残留塩素が出てくるので、遊離残留塩素をある一定の値に保つようなフィードバックをかけることによって不連続点を保つことが考えられるが、現時点では遊離残留塩素を精度よく連続的に測定できる計器がみあたらなかった(5.1.10を参照)。
- 2) 不連続点では残留塩素が極小になることを利用して、残留塩素を極小に保つような制御が考えられるが、その極小値が明確に見出されていない。
- 3)  $\text{NH}_3\text{-N}$  は不連続点以降で0になるので、処理水の  $\text{NH}_3\text{-N}$  測定から不連続点前の判断はできるが、不連続点後ではどの位置にあるのか見出せない。
- 4) フィードバック方式には反応時間と測定時間を和した時間遅れがある。下水中の  $\text{NH}_3\text{-N}$  濃度は時間的変動がかなり大きいので、この時間遅れのために制御系が振動する可能性がある。

処理水の  $\text{NH}_3\text{-N}$  を0でなく、ある範囲内(たとえば  $0.1 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot \text{N/l}$ )に保つ、すなわち不連続点前で制御する方法もありうるが、これも4)の問題をまぬがれない。以上の理由から、Cl/N を一定に保つフィードフォワード図路を組み込んでいる。しかし、このフィードフォワード制御で保障できない現象には次のようなものがある。

- 1) 設定 Cl/N と  $\text{NH}_3\text{-N}$  除去率の関係が変化する場合

この現象がおこる可能性としては  $\text{NH}_3\text{-N}$  濃度が非常に低くなった場合に不連続点までの Cl/N は大きくなり、非常に高くなった場合には小さくなることが考えられる(4.2.3 参照)。また、下水中の  $\text{NO}_2^-$  濃度が高くなった場合にも、不連続点までに必要な Cl/N が大きくなることが考えられる。

- 2) 塩素溶液(本パイロットプラントでは NaOCl 溶液)の有効塩素量の経時変化、およびフィードフォワードに必要な装置類に経時的な誤差を生じた場合。

なお、装置の故障時の補償は必須のものであろう。

- 3) フィードバック制御より影響は少ないが、流入水の  $\text{NH}_3\text{-N}$  測定から生じる時間遅れ。

これに対しては時間遅れを短くする努力と同時に、時間遅れ分だけ上流側で試材を採取して測定できれば、ある程度解決できる。

本施設は設置当初から種々の問題点が見出されてきており、昭和51年3月までは施設の改良及び改善に追われていた。図-1のフローシートは昭和51年3月以降のものであり、すべての問題が解決されたわけではないが、処理施設としてある程度かたまったものである。以下、各装置及び計器の概要とこれまでに見出された問題点およびその対策について述べる。

### 5.1.2 NaOCl 注入量設定器

実験開始当初、設定器からの注入量(以下、設定値)と(48)式からの計算値の間に差が認められた。この差は次のような理由によるものであることがわかった。

- 1) 自動分析計からの信号は  $\text{NH}_3$  濃度として受けているが、実際には  $\text{NH}_3\text{-N}$  濃度として送られている。このため  $\text{NH}_3 / \text{NH}_3\text{-N} = 1.7 / 1.4$  の補正が必要である。

2) NaOCl 濃度はNaOCl として10%を想定して演算回路に入っているため、実際のNaOCl 溶液の有効塩素量と想定した濃度の間で補正が必要である。その補正は次のように算出した。

$$\text{NaOCl 中のCl} = \frac{35.5}{74.5} = 0.476$$

$$\text{補正} = 10 \times 0.4765 \times \frac{1}{\text{NaOCl (W/V\%)}}$$

$$= \frac{4.765}{\text{NaOCl (W/V\%)}}$$

NaOCl (W/V%) は使用時のNaOCl 濃度

このため、演算回路に修正器をつけること、及びNaOCl 濃度の手動設定器を新設することにした。

### 5.1.3 NaOCl 注入ポンプ

初期のNaOCl 注入ポンプの設計吐出量は30～600 ml/分であり、注入可変範囲は20倍であった。20倍はダイヤフラムポンプのストローク長制御(4倍)のみではとれないので、ダイヤフラムポンプに可変速モーター(5倍)を組み込んだポンプとした。このポンプの精度は最大吐出量に対して±3%である。しかし、実測してみると、使用頻度の高い注入量(100 ml/分前後)での安定性がなかった。これはダイヤフラムに面する部屋にNaOCl が分解して発生する微細なO<sub>2</sub>の気泡がたまり、このため吐出量が減少するものと考えられた。ポンプには自動エア抜きが付属しているが、モーターの回転数が低いため(300 rpm)、このエア抜きは作用しなかった。そこで断面積が1/2のシリンダーヘッドに交換し、モーターの回転数をあげて原因を取り除いた。交換後のポンプの吐出量は15～300 ml/分である。図-28、29は実吐出量とストローク及び回転数との関係を示したものである。

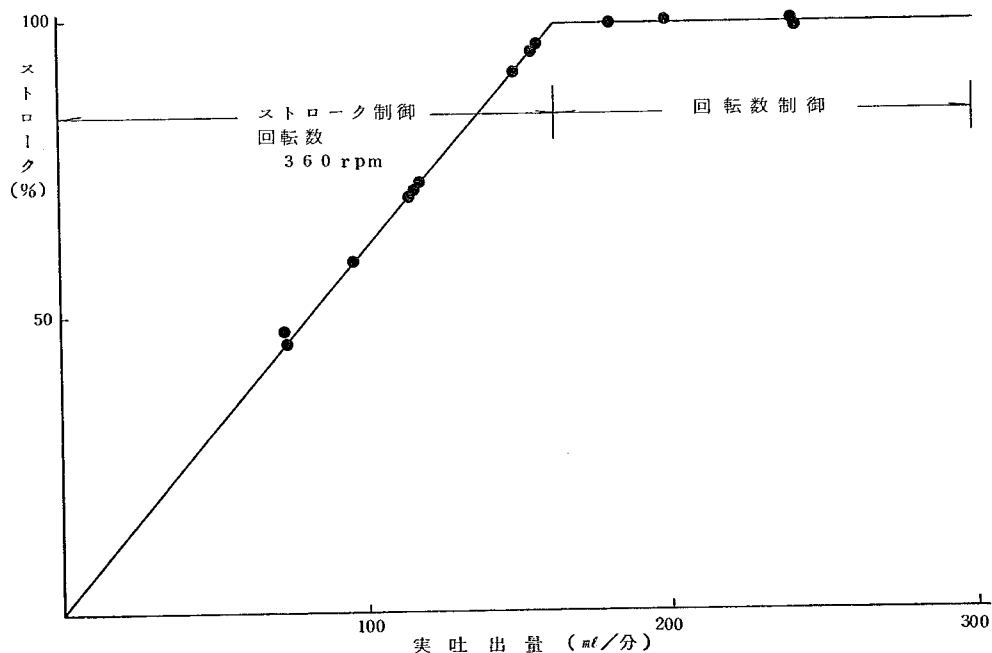


図-28 実吐出量とストロークの関係

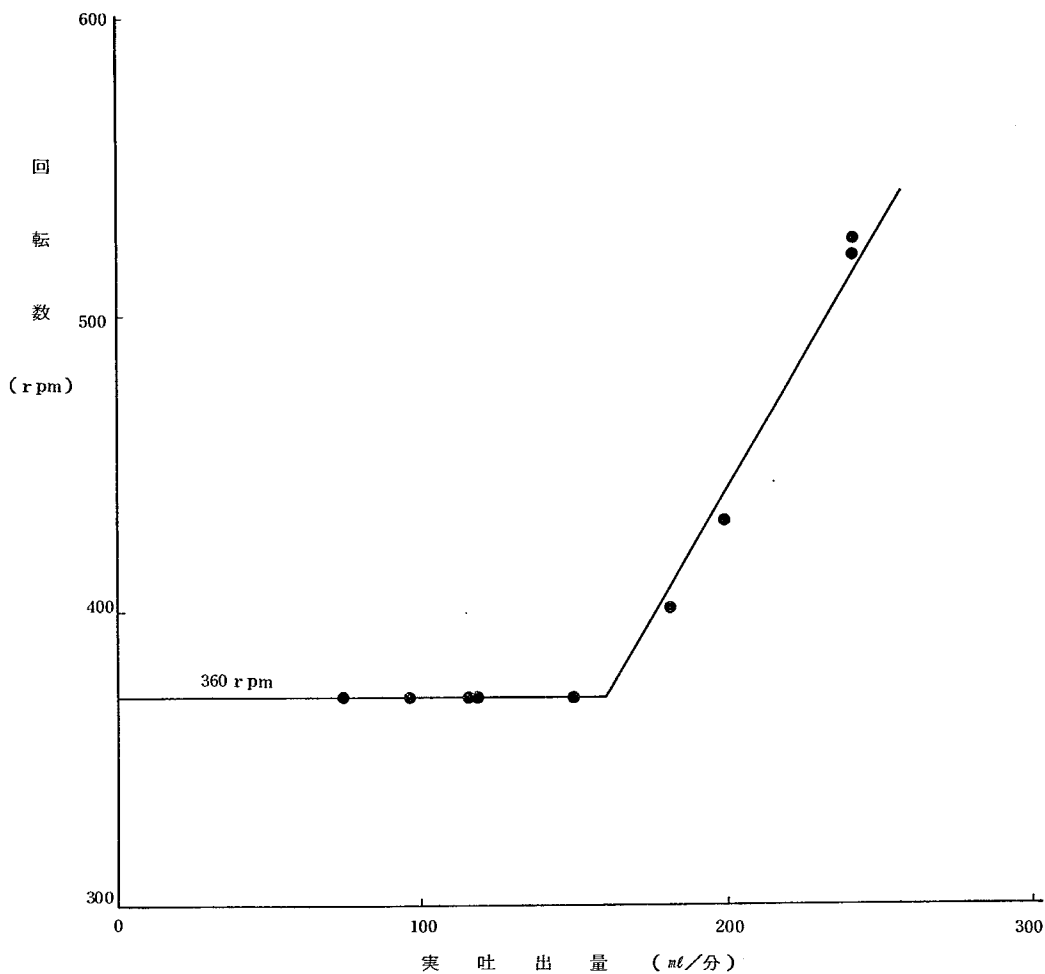


図-29 実吐出量と回転数の関係

シリンダーヘッドの交換後はNaOCl注入量計の設定値と実吐出量はほとんど±3%の誤差範囲であったが、これをこえる場合にはNaOCl濃度設定器により補正を行なっている。

#### 5.1.4 NaOCl貯留タンク

NaOCl溶液の有効塩素濃度は1.5～1.6%(W/V)である。この有効塩素濃度は貯留している間に低下していく。この傾向は夏季において最も著しいが、冬季においてもみられる。最初は貯留タンクが直射日光にさらされていたので、低下が激しいことも考えられたので直射日光があたらないように屋根を設けたが、有効塩素濃度の低下はとまらなかった。

一例を示すと、10月23日に購入したNaOCl溶液の有効塩素濃度が1.5.53%であったが、11月3日

で15.07%, 11月19日で14.24%, 11月28日で14.04%に低下した。このため, 週1回程度NaOCl溶液の有効塩素濃度を測定し, NaOCl濃度設定器で有効塩素濃度の補正を行なっている。

#### 5.1.5 不連続点塩素処理槽

処理槽はポリエチレン製で, 3槽直列, 流入水量が $250\text{ m}^3/\text{日}$ のとき, 滞留時間が5分である。各槽には $360\text{ rpm}$ の攪拌機が付属している。図-30は処理槽No1にフロレッセンを添加し, その中の混合状態を示したものである。フロレッセンの実際の濃度変化と完全混合理論式を仮定した濃度変化がほぼ一致しており, この処理槽内は完全混合になっているといえる。

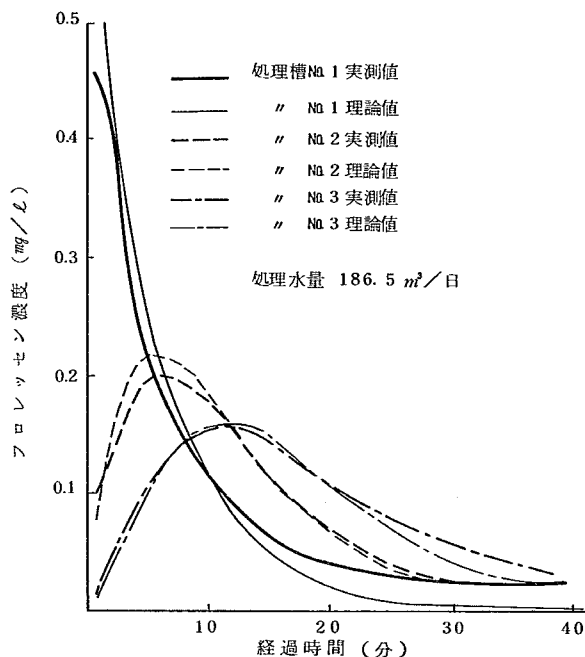


図-30 不連続点塩素処理槽の混合状態  
理論値は完全混合理論式から算出。  
実験値は処理槽No1にフロレッセンを添加して濃度の経時変化を追跡。

#### 5.1.6 活性炭吸着塔

塩素処理水は活性炭吸着塔に送られ, 遊離残留塩素, 結合型残留塩素( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ ), トリクロラミン, および有機物が除去される。昭和50年10月に設置した吸着塔は $0.7\text{ m}^2$ の表面積と層厚 $3\text{ m}$ のものが2塔直列で, 各塔の空塔ベースでの接触時間は18分である。活性炭は白鷺 $8 \times 30$ メッシュ充填されている。この活性炭処理水をBPC活性炭処理水と呼び, 流入水の活性炭吸着水と区別する。

### 5.1.7 比色式アンモニア自動分析装置

比色アンモニア自動分析装置は昭和49年度に流入水用及び塩素処理水用に各1台、昭和50年度にBPC活性炭処理水用1台、合計3台を設置している。

本装置は検水濾過部と比色測定部に分かれており、測定には濾過部約25分、比色測定部約20分で計約45分かかる。

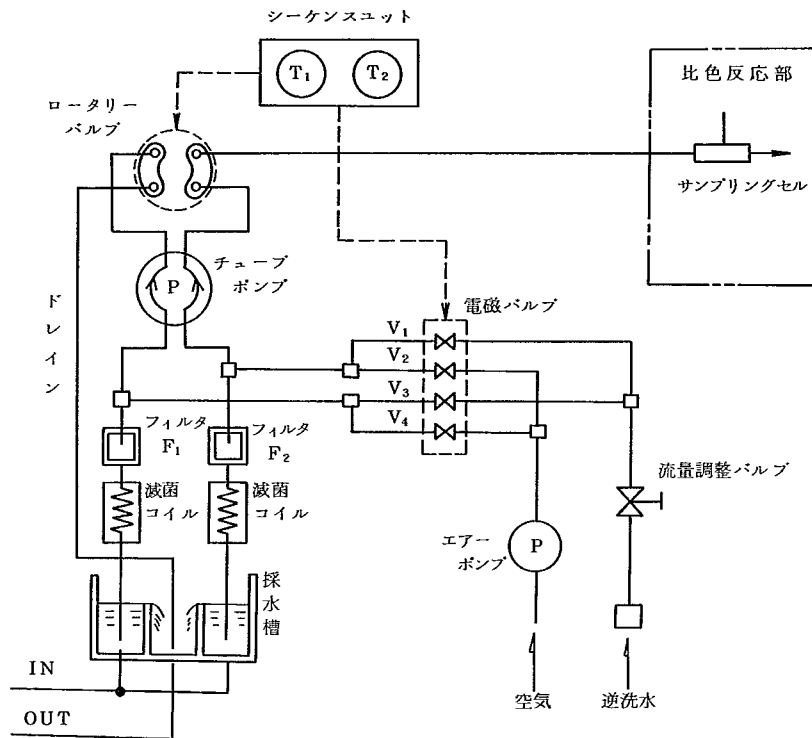


図-31 比色式アンモニア自動分析計の濾過部フローシート

連続水質分析装置では、検水中の浮遊物が配管部のつまりの原因になったり、細菌や微生物が存在すると藻類が増殖することがある。本装置では浮遊物や微生物を除去、死滅させるためにフィルタ及び滅菌コイルがある。フィルタには自動逆洗装置が内蔵されている。図-31は検水濾過部のフローシートを示したものである。また、以下にその仕様を示す。

|       |                         |
|-------|-------------------------|
| 濾過方式  | フィルタエレメントによる連続濾過方式      |
| 濾材    | 円筒エレメントフィルタ、孔径 30 $\mu$ |
| 濾過量   | 130 cc/H                |
| 滅菌コイル | 80 $^{\circ}$ C         |

## 逆 洗 空気及び水による自動逆洗

検水濾過部については実験当初に種々のトラブルがあったが、これは配管ミスなどによるものであった。

塩素処理水中には残留塩素が含まれており、滅菌コイルで80℃に加熱された際、塩素ガスが発生して $\text{NH}_3$ -N濃度を下げることがわかった。このため塩素処理水及びBPC活性炭処理水では藻類の増殖がほとんどないと考えられるので、検水が過は行わないこととした。

図-32は比色反応部のフローシートを示したものである。以下にその仕様を示す。

|      |                                                                                                                                                                  |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 測定範囲 | 0-25 $\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$ (流入水用)<br>0-10 $\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$ (塩素処理水用)<br>0-10 $\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$ 以下で3段階切換 (BPC活性炭処理水用) |
| 測定原理 | インドフェノールグリーン法 (サリチル酸-二塩化イソシアヌール酸反応) による吸光度法                                                                                                                      |
| 測定方法 | シングルストリーム・ダブルビーム連続比色法<br>(オートキャリブレーション装置内蔵)                                                                                                                      |
| 応答速度 | 約20分 (90%)                                                                                                                                                       |
| 測定精度 | ±5% フルスケール (0-10 $\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$ レンジ)                                                                                                          |

設置当初、本装置の測定範囲は最大0-20  $\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$  であったが、流入水の $\text{NH}_3$ -Nは20  $\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$  をこえることがあったため、0-25  $\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$  程度が必要になった。20  $\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$  以上の濃度では検量線の直線性が得られないため、希釈装置を付加することで0-25  $\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$  とした。

また、運転開始後すぐに分析精度が低下していく問題が生じたが、これは試薬の不安定さ及び標準液の濃縮によることが判明した。試薬についてはニトロプルシッドナトリウムがpH 8以上で不安定であることに起因しており、pH調整を正確におこなうことで解決した。夏季においては装置を設置した部屋の気温が30℃をこえることがあり、保存容器が開放型のため、標準液の水分が蒸発し1.0  $\text{mg} \cdot \text{N} / \ell$  の標準液は10日後に13  $\text{mg} / \ell$  まで濃縮されることがわかった。この問題は容器を密閉型とすることでほぼ解決した。

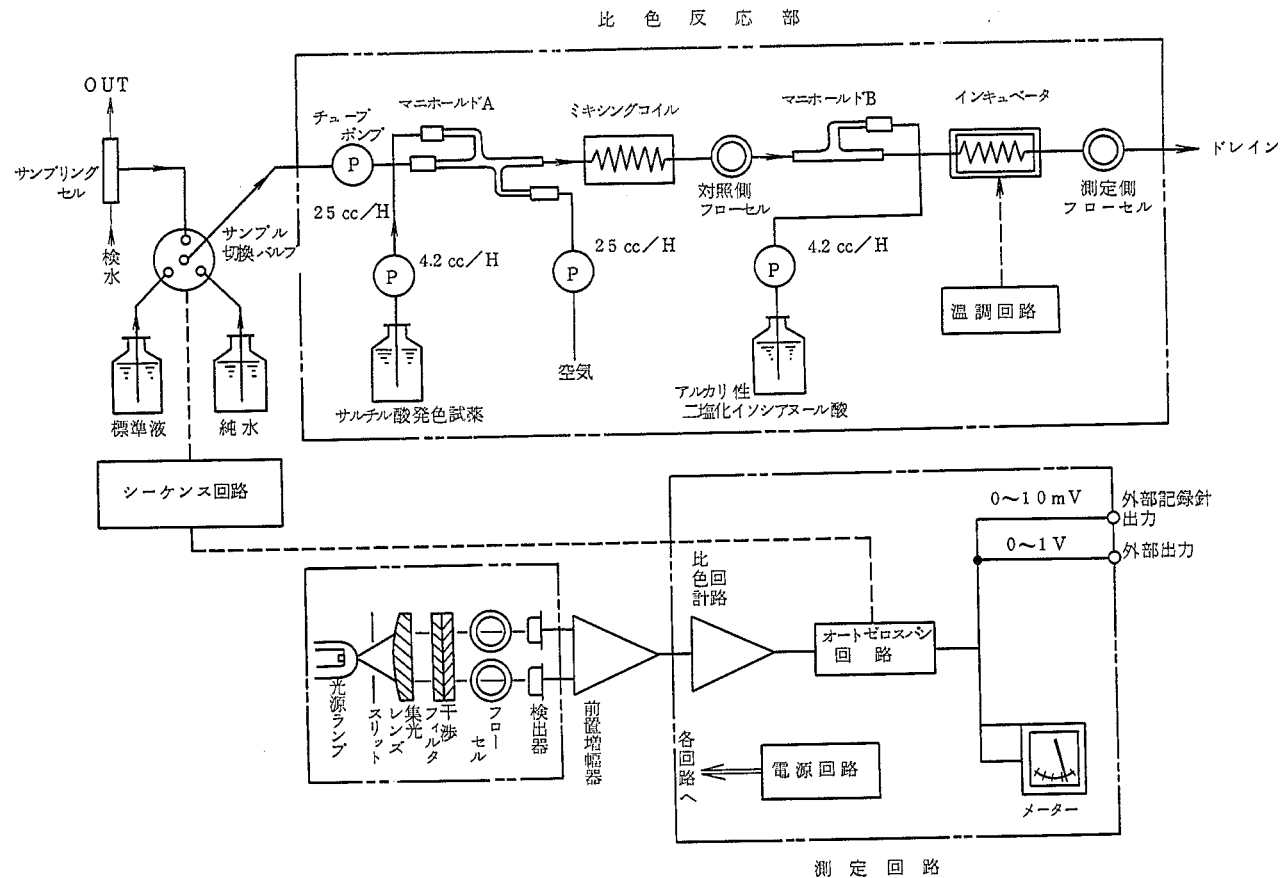


図-32 比色式アンモニア自動分析計の比色反応部フローシート

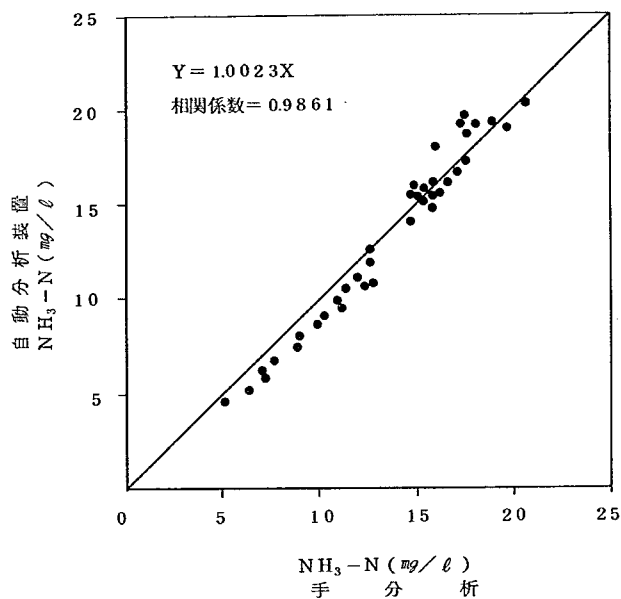


図-33 NH<sub>3</sub>-Nの手分析と自動分析装置の比較

図-33～35はインドフェノール青法による手分析及びテクニコンオートアナライザー（インドフェノール青法）と自動分析装置の比較をしたものである。自動分析装置と手分析の間には低濃度側では手分析の方が高く、高濃度側では自動分析装置の方が高くなる傾向がみられるが、相関係数は0.9861と非常に良いことがわかった。また、自動分析装置とテクニコン、手分析とテクニコンの間の相関係数はそれぞれ0.9693と0.9777であった。

自動分析装置を用いて自動制御を行なう場合には途中でその信号がとぎれるようなことがあると制御系が乱れる。本装置では較正に約1時間必要であるが、この間は流入水NH<sub>3</sub>-Nの信号が得られない。この問題を解決するために、較正に入る直前のNH<sub>3</sub>-N値を較正中保持させる回路を組み込むこととした。これによって、制御系の大きな乱れは生じなかった。

比色式アンモニア自動分析装置は設置当初において種々の問題がでてきたが、現在では特に大きな問題もなく稼動しており、ほとんど実用化されたと考えられる。

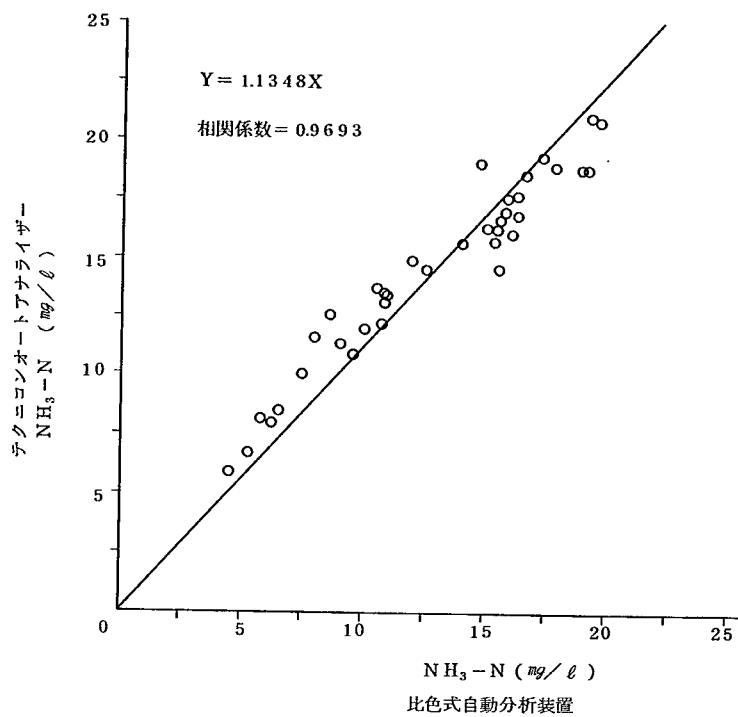


図-34 NH<sub>3</sub>-Nの自動分析装置とテクニコンの比較

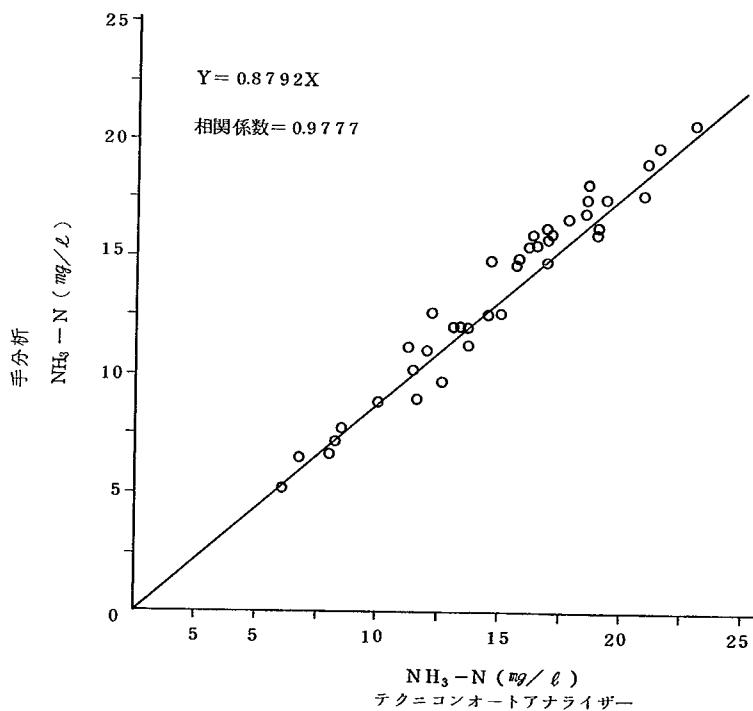


図-35 NH<sub>3</sub>-Nのテクニコンと手分析の比較

### 5.1.8 電極アンモニア自動分析装置

本装置は昭和49年度に流入水用及び塩素処理水用として各1台設置し、約1年半運転した。測定原理は検水にNaOHを加えることで、アンモニウムイオンをアンモニアにガス化して、アンモニア電極で測定するものである。アンモニア電極はO社製のものである。測定における水温の影響を除くために検水は恒温水槽を通して水温を一定にしているので、測定には20分間必要である。測定範囲は0～20mg/ℓであり、較正は2および20mg・N/ℓの2点で較正を行っている。図-36はフローシートを示している。

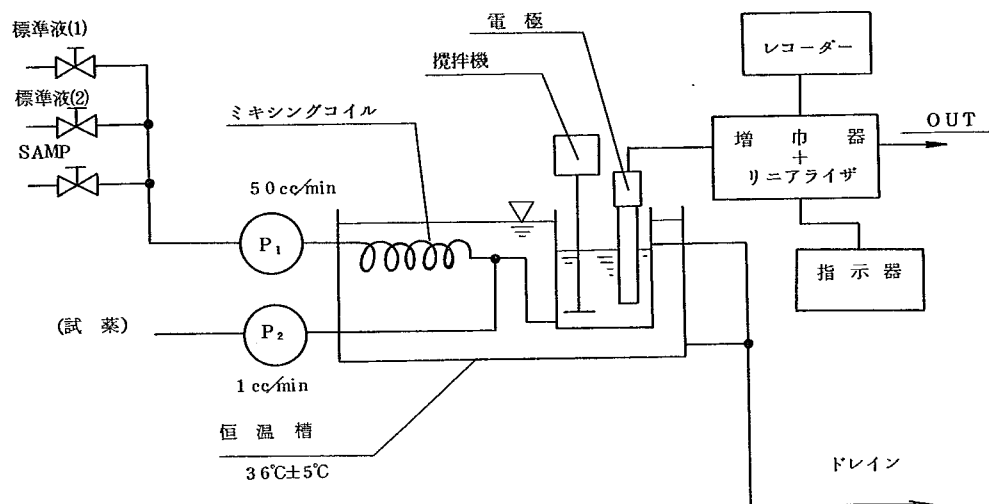


図-36 電極式アンモニア自動分析装置のフローシート

本装置は種々のトラブルが発生している。たとえば、水中のアンモニウムイオンをガス化するために水酸化ナトリウムを添加してpHを11以上に上昇させるので、電極膜に水酸化物が付着して応答時間が長くなる。電極膜の交換には熟練が必要であり、電極の組み立て方によって電極の安定性、精度に影響を及ぼす。高濃度側では安定性が悪く、較正においても20mg・N/ℓに調整するのはかなりの時間を要する場合がある。これらの問題があるため、稼働率は悪い。

図-37は昭和50年12月13日～25日に急速汚過水を用いて、比色式及び電極式アンモニア自動分析計の比較を行った結果の一部を示したものである。比色式自動分析計は2回/日自動較正をおこなっている。電極式自動分析計は13日に電極膜及び内部液の交換した後、運転を開始した。較正は13日、16日、17日、18日に行い、18日以後は較正しなかった。13日～17日にかけては較正が2～3時間で終了し、両者のNH<sub>3</sub>-N指示値もかなり一致した。しかし、18日の較正には8時間を要し、それ以降比色式自動分析計と電極式自動分析計はNH<sub>3</sub>-N増減の傾向は一致するものの、絶対値は電極式自動分析計の方が大きい値を示した。また、22日以後、NH<sub>3</sub>-N極大点は比色式に比べて電極式の方が3～4時間遅れており、応答時間が長くなっている。以上のことから明らかに、電極式自動分析計の精度及び安定性を保つには1～2日に1回の較正と5日毎に電極膜及び内部液の交換が必要であった。

図-38は図-33～35と同時期に調査した電極式及び比色式自動分析計の比較を示したもので、相関係数は0.8034であり、他の方法に比べて相関が悪い。

昭和51年3月まではO社製の電極について調査を行ってきたが、あまり良い結果が得られなかったため、同年4月からはT社製の電極に変えて比色式自動分析装置と比較した。しかし、この結果もO社製の電極とほぼ

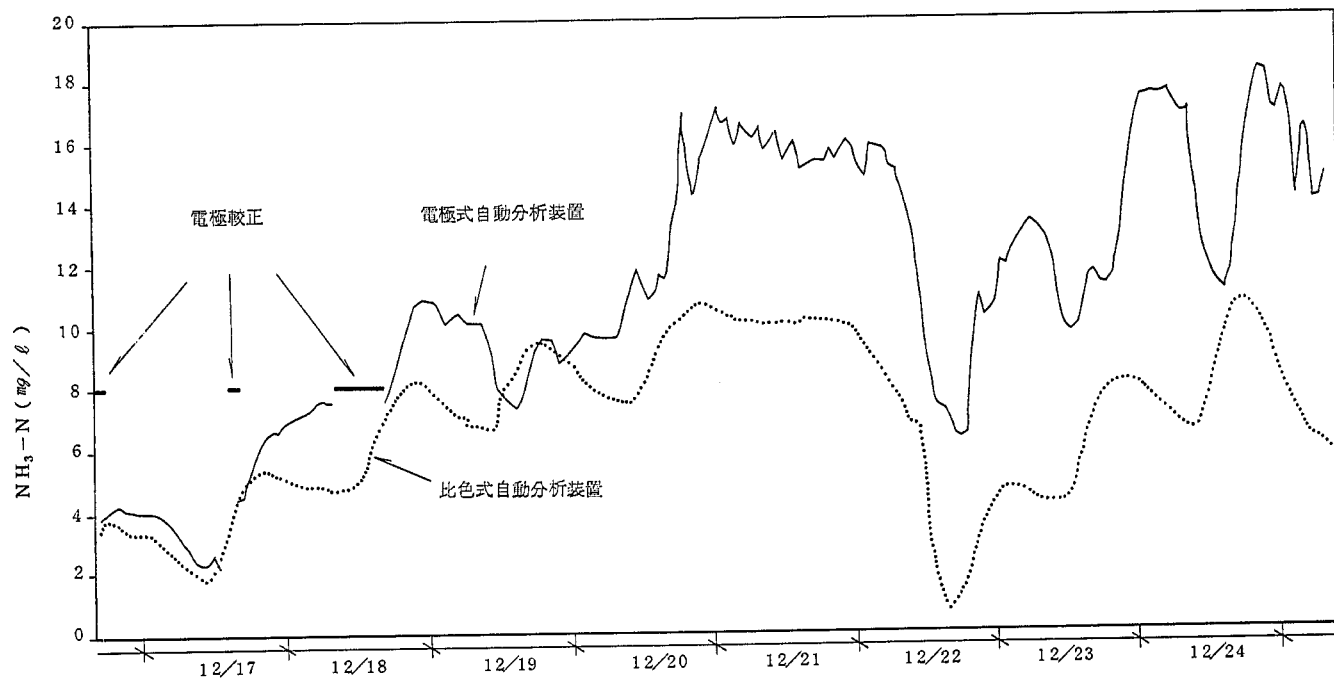


図-37 アンモニア自動分析装置の比較 (S50・12/16~12/25)

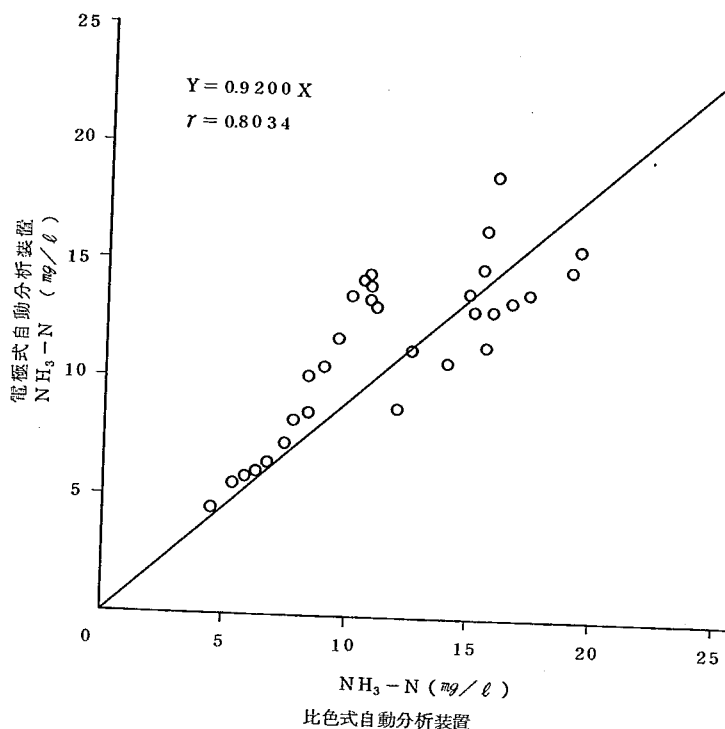


図-38 比色式及び電極式アンモニア自動分析装置の比較

同様であった。このため、電極式アンモニア自動分析計は不連続点塩素処理の自動制御には使用できなかった。

以上の経験から、アンモニア電極が連続式自動分析に使用できるためには次の点を改良する必要がある。

- 1) 電極膜の取扱いは難しく、膜の取り付け方などによって電極の精度や安定性が悪くなるため、膜交換が容易で熟練のいらないように改良する必要がある。
- 2) 装置的には電極の汚れを除去する機構、あるいは電極が汚れないような機構にする必要がある。
- 3) 図-36のフローシートでは分析に約20分間必要であるが、制御用自動分析計では測定に必要な時間はできるだけ短い方がよい。正常な状態ならば電極自体の応答時間は非常に短いと考えられるので、比色式に比べて原理的には可能であろう。
- 4) 自動校正機構はあることが望ましい。

#### 5.1.9 電極式硝酸自動分析装置

本装置は流入水用として1台設置し、昭和51年7月まで運転した。電極はO社製で、検水のイオン強度を一定にするため電解質溶液を加えている。装置は図-36の電極式アンモニア自動測定装置と同様である。測定範囲は0-20mg/lであり、校正は2および20mg・N/lの2点校正である。

本装置も電極式アンモニア自動測定装置と同様に維持管理が大変であり、稼働率も悪かった。これまで電解質溶液の濃度を変える等の改善を試みたが、一向に改善されなかった。表-14は硫酸プルシン法による手分析とセンサーの値を比較したものである。手分析の値に比べて電極の値は常にかなり大きい値を示している。この原因については明らかでないが、何らかの妨害イオンによる誤差と考えられる。

以上のことから、電極式硝酸自動分析計は実用化までには電極自体及び装置の改良が必要である。

表-14 手分析と自動分析装置の比較

|           | NO <sub>3</sub> -N (mg/ℓ) |       |
|-----------|---------------------------|-------|
|           | 手分析*                      | 電 極   |
| S 51.5/28 | 1.6 2                     | 1 3.0 |
| 6/4       | 1.3 0                     | 1 3.7 |
| 6/11      | 0.0 6                     | 1 3.0 |
| 6/18      | 1.5 3                     | 5.1 3 |
| 6/27      | 0.3 5                     | 9.0   |
| 7/7       | 0.4 0                     | 1 0.0 |

\* 硫酸プルシン法

#### 5.1.10 残留塩素計

本装置は昭和50年10月に不連続点塩素処理用及びBPC活性炭処理水用として各1台ずつ設置した。本装置はN社製で、ポーラログラフ法にもとづく電流方式の分析装置で、遊離残留塩素と全残留塩素の測定ができる。測定範囲は0~20mg・Cl/ℓであり、検出所要時間は6秒である。温度補償範囲は5~32℃である。図-39は装置のフローシートを示したものである。本装置の特長は検出電極部の汚れを防止するために、クリーニングボールを用いた自動洗浄機構をそなえていることである。

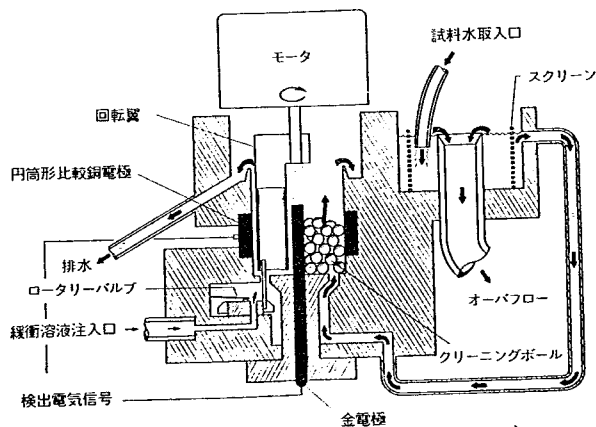


図-39 残留塩素計のフローシート

不連続点塩素処理施設はアンモニア自動分析計を用いた自動制御運転を行なっているが、遊離残留塩素を正確に測定できる残留塩素計があれば、フィードバック機構も設けることを考えていた。このため、不連続点塩素処理の条件、試薬の濃度、NH<sub>3</sub>-N濃度などを変化させて、遊離残留塩素が正確に測定できるかどうか検討した。この結果、全残留塩素が1mg・Cl/ℓ以下であれば、遊離残留塩素の分別測定は可能であるが、下水の不連続点塩素処理のように残留塩素が高い場合には、結合型残留塩素（モノクロアミン、ジクロアミン）も遊離残留塩素として6~8割測定されることがわかった。このため、本施設では残留塩素計は遊離残留塩素の測定ではなく、全残留塩素の測定に用いている。

残留塩素計では空气中に揮散した塩素による内部の計器のサビとクリーニングボールによって回転部に歪を生

じ回転不良になることが問題となった。計器のサビを防ぐために、残留塩素計自体に換気扇をつけて換気を行っている。また、回転不良になった場合には最終的に金電極部自体を交換することになった。残留塩素計については比較的問題は少なく、稼働率も良好である。

表－１５ ＡＴ型残留塩素計による手分析と残留塩素計の比較

|           | 手 分 析 |             | 残 留 塩 素 計 |             |
|-----------|-------|-------------|-----------|-------------|
|           | 塩素処理水 | B P C活性炭処理水 | 塩素処理水     | B P C活性炭処理水 |
| S51. 5/15 | 13.6  | 0.59        | 17.1      | 0.55        |
| 5/20      | 15.3  | 0.51        | 13.1      | 0.40        |
| 5/26      | 63.2  | 0.06        | 20<       | 1.00        |
| 5/30      | 27.5  | 0.12        | 20<       | 0           |
| 6/3       | 15.3  | 0.31        | 13.9      | 0.20        |
| 6/10      | 35.9  | 0.51        | 20<       | 0.40        |
| 6/12      | 27.0  | 0.28        | 20<       | 0.11        |
| 6/17      | 26.5  | 0.33        | 20<       | 0.20        |
| 6/20      | 24.3  | 0.28        | 20<       | 0.20        |
| 6/21      | 10.6  | 0.31        | 12.5      | 0           |
| 6/26      | 20.8  | 0.26        | 20<       | —           |
| 7/6       | 44.4  | 0.43        | 20<       | 0           |
| 7/7       | 56.0  | 1.39        | 20<       | 1.40        |
| 10/27     | 46.3  | 0.56        | 20<       | 0.30        |
| 10/30     | 16.7  | 0.43        | 18.2      | 0.31        |

表－１５はＡＴ型残留塩素計による手分析と残留塩素計の結果の一例を示したものである。

## 5.2 下水中の $\text{NH}_3\text{-N}$ の経時変化

下水中の $\text{NH}_3\text{-N}$ は時間、季節によって非常に大きな濃度変動がある。不連続点塩素処理施設では自動制御用に比色式 $\text{NH}_3\text{-N}$ 自動分析計を用いて、B P C流入水中の $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度を連続的に測定している。図－４０、４１、４２はその時間変動を示したものである。

図－４０は急速汚過水中の $\text{NH}_3\text{-N}$ の時間変動を示したものである。不連続点塩素処理施設に入る急速汚過水（B P C流入水）は地下水槽に貯留した後、汲み上げているので、実際の二次処理水と比較すると変動巾は小さくなり、時間遅れもあると考えられる。しかしながら、１日の変動巾は最も小さい日が－7.4～15.2％、最も大きい日が－34.2～50.7％であり、非常に大きな変動を示している。

図－４１は $\text{NH}_3\text{-N}$ の日変動を示したものである。同図から、 $\text{NH}_3\text{-N}$ はかなり規則的な週変動をしていることがわかる。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度は月曜日に最も低く、土曜日に最高となった。その変動巾は平均値に対して－37.3～31.9％である。月曜日に $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度が最低となるのは、日曜日に処理場への流入水量が減少するため、エアレーション時間が増大して処理効率が上がるか、あるいは硝化がおこっているためではないかと考えられる。

図－４２は $\text{NH}_3\text{-N}$ の月変動を示したものである。月平均濃度は12.5 $\text{mg}\cdot\text{N}/\ell$ であった。6～9月にかけて $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度が低いのは硝化がおこっているためと考えられる。昭和50年11月～51年2月にかけて $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度が51年度及び52年度冬季に比べて低いのは活性汚泥処理で気液比を高くした運転条件であったので硝化がおこっているためであった。

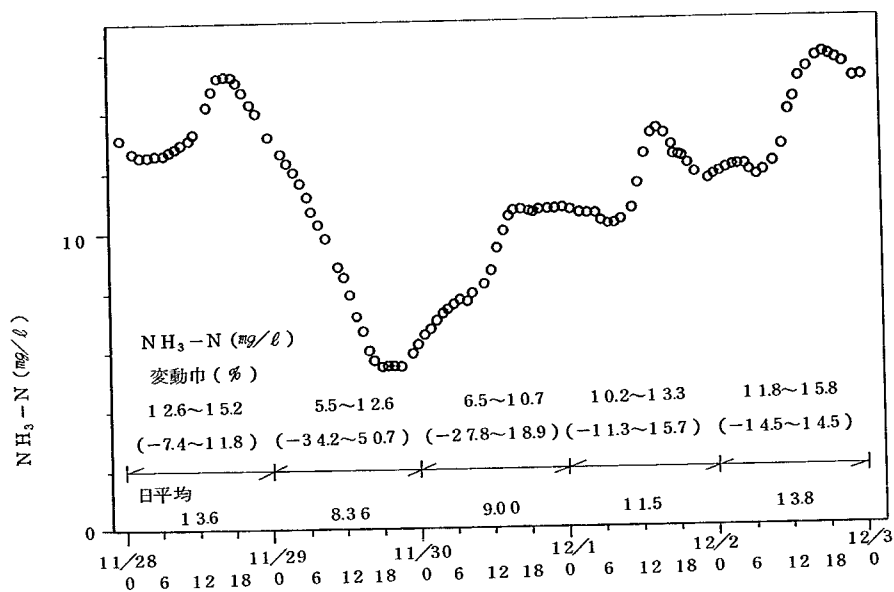


図-40  $\text{NH}_3\text{-N}$ の時間変動

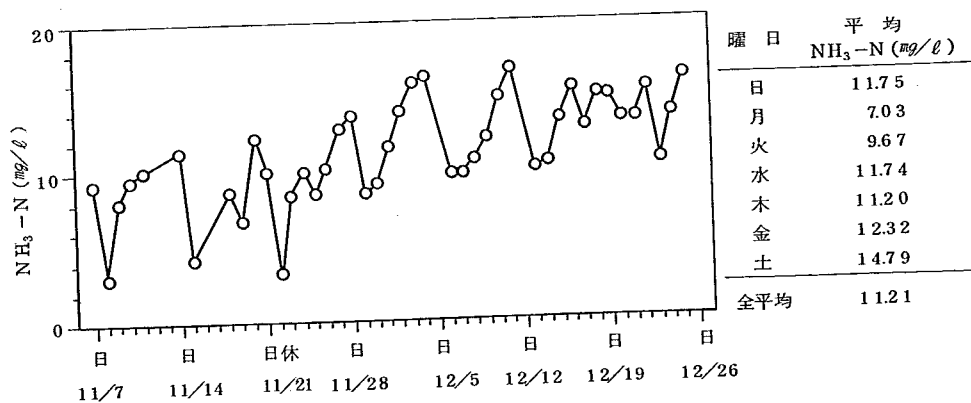


図-41  $\text{NH}_3\text{-N}$ 日変動

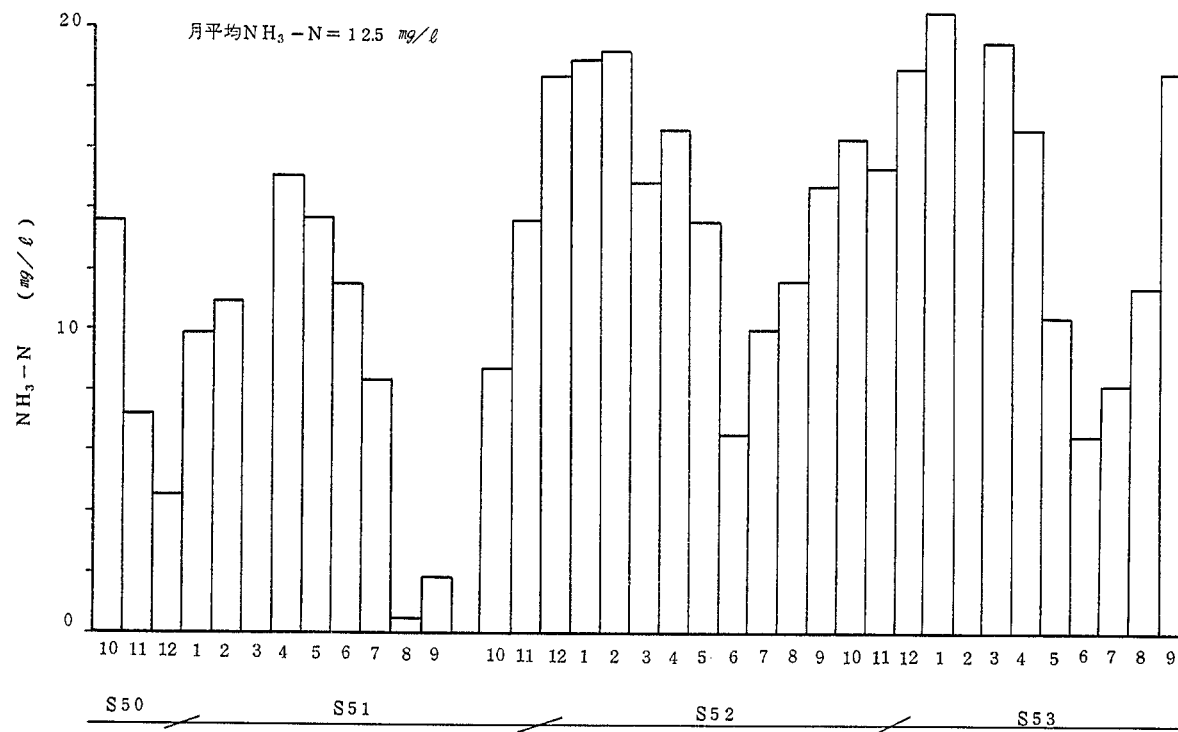


図 - 4 2  $\text{NH}_3\text{-N}$  の月変動

### 5.3 塩素の定量注入とCl/N制御の比較

—計算結果—

不連続点塩素処理でアンモニア性窒素 ( $\text{NH}_3\text{-N}$ ) 除去率を律する最も大きな因子はCl/Nの値である。そこで、時間的に変動する原水の $\text{NH}_3\text{-N}$ に対し、常にCl/Nを一定にするようCl注入量を制御する方法 (Cl/N制御) と、単位流入水量当りのCl注入量を一定にする方法 (定量注入) とを、同量のClを用いた場合、どちらが処理水 $\text{NH}_3\text{-N}$ の負荷量を低減できるかを検討した。

検討に当って、次に示す条件を設定した。

- 1) 流入水量は一定
- 2) 不連続点塩素処理での $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率 (R) とCl/Nの関係は、2次処理水の急速濾過水を用いて実験している京都パイロットプラントで得られた次式を用いる。  

$$R = \exp [0.2992 \cdot \text{Cl}/\text{N} + 1.7023], \quad r = 0.985 \quad \text{不連続点のCl/N} = 9.70$$
- 3) 不連続点塩素処理水を活性炭処理すると、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率は増加するが、塩素処理流入水に対する活性炭処理水の $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率とCl/Nの関係は、京都パイロットプラントで得られた次式を用いる。  

$$R = 14.926 \cdot \text{Cl}/\text{N} - 41.32, \quad r = 0.967 \quad R = 100\% \text{のとき} \quad \text{Cl/N} = 9.47$$
- 4) 流入水の $\text{NH}_3\text{-N}$ は、図-43に示すようなsinカーブで時間的に変動し、変動巾は1サイクルの平均値に対し $\pm 50\%$ とする。
- 5) 流入水の $\text{NH}_3\text{-N}$ の連続測定、およびその結果から決定されるCl注入量に時間遅れ、および注入量の誤差はない。

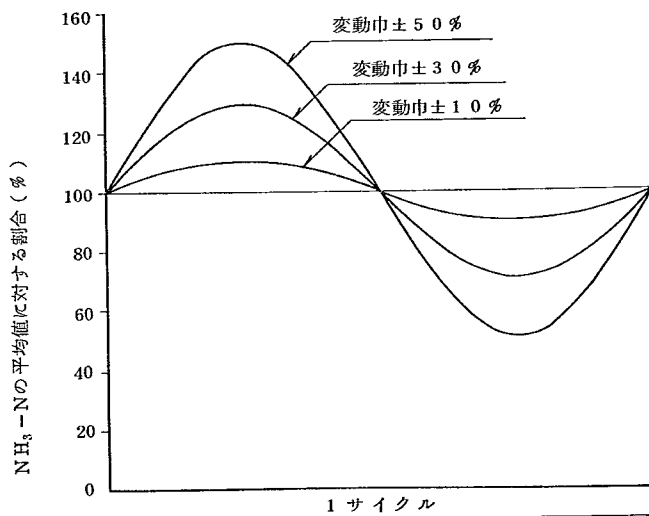


図-43 流入水中の $\text{NH}_3\text{-N}$ の1サイクル当りの変化

#### (i) 不連続点塩素処理水での比較

$\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率とCl/Nの関係は次式のように仮定する。

$$R = \exp [a \cdot \text{Cl}/\text{N} + b] \quad (49)$$

R ;  $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率,      a, b ; 定数

また、流入水の $\text{NH}_3\text{-N}$ は次のよう変動を仮定する。(図-43)

$$N = d(1 + c \sin \theta) \quad (50)$$

$N$  ; 流入水の $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度,  $c, d$  ; 定数

$\text{C1}/\text{N}$ 制御の場合には $\text{C1}/\text{N}$ が一定となるから,  $\text{C1}/\text{N} = K$ とおけば $R$ は一定となる。

$$R = e^{a \cdot k + b} \quad (51)$$

$\text{C1}/\text{N}$ 制御と同量の塩素量を一定量づつ添加する場合(定量注入)には,  $\text{C1} = Kd$  となるから $R$ は次のようになる。

$$R = e^{aKd/d(1+c \sin \theta) + b} = e^{aK/(1+c \sin \theta) + b} \quad (52)$$

(51) 及び (52) 式に  $a = 0.2992$ ,  $b = 1.7023$  を代入すると以下の結果が得られる。

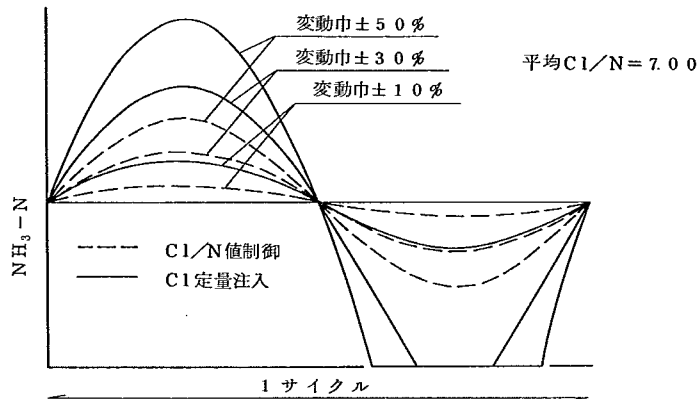


図-4 4 塩素処理における処理水の $\text{NH}_3\text{-N}$ の変化

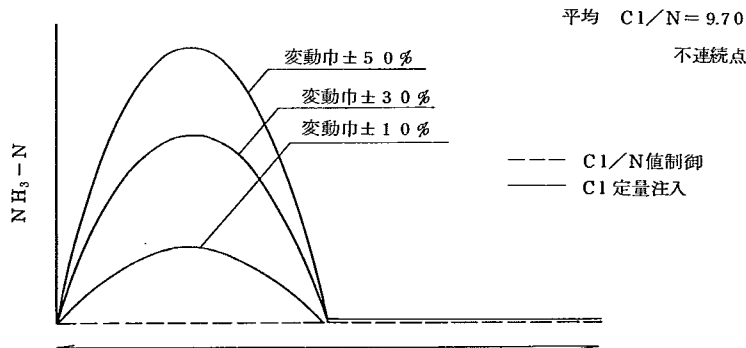


図-4 5 塩素処理における処理水の $\text{NH}_3\text{-N}$ の変化

1 サイクルの平均 $\text{NH}_3\text{-N}$ に対し $\text{C1}/\text{N} = 7$ , および $9.70$  (不連続点) になるよう定量注入した場合と,  $\text{C1}/\text{N}$ 制御した場合の結果を図-4 4, 4 5 に示す。定量注入すると平均値より $\text{NH}_3\text{-N}$ の大きいところでは, 平均 $\text{C1}/\text{N}$ より $\text{C1}/\text{N}$ が小さくなるため, この間の残存 $\text{NH}_3\text{-N}$ は $\text{C1}/\text{N}$ 制御より小さくなる。 $\text{C1}/\text{N}$ が不連続点である $9.70$ より大きくなると処理水の $\text{NH}_3\text{-N}$ は $0$ となるが, 図-4 4, 4 5 において, 平均 $\text{C1}/\text{N}$ は $7$ で,  $\text{NH}_3\text{-N}$ の変動幅が $\pm 30.50\%$ の場合, 定量注入すると, それぞれ全体の $14\%$ , および

31%, また平均 C1/N を不連続点の 9.70 で定量注入すると全体の 50% は不連続点以上の C1/N になり、  
それだけ C1 を過剰注入したことになる。

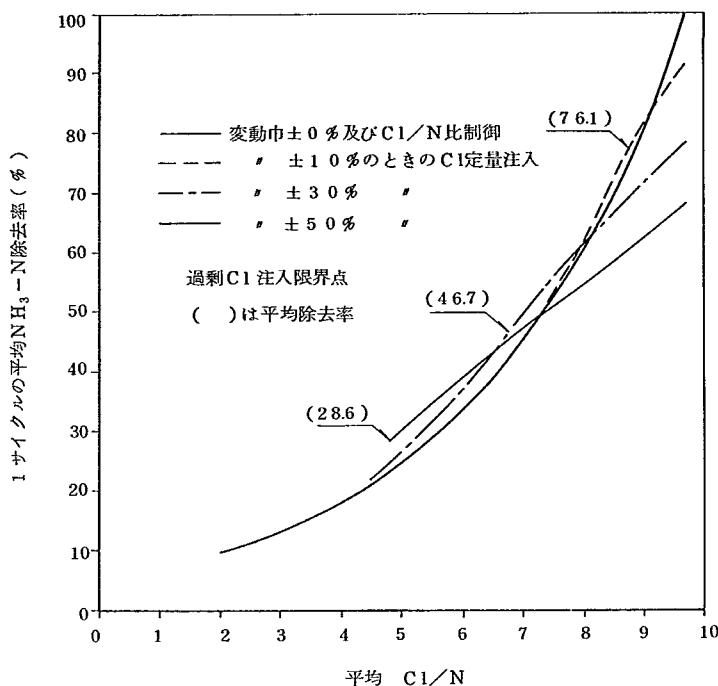


図-46 C1/N制御と定量注入した場合の平均 C1/N と  
NH<sub>3</sub>-N 平均除去率 (不連続点塩素処理)

図-46 は 1 サイクルの流入水、および処理水の NH<sub>3</sub>-N の平均値から求めた NH<sub>3</sub>-N の平均除去率と平均 C1/N の関係を示したものである。時間変動する NH<sub>3</sub>-N が最小値を示し、このとき C1/N が不連続点となる平均 C1/N を境に上と下の曲線は不連続になる (この不連続点を過剰 C1 注入限界点ということにする)。これは上で述べたように、C1 を過剰に注入する時間が出てくるためである。過剰 C1 注入限界点は、変動が大きいほど、小さな平均 C1/N で出現する。過剰 C1 注入限界点の得られる平均 C1/N より小さい平均 C1/N では、必ず、定量注入の方が、C1/N 制御よりも平均 NH<sub>3</sub>-N 除去率は大いという興味ある結果が図-46 より見出せる。これは、NH<sub>3</sub>-N 除去率 (Y 軸)、と C1/N (X 軸) の関係が下に凸の曲線のためである。しかし、過剰 C1 注入限界点をすぎると、定量注入に C1 の無効部分が生じるので、この差は縮まり、変動巾 10、30、50% でそれぞれ、平均 C1/N (NH<sub>3</sub>-N 平均除去率) が 9.1 (83%), 8.2 (63%), 7.3 (50%) で定量注入と C1/N 制御との NH<sub>3</sub>-N 平均除去率は等しくなる。そして以降、NH<sub>3</sub>-N 平均除去率は、C1/N 制御の方が大きくなる。不連続点では C1/N 制御をすると NH<sub>3</sub>-N 平均除去率は 100% になるが、定量注入では変動巾 ±10、30、50% でそれぞれ 92%, 79%, 68% にすぎない。

#### (c) BPC 活性炭処理水での比較

NH<sub>3</sub>-N 除去率と C1/N の関係は次のように仮定する。

$$R = a \cdot C1/N + b \quad (53)$$

R ; NH<sub>3</sub>-N 除去率

BPC処理水中に残存する $\text{NH}_3\text{-N}$ を $N_{\text{res.}}$ とすれば(50) (53)式より,

$$\begin{aligned} N_{\text{res.}} &= N(1-R) \\ &= N\left(1 - \frac{a \cdot \text{Cl}}{N} - b\right) \\ &= (1-b)N - a \cdot \text{Cl} \\ &= (1-b)d(1+c \sin \theta) - a \cdot \text{Cl} \end{aligned} \quad (54)$$

$\text{Cl}/N$ 制御の場合には $\text{Cl}/N$ が一定となるから,  $\text{Cl}/N=K$ とおけば,  $R$ は一定となる。

$$R = a \cdot K + b \quad (55)$$

$\text{Cl}/N$ 制御と同量の塩素量を用いて定量注入する場合には $\text{Cl}=Kd$ となるから,

$$N_{\text{res.}} = (1-b)d(1+c \sin \theta) - aKd$$

$\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率が100%になる時,  $N_{\text{res.}}$ は0となる。その時の $K$ は次式で与えられる。

$$K = \frac{(1-b)(1+c \sin \theta)}{a} \quad (56)$$

流入水の $\text{NH}_3\text{-N}$ が最低となる時に $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率が100%になるようにするには $\sin \theta = -1$ とすればよい(過剰 $\text{Cl}$ 注入限界点)。

$$K = \frac{(1-b)(1-c)}{a} \quad (57)$$

$\text{Cl}$  定量注入で過剰 $\text{Cl}$ 注入限界点までの $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率は次式で与えられる。

$$R = \frac{2\pi d - \int_0^{2\pi} N_{\text{res.}} d\theta}{2\pi d} \quad (58)$$

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} N_{\text{res.}} d\theta &= \int_0^{2\pi} \{d(1-b-aK) + cd(1-b)\sin \theta\} d\theta \\ &= 2\pi d(1-aK-b) \end{aligned}$$

$$R = \frac{2\pi d - 2\pi d(1-aK-b)}{2\pi d} = aK + b \quad (59)$$

過剰 $\text{Cl}$ 注入限界点以下であれば $\text{Cl}$  定量注入として $\text{Cl}/N$ 制御による $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率は等しい。

(55), (56)式に $a=1.4926$ ,  $b=-4.132$ を代入すると以下の結果が得られる。

塩素処理水を活性炭処理した場合の, 塩素処理原水ベースの $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均除去率と平均 $\text{Cl}/N$ の関係を図-47に示す。活性炭処理をすると,  $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率と $\text{Cl}/N$ の関係は直線になるので, 過剰 $\text{Cl}$ 注入限界点以下の平均 $\text{Cl}/N$ では, 定量注入と $\text{Cl}/N$ 制御の $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均除去率は等しいが, 過剰 $\text{Cl}$ 注入限界点以上の平均 $\text{Cl}/N$ では,  $\text{Cl}/N$ 制御の方が定量注入よりも $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均除去率は大きくなる。過剰 $\text{Cl}$ 注入限界点の平均 $\text{Cl}/N$ ( $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均除去率)は変動幅 $\pm 10, 30, 50\%$ でそれぞれ8.5(85.9%), 6.6(57.7%), 4.7(29.3%)である。また,  $\text{Cl}/N$ 制御すると $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均除去率100%となる限界の $\text{Cl}/N$ (9.47)で定量注入すると, 変動幅 $\pm 10, 30, 50\%$ で $\text{NH}_3\text{-N}$ 平均除去率はそれぞれ95%, 86%, 77%に低下する。

#### (ハ) $\text{Cl}/N$ 制御に関する考察

前項(イ),(ロ)では, 平均 $\text{Cl}/N$ ,  $\text{NH}_3\text{-N}$ の変動幅, あるいは活性炭処理を加えるかどうかによって程度は異なるが,  $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率を高く保つには $\text{Cl}/N$ は制御した方が有利であることが見出された。さらに次の点からも $\text{Cl}/N$ 制御した方がよい。定量注入すると, 不連続点を越える時間が生じる可能性が出てくる。不連続点を越えて $\text{Cl}$ を注入すると単に $\text{Cl}$ の無効部分が生じるだけでなく, 残留塩素と水中の有機物が反応して生成する種々の有機塩素化合物濃度が急激に増加する<sup>12)</sup>。遊離塩素は活性炭処理をするとほぼ0になるが, 有機塩素化合物は, 種類によって除去できないものである。<sup>13)</sup>

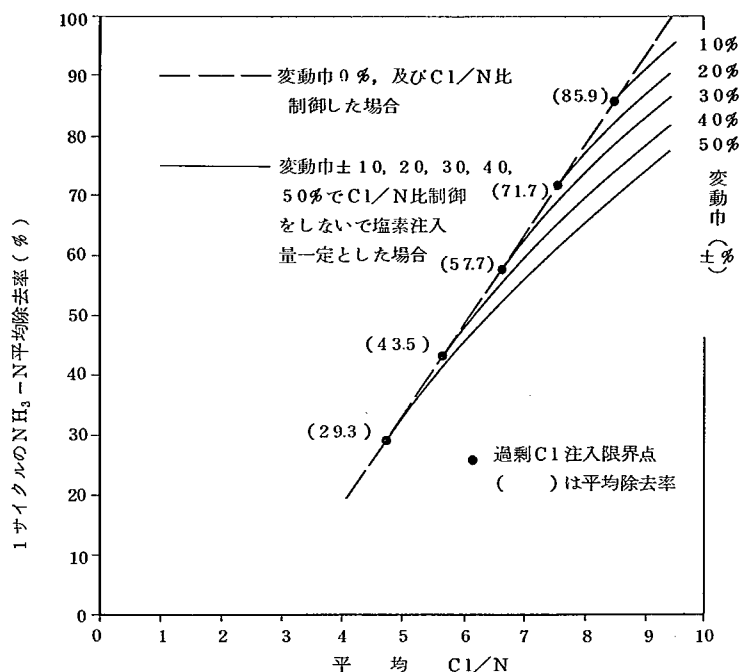


図-47 C1/N制御と定量注入した場合の平均C1/N  
とNH<sub>3</sub>-N平均除去率(BPC活性炭処理)

#### 5.4 パイロット実験の結果

##### 5.4.1 塩素の定量注入とC1/N制御の比較

-実験結果-

図-48は昭和51年1月13日から15日まで塩素の注入量を $6.12 \text{ mg} \cdot \text{Cl}/\ell$ に一定として運転した場合の結果を示したものである。塩素処理流入水のNH<sub>3</sub>-N変動幅、平均値はそれぞれ $2.9 \sim 10.9 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ ,  $7.32 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ であり、この時のC1/N変動幅、平均値はそれぞれ $5.61 \sim 21.10$ ,  $8.36$ であった。塩素処理水、活性炭処理水のNH<sub>3</sub>-N変動幅、平均値はそれぞれ $0.00 \sim 8.64 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ ,  $3.84 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ および $0.00 \sim 2.89 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ ,  $1.11 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ であった。表-16は塩素処理流入水のNH<sub>3</sub>-Nから5.3の

表-16 塩素処理水と活性炭処理水  
のNH<sub>3</sub>-N実測値と計算値

塩素処理流入水の平均NH<sub>3</sub>-N  $7.32 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$   
注入塩素量  $6.12 \text{ mg} \cdot \text{Cl}/\ell$

|                                      | 実 測 値          | 計 算 値          |                |
|--------------------------------------|----------------|----------------|----------------|
|                                      | 定量注入           | 定量注入           | C1/N制御         |
| 塩素処理水NH <sub>3</sub> -N濃度<br>(除去率)   | 3.84<br>(47.5) | 3.78<br>(48.4) | 2.42<br>(66.9) |
| 活性炭処理水NH <sub>3</sub> -N<br>濃度 (除去率) | 1.11<br>(84.8) | 1.99<br>(72.8) | 1.25<br>(82.9) |

単位 NH<sub>3</sub>-N 濃度  $\text{mg}/\ell$ , 除去率 %

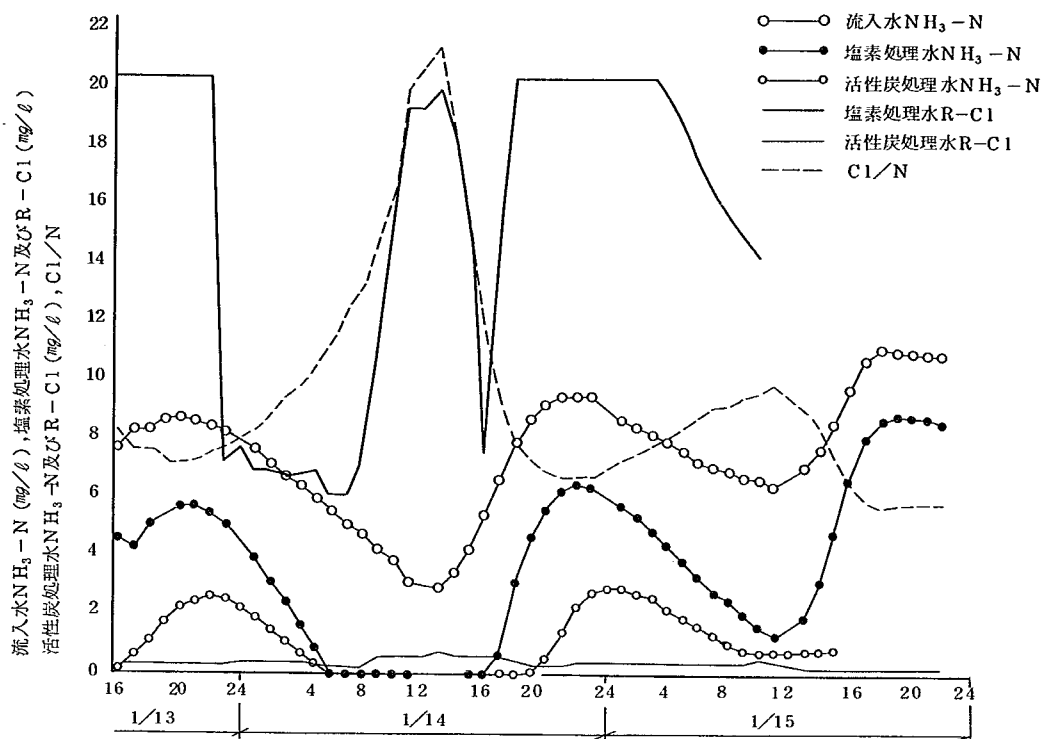
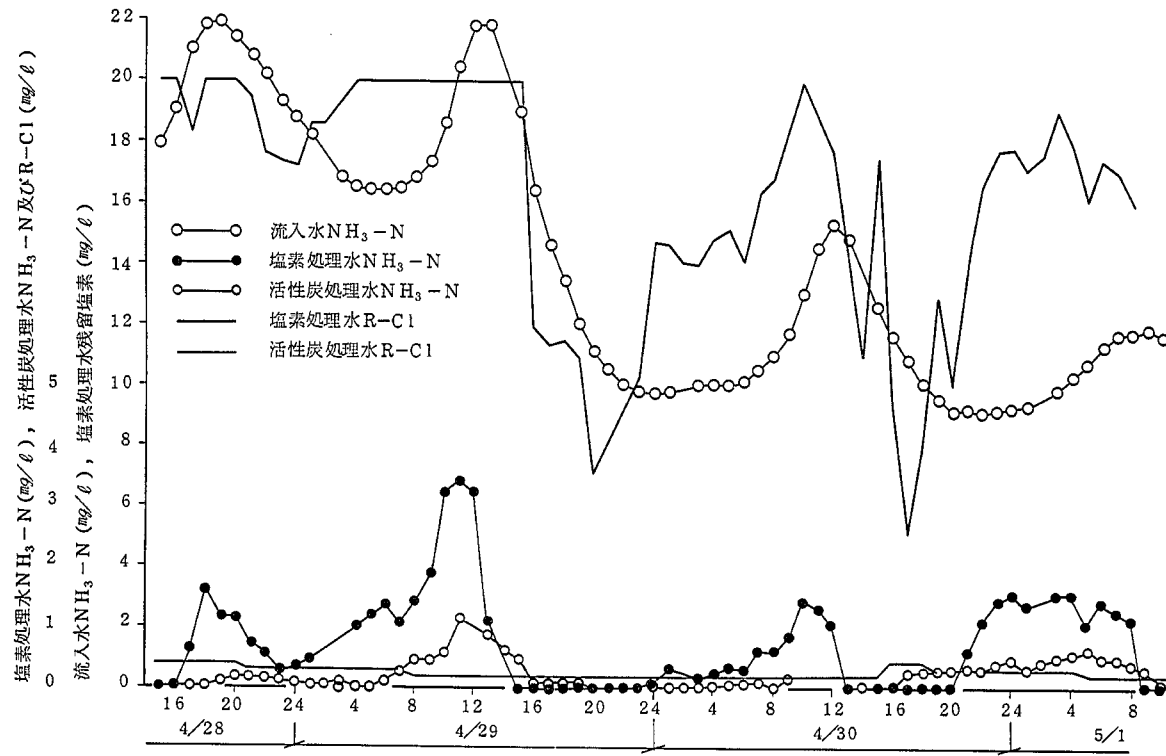


図-48 塩素注入量を一定とした場合の運転結果  
( $62.1 \text{ mg} \cdot \text{C1}/\ell$  で定量注入)

手法で塩素処理水と活性炭処理水の定量注入と  $\text{C1}/\text{N}$  制御の場合についての計算結果を示したものである。定量注入の塩素処理水では  $\text{NH}_3\text{-N}$  濃度が実測値と計算値でよく一致している。 $\text{C1}/\text{N}$  制御をおこなった場合には平均の除去率が 66.9% まで改善される。活性炭処理水の実測値と計算値には若干の差が認められた。塩素処理、塩素処理-活性炭処理による平均の  $\text{NH}_3\text{-N}$  除去率はそれぞれ 47.5%, 84.8% であった。塩素処理水をベースにして活性炭処理水の  $\text{NH}_3\text{-N}$  除去率を算出すると 71.1% となり、これは活性炭が馴致され、クロラミンを窒素ガスに変化させる触媒として作用したためと考えられる。塩素処理水、先行塔の活性炭処理水（触媒時間 18 分）の残留塩素の変動幅はそれぞれ  $5 \sim 20$  以下、 $0.2 \sim 0.4 \text{ mg} \cdot \text{C1}/\ell$  であった。

図-49 は昭和 51 年 4 月 28 日～5 月 1 日まで  $\text{C1}/\text{N}$  を約 9.5（不連続点は約 9.7）で自動制御した場合の運転結果を示したものである。 $\text{C1}/\text{N}$  を約 9.5 と示したのは、制御盤の指示吐出量を比較すると、吐出量によって  $0 \pm 5\%$  の誤差があるためである。塩素処理流入水の  $\text{NH}_3\text{-N}$  変動幅は  $9.1 \sim 21.9 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ 、平均濃度は  $14.1 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$  であった。塩素処理水、活性炭処理水の  $\text{NH}_3\text{-N}$  変動幅と平均濃度はそれぞれ  $0 \sim 3.45 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ ,  $0.76 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$  および  $0 \sim 1.70 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ ,  $0.22 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$  であった。この時の塩素処理、活性炭処理による平均の  $\text{NH}_3\text{-N}$  除去率はそれぞれ 94.6%, 98.6% である。塩素処理水、活性炭処理水の残留塩素変動幅はそれぞれ  $5 \sim 20$  以下、 $0.2 \sim 0.4 \text{ mg} \cdot \text{C1}/\ell$  であった。図-49 で塩素処理水のピークの形状には反応時間および計器の時間おくれの影響がみられる。流入水の  $\text{NH}_3\text{-N}$  の測定に約 40 分の時間おくれがあるため、流入水の  $\text{NH}_3\text{-N}$  濃度が増加している時は塩素注入量が不足するので、実際の  $\text{C1}/\text{N}$  値は設定した  $\text{C1}/\text{N}$  を下まわる。反対に流入水の  $\text{NH}_3\text{-N}$  濃度が減少しているときは実際の  $\text{C1}/\text{N}$  が設定の  $\text{C1}/\text{N}$  をこえる。



このため、設定C1/Nは約9.5（不連続点前）にもかかわらず、流入水のNH<sub>3</sub>-N濃度を減少しているときは処理水のNH<sub>3</sub>-Nがゼロになっており、不連続点をこえていることが図-49からうかがえる。

#### 5.4.2 C1/Nの変動とNH<sub>3</sub>-N除去率の関係

不連続点の位置を明らかにするため、塩素を定量注入してC1/NとNH<sub>3</sub>-N除去率の関係を求めたのが図-50である。流入水は急速汚過水で、NH<sub>3</sub>-N濃度の平均値は12.6mg/ℓであった。不連続点塩素処理水においてC1/NとNH<sub>3</sub>-N除去率の間には、 $\ln R = 0.2992 \cdot C1/N + 1.7023$ の関係があり、相関係数は0.985であった。除去率が100%のときのC1/Nは9.7である。また先行塔のBPC活性炭処理水ではC1/NとNH<sub>3</sub>-N除去率の間には $R = 14.926 \cdot C1/N - 41.32$ の関係があり、相関係数は0.967であった。NH<sub>3</sub>-N除去率が100%になるのはC1/N=9.47の時である。

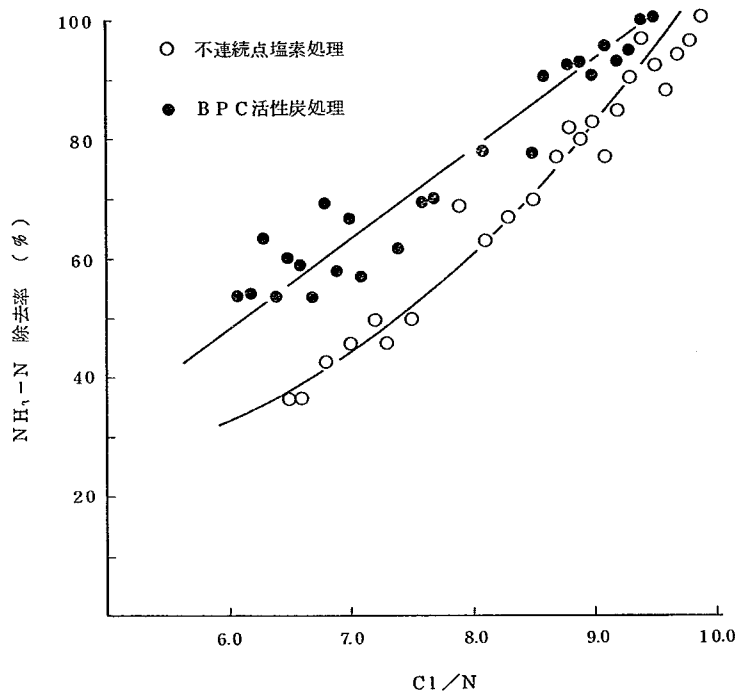


図-50 C1/NとNH<sub>3</sub>-N除去率の関係

不連続点塩素処理

$$\ln R = 0.2992 \cdot C1/N + 1.7023 \quad r=0.985$$

$$R = 100\% \text{のとき } C1/N = 9.70$$

BPC活性炭処理

$$R = 14.926 \cdot C1/N - 41.32 \quad r=0.967$$

$$R = 100\% \text{のとき } C1/N = 9.47$$

不連続点の位置は流入水のNH<sub>3</sub>-N濃度やNO<sub>2</sub>-Nなどの還元性物質によって変動するおそれがある。表-17は昭和51年4月28日から6月13日にかけて、不連続点（C1/N=9.7付近）を保つようにC1/Nの自動制御運転をした時の結果を示したものである。流入水は急速汚過水である。塩素添加量C1/Nは手動で

表-17 Cl/Nの変動とNH<sub>3</sub>-N除去率の関係

| 月/日  | 塩素添加量<br>Cl/N | NH <sub>3</sub> -N (mg/ℓ) |                |                | 全残留塩素 (mg/ℓ)  |             |
|------|---------------|---------------------------|----------------|----------------|---------------|-------------|
|      |               | 原水*                       | BPC**          | 活性炭***         | BPC*          | 活性炭***      |
| 4/28 | 9.0           | 20.2                      | 0.64<br>(96.8) | 0.07<br>(99.7) | 17.2<br>~20<  | 0.3<br>~0.4 |
| 29   | "             | 15.6                      | 0.93<br>(94.0) | 0.29<br>(98.3) | 7.1<br>~20<   | 0.2<br>~0.3 |
| 30   | "             | 11.0                      | 0.54<br>(95.1) | 0.14<br>(98.7) | 5.0<br>~20<   | 0.2<br>~0.4 |
| 5/1  | "             | 10.9                      | 1.02<br>(90.6) | 0.39<br>(96.4) | 16.0<br>~19.0 | 0.2<br>~0.3 |
| 6    | 9.5           | 16.2                      | 0<br>(100)     | 0.44<br>(97.3) | 8.0<br>~16.5  | 0.4<br>~0.5 |
| 7    | "             | 15.5                      | 0<br>(100)     | 0.02<br>(99.9) | 7.8<br>~14.0  | 0.3<br>~0.6 |
| 8    | "             | 16.1                      | 0<br>(100)     | -              | 故障            | -           |
| 11   | 10.0          | 17.8                      | 0<br>(100)     | 0.04<br>(99.8) | "             | 0.4<br>~0.5 |
| 12   | "             | 16.9                      | 0<br>(100)     | 0.07<br>(99.5) | "             | 0.3<br>~0.5 |
| 13   | "             | 14.4                      | 0<br>(100)     | 0.02<br>(99.9) | 8.3<br>~20.0  | 0.3<br>~0.5 |
| 14   | "             | 16.3                      | 0<br>(100)     | 0.04<br>(99.8) | 11.4<br>~20<  | 0.4<br>~0.6 |
| 15   | 9.75          | 17.2                      | 0<br>(100)     | 0.04<br>(99.8) | 12.6<br>~18.0 | 0.4<br>~0.6 |
| 16   | "             | 17.2                      | 0<br>(100)     | 0.07<br>(99.5) | 9.3<br>~14.3  | 0.3<br>~0.6 |
| 17   | "             | 10.0                      | 0<br>(100)     | 0.18<br>(97.8) | 5.4<br>~16.9  | 0.2<br>~0.3 |
| 19   | 9.6           | 11.5                      | 0<br>(100)     | 0.01<br>(99.9) | 8.2<br>~20<   | 0.3<br>~0.5 |
| 20   | "             | 11.6                      | 0<br>(100)     | 0.01<br>(99.9) | 9.8<br>~20<   | 0.3<br>~0.6 |
| 21   | "             | 13.7                      | 0<br>(100)     | 0.07<br>(99.5) | 10.8<br>~20<  | 0.2<br>~0.6 |
| 22   | "             | 7.0                       | 0.37<br>(94.7) | 0.13<br>(98.1) | 4.0<br>~17.1  | 0.2<br>~0.4 |
| 23   | "             | 10.9                      | 0<br>(100)     | 0.01<br>(99.9) | 9.8<br>~20<   | 0.3<br>~0.5 |
| 6/10 | 9.9           | 8.1                       | 2.95<br>(63.6) | 0.90<br>(88.9) | 12.0<br>~20<  | 0.4<br>~0.5 |
| 11   | "             | 7.9                       | 1.48<br>(81.3) | 0.03<br>(99.6) | 4.9<br>~19.7  | 0.1<br>~0.7 |
| 12   | "             | 7.5                       | 2.90<br>(61.3) | 0.32<br>(95.7) | 19.3<br>~20<  | 0<br>~1.0   |
| 13   | "             | 6.3                       | 故障             | 0.93<br>(85.3) | 1.2<br>~20<   | 0<br>~0.3   |

\* 原水は急速汚過水

\*\* BPCとは不連続点塩素処理水

\*\*\* 活性炭とは先行塔のBPC活性炭処理水

9.0～10.0の間に適宜設定した。BPC処理水のNH<sub>3</sub>-N除去率は61.3～100%の間で変動しており、平均の除去率は94.3%であった。BPC活性炭処理水のNH<sub>3</sub>-N除去率は85.3～99.9%の範囲になり、BPC処理水に比べて安定しており、その平均除去率も97.9%に達する。BPC活性炭処理水は残留塩素は0～1.0mg・Cl/ℓであった。不連続点の位置はNH<sub>3</sub>-N濃度が低くなるとCl/Nの大きくなる方向に、NH<sub>3</sub>-Nが高くなるとCl/Nが小さくなる方向に変動していることが認められる。しかしその変動幅はそれ程大きなものでなく、手動による微調整で十分対応できる範囲であった。表-18は4月28日から6月13日にかけて実施した3回の水質分析の平均値を示したものである。(ただし、pHは4回、塩素イオンは1回である。)試料は24時間の混合試料である。pHはpH調整をしなくてもほとんど変動していない。T-N=K-N+NO<sub>2</sub>-N+NO<sub>3</sub>-Nとすれば、T-N除去率は不連続点塩素処理水で68.7%、BPC活性炭処理水の先行塔で71.0%、後行塔で80.1%になる。Cl<sup>-</sup>濃度は塩素添加によって約160mg/ℓ増加した。

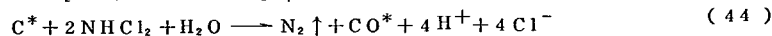
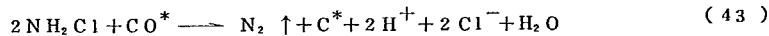
表-18 水 質 分 析 の 結 果

( )内は除去率

|                              | 急速ろ過水         | 不連続点           | BPC活性炭処理水      |                |
|------------------------------|---------------|----------------|----------------|----------------|
|                              |               | 塩素処理水          | 先行塔            | 後行塔            |
| pH                           | 6.97<br>～7.04 | 7.02<br>～7.10  | 6.93<br>～7.05  | 6.91<br>～6.98  |
| T-BOD<br>(mg/ℓ)              | 5.0           | 3.1<br>(38)    | 2.93<br>(41.4) | 2.83<br>(43.4) |
| C-BOD<br>(mg/ℓ)              | 3.83          | 2.13<br>(44.4) | 2.73<br>(28.7) | 2.73<br>(28.7) |
| COD<br>(mg/ℓ)                | 19.2          | 18.4<br>(4.2)  | 11.8<br>(38.5) | 7.8<br>(59.4)  |
| TOC<br>(mg/ℓ)                | 11.2          | 11.6<br>(-)    | 8.07<br>(27.9) | 5.1<br>(54.5)  |
| K-N<br>(mg/ℓ)                | 11.7          | 2.46<br>(79.0) | 2.21<br>(81.1) | 1.28<br>(89.1) |
| NO <sub>2</sub> -N<br>(mg/ℓ) | 0.65          | 0.02<br>(96.9) | 0.06<br>(90.8) | 0.06<br>(90.8) |
| NO <sub>3</sub> -N<br>(mg/ℓ) | 0.54          | 1.56<br>(-)    | 1.47<br>(-)    | 1.34<br>(-)    |
| Cl <sup>-</sup><br>(mg/ℓ)    | 59.3          | 210.7          | 221.5          | 222.1          |

#### 5.4.3 活性炭の馴致現象

残留塩素除去用活性炭は馴致してくると式(43)(44)のような反応でNH<sub>2</sub>ClやNHCl<sub>2</sub>をN<sub>2</sub>に変化するようになる。



室内実験では新活性炭に不連続点塩素処理水を162時間通水しても馴致現象が認められなかった。そこで、パイロット施設で使用していた馴致活性炭を再生した後、不連続点塩素処理水を通水していくとNH<sub>3</sub>-N濃度がどのように変化していくかを示したのが図-51である。再生活性炭は白鷺8×30mesh、空筒ベースの接触時間は18分/塔、吸着塔は2塔列である。図-51のBPC活性炭処理水NH<sub>3</sub>-Nは先行塔の値である。不連続点塩素処理の条件は塩素の定量注入としたので、Cl/NはNH<sub>3</sub>-Nの変動に伴って5.68から17.3ま

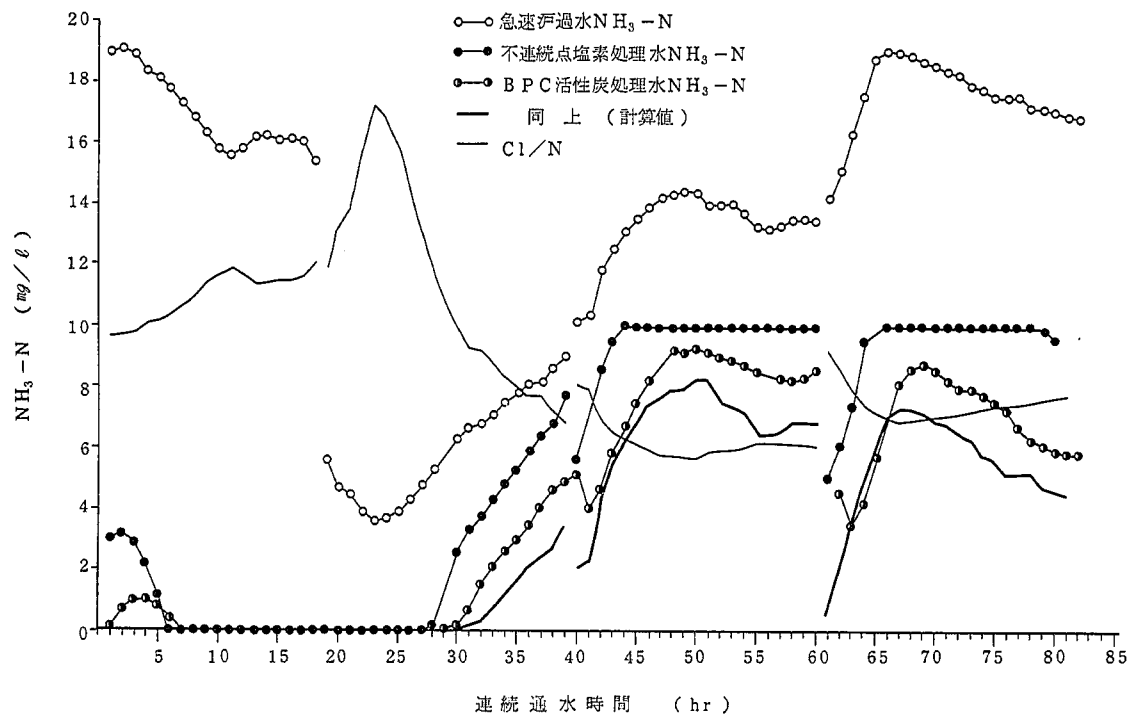


図-51 活性炭の馴致現象

で変動した。活性炭へ通水開始から30時間までの間に活性炭は馴致しており、BPC活性炭処理水中の $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度は常に不連続点塩素処理水の $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度より低い。

活性炭への通水条件はパイロット実験では6時間から30時間まで不連続点をこえて塩素を注入していた点が室内実験(4.3.5参照)と異なる。不連続点塩素処理水を30時間通水しただけで馴致現象がみられたのは、1度馴致した活性炭が再生によってその能力を失わないか、あるいは遊離残留塩素が活性炭に作用した時に活性炭の馴致現象がおきるものと考えられる。図-42で得られた $R = 14.926 \cdot \text{Cl}/\text{N} - 41.32$ の関係から、計算したBPC処理水 $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度は実測値に比べて小さい値を示した。

#### 5.4.4 活性炭の残留塩素除去能力

残留塩素除去のために設置した活性炭吸着塔は2塔直列で各塔18分の接触時間であり、処理水量は $168 \text{ m}^3/\text{日}$ である。残留塩素の測定には不連続点塩素処理水用と活性炭処理先行塔の処理水用に残留塩素計を設置している。この測定範囲は $0 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{Cl}/\ell$ であるが、不連続点塩素処理用として測定範囲が狭すぎるため、測定範囲を超えることがあり、正確な残留塩素の負荷量は算出できなかったが、推定値をもとにして活性炭の残留塩素除去能力について述べる。

昭和50年10月13日から昭和51年2月20日まで延89日間にわたり、急速ろ過水を原水としてBPC活性炭処理を行った。この期間の $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度の平均は急速ろ過水が $8.36 \text{ mg}/\ell$ 、不連続点塩素処理水が $3.62 \text{ mg}/\ell$ 、BPC活性炭処理水が $2.39 \text{ mg}/\ell$ であった。 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率は不連続点塩素処理で56.7%、BPC活性炭処理で71.4%であり、この除去率は図-12と比較すると $\text{Cl}/\text{N} = 7$ にほぼ相当している。 $\text{Cl}/\text{N} = 7$ とすれば、塩素添加量は $58.5 \text{ mg} \cdot \text{Cl}/\ell$ になり、この中で $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去に消費された塩素量は $4.73 (\text{mg} \cdot \text{N}/\ell) \times 7.6 (\text{Cl}/\text{N}) = 35.9 \text{ mg} \cdot \text{Cl}/\ell$ である。従って、残留塩素は $22.6 \text{ mg} \cdot \text{Cl}/\ell$ になると仮定する。BPC活性炭処理水中の残留塩素は10月13日から12月25日までほとんど $0 \sim 0.2 \text{ mg} \cdot \text{Cl}/\ell$ の範囲に入っているが、1月8日から2月20日までは $0.1 \sim 2.4 \text{ mg} \cdot \text{Cl}/\ell$ の範囲に増加している。しかし、残留塩素除去率は最も低い時でも97%以上が得られている。活性炭吸着塔の流入水(BPC処理水)は残留塩素 $22.6 \text{ mg}/\ell$ 、処理水量 $168 \text{ m}^3/\text{日}$ 、通水日数89日間とし、残留塩素の除去率を97%と仮定すると、活性炭約 $1000 \text{ kg} (2.1 \text{ m}^3)$ で $327.8 \text{ kg}$ の残留塩素を除去したことになる。

ただし、残留塩素を100%除去する必要がある時には接触時間を18分以上にするか、あるいはごく少量の還元剤を添加しなければならない。

#### 5.4.5 塩濃度の増加

パイロット実験では市販の次亜塩素酸ソーダ溶液を購入している。表-19は1例として購入時の次亜塩素酸ソーダ溶液の性状を示したものである。この溶液の有効塩素は $164.9 \text{ mg} \cdot \text{Cl}/\text{ml}$ 、全塩素は $173.6 \text{ mg}/\text{ml}$ であるから、下水の $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度を $1.25 \text{ mg} \cdot \text{N}/\ell$ (図-42の月平均値)、塩素添加量を $\text{Cl}/\text{N} = 10$ と仮定すれば、塩素添加後の処理水では $125/164.9 \times 173.6 = 131.6 \text{ mg}/\ell$ だけ塩素イオンが増加することになる。この時、下水 $1 \text{ m}^3$ に対して添加する次亜塩素酸ソーダ溶液は $75.8 \text{ ml}$ となり、0.0758%に相当する。

表-19 次亜塩素酸ソーダ溶液の性状

| 比 重               | 1 2 3 8 |
|-------------------|---------|
| 全 塩 素<br>(W/V%)   | 1 7 3 6 |
| 有 効 塩 素<br>(W/V%) | 1 6 4 9 |
| 残 アルカリ<br>(W/V%)  | 0.8 0   |
| NaCl<br>(W/V%)    | 1 5 0 2 |

#### 5.4.6 BPC活性炭処理による有機物の除去

急速ろ過水は不連続点塩素処理を経た後、活性炭吸着塔に導かれる。活性炭処理は残留塩素除去のためにおこなっているが、結果的には有機物を除去することも可能である。

活性炭吸着塔は $0.7\text{ m}^3$ の表面積と層厚 $3\text{ m}$ の活性炭を収納する塔からなり、 $8\times 30\text{ mesh}$ の白鷺炭が充填されている。吸着塔は2塔直列に使用し、通過速度は空筒ベースの接触時間が各塔18分となるように調整し、3日に1回又は損失水頭が $5\text{ m}$ に達したら逆流洗浄を行なうようにした。試料の採取は計量槽からポンプとソレノイド弁を利用して一定間隔で行ない、冷蔵庫のポリ瓶に送り込み24時間のコンポジットサンプルとして分析に供した。

表-20 BPC活性炭処理による有機物の除去

( )内は急速ろ過水を基準にした除去率, %

| 分 析 項 目                    | 急速ろ過水 | 不連続点<br>塩素処理水 | 先 行 塔<br>流 出 水 | 後 行 塔<br>流 出 水 |
|----------------------------|-------|---------------|----------------|----------------|
| T-BOD ( $\text{mg}/\ell$ ) | 8.3   | 4.5<br>(45.8) | 3.7<br>(55.4)  | 3.9<br>(53.0)  |
| C-BOD ( $\text{mg}/\ell$ ) | 4.5   | 3.7<br>(17.8) | 2.9<br>(35.6)  | 2.0<br>(55.6)  |
| CODMn ( $\text{mg}/\ell$ ) | 19.3  | 17.9<br>(7.3) | 12.9<br>(33.2) | 9.3<br>(51.8)  |
| T O C ( $\text{mg}/\ell$ ) | 18.1  | 17.8<br>(1.7) | 11.8<br>(34.8) | 8.1<br>(55.2)  |

表-20は全BOD(T-BOD), 炭素系BOD(C-BOD), COD, TOCについて昭和50年11月6日から昭和51年2月14日の間の14回の平均値)を示したものである。不連続点塩素処理では全BODを除いて、他の項目は低い除去率しか得られていないことから、不連続点塩素処理は有機物除去があまり期待できない。BPC活性炭処理では、先行塔で33.2~55.4%, 後行塔で51.8~55.6%の有機物が除去されている。この除去率は急速ろ過水を直接活性炭吸着処理した場合と比べて同等の除去率であり、活性炭による有機物除去に関して不連続点塩素処理の影響はほとんどみられない。<sup>14)</sup> 塩素添加の吸着塔損失水頭に対する影響についてみると、炭層の閉塞は皆無であり、急速ろ過水を直接吸着塔に導いた場合にみられるような生物スライムの増殖がない。このことは溶存酸素の低下がなかったことによっても裏づけられている。

## 6 ま と め

不連続点塩素処理は下水中のアンモニア性窒素除去法の1つであり、下水に塩素を添加することによってアンモニアを窒素ガスに酸化して除去する方法である。不連続点塩素処理水中には残留塩素が残るので、これを除去するために活性炭処理を行なう。従って、全体のシステムとしては $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去を目的とした不連続点塩素処理と残留塩素の除去を目的とした活性炭処理の組み合わせ（BPC活性炭処理）となる。

BPC活性炭処理では処理水のpHを7～8に保持することができれば、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率 $R$ と塩素添加量 $\text{Cl}/\text{N}$ の間には $R = a \cdot \text{Cl}/\text{N} + b$ の関係がある。不連続点の位置（ $R = 100\%$ となる時の $\text{Cl}/\text{N}$ の値）が変動しないとすれば、 $\text{Cl}/\text{N}$ を一定に保持するような制御によって任意の $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率を設定できる。

不連続点塩素処理パイロット実験施設では、流入水の $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度を自動分析装置によって連続的に測定し、塩素添加量 $\text{Cl}/\text{N}$ を一定に保つように次亜塩素酸ソーダ添加量の自動制御運転を行なっている。パイロット実験の結果から、流入水が急速汚過水の場合には $a$ の値が14.926、 $b$ の値が-41.32、不連続点の位置が $\text{Cl}/\text{N} = 9.47$ であった。不連続点の位置は $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度の高低によって多少変動するけれども、昭和51年4月28日から6月13日にかけての実験によれば、塩素添加量 $\text{Cl}/\text{N}$ を手動で9.0～10.0の間に適宜設定することで、平均の $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率は97.9%を達成することができた。従って、 $R = a \cdot \text{Cl}/\text{N} + b$ の関係で、 $a$ 及び $b$ の値が変動しても、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去率 $R$ を一定にすることはBPC活性炭処理水の $\text{NH}_3\text{-N}$ 濃度をみながら手動で $\text{Cl}/\text{N}$ を調整していくことで十分対応できるといえる。

BPC活性炭処理のパイロット実験によって、下水中の $\text{NH}_3\text{-N}$ 除去に関しては安定して高い除去率を達成できることが明らかになった。しかし、この処理によって下水中の有機物と塩素が反応してクロロホルムなどの有機塩素化合物が生成してくるのではないかと懸念されている。この問題は現在室内実験とパイロット実験によって検討中である。有機塩素化合物の生成量をおさえること、あるいは生成した有機塩素化合物を除去するためにはBPC活性炭処理の処理条件の変更、あるいは処理施設の改善などが考えられる。このため、BPC活性炭処理の設計条件や処理コストについては、有機塩素化合物の問題も含めて検討していく予定である。

## 参 考 文 献

- 1) 「下水の高度処理と再利用に関する調査報告書」  
土木研究所資料第893号 昭和48年10月 建設省土木研究所
- 2) 「下水道施設設計指針と解説」  
社団法人 日本下水道協会 1972
- 3) 井出, 他 "不連続点塩素処理の自動制御(工)"  
水道協会雑誌 第387号 昭和41.12
- 4) Plessley, et.al "Ammonia Nitrogen Removal by Breakpoint Chlorination" Environmental Science Technology, Vol. 6, No. 7, 1972
- 5) Richard W. Stone "Full-Scale Demonstration of Nitrogen Removal by Breakpoint Chlorination" EPA-600/2-78-029 March, 1978
- 6) 安中, 他 "栄養塩類の除去とその自動制御系の開発" 公害と対策 Vol. 12, No. 8
- 7) Makram T. Suidan et.al "Reduction of Aqueous Free Chlorine with Granular Activated Carbon-pH and Temperature Effects" Environmental Science & Technology, Vol. 11, No. 8, August 1977
- 8) ROBERT C. BAUER et.al "Reaction of Chloramines with Active Carbon" JWPCF, Vol. 45, No. 11, November 1973
- 9) WILLIAM N. STASIUK et.al "Nitrogen Removal by Catalyst-aided Breakpoint Chlorination" JWPCF, Vol. 46, No. 8, August 1974
- 10) Byung R. Kim et.al "Removal of dichloramine and ammonia by granular carbon" JWPCF, January 1978
- 11) Peter F. Atkins et.al "Ammonia Removal by Physical-Chemical Treatment" JWPCF, Vol. 45, No. 11, November 1973
- 12) K. L. Murphy et.al : Effect of Chlorination Practice on Soluble Organics, Water Research, 1975, Vol. 9
- 13) J. J. Westrich : 都市下水の活性炭処理(訳) 第4回日米下水処理技術委員会会議録
- 14) 昭和50年度 下水道事業調査費報告 建設省土木研究所 「有機物除去を主体とする三次処理に関する調査」