

マンガン酸化物被着ろ材を用いたアンモニア・クロロアミンの除去

浅野 孝幸

Elimination of Ammonia and Chloroamine using Manganese Oxide Medium

Takayuki ASANO

キーワード：マンガン，ろ材，アンモニア，クロロアミン，地下水，プール

1. はじめに

食品製造業においては洗浄用水として深層地下水がしばしば利用されている。しかし、アンモニアが含まれている場合があり、このような地下水に次亜塩素酸ナトリウムを添加して食品の洗浄・殺菌をすると、作業者が目の痛みを訴えたり、気分が悪くなったりすることがある。これはアンモニアと次亜塩素酸との反応で生じた揮発性の高いクロロアミンが原因とされる¹⁾。

また、遊泳プール・公衆浴場においては衛生管理上、残留塩素濃度を一定値以上に保つよう指導されており^{2, 3)}、次亜塩素酸ナトリウムを添加している事例が多い。このため利用者からもたらされるアンモニアとの反応によりクロロアミンが生成することがあり、快適な利用環境を損ねている^{4, 5)}。

地下水中のアンモニアは大部分がアンモニウムイオンとして存在しているため、水中のアンモニウムイオンをイオン交換作用により選択的に吸着するゼオライトを利用してアンモニアを除去した報告例¹⁾がある。この方法では定期的な濃食塩水による再生操作とアンモニアを含む廃食塩水の処理が必要となり煩雑である。

一方、地下水に含まれるマンガンイオンの除去には、水和二酸化マンガンを担持したろ材に次亜塩素酸ナトリウムを添加して通水する接触酸化法⁶⁾が用いられている。この方法ではマンガンイオンがろ材表面で次亜塩素酸により酸化され、水和二酸化マンガんとしるろ材に被着する。

著者は、このろ材にアンモニア含有地下水を次亜塩素酸ナトリウムを添加して通水すると迅速にアンモニアが除去されることを見出した。もともとアンモニアは反応当量以上の次亜塩素酸が存在するとクロロアミンを経由して最終的には窒

素ガスへと酸化分解される⁷⁾。しかし、後段の反応が比較的遅いためクロロアミンが蓄積し、上記のような事象が生じる。水和二酸化マンガンを担持したろ材が、アンモニアと次亜塩素酸との反応促進に触媒として作用し、アンモニアの除去に応用可能であれば、ゼオライトのような再生操作が不要となり好都合である。遊泳プール・公衆浴場のクロロアミン濃度も窒素ガス化を促進して低減化できる可能性もある。

そこで、本研究では、水和二酸化マンガンを担持したろ材を触媒とするアンモニア、クロロアミンと次亜塩素酸との反応特性の解明を試み、地下水のアンモニア除去、遊泳プールのクロロアミン除去への応用について検討した。

2. 試験方法

2.1 マンガン酸化物担持ろ材

水和二酸化マンガンを担持した市販の徐マンガンろ材を使用した。粒径はおよそ1～2 mm、マンガン付着量分析結果は約8 mg/ろ材1 gであった。

2.2 アンモニウムイオン・クロロアミンの測定

アンモニウムイオンについてはHACH社製吸光度計DR/2000と専用試薬を用い、ネスラー法によって測定し、アンモニア性窒素濃度 (mgN/L) で表示した。

クロロアミンについてはHACH社製吸光度計DR/2800と遊離残留塩素専用試薬及びヨウ化カリウムを用い、Standard Methods⁸⁾およびJIS K 0101⁹⁾に準拠してDPD法により、クロロアミン総量として結合残留塩素を測定した。また、同法により、モノクロロアミン (NH₂Cl)、ジクロロアミン (NHCl₂)、トリクロロアミン (NCl₃) の分離測定を行った。測定結果は残留塩素濃度 (mgCl/L) で表示した。

2.3 アンモニア除去試験

φ20mmのコック付きクロマトカラムにろ材を充填し、層

事業名：外部資金活用研究

課題名：金属酸化物触媒を用いた水循環系内での結合塩素抑制方法の開発 (平成20年度)

高を20~200mmとした。ここに塩化アンモニウム溶液と次亜塩素酸ナトリウム溶液をそれぞれ別々のポンプで供給・混合し、下向流で通水した。各溶液の濃度、通水量は混合後の濃度が、アンモニア性窒素約1mgN/L、残留塩素7.6~10.0mgCl/Lとなるよう調整し、空塔速度(SV)を10~100h⁻¹とした。

ろ材のマンガン酸化物の酸化度を上げるための前処理として、500mgCl/Lの次亜塩素酸ナトリウム溶液1~2Lをろ材カラムに通水した。残留塩素が検出されなくなるまで水洗してから2mgCl/Lの次亜塩素酸ナトリウム溶液をSV=10h⁻¹で通水し、マンガン酸化物の残留塩素消費による濃度低下を5%以下とした。

実際の地下水の試験については、φ30mmのコック付きクロマトカラムにろ材を充填し層高を850mmとした。ろ材には市販のマンガン付着量分析結果が約20mg/ろ材1gである色度処理用マンガン酸化物担持ろ材を用いた。

2.4 クロロアミン除去試験

所定濃度に調製した塩化アンモニウム溶液と次亜塩素酸ナトリウム溶液を混合・静置し、生成したクロロアミン濃度の時間変化が緩やかになってから、アンモニア除去試験と同様のろ材カラムにSV=10h⁻¹で通水した。また、ろ材層高を20mmとしてSV=95h⁻¹で通水した。

2.5 室内プールモデル試験

塩化アンモニウム溶液と次亜塩素酸ナトリウム溶液を混合して主にNH₂ClとNHCl₂を生成させた調製プール水2.5Lを恒温水槽中で攪拌して30℃に保持しておき、試験開始時にさらに次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加してNCl₃を生成させ、ポンプで毎時0.66Lをφ20mm×H20mm(6.3mL)のろ材カラムにSV=100h⁻¹で循環通水した場合とろ材カラムがない場合についてNCl₃の消長を比較した。図1にモデル試験のフローを示す。

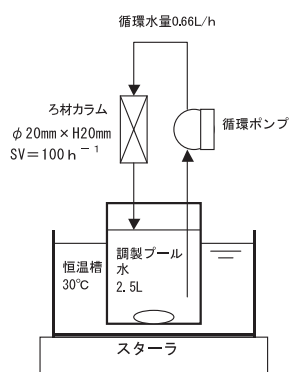


図1 室内プールモデル試験フロー

2.6 実施設プール水のクロロアミン除去試験

プール水量400m³の中規模施設において試験水を採取し、その直後、アンモニア除去試験と同様のろ材カラムにSV=10h⁻¹で通水した。

3. 結果と考察

3.1 アンモニア除去試験

図2にろ材カラムに塩化アンモニウム溶液のみを通水した場合(Cl無添加)と次亜塩素酸ナトリウム溶液を同時に通水した場合(Cl添加9mgCl/L)について、ろ材カラム流出液のアンモニア性窒素濃度を示す。ろ材充填層高はいずれも200mmで、SVを10h⁻¹とした。

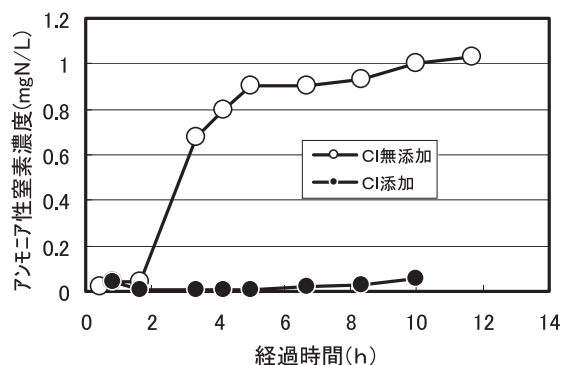
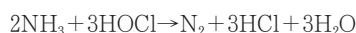


図2 ろ材によるアンモニア除去試験結果

Cl無添加では通水初期において、吸着によると思われるアンモニア性窒素濃度の低下が見られるが、すぐに破過しており、このろ材のアンモニア性窒素吸着能はほとんどないことが分かった。一方、Cl添加では全試験範囲において0.1mgN/L以下であり、アンモニアが安定して除去されることが分かった。

アンモニアの塩素化合物による酸化分解反応では、中間体としてクロロアミンが生成し、多数の素反応から構成されているが、全体の反応式は以下のように表され、残留塩素とアンモニア性窒素との反応質量比は約7.6(Cl/N=7.6)である。



したがって反応質量比以上の残留塩素を添加することにより、ろ材を使用することなくアンモニアを窒素ガスにまで酸化分解することは可能であるが、この反応の進行は比較的遅いため大型の反応槽を必要とする。これに対してろ材との接触により迅速に反応が進行すると反応槽の小型化が期待できる。ろ材使用時と非使用時の反応進行程度をクロロアミンの総量を表す結合残留塩素で比較した試験結果を表1に、ろ材非使用時の経過時間と結合残留塩素の関係を図3に示す。

ろ材非使用時の試験では、所定濃度に調整した塩化アンモニウム溶液と次亜塩素酸ナトリウム溶液を混合・静置し、所

定時間経過後に結合残留塩素を測定した。ろ材使用時の試験は前述のろ材カラムによるアンモニア除去試験と同様に行った。この場合の経過時間はろ材カラム滞留時間に測定試料採取時間を加えた概略時間である。

表1 ろ材による反応促進効果試験結果

ろ材	非使用時(混合静置)			使用時(カラム通水)	
NH ₄ ⁺ -N(mgN/L)	0.97	0.97	0.95	1.05	1.10
Cl/N	7.8	8.3	9.5	7.7	9.2
経過時間(min)	15	10	20	(10)	(10)
結合残留塩素(mgCl/L)	1.83	0.97	0.78	0.23	0.10

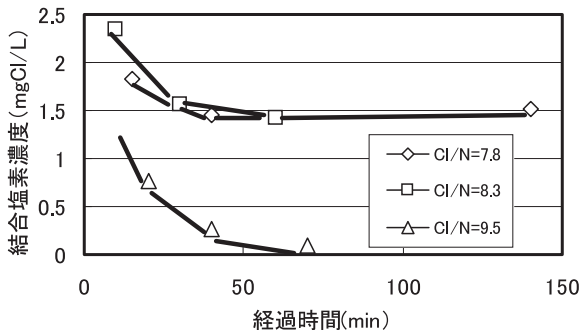


図3 ろ材非使用時の結合残留塩素濃度の経時変化

表1から明らかのようにろ材非使用時には結合残留塩素がより高濃度で存在しており、反応が未だ進行中であることを示している。それに対してろ材使用時には、カラム流出時点で結合残留塩素が極めて低濃度になっていることから、反応がほぼ完結していると考えられる。図3からは反応が比較的速いCl/N=9.5の反応条件においても、ろ材使用時と同程度の結合残留塩素濃度に達するにはおよそ1時間を要することが分かる。ろ材使用時のカラムでの滞留時間は、SV=10h⁻¹であるから、わずか6分であり反応槽の著しい小型化が可能であることが分かる。

表2にはSVをさらに大きくし、高速でろ材カラムに通水したときの流出液中の結合残留塩素濃度を示す。SVを大きくすれば反応槽をより小型化できるが、試験結果では結合残留塩素濃度が高くなる傾向が見られる。したがってこの条件ではSVを10~20h⁻¹程度とするのが適当と思われる。

表2 SVと結合残留塩素濃度の関係

SV(h ⁻¹)	10	20	100
NH ₄ ⁺ -N(mgN/L)	1.10	0.92	0.92
Cl/N	9.2	9.4	9.4
結合残留塩素(mgCl/L)	0.1	0.28	0.46

アンモニア性窒素がより高濃度の場合には、Cl/N=7.6以上とするため、次亜塩素酸ナトリウムの添加量を多くする必要がある。次亜塩素酸ナトリウムは広く利用されているが、

微量の塩素酸が不純物として含まれることがあり¹⁰⁾、高添加量では塩素酸濃度が水道水基準を超える可能性がある。このため、処理対象水のアンモニア性窒素濃度は数mgN/L以下とするのが適当と思われる。

実際の地下水を使った試験では、SV=13h⁻¹、Cl/N=8の条件において、原水で0.62mgN/Lであったアンモニア性窒素が流出水では0.01mgN/L未満となった。このように、マンガ酸化担持ろ材は塩素化合物を添加しながら、地下水のマンガンや色度を除去処理するために使われているが、同時にアンモニアの除去にも応用可能であることが分かった。

3.2 クロロアミン除去試験

アンモニア除去試験においては、塩化アンモニウム溶液と次亜塩素酸ナトリウム溶液をろ材カラムの直前で混合通水しており、カラム流出液には結合残留塩素の測定から、反応中間体であるクロロアミンがほとんど残存していないことが分かった。図3のCl/N=7.8の条件では、結合残留塩素濃度が30~150分間経過後まで一定であることから、クロロアミンが安定して存在していることが分かる。このように既にクロロアミンが含まれている試料水をろ材カラムに通水したときのクロロアミン除去について試験した。

表3、表4に試験結果を示す。原水はそれぞれ主としてNH₂Cl、NHCl₂、NCl₃が生成するようCl/N、pHなどを変化させて調製した。SV=10h⁻¹での試験では、いずれも80~99%の高い除去率でクロロアミンが除去されていることが分かる。SV=95h⁻¹という極めて高速での通水においても50~80%の除去率が得られている。

表3 クロロアミン除去試験結果 (SV=10h⁻¹)

試験No.	1		2		3	
NH ₄ ⁺ -N(mgN/L)	1.00		0.23		1.04	
Cl/N	2		8.9		9.7	
	原水	流出水	原水	流出水	原水	流出水
遊離残留塩素	0.04	0.03	0.02	0.17	0.84	0.74
NH ₂ Cl	2.01	0.02	0.08	0.04	0.01>	0.04
NHCl ₂	0.01>	0.01>	0.77	0.02	0.01	0.01>
NCl ₃	0.01>	0.01>	0.02	0.01>	0.32	0.06

(単位:mgCl/L)

表4 クロロアミン除去試験結果 (SV=95h⁻¹)

試験No.	4		5	
NH ₄ ⁺ -N(mgN/L)	0.23		0.23	
Cl/N	9		9	
	原水	流出水	原水	流出水
遊離残留塩素	0.06	0.20	0.36	0.28
NH ₂ Cl	0.42	0.08	0.03	0.02
NHCl ₂	1.18	0.54	0.05	0.03
NCl ₃	0.01>	0.01>	0.12	0.04

(単位:mgCl/L)

試験No.1では、通水倍率が高くなるとともに流出水中のNH₂Cl濃度が徐々に高くなる傾向が見られた。試験後に2mg

Cl/Lの次亜塩素酸ナトリウム溶液を通水すると、流出水の残留塩素は0.2mgCl/Lに低下していた。これは、Cl/N=2と7.6以下であることから塩素が不足しているため、NH₂Clは酸化分解ではなくろ材に吸着除去されており、そのため、通水倍率が高くなると吸着能が低下して一部が漏出し、試験後に次亜塩素酸ナトリウム溶液を通水すると、吸着されたNH₂Clが残留塩素を消費して酸化分解され、流出水の残留塩素濃度が低下するものと考えられる。

試験No. 2, 4において、遊離残留塩素濃度が原水よりも流出水で高くなっているが、この現象はNHCl₂が分解し、窒素ガスと次亜塩素酸を生成するためと考えられている¹¹⁾。

3.3 室内プールモデル試験

実際の室内プールでの水の循環フロー例を図4に示す。プール水は常時循環（6ターン/日）され、ろ過・加温・塩素注入処理されている。この循環経路にマンガン酸化物担持ろ材を組み込むことにより、クロロアミン除去ができると期待される。

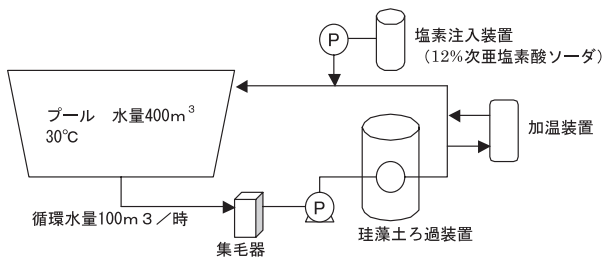


図4 室内プール循環システム例

図1のモデル試験では、調製プール水量と循環水量の比率(2.5/0.66=3.8)を、実際の室内プールの事例(400/100=4)に合わせている。ろ材カラムの充填量は、SV=100h⁻¹となるよう約6.3mLとした。実際の室内プールの規模に換算すると1m³となり実用的な規模である。ろ材によりクロロアミンが除去されることは、クロロアミン除去試験の結果から明らかであるが、室内プールのように大量の水を4時間で1ターンするようろ材への緩速通水によって、プール水のクロロ

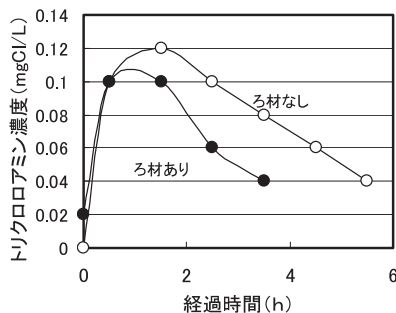


図5 室内プールモデル試験結果

アミン濃度を有意に下げることが可能であるか確認することを目的とした。

NCl₃の測定結果を図5に示す。ろ材を使うとNCl₃濃度の低下がろ材なしに比べ明らかに速くなっていることが分かる。なお、NH₂Cl、NHCl₂については大きな差異が見られなかった。遊泳プールの臭気にはNCl₃の寄与が最も大きいと見られる調査結果⁴⁾があるので、NCl₃濃度を下げることができれば室内プールの利用環境を快適化することが可能と思われる。

3.4 実施設プール水のクロロアミン除去試験

試験結果を表5に示す。塩化アンモニウム溶液に次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加混合して生成させたクロロアミンの除去試験においては、表3のようにいずれのクロロアミンも高率で除去されているが、実施設プール水ではNCl₃を除いてほとんど除去されないことが分かった。

表5 実施設プール水のクロロアミン除去試験結果

試験No.	1		2		3	
	原水	流出水	原水	流出水	原水	流出水
遊離残留塩素	1.13	1.03	1.13	0.75	0.77	0.7
NH ₂ Cl	0.17	0.08	0.09	0.15	0.08	0.1
NHCl ₂	0.68	0.65	0.68	0.61	0.46	0.49
NCl ₃	0.1	0.01>	0.02	0.02	0.08	0.01>

(単位:mgCl/L)

この原因について種々の試験を行い検討した結果、DPD法によりNH₂Cl、NHCl₂として検出されているが、以下の理由により、実際にはクロロアミンではなく、アミノ基を有する有機窒素化合物と塩素との反応生成物であると推定される。

- (1) 塩化アンモニウム溶液に次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加混合して生成させたクロロアミンは、遊離残留塩素が存在すると、数時間以内には消滅する。しかし、プール水に検出されるクロロアミンはNCl₃を除いて極めて安定である。
- (2) 塩化アンモニウム溶液に次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加混合して生成させたNHCl₂はばっ気により揮散しやすいが、プール水に検出されるNHCl₂は揮散せず安定である。
- (3) プール水に塩化アンモニウム溶液を添加してクロロアミンを生成させ、これをろ材カラムに通水すると生成したクロロアミン相当分は除去されるが、プール水に最初から存在していた分は除去されず残存する。したがって、プール水にクロロアミン除去に対する妨害物質が存在するのではない。
- (4) 有機窒素化合物が塩素と反応すること、その生成物がDPD法でクロロアミンとして検出されることがあると知られている¹²⁾。

以上、今回試験対象としたプール水中には、NH₂Cl、NHCl₂がほとんど含まれておらず、NCl₃の除去効果のみが確認できた。しかし、実施設プール水のNH₂Cl、NHCl₂につ

いても、上記(3)のようにプール水に塩化アンモニウム溶液を添加して生成したクロロアミンを除去できているので、除去効果があるものと考えられる。本法を適用する場合のろ材槽の設置位置は、塩素濃度が高い条件でクロロアミンが生成しやすいので、図4の塩素注入直後にするのが適当と思われる。

4. まとめ

水和二酸化マンガンを担持したろ材を触媒とするアンモニア・クロロアミンの次亜塩素酸による酸化分解反応特性を把握し、ろ材充填層への通水による地下水のアンモニア除去、遊泳プールのクロロアミン除去への応用について検討した。その結果、以下の知見を得た。

- (1) アンモニア性窒素として数mgN/Lのアンモニアを含む地下水を処理することが可能で、処理条件として、アンモニア性窒素の8～9倍（質量比）の塩素添加と空塔速度を $10\sim 20\text{h}^{-1}$ とするのが適当であることが分かった。
- (2) $1\sim 2\text{mgCl/L}$ のクロロアミンを空塔速度 $10\sim 100\text{h}^{-1}$ で処理できることが分かった。遊泳プールの循環システムに組み込み、クロロアミン濃度を低減することが可能と考えられた。

謝辞

本研究で使用した純水製造システムは財団法人JKAの機械振興補助事業により整備されました。記して感謝いたします。

また、本研究の一部は平成20年度JST「シーズ発掘試験」として実施したものです。ここに謝意を表します。

遊泳プールでの調査・試験にあたっては、株式会社スコールに多大なご協力をいただきました。厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 1) 浅野孝幸：地下水に含まれるアンモニアのゼオライトによる除去，北工試だより，Vol.24, No.2, p.10 (2001)
- 2) 厚生労働省健康局長通知：遊泳用プールの衛生基準について，平成13年7月24日付け健発第774号
- 3) 厚生労働省健康局生活衛生課長通知：公衆浴場における衛生等管理要領について，平成18年8月24日付け健衛発第0824001号
- 4) 関 秀和・李 正雄：プール水質管理への提言，用水と廃水，Vol.33, No.5, pp.403-409 (1991)
- 5) 西尾恵里子・森田士郎：プール水におけるクロラミンの生成，九州共立大学研究報告，No.24, pp.89-92 (2000)
- 6) 高井 雄・中西 弘：用水の除鉄・除マンガン処理，産業用水調査会，323PP. (1987)

- 7) 水処理管理便覧編集委員会編：水処理管理便覧，丸善，1072PP., pp.412-413 (1998)
- 8) APHA・AWWA・WEF：Standard Methods for the Examination of Water and Waste water, 20th Ed. (1998)
- 9) JIS K 0101-1998 工業用水試験方法
- 10) 社団法人 日本水道協会編：水道用次亜塩素酸ナトリウムの取扱い等の手引き（Q&A）(2008)
- 11) 寺島勝彦・井川 清：塩素によるアンモニアの分解反応機構及び分解反応速度，水道協会雑誌，Vol.52, No.6, pp.33-42 (1983)
- 12) 深瀬勝己・田中航也・洲上知弘・林 広宣：HS-GC/MS法を用いたトリクロラミンの分析と挙動に関する調査，www.city.osaka.lg.jp/suido/cmsfiles/contents/0000116/116493/07-H22kansai.pdf