

博士論文

浄水処理へのオゾン適用における処理の効率化  
と副生成物制御に関する研究

Studies on the control of by-products and the processing efficiency in the  
application of ozone to drinking water treatment.

国立大学法人 横浜国立大学大学院

環境情報学府

加藤 康弘

Yasuhiro KATO

2015年3月

## 目次

第1章 緒論.....	1
1.1 本研究の背景.....	1
1.1.1 はじめに.....	1
1.1.2 国内のオゾン処理施設導入状況.....	3
1.2 促進酸化法(AOP)に関する調査研究.....	5
1.2.1 促進酸化法(Advanced Oxidation Process)の概要.....	5
1.2.2 促進酸化法に関する研究.....	7
1.2.3 促進酸化法の実用化に関する研究.....	9
1.3 オゾン処理副生成物に関わる調査研究.....	11
1.3.1 オゾン処理副生成物について.....	11
1.3.2 臭素酸イオン生成に及ぼす促進酸化処理の影響.....	13
1.4 本研究の目的.....	16
第2章 高効率オゾン接触槽に関する研究.....	21
2.1 はじめに.....	21
2.2 下降管注入式オゾン反応槽の反応特性.....	22
2.2.1 下降管注入式オゾン反応槽のオゾン溶解モデル.....	22
2.2.2 計算結果および考察.....	24
2.3 下降管注入式オゾン反応槽の物質移動因子に関する検討.....	27
2.3.1 実験装置及び実験方法.....	27
2.4 本章のまとめ.....	40
第3章 オゾン消費成分の定量評価.....	43
3.1 はじめに.....	43
3.2 原水中の溶解成分指標について.....	43
3.3 実験方法.....	44
3.3.1 原水調製方法.....	44
3.3.2 分子量分布測定.....	45
3.3.3 オゾン処理実験装置.....	45
3.4 実験結果及び考察.....	46

3. 4. 1	水道原水の分子量分画 .....	46
3. 4. 2	オゾン消費のモデル化.....	48
3. 4. 3	水道原水とオゾン消費速度定数.....	52
3. 4. 4	接触池出口の溶存オゾン濃度の予測.....	55
3. 5	本章のまとめ .....	61
第 4 章 臭素酸イオンの制御に関する研究 .....		63
4. 1	はじめに.....	63
4. 2	オゾンによる THMFP 低減特性と臭素酸生成特性.....	63
4. 2. 1	実験方法 .....	63
4. 2. 2	実験結果および考察.....	65
4. 3	臭素酸イオン生成に及ぼす影響因子の検討.....	69
4. 3. 1	実験方法.....	69
4. 4	臭素酸イオン生成抑制のためのオゾン処理施設条件.....	82
4. 4. 1	オゾン処理施設に求められる計装項目 .....	82
4. 4. 2	臭素酸イオン生成制御におけるオゾン接触方式の検討 .....	83
4. 5	本章のまとめ .....	83
第 5 章 浄水処理への促進酸化処理適用に関する研究.....		85
5. 1	はじめに.....	85
5. 2	実験方法 .....	85
5. 2. 1	供試水の水質 .....	85
5. 2. 2	実験方法.....	86
5. 3	実験結果および考察.....	89
5. 3. 1	THMFP 低減特性 .....	89
5. 3. 2	有機物指標(DOC,E260)の挙動 .....	90
5. 3. 3	臭素酸イオン生成特性.....	91
5. 3. 4	臭気物質(2-MIB)低減特性.....	94
5. 3. 5	オゾン注入率低減化の検討 .....	97
5. 4	本章のまとめ .....	99

第6章 促進酸化処理の実用化に関する研究 .....	101
6.1 はじめに.....	101
6.2 オゾン/過酸化水素処理における制御因子の検討.....	101
6.2.1 実験装置および実験条件 .....	101
6.2.2 実験結果と考察 .....	104
6.3 原水水質に応じた浄水処理フローの選定 .....	115
6.3.1 はじめに .....	115
6.3.2 原水水質の分類 .....	115
6.3.3 最適処理プロセスの提案.....	118
6.4 本章のまとめ .....	120
第7章 結 論.....	123

# 第1章 緒論

## 1.1 本研究の背景

### 1.1.1 はじめに

水道普及率が97.7%(平成24年度末現在)に達した現在、水道は国民生活に不可欠なものになっていると同時に、供給水の安全性、快適性がより強く望まれている。

2004(平成16年)4月に新しい水道水質基準が施行され、同年6月には「水道ビジョン」が発表された。水道ビジョンでは「安心」、「安定」、「持続」、「環境」、「国際」がキーワードとなり、すべての国民が安心しておいしく飲める水の供給、計画的・効率的な施設更新の実施、地域特性に合った持続可能な水道システム、技術革新と新技術の普及の促進などが示されている。しかしながら水源流域の開発や都市化に伴う富栄養化に伴う藻類発生は、様々な利水障害を起こしており、それに伴う異臭味や塩素臭、色、濁りなどの快適性に関する水質については地域差が大きいのが現状である。

厚生労働省では昭和58年以降、水道水の異臭味の発生件数と被害状況を調査<sup>1)</sup>している(図1.1-1)。それによると異臭味の被害人口は平成2年(1990年)に約2千万人台に達したが、オゾンおよび活性炭を用いた高度処理の導入等により近年は改善され、平成19年度から平成21年度まで200万人を下回ったものの、平成24年度の異臭味被害人口は約276万人と横ばいから微増の傾向にある。また、被害人口がこの20年で約10分の1に減少しているのに対して発生事業者数はほぼ同様、もしくは増加しているということから、近年は比較的水道事業者の規模が小さい場合で被害が発生していることを示している。

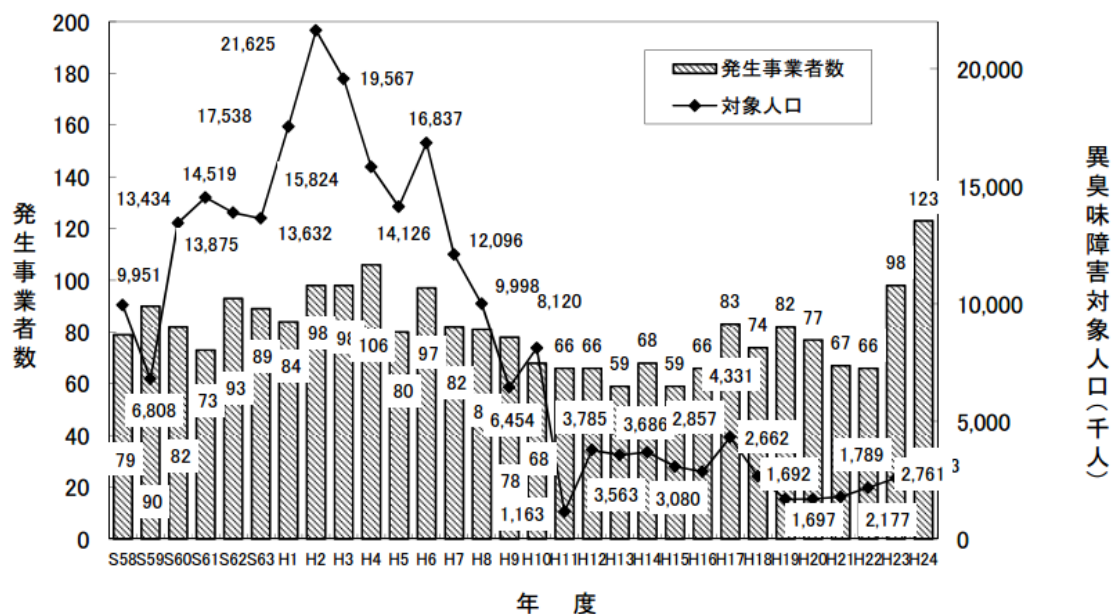


図 1.1-1 水道における異臭味被害の発生状況経年変化<sup>1)</sup>

異臭味被害の内訳を図 1.1-2 に示す。かび臭、土臭の割合が 63%と最も高く、次いで植物性臭気、魚臭の順であり生物起因の異臭味が大半を占めている。

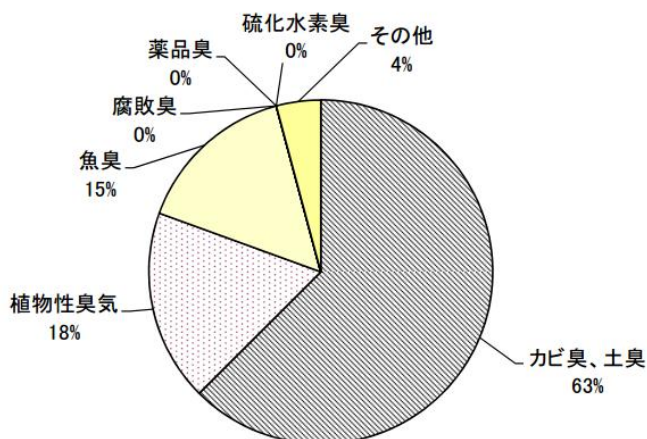


図 1.1-2 浄水における異臭味被害の種類別内訳(平成 24 年度、全 72 件)<sup>1)</sup>

注) 浄水で異臭味被害を受けた 58 の水道事業者から報告された全 72 件に対する異臭味の種類別割合。被害別に該当する異臭味項目を選択(複数回答あり)。

水道における臭気の発生は水源での放線菌や藍藻類の発生に伴うものである。国内では 1951 年の神戸市千苧貯水池に始まり、1960 年以降は琵琶湖南湖、霞ヶ浦、相模湖等が報告されており、これらの水源では今でも生物起因の異臭味に悩まされている<sup>2)</sup>。

近年、一般的な浄水方式である「凝集沈殿＋砂ろ過」では十分に除去できない臭気物質、溶解性有機物への対策としてオゾン処理、活性炭処理を用いた高度浄水処理が導入され、効果を上げている。特に 1991 年度(平成 3 年度)以降、首都圏、関西圏を中心に大規模なオゾン処理施設の導入が進んだ時期と、図 1.1-1 に示した異臭味障害人口の減少が対応していることから高度処理導入が異臭味の除去に関して効果的であることが伺える。

その一方でオゾンはその酸化力の強さから、原水に含まれる生物難分解性の有機物、あるいは水源によっては特異的に高濃度に含まれる無機物と複雑な反応を行い、様々な副生成物を生成することが指摘されており、現在の水道水質基準にはオゾン処理副生成物である臭素酸イオンが加えられた。従って、それまでにオゾン処理を導入した浄水場では、処理水中の臭素酸イオンの実態把握、臭素酸イオンの生成特性や生成抑制のための処理条件に関する調査を行い、安定的な水道水供給に務めている。

オゾン処理における副生成物の問題は、本来の処理目的、すなわち除去対象物質の除去効率とトレードオフの関係にあると言える。臭素酸イオンの生成因子と操作因子や臭素酸イオンの生成量の関連性が見出せれば、ある程度臭素酸イオンの制御は可能となるが、このことは逆に水質や操作条件の範囲が限定されること、すなわち処理性能に制限を与えることになるともいえる。

国内の代表的な閉鎖系水域である霞ヶ浦を取水源とする水道事業者では、藻類発生に起因する凝集障害や臭気物質への対応に長年苦慮してきた<sup>3)</sup>が、原水の臭化物イオン濃度が高いためオゾン処理の導入を見合わせてきた経緯がある<sup>4)</sup>。従って臭気の対策は主に活性炭処理により行わざるを得ないものの、年間の粒状活性炭再生量はここ 10 年で倍増<sup>3)</sup>しており、浄水処理費用の増大を招いている現状がある。将来的に安定的かつ効率的な水道水供給のため、処理技術の高度化が強く望まれている。

一方、近年ではオゾンに紫外線や過酸化水素、触媒といった処理を組合せた「促進酸化処理(Advanced Oxidation Process)」<sup>5)</sup>の研究が進められており、主に排水処理の分野で実用化が先行してきた。近年は臭気物質等の分解効率向上を目的に、浄水処理への適用検討がなされてきたが、日本国内での浄水への適用事例はみられない。

### 1. 1. 2 国内のオゾン処理施設導入状況

わが国の浄水場に本格的なオゾン処理が導入されたのは、1973 年、尼崎市の神崎浄水場である。その後 1990 年度までの導入施設は 0~2 箇所/年度 程度であったが、1991 年度以降は首都圏、関西圏を中心に多くの高度浄水処理施設が稼働し、技術的知見が集積されてきた。

これらの情報は平成 21 年 3 月に厚生労働省から「水道事業における高度浄水処理の導入実態及び導入検討等に関する技術資料」としてまとめられ公表されている<sup>6)</sup>。

※ここで、「高度浄水処理」とは、「粉末活性炭処理、粒状活性炭処理、オゾン処理、生物処理の一つまたは複数を通常の浄水処理に組み合わせた浄水処理」のことを指す。高度浄水処理方式ごとに単位処理プロセス別及び水源種類別に集計した結果を表 1.1-1 に示す。

取り扱いの簡便さ、および比較的導入費用を低く抑えられることから、粉末活性炭処理の件数が最も多く、213(高度浄水処理全体の 60.7%) 件を占めており、このうち他の高度浄水処理プロセスと併用しない「粉末活性炭処理方式」単独の件数は 195(同 55.6%) となっている。

吸着塔、あるいは吸着設備を必要とする「粒状活性炭処理」の件数は 132(同 37.6%) であり、このうちオゾン処理又は生物処理と併用しない「粒状活性炭処理方式」の件数は 82(同 23.4%)、オゾン処理と併用する「オゾン処理+粒状活性炭処理方式」の件数は 32(同 9.1%)、生物処理と併用する「生物処理+粒状活性炭処理方式」の件数は 11(3.1%)、オゾン処理及び生物処理と併用する「生物処理+オゾン処理+粒状活性炭処理方式」の件数は 7(同 2.0%) となっている。

日本水道協会および日本オゾン協会による「最適オゾン処理調査委員会」の調査(2005)では、全浄水場数に占めるオゾン処理施設の普及率は約 1.7%となるが、給水量ベースでは約 13%を占めている。これは首都圏、関西圏の大規模浄水場にオゾン処理施設が導入されているためである。

表 1.1-1 高度浄水処理プロセス別・水源種類別にみた高度浄水処理の導入状況<sup>6)</sup>

浄水処理方式	単位処理プロセス				水源種類						合計	比率	実績 一日平均 浄水量 (H18年度) (m <sup>3</sup> /日)
	粉末 活性炭 処理	粒状 活性炭 処理	オゾン 処理	生物 処理	表 流水	ダム・ 湖沼 水	伏 流水	湧 水	地 下水	そ 他 複 数 種 類			
粉末活性炭処理方式	○				108	39	2	0	2	44	195	55.6%	11,757,702
粒状活性炭 処理方式		○			24	17	5	0	6	26	82	23.4%	790,387
	○	○			1	1	0	0	0	2			
オゾン処理＋ 粒状活性炭処理方式		○	○		14	8	0	0	2	5	32	9.1%	6,558,972
	○	○	○		3	0	0	0	0	0			
生物処理方式				○	0	1	0	0	13	1	24	6.8%	333,752
	○			○	3	3	0	0	0	3			
生物処理＋ 粒状活性炭処理方式		○		○	4	1	1	0	4	1	11	3.1%	224,824
	○	○		○	0	0	0	0	0	0			
生物処理＋ オゾン処理＋ 粒状活性炭処理方式		○	○	○	3	1	0	0	0	1	7	2.0%	587,201
	○	○	○	○	1	0	0	0	0	1			
合計	213	132	39	42	161	71	8	0	27	84	351	100.0%	20,252,838
比率	60.7%	37.6%	11.1%	12.0%	45.9%	20.2%	2.3%	0.0%	7.7%	23.9%	100.0%	—	

(水道統計水質編(平成18年度版)をもとに作成)

オゾン処理施設の導入理由の分布を図 1.1-3 に示す。図中でトリハロメタン (THM) と表記されているが、これはトリハロメタン前駆物質への対策も含んでいる。やはり通常処理では除去困難である臭気とトリハロメタン対策を理由としたものが最も多く、全体の約 2/3 を占めている。次いで色度、アンモニア性窒素の順となっているが、アンモニアやアンモニア性窒素の除去については、オゾン処理と併設される生物処理、あるいは生物活性炭処理によって担われるものと考えられる。

前項で指摘した通り、近年異臭味被害を報告している水道事業者は比較的小規模であること、および東京、大阪といった都市部はオゾン処理の導入がかなり進んでいることから、今後は近郊の中小規模事業者への広がりが期待されるが、事業規模が小さいための運営面や資金面での負担増、あるいは前述の霞ヶ浦のように副生成物である臭素酸イオン生成の懸念などがオゾン処理の導入が進まない理由であると推察される。

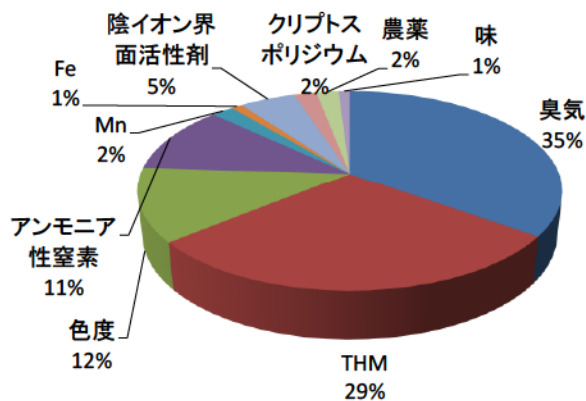


図 1.1-3 オゾン処理施設の導入理由



## 1.2 促進酸化法(AOP)に関する調査研究

### 1.2.1 促進酸化法(Advanced Oxidation Process)の概要

オゾン処理において有機物を酸化分解する反応経路には、次の2つがある。

- (1) オゾンによる酸化
- (2) ヒドロキシラジカル( $\cdot\text{OH}$  または  $\text{OH}$  ラジカル)による酸化

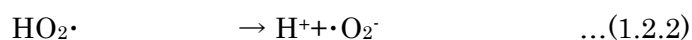
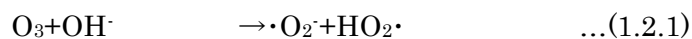
(1)は、分子状オゾンによる直接酸化で、物質に対し選択的な反応である。一方(2)は、水中でオゾンが自己分解して生成した  $\text{OH}$  ラジカルによる酸化で、 $\text{OH}$  ラジカルはオゾンより酸化力が高く、また、選択性がないためあらゆる物質と反応する。

促進酸化法(Advanced Oxidation Process)<sup>5)</sup>は、紫外線、過酸化水素、酸化チタン、酸化チタン・紫外線、重金属触媒、高pH、放射線照射、超音波、EDTA<sup>7)</sup>(エチレンジアミン四酢酸)などをオゾンと併用することによって、オゾンの自己分解によって、オゾンより酸化力の高い $\cdot\text{OH}$ の生成を促進し、酸化力の向上を図る処理方法である。

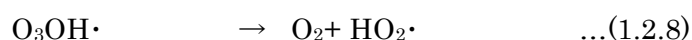
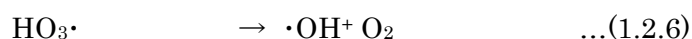
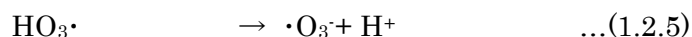
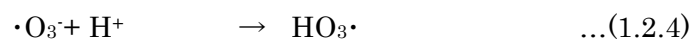
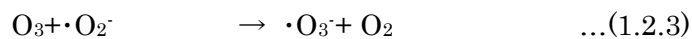
以下に、これらの促進酸化法の基本となるオゾン自己分解反応による  $\text{OH}$  ラジカル生成について以下に述べる。

水中でのオゾンは、酸性溶液において比較的自己分解が遅く安定しているが、pHが高くなるに伴って自己分解速度が速くなり、急速に分解することはよく知られている。この自己分解の機構については、複雑でまだ正確には分かっていないが、(1.2.1~10)式のような反応で進行するといわれている<sup>8)</sup>。

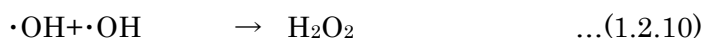
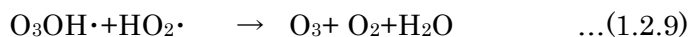
#### [連鎖開始反応]



#### [連鎖伝播反応]



[連鎖停止反応]



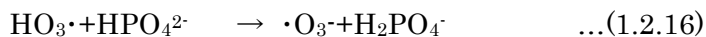
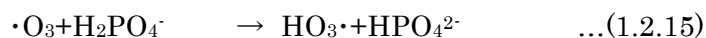
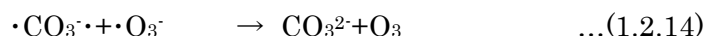
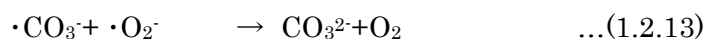
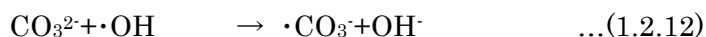
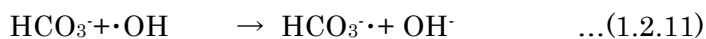
まず、水中の  $\text{O}_3$  は、(1.2.1)式に従って、 $\text{OH}\cdot$ と反応し、スーパーオキシドラジカル  $\text{O}_2\cdot$ とヒドロペルオキシラジカル  $\text{HO}_2\cdot$ を生成する。これが連鎖開始反応である。

$\text{O}_2\cdot$ と  $\text{HO}_2\cdot$ は平衡関係(1.2.2 式)にあり両者の比は、 $\text{pH}$  に依存している。生成した  $\cdot\text{O}_2$ は  $\text{O}_3$ と反応して  $\cdot\text{O}_3$ をつくり(1.2.3 式)、これが  $\text{H}^+$ と結合して  $\text{HO}_3\cdot$ (1.2.4 式)となり、さらにこれから  $\text{O}_2$ が遊離し強力な酸化剤であるヒドロキシラジカル  $\cdot\text{OH}$  が生成(1.2.6 式)される。

$\cdot\text{OH}$  はさらに  $\text{O}_3$ と反応し、 $\text{O}_3\text{OH}\cdot$ (1.2.7 式)となり、これが  $\text{HO}_2\cdot$ を生成し(1.2.8 式)、図 1.2-1で示したオゾン自己分解ラジカル連鎖反応(拡張 SBH モデル)のサイクルを形成している<sup>8)</sup>。

この連鎖反応は、 $\text{O}_3\text{OH}\cdot$ と  $\text{HO}_2\cdot$ が反応して、 $\text{O}_3$ と  $\text{O}_2$ が生成(1.2.9 式)と  $\cdot\text{OH}$  の結合による  $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成反応(1.2.10 式)によって停止する。

オゾンの自己分解によって生成する  $\cdot\text{OH}$  は、除去対象物質を酸化分解する一方で、 $\cdot\text{OH}$  の非選択性ゆえに水中の重碳酸イオン、炭酸イオン<sup>9)</sup>、リン酸イオン<sup>10)</sup>などのラジカルスカベンジャーの存在下では、以下の反応式により  $\cdot\text{OH}$  がそれらによって消費される。従って、促進酸化法におけるラジカルスカベンジャーの影響は無視できず、その対策は重要である。



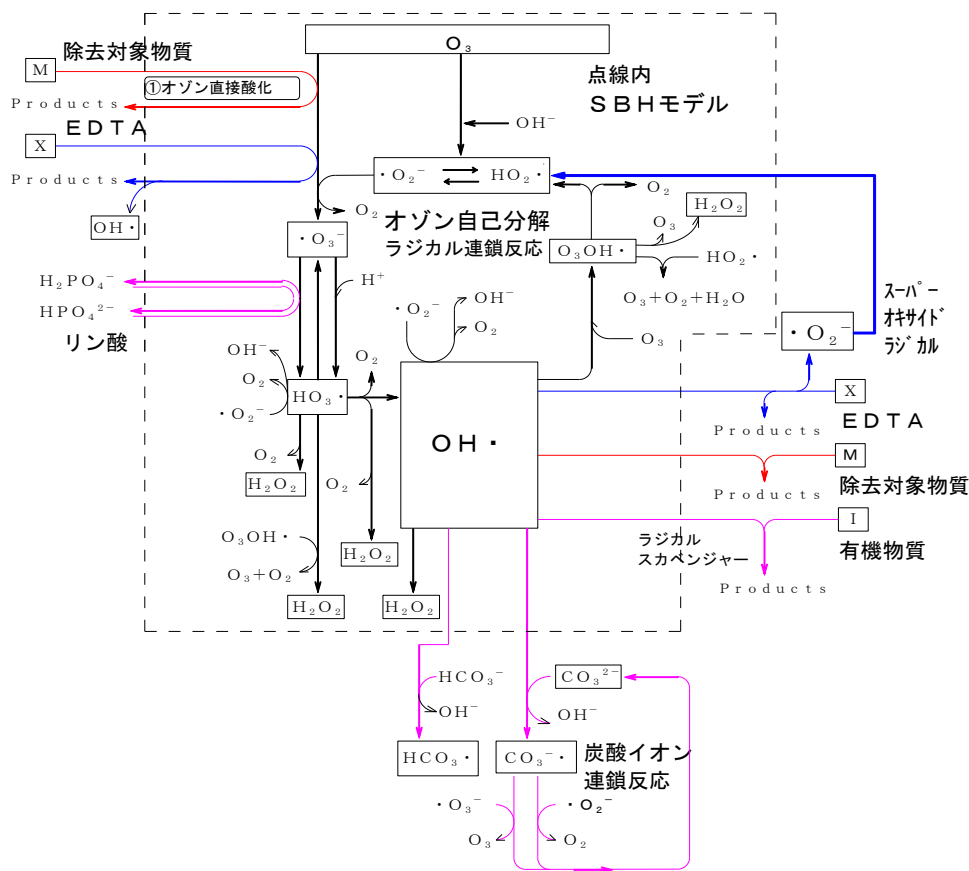
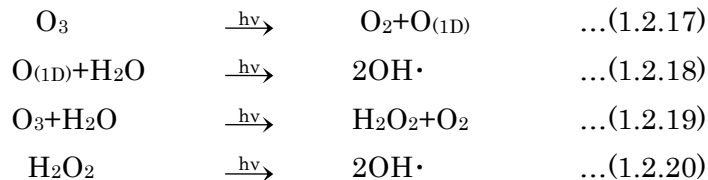


図 1.2-1 オゾン自己分解ラジカル連鎖反応の概念図(拡張SBHモデル)<sup>8)</sup>

## 1. 2. 2 促進酸化法に関する研究

### ①オゾン・紫外線処理

本法は、オゾン処理に紫外線を併用して、 $\cdot\text{OH}$  の生成を促進する方法である。 $\cdot\text{OH}$ の生成過程は、1.2.17、1.2.18 式<sup>1)</sup>に示すように直接 $\cdot\text{OH}$  が生成される過程と、1.2.19、1.2.20 式<sup>5)</sup>で示すように過酸化水素の生成を経由する過程の2つがある。



水中にラジカルスカベンジャーがない場合には、これらの開始段階を経て、表 1.2-1 に示す各種連鎖反応<sup>12)</sup>が起こる。一方、 $\text{HCO}_3^-$ や  $\text{CO}_3^{2-}$ のようなラジカルスカベンジャーがある場合には、以下の式によって $\cdot\text{OH}$ が消費されてしまうことを考慮することが重要となる。

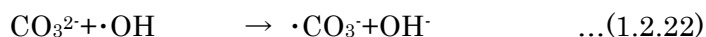
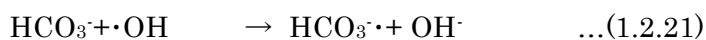


表 1.2-1 オゾン・紫外線処理における主要な反応<sup>12)</sup>

反応			
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\xrightarrow{h\nu}$		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\xrightarrow{h\nu}$		$2\cdot\text{OH}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\rightleftharpoons$		$\text{HO}_2 + \text{H}^+$
$\text{O}_3 + \text{HO}_2^{\cdot}$	$\rightarrow$		$\text{O}_3^{\cdot-} + \text{HO}_2\cdot$
$\text{HO}_2\cdot$	$\rightleftharpoons$		$\text{H}^+ + \text{O}_2^-$
$\text{O}_2^{\cdot-} + \text{O}_3$	$\rightarrow$		$\text{O}_3^{\cdot-} + \text{O}_2$
$\text{O}_3^{\cdot-} + \text{H}^+$	$\rightleftharpoons$		$\text{HO}_3$
$\text{HO}_3$	$\rightarrow$		$\text{OH}\cdot + \text{O}_2$
$\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	$\rightarrow$		$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot$
$\cdot\text{OH} + \text{O}_3$	$\rightarrow$		$\text{O}_2 + \text{HO}_2\cdot$
$2\cdot\text{OH}$	$\rightarrow$		$\text{H}_2\text{O}_2$
$2\text{HO}_2\cdot$	$\rightarrow$		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
$\text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2\cdot + \text{O}_2^{\cdot-}$	$\rightarrow$		$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + \text{OH}^-$

## ②オゾン・過酸化水素処理

過酸化水素は、水中で水素イオンとヒドロペルオキシイオン( $\text{HO}_2^-$ )に解離する。ヒドロペルオキシイオン( $\text{HO}_2^-$ )は、オゾンと反応してヒドロキシラジカル( $\cdot\text{OH}$ )とオゾニドイオン( $\text{O}_3^-$ )を生成する。これらは、表 1.2-2 で示される経路に従って $\cdot\text{OH}$ を生成することができる。

生成した $\cdot\text{OH}$ は溶質と反応するが、表 1.2-2 で示したように過酸化水素とも反応する。過酸化水素を分解するこの反応は、過酸化水素の濃度に依存する。従って、最大酸化効率を得るためと過酸化水素の分解を最小にするために、有機物の濃度と有機物の特性に依存する  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  比を最適化する必要がある。

表 1.2-2 オゾン・過酸化水素処理における主要な反応

反 応	反 応 速 度 定 数
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{H}^+$	$K_{\text{PER}}=1.6 \times 10^{-12}$
$\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3 + \text{HO}_2 \cdot \quad (1)$	$k_1=2.8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{HO}_2 \cdot \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^-$	$K_{\text{HO}_2}=1.6 \times 10^{-5}\text{M}$
$\text{O}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3 + \text{O}_2 \quad (2)$	$k_2=1.6 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{O}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3 \quad (3)$	$k_3=5.2 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{HO}_3 \rightarrow \text{OH} \cdot + \text{O}_2 \quad (4)$	$k_4=1.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$
$\text{OH} \cdot + \text{M}(\text{溶質}) \rightarrow \text{Products} \quad (5)$	
$\text{OH} \cdot + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2 + \text{HO}_2 \cdot \quad (6)$	$k_6=70 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{OH} \cdot + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HO}_2 \cdot \quad (7)$	$k_7=7.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{OH} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 \cdot \quad (8)$	$k_8=2.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{OH} \cdot + \text{Si} \rightarrow \text{Products} \quad (9)$	
$\text{OH} \cdot + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3 \cdot \quad (10)$	$k_{10}=1.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{OH} \cdot + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3 \cdot^- \quad (11)$	$k_{11}=4.2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \quad (12)$	$K_{\text{HO}_3}=5.0 \times 10^{-11}$

Σ Si: OH ラジカルを消費する種々の溶質の総計

### 1. 2. 3 促進酸化法の実用化に関する研究

#### ①オゾン・紫外線処理

トリクロロエチレン (TCE) とテトラクロロエチレン (PCE) の分解を行なった検討<sup>13)</sup>では、2波長 (185nm, 254nm) の紫外線ランプを用いて比較した結果、185nm の紫外線ランプの方が効果的であること、また、185nm の紫外線により、塩素イオンとラジカルの反応が低い pH で起こることを報告している。

アトラジンについて行なわれた検討<sup>14)</sup>では、その分解は主に・OH により進み、オゾンによる直接的な反応への寄与は低いことを示し、pH が高いほど、また水温が高いほど分解率が向上することが報告されている。

芳香族炭化水素についての検討<sup>15)</sup>では、フェノール化合物のオゾン処理における短波長紫外線照射の適用は効果がないとしており、その原因は、フェノールがオゾンと同じ紫外線吸収帯を持ち、その光学的吸収能がオゾンを上回り、紫外線がほとんどフェノールに吸収されるためだとしている。

表流水を試料として、オゾン単独処理とオゾン・紫外線処理を比較検討した<sup>16)</sup>結果では、後者は THM 前駆物質を非常に速く、かつ高効率で処理できることが報告されている。

フミン酸についての検討<sup>17)</sup>では、TOC の減少が促進され、オゾンの利用効率は、ある紫外線強度のもとで最大値をとることを報告している。

トリハロメタン生成能 (THMFP) の低減化を目的とした検討<sup>18)</sup>では、オゾン処理単独の場合は、THMFP は増加することもあるが、紫外線処理と併用することによって常に除去率が高くなると報告している。

以上、オゾン・紫外線処理は、酸化力を向上する方法として有効であるが、紫外線強度が高すぎると、下式のように、 $\cdot\text{OH}$  の再結合反応が非常に速く生じる点や、オゾンが液相へ移行する前に気相中で分解されてしまうため<sup>19)</sup>、紫外線強度の最適化を図る必要がある。

## ②オゾン・過酸化水素処理

トリクロロエチレン (TCE) やテトラクロロエチレン (PCE) の検討<sup>20)</sup>では、最適な  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$  比 (重量比) が 0.4~0.5 であると報告している。また、高レベルの重炭酸塩が存在する場合には、TCE や PCE の酸化効率が低下するという報告<sup>21)</sup>がある。

臭化物を含む水のオゾン処理における臭素酸イオンの生成についての検討<sup>22)</sup>では、過酸化水素の添加は、臭素酸の生成を増加させることを報告している。

THMFP の低減化の検討<sup>23)</sup>では、過酸化水素の添加により顕著な効果があったこと、また、過酸化水素の添加は、オゾンの2段階の反応のうち、後段の緩速反応時に行う方が、効果的であるという報告をしている。

オゾン・過酸化水素処理は比較的多くの研究が行われている手法ではあるが、国内ではいずれも室内実験、あるいはテストプラントレベルであり、実際の浄水処理に適用された事例は未だない。一方、海外では欧米を中心に、数件の導入事例がある。

米国南カリフォルニア Metropolitan Water District (MWD) はカリフォルニア・アクア・ダクト (TOC 濃度が高い) から取水している 5 つの浄水場 (Filtration Plant) を持っており、処理水をロサンゼルス市等に供給している<sup>24)</sup>。その中のミルズ浄水場は早くから促進酸化処理に着目し、臭気発生時にはオゾン接触槽に過酸化水素が添加されるのが特徴である。過酸化水素添加期間は1~2 ヶ月/年程度である。過酸化水素は 35% の溶液を用いており、試運転中に原水のジェオスミン濃度が 20ng/L となった際のオゾン注入率および過酸化水素添加量はそれぞれ、それぞれ 2~2.5mg/L および 0.3mg/L であった。ただし米国の場合は、促進酸化処理のためではなく、残留オゾンの分解薬剤としての過酸化水素適用事例も見られる。米国の場合はオゾン処理の後段に活性炭を設けていないケースが多いため、特に低水温期などで残留オゾンの分解速度が低下した場合に、配水池保護の目的に添加される。その場合は、他の還元剤を用いる事例もみられる。フランスの Marne 川浄水場 (処理水量約 60 万  $\text{m}^3/\text{day}$ ) は当初 (1994 年) 農薬対策としてオゾン接触池の後段に過酸化水素注入設備を有していた。しかしその後の報告<sup>25)</sup>では、過酸化水素はラジカルを促進し、副生成物が生成するとの懸念から、オゾン分解剤を過酸化水素から重亜硫酸に変更したとのことである。

### 1.3 オゾン処理副生成物に関わる調査研究

#### 1.3.1 オゾン処理副生成物について

オゾン処理の場合、前項でも述べたようにオゾン分子による直接反応の他に、オゾンの自己分解により生成する $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{O}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2$  等と有機物などの間接反応が起こることが指摘されており、様々な有機・無機化合物の生成が報告されている。

特に、有機物では、アルデヒド類などの生成が問題となり、日本国内の場合はオゾン処理の後段に活性炭処理を付設することが義務付けられている。このほかに、オゾン処理における副生成物としては、カルボキシル基を含む酸類、臭素化有機物、クロロピクリン等が知られている。

無機物ではオゾンおよび  $\text{OH}\cdot$  が原水中の臭化物イオンを酸化して生成する臭素酸イオンが問題視されている。臭素酸イオンは水中では  $\text{BrO}_3^-$  として存在するため、活性炭処理等における除去率が低く、その発ガン性などから国際癌研究機関 (IARC) では臭素酸イオンを発癌性物質としてグループ2B (発癌物質の可能性のあるもの) に分類し<sup>26)</sup>、日本国内でも 2004 年 4 月より  $10\ \mu\text{g/L}$  の水道水質基準が施行された。そのため既にオゾン処理を導入している水道事業体を中心に、臭素酸イオンの生成特性の把握や制御手法の構築がなされてきた<sup>27) 28)</sup>。

臭素酸イオンについてはカリウム塩である臭素酸カリウムが、古くから食品添加剤 (パン用の小麦粉改良剤) として使用されていたが、黒川ら<sup>29)</sup>の研究により臭素酸カリウムが発ガン性・変異原性を示すことなどから問題視され、最近では添加されなくなっている。

原水中に臭化物イオンが存在する場合のオゾン処理による臭素酸の生成を定量的に明らかにしたのは Hoigné ら<sup>30)</sup>であり、オゾン処理により臭化物イオンが次亜臭素酸を経て臭素酸になることを示した。次亜臭素酸と臭素酸の定量は pH4 と pH1 のヨウ素滴定法で行い、オゾン処理による臭素酸イオンの生成速度を出している。

天然有機物、河川水及びフミン酸、フルボ酸等を対象としたオゾン処理における副生成物代表例としては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類 (C1~C6)、グリオキサール、メチルグリオキサール、脂肪族ケトン、グリオキシル酸、C5~C10 の n-脂肪酸、グリオキシル酸、ピルビン酸、ケトマロン酸類等が検出されている<sup>31)</sup>。特にアルデヒド類の中では、ホルムアルデヒドは、IARC (国際がん研究機構) により、発がんの可能性のある物質にあげられており、オゾン処理により、 $10\sim 20\ \mu\text{g/L}$  レベル以上で検出されている<sup>32)</sup>。

わが国では、ホルムアルデヒドが、水道水質基準の監視項目としてあげられており、 $80\ \mu\text{g/L}$  が指針値として定められている。最近では、紫外線及び二酸化チタンによる光触媒処理により、 $150\ \mu\text{g/L}$  レベルのホルムアルデヒドが生成することなどが報告されている<sup>33)</sup>。

前述の通り日本国内では高度処理導入のガイドラインおよび省令により、オゾン処理の後段には活性炭設備を設けることが義務付けられている。ここに示した原水中に含まれる有機物とオゾンの反応生成物は、全般的に親水化および低分子化が進むことから、活性炭での物理吸着の観点からは必ずしも効率的とは言いがたい側面もあるが、活性炭層においてある程度の生物活性が生じた生物活性炭となることで、生物代謝による除去も期待できるようになる。先述のアルデヒド類

は代表的な生物易分解性であり、実務上オゾン・活性炭処理水において漏洩が問題になることはないと考ええる。

以下はオゾンによる臭素酸の生成特性、共存物質の影響等に研究報告について整理したものである。

Westerhoff ら<sup>34)</sup>は、臭素酸イオンの生成はオゾン添加と共に始まり、臭素酸イオンの生成量とオゾン消費量との間に直線関係がみられたと報告している。また、XAD 樹脂により有機物の分画を行い、オゾン消費量当たりの臭素酸イオンの生成量(臭素酸イオン収率)は水質と水処理条件により異なり、天然有機物を含まない水の場合に最も大きく、臭素酸イオンの濃度の時間的推移は臭素酸イオン収率と、初期オゾン濃度及びオゾン分解速度で表すことができるとしている。

Song ら<sup>35)</sup>は、天然水に含まれる炭酸アルカリ塩(全無機炭素量として把握)が臭素酸イオンの生成に及ぼす影響を調べており、炭酸アルカリ塩は溶解オゾンによるオゾン分解速度を減少させること、炭酸アルカリ塩の溶解量と共に臭素酸イオンの生成量が増大することを報告している。

宮田ら<sup>36)</sup>はオゾン処理による臭素酸イオンの生成と挙動についてバッチ式オゾン処理槽、並びに高度浄水処理実証プラントにおいて調査を行い、臭素酸イオンは初期臭化物イオン濃度、並びに反応 pH が高いほど多く生成し、アンモニアが共存すれば生成量は少なくなることを報告している。また、臭素酸イオンは新しい粒状活性炭で除去できたが、再生してから約 1 年間使用した活性炭では除去率が 5~62%であり、活性炭の種類、並びに使用期間によって除去率が異なることを報告している。

浅見ら<sup>37)</sup>は、水道原水である河川水に臭化物イオンを添加して行ったオゾン処理により、原水中の有機物濃度が高いほど臭素酸の生成が抑制され、その反面、TOX やアルデヒド類の生成は増加することを報告している。また、TOC あたりのオゾン注入率の増加に従い、臭素酸の生成は緩やかにおこるが、一定以上のオゾンを注入すると臭素酸の生成濃度が大幅に高くなることや、pH が 8 の場合には、pH7 に比べ TOC あたりのオゾン注入率が小さくても、臭素酸が生成しやすい状況にある事などを報告し、オゾン処理目的物質の酸化分解に最低限必要なオゾン注入率の設定により、臭素酸の生成を抑制する必要があるとしている。

Bourgine ら<sup>38)</sup>は英国 East Sussex 州の Barcome 浄水場における 3m<sup>3</sup>/hr の規模のパイロットプラントにより、その生成の状況を詳しく調査している。臭素酸イオンの生成はオゾン注入率、接触時間、pH によって変動するが、これらの条件を適切に設定すれば 3 μg/L 以下の濃度に維持することが可能であると報告している。このパイロットプラントは、オゾン・UV 照射・過酸化水素添加を組み合わせることができる AOP プラントでもあるが、本報ではオゾン処理単独における結果のみ報告している。

Sheikholeslami ら<sup>39)</sup>は、オゾン添加量、臭化物濃度、オゾン接触槽構造、オゾンガス濃度の臭素酸イオン生成、及びジオスミンと MIB の削減への影響を検討している。原水より沈殿後の水が臭素酸イオンのレベルは低くなり、アンモニア添加と pH 低下は臭素酸イオンの生成を削減すると報告している。



Song ら<sup>40)</sup>は、臭素酸イオン生成の実験的モデリングを行っている。臭素酸イオン生成は高い pH、臭化物濃度、アルカリ度、オゾン添加量のとき促進され、逆に DOC とアンモニア濃度が高くなると抑制される事を報告している。NOM はオゾン処理において臭素酸イオン生成に大きく影響し、アンモニア添加と酸添加(pH 低下)は臭素酸イオンの抑制に効果があると報告している。

総体的に臭素酸生成に関する各因子の影響として挙げられているのは、注入オゾン量(溶存オゾン濃度)、臭化物イオン初期濃度、水温、pH 及び共存物質(有機物、アンモニア)である。

有機物の影響については、浅見ら<sup>37)</sup>が指摘しているように、オゾン注入量(注入率)の低い段階では、オゾンは優先的に有機物との反応に消費され、その後臭素酸生成に寄与すると考えられる。アンモニア添加効果は、これまでも盛んに報告されているが、浄水におけるアンモニア添加は、論議の別れるところである。

オゾン処理における臭素酸生成抑制手法としては、pH や溶存オゾン(オゾン注入率)の厳密な制御、必要最低限のオゾン注入といったことになるが、その際の主目的除去物質の除去性への影響の報告は比較的少ない。最初に述べたとおり、本来の目的と臭素酸生成抑制はトレードオフの関係にあり、このことは即ち水質によって操作条件に制限がかかるということであり、処理性能の限界を生じることとなる。

### 1. 3. 2 臭素酸イオン生成に及ぼす促進酸化処理の影響

1. 2. 3項では促進酸化処理に関するこれまでの研究事例を紹介したが、ここでは改めてオゾン処理、促進酸化処理における臭素酸イオンの生成特性に関する報告を整理した。

Gunten ら<sup>41)</sup>は、5ヶ所の浄水場でオゾン単独処理とオゾンと過酸化水素を組み合わせた促進酸化処理とを行い臭素酸イオンの生成量の比較を行っている。臭素酸イオンの生成量は促進酸化処理の方が、残存オゾン濃度が同一の場合多くなったが、オゾン注入量が同一の場合は少なくなった。また促進酸化処理における過酸化水素注入量が多いほど臭素酸イオンの生成量は少なくなった。

Song ら<sup>42)</sup>は臭素酸イオン生成機構をレビューするとともに、関係する主な水質特性と処理プロセスの影響を研究している。検討した水質特性は pH、臭化物初期濃度、アルカリ度、温度、オゾン添加量、アンモニア、過酸化水素、溶解有機炭素(DOC)である。限外ろ過と逆浸透で天然有機物(NOM)を分離・分画し、オゾン処理における臭素酸イオンの生成に及ぼす原水水質と NOM 分子量の影響を評価した。臭素酸イオンの生成は高い pH、臭化物濃度、アルカリ度、温度、及びオゾン添加量で増加し、DOC とアンモニアの増大は臭素酸イオン生成を抑制した。抑制方法として、酸、アンモニア、マンニトールの添加を提案している。

Croue ら<sup>43)</sup>は、回分装置で水中の臭化物イオンとフルボ酸存在下、オゾン処理中の臭素酸の生成を調べている。臭素酸は有機炭素濃度の増加で低下し、オゾン/TOC 濃度の比率が増加すると直線的に増大し、温度上昇または接触時間が長くなる場合、及び pH が高くなると増加した。アンモニウムイオンの微量の添加は明らかに臭素酸の生成を妨害し、過酸化水素の添加は過酸化水素とオゾンのモル比が 0.3 までは増大し、それ以上では減少したと報告している。

Fielding ら<sup>44)</sup>はパイロットプラント実験により、臭素酸イオン生成には、オゾン添加量、接触時間、残留オゾン、pH、原水水質いずれも重要な因子であると報告している。特に pH の低下は臭素酸削減に有効であるとしている。4 段直列に配したオゾン接触槽を用い、第 1 槽目に過酸化水素を注入する方式において、各段のオゾン注入率 1.2mg/L、過酸化水素が 0mg/L の時は第 1 槽と第 2 槽の臭素酸イオン濃度はそれぞれ、2 以下、2、20 と増加するが、過酸化水素が 1.0、1.7mg/L では第 2 槽の臭素酸イオン濃度は 2 以下となり、臭素酸生成が抑制されることを確認している。

Fielding ら<sup>44)</sup>は過酸化水素を添加することで、次亜臭素酸(HBrO)が臭化物イオン(Br<sup>-</sup>)に還元されるために、臭素酸イオンが生成するのを抑制すると考えている。しかし、Krasner ら<sup>45)</sup>は過酸化水素を添加することで臭素酸は次亜臭素酸イオン(OBr<sup>-</sup>)との直接反応ばかりではなく、ラジカル反応も起こるため著者の結果とは逆に増加するとしている。

過酸化水素添加は、比較的 low コストで簡便な AOP であるが、その作用として、溶存オゾンの分解、ラジカル生成、次亜臭素酸の還元といった反応が複雑に絡み合っており、その添加効果の解析を複雑にしている。

過酸化水素共存下におけるオゾンの直接反応、ラジカル反応について、Hoigné ら<sup>46)</sup>が詳細に検討している。Hoigné らは、臭化物を含む水のオゾン処理における臭素酸イオンの生成を支配する主要因子を評価するため、反応機構のシミュレーションを室内実験によってテストした。OH ラジカルを消費する有機物が存在するとアンモニウム含有水であっても分子状オゾンの作用が主であり、OH ラジカルを消費するものが無いと OH ラジカル反応が臭素酸イオン生成に寄与したと報告している。具体的に過酸化水素が 0.7mg/L までは比例して臭素酸は増大し、それ以上加えると減少して行った。オゾンと臭素イオンの反応及び反応速度定数を表 1.3-1、表 1.3-2 に示した。

Symons ら<sup>47)</sup>は臭化物添加人工水及び水道水で過酸化水素—紫外—可視光利用の高度処理で臭素酸イオン生成の実験を行った。オゾン処理では臭化物イオン含有水から臭素イオンのオゾンによる直接酸化あるいはヒドロキシルラジカルによる酸化で臭素酸イオンが生成すが、この場合は、この反応が起こらないことが分かった。一端生成した HOBr が過剰の過酸化水素で還元され、臭素酸イオンの生成を防止したのではないかと報告している。

表 1.3-1 オゾンと臭素イオンの反応及び反応速度<オゾン直接反応><sup>46)</sup>

$O_3 + Br^- \rightarrow O_2 + OBr^-$	$k_1 = 160 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$O_3 + OBr^- \rightarrow 2O_2 + Br^-$	$k_2 = 330 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$O_3 + OBr^- \rightarrow BrO_2^- + O_2$	$k_{3a} = 100 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$O_3 + HOBr \rightarrow BrO_2^- + O_2 + H^+$	$k_{3b} \leq 0.013 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$BrO_2^- + O_3 \rightarrow BrO_3^-$	$k_4 > 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$HBrO \rightleftharpoons H^+ + OBr^-$	$pK_a = 9(8.8)$
$HBrO + NH_3 \rightarrow NH_2Br + H_2O$	$k_6 = 8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$O_3 + NH_2Br \rightarrow Y$	$k_7 = 40 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$Y + 2O_3 \rightarrow 2H^+ + NO_3^-$	$k_8 \gg k_7$
$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$	$pK_a = 9.3$

Yは推定物質.

表 1.3-2 オゾンと臭素イオンの反応及び反応速度<ラジカル反応><sup>46)</sup>

$Br^- + OH \rightleftharpoons BrOH^-$	$Pk_a = 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}; 3.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
$BrOH^- \rightarrow Br + OH^-$	$k_{12} = 4.2 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$
$Br + Br^- \rightarrow Br_2^-$	$k_{13} = 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$Br_2^- + Br_2^- \rightarrow Br_3^- + 2Br^-$	$k_{14} = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$Br_2^- + OBr^- \rightarrow BrO + 2Br^-$	$k_{15} = 8 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$OH + OBr^- \rightarrow BrO \cdot + OH^-$	$k_{16} = 4.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$OH + HOBr \rightarrow BrO \cdot + H_2O$	$k_{17} = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$CO_3^- + OBr^- \rightarrow BrO + CO_3^{2-}$	$k_{18} = 4.3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$CO_3^{2-} + OH^- \rightarrow OH^- + CO_3^-$	$k_{19} = 3.9 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$HCO_3^- + OH \rightarrow OH^- + HCO_3$	$k_{20} = 8.5 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$Pk_a = 10.3$
$HCO_3 \rightleftharpoons H^+ + CO_3^-$	$Pk_a = 9.6$
$2BrO + H_2O \rightarrow BrO^- + BrO_2 + 2H^+$	$k_{23} = 4.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$BrO_2^- + OH \rightarrow BrO_2 + OH^-$	$k_{24} = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$BrO_2^- + CO_3^- \rightarrow BrO_2 + CO_3^{2-}$	$k_{25} = 1.1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$2BrO_2 \rightleftharpoons Br_2O_4$	$Pk_a = 1.4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}; 7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
$Br_2O_4 + OH^- \rightarrow BrO_3^- + BrO_2^- + H^+$	$k_{27} = 7 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$H_2O_2 + HOBr \rightarrow H^+ + Br^- + H_2O + O_2$	$k_{28} = 2 \times 10^4 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

#### 1. 4 本研究の目的

前節までに日本国内におけるオゾン処理技術の現状、促進酸化処理に関わる調査研究事例、およびオゾン処理、促進酸化処理に伴う有機系、および無機系の副生成物のレビューを行った。

その中で、臭素酸イオンに代表される無機の副生成物は後段の活性炭処理では除去困難であり、オゾン処理、促進酸化処理工程での十分な抑制が必要であることが明確となった。

臭素酸イオン生成因子の主なものは、注入オゾン量、臭化物イオン濃度、水温、pH 及び共存物質(有機物、アンモニア)である。オゾン処理における臭素酸生成抑制手法としては、pH 制御やオゾン注入率の適正な制御といったことになるが、その際の主目的除去物質、例えば臭気物質やトリハロメタン前駆物質の除去性への影響の報告は少ない。

過酸化水素併用による促進酸化処理については、報告事例も多く、臭素酸イオンの生成を促進、あるいは抑制する作用がある。これらは水質や処理条件の違いに起因すると考えられるが、原水水質や用途によって、その最適注入率の探求が必要であることを示している。

そこで本研究では、主に原水水質負荷の高い浄水場を対象に、促進酸化処理を含めた最新のオゾン処理技術や運転監視技術を機能的に組合せ、原水水質や要求水質、ならびに省エネルギー性に配慮した先進的なオゾン注入制御指針を明らかにすることで、将来的に安全、かつ安定的な水道水供給に貢献することを目的とした。本論文の構成および研究内容は以下のとおりである。

第 2 章ではまずオゾン接触・溶解装置に着目し、近年注目されている下降管注入式オゾン反応槽を取り上げ、その反応特性、特に浄水処理における主要な除去目的物質の一つである臭気物質の除去特性についてシミュレーションによる数値実験を行い、従来の横流式向流多段接触池との比較を行った、併せておよび溶解特性の主要因子である下降管内の水理特性の解析、ガスホールドアップおよび気液接触面積の定式化を行った。

第 3 章では原水中の有機物質によるオゾン消費特性に着目し、HPLC(高速液体クロマトグラフィ)による分子量分画を用いた新たなオゾン消費成分の代替指標を提案し、併せて、このオゾン消費の代替指標を用いて実設備の残留オゾン濃度を予測する手法について述べた。

第 4 章ではオゾン処理によるトリハロメタン生成能の低減反応に関して、THMFP 低減特性と臭素酸イオン生成特性の関係、および臭化物イオン濃度、水温などの因子が溶存オゾン制御値に及ぼす影響を実験的に把握し、臭素酸イオン生成抑制を主眼とした場合のオゾン処理装置フローおよび計装項目を検討した。また、第 2 章の結果も踏まえて、臭素酸イオン生成抑制制御に適したオゾン接触方式について検討した。

第 5 章では日本国内の水道原水を用い、オゾン単独処理及び各種の促進酸化処理(オゾン+過酸化水素、オゾン+紫外線、オゾン+過酸化水素+紫外線)におけるトリハロメタン生成能の低減効果、臭素酸イオン生成特性、臭気物質の低減特性を実験的に検証し、処理効果の比較や、各原水の水質的特徴から考察を行った。

第 6 章では霞ヶ浦を取水源とする浄水場に設置したパイロットスケール実験装置を用い、特に臭気物質の分解効率が低下する低水温期について臭気物質除去性や臭素酸イオン生成に関する主要な因子を明らかにし、水質負荷に応じたオゾンおよび過酸化水素の注入制御指針を示した。また、臭気物質流入濃度と、臭素酸イオンの生成リスクに基づいた処理フロー選定手法を示した。

第 7 章では本研究の総括を行った。

## 第 1 章の参考文献

- 1) 厚生労働省健康局:水質汚染事故等の発生状況 <http://www.mhlw.go.jp/file/06-Seisakujouhou-10900000-Kenkoukyoku/0000041881.pdf> (2014)
- 2) 秋葉道宏 国包章一:水道における利水障害の発生状況とその対策 水環境学会誌 Vol.28 No.5 pp.296-300 (2005)
- 3) 伊藤睦雄, 沼尻伸, 高田浩吉:霞ヶ浦を水源とする浄水場における浄水処理手法の改善に係る共同研究(I), 第 61 回全国水道研究発表会講演集, pp. 198-199,2010.
- 4) 石崎孝幸, 佐藤拓児, 江原 孝, 秋山廣毅:霞ヶ浦西浦における最適な浄水処理方法の検討, 第 55 回全国水道研究発表会講演集, p.244-245, 2004.
- 5) 三琇書房:新版オゾン利用の新技术、pp.74~86
- 6) 水道技術研究センター 「厚生労働省委託費による水道事業における高度浄水処理の導入実態及び導入検討等に関する技術資料」 (2009)
- 7) 星川寛, 森岡崇行, 本山信行, 岡田光正, 茂庭竹生:臭気物質のオゾン酸化における EDTA 金属錯体の酸化促進効果、水道協会雑誌、Vol62、No.12、pp.20~28(1993)
- 8) 森岡崇行, 本山信行, 星川 寛, 岡田光正, 茂庭竹生:拡張 SBH モデルに基づいたオゾンによる臭気物質分解反応のモデル化、水道協会雑誌、Vol64、No.3、pp.2~11(1995)

- 9) Hockman, J., Sehested, K., Bjergbakke, E., Hart, E. J.: Formation of Ozone in Reaction between the Ozonide Radical Ion,  $O_3^-$ , and the Carbonate Radical Ion,  $CO_3^-$ , in Aqueous Alkaline Solution, *J. Phys. Chem.*, Vol.86, No.11, pp.2069~2072 (1982)
- 10) Buhler R. E., Staehelin J., Hoigne J.: Ozone Decomposition in Water Studied by Pulse Radiolysis. 1.  $HO_2/O_2^-$  and  $HO_3/O_3^-$  as Intermediates., *J. Phys. Chem.*, Vol.88, No.12, 2560~2564 (1984)
- 11) 宗宮 功: オゾン利用水処理技術、pp.74~76
- 12) 草壁克己他: オゾン・紫外線による高度水処理、水処理技術、Vol.32、No.1、pp.3~13
- 13) Harumi Yamada : Some aspects on the decomposition of chlorinated organic compounds by ozone/ultraviolet radiation, 12th World Congress of the International Ozone Association, Proceedings Vol.1, pp.313~323 (1995).
- 14) Fernando J. Betran : Advanced Oxidation of atrazine in water- II . ozonation combined with ultraviolet radiation、*Wat. Res.* Vol.28, No.10, pp.2165 (1994)
- 15) R. Munter, J. Kallas : Comparative studies of AOP for aromatic and polyaromatic hydrocarbons destruction、12th World Congress of the International Ozone Association, Proceedings Vol.1, pp.395~406 (1995).
- 16) Willian H. Glaze : destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultra violet radiation. 2. natural trihalomethane precursors、*Environ.Sci.Technol.* 16, pp.454~458 (1982)
- 17) Kusakabe, K., Aso, S. Hayashi, J., Isomura, K., Morooka, S. : Decomposition of humic acid and reduction of trihalomethane formation potential in water by ozone with U.V irradiation、*Water Res.* Vol.24, No.6, pp.781 (1990)
- 18) 竹本裕, 城村幹彦 : 高度浄水処理に関する実験 トリハロメタン前駆物質の低減化、全国水道研究発表会講演集、Vol.41th pp.248-250 (1990)
- 19) kemizu K., Morooka S., Kato Y., : Decomposition rate of ozone in water with ultraviolet radiation.、*J Chem Eng Jpn*, Vol.20, No.1 pp.77~81 (1987)
- 20) Aieta E M, Reagan K M, Lang J S, Mc Reynold L, Kang J-W, Glaze W H, : Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE ; Pilot scale evaluations、*J Am Water Works Assoc*, Vol.80, No.5, pp.64~72 (1988)
- 21) Glaze W H, Kang J-W : Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE ; Laboratory studies、*J Am Water Works Assoc*, Vol.80, No.5, pp.57~63 (1988)
- 22) Kransner S W, Glaze W H, Weinberg H S, Daniel P A, Najim I N : Formation and Control of Bromate During Ozonation Waters Containing Bromide、*J Am Water*

- Works Assoc, Vol.85, No.1, pp.73~81(1993)
- 23) Duguest J P, Brodard E, Dussert B, Mallevalle J : Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide., Ozone, Vol7, No3, pp.241~258(1985)
  - 24) Robert L. Velazquez pp.E, .Design, Construction, and Startup Experience of the Mills Oxidation Retrofit Project at the Mills Filtration Plant, Riverside, California, Proceeding of 16th world congress of the International Ozone Association (2003)
  - 25) Jack B. Iraj A, Optimizing ozone disinfection with limitation of DBP formation in Drinking Water Treatment Plant, Proceeding of 18th world congress of the International Ozone Association (2007)
  - 26) IARC : IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, Vol.52, 1990.
  - 27) 表 義雄, 上嶋善治, 安場義美, 田嶋 宏昭: 臭素酸イオンの現状と生成抑制に関する調査, 第 55 回全国水道研究発表会講演集, 日本水道協会, pp.246-247, 2004.
  - 28) 孝石健, 高田裕志, 坪上雄一, 中西正治: オゾン注入制御による臭素酸イオン生成の抑制, 水道協会雑誌, Vol.75, No.12, pp.12-22, 2006.
  - 29) Kurokawa, Y. et al., Toxicity and Carcinogenicity of Pottassium Bromate -A New Renal Carcinogen, Environmental Health Perspectives, Vol.87, p.309-335, 1990
  - 30) Haag, W.R. and J. Hoiné, Ozonation of Bromide Containing Waters : Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate, Environ. Sci. Technology, Vol.17, No.5, pp.261-267, 1983
  - 31) 森岡崇行, 内海英雄, 市川和洋, 大石克則, 浅見真理, 服部和夫, 中室克彦, 佐々木隆, 森幸夫: 浄水におけるオゾン処理副生成物とその健康影響, 水道協会雑誌, Vol.64 No.10 pp.43-45 (1995)
  - 32) Glaze, W.H. and H.S. Weinberg, Identification and Occurrence of Ozonation By-Products in Drinking Water, AWWA 1993
  - 33) 浅見真理, 雨宮潤治, 比嘉悟, 相沢貴子, 真柄泰基: 光触媒処理による有機副生成物の生成, 日本水環境学会年会講演集 Vol.32nd pp.351 (1998)
  - 34) Westerhoff P, Amy G; Song R, Minear R 2 (1995) Bromate Yield: Simplifying Bromate Formation Kinetics. Am Chem Soc Natl Meet Div Environ Chem, Vol.35, No.2 pp.670-673
  - 35) Song R, Donohoe C, Minear R; Westerhoff P, Amy G (1994) Ozone-Bromide-Nom Interactions Inwater Treatment. 2. Effects Ofcarbonate Alkalinity On Bromateformation. Am Chem Soc Natl Meet Div Environchem, Vol.34, No.2 pp.34-36

- 36) 宮田雅典, 寺嶋勝彦 (1997) 高度浄水処理過程における臭素酸イオンの生成とその挙動  
水道協会雑誌, Vol.66, No.3 pp.16-25
- 37) 浅見真理, 相沢貴子, 真柄泰基 (1996) 有害物質・障害生物の水環境への影響と制御 オゾン  
処理による臭素酸イオンの生成における共存有機物の影響 水環境学会誌,  
Vol.19, No.11 pp.930-936
- 38) Bourguine F P, Chapman J I, Kerai H, Green J G (1993) Ozone And The  
Formation Of Bromate Inwater Treatment. Water Environ Manag, Vol.7, No.6  
pp.571-576
- 39) Sheikholeslami A, Oblonsky S (1995) Pilot Scale Studies Of Bromate Formation  
And Taste And Odor Control During Ozonation. Proc Awwa Annu Conf,  
Vol.1995, No. Water Quality pp.515-534
- 40) Song R, Donohoe C, Minear R; Westeroff P, Amy G (1995) Empirical Modeling Of  
Bromate Formation During Water Ozonation. Proc Awwa Annu Conf,  
Vol.1995, No. Water Research pp.371-389
- 41) Von Gunten U, Bruchet A, Costentin E (1996) Bromate Formation In Advanced  
Oxidation Processes. Jm Water Works Assoc, Vol.88, No.6 pp.53-65
- 42) Song R, Minear R; Westeroff P, Amy G (1996) Bromate Formation And  
Minimization In Water Treatment. Proc Awwa Water Qual Technol Conf,  
No.1995 Pt 1, pp.467-482
- 43) Croue J P, Koudjonou B K, Legube B (1996) Parameters Affecting The Formation  
Of Bromate Ion During Ozonation. Ozone, Vol.18, No.1 pp.1-18
- 44) Fielding M, Hutchison J (1995) Formation Of Bromate And Otherozonation By-  
Products In Water Treatment. Water Supp.ly, Vol.13, No.1 pp.71-84
- 45) Krasner, S.W., Glaze, W.H., Weinberg, H.S., Daniel, pp.A. and Najm, I.N. (1993)  
Formaion and control of bromate during ozonation of waters containing brimide.  
J Am Water Works Assoc, Vol.85, pp.73-81
- 46) Von Gunten U, Hoigné J (1994) Bromate Formation During Ozonation Of  
Bromide - Containing Waters: Interaction Of Ozone And Hydroxylradical  
Reactions. Environ Sci Technol, Vol.28, No.7 pp.1234-1242
- 47) Symons J M, Zheng M C H (1997) Technical Note: Dose Hydroxyl Radical Oxidize  
Bromide To Bromate? J Am Water Works Assoc, Vol.89, No.6 pp.106-109



## 第2章 高効率オゾン接触槽に関する研究

### 2.1 はじめに

オゾンを水処理に適用する場合、オゾン発生装置から供給されたオゾンガスを効率的に水中に溶解させるための気液接触装置(溶解装置)を用いる。国内で一般的に用いられる溶解方式はディフューザー式(散気管式)であり、大規模な浄水施設では気液両相が対向して接触する向流式接触槽を複数段設けた横流式多段接触池が用いられる(図 2.1-1a)<sup>1)</sup>。

一方、現在国内浄水場で主流となっているオゾン発生器は、空気を原料としたオゾン発生器である。この空気原料オゾン発生器の発生オゾン濃度は、実用的には 20~25g/Nm<sup>3</sup>程度となる。

しかしながら近年、酸素を原料とする高濃度オゾン発生器が開発されてきた。例えば、120g/Nm<sup>3</sup>の発生濃度のオゾン発生器は、酸素濃縮装置(PSA)とあわせても、イニシャルコスト、ランニングコストともに、空気原料オゾン発生器と同等あるいは、それ以上の経済性が見込めるところまで来ている。

ところで、ある一定のオゾン注入率の条件では、高濃度オゾンガスを用いることにより、そのガス量は濃度に反比例して小さくなる。このような条件下では、下降管注入式(Deep-U-Tube)オゾン反応槽が適していると考えられている<sup>2)</sup>。下降管注入式オゾン反応槽とは図 2.1-1b に示すように、反応槽頂部より原水とオゾンガスを同時に注入し、気液混合下降流を持つ下降部(下降管)と、下降部と底部で接続される上昇部(上昇管)から構成されており、これまで、その水理特性やテストプラントでの処理特性の検討等が行われてきた<sup>3)</sup>。

しかしながら、気液共に下降流式の気泡塔の研究事例は少なく、浄水処理に高濃度オゾンガスを適用することを前提とした下降管注入式オゾン反応槽の適用研究例は最近ようやく見られる程度である<sup>4)</sup>。

Friedel ら<sup>5)</sup>は、下降管注入式気泡塔のガスホールドアップの検討を行い、液断面流速・ガス断面流速等とガスホールドアップの相関式を導いているが、実験を行っている液及びガス断面流速の操作範囲が狭く、我々の使用する領域をカバーしていない。また、Herbrechtsmeier ら<sup>6)</sup>は、加圧条件(最大 6bar)における下降管注入式気泡塔のオゾン吸収の実験及びモデル化を試みている。彼らのモデルでは、 $K_{La}$  が高さ方向で変化することになるが、この根拠については明らかにされていない。

本章では、まず下降管注入式オゾン反応槽の反応特性、特に浄水処理における主要な除去目的物質の一つである臭気物質の除去特性を検討するため、シミュレーションによる数値実験を行い、従来の横流式向流多段接触池との比較を行った。つぎに、下降管式オゾン接触槽の特徴である下降管内の気液吸収特性に関連が深いガスホールドアップ、気液接触面積の検討及び定量化を行った結果について述べる。

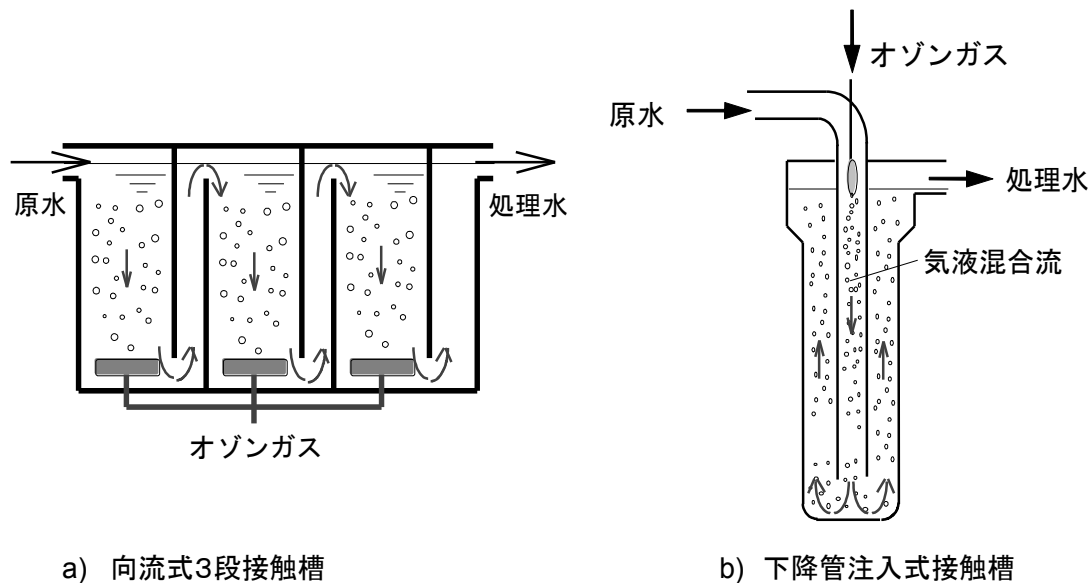


図 2.1-1 オゾン接触装置の種類

## 2. 2 下降管注入式オゾン反応槽の反応特性

### 2. 2. 1 下降管注入式オゾン反応槽のオゾン溶解モデル

下降管注入式オゾン反応槽の溶解モデルを考えるにあたり、以下の仮定を行った。

- ①反応槽内は下降部、上昇部とも完全な押し出し流れとする
- ②気相－液相のオゾン濃度間には、Henry の法則が成り立つ
- ③オゾンの自己分解は一次反応とみなし、自己分解速度定数  $K_{O_3}$  は温度及び pH の関数とし、次式から求めた<sup>7)</sup>

$$K_{O_3} = 60 \cdot 7.41 \cdot 10^9 \cdot \exp\left(\frac{-13.4 \cdot 10^3}{RK}\right) \cdot [\text{OH}^-]^{0.5} \quad \dots(2.2-1)$$

$K_{O_3}$ : オゾン自己分解速度定数(1/min)

R: 気体定数(=1.986 cal/mol K)、K: 絶対温度(K)

[OH<sup>-</sup>]: 水酸イオン濃度(mol/L)

- ④物質移動係数  $K_L$  は温度の関数とし単位容積当たりの気液接触面積  $a$  は送気量の関数とする<sup>8)</sup>

オゾンと対象物質との反応については、その反応速度の違いから、臭気物質とその他のオゾン

消費性物質を分けて考えた。

反応槽(高さ  $z_0$ )内の、ある高さ  $z$  の薄層  $dz$  における物質収支を考えると、以下の微分方程式が得られる。

<液相側> (反応槽頂を  $z=0$  とする)

$$Q_L \frac{dC}{dz} = A \{ K_L a \cdot (C^* - C) - K_{O_3} \cdot C - K_D \cdot X_D \cdot C \} \quad \dots(2.2-2)$$

<気相側>

$$Q_G \frac{dP}{dz} = -A \cdot K_L a \cdot (C^* - C) \quad \dots(2.2-3)$$

<オゾン消費性物質>

$$Q_L \frac{dX_D}{dz} = -A \cdot R_D \cdot C \cdot X_D \quad \dots(2.2-4)$$

<臭気物質>

$$Q_L \frac{dX_{od}}{dz} = -A \cdot R_{od} \cdot C \cdot X_{od} \quad \dots(2.2-5)$$

$Q_L$ :処理水流量( $m^3/min$ )

$Q_G$ :オゾンガス流量( $m^3/min$ )

$C$ :溶存オゾン濃度( $mg/L$ )

$C^*$ :飽和オゾン濃度( $mg/L$ )

$P$ :気相中オゾン濃度( $g/Nm^3$ )

$A$ :槽断面積( $m^2$ )

$X_D$ :オゾン消費性物質濃度( $mg/L$ )  $R_D$ :オゾン消費性物質の分解速度定数( $L/mg \cdot min$ )、

$X_{od}$ :臭気物質濃度( $ng/L$ )

$R_{od}$ :臭気物質の分解速度定数( $L/mg \cdot min$ )

$K_D$ :オゾン消費性物質のオゾン消費速度定数( $L/mg \cdot min$ )

分配係数及び気液接触面積には水深圧の影響を考慮するため、下記の補正式を用いた<sup>9)</sup>。

<分配係数( $S$ )の補正>

$$S = S_1 \left( 1 + \frac{z}{10} \right) \quad \dots(2.2-6)$$

<気液接触面積( $a$ )の補正>

$$a = a_1 \left( 1 + \frac{z}{10} \right)^{-\frac{2}{3}} \quad \dots(2.2-7)$$

$S_1, a_1$ :1気圧の時の値

これらの式を初期条件(反応槽頂で  $P=P_0, C=0, X_D=X_{D0}, X_{od}=X_{od0}$ )で解く事により、各高さに

おけるオゾンガス濃度、溶存オゾン濃度及びオゾン消費性物質濃度、臭気物質濃度を計算した。

なお、臭気物質は非常に低濃度であるためオゾンを消費しないとし、計算には表 2.2-1 の値を用いた<sup>7)</sup>。

また、下降管は気液混合下降流を得るのに十分な流速を確保する必要があるため、上昇管よりも細く設計される。そこで、本計算では下降管と上昇管の断面積の比を 1:40 とした。

表 2.2-1 計算に用いた諸定数<sup>7)</sup>

オゾン消費性物質初期濃度(mg/L)	$X_{D0}$	3
オゾン消費性物質の分解速度定数(L/mg・min)	$R_D$	0.05
オゾン消費性物質のオゾン消費速度定数(L/mg・min)	$K_D$	0.04
臭気物質初期濃度(ng/L)	$X_{od0}$	300
臭気物質の分解速度定数(L/mg・min)	$R_{od}$	0.25

## 2. 2. 2 計算結果および考察

### ①オゾン吸収率

注入率=1.5(mg/L)、滞留時間=5min の一定条件下で、反応槽高さ及び注入オゾンガス濃度( $P_0$ )を変化させた場合のオゾン吸収率を図 2.2-1 に示した。本計算ではオゾン注入率を一定に保つため、注入オゾンガス濃度を高くすると同時にオゾンガス流量を少なくした。

注入オゾンガス濃度を高くするにつれ、オゾン吸収率は 10%以上増加している。一方、反応槽高さを高くした場合の増加量は僅かであり、オゾンガス濃度の効果の方が断然大きい。つまり、高濃度のオゾンガスを用いれば、反応槽高さを高く取る場合と同等以上の効果が得られるという事が示唆された。

横流式向流3段接触池(反応槽水深 6m の場合)の場合も同様であり、オゾン吸収率に関しては下降管注入式との差はほとんど無い。

### ②臭気物質除去率

注入率=1.5(mg/L)、滞留時間=5min の一定条件下で、反応槽高さ及び注入オゾンガス濃度を変化させた場合の臭気物質除去率を図 2.2-2 に示した。臭気物質除去率も注入オゾンガス濃度に応じて増加しているが、 $P_0=25\text{g}/\text{Nm}^3$  付近から飽和する傾向を示す。

横流式向流3段接触池と比較すると、下降管注入式の方が全般的に 10%程度高い値を示す。

このような特性は、溶存オゾン濃度分布の違いによるものと考えられる。図 2.2-3 に下降管注入式及び横流式向流3段接触池の反応槽内容存オゾン濃度分布曲線を示した。このときのオゾン

ガス濃度は  $P_0=30\text{g/Nm}^3$  である。

この図から解るとおり、横流式向流3段接触池は反応槽出口で溶存オゾン濃度の最大値を示したのに対し、下降管注入式オゾン反応槽は反応槽底部で最大値を示す。これは、下降管注入式オゾン反応槽におけるオゾンの溶解は主に下降管内で進行するということを意味しており、それに要する時間は非常に短い。本計算の場合は全滞留時間の 2.5% であり約 7.5sec である。

従って、下降管注入式オゾン反応槽では、より早い段階で高い濃度の溶存オゾンと臭気物質の反応が開始されることにより、上昇部の滞留時間が有効に利用され、同じ滞留時間の横流式向流3段よりも高い臭気物質除去率を示したと考えられる。

また、反応槽高さの効果、すなわち水深の効果はあまり大きくないことから、反応槽は必ずしも高水深である必要はなく、用いるオゾンガス濃度を高濃度化することで、比較的低水深であっても本計算で得られたような効果が期待できるといえる。

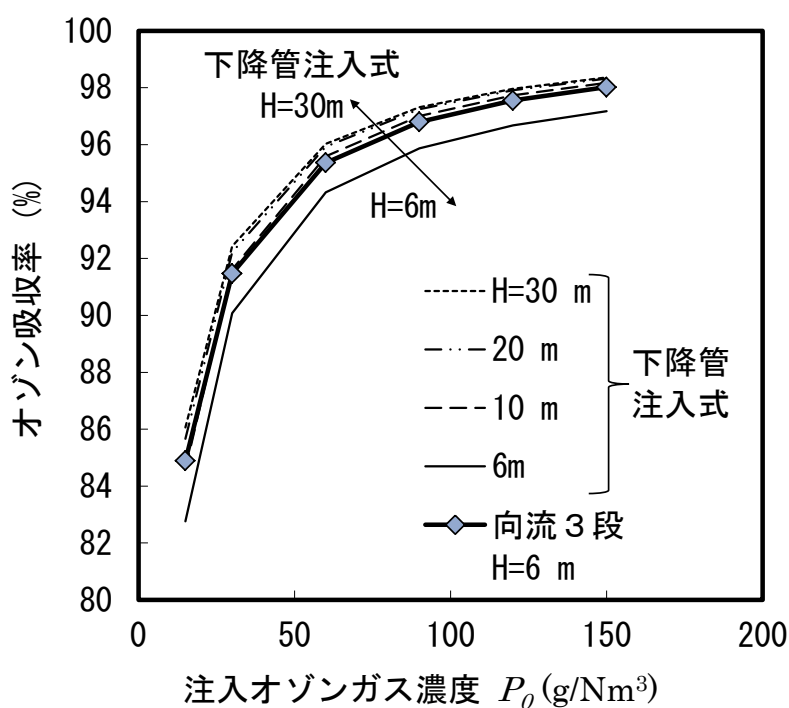


図 2.2-1 注入オゾンガス濃度とオゾン吸収率

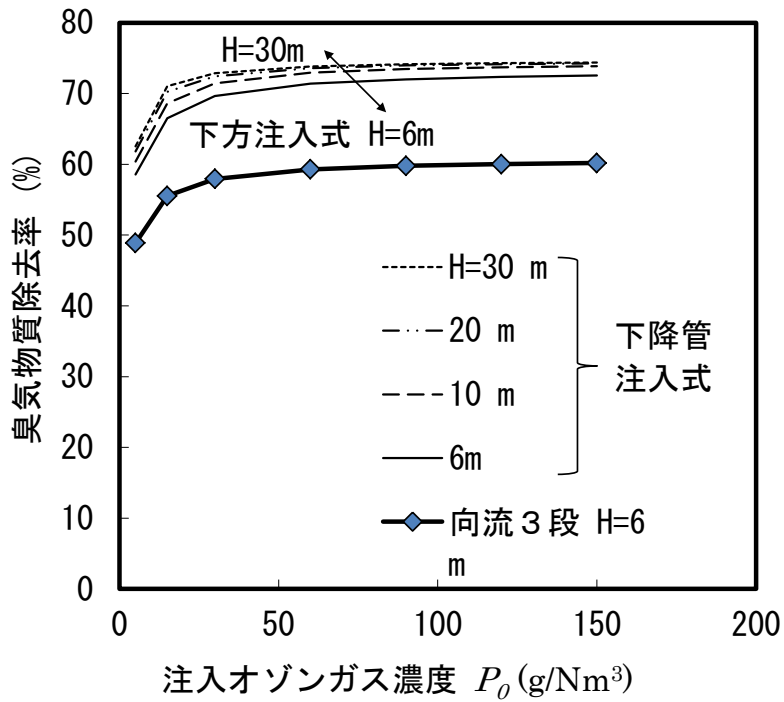


図 2.2-2 注入オゾンガス濃度と臭気物質除去率

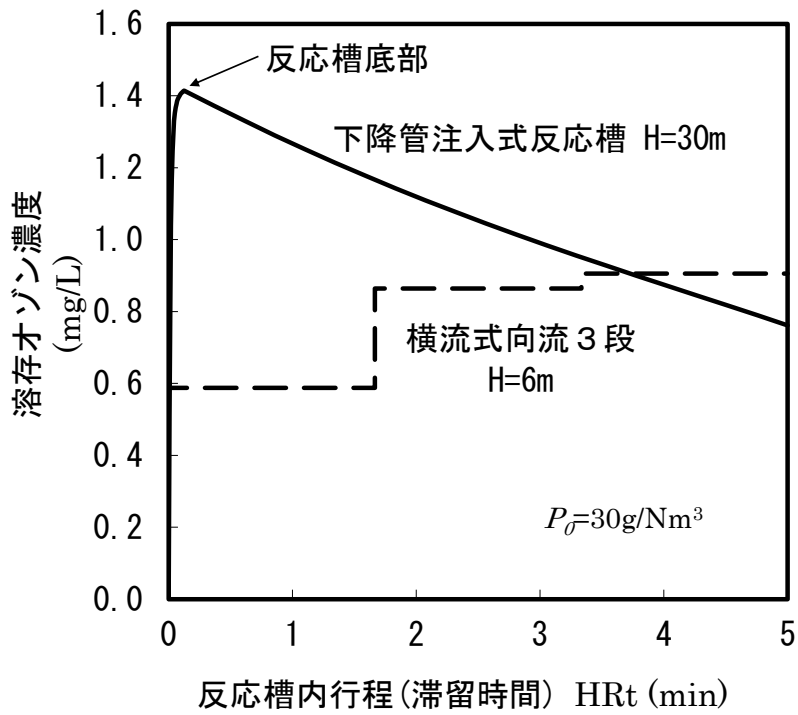


図 2.2-3 反応槽内溶存オゾン濃度分布曲線

## 2.3 下降管注入式オゾン反応槽の物質移動因子に関する検討

### 2.3.1 実験装置及び実験方法

実験装置のフローを図 2.3-1 に示す。実験装置(モデル接触池)は、下降管部の高さが 5500mm であり、実験条件に応じて内径 20mm、30mm、40mm の下降管をセットした。上昇部は、高さ 4000mm、内径 280mm である(下降管:透明塩化ビニル製、上昇部:透明アクリル製)。

下降管の上下に設けたボールバルブ 1~3 は、後述のガスホールドアップ測定用のものである。モデル接触池の上昇部には4つのサンプリングロがあり、底部を 0mm とすると、それぞれ 0、50、2500、4000mm の高さに位置している。

原水には水道水を活性炭により脱塩素処理して用いた。原水水質は、TOC1.0mg/L、pH7.6、E260(波長 260nm における紫外吸光度)は、0.05(5cm セル)であり、残留塩素は、検出されなかった。実験の期間中、原水の水質変動はほとんどなかった。水温は、温度調節器により 15±2℃に保った。

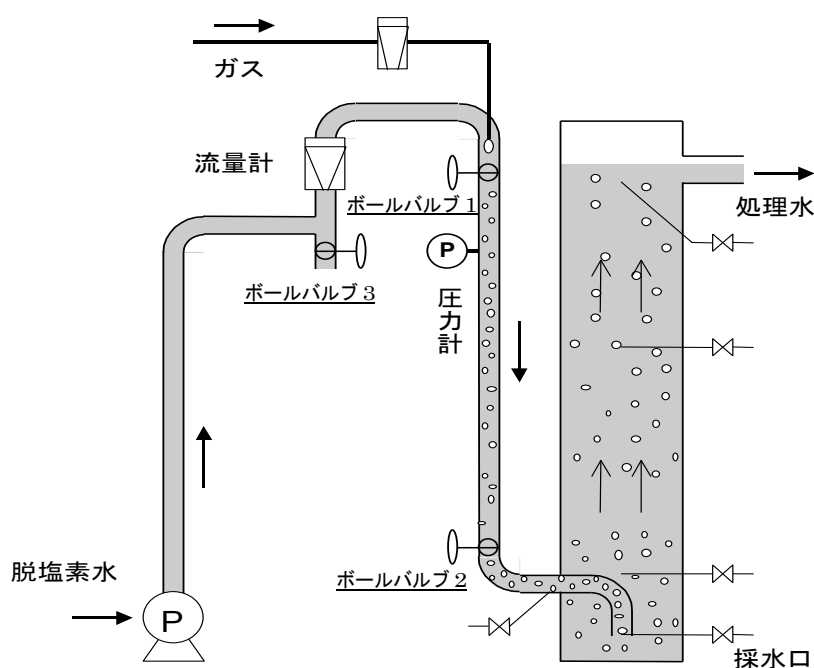


図 2.3-1 下降管注入式オゾン接触槽実験装置

#### ① 水理特性実験

下降管注入式オゾン反応槽の下降管及び上昇部それぞれについてトレーサーによるインパルス応答実験を行い、水理特性を測定した。

測定は原水流量 16.5~50.6L/min、ガス流量 0.14~2.5L/min の範囲で行い、L/G(液流量÷ガス流量)は 7~200 に操作した。トレーサーにはローダミン B を用い、注入点は下降管上端(原水流入口)とした。ローダミン B 溶液の原液濃度は 10mg/mL とし、注入したローダミン溶液

が反応槽内で均一に希釈・分散した時の濃度(理論濃度)が 3mg/L 程度になるよう注入量を決定した。

反応槽に設けた各サンプリング口より一定時間間隔で採水を行い、分光光度計により紫外部波長 555nm における吸光度を測定し、濃度に換算した。

## ②ガスホールドアップの測定

水理実験と並行して、ガスホールドアップ(単位接触槽容積あたりに占めるガス容積)の測定を行った。設定した条件で 5 分程度運転し、安定してから、下降管の上下に設置したボールバルブ 1,2 を同時に閉じた。そして、ボールバルブ 3 も同時に開放することで、反応槽およびポンプに負荷をかけないように配慮した。この後、下降管に設置された 2 つのバルブ間に気液分離が起こるので、このガス体積を測定し、取り付けた圧力計で、ガス体積を補正した。なお、これら一連の実験ではオゾンガスは用いず、空気を用いた。

## ③気泡径の測定

下降管を透明塩ビ製の直方体で包みこみ、その中を原水で満たし、水による屈折の影響をなくした。これを撮影窓とし、シャッター速度 1/2000~1/8000 秒を持つ高性能カメラで内部の気泡を撮影した。この画像を画像処理装置(SPICCA、Speedy Particle Image & Color Computer Analysis 日本アビオニクス株式会社製)に取り込み、添付ソフトウェア(Image Command 5098)で、二値化処理を行い、気泡部分のみを抽出した。この画像処理により気泡の面積及び等価円直径を求めた。

## 2.3.2 実験結果および考察

### 2.3.2.1 下降管の水理特性

下降管注入式オゾン反応槽において、下降管はオゾン溶解の重要な装置構成部分である。ここでは、この下降管の水理特性に関して、詳細に検討を行った。

図 2.3-2 は、下降管径 30mm、断面流速 40cm/s、L/G(液流量÷ガス流量)=120、ガスホールドアップ( $\phi$ )=0.02 におけるトレーサー応答の結果である。この条件は濃度 120g/Nm<sup>3</sup> のオゾンガスを用いて注入率 1mg/L で運転した場合に相当する。トレーサー濃度及び時間は、それぞれ無次元濃度、無次元時間を用いている<sup>10)</sup>。

無次元濃度: サンプル中トレーサー濃度 ÷ 理論濃度

無次元時間: サンプリング時間 ÷ 理論滞留時間(槽容積 ÷ 原水流量)

図に示したように、トレーサー濃度のピークは鋭く、非常に高い。図には、槽列モデル<sup>11)</sup>において槽数が 240 の場合の計算結果も併せて示した。槽列モデルによるフィッティングは、下降管の



滞留時間が、非常に短く(約 5 秒~15 秒)、データ取得間隔の関係でトレーサー応答のピークデータを逃す可能性があったため、確認のため行った。この結果から、応答曲線のピーク位置は、ほぼ1であり下降管の流れがほぼ押し出し流れであることが示された。

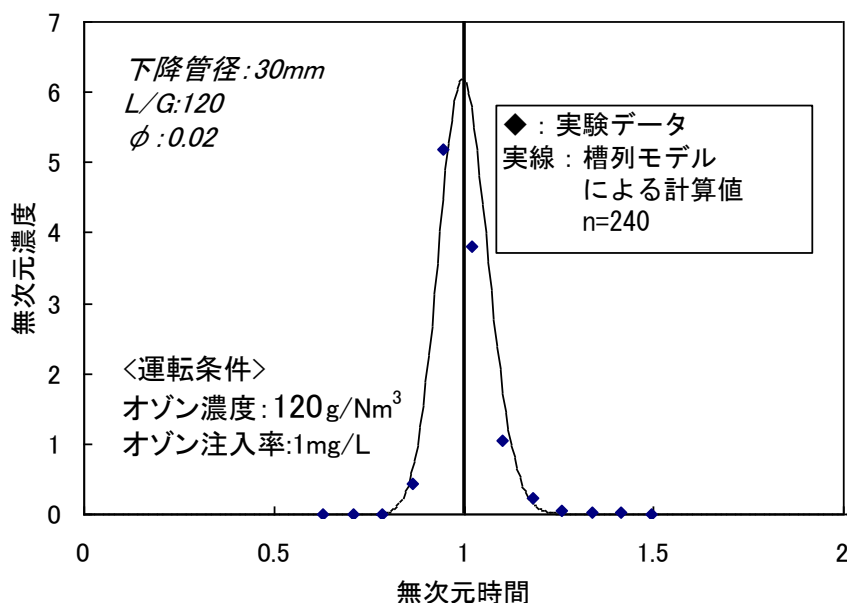


図 2.3-2 下降管のトレーサー応答データ(L/G=120)

これまで用いられてきたオゾン反応槽(円筒型、横流式)と比較して、下降管注入式の下降管の特色は、ガスホールドアップが非常に大きいことである。同じ L/G で比較した場合、下降管注入式の下降管の場合は、従来の反応槽の 1~2 オーダー程度大きなガスホールドアップになる。

図 2.3-3 にガスホールドアップが大きな場合(L/G=10、φ=0.20)の応答曲線を示した。この条件は濃度 10g/Nm<sup>3</sup>のオゾンガスを用いて注入率 1mg/L で運転した場合に相当する。

図中槽列モデルによる計算結果は、ピーク位置のずれを補正してフィッティングを行ったものである。このように、ガスホールドアップが大きな場合は、ピークの位置が明らかに1以下となっている。これは原水流量に対してガスの流入量が大きいため、下降管内の水の滞留時間が短くなっているためと判断できる。

図 2.3-4 にガスホールドアップと、トレーサー応答曲線ピークの位置の関係を示した(データは、下降管の滞留時間が 10 秒以上のデータのみピックアップした)。また、応答曲線のピークの位置は、槽列モデルをフィッティングさせ、そのピーク位置から決定した。このように、ほぼガスホールドアップに比例して、滞留時間が短くなっていることが示された。

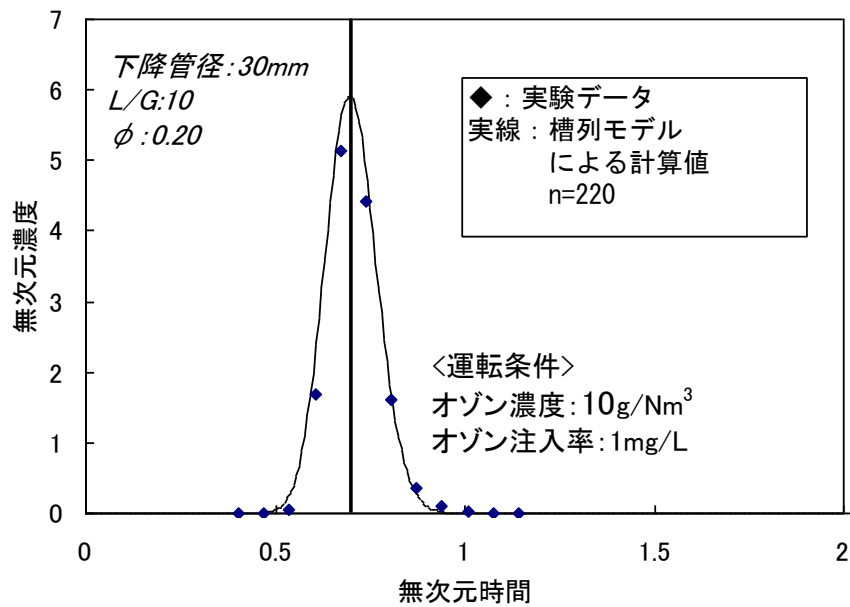


図 2.3-3 下降管のトレーサー応答データ(L/G=10)

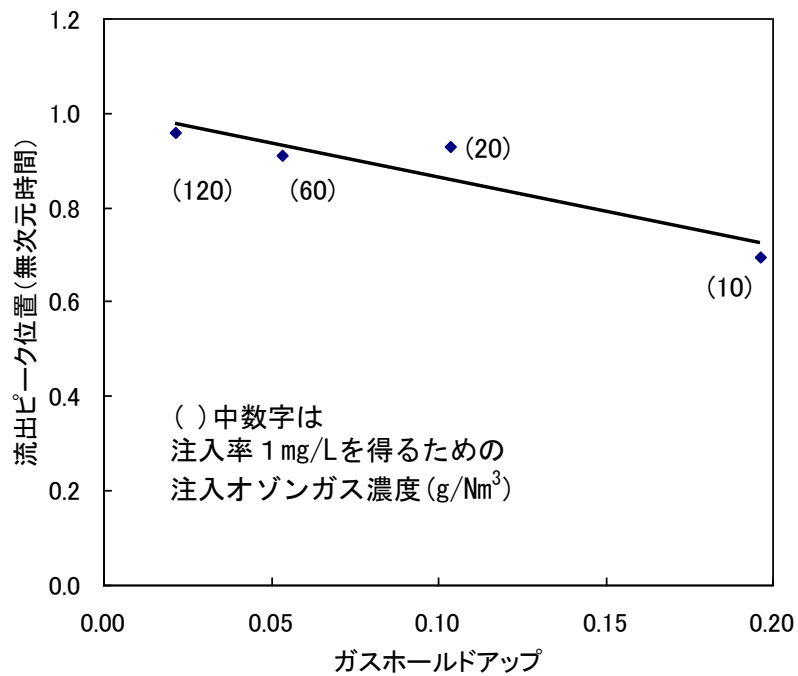


図 2.3-4 ガスホールドアップと応答曲線ピークのずれ

図の各点は、オゾン注入率を  $1\text{mg/L}$  とした場合、オゾン濃度が、 $120$ 、 $60$ 、 $20$ 、 $10\text{g/Nm}^3$  に相当し、 $10\text{g/Nm}^3$  の場合は、理論滞留時間の約  $75\%$  の時間で流出していることがわかる。

ガスホールドアップは気液接触面積の観点から重要な指標であるが、このようにオゾン吸収に重要と考えられる下降管の滞留時間にも大きな影響を及ぼす。従って、高濃度のオゾンガスを用い、ガス量を少なくすることは、

- ① 気液の物質移動のドライビングフォースが大きい
- ② 下降管の滞留時間への影響が少ない

という利点がある。

また、以上の結果は、下降管注入式オゾン反応槽のオゾン吸収に関するモデル化を行う場合に、下降管におけるガスホールドアップの影響の定量化が非常に重要であることを示すものである。

#### 2.3.2.2 上昇部の水理特性

$L/G=40$  及び  $200$  における上昇部出口のトレーサー応答の結果を図 2.3-5、図 2.3-6 に示す。これはオゾン注入率を  $1\text{mg/L}$  の条件において、 $40\text{g/m}^3$  と  $200\text{g/m}^3$  のオゾンガスを用いた場合に相当する。

このように、上昇部の場合は、理想的な押し出し流れから若干外れる。ガス量が多いほど、すなわち、 $L/G=40$  のほうが槽列モデル槽数  $n$  が少なくなっているが、これは、ガス量が多い場合は、気泡の上昇に伴って生ずる下降流が相対的におおきく、上昇部全体の混合性が増すためと考えられる。本実験装置の場合、上昇部の水理学的混合は、槽列モデルの槽数でほぼ  $n=4\sim 8$  であった。

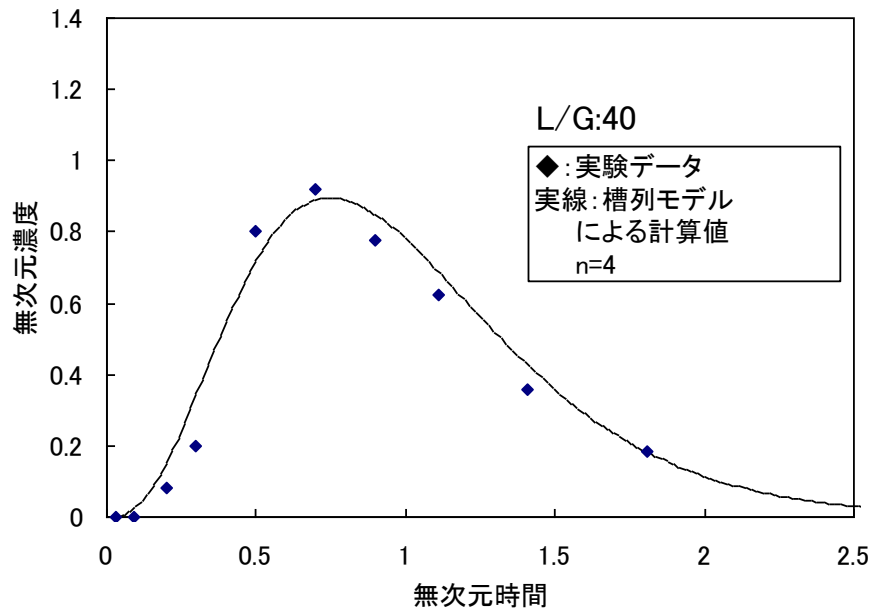


図 2.3-5 上昇部のトレーサー応答データ(L/G=40)

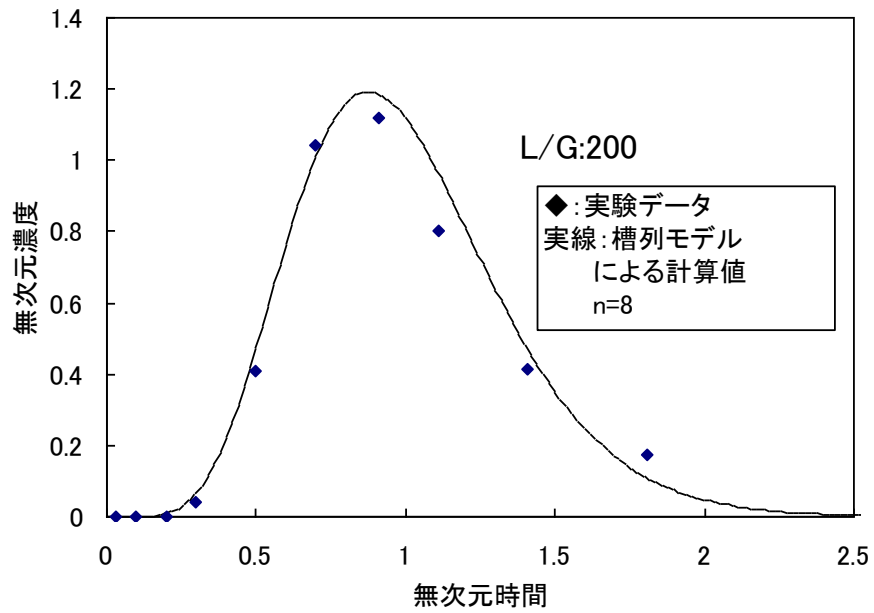


図 2.3-6 上昇部のトレーサー応答データ(L/G=200)

### 2.3.2.3 下降管のガスホールドアップ

前述の通り、上昇部にはある程度の混合が生じており、これまで報告されたガスホールドアップ式 11)~17)が適用できると考えられる。そこで、ここでは下降管のガスホールドアップ特性について述べる。

表 2.3-1 ガスホールドアップの相関式

研究者	相関式	文献 No.
Kumar et al. (1976)	$\phi = 0.728U - 0.485U^2 + 0.0975U^3$ $U = U_G / (\sigma(\rho_L - \rho_G)g / \rho_L^2)^{1/4}$	15)
Marrucci (1965)	$1 < \rho_L u_b d_B < 300$ $u_s / u_{b\infty} = (1 - \phi) / (1 - \phi^{5/3})$ $u_s = u_G / \phi - u_L / (1 - \phi)$	17)
Friedel et Al (1980)	$\phi = \left[ 1 + 0.0685 \frac{(1 - \varepsilon^*)^{3.112}}{\varepsilon^{*0.395}} \left( \frac{\rho_L}{\rho_G} \right)^{0.0346} \right. \\ \left. \times Fr^{0.36} We^{0.543} \left( \frac{\mu_L}{\mu_G} \right)^{0.254} \right]^{-1}$ $\varepsilon^* = \frac{U_G}{U_G + U_L}$ $Fr = I^2 / g D_C / (\rho_L \sigma)$ $We = I^2 D_C / (\rho_L \sigma)$ $I = Total\ mass\ flow\ density\ (kg / m^2 s)$	5)

記号の説明:

$\phi$ : ガスホールドアップ、 $D_C$ : カラム直径、 $U_G$ : ガスの断面流速、 $U_L$ : 液の断面流速、  
 $\sigma$ : 表面張力、 $\rho_L$ : 液密度、 $\rho_G$ : ガス密度、 $g$ : 重力加速度、 $u_s$ : 気泡と液の相対速度、  
 $d_B$ : 気泡径

気泡の流動状態は、ガス流速、塔径、液深などによって変化するが、ガス流速が小さいとガス分散器(散気管)で発生した気泡がそのまま合一も分裂もせずに、一様に液中を移動する。この状態を均一気泡流状態と言い、ガス流速を増すと、気泡の合一が進み、気泡の大きさは、分散器からの発生時点と移動時点が大きく変化するようになり、さらに塔径のオーダーの液循環流れが存在する不均一気泡流動状態となる 16)。

そこで、表 2.3-1 に示した Marrucci<sup>17)</sup>の均一気泡流領域のガスホールドアップの相関式と、Kumer ら<sup>15)</sup>の均一気泡流領域から不均一気泡流領域にわたる遷移域の相関式、及びガス・液ともに下降流の場合の Friedel ら<sup>5)</sup>の相関式と実験データの比較を行った。

図 2.3-7 に下降管径 20mm、下降管内液断面流速 0.88m/s の場合のデータとこれらの相関式の比較を示した。筆者らのデータは、Kumer ら及び Marrucci の計算値の間にあり、両対数グラフ上でこれらの相関式と、筆者らの各データを結ぶ直線の傾きは、ほぼ同じであった。Friedel らのデータとは傾きが異なり、特にガス断面流速が大きな場合に大きな差があった。

図 2.3-8 に下降管径 30mm、下降管内液断面流速 1.18m/s の場合を示す。この場合も実験データは、Kumer らと Marrucci らの間にあるが、Marrucci の相関式に近い値となった。

下降管径 20~40mm、液断面流速 0.34~2.63m/s の範囲で、筆者らのデータは、すべて Kumer らのデータと Marrucci のデータの間であり、相対的に液断面流速が小さい場合は、Kumer の相関式の値に近づき、液断面流速が大きい場合は、Marrucci の式の相関式の値に近づく傾向を示した。

以上のことは、下降管の気液2相流は、均一気泡流に近い遷移域にあることを示すものと考えられる。

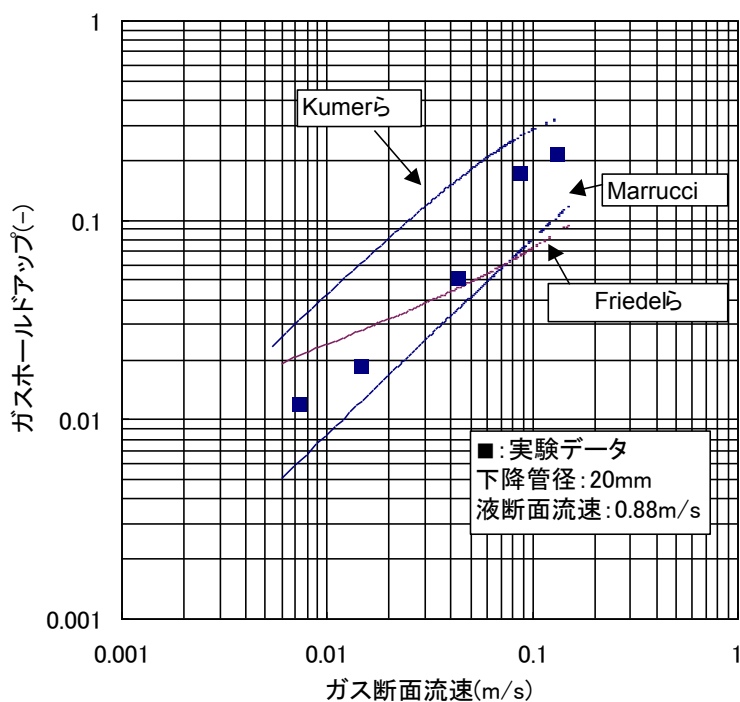


図 2.3-7 ガス断面流速とガスホールドアップ(1)

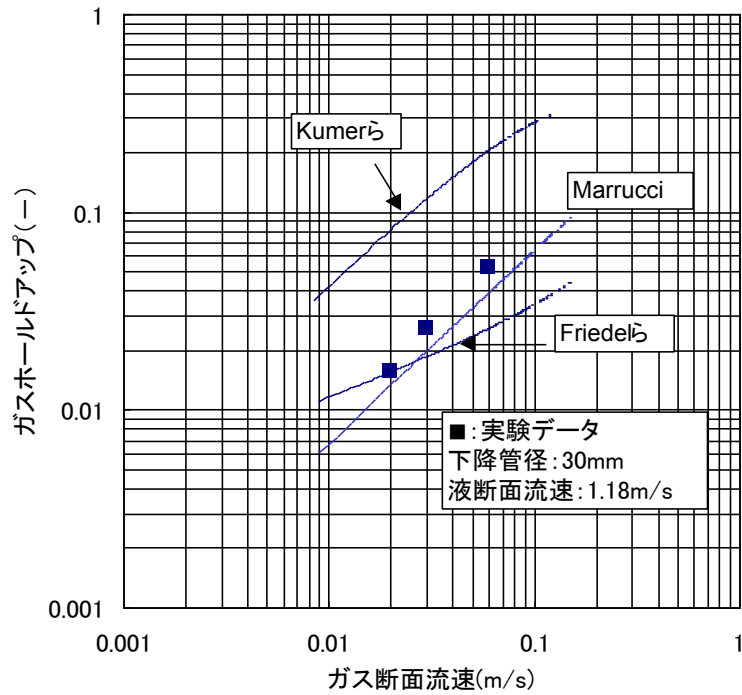


図 2.3-8 ガス断面流速とガスホールドアップ(2)

このような下降管の特性をより考慮し、データを説明しうるガスホールドアップの相関式を導いた。ガスホールドアップは、ガスの断面流速(空塔速度)、気泡の移動速度を用いて以下の式で与えられる。

$$\phi = \frac{U_G}{W} \quad \dots(2.3-1)$$

ここで、

$U_G$ : ガスの断面流速(m/s)

$W$ : 気泡の移動速度(m/s)

ここで下降管注入式オゾン反応槽の下降管内における気泡の移動速度を以下の式で近似した。

$$W \cong \frac{U_L}{(1-\phi)} - U_{b\infty} \quad \dots(2.3-2)$$

ここで、

$U_L$ : 液断面流速(m/s)

$U_{b\infty}$ : 単一気泡の上昇速度(終末速度)(m/s)

すなわち、ガスホールドアップで補正した液下降流速(右辺第一項)から、単一気泡の上昇速度(終末速度) $U_{b\infty}$ を引いた値で近似することにした。

(2.3-1)式と(2.3-2)式を連立することにより、ガスホールドアップは以下の式となる。

$$\phi = \frac{U_{b\infty} - U_G - U_L + \sqrt{(U_G + U_L - U_{b\infty})^2 + 4U_{b\infty} \cdot U_G}}{2U_{b\infty}} \quad \dots(2.3-3)$$

(2.3-3)式を用いて計算したガスホールドアップと実験値のデータを比較したのが、図 2.3-9(下降管径 20mm の場合)、図 2.3-10(下降管径 40mm の場合)である。ここで  $U_{b\infty}$ の値には 25cm/s を用いた<sup>18)</sup>。この図に示すように、(2.3-3)式は、下降管注入式の下降管のガスホールドアップを良く再現することが明らかとなった。

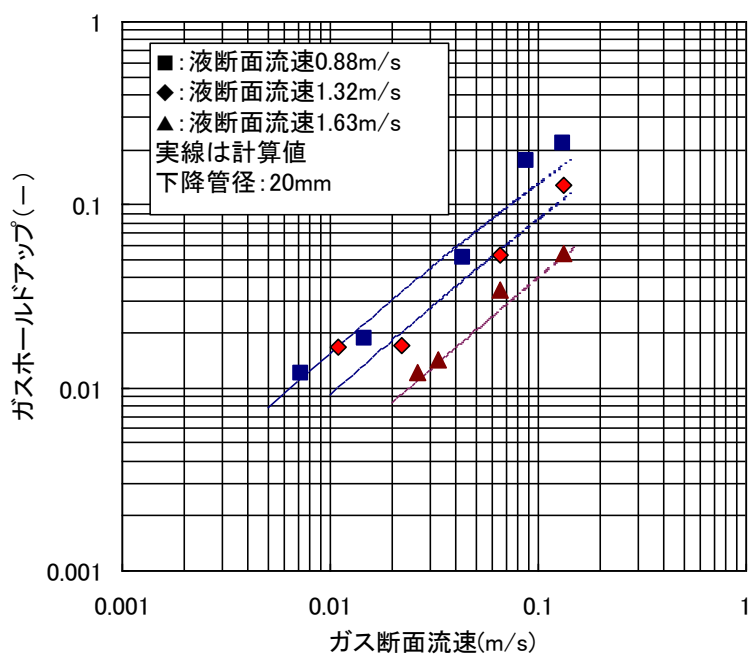


図 2.3-9 ガスホールドアップ計算値と実測値(1)



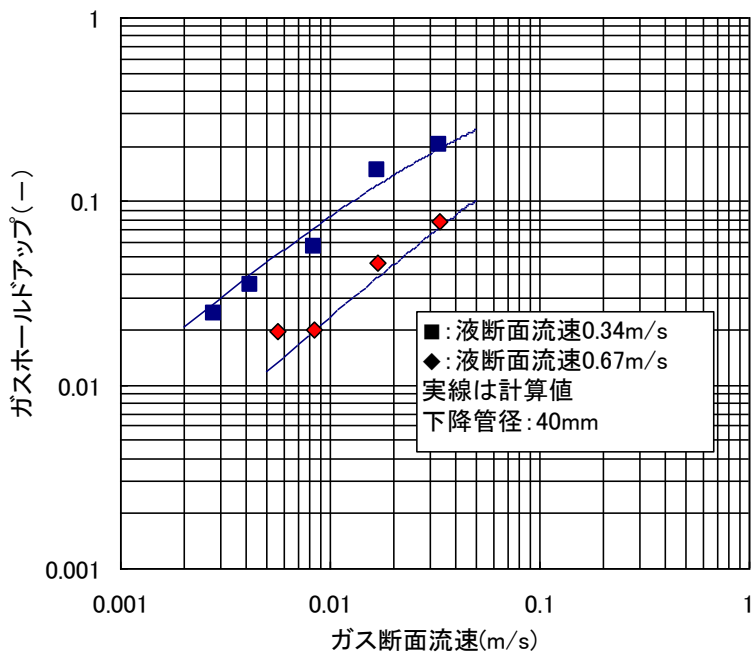


図 2.3-10 ガスホールドアップ計算値と実測値(2)

#### 2. 3. 2. 4 下降管の気液接触面積

ここでは、単位体積あたりの気液接触面積  $a$  について述べる。

一般に気泡は回転楕円体であるが、気泡を球であると仮定すると、単位体積あたりの気液接触面積  $a$  はガスホールドアップ  $\phi$  と平均気泡径  $R$  によって(2.3-4)式で表される<sup>19)</sup>。

$$a = \frac{\phi}{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{R}{2}\right)^3} \times 4 \pi \left(\frac{R}{2}\right)^2 = \frac{6\phi}{R} \quad \dots(2.3-4)$$

ここで、

$a$ : 気液接触面積(mm<sup>2</sup>/mm<sup>3</sup>)

$R$ : 気泡径(mm)

このうち  $\phi$  は前述の通り相関式を導いているので、残りの平均気泡径  $R$  を定式化すれば、 $a$  の値を得る事ができる。

図 2.3-11 は、液断面流速 0.88～2.63m/s における気泡径の測定結果を示す。

ガス断面流速が大きいほど、気泡径は大きくなり、液断面流速が大きいほど気泡径は小さくなった。また、下降管径 20～40mm の範囲において、管径が大きいほど気泡径は大きくなる傾向を示した。そこで、これらをふまえて、最小二乗法により気泡径  $R$  を管径  $D$ 、ガスの断面流速  $U_G$ 、液の断面流速  $U_L$  の関数として下式で表した。

$$R = 2.5 \cdot U_G^{0.137} \cdot U_L^{-0.245} \cdot D^{0.372} \quad \dots(2.3-5)$$

$D$ : 下降管径(mm)

図 2.3-11 に上式より求めた計算値を併せて示した。以上(2.3-3)(2.3-4)(2.3-5)式より気液接触面積  $a$  は(2.3-6)式で表される。

$$a = \frac{3 \left\{ U_{bc} - U_G - U_L + \sqrt{(U_G + U_L - U_{bc})^2 + 4U_{bc} \cdot U_G} \right\}}{2.5 \cdot U_{bc} \cdot U_G^{0.137} \cdot U_L^{-0.245} \cdot D^{0.372}} \quad \dots(2.3-6)$$

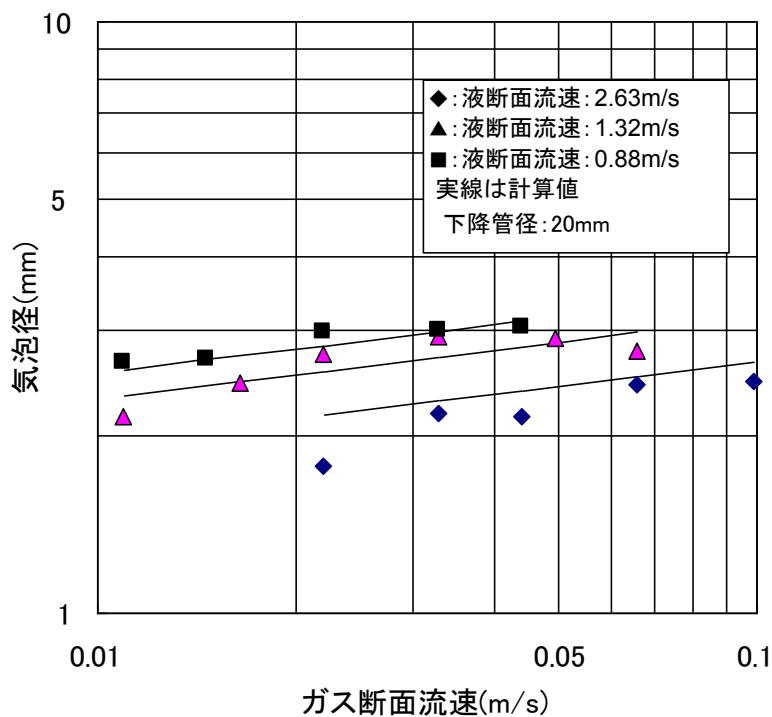


図 2.3-11 ガス断面流速と気泡径

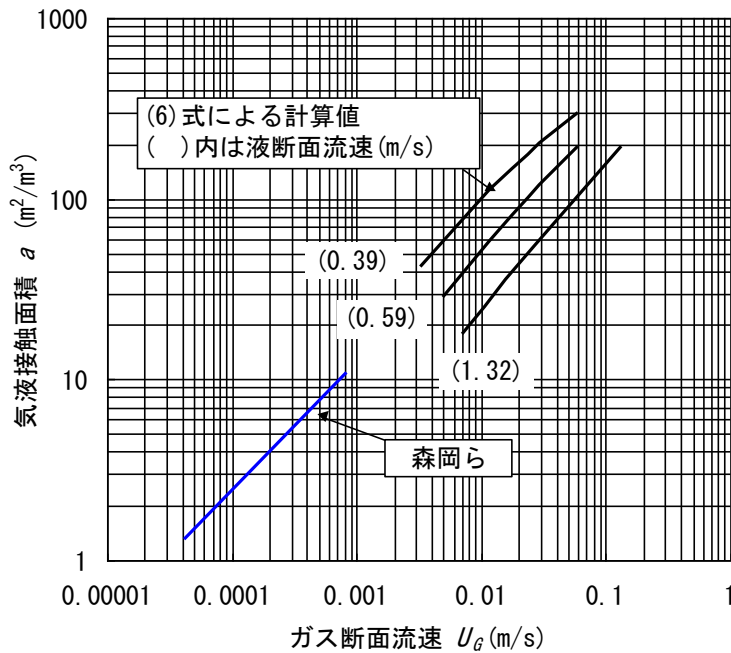


図 2.3-12 ガス断面流速と気液接触面積の関係

森岡ら<sup>20)</sup>は、横流式オゾン接触池において、ガス断面流速(ガス吹き込み速度  $V_a$ (m/min)と表現している)と  $a$  の関係を報告している。図 2.3-12 には森岡らの値と本研究で得た(2.3-6)式の比較を示した。どちらの場合も最大オゾン注入率を約  $2\text{mg/L}$  としているが、森岡らは発生オゾン濃度が  $20\text{g/Nm}^3$  であるのに対して、本研究の場合は最大  $120\text{g/Nm}^3$  迄想定している。

この図から明らかなように、双方とも、 $U_G$  に応じて顕著に  $a$  は増加し、その傾きはほぼ等しいことがわかる。しかし、下降管注入式における  $U_G$  の範囲は、同条件の横流式オゾン接触池に比べて高くなり、得られる  $a$  の値も2オーダー程大きい。また、高濃度のオゾンガスを用いた場合は、ガス量の低下により  $U_G$  は低下するが、最大濃度を  $120\text{g/Nm}^3$  とした本計算の場合では、それでも  $U_G=0.003\sim 0.007$  となり、やはり従来の横流式よりも高い  $a$  の値が得られることになる。

また、液断面流速  $U_L$  が小さい程、 $a$  の値は大きくなっている。気泡径の変化は  $2\sim 3\text{mm}$  の範囲にあるのに対して(図 2.3-11)、ガスホールドアップは  $1\sim 2$  オーダーの変化を示すことから、この  $a$  の変化の要因は、主にガスホールドアップの変化によると考えられる。

## 2.4 本章のまとめ

下降管注入式オゾン反応槽及び横流式向流3段接触池では、反応槽高さ及び、注入オゾンガス濃度を高くする事により、オゾン吸収率が向上する。特に、注入オゾンガス濃度の効果が大きい。

下降管注入式オゾン反応槽は横流式向流3段接触池に比べて高い臭気物質除去性を示した。下降管注入式オゾン反応槽の場合は下降管内でオゾンの溶解がほぼ完了する。この時間は全体の滞留時間の 2.5%(本計算の場合)であり、このような下降管内における高い溶解速度により、高い除去率が達成されると考えられる。

下降管注入式オゾン反応槽における下降管の水理特性は、理想的な押し出し流れとみなす事ができ、下降管内滞留時間はガスホールドアップに大きく影響を受けることが示された。また、高濃度のオゾンガスを用い、ガス量を少なくすることは、オゾンの高濃度化による物質移動効率向上のみならず、下降管の滞留時間への影響が少ないという事が示された。

下降管内の流動状態に基づき、液断面流速、ガス断面流速の関数として、ガスホールドアップ、及び気液接触面積算出式を導出した。下降管注入式オゾン反応槽における気液接触面積は、従来の同条件の横流式オゾン接触池に比べて2オーダー程高い値を示し、下降管内における物質移動効率の高さが示された。

## 第2章の参考文献

- 1) 日本オゾン協会 オゾンハンドブック 第11章 (2004)
- 2) 森岡崇行:オゾン処理 反応槽とオゾン利用効率 水道協会雑誌、Vol.64 No.10 pp.10-13 (1995)
- 3) 佐々木一春, 藤木昭義, 伊藤和広, 多田淳司, 辻猛志, 横田治人:次世代型高品位浄水プロセス実験 (IX) 高効率型オゾン接触槽(Uチューブ)の特性把握 (1) 全国水道研究発表会講演集 Vol.45th pp.214-215 (1994)
- 4) 石田宏司, 岩部秀樹, 堤 行彦, 上坂太一:U チューブ型オゾン接触装置のかび臭除去性評価 全国水道研究発表会講演集 Vol.46th pp.128-129 (1995)
- 5) L.Friedel, pp. Herbrechtsmeier, R. Steiner, Mean Gas Hold-up in Downflow Bubble Columns, Ger. Chem. Eng. 3 (1980) pp. 342-346
- 6) P. Herbrechtsmeier, H. Schäfer, R. Steiner, Gas Absorption in Downflow Bubble Columns for Ozone-Water System, Ger. Chem. Eng. 4, pp.258-264 (1981)
- 7) 森岡崇行, 本山信行, 星川寛, 岡田光正, 茂庭竹生:横流式接触池のオゾン吸収モデル 水道協会雑誌 Vol.60 No.7 pp.7-17 (1991)
- 8) 宗宮功, 津野洋:連続向流接触筒による二次処理水のオゾン処理に関する研究 (I)、水処理技術、Vol.16, No.7, pp.647-658(1975)
- 9) 田畑則一:上水のオゾン処理における気液接触装置の特性 水道協会雑誌 No.482 pp.16-27 (1974)
- 10) 橋本健治著:“反応工学” 培風館, pp.167(1979)
- 11) A.Mersmann, Design and Scale-up of Bubble and Spray Columns. Ger. Chem. Eng. 1 pp.1-11 (1971)
- 12) Y. Kato, A. Nishiwaki, Longitudinal Dispersion coefficient of a liquid in a Bubble Column. International Chemical Engineering Vol.12, No.1 pp.182-187 (1972)
- 13) K. Akita , F. Yoshida, Gas Holdup and Volumetric Mass Transfer Coefficient in Bubble Column, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop., Vol.12, No.1, pp.76-80 (1973)
- 14) O. M. Iordache, O. I. Muntean, Stochastic App.roach to the Hydrodynamics of Gas-Liquid Dispersions, Ind. Chem. Fundam., Vol.20 No.3 pp. 204-207 (1981)
- 15) A. Kumer, T.E. Degaleeson, G. S. Laddha, H. E. Hoelscher, Bubble Swarm Characteristics in Bubble Columns. The Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol.54 December, pp. 503-508 (1976)
- 16) 化学工学便覧 改訂5版、化学工学協会編、pp.527
- 17) G. Marrucci Ind.Eng.Chem.,Fundam.,4 pp.224 (1965)
- 18) 化学工学協会編:気泡・液滴工学、日刊工業新聞社 pp.6(1969)

- 19) 宗宮功編著:オゾン利用水処理技術、公害対策技術同友会、pp.129 (1989)
- 20) 森岡崇行、本山信行、星川 寛、岡田光正、茂庭竹生:オゾン吸収モデルの実験的検討、用水と廃水、Vol.35,No.2,pp.138

## 第3章 オゾン消費成分の定量評価

### 3.1 はじめに

オゾン処理設備の実際の運用に当たって、反応を効率良く制御するために、処理水の溶存オゾン濃度を一定(例えば 0.2mg/L)に制御する方法が用いられている<sup>1)</sup>。この溶存オゾン制御方式をとる場合には、設備設計時点において、当該原水の最大オゾン消費量を予測し、これに基づいて、接触池出口で十分モニタリング可能な溶存オゾン濃度となるべく、オゾン発生器のオゾン発生量(最大注入率)が決定される必要がある。

一方、夏期の渇水時等には水質悪化により原水のオゾン消費量は著しく増大する。当然このようなオゾン消費量の増加は、オゾン注入率の増加を招き、ひいては本来の目的物質(例えば臭気物質や農薬)除去の妨げにもなりうる。また、原水のオゾン消費量の変化は、設備設計やオゾン溶解・吸収のモデル化の際にも、重要な要因となる。

しかしながらこれまでは原水のオゾン消費量を定量的に把握する手段と、これを適切に接触池の設計に応用する手段がないために、最大注入率の決定は、多くの場合、パイロットプラントに基づく実験結果と技術的な経験に基づく判断により決定されているのが実状である。

本章では、水道原水中の溶解性オゾン消費成分について、これの代替指標を提案し、これを用いた反応速度論的検討結果について述べ、併せて、このオゾン消費の代替指標を用いて実設備の残留オゾン濃度を予測する手法について述べる。

### 3.2 原水中の溶解成分指標について

原水中の溶解成分指標として、よく知られるのはゲルクロマトグラフ分析による分子量分布である<sup>2)</sup>。本研究においても水道原水中の溶解成分(主に 0.45  $\mu\text{m}$  以下)の分級手法として、この分子量分布に着目した。

オゾン処理と分子量分布に関するこれまでの研究例としては、サンプルに下水の二次処理水を用いた宗宮らの研究が挙げられる<sup>3)</sup>。宗宮らは、定性的にはあるが、サイズの違いにより分類された物質群の組成を知ることにより、全体の COD 除去速度の推定が可能であるとしている。また、河原ら<sup>4)</sup>は、ゲルクロマトグラム変化の定量化を試み、COD を指標としたオゾン処理過程は、各フラクションを均質な物質群とみなして導出される常微分方程式で表現出来ることを示した。

前節でも述べたとおり、本研究では原水中溶解成分の分子量分布の定量化と共に、反応槽内のオゾン消費の予測を行う事に主眼を置いている。すなわち、分子量分布から得られる指標と、オゾン消費速度の関係を定式化し、最終的には実規模の横流式オゾン接触池等における溶存オゾン濃度分布を予測することを目的としている。

そのためには、再現性良く溶解成分の分子量分布測定及び定量を行う必要がある。従来の研

究では、カラム充填材にソフトゲルであるセファデックス G-15 を用いているため、一回の分析に長時間を要し、かつ、精度良い分級にはサンプル濃縮といった前処理が必要になる。

そこで、本研究では分子量分布測定法として、従来のセファデックスに代えて、ハードゲルによる高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いる事とした。HPLC によれば水道原水の凝集沈澱水や膜ろ過水といった清澄な試料でも未濃縮で迅速かつ、高精度に測定できることが報告されている<sup>5)6)</sup>。また、オゾン消費代替指標を迅速に測定する事が出来れば、将来的に実設備における自動検出やオゾン注入の制御といった事も期待出来る。

### 3.3 実験方法

#### 3.3.1 原水調製方法

供試原水は都市近郊の河川を中心に、全国各地の河川、湖沼から採取した。用いた原水の水質を表 3.3-1 に示す。

前処理として、表中 a~c の原水については、採取後直ちにポリ塩化アルミニウム(PAC)にて凝集沈澱を行い、上澄み液を 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過した。また、表中 d~h の原水については、原水 a~c に比べて清澄であることから、凝集沈澱は行わず、0.45 μm メンブランフィルターでろ過のみを行った。

表 3.3-1 原水の水質

原水名	E <sub>260</sub> (AU)	TOC (mg/L)
河川水a	0.42	6.0
河川水b	0.11	1.9
河川水c	0.07	1.4
湖沼水d	0.05	1.0
河川水e	0.16	1.3
湖沼水f	0.30	3.6
湖沼水g	0.21	3.1
湖沼水h	0.20	2.2



### 3. 3. 2 分子量分布測定

分子量分布の測定には、島津製作所製高速液体クロマトグラフ分析装置(HPLC)LC-10A 型に、データ処理・制御装置であるクロマトパック C-R7A を組み合わせて用い、自動測定及び分析を行った。また、カラムにはポリビニルアルコール系充填剤からなるゲルろ過カラム Asahipak GS320HQ(φ 7.6mm×L300mm)を用いた。このカラムのプルランによる排除限界分子量は 40,000 である。

クロマトグラムの検出は紫外吸光度検出器 SPD-10A 型(測定セル長 10mm)により、紫外波長 260nm 及び 220nm における吸光度(E260 及び E220)を測定した。移動相流量は 1.0mL/min で行い、一回の分析におけるサンプル注入量は 50 μL とした。移動相には 4mM のリン酸系緩衝液(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>:Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 4:6)を用いた。この場合の pH は 7.0~7.2 となり、カラム温度は 40℃一定で行った。

また、HPLC において分取用大容量カラムを用いることにより、フラクションを分取し、フラクション毎のオゾン処理特性を調べた。本実験では、分取用大容量カラムとして、Asahipak GS320FP(φ 21.5mm×L300mm)を用い、移動相流量は 7.0mL/min、一回のサンプル注入量は 500 μL とした。

### 3. 3. 3 オゾン処理実験装置

原水のオゾン処理は容積 2L の回分式オゾン反応槽により行った。この時の注入オゾンガス濃度は 15g/Nm<sup>3</sup>、オゾンガス風量 2.0L/min で 20 分間処理を行い、水温は 20℃に、pH はリン酸緩衝液により 7~7.2 に保った。

分取サンプルのオゾン処理については、一度 HPLC で展開・希釈される事により、その溶質濃度が希薄になること、分取量がかなり少ないことから、容積 500mL の反応槽を用い、注入オゾンガス濃度は 2.0g/Nm<sup>3</sup>、オゾンガス風量 1.0L/min で行った。

発生及び排オゾンガス濃度測定には紫外線吸光式オゾンモニタ(荏原製作所製 EG2000)を用いた。溶存オゾン濃度測定には、リアルタイム計測の必要から隔膜電極式溶存オゾンモニタ(東亜 DKK 製 OZ-20)を用い、適宜インジゴ法<sup>7)</sup>によりモニタの校正を行った。

### 3. 4 実験結果及び考察

#### 3. 4. 1 水道原水の分子量分画

図 3.4-1 に、河川水 a についてオゾン処理を行った場合の分子量分布測定結果を示した。この図より、E260 ピークは主にフラクション前半( $t=6\sim 7.5\text{min}$ )に、E220 ピークは後半( $t=7.5\sim 10\text{min}$ )に多く分布していることがわかる。ちなみに、溶出時間 7.5min はポリエチレングリコールによる換算分子量では約 5000 を示す。

E260 検出によるクロマトグラムは、オゾン処理に応じて、全般的にそのピーク高さが低下している様子が伺える。特にフラクション前半の減少が顕著である。また、各フラクションのピーク溶出位置は変化しないことから、オゾン処理による溶出時間の遅れ＝見かけ上の低分子化は起きていない様にみえる。

一方、E220 検出によるクロマトグラムはオゾン処理によってピーク高さ、溶出位置共にほとんど変化をしていない。

以上より、E260 検出による分子量分布変化クロマトグラムは E220 検出に比べて、オゾン処理の過程を良好に表現しうると考えられる。これは、E260 が原水中有機成分の内、オゾンと反応性の高い共役二重結合に強い吸収を示すのに対して、E220 は無機基質全般に吸収を示すと行った事からも理解できる。

そこで、HPLC によるフラクション分取により、各フラクションのオゾン処理による分子量分布変化を測定した。分級の基準は、その紫外吸収特性の違いから 2 種類に分級し、溶出時間 6～7.5min までのフラクションを前半成分(=E260 検出成分が多く存在するフラクション)、溶出時間 7.5～10min までのフラクションを後半成分(=E220 検出成分が多く存在するフラクション)とした。

フラクション前半成分の分子量分布変化を図 3.4-2 に示した。前半成分の E260 クロマトグラムは、オゾン処理により低下すると共に、溶出時間の遅い領域、すなわち先に分級した後半成分の領域にピークが現れてくる。これは、見かけ上高分子領域の物質がオゾン処理により、分解、低分子化されているためと判断できる。

同様にフラクション後半成分のみをオゾン処理した場合は、緩やかな E260 吸収成分の減少が見られたものの、溶出時間の遅れは見られなかった。以上の事から、図 3.4-1 に示される E260 検出によるクロマトグラム変化は、オゾン処理により高分子側の成分が分解され、低分子化する反応と、低分子側の成分がオゾン処理により緩やかに分解されていく反応の 2 つが進行しているためと考えられた。

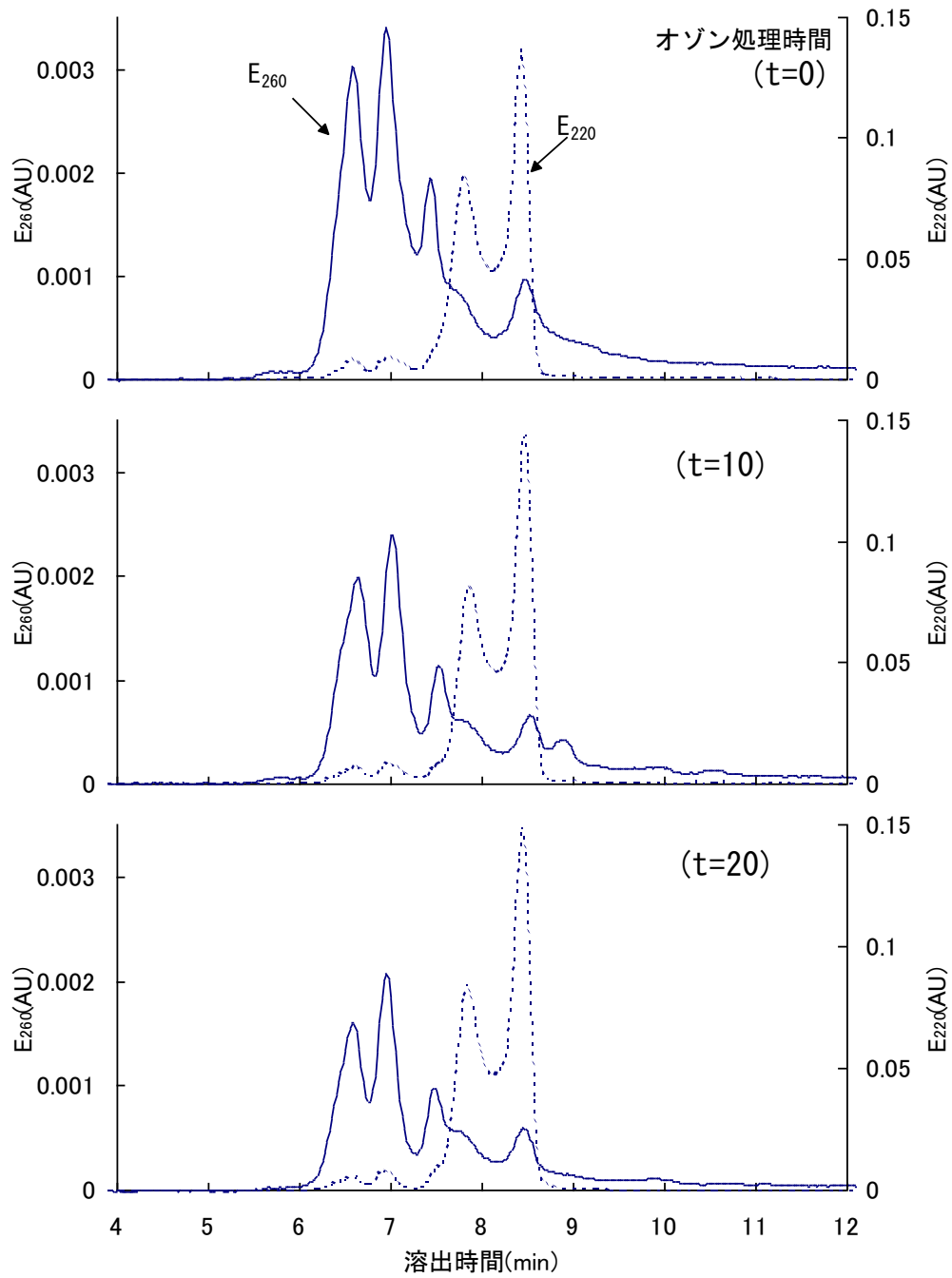


図 3.4-1 分子量分布測定結果

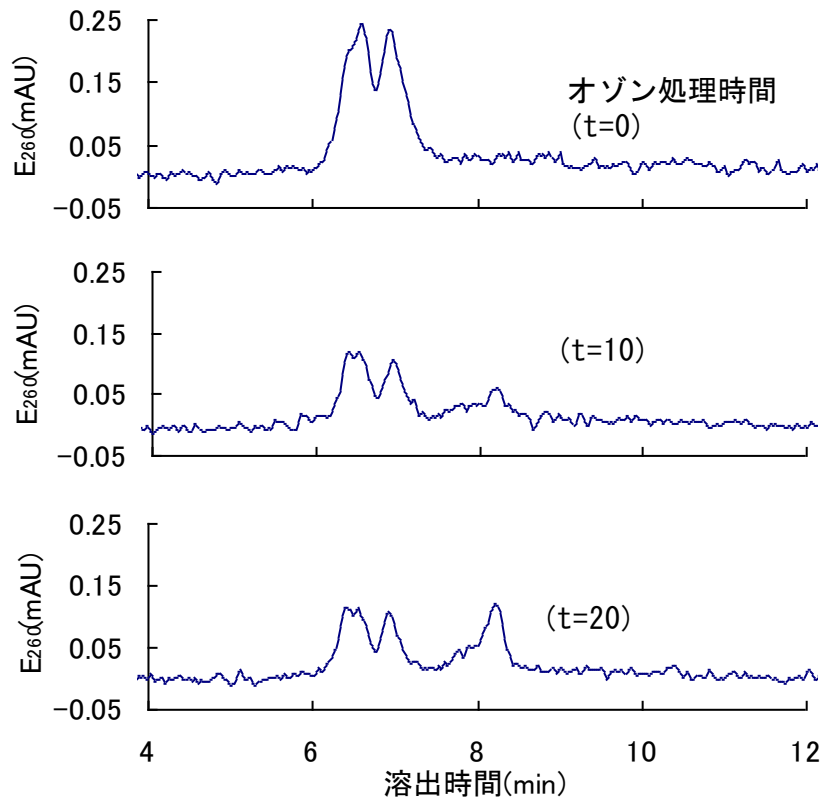


図 3.4-2 分子量分布測定結果  
(フラクション前半)

### 3. 4. 2 オゾン消費のモデル化

先述の分子量分布変化測定結果より、バッチ式オゾン反応槽内のオゾン吸収のモデル化を試みた。前述の通り、フラクション前半成分はオゾン処理によりフラクション後半成分へ分解・移行することから、フラクション前半をオゾン消費成分 1、後半を消費成分 2 とし、図 3.4-3 のような反応経路を仮定した。便宜上の 2 成分を用いた逐次反応モデルである。

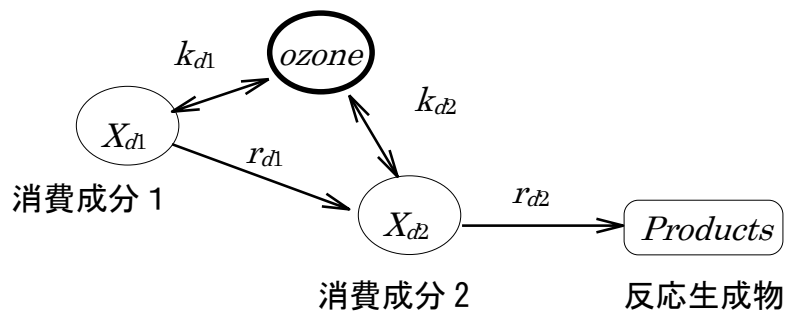


図 3.4-3 モデルで仮定したオゾンとオゾン消費性物質の反応経路

この場合の液相中のオゾンと各オゾン消費性物質の反応は以下の式で表わされる<sup>8)</sup>。

$$\frac{dC}{dt} = K_L a(C^* - C) - k_{O_3} \cdot C - k_{d1} \cdot C \cdot X_{d1} - k_{d2} \cdot C \cdot X_{d2} \quad \dots(3.4-1)$$

$$\frac{dX_{d1}}{dt} = -r_{d1} \cdot C \cdot X_{d1} \quad \dots(3.4-2)$$

$$\frac{dX_{d2}}{dt} = r_{d1} \cdot C \cdot X_{d1} - r_{d2} \cdot C \cdot X_{d2} \quad \dots(3.4-3)$$

C: 溶存オゾン濃度(mg/L)

C\*: 平衡溶存オゾン濃度(mg/L)

K<sub>La</sub>: 総括物質移動容量係数(1/min)

X<sub>d1</sub>: オゾン消費成分1濃度(AU)

k<sub>d1</sub>: オゾン消費成分1のオゾン消費速度定数(1/AU/min)

r<sub>d1</sub>: オゾン消費成分1の分解速度定数(L/mg/min)

X<sub>d2</sub>: オゾン消費成分2濃度(AU)

k<sub>d2</sub>: オゾン消費成分2のオゾン消費速度定数(1/AU/min)

r<sub>d2</sub>: オゾン消費成分2の分解速度定数(L/mg/min)

k<sub>O3</sub>: オゾンの自己分解速度定数(1/min)

従って、(3.4-1)～(3.4-3)式に示された各定数を適正に求めることで、反応槽内におけるオゾンの吸収・消費のモデル化が可能と考えられる。これら諸定数の算出手順、及び計算方法を以下に示す。

①平衡溶存オゾン濃度、及びオゾン自己分解速度定数

下記(3.4-4)～(3.4-6)式により計算する<sup>8)9)</sup>。

$$C^* = S \cdot P \quad \dots(3.4-4)$$

S: 分配係数(-)

$$S = 0.604 \cdot \frac{1 + (\frac{T}{273})}{1 + 0.063T} \quad \dots(3.4-5)$$

T: 水温(°C)

$$k_{O_3} = 60 \cdot 7.41 \cdot 10^{-9} \cdot \exp\left(\frac{-13.4 \cdot 10^3}{1.986 \cdot (T + 273.15)}\right) \cdot [OH]^{1/2} \quad \dots(3.4-6)$$

[OH]: OH<sup>-</sup>イオン濃度(mol/L)

②物質移動容量係数

森岡ら<sup>8)</sup>の手法に従い、バッチ式反応槽において純水をオゾン処理した場合の溶存オゾン濃

度増加曲線を測定する。この場合(3.4-1)式は  $X_{d1}$ 、 $X_{d2}=0$  となるので、 $k_{O3}$  の値を(3.4-6)式から算出し、 $KLa$  をパラメータとして計算を行い、実測値に最も近い溶存オゾン増加曲線を与える  $KLa$  の値を解とした。

#### ③各消費成分の初期濃度

各消費成分の初期濃度( $X_{d1}$ 、 $X_{d2}$ )には、E260 検出クロマトグラムから得られる各々のフラクション面積を用いる。すなわち、消費成分1の濃度は溶出時間 6～7.5min の範囲の E260 クロマトグラム積分値、消費成分2の濃度は 7.5～10min の範囲の積分値である。これらの値は HPLC のデータ処理装置より自動的に算出される。

#### ④消費成分2のオゾン消費速度定数及び分解速度定数

分取した後半のフラクションのみをオゾン処理し、溶存オゾン増加曲線を測定する。この場合、 $X_{d1}=0$  となることから、HPLC より求めた  $X_{d2}$  を代入し、 $k_{d2}$ 、 $r_{d2}$  をパラメータとして適当な数値を代入して(3.4-1)～(3.4-3)の連立方程式を解き、実測値に近い溶存オゾン増加曲線を与える値を解とする。

#### ⑤消費成分1のオゾン消費速度定数及び分解速度定数

原水をオゾン処理した場合の溶存オゾン増加曲線を測定し、HPLC より求めた  $X_{d1}$ 、 $X_{d2}$ 、及び④で求めた  $k_{d2}$ 、 $r_{d2}$  を代入し、残りの未知数である  $k_{d1}$ 、 $r_{d1}$  をパラメータとして同様に求める。

今回用いた河川水 a について、上記手順に従って算出した値を以下に示す。実験で用いた回分式オゾン反応槽の  $KLa$  は反応槽容積 2L の場合で 32.08(1/h)、500mL の場合で 49.90(1/h)であった。分配係数は(3.4-5)式より、0.287(-)である。

まずサンプルとして分取した消費成分2のみを用い、容積 500mL の回分式オゾン反応槽より求めた溶存オゾン上昇曲線実測値とモデル計算値を図 3.4-4 に示した。この場合の初期濃度  $X_{d2}$  は HPLC 測定より 5.36(mAU)であった。この図より  $k_{d2}$  の範囲としては 1～5(1/AU/min)であることが推定できる。 $r_{d2}$  については、0.01～0.05(L/mg/min)の範囲で差を見出すことは出来なかった。これは消費成分 2 の初期濃度が小さいためと考えられる。従ってここではある程度の範囲を同定するに留め、推定値としては、 $k_{d2}=1\sim 5(1/AU/min)$ 、 $r_{d2}=0.01\sim 0.05(L/mg/min)$  とする。

次にサンプルとして(分取前の)河川水 a を用い、容積 2L の回分式オゾン反応槽より求めた溶存オゾン上昇曲線実測値とモデル計算値を図 3.4-5 に示した。この時の初期濃度は  $X_{d1}=0.13$ 、 $X_{d2}=0.07(AU)$  であった。 $k_{d2}$ 、 $r_{d2}$  については先の推定から  $k_{d2}=2.5(1/AU/min)$ 、 $r_{d2}=0.04(L/mg/min)$  を用いた。 $k_{d1}$ 、 $r_{d1}$  を順次変化させ、実測値に近い計算結果を与える値を模索したところ、 $k_{d1}=85(1/AU/min)$ 、 $r_{d1}=5(L/mg/min)$  という値が得られた。特に、実測値ではオゾン処理経過時間 4min 前後に溶存オゾン上昇曲線のくびれが観察されるが、計算値もその

過程を良好に表現している。

これらの値より、河川水 a における消費成分 1 のオゾン消費速度定数は消費成分2に比べて数十倍の高い値を示し、分解速度定数もおおよそ2オーダー大きいことが明らかになった。

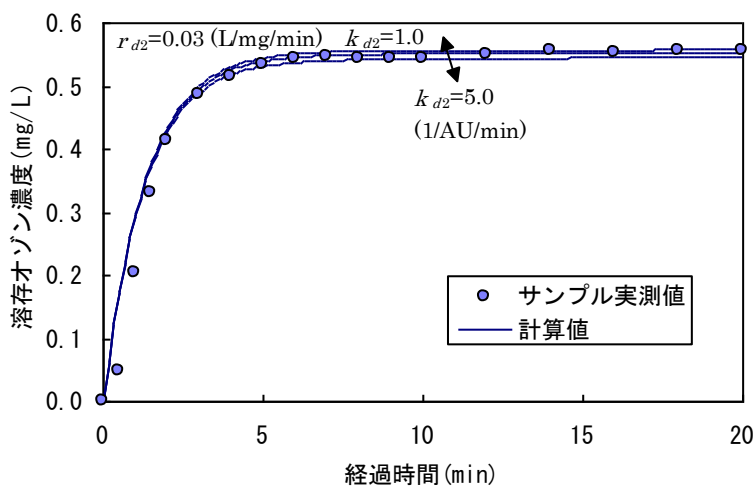


図 3.4-4 シミュレーション結果  
(河川水 a フラクシオン後半のみ)

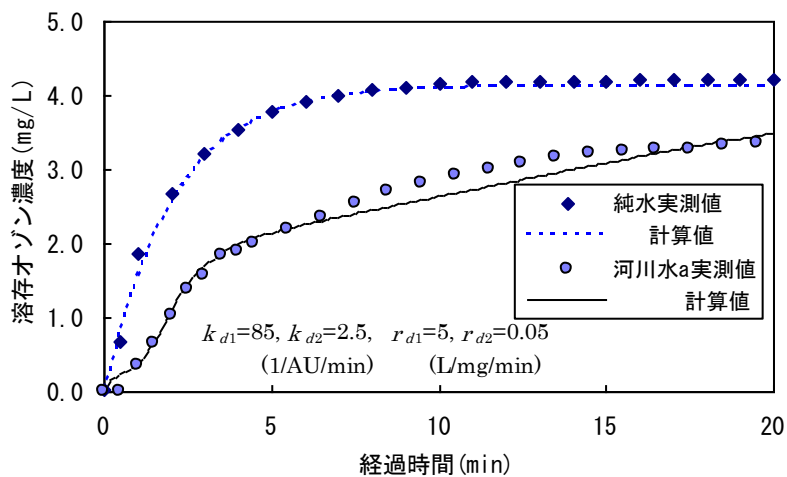


図 3.4-5 シミュレーション結果(河川水 a)

図 3.4-5 についてさらに考察を加えると、実測値は経過時間 15min 辺りから飽和する傾向が見られるが、計算値は若干上昇していくという差異がある。これはオゾンを消費し、かつ非常に分

解しにくい成分が計算値よりも残留していることを意味している。本研究におけるオゾン消費速度測定のための実際の反応槽設計への適用と考えるならば、オゾン処理時間が 20min、溶存オゾン濃度が 3mg/L というのは、十分すぎるオゾン注入条件と考えられる。実設備では溶存オゾン濃度が 2mg/L を超える事はまれであり、滞留時間も最大で 20min 程度である。従って、この範囲では本モデルによる計算結果を実設備設計に適用可能であると考えられる。

### 3. 4. 3 水道原水とオゾン消費速度定数

表 3.3-1 中の各原水について同様の方式で、モデル反応速度定数を算出した。前項の手順に従って算出した値により、全ての原水について、おおむね実験結果に近い計算結果が得られた。 $X_{d1}$ 、 $X_{d2}$  は原水間で様々な値を示しており、その範囲は  $X_{d1}=0.03\sim 0.21$ (AU)、 $X_{d2}=0.02\sim 0.07$  であった。水質と見比べてみると、E260 及び TOC と相関が強く、特に  $X_{d2}$  と E260 の相関係数を求めると  $r=0.97$  であった。

$k_{d1}$  と  $k_{d2}$  の関係を図 3.4-6 に示した。全般的に  $k_{d1}$  は  $k_{d2}$  の約 20~40 倍の値を示しており、その絶対値は、湖沼水が  $k_{d1}=25\sim 55$ (1/AU/min)であるのに比べて、河川水の方が(e を除けば)  $75\sim 85$ (1/AU/min)と、やや高い値を示している。また  $k_{d2}$  は湖沼水が  $1\sim 2$ (1/AU/min)と比較的狭い範囲に存在するのに対し、河川水では値が広範囲にわたる傾向が認められた。

図 3.4-7,8 は、 $k_{d1}$  と  $r_{d1}$ 、 $k_{d2}$  と  $r_{d2}$  の関係を示したものであるが、 $r_{d1}$  は  $k_{d1}$  の値に依存せず、ほぼ同一の値(3.5~5.0L/mg/min)を示すのに対して、 $k_{d2}$  と  $r_{d2}$  には右上がりの比例関係の傾向が見受けられる。また、 $r_{d1}$  は  $r_{d2}$  に比べて約 2 オーダー高い値を示している。



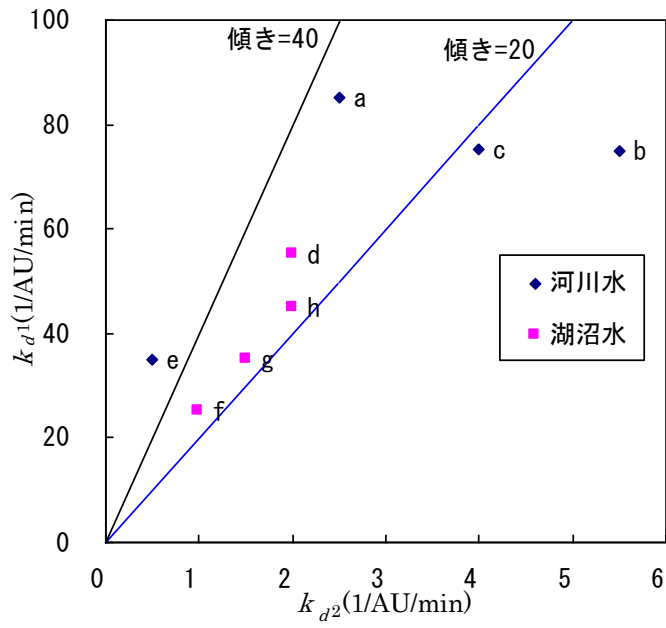


図 3.4-6  $k_{d1}$  と  $k_{d2}$  の関係

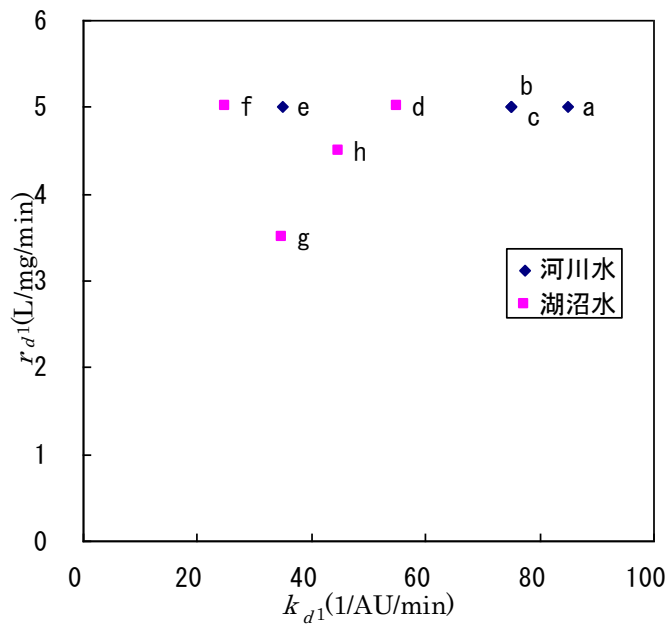


図 3.4-7  $k_{d1}$  と  $r_{d1}$  の関係

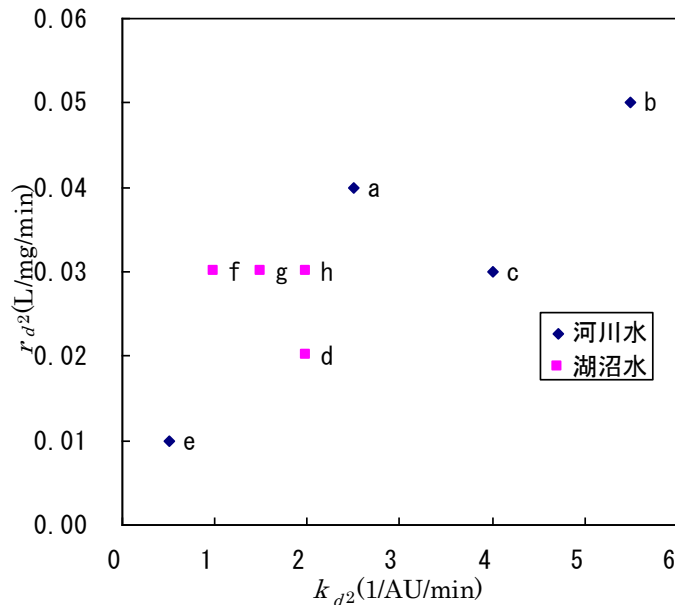


図 3.4-8  $k_{d2}$  と  $r_{d2}$  の関係

以上のことから、各原水におけるオゾン消費成分 1 は消費成分 2 に比べてきわめてオゾン消費が多く、かつ分解しやすい成分であり、その自己の分解とオゾンの消費の割合が著しく異なっている、すなわち多種多様なオゾン消費特性を持つ物質が存在していると考えられる。それに対して、オゾン消費成分 2 は、オゾンの消費と自己の分解の割合が比較的一定した、均質な物質群であると考えられる。また、その傾向は湖沼水よりも河川水の方が著しいといえる。あるいは、オゾン消費性物質 1 はオゾンとの反応の早い段階で、オゾン消費に関しては均質な物質へ質変化しているとも推察できる。これらの理由として、河川水の場合は直接流入排水の影響を受けるのに対して、湖沼では滞留時間が大きいために、易分解性の物質はあらかじめ分解・低減され、比較的難分解性の成分のみが残存していること等が考えられる。

モデル計算の比較例として、図 3.4-9 に河川水 b 及び湖沼水 d の場合を示した。オゾン処理時間 20min における到達溶存オゾン濃度は、河川水 b が 3.73mg/L、湖沼水 d が 3.72mg/L とほぼ等しい値を示すが、溶存オゾン上昇曲線の形状は大きく異なっている。湖沼水 d の方は、初期(2~4min)の溶存オゾン濃度の立ち上がりが早く、その後は比較的平行に近い曲線となるが、河川水 b の方は初期の立ち上がりが遅く、常に緩やかに上昇している。実測値に見られるこれらの現象は、本モデルの各速度定数から説明可能であり、初期の溶存オゾンの立ち上がりの速さは  $k_{d1}$  の値により、終盤の溶存オゾンの値は  $k_{d2}$ 、 $r_{d2}$  の値により良好に表現されていると判断できる。

以上より、本モデルは異なる原水の場合でも反応槽内のオゾン吸収・及び消費を表現すること

が可能であると思われる。また、各モデル反応速度定数は、その水源由来(河川水及び湖沼水)によりおおむね分類でき、オゾン消費成分 1、2 共に河川水の方が高いオゾン消費速度、及び分解速度を持つことが推測された。

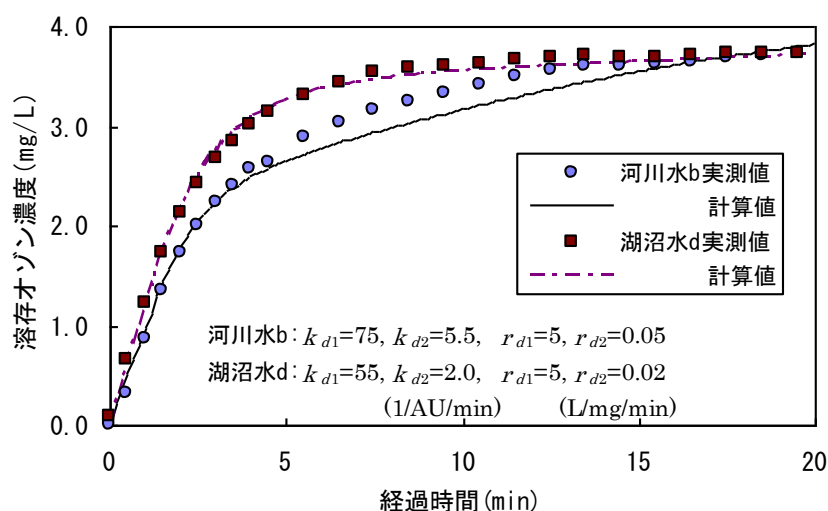


図 3.4-9 シミュレーション結果と実測値の比較

### 3. 4. 4 接触池出口の溶存オゾン濃度の予測

本モデルにより、実設備におけるオゾン注入量予測の検討を行った。検討は横流式オゾン接触池のオゾン吸収モデル<sup>8)</sup>に基づき、液相内のオゾン吸収・消費に関する部分に、本研究で得られた2成分逐次反応モデルを導入して行った。

本モデルを適用した場合の定常状態における反応槽内物質収支式は次のようになる。

<気相>

$$P_{OUT} = \frac{C - (C^* - S \cdot P_{IN}) \cdot (1 - F)}{S} \quad \dots(3.4-7)$$

$$F = 1 - E$$

$$E = \exp(K_{La} \cdot S \cdot R_{LIG} \cdot T_R)$$

$$R_{LIG} = Q_L / Q_G$$

$$T_R = V / Q_L$$

<液相>

$$(P_{IN} - P_{OUT}) \cdot Q_G = (k_{O_3} \cdot C - k_{d1} \cdot X_{d1} \cdot C - k_{d2} \cdot X_{d2} \cdot C) \cdot V \dots(3.4-8)$$

<オゾン消費成分1>

$$(X_{d1(IN)} - X_{d1}) \cdot Q_L = -r_{d1} \cdot C \cdot X_{d1} \cdot V \dots(3.4-9)$$

<オゾン消費成分2>

$$(X_{d2(IN)} - X_{d2}) \cdot Q_L = (r_{d1} \cdot X_{d1} - r_{d2} \cdot X_{d2}) \cdot C \cdot V \dots(3.4-10)$$

<臭気物質>

$$(X_{od(IN)} - X_{od}) \cdot Q_L = -r_{od} \cdot C \cdot X_{od} \cdot V \dots(3.4-11)$$

F:溶解の効率係数(-)

T<sub>R</sub>:理論滞留時間(min)

P<sub>IN</sub>:流入オゾンガス濃度(g/Nm<sup>3</sup>)

P<sub>OUT</sub>:排オゾンガス濃度(g/Nm<sup>3</sup>)

Q<sub>L</sub>:処理水流量(m<sup>3</sup>/min)

Q<sub>G</sub>:ガス流量(m<sup>3</sup>/min)

V:接触槽有効体積(m<sup>3</sup>)

X<sub>d1(IN)</sub>:消費成分1流入濃度(AU)

X<sub>d2(IN)</sub>:消費成分2流入濃度(AU)

X<sub>od(IN)</sub>:臭気物質1流入濃度(ng/L)

r<sub>od</sub>:臭気物質の分解速度定数(L/mg/min)

すなわち、(3.4-7)～(3.4-11)式の 5 元非線型連立方程式を解く事により、P<sub>OUT</sub>、C、X<sub>d1</sub>、X<sub>d2</sub>、X<sub>od</sub>の各値が求められる。計算条件は下記の通りである。

<接触池条件>

- ①接触池一列当りの処理水量は 5000(m<sup>3</sup>/h)とする
- ②接触池の幅は 6m、有効水深 6m とする
- ③接触池は 3 段向流接触とし、その際の迂流部の長さ 1m とする
- ④接触池帯滞留時間は 4min×3=12min、その後段の滞留槽の滞留時間は 5min とする

#### <オゾン注入条件>

- ①オゾンガス濃度は空気原料オゾン発生器を想定して  $20\text{g/Nm}^3$  一定とし、注入ガス風量を  $250\sim 1250(\text{m}^3/\text{h})$  まで変化させることにより、オゾン注入率を  $1\sim 5\text{mg/L}$  まで変化させる
- ②各段へのオゾンガス給気比率は、1 段目から  $3:2:1$  の比率で注入した場合と、均等( $1:1:1$ )に注入した場合の 2 通りについて計算する。

上記条件下で、原水として河川水 a、湖沼水 d を用いた場合の 2 通りについて計算を行い、原水水質の影響を確認した。水温は  $20^\circ\text{C}$ 、pH は 7.0 とした。また、代表的な除去目的物質として、臭気物質である 2-メチルイソボルネオールを想定し、その除去率も併せて計算した。流入濃度は  $300\text{ng/L}$  とし、分解速度定数は  $\text{rod}=0.25(\text{L}/\text{mg}/\text{min})$  とした<sup>8)</sup>。また、臭気物質は非常に低濃度であるため、その分解の際にオゾンを消費しないと仮定した。計算結果を図 3.4-10、11 に示した。

ここで、最適なオゾン注入条件を、下記基準により判断する。

- ①接触池出口 (= 滞留槽出口) の溶存オゾン濃度  $0.1\text{mg/L}$  以上
- ②オゾン吸収率 85% 以上
- ③除去目的物質の除去率 70% 以上

河川水 a の場合では、給気比率  $1:1:1$  の場合、オゾン注入率  $4\text{mg/L}$  の時で滞留槽出口溶存オゾン濃度が  $0.09\text{mg/L}$ 、 $5\text{mg/L}$  で  $0.15\text{mg/L}$  と、少なくとも  $4\text{mg/L}$  のオゾン注入が必要であると判断できる。しかし臭気物質除去率は注入率  $5\text{mg/L}$  でも 67.6% であることから、それでも若干オゾン注入率は不足気味といえる。一方、湖沼水 d の場合はオゾン注入率  $1\text{mg/L}$  で既に滞留槽出口溶存オゾン濃度は  $0.19\text{mg/L}$  を示している。 $2\text{mg/L}$  で 70% 以上の臭気物質除去率が得られるが、逆に  $4\text{mg/L}$  ではオゾン吸収率が 85% 以下となり、オゾン注入率過剰と判断できる。

給気比率の違いを見ると、総体的に吸収率は  $3:2:1$  の方が僅かに低い値を示し、臭気物質除去率は  $3:2:1$  の方が若干高い値を示す。これは、前段に注入するオゾンの比率を多くすることで、反応槽内滞留時間の早い段階で  $1:1:1$  よりも高い溶存オゾン濃度が得られるため、それだけ臭気物質とオゾンとの反応時間を長く稼ぐことができるためと思われる。

以上の通り、本研究で得られた 2 成分逐次反応モデルにおけるオゾン消費の代替指標、及び横流式接触池のオゾン吸収モデル<sup>8)</sup>によれば、実設備規模のオゾン接触池の溶存オゾン濃度予測が可能である。

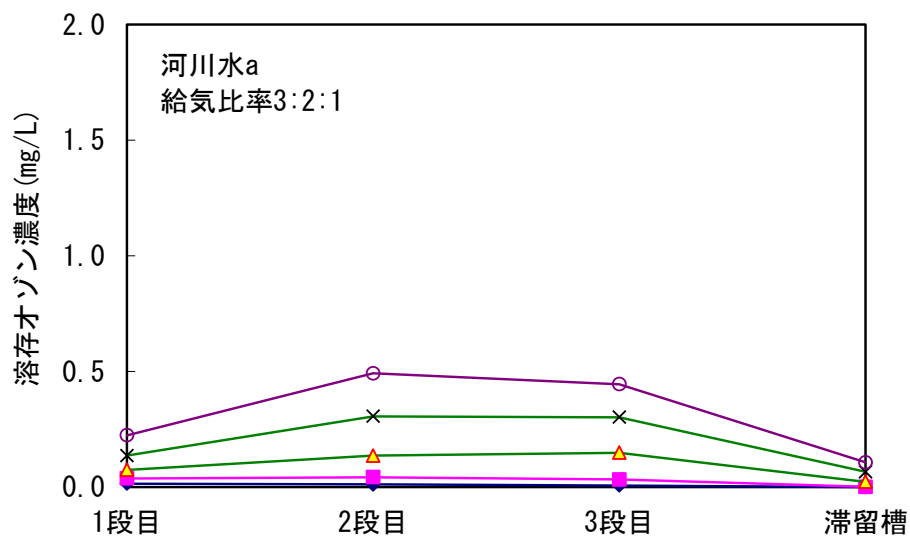
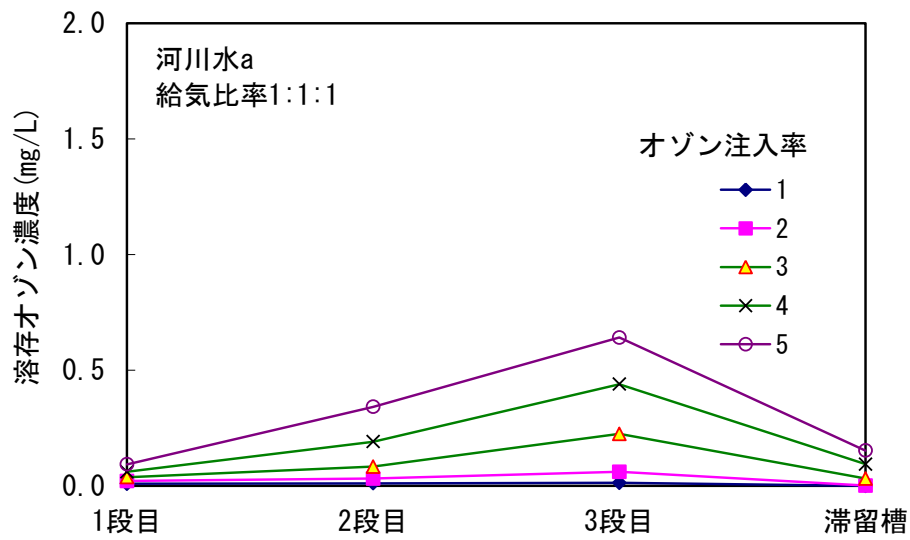


図 3.4-10 溶存オゾン濃度予測結果

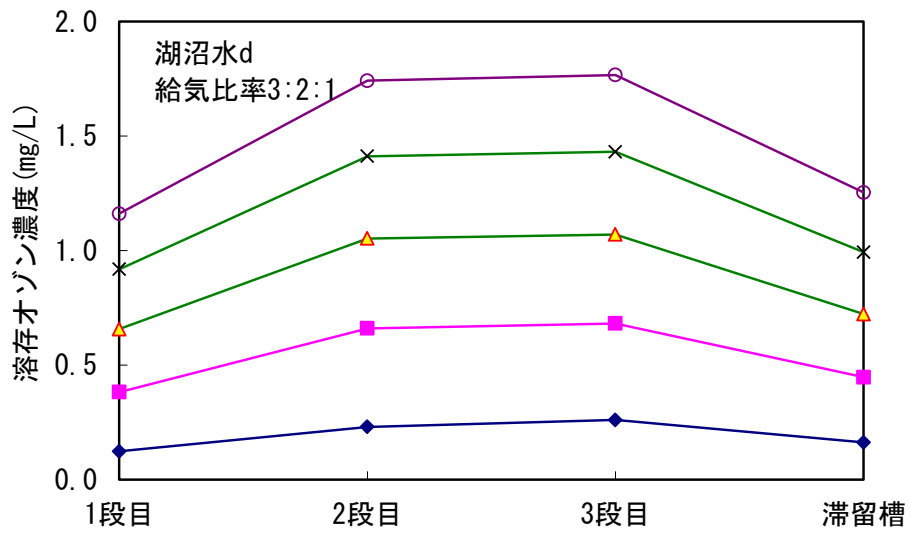
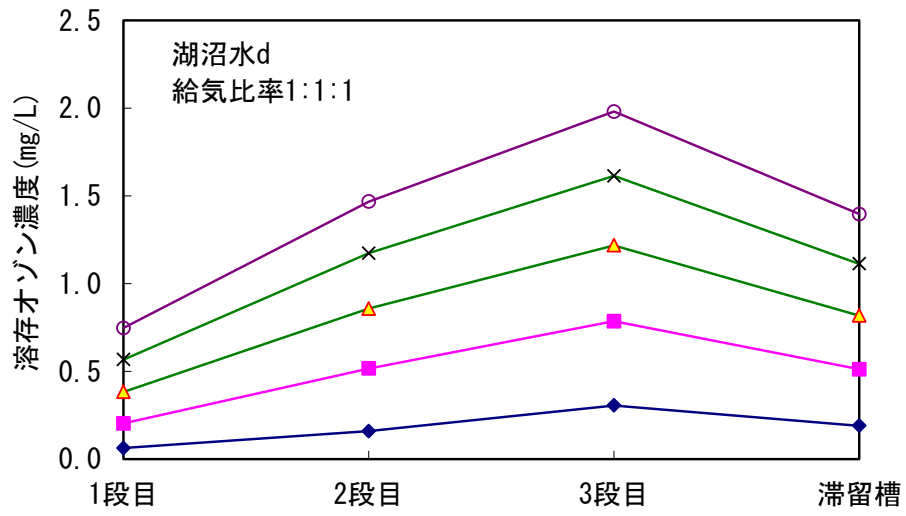


図 3.4-10 溶存オゾン濃度予測結果

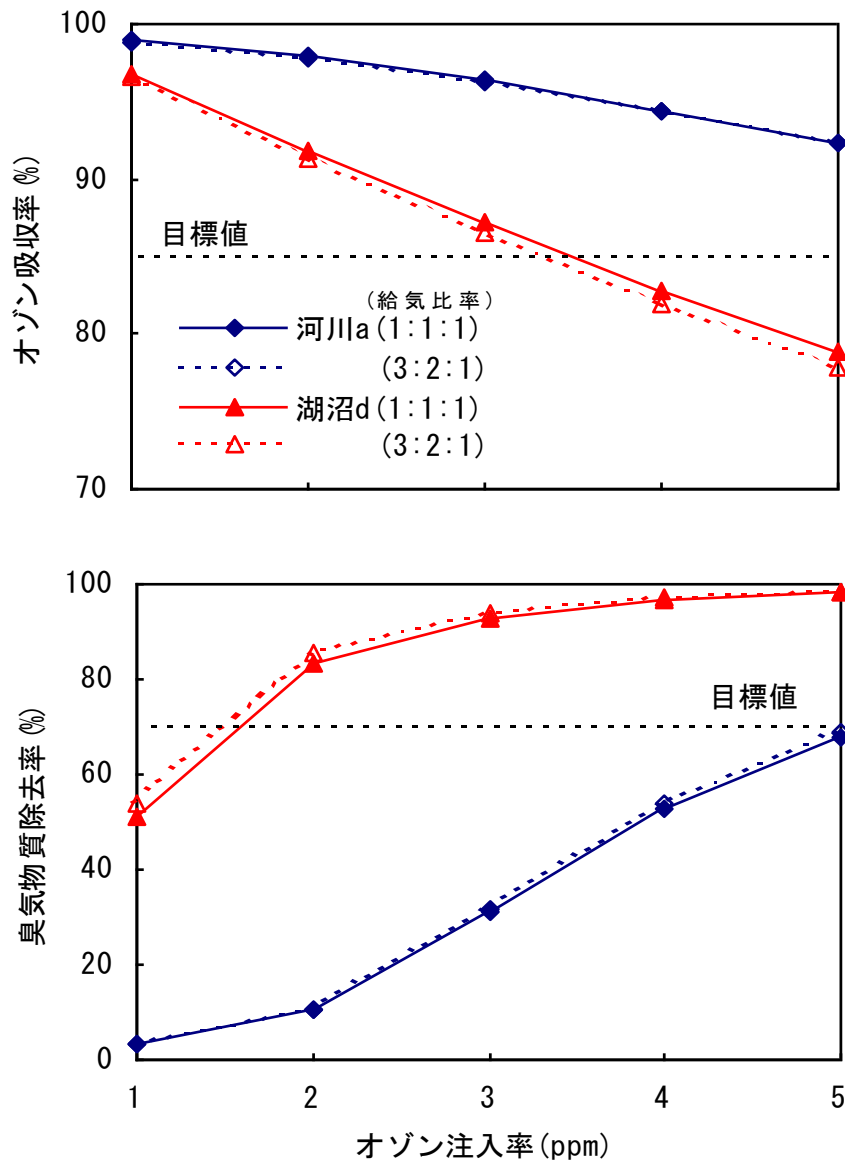


図 3.4-11 オゾン処理特性予測結果



### 3.5 本章のまとめ

本研究では水道原水の溶解性オゾン消費成分とオゾン消費速度に関して検討を行った。

その中で、E260 検出による分子量分布はオゾン処理の過程を良好に表現することが明らかになり、これら分子量分布に基づいたオゾン消費性物質の代替指標、及び反応槽内オゾン吸収モデルを提案した。

本モデルは、特にオゾン消費速度の観点から原水中のオゾン吸収及び分解の過程を表現するものであり、水質の異なる原水についても概ね適用できることを示した。また、本モデルによるオゾン消費代々指標及び横流式接触池のオゾン吸収モデルによれば実設備概念設計が可能であることを示した。

### 第3章の参考文献

- 1) 日本水道協会:厚生省監修・水道施設設計指針と解説(1990)
- 2) 亀井翼、丹保憲仁:水質のマトリックス的評価のためのゲルクロマトグラフィー(Ⅱ)、水道協会雑誌、第 520 号、pp.24～41(1977)
- 3) 宗宮功、河原長美:2次処理水の水質とオゾン処理の効果、水処理技術、vol.16,No.12,pp.1～7(1975)
- 4) 河原長美、宗宮功、合田健:オゾン処理におけるゲルクロマトグラム変化の定量化、下水道協会誌、vol.14,No.159,pp.27～36(1977)
- 5) 丹保憲仁、亀井翼:水処理における処理性評価マトリックス、水道協会雑誌、第 708 号、pp.28～40(1993)
- 6) 東 国茂、川原昭宣、他:高速ゲルクロマトグラフィーによる環境水中溶存有機物の分子量分布パターンの自動計測、分析化学、Vol.39、pp.363～365(1990)
- 7) オゾン濃度測定方法:日本オゾン協会編、(1994)
- 8) 森岡崇行、本山信行、星川寛、岡田光正、茂庭竹生:横流式接触池のオゾン吸収モデル、水道協会雑誌、No.682,pp.7～17(1991)
- 9) 田畑則一:浄水のオゾン処理における気液接触装置の特性、水道協会雑誌、No.482,pp.16～27(1975)



## 第4章 臭素酸イオンの制御に関する研究

### 4.1 はじめに

第1章で述べたとおり、臭素酸イオン生成量は、原水中の臭化物イオン濃度、オゾン注入率、反応時間等に比例する<sup>1)</sup>。従って臭素酸イオン生成抑制のためには、オゾン処理水中の溶存オゾンフオードバックを中心としたオゾン注入率制御が有効となる<sup>2)</sup>が、臭素酸イオン生成リスクが高い原水の場合は、臭素酸イオン濃度を基準値以下に保ちながら、本来の処理目的、すなわちトリハロメタン前駆物質の分解効率や臭気物質の分解効率をいかに確保するかが問題となる。

一方、オゾンは水中の有機物と多様に反応、消費されると同時に水質、水温等の影響を受け吸収特性や自己分解の特性も変化する<sup>3)</sup>。従って、適切な溶存オゾン制御値を設定するためには、処理効果の十分な見極めと、オゾンの処理条件や原水水質の影響を十分に把握しておく必要がある。

本章ではオゾン処理によるトリハロメタン生成能(以下、THMFP)の低減反応に関して、THMFP低減特性と臭素酸イオン生成特性の関係、および重要な臭素酸イオン生成因子である臭化物イオン濃度、水温が溶存オゾン制御値に及ぼす影響を実験的に評価することで、適切なオゾン注入率制御指針を得ることを目的とした。

また、実際の浄水処理施設では、オゾン処理の後段に生物活性炭(BAC)を設置するのが一般的である。そこでBACも含めた処理性能の予測を行うため、オゾン処理による有機物の生物分解性向上効果についても検討を行った。

### 4.2 オゾンによる THMFP 低減特性と臭素酸生成特性

#### 4.2.1 実験方法

##### (1) 供試原水の調製

供試水には都市近郊で採取した河川水を用い、凝集剤にポリ塩化アルミニウム(PACl)を用いて凝集沈澱処理を行った。微量の濁質が残存すると、後の生物分解性評価にばらつきが生じることから、凝集沈澱後の上澄み水を、ガラス製ろ紙(GF-2B)を用いてろ過した。また臭素酸イオン生成特性を調べるため、臭化物イオンとして市販の臭化ナトリウムを添加した。

##### (2) オゾン処理方法

オゾン処理は図 4.2-1 に示した半回分式接触槽(ステンレス製、実効容積 9.0L)を用いて行った。注入オゾン濃度は 1.0、0.5g/Nm<sup>3</sup>、オゾンガス流量は 4.5L/min(オゾン注入速度:0.5、0.25mg/L/min)とし、20 分間オゾン処理を行った。初期pHは 7.0 に調整し、実験時の水温は

20℃に保った。

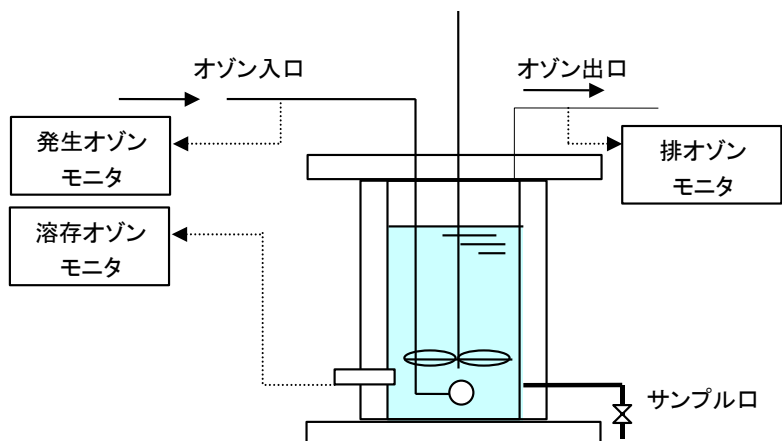


図 4.2-1 オゾン処理実験装置

### (3)生物分解性評価方法

供試水、及びオゾン処理水の生物分解性評価は、西嶋ら<sup>4)</sup>の方法に従った。その方法を以下に示す。

生物処理を行うための微生物源(植種液)として、凝集沈澱前の原水(未殺菌の河川水を $2\mu\text{m}$ フィルターでろ過したもの)を用いた。

オゾン処理実験により経時的に採水した各サンプルについて、植種液を1 vol.%の割合で加え、暗所 20℃で 14 日間静置し、生物分解を進行させた後に再度水質を測定した。

### (4)測定項目

評価項目は、発生オゾン濃度、溶存オゾン濃度、トリハロメタン生成能 (THMFP)、臭素酸イオンおよび臭化物イオン濃度、溶解性有機物濃度 (DOC)、紫外外部吸光度 (E260)とした。測定項目及び測定方法を表 4.2-1 に示した。このうち臭化物イオン、および塩化物イオン、硝酸イオンの検出には電気伝導度検出器を用い、臭素酸イオンの検出にはポストカラム誘導化法(誘導化試薬は臭化水素酸 HBr)により紫外外部吸光度検出器(波長 267nm)を用いて行った。

表 4.2-1 水質測定項目及び測定方法

測定項目		測定方法
オゾン	オゾンガス濃度	EG2000(紫外外部吸光度法)
	溶存オゾン濃度	OZ-20(隔膜電極法) インジコ吸光度法(手分析)
水質	紫外外部吸光度(E260)	UV-1200
	TOC,DOC	TOC5000(触媒燃焼法)
	THM生成能	QP-5000(P&T GC-MS法))
	陰イオン類(Br <sup>-</sup> ,Cl <sup>-</sup> ,NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ,NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	DX-500(ポストカラムIC法)
	臭素酸イオン(BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	
	pH	ガラス電極式
	温度(水温)	棒状水銀温度計

#### 4. 2. 2 実験結果および考察

オゾン処理結果を図 4.2-1 に示した。オゾン注入速度は 0.5mg/L/min である。供試水の臭化物イオン濃度は 150 μg/L、THMFP は 38.0 μg/L であった。図では横軸をオゾン消費量としてプロットした。オゾン消費量とは注入したオゾンのうち、処理水中に移行、溶解したオゾン量であり、(注入オゾン量－排オゾン量:処理水1Lあたり)の積算値である。このオゾン消費量は、ほぼオゾン注入率とみなすことができる。

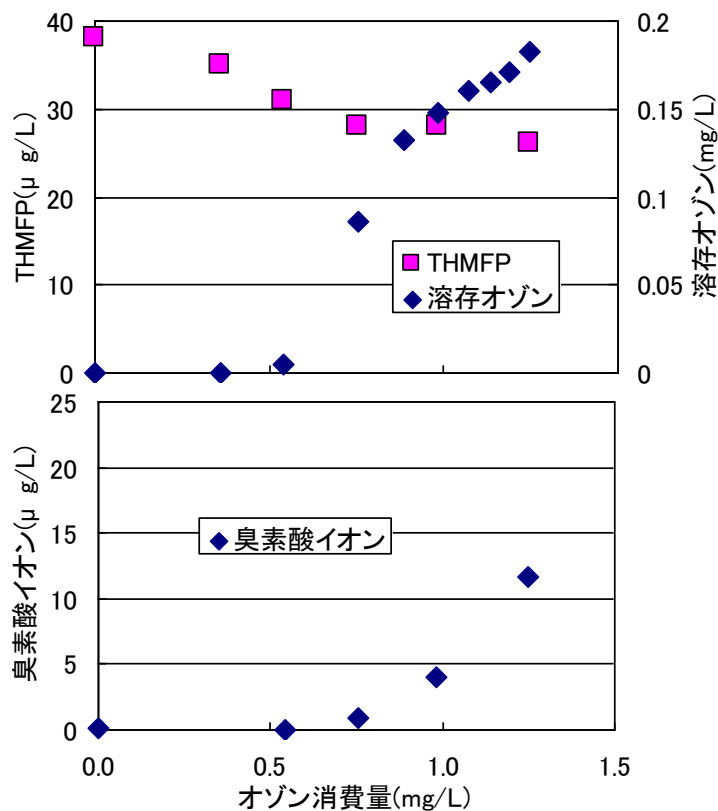


図 4.2-2 凝集沈澱水のオゾン処理特性

臭素酸イオンはオゾン消費量が 0.75mg/L を越えたあたりから生成し始め、その後消費量に応じて増加し、最終的にオゾン消費量 1.25mg/L において 11.6 μg/L となった。溶存オゾン濃度はオゾン消費量 0.5mg/L 付近から増加しており、先の臭素酸イオンより立ち上がり早いことがわかる。一方、THMFP はオゾン処理開始直後から低下し、オゾン消費量 0.75mg/L 以降では、ほぼ一定の値を示した。

これらの水質変化を経時的に総括すると、オゾン反応の初期の段階ではオゾンと THM 前駆物質の反応が優先的に進行し、その後余剰のオゾンが溶存オゾンとして残留し、臭素酸イオンの生成が進行していると考えられる。

従って図 4.2-2 の例では、オゾン消費量(=オゾン注入率)0.75mg/L 程度でオゾンの注入を留めておけば、THMFP は十分低減されると同時に、10 μg/L 以上の臭素酸イオンは生成しないことがわかる。このときの溶存オゾン濃度は約 0.1mg/L となることから、溶存オゾン濃度を厳密に監視し、必要最小量のオゾン注入制御を行なうことで、臭素酸イオン抑制と THMFP 低減の両立は可能であると考えられた。

図3には、オゾン消費量と DOC 残存率の関係(図中凡例:オゾン処理後)と、各サンプルについて先述の方法により生物処理を行った後の DOC 残存率を示した。この系列を“オゾン+生物処理後”と呼ぶことにする。

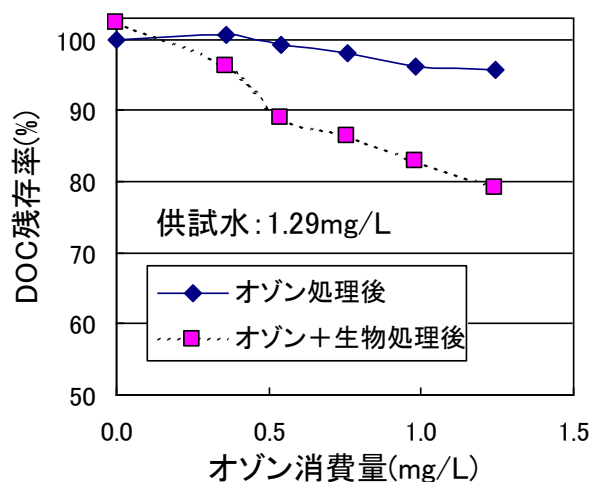


図 4.2-3 DOC 残存率による生物分解性評価結果

オゾン処理のみでは DOC の低減、すなわち有機物の無機化はあまり起きず、オゾン消費量 1.25mg/L における DOC 残存率は 96%であった。

一方、オゾン+生物処理後の値をみると、オゾン消費量に応じて DOC 残存率は低下し、オゾ

ン消費量 0.75mg/L および 1.25mg/L の場合、残存率はそれぞれ 86%、79%となった。この残存率の低下は、生物分解によるものと判断できる。また、オゾン消費量 0mg/L では DOC が全く低減されないことから、オゾン処理は生物分解処理の前処理として、非常に有効であることがわかる。また、その効果は図 4.2-2 に示した THMFP の低減効果と同様、オゾン処理開始後速やかに起きていることから、臭素酸生成を抑制すべく、オゾン注入量を抑制した場合でも、ある程度の生物分解性向上効果は期待できる事が推察された。

図 4.2-4 は、THMFP および E260 を指標とした場合の生物分解性評価結果である。この実験では、特に反応初期の処理特性を調べるため、オゾン注入速度を 0.25mg/L/min に下げた。また、初期臭化物イオン濃度の影響を見るため、供試水の臭化物イオン濃度を 360  $\mu$ g/L とした。

オゾン処理を行った結果、オゾン消費量 0.9mg/L における臭素酸イオン濃度は 5.5  $\mu$ g/L、溶解オゾンは 0.06mg/L であった。これは先の図 4.2-2 とほぼ同等の値であり、臭化物イオンの初期濃度の影響はあまり受けていないといえる。

THMFP はオゾン消費量 0.7mg/L 付近まで速やかに低減された。オゾン処理後とオゾン＋生物処理後の値を比較すると、特にオゾン処理の初期（オゾン消費量 0～0.5mg/L）では、THMFP 残存率に差が見られない。このことからオゾン処理の初期段階では、生物処理よりもオゾン処理による THMFP 低減効果の方が大きいことがわかる。

また、E260 は生物処理により全く変化しないことがわかる。E260 低減に関しても、オゾン処理の効果が卓越しており、生物分解による低減効果は期待できないことを意味している。

以上より、オゾンと生物処理を組み合わせた処理プロセス(O<sub>3</sub>+BAC)は、オゾンによる有機物の質的改善効果、並びに生物処理による有機物の量的低減効果の双方が効率的に得られるプロセスであることがわかる。

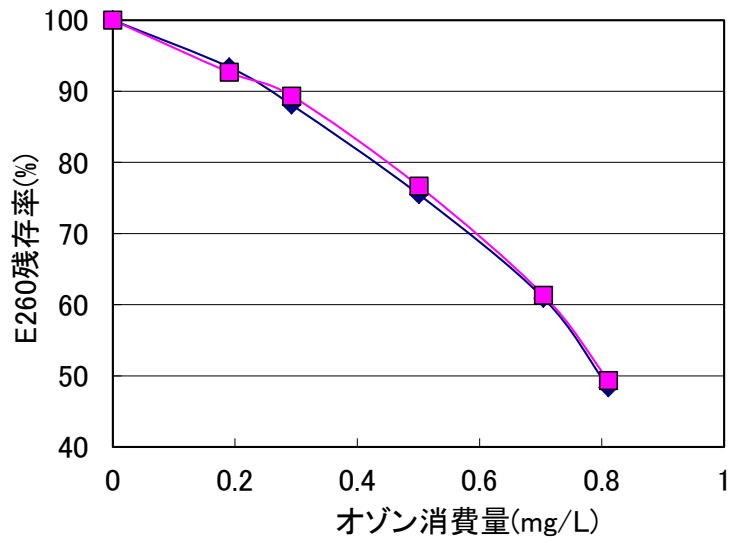
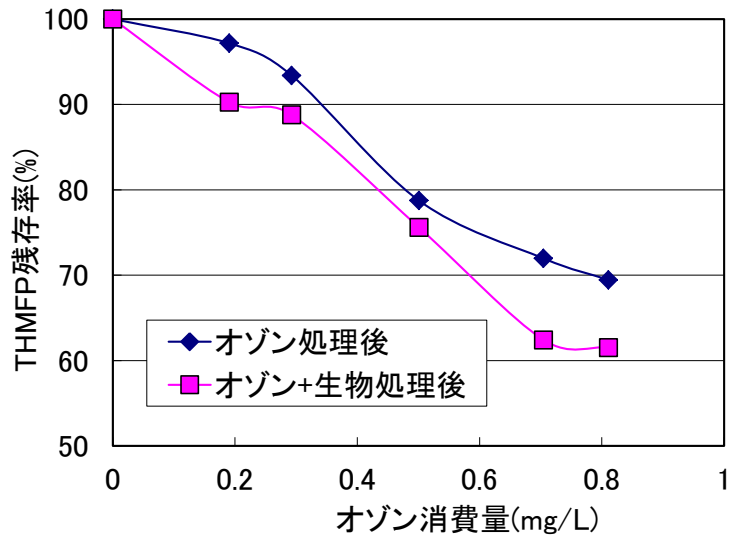


図 4.2-4 THMFP、E260 残存率による生物分解性評価結果



### 4.3 臭素酸イオン生成に及ぼす影響因子の検討

#### 4.3.1 実験方法

##### (1) 供試原水の採取および調製

本実験では塩化物イオン濃度および臭化物イオン濃度が定常的に高い河川水を選定し、秋から冬の期間で3回の採水を行った。採取した河川水を 200L の容器を用いて回分式の凝集沈澱処理を行い、その上澄みを供試水とした。凝集剤には浄水処理用のポリ塩化アルミニウム (PACl) を用いた。

##### (2) オゾン処理方法

オゾン処理は前節図 4.2-1 に示した半回分式実験装置により行なった。オゾン処理時間は最大 20min とした。一回の実験に供する試水量は 9L、オゾンガス量は 4.5L/min の一定とした。

発生オゾン濃度を調整することで所定のオゾン注入速度 (FR:Ozone Feed rate、処理水 1L あたり、1 分間に供給するオゾン注入量) を設定し、オゾン注入を開始してから、1~2min 間隔で採水し、水質及び、オゾン濃度 (溶存オゾン、排オゾン) を測定した。各サンプルは採水後速やかに窒素ガスでパージし残留オゾンを分解してから分析に供した。

##### (3) 実験条件

実験パラメータを表 4.3-1 に示した。Run1 においては基礎特性の把握のため、オゾン注入速度を変化させ、トリハロメタン生成能および臭素酸イオン濃度の変化を測定した。Run2 では供試水を規定の温度に保ち、水温の変化がトリハロメタン生成能および臭素酸イオン濃度に及ぼす影響を調査した。Run3 では原水中に含まれる臭化物イオンに加えて、市販の臭化ナトリウム (NaBr) 試薬を臭化物イオン換算で表中の濃度になるように添加し、初期臭化物イオン濃度の影響を検証した。Run4 では Run3 の結果に基づき溶存オゾンと臭素酸イオン濃度の関係を詳細に調べるため、臭化物イオン初期濃度と高めると同時に、オゾン注入速度を 0.75mg/L/min に下げて実験を行った。

表 4.3-1 実験条件

検討項目	Run #	水温	pH	O <sub>3</sub> 注入速度	Br添加量
		°C		mg-O <sub>3</sub> /L/min	μ g/L
Run1 オゾン注入速度の影響	Run1-1	20	7.0	0.5	-
	Run1-2	20	7.0	1.0	-
	Run1-3	20	7.0	1.5	-
Run2 水温影響	Run2-1	10	7.0	1.5	-
	Run2-2	30	7.0	1.5	-
Run3 臭化物イオン濃度の影響	Run3-1	20	7.0	1.5	0
	Run3-2	20	7.0	1.5	200
Run4 臭化物イオン濃度の影響	Run4-1	20	7.0	0.75	0
	Run4-2	20	7.0	0.75	200
	Run4-3	20	7.0	0.75	400

#### (4)測定項目

測定項目及び測定方法は前節表 4.2-1 に示したとおりである。アンモニア性窒素の測定は、1-ナフトールを用いた比色法で行った。

### 4. 3. 2 実験結果及び考察

#### (1)供試水の水質

供試水、すなわち凝集沈澱処理後の水質を表 4.3-3 に示した。採水時期の違いにより、DOC は 1.5～3.2mg/L、臭化物イオン濃度は 170～230  $\mu$ g/L であり、一般的な国内の河川水<sup>5)</sup>に比べて定常的に高い値を有していた。臭素酸イオンの生成に影響を及ぼすとされる<sup>6)</sup>アンモニア性窒素濃度は 0.13～0.17mg/L と、ほぼ同程度含まれていた。

表 4.3-3 供試水の水質

項目(単位)	供試水(凝集沈澱水)		
	Run1	Run2	Run3,Run4
DOC (mg/L)	3.2	2.5	1.5
E260 (abs/5cm)	0.371	0.229	0.109
THMFP ( $\mu$ g/L)	75	68	38
pH	7.1	7.2	7.1
Br <sup>-</sup> ( $\mu$ g/L)	170	230	170
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	53	69	66
NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	1.6	2.5	2.7
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	0.20	0.11	0.06
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	0.16	0.13	0.17

#### (2)トリハロメタン前駆物質のオゾン処理特性

##### a) オゾン注入速度の影響(Run1)

Run1 の結果について、オゾン消費量と THMFP の関係を図 4.3-1 に示す。オゾン消費量とは水中に溶解し反応消費されたオゾン量と定義し、下式で表される。

$$\text{オゾン消費量} = \Sigma \{ \text{オゾンガス量} \times (\text{発生オゾン濃度} - \text{排オゾン濃度}) \}$$

ここで規定したオゾン消費量には被処理水中に溶存するオゾン量も含まれている。

図 4.3-1 より、THMFP の低減はオゾン注入速度の違いによらず、オゾン消費量が約 3mg/L までの間に進行することがわかる。すなわち、注入されたオゾンが優先的かつ、速やかに THM 前駆物質の分解に供されていることが確認された。

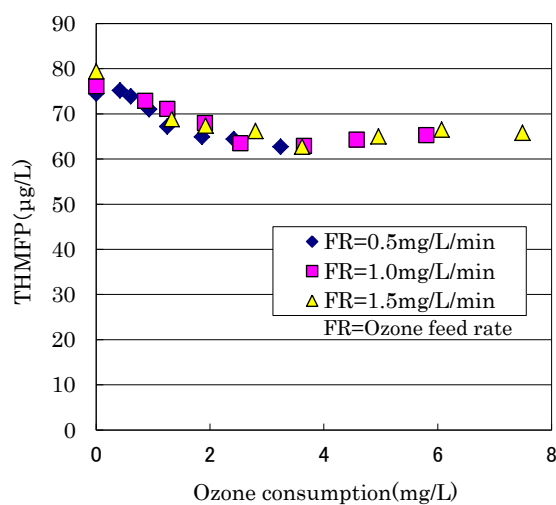


図 4.3-1 オゾン消費量と THMFP の関係

図 4.3-2 にはオゾン消費量と溶存オゾン濃度の関係を示す。オゾン注入速度が高いほど溶存オゾン濃度は高い値を示すが、オゾン消費量が 3mg/L までは溶存オゾン濃度が検出されないことから、供試水中の有機物との初期反応に消費され、同時に THMFP の低減反応もこの間に進行していることが伺える。オゾン消費量 4~6mg/L の範囲で Run1-2 と Run1-3 の間に差異が生じているのは、オゾン注入速度の調節をオゾンガス濃度で行っているため、反応槽内の平衡オゾン濃度 (C\*) の差異が生じ、オゾン吸収効率に違いが生じたためと考えられる。

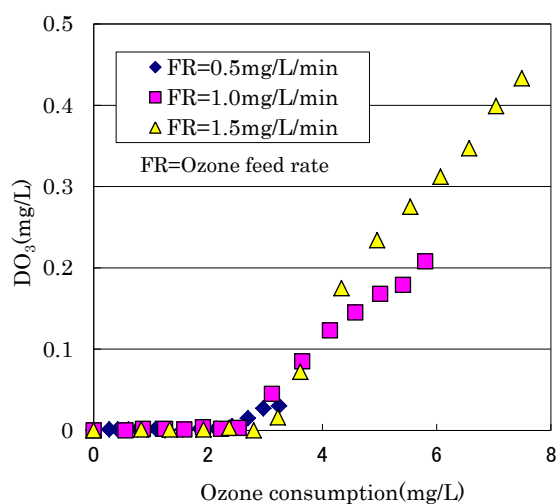


図 4.3-2 オゾン消費量と溶存オゾン濃度の関係

#### b) 水温の影響 (Run2)

オゾン消費量と THMFP の関係に及ぼす水温の影響を図 4.3-3 に示す。このときのオゾン注入速度はいずれも  $FR=1.5\text{mg/L/min}$  である。オゾンによる THMFP 低減反応はオゾン注入初期からオゾン消費量  $3\text{mg/L}$  までに進行するが、水温の違いによる影響はほとんど見られず、いずれの水温でも速やかに反応していることがわかる。

図 4.3-4 にはオゾン消費量と溶存オゾン濃度の関係を示す。溶存オゾン濃度が検出され始めるオゾン消費量は  $2\text{mg/L}$  であり、前項図 4.3-2 の結果よりも小さい値となった。これは、供試水の有機物濃度が低下していることで有機物によるオゾンの消費の違いによると考えられるが、オゾン消費量と溶存オゾン濃度の関係については、次項で考察を加える。

オゾン消費量が  $2\text{mg/L}$  を超過した後の溶存オゾン濃度は、水温が低いほど高い値を示している。オゾンの自己分解反応の活性化エネルギーは  $10\sim 20\text{kcal/mol}$ <sup>7)</sup>と大きく、自己分解速度は水温の影響を受けることから、水温が高いほどオゾンの分解が進行していると考えられる。しかしながら、いずれの水温の場合も溶存オゾンが検出され始める消費量は  $2\text{mg/L}$  と同一であることから、オゾン反応初期においては、オゾンの自己分解よりも有機物による反応消費が卓越していることを裏付けている。

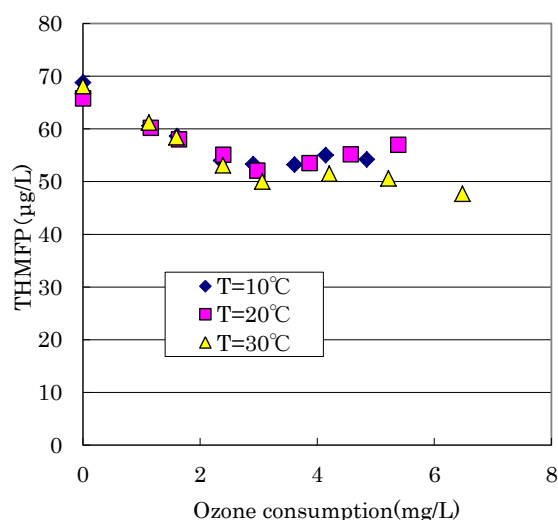


図 4.3-3 オゾン消費量と THMFP の関係 (水温の影響)

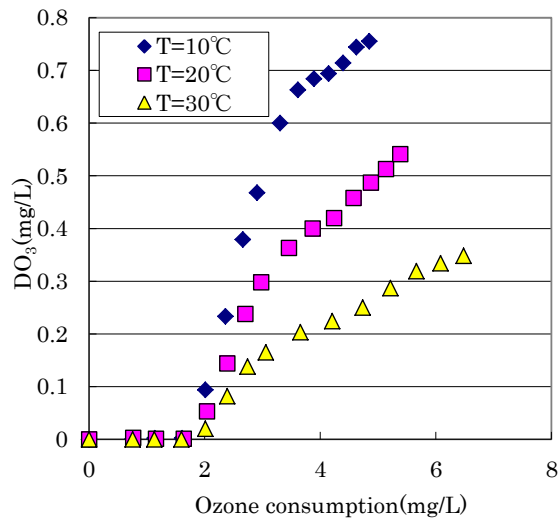


図 4.3-4 オゾン消費量と溶存オゾン濃度の関係(水温の影響)

c) 初期臭化物イオン濃度の影響

市販試薬の臭化物イオンを添加し、供試水中の臭化物イオン濃度を高めた場合の、オゾン消費量と THMFP の関係を図 4.3-5 に示す。元来供試水に含まれていた臭化物イオン濃度  $170 \mu\text{g/L}$  に対し、臭化ナトリウム添加後の臭化物イオン濃度は  $350 \mu\text{g/L}$  となった。また臭化物イオンの添加に伴い供試水の THMFP は  $37.3 \mu\text{g/L}$  から  $49.4 \mu\text{g/L}$  に増加した。これは、臭化物イオンの増加に伴い、臭素化 THM の生成割合が増えたためである。ちなみに、THMFP 測定時に生成した総 THM に占めるクロロホルムの割合は、臭化物イオン添加前が 24%であったのに対し、添加後は 10%に低下した。

これまでの傾向と同じく、THMFP の低減はオゾン注入開始後速やかに起こり、オゾン消費量が  $2\text{mg/L}$  を超過した辺りから除去率は飽和する傾向を示した。図 4.3-6 にはオゾン消費量と溶存オゾン濃度の関係を示す。臭化物イオンの添加の有無によらず、溶存オゾン濃度の値はほぼ同じ値を示した。溶存オゾンが検出される消費量は  $1.6\text{mg/L}$  となり、供試水の DOC の違いによるものと考えられた。

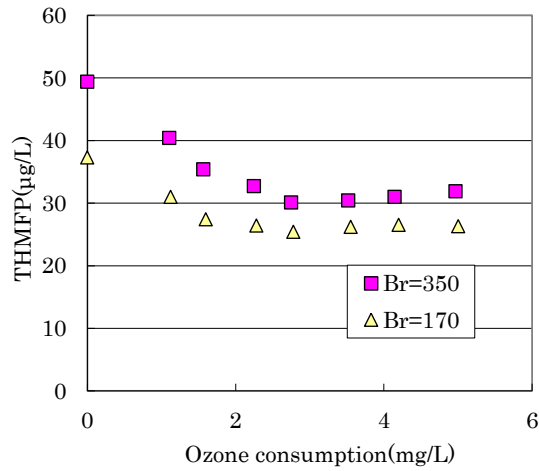


図 4.3-5 オゾン消費量と THMFP の関係(臭化物イオン濃度の影響)

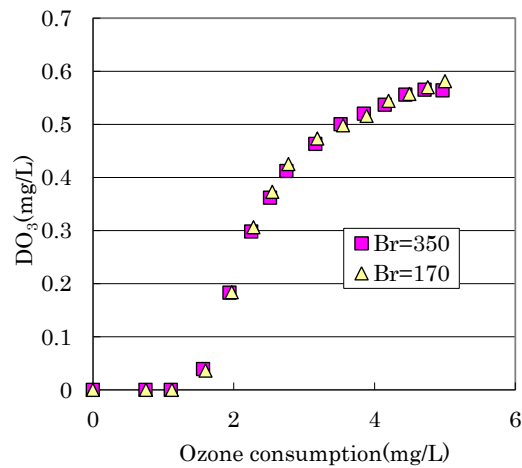


図 4.3-6 オゾン消費量と溶存オゾン濃度の関係(臭化物イオン濃度の影響)

(3)オゾン処理による臭素酸イオン生成特性

a) オゾン注入速度の影響

図 4.3-7 にオゾン注入速度 (FR: Ozone Feed rate) を変化させた場合の処理時間と臭素酸イオン濃度の関係を示す。臭素酸イオン生成量はオゾン注入速度および反応時間に応じて増加し、処理時間 20min の値は FR=1.0、1.5mg/L/min の場合でそれぞれ 5 µg/L、14 µg/L であった。臭化物イオンの収支から次亜臭素酸イオンはほぼ 0mg/L と推定された。前項と同様に、オゾン消費量と臭素酸イオン濃度の関係を図 4.3-8 示す。臭素酸イオン濃度はオゾン消費量が 5mg/L を超過してから検出され、オゾン消費量に応じて増加している。図 4.3-1 および図 4.3-3 に示した THMFP の低減反応が進行するオゾン消費量の範囲(0 から 3mg/L)では、臭素酸イオンの生成がみられないことがわかる。

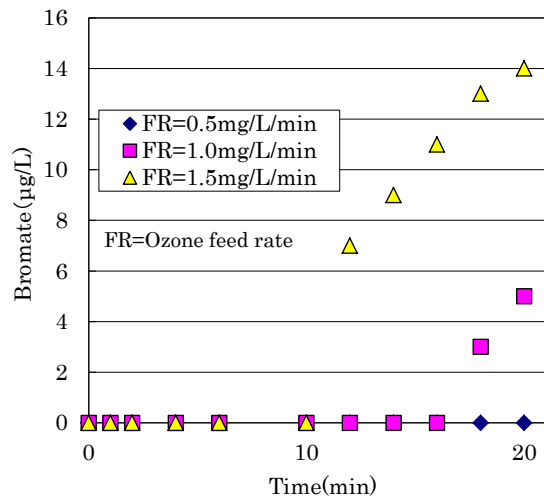


図 4.3-7 臭素酸イオン生成に及ぼすオゾン注入速度の影響

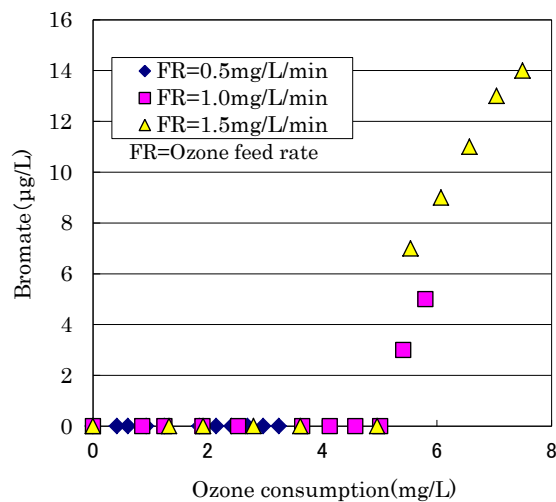


図 4.3-8 オゾン消費量と臭素酸イオン濃度の関係

b) 水温の影響

水温を変化させた場合のオゾン消費量と臭素酸イオン濃度の関係を図 4.3-9 に示す。いずれの温度の場合もオゾン消費量が 3mg/L を超過してから臭素酸イオンは検出されるが、オゾン消費量に対する臭素酸イオン濃度は水温が低いほうが高い値を示した。一般に臭素酸イオンの生成因子として、水温は生成を促進すると考えられているが、この実験では相反する結果となった。

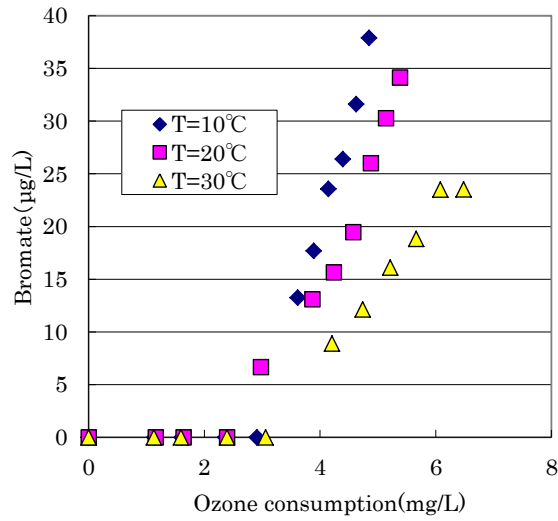


図 4.3-9 オゾン消費量と臭素酸イオン濃度の関係(水温影響)

この要因を検討するため、図 4.3-10 には溶存オゾン濃度と臭素酸イオン濃度の関係を示した。臭素酸イオンが検出され始める溶存オゾン濃度は、水温の高い方が低く、溶存オゾン濃度に対する臭素酸イオン濃度は、高水温の方が高い値を示した。

このことは、臭素酸イオン濃度生成の因子として、オゾン消費量よりも溶存オゾン濃度の方が支配的であることを示しており、水温が高い方が臭素酸イオンの生成リスクが高いということこれまでの知見を裏付けている。

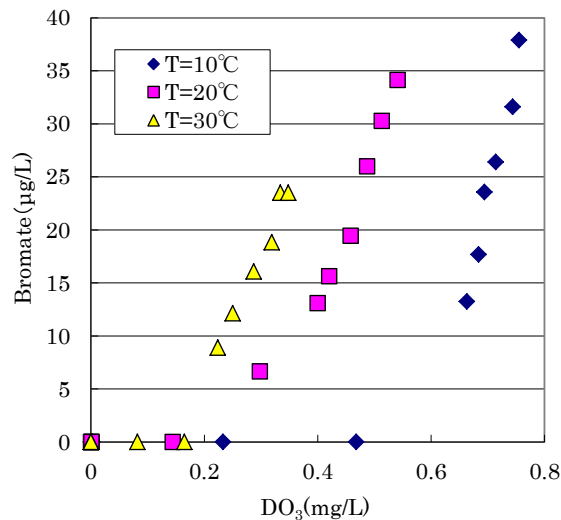


図 4.3-10 溶存オゾン濃度と臭素酸イオン濃度の関係(水温影響)



c) 初期臭化物イオン濃度の影響

図 4.3-11 には臭化物イオンを添加した場合について、処理時間と臭素酸イオン濃度の関係、および溶存オゾン濃度と臭素酸イオンの関係を示す。臭化物イオン濃度を  $350 \mu\text{g/L}$  まで高めた場合でも、処理時間に対する臭素酸イオン濃度はほぼ同様の値を示し、また、臭素酸イオン濃度が検出された溶存オゾン濃度は  $0.3\text{mg/L}$  と、同等の値を示した。これは、原水中に一定量の臭化物イオンが存在すれば、その生成量は飽和する傾向があるということであり、前述の通り溶存オゾン濃度が主要な生成因子になると言える。

さらに低い溶存オゾン濃度領域での生成特性を確認するため、Run4 にてオゾン注入速度を  $1.5\text{mg/L/min}$  から  $0.75\text{mg/L/min}$  に下げ、臭化物イオン添加濃度をさらに高めてオゾン処理を行った。結果を図 4.3-12 に示す。

臭化ナトリウムの添加量に応じて、初期臭化物イオン濃度は  $170 \mu\text{g/L}$  から  $350 \mu\text{g/L}$ 、及び  $520 \mu\text{g/L}$  に増加した。オゾン処理時間 20min における臭素酸イオン生成量は、初期臭化物イオン濃度  $170 \mu\text{g/L}$  の場合で  $13 \mu\text{g/L}$ 、初期臭化物イオン  $520 \mu\text{g/L}$  の場合で  $18 \mu\text{g/L}$  と、先の実験と同様、初期臭化物イオンの濃度差に比べて、臭素酸イオン生成量の増加量は小さい結果となった。また、特徴的なのは、臭素酸イオンの生成が認められる溶存オゾン濃度はいずれの初期臭化物イオン濃度の場合も、 $0.2\text{mg/L}$  であり、顕著に生成開始が速まっているとは言えない。前項で述べたとおり、臭素酸イオンの生成は、原水中有機物による初期消費反応が完了した後に行進することから、臭化物イオン濃度は高い原水の場合でも、溶存オゾンの出現を監視することで臭素酸イオン生成制御が可能である事を示している。臭化物イオン濃度は臭素酸イオン生成に対して主要な因子であり、モデル予測を行なう上で初期臭化物イオン濃度を考慮する必要があるが、本実験の結果からは、ある一定量以上の臭化物イオンが存在する場合は、臭化物イオン初期濃度の影響は受けにくいということが言える。

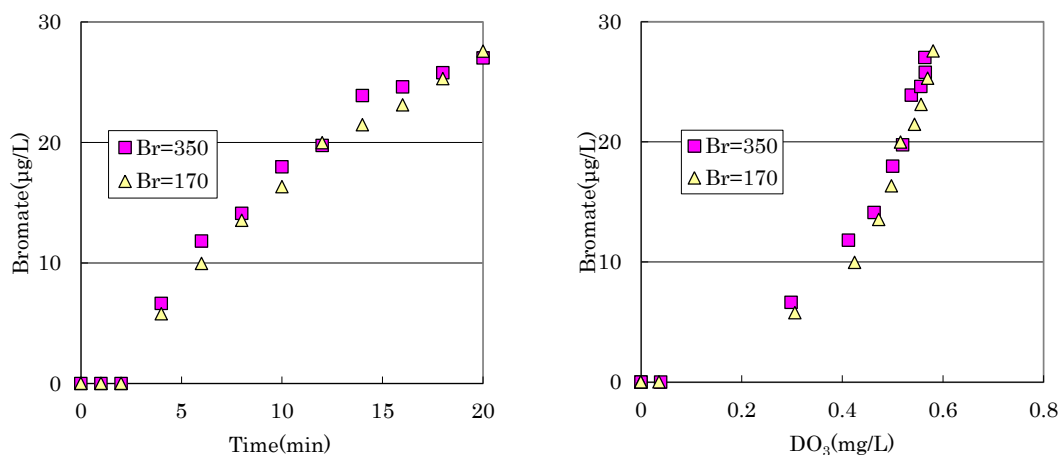


図 4.3-11 臭化物イオン添加の影響(FR=1.5mg/L/min)

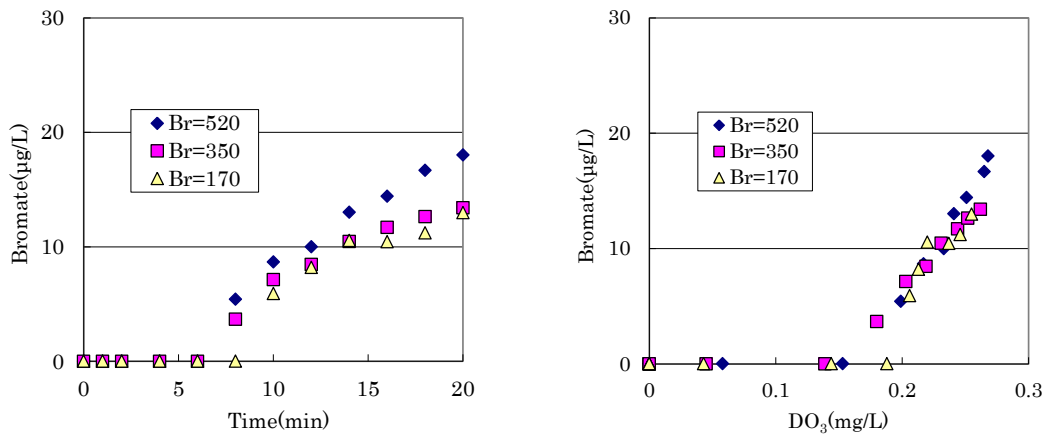


図 4.3-12 臭化物イオン添加の影響(FR=0.75mg/L/min)

#### (4)オゾン注入制御指針の検討

##### a) 溶存オゾン濃度と水質指標の関係

実際のオゾン処理プラントにおいてオゾン注入制御を行う上では、溶存オゾン濃度を監視するのが一般的である。今回の一連の実験結果を包括的に整理すると、溶存オゾンは初期のオゾン消費に伴う THM 前駆物質の低減反応が完了した後に検出され、さらに遅れて臭素酸イオンが生成していることがわかる。そこで本項では溶存オゾン濃度と各水質指標の関係について考察を行った。

一連の実験結果について溶存オゾン濃度と THMFPP 除去率の関係を図 4.3-13 に示した。これらの図より、THMFPP は溶存オゾン濃度が検出される前、すなわち溶存オゾン濃度=0mg/L の段階で 15~30%低下し、溶存オゾン濃度が検出された後はばらつきがあるものの、ほぼ一定の除去率で推移している事がわかる。これはすなわち、供試水中の THM 前駆物質の一部分はオゾンと速やかに、かつオゾン消費量に応じて分解されるが、残りの部分はオゾンに対して反応性が低い物質であるということが言える。Run1,2 に比べて Run3,4 の場合に除去率が高いのは、供試水水質の違いによるものと考えられる。

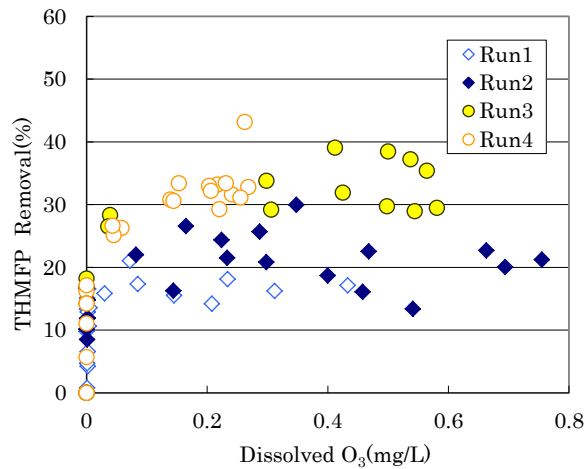


図 4.3-13 溶存オゾン濃度と THMFP 除去率の関係

溶存オゾン濃度と臭素酸イオン濃度の関係について、図 4.3-10 から図 4.3-12 の結果を併せて図 4.3-14 に示す。いずれの条件でも一定の溶存オゾン濃度が検出された後に臭素酸イオン濃度が増加すること、水温が高い方が、臭素酸イオンが検出される溶存オゾン濃度が低い事は前述したが、図中の Run4、すなわち水温 20°Cでもオゾン注入速度を 0.75mg/L/min に下げた場合も、溶存オゾン濃度に対する臭素酸イオン生成量は高い値を示している。この要因としては反応時間の違いが考えられることから、溶存オゾン濃度と反応時間の積として C\*T 値を定義し、Run3,Run4 における C\*T 値と臭素酸イオン生成量の関係を図 4.3-15 に示した。

$$C*T \text{ 値} = \Sigma (DO_3 \times \Delta T) \quad DO_3: \text{区間溶存オゾン濃度の平均値}$$

この図より、オゾン注入速度が異なる場合でも、臭素酸イオン濃度は C\*T 値に応じて増加していることが確認され、臭素酸イオンの生成因子として、反応時間も影響していることが推察された。しかしながら、溶存オゾン濃度の出現点を監視し、その制御値を極力低く設定することで、THM 前駆物質の分解性を確保しつつ C\*T 値を制御する事は十分可能であり、臭素酸イオンの生成を抑制することができるといえる。

計測機器の精度を考慮すると、溶存オゾン濃度制御値は 0.1~0.2mg/L が妥当であると考えられるが、溶存オゾンの出現点の検出、および C\*T 値の抑制の観点から、実際のオゾン処理プラントにおける溶存オゾン濃度監視点としてはオゾン接触槽内、あるいはその出口近傍であることが望ましい。

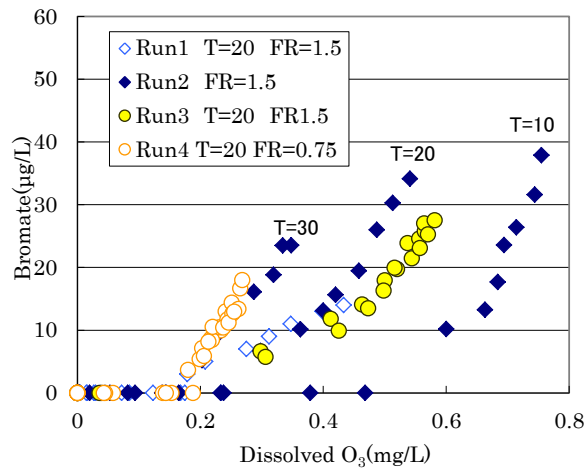


図 4.3-14 溶存オゾン濃度と臭素酸イオン濃度の関係

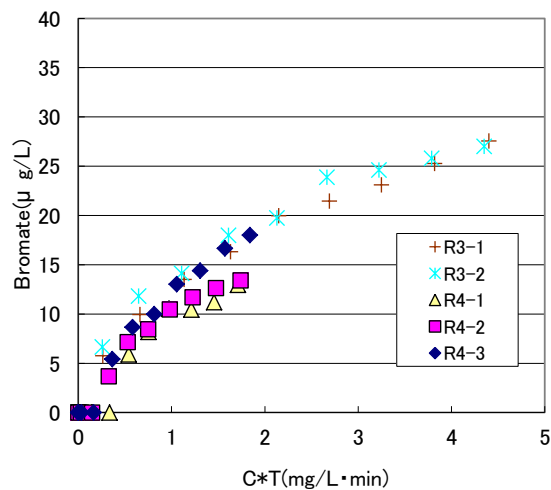


図 4.3-15 C\*T 値と臭素酸イオン濃度の関係

b) 溶存オゾン濃度に対する影響因子

オゾン注入率に対する溶存オゾン濃度値、つまりオゾン消費性の違いは被処理水中の有機物量の影響が大きいと考えられる。本項では有機物量に対するオゾン消費性を規格化するため、各実験で得られたオゾン消費量を供試水の DOC で除した値“オゾン消費量÷DOC O<sub>3</sub>/DOC”と溶存オゾン濃度の関係を図 4.3-16 に示した。先の表 4.3-3 で示した通り、今回の供試水の DOC は 1.5~3.2mg/L の幅があったものの、溶存オゾン濃度 0.1mg/L を得るための O<sub>3</sub>/DOC は概ね 0.8~1.0 であることがわかる。

今回の実験では同一の河川から採水をしていたこともあり、原水中有機物のオゾン消費特性に大きな差はなかったといえる。ただし、水源によって有機物のオゾン消費特性が異なることが予測されるため、溶存オゾン濃度の制御目標値の決定にあたっては、対象とする原水を用いてあらか

じめ把握しておく必要があるが、本研究で示したような小規模な回分式の実験でも原水のオゾン消費特性を適正に把握することで、処理効果の検証や処理水の安全性は担保できると考える。

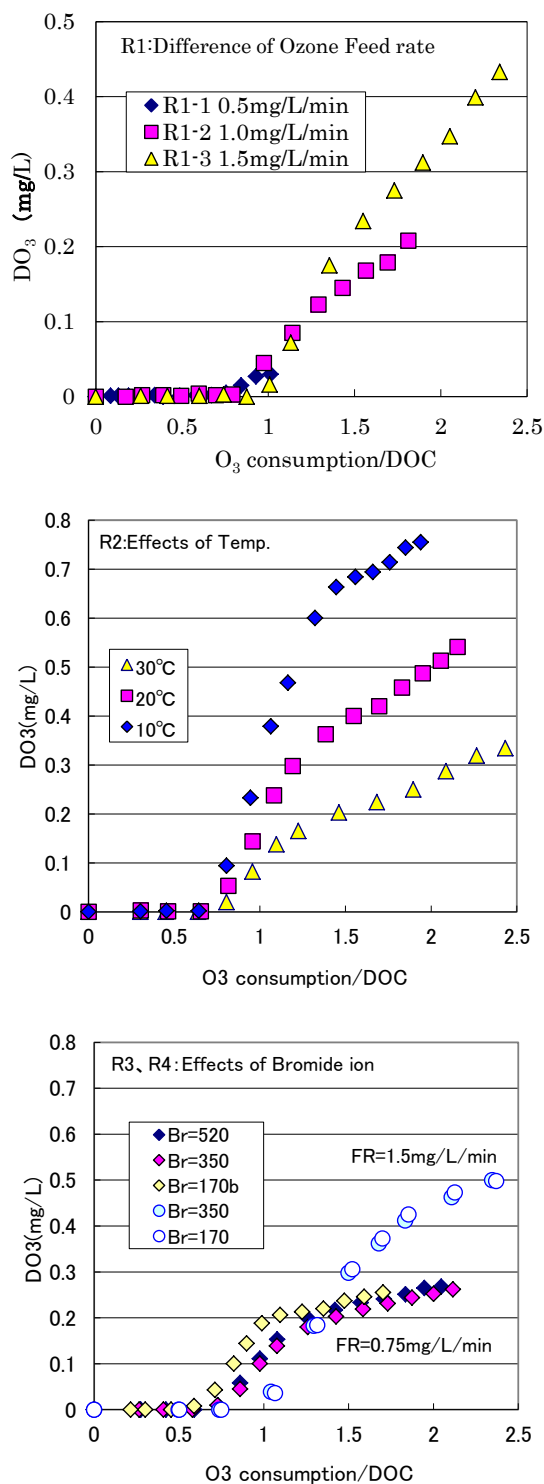


図 4.3-16 オゾン消費量/DOC と溶存オゾン濃度の関係

## 4.4 臭素酸イオン生成抑制のためのオゾン処理施設条件

### 4.4.1 オゾン処理施設に求められる計装項目

前項までの結果を踏まえ、臭素酸イオン生成抑制を目的としたオゾン処理フロー、およびオゾン接触槽廻りの主な計装項目を図 4.4-1 に示した。図に示す通りオゾン接触槽方式としては一般的な向流式であり、第 2 章で扱った下降管注入式オゾン接触槽との比較は次節で述べる。

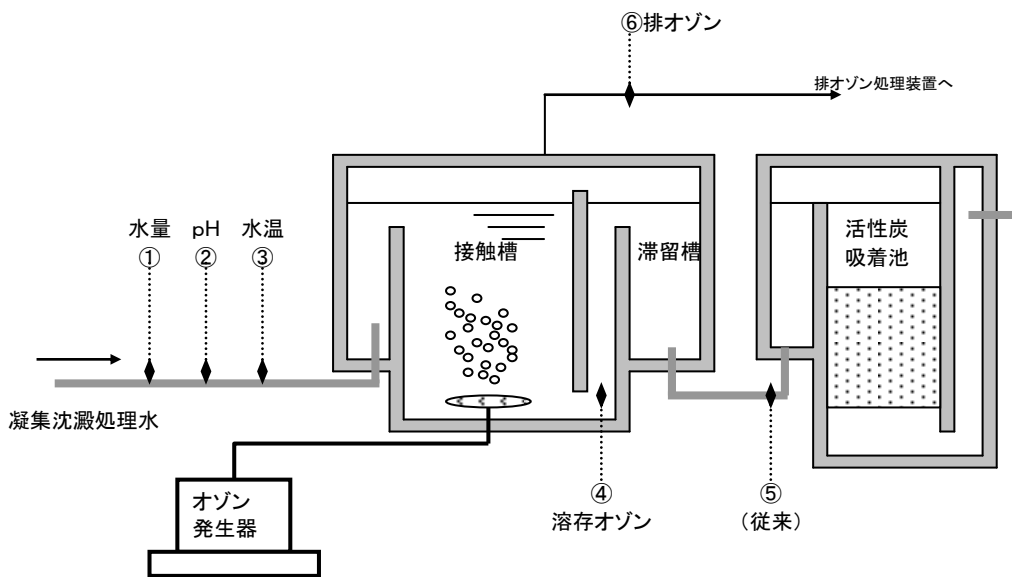


図 4.4-1 臭素酸イオン生成抑制のためのオゾン処理設備計装フロー

基本の制御は溶存オゾン濃度を規定値に保つようオゾン発生量を調整する「溶存オゾンフィードバック制御」となる。臭素酸イオン生成抑制のためには、低い溶存オゾン濃度をオゾン接触後速やかに監視する必要がある。従って、溶存オゾン濃度の監視点としては、従来のような滞留槽出口(図中⑤)ではなく、オゾン接触槽出口、あるいはその近傍(図中④)であることが望ましく、その制御値としては前項の実験結果や機器の安定性を考慮すると、 $0.1\text{mg/L}$  程度が妥当であると考えられる。

溶存オゾン濃度のサンプリングポイントは、検出可能な溶存オゾンが存在し、水流や気泡の影響で計測値が不安定になりにくい場所を選ぶ。

また水温や pH といった臭素酸イオン生成に影響の大きい項目を同時にモニタリングしておくと、水温期や水質変動に応じて自動的に溶存オゾン濃度の制御値を追従させるといった高機能な制御も可能となる。

#### 4. 4. 2 臭素酸イオン生成制御におけるオゾン接触方式の検討

第 2 章では高濃度オゾンガスの利用に適したオゾン接触方式として下降管注入式オゾン反応槽に着目し、シミュレーションによる数値実験から下降管注入式オゾン反応槽は横流式向流3段接触池に比べて高い臭気物質除去性を示すこと、下降管内の気液接触面積は従来の同条件の向流式オゾン接触池に比べて2オーダー程高い値を有し、高いオゾン溶解速度を持つことから下降管内でオゾンの溶解がほぼ完了することを示した。

しかしながら、臭素酸イオンの生成制御を目的とした場合には、下降管注入式オゾン接触槽内の溶存オゾン濃度のピークが下降管出口付近、すなわち最も水深圧の影響を受ける場所で現れること、また気液ともに流束が早くサンプリング口に機械的強度と安定性が求められることなどから、前節で述べた溶存オゾン監視要件、すなわち極めて低い溶存オゾン濃度をオゾン接触後速やかに監視する必要がある場合にはあまり適さない接触方式であるといえる。

それに対して、向流式あるいは向流多段接触池の場合は、接触槽出口で溶存オゾン濃度の最大値を示すこと、必要に応じて複数個所の溶存オゾンモニタリングも容易であることなどから、下降管注入式よりも向流多段接触池の方が制御安定性は高いといえる。

#### 4. 5 本章のまとめ

本章では THMFP 低減特性と臭素酸イオン生成特性の関係、および臭化物イオン濃度、水温が溶存オゾン制御値に及ぼす影響について実験的に把握し、臭素酸イオン生成抑制を主眼とした場合のオゾン処理フローおよび計装項目を検討した。

オゾンによるトリハロメタン前駆物質の酸化、分解反応は、臭素酸イオン生成反応よりも優先的、かつ速やかに進行することから、溶存オゾン濃度を監視し、必要最小量のオゾン注入制御を行うことで、臭素酸イオン生成の抑制、及びトリハロメタン生成能低減の両立が十分可能であることを示した。オゾン処理による有機物の生物分解性向上は、トリハロメタン生成能の低減反応と同様、オゾン注入後速やかに進行するため、臭素酸イオン生成を抑制すべくオゾン注入量を抑制した場合でも、生物活性炭との併用効果は、従来と同様に期待できる。

水温が高まることで臭素酸イオンの生成リスクは高くなるものの、原水に応じた初期オゾン消費量を監視し、適正な溶存オゾン制御指針を設定することで、トリハロメタン前駆物質の分解を十分にを行い、かつ臭素酸イオンの生成抑制が可能であることが確認された。

初期臭化物イオン濃度については、 $170 \mu\text{g/L}$  から  $540 \mu\text{g/L}$  の範囲で臭素酸イオン生成量に差異は無く、一定量以上の臭化物イオン濃度では臭素酸イオン生成量は飽和することが推察された。また、本実験で扱った河川水の場合、溶存オゾン濃度が出現するオゾン消費量と DOC の比は概ね 0.8~1.0 の一定の値を示した。

臭素酸イオン生成抑制のためには低濃度の溶存オゾン濃度を迅速に検知する必要から、オゾン接触槽出口、あるいはその近傍における溶存オゾン濃度を監視する必要がある。制御値として

は 0.1mg/L 程度となる。また、臭素酸イオン生成抑制を主眼に置いた場合は、下降管注入式よりも向流多段接触池の方が制御安定性は高いといえる。

#### 第 4 章の参考文献

- 1) Bourgine F P, et al: "Ozone and the Formation of Bromide in Water Treatment", Water Environ Management, Vol7, No.6, p571-576 (1993)
- 2) 厚生労働省 「水道事業における高度浄水処理の導入実態及び導入検討等に関する技術資料 平成 21 年 3 月
- 3) Peter Andreas, Von Gunten U : Oxidation Kinetics of Selected Taste and Odor Compounds During Ozonation of Drinking Water, Environ Sci Technol, Vol.41, No.2, pp.626-631, 2007.
- 4) 西嶋渉, 正藤英司, 岡田光正, KIM W H: 活性炭に対する吸着性及び生分解性に基づく溶解有機物の分画, 水道協会雑誌 Vol.65 No.4 pp.25-30 (1996)
- 5) 伊藤貞彦 越後信哉 水の消毒副生成物 技法堂出版 pp.60 (2008)
- 6) Yamada, H By-products of Ozonation of Low Bromide Waters and Reduction of the by-products by Activated Carbon, Proceedings of 11th Ozone World Congress, Vol.1 pp.s9\_58-67 (1993)
- 7) Roth, J. A. and Sullivan, D. E. Kinetics of Ozone Decomposition in Water, Ozone Science and Engineering, Vol.5 pp.37-49 (1983)



## 第5章 浄水処理への促進酸化処理適用に関する研究

### 5.1 はじめに

一般に、オゾン処理はトリハロメタン前駆物質の酸化、低減に有効であるが、完全に分解するまでの能力を持つものではない。ヒドロキシラジカルはその強力な酸化力により、オゾン単独処理では成し得ない有機物の無機化が可能である反面、操作条件によってはトリハロメタンの前駆物質を増加させることや、無機化までを視野に入れた場合、オゾンの所要量が増大することなどが示されている<sup>1)</sup>。また、ヒドロキシラジカルの反応は非選択的であり、対象とする原水に重炭酸イオン等のラジカル消費物質が共存すると、その酸化効率が著しく阻害されることがわかっている<sup>2)</sup>。

高度処理プロセスは浄水処理において重要な役割を担っているが、より高効率な処理への要求や、オゾンによる分解性が低く、かつ活性炭吸着効果も期待できない親水性の難分解性有機物(例えば MTBE<sup>3)</sup>や 1,4-ジオキサン)の汚染が懸念されている昨今、促進酸化の適用性の検討が必要とされている。

これまで促進酸化処理については、特に地下水汚染物質であるトリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなどの低沸点有機塩素化合物等を処理対象とした研究事例<sup>4)</sup>が多く見受けられる。しかし、浄水処理プロセス、すなわち水道原水への適用性に関して、特に有機物濃度や重炭酸イオン、臭化物イオン濃度といった水質の違いを考慮した検討はあまりなされていないのが現状である。

そこで、本研究では日本国内の水道原水を用い、オゾン単独処理及び促進酸化法〔オゾン＋過酸化水素、オゾン＋紫外線、オゾン＋過酸化水素＋紫外線〕におけるトリハロメタン生成能 (THMFP)の低減効果、臭素酸イオン生成特性、2-MIB の低減特性を実験的に検証し、処理効果の比較や、各原水の水質の特徴から考察を行った。

### 5.2 実験方法

#### 5.2.1 供試水の水質

実験には国内 4 箇所の水道原水を用いた。表 5.2-1 に原水の概要と供試水の水質を示した。原水採水後、pHを 7～7.2 に調整し、ポリ塩化アルミニウム(PAC)により凝集沈澱処理を行い、その上澄み水を孔径 1  $\mu$  m 相当のポリカーボネートフィルターでろ過したものを供試水とした。PAC 注入率はジャーテストにより濁度1度以下となる最小量を添加した。

原水 A,B は共に現在オゾン処理の導入が進められている水道事業体の取水源であり、地域差を考慮して選定したが、有機物濃度(DOC)、紫外外部吸光度(E260)、臭化物イオン濃度は類似した水質を有していた。原水 C は重炭酸イオン濃度(IC : Inorganic Carbon)が高いのが特徴的であり、原水 D は比較的汚濁の進んだ湖沼であることから、有機物濃度が定常的に高く、また臭化物イオン濃度も高い特徴がある。

表 5.2-1 供試水の水質

項目	Run-1				Run-2		
	採水日	H12.10	H12.11	H12.12	H13.2	H13.11	H13.11
	単位	原水A	原水B	原水C	原水D	原水A	原水D
		河川水	河川水	湖沼水 (ダム)	湖沼水	表流水	湖沼水
DOC	mg/L	1	1.4	1.3	2.9	0.8	2.1
IC	mg/L	8.7	8.3	27.7	12.7	8.5	10.1
E260	(/5cm)	0.082	0.126	0.191	0.204	0.088	0.199
THMFP	µg/L	23	27	48	51	17	32
Cl <sup>-</sup>	mg/L	20	14.1	15.9	40.8	20	49.9
Br <sup>-</sup>	µg/L	66	41	85	170	68	180

各原水は PAC にて凝集沈澱後、孔径 1 µ m フィルターでろ過

## 5. 2. 2 実験方法

実験は反応容器内の試料水に規定濃度および風量のオゾンガスを連続的に吹き込む方式(半回分式)で行った(図 5.2-1)。反応容器はステンレス製(実効容積 9.0L)を用いた。攪拌はマグネチックスターラーによって行い、オゾンガスは下部のガラス製ボールディフューザーから通気させた。試料の採水はディフューザーより下に設置したコックより行った。

過酸化水素(試薬特級:30%溶液)はオゾン注入を行う直前に全量添加し、紫外線はオゾン注入と並行して照射した。用いた紫外線ランプの主波長は 254nm であり、オゾンを生成する 185nm 付近の波長は発生しないものを用いた。このランプの照射強度は反応槽壁面において約 5.0mW/cm<sup>2</sup>である。

実験条件を表 5.2-2 に示す。全ての実験において初期 pH は 7.0 に調整し、水温は 20°C に保った。

Run1 では主に原水の違いによる処理性比較に主眼をおき、紫外線照射量と過酸化水素注入率をそれぞれ一水準とし、各プロセスを組合せた。このときの紫外線照射強度はランプの定格出力、過酸化水素注入量は予備実験の結果から、促進酸化作用の生じる最少量の注入率を設定した。

Run2 では、Run1 で用いた4ヶ所の原水のうち、取水源および水質(有機物濃度、臭化物イオン濃度)が顕著に異なる原水 A と原水 D を供試水とし、2-MIB を初期濃度 500ng/L となるよう添加し、その処理性を検討した。

Run2 では、過酸化水素の注入率、紫外線照射量の条件をそれぞれ 3 水準とし、その影響を比較した。表中の過酸化水素注入率 0.43、1.06、2.13mg/L はそれぞれ、オゾン注入量に対する過酸化水素注入モル比率(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>)で、それぞれ 0.2、0.5、1.0 に相当する。

O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV 処理については、それぞれの原水において処理効果(2-MIB 除去率)の高い、

過酸化水素注入比率、紫外線照射量を組み合わせた。また、原水中の共存物質の影響を確認するため、対照実験として純水による実験を併せて行った。純水実験では、超純水(ミリポア製 Mill-Q gradient)を事前に 30 分間オゾン曝気を行い 30 分静置後、窒素パージにより脱オゾン処理を行ったものを供試水とした。

水質測定項目、測定方法を表 3 に示した。トリハロメタン生成能 (THMFP) の測定は、パージ & トラップ付 GC-MS 分析装置により行い、臭化物イオン及び臭素酸イオンの測定は、イオンクロマト分析装置により行った。また、過酸化水素濃度は硫酸チタンの発色による吸光光度法(波長 407nm)より測定した。その他の分析方法は上水試験方法に準じた。

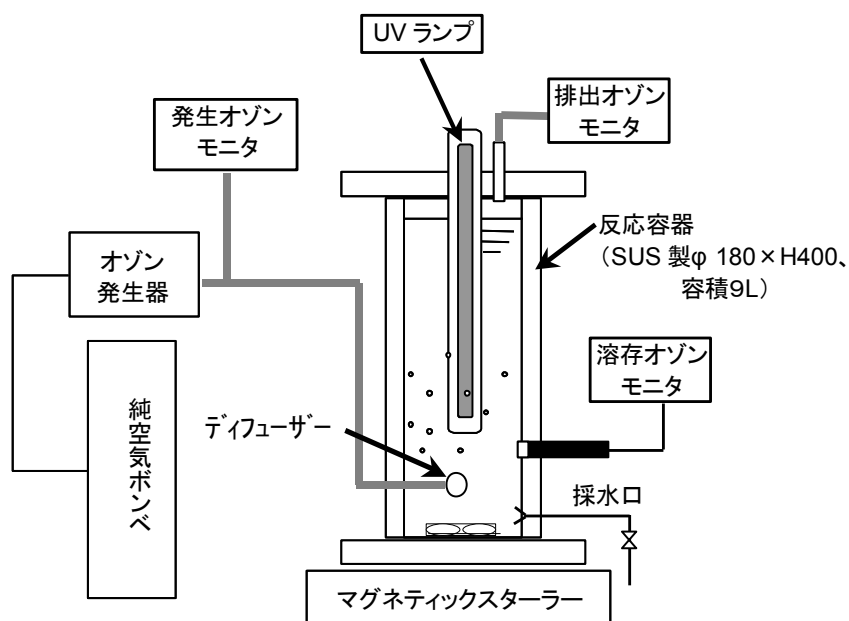


図 5.2-1 半回分式オゾン処理実験装置

表 5.2-2 実験条件一覧

Run1 処理条件

処理方法	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV	O <sub>3</sub> 濃度	O <sub>3</sub> 注入速度	処理時間
	mg/L	W	g/Nm <sup>3</sup>	mg/L/min	min
O <sub>3</sub>	—	—	1.5	0.75	30
O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2	—			
O <sub>3</sub> +UV	—	16			
O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV	2	16			

at pH7,20°C

Run2 処理条件 2-MIB添加

処理方法	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UV	O <sub>3</sub> 濃度	O <sub>3</sub> 注入速度	処理時間
	mg/L	W	g/Nm <sup>3</sup>	mg/L/min	min
O <sub>3</sub>	—	—	2.7	0.3	10
O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.43	—			
	1.06				
	2.13				
O <sub>3</sub> +UV	—	4			
		8			
		16			
O <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +UV	1.06	8(原水A)			
	1.06	16(原水D)			
	1.06	16(純水)			

at pH7,20°C

2-MIB初期濃度 500ng/L

表 5.2-3 測定項目および測定方法

	測定項目	測定方法
オゾン	気相オゾン濃度	オゾンモニタ
		紫外外部吸光度法
	溶存オゾン濃度	隔膜電極法 手分析 インジゴ法
水質	E260	分光光度計
	DOC(TC,IC)	TOC分析計
	THMFP	HS GC/MS法
	Cl <sup>-</sup> 、Br <sup>-</sup>	イオンクロマト分析装置
	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	(電気伝導度検出、およびポストカラム誘導体化+紫外外部吸光度検出) 定量下限=0.2μg/L
	過酸化水素	硫酸チタン発色法 定量下限=0.02mg/L
	2-MIB	P&T GC-MS法

### 5.3 実験結果および考察

#### 5.3.1 THMFP 低減特性

Run1における各原水の処理時間と THMFP の関係を図 5.3-1 に示す。オゾン単独処理では、いずれの原水においても THMFP は低下し、30 分後の除去率は 12%~48%となった。またその減少はオゾン注入開始直後(0~5分)に顕著に進行した。

一方、促進酸化法では全般的に THMFP の低減効果は小さく、処理前に比べて増加する場合もあった。促進酸化法ではオゾンより酸化力の強いヒドロキシラジカルによる酸化分解が進むことで、塩化物イオン、臭化物イオン等と反応性の高いトリハロメタン前駆物質が新たに生成していると推察される。この傾向は前出ら<sup>5)</sup>の報告と一致するが、この報告では後段の生物活性炭(BAC)を含めた評価から、促進酸化処理を行った場合でもオゾン単独処理と同程度の THMFP 低減効果が得られる事を示しており、その理由は促進酸化処理で増加したトリハロメタン前駆物質は概して生物分解性が高いためであるとしている<sup>6)</sup>。

原水 C に着目すると、他の原水のように促進酸化による顕著な THMFP の増加は起きていない。これは原水 C の IC 濃度が高いためであると考えられ、IC がヒドロキシラジカル阻害物質(スカベンジャー)としての働きをするため、促進酸化の作用が抑制されたことを裏付けているといえる。

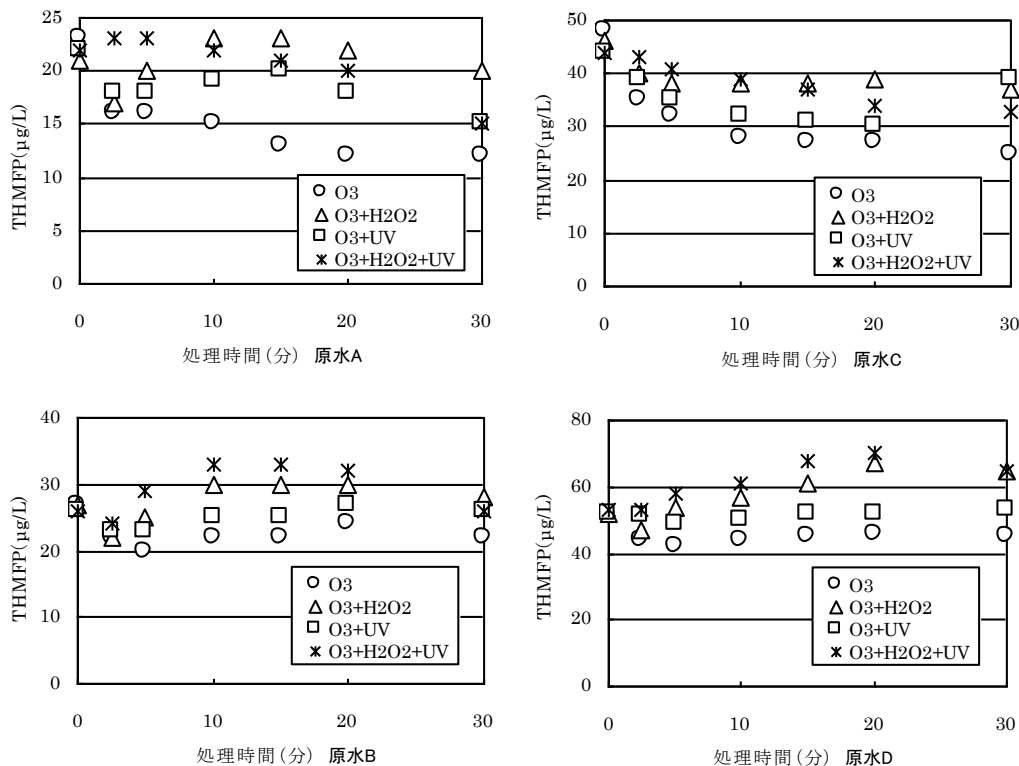


図 5.3-1 処理時間と THMFP の関係 (Run-1)

### 5. 3. 2 有機物指標(DOC,E260)の挙動

原水 A、B、D の場合では、オゾン単独処理による DOC の変化はほとんど認められないものの、促進酸化処理の場合は処理時間に応じて DOC は低下し、その効果は O<sub>3</sub>+UV 処理で顕著であった。それに対して、原水 C ではオゾン単独処理、促進酸化処理ともに DOC はほとんど変化せず、原水 A、B、D に比べて促進酸化の作用が抑制されていることが示された(図 5.3-2)。

図 5.3-3 には原水 B、C における処理時間と E260 の関係を示した。E260 はいずれの原水においても処理時間に応じて減少し、また、オゾン単独処理と促進酸化法による顕著な処理性の差は見られなかった。不飽和二重結合の開裂といった酸化反応は、オゾン処理、促進酸化処理とも同様に生じていることが推察される。

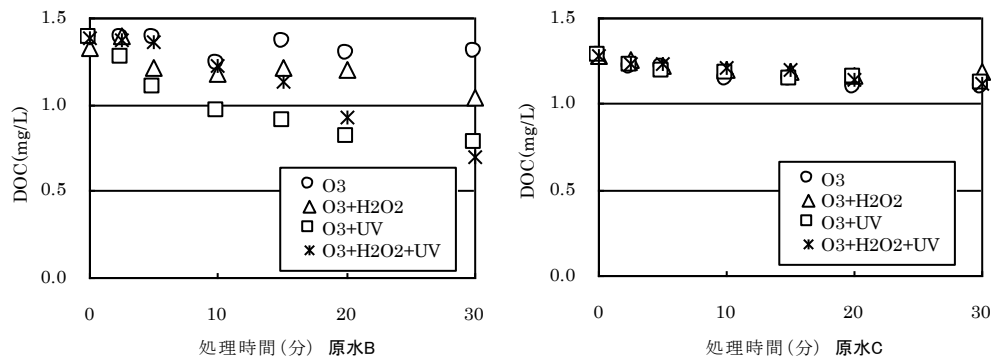


図 5.3-2 原水 B,C における処理時間と DOC の関係(Run1)

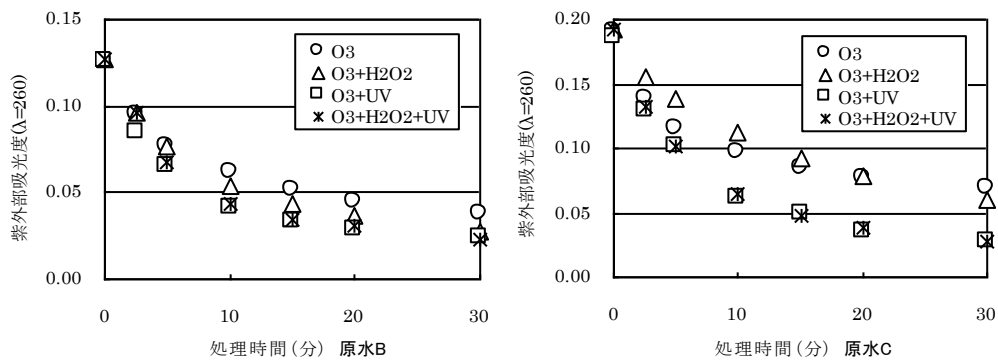


図 5.3-3 原水 B,C における処理時間と E260 の関係(Run1)

これらの有機物指標の挙動と、図 5.3-1 に示した THMFP の挙動は、特に促進酸化処理において一致しないことがわかる。従って、促進酸化法は有機物の無機化までの酸化が期待できる一方で、低分子化された有機物が結果的に THM 前駆物質になるなど、オゾン単独処理に比べて有機物に大きな量的変化、質的变化をもたらすことが示唆された。

### 5. 3. 3 臭素酸イオン生成特性

オゾン酸化副生成物である臭素酸イオンの生成は、原水中の臭化物イオン濃度やオゾン注入量に依存することが分かっている<sup>7)</sup>。Run1 における溶存オゾン濃度、臭素酸イオン濃度の測定結果を図 5.3-4 に示す。各原水ともオゾン単独処理の場合は、処理時間に応じて溶存オゾン濃度は上昇し、臭素酸イオンの生成も顕著であった。また、原水 C を除いて O<sub>3</sub>+UV 処理においても O<sub>3</sub> 単独処理と同程度、もしくはそれ以上の生成がみられた。

いずれの原水の場合も、促進酸化処理では溶存オゾン濃度が検出されなかったことから、O<sub>3</sub>+UV 処理における臭素酸イオンの生成は、主にヒドロキシルラジカルの寄与によるものと推察される。原水 C では O<sub>3</sub>+UV 処理においても、オゾン単独処理に比べて明らかに低い臭素酸イオン濃度を示した。この点でも IC による促進酸化効果の阻害が生じているといえる。

一方、O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理、O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV 処理では、顕著に臭素酸イオンの生成が抑制された。過酸化水素存在下では過酸化水素自体が還元剤として作用し、臭素酸イオンの一次酸化物質である次亜臭素酸イオンを臭化物イオンへ還元していると考えられる<sup>8)</sup>。

O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV 処理では、処理の途中から臭素酸イオンの生成が確認されているが、生成が確認され始めた時間は、残留過酸化水素濃度が 0mg/L となった時間と一致した。

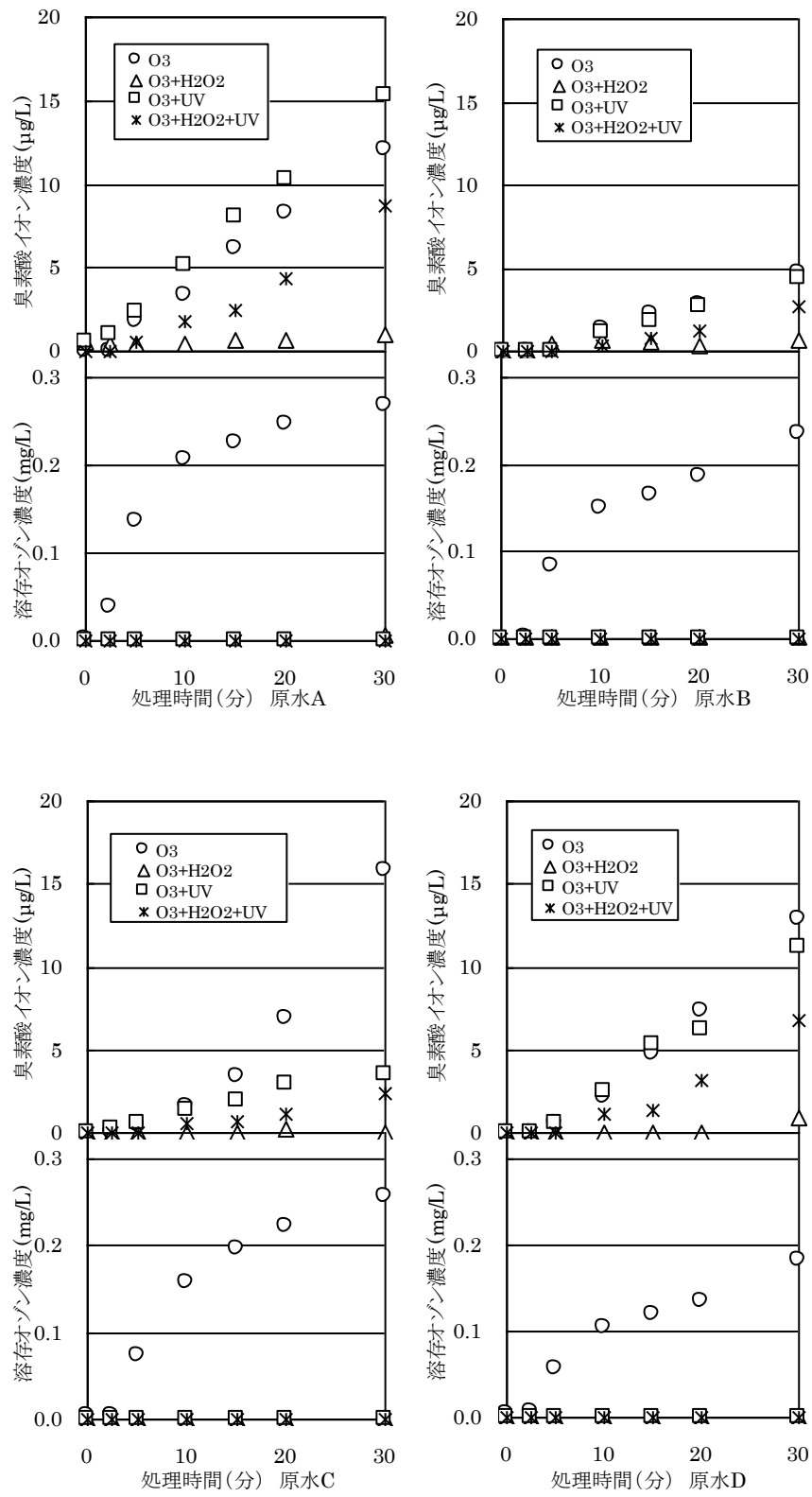


図 5.3-4 処理時間に対する臭素酸イオン濃度と溶解オゾン濃度の関係 (Run1)



原水間の比較では、原水 B は初期臭化物イオン濃度が  $41 \mu\text{g/L}$  と最も低いこともあり、臭素酸イオンの生成は最も少なかった。一方、原水 D は初期の臭化物イオンが原水 A の 2.6 倍と多いにもかかわらず、臭素酸イオンの生成量は原水 A と同程度であった。これは、原水 D では有機物濃度が高くオゾン分子及びヒドロキシラジカルが有機物との反応に消費され、臭素酸イオンの生成に寄与しなかったためと推察される。

ここで、各原水のオゾン単独処理における臭素酸イオン生成特性を詳細に比較するため、溶存オゾンの経時変化から CT 値(溶存オゾン濃度の積算値)を求め、CT 値に対する臭素酸イオン濃度、および THMFP 低減率の関係を図 5.3-5 に示した。

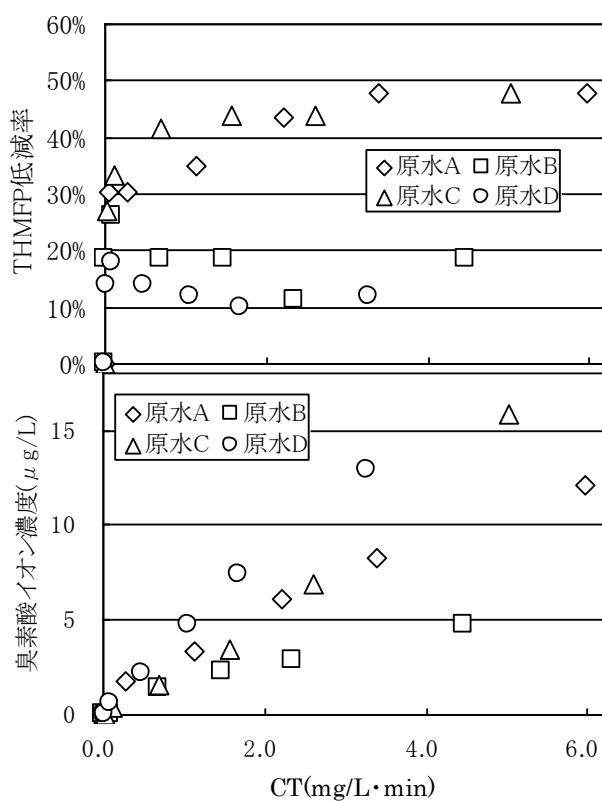


図 5.3-5 オゾン単独処理における CT 値と臭素酸イオンおよび THMFP 低減率の関係 (Run1)

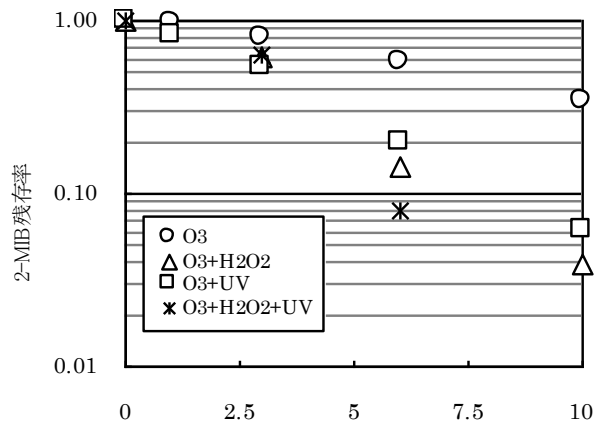
この図より、いずれの原水の場合も CT 値=0~0.05 $\text{mg/L}\cdot\text{min}$  の反応初期の段階において THMFP の低減反応が速やかに進行すること、および臭素酸イオンは概ね CT 値に比例して生成していることがわかる。これは注入されたオゾンがその反応初期、すなわち溶存オゾン濃度が極めて低い段階で、優先的に THM 前駆物質の分解に寄与する事を裏付けている。

各原水の特性に着目すると、原水 A および原水 C では CT 値の増加に伴い THMFP 低減率は緩やかに増加するのに対し、原水 B、原水 D では徐々に低下する傾向が読み取れる。これは、原水中の有機物の特性に依存すると考えられ<sup>9)</sup>、THMFP 低減効果を最大限得るためには、対象とする水質や THMFP 低減特性に応じて、オゾン注入量や反応時間を選定する必要があることを示している。また、近年では有機物の特性評価法として分子量による分画方法の提案や、その処理特性に関する研究が盛んになされている<sup>10)</sup>。

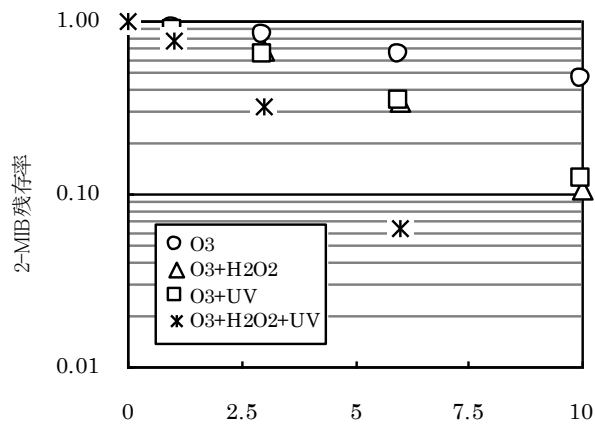
一方、CT 値に対する臭素酸イオン濃度の傾きは、原水 D > 原水 C > 原水 A > 原水 B の序列となり、この関係は表 5.2-1 に示した臭化物イオン濃度に対応していることがわかる。従って、原水 D は最も臭素酸イオン生成のリスクが高いことになるが、オゾン処理の目的を THM 前駆物質の分解として捉えた場合には、CT 値として 1~2mg/L・min を確保できるようなオゾン注入制御を行うことで、臭素酸イオンの生成を規制値(10 μg/L)以下に抑制することは十分可能であるといえる。

#### 5. 3. 4 臭気物質 (2-MIB) 低減特性

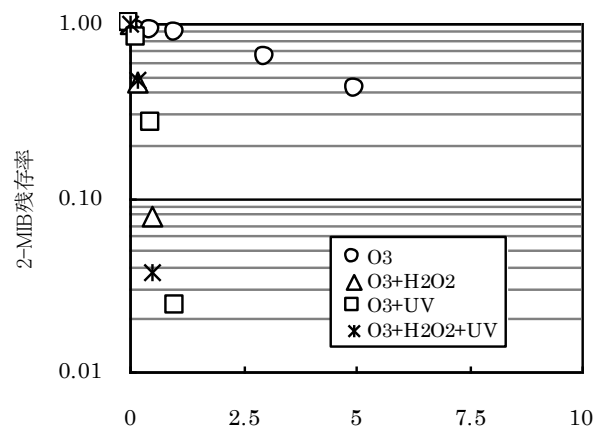
図 5.3-6 に Run2における処理時間と原水 A、原水 D、および純水中の2-MIB の関係を示す。原水 A、D 共に O<sub>3</sub> 単独処理では 10 分後の除去率が 60%程度にとどまっているのに対して、促進酸化法では 85%以上の除去率が得られた。特に O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV 処理では 2-MIB は検出限界以下となった。これまでも臭気物質 (2-MIB、ジェオスミン) の分解は、主にヒドロキシラジカルによって進行することがわかっているが<sup>11)</sup>、本実験においても促進酸化処理の適用性が高いことを示す結果となった。



処理時間(分) 原水A  
(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>注入率: 1.06mg/L、UV照射8W)



処理時間(分) 原水D  
(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>注入率: 1.06mg/L、UV照射: 16W)



処理時間(分) 純水  
(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>注入率: 1.06mg/L、UV照射: 16W)

図 5.3-6 オゾン単独処理における CT 値と臭素酸イオンおよび THMFP 低減率の関係 (Run1)

共存有機物の影響を排した純水中では、促進酸化法の効果は顕著に表れ 2-MIB の一次反応速度定数は  $O_3+H_2O_2:5.07(\text{min}^{-1})$ 、 $O_3+UV:2.27(\text{min}^{-1})$ となり原水 A、D の 10~25 倍の値を示した(表 5.3-1)。特に  $O_3+H_2O_2+UV$  で分解は顕著に進行し、処理5分後に検出限界以下となった。 $O_3$  単独処理では共存有機物の有無による差異は小さかった。 $O_3$  分子に比べヒドロキシラジカルは非選択的に物質と反応することから、共存物質の影響をより受けやすい事が裏付けられた。

表 5.3-1 Run.2 における2-MIB 分解一次反応速度定数

単位	一次反応速度定数K		
	$\text{min}^{-1}$		
処理法	原水A	原水D	純水
$O_3$ 単独	0.1	0.08	0.17
$O_3+H_2O_2$ (注入比0.5)	0.28	0.21	5.07
$O_3+UV$ (16W)	0.23	0.2	2.27
$O_3+H_2O_2+UV$	0.36	0.44	6.35

$O_3$ 注入率  $0.3\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$

表 5.3-2 臭素酸イオン濃度 (Run2)

単位	臭素酸イオン生成量	
	$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	
処理法	原水A	原水D
$O_3$ 単独	4.1	0.4
$O_3+H_2O_2$ (注入比0.5)	0	0
$O_3+UV$ (16W)	3.8	0.9
$O_3+H_2O_2+UV$	0.5	0.2

$O_3$ 注入速度  $0.3\text{mg}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$

処理時間 10分

また、本実験での過酸化水素添加比率、UV 照射強度条件と反応速度の関係を示すと(図 5.3-7)、過酸化水素の添加比率は原水の水質によって最適条件が異なるのに対し、UV 照射量については 10W あたりまでは照射量に応じて一次反応速度定数は増加した。これらの促進酸化剤の適正な注入量(または照射量)は、共存する有機物濃度の影響により左右されると考えられ

るが、特に過酸化水素はそれ自体がラジカル消費剤として作用することから、このような最適範囲が存在すると思われる。

表 5.3-2 には臭素酸イオン濃度測定結果を示した。Run2 では Run1よりもオゾン注入速度を下げ、かつ処理時間を短縮したことから、臭素酸イオンの値は最大  $4.1 \mu\text{g/L}$ (原水 A、 $\text{O}_3$  単独)であった。Run1と同様、原水 D は臭化物イオン濃度が高い( $180 \mu\text{g/L}$ )にもかかわらず、臭素酸イオン濃度は原水 A よりも低い値となった。共存する有機物濃度(DOC)が高いためであると考えられる。また、本実験においても過酸化水素併用による抑制効果は顕著であり、原水 A、D いずれの場合でも、 $\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2$  処理では臭素酸イオンの生成量は  $0 \mu\text{g/L}$ であった。

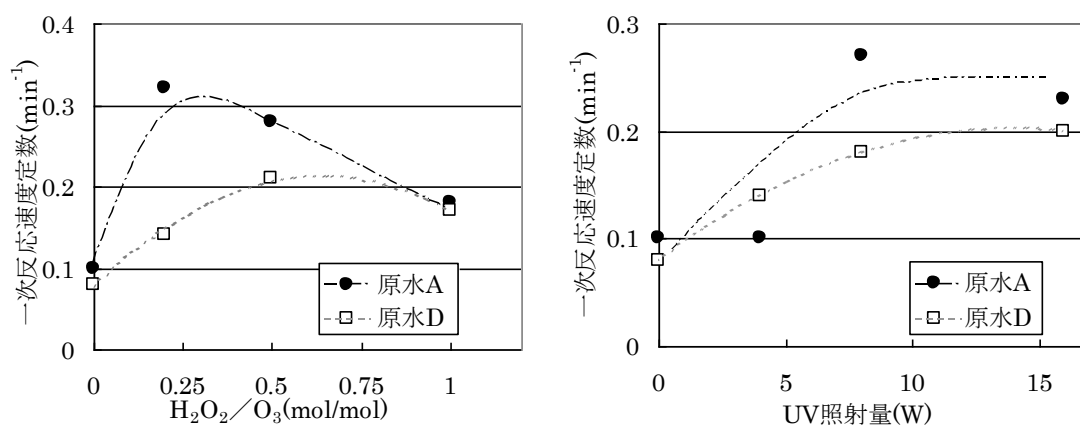


図 5.3-7 促進酸化条件と一次反応速度定数の関係

### 5. 3. 5 オゾン注入率低減化の検討

オゾンを用いた高度浄水処理において、設備費、ランニングコスト削減のためにはオゾン注入率は低い方が望ましい。そこで促進酸化処理によるオゾン注入率の低減効果を検討するため、原水 D の実験結果についてオゾン消費量(注入オゾン量-排出オゾン量)に対する 2-MIB 残存率を図 5.3-8 に示した。

オゾン注入速度  $0.3\text{mg/L/min}$ 、処理時間 10 分後のオゾン消費量は、オゾン単独処理が約  $1.4\text{mg/L}$  であるのに対し、 $\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2$  :  $1.6\text{mg/L}$ 、 $\text{O}_3+\text{UV}$  :  $2.7\text{mg/L}$ 、 $\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{UV}$  :  $2.8\text{mg/L}$  と、促進酸化処理の方が高い値となった。そこで、オゾン単独処理においてもオゾン消費量を高めた場合の特性を把握するため、オゾン注入速度を 2 倍( $0.6\text{mg/L/min}$ )とした実験を行い、 $\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3+\text{UV}$  と併せて比較を行った(図中●)。

オゾン消費量= $1.4\text{mg/L}$  における 2-MIB 残存率はオゾン単独処理で 48%であるのに対し、 $\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2$  処理では約 21%、 $\text{O}_3+\text{H}_2\text{O}_2+\text{UV}$  処理で約 10%となり、これらの促進酸化法はオゾン消費量あたりの 2-MIB 除去性は顕著に高いことがわかる。従って、これらの促進酸化法は短

時間、かつ少ないオゾン消費量で効率的に 2-MIB 除去が行える可能性が示された。一方、O<sub>3</sub>+UV 処理における 2-MIB 残存率は約 40%とオゾン注入率低減化の効果はあまり大きくない。これは紫外線によるオゾンの無効消費の影響によるものと考えられる。

オゾン単独処理においてオゾン注入速度を高めた場合、オゾン消費量は 3.0mg/L に増加し、2-MIB の残存率は 30%まで低下したものの、O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理、あるいは O<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+UV 処理以上の除去効果、およびオゾンの利用効率は得られないことがわかる。さらに、オゾン注入量の増加に伴い、臭素酸イオンの生成量は顕著に増加した (0.4→10.3 μg/L)。従って、オゾン単独処理では注入率を高めても、促進酸化法以上の効果は得られず、臭素酸イオン生成リスクも増大する結果となった。

以上のことより、2-MIB を除去対象とした場合に、促進酸化処理プロセスを導入することで、オゾン注入率低減化の可能性があることが示された。このことは、臭気物質に代表される流入負荷変動が大きい難分解性物質の酸化分解の補助手段として、過酸化水素添加が有効であることを意味している。

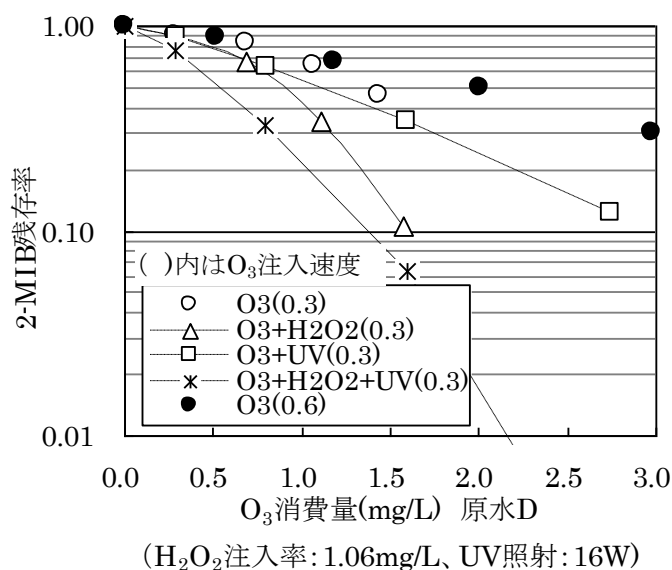


図 5.3-8 Run2 における O<sub>3</sub> 消費量と 2-MIB 残存率

#### 5.4 本章のまとめ

日本国内の水道原水を用い、オゾン処理、及び促進酸化処理におけるトリハロメタン生成能 (THMFP) の低減効果、臭素酸イオン生成特性、および臭気物質 (2-MIB) 処理特性について実験的検討を行った結果、以下の知見が得られた。

いずれの原水においても THMFP 低減にはオゾン単独処理が最も有効であった。オゾンを利用した処理では臭素酸イオンの生成を伴うが、溶存オゾンの制御や過酸化水素を併用することにより抑制可能であることが示された。

促進酸化法は臭気物質 (2-MIB) 低減効果が大きく、処理時間の短縮、及びオゾン注入率の低減化が可能であることが示された。特にオゾン/過酸化水素併用プロセスにおける 2-MIB 分解一次反応速度定数は、オゾン単独処理の 2.6~2.8 倍の値を示し、同時に臭素酸イオンは初期  $Br^- = 180 \mu g/L$  ( $DOC = 2.1 mg/L$ ) の原水においても、ほぼ  $0 \mu g/L$  に抑制され、難分解性物質の除去性のみならず、臭素酸イオン生成抑制の観点からも極めて有効な処理方法であることが示された。

#### 第5章の参考文献

- 1) 茂庭竹生, 岡田光正, 柴田信勝他: 促進酸化法による有機物質の分解に関する基礎実験、水道協会雑誌 第 68 巻 第 10 号 (1999)
- 2) 森岡崇行, 本山信行, 星川寛, 岡田光正, 茂庭竹生: 臭気物質のオゾン酸化に及ぼす原水中の酸化阻害物質の影響、水道協会雑誌 第 60 巻 第 1 号 pp.16-22 (1991)
- 3) 小田リサ, 相澤貴子他: メチル-t-ブチルエーテルのオゾンによる処理性の検討、第 53 回全国水道協会発表会講演集 p272-273 (2002)
- 4) 山田春美, 越後信哉, 松井三郎: オゾン/真空紫外線処理とオゾン/過酸化水素処理の諸特性とその比較、PPM 12月号 16-22 (1996)
- 5) 前出繁次, 高橋和彦 津久田昭彦, 茂庭竹生: 促進酸化法による有機物の除去性と臭素酸イオンの抑制効果、水道協会雑誌 第 71 巻 第 5 号 (2002)
- 6) 柴田信勝, 茂庭竹生: 促進酸化法によるフミン酸・フルボ酸の無機化特性、土木学会論文集 No.608 VII-9, pp.61-75 (1998)
- 7) 浅見真理, 相沢貴子, 真柄泰基: オゾン処理による臭素酸イオンの生成における共存有機物の影響、水環境学会誌 第 19 巻 第 11 号 930-936 (1996)
- 8) Fielding M, Hutchison J: Formation of bromate and other ozonation by-products in water treatment, Water Supply, Vol.13, No.1 pp.71-84 (1995)

- 9) 山田春美:副生成物と THMFP の挙動、水道協会雑誌 第 64 卷 第 10 号 pp.21-26 (1995)
- 10) 林 禾、五味 靖、茂庭竹生:フミン質の分子量及び分解性が THMFP に与える影響、第 54 回全国水道研究発表会講演集 pp.246-247 (2003)
- 11) 星川寛、森岡崇行、本山信行、岡田光正、茂庭竹生:拡張 SBH モデルに基いたオゾンによる臭気物質分解反応のモデル化 水道協会雑誌 第 64 卷 第 3 号 pp.2-11 (1995)



## 第 6 章 促進酸化処理の実用化に関する研究

### 6.1 はじめに

第 4 章でも述べたとおり、臭素酸イオン生成抑制のためには、オゾン処理水中の溶存オゾンを監視したフィードバック制御が有効<sup>1) 2)</sup>となるが、臭化物イオン濃度が高い原水の場合は、臭素酸イオン濃度を基準値以下に保ちながら、本来の処理目的である臭気物質の分解効率をいかに確保するかが問題となる。

霞ヶ浦を水源とする浄水場では、藻類発生に起因する臭気物質への対応に苦慮しているが、原水の臭化物イオン濃度が高いためオゾン処理の導入を見合わせてきた経緯がある<sup>3)</sup>。一方、オゾン処理に紫外線照射あるいは過酸化水素添加を付加し、より酸化力を高めた促進酸化法 (AOP: Advanced Oxidation Process) ではオゾンより強い酸化力を有するヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )を生成させ、効率的に対象物質を酸化分解することを主眼においているが、第 5 章で示した通り、酸化促進剤として過酸化水素を用いた場合、注入条件によっては臭素酸イオンの生成を抑制できることが明らかとなった。

過酸化水素存在下では過酸化水素自体が還元剤として作用し、臭素酸イオンの一次酸化物質である次亜臭素酸イオンを還元する作用があると考えられている<sup>4)</sup>が、過酸化水素の添加により臭素酸イオンが増加するとの報告もあり<sup>5)</sup>、原水水質や処理目的に応じた適切な操作条件を検討する必要がある。また、近年はオゾンの反応性が低下する低水温期に高い臭気物質が発生する<sup>6)</sup>ことから、水温期に応じたオゾン注入制御指針ならびに過酸化水素注入制御指針の確立が急務となっている。

そこで本章では、既存の浄水場に設置したパイロットスケールの実験装置を用いて、特に臭気物質の分解効率が低下する低水温期について臭気物質の除去性や臭素酸イオン生成に関する主要な因子を明らかにし、水質負荷に応じた最適なオゾンおよび過酸化水素の注入制御指針を得ることを目的とした。

また、臭気物質や臭素酸イオン濃度、水温期の影響等を考慮した上で、水源水質に応じた最適プロセスの選定基準(フローチャート)についても検討を行うこととした。

### 6.2 オゾン/過酸化水素処理における制御因子の検討

#### 6.2.1 実験装置および実験条件

##### (1) 実験装置の仕様

パイロットプラントは霞ヶ浦の北浦を取水源とする浄水場に設置した。霞ヶ浦から取水する原水(以下、霞ヶ浦原水)は年間を通じて原水中の臭化物イオン濃度が高く、また藻類由来の臭気物

質の発生頻度が非常に高い特性を有する<sup>6)</sup>。実験装置のフローを図 6.2-1 に示す。オゾン接触方式は向流式の2段接触とし、後段に滞留槽および活性炭接触塔を配した。接触槽の有効水深は 4m である。

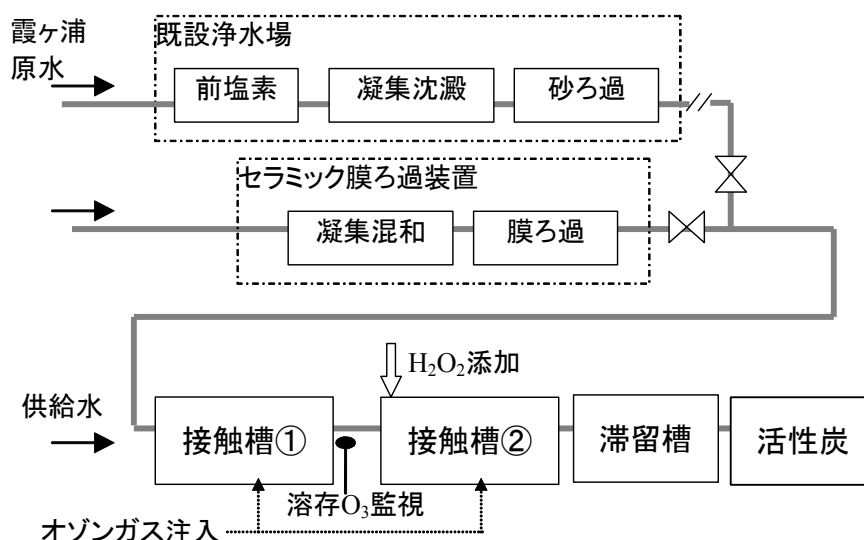


図 6.2-1 パイロット実験装置フロー

## (2) 実験方法および実験条件

供給水には既設浄水場の凝集沈澱砂ろ過水、あるいは内圧式モノスタタイプのセラミック膜(公称孔径 0.1 $\mu$ m、膜面積 25m<sup>2</sup>)のろ過水を用いた<sup>7)</sup>。前述の通り霞ヶ浦原水は定常的に高い濃度の臭化物イオン(0.2~0.3mg/L)を含有しているが、既設の浄水場沈澱池では常に前塩素処理を行っているため、臭化物イオンが次亜臭素酸に酸化され、オゾン接触槽流入水中の臭化物イオン濃度は 0.1mg/L 以下に低下している。

前塩素処理の影響により臭素酸イオンの生成が抑制される報告<sup>8)</sup>もあることから、臭素酸イオン生成リスクを最大限評価するため、セラミック膜ろ過装置では前塩素注入を行わずに凝集混和および膜ろ過を行った。凝集剤にはポリ塩化アルミニウム(PACl)を用い、凝集剤注入率は既設浄水場と同等の 60~75mg/L とした。オゾン発生器は PSA 式酸素発生装置(PSA: Pressure Swing Absorption)を内蔵した富士電機製 FZH-24(最大発生能力 24g-O<sub>3</sub>/h)を用いた。

各接触槽へのオゾンガス量は各接触塔あたり 0.8L/min を基本とし、オゾン注入率はオゾンガス濃度を 21~38g/Nm<sup>3</sup> の範囲で変化させることで設定した。

一般に促進酸化処理を行った場合には接触槽の溶存オゾン濃度が大きく低下するため、従来の溶存オゾンフィードバック制御が困難になると考えられている。また第 5 章で述べたとおり、トリ

ハロメタン前駆物質の低減にはオゾン単独処理の方が効果的であることなどから、促進酸化処理を行う場合は接触槽②から過酸化水素を添加し、オゾン単独-促進酸化の併用処理<sup>9)</sup>を採用した。

オゾンガス濃度は紫外吸収式オゾンガスモニタ、溶存オゾン濃度はインジゴを用いた吸光度法により測定した。臭素酸イオンはイオンクロマトグラフ-ポストカラム吸光度法により、臭気物質(2-MIB およびジェオスミン)はパージ・トラップ・ガスクロマトグラフ質量分析法により測定した。その他の水質項目の分析方法は上水試験方法<sup>10)</sup>に基づいた。

実験条件を表 6.2-1 に示す。Run1 および Run2 では既設浄水場の凝集沈澱砂ろ過水を供給水とし、高水温期(26.0℃)、低水温期(6.2℃)における過酸化水素添加比率の影響を検証した。処理水量は 43m<sup>3</sup>/日(30L/min)、滞留時間は一塔あたり 4.2 分、全滞留時間は 12.6 分とした。

Run1 および Run2 ではオゾン注入率一定の条件下で過酸化水素添加比率を 0～5(mol/mol)の範囲で変化させ、オゾン単独処理と促進酸化処理の比較を行った。Run1 ではオゾン処理の効果を明確に把握するため、暫定的に各接触槽へのオゾン注入率を 1mg/L とした。Run2 におけるオゾン注入率は予備実験の結果に基づき接触槽①出口の溶存オゾン濃度が 0.5mg/L を示す値を基準とした。

Run3、Run4 では前塩素処理を行っていないセラミック膜ろ過水を供給水とし、処理水量は 40m<sup>3</sup>/日(28L/min)、オゾン接触槽の滞留時間は一塔あたり 4.5 分、全滞留時間は 13.5 分とした。

Run3 ではより高い臭気物質負荷への適応性を検証するため、供給水中に含まれている臭気物質に加えてオゾン接触槽入口から 2-MIB 標準物質(和光純薬 132-07071)を純水に希釈し添加した。添加量はこれまで霞ヶ浦原水で観測された最大値を考慮し 1000～2000ng/L となるよう設定した。過酸化水素添加比率は Run2 の結果より 5(mol/mol)を設定し、オゾン注入率は Run2 と同様に接触槽①出口の溶存オゾン濃度が 0.5mg/L を示す値を基準とした。

高濃度の臭気物質への対応から Run3-2 では Run3-1 の 1.5 倍の値を、Run3-3 では促進酸化処理効果高をより高める目的で接触槽②のみ 3 倍のオゾン注入率を設定した。そのため Run3-3 のみ接触槽②のオゾンガス流量を 0.8L/min から 1.6L/min に変更した。

Run4 では Run3 の結果を受け、低水温期における過酸化水素添加比率の影響および適切な添加比率を検証するため、Run3-2 と同等のオゾン注入率条件下でより高い範囲(5～10 mol/mol)の過酸化水素添加比率を設定した。

表 6.2-1 実験条件および実験時の水温

供給水	実験No (水温)	オゾン注入率 (mg/L)		H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加比率 (mol/mol)	
		接触槽①	接触槽②	接触槽②	
前塩素- 凝集沈澱 砂ろ過水	Run1 (26.0°C)	-1	1.0	1.0	0
		-2	1.0	1.0	0.5
		-3	1.0	1.0	1
		-4	1.0	1.0	2.5
		-5	1.0	1.0	5
	Run2 (6.2°C)	-1	0.58	0.58	0
		-2	0.58	0.58	1
		-3	0.58	0.58	2
		-4	0.58	0.58	5
		セラミック 膜ろ過水	Run3 (8.5°C)	-1	0.64
	-2	0.93	0.93	5	
	-3	0.93	1.86	5	
	Run4 (8.0°C)	-1	0.92	0.92	5
	-2	0.92	0.92	7.5	
	-3	0.92	0.92	10	

## 6. 2. 2 実験結果と考察

### (1) 凝集沈澱砂ろ過水の処理特性

#### a) 高水温期の処理特性 (Run1)

実験時の供給水の TOC は 2.8mg/L であった。この時期霞ヶ浦には高濃度のジェオスミンが発生しており、供給水中の濃度は 340～420ng/L であった。臭化物イオンは霞ヶ浦原水では 0.2mg/L 検出されたが、前述の通り前塩素処理の影響により、供給水中の臭化物イオン濃度は 0.05mg/L 以下であった。

処理工程毎のジェオスミン濃度の変化および臭素酸イオン濃度を図 6.2-2 に示す。

接触槽②の過酸化水素添加比率に応じて臭気物質除去性は向上し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>=1.0 以上で滞留槽出口のジェオスミン濃度は 6～7ng/L まで低下した。ジェオスミンとオゾンおよびヒドロキシルラジカルとの反応速度定数はそれぞれ 0.1 M<sup>-1</sup>・s<sup>-1</sup>、7.8×10<sup>9</sup> M<sup>-1</sup>・s<sup>-1</sup> であること<sup>11)</sup>からも臭気物質の分解はヒドロキシルラジカルとの反応が主体的であり、過酸化水素添加によりヒドロキシルラジカルの生成が促進されていることが伺える。

過酸化水素を用いた促進酸化処理では、過酸化水素自体もヒドロキシルラジカルと反応し、ラジカルスキャベンジャーとして作用するため、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンを対象とした

検討 12)では、最適な過酸化水素添加比率が存在することなどが報告されているが、本実験の範囲では過酸化水素添加比率が高い場合でも臭気物質の分解効率に影響しなかった。この違いは対象としている臭気物質の濃度がオゾンや他の共存物質に比べて低濃度であることが影響していると考えられるが、より多くの過酸化水素を注入する場合には、その阻害影響を確認しておく必要があると考えられる。

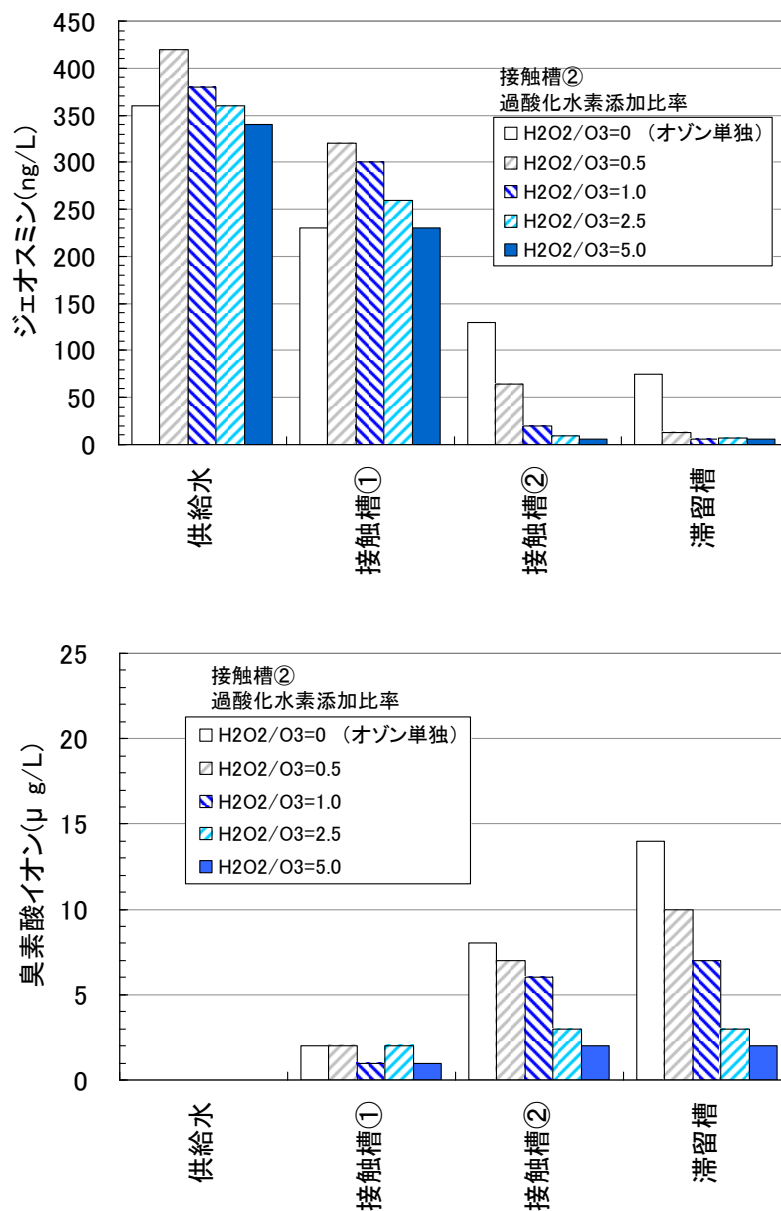


図 6.2-2 高水温期における過酸化水素注入比率の影響  
(前塩素-凝集沈澱ろ過水)

一方臭素酸イオンはいずれの条件でも接触槽①で  $1\sim 2\ \mu\text{g/L}$  生成し  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3=0$ 、すなわちオゾン単独処理の場合は滞留槽出口で  $14\ \mu\text{g/L}$  と、水質基準値である  $10\ \mu\text{g/L}$  を超過する値を示した。過酸化水素を添加した場合は添加比率を高めることで臭素酸イオンの生成は抑制され、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3=2.5$  以上では接触槽②および滞留槽にかけて臭素酸イオン濃度は変化しなかった。一般にオゾンを用いた浄水処理施設では後段に活性炭を設けることが義務付けられている<sup>13)</sup>。臭気物質は活性炭でもある程度の除去が期待できるが、長期的な負荷を勘案するとオゾン処理工程で極力低減しておくことが望ましいと言える。また臭素酸イオンは活性炭では除去されないため、オゾン処理工程での生成抑制が必要である。本実験結果より適正な過酸化水素添加比率を設定することで、促進酸化処理では臭気物質の分解率向上と、臭素酸イオン生成抑制の両立が十分に可能であることが確認された。

#### b) 低水温期の処理特性 (Run2)

供給水の TOC は  $2.1\text{mg/L}$  であり、臭気物質として 2-MIB が  $120\sim 140\text{ng/L}$  含まれていた。このように霞ヶ浦原水は季節あるいは年度によって発生する臭気物質の種類が異なることが特徴的である。

2-MIB および臭素酸イオン濃度の変化を図 6.2-3 に示す。オゾン単独処理の場合、滞留槽出口における 2-MIB 濃度は  $99\text{ng/L}$  (対供給水除去率 17.5%) であったのに対し、促進酸化処理では  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3=1.0$  の場合で  $63\text{ng/L}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3=2.0$ 、 $5.0$  でそれぞれ  $36\text{ng/L}$ 、 $19\text{ng/L}$  と添加比率に応じて除去性は増加した。

2-MIB とオゾンおよびヒドロキシルラジカルとの反応速度定数はそれぞれ  $0.35\ \text{M}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ 、 $5.09 \times 10^9\ \text{M}^{-1}\ \text{s}^{-1}$  であり<sup>11)</sup> ジェオスミンと同じオーダーを有しているものの、図 6.2-2 に示した夏期の実験結果に比べて分解効率が低下しているのは水温の影響と考えられる。また冬期の方が過酸化水素添加比率の影響は大きく、高い臭気物質分解率を維持するためには、水温に応じた過酸化水素添加比率の変更が必要である事が示唆された。臭素酸イオンについては水温が低かったため生成は抑制され<sup>14)</sup>、接触槽①では定量下限値 ( $1\ \mu\text{g/L}$ ) 以下であったが、接触槽②および滞留槽では  $2\sim 4\ \mu\text{g/L}$  検出された。

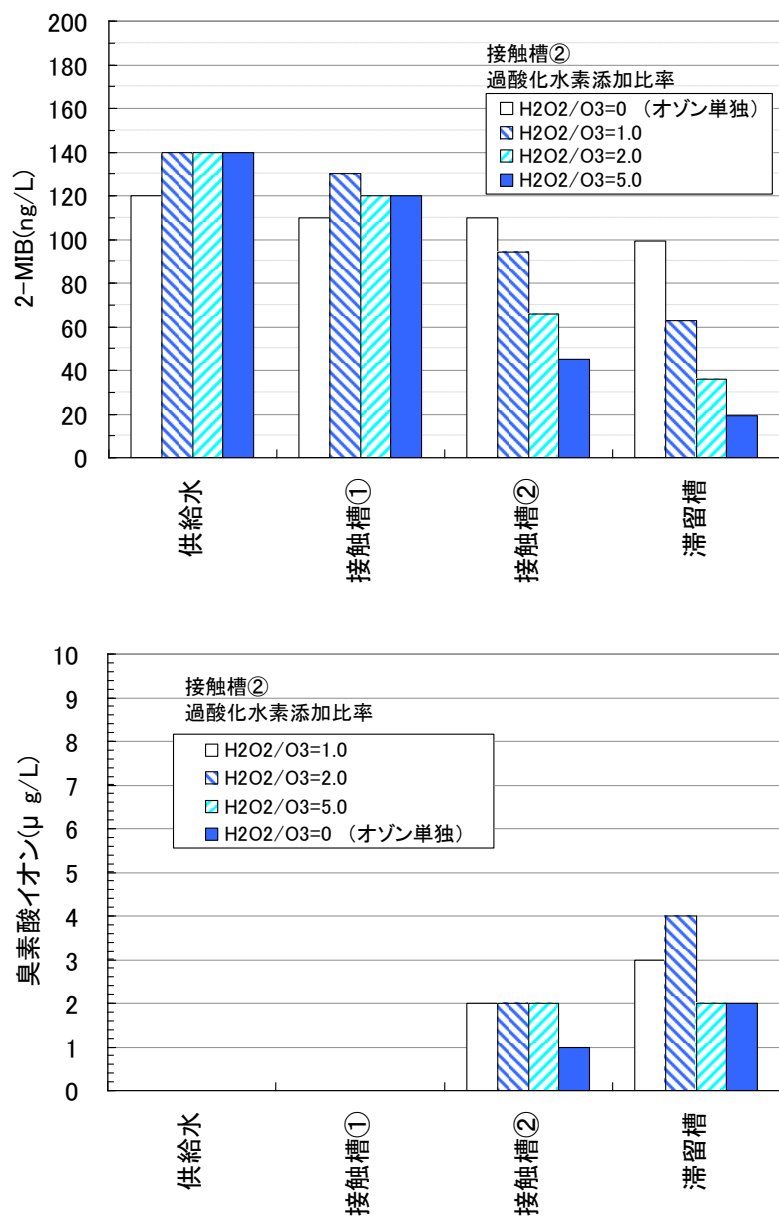


図 6.2-3 低水温期における過酸化水素注入比率の影響  
(前塩素-凝集沈澱ろ過水)

(2) セラミック膜ろ過水の処理特性

a) オゾン注入率の影響 (Run3)

供給水の TOC は 1.9mg/L であり、同時期の凝集沈澱砂ろ過水と同等であったが、前塩素処理を行っていないため臭化物イオン濃度は 0.3mg/L の値を示した。前述の通り本実験では供給水に 2-MIB を添加しており、添加後の濃度は 1800ng/L であった。各接触槽へのオゾン注入率を変化させた場合の 2-MIB および臭素酸イオン濃度を図 6.2-4 に示す。

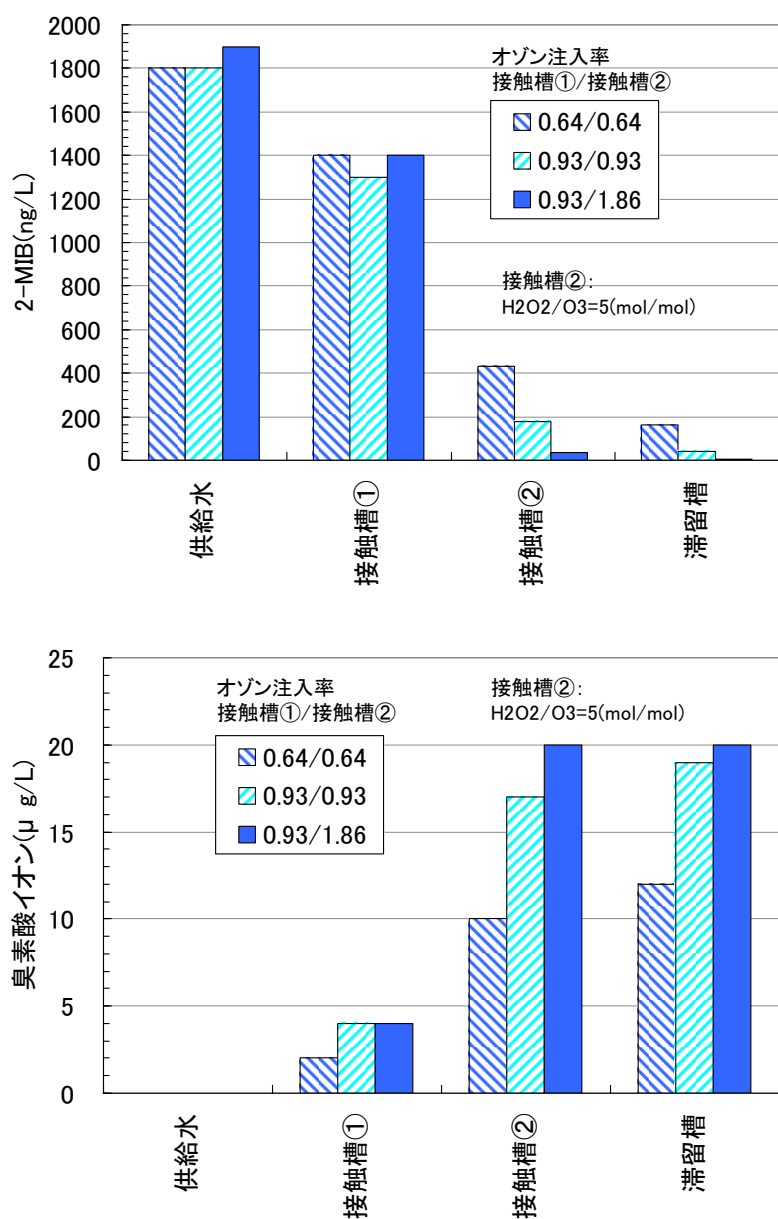


図 6.2-4 低水温期におけるオゾン注入率の影響  
(セラミック膜ろ過水 2-MIB 添加)

オゾン単独処理をおこなっている接触槽①出口の 2-MIB 濃度は 1300~1400ng/L を示し、オゾン注入率を高めた場合 (Run3-2、Run3-3) でも除去率は増加しなかった。それに対し過酸化水素を添加している接触槽②以降はオゾン注入率の増加に従って 2-MIB の分解が進行し、滞留槽出口の 2-MIB 濃度は Run3-2、Run3-3 でそれぞれ 39ng/L、7ng/L まで低下した。臭素酸イオンの生成はオゾン注入率に応じて進行し、オゾン注入率が最も低い条件 (Run3-1) でも滞留槽出口の臭素酸イオン濃度は 12 μg/L と、規制値を超過する結果となった。供給水中の臭化



物イオン濃度の上昇が臭素酸イオンの生成に影響したと考えられる<sup>15)</sup>。また前述の Run2(図 6.2-3)でも接触槽②で臭素酸イオンが検出されたことから、高水温期には臭素酸イオンの生成を抑制した過酸化水素注入比率( $H_2O_2/O_3=5$ )であっても、低水温期には臭素酸イオンの生成が進行することが明らかとなった。

b) 過酸化水素添加比率の検討(Run4)

供給水の TOC は 2.0mg/L、臭化物イオン濃度は 0.36mg/L であり Run3 と同等の値であった。本実験では臭気物質の添加は行っておらず、供給水中には原水由来の 2-MIB が 230ng/L 含まれていた。一定のオゾン注入率条件における過酸化水素添加比率の影響を図 6.2-5 に示す。

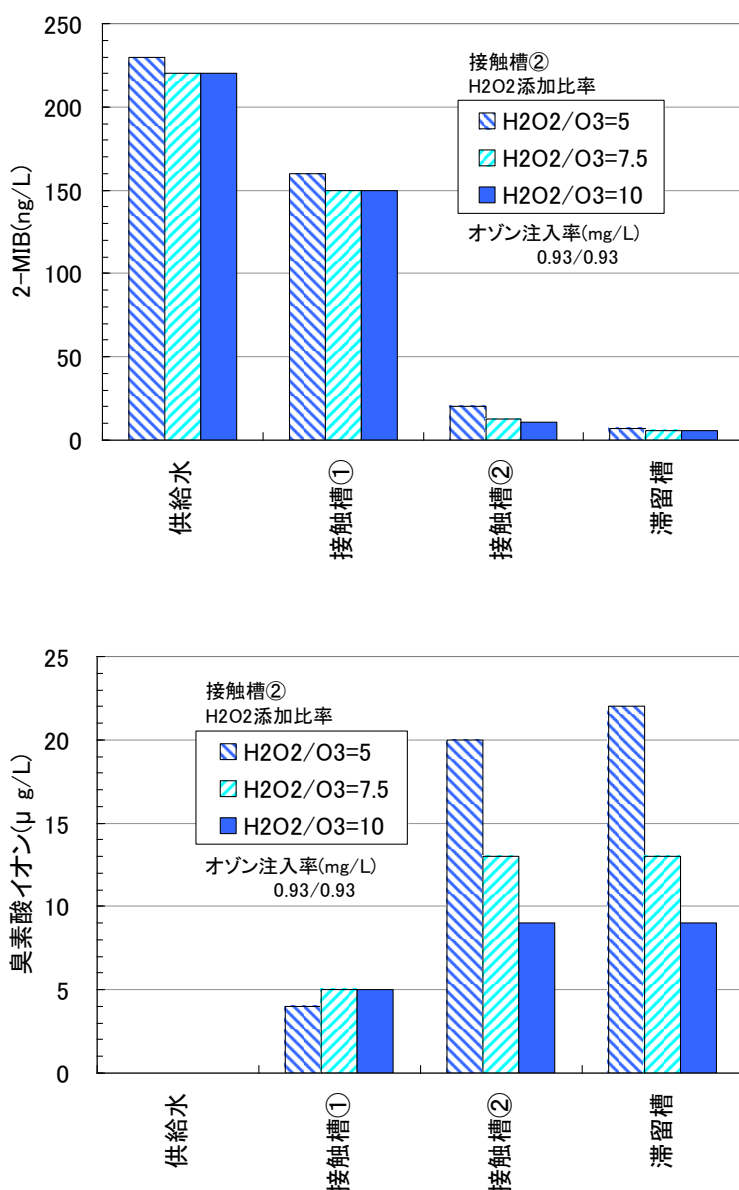


図 6.2-5 低水温期における過酸化水素注入比率の影響(セラミック膜ろ過水)

2-MIB の除去性に対して過酸化水素添加比率の影響は小さく、滞留槽出口における 2-MIB 濃度は 6~7ng/L(除去率 97.0~97.3%)の値を示した。臭素酸イオン濃度は過酸化水素添加比率の増加に伴い減少し、 $H_2O_2/O_3=10$  では滞留槽出口の臭素酸イオン濃度は  $7\mu\text{g/L}$  と水質基準値以下の値となった。このことより、過酸化水素添加比率を高めることで、臭素酸イオンの生成が抑制可能であることが確認されたが、高水温期よりも高い添加比率が必要であることが示された。

### (3) オゾンおよび過酸化水素注入制御因子の検討

#### a) 臭素酸イオン生成因子の検討

オゾンによる臭素酸イオン生成反応は、第 1 章で述べたとおり分子状オゾンによる直接反応、およびヒドロキシルラジカルによる間接反応が逐次的に進行し、次亜臭素酸イオン( $OBr^-$ )や亜臭素酸イオン( $BrO_2^-$ )といった中間生成物を經由して進行することが報告されている(図 6.2-6)<sup>15)</sup>。

通常のおゾン処理では、主に直接反応により臭化物イオンの酸化が進行するが<sup>16)</sup>、促進酸化処理を行った場合にはヒドロキシルラジカル濃度の増加に応じて間接反応の寄与が大きくなり、臭化物ラジカル( $Br\cdot$ )や次亜臭素酸ラジカル( $BrO\cdot$ )の生成量は増加すると予測される。しかし最終的に亜臭素酸イオン( $BrO_2^-$ )から臭素酸イオンへの酸化には分子状オゾンによる酸化が関与している。

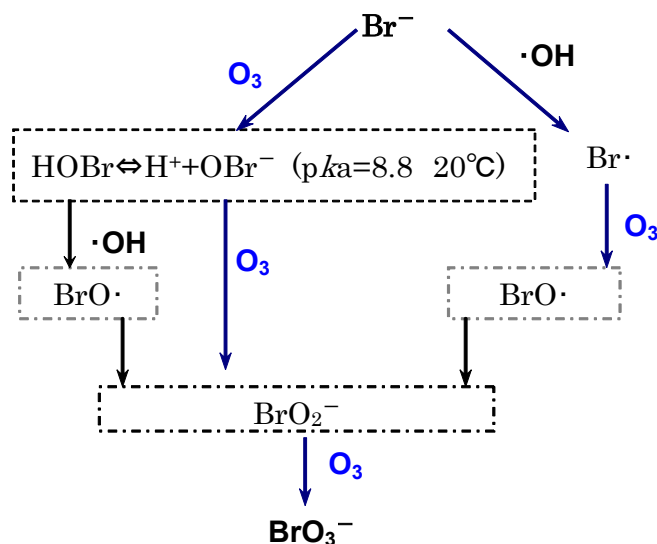


図 6.2-6 臭素酸イオンの生成経路<sup>15)</sup>

そこで本項では前項(2)で示した Run3 および Run4 の実験結果について、各接触槽および滞留槽の溶存オゾン濃度およびヒドロキシルラジカル生成量に着目し、臭素酸イオン生成量との関連性を解析することとした。溶存オゾン濃度は各接触槽、滞留槽の出口より採水し前述の方法で分析した。

ここで臭素酸イオンは臭化物イオンの最終生成物であること、および臭化物イオンと分子状オゾンの反応速度( $160 \pm 20 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )に比べて亜臭素酸イオンとオゾンの反応速度は  $10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  以上と大きいことから<sup>17)</sup>、便宜上各接触槽内での臭素酸イオン生成反応は独立しているとみなし、各接触槽毎の臭素酸イオン生成量、すなわち接触槽出口濃度から流入濃度を差し引いた値を用いて整理した。

ヒドロキシルラジカルの生成量は水温やオゾン注入率および過酸化水素注入率によって異なると考えられる。測定方法としては DMPO (5, 5-Dimethyl-1-pyrroline N-oxide) などのトラップ剤を用いた定量方法<sup>18)</sup>があるが、ここでは反応槽内で分解消費されたオゾンの量、すなわちオゾン消費量( $O_{cs}$ )を把握することで、ヒドロキシルラジカルの発生量を間接的に推定することとした。

$$O_{cs} = (DOZ \times R_{ABS}) + DO_{3IN} - DO_{3OUT}$$

$O_{cs}$ : オゾン消費量 (mg/L)  
 $DOZ$ : オゾン注入率 (mg/L)  
 $R_{ABS}$ : オゾン吸収効率 (%)  
 $DO_{3IN}$ ,  $DO_{3OUT}$ :  
流入水、流出水の溶存オゾン濃度 (mg/L)

オゾン接触槽①では供給水中の有機物とオゾンの反応に伴うオゾン消費が進行するが、今回の実験では水温が低かったこともあり、接触槽①におけるオゾン消費量は少なく、最大で  $0.15 \text{ mg/L}$  であった。

図 6.2-7 には溶存オゾン濃度(a)およびオゾン消費量(b)と臭素酸イオン生成量の関係を示す。接触槽①、②ともに溶存オゾン濃度の増加に応じて臭素酸イオン生成量は増加するが、過酸化水素を添加している接触槽②では接触槽①の約4倍の値を示した。過酸化水素を添加することでヒドロキシルラジカルの生成が促進され、図 6.2-6 の間接反応経由の生成量が増大したためと判断できるが、過酸化水素の有無にかかわらず、溶存オゾン濃度が存在しない場合は臭素酸イオンの生成が進まないことを示している。従って任意のオゾン注入率を設定した場合でも、槽内の残留オゾン濃度をモニタリングし、一定値(例えば  $0.1 \text{ mg/L}$ )を越えないように過酸化水素を注入することで臭素酸イオン生成抑制が可能である事を意味している。

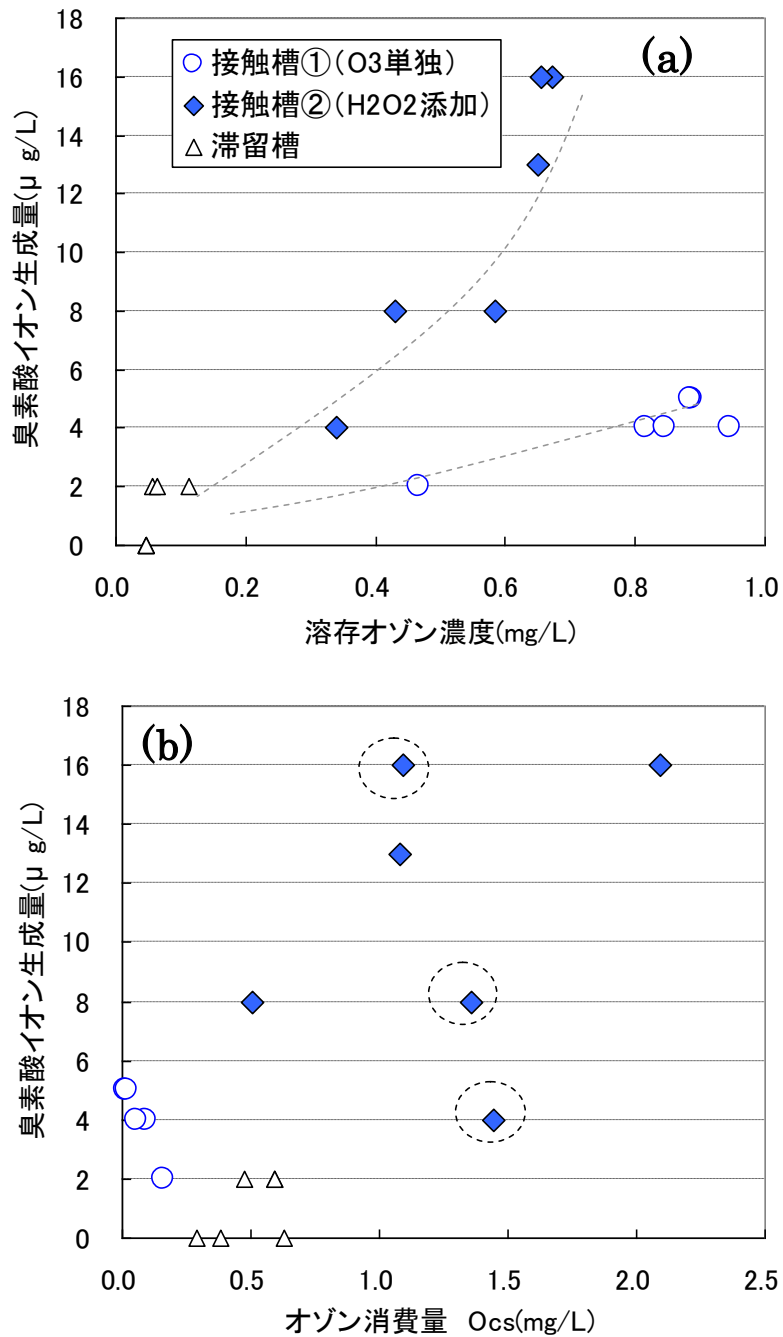


図 6.2-7 臭素酸イオン生成因子の検討

水温が高い場合は過酸化水素の添加により速やかに、かつ少ない添加量で溶存オゾンが分解するが、低水温時にはオゾンの自己分解速度が低下する<sup>19)</sup>とともに過酸化水素との反応性も低下するため、オゾンの分解に必要な過酸化水素注入率や反応時間も変化する。このことが夏期と冬期で最適な過酸化水素注入比率の値が異なることの一因であると考えられる。

一方オゾン消費量と臭素酸イオン生成量の関係を見ると特にオゾン消費量 1.5mg/L 付近(図中破線部)の相関性が低いことから、オゾン消費量は臭素酸イオン生成量の指標としての確ではないと言える。ちなみにこの3点は Run4 の結果であり、同じオゾン注入率で過酸化水素添加比率を大きく変化させた場合の実験結果である。

#### b) 臭気物質分解速度に対する影響因子の検討

臭気物質は溶存オゾン濃度に比べて極低濃度であるため、オゾンと臭気物質の反応は見かけ上一次反応として扱うことが可能である<sup>19)</sup>。臭気物質濃度を  $C$ 、初期濃度を  $C_0$  とすると以下の式が得られる。

$$C = C_0 e^{-k't}$$

$C$ : 臭気物質濃度 (ng/L)

$C_0$ : 臭気物質初期(流入)濃度 (ng/L)

$k'$ : 臭気物質分解速度 (/min)

$t$ : 滞留時間 (min)

図 6.2-8 (a)には溶存オゾン濃度と臭気物質分解速度の関係を示す。オゾン単独処理では溶存オゾンを高めても臭気物質分解速度は増加しないが、過酸化水素を添加することで分解速度は 2~8 倍に増加した。ただし増加量のばらつきは大きく、溶存オゾン濃度との相関性も低いことから臭気物質分解に対して溶存オゾン濃度は主要な因子ではないと考えられた。

図 6.2-8 (b)にはオゾン消費量と臭気物質分解速度の関係を示した。臭気物質分解速度はオゾン消費量の増大に比例して増加しており、その傾きはほぼ一定であることがわかる。全てのプロットが一直線上並ぶことから、過酸化水素の添加の有無、あるいはオゾン注入の有無などにかかわらず、臭気物質の分解速度はオゾン消費量で説明できる結果となった。

接触槽②および滞留槽におけるオゾンの消費およびヒドロキシルラジカルの生成は、主に過酸化水素との反応によるものであるが、接触槽①の場合は供給水に由来する有機物との反応によるものである。処理工程に応じて共存物質の特性や水質も変化していると推察されるが、今回の実験では接触槽①でのオゾン消費量が小さかったこともあり、ヒドロキシルラジカルの生成経路の違いによる差異が顕著ではなかったと考えられる。

これまで示してきた通り過酸化水素添加比率が高い場合でも臭気物質の分解性は阻害されていないことから、過酸化水素によるラジカルの消費が処理性に影響を与えていないと言える。また、オゾン単独処理では低水温期に臭気物質の分解効率が大きく低下したが、これは自己分解速度の低下により水中に溶解したオゾンの消費が進まなかった為であると解釈できる。一方、過酸化水素を添加した場合は低水温期であっても添加量に応じてオゾンの分解が進行するため、高い臭気物質除去率を確保できたといえる。

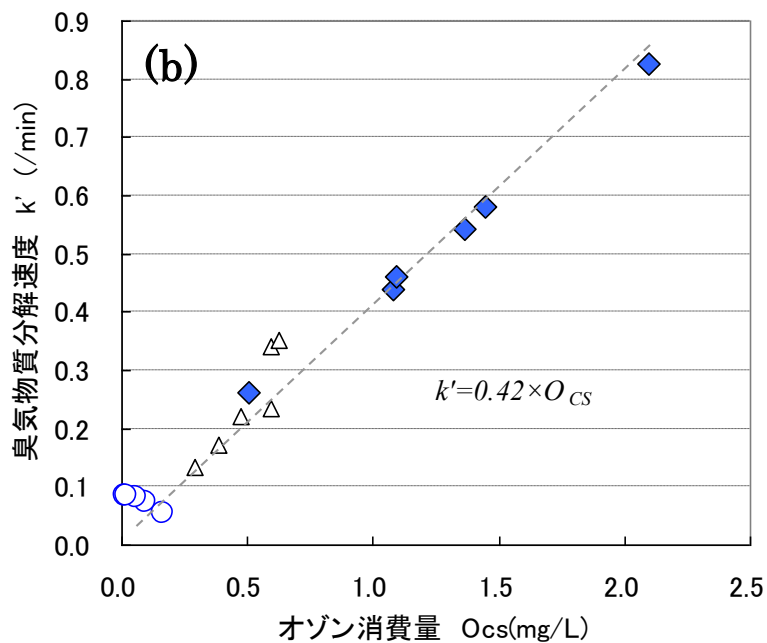
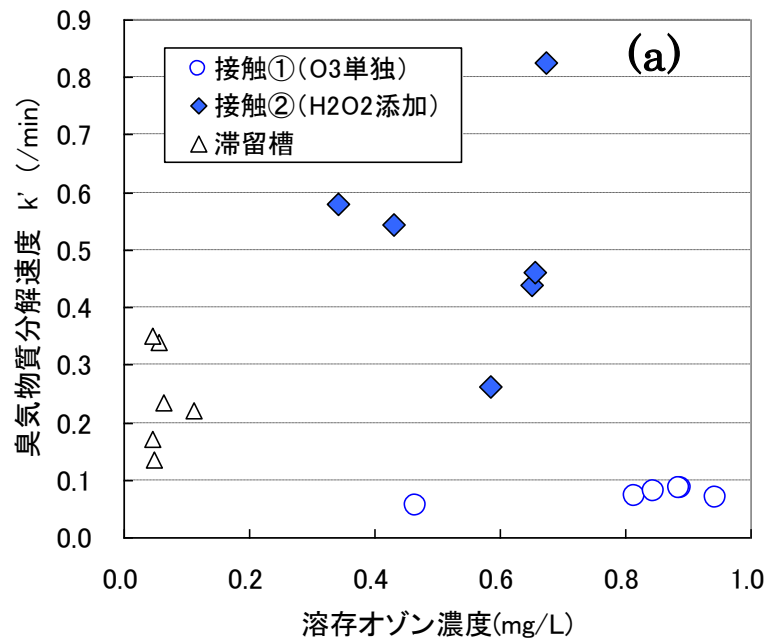


図 6.2-8 臭気物質分解速度の影響因子

このようにオゾンの消費量と臭気物質反応速度が比例すること、ならびに臭素酸イオン生成制御のためには残留オゾン濃度の監視が有効であることから、特にオゾンの自己分解速度が低下する低水温期は、臭気物質の負荷に応じたオゾン注入率を設定すると同時に、溶存オゾン濃度をモニタリングしつつ供給したオゾンを十分に分解するだけの過酸化水素注入率を設定することで、最も効果的なオゾンおよび過酸化水素の注入制御が可能になる。

## 6.3 原水水質に応じた浄水処理フローの選定

### 6.3.1 はじめに

本節ではこれまでに述べた知見に基づき、対象とする原水水質、すなわち除去対象である臭気物質の流入濃度と、臭素酸イオン生成リスクの指標である臭化物イオン濃度により、適切な処理プロセス選定の基準について検討を行った。また、高水温期や高 pH 時などに臭素酸生成リスクが高まる場合についても検討した。なお、オゾンによるトリハロメタン生成能の低減や色度の低減反応は、オゾン注入直後の反応消費に応じて速やかに進行するため、低い注入率域においても十分効果が期待できる。従って今回の除去対象からは除外した。

### 6.3.2 原水水質の分類

#### (1)臭気物質濃度

原水に含まれる臭気物質濃度と浄水プロセスの関係について、財団法人水道技術研究センターが実施した「安全でおいしい水を目指した高度な浄水処理技術の確立に関する研究(e-Water II)」<sup>20)</sup>では、浄水場や実証実験のデータを基に各種の浄水システムや個々の処理プロセスの機能を評価し、これらの基礎情報をもとに原水水質と目標とする浄水水質に応じた浄水システムを提案している。

目標浄水水質に関しては浄水場で適切に運転管理が行われている場合に達成可能な値をレベル1、トップレベルの水安心度、水満足度の確保を目指していくうえでの目標値をレベル2とする2段階の設定を行っている。原水のレベル分けにおいては浄水場の原水・浄水のフローデータと単位プロセスデータの解析から、水道水質基準値および前述の目標レベル毎に達成可能な浄水プロセス群を選定し、その時の原水濃度の最大値あるいは99～90%の値を基準としている。

臭気物質を対象とした場合の処理プロセス群(粉末炭、粒状炭、オゾン+粒状炭の3種)と原水レベルの区分を表6.3-1に示す。原水臭気物質濃度が5～25ng/Lの場合、粉末炭プロセスでは水質基準値の達成率は97%であるが、レベル1、レベル2の浄水レベルを目標とする場合は粒状炭、あるいはオゾン+粒状炭プロセスとすることで、より高い達成率が得られるということがわかる。また、原水中の臭気物質濃度が5～25ng/Lの場合においてレベル1以上の浄水水質を求める場合、あるいは臭気物質濃度が25～750ng/Lの場合にオゾン+粒状炭のプロセスが選定されていることがわかる。

オゾン処理の場合、高水温期であればオゾン単独処理でも一定の臭気物質分解効果が期待できるが、臭素酸イオン生成リスクが高い原水の場合は、オゾン注入率に制限が生じるのはこれまで述べてきた通りである。それに対して過酸化水素を用いた促進酸化処理の場合は、オゾン注入率を増加させることで、臭素酸生成を抑制しながら完全に臭気物質を分解することも可能である。

以上のことから、オゾンあるいは促進酸化処理の適用を判断する場合は、原水中の臭気物質濃度範囲よりも次節で述べる臭素生成量の予測値が分類の基準になるといえる。

表 6.3-1 臭気物質除去プロセス群選定表<sup>20)</sup>

浄水レベル 原水レベル	水質基準 10 ng/L 以下	レベル 1 3 ng/L 以下	レベル 2 1 ng/L 未満
低 5 ng/L 以下	不要	粉末炭(98%)	粉末炭(85%)
中 5 超～25 ng/L 以下	粉末炭(97%)	粉末炭(65%) 粒状炭(79%) オゾン+粒状炭(100%)	粒状炭(10%) オゾン+粒状炭(88%)
高 25 超～750 ng/L 以下	粉末炭(86%) 粒状炭(100%) オゾン+粒状炭(96%)	粒状炭(80%) オゾン+粒状炭 (88%)	粒状炭(40%) オゾン+粒状炭(88%)

( ) はそのプロセス群による達成率

## (2)原水中臭化物イオン濃度と臭素酸生成量

日本水道協会と日本オゾン協会が行った調査<sup>21)</sup>において、溶存オゾンフィードバック制御(滞留槽出口:0.1mg/L)による周年評価から得られた処理水水温と臭化物イオン転換率(下式)との関係を図 6.3-1 に示す。この図より、臭素酸イオンへの変換率は水温が 20℃以下では約 2%、それ以上では温度と共に直線的に増加し、水温 30℃では約 20%と推定される。

臭化物イオンの転換率(%)

$$= \text{オゾン処理水の臭素酸イオン濃度 (mol)} \div \text{流入水中臭化物イオン濃度 (mol)}$$

一方、表 6.3-2 は平成 17 年夏期に実施した、臭化物イオン添加実験時の結果である。高水温期(24.5～26.3℃)において、最大 625ng/L の臭化物イオンを添加し、また、溶存オゾン制御値を最大で 0.2mg/L(滞留槽出口)まで高めた場合の、臭化物イオン転換率を示している。臭化物イオン濃度の増加により臭素酸イオン濃度は増加するが、転換率としては概ね 2%以下であり、特に臭化物イオン濃度が高いほど転換率は低下する傾向が見られる。

通常の処理条件における臭化物イオンの転換率としては 2%程度を想定していればよく、高水温期の場合でも最大 20%程度想定すればよいと言える。以上のことから、臭素酸イオン生成リスクに対応した臭化物イオンの区分を表 6.3-3 の通り設定した。



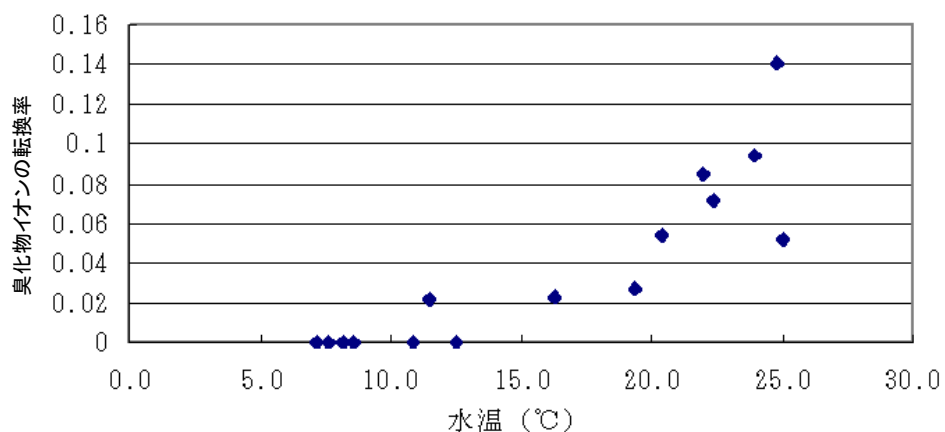


図 6.3-1 溶存オゾン制御運転時の臭化物イオン転換率  
(溶存オゾン制御値 滞留槽出口 0.2mg/L)

表 6.3-2 臭化物イオン添加実験時の臭化物イオン転換率

	オゾン濃度(mg/L)		沈殿水Br ( $\mu$ g/L)	滞留槽BrO <sub>3</sub> ( $\mu$ g/L)	Br <sup>-</sup> 転換率
	接触槽2	滞留槽			
H17.8.8	0.09	0.01	7	ND	ND
水温	0.05	0.00	71	1.3	1.1%
26.3°C	0.08	0.00	140	2.5	1.1%
pH	0.14	0.07	267	4.1	1.0%
7.4	0.13	0.03	625	4.8	0.5%
H18.8.9	0.21	0.04	4	ND	ND
水温	0.22	0.05	53	1.2	1.4%
25.5°C	0.21	0.07	96	1.9	1.2%
pH	0.24	0.06	197	2.5	0.8%
7.0	0.25	0.05	546	2.5	0.3%
H18.8.11	0.38	0.23	7	1.5	13.5%
水温	0.37	0.22	60	7.2	7.5%
24.5°C	0.38	0.21	118	7.6	4.0%
pH	0.35	0.16	226	6.2	1.7%
7.2	0.37	0.13	484	4.6	0.6%

表 6.3-3 原水中臭化物イオン濃度の分類とオゾン処理要件

原水臭化物イオン濃度(mg/L)	予測される臭化物イオン転換率と臭素酸イオン濃度	オゾン注入制御方法
< 0.03	高水温期=最大転換率20%の条件でも、臭素酸イオン濃度は基準値を超過しない	オゾン単独処理でもオゾン注入率を十分に高めることが可能
0.03-0.3	通常の運転(水温20℃、転換率2%)では基準値以下	溶存オゾンFB制御の適用など臭素酸イオン生成制御が必要
	高水温、高pHなどの条件(転換率2%以上)で基準値超過の可能性がある場合	目標とする除去率を得るためには、AOPの適用を検討
> 0.3	通常運転(水温20℃、転換率2%)であっても基準値超過の恐れあり	AOPの適用が必要

### 6. 3. 3 最適処理プロセスの提案

前項で示した各区分に基づき、原水水質に応じた浄水処理フローの選定方法について表 6.3-4 に示す。表中で AOP と表記しているのは「オゾン・過酸化水素」処理を意味する。以下、各分類について補足する。

#### Case1: 臭気物質濃度 5ng/L 以下

前節表 6.3-1 に従い、原水中の臭気物質濃度が低い場合は、高度浄水処理プロセス導入の必要はなく、通常処理(凝集沈澱-ろ過)で対応が可能である。

#### Case2: 臭気物質濃度 25ng/L 以下

粉末炭プロセスのみでも水質基準値を達成することは十分可能であるが、より高い浄水処理レベルを目標とする場合は粒状炭、あるいはオゾン+粒状炭プロセスが適用される。オゾン処理を適用する場合は Case3 の区分に準ずる。

#### Case3: 臭気物質濃度 25ng/L 以上

安定した処理水質を担保するため、オゾンと活性炭(粒状炭)プロセスが基本となる。オゾン処理の適用にあたり原水中臭化物イオン濃度、あるいは水温等の条件によってオゾン注入操作の検討および促進酸化処理適用判断を行う必要がある。

原水中臭化物イオン濃度が 0.03mg/L を超過しない場合(Case3-1)は、オゾン処理による臭素酸への転換率を 20%見込んだとしても、臭素酸イオン濃度が規制値(10ng/L)を超過する懸念はないといえる。従ってオゾン処理工程にて十分な臭気物質分解が可能となり、活性炭への負荷も

小さくて済む。

臭化物イオン濃度が 0.03mg/L から 0.3mg/L の範囲にある場合(Case3-2、3-3)は、オゾンの過剰注入による臭素酸イオン生成を抑制するため、溶存オゾンフィードバック制御等の適用が必要である。臭素酸イオンへの転換率を 2%(通常水質時)とした場合に、許容される流入臭化物イオン濃度は 0.3mg/L となる。臭素酸イオンの生成を抑制しつつ、必要とされる臭気物質除去率を維持できればオゾン単独処理で十分であるが、高 pH、高水温などの条件下で 10 μg/L 以上の臭素酸イオン生成が懸念される場合は臭素酸イオン制御を目的とした促進酸化処理の適用を検討する必要がある。

臭化物イオン濃度が 0.3mg/L 超過する場合(Case3-4)は、酸化力の確保と同時に臭素酸イオンの生成抑制が求められることから積極的に促進酸化処理を適用する必要があるといえる。

表 6.3-4 水質に応じた浄水処理手法の選定

Case	臭気物質濃度 (ng/L)	Br <sup>-</sup> 濃度 (mg/L)	処理フロー	備考
1	5以下	—	通常処理 (凝集沈澱-ろ過)	通常処理で対応可能
2	5~25	—	活性炭処理	オゾン併用する場合は Case3に従う
3-1	25以上	0.03以下	オゾン-活性炭	オゾン注入率を高めることで十分な臭気除去可能
3-2		0.03~0.3	オゾン-活性炭	臭素酸イオン制御のためオゾン注入管理が必要
3-3			AOP-活性炭	高水温、高pHなどで臭素酸イオン生成が顕著な場合はAOPを適用
3-4		0.3以上	AOP-活性炭	臭素酸イオン制御手法としてAOPの適用が必須

※ここでAOPとは オゾン+過酸化水素処理を意味する

## 6.4 本章のまとめ

高濃度の臭化物イオンを含有し、かつ藻類由来の臭気物質の発生が顕著な霞ヶ浦原水を対象に、オゾンと過酸化水素を併用した促進酸化プロセスの評価ならびに制御因子の検討を行った。オゾンと過酸化水素を用いた促進酸化処理は、霞ヶ浦原水のように臭素酸イオン生成リスクが高い原水に対して効果的な手法であることが確認された。

臭素酸イオン生成に関して最も影響の大きな因子は溶存オゾン濃度であり、低水温期に過酸化水素が共存する場合でも同様であった。臭気物質の分解速度はオゾン注入率や過酸化水素の有無にかかわらず、オゾン消費量に比例することが明らかとなった。特にオゾンの自己分解速度が低下する低水温期は、臭気物質の負荷に応じたオゾン注入率を与えると同時に、供給したオゾンを十分に分解するだけの過酸化水素の注入率を設定することが有効であることが明らかとなった。

また、オゾン処理における主要な除去対象物質である臭気物質流入濃度と、臭素酸イオンの生成リスクに基づいた処理フロー選定手法を示した。オゾン処理を併用する場合は臭化物イオン濃度範囲および転換率に基づいて促進酸化処理の適用を検討する必要があることを示した。

## 第6章の参考文献

- 1) 孝石健、高田裕志、坪上雄一、中西正治:オゾン注入制御による臭素酸イオン生成の抑制、水道協会雑誌、Vol.75、No.12、pp.12-22、2006.
- 2) 日本水道協会:厚生省監修・水道施設設計指針と解説、1990.
- 3) 石崎孝幸、佐藤拓児、江原 孝、秋山廣毅:霞ヶ浦西浦における最適な浄水処理方法の検討、第55回全国水道研究発表会講演集、p.244-245、2004.
- 4) Von Gunten U、Bruchet A、Costentin E : Bromate formation in advanced oxidation process、Journal of American Water works association、Vol.88、No.6、pp.53-65、1996.
- 5) Croue J P、Koudjonou B K、Legube B:Parameters Affecting the Formation of Bromide Ion During Ozonation、OZONE SCIENCE & ENGINEERING、Vol.18、pp.1-18、1996.
- 6) 伊藤睦雄、沼尻 伸、高田浩幸:霞ヶ浦を水源とする浄水場における浄水処理手法の改善、第61回全国水道研究発表会講演集、p.198-199、2010.
- 7) 村田直樹、加藤康弘、本山信行、荘司達夫、海老沢弘、稲川博之、会沢正一:霞ヶ浦を水源

- とする浄水場における浄水処理手法の改善に係る共同研究(Ⅲ)、第 62 回全国水道研究発表会講演集、pp.216-217、2011.
- 8) 赤嶺永正、仲宗根盛利、伊佐智明、金城麻希、久川義隆、山内登紀子：次亜塩素酸ナトリウム添加による臭素酸生成抑制の検討、第 55 回全国水道研究発表会講演集、p.248-249、2004.
  - 9) Inoue D.、Kato Y.、Iwamoto T.、Okada M.、Moriwa T.：Study on the Combination of Ozonation and Advanced Oxidation Process、Proceedings IOA-PAG annual conference、2006.
  - 10) 日本水道協会：上水試験方法 2011 年版、2011.
  - 11) Peter Andreas、Von Gunten U：Oxidation Kinetics of Selected Taste and Odor Compounds During Ozonation of Drinking Water、Environ Sci Technol、Vol.41、No.2、pp.626-631、2007.
  - 12) Aieta E M、Reagan K M、Lang J S、McReynold L、Kang J-W、Glaze W H.：Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE；Pilot scale evaluations、J Am Water Works Assoc、Vol.80、No.5、pp.64-72、1988.
  - 13) 厚生省：水道施設の技術的基準を定める省令、平成 12 年 2 月 23 日厚生省令第 15 号、1990.
  - 14) Song R、Donohoe C、Minear R、Amy G、Westerhoff P、Ozgen K：Empirical modeling of bromate formation during ozonation of bromide-containing waters、Water Research、Vol.30、No.5、pp.1161-1168、1996.
  - 15) Song R、Minear R、Westerhoff P、Amy G：Bromate minimization during ozonation、Journal of American Water Works Association、Vol.89、No.6、pp.69-78、1997.
  - 16) Von Gunten U：Review Ozonation of drinking water Part2. Disinfection and by-product formation in presence bromide、iodide or chloride、Water Research、vol.37、pp.1469-1487、2003.
  - 17) Hagg W. R.、Hoigne J：Ozonation of Bromide-Containing Waters：Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate、Environ. Sci. Technol.、Vol.17、No.5 pp.261-267、1983.
  - 18) 吉岡ひろ江、大橋康典、川崎幹生、小西真里子、長谷博友、吉岡寿：ガンマ線を利用した ESR 固相及び液相スピントラッピング法の比較、日本放射化学会年会・放射化学討論会講演要旨集、Vol.2000-44th、pp.157、2000.
  - 19) 森岡崇行、本山信行、星川寛、岡田光正、茂庭竹生：横流式接触池のオゾン吸収モデル、水道協会雑誌、Vol.60、No.7、pp.7-17、1991.
  - 20) 水道技術研究センター「安全でおいしい水を目指した高度な浄水処理技術の確立に関する

る研究(e-WaterII) 成果報告集 第1巻」 2008.

- 21) Yasuhiro KATO, Isao SOMIYA, Shigeki NAKAYAMA, Yukio KOBAYASHI, Yukio KUDO, Hirofumi TAKAHARA, Takaaki KATSUMATA: A Pilot plant study of the Ozone and successive Bio-filtration for the drinking water. Proceedings of International Ozone association Annual conference 2007.

## 第7章 結 論

本研究では、原水水質負荷の高い浄水場を対象に、促進酸化処理を含めた最新のオゾン処理技術や運転監視技術を機能的に組合せ、原水水質や要求水質、ならびに省エネルギー性に配慮した先進的なオゾン注入制御指針を明らかにすることで、将来的に安全、かつ安定的な水道水供給に貢献することを目的とした。本研究で得られた知見は以下の通りである。

第2章ではまずオゾン接触・溶解装置に着目し、近年注目されている下降管注入式オゾン反応槽を取り上げ、その反応特性、特に浄水処理における主要な除去目的物質の一つである臭気物質の除去特性についてシミュレーションによる数値実験を行い、従来の横流式向流多段接触池との比較を行った。

結果、下降管注入式オゾン反応槽は横流式向流3段接触池に比べて高い臭気物質除去性を示すこと、下降管注入式オゾン反応槽の場合は下降管内でオゾンの溶解がほぼ完了することが明らかとなった。オゾン溶解に要する時間は全滞留時間の2.5%であり、このような下降管内における高い溶解速度により、高い除去率が達成されたと考えられた。

また、下降管注入式オゾン反応槽における下降管の水理特性は、理想的な押し出し流れとみなす事ができ、下降管内滞留時間はガスホールドアップに大きく影響を受けることが示された。また、高濃度のオゾンガスを用い、ガス量を少なくすることは、オゾンの高濃度化による物質移動効率向上のみならず、下降管の滞留時間への影響が少ないという事が示された。下降管内の流動状態に基づき、液断面流速、ガス断面流速の関数として、ガスホールドアップ、及び気液接触面積算出式を導出した。

第3章では原水中の有機物質によるオゾン消費特性に着目し、HPLC(高速液体クロマトグラフィ)による分子量分画を用いた新たなオゾン消費成分の代替指標を提案し、併せて、このオゾン消費の代替指標を用いて実設備の残留オゾン濃度を予測する手法について述べた。

E260 検出による分子量分布はオゾン処理の過程を良好に表現することが明らかになり、これら分子量分布に基づいたオゾン消費性物質の代替指標、及び反応槽内オゾン吸収モデルを提案した。このモデルは、特にオゾン消費速度の観点から原水中のオゾン吸収及び分解の過程を表現するものであり、水質の異なる原水についても概ね適用できることを示した。また、本モデルによるオゾン消費代々指標及び横流式接触池のオゾン吸収モデルによれば実設備概念設計が可能であることを示した。

第4章ではオゾン処理によるトリハロメタン生成能の低減反応に関して、THMFP 低減特性と臭素酸イオン生成特性の関係、および臭化物イオン濃度、水温などの因子が溶存オゾン制御値に及ぼす影響を実験的に把握し、臭素酸イオン生成抑制を主眼とした場合のオゾン処理装置フローおよび計装項目を検討した。また、第2章の結果も踏まえて、臭素酸イオン生成抑制制御を

目的とした場合のオゾン処理フローおよび計装項目、およびオゾン接触方式を検討した。

オゾンによるトリハロメタン前駆物質の酸化、分解反応は、臭素酸イオン生成反応よりも優先的、かつ速やかに進行することから、溶存オゾン濃度を監視し、必要最少量のオゾン注入制御を行うことで、臭素酸イオン生成の抑制、及びトリハロメタン生成能低減の両立が十分可能であることを示した。また、オゾン処理による有機物の生物分解性向上は、トリハロメタン生成能の低減反応と同様、オゾン注入後速やかに進行するため、臭素酸イオン生成を抑制すべくオゾン注入量を抑制した場合でも、生物活性炭との併用効果は、従来と同様に期待できることが明らかとなった。

臭素酸イオン生成抑制のためには低濃度の溶存オゾン濃度を迅速に検知する必要から、オゾン接触槽出口、あるいはその近傍における溶存オゾン濃度を監視する必要がある。制御値としては 0.1mg/L 程度となる。また、臭素酸イオン生成抑制を主眼に置いた場合は、下降管注入式よりも向流多段接触池の方が制御安定性は高いという結果を得た。

第 5 章では日本国内の水道原水を用い、オゾン単独処理及び各種の促進酸化処理(オゾン+過酸化水素、オゾン+紫外線、オゾン+過酸化水素+紫外線)におけるトリハロメタン生成能の低減効果、臭素酸イオン生成特性、臭気物質の低減特性を実験的に検証し、処理効果の比較や、各原水の水質的特徴から考察を行った。

いずれの原水においても THMFP 低減にはオゾン単独処理が最も有効であった。オゾンを利用した処理では臭素酸イオンの生成を伴うが、溶存オゾンの制御や過酸化水素を併用することにより抑制可能であることが示された。

促進酸化法は臭気物質(2-MIB)低減効果が大きく、処理時間の短縮、及びオゾン注入率の低減化が可能であることが示された。特にオゾン/過酸化水素併用プロセスにおける 2-MIB 分解一次反応速度定数は、オゾン単独処理の 2.6~2.8 倍の値を示し、同時に臭素酸イオンは初期  $Br^- = 180 \mu g/L$  ( $DOC = 2.1mg/L$ )の原水においても、ほぼ  $0 \mu g/L$  に抑制され、難分解性物質の除去性のみならず、臭素酸イオン生成抑制の観点からも極めて有効な処理方法であることが示された。

第 6 章では霞ヶ浦を取水源とする浄水場に設置したパイロットスケール実験装置を用い、特に臭気物質の分解効率が低下する低水温期について臭気物質除去性や臭素酸イオン生成に関する主要な因子を明らかにし、水質負荷に応じたオゾンおよび過酸化水素の注入制御指針を示した。

オゾンと過酸化水素を用いた促進酸化処理は、霞ヶ浦原水のように臭素酸イオン生成リスクが高い原水に対して効果的な手法であることが確認された。

臭素酸イオン生成に関して最も影響の大きな因子は溶存オゾン濃度であり、低水温期に過酸化水素が共存する場合でも同様であった。臭気物質の分解速度はオゾン注入率や過酸化水素の有無にかかわらず、オゾン消費量に比例することが明らかとなった。特にオゾンの自己分解速度が低下する低水温期は、臭気物質の負荷に応じたオゾン注入率を与えると同時に、供給した



オゾンを十分に分解するだけの過酸化水素の注入率を設定することが有効であることが明らかとなった。

また、オゾン処理における主要な除去対象物質である臭気物質流入濃度と、臭素酸イオンの生成リスクに基づいた処理フロー選定手法を示した。オゾン処理を併用する場合は臭化物イオン濃度範囲および転換率に基づいて促進酸化処理の適用を検討する必要があることを示した。

## 謝 辞

本論文の作成にあたり、終始御懇切なる御指導と御鞭提ならびに御高配を賜りました横浜国立大学 大学院環境情報研究院教授 藤江幸一博士に衷心より感謝の意を表します。

本論文をまとめるにあたり、御親切なる御討論と御教示を賜りました横浜国立大学環境情報研究院教授 益永茂樹博士、同大学大学院都市イノベーション研究院教授 中村由行博士、同大学大学院環境情報研究院准教授 亀屋隆志博士、そして同研究院准教授 小林 剛博士に厚く御礼申し上げます。

また、本論文の研究を行うに当たり終始御懇切なる御指導と御鞭援を賜り、かつ本論文の作成を進めるに当たり終始暖かい御支援を頂いた東海大学名誉教授 茂庭竹生博士、広島大学名誉教授 岡田光正博士に心から感謝致します。

本研究遂行に当たり終始御指導を賜ると共に、終始御懇切なる御指導と御鞭援を頂きました日本水環境学会事務局長 星川 寛博士、富士電機株式会社技術開発本部 森岡崇行博士に心から感謝致します。

本研究は、メタウォーター株式会社で行われたもので、研究の機会を与えて頂きましたメタウォーター株式会社代表取締役社長 木田友康氏、同常務取締役 福島一郎氏に深甚なる謝意を表します。

本研究遂行に当たり終始御指導を賜ると共に、本論文作成の機会を与えて頂きましたメタウォーター株式会社取締役 西尾 晃氏、同 R&D センター長 大戸時喜雄氏、同技術戦略部長 本山信行博士に心から感謝致します。

また、本研究遂行ならびに本論文作成に御協力頂きました、同経営管理部 青木未知子氏、同 R&D センター 村田直樹氏、奥田健介氏に深く感謝致します。

最後に、同 R&D センターで筆者と研究をともにし、御協力頂いた諸兄に対し心から謝意を表します。