

<研究発表>

浄水場のオゾン処理における蛍光強度の減少特性とオゾン注入制御方法

有村 良一, 毛受 卓, 村山 清一, 白尾 真利, 相馬 孝浩

(株) 東芝 (〒183-8511 東京都府中市東芝町 1 E-mail:ryoichi.arimura@toshiba.co.jp)

概要

水道水質基準の改正により、オゾン処理の消毒副生成物である臭素酸イオンの水質基準値(0.01 mg/L 以下)をクリアするオゾン注入制御が要求されている。従来用いられている溶存オゾン濃度によるフィードバック制御では、夏場の高水温期や原水水質によっては臭素酸イオンが水質基準値を超過する恐れがある。そこで筆者らは原水中のフルボ酸濃度や総トリハロメタン生成能と高い相関を持つ被処理水の蛍光強度を用いて、有機物の分解状況に応じてオゾン注入制御を行うシステムを検討してきた。今回、オゾン処理設備を導入している実際の浄水場のプラントデータに基づいて、オゾン処理における蛍光強度の特性と蛍光強度を用いたオゾン注入制御システムについて知見を得たので報告する。

キーワード: 高度浄水処理、オゾン処理、オゾン注入制御、蛍光強度、臭素酸イオン

1. はじめに

オゾン処理と活性炭吸着を組み合わせた高度浄水処理は、浄水処理で問題となる臭気物質の除去とトリハロメタン前駆物質の低減と除去に高い効果をあげている。一方で、水道水の水質基準改正により、オゾン処理の消毒副生成物である臭素酸イオンの水質基準値(0.010 mg/L 以下)を満足するオゾン注入制御方法が求められている。しかしながら、従来用いられているオゾン処理後の溶存オゾン濃度によるフィードバック制御では、夏場の高水温期や原水水質によっては臭素酸イオンが水質基準値を超過する恐れがある^{1),2)}。そこで筆者らは原水中のフルボ酸濃度や総トリハロメタン生成能といった有機物濃度と高い相関を持つ被処理水の蛍光強度^{3),4)}を用いて、有機物の分解状況に応じてオゾン注入を行う制御方法を検討してきた²⁾。この制御方法では、有機物中の不飽和結合といったオゾンと反応性が高い構造部位が、オゾンによって分解されるのを反映して、被処理水の蛍光強度が減少

する特性を用いてオゾン注入を行う。Fig.1 に蛍光強度を用いたオゾン注入制御システムの構成図を示す。

本システムではオゾン処理前の被処理水の蛍光強度とオゾン処理後の蛍光強度より蛍光強度の残存率(=オゾン処理後蛍光強度/オゾン処理前蛍光強度)を演算し、あらかじめ設定された蛍光強度残存率目標値となるようにオゾン注入率を演算する。Fig.2 に本システムで可能となると考える低濃度のオゾン注入の制御の概念図を示す。従来の溶存オゾン濃度によるフィードバックでは、制御指標となる溶存オゾン濃度が検出されることが制御を行う上での条件となる(Fig.2 における斜線領域)。一方、蛍光強度で測定している有機物の構造部位はオゾンとの反応性が高いため、低いオゾン注入率でも蛍光強度は減少する。Fig.2 において蛍光強度の残存率は溶存オゾン濃度が検出されない領域において大きく減少していることがわかる。本システムはこの特徴を用いて、溶存オゾン濃度の検出の有無に依らず有機物の分解の程度を蛍光強度の減少で測定し、オゾン注入制御を行うシステムである。本システムにおける蛍光強度残存率の目標値は、溶存オゾンが検出され始めるオゾン注入率やその他の水質を考慮して、臭素酸イオンの生成が起こらない残存率を設定する。

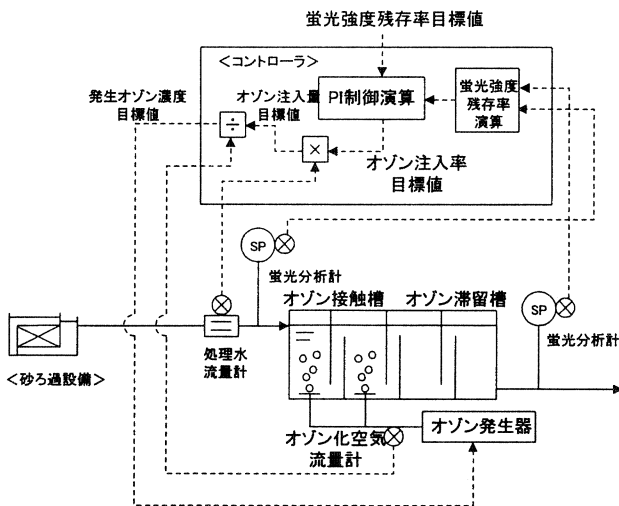


Fig.1 Ozone dose control system using fluorescence intensity

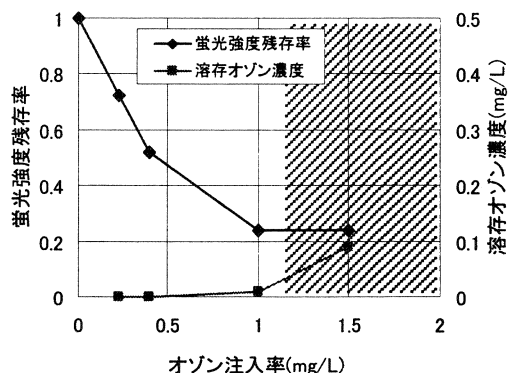


Fig.2 Decrease of fluorescence intensity residual ratio and increase of dissolved ozone concentration

これまでラボスケールの実験結果より、蛍光強度を用いたオゾン注入制御システムの有用性を検討してきた。今回、実際にオゾン処理を行っている浄水場において蛍光強度の連続測定を行い、オゾン処理設備のプラントデータ(オゾン注入率や溶存オゾン濃度)と蛍光強度の連続データより、本システムにおける新たな知見を得た。本報では浄水場のデータを分析した結果に基づいて、蛍光強度を用いたオゾン注入制御方法について述べる。また、実際に運用されている浄水場では設定不可能なオゾン注入条件のデータを、ラボスケールの実験設備にて補完したので、合わせて報告する。

2. 試験方法

2.1 浄水場におけるデータ収集方法

本報でデータ収集を行った浄水場は、3河川と2貯水池を水源としており、処理水量や各水源からの取水比が変化するため、原水水質の変化が大きいという特徴を持っている。当浄水場の高度浄水処理設備のフロー概略を Fig.3 に示す。当浄水場は中オゾン方式を採用している。既設のオゾン処理設備の前後に、蛍光強度をオンラインで測定する蛍光分析計を一時的に設置しデータ収集を行った。蛍光強度は345nmの励起波長および425nmの蛍光波長で測定した。また、0.05mg/L 硫酸キニーネ 0.1N 硫酸溶液の蛍光強度を 100 としたときの試料の蛍光強度を相対蛍光強度とした(以下、蛍光強度と略す)。本報では、浄水場における溶存オゾン濃度一定制御時のデータを用いて蛍光強度の減少特性とオゾン注入制御方法の検討を行った。

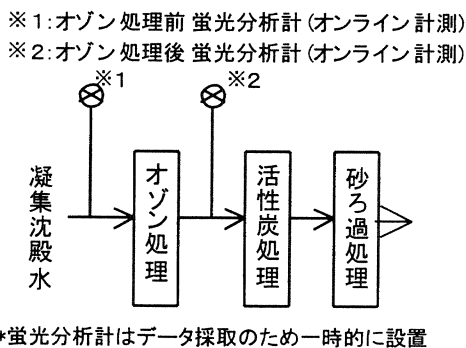


Fig.3 Schematic diagram of advanced water treatment system by ozone-GAC

2.2 ラボスケールのオゾン処理実験方法

ラボスケールのオゾン処理実験では、運用中の浄水場では設定できないオゾン処理条件のデータを採ることを目的とした。ラボスケールのオゾン処理実験では、オゾン注入率を調整することで溶存オゾン濃度の検出されない条件(低オゾン注入率)、溶存オゾン濃度の高い条件(高オゾン注入率)のデータを採取した。実験の原水はデータ収集を行った浄水場の凝集沈でん処理水を使用した。試験装置を Fig.4 に示す。オゾン接触塔および滞留塔の有効容量は840ml(2槽合計)および360mlで、オゾン処理の条件であ

る、液流量やオゾンガス流量、液ガス比、処理水の滞留時間などは、当浄水場のオゾン処理条件と可能な限り同じになるように設定した。オゾン処理実験の諸条件を Table 1 に示す。

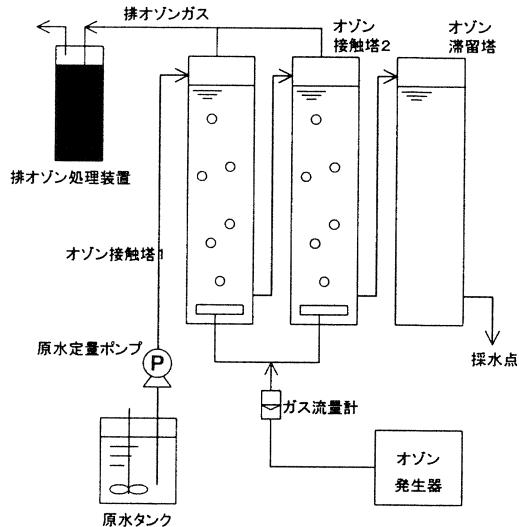


Fig.4 Experimental arrangement for ozonation

Table 1 Operating condition for ozonation

液流量	オゾン注入率	液ガス比	接触塔滞留時間	滞留塔滞留時間	水温
30.0 ml/min	0.53~2.27 mg/L	3.5	28 min	12 min	7~10°C

3. 結果および考察

3.1 浄水場のオゾン処理設備データの解析結果

Fig.5 に卓上型の 50mm セルで測定した波長 260nm の紫外外部吸光度(以下、E260)と蛍光強度のオゾン処理前後の測定値を示す。有機物の不飽和結合に由来する E260 の変化でも、オゾン処理による有機物の分解状況を間接的に把握することができる。しかしながら、蛍光強度のほうがよりオゾンとの反応で分解しやすい有機物を測定していることから、オゾン処理前後において測定値が大きく減少した。Fig.5 において E260 がオゾン処理の前後で 0.107(平均値)から 0.065(平均値)に減少したのに対して蛍光強度は 28.3(平均値)から 7.5(平均値)にまで減少した。

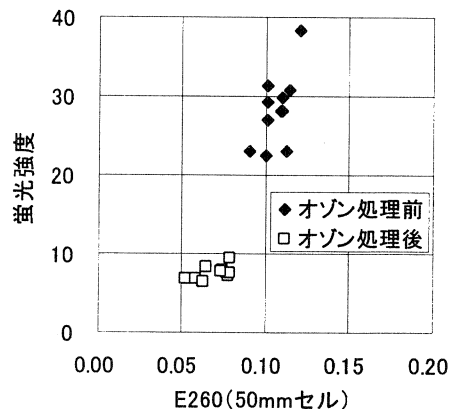


Fig.5 Decrease of fluorescence intensity and of ultraviolet absorbance at 260(E260) after ozonation

Fig.6 に溶存オゾン濃度一定制御時のプラントデータを示す。溶存オゾン濃度一定制御でオゾン処理を行うと、原水水質が変動した場合でも溶存オゾン濃度を一定に保つようにオゾン注入率が操作される。Fig.6 より、溶存オゾン濃度を一定に保つように操作されているオゾン注入率の変化と、オゾン処理前蛍光強度の変化に高い相関があることが分かった(Fig.7、相関係数=0.81)。この結果は、蛍光強度が被処理水中のオゾン消費する有機物の濃度変化をよく捉えていることを示している。

オゾン処理設備で溶存オゾン濃度によるフィードバック制御を行う場合、オゾンの注入率を変更してから、溶存オゾン濃度の変化が生じるまで30分程度の無駄時間を要する。これは処理水の滞留時間に依るところが大きい。このため大きな水質変動が生じた場合など、溶存オゾン濃度の目標値への追従性が悪くなることが予想される。これを解決する手段の一つとして、蛍光強度を測定し、目標とする溶存オゾン濃度に応じたオゾン注入率を算出するフィードフォワード制御が Fig.7 で示すような関係を把握しておくことで可能であることが示唆された。Fig.7 は溶存オゾンの目標値が 0.12mg/L のときの関係であるが、予めデータを採取することで、より溶存オゾン濃度を低くするようなオゾン注入率の算出も可能であると考えられる。また、夏場などの高水温期に臭素酸イオンの抑制を目的として、オゾンの注入率を低減させたい状況においても、Fig.7 で示すような関係は有効であると考えられる。

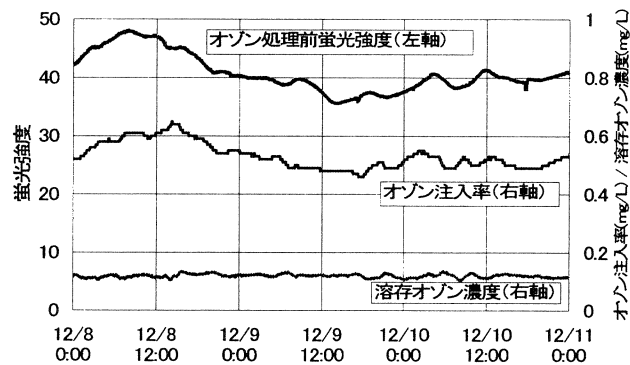


Fig.6 Temporal variations of ozone dose rate, dissolved ozone concentration, fluorescence intensity

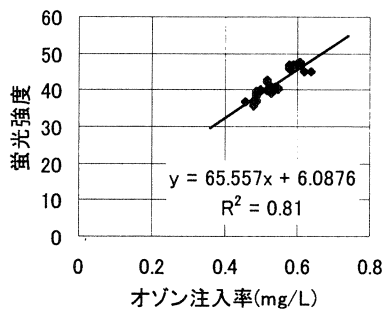


Fig.7 Linear relationships between ozone dose rate and fluorescence intensity (DO3 = 0.12mg/L)

Fig.8 に Fig.6 と同じ期間のオゾン処理における、オゾン処理後蛍光強度と蛍光強度残存率を示す。Fig.8 より溶存オゾン濃度一定制御時には、水質の変化が起こりオゾン処理前の蛍光強度が変動すると、オゾン処理後の蛍光強度も同じように変動する結果が得られた。また、このときの蛍光強度残存率はほぼ一定になっていることがわかった。この結果から、蛍光強度の残存率を一定にするようなオゾン注入制御を行うことで、溶存オゾン濃度一定制御と同じようなオゾン処理を行うことができる可能性が示唆された。

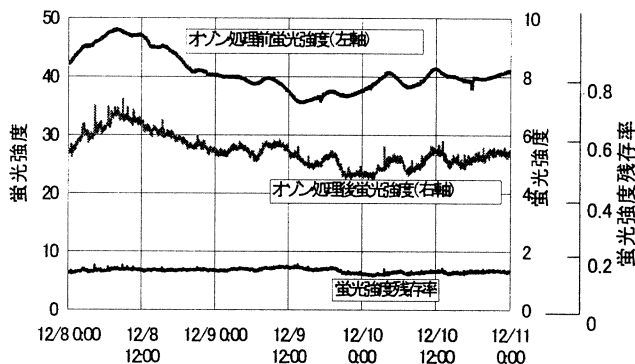


Fig.8 Temporal variations of fluorescence intensity before and after ozonation, fluorescence intensity residual ratio

蛍光強度は低いオゾン注入率の段階から、有機物が分解されるに従って減少する(Fig.2 参照)²⁾。一方、溶存オゾン濃度はオゾンと反応性の高い有機物の分解がほぼ終了したあたりから検出され始め、溶存オゾン濃度が検出されない領域でオゾン注入率を制御することはできない。蛍光強度残存率を指標としてオゾン注入制御を行うことによって、溶存オゾン濃度検出の有無によらず、広い範囲でオゾン注入制御が可能となるため、臭素酸の生成抑制の手法としても有効であると考えられる。

3.2 ラボスケールのオゾン処理実験結果

Fig.9 に異なるオゾン注入率でオゾン処理をしたときの、溶存オゾン濃度の検出状況と蛍光強度残存率の変化を示す。Fig.9 の結果からも溶存オゾン濃度が検出されないオゾン注入率において蛍光強度残存率は大きく減少し、蛍光強度の残存率を制御指標とすることで低濃度のオゾン注入制御を行うことができる可能性を示している。

また、同じオゾン処理実験における臭素酸イオン生成濃度を Fig.10 に示す。Fig.10 では蛍光強度残存率の変化も併せて表記した。オゾン注入率を高くしていくと臭素酸イオンの生成濃度も増加した。今回のオゾン処理実験で用いた浄水場の凝集沈殿処理水はpH7以下と低いpHのため、臭素酸イオンの生成しにくい原水だったことが伺われる。また、臭化物イオン濃度が低かったことも臭素酸イオンの生成量に影響したと考えられる(臭化物イオン濃度=43 μg/L)。

Fig.10 において、実際の浄水場のオゾン注入率

(0.6mg/L 程度)以上にオゾン注入率を高く設定すると、顕著な臭素酸イオンの生成が見られた。Fig.10 より、蛍光強度の残存率が0.3よりも小さくなり、蛍光強度残存率の変化が小さくなってから臭素酸イオンの生成濃度が増加する傾向が見られた。これは、注入されたオゾンが始めは有機物分解に用いられ、オゾンと反応性の高い有機物が少なくなりオゾンが余剰になってから臭素酸イオンが検出される傾向にあることを示している。よって、臭素酸イオンの抑制を第一に考えた場合、溶存オゾン濃度ではなく蛍光強度の減少のような有機物の分解状況を制御指標にするほうが適切であると考えられる。

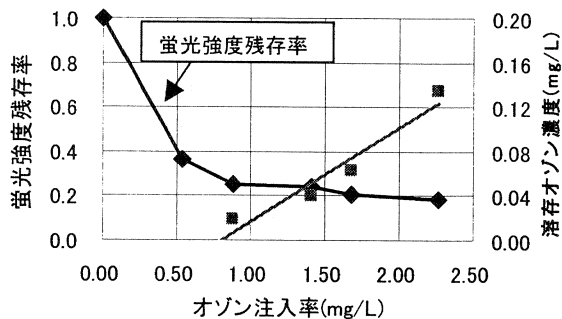


Fig.9 Decrease of fluorescence intensity residual ratio and increase of dissolved ozone concentration

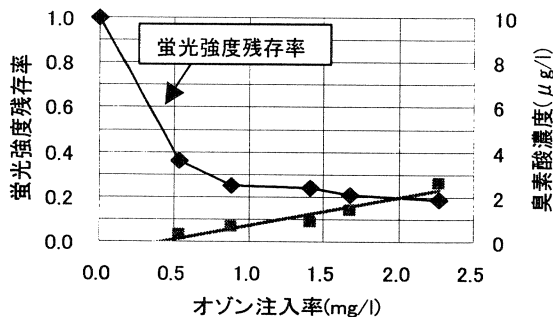


Fig.10 Decrease of fluorescence intensity residual ratio and increase of bromate (BrO_3^-)

Fig.11 に異なるオゾン注入率でオゾン処理をしたときの、トリハロメタン生成能の変化を示す。右軸に蛍光強度残存率の変化を併せて示す。Fig.11 では、オゾン注入率を変化させてもトリハロメタン生成能はほとんど変化しない結果となった。これはオゾンによる有機物の分解が、主に有機物を低分子化する作用であり、トリハロメタン生成能自体にはあまり変化を及ぼさないことによると考えられる。また、本オゾン処理実験で用いた浄水場の凝集沈でん処理水は、トリハロメタン生成能が元々低かったため、オゾン注入率を高くしてもトリハロメタン生成能の変化が見られなかったことも考えられる。

限定された原水の実験結果であるが、溶存オゾン濃度の検出の有無がトリハロメタン生成能の低減に与える影響は小さいことが示唆された。溶存オゾンが検出されると臭素酸イオンの生成も少なからず増加するため、臭気物質(カビ臭)の心配のない季節においては、必ずしも溶存オゾン濃度が検出される程のオゾン注入を行うのではなく、臭素

酸イオン抑制とトリハロメタン低減の両者をうまく図りながら、オゾン注入制御を行う方法が効率的である。蛍光強度を用いたオゾン注入制御はこの効率的なオゾン注入制御を行う一手法として有効であると考えられる。

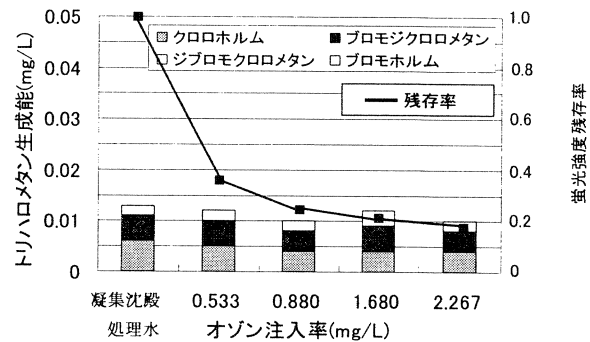


Fig.11 Variations of trihalomethane formation potential

4.まとめ

実際の浄水場のオゾン処理設備における蛍光強度の連続測定と、そのプラントデータの解析、およびラボスケールのオゾン処理実験を行い、蛍光強度を用いたオゾン注入制御方法について検討を行った。以下、本研究で得られた知見について列挙する。

- (1) 被処理水の蛍光強度はオゾンと反応性の高い有機物の濃度変化を良く捉えており、オゾン処理前の蛍光強度を指標とすることでフィードフォワード的に適切なオゾン注入率を算出できる可能性が示唆された。
- (2) 蛍光強度の残存率をオゾン注入制御の指標とすることで、従来の溶存オゾン制御と同じようなオゾン処理が可能で、かつ溶存オゾン濃度が検出されない低いオゾン注入率でもオゾン注入制御が可能であることが示唆された。
- (3) ラボスケールのオゾン処理実験の結果、溶存オゾン濃度の有無がトリハロメタン生成能低減に与える影響は小さいことが示唆された。この結果より、必ずしも溶存オゾン濃度が検出される程のオゾン注入を行うのではなく、臭素酸イオン抑制とトリハロメタン低減、および臭気物質の混入状況などを総合的に図りながらオゾン注入制御を行う方法が効率的であると考えられ、蛍光強度を用いたオゾン注入制御はこの一手法として有効であると考えられる。

[参考文献]

- 1) 高田裕志:「村野浄水場の臭素酸」、第55回全国水道研究発表会講演集, pp.614-615, 2004
- 2) 有村良一他:「蛍光強度を利用したオゾン注入制御システムの検討」、EICA 学会誌, Vol.10, No.3, 27-34, 2005
- 3) 海賀信好他:「蛍光分析法による水道水の評価」、水環境学会誌, Vol.21, No.1, 54-60, 1999
- 4) 田中:「オゾン処理の最適化に関する調査」、第56回全国水道研究発表会講演集, pp.200-201, 2005