

オゾン/過酸化水素処理による促進酸化処理特性

加藤 康弘、奥田健介、○村田直樹、本山信行
メタウォーター株式会社

1. はじめに

茨城県企業局では安定かつ効率的な浄水処理方式を確立することを目的に、平成 21 年 8 月より、産官学による「浄水処理手法の改善に係る共同研究」を実施してきた¹⁾。共同研究課題の一つである「溶解性有機物やかび臭物質の効率的な除去」に対し、オゾン-活性炭による高度浄水処理は一般に有効と考えられるが、霞ヶ浦原水は定常的に臭化物イオン濃度が高いことから、オゾン処理適用の際には臭素酸イオンの生成に十分注意を払う必要がある。そこで、本研究では酸化力を保持し、かつ臭素酸イオン生成抑制効果を有する促進酸化処理（AOP：オゾン+過酸化水素）²⁾に着目し、平成 22 年度より茨城県企業局鰐川浄水場内に設置した実験プラントを用いて、オゾン単独処理における処理特性の把握、および促進酸化処理効果の検証等を行った。本報ではそれら一連の結果について報告する。

2. 実験装置および実験方法

実験プラントフローを図 1 に示す。本実験プラントは同一仕様の 2 系列から構成され、処理水量は一系列あたり 43m³/日（30L/min）である。オゾン処理は向流式オゾン接触槽（水深 4 m）にて行い、オゾン接触時間は 4.2min×2 段、滞留時間は 4.2min である。活性炭塔の層厚は 2.0m、空間速度（SV）：7.2/h {線速度（LV）：14.3m/h} である。オゾン単独処理時のオゾン注入率制御は、接触槽 2 段目出口の溶存オゾン濃度フィードバック制御により行い、促進酸化処理では接触槽 2 段目から過酸化水素を添加し、溶存オゾン濃度は接触槽 1 段目の出口でモニタリングした。また、臭気物質分解性の評価を明確にするため、必要に応じて市販のジェオスミンおよび 2-MIB 標準物質をイオン交換水で希釈し、供試水に添加した。

平成 22 年度は原水のオゾン消費特性や促進酸化処理効果の把握に重点を置いたため、前塩素処理を行っている浄水系の沈殿水ではなく、工水系の沈殿水を供試水として導水した。また対照系として活性炭単独処理の系列も並行して運転し、処理性および運転特性の比較を行った³⁾。平成 23 年 2 月からは鰐川浄水場の「凝集沈殿-砂ろ過水」を供給水として導水し、低水温期における促進酸化処理効果の検証、および高水温期における過酸化水素添加比率の影響調査を行った⁴⁾。この実験では同一水質条件での処理効果を明確にするため、促進酸化処理系列とオゾン単独処理系列を並列で運転した。さらに、平成 24 年 1 月からは藻類による凝集障害への対応手段としてセラミック膜処理を適用し、冬期の高濃度臭気物質流入時における活性炭への負荷低減効果の実証実験を行った。この実験では処理水量を 40m³/日（28L/min）とし、活性炭塔の空間速度（SV）を 6.0/h とした。

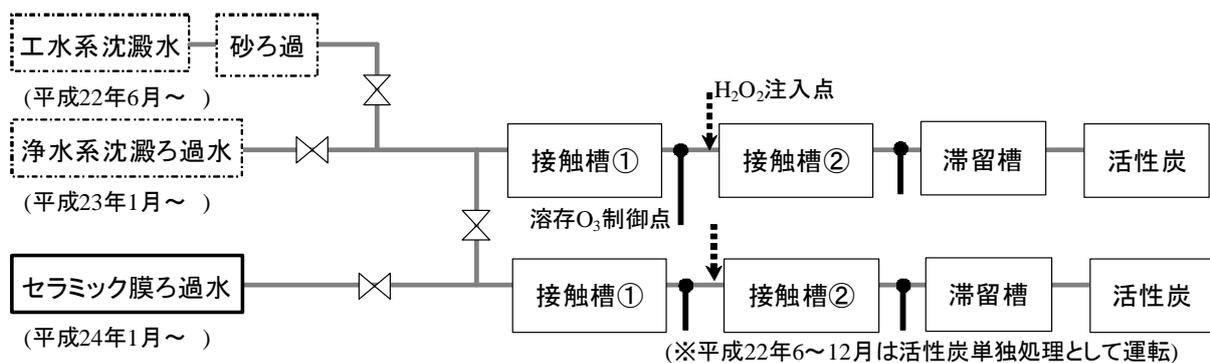


図 1 オゾン/促進酸化処理実験プラントフロー

3. 実験結果

3. 1 高水温期におけるオゾン処理、促進酸化処理特性

①オゾン単独処理時のオゾン注入率の影響

ジェオスミン分解効率および臭素酸イオンの生成に及ぼすオゾン注入率の影響を図2に示す。この時の沈澱水TOCは2.8mg/L、水温は25.4~26.7°Cであった。臭化物イオン濃度は原水（鱒川浄水場着水井）では0.2mg/Lであったが、凝集沈澱砂ろ過水では約0.05mg/Lであった。沈澱池での前塩素注入により、臭化物イオンが次亜臭素酸イオンに酸化されていることが推察された。ジェオスミン除去率はオゾン注入率に応じて87%まで増加した。一方、臭素酸イオン濃度はオゾン注入率0.5mg/Lでは0.001mg/L以下であったが、オゾン注入率および処理工程に応じて増加し、オゾン注入率2.0mg/L以上で0.01mg/Lを超過した。従って実際にはオゾン注入率をここまで高めることができず、オゾン単独処理で得られる臭気物質除去率は50%程度（オゾン注入率1.0mg/L）が限界であると言える。霞ヶ浦原水の場合は夏期、冬期とも高濃度の臭気物質の流入がみられることが多いため、活性炭への負荷を考慮するとオゾン単独処理では十分な除去性を維持できない可能性があると言える。

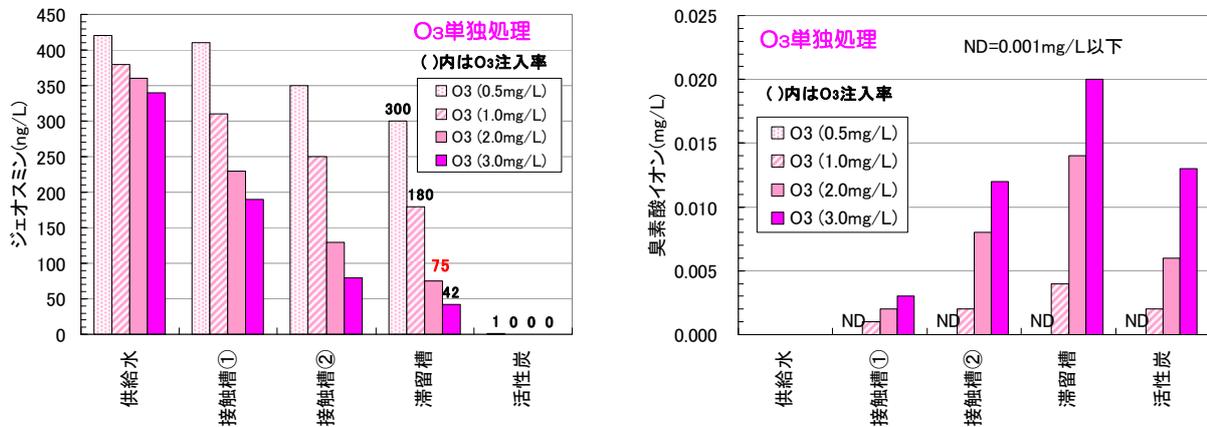


図2 高水温期のオゾン単独処理特性

②促進酸化処理の効果、および過酸化水素添加比率の影響

実験時の水温は25.4~26.7°C、TOC:2.8mg/L、臭化物イオン濃度は0.05mg/Lであり、供給水中のジェオスミン濃度は340~420ng/Lであった。オゾン注入率2.0mg/Lの条件で過酸化水素添加比率を変化させた結果を図3に示す。促進酸化処理では $H_2O_2/O_3=0.5$ の場合でもオゾン単独処理より高い臭気物質除去率を示し、 $H_2O_2/O_3=1.0$ 以上で滞留槽出口の濃度は10ng/L以下を示した。臭素酸イオン濃度は過酸化水素添加比率に応じて低下し、 $H_2O_2/O_3=2.5$ 以上で目標とした $5\mu g/L$ 以下となり、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。

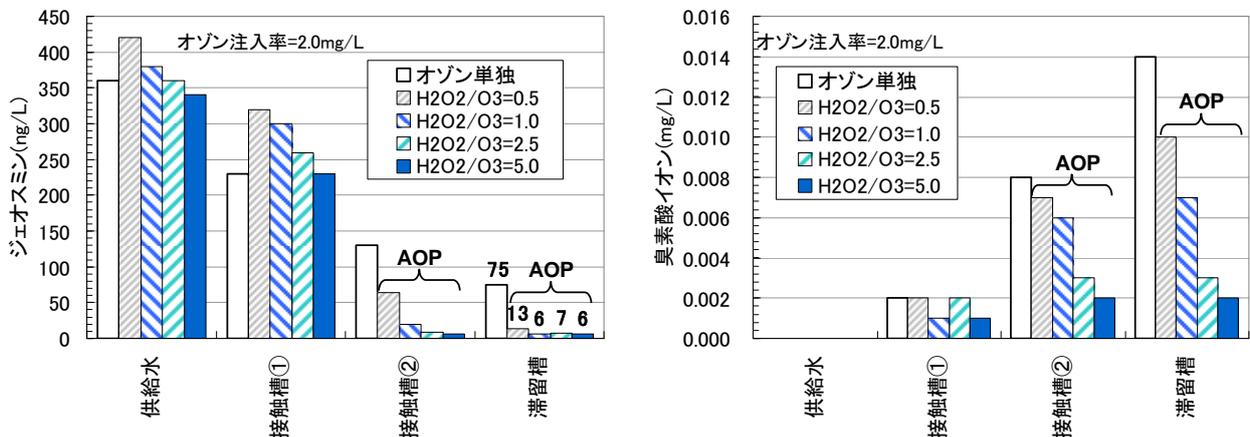


図3 過酸化水素注入比率の影響（高水温期）

3. 2 低水温期におけるオゾン処理、促進酸化処理特性

①低水温期のオゾン処理、促進酸化処理特性

平成 24 年 1 月には低水温期におけるオゾン処理、促進酸化処理特性の検証を行った。供給水の水温は 6.2℃、TOCは 2.1mg/L、pHは 7.1であった。オゾン注入率 1.15mg/Lにおける臭気物質 (2-MIB) の分解特性の比較を図 4 に示す。オゾン単独処理の場合、滞留槽出口における 2-MIB 分解率は 17.5% (対供給水) に留まったのに対し、促進酸化処理では過酸化水素添加比率に応じて最大 86.4%の分解率が得られた。先に示した夏期の実験結果に比べると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、水温や負荷に応じて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。臭素酸イオン濃度については低水温期ということもあり、オゾン処理水および促進酸化処理中の臭素酸イオン濃度は 0.002~0.004mg/L と規制値に対して十分低い値で推移したが、明確な促進酸化処理の効果は確認できなかった。

オゾン単独処理と促進酸化処理の反応性を比較するため、平成 22 年度および 23 年度に実施した一連の実験結果から、各接触槽におけるオゾン注入率と臭気物質分解率よりみかけの反応速度定数 (擬一次反応速度定数) を算出した (図 5)。オゾン単独処理の場合はオゾン注入率を高めることで、溶存オゾン濃度は増加するものの臭気物質との反応はほとんど進行しないことが確認された。それに対して促進酸化処理はオゾン注入率に比例して反応速度定数が増加しており、オゾンと臭気物質の反応性が低下する低水温期の酸化力強化手段として、特に効果的であることが確認された。

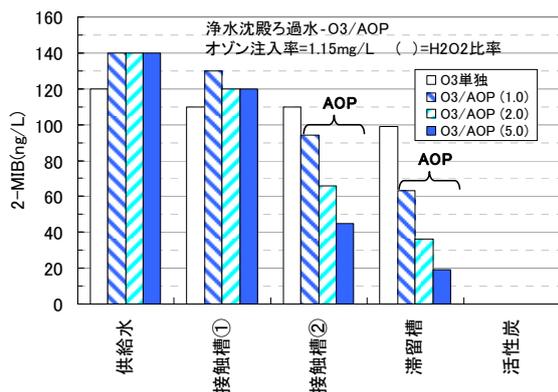


図 4 過酸化水素注入比率の影響 (低水温期)

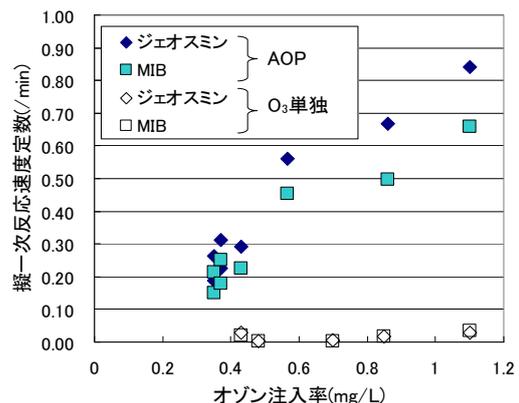


図 5 オゾン注入率と反応速度定数 (低水温期)

②活性炭負荷低減化実証実験

近年、霞ヶ浦原水は冬期に臭気物質濃度が高まる傾向にあり、平成 23 年度末 (平成 24 年 1~3 月) においても最大 260ng/L (当社分析値) の 2-MIB が検出され、100ng/L 以上の高濃度の 2-MIB 流入が約 3 ヶ月間継続した。期間中のオゾンおよび促進酸化処理運転状況を第 1 表に示す。

表 1 平成 23 年度冬期運転状況

期間	水温 (°C)	オゾン処理条件			過酸化水素添加比率 (mol/mol)
		溶存オゾン制御値 (mg/L)	平均オゾン注入率 (mg/L)	溶解効率 (%)	
1月	5.9	0.5	0.9	93.5	5.0
2月	6.3	0.5	1.22	93.5	5.0
3月	9.3	0.8	1.57	95.2	5.0
4月	13.8	0.8	1.42	95.7	5.0
5月	18.7	0.5	1.25	95.5	5.0

オゾンの注入制御は接触槽 1 出口の溶存オゾン濃度フィードバックにより行い、臭気物質負荷の高かった 3～4 月は 0.8mg/L、その他の期間は 0.5mg/L とした。また、接触槽 2 への過酸化水素添加比率は 5.0 (mol/mol) の一定値で運転を行った。セラミック膜ろ過の運転は膜ろ過流速 2.0m/日、凝集条件は既設の浄水場沈澱池の運転管理条件にならない前塩素注入率 2.0～3.5mg/L、凝集剤注入率 60～75mg/L とした。

期間中の 2-MIB 測定結果を図 6 に示す。セラミック膜処理工程では 2-MIB の除去はほとんどされていないものの、オゾン/促進酸化処理後では約 40～99% 以上分解された。1 月中旬に除去性が低いのは、水温が低かったことに加え、凝集時の pH を弱酸性(pH6.6)としたため、オゾンの反応性が低下したものと推察された。

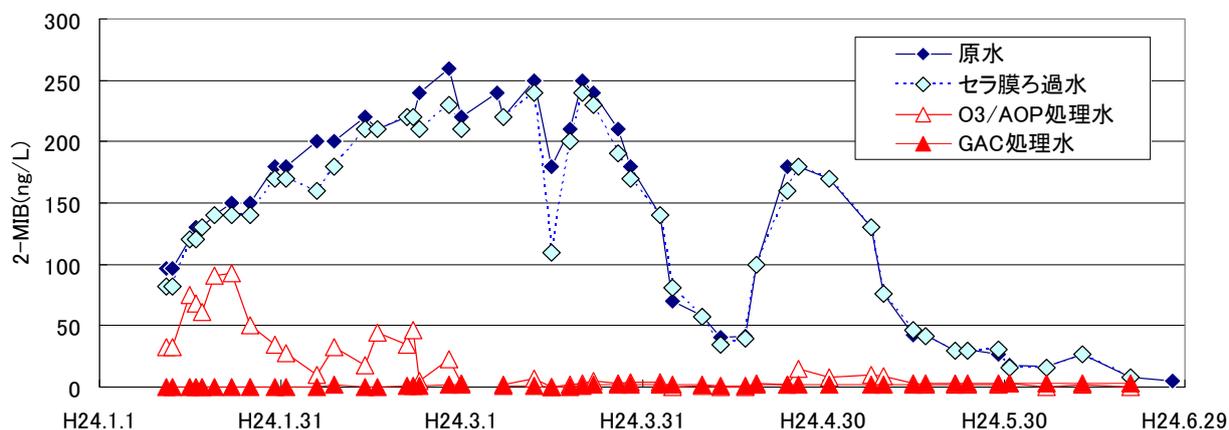


図6 平成 23 年度冬期 2-MIB 処理状況

2 月以降は、オゾン接触槽の pH を 6.8～7.0 に調整し、かつ 3 月以降はオゾン注入制御値を高めたことで、2-MIB 除去率はほぼ 99% となった。活性炭処理水中の 2-MIB 濃度は最大 3ng/L に留まり約 6 ヶ月間の連続運転が可能であった。促進酸化処理により活性炭への臭気物質負荷を低減することで、活性炭交換サイクルの大幅な延長が可能である事が実証された。また期間中の臭素酸イオン濃度は平均 2.8μg/L であり基準値に対し十分低い値で推移した。

4. まとめ

オゾン/過酸化水素による促進酸化処理は、臭気物質分解効率の向上と臭素酸イオン生成抑制の両立が可能であり、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おいても有効な酸化処理手法であることが示された。また、促進酸化処理は低水温期の酸化力強化手段としても有効であり、平成 23 年度冬期にみられた高濃度の臭気物質流入に対して活性炭への負荷低減が可能である事を実証した。今後は霞ヶ浦原水のみならず水質悪化に苦慮する事業体への展開を図りたいと考えている。

謝辞

実施にあたり多大なご協力を頂いた茨城県企業局ならびに鯉川浄水場の方々に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 伊藤ら、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)
- 2) 加藤ら、水道原水によるオゾン処理・促進酸化処理基礎実験 水道協会雑誌 Vol.72 No.10 p.2-12 (2003)
- 3) 加藤ら、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) -オゾン/過酸化水素による促進酸化処理特性- 第 62 回全国水道研究発表会予稿集 pp.216-217 (2011)
- 4) 加藤ら、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) -オゾン/過酸化水素による促進酸化処理特性(2)- 第 63 回全国水道研究発表会予稿集 pp.234-235 (2012)

浄水セラミック膜処理による水処理障害対策の検討

○村田直樹、加藤 康弘、本山信行
メタウォーター株式会社

1. はじめに

近年、霞ヶ浦を水源とする浄水場では、藻類の大量発生に起因する水処理障害（凝集阻害、ろ過障害、臭気物質発生等）が生じている¹⁾。これら課題解決のため茨城県企業局とメタウォーターは、「安全な水を安定的に供給する浄水処理技術の構築」を目的に、2009年8月から2012年3月までは共同研究²⁾を実施し、現在はメタウォーターの持込み研究として継続している。本研究では「藻類による凝集障害対策技術の確立」対策として、膜ろ過技術の適用を検討した。膜ろ過技術を霞ヶ浦のように藻類や有機物を多く含む水源へ適用する場合、膜ろ過処理と膜前処理技術の効果的な組合せや膜閉塞抑制技術の構築が課題となる。そこで膜ろ過処理を塩素処理、凝集処理、微粉化粉末活性炭（以下、微粉炭とする）吸着処理といった浄水技術に組合せて実験検証を行った。本研究で検証を進めたセラミック膜ろ過システムは、沈澱池を有さないため沈澱池洗浄や汚泥浮上対策が不要、高度な固液分離性、省電力、容易な維持管理性、長い膜交換寿命などの特長があり、小規模から大規模まで多くの浄水場に採用されている浄水システムである。今回、茨城県企業局鰐川浄水場内に設置した実験プラントで得られたいくつかの知見のうち、①長期膜ろ過性、②化学的強化逆洗（Chemical Enhanced Backwash 以下 CEB とする）適用による膜ろ過性の向上、③微粉炭による高濃度臭気除去性、についてご紹介する。

2. 実験装置および実験方法

2. 1 実験装置

図1に実験フローを示す。実験は、茨城県企業局鹿行水道事務所鰐川浄水場内で行い、原水を取水ポンプ棟内の着水井から取水した。膜ろ過実験装置は、pH調整槽、塩素接触槽、凝集混和槽の前処理とセラミック膜モジュールの膜ろ過処理から構成される。実験には同仕様同形式の膜ろ過装置を複数系列使用した。また、実験目的に応じて、塩素、凝集、微粉炭吸着処理を組合せた。膜ろ過方式は定流量デッドエンド方式で、物理洗浄は所定時間毎で定期的実施した。膜差圧は、膜モジュール一次側(原水)に設置した圧力計と二次側(膜ろ過水)に設置

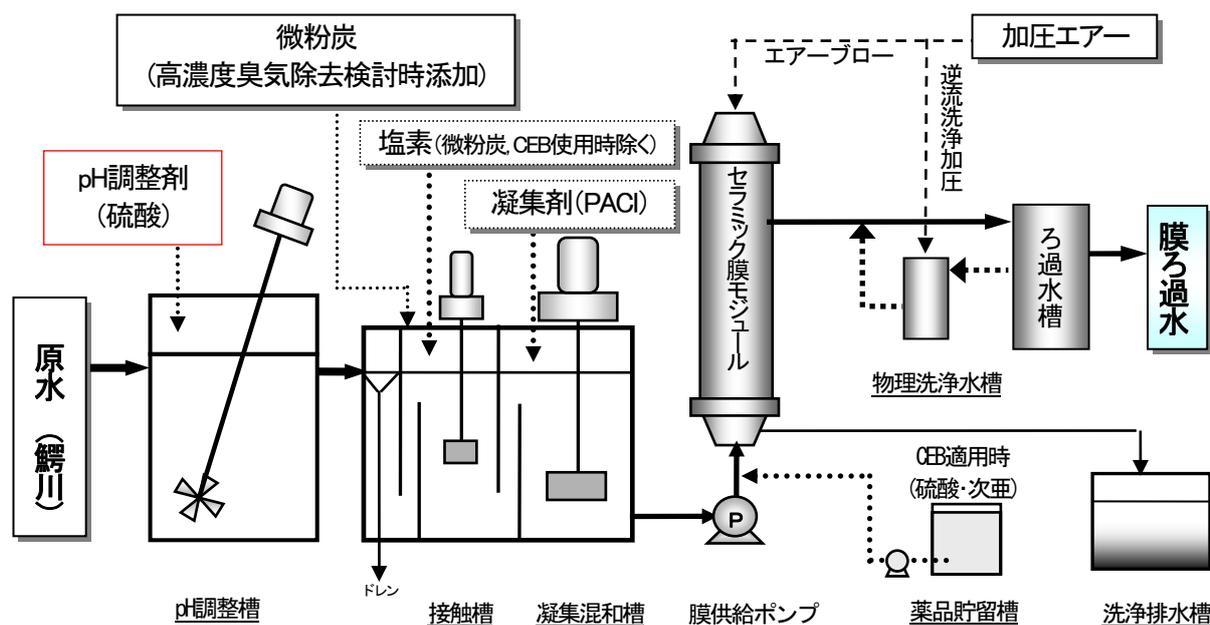


図1 実験フロー

した圧力計で計測された圧力の差として求めた。

表 1 にセラミック膜の仕様、図 2 にセラミック膜の構造を示す。膜構造図に示すように、粗い支持層（基材）上に薄い分離層を製膜した複層構造（非対称膜）による多孔質体構造となっている。これにより膜の透水抵抗が下がるので、純水透過流束が向上し、低動力での膜ろ過処理が可能である。膜ろ過水は、原水を膜ろ過セル（モノリス流路内側）に供給し、分離層、支持層、膜外壁側を通ることで得られる。物理洗浄は、膜ろ過水を物理洗浄水槽で加圧（0.5MPa）し、二次側から一次側へ逆流させる逆圧逆流洗浄とエアブロー（0.2MPa）操作により行った。本操作を実施することで膜ろ過セル内に圧密化された濁質成分や藻類などを効率良く剥離し膜モジュール外に排出できる。また、CEB は物理洗浄操作に合わせ、自動的に硫酸および次亜塩素酸ナトリウム水溶液を一次側へオンライン注入・浸漬した。なお、CEB 適用時には前塩素注入は実施していない。薬品洗浄（cleaning in place 以下 CIP とする）は、硫酸および次亜塩素酸ナトリウム水溶液を使用した。その他実験条件については各実験結果において記述した。

2. 2 原水水質

表 2 に上水試験方法に準じて行った水質分析結果を示す。水質分析は 2010 年 7 月～2013 年 4 月の間で行い、2-メチルイソボルネオール（以下 2-MIB とする）および、ジエオスミン 244 回、藻類 86 回、その他の項目は 53 回採水した。原水の季節変化は、UV260、トリハロメタン生成能では、夏季増加し冬季低下、藻類および臭気物質では、夏季低下し冬季増加した。

3. 実験結果

3. 1 長期膜ろ過性

図 3 に 2010 年 7 月 2 日から 2013 年 6 月 1 日における長期膜ろ過実験結果を示した。

膜ろ過実験は、凝集剤注入率 100 mg/L (as PACl-10%)、物理洗浄間隔 30min、膜ろ過流束 2 m³/(m²・日)として開始した。図中①に示すよう実験開始 5 日間で膜差圧は 38kPa まで急激に上昇、そこで膜閉塞抑制対策として前塩素注入を開始した。膜差圧は膜ろ過を継続しながらも 38kPa から 20kPa に回復したため、凝集剤注入率を 60 mg/L (as PACl-10%)に減少、物理洗浄間隔を 120min に増加した。その後、4 ヶ月間安定した膜ろ過を行うことができた。なお、前塩素注入率、凝集剤注入率は、浄水場の運転管理を参考にした。2011 年、東日本大震災の影響により 3 月 11 日～7 月 26 日まで実験を休止した。実験再開後の膜ろ過性も 2010-11 年と同様な傾向を示した。CIP は膜差圧が 100kPa を超えた 2010 年 11 月 23 日、2011 年 2 月 3 日、11 月 27 日、2012 年 2 月 16 日、11 月 14 日、2013 年 2 月 14 日

表 1 セラミック膜仕様

形式	内圧式モノリス型
材質	セラミック
公称孔径	0.1 μm
長さ / 外形	1000mm / 30mm
セル数	55
セル径	2.5mm
膜面積	0.4m ²
純水透過流束	40 ≤ m ³ /(m ² ・日), 25°C, 100kPa

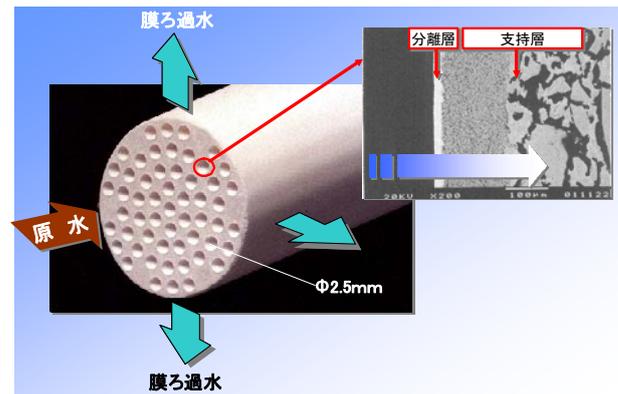


図 2 セラミック膜構造

表 2 鱒川原水水質分析結果

測定項目	単位	平均値	最大値	最小値
pH	—	8.0	8.8	7.4
濁度	度	15.8	5.1	24.0
色度	度	6.8	12.0	3.0
T-Fe	mg/L	0.36	0.96	0.07
S-Fe	mg/L	0.03	0.07	0.01
T-Mn	mg/L	0.088	0.280	0.040
S-Mn	mg/L	0.009	0.039	<0.005
T-Al	mg/L	0.32	0.78	0.05
S-Al	mg/L	0.04	0.12	0.01
TOC	mg/L	3.3	4.3	2.7
DOC	mg/L	3.1	4.1	2.5
UV260	5 cm ²	0.399	0.527	0.277
トリハロメタン生成能	mg/L	0.094	0.131	0.070
塩素要求量	mg/L	5.4	9.9	3.2
アンモニア態窒素	mg/L	0.09	0.20	0.04
硝酸態窒素	mg/L	0.30	1.02	0.02
2-MIB	ng/L	87	375	<1
ジエオスミン	ng/L	46	825	<1
一般細菌	CFU/mL	5,700	47,000	68
大腸菌	MPN100mL	20	140	<1
藻類数	個/mL	27,000	59,700	4,040

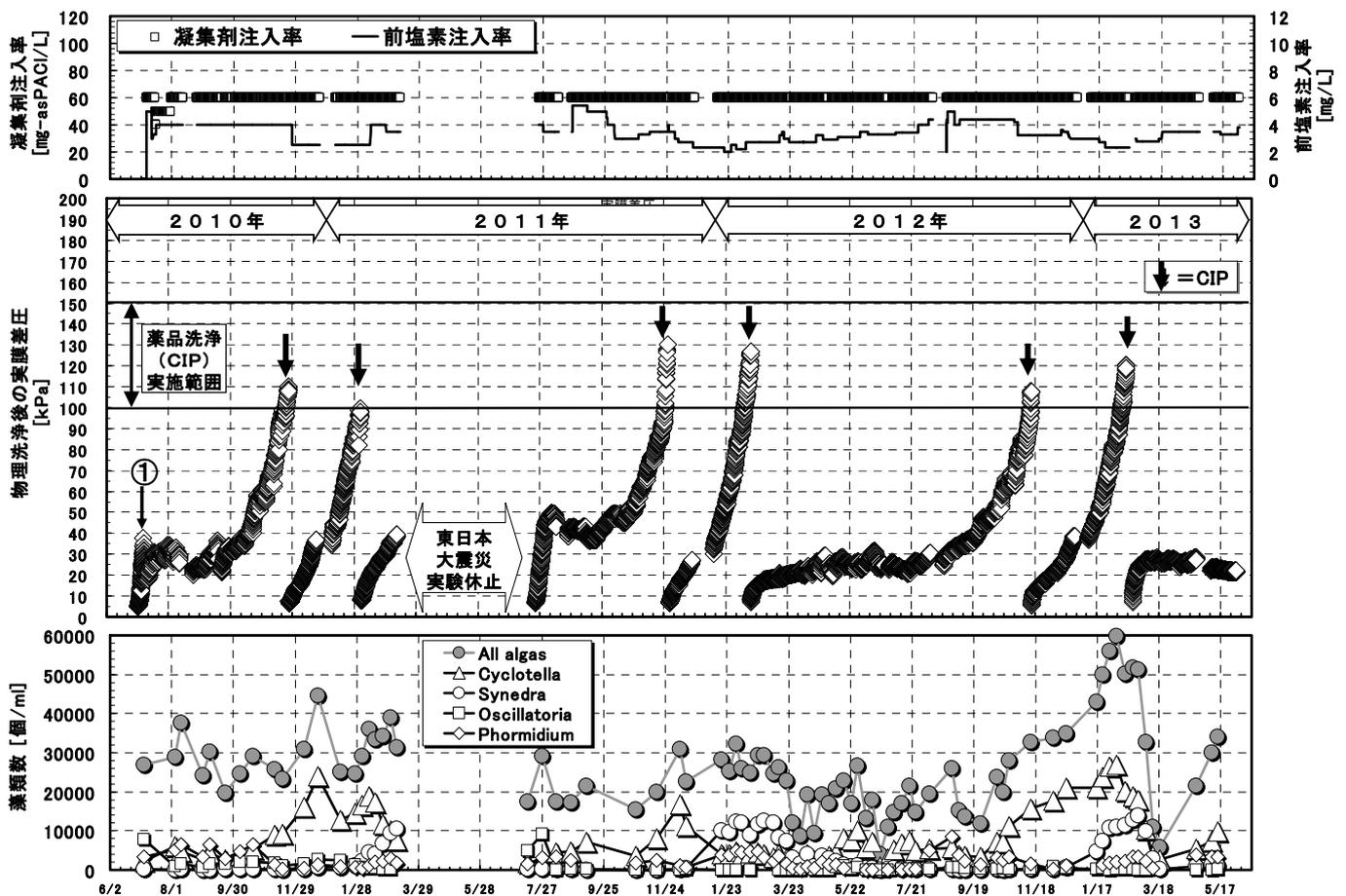


図3 長期膜ろ過試験結果

の冬季に実施した。一方、夏季は長期間(2012年2~11月, 約9ヶ月間)CIPを行うことなく膜ろ過を継続できることを検証した。夏季期間(2010, 2011, 2012年7~9月)原水中に総藻類数 20,000 個/mL 程度存在しているが、前塩素注入による殺藻や藻類由来有機物質の低分子化⁴⁾によって凝集効率が向上し、不可逆的ファウリング物質が可逆的ファウリング物質へ移行したと考えられる。しかし、冬季期間(2010, 2011, 2012年10月~2月)は、前塩素注入にも関わらず膜差圧は上昇し約3ヶ月間で120kPaに達した。藻類数は冬季にも関わらず急激に増加、特に珪藻類のCyclotella属、Synedra属の増加が確認された。この膜ろ過性の悪化は、藻体による負荷増加、代謝物や死滅細胞由来の有機物質の増加、水温低下に伴う水粘性の増加等が複合的に作用し、前塩素、凝集、膜ろ過処理に影響を与えたものと推察される。

これらの実験検証から、冬季における膜ろ過性の安定化を図る技術を構築することが明らかとなったため、2012年度より持込み研究として継続している。

3.2 化学的強化逆洗(CEB)適用による膜ろ過性の向上

長期膜ろ過性結果から冬季の膜ろ過性安定化を目的に、CEBを適用した膜ろ過実験を2012年11月~2013年2月に実施した。実験は前塩素注入を適用するA系列とCEB適用するB系列を別途用意して比較・検討した。膜ろ過実験条件は、凝集剤注入率60 mg/L(as PACl-10%)、物理洗浄間隔120min、膜ろ過流束 $2 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{日})$ で行った。A系列には前塩素として2.8~3.8 mg/L注入し、B系列には前塩素注入を行わなかった。B系列のCEB適用条件は、物理洗浄タイミングにあわせて一日一回、硫酸および次亜を注入・浸漬させた。その膜ろ過結果を図4に示す。図に示すようにCEB適用系列では前塩素注入が無くても膜差圧は20kPa以下で推移し、安定した膜ろ過が継続できることを検証した。この結果から、藻類増加および水温低下による冬季膜ろ過性の悪化をCEB適用によって緩和し、安定化できることが示唆された。

膜ろ過水水質結果を表3に示す。2013年2月の膜ろ過水トリハロメタン生成能はA系列0.055 mg/Lに対し、B系列0.048 mg/L、TOCはA系列2.2 mg/Lに対し、B系列2.0 mg/Lと前塩素注入の無いCEB適用系列が低い値を示した。

3. 3 微粉炭による高濃度臭気除去性

MF/UF 膜ろ過は、高度な除菌・除濁機能を有しているが、臭気物質などの溶解性成分の除去には対応していない。しかし近年、粉炭注入率を通常炭に比べ約 1/3 に低減でき、膜ろ過処理と組合わせて、臭気物質を短時間で除去できる微粉炭吸着処理⁵⁾⁶⁾が報告されている。そこで、冬季(2011 年 12 月～2012 年 3 月)高濃度臭気発生時の除去性を検討した。表 4 に微粉炭 25 mg-Dry-C/L を添加した時における水質分析結果を示す。微粉炭を添加した膜ろ過水の水質向上が認められ、臭気物質であるジェオスミン、2-MIB は完全に除去されていた。また、添加後の膜差圧は安定しており、膜ろ過性への影響は認められなかった。

4. まとめ

霞ヶ浦原水のような藻類が大量に発生し、水処理障害対策が必要な水源において、浄水セラミック膜処理は有効な対策技術であることが示された。また、CEB 適用による膜ろ過処理が冬季膜ろ過性の安定化技術として有効であることも検証した。

5. おわりに

今後は霞ヶ浦原水のみならず、水質悪化に苦慮する事業体への展開を図りたいと考えている。

謝辞

実施にあたり多大なご協力を頂いた茨城県企業局ならびに鯉川浄水場の方々に感謝の意を表します。

参考文献

- 1)伊藤ら：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 p.198-199
- 2)村田ら：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 p.216-217
- 3)村田ら：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(IV)、第 63 回全国水道研究発表会講演集 p.218-219
- 4)八巻ら：藻類由来有機物に起因するセラミック膜ファウリングの前塩素処理による抑制効果、土木学会論文集 G (環境) VOL.68, No.7[2012] III 51-III 58
- 5) 村井ら：超微粉化活性炭による臭気物質の吸着除去性、第 57 回全国水道研究発表会講演集 p.274-275
- 6) 美馬ら：臭気除去への微粉炭セラミック膜システムの適用、第 59 回全国水道研究発表会講演集 p.176-177

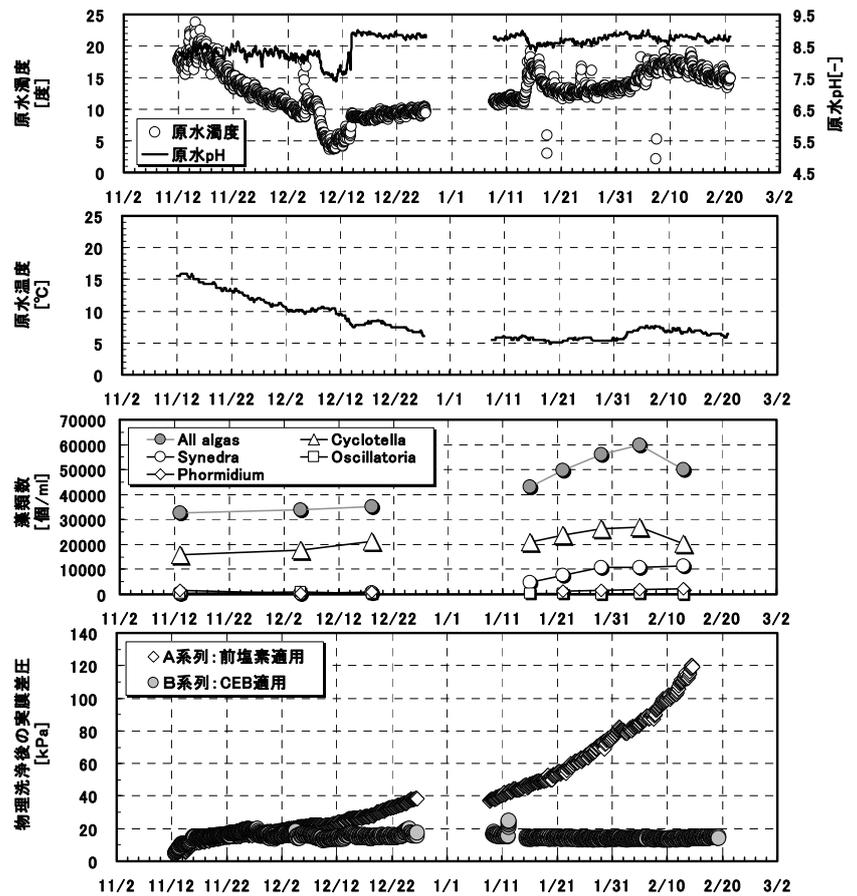


図 4 CEB適用膜ろ過試験結果

表 3 CEB 適用時の水質分析結果

分析項目		2013 年 2 月		
		原水	前塩素膜ろ過水	CEB 膜ろ過水
濁度	度	18.0	<0.1	<0.1
TOC	mg/L	3.5	2.2	2.0
UV260	5cm ² ℓ	0.355	0.160	0.178
トリハロメタン	mg/L	<0.001	0.011	<0.001
トリハロメタン生成能	mg/L	0.070	0.055	0.048

表 4 微粉炭添加実験結果

分析項目		2012 年 3 月		
		原水	微粉炭 0 mg/L 膜ろ過水	微粉炭 25 mg/L 膜ろ過水
DOC	mg/L	3.0	1.9	0.5
UV260	5cm ² ℓ	0.367	0.134	0.028
トリハロメタン	mg/L	<0.001	0.008	<0.001
トリハロメタン生成能	mg/L	0.092	0.064	0.017
ジェオスミン	ng/L	77	76	<1
2-MIB	ng/L	240	230	<1