

水道管網計算向けTHM生成モデルと影響因子の検討

圓佛伊智朗*、芳賀鉄郎*、森勇人*、筒井和雄**

* (株) 日立製作所 電力・電機開発研究所

茨城県日立市大みか町 7-2-1

** (株) 日立製作所 情報制御システム事業部

茨城県日立市大みか町 5-2-1

概要

浄水プロセス中の塩素処理によって生成するトリハロメタン (THM) は発がん性を有するため、主要な水道水質規制項目となっている。本研究では、配水過程でのTHM生成予測に基づくフィードフォワード型の塩素注入操作を実現する目的で、水道管網計算向けTHM生成モデルを検討した。

この結果、1) THM生成速度は提案した3成分2項モデルによって定式化できる、2) 配水管内圧力はTHM生成反応に影響しないが、管材質はTHM生成速度に影響することを明らかにした。

キーワード

水道管網、水質予測、トリハロメタン、消毒副生成物、塩素注入適正化

1. はじめに

浄水プロセス中の塩素処理によって生成するトリハロメタン (THM) は発がん性を有することから、給水栓で $100 \mu\text{g/L}$ 以下に抑えることが義務づけられている。THM生成は、原水中の有機物と塩素との反応によって起こることから、浄水場では有機物低減と合わせて、塩素注入の適正化が試みられている。

他方、水道水中の消毒効果維持のために残留塩素は給水栓で 0.1mg/L (有効遊離塩素濃度) 以上を確保する必要がある。広い配水区域を持つ浄水場では、給水栓までの流下時間が長いため、残留塩素確保とTHM抑制という相反する塩素注入操作に苦慮している。

これに対して、配水過程でのTHM生成を予測し、図1に示すようなフィードフォワード的な塩素注入操作が有効と考えた。本研究では、実際の配水系に適用できる水道管網計算向けのTHM生成モデルとTHM生成への影響因子を検討したので報告する。

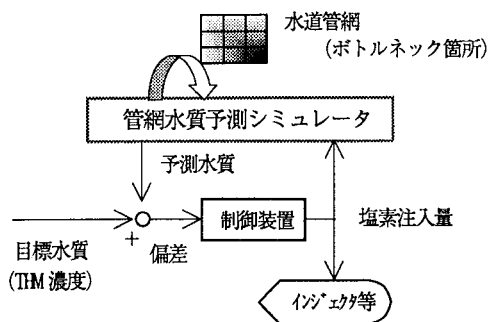


図1 フィードフォワード型塩素注入操作

2. 水道管網計算向けモデルの検討

2.1 THM生成機構

THMは原水中の有機物と浄水プロセスで注入された塩素との反応によって生成する。

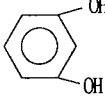
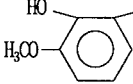


中間生成物である全有機ハロゲン化合物 TOX は、THM中間体の TOX_1 とそれ以外の TOX_2 とから構成される。 TOX_1 を生成する有機物は前駆物質と呼称され、 E_{260} (260nm 紫外波長の吸光度) などが量的な指標となる。

上記の反応は、以下の2通りの過程で起こる。また、反応速度は前駆物質を構成する有機物によって異なる。分子構造の違いにより、表1に示すような反応時間の違いが見られる。^{1) 2)}

1) 塩素付加 → 加水分解 → THM生成 または 2) 酸化 → 塩素付加 → 加水分解 → THM生成

表1 有機物の種類と反応速度

前駆物質	反応速度	分子構造	物質例
フミン質類＝ フミン酸的物質 ＋ フルボ酸的物質	速い (1Hr 程度で完了)	レゾルノール構造など	レゾルシノール
	中間	バニリン構造など	バニリン酸
	遅い (100Hr 以上)	脂肪酸構造など	フマル酸
【レゾルシノール】		【バニリン酸】 	【フマル酸】 $\text{HOOCCH} = \text{CHCOOH}$

2. 2 既往モデルと適用上の課題

既往の生成量モデル¹⁾は、配水系での流下時間(≒反応時間)を引数とし、潜在的な最大生成量に向かって増加するような関数である。ここでの潜在的な最大生成量は、初期の塩素濃度 $[Cl]_0$ と前駆物質濃度 $[E_{260}]_0$ などで決定される。このため、配水系内での合流や多点塩素注入で反応条件が変化する場合への適用が難しい。

また、一般的な生成速度モデル³⁾は、各時点の残留塩素濃度 $[Cl]$ と前駆物質濃度 $[E_{260}]$ を引数とするので条件変化を考慮できるが、表1に示したような前駆物質の反応性に関する知見等が反映されていない。

2. 3 提案モデル (3成分2項モデル)

提案モデルは、前駆物質が塩素との反応性によって3成分に分類できるとする表1の知見取り入れ、かつ、一般的な反応速度式に新たな項を導入している。

$$\frac{d\text{THM}}{dt} = \sum_{i=1}^3 \{a_i (k_{1i} [E_{260}]^m [Cl]^n + k_{2i} [E_{260}]^l)\} \quad \dots \text{式 3}$$

但し、 a_i : 前駆物質中の成分*i*の割合 ($a_1 + a_2 + a_3 = 1$)、 k_{1i} , k_{2i} : 成分*i*の反応速度定数、 m , n , l : 反応次数

成分1～3は、反応速度が異なる前駆物質に対応し、レゾルノール構造、バニリン構造、脂肪酸構造などに相当する。式3のΣ内の第1項のみでは、残留塩素の消失時点で生成速度が0となるが、実際には塩素化された中間体の加水分解によってTHM生成は継続するので、 $[E_{260}]$ のみに依存する項を新たに導入した。

3. THM生成影響因子の検討

3. 1 既往の知見

THM生成速度と生成量に対する影響因子としては、既に有機物濃度、塩素濃度、水温、及びpHなどが確認されている。例えば、塩素付加反応は温度とpHに依存しないのに対し、加水分解反応は水温についてアレニウス則に従い、pH依存性(低いほど生成速度が小さい)も有する。

浄水プロセス内でのTHM評価が目的であれば、これらの因子のみで足りるが、給水栓までを含む水道管網でのTHM評価や予測のためには、配水過程の条件を新たに考慮する必要がある。

3. 2 配水系で考慮すべき因子

THM生成反応は給水栓までの配水過程でも進行するが、この過程での影響因子は明確にされていない。本研究では、配水系で取得(計測または分析)可能なデータであること、マッピングシステムの管路属性DB

を有効活用できること、という観点で以下の2つの因子を検討した。

- 1) 管内配水圧力：標準的な配水圧力は2.0~3.5kgf/cm²程度。THM生成に関する従来の知見なし
- 2) 管材質：鑄鉄管、ダクタイル鑄鉄管、塩化ビニル管、及び末端ではポリエチレンライニング管が使用されている。残留塩素濃度に影響することは知られており、鑄鉄管などでは塩素減少係数が大きい。

4. THM生成実験とモデル評価

4.1 THM生成実験方法

市販のフミン酸 (Aldrich 社製) を溶解した供試水に、所定の塩素濃度となるように次亜塩素酸ナトリウム溶液を添加した。pHを7.0±0.2に調整後、バイアル、または管材 (ポリ塩化ビニル、ポリエチレン) で作成した反応容器に封入した。反応後、塩素除去と pH 調整で反応を停止させ、ヘキサンによる溶媒抽出法でガスクロマト分析した。ECD 型ガスクロマトグラフ (島津製作所 GC-17A 型) で作成したクロマトグラムからクロロホルム CHCl₃ ピーク面積を算定し、標準試料による検量線で THM 濃度に換算した。

4.2 提案モデルの適合性評価

初期の有効塩素濃度=2.7(mg-Cl/L)、有機物濃度 E₂₆₀=0.132 (1cm セル値) の条件での THM 生成濃度と提案モデルによる予測結果を図2に示す。モデル係数は、実験値を教師データとしてチューニングしたものを用いた。提案モデルによる予測曲線は、実験値に対する平均相対誤差 15.4%で THM 生成傾向を再現している。

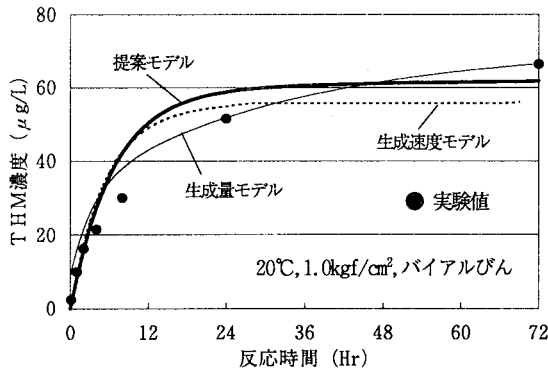


図2 THM生成予測結果例

表2 各モデルの予測結果比較

モデル	モデル式	相関/誤差
生成量モデル	$THM(t) = \sum [THM_{maxi} \{1 - \exp(-K_i \cdot t)\}]$	R ² =0.98 (8.6%)
生成速度モデル	$\frac{dTHM}{dt} = k[E260]^m [Cl]^n$	R ² =0.88 (18.5%)
提案モデル	$\frac{dTHM}{dt} = \sum [a_i k_{1i} [E260]^m [Cl]^n + k_{2i} [E260]^{ j }]$	R ² =0.94 (15.4%)

既往モデルとの予測精度の比較を表2にまとめた。生成量モデルの適合性は提案モデルよりも高いが、前述のように管網計算への適用は困難である。また、生成速度モデルは、E₂₆₀に対する反応次数mが25次となり、条件変化に対して鋭敏すぎる速度式となった。これらの結果より、水道管網向けのTHM生成モデルとして提案モデルが好適であると判断した。

4.3 配水条件の影響評価

反応時の圧力を1.0kgf/cm²と3.2kgf/cm²にした場合のTHM生成結果を図3に示す。反応時間24Hrと96Hrのいずれにおいても、両者の生成濃度には有意な差がみられなかった。また、残留塩素濃度もほぼ等しく、両者の反応速度にも差が認められなかった。この結果から、通常の配水圧力の範囲内では、THM生成には影響を及ぼさず、予測モデルの因子として考慮する必要のないことが分かった。

また、管材反応容器を用いた実験結果を図4に示す。ポリエチレン反応容器に対して、塩化ビニル反応容器では、約1.7倍のTHM生成濃度となった。本実験に供した樹脂系管材はそれ自身で塩素とは反応せず、残留塩素を消費しない。反応後の残留塩素に差がないことなどを考慮すると、ポリエチレンに比べて、塩化ビ

ニルでは反応が加速されているものと考えられる。このような管材質による反応速度の違いは、式3の提案モデルでは反応速度定数 k_{1i} 、 k_{2i} に反映する。

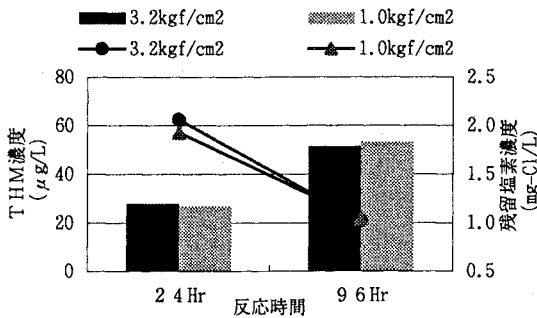


図3 配水圧力の影響比較結果

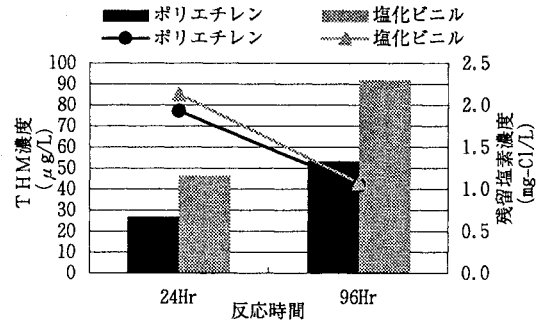


図4 管材質の影響比較結果

4. 4 塩素注入操作の適性化

塩素注入条件ごとのTHM収率を比較した結果を表3に示す。Case1の2.41%に対して、Case3では2.89%となっている。両者の収率の差は0.5%程度であるが、最終生成濃度で十数 $\mu\text{g/L}$ のTHM濃度差に相当するため、有意な差とみなすことができる。これより、初期Cl/E₂₆₀比を小さくするほど収率を小さくでき、THM生成濃度も抑えられることが分かる。

表3 各塩素注入条件におけるTHM収率

Case No.	初期 Cl/E ₂₆₀ 比	THM 生成濃度 $\mu\text{g/L}$	塩素消費 mg-Cl/L	THM 収率 %	相対収率 Case3=100
1	13.4	53.9	1.99	2.41	83
2	20.5	66.3	2.37	2.49	86
3	25.4	78.5	2.42	2.89	100

■ 収率の定義：
3mol 塩素 (106.35g-Cl) 消費に対して1mol クロロホルム (119.38g-CHCl₃) 生成で100%

これらの知見を総合すると、適正な注入塩素低減を図ることで、1) 流下過程でのTHM生成速度の抑制、2) 塩素消費に対するTHM生成の収率の低減、という二重の効用を持つことになる。水質予測に基づく塩素注入方式は、これらの効果を得るための注入適正化を実現するものと期待される。

5. おわりに

本研究では、水道管網計算に適用できるTHM生成モデルを検討した。この結果、THM生成速度は、提案した3成分2項モデルで定式化できることを確認した。また、THM生成への影響因子として、配水系の管材質が影響することを見出した。管材質に関する情報は、水道管網マッピングシステムの属性情報としてのDB化が進んでおり、今後、これらのDBを活用した精度の高いTHM予測シミュレーションが期待できる。

参考文献

- 1) 亀井翼ほか2名：三成分並列逐次反応モデルによる全有機塩素化合物、トリハロメタンの生成予測：水道協会雑誌, Vol.63, No.8 (1994)
- 2) 宗宮功, 山田春美：有機化合物の塩素処理 - クロロホルム中間体とクロロホルム生成特性：水道協会雑誌, Vol.52, No.9 (1983)
- 3) M.Kavanaugh, et al. : An Empirical Kinetic Model of Trihalomethane Formation : Journal of American Water Works Association, Vol.72, No.10 (1980)