

<特集>

上水道におけるオゾン処理技術

高橋 和孝¹, 加藤 康弘²

¹富士電機システムズ(株) 環境システム本部(東京都日野市富士町1番地 E-mail: takahashi-kazutaka@fesys.co.jp)

²富士電機アドバンステクノロジー(株) 環境技術研究所(東京都品川区大崎1-11-2)

概要

平成16年4月水道の水質基準が全面改正され、同4月新たな水質基準が施行された。この新水質基準に追加された異臭味、臭素酸(BrO₃⁻)等とオゾン処理に関して報告する。高度処理としてオゾン処理を導入する場合に期待できる処理効果、特に異臭味、トリハロメタン生成能の低減効果を記し、及びオゾン処理による副生成物である臭素酸イオンの生成抑制に関してオゾン注入制御、促進酸化処理で臭素酸生成が抑制できることを示した。

キーワード: 高度浄水処理, オゾン, 臭素酸イオン

1. はじめに

わが国の水道普及率は平成15年で96.9%に達し、ほぼ全国民が水道の恩恵を受けている状況になった現在、水道水を供給する任を負う水道事業者にとっては、安全で良質な水道水を、安定して供給することが重要な責務となっている。中でも「安全で良質な水道水」に対する要求は強く、こうした水道水を支えていく柱の一つが水質基準である。水質基準は平成4年の改正において全面的な見直しが行なわれ、基準項目が26項目から46項目と大幅に増加し、水道水質管理の充実・強化が図られた。

その後約10年が経過した平成16年水質基準が全面改正されることとなり、同4月より新たな水質基準(以下新水質基準と称する)が施行されている。この10年間に浮上した、トリハロメタンに加えて新たな消毒副生成物の問題、クリプトスポリジウム等の耐塩素性の微生物による感染症の問題、内分泌攪乱物質等の新しい化学物質の問題、およびWHOの10年ぶりの飲料水ガイドライン改訂を踏まえたものである。

本内容では、この新水質基準に取り入れられた異臭味、臭素酸(BrO₃⁻)等とオゾン処理に関して報告する。

2. 水質基準

新水質基準に追加された項目を以下に示す。

()内には高度処理としてオゾン処理を導入する場合に期待できる処理効果あるいはオゾン処理による副生成物を記した。

- ①大腸菌(殺菌効果)、②ほう素、③1,4-ジオキサン(分解)、④臭素酸(オゾン処理副生成物)、⑤クロロ酢酸(前駆物質低減)、⑥ジクロロ酢酸(前駆物質低減)、⑦トリクロロ酢酸(前駆物質低減)、⑧ホルムアルデヒド(オゾン処理副生成物)、⑨アルミニウム、⑩ジェオスミン(分解)、⑪2-

チルイソボルネオール(2-MIB)(分解)、⑫非イオン界面活性剤(分解)、⑬全有機炭素の13項目である。

この項目のなかでは、臭気物質(ジェオスミン、2-MIB)の分解除去が大きく期待されている。粉末活性炭の添加処理のみでは新水質基準への対応が困難になると予想されているからである。

一方、オゾン処理で生成される副生成物は臭素酸とホルムアルデヒドであるが、後者は後段のBACではほぼ除去されると考えられるので、臭素酸生成の抑制が課題となる。

3. オゾンによる高度処理による処理効果

3.1 異臭味

水道で問題とされる臭気物質は、放線菌や藍藻類などの微生物の代謝物であるジェオスミン、2-メチルイソボルネオール(2-MIB)としてかび臭物質が確認されている。

従来処理である凝集沈殿では、水に溶解したかび臭物質の除去効果はほとんど期待できない。新水道水質基準ではジェオスミン、2-MIBを10ng/L以下(旧水質基準は快

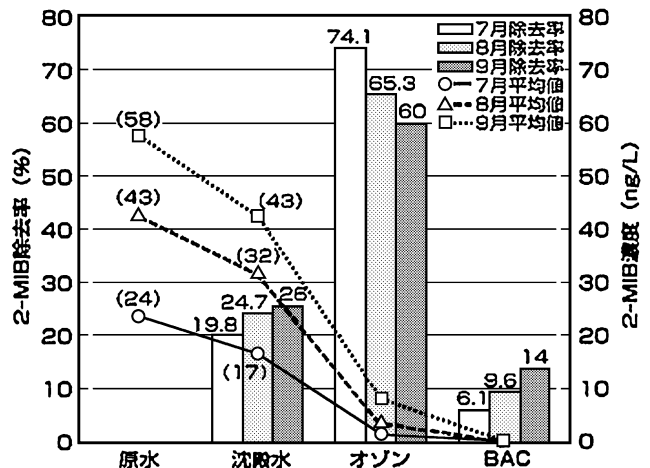


Fig.1 各工程における2-MIB除去状況¹⁾

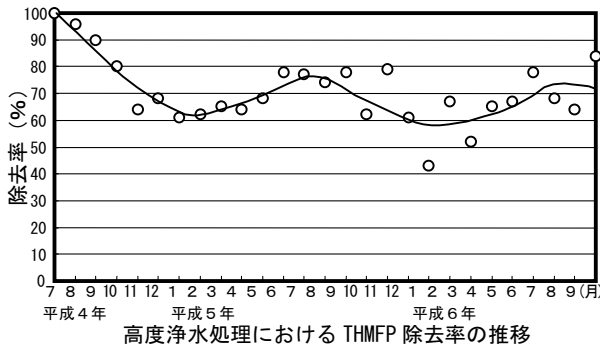


Fig.2 THM 生成の低減効果

適水質項目)とした。今後、水道水源の水質汚濁が、短期間でよくなることは考えられないので、オゾンによる高度浄水処理など早急な対応が求められている。Fig. 1 に高度浄水処理の各工程における 2-MIB の除去効果を示す通りかび臭物質は完全に除去される。

3.2 トリハロメタン(消毒副生成物)問題

トリハロメタンは、水道原水中の有機物質と消毒に使う塩素処理により生成するので、水道原水汚染の進行している状況では、過剰塩素注入は問題があり、水質基準では従来より総トリハロメタンの基準値 0.1mg/L としている。

トリハロメタンの他にも臭素酸やハロゲン化酢酸などの消毒副生成物の問題があり、新水質基準に基準化されている。

トリハロメタンは、前塩素処理等で、有機物と反応して生成されるため、有機物を除去すれば低減できる。オゾン処理+生物活性炭処理による高度浄水処理により THM 生成能の除去率は、Fig. 2 の通り高度浄水処理通水後6ヶ月以後約 70%除去で安定して運用されている。

4. 臭素酸生成と生成制御技術

4.1 臭素酸生成のメカニズム

臭素酸の生成機構を初めて明らかにしたのは、Haag、Hoigne²⁾である。これは臭化物イオンとオゾン分子の反応が

ベースになっているが、その後 Gunten and Hoigne³⁾、Gunten and Olivers⁴⁾は、反応機構にヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)を加えた。これを Fig.3 に示す。

原水中の臭化物イオンが、最終的に臭素酸にまで酸化される経路は 3 経路あるが、そのうち 2 経路は中間生成物として次亜臭素酸(HBrO)を経由するものである。次亜臭素酸は臭化物イオンが溶存オゾンと直接反応して生成するため、この経路の開始反応には溶存オゾンが必須となる。また、臭化物イオンが $\cdot\text{OH}$ と反応し、さらに溶存オゾンと反応して臭素酸を生成する経路があり、溶存オゾンが有意な量で存在する場合は、 $\cdot\text{OH}$ によってより活発に臭素酸が生成されることになる。

以下ではこのメカニズムを巧く利用して、臭素酸生成を抑制する技術を紹介する。

4.2 臭素酸生成抑制技術

新水質基準が施行され、これまで以上に臭素酸濃度の監視が強化されているが、とくにオゾン処理を導入している水道事業者ではオゾン注入量の適正化や臭素酸生成予測手法の検討などが盛んに行なわれている。⁵⁾⁶⁾

臭素酸の生成量は、原水中の臭化物イオン(Br^-)濃度、オゾン注入率、反応時間等に比例する。

日本国内の場合、水道原水となる河川水の臭化物イオン濃度は一般に $50 \mu\text{g/L}$ 程度であり⁷⁾、このレベルの臭化物イオン濃度であれば、通常のオゾン注入制御を行なった場合に規制値 ($10 \mu\text{g/L}$) を越える濃度の臭素酸は生成しない⁸⁾。しかし、原水が海水や下水処理水の影響を受けやすい場合、また塩分を含む地下水などの場合には臭化物イオン濃度が高い値を示すことから、オゾン処理による臭素酸生成が危惧される。

従って、臭素酸生成ポテンシャルが高い原水にオゾン処理を適用する場合には、臭素酸の生成を抑制し、かつオゾン処理導入効果を十分に確保できるようなオゾン注入制御を行なっていく必要がある。

(1) オゾンによる THMFP 低減と臭素酸生成特性

本節では、オゾン処理における主要な除去対象であるトリハロメタン生成能 (THMFP) の低減効果と、臭素酸の生成特性について解説する。

Fig.4 は半回分式オゾン処理実験から得られたオゾン消費量(注入率)と、THMFP 及び臭素酸濃度、溶存オゾン濃度の関係である。供試水には都市近郊河川水の凝集沈殿水を用い、臭素酸生成特性を調べるため、臭化ナトリウムを添加することで初期臭化物イオン濃度を $150 \mu\text{g/L}$ に調製している。

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、ほぼ一定の値を示す。それに対し臭素酸濃度はオゾン消費量が 0.75mg/L を越えたあたりから上昇している。つまり、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、その後溶存オゾンが検出され始めるあたりから臭素酸の生成が顕著

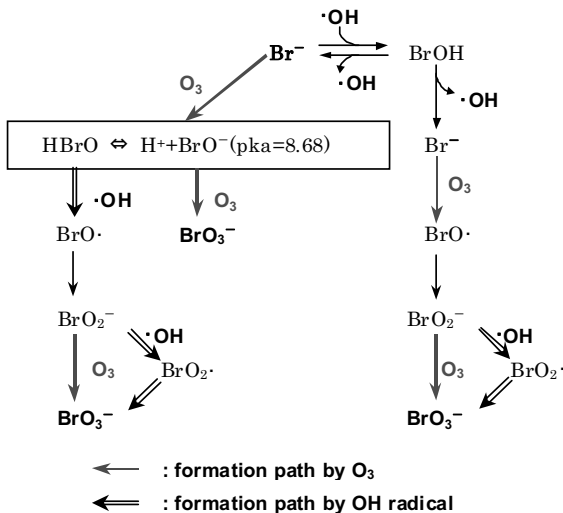


Fig.3 臭素酸生成メカニズム

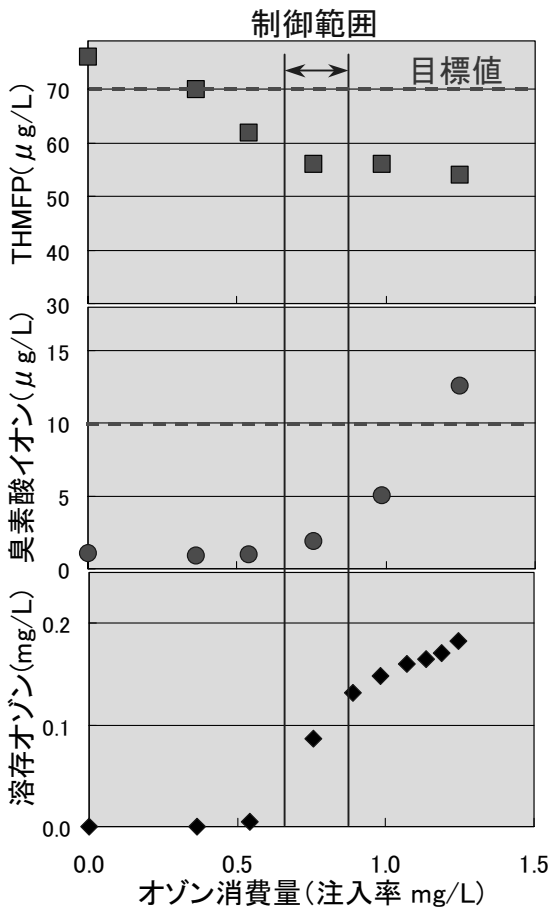


Fig.4 THMFP 低減及び臭素酸生成特性

に進行することがわかる。

従って Fig.4 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、有意な臭素酸の生成は抑制されることがわかる。実際のオゾン処理プラントのオゾン注入制御においても、オゾン接触槽出口の溶存オゾン濃度を速やかに検出し、必要最小量のオゾン注入制御を行なうことで、臭素酸抑制と THMFP 低減の両立は可能であるといえる。

(2) 促進酸化処理(過酸化水素添加)による臭気物質の分解促進と臭素酸の生成抑制

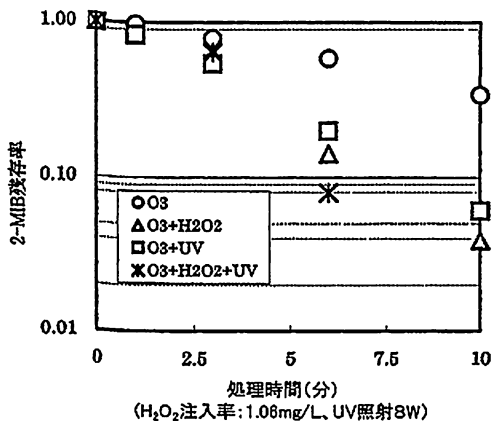


Fig.5 処理時間と2-MIB低減率 (H₂O₂注入率:1.06mg/L、UV照射8W)

Table 1 処理プロセスと臭素酸濃度

| 処理プロセス | BrO ₃ 濃度 (μg/L) |
|---|----------------------------|
| O ₃ 単独 | 4.1 |
| O ₃ +H ₂ O ₂ | 0.0 |
| O ₃ +UV | 3.8 |
| O ₃ +H ₂ O ₂ +UV | 0.5 |

近年、オゾン処理と紫外線照射、過酸化水素添加などを併用し、より酸化力の強いヒドロキシラジカルの生成を促進する促進酸化処理(AOP)が注目されている。臭素酸はオゾン直接反応による生成が主体的であるものの、ラジカル反応によっても生成し⁹⁾、水中に存在する有機物等のラジカルスカベンジャーやpHの違いにより、その生成量が大きく影響受けることがわかっている。

しかし、促進酸化手法として過酸化水素を添加した場合、その臭素酸生成特性は極めて特異的であり、オゾンと過酸化水素の注入比率によっては臭素酸の生成を抑制することが明らかとなっている¹⁰⁾。

そこで、促進酸化処理による臭気物質の分解と臭素酸生成についての実験を行った。本実験は半回分式オゾン処理実験を用い、実際の水道原水(都市近郊河川水凝集沈殿処理水)に臭気物質(2-MIB:初期濃度 500mg/L)を天下し、その除去性を評価したものである。この時の供試水中の臭化物イオン濃度は 0.067mg/L であった。結果¹¹⁾を Fig.5 及び Table 1 に示す。

(O₃単独、O₃+H₂O₂、O₃+UV、O₃+H₂O₂+UV 処理の比較、オゾン注入速度:0.3mg/L/min)

処理時間 10 分後における2-MIB 残存率は、オゾン単独処理で 34%(除去率 66%)であるのに対し、促進酸化処理ではいずれも 5%未満(除去率 95%以上)であった。そのときの臭素酸濃度を比較すると、過酸化水素を併用した系では臭素酸の生成が顕著に抑制されていることがわかる。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、臭素酸生成反応の中間物質である次亜臭素酸を臭化物イオンへ還元しているためと考えられる¹⁰⁾。

従って、過酸化水素併用による促進酸化法は臭気物質など難分解性物質の除去性向上のみならず、臭素酸生成抑制の観点からも極めて有効な処理方法であると言える。

最近では過酸化水素併用時の接触池構造の最適化を図り、かつオゾン注入制御性を考慮した AOP 併用型の接触池¹²⁾の提案などもなされており、今後臭気物質濃度が高く、かつ臭素酸生成リスクが高い原水への適用が期待される。

5. あとがき

「より安全でおいしい水」に対する国民の関心が年々高まっている。高度処理を通して質の高い水道水を供給するこ

とのできるオゾン処理への期待は益々大きくなると考えられる。本内容で述べた臭素酸対策法は一例であるが、当社のみならず当該業界では、臭素酸規制を考慮すべき原水に対応可能な技術力を身に付けてきている。

本内容は、現在まさに研究開発されている内容を含んでいるので、やや分かり難い面もあったのではと危惧しているが、直面している課題とその対策の技術的動向を少しでもご理解頂ければ幸いである。

[参考文献]

- 1) 村元 修一、東京都金町浄水場のオゾン処理について、平成4年度オゾンに関する講演会講演集、日本オゾン協会 1992年
- 2) Haag, W.R. and Hoigne, J., Ozonation of Bromide Containing Waters: Kinetics of Formation of Hypobromous acid and Bromate, Environ. Sci. Tech. Vol.17, pp.261-267 (1983)
- 3) Gunten, U.V., and Hoigne, J., Bromate Formation during Ozonation of Bromide Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reaction, Environ. Sci. Tech. Vol.28, pp.1231-1242 (1994)
- 4) Gunten, U.V., and Oliveras, Y., Advanced Oxidation of Bromide Containing Waters: Bromate Formation Mechanisms, Environ. Sci. Tech. Vol.32, pp.63-70 (1998)
- 5) 赤嶺永正 他、“オゾン処理副生成物の低減化対策と生成因子の検討”、日本オゾン協会 第10回年次研究講演会予稿集 p27-30 (2000)
- 6) 上嶋善治 他、“猪名川浄水場オゾン処理プロセスにおける反応モデルの構築”、日本オゾン協会 第14回年次研究講演会予稿集 p125-128 (2004)
- 7) 東京都水道局 平成13年度水質年報
- 8) Morioka, T et al “Estimated Bromate Formation Levels of Water Purification Plants in Japan” proceeding of IOA 16th World Congress (2002)
- 9) Von Gunten U., Hoigne J., Environ. Sci. Technol., 28, 1234-1242 (1994)
- 10) Fielding M, Hutchison J : Formation of bromate and other ozonation by-products in water treatment, Water Supply, Vol.13, No.1 P.71-84 (1995)
- 11) 加藤康弘 他 “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 第72巻 第10号 p2-12 (2003)
- 12) 岩本卓治 他 “AOP 併用型オゾン接触池の基礎検討”、日本オゾン協会 第14回年次研究講演会予稿集 p73-76 (2004)

第4回燃焼・焼却・熱分解と排出制御に関する国際会議 (4th i-CIPEC)

【開催期日】2006年9月26日(火)～29日(金)

【開催場所】京都大学百周年時計台記念館(京都市左京区吉田本町)

<http://www.kyoto-u.ac.jp/top2/11-top.htm>

【主催】第4回燃焼・焼却・熱分解と排出制御に関する国際会議組織委員会

【共催】京都大学工学研究科、日本学術振興会、廃棄物学会

【会議で取り上げる主なテーマおよびプログラム】

- | | |
|------------------------------|--------------|
| ・ 燃焼技術の新展開 | ・ 廃棄物焼却 |
| ・ 燃焼源からの水銀排出の特性と制御 | ・ 排出物制御の新展開 |
| ・ 温室効果ガスの制御と管理 | ・ 政策ならびに経済性 |
| ・ 焼却施設の操作と管理 | ・ 廃棄物の熱分解ガス化 |
| ・ 都市ごみ、産業廃棄物およびバイオマスへの熱分解の応用 | ・ 焼却灰の処理 |
| ・ 燃焼・焼却に関する環境リスクアセスメント | ・ 焼却技術の改良 |
| ・ 焼却炉からの POPs の排出と制御 | ・ その他 |

【会議で使用する言語】 英語

【参加費】事前登録(2006.5.10～2006.8.31の間の登録)20,000円、上記期間後の登録30,000円

【問合せ先】〒606-8501 京都市左京区吉田本町

京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 助教授 高岡昌輝

Tel 075-753-5162 Fax 075-753-5170 takaoka@epsehost.env.kyoto-u.ac.jp

【ホームページ】<http://www.congre.co.jp/4thicipec/>