

高濃度有機物条件下における冬季の促進酸化処理

Advanced oxidation process in winter under high concentration organic matter conditions

○柴 雅彦*、泉田 翔*、大島 雅史**、山形 明広***、大内 信人****、岡本 由紀夫*

*：茨城県企業局、**：茨城県防災・危機管理部、***：茨城県産業戦略部

****：(公財) 茨城県開発公社

論文要旨

茨城県企業局では、霞ヶ浦を水源とする霞ヶ浦浄水場に帯磁性イオン交換樹脂処理及びオゾンと H_2O_2 を用いた促進酸化処理を導入するため、2014 年からその実証実験に取り組んでいる。今回、帯磁性イオン交換樹脂処理をバイパスしたフローで、2,000ng/L 程度のかび臭物質に対応可能な冬季における促進酸化処理条件を調査した。その結果、オゾン注入率を 3.0mg/L、 H_2O_2 モル比を 3~5 とすることにより、臭素酸を 0.005mg/L 未満に抑制しながら、2,000ng/L 程度のかび臭物質を 3ng/L 以下に低減可能であることが明らかとなった。

キーワード：かび臭物質、臭素酸、促進酸化処理

1. はじめに

茨城県企業局では、霞ヶ浦を水源とする霞ヶ浦浄水場に帯磁性イオン交換樹脂処理（以下、「樹脂処理」という。）及びオゾンと H_2O_2 を用いた促進酸化処理（以下、「AOP」という。）を導入するため、2014 年 12 月からその実証実験に取り組んでいる¹⁾。

霞ヶ浦では冬季から春季にかけて高濃度のかび臭物質が発生し易く、2008 年にはジェオスミンが 1,000ng/L 程度まで、2012 年には 2-メチルイソボルネオール（以下、「2-MIB」という。）が 700ng/L 程度まで増加したことから、当実験では AOP のかび臭物質処理上限濃度を 1,000ng/L とし、これに対応可能な AOP 条件について調査してきた。しかし、2019 年に 2-MIB が過去最大となる 2,000ng/L 程度まで増加し、実験開始当初に想定した AOP の処理上限濃度を超えたことから、原水中で 2,000ng/L 程度の濃度の 2-MIB をオゾン滞留槽において目標値まで低減できる AOP 条件を改めて調査することとした。

また、これまでは最前段に設置した樹脂処理により後段への有機物負荷が抑えられた状態で AOP 条件を調査してきたが、実施設では AOP 施設を先行して供用開始予定であることから、樹脂処理が無い運転期間中においては有機物負荷が増加し AOP の処理特性に影響を及ぼす可能性がある。このことから、実施設運転に際して万全を期すため、今回は樹脂処理をバイパスしたフローにおいて、冬季における AOP によるかび臭物質の除去及び臭素酸の生成抑制について調査した。

2. 実験方法

実証実験処理フローを図 1 に、かび臭標準物質添加濃度、処理目標値等を表 1 に示す。なお、2-MIB の添加濃度 3,000ng/L は、今後、霞ヶ浦のかび臭物質がさらに高濃度になることを想定して設定した。本実験は 2020 年 1 月に実施し、原水を直接、凝集沈殿、砂ろ過処理し、かび臭標準物質として 2-MIB を添加後、3 段あ

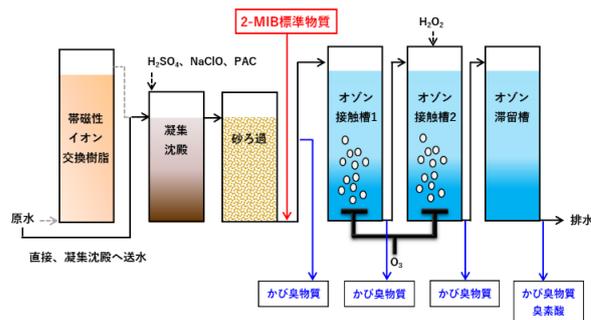


図 1 実証実験処理フロー

るオゾン処理槽（接触時間：4分/槽）においてAOPを行った。オゾンはオゾン接触槽1、2に半量ずつ注入し、H₂O₂は式（1）のとおり、オゾン注入率に1/2を乗じ、更にオゾンに対するH₂O₂モル比を乗じた量をオゾン接触槽2に添加した。

2-MIBは標準物質を添加した直後、オゾン接触槽1、2、オゾン滞留槽の4地点においてサンプリングし、SPME-GCMS法により測定した。臭素酸はオゾン滞留槽においてサンプリングし、ポストカラム-IC法により測定した。

$$\text{H}_2\text{O}_2\text{注入率 (mg/L)} = \text{オゾン注入率 (mg/L)} \times 1/2 \times \text{H}_2\text{O}_2\text{モル比} \times 34/48 \quad \text{式 (1)}$$

表1 実験条件等

2-MIB 添加濃度 (ng/L)	オゾン注入率 (mg/L)	H ₂ O ₂ モル比	砂ろ過水 制御値	オゾン滞留槽処理目標値	
				2-MIB (ng/L)	臭素酸 (mg/L)
約 2,000、約 3,000	2.5、3.0	3、4、5	水温：10℃未満 pH：7.1程度	≤3	≤0.005

3. 実験結果

3-1. 2-MIBの除去性

図2に各AOP条件における2-MIBの除去性（上段：2-MIB添加濃度2,000ng/L、下段：3,000ng/L）を示す。AOPのオゾン注入率を3.0mg/L（3.0-3、4、5：ハイフン以下はH₂O₂モル比、以下同じ）とすることにより、2,000~3,000ng/Lの2-MIBをオゾン滞留槽において目標値である3ng/L以下まで低減可能であることが明らかとなった。一方、オゾン注入率2.5mg/L（2.5-3、4、5）の条件では、オゾン注入率3.0mg/Lと比較し、2-MIBが残留し易い傾向にあったものの、5ng/L程度まで低減可能であった。

なお、H₂O₂モル比が高い条件では、残留H₂O₂がラジカルスカベンジャーとして促進酸化を阻害し、かび臭物質が残留し易くなると想定されたが、H₂O₂モル比3~5の範囲においては、オゾン滞留槽の2-MIB濃度に大きな違いは認められなかった。

また、図3のとおり、AOP条件3.0-5における3,000ng/L程度の2-MIBの除去性を3回検証した結果、オゾン滞留槽の2-MIB濃度は<1~2ng/Lと概ね同程度であったことから、再現性が得られたものと判断した。

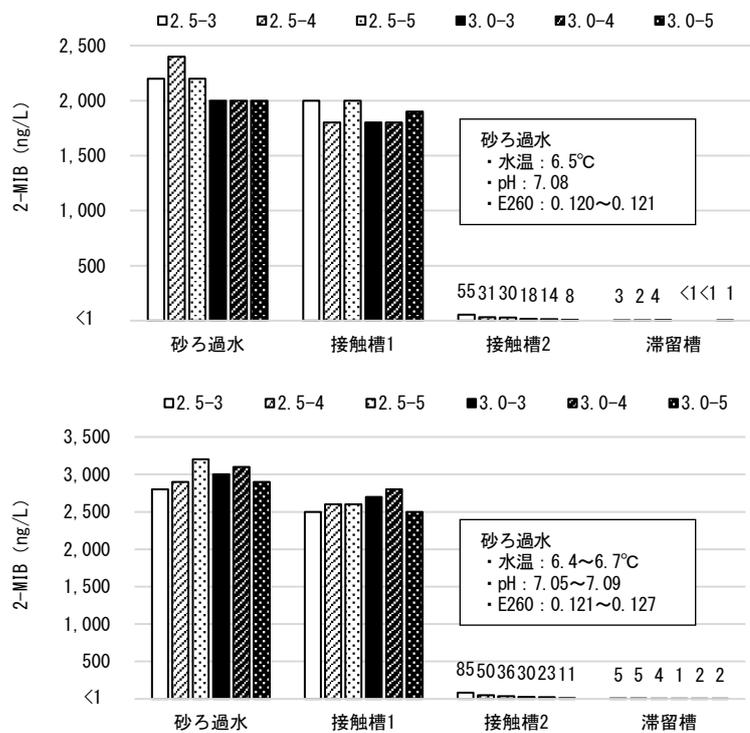


図2 各AOP条件における2-MIBの除去性

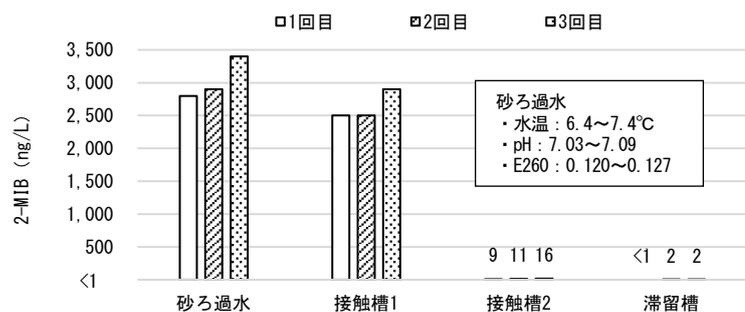


図3 再現性試験結果（AOP条件3.0-5）

3-2. 臭素酸生成量

図4にオゾン滞留槽の臭素酸生成量を示す(図2の上段、下段の調査の平均値)。オゾン注入率が高く、H₂O₂モル比が低い条件ほど、臭素酸は増加する傾向にあったが、目標値である0.005mg/Lを超えるAOP条件は見られなかった。

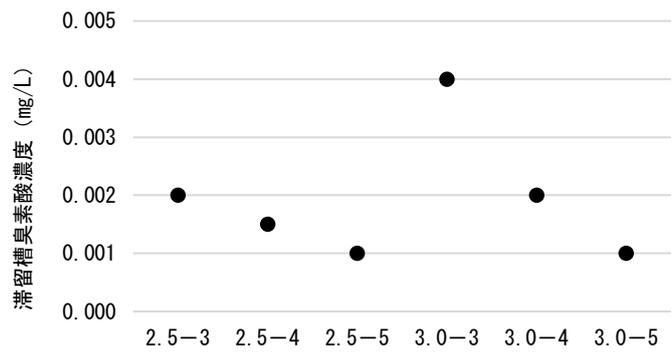


図4 オゾン滞留槽の臭素酸生成量

3-3. AOPに与える樹脂処理の影響

今回の結果を樹脂処理有りの過去の調査結果²⁾と比較し、樹脂処理の有無がAOPの処理特性に及ぼす影響を考察した。実験条件等を表2に、2-MIBの除去性及びオゾン滞留槽における臭素酸生成量をそれぞれ図5、図6に示す。これらの図のとおり、樹脂処理の有無による2-MIBの除去性は同程度であったが、臭素酸生成量は樹脂処理無しの方が低い値を示した。この要因について、砂ろ過水質を比較すると、pHや臭化物イオン濃度に違いはあるものの、樹脂処理無しの方が有機物の指標であるE260が高いことから、AOPへの有機物負荷の増加によりオゾン又はラジカルが消費され、2-MIBの除去性が低下し、臭素酸についても、臭素酸生成関連物質とオゾン又はラジカルの反応が抑制され、生成抑制に繋がったものと推測された。

表2 実験条件等

樹脂処理	2-MIB添加濃度 (ng/L)	AOP条件	原水	樹脂処理水	前塩素 (mg/L)	砂ろ過水				
			E260 (/50mm)	E260 (/50mm)		水温 (°C)	E260 (/50mm)	pH	残留塩素 (mg/L)	臭化物イオン (mg/L)
有	約2,000	3.0-5	0.359	0.220	0.9	6.4	0.086	7.44	<0.1	0.04
無			0.503	—	1.8	6.5	0.121	7.04	0.3	<0.02

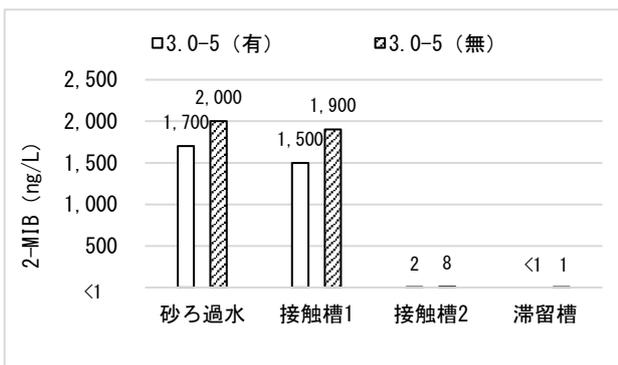


図5 樹脂処理の有無による2-MIBの除去性

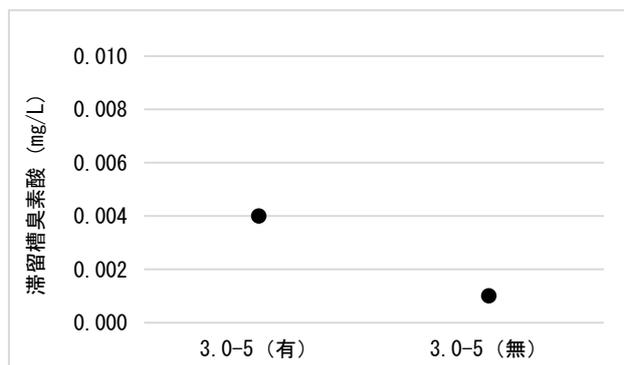


図6 樹脂処理の有無による臭素酸生成量

4. まとめ

・オゾン注入率を3.0mg/L、H₂O₂モル比を3~5とすることにより、臭素酸を0.005mg/L未満に抑制しながら、これまでに霞ヶ浦で発生したかび臭物質の最大濃度である2,000ng/L程度及びさらなる高濃度を想定した3,000ng/L程度の2-MIBを3ng/L以下に低減可能であった。

・樹脂処理をバイパスしたフローでは、AOP への有機物負荷が増加したものの、かび臭物質の除去性は樹脂処理有りの場合と同程度であり、AOP 条件の引き上げを必要とするような影響は無かった。

参考文献

- 1) 大高ら、霞ヶ浦を水源とする新たな浄水処理手法の実証実験(Ⅰ)ー帯磁性イオン交換樹脂と促進酸化処理を組み合わせたシステム評価ー、平成 27 年度全国会議講演集、pp. 238-239 (2015).
- 2) 助川ら、霞ヶ浦を水源とする新たな浄水処理手法の実証実験(Ⅱ)ー促進酸化処理における低水温期の高濃度かび臭物質除去性能の評価ー、平成 27 年度全国会議講演集、pp. 240-241 (2015).