

(25) 高度浄水処理における オゾン注入率の予測手法に関する研究

尾崎 勝^{1,2*}・北澤 弘美²・田中 繁樹²・
芦田 裕志^{1,2}・増子 敦²・小泉 明¹

¹ 首都大学東京大学院都市環境科学研究科 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

² 東京都水道局 (〒163-8001 東京都新宿区西新宿 2-8-1)

* E-mail: ozaki-masaru@waterworks.metro.tokyo.jp

高度浄水処理におけるオゾン処理を最適化する、すなわち、有機物質の分解を効率よく行うと同時に、臭素酸の生成を極力抑制することを目的に、オゾン注入率を被処理水の水質から予測する手法を確立した。まず、オゾン消費量を予測するに当たり、最適な有機物質指標を検討した。その結果、各種有機物質指標のうちオゾン処理による低減率が最も高かったのは蛍光強度であり、蛍光強度が指標として最適と考えられた。次に、蛍光強度を含むいくつかの水質項目による重回帰分析を行い、蛍光強度、水温、濁度、pHの4項目を説明変数とするオゾン消費量の推定式を導出した。そして、水温によるオゾン溶解効率の変化を考慮して、推定式の修正を行った。得られた推定式は実際のオゾン注入率をよく反映しており、精度の高いオゾン注入率予測手法が確立できた。

Key Words : ozonization, ozone injection rate, ozone dissolution efficiency, organic substance index, fluorescence intensity

1. はじめに

河川水や貯水池水を水道原水とする浄水場の中には、水道原水中のかび臭物質やトリハロメタン前駆物質等の有機物質及びアンモニア態窒素を除去・低減する目的で、急速ろ過にオゾン処理と生物活性炭処理とを組み込んだ高度浄水処理を付加しているところがある。

この高度浄水処理におけるオゾン処理は有機物質を分解する工程であり、その処理状況は後段の生物活性炭処理の効率に大きく影響する。また、臭化物イオンが含まれる水の溶存オゾン濃度が高くなると、発ガン性のある臭素酸が多く生成するおそれがある。したがって、オゾン処理に当たっては、オゾンの注入を適切に制御することが不可欠である。オゾン注入の制御方式には、注入率一定制御、溶存オゾン濃度制御、排オゾン濃度制御などがあるが、通常は、オゾン処理水の溶存オゾン濃度を一定目標値に制御する溶存オゾン濃度制御を用いることが多い。しかし、この方式はフィードバック制御であるため、降雨時等に排水機場から水源河川に放流が行われた場合など、原水水質が急激に変化した際に制御が追いつかず、オゾン処理水の溶存オゾン濃度が目標値と大き

く乖離して、有機物質の分解効率が低下したり、臭素酸生成量が増加したりする問題がある。この問題の解決方法の一つとしてフィードフォワード制御があり、特に、水質の日周変動が大きい場合は有効と考えられる。フィードフォワード制御を適用するためには、あらかじめ被処理水のオゾン消費量を予測し、それに基づいてオゾン注入率を設定する必要がある。そこで、本研究では浄水場の実施設における水質データを解析し、まずオゾン消費量を予測するために最適な有機物質指標を選定した。そして、それを用いたオゾン消費量の推定式を導出し、オゾン注入率の予測手法を確立した。

2. 研究対象施設

東京都水道局三郷浄水場の高度浄水施設を本研究の対象施設とした。三郷浄水場は埼玉県三郷市に位置し、利根川水系の江戸川から取水している。処理フローは、原水を凝集沈澱処理した後、オゾン処理と生物活性炭処理を行い、塩素注入、砂ろ過して浄水とするものである。高度浄水施設の能力は日量55万 m^3 である。三郷浄水場

高度浄水施設の概要を表-1に示す。また、オゾン接触池の構造を図-1に示す。オゾン接触池は、凝集沈澱水とオゾンとを効果的に接触反応させるため、3段階接触構造となっている。

3. オゾン消費量を予測するための最適な有機物質指標の検討

被処理水のオゾン消費量は、オゾンと反応する物質の濃度や水温、pHによって決まる。したがって、それらの値を測定すればオゾン消費量を推定できることになる。

オゾンと反応する物質は主に有機物質であり、オゾン処理の対象となるものとして、かび臭物質（2-メチルイソボルネオール、ジェオスミン）、陰イオン界面活性剤、トリハロメタン前駆物質、農薬等がある。これらを含めた有機物質全体の指標として紫外線吸光度（以下UV260とする。）と全有機炭素（以下TOCとする。）がよく用いられている。しかし、有機物質指標を浄水処理におけ

るオゾン消費量の推定に用いるに当たっては、簡単に測定できる必要があるのに加え、オゾンと反応する有機物質だけを選択的に反映する指標であることが望まれる。こうした観点から有機物質指標を見ると、条件に当てはまりそうなものとして蛍光強度がある。この蛍光強度は、トリハロメタンの前駆物質の一つであるフルボ酸（水道原水中の主要な有機物質）が一定の励起光下で発すると考えられる蛍光の強さである。有機物質指標としての蛍光強度の有効性に関しては、これまで河川水における蛍光スペクトルの測定結果¹⁾や浄水処理工程における蛍光分析の適用²⁾、蛍光測定の水質監視制御システムへの応用³⁾が報告されている。そこで、最初に、オゾン消費量を予測するための有機物質指標として蛍光強度が適しているかどうかの検討を行った。

3.1 調査方法

(1) 調査期間

調査は平成16年2月12日から3月18日に実施した。調査に先立って蛍光強度多試料連続測定装置を製作し、2月19日まで装置の試運転・調整を行った後、2月20日から3月12日に蛍光強度の有機物質に対する指標性の調査を行った。また、調査期間を通して連続測定装置の運転管理性等の確認を行った。

(2) 蛍光強度の連続測定

試験室用の蛍光分光光度計（日本分光FP-6300型）に多試料連続供給装置を取り付け、凝集沈澱水（オゾン接触池入口）、オゾン処理水（オゾン滞留池出口）及び生物活性炭処理水の蛍光強度（励起波長320nm、蛍光波長440nm）を連続測定した。そして、既設のUV計（オゾン接触池入口に設置（理工科学研究所UVR3000H型）とTOC計（オゾン滞留池出口に設置（島津製作所TOC5000A型）の測定値と比較することにより、蛍光強度が浄水処理工程において有機物質をモニタリングするための指標となることを確認した。

オゾン接触池	形 式	3段上下対向接触方式
	池の大きさ	幅7.4m 長さ21.2m 有効水深6.35m
	池 数	12池
	オゾン注入方式	ディフューザー方式 (オゾン散気管24本×3段×12池)
	オゾン注入率	最大3mg/L
	散気比率	1:1:1
生物活性炭 吸着池	接触時間	接触池約12分 滞留池約10分
	形 式	重力固定床密閉式
	池の大きさ	幅8.9m 長さ14.0m 深さ6.5m 炭層面上水深2.44m
	池 数	28池
	有効過面積	98m ² /池
	接触時間	14.4分
	ろ過速度	250m/日
	粒状活性炭	厚さ2.5m 有効径1.2mm 均等係数1.3
処理水量	550,000m ³ /日	

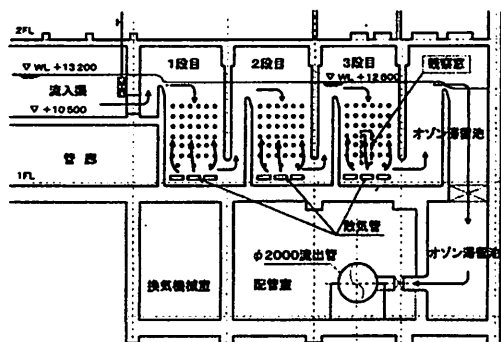


図-1 オゾン接触池断面図

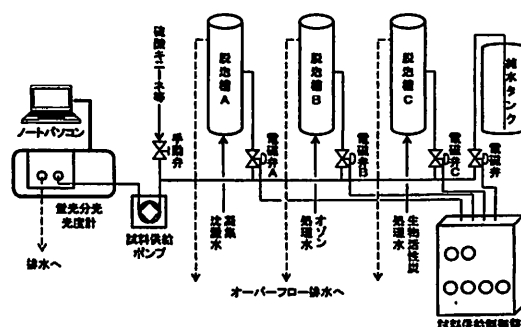


図-2 蛍光強度多試料連続測定装置

表-2 装置運転条件

試料供給時間	20分
純水供給時間	20分
試料供給流量	4mL/分
純水使用量	1.75mL/分
励起バンド幅	5nm
蛍光バンド幅	10nm
励起波長	320nm
蛍光波長	440nm

蛍光強度多試料連続測定装置の概要を図-2に示す。装置は、蛍光分光光度計、データ処理用パソコン、試料供給制御盤、脱泡槽、試料供給ポンプで構成される。装置は表-2の運転条件で3週間以上連続稼働させたが、その間に6回、硫酸キニーネ溶液(50 μ g/L 硫酸キニーネ・0.1N-H₂SO₄)とフルボ酸溶液(フルボ酸は日本腐植物質学会から標準品[Dando soil]を入手)を手動で注入し、感度チェックを行った。

(3) 各種有機物質指標の処理工程別低減率

有機物質指標の低減率は、オゾン接触池第3段における溶存オゾン濃度の管理目標値を0.04, 0.09, 0.18mg/Lの3段階に変化させて測定した。それぞれの目標値での運転を3日間続け、2日目に採水して低減率を測定した。この調査は2回繰り返して行った。採取試料は、原水、凝集沈澱水、オゾン処理水、生物活性炭処理水で、測定項目は、蛍光強度、UV260、TOC、トリハロメタン生成能(以下THM-FPとする。)とした。蛍光強度は日本分光FP-6600型蛍光分光光度計で、UV260は日本分光V570型分光光度計で、TOCは島津製作所TOC5000A型TOC計で、THM-FPは上水試験方法⁴⁾に従って測定した。

3.2 調査結果

(1) 蛍光強度の連続測定結果

図-3に蛍光強度連続測定結果の一部を示す。試料水は、凝集沈澱水→純水→オゾン処理水→純水→生物活性炭処理水→純水の順に20分間ずつ繰り返して蛍光分光光度計に供給した。連続測定の結果から、純水の蛍光強度が一定値まで低下し、蛍光分光光度計のフローセルを十分洗浄できていること、各試料水の蛍光強度が安定して測定できていることを確認した。

図-4は硫酸キニーネ溶液、フルボ酸溶液による測定装置の感度チェックの結果である。メーカーでは、光源ランプは200時間(約9日)以上使用すると蛍光強度値が低下するので交換した方がよいと推奨しているが、30日後でも硫酸キニーネ溶液の蛍光強度は7%程度しか低下しておらず、1箇月以上使用可能と考えられた。また、純水の蛍光強度をベースラインとすると、その値は1箇月以上安定しており、フローセルの汚れは十分に洗浄で

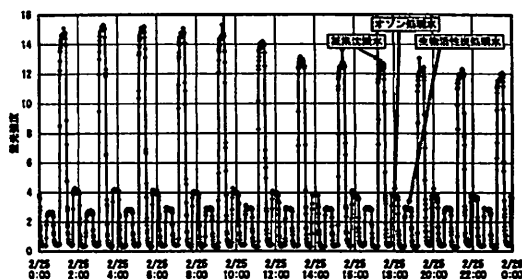


図-3 蛍光強度連続測定結果

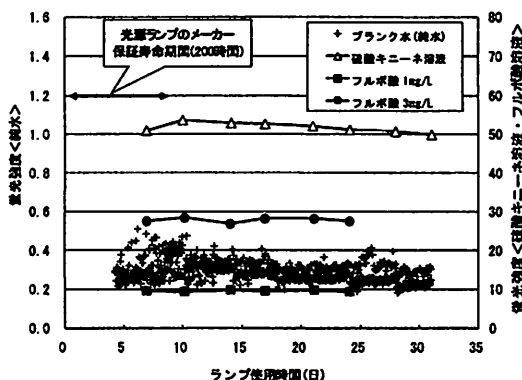


図-4 感度チェック結果

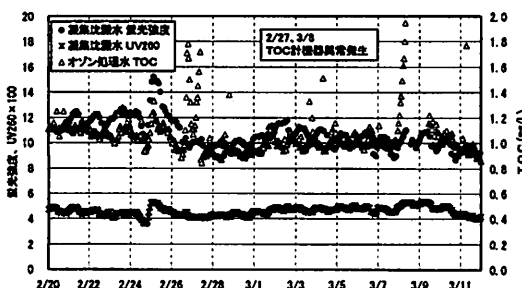


図-5 蛍光強度、UV260、TOCの連続測定結果

きていた。

図-5に、凝集沈澱水の蛍光強度とUV計測定値、オゾン処理水のTOC計測定値(オゾン処理ではTOC濃度が大きく変化しないことがわかっているため、オゾン処理工程の前にはTOC計を設置していない。)の推移を示す。TOC計は2月27日と3月8日に機器異常を起こし不安定であったが、降雨があった2月24日から2月26日の水質変動に着目すると、3種類の測定値が同じタイミングで上昇、下降しており、蛍光強度も有機物質指標として利用可能と考えられた。

(2) 各種有機物質指標の処理工程別低減率

凝集沈澱処理、オゾン処理、生物活性炭処理による有

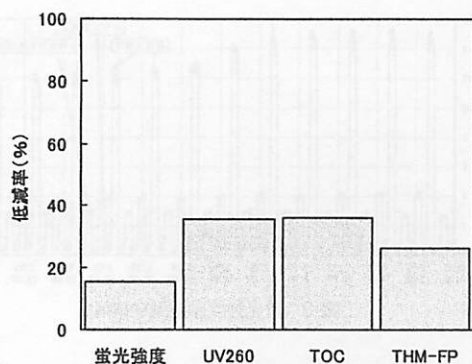


図-6 凝集沈澱処理による有機物質指標の低減率

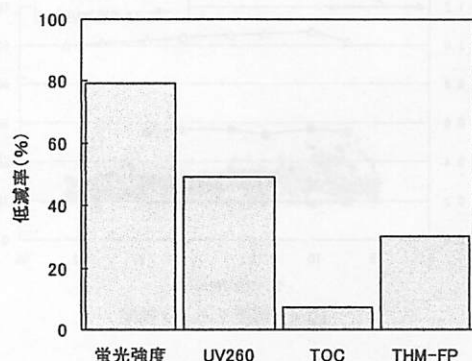


図-7 オゾン処理による有機物質指標の低減率
(溶存オゾン濃度管理目標値 0.09mg/L)

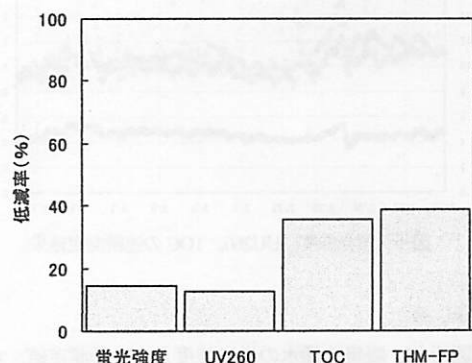


図-8 生物活性炭処理による有機物質指標の低減率
(溶存オゾン濃度管理目標値 0.09mg/L)

機物質指標の低減率（2 回繰り返して行った測定の前値）を、それぞれ図-6、図-7、図-8 に示す。図-7、図-8 では、オゾン接触池第 3 段における溶存オゾン濃度の管理目標値を 0.09mg/L に設定したときの結果を示した。また、低減率は各処理の前後の値から求めた。例えばオゾン処理による低減率は、凝集沈澱処理水の値に対するオゾン処理水の値の低減割合として算出した。4 つの有機物質指標の低減率を比較したところ、蛍光強度は、凝集

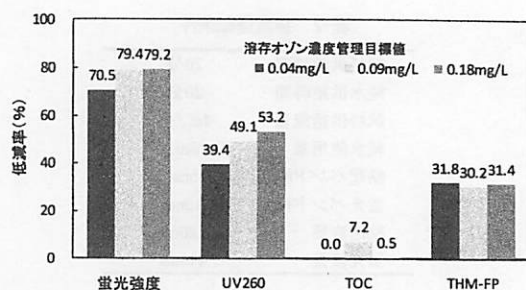


図-9 オゾン処理における溶存オゾン濃度管理目標値と有機物質指標の低減率

沈澱処理や生物活性炭処理による低減率が低かった。その一方で、オゾン処理による蛍光強度の低減率は 4 指標のうちで最も高く、オゾンで約 80% が除去されることがわかった。したがって、オゾン消費量を予測するための最適な有機物質指標は蛍光強度であると考えられる。

なお、オゾン接触池第 3 段における溶存オゾン濃度を 3 段階に変化させた場合、UV260 は溶存オゾン濃度が高くなるとやや低減率が上昇する傾向にあったが、他の 3 指標では低減率に大きな違いはなかった（図-9）。

4. 蛍光強度を用いたオゾン注入率の予測

フィードフォワード方式でオゾン注入を制御する場合、推定したオゾン消費量に基づいてオゾン注入率を設定する。オゾン消費量は被処理水の水質で決まるので、いくつかの水質項目による重回帰分析から三郷浄水場におけるオゾン消費量の推定式を導き出した。

4.1 オゾン消費量推定式に使用する水質項目の選択

予備検討として、オゾン反応に関与する水質項目とオゾン注入率（オゾン接触池第 3 段の溶存オゾン濃度管理目標値は 0.09mg/L）との関係について、平成 16 年 6 月 28 日～9 月 24 日及び 10 月 15 日～12 月 3 日の 1 時間毎の自動計器値を用いて重回帰分析を行った。ただし、三郷浄水場では、フィードバック制御が急激な水質変動に追いつかないとき、一時的にオゾン注入率一定制御に切り替えて運転しているので、このような場合のデータは解析から除外した。

水質項目としては、自動計器を用いて連続測定可能なものを選択した。すなわち、一般的な浄水処理条件におけるオゾンの物理化学的性質の観点から、溶解度に関する水温（オゾン処理水）、及び自己分解速度に関する pH（凝集沈澱処理水）を選択し、化学的性質の観点から、オゾンと反応する物質の指標として、濁りの指標である濁度（凝集沈澱処理水）、及び上述の検討を踏まえ有機

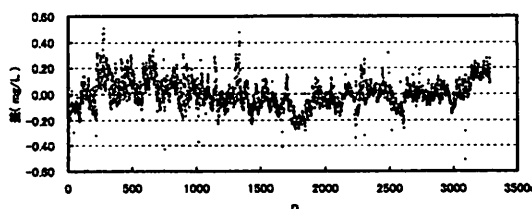


図-10 オゾン注入率の計算値と実際値との差

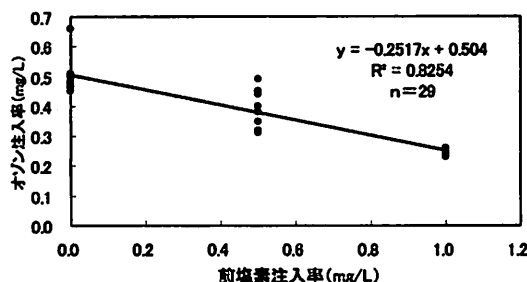


図-11 前塩素注入率とオゾン注入率

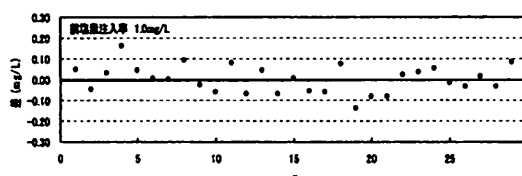
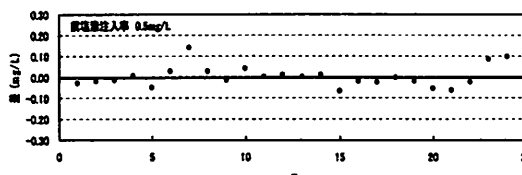
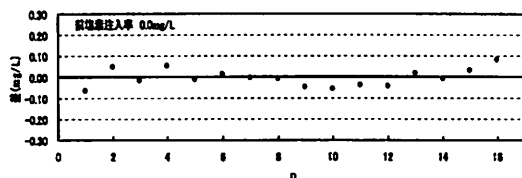


図-12 オゾン消費量の推定値と実際値との差

質指標の蛍光強度（凝集沈殿処理水）を選択した。重回帰分析の結果、決定係数 0.8927 の(1)式が得られた。

【オゾン注入率(mg/L)】

$$= 0.055 \text{【蛍光強度(-)】} + 0.043 \text{【水温(℃)】} + 0.22 \text{【濁度(度)】} + 0.64 \text{【pH(-)】} - 5.6 \quad (1)$$

各説明変数の標準偏回帰係数は、蛍光強度 0.46、水温 0.81、濁度 0.15、pH 0.32 であった。(1)式で算出した注入率と実際の注入率(0.0～2.3mg/L)との差を図-10に示す。93%が±0.2mg/L以内であり、選択した4項目でオゾン注入率の推定が可能であることがわかった。

(1)式を用いればオゾン注入率の予測が可能であるが、オゾン処理による有機物の分解及び臭素酸の生成抑制を最適化するためには、被処理水のオゾン消費量に見合ったきめ細かなオゾン注入管理が必要である。そこで、より推定精度を向上させるため、以下の検討を行った。

4.2 オゾン消費量推定式の導出

オゾン消費量は、通常、オゾン注入量、排オゾン量及び処理水の溶存オゾン濃度から算出するが、ここでは計算を簡単にするため、排オゾン量を用いず、オゾン溶解効率を用いた次式で表すこととした。

【オゾン消費量(mg/L)】

$$= \text{【オゾン注入率(mg/L)】} \times \text{【オゾン溶解効率(-)】} - \text{【処理水溶存オゾン濃度(mg/L)】} \quad (2)$$

予備検討の結果に基づき、凝集沈殿処理水蛍光強度、オゾン処理水水温、凝集沈殿処理水濁度、凝集沈殿処理水 pH を説明変数とし、オゾン消費量を目的変数とした重回帰式を導出した。予備検討で用いた連続測定値は手分析値に比べて精度が低くばらつきが大きいので、こ

での重回帰式の導出は平成 16 年 6 月 28 日～12 月 2 日の午前 9 時に計測した手分析値を用いて行った。

オゾン消費量は(2)式で計算した。オゾン溶解効率はオゾン処理施設の構造や水温によって変化するが、ここでは金町浄水場における平成 7 年 6～9 月の調査結果⁵⁾からオゾン溶解効率を 0.85 と仮定して計算を行った。三郷浄水場の施設における実際のオゾン溶解効率は、この後のシミュレーションによって推定し、その結果に基づき推定式を修正していくこととした。

また、三郷浄水場では、臭素酸生成抑制や傾斜板沈殿池における藻類増殖抑制のため、前塩素を少量注入(注入率は 0.5 または 1.0mg/L)することがある。図-11 は、平成 16 年 10 月 12 日～12 月 2 日(オゾン接触池第 3 段の溶存オゾン濃度管理目標値は 0.09mg/L)における前塩素注入率とオゾン注入率との関係である。この図からわかるように、前塩素を注入するとオゾン注入率は低くなるので、オゾン消費量の重回帰式は前塩素注入率別に導いた。

前塩素注入率別の重回帰式を(3)～(5)式に、推定値と実際値の差を図-12 に示す。

前塩素注入率 0.0mg/L の場合

【オゾン消費量】

$$= 0.038 \text{【蛍光強度】} + 0.025 \text{【水温】} + 0.31 \text{【濁度】} + 0.55 \text{【pH】} - 4.6 \quad (3)$$

(決定係数 $R^2=0.9409$, データ数 $n=16$)

前塩素注入率 0.5mg/L の場合

【オゾン消費量】

$$= 0.055 \text{【蛍光強度】} + 0.029 \text{【水温】} + 0.14 \text{【濁度】} + 0.34 \text{【pH】} - 3.3 \quad (4)$$

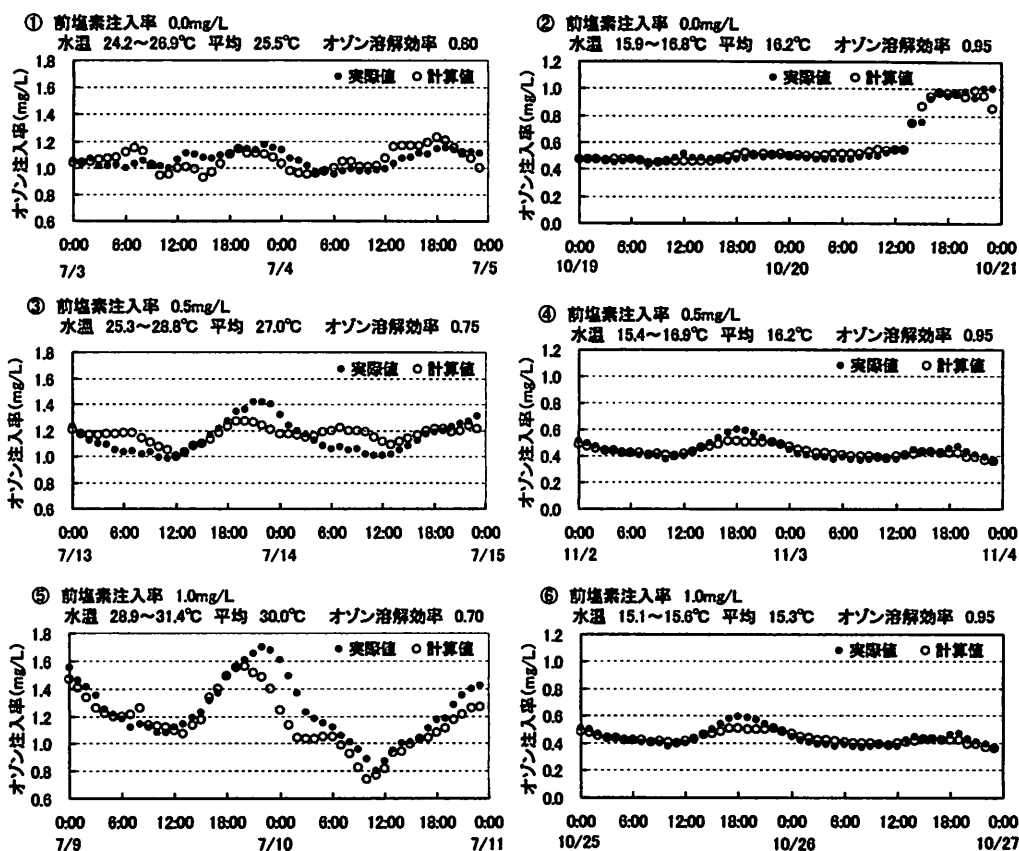


図-13 シミュレーションの結果

(決定係数 $R^2=0.9456$, データ数 $n=24$)
 前塩素注入率 1.0mg/L の場合
 【オゾン消費量】

$$=0.045 \text{【蛍光強度】} + 0.029 \text{【水温】} + 0.33 \text{【濁度】} + 0.45 \text{【pH】} - 4.0 \quad (5)$$
 (決定係数 $R^2=0.9496$, データ数 $n=29$)

オゾン消費量の推定値と実測値の差は、96%のデータが $\pm 0.1\text{mg/L}$ 以内であり、自動計器による連続測定値を用いて解析した場合よりも推定精度が高くなった。なお、塩素注入率を考慮せずに重回帰分析を行った場合、決定係数はあまり変わらなかった ($R^2=0.9266$) が、推定値と実測値の差が $\pm 0.1\text{mg/L}$ 以内になったデータは 87%であった。

4.3 シミュレーションによるオゾン溶解効率の推定

(3)~(5)式を導き出す際は、金町浄水場の調査結果を利用してオゾン溶解効率を一定値 0.85 としたが、水温に応じてオゾン溶解効率を変化させた方が推定精度の向上が見込まれる。このため、オゾン溶解効率を変化させたシミュレーションを行い、水温とオゾン溶解効率との関

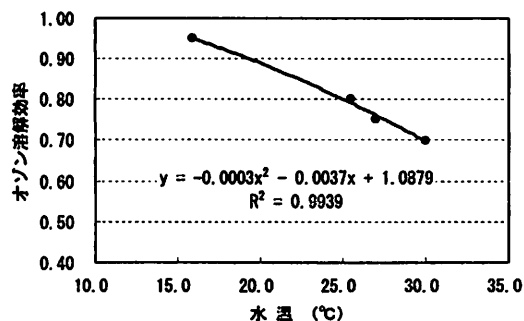


図-14 平均水温とオゾン溶解効率との関係

係を求めた。すなわち、(3)~(5)式で計算したオゾン消費量から(2)式を使ってオゾン注入率を計算し、その際、オゾン溶解効率は0.85を基本に0.05刻みで変化させ、オゾン注入率の計算値と実際値が最も近づくオゾン溶解効率を選定した。(3)~(5)式による計算には、塩素注入率が3日間以上同一になっていた期間で、塩素注入率変更の影響を受けていない2日間の自動計器による連続測定値を用いた。

オゾン注入率の計算値が実際値に最も近づいたとき

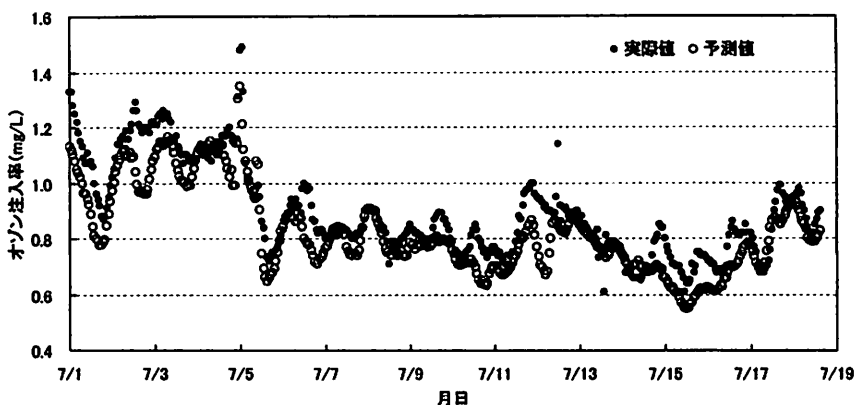


図-15 推定式の検証結果

のシミュレーション結果を図-13 に示す。また、そのときの平均水温とオゾン溶解効率との関係を図-14 に示す。オゾン溶解効率は水温が高くなるほど低くなっており、オゾン溶解効率 y と水温 x との間には次式の関係があった。

$$y = -0.0003x^2 - 0.0037x + 1.0879 \quad (6)$$

$$(R^2 = 0.9939)$$

4.4 オゾン消費量推定式の修正とオゾン注入率予測結果の検証

「4.2」で導いたオゾン消費量推定式ではオゾン溶解効率を一定値としていたので、改めて(6)式で計算したオゾン溶解効率を使ってオゾン消費量を求め、(3)～(5)の重回帰式を修正した。修正に際しては、平成17年4月から6月の手分析値も補充して重回帰分析を行った。

オゾン消費量推定式を修正したのち、推定式の利用可能性を検証するため、平成17年7月1日～18日のデータによる検証を行った。オゾン消費量が推定されると、オゾン注入率は(2)式に基づく(7)式で決定できる。

【オゾン注入率】

$$= (\text{【オゾン消費量計算値】} + \text{【処理水溶存オゾン濃度管理目標値】}) / \text{【オゾン溶解効率】} \quad (7)$$

実際のオゾン注入率と推定式による予測値との比較を図-15 に示す。予測値は実際の変動に追従しており、推定式は十分利用可能と考えられる。

5. おわりに

本論文ではオゾン処理の最適化を目的に、オゾン消費量の予測に最適な有機物質指標を検討した上で、オゾン消費量の推定式の導出とオゾン注入率の予測を行ったところ、次のことが明らかになった。

- (1) 考案した蛍光強度連続測定装置を用いた検討の結果、蛍光強度は有機物指標として有効であった。また、オゾン処理では各種有機物質指標のうち蛍光強度の低減率が最も高く、オゾン処理の最適な有機物質指標と考えられた。
- (2) オゾン消費量は、蛍光強度、水温、濁度、pHの4項目で推定することが可能であった。
- (3) オゾン溶解効率を推定したところ、水温が15～30℃で0.95～0.70の値が得られ、水温が高くなるほど低い値になった。
- (4) 作成したオゾン消費量推定式を用いてオゾン注入率を予測した結果を平成17年のデータで検証したところ、推定式が利用可能であることがわかった。この推定式を活用すれば、オゾン注入のフィードフォワード制御が可能と考えられる。

今後データを追加して推定式を改良すれば、さらなる予測精度の向上が期待できる。また、同様の手法を適用し、他の浄水場においても原水水質からオゾン注入率を設定することが可能である。原水水質の日周変動が大きいためにフィードバック制御ではオゾン処理の最適化が難しいような場合、被処理水の水質項目からオゾン注入率を予測するフィードフォワード制御が極めて有効と考える。

参考文献

- 1) 海賀信好, 世良保美, 高橋基之, 須藤隆一: 多摩川河川水における溶存有機物の蛍光スペクトル解析と評価, 用水と廃水, Vol. 45, No. 6, pp. 29-33 (2003).
- 2) 海賀信好, 中野婦壮一郎, 林功, 石井忠浩: 浄水処理工程における蛍光分析法の適用, 水処理技術, Vol. 42, No. 4, pp. 1-9 (2001).
- 3) 林功, 海賀信好, 平本昭, 伊藤健志: 蛍光測定の水質監視制御システムへの応用, 第51回全国水道研究

発表会講演集, pp. 512-513 (2000).

- 4) 社団法人日本水道協会：上水試験方法・解説 (2001年版), (2001).

- 5) 平成 8 年度東京都水道局水質年報資料集, pp. 596-599 (1997).

(2009. 5. 22 受付)

Study of a Method to Predict Ozone Injection Rate in Advanced Water Treatment Process

Masaru OZAKI^{1,2}, Hiroyoshi KITAZAWA², Shigeki TANAKA², Hiroshi ASHIDA^{1,2},
Atsushi MASUKO² and Akira KOIZUMI¹

¹Graduate School of Urban Environment Sciences, Tokyo Metropolitan University

²Bureau of Waterworks, Tokyo Metropolitan Government

This study establishes a method for predicting ozone injection rate in advanced water treatment process, based on the quality of the water to be treated, in order to optimize ozonization (to inhibit the generation of bromic acid to the utmost as well as to decompose organic substances efficiently). First, various organic substance indices were examined to predict ozone consumption. Fluorescence intensity was determined to be the optimal index since it has the highest reduction rate due to ozonization. Next, multiple regression analysis was performed using several water quality parameters, including fluorescence intensity. Consequently, the equation for estimating the ozone consumption was derived using fluorescence intensity, water temperature, turbidity, and pH as explanatory variables. This equation was then modified to consider changes in ozone dissolution efficiency based on water temperature. Since this equation reflected the actual rate, it is a highly precise method to predict ozone injection rate.