

B-6 紫外線吸光度を用いたオゾン・活性炭処理工程水の有機物予測

茨城県企業局 保坂義男 ○伊藤睦雄
(株)明電舎 渡辺哲文 藤生昌男

1. はじめに

近年、水道水源の水質悪化に伴って、オゾン処理と活性炭処理の併用に代表される高度浄水処理が導入されている。茨城県企業局では、オゾン処理と粒状活性炭処理を併用した高度浄水処理技術の導入を目的として実証プラントにより実験を実施してきた。オゾン処理で除去対象物質の除去率を低下させず、いかにオゾン注入率を低減させるかが課題である^{1) 2)}。これは運転コストの節減、臭素酸イオンの抑制と関係し、一般的に重要な問題である。オゾン・活性炭処理工程において有機物予測が可能であるならば、この有機物指標により有効なオゾン注入率制御が実現できると期待される。本研究では、高度浄水処理実証プラントの処理工程において紫外線吸光度を用いた有機物指標の予測について検討した結果を報告する。

2. 高度浄水処理実証プラント及び実験方法

2. 1 高度浄水処理実証プラントの概要

茨城県企業局では、平成5年度から平成11年度まで鰯川浄水場の高度浄水処理実証プラントにて実験を行った。実証プラントの概要を図1に示す。処理水量が $500\text{ m}^3/\text{日}$ で凝集沈殿処理、前砂ろ過処理、オゾン処理、活性炭処理、後砂ろ過処理の各処理工程から構成される。実験原水に用いた原水は、霞ヶ浦（北浦）・鰯川から取水した。オゾン接触池は、散気管注入方式による上下迂流2段向流接触槽と続く2段の滞留槽から構成される。活性炭接触池は固定槽下向流方式であり、試験期間中生物活性炭として機能していた。実証プラントの水質モニタリングは、各処理工程で水温、pH、導電率のプロセス用水質計測器で連続測定を行った。オゾン接触池の注入オゾン濃度および排オゾン濃度は、紫外線吸収式オゾン濃度計で測定した。また、オゾン処理水の溶存オゾン濃度は紫外線吸収式オゾン濃度計で測定した。オゾン処理工程は、接触槽出口の溶存オゾン濃度が一定となるように、注入オゾン濃度を制御した。有機物予測実験を実施した平成9年7月から平成10年2月の約8ヶ月の間、低濃度UV計（明電舎製 LUV-1000S）を前砂ろ過池出口と活性炭出口の2ヶ所に設置し紫外線吸光度（UV）を連続測定した。同時に、オゾン処理水用UV計（明電舎製 MD0Z-1000）^{3) 4)}をオゾン接触池に設置し、オゾン処理水のUVを連続測定した。オゾン処理水用UV計は、脱オゾン剤であるチオ硫酸ナトリウム溶液を間欠添加してUVを測定する機能を持ち、

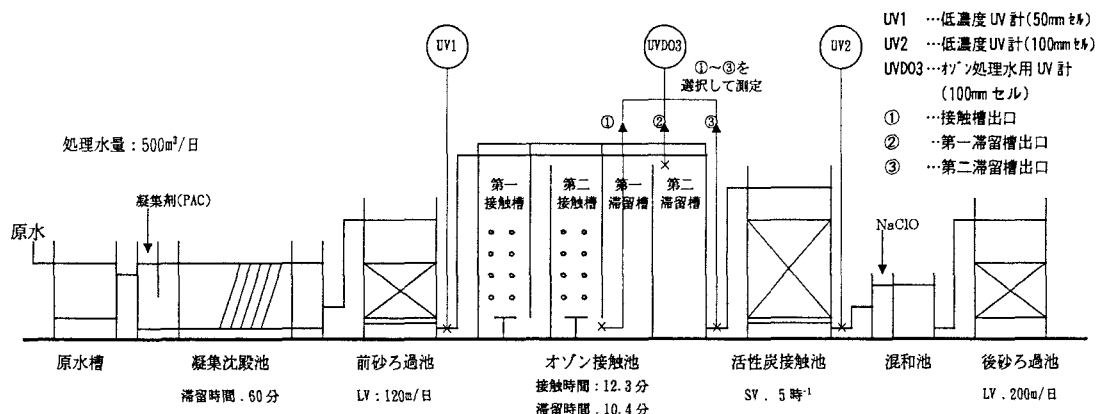


図1 高度浄水処理実証プラントの処理工程図

紫外線を吸収する溶存オゾン濃度に影響されることなく、オゾン処理水中のUVを測定すると同時に溶存オゾン濃度も測定可能な装置である。

2. 2 実験方法

高度浄水処理実証プラントでオゾン処理水用UV計（UVDO3）と2台の低濃度UV計（UV1、UV2）により、オゾン・活性炭処理工程水の連続測定を行った。試料水は採水点からの自然流下により3台のUV計へ供給した。オゾン処理水の採水点は、通常は第二滞留槽出口としたが、第一滞留槽出口や接触槽出口もある期間測定を行った。注入オゾン濃度の制御は、既設の溶存オゾン濃度計により実施したが、本有機物予測実験期間中の溶存オゾン濃度は、0.25～0.5mg/Lの範囲で注入オゾン濃度の設定変更を行った。

本試験期間中に週一回、オゾン処理原水（前砂ろ過水）、オゾン処理水、活性炭処理水の3種類を採水し試料水とした。分析項目は、吸光度（E253.7、E260、E546）、過マンガン酸カリウム消費量、トリハロメタン生成能（THMFP）、溶解性有機炭素濃度（DOC）、無機イオンを測定した。また、UV計の計測値を含めて吸光度は全て測定セル長50mmに換算し比較した。

有機物濃度と相関関係がある紫外線吸光度のE260（S）を強制変数として、採取試料の分析結果をもとに重回帰分析の手法を用いて工程水中の有機物予測モデル式を作成した。ここで、E260（S）は、ろ過試料の紫外線吸光度を指す。また、強制変数以外の説明変数は、処理工程において連続モニタリング可能な水質項目を用い、かつ、極力少なくすることとした。

各処理工程において、処理水中の有機物は量だけではなく質的な変化を受けるため、有機物予測モデル式は、オゾン処理原水、オゾン処理水、活性炭処理水の工程水毎に検討を行った。モデル式を求めるに際しては、相関係数、自由度調整済み重相関係数、誤差（実測値と予測値との差）の絶対値、平均誤差（誤差の絶対値の平均値）により適合性を判断することとした。

3. 結果と考察

高度浄水処理実証プラントのオゾン処理工程と活性炭処理工程での有機物指標予測の対象として、THMFPと過マンガン酸カリウム消費量を選択したが、本報ではTHMFPについて述べる。THMFPと過マンガン酸カリウム消費量は計測器を用いて連続測定できないため、これらの予測は処理状況の監視の手段として有効である。本実験では、これらの予測式の採用基準を誤差の絶対値が各有機物指標の水質基準値の10%以下であることとした。

UV計による測定値であるUV253.7は、E260（S）とは測定波長と測定方法が異なるため、有機物を予測する場合、UV253.7をE260（S）に換算する必要がある。水質分析およびUV計計測結果から、以下の換算式を得た。

$$E260(S) = 0.9116 \cdot UV253.7 \quad (1)$$

式（1）の相関係数は0.993（ $n=105$ ）と高く、本式を換算式として採用した。

トリハロメタン生成能（THMFP）の予測式

オゾン処理工程水についてTHMFP予測式の検討を行った結果、以下に示す式を得た。

$$\text{オゾン処理原水: } C_1 = 13.43 \cdot A_1 + 0.34 \cdot T_1 + 159.1 \cdot B_1 + 0.25 \quad (2)$$

オゾン処理水および活性炭処理水:

$$C_2 = 445.32 \cdot A_{2,3} + 0.46 \cdot T_{2,3} - 7.52 \quad (3)$$

ここで、 C_n : 各試料水のTHMFP（ $\mu\text{g/L}$ ）

$A_{n(,n)}$: 各試料水のE260（S）（ $\text{abs}/50\text{mm}$ ）

$T_{n(,n)}$: 各試料水の水温（ $^{\circ}\text{C}$ ）、 B_1 : 臭化物イオン（ Br^- ）濃度（ mg/L ）

$n=1$ はオゾン処理原水、 $n=2, 3$ はオゾン処理水および活性炭処理水

式（2）の自由度調整済み重相関係数は0.878（ $n=27$ ）、誤差の絶対値は0.1～6.1 $\mu\text{g/L}$ 、平均誤差2.3 $\mu\text{g/L}$ の予測精度が得られた。また、式（3）の自由度調整済み重相関係数は0.888

($n=54$)、誤差の絶対値は $0.1 \sim 11.3 \mu\text{g/L}$ 、平均誤差 $3.6 \mu\text{g/L}$ の予測精度が得られた。

本試験期間中、臭化物イオン濃度の平均値は 0.30 mg/L と高く、THMF Pに占める臭素系THMF Pの割合も平均 92.9% と高かった。オゾン処理原水では、臭化物イオン濃度を説明変数として加えない場合には予測精度が低く、現状、浄水工程水の臭化物イオン濃度レベルの連続モニタリングが不可能であるものの、臭化物イオンはTHM生成に大きな影響を及ぼすため、高い予測精度が得られる式(2)を採用した。式(3)では、誤差の最大値が $11.3 \mu\text{g/L}$ とトリハロメタンの水質基準値 0.1 mg/L の 10% を超え、オゾン処理原水よりも予測精度が低かったが、平均誤差は $3.6 \mu\text{g/L}$ と小さかった。

採取試料のTHMF P実測値と式(2)、式(3)によるTHMF P予測値の関係を図2に示す。3種類のオゾン・活性炭処理工程水で、平均誤差 $3.2 \mu\text{g/L}$ (相対誤差 $\pm 8.1\%$)の予測精度で良く一致していた。このことから、E260(S)、水温、臭化物イオンなどの説明変数を用いた式(2)、式(3)によりTHMF Pを精度良く予測できることがわかった。

また、本有機物予測実験期間中のUV計の毎正時計測値UV253.7により式(1)、式(3)から求めた各処理工程水のTHMF P予測値と実測値との経時変化を図3に示す。オゾン処理原水については、UV253.7と同時性をもつ臭化物イオン濃度の分析値がないため図3には図示できなかった。

図3より、THMF P予測値の変動傾向が実測値と比較的一致していることがわかる。このことから、THMF P予測値により処理状態の監視が可能になることがわかる。

図3より、THMF P予測値の変動傾向が実測値と比較的一致していることがわかる。このことから、THMF P予測値により処理状態の監視が可能になることがわかる。

THMF P予測の場合と同様に過マンガン酸カリウム消費量予測値の変動が実測値と良く一致していることが確認された。

4. まとめ

UV計の計測値をもとに、処理工程水のTHMF Pならびに過マンガン酸カリウム消費量の予測が可能であることがわかった。UVを用いた有機物予測手法を活用することで、各工程水の有機物濃度、除去効率などの連続監視が期待できる。

<参考文献>

- 1) 伊藤睦雄、保坂義男、杉浦則夫、沼尻伸：オゾン処理における臭素酸イオンの生成と抑制方法、第48回全国水道研究発表会講演集、512-513(1997)
- 2) 伊藤睦雄、保坂義男、杉浦則夫、沼尻伸：有機物除去効果からみたオゾン注入率制御方法の検討、第6回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、177-180(1997)
- 3) 渡辺哲文、後藤浩之、津倉洋、島崎弘志、鮫島正一：オゾン処理水中の有機物量(紫外線吸光度)を自動計測できる溶存オゾン濃度計：学会誌「EICA」、1(2)、270-273(1996)
- 4) H.Tsugura, T.Watanabe, H.Shimazaki, S.Samesima : DEVELOPMENT OF A MONITOR TO SIMULTANEOUSLY MEASURE DISSOLVED OZONE AND ORGANIC MATTER IN OZONATED WATER, *Wat.Sci.Tech.* 37(12) 285-292(1998)

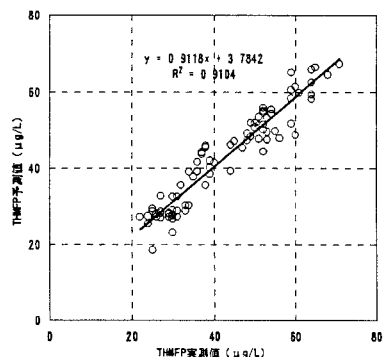


図2 THMF P実測値と予測値の関係

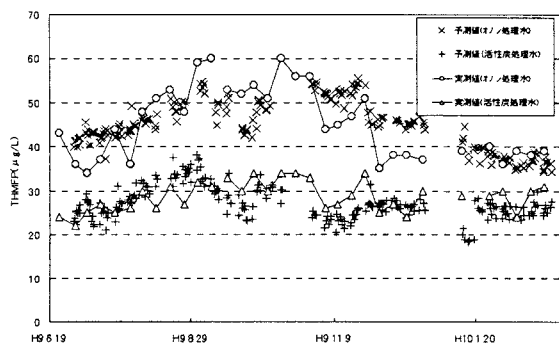


図3 オゾン処理水と活性炭処理水のTHMF Pの実測値と予測値の経時変化