

15 酸化処理とイオン交換処理によるカルキ臭の制御

Control of Chlorinous Odor by Oxidation and Ion-Exchange Treatment

京都市上下水道局 石原哲志

(株)味の素 青木佑輔

京都大学大学院 地球環境学堂 越後信哉, 伊藤禎彦

Kyoto City Waterworks Bureau Satoshi ISHIHARA, Ajinomoto Co., Inc. Yusuke AOKI

Kyoto Univ. Shinya ECHIGO, Sadahiko ITOH

1. はじめに

オゾン・活性炭処理を中心とした高度浄水処理プロセスは、カビ臭問題に代表される水道水の快適性に関する問題を解決する切り札として導入が進められてきた。しかしながら、高度浄水処理が行われている地域であっても水道水を直接飲用する人は依然として少なく、快適性に関する項目の中でもカルキ臭が水道水の飲用回避を招き、水道離れの一要因であるとされている¹⁾。

カルキ臭の制御戦略は2つに大別される。一つは、残留塩素濃度自体の低減であり、もう一つはカルキ臭原因物質前駆体の除去である(注: 遊離残留塩素自体の臭気強度は低い)。我が国の水道水質管理の歴史・状況を考えれば、塩素消毒を直ちにやめることは非現実的であり、これら2つのアプローチを併用して浄水・給配水システムの高度化をする必要がある。その際に重要となるのが、残留塩素の低減に伴う微生物学的リスクの管理手法とカルキ臭原因物質前駆体の制御技術の整備である。本研究では、後者に焦点をあてる。

カルキ臭の原因物質には水中に存在するアンモニウムイオンやアミノ酸等の有機窒素化合物が塩素と反応することで生成するトリクロラミン²⁾やアミノ酸の塩素処理により生成するアルデヒドおよびN-クロロアルドイミン等がある^{3,4)}。しかし、カルキ臭原因物質や前駆体の全容が明らかになっているわけではなく、無機物、有機物共にカルキ臭原因物質前駆体となり得ることから水中の溶存有機物やイオン性の物質を総合的に制御する必要がある。このような状況を踏まえて、本研究では互いの処理機能に補完性がある、オゾン/紫外線処理とイオン交換処理による連続処理を行うことでカルキ臭の低減を試みた。

2. 実験方法

2.1 処理対象水・試薬

処理対象水としては、枚方大橋左岸にて採水した淀川の表流水を孔径 0.45 μm のセルロース混合エステルタイプのろ紙(Advantec)を用いてろ過したものを用いた(DOC, 1.6 mg-C/L)。試薬は特に断りのない限り和光純薬特級のものをそのまま用いた。また、水溶液の調製や希釈、実験器具の洗浄等には Millipore 社製 Milli-Q Academic A10 で精製した超純水を用いた。また、官能試験用のガラス器具の加温洗浄には Millipore 社製 Elix 純水製造システムで製造した純水を用いた。

2.2 実験操作

酸化処理は半回分式で行った。装置はオゾン反応槽と紫外線照射装置から構成される。これらと接液部の材質がフッ素樹脂であるマグネットポンプ(IWAKI)をテフロンチューブで接続し、流量 4.2 L/min で試料を循環させ処理を行った。オゾン反応槽の底部には散気管を設け、そこからオゾンガスを連続的に送入了。オゾンガスは超高純度酸素(JAPAN AIR GASES)を原料としてオゾン発生器(AZH-3S, 浜松ベジタブル)を用いて生成させた。また、紫外線照射装置(NPU-1/2SP, 日本フォトサイエンス)には 185, 254 nm の波長の紫外線が照射可能な紫外線ランプ(AY-11, 日本フォトサイエンス)を設置した。なお、光路長は 37.5 mm, ラ

ランプ電力は 16 W, ランプ電流は 0.4 A であった。

次にイオン交換処理であるが, アンモニウムイオンの除去とカルボン酸等の有機物の除去を想定して, 陽イオン交換および陰イオン交換を併用した。陽イオン交換体には, X 型ゼオライト, 陰イオン交換体としてはポーラス型強塩基性陰イオン交換樹脂である DIAION PA308(三菱化学)を用いた。実験は連続式であり, 350 g のゼオライト, 500 mL のイオン交換樹脂を充填したガラスカラム(ϕ 40×500 mm, 桐山製作所)に処理対象水 3 L を陰イオン交換, 陽イオン交換の順で通水した。

酸化処理とイオン交換処理の連続においては, 上述の処理を, 酸化処理, イオン交換の順に連続して行った。酸化処理, イオン交換処理, およびこれらの連続処理のいずれの試料についても, 24 時間後に遊離残留塩素が 1 mg-Cl₂/L となる塩素注入率を決定した上で塩素注入を行い, 24 時間後に官能試験を行い, 臭気強度を測定した。サンプルの pH 調整は行わなかった。

2.3 分析方法

塩素処理後の臭気強度の評価には 3 点比較法を用いた⁶⁾。臭素酸イオンはイオンクロマトグラフィー・ポストカラム誘導体化法(反応試薬: o-ジアニシディン)により測定した。アンモニウムイオン濃度もイオンクロマトグラフィー・ポストカラム誘導体化法⁶⁾によって測定した。

3. 実験結果と考察

3.1 オゾン処理およびオゾン/紫外線処理によるカルキ臭制御

酸化処理は, コントロール(塩素処理のみ)と比較してオゾン処理で約 40%, オゾン/紫外線処理では約 30%の臭気強度低減効果があった(図 1)。オゾン/紫外線処理の効果が相対的に低かった理由として, オゾン/紫外線処理を行ったことで, 有機物の酸化・低分子化に加えて, 一部の有機物がアンモニウムイオンに変化され, 結果としてカルキ臭原因物質前駆体として残存したことが考えられる。ただし, 後段でイオン交換処理を行う場合には, オゾン/紫外線処理によって生成したアンモニウムイオンを除去することで有機物, 無機物共に制御でき, 臭気強度の大幅な低減が期待できる。また, オゾン注入率による臭気強度低減率の差はみられなかった。これもカルキ臭生成能の低い結合アミノ酸が, カルキ臭前駆物質であるアンモニウムイオンや遊離アミノ酸に変換される等, 必ずしもカルキ臭生成能から見て有利な物質に変換されていない状況を反映しているものと考えられた。

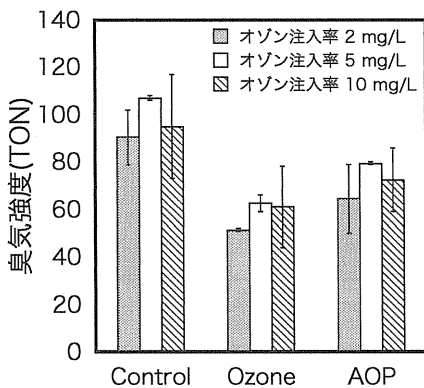


図 1 酸化処理が臭気強度に及ぼす影響
(Control: 塩素処理のみ, Ozone: オゾン処理後塩素処理, AOP: オゾン/紫外線処理後に塩素処理)

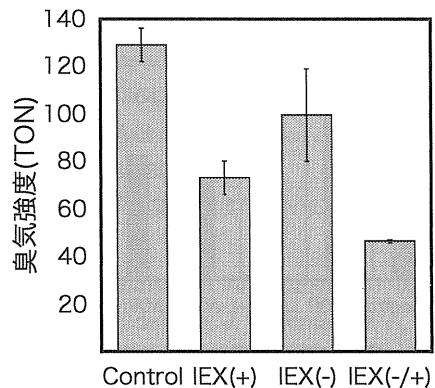


図 2 イオン交換処理が臭気強度に及ぼす影響
(Control: 塩素処理のみ, IEX: イオン交換処理後塩素処理, 符号は陽イオン交換・陰イオン交換に対応)

3.2 イオン交換処理がカルキ臭によるカルキ臭制御

イオン交換処理を行った場合の臭気強度は、コントロール(塩素処理のみ, 129 TON) に対して陰イオン交換処理では 100 TON となり、一定の効果はあるものの高い値となった(図2)。これは pH の変動にともなうトリクロラミンの生成量の増加が原因であると考えられる。また, DOC が 0.2 mg-C/L まで低下したことで有機物由来の臭気が減少し、トリクロラミンの臭気が明確に判断できるようになった可能性がある。また、陽イオン交換処理では 73 TON まで低減された。この結果はアンモニウムイオンの除去を行うことで臭気が低減されることを示しているが、同時にアンモニウムイオンの除去だけではカルキ臭を完全に除去できないことを意味する。すなわち、ある単一のカルキ臭原因物質のみの制御では臭気強度としての低減幅には限界があり、カルキ臭を更に低減させるには有機物と無機物を同時に制御する必要があると考えられる。実際、陽イオン交換処理と陰イオン交換処理を組み合わせた場合には 47 TON まで低減した。

3.3 酸化処理とイオン交換処理の組み合わせによるカルキ臭の低減

オゾン/紫外線処理とイオン交換処理の組み合わせによる臭気強度変化は、いずれの実験条件(オゾン注入率)でも酸化処理と陽イオン交換処理、陰イオン交換処理を組み合わせた場合に臭気低減効果が最も高かった(図3)。また、酸化処理としてオゾン処理を行った場合、オゾン注入率 2 mg/L の連続処理(陰イオンおよび陽イオン交換) 42 TON、オゾン注入率 10 mg/L の連続処理では 40 TON となりオゾン注入率による大きな影響はみられなかった。一方、オゾン/紫外線処理では、オゾン注入率が高い場合は陽イオン交換処理、陰イオン交換処理を組み合わせることで臭気強度の低減幅が大きくなった。これはオゾン/紫外線処理において、高いオゾン注入率では水中の有機物が積極的にイオン化されていたことが原因であると考えられる。それに対して低いオゾン注入率ではオゾン/紫外線処理によってカルキ臭原因物質前駆体が増加し、イオン交換処理後もそれらが残存したことで絶対値としては酸化処理後にイオン交換処理を行っても高い値となったと考えられる。

以上よりオゾン/紫外線処理の反応生成物はイオン交換処理によって除去が可能であり、オゾン/紫外線処理とイオン交換処理は補完性が高く、これらを組み合わせた処理プロセスはカルキ臭低減のための浄水処理方法として合理的かつ高効率であると考えられる。

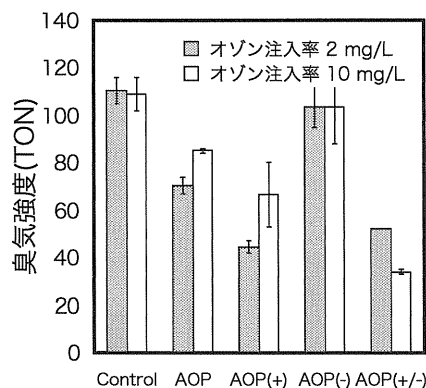


図3 連続処理が臭気強度に及ぼす影響

(ラベルの内容については図1, 2のキャプションを参照)

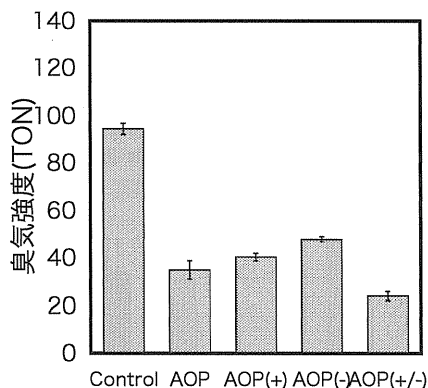


図4 極端なオゾン注入率(200 mg/L)の場合の臭気

低減効果 (ラベルの内容については図1, 2のキャプションを参照)

上記の一般的なオゾン注入率による検討に加えて、本研究で提案する処理プロセスで低減可能な臭気強度低減の限界値の把握を試みるため、高オゾン注入率条件下でのオゾン/紫外線処理とイオン交換処理による連続処理を行い、臭気強度の測定を行った。オゾン注入率は 200 mg/L とした。これはオゾン/紫外線処理による DOC の経時変化を測定した結果、オゾン注入率を 200 mg/L とすれば DOC が十分に除去されたためである。

DOC についてはオゾン/紫外線処理の段階で 0.1~0.2 mg-C/L と非常に低い値ではあったが、陰イオン交換処理を行うことで更に DOC は低減され、0.1 mg-C/L 以下となった。臭気強度変化を図 4 に示す。臭気強度はオゾン/紫外線処理で 35 TON となり図 1 の結果と比較して大幅に低減された。これは過剰にオゾンを注入したことでアミノ酸等の有機物由来の臭気が減少し、さらに極端な酸化条件でアンモニウムイオンが減少したことが要因であると考えられる。また、酸化処理後に陽イオン交換処理、陰イオン交換処理を行うことで 24 TON まで低減された。超純水に 1 mg-Cl₂/L になるように塩素を加えた際の臭気強度は 20 TON 程度であり、原理的には塩素自体以外の臭気をほぼ除去できることがわかった。

4. 結論

オゾン/紫外線処理によってこれらのカルキ臭原因物質前駆体をイオン化した上でイオン交換処理によって除去することの妥当性を示した。今回の評価はコスト評価を含まないコンセプト実験ではあるが、酸化処理もイオン交換処理もある程度確立した技術であること、さらに我が国の水道原水では親水性化合物の比率が高いことも踏まえれば、次世代高度浄水処理プロセスの開発にあたっては、酸化処理とイオン交換処理の組み合わせは一つの選択肢になると結論できる。

謝辞

本研究の一部は、大阪市水道局との共同研究および科学研究費補助金基盤研究(B) (課題番号 21360257) として行った。

参考文献

- 1) 伊藤禎彦, 城征司, 平山修久, 越後信哉, 大河内由美子: 水道水に対する因果モデル構築と満足感向上策に関する考察, 水道協会誌, Vol.76, No.4, pp.25-37, 2007.
- 2) Kajino, M., Morizane, K., Umetani, T., Terashima, K.: Odors arising from ammonia and amino acids with chlorine during water treatment, *Water Sci. Technol.*, Vol.40, No.6, pp.107-114, 1999.
- 3) Froese, K., Wolanski, A., Hrudef, S.: Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water, *Water Res.*, Vol.33, No.1, pp.1355-1364, 1999.
- 4) Freuze, I., Brosillon, S., Laplanche, A., Tozza, D., Cavard, J.: Effect of chlorination on the formation of odorous disinfection by-products, *Water Res.*, Vol.39, No.12, pp.2636-2642, 2005.
- 5) 柳橋泰生, 権大維, 伊藤禎彦, 越後信哉, 宮本太一, 大河内由美子: 臭気強度(TON)の測定における三点比較法の適用, 水道協会雑誌, Vol. 78, No. 1, pp. 2-12, 2009.
- 6) Kuo, C.T., Wang, P.Y., and Wu, C.H.: Fluorometric determination of ammonium ion by ion chromatography using postcolumn derivatization with α -phthalaldehyde, *J. Chromatogr. A*, Vol.1085, pp.91-97, 2005.

キーワード: カルキ臭、酸化処理、イオン交換処理、オゾン処理、促進酸化処理

Key Words : Chlorinous odor, Oxidation, Ion exchange, Ozonation, Advanced oxidation Processes