

1 促進酸化処理およびイオン交換処理によるカルキ臭低減効果

(株) 日水コン 村田道拓

京都大学 越後信哉 伊藤慎彦

Effects of AOP/GAC Ion exchange process in pilot water treatment plant for decreasing chlorinous odor

Nissuicon Co., Ltd. Michihiro Murata

Kyoto Univ. Shinya Echigo, Sadahiko Itoh

1. はじめに

近年、人々の水道水離れを引き起こしている要因のひとつにカルキ臭がある¹⁾。飲用される水道水量は供給水量に比べて僅かであるが、市民が満足し信頼できる水道水を供給することは持続的な水道事業の運営に不可欠である。

カルキ臭は塩素消毒により生じるにおいであるが、消毒剤のみから生じる臭気ではない。カルキ臭の原因物質は水中のアンモニア態窒素と残留塩素の反応により生じるトリクロロアミン、およびアミノ酸などの有機態窒素と残留塩素の反応により生じる有機クロロアミンあるいは *N*-クロロアルドイミンなどであると考えられている。カルキ臭を低減するためには、その前駆体を除去する方法と、残留塩素濃度を低減させる方法があるが、微生物学的安全性のことを考慮すれば前者を第一の選択肢とすべきである。すなわち、ある一定の条件（残留塩素など）で塩素消毒を行ったときに生じ得るカルキ臭（以下カルキ臭生成能）、を指標として処理プロセスの改善を行う必要がある。

カルキ臭生成能の低減方法については、いくつかの検討例がある。陽イオン交換処理はトリクロロアミンの前駆物質であるアンモニア態窒素を除去し、カルキ臭生成能を低減することが可能である²⁾。また、オゾン処理およびオゾン/過酸化水素処理は有機態窒素などの分解により、カルキ臭生成能の低減に有効である³⁾。さらに、オゾン処理とイオン交換処理を組み合わせた処理によって、カルキ臭生成能をさらに低減することができる⁴⁾。

こうした技術を用いてカルキ臭を低減する場合、カルキ臭をどこまで低減すればよいかという課題が生じる。大阪市による調査⁵⁾ではカルキ臭の臭気強度が 4 TON のとき、市民の半数が不快に感じないとされている。そこで、本研究では臭気強度 4 TON をカルキ臭低減の目標値と定めた。

以上の背景より、本研究ではパイロットプラントにおける促進酸化処理およびイオン交換処理によってカルキ臭生成能を低減し、さらに塩素添加量を低減することで、カルキ臭目標値がいかに達成可能であるか検討した。

2. 調査方法

2.1 実験施設

大阪市水道局柴島浄水場内部にある最適先端処理技術実験施設の C 系列（図 1）を用いて実験を行った。本研究では、特に酸化処理、粒状活性炭処理、陽イオン交換処理の処理性に焦点をあて評価を行った。流入の急速砂ろ過水は、柴島浄水場 3 系で処理されている実処理水である。O₃ 注入率は 3.6 mg/L であり、処理流量は、酸化処理では 1.38 m³/hr、イオン交換では 2.0 m³/hr であった。オゾン/紫外線処理では主波長 254 nm の低圧紫外線ランプを用いた。陽イオン交換体はスチレン・ジビニルベンゼン共合体をベースとした強酸性ゲル型カチオン交換樹脂を用い、再生には希硫酸を用いた。実験は 2009 年 11 月から 2010 年 1 月にかけて行った。

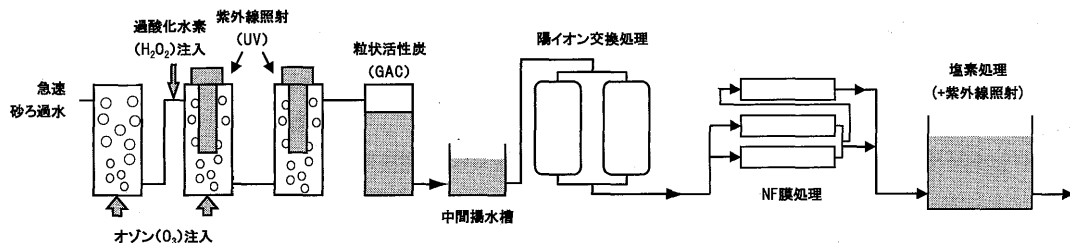


図1 パイロットプラント (C系) の概略図

2.2 実験手順

酸化処理の実験では、酸化処理のカルキ臭生成能低減効果を調べるとともに、 O_3 単独処理と UV および H_2O_2 を組み合わせた促進酸化処理 (AOP) の比較を行った。具体的には、 O_3 単独処理の他に、AOP として O_3/UV 、 O_3/H_2O_2 、 $O_3/UV/H_2O_2$ を行い、処理の後段にそれぞれ GAC 処理を行った後に、カルキ臭生成能、DOC、およびアンモニウムイオンの測定を行った。なお、AOP における過酸化水素注入率は、 O_3 反応塔の出口で溶存 O_3 濃度が 0 となる注入率を選んだ。これは、 O_3/H_2O_2 では 2.96 mg/L 、 $O_3/UV/H_2O_2$ では 2.14 mg/L であった。

イオン交換処理の実験では、カルキ臭生成能低減効果とともにアンモニウムイオンに対する処理性も調査した。流入水は O_3/GAC 処理水であり、イオン交換処理の前後でカルキ臭生成能、およびアンモニウムイオンの測定を行った。

酸化処理とイオン交換処理を組み合わせた実験では、急速砂ろ過水に対して、 $O_3/UV/H_2O_2/GAC$ /イオン交換処理を行った。このとき、過酸化水素注入率は 1.92 mg/L であった。カルキ臭の測定では遊離残留塩素濃度を最低 $0.05 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ まで低減させて臭気強度を測定した。

2.3 測定方法

カルキ臭原因物質の前駆体を把握するため、アンモニウムイオン、および溶存有機炭素 (DOC) の測定を行った。アンモニウムイオンはポストカラム方式による HPLC 誘導体化法⁶⁾により、DOC は TOC 計により測定した。また、遊離残留塩素濃度は DPD 滴定法および DPD 吸光光度法により測定した。

カルキ臭の直接的な指標となる臭気強度は、三点比較法を用いた官能試験⁷⁾により測定した。パネルの人数を 6 人、最大および最小値を除いた 4 人分のデータを幾何平均し、測定値とした。特に断らない限り、測定時にサンプルを 40°C に加温した。

カルキ臭測定時の塩素処理条件は、カルキ臭生成能を測定する場合、現実的に生じうるカルキ臭が最大となる条件、塩素接触時間 6 時間、遊離残留塩素濃度 $1.0 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ とした⁸⁾。一方、酸化処理とイオン交換処理を組み合わせる場合、塩素接触時間を 24 時間、遊離残留塩素濃度を変化させて臭気強度を測定した。これは、より実際の水道水に近い条件下でカルキ臭の低減効果を評価するためである。なお、いずれも塩素接触中の水温は 20°C とした。

3. 実験結果と考察

3.1 酸化処理によるカルキ臭生成能の低減効果

急速砂ろ過水、 O_3/GAC 、 $O_3/UV/GAC$ 、 $O_3/H_2O_2/GAC$ 、 $O_3/UV/H_2O_2/GAC$ の各処理水に対して、カルキ臭生成能、DOC、およびアンモニウムイオンを測定した結果を図 2 に示す。急速砂ろ過水に O_3/GAC あるいは AOP/GAC 処理を行うことでカルキ臭生成能が低減した。また、 O_3 単独処理に比べて AOP がカルキ臭生成能の低減に有効であり、最も低いカルキ臭生成能を示した $O_3/UV/H_2O_2$ では O_3 単独処理に比べて 38%

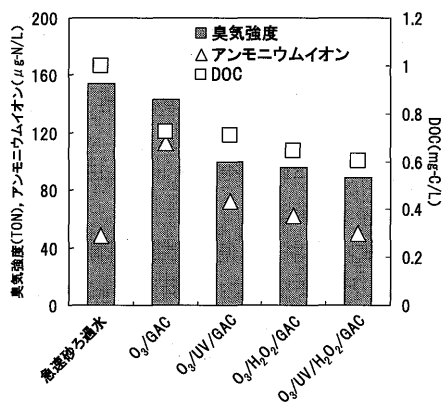


図2 酸化処理によるカルキ臭の変化

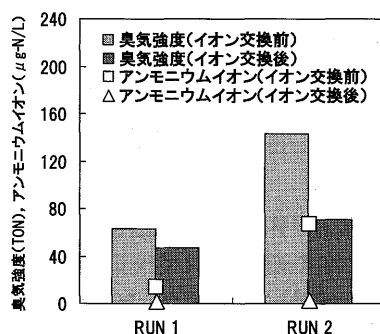


図3 イオン交換によるカルキ臭の変化

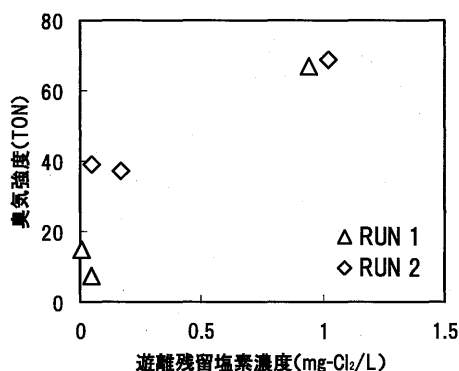


図4 臭気強度に対する遊離残留塩素の影響

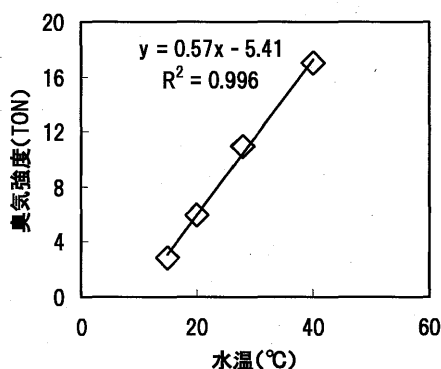


図5 臭気強度に対する水温の影響

低減されていた。これら酸化処理によってアンモニウムイオンは増加しているが、DOC は低減されていたため、カルキ臭原因物質の前駆体として DOC 成分が重要であると考えられる。以上より、酸化処理、特に AOP はカルキ臭生成能を低減しうる処理であるといえる。

3.2 イオン交換処理によるカルキ臭生成能の低減効果

実験は2回行った。RUN 1 は12月の、RUN 2 は1月の実験結果である(図3)。測定毎にアンモニウムイオン濃度が大きく異なるが、初期濃度に関わらずアンモニウムイオンはほとんど除去されていた。また、カルキ臭生成能に対してもイオン交換処理による低減がみられた。これより、イオン交換処理はアンモニウムイオンの低減、およびカルキ臭生成能の低減に有効であるといえる。

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低減効果

以降の実験では O₃/UV/H₂O₂/GAC/イオン交換処理水を対象とした。塩素添加量を変化させて臭気強度を測定した結果を図4に示す。遊離残留塩素濃度が 1.0 mg-Cl₂/L の場合は 60 TON 以上、0.1 mg-Cl₂/L 以下に低減した場合でも 7-40 TON とカルキ臭目標値を上回る臭気強度を示した。これより、遊離残留塩素濃度が高い場合は勿論、低い場合でもカルキ臭目標値の達成は難しいと判断された。一方で、以上の実験では臭気強度の測定は実際の供給水温より高温で行っており、水温を下げることで測定される臭気強度が低減する可能性がある。そこで、測定水温を供給水温に則した値に設定することで、カルキ臭目標値の達成を試みた。

測定水温を 15-40 °C に変化させて臭気強度を測定した結果を図5に示す。このとき、遊離残留塩素濃度は 0.1 mg-Cl₂/L であった。水温と臭気強度は線形で良い近似を示し、15 °C における臭気強度は 2.8 TON とカルキ臭目標値を達成した。このとき線形関係を仮定すると、カルキ臭目標値 4 TON に対応する水温は 16.5 °C であった。H4-15 大阪市水道局水質試験所年報⁹⁾記載の給水末端の月別水温データ (n=144) から累積度数

分布を作成し、水温が 16.5 °C 以下となる日数を推定したところ、170 日 (46.5%) であった。これは、現状の処理に促進酸化処理、イオン交換処理を加えた上で、残留塩素濃度を法定下限である 0.1 mg-Cl₂/L 近くまで低減した場合、1 年の約半分において、市民の半数が不快に感じないカルキ臭を実現できることを意味している。

4. まとめ

パイロットプラントにおいて、酸化処理およびイオン交換処理によるカルキ臭生成能の低減効果を調べた。また、これらの処理に加えて残留塩素濃度をコントロールすることにより、カルキ臭目標値がいかに達成可能であるか検討した。得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 酸化処理は DOC を低減し、カルキ臭生成能を低減することができた。また、O₃ 単独処理に比べて UV および H₂O₂ を加えた AOP の方が低いカルキ臭生成能を示した。特に、O₃/UV/H₂O₂ 処理ではカルキ臭生成能の低減が最も顕著であり、O₃ 単独処理と比べて 38% 低いカルキ臭生成能となった。
- 2) イオン交換処理はアンモニウムイオンの大幅な低減、およびカルキ臭生成能の低減に有効であった。
- 3) 促進酸化処理とイオン交換処理を組み合わせたとしても、僅かでも残留塩素がある場合、測定温度が 40 °C の場合にはカルキ臭目標値を達成できなかった。一方で測定水温を変化させた場合、0.1 mg-Cl₂/L の遊離残留塩素濃度条件下では、測定水温が 16.5 °C 以下の場合でカルキ臭目標値をできると推定された。これは、実際の水温データと比較すると年間 170 日カルキ臭目標値を達成できることを意味する。

謝辞 本研究の実験の一部は、村田が大阪市水道局柴島浄水場におけるインターン研修の中で行ったものである。柴島浄水場の方々、特に技術的指導を賜った原正之氏に謝意を表す。

参考文献

- 1) 伊藤禎彦, 越後信哉: 水の消毒副生成物, 技報堂出版, 2008.
- 2) 笹山航: イオン交換法を用いたアンモニウムイオン除去による水道水中のカルキ臭生成能の低減に関する研究, 修士論文, 京都大学大学院工学研究科, 2008.
- 3) Phattarapattamawong, S., Echigo, S. and Itoh, S.: Simultaneous control of bromate ion and chlorinous odor in drinking water using advanced oxidation process (O₃/H₂O₂), International Ozone Association 19th World Congress Abstracts of Presentations, 2009.
- 4) 青木祐輔, 越後信哉, 大河内由美子, 伊藤禎彦: 酸化処理とイオン交換を利用した水道水のカルキ臭制御, 第 44 回水環境学会年会講演集, p.191, 2010.
- 5) 河谷幸生, 石本知子: 大阪市での高度浄水処理導入後の経過と今後の技術ニーズ, 環境衛生工学研究, Vol.23, No.3, pp.10-15, 2009.
- 6) 佐藤尚行, 越後信哉, 伊藤禎彦, 権大維, Songkeart Phattarapattamawong, 村田道拓, 小坂浩司: 極低濃度域カルキ臭原因物質のイオン交換法による制御, 環境工学研究論文集, Vol. 46, pp. 225-232, 2009.
- 7) 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.
- 8) 村田道拓: 水道水のカルキ臭測定方法とパイロットプラントによるカルキ臭低減効果に関する研究, 修士論文, 京都大学大学院地球環境学舎, 2010.
- 9) 大阪市水道局: 大阪市水道局水質試験所年報第 44 ~ 52 集, 1992-2000.

キーワード: カルキ臭 促進酸化処理 イオン交換

Key Words: Chlorinous odor, Advanced oxidation process (AOP), Ion exchange