

オゾン処理における臭素酸イオン生成を抑制するためのオゾン注入制御システム

加藤 康弘(かとう やすひろ)

森岡 崇行(もりおか たかゆき)

星川 寛(ほしかわ ひろし)

① まえがき

安全でおいしい水への要求が高まる中、異臭味やトリハロメタンの低減を目的に、オゾンと活性炭処理〔生物活性炭(BAC: Biological Activated Carbon)〕を中心とした高度浄水処理プロセスの導入が進められ、効果を上げている。

オゾン処理はその強力な酸化作用により、選択的に有機物質などを酸化分解していくが、原水の水質や処理条件によって、さまざまな副生成物を生成することが分かっている。

オゾンと有機物の反応副生成物としては、アルデヒド類、カルボン酸などが挙げられる⁽¹⁾。これらは概して親水性あるいは生物分解性が高い物質であり、オゾン処理の過程で生成しても、後段のBACにより除去・抑止が可能である。

それに対して、近年特に問題視されているのは臭化物イオン(Br⁻)の酸化物である臭素酸イオン(BrO₃⁻)である。

国際癌研究機関(IARC)では臭素酸イオンを発がん性物質としてグループ2B(発がん物質の可能性のあるもの)に分類しており、WHO(世界保健機構)では1993年に25μg/Lの勧告値⁽²⁾が示された。その後、USEPA(米国環境保護局)では10μg/Lの規制値が示され、特に原水中の臭化物イオン濃度が高く、臭素酸イオン生成が問題となる浄水場について対策が義務づけられた。

臭素酸イオン生成量は、原水中の臭化物イオン濃度、オゾン注入率、反応時間などに比例する⁽³⁾。したがって、オゾン処理を行う際には、除去対象物質の酸化分解と臭素酸イオンの生成抑制を両立するようなオゾン注入制御を行う必要がある。

そこで本稿では、原水水質と臭素酸イオン生成特性について概説し、オゾン処理によるトリハロメタン生成能(THMFP)低減特性と臭素酸イオン生成特性実験結果に基づいて、臭素酸イオン生成抑制とトリハロメタン低減を両立するオゾン注入制御システムについて述べる。

② 原水水質と臭素酸イオン生成特性

臭素酸イオンの生成量は、原水中の臭化物イオン濃度、オゾン処理条件(オゾン注入率)、反応時間などに比例する。また、アンモニウムイオン(NH₄⁺)などが共存する場合⁽⁴⁾や、フミン質などの有機物濃度が高い場合に、臭素酸イオン生成が抑制されることが報告されている⁽⁵⁾。

日本国内の場合、一般的な水道原水となる河川水の臭化物イオン濃度は20~50μg/L程度であり(荒川水質、東京都水道局平成11年度水質年報)、このレベルの臭化物イオン濃度であれば、通常のオゾン注入制御を行った場合に問題となる濃度(10μg/L以上)の臭素酸イオンは生成しないと考えられる。

しかし、原水が海水や写真工業の排水の影響を受けやすい場合、また塩分を含む地下水などの場合には臭化物イオン濃度が高い値を示すことから、オゾン処理による臭素酸イオン生成が大いに危惧(きぐ)される。

最近の報告例を挙げると、沖縄県企業局北谷浄水場では臭化物イオン濃度が定常的に高く(100~200μg/L)、臭素酸イオン生成が顕著であるため、オゾン注入制御指針値の見直しや、生成予測手法の検討などが行われている⁽⁶⁾。

国内では今後数年の間に厚生労働省の主導により、毒性の再評価や実態調査が進められていく中で、オゾン処理を導入した事業体、あるいは今後導入を予定する事業体に対して何らかの形(監視義務など)で規制が設けられることは十分に考えられる。したがって、いかなる原水水質の場合でも、オゾン処理設備を導入する際には、臭素酸イオン生成抑制手法を確立しておく必要があるといえる。

③ オゾンによるTHMFP低減特性と臭素酸イオン生成特性

臭素酸イオンの抑制とトリハロメタン低減を両立するオゾン注入制御の指針を得るため、オゾンによるTHMFP低減特性と臭素酸イオン生成特性について実験的検討を行った⁽⁷⁾。



加藤 康弘

オゾンを用いた上水の高度処理技術開発に従事。現在、(株)富士電機総合研究所環境技術研究所。



森岡 崇行

オゾンを用いた上水の高度処理技術開発に従事。現在、(株)富士電機総合研究所環境技術研究所グループマネージャー。工学博士。日本水環境学会会員、国際オゾン協会会員。



星川 寛

上下水道分野の水処理技術と水質分析計の研究・開発・企画に従事。現在、電機システムカンパニー環境システム本部技師長。工学博士。AWWA会員、日本水環境学会会員、電気学会会員。

また、実際の浄水処理施設では、オゾン処理の後段にBACを設置するのが一般的である。そこでBACも含めた処理性能の予測を行うため、オゾン処理による生物分解性向上効果についても検討を行った。

3.1 実験方法

(1) 原水調製方法

供試水には都市近郊河川水を用い、実施設と同様の条件にて凝集沈殿処理を行った。ただし、微量の濁質が残存すると、後の生物分解性評価にばらつきが生じることから、凝集沈殿後の上澄み水を、ガラス繊維濾紙を用いて濾過した。

臭素酸イオン生成特性を調べるため、臭化物イオンとして、市販の臭化ナトリウムを適宜添加した。

(2) オゾン処理方法

オゾン処理は図1に示す半回分式接触槽（ステンレス鋼製、実効容積9.0L）を用いて行った。注入オゾン濃度は1.0, 0.5 g/Nm³、オゾンガス流量は4.5 L/min（オゾン注入速度：0.5, 0.25 mg/L/min）とし、20分間オゾン処理を行った。初期pHは7.0に調整し、実験時の水温は20℃に保った。

(3) 生物分解性評価方法

供試水およびオゾン処理水の生物分解性評価は、西嶋らの方法に従った。その方法は次のとおりである。

生物処理を行うための微生物源（植種液）として、凝集沈殿前の原水（未殺菌の河川水を2μmフィルタで濾過したもの）を用いた。

オゾン処理実験により経時的に採水した各サンプルについて、植種液を1 vol %の割合で加え、20℃の暗所で14日間静置し、生物分解を進行させた後に再度水質を測定した。

(4) 分析項目

評価項目は、溶存オゾン濃度、THMF_P、臭素酸イオンおよび臭化物イオン濃度、溶解性有機物濃度（DOC）、紫外外部吸光度（UV₂₆₀）とした。UV₂₆₀とは共役炭素二重結合（C=C）を持つ有機物の指標であり、色度や臭気物質の代替指標として用いられるものである。

3.2 実験結果および考察

実原水のオゾン処理特性を図2に示す。オゾン注入速度

は0.5 mg/L/minである。供試水の臭化物イオン濃度は150 μg/L、THMF_Pは38.0 μg/Lであった。図では横軸をオゾン消費量としてプロットした。オゾン消費量とは注入したオゾンのうち、処理水中に移行・溶解したオゾン量であり、（注入オゾン量 - 排オゾン量：処理水1 Lあたり）の積算値である。このオゾン消費量は、ほぼオゾン注入率とみなすことができる。

臭素酸イオンはオゾン消費量が0.75 mg/Lを超えたあたりから生成し始め、その後消費量に応じて増加し、最終的にオゾン消費量1.25 mg/Lにおいて11.6 μg/Lとなった。溶存オゾン濃度はオゾン消費量0.5 mg/L付近から増加しており、先の臭素酸イオンより立上りが速いことが分かる。一方、THMF_Pはオゾン処理開始直後から低下し、オゾン消費量0.75 mg/L以降では、ほぼ一定の値を示した。

これらの水質変化を経時的に総括すると、オゾン反応の初期の段階ではオゾンとトリハロメタン前駆物質の反応が優先的に進行し、その後余剰のオゾンが溶存オゾンとして残留し、臭素酸イオンの生成が進行していると考えられる。

したがって図2の例では、オゾン消費量（=オゾン注入率）0.75 mg/L程度でオゾンの注入をとどめておけば、THMF_Pは十分低減されると同時に、10 μg/L以上の臭素酸イオンは生成しないことが分かる。このときの溶存オゾン濃度は約0.1 mg/Lとなることから、溶存オゾン濃度を

図2 実原水のオゾン処理特性

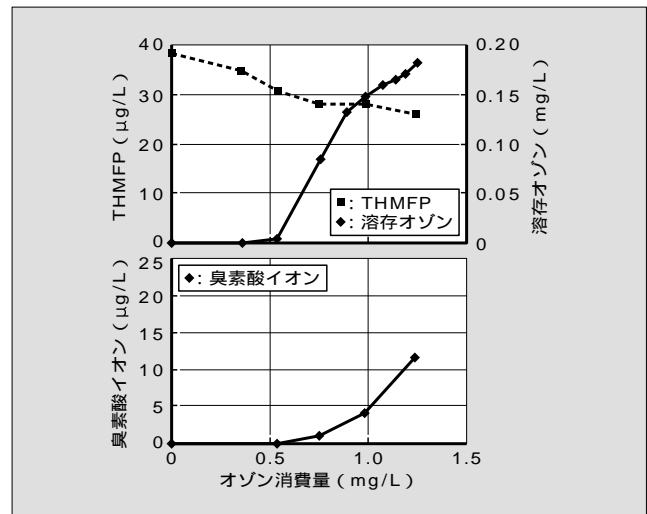


図3 DOC残存率による生物分解性評価結果

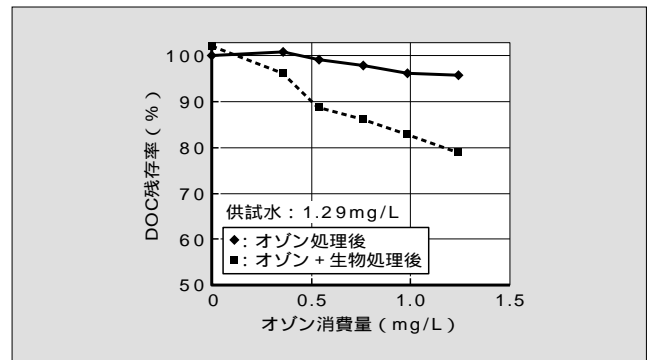
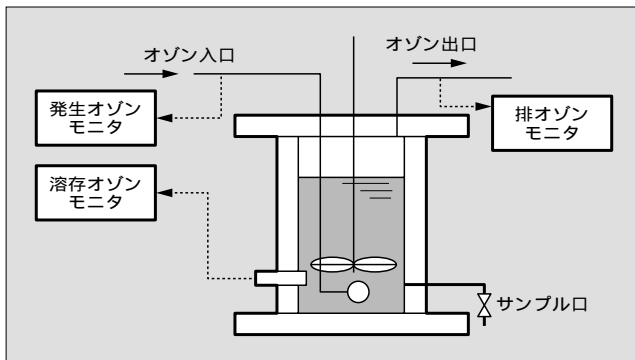


図1 オゾン処理実験装置



厳密に監視し、必要最少量のオゾン注入制御を行うことで、臭素酸イオン抑制と THMFP 低減の両立は可能であると考えられた。

図 3 には、オゾン消費量と DOC 残存率の関係（図中凡例：オゾン処理後）と、各サンプルについて先述の方法により生物処理を行った後の DOC 残存率を示す。この系列を「オゾン + 生物処理後」と呼ぶことにする。

オゾン処理のみでは DOC の低減、すなわち有機物の無機化はあまり起きず、オゾン消費量 1.25 mg/L における DOC 残存率は 96 % であった。

一方、オゾン + 生物処理後の値をみると、オゾン消費量に応じて DOC 残存率は低下し、オゾン消費量 0.75 mg/L および 1.25 mg/L の場合、残存率はそれぞれ 86 %、79 % となった。この残存率の低下は、生物分解によるものと判断できる。また、オゾン消費量 0 mg/L では DOC がまったく低減されないことから、オゾン処理は生物分解処理の

前処理として、非常に有効であることが分かる。また、その効果は図 2 に示した THMFP の低減効果と同様、オゾン処理開始後速やかに起きていることから、臭素酸生成を抑制すべく、オゾン注入量を抑制した場合でも、ある程度の生物分解性向上効果は期待できることが推察された。

図 4 は、THMFP および UV₂₆₀ を指標とした場合の生物分解性評価結果である。この実験では、特に反応初期の処理特性を調べるため、オゾン注入速度を 0.25 mg/L/min に下げて行った。また、初期臭化物イオン濃度の影響を見るため、供試水の臭化物イオン濃度を 360 μg/L とした。

オゾン処理を行った結果、オゾン消費量 0.9 mg/L における臭素酸イオン濃度は 5.5 μg/L、溶存オゾンは 0.06 mg/L であった。これは先の図 2 とほぼ同等の値であり、臭化物イオンの初期濃度の影響はあまり受けていないといえる。

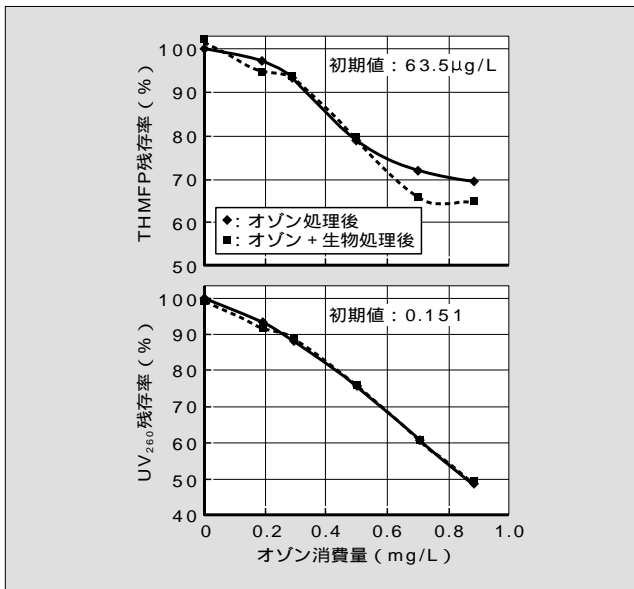
THMFP はオゾン消費量 0.7 mg/L 付近まで速やかに低減された。

オゾン処理後とオゾン + 生物処理後の値を比較すると、特にオゾン処理の初期（オゾン消費量 0 ~ 0.5 mg/L）では、THMFP 残存率に差が見られない。このことからオゾン処理の初期段階では、生物処理よりもオゾン処理による THMFP 低減効果の方が大きいことが分かる。

また、UV₂₆₀ は生物処理によりまったく変化しないことが分かる。UV₂₆₀ 低減に関しても、オゾン処理の効果が卓越しており、生物分解による低減効果は期待できないことを意味している。

以上から、オゾンと生物処理を組み合わせた処理プロセス（O₃ + BAC）は、オゾンによる有機物の質的改善効果、ならびに生物処理による有機物の量的低減効果の双方が効果的に得られるプロセスであることが分かる。

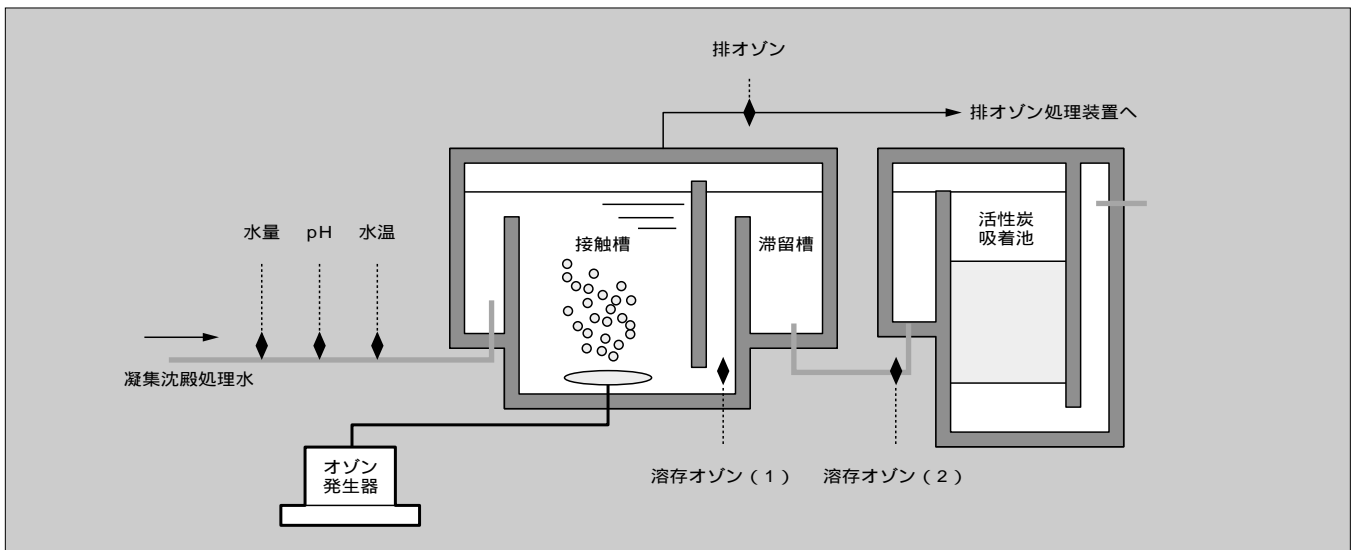
図 4 THMFP, UV₂₆₀ 残存率による生物分解性評価結果



4 臭素酸イオン生成抑制のためのオゾン処理施設

以上の結果から、臭素酸イオン生成を抑制し、かつトリ

図 5 臭素酸イオン生成抑制オゾン処理フロー



ハロメタン低減を可能とするオゾン処理フロー，およびオゾン接触槽回りの主な計装項目を図5に示す。

4.1 運用制御の考え方

実施におけるオゾン注入制御は，溶存オゾン濃度を監視するのが一般的である。溶存オゾン濃度による発生量制御は，各地の浄水場で運用実績があるが，特に臭素酸イオン生成抑制のためには，きわめて低い溶存オゾン濃度を，オゾン接触後速やかに監視する必要がある。したがって，溶存オゾン濃度の監視点としては，従来のような滞留槽出口ではなく，オゾン接触槽出口，あるいはその近傍（図5中）であり，制御値としては前項の実験結果や機器の安定性を考慮すると，0.1 mg/L 程度が妥当であると考えられる。

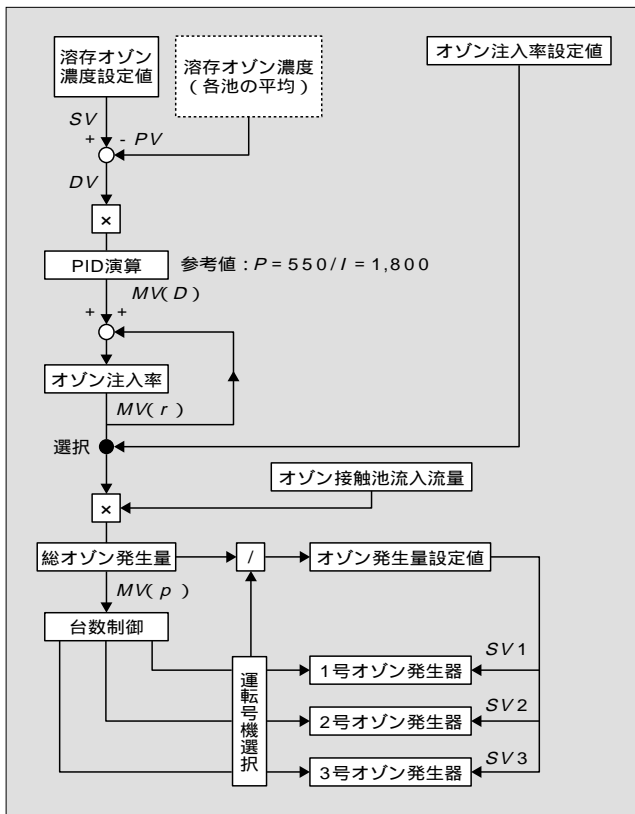
4.2 制御方法

図6に溶存オゾン制御における制御ブロック図を示す。臭素酸イオン生成を抑制する場合も，基本的な考え方は同じだが，特に重要な点を以下に述べる。

4.2.1 計測ポイントの選定

溶存オゾン濃度のサンプリングポイントは，検出可能な溶存オゾンが存在し，水流や気泡の影響で計測値が不安定になりにくい場所を選ぶ。従来は反応槽出口でサンプリングするケースが多かったが，前述のとおり，臭素酸イオン生成を抑制する目的においては，オゾン接触槽の直後とする。

図6 溶存オゾン制御ブロック図



4.2.2 応答時間

プロセス制御を感度よくコントロールするためには，プロセス応答が速いほどよい。具体的には，サンプリングポイントを滞留槽から接触槽の直後にすることで応答時間は短くなる。そのほか，応答時間を短くするためには，サンプリング距離や流量，計測器自体の応答速度などを考慮する。

4.2.3 計測器の感度

臭素酸イオン抑制のためには，溶存オゾン濃度を高くしないことが重要で，低レベルでのコントロールが必要となるため，0.01 mg/L レベルまでを安定して計測できる機器を選定する。具体的には，ポーラロ電極式や紫外線吸収式（気相置換式）の実績がある。

図5中のサンプリングポイントは接触槽の出口であり，溶存オゾン濃度が最も高まるポイントである。気泡や水流の影響を若干受けるため，測定値の安定性では滞留槽出口には劣るがプロセス応答は速くなる。必要な場合は入力処理で外乱を抑える。臭素酸イオン生成抑制のためには，ここでの目標値を0.1 mg/L 前後で制御する。

4.2.4 臭素酸イオン生成抑制のための運転支援システム

臭素酸イオン生成のリスクを低減するため，本制御法では，以下のような運転支援システムを付加する。

(1) 溶存オゾン濃度リミット

活性炭吸着池の入口に溶存オゾン濃度計を設け，ある一定値以上の溶存オゾン濃度が検出されたら，強制的にオゾン発生量を抑える。これは，オゾン消費性物質が少なく，臭化物イオン濃度が高く，水温が低い条件で溶存オゾンが残留し，臭素酸イオン生成に寄与することを抑止するためである。

(2) オゾン反応シミュレーションの活用

オゾン反応槽の形状が決まり，各種計測値（水温，pH，排オゾン濃度，溶存オゾン濃度，処理水量，オゾン発生量など）のデータがあれば，その時点でのオゾン処理特性をオゾン吸収，反応シミュレーションにより計算することが可能である。シミュレーションでは溶存オゾン濃度，CT（濃度×時間）値，臭気物質除去率，臭素酸イオン生成濃度，クリプトスポリジウム不活化率などの項目が演算可能である。臭素酸イオン生成抑制という観点では，反応槽内の最大溶存オゾンが，例えば0.1 mg/L となるようなオゾン注入率をシミュレーション演算で求め，その値を制御に反映するなどの高度な制御を行うことができる。

5 あとがき

- (1) オゾンによるトリハロメタン前駆物質の酸化，分解反応は，臭素酸イオン生成反応よりも優先的，かつ速やかに進行することから，溶存オゾン濃度を監視し，必要最少量のオゾン注入制御を行うことで，臭素酸イオン生成の抑制，および THMFP 低減の両立が十分可能である。
- (2) 本制御法では低濃度の溶存オゾン濃度を迅速に検知する必要から，オゾン接触槽出口，あるいはその近傍にお

ける溶存オゾン濃度を監視する。制御値としては0.1 mg/L程度となる。また、臭素酸イオン生成のリスクを低下させるための運転支援システムを備えることで、制御をより確実なものとする。

- (3) オゾン処理による有機物の生物分解性向上は、THMFPの低減反応と同様、オゾン注入後速やかに進行するため、臭素酸イオン生成を抑制すべくオゾン注入量を抑制した場合でも、BACとの併用効果は、従来と同様に期待できる。

本制御方法を適用するにあたっては、該当原水による長期的な制御安定性の評価や、制御指針(溶存オゾン制御値)の高精度化などを予定している。

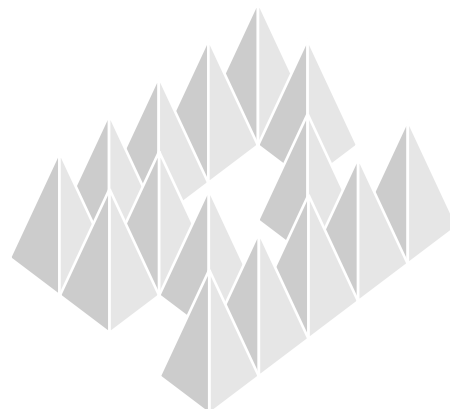
今後は他の除去対象物質への影響やBACとの併用効果の実証などを通じ、より確実で効率的なオゾン注入制御方法の確立を推し進めていく所存である。

参考文献

- (1) 山田春美．副生成物とTHMFPの挙動．水道協会雑誌．vol.64, no.10, 1995, p.21-26．
 (2) WHO．Guidelines for drinking water quality．second

edition vol. 1, 1993．

- (3) Bourguine, F. P. et al. Ozone and the Formation of Bromide in Water Treatment. Water Environment Management, vol.7, no.6, 1993, p.571-576．
 (4) 佐谷戸安好ほか．水中臭素イオンのオゾン酸化による次亜臭素酸イオン変換に及ぼす共存無機化合物の影響．水道協会雑誌．vol.59, no.12, 1990, p.19-24．
 (5) 浅見真理ほか．オゾン処理による臭素酸イオンの生成における共存有機物の影響．水環境学会誌．vol.19, no.11, 1996, p.930-936．
 (6) 赤嶺永正ほか．オゾン処理副生成物の低減化対策と生成因子の検討．日本オゾン協会第10回年次研究講演会予稿集．2000, p.27-30．
 (7) 加藤康弘ほか．オゾン処理による消毒副生成物低減と生物分解性に関する検討．日本水道協会第51回全国水道研究発表会予稿集．2000, p.162-163．
 (8) 西嶋渉ほか．活性炭に対する吸着性及び生物分解性に基づく溶存有機物の分画．水道協会雑誌．vol.65, no.4, 1996, p.25-30．





*本誌に記載されている会社名および製品名は、それぞれの会社が所有する
商標または登録商標である場合があります。