

紫外線照射-オゾン処理による有機物の処理性と副生成物

○佐々木大司
平林 達也

1. はじめに

高度浄水処理で利用されているオゾン処理は、オゾンの強い酸化力により多くの有機物を効果的に分解することができるが、更に処理性を向上する手法としてオゾンとその他の酸化剤等を組み合わせることにより反応性の高い水酸化物ラジカル(以下 OH ラジカル)の生成を促進する促進酸化処理法が国内外で検討されている。本市においても、これまでに小型の実験装置を用いた促進酸化処理について、1,4-ジオキサン等を指標に検討を行っている¹⁾。

本調査では、本市柴島浄水場内の最適先端処理技術実験施設(以下、新実験施設)を用い、オゾンと紫外線を併用した促進酸化処理による処理性について、浄水に残留した場合に影響が大きいと考えられる、かび臭物質を指標に評価すると共に、オゾン処理副生成物である臭素酸、ホルムアルデヒド及びオゾン消費物質の指標となる蛍光強度について調査した。

2. 調査方法

調査は、表-1 に示す運転条件で新実験施設を運転後、かび臭物質を添加して採水測定した。なお、運転条件は処理水量が実施設(柴島系)の平均的接触時間及び過速度と同等になる条件とした。使用した紫外線ランプは、低圧水銀ランプ QGL65W-2 (岩崎電気)、波長 254nm、ランプ電力 65W、ランプ電流 0.8A、光路長 910mm である。処理槽壁面の石英窓での照射強度と、紫外線照射域の通過時間から算出した照射強度は、処理水量 1.2m³/h において 3 槽合計でおおよそ 60mJ/cm² である。また、試験項目を表-2 に示す。

表-1 運転条件

	後オゾン処理	中オゾン処理
処理水量	1.2m ³ /h	1.3m ³ /h
処理原水	砂ろ過処理水	凝集沈澱処理水
オゾン注入率	0.8mg/L □ 0.0mg/L	0.7mg/L
促進酸化	UV-on, UV-off □ UV-on	UV-on, UV-off
かび臭物質 添加濃度	2-メチルイソボルネオール200ng/L ジオスミン200ng/L	2-メチルイソボルネオール200ng/L ジオスミン200ng/L

表-2 試験項目

かび臭物質(2-メチルイソボルネオール、ジオスミン)
陰イオン類(臭素酸)
蛍光強度(Ex330-Em430, Ex225-Em335他)
アルデヒド類(ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド)

調査は、平成 23 年 7 月 13 日(後オゾン処理実験、水温 29.4~30.0℃)、及び平成 23 年 9 月 27 日(中オゾン処理実験、水温 24.4~24.7℃)に実施した。図-1 に実験施設の概要と、採水場所を斜体太字で示した。

3. 調査結果

1) 溶存オゾン濃度

紫外線照射を行った場合と、行わない場合の処理槽内の溶存オゾン濃度を、図-2, 3 に示す。紫外線照射を行った場合では、明らかに照射域で溶存オゾン濃度が減少していることが確認され、紫外線が、溶存オゾン分解し、OH ラジカルを発生させているものと考えられた。

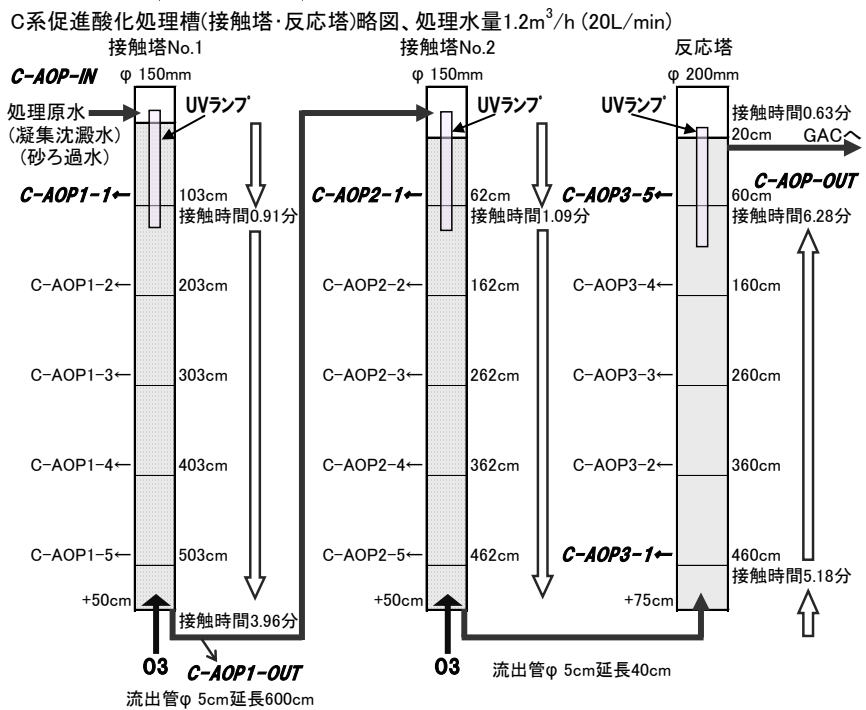


図-1 C系の採水場所および接触時間等

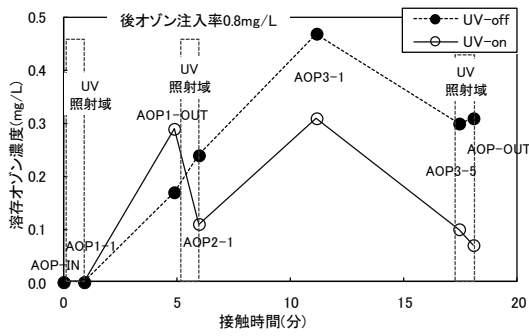


図-2 後オゾン処理槽内の溶存オゾン濃度

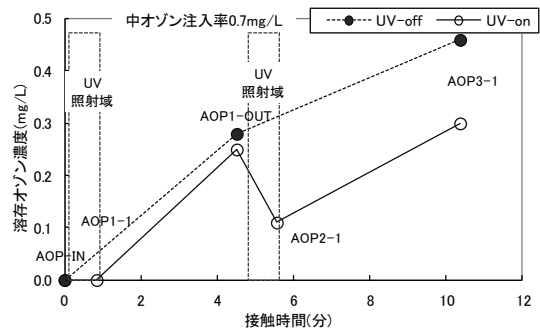


図-3 中オゾン処理槽内の溶存オゾン濃度

2) かび臭物質 [2-メチルイソボルネオール(以下、2-MIB)、ジェオスミン]

処理原水に、かび臭物質 (2-MIB、ジェオスミン) をそれぞれ約 200ng/L 添加し、処理槽内の濃度を測定した。後オゾン処理における、かび臭物質の結果を図-4, 5 に示す。後オゾン処理プロセスでの除去率は、オゾン単独処理で 6~7 割、紫外線照射の併用により処理性は向上し、9 割程度であった。紫外線照射域の前後で、かび臭物質の濃度が急激に低下していることから、紫外線により発生した OH ラジカルが、かび臭物質の分解に有効に作用していると考えられる。図には示していないが、その後の GAC 処理では、いずれの場合においても両物質ともに完全に除去された。オゾン処理での処理性は、2-MIB よりもジェオスミンが若干良かった。オゾン単独処理での結果は、過去に高度処理実験プラントで行われた実験結果²⁾と、概ね一致するものである。なお、実施設の平均的な注入率は、本実験のおよそ半分のオゾン注入率であるため、実施設でのかび臭物質の除去率は、この結果より低く見積られる。オゾン注入をせずに紫外線照射を行った場合では、かび臭物質はほとんど分解しなかった。

中オゾン処理における、かび臭物質の結果を図-6 に示す。後オゾン処理と同様に 2-MIB よりもジェオスミンの方がオゾン処理における分解性が若干良く、紫外線照射の併用によりかび臭物質の分解が向上した。かび臭物質の除去率は、オゾン注入のみの場合が 6 割程度、紫外線照射を併用した場合が 7 割程度であった。

オゾン処理では、溶存オゾン濃度と接触時間の積であるオゾン CT 値でオゾン処理条件を表現する場合があるが、紫外線を照射すると、溶存オゾン濃度は紫外線照射域で大きく減少するため、オゾン CT 値は小さくなる。今回の実験条件でのオゾン CT 値の見積りは、後オゾン処理においてオゾン単独処理で 5.2、紫外線併用処理で 3.3 と低下しているものの、かび臭物質の処理性は向上していることになり、OH ラジカルが関与する促進酸化処理の評価にオゾン CT 値を用いることは相応しくないとはいえる。

3) 臭素酸

後オゾン処理における臭素酸の結果を図-7 に示す。紫外線照射の併用による促進酸化処理での臭素酸の生成量は、オゾン単独処理と同等であり、紫外線照射による臭素酸の

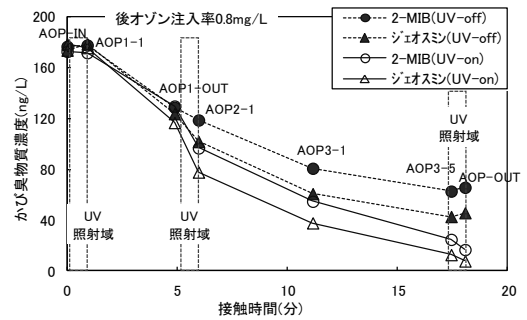


図-4 かび臭物質の処理性 (UV 照射の有無)

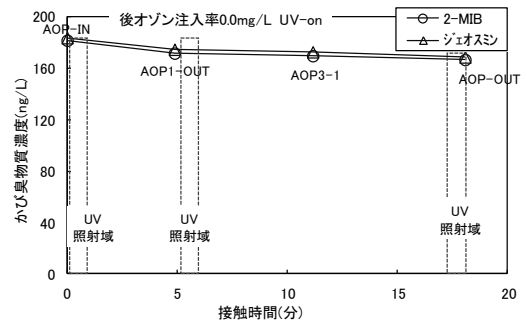


図-5 かび臭物質の処理性 (オゾン無)

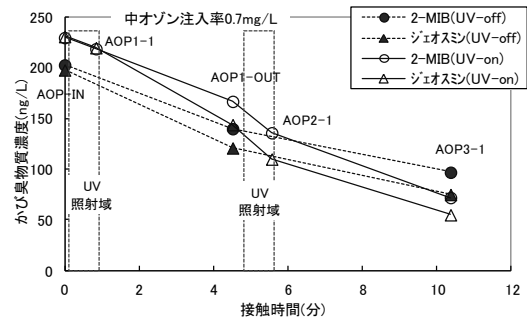


図-6 かび臭物質の処理性 (UV 照射の有無)

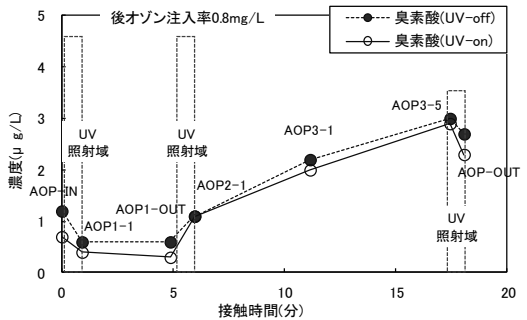


図-7 臭素酸濃度 (後オゾン)

増加、或いは抑制効果は認められなかった。

中オゾン処理では、紫外線照射の有無ともに臭素酸は定量下限値未満であり、生成は確認されなかった。

4) 蛍光強度

蛍光強度は、3 次元励起-蛍光スペクトル解析により、オゾン処理で減少する成分の励起、蛍光波長を選択し、その蛍光強度の測定を行った³⁾。後オゾン処理における蛍光強度の結果を図-8~10 に示す。

紫外線照射の併用による促進酸化処理とオゾン単独処理で、プロセス全体での蛍光強度の処理性はほとんど変わらなかった。オゾン単独処理では、オゾン注入点に近い場所で蛍光強度が減少しており、1, 2 槽目上部、および 3 槽目での減少量は少なかった。紫外線照射した場合には、1 槽目の照射域では、溶存オゾンがほとんどないと考えられるため蛍光強度の減少はないが、2, 3 槽目の照射域では減少していた。これは、溶存オゾンが紫外線により分解して生じる、促進酸化処理効果が働いているものと考えられる。オゾン注入せずに紫外線照射のみを行った場合には、蛍光強度の変化はなかった。

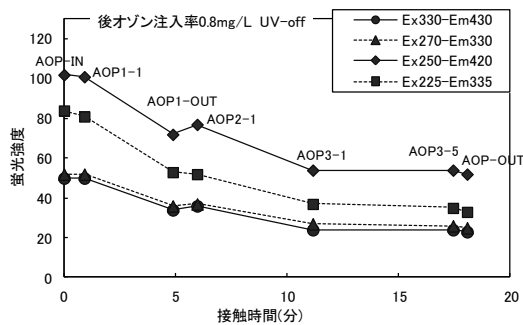


図-8 蛍光強度の処理性 (UV-off)

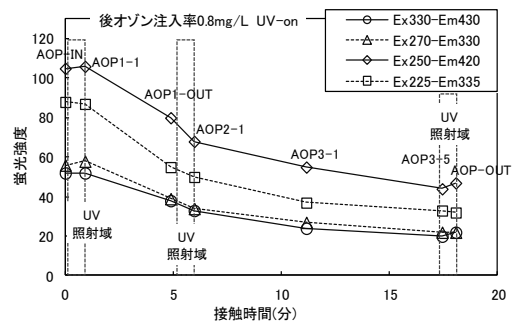


図-9 蛍光強度の処理性 (UV-on)

図-11~12 に中オゾン処理での蛍光強度の結果を示す。中オゾン処理実験においても、後オゾン処理実験と同様に、紫外線照射による促進酸化処理とオゾン単独処理で、プロセス全体での蛍光強度の処理性はほとんど変わらなかった。また 1, 2 槽目を比較すると、蛍光強度の減少量は 1 槽目での減少量が多く、オゾン処理の初期段階に蛍光発現成分の分解が多く起こっていると考えられる。

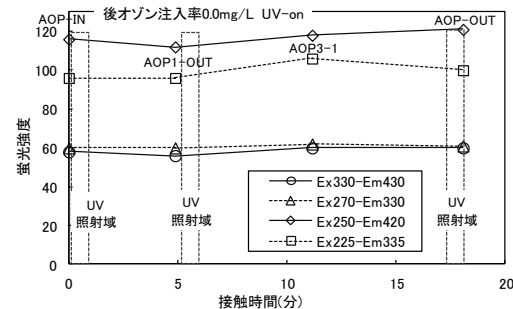


図-10 蛍光強度の処理性 (オゾン無)

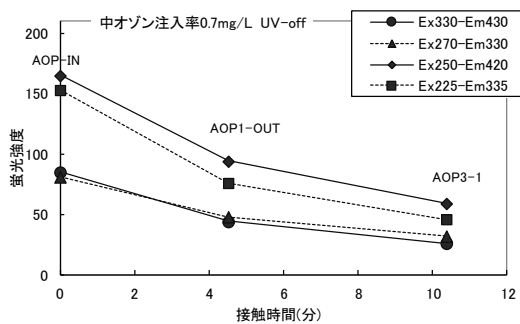


図-11 蛍光強度の処理性 (UV-off)

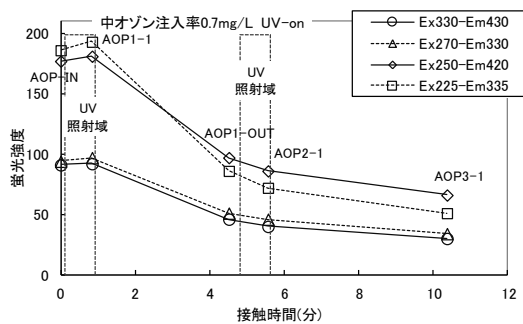


図-12 蛍光強度の処理性 (UV-on)

5) ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド

後オゾン処理実験におけるアルデヒド類の結果を図-13, 14 に示す。

ホルムアルデヒドはオゾン処理で増加し、紫外線照射の併用では、更に増加量が多くなった。特に、紫外線照射域での増加が顕著である。アセトアルデヒドもオゾン処理で僅かに増加しているが、紫外線照射を併用した場合には照射域で変化しないか減少しており、結果的にオゾン単独処理と紫外線照射併用処理では同等の生成量であった。オゾン注入を停止し、紫外線照射単独で処理した場合には、アルデヒドはほとんど変化しなかった。

中オゾン処理実験におけるアルデヒドの濃度を図-15 に、アルデヒド生成能を図-16 に示す。アルデヒド生成能は、24時間後の遊離残留塩素が1mg/L以上になるように、精製した塩素水を添加し、pH7.0、20°Cで24時間静置した後のアルデヒド濃度を測定した。

中オゾン処理でアルデヒドは、1槽目上部ではほとんど生成しないが、その後のオゾン処理で増加し、1槽目で全体の7割を生成していた。紫外線照射を併用した場合には、後オゾン処理と同様に、ホルムアルデヒドはオゾン単独処理と比べて生成量が増加していたが、アセトアルデヒドはほぼ同等であった。

ホルムアルデヒド生成能は、紫外線照射併用処理により、オゾン単独処理と比べて生成量が増加していたが、アセトアルデヒド生成能はほぼ同等であった。紫外線照射域では、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド生成能ともに低下するが、その後のオゾン処理では増加し、特にホルムアルデヒドでは、オゾン単独処理より顕著に増加した。

4. まとめ

かび臭物質(2-MIB、ジェオスミン)をそれぞれ約200ng/L添加したところ、後オゾン処理では7割程度が分解され、紫外線照射を併用すると9割程度が分解された。中オゾン処理実験では、6割程度が分解され、紫外線照射併用処理では7割程度が分解された。いずれの場合も促進酸化処理で若干分解率が向上し、紫外線照射による促進酸化処理の効果を確認した。

臭素酸は後オゾン処理により増加したが、紫外線照射の併用による促進酸化処理でも、オゾン単独処理と同等の生成量であった。

蛍光強度の処理性については、紫外線照射による促進酸化処理とオゾン単独処理で、プロセス全体での蛍光強度の処理性はほとんど変わらなかった。紫外線照射のみでは、ほとんど変化しなかった。

ホルムアルデヒドはオゾン処理で増加し、紫外線照射を併用すると更に増加した。アセトアルデヒドはオゾン処理で若干増加するが、紫外線照射を併用しても生成量は変わらなかった。塩素処理によるアルデヒド生成能については、ホルムアルデヒドは紫外線照射併用処理により生成量が増加していたが、アセトアルデヒドはほぼ同等であった。今後、再現性等について継続して調査するとともに、その他の副生成物についても検討が必要と考えている。

中オゾン処理では、接触槽1槽目の蛍光強度の減少、およびアルデヒドの生成が多いことを確認した。

5. 参考文献

- 1) 和田浩一郎、宮田雅典：オゾン処理及び促進酸化処理に関する検討、大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績、第57集、pp. 21-28(2005)
- 2) 藤原啓助、梶野勝司、芦谷和芳、寺嶋勝彦：パイロットプラントを用いた淀川原水中の微量有機物の高度処理実験(II)、水道協会雑誌、第56巻、第6号、pp. 12-22(1987)
- 3) 平林達也、佐々木大司、三輪雅幸：水中有機物指標としての3次元励起-蛍光マトリクスの活用方法の検討、日本水道協会関西地方支部第55回研究発表会概要集、pp. 55-58(2011)

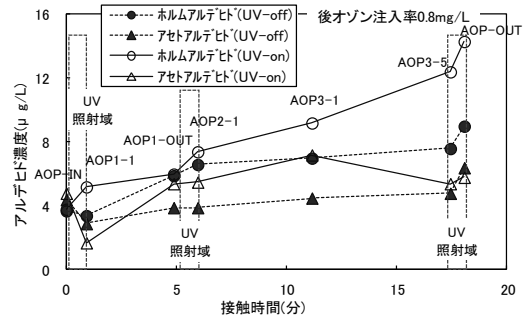


図-13 アルデヒドの挙動(後オゾン)

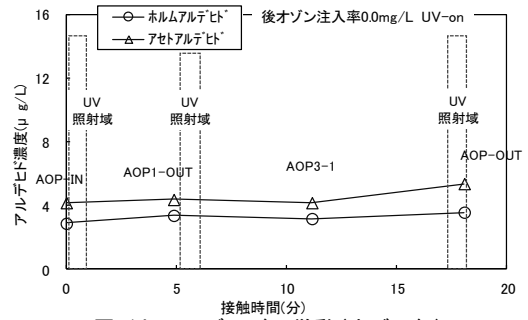


図-14 アルデヒドの挙動(オゾン無)

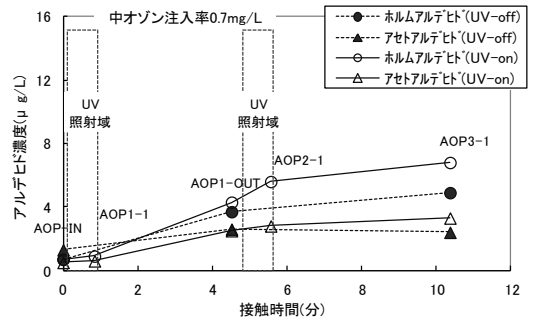


図-15 アルデヒドの挙動(中オゾン)

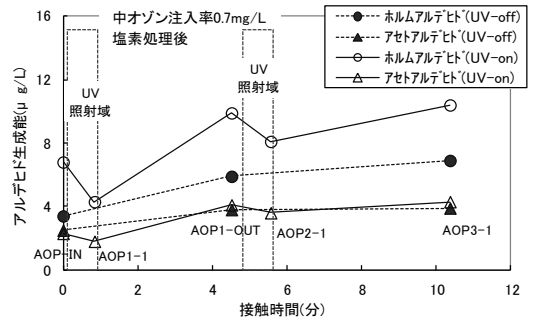


図-16 アルデヒド生成能の挙動