

# 1. 浄水処理における粒状活性炭性能の経時変化

今村 康夫  
今中 壮一  
宮田 雅典

## 1. はじめに

本市では、より安全で良質な水道水質を確保するために、異臭味の除去やトリハロメタンの低減化等を目的として、既設の凝集沈殿池及び砂ろ過池にオゾン・粒状活性炭（以下、GAC）処理を付加した高度浄水処理の導入を段階的に進め、平成 12 年 3 月より市内全域に高度浄水処理水を供給している。その中で、GAC 処理は高度浄水処理システムの重要な一角を占める浄水プロセスであり、総合的な水道水質の改善と水質事故リスク低減の両面で寄与するなど、より安全で良質な水道水を確保する上で極めて重要な役割を担っている。したがって、信頼性の高い高度浄水処理システムを確保していくためには、浄水水質を取り巻く昨今の状況や将来の見通しを踏まえながら、GAC 吸着池に期待される水処理性能を効果的に維持していくことが重要であり、GAC 吸着池の維持管理だけでなく、水処理性能や物理的性能の経年変化の分析や評価といった品質管理が必要不可欠となっている。このようなことから本市では、更新時に搬入される GAC について、品質試験により独自に定めている納入基準を満たすことを確認するとともに、搬入後も GAC 吸着池から GAC を計画的に採取し、ヨウ素吸着性能や金属吸着量等の測定を行うことで GAC の品質管理を実施している。

上記の品質管理を行う中で、高度浄水処理の導入時と比較すると、経年使用による GAC への金属吸着量が顕著に増加し GAC 吸着性能の低下割合が大きくなっているが、通水初期の金属吸着を抑制することで、吸着性能を長期間維持できる可能性が推測された。また、処理水中の蛍光強度、遊離残留塩素の減少挙動等、GAC の水処理性能の変化についても調査したので報告する。

## 2. 調査方法等

### 2. 1 GAC 吸着池

本市の浄水処理は、図-1 に示すように GAC 吸着池の前段で一定濃度の溶存オゾンが検出されるような注入率で後オゾン処理を実施しており、GAC 吸着池表面は恒常的にオゾンに曝露されている。また、GAC 吸着池内での後生生物の増殖を抑制するために、72 時間周期で浄水による洗浄を実施している。

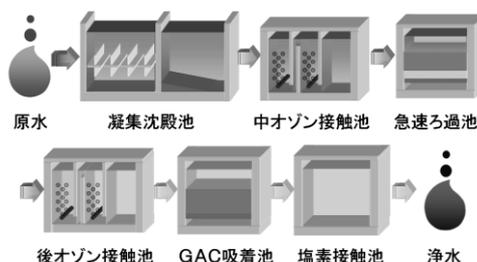


図-1 大阪市における浄水処理フロー

### 2. 2 測定試料

平成 27～30 年度にかけて、本市が有する 4 系統（柴島下系、柴島上系、庭窪系、豊野系）の GAC 吸着池から、更新後から更新直前まで通水倍率が均等になるよう無作為に採取した GAC（以下、現行炭）と、高度浄水処理導入時（平成 9～16 年度）に使用していた GAC（以下、導入炭）を GAC 吸着性能調査用の試料とした。なお、GAC 吸着池には、本市購入仕様を満たす複数の製造メーカーによる石炭系の製品が搬入されている。

### 2. 3 通水倍率

GAC 洗浄には浄水を使用しており、浄水中にはカルシウム等の金属を含有しているため、GAC への金属吸着量を評価対象としている本調査では、洗浄水量と処理水量を合算した水量を活性炭体積で除した値を通水倍率と定義した。なお、年間の通水倍率は 31,000～40,000 となっている。

## 2. 4 強熱残分

強熱残分の測定は、JWWA A 114(2006)に準拠して行った。採取した試料を完全に灰化するために、4時間かけて850℃に昇温した後に1時間強熱し、6.5時間かけて45℃まで冷却したものをデシケータ内に保管し分析に供した。

## 2. 5 金属吸着量

### 1) 灰分試料

灰化試料中に含まれる金属量は、灰化試料の一定量を(1+3)塩酸で振とう溶解した後にろ過し、ろ液中の金属濃度を測定した結果を金属酸化物に換算し算出した。

### 2) GAC 試料

粉碎機で粉碎したGACを粒径45μm以下となるよう篩分けした後、115℃で3時間乾燥させた。乾燥試料の一定量を(1+1)硝酸に浸漬し、80℃の湯浴で1時間加温した後に超音波発生装置による処理を1時間行った。処理後の硝酸溶液を孔径0.45μmのメンブレンフィルターでろ過した試料を測定用検体とした。

## 2. 6 水処理性調査

平成29年5月から平成30年3月にかけて、本市柴島浄水場の全てのGAC吸着池の処理水を採水し、日々の浄水処理の工程管理に使用している蛍光強度(Ex330nm/Em430nm)や色度等の測定を行い、通水倍率との関係を整理することで経年使用による水処理性能の変化を調べた。

## 2. 7 塩素添加実験

本市の浄水処理ではGAC処理後に塩素消毒を行っていることから、新炭(通水倍率:5,500)のGAC処理水と更新後4年炭(通水倍率:117,600)のGAC処理水に塩素を添加し、5~30℃の恒温槽内で保管した時の遊離残留塩素濃度の経時変化を調べた。

## 3. 結果

### 3. 1 強熱残分の構成成分

導入炭の通水倍率と強熱残分の関係を図-2に、経年使用による強熱残分の構成成分の変化を金属酸化物量に換算して整理した結果を図-3に示す。

新炭時の強熱残分は2.9%であったが、通水倍率の増加に伴い増加し、更新直前で10.6%となった。強熱残分は850℃程度の高温で灰化させた時の残分量であり、その主成分は金属等の無機成分であることから、強熱残分の増加はGACへの金属の吸着によるものと考えた。このため、GAC吸着池の被処理水中に多く含まれているカルシウム、アルミニウム、鉄、マンガン、カリウム、ナトリウムの6元素を測定対象とし、灰分中の金属量を測定した。通水倍率の増加に伴い、6元素の構成割合が増加しており、特にカルシウムとアルミニウムと鉄の3元素の構成割合が更新直前で50%を超過していた。このことにより、経年使用により金属含有量が増加することが確認された。

なお、灰化試料とGAC試料を酸溶出させて金属量の測定を行ったところ、両者に有意な差はなかったことから、以降の金属含有量の測定はGAC試料を酸溶出させて行った。

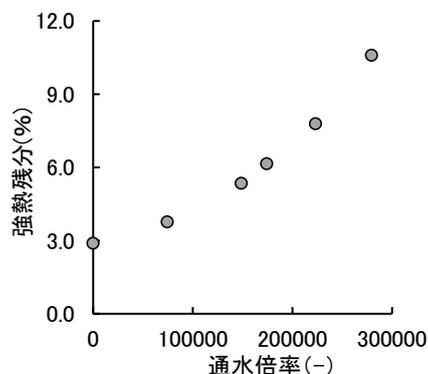


図-2 通水倍率と強熱残分の関係

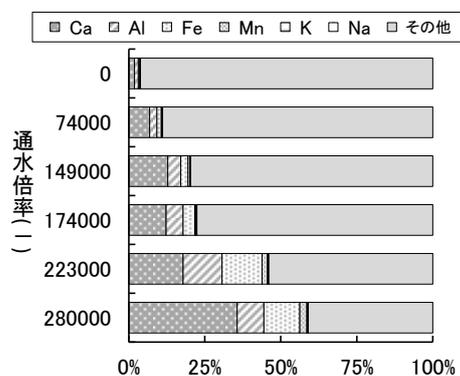


図-3 経年使用による強熱残分の構成成分

### 3. 2 経年使用による GAC の性能変化

本市の浄水処理において、GAC 吸着池が担う役割は金属吸着ではなく有機物吸着であることから、有機物吸着の指標としてヨウ素吸着性能の測定を行い、金属吸着量の大部分を占めるカルシウムが GAC 吸着性能に与える影響を評価するために、通水倍率、カルシウム吸着量との関係を整理した。その結果を図-4～図-6 に示す。なお、現行炭については、平成 27 年度から平成 30 年度まで年度別に結果を整理したが、採炭年度による結果の違いが認められなかったため、全てのデータを現行炭として表記している。

GAC 吸着性能の指標であるヨウ素吸着性能は、通水倍率の増加に伴い低下しており、その低下割合は現行炭の方が導入炭よりも大きく、吸着性能の低下が速くなっていることがわかった(図-4)。この傾向は、平成 21 年度以降ヨウ素吸着性能の低下速度が増大したという桂野ら<sup>1)</sup>の報告と一致している。

次に、通水倍率とカルシウム吸着量の関係を図-5 に示すが、導入炭のカルシウム吸着量は通水倍率 100,000 までは殆ど増加しなかったが、現行炭については通水当初から直線的に増加し、更新直前には約 65(mg/g-GAC)となり、導入炭の吸着量と比較すると約 2.4 倍であった。通水初期におけるカルシウム吸着挙動は異なるが、通水倍率 150,000 以上では、通水倍率に対するカルシウム吸着量の増加割合は等しくなっていることから、一定量のカルシウムが吸着された後の吸着機構は、GAC によらず同一になると推測された。

GAC が異なるにも関わらず、カルシウム吸着量とヨウ素吸着性能には高い相関があり、カルシウム吸着量が増加するとヨウ素吸着性能は低下した。また、ヨウ素吸着性能の低下は、カルシウム吸着量の増加に伴い緩やかになることがわかった(図-6)。これは、吸着初期においては、GAC 吸着サイトとカルシウム原子が 1:1 で吸着することで“単原子”吸着層を形成するが、カルシウム吸着量の増加に伴い、一部のカルシウム原子が GAC に吸着したカルシウム原子上に吸着し“多原子”吸着層を形成するために、吸着サイトの被覆速度が低下したことに起因すると推測された。

以上のことから、カルシウム吸着機構の詳細については解明されていないが、特に通水初期におけるカルシウム吸着を抑制することができれば、ヨウ素吸着性能を長期間維持できると推測された。

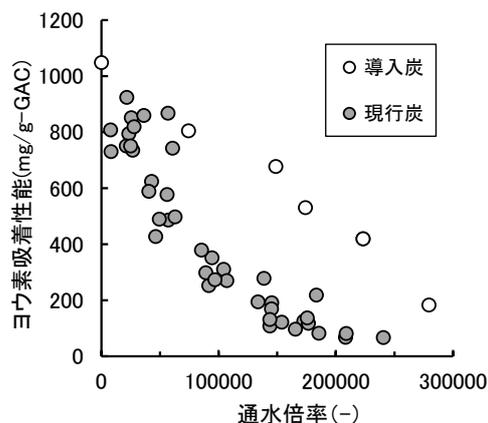


図-4 通水倍率とヨウ素吸着性能の関係

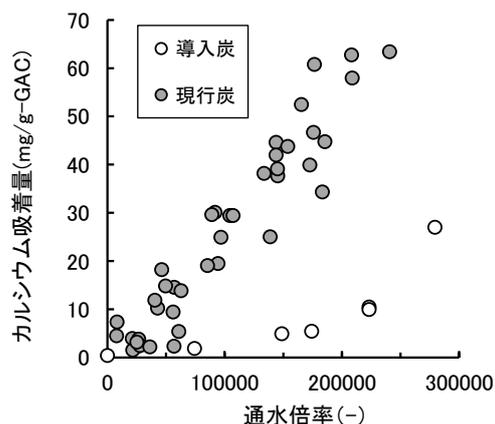


図-5 通水倍率とカルシウム吸着量の関係

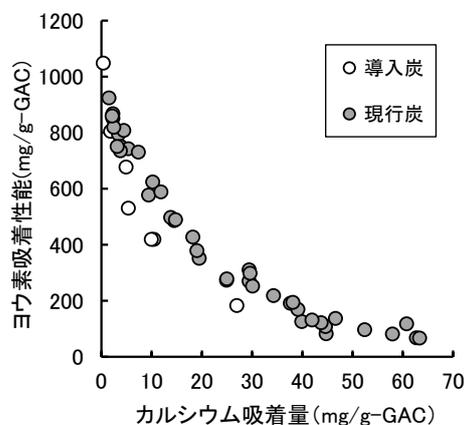


図-6 カルシウム吸着量とヨウ素吸着性能の関係

### 3. 3 水処理性能

柴島浄水場 GAC 吸着池における通水倍率と GAC 処理水の蛍光強度 (Ex330nm/Em430nm) 及び色度の関係を水温毎に整理した結果を図-7、図-8 に示す。なお、色度の測定は濁色度計を用いており、定量下限値は 0.5 度であるが、通水倍率との概括的な傾向を把握するため、定量下限値以下の値を含めて全ての測定結果を示している。なお、Ex330nm/Em430nm の条件で測定される蛍光強度は、水中に存在するフルボ酸のおおまかな量を示しており、トリハロメタン生成能などとのよい相関をもち、浄水処理工程水の評価に適用可能であるとされていることから<sup>2)</sup>、水源である淀川水系及び浄水処理過程において測定を継続して行い、溶存性有機炭素や紫外線吸光度 (UV260)、過マンガン酸カリウム消費量等とともに溶解性有機物指標の一つとしている項目である。

蛍光強度、色度ともに、通水倍率が大きくなる程、また、水温が高くなる程、値が大きくなる傾向があり、水温 20℃以上になるとその傾向は顕著になっていた。両者が同様の傾向を示していることから、GAC 処理水に漏出する色度成分は、蛍光発現物質であるフルボ酸であることが推測された。このことから、通水倍率が高く、高水温時には浄水中のトリハロメタン生成量が高くなると推測される。

次に、蛍光強度の増加が大きくなる水温 20℃以上における通水倍率と蛍光強度の除去率の関係を図-9 に示す。除去率は、流入水の蛍光強度に対する GAC 吸着池で除去された蛍光強度の割合のことであり、流出水の方が流入水よりも蛍光強度が高くなると除去率は負の値を示す。

通水初期には除去率が 90%以上あったが、通水倍率の増加に伴い徐々に低下し、通水倍率 80,000 付近から除去率は負の値を示すようになり、通水倍率 150,000 を超過すると蛍光強度がほぼ除去できなくなっていた。

本市では、コストの平準化や有機フッ素化合物のような有機物を常時安定して除去するために、5年で全系統の GAC が更新されるよう毎年数池ずつ入れ替えを行う分散型更新を行っているため、各系統の GAC 処理水は更新直後 (新炭) ~更新直前 (5年炭) の処理水が混合されている。このことから、GAC 集合水の水質は、2~3年使用炭の処理水質とほぼ同等であると考えられた。2~3年使用炭の通水倍率はおおよそ 80,000 程度であるため、現在の GAC 品質に変化がなく、5年分散更新を行うことで水道水質の低下を回避できることがわかった。その一方で、今後も安全で良質な水道水を供給するためには、GAC 品質や水処理性能に変化がないかを継続的に調査する必要があると考えられた。

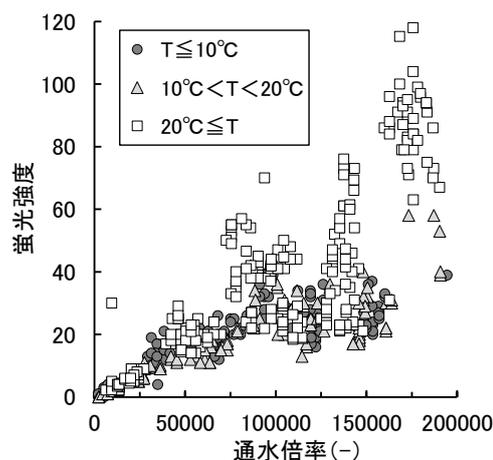


図-7 通水倍率と蛍光強度の関係

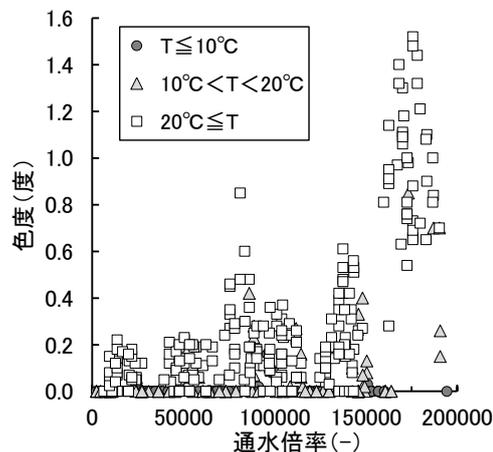


図-8 通水倍率と色度の関係

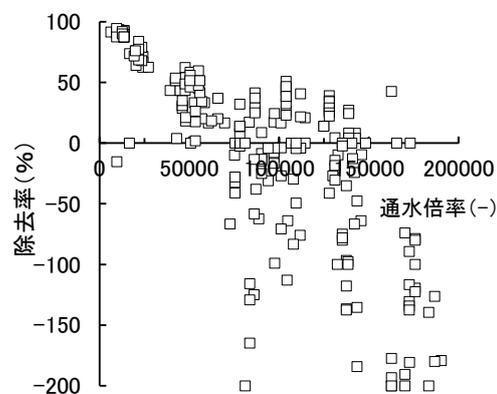


図-9 通水倍率と蛍光強度除去率の関係

### 3. 4 残留塩素管理

GAC の経年使用による水処理性能の低下が後段の塩素処理に与える影響を調べた。水温 20℃ の条件下で初期濃度が 0.8 mg/L となるように塩素添加した時の残留塩素濃度の経時変化を図-10 に示す。

4 年炭処理水の残留塩素濃度は添加直後に 0.2 mg/L 低下しており、新炭処理水と比較すると低下速度が速くなっていた。このことから、4 年炭処理水には残留塩素と速やかに反応する物質と、緩やかに反応する物質がより多く含まれていることがわかった。

残留塩素濃度の減少が(1)式に示す 1 次反応速度モデルに従うと仮定し、塩素添加後 0~50 時間における残留塩素濃度の測定結果から減少速度係数を算出し、水温との関係を整理した結果を図-11 に示す。

$$C_t = C_0 \exp(-kt) \dots\dots\dots (1)$$

$C_0$  : 塩素添加直後の残留塩素濃度 (mg/L)

$C_t$  : 塩素添加  $t$ (hr)後の残留塩素濃度 (mg/L)

$k$  : 減少速度係数 (1/hr)

減少速度係数  $k$  は水温の上昇とともに大きくなったが、その程度は 4 年炭処理水の方が大きかった。このことから、GAC の通水倍率が大きくなる程、給配水過程での残留塩素濃度の低下が大きくなり、給水栓末端まで適正な残留塩素濃度を確保するためには、より多くの塩素と高度な残留塩素管理が必要となることがわかった。

### 4. まとめ

本市が独自に実施している GAC 品質管理調査により得られた知見を以下に示す。

- 通水倍率の増加に伴い、GAC への金属吸着量が増加して強熱残分の値が大きくなり、吸着成分についてはカルシウムが大部分を占めていた。
- 通水倍率の増加に伴うカルシウムの吸着により、GAC 表面上の吸着サイトが被覆されるため、GAC 吸着性能の指標であるヨウ素吸着性能が低下することが確認された。導入炭と比較すると、現行炭のカルシウムの吸着速度は速くなっており、ヨウ素吸着性能の低下速度も速くなっていた。
- 導入炭であっても、一定量のカルシウムが吸着された後の、カルシウム吸着速度は現行炭と同じであったことから、通水初期のカルシウム吸着を抑制することで、GAC 吸着性能を長期間維持できると推測された。
- GAC 処理水中の蛍光強度、色度は通水倍率の増加に伴い増加し、通水倍率 80,000 付近を超えると流入水よりも流出水の方が高くなる傾向が認められた。また、GAC 処理水に漏出する色度成分は、蛍光発現物質であるフルボ酸であることが推測された。
- 通水倍率が高くなるほど、GAC 処理水に塩素を消費する物質が多く含まれるため、塩素添加後の残留塩素濃度の低下が大きくなり、必要な塩素量が増えるとともにより高度な残留塩素管理が必要になることがわかった。

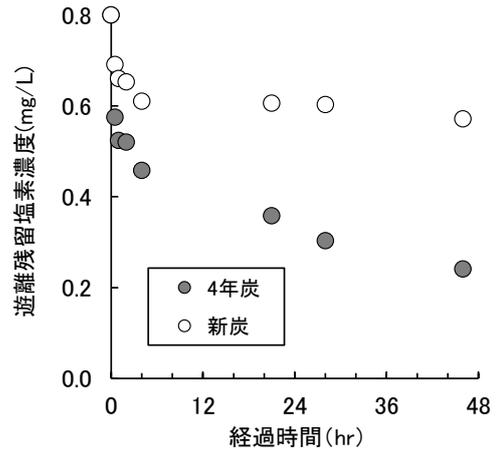


図-10 遊離残留塩素濃度の経時変化

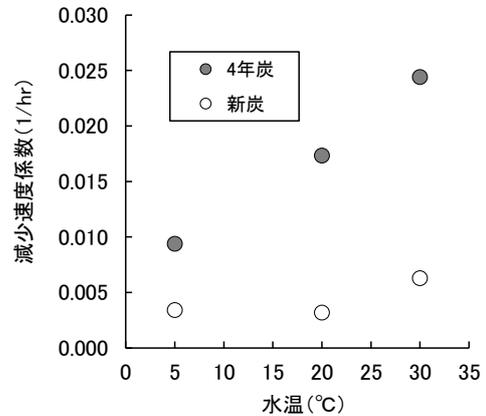


図-11 水温と減少速度係数の関係

#### 参考文献

- 1) 桂野龍太郎ら：村野浄水場における粒状活性炭の物性変化、平成 26 年度全国会議（水道研究発表会）講演集、 pp. 196-197
- 2) 海賀信好、世良保美、高橋基之：蛍光分析による水道原水と浄水処理工程の評価、用水と廃水、49（5）pp. 53-63（2007）