

# 調查報告



# 1. マンガン流出トラブルに伴う浄水処理対応について

## 1. はじめに

村野浄水場でのマンガン（以後、Mn）の処理はオゾンによる酸化と粒状活性炭（以後、GAC）による還元・ろ過作用を利用するものである。平常水質時の処理に問題はないが、原水水質の大幅な悪化や場内排水処理作業のトラブル等で処理系の Mn 負荷が大幅に増大する場合、GAC 処理水に Mn が微量漏出し、色度の上昇を招く問題を抱えている。

村野浄水場では過去に、汚泥濃縮槽のキャリーオーバーにより流出した高負荷溶存 Mn の排水池経由での着水井返送や取水口直上での浚渫工事により原水中の Mn 濃度が上昇し、十分処理しきれず送水色度が上昇した事例を経験している。それらを踏まえて村野浄水場では、オゾン散気管や汚泥濃縮槽の増設等の施設面での対応、Mn 濃度計の活用等による水質監視の強化、Mn 負荷増大時のオゾン注入方法の最適化や GAC 通水速度の抑制等、様々な対策を講じ、Mn への対応能力を強化してきた。

表 1 最近の村野浄水場における Mn 上昇事例の概要

事例 No.	月日	Mn 上昇事例の名称	着水井流出渠最高濁度 [度]	溶存 Mn 計 <sup>*1</sup>		総 Mn 最高濃度 [mg/L]	影響範囲 <sup>*3</sup>	オゾン注入率最高値 [mg/L]	浄水色度最高値 (計器値) [度]	階層施設運転状況 <sup>*4</sup>	備考
				最高濃度 [mg/L]	0.05 mg/L 超過継続時間 [分]						
1	9/1	Mn 処理設備清掃排水由来の Mn 上昇	30	0.30 以上	304	GAC 処理水 平面系:0.007	平面	平面系で約 11 時間停止	1P:0.66	全量運転で 対応	返送水 <sup>*5</sup> の影響のない階層系を増量
2	10/8 ~ 10/9	台風 18 号による Mn 上昇	306	0.031	0 (0.02 mg/L 超過:950 分)	2P <sup>*2</sup> 浄水: 0.009	全体	平面系:0.66 階層系:1.0	1P:0.45 2P:0.91	半量運転、 ろ過池 24 池中 8 池停 止(工事中)	K1 <sup>*6</sup> :沈澱池 32 池 中 8 池停止(工 事中)
3	10/15	取水口取水ポンプ切替えによる Mn 上昇	74	0.095	74	GAC 処理水 平面系:0.006	全体	平面系:1.3 階層系:1.3	1P:0.44 2P:0.35	半量運転	-
4	10/15	排水池底泥由来の Mn 上昇	21	0.18 (推定)	88 (推定)	1P <sup>*2</sup> 浄水: 0.011	平面	平面系:1.5	1P:1.25	全量運転で 対応	返送水の影響のない階層系を増量
5	11/19	排水池~着水井返送配管内の汚泥由来の Mn 上昇	30	0.081	35	-	平面	平面系:1.5	1P:0.24	半量運転	No.4 の事例時に 返送配管内に滞留した汚泥由来の Mn

(\*1) E 系パイロットセトラ出口の溶存 Mn 計の指示値 (\*2) 1P: 第 1 送水ポンプ所、2P: 第 2 送水ポンプ所

(\*3) トラブル等の影響範囲。平面系または全体 (平面系及び階層系) (\*4) 階層系全量または半量運転;階層系 (K1,K2 系) 各施設のろ過流量が約 12,000 または 6,000m<sup>3</sup>/h の運転 (\*5) 排水処理系から着水井への返送水 (\*6) K1: 階層系施設 2 号棟

平成 21 年度には、Mn に関する水処理上のトラブル等が連続して発生した (表 1)。浄水色度に大きな影響を与えることなく対応に成功したものの、従来の Mn 対策を一部見直す契

機となっている。本報告では最近の村野浄水場における Mn 上昇事例の概要と水処理上の対応、それらを通して浮上した新たな課題及び今後の対策等について報告する。

## 2. Mn 形態の定義

本報告では Mn の形態について表-2 のように定義する。溶液中の Mn 価数の直接測定が原理的に困難であるので、粒子径をもとに価数を推定し、Mn 形態を分類している。

表 2 Mn 形態の定義

Mn 形態	定義
総 Mn	検水をろ過せず、酸処理後に ICP-MS 法で定量した Mn。 (総 Mn) = (溶存 Mn) + (不溶性 Mn)
溶存 Mn	検水を 1 μm ら紙でろ過し、酸処理後にヒムアルトキム法または ICP-MS 法で定量した Mn。 (溶存 Mn) = (溶解性 Mn) + (コロイド状 Mn)
溶解性 Mn	検水を 0.1 μm ら紙でろ過し、酸処理後に ICP-MS で定量した Mn。 2 価または 7 価の Mn イオンと考えられる。
コロイド状 Mn	(コロイド状 Mn) = (溶存 Mn) - (溶解性 Mn) 4 価の Mn と考えられる。
不溶性 Mn	(不溶性 Mn) = (総 Mn) - (溶存 Mn) 4 価の Mn と考えられる。

## 3. Mn 処理設備の洗浄排水由来の Mn 上昇

### 1) 概要 (表 1, 事例 1)

村野浄水場では排水処理での Mn 処理設備の運転管理を平成 20 年 3 月から外部委託している。平成 21 年 9 月 1 日、本設備処理槽内の定期清掃時に操作トラブル<sup>1)</sup>が発生し、高濃度の溶存 Mn を含む排水が排水池を経由して着水井に返送された (図 1)。このため平面系沈澱池 E 系パイロットセトラー出口の溶存 Mn 濃度計の指示値が 0.3mg/L 以上となり、Mn 対策の管理値である 0.05mg/L を大幅に超過した。当日の Mn 濃度については手分析でも確認している (図 2, 3)。

当日、通常の Mn 対策の処理では浄水で Mn に起因する色度が水質基準値を超過するおそれがあったため、緊急にオゾン注入を停止するという特別な措置を講じた。一方、平面系施設の処理水量を減量することで GAC による Mn 処理効率を上昇させると同時に、磯島取水場から着水井を経由せず直接導水している階層系 (K1, K2 系) 各施設の処理量を定格の半量 (6,000m<sup>3</sup>/h) から全量 (12,000m<sup>3</sup>/h) に増量することで平面系処理量の減量分を補い、浄水への影響を抑制した。その結果、送水色度を最高で 0.7 程度に抑制するなど、

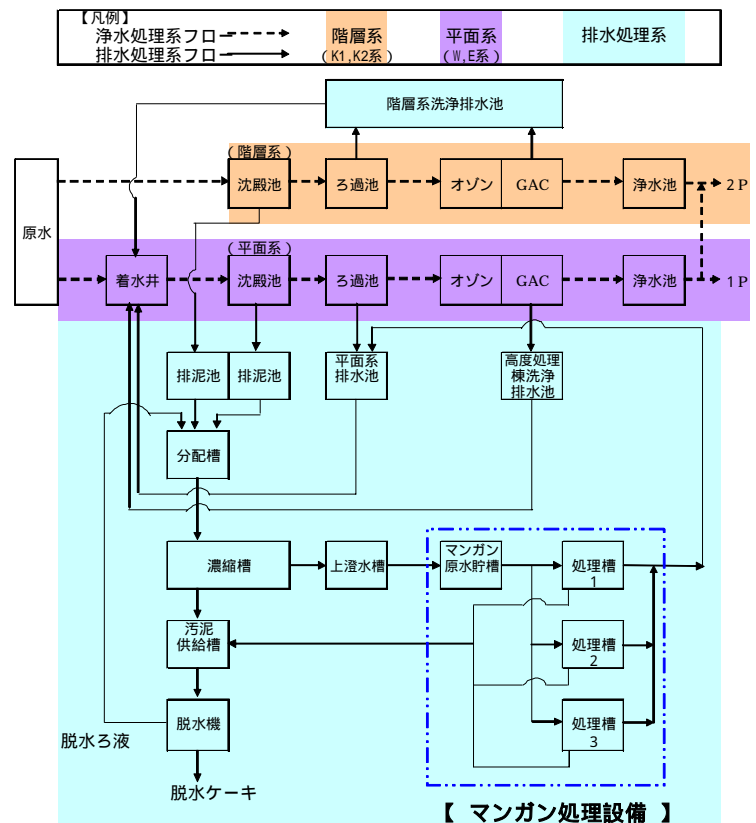


図 1 村野浄水場の浄水処理及び排水処理フロー

水質に大きな影響を与えることなく危機を回避し、送水を継続した。

## 2) オゾン停止処理の実施

従来のオゾン注入方法では、沈澱水の溶存 Mn 濃度が 0.05mg/L を超過した場合に注入率を既定値まで増加させる対応を行ってきた<sup>2)</sup>。この管理濃度 0.05mg/L は、平成 9 年 3 月の実施設(階層系 K1、全量運転)での調査で、ろ過水の溶存 Mn 濃度が 0.1mg/L の場合に送水色度が 4 度まで上昇した検討結果に拠っている。今回の沈澱水での 0.3mg/L 以上の溶存 Mn は、通常のオゾン・GAC 処理で除去可能な濃度を上回るものと予想されたため、緊急対策として、過去に庭窪浄水場や実証プラントで、溶存 Mn 除去に一定の効果の認められたオゾン停止処理を講じた。オゾン注入の停止に際しては、当日の原水水質が平常値でかつ安定していること、また室内実験で溶存 Mn の高い除去性が得られること(97%)を事前に確認した。さらに PAC 併用オゾン処理(3節、3)の準備も整えた。

通常の高高度浄水処理における溶存 Mn

(2価)の除去原理は、オゾンで2価の溶存 Mn を7価ないし4価に酸化し、GACで7価の Mn については4価に還元、また4価の Mn については固液分離で除去するものである。これに対してオゾン停止処理では、前塩素処理での Mn 接触酸化法の第1段階の反応を GAC 処理で発現させる(図4)<sup>3)</sup>。この際、GAC 表面に付着している水和二酸化 Mn (オゾンで7価に酸化していない)は2価の溶存 Mn と反応して  $MnO_2 \cdot MnO$  で表わされる不活性な酸化 Mn 種に変化し、GAC 上でろ別される。なお、Mn 接触酸化法の第2段階の反応では、塩素によりこの Mn 種がさらに酸化されて二酸化 Mn に戻り、溶存 Mn の吸着が可能となる自触媒反応

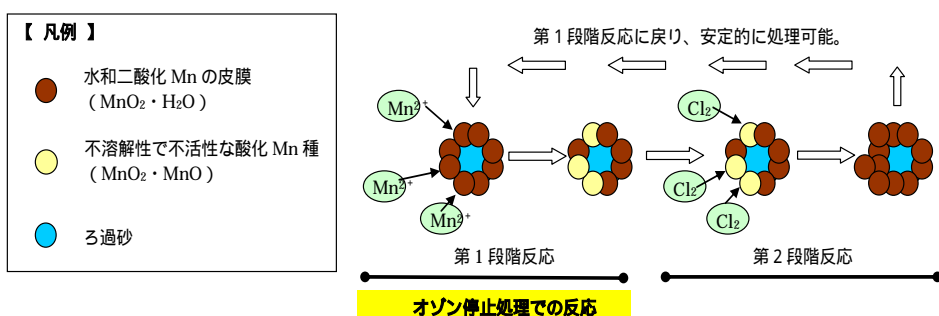


図4 Mn 接触酸化法における2段階反応<sup>3)</sup>

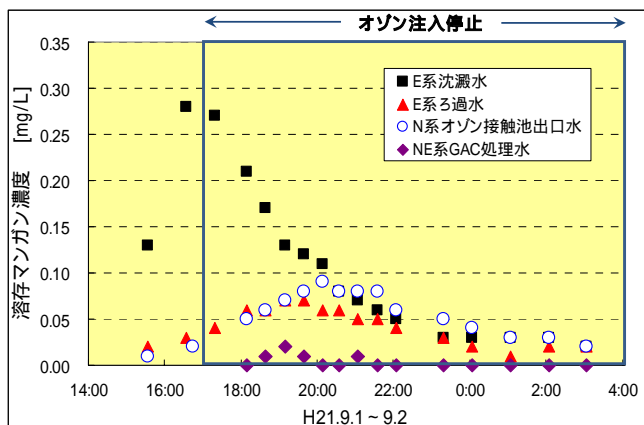


図2 平面 E-N 系の各処理過程の溶存 Mn 濃度の推移

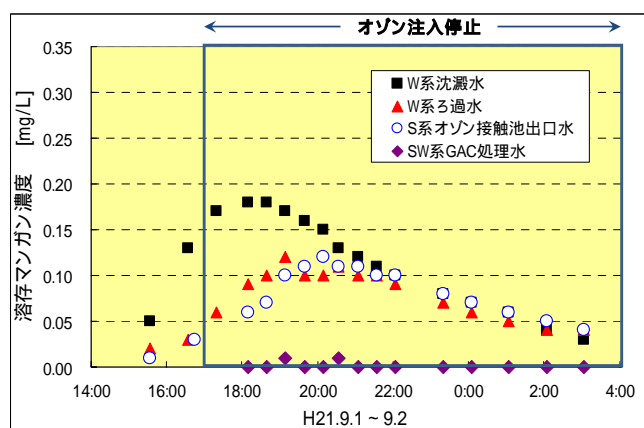


図3 平面 W-S 系の各処理過程の溶存 Mn 濃度の推移

サイクルを形成して反応が継続される。しかし、オゾン停止処理時の GAC 処理では塩素が存在しないので、上述の不活性な Mn 種が増加するのみで、Mn 除去能力は、GAC 表面での吸着の核である二酸化 Mn の減少に応じて低下する。

今回は平面系施設で約 11 時間にわたりオゾン注入を停止した。この間、オゾン接触池出口水で色度（手分析値）の最高値が約 6 度となったが、GAC 処理水では最高値が色度で 2 度、Mn 濃度で 0.007mg/L となり、浄水の色度（計器値）の最高値を 0.66 度に抑制した。溶存 Mn の除去率（オゾン接触池出口水～GAC 処理水）は約 97%であった。

### 3) 今後の高濃度 Mn 対策

#### オゾン停止処理の適用条件

今回、オゾン停止処理を非常時対応として適用した結果、高い Mn 除去能力を確認できたが、本方法には次のような課題があり、今後も調査を要する事項がある。

- (イ) 原理的にみて、GAC 表面の二酸化 Mn が消失すると Mn 除去能力が消滅し、Mn が漏出すると推定される。本法の適用期間には限界があるが、その時間が未精査である。
- (ロ) 原水水質(色度、有機物等)が良好かつ安定している場合のみ適用可能であるが、非常時においては、これら水質情報が短時間で把握できないことがある。
- (ハ) ( )Mn 除去能力に対する水温や他の水質の影響が不明である。  
( )オゾン停止時の処理水水質や後塩素注入への影響等が未確認である。  
( )オゾン注入再開時に Mn 酸化が不完全であると GAC から Mn が漏出する可能性がある(今回は再開時の注入率をできるだけ高率として問題なく処理できた)。  
( )本法による GAC への影響が不明である。今回のケースでは処置終了後の約 40 日間、GAC 処理水の色度が 0.1～0.2 度上昇した。また、GAC からの生物漏出への影響等も未確認である。GAC での生物による除去効果との関係が不明である。

現在、オゾン停止処理の Mn 除去能力について、処理可能な濃度や時間等の観点から室内カラム実験による調査を進めており、今回のトラブル程度の溶存 Mn 濃度では、今回の約 11 時間超の適用も可能との結果が出ている。しかし、基本的に本法は高度浄水処理における Mn 以外の水質項目(かび臭物質など)の除去を考慮しない方法であるため、緊急避難的な手段と認識する必要がある。従って、現在の高度浄水処理フローにおいて Mn 除去が一つの課題であることを認識したうえで、安定かつ恒久的な対策について検討する必要がある。

#### PAC 併用オゾン処理

今回、適用実績の少ないオゾン停止処理を適用するにあたり、不測の事態を考慮して、ポリ塩化アルミニウム(以後、PAC)併用オゾン処理についても即座に実施できる体制を事前に整えた。本法はオゾン接触池に微量の PAC を注入し溶存 Mn を除去するものであり、平面系のろ過池からオゾン接触池までの間の渠に PAC 注入のためのタンク等設備を臨時に設置した。本法は庭窪浄水場及び高度浄水処理実証プラントで実績があり、溶存 Mn の除去率は約 91～97%と報告されている<sup>4)</sup>。

本法には、GAC 表面に PAC が付着残留するため適用時間が限定される等の課題があるが、Mn 事故に対する一つの緊急手段となり得る。村野浄水場では平成 22 年度に本処理の調査用施設を設置し、Mn 漏出リスクへの対応能力の向上を図る予定である。

#### Mn 除去性の処理系統の差(図 2,3)

今回、平面系ろ過池単独での溶存 Mn の平均除去率は平面 W 系で 32%、同 E 系で 61%であ

った。一方、過去5年間の総Mn（沈澱水とろ過水のMnはいずれも溶存Mnが主体）の平均除去率はW系32%、E系44%、階層K1系79%、K2系81%であった。平面系では階層系と異なり、塩素を含む浄水でろ過池を洗浄しているため、溶存Mnを除去するMn酸化細菌が少なく除去率が低い。今回の場合では各処理系統でMn除去率は異なるものの、各系統の滞留時間に差があることで処理水のMn濃度のピーク時刻が重ならず、送水のMn濃度を平準化することができた。水質事故時には、各処理系統間の除去性の差や滞留時等を考慮した対応が重要である。ろ過池でのMn除去については、5節、2)で述べる。

#### 4. 台風18号によるMn上昇

##### 1) 概要（表1, 事例2）

平成21年10月に発生した台風18号に伴う前夜からの降雨により、10月8日19時頃に村野浄水場着水井濁度が最高306度まで上昇した<sup>5)</sup>。近年稀な高濁度であったが、溶存Mn計器値の最高値は0.03mg/Lと高い濃度にはならなかった。凝集処理の強化に加えて、階層系でオゾン注入率を1.0mg/Lまで上昇させた結果、浄水最高色度は第2送水ポンプ所（以後、2P）送水で0.91度に抑制され、概ね良好に処理できた。

##### 2) 施設稼働状況、原水水質とMnの除去性

2P送水（平面系及び階層系処理水の混合水）の最高色度の0.91度は第1送水ポンプ所（以後、1P；平面系処理水が主体）送水の最高色度の0.48度よりも高かった。通常、階層系は平面系よりも溶存Mnの除去率が高いので（3節、3）一見して矛盾する現象であった。2P送水の色度は、当日の施設運用状況の影響を受けた可能性が高い。すなわち、10月8日から9日にかけて、K1系で沈澱池は32池中8池が、ろ過池は12池中7池が工事のため停止していた（K2系は各0池、1池のみ停止）。階層系の処理流量は定格の半量であったが、特にK1系のろ過池は全量相当以上の負荷が掛かっていたことになり、そのため溶存Mnの除去性が悪化し、色度の上昇を招いたものと推定している。実際、ろ過池での溶解性Mnの除去率はK1系で10%（K2系20%）と低かった。

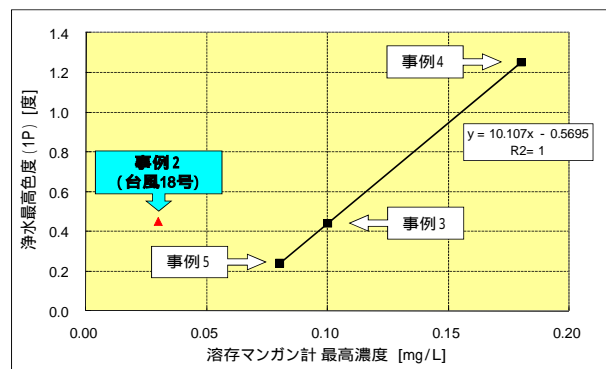


図5 溶存Mn計最高値と送水最高色度（1P）の関係（表1の事例）

他方、1P送水の値も上記の溶存Mn計器値の最高値から経験的に推測される浄水最高色度よりも高かった（図5）。原水水質悪化に伴うpH低下（W系急速攪拌池最低pH値6.0）や有機物濃度の上昇（K2系ろ過水過マンガン酸カリウム消費量の最高値3.6mg/L）等の水質変化が、ろ過池でのMn酸化細菌による溶存Mnの除去性に負の影響を与えた可能性がある<sup>6)</sup>。上述のK2系ろ過池の非常に低い溶解性Mnの除去率は、このような水質の影響も受けた結果であると考えられる。

浄水場では当日の施設停止等により常に完全な処理能力を発揮できるとは限らず、また、処理性が原水水質条件に大きく左右されるため、水質事故時には、オゾン停止処理のよう

な適用条件に制約のある処理方法に頼らず、常に安定かつ高い処理性を発揮でき、また、処理水量的にも余裕のある施設を整備して水処理運用を行っていくことが望ましい。

## 5. 取水口取水ポンプ切り替えによる Mn 上昇

### 1) 概要 (表 1, 事例 3)

平成 21 年 10 月 15 日、磯島取水場の取水ポンプの切り替え時に 10 月 8 日の台風 18 号発生時に同ポンプ吸水井に滞留した底泥を含む水を取水したため、村野浄水場内の着水井の濁度が最高 74 度まで上昇し、溶存 Mn 計器値の最高値が 0.095mg/L (12 時 30 分) を記録した。凝集処理の強化に加えて、平面系及び階層系でオゾン注入率を 1.3mg/L まで増加させた結果、浄水最高色度は 1P 送水で 0.44 度に抑制された。この際のオゾン注入率は臭素酸対策で定めた最高注入率<sup>2)</sup>としたが、本トラブルと同日に発生した後述 (6 節) のトラブルに対するオゾン処理時も含めて、送水の臭素酸は最高で 0.006mg/L (水質基準値 0.01mg/L) となり、ほぼ事前に予想した濃度<sup>2)</sup> (0.007mg/L 以下) に抑制、制御できた。

### 2) ろ過池での溶解性 Mn の除去

本トラブルにおいて各処理過程で溶存 Mn 濃度がピークを記録した時の各処理水中の Mn 種別 (図 6) を見ると、沈澱水では大部分が溶解性 Mn であることが判り、この溶解性 Mn はろ過処理により W 系で 28%、E 系で 61% 除去されていた。上述 (3 節) の Mn 処理設備のトラブル時のろ過池単独での溶存 Mn の平均除去率は W 系で 32%、E 系で 61% であり (3 節、3) )、除去率は今回と同程度であった。ろ過池でも一定の割合で溶解性 Mn 及びコロイド状 Mn も除去されるものと考えられ、Mn 処理効果が期待できる。なお、E 系沈澱水では不溶性 Mn が多いが、沈澱池傾斜板上に堆積したフロックの一部キャリーオーバーが原因と考えられる。これに対して、W 系の横流式沈澱池 (傾斜板なし) では不溶性 Mn はほとんど見られなかった。

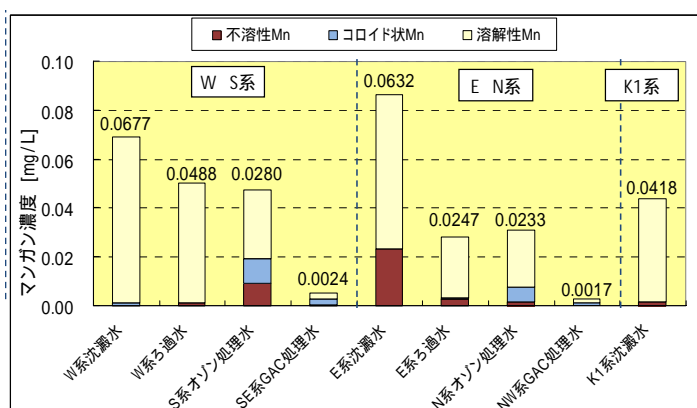


図 6 各処理水中の Mn 種別

(棒グラフの上の値は溶解性 Mn 濃度)

## 6. 排水池底泥由来の Mn 上昇

### 1) 概要 (表 1, 事例 4)

平成 21 年 10 月 15 日、平面系 (新 N 系) 排水池水位が規定の 2.0m をやや下回る 1.91m まで低下した。通常は問題とならない水位と思われたが、上述 (3 節) の Mn 処理設備のトラブル時に排水池内壁斜面に堆積したと推測される汚泥が池底付近の排水ポンプから流出し、着水井流出渠の濁度の最高値は 21 度と低かったものの、溶存 Mn 計器値は最高で 0.18mg/L と大きく上昇した (スケールオーバーのため値はチャート等から推定)。そこで、5 節で述べた高率のオゾン注入率を保つとともに、階層系施設の処理量を全量に増量した。その結



果、浄水最高色度は 1P 送水で 1.25 度とやや高くなったが、概ね良好に処理できた。

## 2)濁度と溶存 Mn 濃度の関係

今回、着水井流出渠の濁度の最高値は 21 度、溶存 Mn 計器値の最高値は 0.18mg/L であった。一方、5 節の事例では、濁度が 74 度、溶存 Mn 濃度が 0.095mg/L で、今回の方が、溶存 Mn 濃度 / 濁度の比率が約 7 倍高く、溶存 Mn の割合の高い状況であった。これは、今回が Mn 処理設備の洗浄排水に由来する高濃度の Mn 含有汚泥という特殊な濁質であったためと考えられる。それに対して、5 節の事例は台風時の高濁水（滞留水）であり、溶存 Mn の割合が小さかった。濁度と溶存 Mn 濃度の関係が原水状況に大きく依存していることも水処理上の留意点である。

## 3)浄水施設汚染後の対応

排水池については、3 節の Mn 処理設備のトラブル以後で最初の再稼働前に底部滞留水の Mn 濃度に問題がないとの結果を得ていたが、池内の汚泥の堆積を予想・処置できなかった点で、対応が不十分であった。5 節の取水ポンプの吸水井についても同様で、今後トラブル等で浄水施設を汚染した場合は、可能な限り汚染水を除去する等の対応が必要である。

## 7. 溶存 Mn 計の運用

### 1)溶存 Mn 計の管理値

これまで、パイロットセトラー出口の溶存 Mn 計器値が管理値の 0.05mg/L を超過した場合にオゾン注入率を既定値まで増加させる等の対応を取ってきた（3 節、2）。しかし、最近の事例では溶存 Mn 計器値がそれより高濃度でも浄水色度は最高 1 度前後であった（図 5）。

上記の管理値は、ろ過水の溶存 Mn 濃度を 0.1mg/L とした場合に浄水色度が 4 度となった調査結果をもとに決定されているが、溶存 Mn 計の測定対象水は沈澱水に相当するので、より安全側の管理となっている。また、従来平面系のろ過池での溶存 Mn の除去は期待されていなかったが、5 節で述べたように、平面系のろ過池も一定の溶存 Mn 除去能力を持つことが明らかとなった。つまり、実際のオゾン接触池には、溶存 Mn 計器値よりも W 系で約 30%、E 系で約 60%低い濃度の溶存 Mn が負荷される。以上より、従来どおり管理値を 0.05mg/L とすることは、やや過剰な対応であることがわかった。しかし、現状はオゾンによる臭素酸抑制対策が良好に機能している<sup>2)</sup>ことから、これまでどおり安全側に立ち、オゾン注入率を早めに増加させる運用が望ましいと考えられる。

### 2)溶存 Mn 計の改良

既設の溶存 Mn 計（オランダ SKALAR 社 SA9000C 型）の測定原理は過ヨウ素酸法であり、2 価及び 4 価の溶存 Mn 種の定量が可能とされている<sup>7)</sup>。また、前処理には 15 $\mu$ m のろ紙を使用している。通常、浄水処理では粒子径が 1 $\mu$ m 以下の成分を溶存成分としているが、既設の溶存 Mn 計は不溶性 Mn である 1~15 $\mu$ m の Mn 粒子についても、2 価ないし 4 価の Mn 種を含む限り、溶存 Mn として定量していることになる。基本的に 1 $\mu$ m 以上の粒子は懸濁体として沈澱処理の除去対象成分であるが、実際は沈澱水に 1~15 $\mu$ m の Mn 粒子が存在し、かつ、その全てが完全に不溶性の二酸化 Mn であるとは限らず、一部は溶存 Mn 計で定量されているものと考えられる。つまり、既設の溶存 Mn 計の指示値は溶存 Mn の水質分析値より高いと考えられる。

ろ過池では 0.1 $\mu$ m 以下の溶解性 Mn が一部除去され（5 節、2）、また、1~15 $\mu$ m の Mn 粒

子もある程度除去可能と考えられる。従って、溶存 Mn 計の計器値での管理は手分析値（1 μm 以下の粒子を測定）による管理よりも安全側に立っていることになる。手分析値による管理と同レベルにするためには溶存 Mn 計の前処理用のろ紙の孔径を 1 μm に変更する必要がある。最適な Mn 管理のあり方について、現在、検討中である。

## 8. まとめ

- (1) オゾン停止処理は高い Mn 処理能力を持つが、緊急避難的な手段であり、今後の適用に際しては適用可能条件等を明確にしておく必要がある。
- (2) 各処理系統の Mn の除去性や滞留時間の差、あるいは Mn の除去性能が原水水質や施設稼働状況に大きく依存することを考慮した水処理対応が必要である。
- (3) 濁度と溶存 Mn 濃度の関係は原水の水質状況に依存する。
- (4) 原水水質悪化時にも安定した処理を行うには、常に安定かつ高い処理性能を発揮でき、処理水量的にも余裕のある施設や処理方法の整備・運用が重要である。
- (5) Mn 上昇時の水処理には、上記の全てを考慮した高度かつ熟達したノウハウの適用が必要である。

## 参考文献

- 1) 田口正和、淵上貴司、マンガン流出トラブルの経緯と再発防止について、平成 21 年度大阪府水道部技術研究発表会、2010
- 2) 鯛谷将司、小田原光宏、林信吾、臭素酸対策とユスリカ対策を両立するためのオゾン管理方法、平成 20 年度版 水質試験成績並びに調査報告、大阪府水道部、第 49 集、2008
- 3) 浄水技術ガイドライン、(財)水道技術センター、pp.88、2000
- 4) 立入秀雄、斉藤方正、井上裕彦、マンガン処理の改善について、平成 14 年度版 水質試験成績並びに調査報告、大阪府水道部、第 43 集、pp.390-397、2002
- 5) 鯛谷将司、宮田功司、長尾綾佳、笹野肇樹、小田原光宏、藤原松三、台風 18 号による降雨に伴う原水水質変化と浄水処理、平成 21 年度大阪府水道部技術研究発表会、2010
- 6) 藤川陽子、濱崎竜英、菅原正孝、南淳志、谷外司、殿界和夫、鉄バクテリア活用の水処理技術 2、用水と廃水、Vol.50、No.2、pp.13-21、2008
- 7) 成澤芳男、張崇良、水澤公宏、定常状態流れ分析システムの反応速度論への応用、J. Flow Injection Anal.、Vol.12、No.2、pp.185-193、1995

( 担当者 小田原光宏、笹野肇樹、長尾綾佳、鯛谷将司、宮田功司、林信吾 )

## 2. 台風 18 号による降雨に伴う原水水質変化と浄水処理

### 1. はじめに

近年、淀川流域では、河川改修等が進むことにより、濁度が低下するなど河川水質が急速に改善されてきた。これに伴い、村野浄水場でも、原水濁度が 100 度を超えるような状況は減少傾向にある。

このような状況において、平成 21 年 10 月 8 日、台風 18 号（図 1）による降雨に伴い村野浄水場の原水濁度（着水井）が最高で 306 度まで上昇した。高濁度の原水に対しては、適正な凝集処理による濁度管理や適正なオゾン処理によるマンガン対策等が重要である。今回、村野浄水場では、送水水質にほとんど影響を与えることなく処理することができたので報告する。

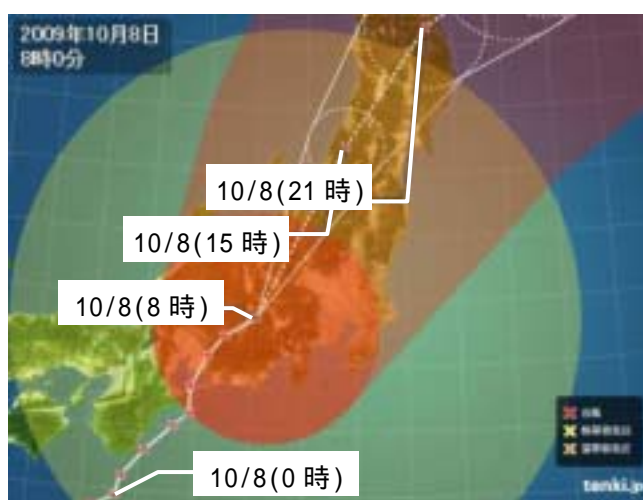


図 1 台風 18 号の進路図（10 月 8 日 8 時現在）

### 2. 原水の水質変化

#### 2.1 高濁度原水の到達予想

村野浄水場の原水濁度は、経験的に、淀川に合流する三川の木津川、宇治川、桂川のうち木津川の濁度上昇の影響を最も大きく受けると言われている。そこで、今回も木津川の濁度上昇の要因となる流域での降雨に注目し、高濁度原水の到達時間の予測を試みた。

木津川流域で 10mm/hr 以上の降雨が 2 時間以上あった場合などに、概ね 12 時間前後で、磯島取水場に濁度 100 度以上の高濁度原水が到達する可能性が高いとの報告<sup>1)</sup>があることから、気象庁の HP から木津川流域の観測地点における降雨量のリアルタイムデータを取得し監視した。この結果、木津川流域（観測地点：上野、白山）、木津川水系の名張川流域（名張、針、大宇陀、曾爾）で 10/7 の 20 時に 10mm/hr の降雨が継続したことから、磯島取水場には翌朝 10/8 の 8 時頃に高濁度原水が到達するものと予測した。実際、村野浄水場で原水濁度（着水井）が 100 度を超過したのは 10/8 の 12 時頃で、予測より数時間遅れて到達したものの概ね予測どおりの結果と言える。

なお、10/8 は、これに加え木津川流域の浄水場等から、高濁度原水の到達前より河川流量や木津川等上流濁度の情報提供を受け、濁度や到達時間の予測に協力を得ている。

## 2.2 原水水質変化の状況

村野浄水場における原水（着水井）の濁度、アルカリ度、pH、塩素要求量それぞれの水質計器値の変化を図2に示す。なお、本報告では主に計器値を基に考察を行っている。

濁度は、10/8、8時に50度を超えてから急上昇し、13時に100度、16時に200度を超過して18時56分に最高値306度まで上昇した。濁度の回復（低下）は比較的急速に進み、14時間後の10/9、9時には100度以下となった。

アルカリ度、pHは、ともに濁度の上昇とともに急速に低下した。そして濁度が最高値となった2時間後の21時にpHが、4時間後の23時にアルカリ度が最小値を示した（pH:6.6、アルカリ度：16.4mg/L）。その後は、アルカリ度、pHともに回復（上昇）したが、特にアルカリ度は、濁度に比べて緩やかに回復し、濁度が100度以下まで回復した10/9、9時においても、アルカリ度は19mg/Lで未だ非常に低い値であった。なお、アルカリ度の低下のピークは、濁度の上昇ピークの数時間後（約4～6時間）に到達するとの報告<sup>1)</sup>があるが、今回もこれと合致していた。また、塩素要求量については濁度とほぼ同様の挙動を示した。すなわち、濁度の上昇とともに上昇して、濁度が最高値となる直前の16時に塩素要求量は最高値6.5mg/Lを示し、その後は濁度の低下とともに低下した。

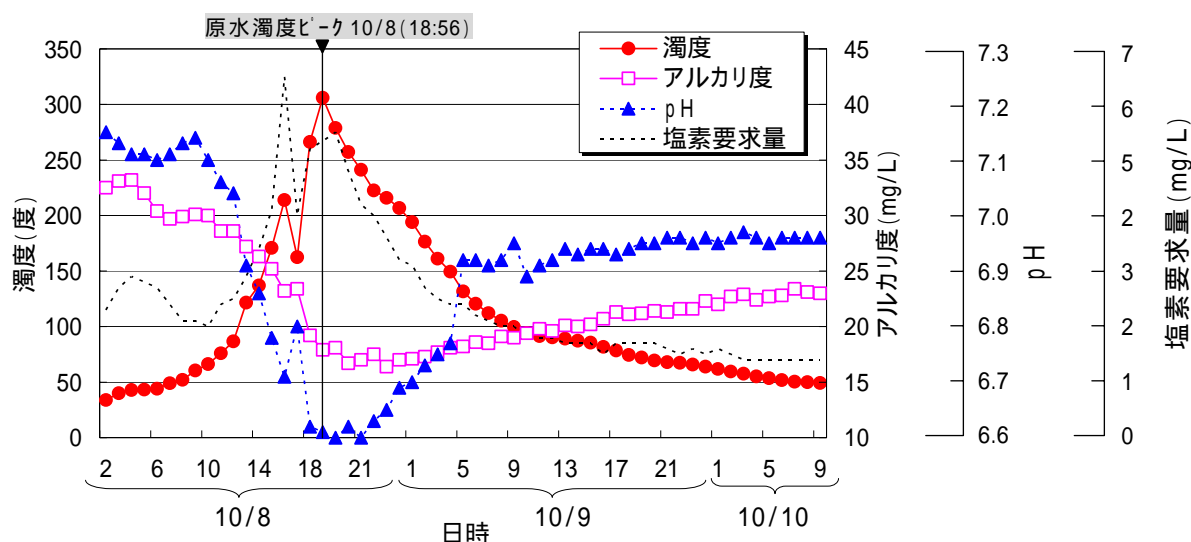


図2 原水水質変化

## 3. 凝集処理による濁度管理

### 3.1 PAC（ポリ塩化アルミニウム）注入率

村野浄水場では凝集剤としてPACを使用しており、通常は、沈澱池入口で注入する前PACの注入率を適正管理して凝集処理を行っている。なお、沈澱池出口で注入する後PACは、必要があれば注入するもので、実際の処理水の濁度等から凝集性を判断して注入する。

前PACの注入率実績値、PAC注入率式による計算値（注入率）、ジャーテストによる最適注入率、及び後PACの注入率実績値を図3を示す。

前PAC注入率については、基本的には注入率式による計算値を基に決めるため、原水濁度の上昇とともに上昇させ濁度の低下とともに低下させることになる。今回は、濁度の上昇段階では注入率式による計算値の約20%増で、濁度が最高値付近に達したときには最大で61ml/m<sup>3</sup>を注入した。濁度がピークを超え低下しはじめてからは、しばらくそのままの注入率を維持し、その後、計算値の約40%増で緩やかに低下させた。

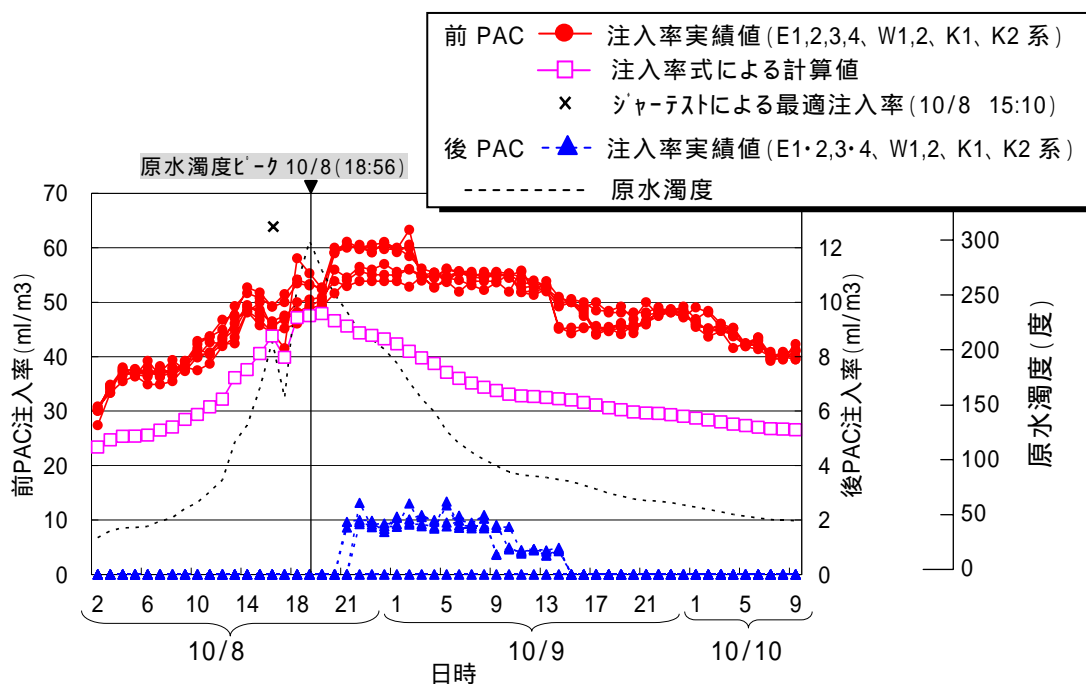


図3 PAC注入率

原水濁度の上昇過程では、濁度の上昇だけでなく、原水アルカリ度の低下等に伴う凝集 pH の低下により凝集性が低下する可能性があること(3.3 苛性ソーダ注入の判断参照)、また、これらの変化のスピードを考慮することに留意し、当日のジャ-テストの結果や実際の処理水(沈澱水、ろ過水)の濁度等も参考にしながら、高濁度原水でも確実に凝集処理ができるよう過去の実績を基に判断し、前 PAC 注入率を決めている。原水濁度がピークを超え低下していく過程では、濁度の低下スピードに注意することに加え濁度の再上昇に警戒しながら、今回もそうであったが濁度の回復(低下)よりアルカリ度の回復(上昇)のタイミングが遅くその回復スピードも濁度に比べて緩やかであるため、凝集 pH の低い状況が継続し凝集性が低下する可能性があることも考慮し、実際の処理の濁度等も参考にして前 PAC 注入率を決めている。

一方、後 PAC については、今回、原水濁度がピークを迎えた頃から平面系の沈澱水濁度が処理目標値の 0.5 度を超過する傾向がみられたため(3.2 沈澱水濁度・ろ過池濁度参照)、10/8、22 時に注入を開始し(約 2ml/m<sup>3</sup>)、沈澱水濁度が低下傾向を示した 10/9、14 時まで注入を継続した。

### 3.2 沈澱水濁度・ろ過水濁度

沈澱水濁度及びろ過水濁度の状況を図 4 を示す。大阪府水道部では、クリプトスポリジウム対策として、ろ過水濁度を 0.1 度以下(管理目標値)とする濁度管理を徹底している。また、これを確実に達成するための目安として、沈澱水濁度でも 0.5 度以下となるよう処理目標値を設定し PAC 注入管理を行っている。

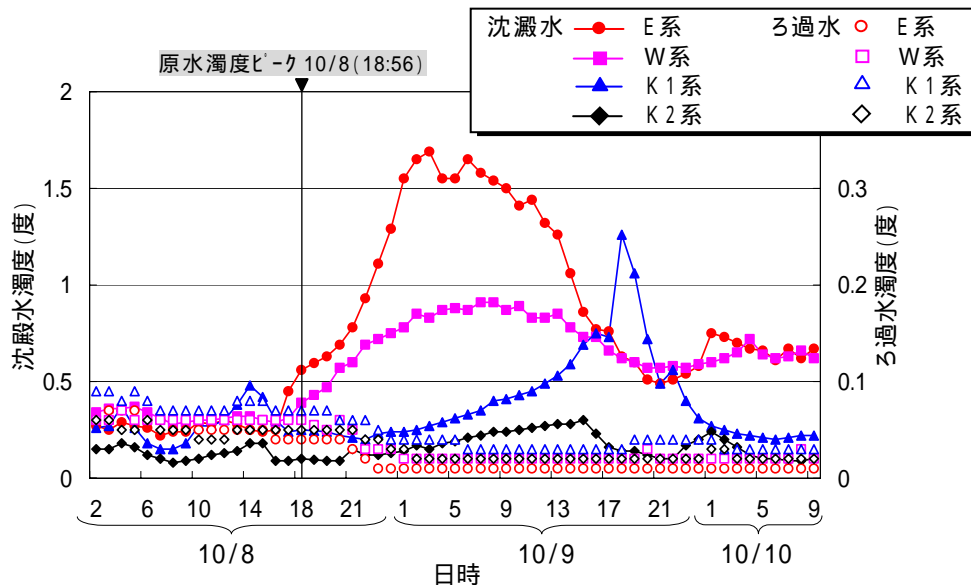


図4 沈澱水濁度・ろ過水濁度の状況

今回、ろ過水濁度については、全期間において、目標値の 0.1 度以下に制御することができた。これにより、村野浄水場では、PAC による適正な凝集処理を行うことによって、濁度が 300 度を超える原水に対してもろ過水濁度を 0.1 度以下とする濁度管理が可能なことを再確認できた。

一方、沈澱水濁度について、原水濁度がピークに達する頃までは目標値の 0.5 度以下であった。しかし、平面系では、その後上昇ははじめ目標値の 0.5 度を超過し、E 系で最大値 1.69 度（10/9、3 時）、W 系で最大値 0.91 度（同 7 時）まで達した。これには後 PAC を注入するなどして対応し、この間、原水濁度も低下したため、沈澱水濁度は 0.5 度以下まで低下した。階層系では、定格の半量（流入量：約 6000m<sup>3</sup>/hr）の処理水量で運転していたこともあり、平面系に比べて濁度の処理性は良好であったものの、10/9 以降に沈澱水濁度が緩やかに上昇し、K1 系では、一時、処理目標値の 0.5 度を超過した。これは K1 系で、沈澱池が全 32 池中 8 つの池が工事のため停止しており、残りの池に負荷が集中したためと考えられる。10/9 の夕方にこのうちの 4 つの池を復旧させると、復旧直後は流入渠に滞留していた高濁度の原水の影響で沈澱水濁度が急上昇したものの、すぐに低下し、処理目標値の 0.5 度以下となった。

### 3.3 苛性ソーダ注入の判断

高濁時の凝集処理では、原水濁度の上昇過程におけるアルカリ度の低下に留意する必要がある。これは、濁度上昇とともに PAC 注入率を増量することに加え原水のアルカリ度が低下することによって、凝集時の pH が低下し、適切な凝集性を得られる PAC の凝集 pH 領域（約 6～7.5）を逸脱することがあるためである。凝集 pH の低下に対しては、苛性ソーダの注入による pH 調整で対応することになるが、村野浄水場では、急速攪拌池の pH が 6.0（手分析値）を下回る可能性がある場合には、急速攪拌池の pH が 6.2（手分析値）を下回った時にジャーテストを行い苛性ソーダ注入の必要性を判断することとしている。



急速攪拌池の pH を図 5 に示す。上述のとおり、凝集 pH は、原水濁度の変化に応じた PAC 注入率の増減、原水アルカリ度の増減の影響を受けて変動し、相対的に PAC 注入率が最大、原水アルカリ度が最小となった付近で、最小値 6.0 (W1 系) まで低下した。今回は、凝集 pH の最小値が 6.0 であったことから、苛性ソーダの注入は行わず凝集処理を行い、概ね良好な濁度の処理性を得た (3.2 沈澱水濁度・ろ過水濁度参照)。

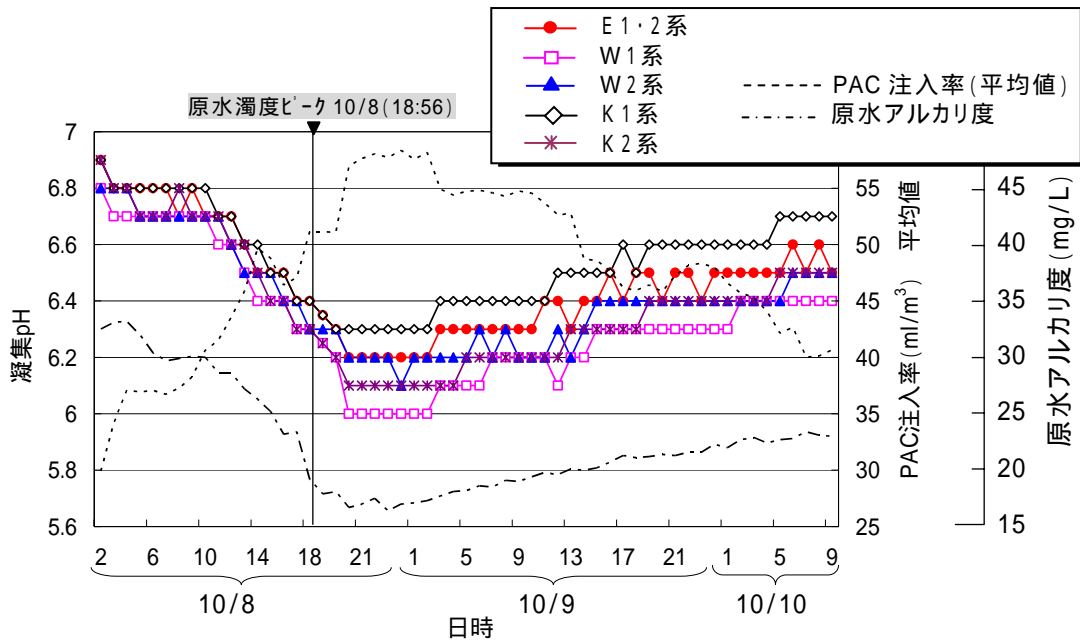


図5 凝集pH

今回のような降雨に伴う高濁時には、凝集処理の運用上、凝集時の pH を事前に推定できることが望ましい。そこで、凝集 pH が主に PAC 注入率と原水アルカリ度の影響を受けるものと考えて、今回の計測データから、凝集 pH と凝集時アルカリ度 (計算値) / 原水アルカリ度 (実測値) の関係を調査した。本関係を図 6 に示す。両者には、概ね直線的な相関関係があった。この相関は過去に庭窪浄水場で行った調査とほぼ同じ結果であったことから、今後、この相関から凝集 pH を推定することで、苛性ソーダの注入判断に参考になるものと考えられる。

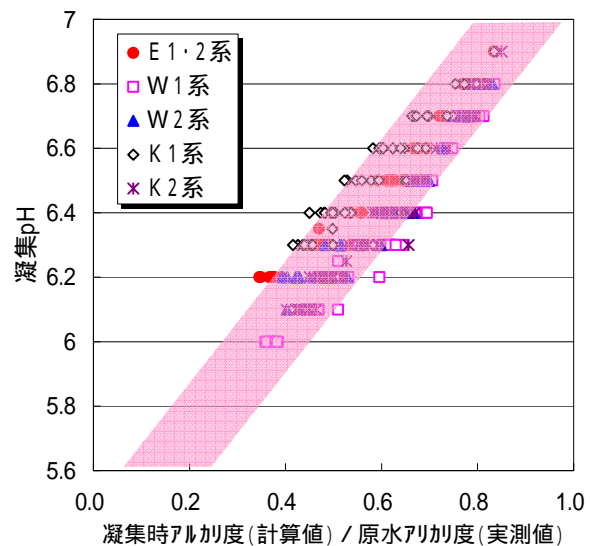


図6 凝集pHとアルカリ度の関係

なお、凝集時アルカリ度 (計算値) / 原水アルカリ度 (実測値) は、凝集時アルカリ度 (計算値) が、村野浄水場で使用する PAC の場合、下記の計算式で算出されることから、例えば、今回のように、原水濁度の上昇段階で、PAC 注入率が増加し、原水アルカリ度が低下するときにその値が小さくなる。

$$\text{【凝集時アルカリ度】} = \text{【原水アルカリ度】} - \text{【PAC 注入率】} \times 0.178$$

## 4. オゾン処理によるマンガン対策

### 4.1 溶存マンガン濃度の上昇

処理過程の溶存マンガン濃度を図 7 に示す。沈澱水 (E 系) のマンガン濃度は、原水濁度のピーク直前の 10/8、16 時頃から急上昇して最高値 0.03mg/L を示し、その後も含め約 950 分間 0.02mg/L を超過した。ろ過水 (K2 系) でも 22 時頃から急上昇し、10/9、1 時に最高値 0.03mg/L に達したが、GAC 処理水 (K2 系)、2P (第 2 送水ポンプ所送水) では、最高でも 0.01mg/L 未満であった。

今回、沈澱水とろ過水のマンガン濃度の最高値は同等であり、ろ過池で溶存マンガンがほとんど除去されていなかった。これは、原水アルカリ度の低下等に伴うろ過池の pH が 6 付近まで低下するなど他の水質の影響により、ろ過池での生物によるマンガンの除去性が低下した可能性がある<sup>2,3,4)</sup>。なお、通常、ろ過池での溶存マンガンの除去率は、平面系で約 30~40%、ろ過池を浄水で洗浄していないため溶存マンガン除去可能なバクテリアの多い階層系で約 70~80%とのデータがある<sup>6)</sup>。

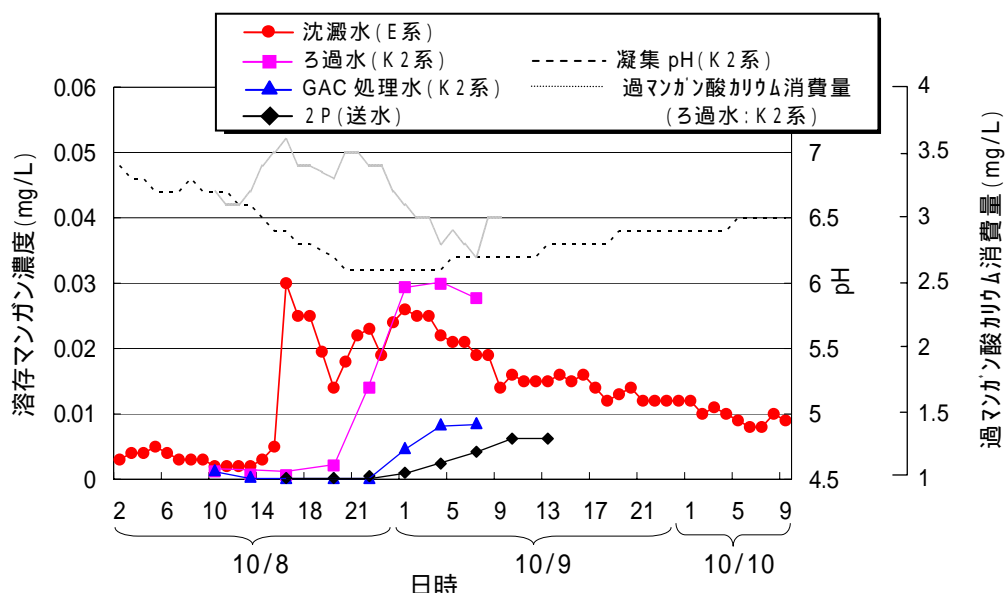


図7 溶存マンガン濃度の上昇

### 4.2 送水色度への影響とオゾン管理

沈澱水及びろ過水でマンガン濃度の上昇を確認していたことから送水色度の上昇に留意し、沈澱水のマンガン濃度が 0.05mg/L を超過した場合や塩素注入後の処理水の色度上昇が確認された場合にはオゾン注入率を上昇させることとしていた。送水及び浄水池の色度を図 8 に示す。

今回は、階層系塩素混和池後の浄水池入口の色度上昇が最も顕著で、10/9 の 0 時に 0.5 度、2 時に 1 度を超過して上昇をはじめた (最高値 1.8 度)。そこで、階層系 (K1 系、K2 系) のオゾン注入率を 2 時より 1.0mg/L まで上昇させて対応した結果、送水での最高色度を階層系の 2P で 0.91 度に抑制することができた (なお、K2 系では別途調査のため、色度上昇の兆候を確認する以前もオゾン注入率を 1.3mg/L としていた)。

また、ここでのオゾン注入率は、オゾン処理で副生する臭素酸に配慮し、臭素酸生成量を基準値 0.01mg/L の 70% 値以下にするための既定最高値<sup>5)</sup> 未満とした。これにより本期間の浄水の臭素酸生成量も最高で 0.002mg/L に抑制し、色度も含めて概ね良好に処理できた。



一方、平面系では階層系と異なりN系、S系の浄水池とともに1P(第1送水ポンプ所送水)の色度上昇が緩やかであったことから、結果的にオゾン注入率を上昇させることはなく、1Pでの色度は最高で0.48度であった。なお、今回は、上述のとおり従来溶存マンガンの除去性の高い階層系での色度が平面系に比べて高かった。これはK1系の沈澱池で全32池中8つの池が、ろ過池で12池中7つの池が工事のため停止しており、定格の半量の処理水量で運転していたものの、全量運転相当以上の負荷がかかっていたため溶存マンガンの除去性が低下したものと推測される。

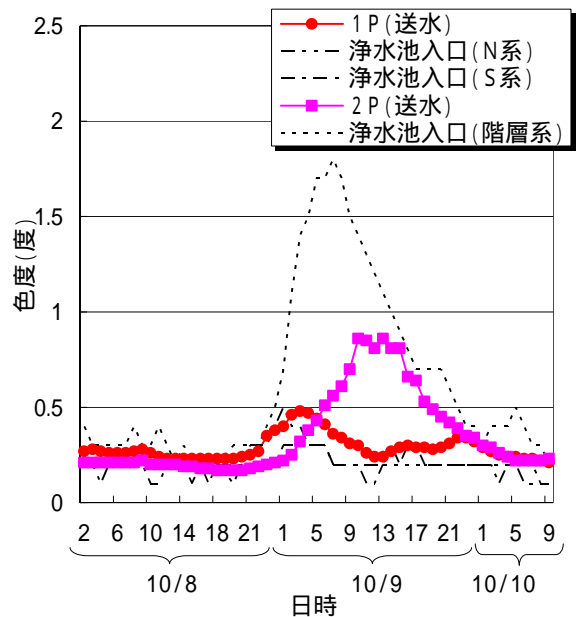


図8 送水色度の上昇

また、平面系、階層系ともに、今年度に発生したマンガントラブル等の実績を基に、沈澱水での溶存マンガン濃度から推測した送水色度の上昇値より高くなった<sup>6)</sup>。これは、他のマンガントラブル等と比べて、今回は高濁度原水に伴うマンガン濃度の上昇が長時間にわたり継続したこと、また流入水のpHが低下したことなど、他の水質が影響したことにより、ろ過池やGAC吸着池での除去性を低下させた可能性が考えられる。

### 5. 残留塩素濃度管理

高濁度原水等の悪化時には塩素要求量が急変することがあるので、残留塩素濃度管理に留意する必要がある。一般に、塩素の消費要因と考えられる物質は、アンモニア態窒素、鉄、マンガン、有機物等で、これらが処理過程で処理されず、GAC処理水の塩素要求量が1.0mg/Lを超過する場合等にはオゾン注入率を上昇させる等の対応をとることとしていた。処理過程の塩素要求量、送水の残留塩素濃度を図9に示す。

原水の塩素要求量は、濁度の上昇とともに上昇し、10/9、16時に最高値6.5mg/Lを示した。その後、ろ過水(高度処理棟N系、S系吸水井出口)では、23時に小さなピークはみられたが塩素要求量は低下し0.5mg/L前後で概ね安定していた。またGAC処理水でも、一貫して約0.2mg/L以下で安定していた。

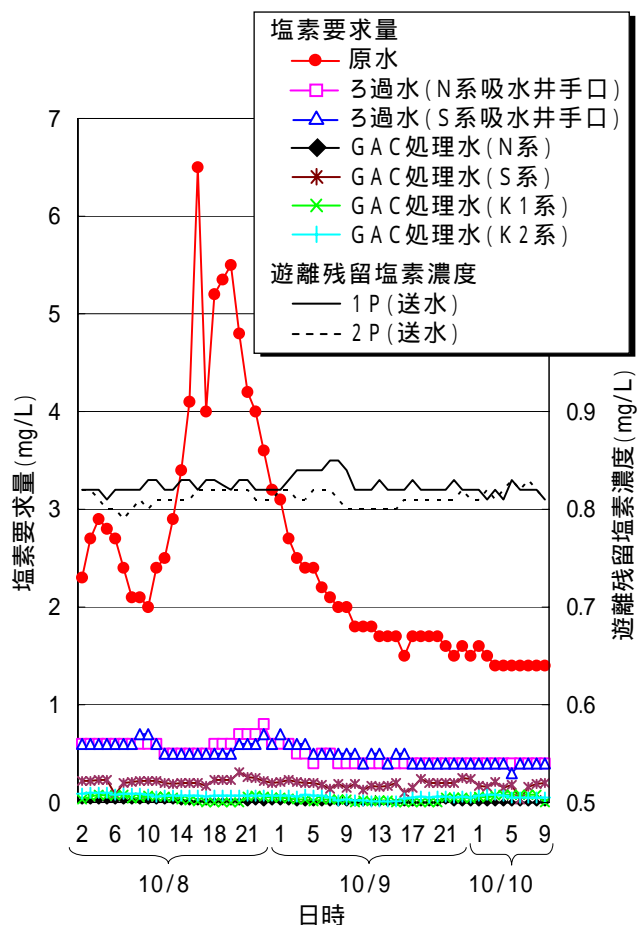


図9 塩素要求量と遊離残留塩素濃度

以上より、今回は原水で塩素要求量の大きなピークがあったものの、ろ過水以降は大きく低下していたことから、ろ過処理をはじめ各処理過程において効果的に処理されたものと考えられる。

送水（1P、2P）の遊離残留塩素濃度についても、これら塩素要求量の変動に注意して次亜塩素酸ナトリウムを適切に注入した結果、約 0.8mg/L で安定管理することができた（10～11月の管理目標値  $0.8 \pm 0.1$ mg/L）。

## 6. まとめ

- (1) 高濁度原水の村野浄水場への到達時間は、木津川流域での降雨開始時間から概ね予測できた。
- (2) 濁度が 300 度を超える原水に対しても、ろ過水濁度を 0.1 度以下に制御することができた。
- (3) 凝集 pH は 6.0 まで低下したが、苛性ソーダを注入することなく良好に処理できた。
- (4) 濁度が 300 度を超える原水であったが、沈澱水の溶存マンガンの濃度は、特に高濃度に上昇することはなかった（最高値 0.03mg/L）。
- (5) ろ過池における溶存マンガンの除去性が低下していたが、pH の低下など他の水質の影響により、生物によるマンガンの除去性を低下させた可能性がある。
- (6) ろ過水の溶存マンガンの濃度は高かったものの、臭素酸の生成に配慮しながら、オゾン注入率を適切に上昇させるなどした結果、送水での最高色度を 0.91 度（2P）に抑制することができた。
- (7) 塩素要求量は原水で 6.5mg/L まで上昇したが、ろ過水以降は大きく低下、安定し、送水の遊離残留塩素濃度も約 0.8mg/L で安定管理できた。

## 参考文献

- 1) 伊達直己：過去の事例から見た緊急対応判断基準（案）の作成，大阪府水道部村野浄水場報告書（2006）
- 2) 藤川陽子，濱崎竜英，菅原正孝，南淳志，殿界和夫，鈴木市郎：鉄バクテリア活用の水処理技術（1），用水と廃水，Vol.50 No.1，pp.18-25（2008）
- 3) 藤川陽子，濱崎竜英，菅原正孝，南淳志，谷外司，鈴木市郎：鉄バクテリア活用の水処理技術（2），用水と廃水，Vol.50 No.2，pp.13-21（2008）
- 4) 藤川陽子，池島正浩，雪本正佳，田村太喜男，高田勝己，濱崎竜英：鉄バクテリア活用の水処理技術（3），用水と廃水，Vol.50 No.4，pp.3-13（2008）
- 5) 鯛谷将司，小田原光宏，林信吾：臭素酸対策とユスリカ対策を両立するためのオゾン管理方法，水質試験成績並びに調査報告，第 49 集（WEB 版）調査報告 2（2008）
- 6) 小田原光宏，宮田功司，鯛谷将司，長尾綾佳，笹野肇樹，淵上貴司，田口正和：マンガンの流出トラブルに伴う浄水処理対応について，大阪府水道部技術研究発表会論文集，pp.133-138（2009）

（担当者 鯛谷将司、小田原光宏、林信吾）

### 3 . 溶存オゾン濃度制御時における臭素酸の生成と低減化対策 (三島浄水場万博公園浄水施設)

#### 1 . はじめに

万博公園浄水施設では7月～9月にオゾン接触池の水量が低下する場合には、溶存オゾン濃度制御から注入率制御に変更し臭素酸の低減化を図ってきた<sup>1)</sup>。

しかし、平成20年度には処理水量が低下するお盆期間にオゾン注入率を1.0 mg/L から0.8mg/Lに低下させ運転したところ、水温が30℃を超える日が続いたこともありGAC入口の溶存オゾンが消滅し、GAC上部空間のオゾン雰囲気なくなりユスリカが発生した。そこで、溶存オゾン濃度制御(0.08mg/L)に変更し、ユスリカの駆除を行ったが、浄水の臭素酸濃度が基準値(10 µg/L)の70%を超過し、7.1 µg/Lまで上昇した<sup>2,3)</sup>。

本報では、平成20年度と21年度<sup>4)</sup>のデータから、溶存オゾン濃度制御時の臭素酸生成要因の解析を行ない、その結果を基にさらなる臭素酸低減化対策の検討を行なった。

#### 2 . 三島浄水処理施設の概要とオゾン処理施設の諸元

三島浄水場における浄水処理フローを図1に示す。一津屋取水場で淀川から取水を行い、三島浄水場でハニコームによる生物処理とポリ塩化アルミニウム(PAC)等による凝集沈殿処理後、万博公園浄水施設に送水し、急速砂ろ過処理、オゾン処理、GAC処理を経て、次亜塩素酸ナトリウムによる後塩素処理と苛性ソーダによるpH調整を行い送水を行っている。

次にオゾン接触池の諸元を表1に示す。オゾン接触時間は計画処理水量13,750m<sup>3</sup>/hでは約12分であるが、特にお盆時期など処理水量が低下し8,000m<sup>3</sup>/h程度のときは20分を超える状況である。

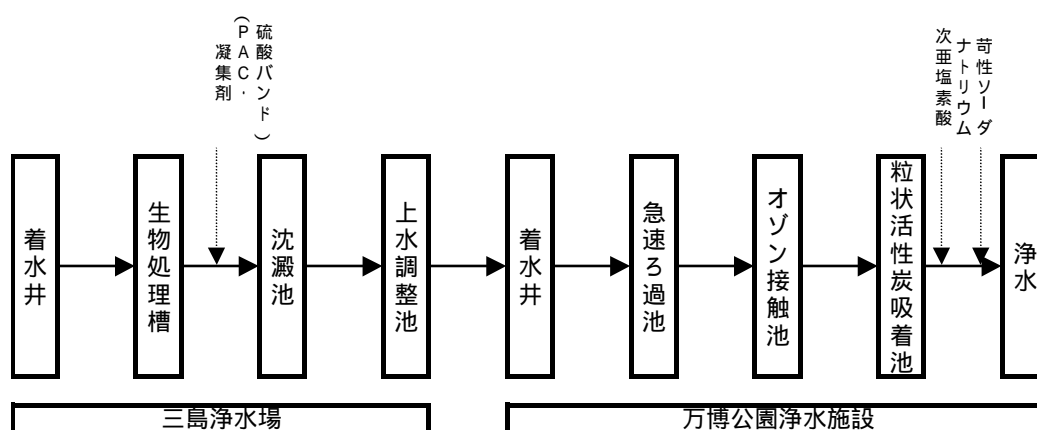


図1. 三島浄水場における浄水処理フロー

表 1. オゾン接触池の諸元

接触方式	上下迂流向流接触方式 3 段
散気方式	ディフューザー式円筒散気管
池数	4 池
容積	幅 8.36 × 長さ 15.05 有効水深：約 6m 容量 3,325m <sup>3</sup> (散気管～オゾン接触池出口：2,717m <sup>3</sup> )
オゾン接触池処理水量	計画：330,000m <sup>3</sup> /日 最大：273,000 m <sup>3</sup> /日* 最小：169,000 m <sup>3</sup> /日* 平均：223,000 m <sup>3</sup> /日*
オゾン接触時間 (散気管～オゾン接触池出口)	14～23 分*

\*平成 20 年度日間データより

### 3 . 調査内容

- ・ 運用方法：溶存オゾン濃度制御 (0.08mg/L)、オゾン接触池 4 池
- ・ 対象期間：平成 20 年 7 月 1 日～21 日、8 月 6 日～9 日、8 月 12 日～9 月 30 日  
平成 21 年 7 月 1 日～8 月 2 日、9 月 3 日～30 日
- ・ 測定項目：浄水臭素酸濃度、オゾン注入率、オゾン接触池流入流量、  
オゾン接触時間、水温、ろ過水 pH

### 4 . 調査結果

#### 4 - 1 . オゾン注入率と臭素酸生成の推移

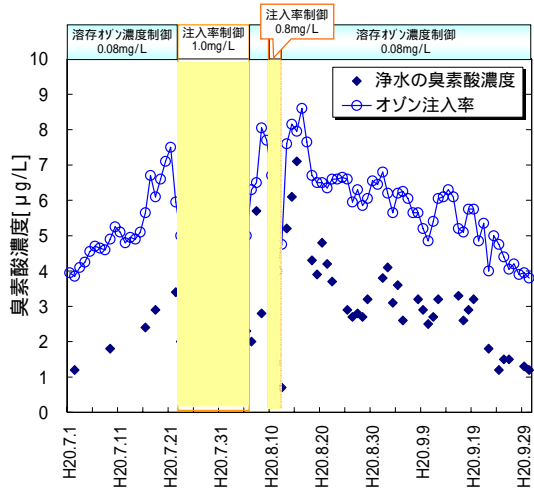
平成 20 年と平成 21 年のオゾン注入率と浄水の臭素酸濃度の推移を図 2 に示す。

溶存オゾン濃度制御下では、オゾン注入から溶存オゾン濃度のモニタリング箇所である粒状活性炭吸着池入り口までの過程で、夏期の水温上昇や滞留時間、高 pH によりオゾンの自己分解が進み、一定の溶存オゾン濃度を維持するためには、オゾン接触池での注入率を高くしなければならない。

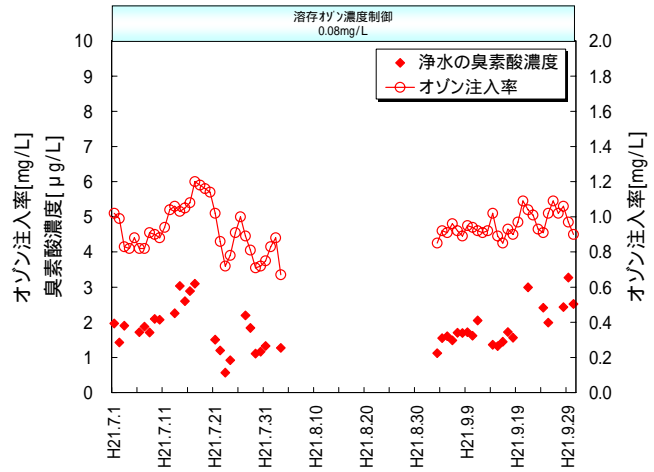
その結果、オゾン接触池での溶存オゾン濃度が高くなりオゾン注入率が高いほど臭素酸濃度は高くなる傾向がみられた。

#### 4 - 2 . 水温と臭素酸生成の推移

平成 20 年と平成 21 年の浄水水温と浄水の臭素酸濃度の推移を図 3 に示す。水温が高いほど臭素酸濃度は高くなる傾向がみられた。



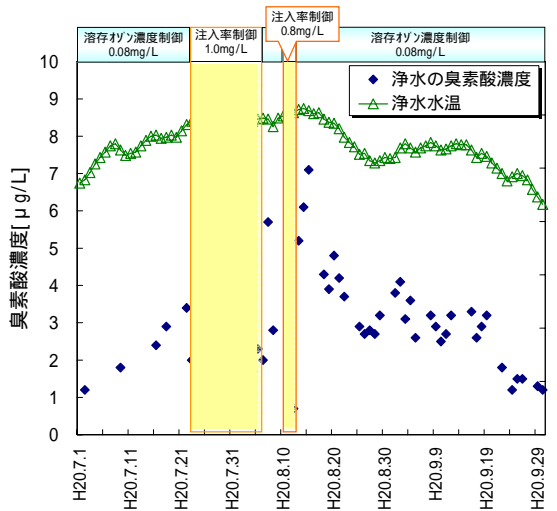
平成 20 年 7 月 1 日 ~ 9 月 30 日



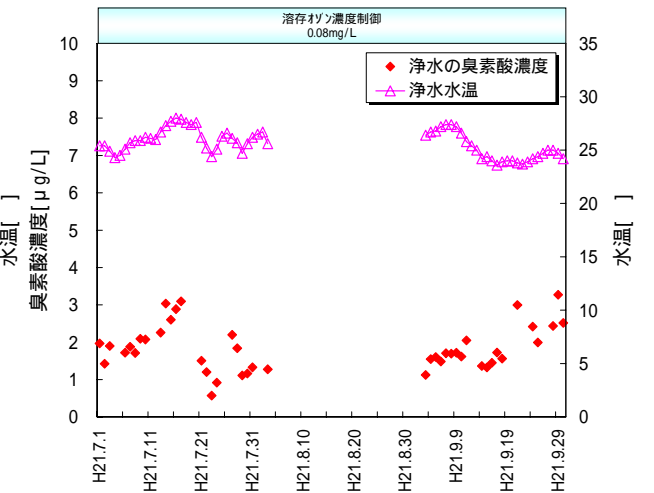
平成 21 年 7 月 1 日 ~ 9 月 30 日

8/3 ~ 9/2 : 運用条件が異なるためデータなし

図 2. オゾン注入率と浄水臭素酸濃度の推移



平成 20 年 7 月 1 日 ~ 9 月 30 日



平成 21 年 7 月 1 日 ~ 9 月 30 日

8/3 ~ 9/2 : 運用条件が異なるためデータなし

図 3. 水温と浄水臭素酸濃度の推移

#### 4 - 3 . オゾン注入率、水温と臭素酸生成の関係

溶存オゾン濃度制御下のオゾン注入率、浄水の水温と臭素酸濃度の関係を図 4 に示す。臭素酸濃度は、水温が 25 以下では低いが 25 を越えると上昇をはじめ、特に水温 30 付近では、顕著に高くなっている。そして、臭素酸濃度が高いときは、オゾン注入率も高いことがわかる。また、水温が低いときはオゾン注入率も低く、水温が高くなるとオゾン注入率も上昇する傾向がみられた。

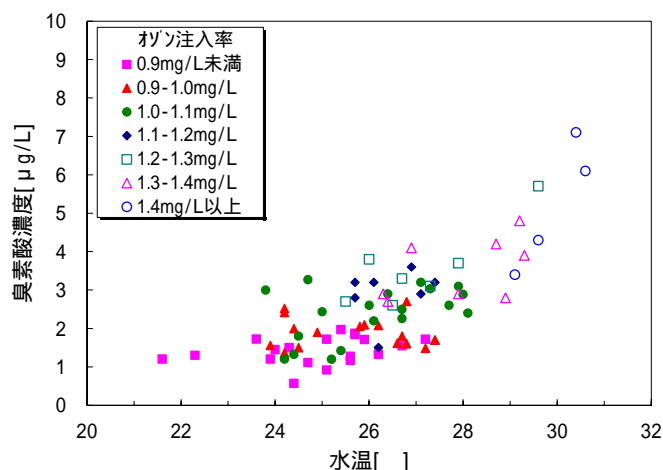


図 4. オゾン注入率、水温と浄水臭素酸濃度の関係

平成 20、21 年度の臭素酸濃度の最大値は、それぞれ 7.1 µg/L、3.3 µg/L であり、また、オゾン注入率の最大値は 1.9mg/L、1.4mg/L (時間データ) であった。平成 20 年のオゾン注入率が高かったことが、臭素酸濃度が基準の 70%を超過した要因と考えられる。また、平成 20 年は最高水温が 30.7 と水温が高く、平成 21 年は最高水温が 28.9 と例年より水温が低かった。このことは、平成 21 年より平成 20 年の方がオゾン注入率の最大値が高くなった要因の一つであると考えられる。

#### 4 - 4 . オゾン注入率とオゾン接触池流入流量の推移

オゾン注入率とオゾン接触池流入流量の推移を図 5 に示す。ここでは、平成 20 年 8 月 13 日～25 日のデータを示す。オゾン接触池流入流量が減少するとオゾン注入率は上昇している。これは、オゾン接触池流入流量が減少するとオゾン接触時間が長くなり、GAC 入口の溶存オゾン濃度計に到達するまでにオゾンの自己分解が促進されるが、溶存オゾン濃度を一定に保つためオゾン注入率が上昇したためと考えられる。

(万博公園浄水施設では、タイムリープランにより夜間の処理水量が多く、昼間の処理水量が少なくなっている。)

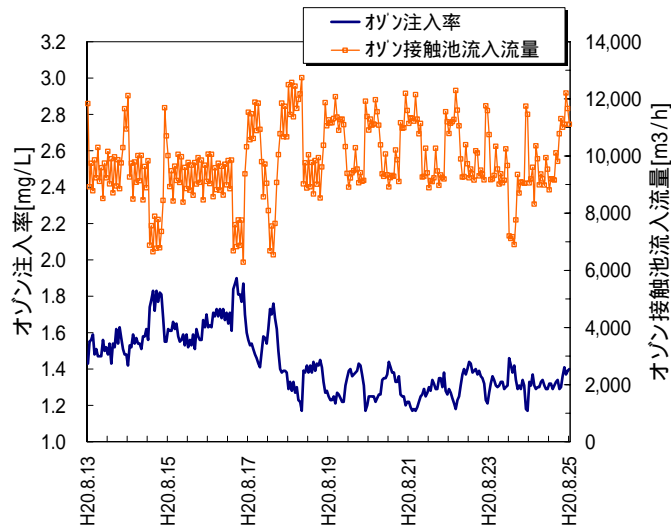


図 5. オゾン注入率とオゾン接触池流入流量の関係  
(平成 20 年 8 月 15 日 ~ 25 日)

## 5 . 考察

### 5 - 1 . オゾン注入率上昇の因子解析

万博公園浄水施設の臭素酸濃度上昇は、高水温かつオゾン接触池流入流量の低下によるオゾン注入率の上昇が主要因と考えられる。そこで、オゾン注入率の因子解析を行なった。

#### 5 - 1 - 1 . オゾン接触時間、水温とオゾン注入率の関係 (pH 一定)

ろ過水 pH7.3 ~ 7.4 におけるオゾン接触時間、水温とオゾン注入率の関係を図 6 に示す。水温が高いほどオゾン注入率は高くなり、オゾン接触時間が長くなるほどオゾン注入率が上昇する傾向がある。特に、オゾン接触時間が 20 ~ 25 分 (オゾン接触池流入流量 8000m³/h 以下) では、17 ~ 20 分よりもオゾン注入率が 0.2mg/L 程度高くなった。

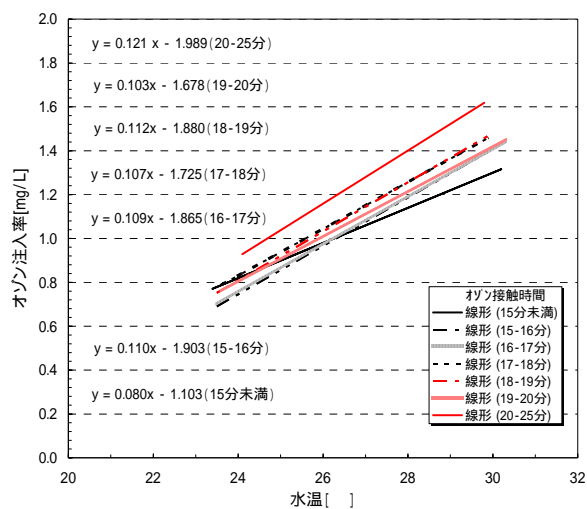


図 6. オゾン接触時間、水温とオゾン注入率の関係

5 - 1 - 2 . 水温、ろ過水 pH とオゾン注入率の関係 (接触時間一定)

オゾン接触時間 20 ~ 25 分における水温、ろ過水 pH とオゾン注入率の関係を図 7 に示す。水温が高くなるほど、ろ過水 pH の増大に伴い、オゾン注入率が高くなる傾向がある。特に、水温が 30 ~ 31 では、ろ過水高 pH 域でオゾン注入率が最大となった。

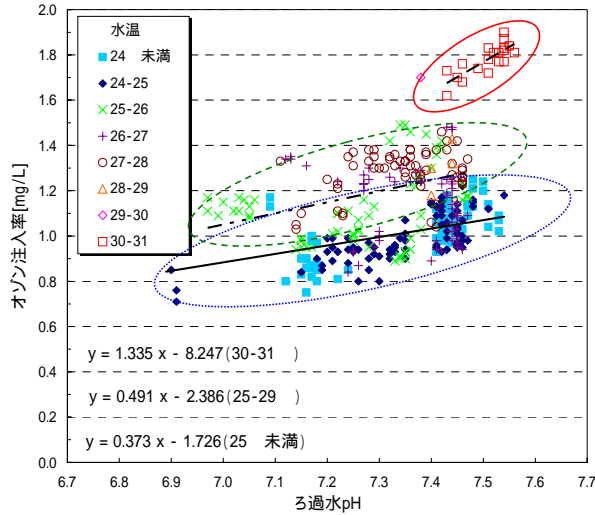


図 7. 水温、ろ過水 pH とオゾン注入率の関係

5 - 1 - 3 . オゾン接触時間、ろ過水 pH とオゾン注入率の関係 (温度一定)

水温 30 ~ 31 におけるオゾン接触時間、ろ過水 pH とオゾン注入率の関係を図 8 に示す。オゾン接触時間が長くなるほど、オゾン注入率は高くなり、特に、接触時間が 20 ~ 25 分では、ろ過水高 pH 域でオゾン注入率が最大となった。

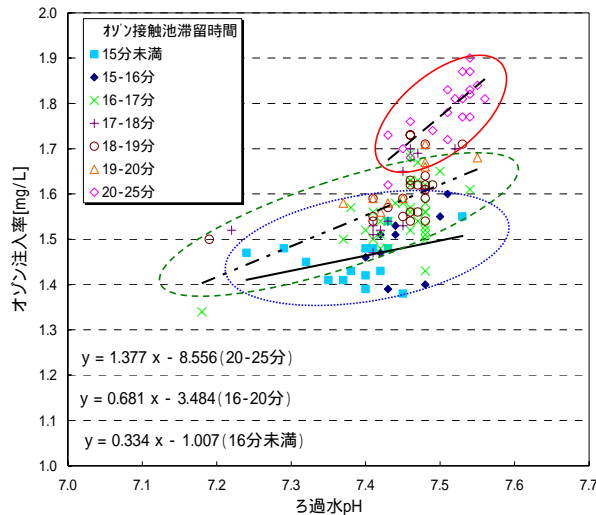


図 8. オゾン接触時間、ろ過水 pH とオゾン注入率の関係

以上より、オゾン注入率の変動因子として、水温、オゾン接触時間、ろ過水 pH が明らかとなったが、制御因子となるのはろ過水 pH のみであり、ろ過水 pH を低下させることで、溶存オゾン濃度制御下においてもオゾン注入率の上昇を抑制し、臭素酸生成を低く抑えることが可能となる。



## 6．臭素酸低減化対策

### 6 - 1．臭素酸低減化のためのろ過水目標 pH の推定

臭素酸生成の因子解析結果より、万博公園浄水施設では夏期の高水温期に、ろ過水 pH を低下させることで臭素酸生成を抑制することを目的として、酸注入設備の導入を計画している。そこで、溶存オゾン濃度制御下における臭素酸低減化のためのろ過水目標 pH の推定を行った。

#### 6 - 1 - 1．上限オゾン注入率の推定

浄水の臭素酸濃度の制御目標を  $5.0 \mu\text{g/L}$  以下とすると、オゾン注入率と生成臭素酸濃度の関係（図 9）より上限オゾン注入率は  $1.4\text{mg/L}$  となった。

#### 6 - 1 - 2．ろ過水目標 pH の推定

水温 30 以上の高水温期かつオゾン接触時間が 20～25 分のときにオゾン注入率を  $1.4\text{mg/L}$  以下にするためには、水温、ろ過水 pH とオゾン注入率の関係（図 9、図 10）より、ろ過水目標 pH は 7.3 となった。

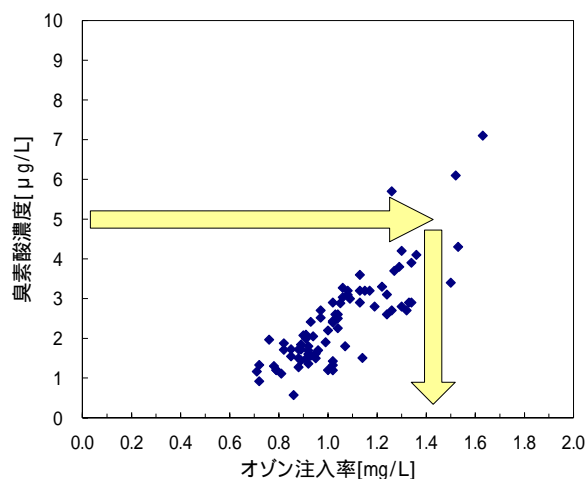


図 9. オゾン注入率と臭素酸濃度の関係

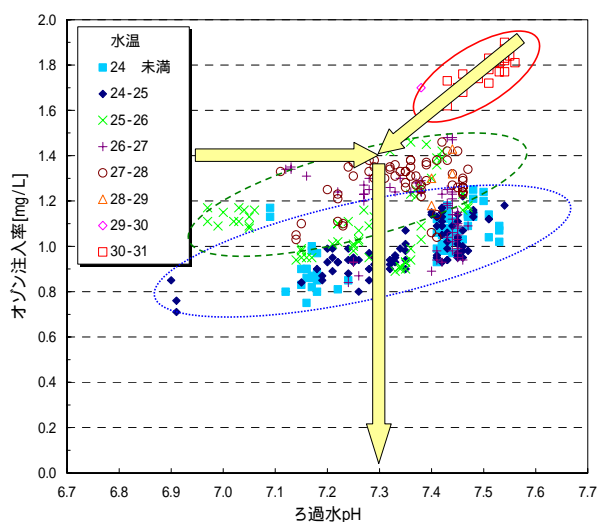


図 10. 水温、ろ過水 pH とオゾン注入率の関係

### 6 - 2．今後の方針

以上のことから、今後の臭素酸低減化対策としては、酸処理を中心とした対策を行っていく予定である。

オゾン注入率の別の変動因子であるオゾン接触時間にも着目して昨年度から調査を行っている。今後はその調査結果をもとに、酸処理と併せて、オゾン接触時間を短くする対策も併用してより確実に臭素酸を低減化していく方針である。

## 7．まとめ

### オゾン注入率上昇要因解析結果

溶存オゾン濃度制御下におけるオゾン注入率は、水温、ろ過水 pH、オゾン接触時間の 3 つの変動因子により、大きく変化し、高水温、高 pH、オゾン接触時間が長い場合に高くなる。また、水温が 30～31、オゾン接触池滞留時間 20～25 分のときに、ろ過水 pH の影響を大きく受け、お盆時期は高水温、高 pH、長接触時間が重なるため、オゾン注入率が上昇し、臭素酸濃度が最大

となった。

3つの変動因子の内、制御因子となるのはろ過水 pHのみであり、ろ過水 pH を低下させることで、オゾン注入率上昇を抑制し、臭素酸生成の抑制が可能と考えられる。

溶存オゾン濃度制御下における臭素酸低減化のためのろ過水目標 pH の推定

溶存オゾン濃度制御における、浄水の臭素酸濃度上限を 5.0  $\mu\text{g/L}$  とし、

- 1) オゾン注入率の上限をオゾン注入率と生成臭素酸濃度の関係から推定した結果、1.4mg/L となった。
- 2) ろ過水目標 pH は、水温、ろ過水 pH とオゾン注入率の関係より推定した結果、7.3 となった。

今後の方針

臭素酸低減化対策としては酸処理を中心とした対策を行っていく。現在調査中のオゾン接触時間を短くする対策についても、今後検討を行い、併用していく予定である。

#### 参考文献

- 1) 玉澤光久, 前床紀文, 島孝人, 高田裕志, 瀧本一郎, 三島浄水場における臭素酸の制御について, 平成 16 年度版 水質試験成績並びに調査報告, 大阪府水道部, 第 45 集, pp-579 ~ 582, 2004
- 2) 三木ゆかり, 森昭啓, 向井聖二, 中西正治, 万博公園浄水施設におけるユスリカの発生と対策, 平成 20 年度, 大阪府水道部技術研究発表会論文集, pp130 ~ 132
- 3) 森昭啓, 吉村友希, 向井聖二, 中西正治, 万博公園浄水施設における臭素酸の上昇と対策, 平成 20 年度, 大阪府水道部技術研究発表会論文集, pp133 ~ 135
- 4) 森昭啓, 向井聖二, 中西正治, 万博公園浄水施設の臭素酸低減化対策について, 平成 21 年度, 大阪府水道部技術研究発表会論文集, pp181 ~ 184
- 5) 孝石健, 高田裕志, 坪上雄一, 中西正治, オゾン注入率制御による臭素酸イオン生成の抑制, 水道協会雑誌, 第 75 巻, 第 12 号, pp12 ~ 22, 2006

(担当者 森昭啓、小椋寛子、向井聖二、中西正治)

## 4. 配水幹線におけるマンガンの挙動について

### 1. はじめに

大阪府営工業用水道は、大阪府内の25市2町の受水企業約480社に配水しており給水開始以来40年以上が経過し、配水管内面に黒色の付着物が多く見受けられるようになった。

そこで管更新時を利用して配水管の黒色付着物を採取し成分分析を行った結果、有機物と無機物の組成比は概ね3:7~4:6であり、そのうち無機物の主成分はマンガンとアルミニウムであることがわかった。<sup>1)</sup>

今回、これらの調査を受け配管内の黒色付着物の成分であるマンガンの着目し、配水幹線におけるマンガンの挙動について平成20年度及び平成21年度の調査内容について報告するものである。

### 2. 調査方法

#### 2.1 配水幹線における総マンガン及び溶存マンガンの挙動調査

延長が長い大庭浄水場の配水系統を調査対象とし、大庭浄水場の供給水と本府が定期的水質試験を実施している企業のうち配水量が6千m<sup>3</sup>/月以上(平成19年度)の受水企業5社、A(東大阪市)、B(八尾市)、C(堺市)、D(高石市)、E(泉佐野市)を選定(図1参照)し、それぞれの総マンガン濃度を平成20年度に調査した。

また、平成20年8月、11月、平成21年2月に大庭浄水場、八尾ポンプ場、受水企業C社(堺市)、D社(高石市)の4地点について総マンガンと溶存マンガンの調査を行った。

#### 2.2 配水幹線におけるマンガン酸化細菌の挙動調査

大庭浄水場では沈殿池の殺藻対策のため若干の塩素注入(0.5ppm程度)を実施しているが、配水幹線では残留塩素を検出しない地点も多い。このことからマンガン酸化細菌の存在により、配水過程で溶存マンガンを酸化されることが想定されたので、平成21年度には図1で示した付着物採取地点においてマンガン酸化細菌の調査を行った。

#### 2.3 マンガンの測定方法

総マンガンは、検水50mLを遠沈管に採取し、硝酸を1%添加し、100℃のオーブンで1時間加熱後、ICP-MSにより測定した。

一方、溶存マンガンは検水を孔径1μmのメンブレンフィルターでろ過したものを、総マンガンと同様に測定した。

### 3. 結果および考察

#### 3.1 配水幹線における総マンガンの挙動

調査地点、配水量、大庭浄水場からの配水管延長、総マンガン濃度を表1に示した。

調査地点での平均値は0.011~0.024mg/Lで、大庭浄水場供給水の平均値0.029mg/Lより低下している箇所が多かった。また、各地点での総マンガン濃度と配水管の長さを見ると両者間に相関はみられなかった。

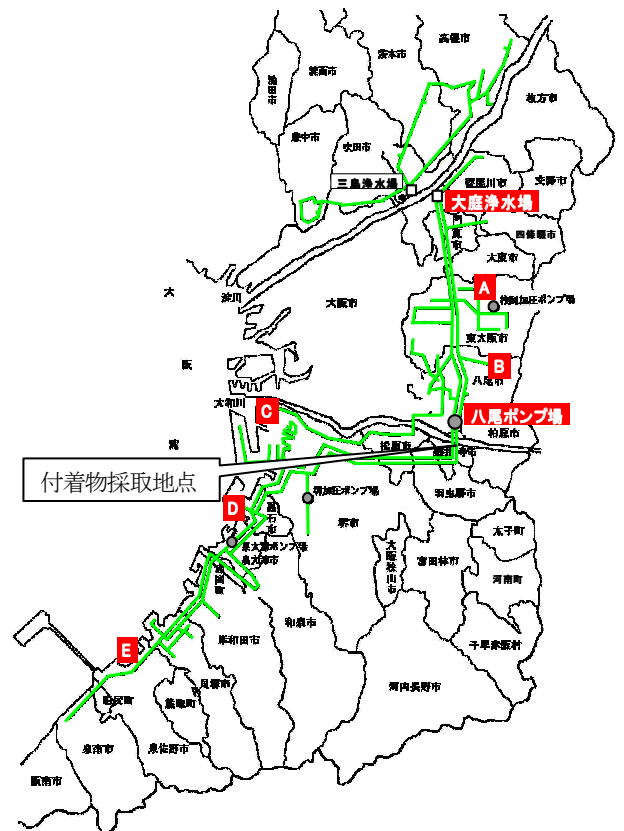


図1 大阪府配水幹線図

さらに大庭浄水場供給水マンガン濃度に対する各地点での残留マンガン濃度の割合を示したものが図2である。

全期間においてA～E社すべてが100%以下となっており、配水過程でマンガンが低下することが明らかになった。従って、低下したマンガンが配水管内に付着するものと推定された。

表1 平成20年度の大庭浄水場系統各受水企業の総マンガン濃度 (mg/L)

受水企業	配水量 (m <sup>3</sup> /月)	配水管の長さ (km)	5月	8月	11月	2月	平均
大庭浄水場	—	—	0.022	0.032	0.028	0.034	0.029
A (東大阪市)	6,000	15	0.020	0.030	0.011	0.033	0.024
B (八尾市)	6,000	19	0.012	0.007	0.003	0.022	0.011
C (堺市)	1,306,000	28	0.012	0.014	0.002	0.019	0.012
D (高石市)	192,000	36	0.013	0.020	0.010	0.027	0.018
E (泉佐野市)	27,000	52	0.010	0.009	0.005	0.022	0.012

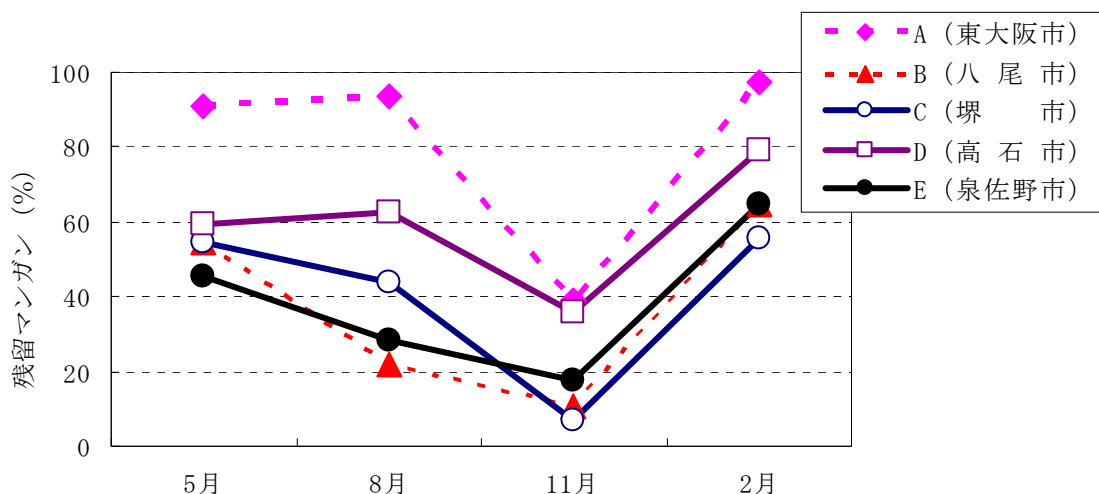


図2 大庭浄水場出口に対する残留マンガン割合 (%)

### 3.2 配水幹線における溶存マンガンの挙動

平成20年度に実施した大庭浄水場から八尾ポンプ場を経て、受水企業C (堺市) およびD (高石市) に至るまでの総マンガンおよび溶存マンガン濃度を表2に示した。

大庭浄水場供給水は殆ど溶存マンガンであり、受水企業C社及びD社では溶存マンガンと総マンガンともに減少した。このことから配水過程において、溶解性の2価マンガンを不溶解性の4価マンガんに酸化され配水管壁面に付着しマンガンが減少するものと考えられる。

さらに、水温の高い8月の結果より、総マンガンの減少率が溶存マンガンの減少率より低いことから、酸化された不溶解性マンガンが配水管壁面に付着するだけでなく、配水内に残留していることも考えられる。

表2 大庭浄水場～受水企業C、Dまでのマンガン濃度

	8月 (水温: 25°C)				11月 (水温: 17°C)				2月 (水温: 8°C)			
	総マンガン		溶存マンガン		総マンガン		溶存マンガン		総マンガン		溶存マンガン	
	mg/L	減少率 (%)	mg/L	減少率 (%)	mg/L	減少率 (%)	mg/L	減少率 (%)	mg/L	減少率 (%)	mg/L	減少率 (%)
大庭浄水場	0.043	—	0.042	—	0.029	—	0.029	—	0.029	—	0.029	—
八尾ポンプ場	0.038	12	0.035	17	0.022	24	0.021	28	0.022	24	0.021	28
受水企業C (堺市)	0.019	56	0.008	81	0.017	41	0.016	45	0.023	21	0.021	28
受水企業D (高石市)	0.012	72	0.003	93	0.019	34	0.018	38	0.024	17	0.022	24

次に配水過程における水温ごとの溶存マンガンの推移を図3に示した。

水温 25℃では、大庭浄水場と八尾ポンプ場間で 25%程度が低下し、さらに残留塩素が検出しない八尾ポンプ場以遠の受水企業Cと受水企業Dでは、溶存マンガンの90%以上減少した。一方、水温 17℃及び8℃では溶存マンガンは夏季ほどの減少は見られなかった。従って溶存マンガンの減少が水温や残留塩素濃度に影響されることから、これらの減少はマンガン酸化細菌によるものである可能性が考えられた。

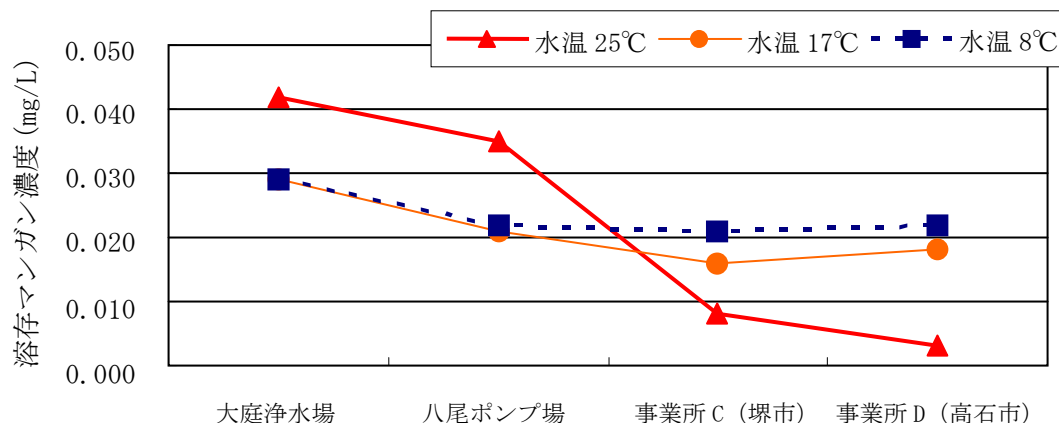


図3 大庭浄水場系統の溶存マンガン

### 3.3 配水幹線におけるマンガン酸化細菌の検出

マンガン酸化細菌の存在を確認するために平成 21 年 7 月に管内堆積物を調査したところ、採取物からマンガン酸化細菌 (*Leptothrix*) が検出された。(写真1)

マンガン酸化細菌の検出は、配水管内での溶存マンガンの減少が、この細菌によるものと示唆される。

## 4. 今後

大庭浄水場の供給水のマンガンは溶存マンガンであり、これらは配水過程においてマンガン酸化細菌により酸化(不溶化)され配水管内に付着することから、大庭浄水場の供給水のマンガン濃度を低く維持することが必要である。

この溶存マンガンは、原水及び大庭浄水場排水処理からの返送水由来のもので、大庭浄水場の処理工程(凝集沈澱のみ)を考慮すると制御は困難である。マンガン濃度を低くするには、汚泥濃縮槽の上澄水も処理対象とするようマンガン処理施設の改良が必要である。



写真1 マンガン酸化細菌 (*Leptothrix*) の写

## 5. まとめ

- ① 大庭浄水場供給水の総マンガンのほぼ 100%が溶存態であり、大庭浄水場から受水企業に至る配水過程において、溶存マンガンの減少する傾向が見られた。
- ② 管内堆積物を調査したところ、マンガン酸化細菌 (*Leptothrix*) が確認でき、これらの生物反応により溶存マンガンの減少し、不溶化されたマンガンが配管内に沈着するものと推定された。
- ③ 配水管へのマンガン付着を低減するために大庭浄水場供給水のマンガン濃度を低く維持する必要がある。そのためには、排水処理系統のマンガン処理施設の改良が必要である。

## 参考文献

- 1) 田中一成、工業用水配水管内付着物の成分分析、大阪府水道部 水質試験成績並びに調査報告、第 44 集、pp. 457~pp. 459、平成 15 年度

(担当 田中一成、内橋孝行)

## 5. 高度処理実証プラントにおける高速ろ過（複層ろ過）調査について

### 1. はじめに

村野浄水場の平面系砂ろ過池については耐震性等の観点から更新の必要性の検討が進められているところである。この一環として水質管理センターでは、過年度より現在の単層方式のろ過池に変わる複層ろ過での高速化（省スペース化）と効率化の優位性の確認を目的とした検討を行ってきた<sup>1)</sup>。

本報告では、その検討結果を踏まえ、実証プラントの高速ろ過塔の実験で得られた調査結果を報告する。なお、砂ろ過池の評価では、実施設で安定的な処理が担保される濁度 0.1 度以下、ろ過継続時間 48 時間以上を評価指標とした。

### 2. 過年度の調査内容及び結果

#### 2 - 1. 高速ろ過カラム実験による最適ろ層調査<sup>1)</sup>

平成 16、17 年度は、ろ層構成の異なる 3 種類のろ過カラム（塩化ビニル製、300mm）を用いたカラム実験を行った。本実験では、主としてろ過水濁度 0.1 度以下を維持した上でのろ層構成の違いによるろ過速度とろ過継続時間の検討を行った。その結果、砂 500mm + アンスラサイト 200mm のろ層構成での処理性が安定していることがわかった。高水温期において、このろ層構成による高速ろ過（複層ろ過）であれば、ろ過水濁度 0.1 度以下を維持し、ろ過継続時間も 100 時間以上可能という結果が得られた。

#### 2 - 2. 実証プラントでの高速ろ過塔実験

平成 17 年度から 19 年度では 2 - 1 で得られた実験結果を基に、より実施設に近い実証プラントの高速ろ過塔（ろ過面積 2m<sup>2</sup>）を用いて、カラム実験で良好な結果が得られたろ層構成（砂 500mm + アンスラサイト 200mm）での検証実験を行う計画とした。平成 17 年度は、施設の老朽化による設備故障の発生により、12 月以降の冬期のみとなったが、他の年度については通年での調査を実施した。

その結果は、低水温期、高水温期のいずれにおいても村野浄水場のろ過池の更新工事に確保しなければならない 60 時間以上のろ過継続時間を確保することは困難であった。低水温期においてはろ過継続時間が 60 時間に達する前に濁度が 0.1 度以上に上昇し、高水温期においては濁度を 0.1 度以下に維持できるものの、ろ抗の上昇速度が大きいため、ろ過継続時間 40 時間程度で自動逆洗がかかる状況であった。

### 3. 平成 21 年度の実験内容、結果及び考察

過年度の高速ろ過塔の実験では、低水温期、高水温期のいずれにおいても 60 時間以上のろ過継続時間を達成できなかったことから、平成 21 年度では、ろ過池のさらなる負荷軽減のための凝集剤注入率増加などの凝集沈殿の強化と村野浄水場に導入される酸処理条件下での実験を行うこととした。PAC の注入率を 7 月 3 日と 10 月 7 日にそれぞれ変更し、注入量を増加させた。



### 3 - 1 . 実験条件

平成 21 年度の実験の目的は以下の 2 点である。

通水初期から終期までの濁度の推移とろ過継続時間の把握

有機物及びマンガンの処理性の把握

高速ろ過塔実験の設備仕様、運転条件、調査日程は表-1、表-2、表-3 にまとめる。

表-1. 設備仕様

ろ過面積 (m <sup>2</sup> )	2
ろ層厚 (cm)	砂 (珪砂): 50、アンスラサイト : 20
有効径 (mm)	砂 (珪砂): 0.6、アンスラサイト : 1.0
均等係数	砂 (珪砂): 1.5 以下、アンスラサイト : 1.5 以下

表-2. 運転条件

	凝集剤	砂ろ過	ろ過速度
1 系 (対照系)	PAC	急速 (単層) ろ過	150m/日
2 系 (実験系)	PAC	高速 (複層) ろ過	240m/日

表-3. 調査日程

< 夏期調査 >

	スケジュール
5/8 ~	高速ろ過運転開始 ろ層安定化
期	: PAC + 急速 (単層) ろ過
6/9 ~ 7/17	: PAC + 高速 (複層) ろ過
期	: 酸処理 + PAC + 急速 (単層) ろ過
7/17 ~ 8/14	: 酸処理 + PAC + 高速 (複層) ろ過

酸処理時の平均 pH : 6.8

< 冬期調査 >

	スケジュール
期	: PAC + 急速 (単層) ろ過
12/1 ~ 1/14	: PAC + 高速 (複層) ろ過
期	: 酸処理 + PAC + 急速 (単層) ろ過
1/14 ~ 2/22	: 酸処理 + PAC + 高速 (複層) ろ過
3/4 ~ 3/5	: PAC + 急速 (単層) ろ過 : PAC + 高速 (複層) ろ過 対照系と比較するために追加実施。

酸処理時の平均 pH : 7.1

酸注入を行った 期については、夏期、冬期はほぼ同率の硫酸及び PAC 注入であったが、冬期は夏期ほど pH が下がらず、酸添加の効果はほとんど認められなかった。夏期と冬期のアルカリ度の違いが原因であると推定している。

### 3 - 2 . 結果及び考察

#### 3 - 2 - 1 . 通水初期から終期までの濁度変化とろ過継続時間

本実験では当初の目標であるろ過継続時間について、60 時間以上から現状で安定的な処理が担保される 48 時間以上に変更した。なお、濁度については変更せず 0.1 度以下を評価の目標とした。

#### 1 ) 通水初期から終期までの濁度変化

##### ( 1 ) 夏期調査

対照系の急速ろ過系では濁度 0.1 度を超えることがあったものの継続して超えることはなかった。しかし、高速ろ過系と比較すると、調査期間を通じて濁度が高い傾向がみられた。

高速ろ過系についても、酸を添加しなかった 期初期の逆洗直後に濁度 0.1 度を超えることがあった。高速ろ過の実施設計の際には、この現象を考慮する必要がある。しかし、 期、 期(酸添加あり)のいずれにおいても、濁度が継続して 0.1 度を超えることはなかった。酸を添加した

期においては濁度が 0.1 度近くに上昇することはほとんどなく、酸添加を行わなかった場合と比較して、より安定した処理特性が認められた( 図-1 参照 )。

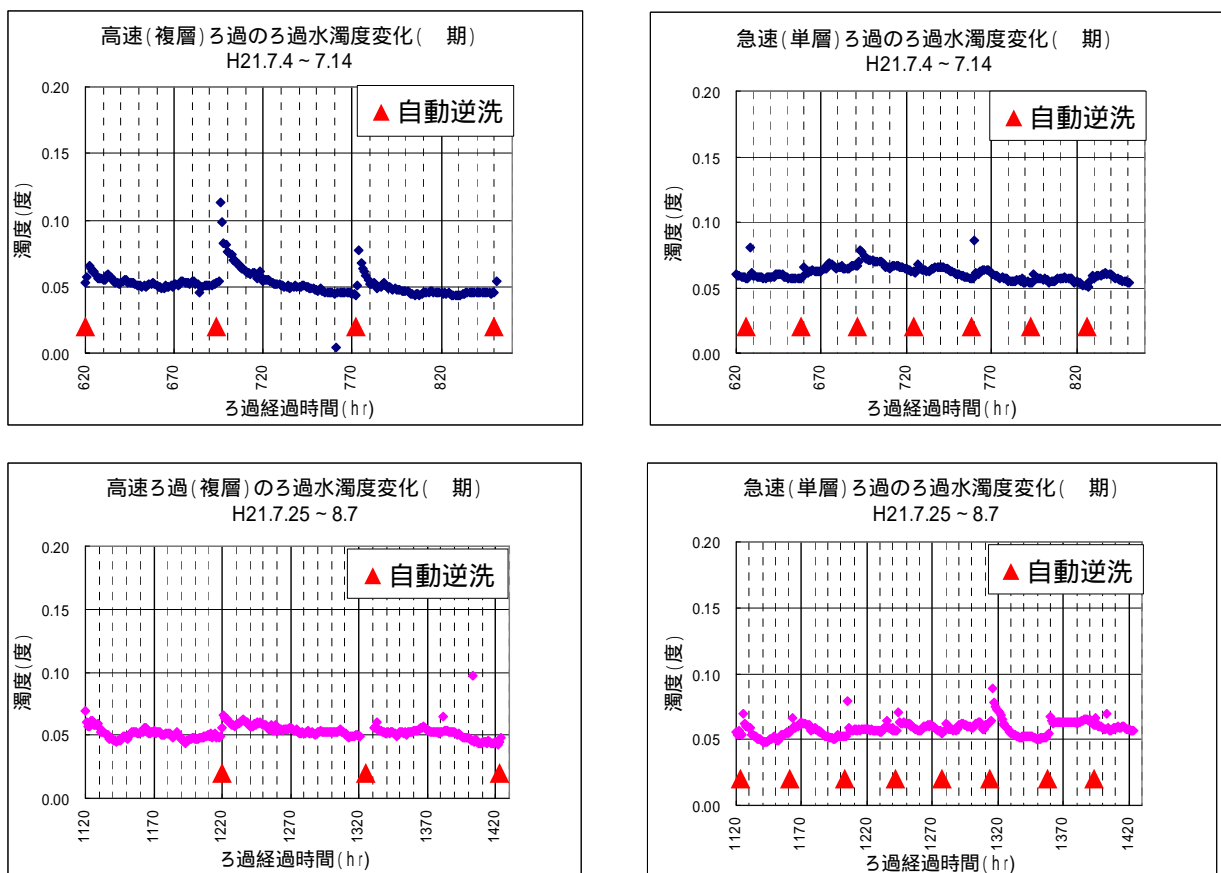


図-1. 通水初期から終期までの濁度変化<夏期調査>



## (2) 冬期調査

冬期調査は 12/1～2/22 の期間で行ったが、1/1～2/3 は沈澱池に大量のスカムが発生したことにより、正確な濁度データがとれていなかったため、この期間のデータは本実験の検討から除外した。検討対象とした期間のうち、期・期のそれぞれの代表的な期間（期：12/1～12/11、期：2/6～2/20）のデータを図-2 で示す。

高速ろ過系において、期（酸添加あり）期（酸添加なし）のいずれについても、濁度が 0.1 度を超えることが多かった。特に原水水温が 8 度を下回る時期（期）には逆洗初期と終期に濁度漏出が見られた。この期間は沈澱水濁度も高くなっていることから、水温の低下により沈澱水濁度が上昇し、ろ過池に負荷がかかったことが原因であると推測される。また、この期間の調査に関しては、酸注入率を夏季調査と同条件で行ったが、酸注入による pH 低下効果もほとんど確認されなかったことから、冬期の複層ろ過における pH の影響力は確認できなかった。しかし、夏期調査の結果との違いは顕著であり、複層ろ過において、水温の影響は大きいことが確認できた（図-2 参照）。

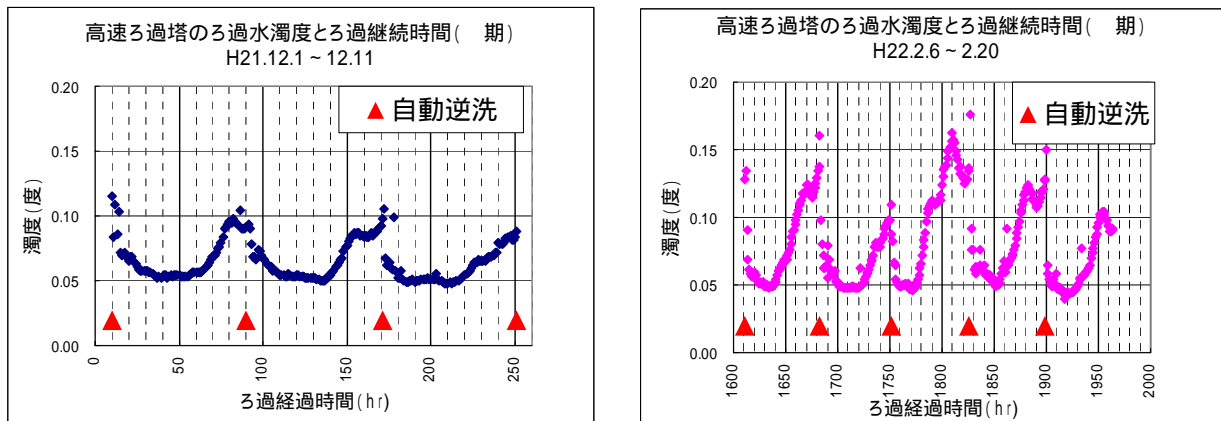


図-2. 通水初期から終期までの濁度変化<冬期調査>

## (3) 冬期調査における急速（単層）ろ過と高速（複層）ろ過の比較

冬期調査の時期に急速ろ過池の濁度計が故障していたことにより、対照系の濁度データをとることができなかった。そのため、3/4～5 にオートサンプラーを用いて追加調査を行い、検討を行った。当調査でのろ過継続時間は急速ろ過 21 時間、高速ろ過 68 時間と、高速ろ過のろ過継続時間の延長効果が確認できた。また、この期間は水温が 10 以上と高かったこともあり、両系ともろ過水濁度 0.1 度以下と安定していた。

### 2) ろ過継続時間と濁度の観点からみた高速ろ過（複層ろ過）の評価

高速ろ過系での夏期調査の期においては、平均ろ過継続時間が 62 時間と、48 時間以上は十分に確保できており、48 時間を下回るとはほとんどなかった。濁度もほぼ 0.1 度以下であったことから考えて、酸添加を行わなくても評価目標である濁度 0.1 度以下、ろ過継続時間 48 時間以上をおおむね満足できていた。

期においては、ろ過継続時間が 48 時間を下回るとはなく、安定している期間では 100 時間

以上継続してろ過を行うことができていた。また、期と比較すると、濁度が0.1度を超えることはほとんどなく安定していた。急速ろ過と比べて高速ろ過の除濁効果は優れており、ろ過速度1.6倍で、ろ過継続時間は2.4倍程度となることがわかった。

また、酸添加を行った期間でろ過継続時間が長くなり、濁度も安定するという結果は、急速ろ過系（対照系）でも確認されており、酸処理の凝集沈殿への効果が、砂ろ過処理に現れたものと考えている。

冬期調査での自動逆洗がかかるまでの時間については、期は3.4倍程度、期は3.9倍程度の延長効果が確認できた。

しかし、冬期の特に水温が低い時期（期）においては、逆洗直後の通水初期と通水終期に濁度の漏出がみられた。特に沈澱池濁度が1.5度を超過した場合には、48時間以内にろ過水濁度が0.1を超過した。高速ろ過の場合においても、沈澱池の濁度管理は重要である。実施設計の際には、逆洗直後の濁度漏出や終期漏出にも配慮したスロースタートやスローダウンなど運転管理を行う必要がある。

表-4. 濁度と平均ろ過継続時間

		高速（複層）ろ過系		急速（単層）ろ過系	
		平均濁度	平均ろ過継続時間 (hr)	平均濁度	平均ろ過継続時間 (hr)
夏期	期	0.063	62	0.085	26
	期	0.054	94	0.058	39
冬期	期	0.091 (0.076)	77 (78)		22 (23)
	期	0.105 (0.079)	68 (71)		17 (18)

表中（ ）内は1/1～2/3のスカム発生期間を除外したもの

表-5. ろ過水の過マンガン酸カリウム消費量

		原水	ろ過水	
			高速（複層）ろ過系	急速（単層）ろ過系
夏期	期	5.6	3.0	2.7
	期	12.3	3.2	3.0
冬期	期	5.0	2.6	2.5
	期	4.8	2.4	2.2

### 3 - 2 - 2 . 有機物およびマンガンの処理性

#### ( 1 ) 有機物 ( 過マンガン酸カリウム消費量 )

ろ過水の過マンガン酸カリウム消費量は、酸処理の有無にかかわらず、全期間においてわずかに高速ろ過系の方が急速ろ過系に較べて高かったが、砂ろ過水として良好な水質であった ( 表 5 参照 )。

#### ( 2 ) マンガン

ろ過水のマンガン濃度は、酸処理の有無にかかわらず、夏期・冬期ともに急速ろ過系と高速ろ過系では、ほぼ同程度の濃度であった ( 表-6 参照 )。

表-6. ろ過水のマンガン濃度 ( mg/L )

		原水	ろ過水	
			高速 ( 複層 ) ろ過系	急速 ( 単層 ) ろ過系
夏期	期	0.033	0.004	0.007
	期	0.082	0.006	0.006
冬期	期	0.033	0.024	0.021
	期	0.037	0.027	0.026

## 4 . おわりに

今回の実験では、高水温期、低水温期を問わず、高速ろ過系でろ過継続時間の延長効果が確認できた。また、有機物 ( 過マンガン酸カリウム消費量 ) とマンガンの除去効果も急速ろ過系と同程度であることが確認できた。しかし、低水温期においては逆洗直後の通水初期と通水終期の濁度の漏出が見られた。沈澱池の濁度が 1.5 度を継続して超過した期間では、今回の調査での評価目標であるろ過水濁度 0.1 度以下、ろ過継続時間 48 時間以上を満足することはできなかった。

これらのことから、高速ろ過を適用する際には冬期の初期及び終期漏出を考慮したうえで施設設計を行い、運用時には従来通り沈澱池濁度の管理を徹底することが重要であると考えている。

今後は、砂ろ過池の最終的な設計仕様を決定していく作業を行うが、その際には、ろ層に関する条件だけでなく、洗浄排水に関する条件も考慮した上で、検討を行っていく。

## 参考文献

- 1) 村野浄水場：第 5 章 技術革新への挑戦，5 - 3 高速砂ろ過 ( 実証プラント実験 )，村野浄水場の挑戦 ( 高度浄水処理稼働後 5 年を経過して ) p.66-67, 2005 年

( 担当者 小椋寛子、森昭啓、井上裕彦、西本尚文 )

## 6 . 酸処理時におけるオゾン処理特性と

### 促進酸化処理によるかび臭物質の除去特性について

#### 1. はじめに

浄水場ではかび臭発生時など原水水質悪化時、必要に応じてオゾン注入率を増加させて対応しているが、臭素酸の生成抑制の観点からオゾン注入率の増加幅に限界があるのが現状で、高濃度のかび臭物質が浄水場に流入した場合、その除去が困難になるケースも予想される。また、近年の原水水質の低濁度・高pH化が浄水場で凝集性の悪化を招いていたことから、村野浄水場では凝集改善を目的とした原水への酸注入(以下、酸処理)設備を平成22年度に導入する予定であるが、酸処理時のオゾンによるかび臭物質除去特性について明らかになっていない点もある。そこで水質管理センターでは酸処理導入時におけるオゾンの処理性を確認するため、かび臭物質や有機物(UV260(紫外線吸光度(260nm, 50mm):トリハロメタン前駆物質の指標)、臭素酸イオンの生成に関して室内水処理実験装置を用いて種々の調査を行った。また、新たな処理技術である過酸化水素水を用いた促進酸化処理(Advanced Oxidation Process: 以下、AOP)についても同様の調査を行った。

促進酸化処理(AOP)とはオゾン処理に紫外線の照射や過酸化水素等の酸化促進剤を添加することで、オゾンよりもさらに強い酸化分解力をもつヒドロキシルラジカル(以下、OHラジカル)を生成させ、溶存性有機物やかび臭物質に対して従来の単独オゾン処理より高い除去効果を得る処理技術である。これまでにトリハロメタン(THM)や臭素酸イオン、かび臭物質などの除去性に関するAOPの効果が報告されている<sup>1) 2) 3)</sup>。

#### 2 . 目的

本調査の目的は以下のとおりである。

酸処理による臭素酸イオンとかび臭物質(本調査ではジェオスミン及び2-メチルイソボルネオール)等の挙動を把握すること

AOPによる臭素酸イオンとかび臭物質等の挙動を把握すること

酸処理やAOPによるマンガン(以下、Mnとする)酸化特性を把握すること

AOPの溶存オゾン濃度への影響を把握すること

#### 3 . 実験方法

村野浄水場の平面系ろ過水を被験水とし、室内水処理実験装置を用いて、以下の2通りの系での実験を行った。

1系：硫酸でpHを6.8に調整し、ジェオスミン及び2-メチルイソボルネオールをそれぞれ100ng/L程度(計200ng/L)添加した系

2系：pH無調整(pH7.3)にジェオスミン及び2-メチルイソボルネオールをそれぞれ100ng/L程度(計200ng/L)添加した系

実験では、オゾン注入率を0.3~2.0mg/Lの5段階に設定し、オゾン処理を行った。また、過酸化水素は対オゾンモル比で0と0.5の2段階で添加した。(実験条件は表1)

表 1 実験条件

項目	条件
被験水	村野浄水場砂ろ過水(E系とW系の混合)
かび臭物質添加濃度	ジェオスミン及び2-メチルイソボルネオールをそれぞれ 100ng/L 程度(計 200ng/L)
オゾン注入率	0.3、0.7、1.0、1.5、2.0mg/L の 5 段階
オゾン処理前の pH	7.3(無調整)と 6.8(硫酸添加)
過酸化水素	対オゾンモル比で 0 と 0.5 の 2 段階
処理水量	20L / 時 ; 2 系列(並列処理時)
オゾン接触時間	10 分
分析項目	有機物、Mn、THM生成能、ジェオスミン、2-メチルイソボルネオール、臭素酸イオン、臭化物イオン

#### 4 . 結果と考察

##### 4 - 1 . 酸処理による臭素酸イオンとかび臭物質等の挙動

酸処理時のオゾン処理水における臭素酸イオン生成量、かび臭物質等の除去特性、有機物濃度は以下のとおりであった。

###### 臭素酸イオン

酸処理を行わなかった場合 (pH7.3 の場合)、オゾン注入率を 2.0mg/L とすると、オゾン処理水において水道水質基準(以下、「基準」という。: 10 µg/L)を超過したが、酸処理を行うことで臭素酸イオン生成量が約 20%低減(10.3 µg/L 8.2 µg/L)され、基準を遵守できる結果となった(図 1)。

###### かび臭物質

オゾン注入率を増加させることでジェオスミンの除去率は増加した。ただ、酸処理による除去率の差はほとんど見られなかった(図 2)。

###### 有機物等

オゾン処理水において UV260 はオゾン注入率を増加させることで減少したが、酸処理による差はほとんど見られなかった(図 3)。また、THM 生成能についても、同様の結果であった(図 4)。

pH が低くなることで酸化力の強い OH ラジカルが生成しにくくなり<sup>4)</sup>、かび臭物質の除

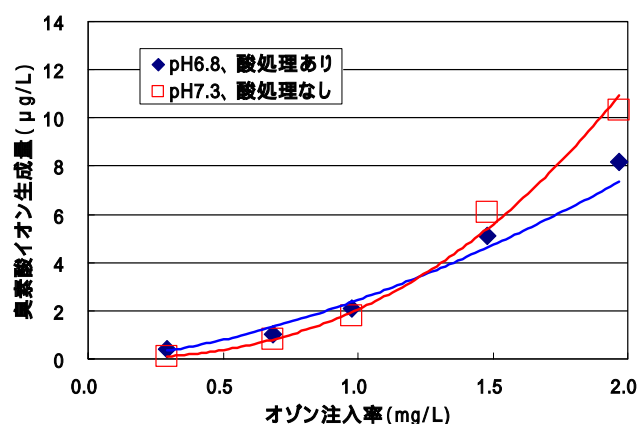


図1 臭素酸イオンのオゾン注入率依存

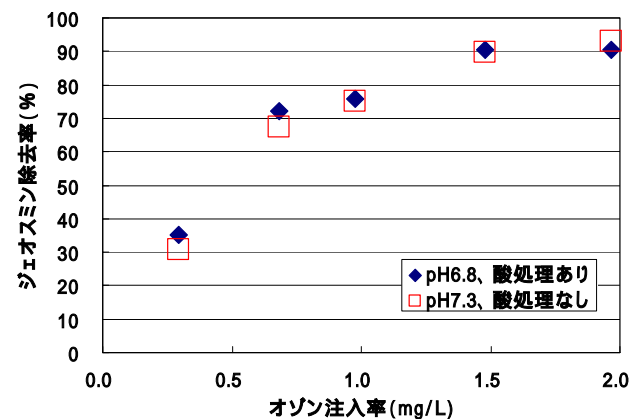


図2 ジェオスミン除去率のオゾン注入率依存

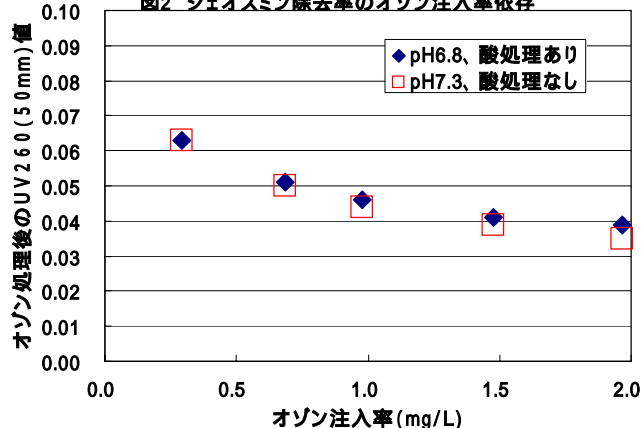


図3 オゾン注入率とオゾン処理水のUV260

去性が低くなることが懸念されたが、今回の pH6.8 では、臭素酸生成量は抑制される一方で、かび臭物質や有機物の処理性にほとんど差は見られなかった。

酸処理の導入により、かび臭物質の処理性に低下がみられないことから、かび臭発生時においても臭素酸対策として酸処理は有効であると考えられる。

#### 4 - 2 . AOP による臭素酸イオンと

##### かび臭物質等の挙動

オゾン処理において過酸化水素を対オゾンモル比 0.5 で添加することにより AOP を行った場合について、4-1 と同様にオゾン処理水における臭素酸イオンとかび臭物質及び有機物の挙動の把握を行った。

##### 臭素酸イオン

AOP での臭素酸イオン生成量をオゾン単独あるいはオゾン・酸処理の併用と比較すると、AOP を行った場合は、オゾン注入率を増加させても臭素酸イオンの生成量はほとんど増加しなかった。AOP では、注入したオゾンが OH ラジカルに変化し、溶存オゾンとして検出されなくなることから、臭素酸イオンの生成が抑制されたと推定している<sup>4)</sup>。AOP には臭素酸イオン生成に配慮することなくオゾン注入率を設定できる利点がある(図 5)。

##### かび臭物質

AOP によるジェオスミンの分解促進効果は、オゾン注入率増加による効果と比較すると小さかった(図 6)。2-メチルイソボルネオールについても同様の結果であった。しかし、AOP は臭素酸生成に配慮することなくオゾン注入を増加できることから、高濃度かび臭が流入した場合には、オゾン注入率の増加による対応が可能となり、この点において AOP は有効な処理といえる。

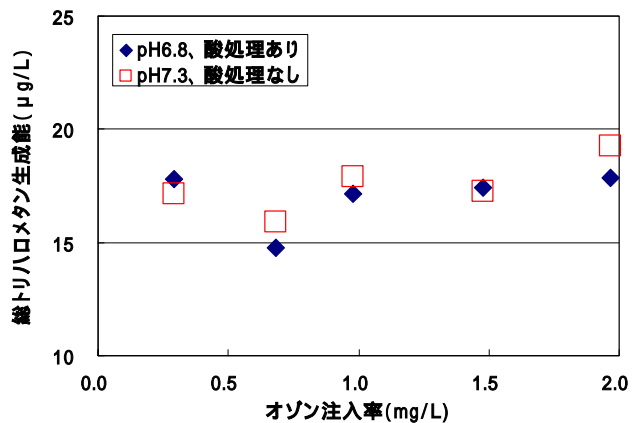


図4 トリハロメタン生成能のオゾン注入率依存

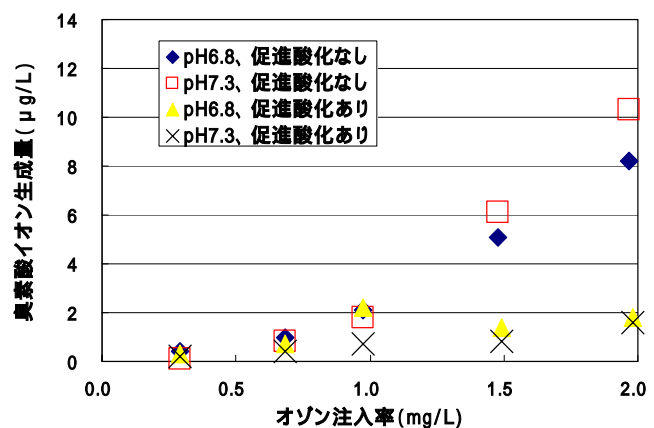


図5 臭素酸イオンのオゾン注入率依存

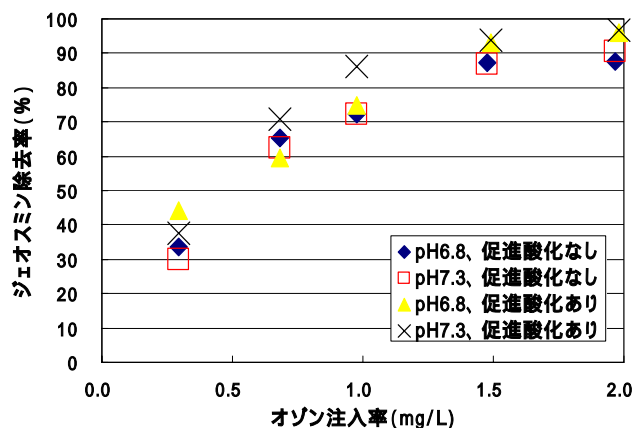


図6 ジェオスミン除去率のオゾン注入率依存

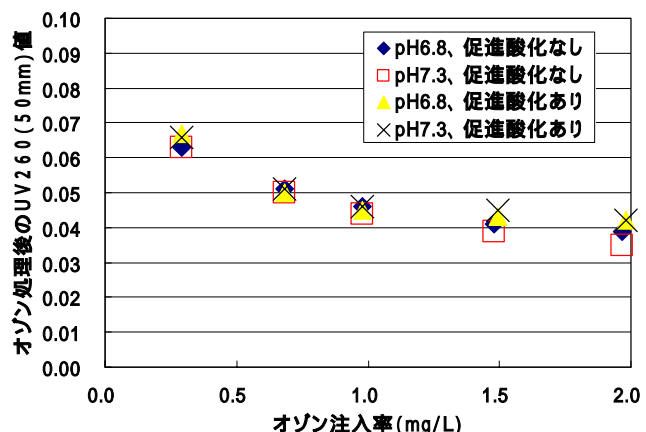


図7 オゾン注入率とオゾン処理水のUV260

## 有機物等

UV260 にほとんど差異は見られなかったが(図 7)、THM 生成能を比較すると、AOP を行った場合、オゾン注入率を増加させることでオゾン処理後の THM 生成能が増加する傾向が見られた(図 8)。AOP を行った場合、有機物の低分子化が起こり、低分子の塩素化合物である THM が生成しやすくなったものと推測している。

### 4 - 3 . 酸処理、AOP による Mn の酸化特性

実験時、砂ろ過水 Mn 濃度が 0.01mg/L 以下であり、この条件化においては酸処理、AOP とともに Mn の酸化特性に違いは見られなかった(図 9、10)。

AOP を行うと溶存オゾン濃度が低下した(図 11)。オゾンが OH ラジカルに変化するため、低下したものと考えている<sup>4)</sup>。AOP を行った場合、GAC 入口での一定量の溶存オゾン濃度の確保が困難になることを示唆している。

### 5 . まとめ

酸処理(pH6.8)がかび臭物質の処理性に影響を及ぼすことが懸念されたが、現状処理と同等であった。

AOP ではオゾン注入率を高率にしても臭素酸生成量はほとんど増加しなかった。AOP によるかび臭物質の分解促進効果は、オゾン注入率の増加による効果と比較すると小さいものであったが、高濃度かび臭などの異常水質時には、AOP を行うことで臭素酸を気にすることなくオゾン注入率を増加することが可能となる。しかし、オゾン処理水の THM 生成能はオゾン注入率とともに増加する傾向が見られた。

Mn の酸化特性は、砂ろ過水の Mn 濃度が 0.01mg/L 以下において、酸処理、AOP とともに違いは見られなかった。

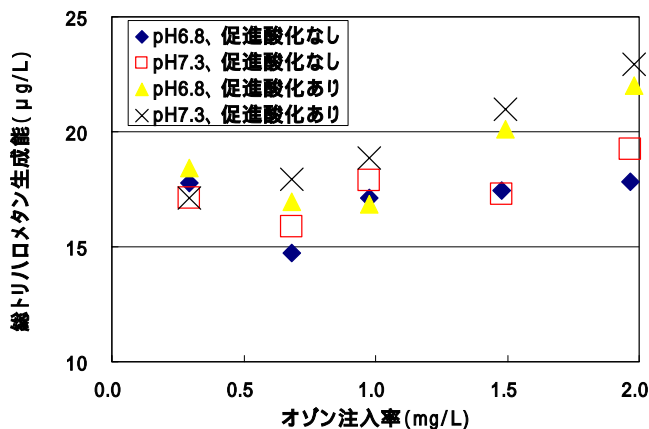


図8 トリハロメタン生成能のオゾン注入率依存

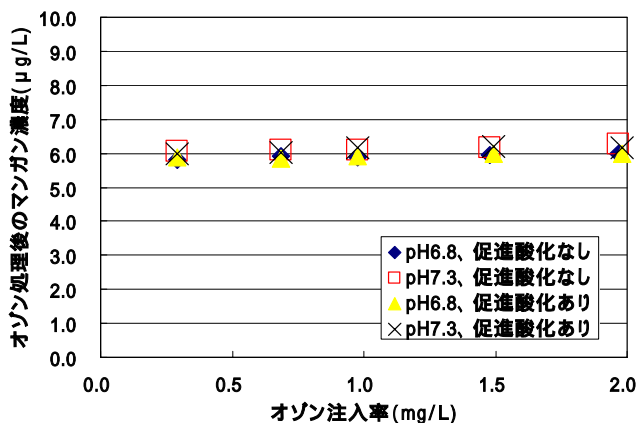


図9 オゾン注入率とオゾン処理後のMn濃度

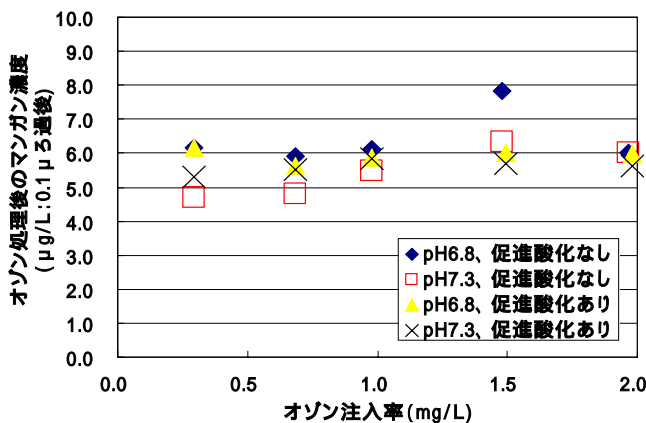


図10 オゾン注入率とオゾン処理後の溶解性Mn濃度

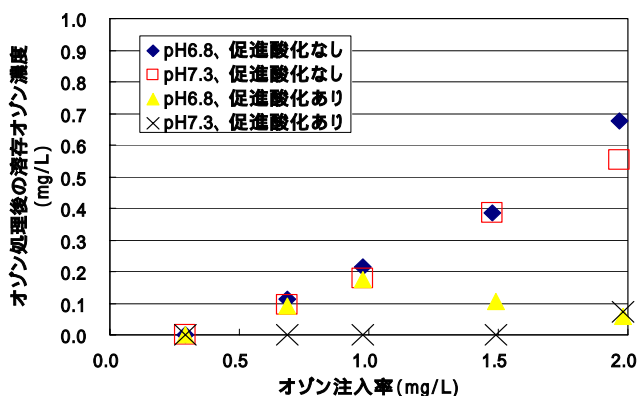


図11 オゾン注入率とオゾン処理後の溶存オゾン濃度

現在、大阪府の浄水場では GAC 上部空間に発生するコスリカ等の生物抑制対策として、GAC 接触池入口で一定量の溶存オゾンを確認しているが、AOP を行った場合は、溶存オゾンが OH ラジカルに変化するため、オゾン処理水の溶存オゾン濃度は不検出または低濃度となる。AOP を行う場合には、GAC 上部空間に発生する生物対策に配慮したオゾン注入管理の検討が必要になると考えている。

#### 参考文献

- 1) 前出繁次,高橋和彦,津久田昭彦, 茂庭竹生,促進酸化処理による有機物の除去性と臭素酸イオンの生成抑制効果,水道協会雑誌,第 71 巻,第 5 号(第 812 号),pp.14 ~ 25,2002 年 5 月
- 2) 加藤康弘,青木未知子,榊原康之,林秀樹,林禾, 茂庭竹生,水道原水によるオゾン処理・促進酸化処理基礎実験,水道協会雑誌,第 72 巻,第 10 号(第 829 号),pp.2 ~ 12,2003 年 10 月
- 3) 茂庭竹生,柴田信勝,岡田光正,中島秀和,北木靖,促進酸化法による有機物の分解に関する基礎実験,水道協会雑誌,第 68 巻,第 10 号(第 781 号) ,pp.21 ~ 30,1996 年 10 月
- 4) 茂庭竹生,オゾン処理とオゾン / 過酸化水素処理における臭素酸生成モデルの作成,水道協会雑誌,第 78 巻,第 6 号(第 897 号), pp.2 ~ 13,平成 21 年 6 月

(担当者 小椋寛子、柳川英紀、松田大輔、井上裕彦)