

浄水処理におけるトリハロメタン制御の研究 第1報

—— 中間塩素および粉末活性炭の効果 ——

日野 隆信¹⁾ 中西 成子¹⁾ 小室 芳洵¹⁾ 吉田 豊¹⁾
相沢 貴子²⁾ 真柄 泰基²⁾

Studies on Treatment Techniques to Remove Trihalomethanes and
Trihalomethane Precursors. Part I
—The Effect of the Chlorination Point and Powdered Activated Carbon—

Takanobu HINO, Shigeko NAKANISHI, Yoshinobu KOMURO,
Yutaka YOSHIDA, Takako AIZAWA and Yasumoto MAGARA

Summary

Effect of chlorination point and powdered activated carbon were experimented with jar tests to decline trihalomethanes and trihalomethane precursors. Sample water was one river water which had relative-high trihalomethanes formation potential (THMFP). The change of chlorination point did not result in lowering THMFP. However, THMFP was reduced 50 percent by using about 50ppm powdered activated carbon with change of chlorination point.

I はじめに

河川水は多くの場合そのままでは水道水として使用できない。現在の浄水処理システムは、塩素注入、凝集、沈殿、濾過の過程を経ることを標準とされており、原水中の懸濁物質、鉄、マンガン、アンモニア等を除去し、細菌やウイルスを殺菌、不活化する効果を目的としている。しかし、トリハロメタン（以下THMと略す）問題が提起されて以来、水道水中の有機物に関して多くの調査がなされた。その結果、ベンゼン誘導体、ケロシン、多環芳香族炭化水素、フェノール類、殺虫剤、合成洗剤などが検出され、現行の浄水システムは原水中の溶解性有機物を完全に除去できる能力を有していないことが示された。¹⁾

THMの生成は、天然に存在するフミン質やそれと類似の安定有機物を前駆物質とする。河川の上流域で排出された下水は、下水処理や河川の自浄作用によって、有機物が分解されてゆくが、分解されにくい安定有機物が徐々に蓄積し、下流域でその濃度を高めている。千葉県

内を流れる河川は、水の流れの豊かな大きな河川が少なく、流量、流域面積の小さい河川が大部分であるため有機汚濁を受け易い。県北部の水道の主要な水源である利根川も、千葉県では最下流部に位置し、安定有機物の濃度が高くなっていると思われる。

既存の浄水処理システムは、溶解性有機物の除去能力が低いので、現にTHM濃度の高い浄水場では、システムの検討が重要な課題となっている。実行可能な方法としては、次のものが考えられる。

- (1) 塩素注入を遊離塩素にかえて、結合塩素を用いる方法。
- (2) 前塩素処理にかえて中間塩素処理を用いる方法。
- (3) 粉末活性炭処理または粒状活性炭処理により前駆物質を除去する方法。
- (4) オゾン酸化処理と粒状活性炭処理を併用して前駆物質を除去する方法。

以上の方法のうち何れの方法を採用するかについては、システムを構成している各種単位操作の処理特性を明らかにするとともに、前駆物質となる原水中の有機物特性を把握しなければならない。

千葉県の水道水源としての河川条件の悪いこと、更にTHMの生成機構から見て地質的に特徴のある地域が存在するので、著者らは水道水源として使用されている県

1) 千葉県衛生研究所

2) 国立公衆衛生院

(1984年9月29日受理)

内の一河川をモデルとして選び、THM前駆物質の生成機構の把握を行なうと共に、浄水場で実施できるTHM低減化のための室内実験を行なっている。本研究では、現行の浄水処理プロセスの変更をほとんど伴わないで実施できる中間塩素処理と粉末活性炭処理の効果について室内実験を行ないほぼ満足出来る結果を得たので報告する。

II 実験

1. 試料水

県内のある小河川を水源としている浄水場の原水を試料水とした。その水質を表1に示した。この河川の流域の約50%は水田からなっており、水源の多くは、台地に降り注いだ雨水が水田水路に入ったものである。この上流域の台地はフミン質を多く含んだ特有の色調を帯びた浅い地下水が存在し、30m前後の井戸から自噴している所もあり、河川にもこの地質由来のフミン質の混入が想定される。

この河川の下流には海水の逆流を防ぐための水門が設けられて、水門の開いた時以外は取水口附近の下流域では水が停滞している。

表 1. 試料水の一般水質項目

成分	濃度
色度 (度)	20.0
濁度 (度)	9.0
KMnO ₄ 消費量 (mg/l)	13.8
塩素イオン (mg/l)	66.0
アンモニア性窒素 (mg/l)	0.15
鉄 (mg/l)	0.40
マンガン (mg/l)	0.06
アルカリ度 (mg/l)	64.0
亜硝酸性窒素 (mg/l)	0.12
硝酸性窒素 (mg/l)	1.00

2. 器具および薬品

1) ジャーテスター：入江科学製6連ジャーテスター

2) ポリ塩化アルミニウム（以下PACと略す）：浄水場で使用の水道用PAC（有効Al₂O₃ 10%）を用いた。実験使用時にPAC原液を1/100に希釈した。濃度の表示は慣例に従って、1 ml中に何mlのPAC原液が入っているかを、ppmとして表わした。

3) 粉末活性炭：二村化学工業製W-W50。濃度は乾燥重量として表わした。

4) 塩素：試薬次亜塩素酸ナトリウムを使用して、

所定の塩素濃度になるようにした。

5) りん酸緩衝液：りん酸三水素カリウム (KH₂PO₄) 24.5gとりん酸一水素ナトリウム (Na₂HPO₄) 34.1gを水に溶解し、1 ℓにした。

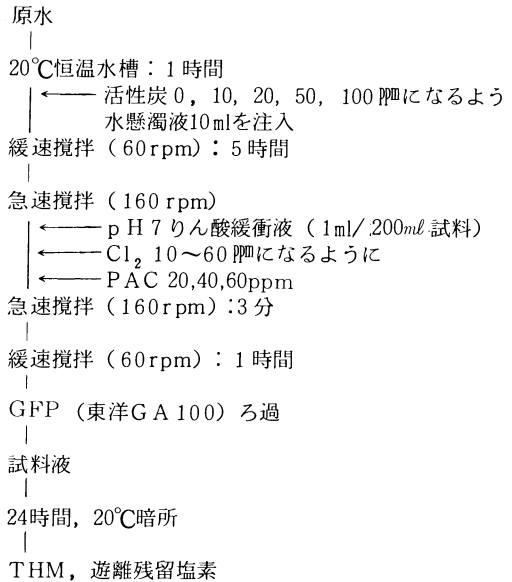


図 1. 前塩素処理フローシート

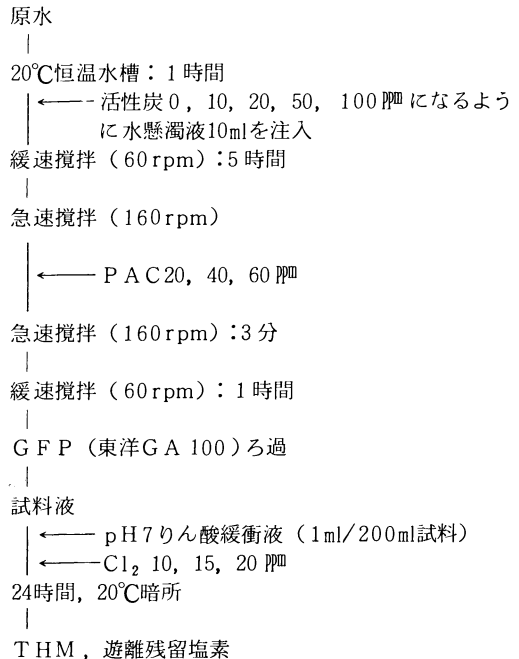


図 2. 中間塩素処理フローシート

3. 実験方法

現在の多くの浄水場では、凝集沈殿池に入る前に塩素を注入する前塩素処理が行なわれている。それに対し、中間塩素処理は沈殿池と汙過池の間に塩素を注入するもので、THM前駆物質を、塩素の注入前にできるだけ凝集沈殿で除去しようとするものである。

実験は、前塩素注入または中間塩素注入で、塩素、PACおよび粉末活性炭濃度がTHM生成能にどう変化を与えるかを調べた。実験のフローシートは図1, 2に示した。なお、塩素注入法による操作の相違を示すと、次のとおりである。

(1) 前塩素処理：20°Cに保った試料水に粉末活性炭を0~100ppmになるように段階的に加え、60rpmで5時間攪拌をしたのち、160rpmで急速攪拌を行ないながら、塩素とPACを同時に加え、再び60rpmで1時間緩速攪拌し、凝集させてろ別する。

(2) 中間塩素処理：前塩素処理の場合と同様に試料水に活性炭を注入したのち、160rpmで急速攪拌を行ないながらPACだけを加え、凝集、沈殿、ろ過を行なったのちにろ液に塩素を加える。

4. 分析方法

1) THM生成能：20°Cの試料水に、遊離残留塩素が1~2mg/lの範囲で残留するように塩素を添加したのち、直ちにpHを7.0±0.2に調整する。20°C、24時間経過後生成したTHMの濃度を測定する。

2) 残留塩素：磯村豊水機工(株)製AT-II型残留塩素電流滴定器による。

III 結果および考察

1. 塩素注入濃度と24時間後の遊離残留塩素濃度の関係
水道法で、給水栓水で保持すべき残留塩素濃度は、平常の場合は、遊離残留塩素で0.1ppm（結合残留塩素の場合は、0.4ppm）以上とされている。

塩素注入を前塩素法にした場合、粉末活性炭が塩素を消費するため、あらかじめ塩素注入濃度、遊離残留塩素および活性炭濃度の関係を知る必要がある。図3にその結果を示した。活性炭が1ppm当り、0.1~0.36ppmの塩素を消費しているため、活性炭濃度の増加とともに、塩素注入量を増す必要がある。例えば、24時間後の遊離残留塩素濃度を2ppmに保つには、粉末活性炭を10,20,50,100ppm注入すると、塩素の注入濃度はそれぞれ約14,18,28,49ppm必要である。

中間塩素処理では、図4に示したように、前塩素処理とは逆に24時間後の遊離残留塩素濃度を一定値に保つのに、粉末活性炭濃度の増加とともに注入塩素量が少なく

てすむことを示している。これは、中間塩素処理では、原水中の有機物質等の塩素消費物質が活性炭に吸着、除去されたのちに塩素を注入したためである。

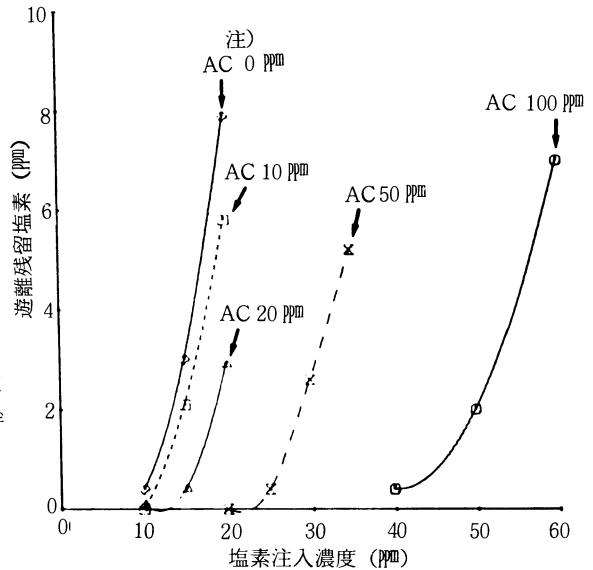


図3. 前塩素処理による塩素注入濃度と24時間後の遊離残留塩素濃度の関係 (PAC 60 ppm注入時)
注) ACは粉末活性炭の略

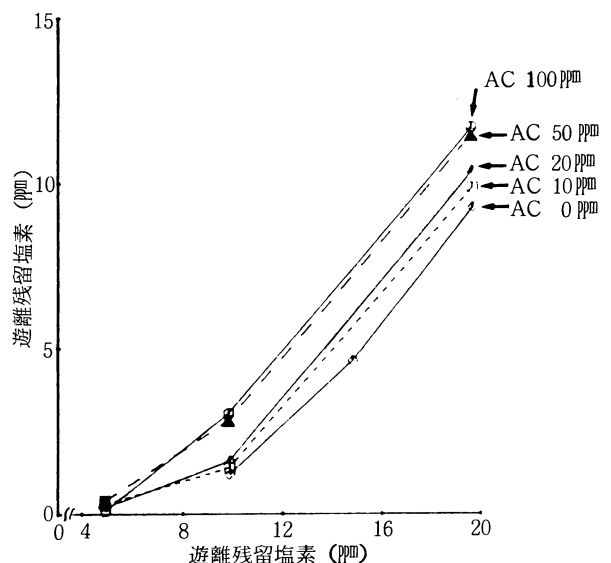


図4. 中間塩素処理による塩素注入濃度と24時間後の遊離残留塩素濃度の関係 (PAC 60 ppm注入時)

2. 24時間後の遊離残留塩素濃度とTHM生成濃度との関係

THM前駆物質を含有する原水に塩素を注入したとき、生成するTHMはpH、水温、時間および、塩素濃度によって変化する。従って実験はpH=7、水温=20°C、反応時間=24時間と一定にし、粉末活性炭濃度ごとに遊

離残留塩素とTHM生成濃度の関係を調べた。図5および6はPAC濃度60ppmの場合について示してあるが、20,40,ppmもほぼ同様な傾向である。

図5は前塩素処理法、図6は中間塩素処理法の結果であり、塩素処理法の違いに関係なく、遊離残留塩素2ppm付近まではTHM生成量が増加するが、それ以上の濃度ではTHM生成量はほぼ平衡になる。活性炭濃度による差をみると、塩素処理法の違いに関係なく活性炭濃度の増加につれてTHM生成量は減少する。浄水場で注入している平常の塩素濃度で、THM生成量を50%低減するには、前塩素処理では50ppm、中間塩素処理では20~50ppmの粉末活性炭の注入が必要である。現在、異臭除去法に粉末活性炭を10~30ppm注入しているが²⁾、THMも同時に低減するには、現行よりも多くの活性炭が必要である。

図7から11は、活性炭濃度別に塩素処理方法の違いによるTHM生成量の差を比較した。図7は活性炭を注入しない場合で、現在行なっている前塩素処理を中間塩素処理に変更するだけで、どの程度の効果が期待できるかを予測した実験結果である。すなわち、塩素注入量をできるだけ少なくすれば、中間塩素処理の効果が生じるが、浄水場で行なっている塩素注入コントロールの範囲内では、塩素注入点の変更だけでTHM生成量を制御するのは困難と考える。図7で、原水ろ過水(0.45μmメンブランフィルターろ過水)と比較しているのは、凝集沈殿操作で除去されるTHM前駆物質を知るためである。原水ろ過水のTHM生成曲線は、中間塩素処理と類似しており、活性炭を注入しない場合には、水溶性のTHM前駆物質は凝集で

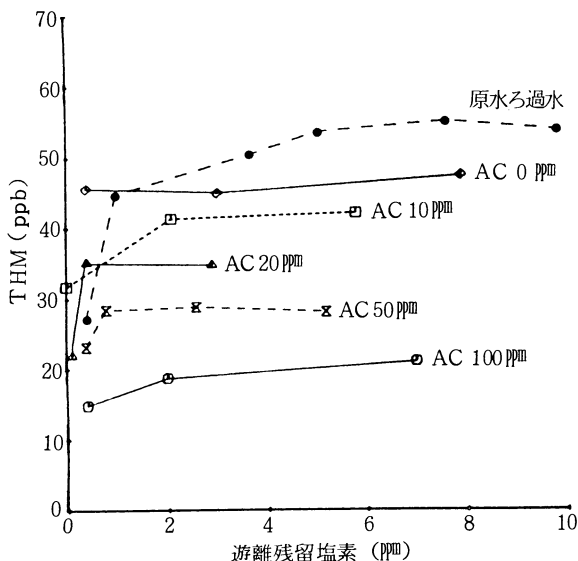


図5. 24時間後の遊離残留塩素濃度とトリハロメタン生成濃度との関係(前塩素法, PAC60ppm)

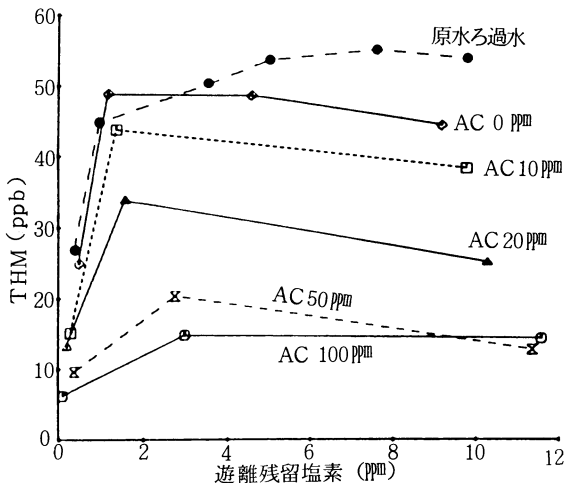


図6. 24時間後の遊離残留塩素濃度とトリハロメタン生成濃度との関係(中間塩素法, PAC60ppm)

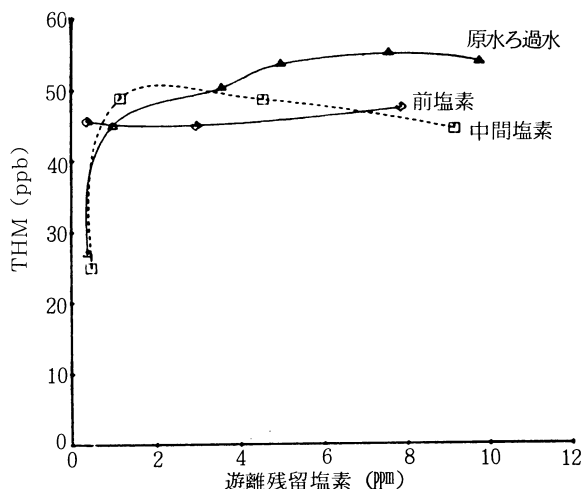


図7. 24時間後の遊離残留塩素濃度とトリハロメタン生成濃度との関係(前塩素法と中間塩素法との比較; PAC60ppm, 活性炭無添加)

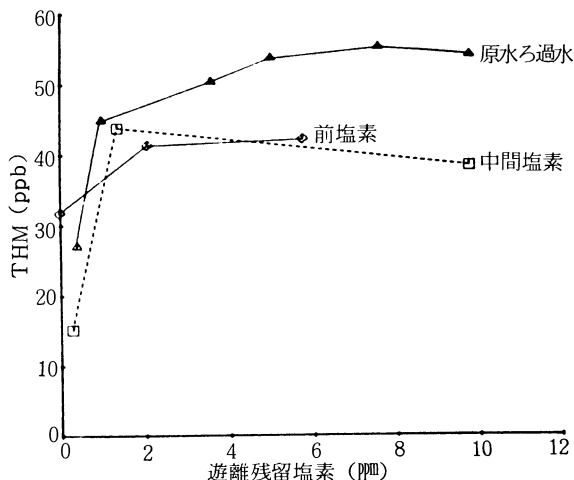


図8. 24時間後の遊離残留塩素濃度とトリハロメタン生成濃度との関係(前塩素法と中間塩素法との比較; PAC60ppm, 活性炭10ppm)

ほとんど除去されないことを示している。

しかし、以下、図8, 9, 10, 11に示すように、注入する活性炭濃度が増加するにつれて中間塩素の効果が顕著に出てくる。これは、前塩素法の場合、活性炭に吸着したTHM前駆物質が塩素と反応しうること、活性炭に吸着されない、懸濁性有機物が塩素と反応してTHMを生成することなどの理由による。

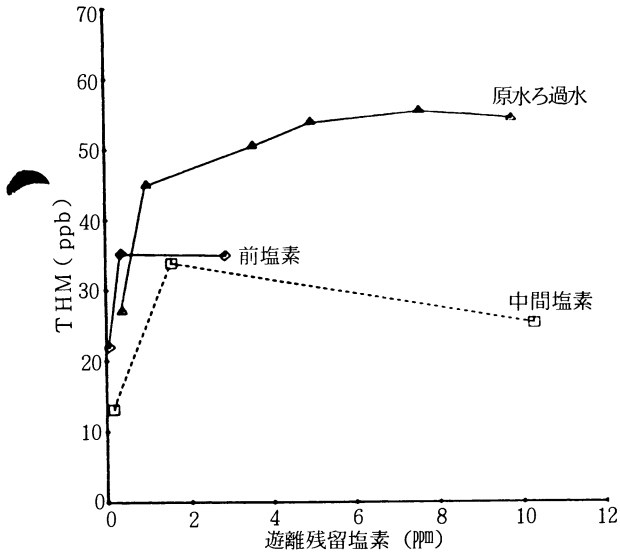


図9. 24時間後の遊離残留塩素濃度とトリハロメタン生成濃度との関係(前塩素法と中間塩素法との比較; PAC60ppm, 活性炭20ppm)

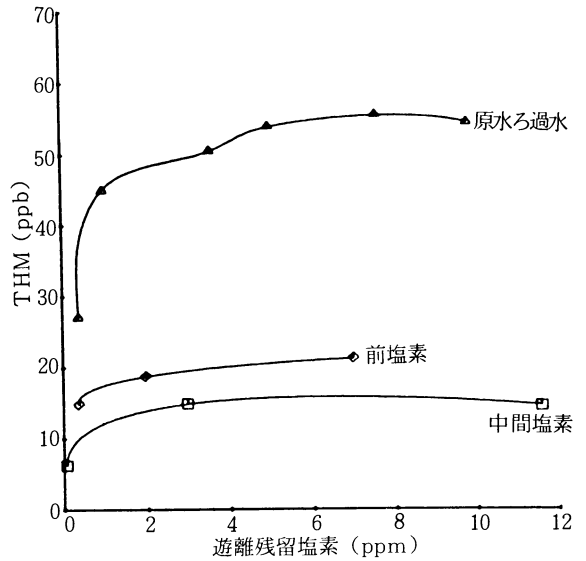


図11. 24時間後の遊離残留塩素濃度とトリハロメタン生成濃度との関係(前塩素法と中間塩素法との比較; PAC60ppm, 活性炭100ppm)

3. 中間塩素・粉末活性炭注入の併用時のPAC濃度の影響

図12に示すように、中間塩素処理におけるTHM生成濃度に対するPAC濃度の影響は、活性炭を注入すると顕著に現われる。例えば、活性炭20ppm添加では、PAC濃度20ppmで、THM濃度0.043ppmであるが、PAC濃度を60ppmに増加すると、THM濃度は0.034ppmになり約20%の低減化になった。

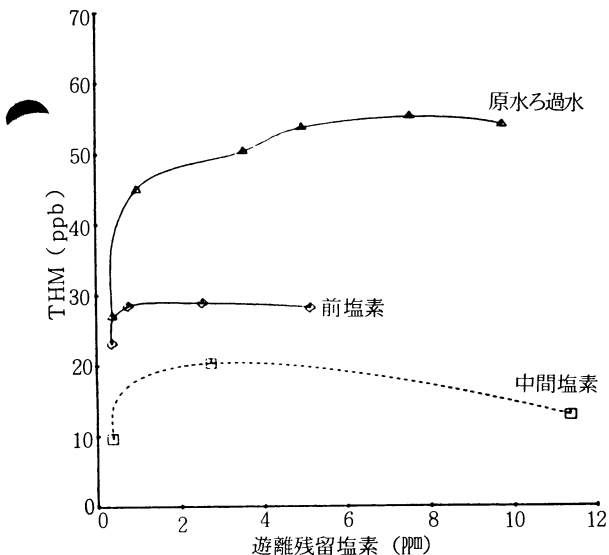


図10. 24時間後の遊離残留塩素濃度とトリハロメタン生成濃度との関係(前塩素法と中間塩素法との比較; PAC60ppm, 活性炭50ppm)

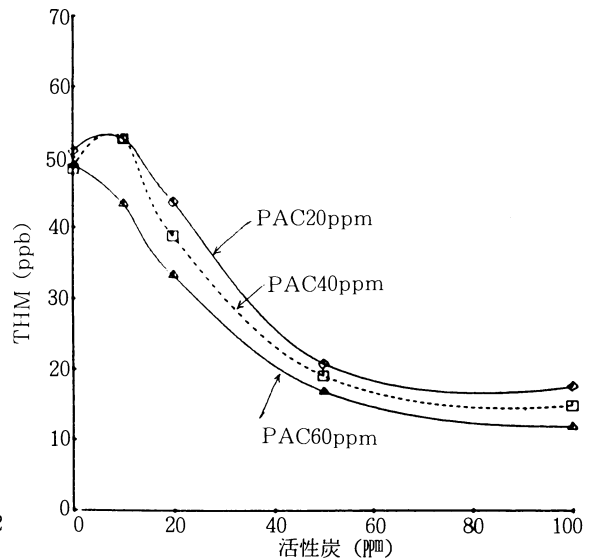


図12. 中間塩素法におけるPAC濃度の影響(24時間後の遊離残留塩素濃度はいずれも約2ppm)

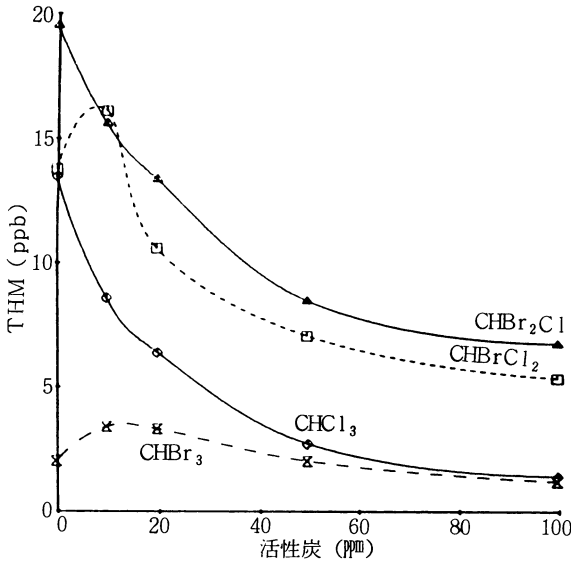
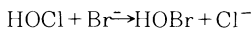


図13. 活性炭濃度とトリハロメタン構成成分濃度との変化(PAC60ppm, 24時間後の遊離残留塩素濃度は1~3ppm)

4. 粉末活性炭濃度とTHM構成成分の変化

図13は中間塩素処理の場合の粉末活性炭濃度と各THM構成成分濃度との変化を示したものであり、含臭素THMの割合が多いことがわかる。塩素処理によりクロロホルムだけでなく、含ブロム化合物も生ずるが、これは原水中に存在するブロマイオンが塩素によってブロムに酸化され、これによってブロム化合物が生成するとされている。^{3),4)}



ブロマイオンは表流水中に数10~数100ppbレベルで存在するが、海水中のブロマイオン量は65000ppbと多い⁵⁾。用いた原水の採水地点は河口に近く、海水由来のブロマイオン濃度が高いため、含臭素THM濃度が高いと思われる。

また、注入した活性炭濃度の増加に伴い、含臭素THMの総THMに対する構成比が増えている。このことはTHM前駆物質と次亜臭素酸または次亜塩素酸の反

応性の差によると考えられるが反応機構は不明である。

しかし、海水混入のある原水では、THM前駆物質のみならず臭素イオン濃度の低減を図らなければ、THM生成量を効果的に低減できないことを示している。

IV おわりに

現有施設を大幅に改善することなく、THMの低減化が可能と思われる操作として、中間塩素処理と粉末活性炭注入が考えられる。

粉末活性炭を用いない単独の中間塩素処理では、原水の有機物特性から有効なTHM低減化効果を期待できなかった。しかし、粉末活性炭を最初の段階で20~50ppm程添加し、更に中間塩素処理を行えば50%程度のTHM生成能を除くことができた。

粉末活性炭処理を実用化するにあたっては、適切な活性炭の種類の選択と、添加に伴って生ずる大量の含炭汚泥の処理・処分の問題が残る。従って今後の課題としては、粉末活性炭の実用面での検討と、粒状活性炭のカラム実験を考えている。

文献

- 1) U.S. Environmental Protection Agency: National organic reconnaissance survey, 1975, など
- 2) 厚生省監修: 水道施設設計指針・解説, 日本水道協会, 1977
- 3) Lange, A. L. and Kawczynski, E.: Controlling organics, The contra costa country water direct experience, JAWWA, 70, 653 - 654, 1978
- 4) 梶野勝司: 塩素処理におけるトリハロメタンの形成, 水道協会誌, 514号, 17 - 36, 1977
- 5) 東京天文台編: 理科年表, 丸善, 1969