

分担研究報告書 9

連続自動水質計器を用いた処理性能評価手法の開発

研究分担者 水野 忠雄

厚生労働科学研究費補助金 (健康安全・危機管理対策総合研究事業)
「水道における連続監視の最適化および浄水プロセスでの処理性能評価に関する研究」
分担研究報告書

研究課題：連続自動水質計器を用いた処理性能評価手法の開発

研究分担者 水野 忠雄 京都大学大学院工学研究科

研究要旨

選定したオゾン接触槽について、新たに最大3か所に溶存オゾン濃度モニターを設置し、溶存オゾン濃度の連続測定を行った。得られた溶存オゾン濃度の連続監視データ、および処理場において常時監視されている水質項目および水温などのデータについて整理を行い、現状のオゾン処理槽の運転状況を評価した。さらに、得られたデータを用いて、オゾン Ct 値を評価指標とするオゾン処理性能評価のための逆推定手法の構築を行った。

現状のオゾン処理槽は、調査期間においては、処理水流量は最大で2倍程度の変動がある一方、供給オゾン流量は狭い範囲で運転されていた。オゾン注入率の範囲は、0.63~3.22 mg/L であり、冬期に注入率は低く、夏期に注入率が高かった。75%の日時でオゾン注入率は 1.59 mg/L 以下であり、設計値とされる 3 mg/L に比べて低い注入率で運転されていることがわかった。

溶存オゾン濃度については、活性炭前は制御値通りに管理されていた。第三接触槽後は、0.22~0.64 mg/L であり、夏季には、管理溶存オゾン濃度を低下させているにも関わらず、比較的高濃度であった。第二接触槽後は、概ね第三接触槽後の濃度を追従していた。第一接触槽後は、最大でも 0.063 mg/L であり、66%の日時で 0.01 mg/L 未満であった。

構築したオゾン処理性能評価のための逆推定手法により、溶存オゾン濃度の良好な再現が可能であった。また、推定された物質移動容量係数およびオゾンの分解速度定数も、概ね報告値と同程度であり、理論的な立式に基づき、実測値を活用した制約条件下で合わせて推定する本手法の有効性が示されたと考えられた。オゾン処理性能としてのオゾン Ct 値を推定したところ、温度が高い時期ほど Ct 値は高く、温度が低い時期ほど Ct 値が低かった。実測値から得られる Ct 値と比べると若干高い値が得られたが、今後モデル設定の精度を上げることで改善は可能と考えられた。

A. 研究目的

安全な水道水を供給する観点から、水道システム、特に水道水源での危害を同定し、浄水プロセスで水質変動・異常を検知し、迅速に対応することが重要な課題の一つである。浄水プロセスについては、各水道事業体の運用開始時の実証試験およびその後蓄積される経験に基づいて、適切な運転管理指標およびその数値が設定され、かつ安定的に運転が行われているものの、必ずしも処理槽内の反応や流動に関する科学的な知見に基づくものばかりではなく、水道水源の水質変動や異常時への対応として十分とは言えない。そこで、連続自動計器を用いた水質監視により得られる定量的な数値と、処理槽内の反応および流動を含む処理性能との関連を明らかにし、その可視化などを通じて、平時の安定的な処理を達成するとともに、異常時にも対応しうる、処理プロセスの運転管理に資する処理性能評価手法の開発を目的とした。本年度は、以下の2つの評価および開発を行った。

1. オゾン処理槽の運転状況評価

オゾン処理槽内の溶存オゾン濃度分布の詳細を明らかにするために、昨年度よりオゾン接触槽

直後に最大3台の溶存オゾン濃度モニターを設置している。これに既設の1台を加えた溶存オゾン濃度の監視結果および浄水場において常時監視されている水質項目および水温などのデータについて、時系列変化として表すとともに、統計的に処理を行い、現状のオゾン処理槽の運転状況を評価した。統計的処理を行った際には、外れ値などの検出をはじめとした統計解析上のデータの抽出と、続く逆推定手法を適用することが可能なデータセットの抽出を兼ねて行った。

2. オゾン処理性能評価のための逆推定手法の構築

本研究では、オゾン処理性能を評価する指標としてオゾン Ct 値（溶存オゾン濃度と時間の積）と定義し、連続監視データを活用することで、時系列的にオゾン Ct 値を算出できることを目的とした。

B. 研究方法

1. オゾン処理槽の運転状況評価

(1) 連続データの取得

阪神水道企業団猪名川浄水場 II 系 3 系列の 1

つに、オゾン注入率制御のために設置されている既存の1か所に加え、新たにオゾン接触槽直後3か所に溶存オゾン濃度モニター(PL-603、荏原実業株式会社)を設置し、連続データの取得を行った。なお使用したオゾンモニターは既設のモニターと同じ測定原理である。対象としたオゾン接触槽/反応槽の概要とオゾンモニターの設置位置を図1に示す。上下迂流三段向流式と呼ばれるオゾン接触槽である。オゾンモニターは既設の配管より採取した水を通水した。配管の採水位置は、水の流れ方向には図1に示す通りで、奥行方向は、ほぼ壁際の地点である。オゾンモニターからの出力は、データロガー(GL-220、グラフテック株式会社)にて1分ごとに採取した。調査期間は、2016年1月18日~11月30日とした。

(2) オゾン処理槽の運転状況評価

1) 評価対象項目

評価対象項目は以下の通りである。

設定値・管理値

○処理水流量 (m³/hr)

○供給オゾン流量 (m³/hr)

●発生オゾンガス濃度 (g/Nm³、もしくは mg/L)

○オゾン注入率 (mg/L)

○溶存オゾン濃度 (mg/L)

●排出オゾンガス濃度 (g/Nm³、もしくは mg/L)

●オゾンガス溶解効率 (%)

●水温 (°C)

※○については、結果を示す。

2) データの評価 (抽出)

時系列データは、正時一時間間隔を対象とした。評価方法としては、以下の手順とした。

- ① それぞれの監視項目について、生データを用いて時系列変化を経時変化として整理する。
- ② 目視により、明らかに異常値であると考えられる日時を抽出する。
- ③ 明らかに異常値と思われるデータを含むすべてのデータを対象に、データの分布、ばらつきおよび外れ値の検出を目的として、第三四分位数に四分位範囲の1.5倍を加えた値を上限値、第一四分位数から四分位範囲の1.5倍を減じた値を下限値として、この範囲外にあるものを外れ値と認定した。
- ④ ③において、統計解析上、外れ値と認定された値でも、運用上あり得る値であると考えられるような場合には、別途その値前後での変化率などを参考として、最終的に異常値の判断を行った。
- ⑤ 異常値を排除した上で、再度統計解析を行い、その結果を提示するとともに、以降の逆推定手法へ適用可能なデータセットとして採用した。

2. オゾン処理性能評価のための逆推定手法の構築

(1) 設定事項

連続監視や代表的な条件下における流動特性の結果から、以下のような設定を行った。

- ・接触槽の流動は完全混合
- ・滞留槽の流動は押し出し流れ
- ・第一接触槽におけるオゾンの分解は非常に速い
- ・第一滞留槽以降におけるオゾン分解は遅い反応のみで、その速度定数は変わらない
- ・オゾンの分解は速い反応、遅い反応ともに、オゾンの一次反応として評価できる

(2) 性能評価指標と推定パラメータ

オゾン処理性能として評価する指標は、オゾンCt値とした。また、オゾンCt値算出のための推定パラメータを以下の通り定義した。

- ・オゾンガスの水中への総括物質移動容量係数 (K_La)
- ・第一接触槽におけるオゾンの速い分解を表す反応速度定数 (k_f)
- ・オゾンの遅い分解を表す反応速度定数 (k_s)

(3) 評価に用いる定数および変数

逆推定手法に必要な定数および変数は以下の通りである。

- ・処理水流量
- ・供給オゾン流量
- ・発生オゾン濃度
- ・処理槽容積
- ・排オゾン濃度
- ・溶存オゾン濃度

(4) 逆推定手法

図2に本逆推定手法の設定事項や推定パラメータを記載した逆推定手法の概念図を示す。本手法で用いた各槽の容積も示した。溶存オゾン濃度が常時監視されている活性炭槽手前までを記載した。接触槽には総括物質移動容量係数 K_La が、定義され、オゾンの分解については、第一接触槽のみ速いオゾンの分解を表す k_f が、すべての槽には、遅い分解を表す k_s が定義される。

図3に評価に用いる定数および変数を記載した逆推定手法の概念図を示す。処理水量 Q 、供給オゾンガス流量 Q_o 、および発生オゾン濃度 G_0 は、計算対象とする時刻の運転条件としての値を用いる。また、その運転条件下における処理の結果として、溶存オゾン濃度 $G_1 \sim G_4$ および排オゾンガス濃度 $G_1 \sim G_3$ が得られる。ただし、排オゾンガス濃度については、すべてが合わさった後の濃度が監視されていることから、本検討でも $G_1 \sim G_3$ の3つの平均値として扱うこととした。

以上の設定に基づき、それぞれの槽について物質収支式を立式し、定常状態として連立方程式を導いた。そして、推定パラメータである K_La 、 k_f 、および k_s を、溶存オゾン濃度および排オゾンガス濃度の平均値の実測データと推定値との間の最

小二乗解として算出した。また、この時得られる溶存オゾン濃度の推定結果を用いて、オゾン Ct 値を算出した。なお最小二乗法の適用にあたっては、本研究では、第三接触槽後および活性炭前の溶存オゾン濃度に対して、第一および第二接触槽後の溶存オゾン濃度に比べて2倍の重みづけを行った。

C. 研究結果およびD. 考察

1. オゾン処理槽の運転状況評価

(1) 処理水流量および供給オゾン流量

処理水流量および供給オゾン流量の経時変化を図4に示す。処理水流量については、運用上の変更があった期間を除くと、その範囲は、3030~5035 m³/hr、平均値は3975 m³/hr、標準偏差は379 m³/hrであり、中央値である3960 m³/hrを中心としたほぼ左右対称の分布を示していた。また、運用上の変更があった期間の最大処理水流量は、6025 m³/hrであった。

供給オゾン流量については、その範囲は、557~657.5 m³/hr、平均値は603 m³/hr、標準偏差は19 m³/hrであり、中央値である602 m³/hrを中心としたほぼ左右対称の分布を示していた。空気原料のオゾン発生器では、発生器側の制約からガス流量は一定とされるため、非常に狭い幅の間で運転されていた。

(2) オゾン注入率

オゾン注入率の経時変化を図5に示す。合わせて、活性炭前の管理溶存オゾン濃度の値の経時変化も示す。冬期に注入率は低く、夏期に注入率が高いことがわかる。これは、オゾン注入がオゾン処理後の溶存オゾン濃度で管理されているため、オゾンの分解が速いと注入率が高くなること、また温度が高くなるとガスの吸収効率が低下することによると考えられ、監視データとしてもそのような結果を得ている。ただし、オゾンの分解が速くなる理由は、水温のみによるのか、水質（濃度のみならず、有機物においてはその質など）が異なることによるのかはわからない。オゾン注入率の範囲は0.63~3.32 mg/L、中央値は1.29 mg/L、平均値は1.35 mg/Lであった。また、75%の日時でオゾン注入率は1.59 mg/L以下であった。水源水質の改善、臭素酸問題を反映してか、設計とされる3 mg/Lに比べて低い注入率で運転されていることがわかった。

(3) 溶存オゾン濃度

溶存オゾン濃度の経時変化を図6に示す。

1) 活性炭前

一定の期間、制御値が0.20 および0.30 mg/Lに設定されているが、通常は0.25 mg/Lに設定されており、実測値からもほぼそのように管理されていたことがわかる。

2) 第三接触槽後

全期間を通じて、その範囲は、0.22~0.64 mg/Lであった。夏季に管理溶存オゾン濃度を低下させている期間について、その範囲は、0.35~0.56 mg/Lであり、管理値を低減しているにも関わらず、比較的高濃度であった。夏期は、溶存オゾン濃度の分解が非常に速いことが推察された。

3) 第二接触槽後

全期間を通じて、その範囲は、0.08~0.32 mg/Lであった。第三接触槽後の濃度に追随している様子がわかる。

4) 第一接触槽後

全期間を通じて、最大値としては、0.063 mg/Lが検出されているものの、多くの日時でその濃度は低く、66%の日時で監視濃度0.01 mg/L未満であった。

2. オゾン処理性能評価のための逆推定手法の構築

(1) 実測値と推定値の比較

実測値と推定値の比較として、溶存オゾン濃度について図7に示す。解析はすべてのデータについて行い、図には実測値が存在する比較可能なデータについて示している。比較的良好な再現が可能であったと考えられる。

(2) 推定パラメータ

推定パラメータの経時変化を図8に示す。ここでは、得られたデータの精査は行っていない。 $k_L a$ については、吹込み率との関係から報告されている範囲¹⁾であり、 k_s についても報告値²⁾と同程度であった。それぞれ実験による直接的な評価ではないものの、理論的な立式に基づき、実測値を活用した制約条件下で合わせて推定する本手法は、妥当な評価を与えており、有効性が示されたと考えられる。

(3) 推定オゾン Ct 値

推定オゾン Ct 値の経時変化を図9に示す。温度が高い時期ほど Ct 値は高く、温度が低い時期ほど Ct 値が低いことがわかる。これは、高水温期にオゾンの分解が速い一方、管理・制御はほぼ同じ値で活性炭前の溶存オゾン濃度を用いているため、第三接触槽もしくは第三滞留槽での溶存オゾン濃度を高く保つためであると考えられる。

ここでは、推定パラメータと同様、データの精査は行っていないが、概ね3~10 mg/L・min.程度の範囲であった。ただし、すべての溶存オゾン濃度のデータがそろっているデータセットを用いて計算される Ct 値と比較すると、その近似曲線は、 $y=1.00x+0.88$ mg/L・min.と切片が若干高かったため、その適用・解釈には注意を要する。この点については、モデル設定の精度を上げることで

改善は可能と考えられる。

図中には、活性炭前溶存オゾン濃度とそのデータが得られた時の滞留時間とを用いて、積として計算したオゾン Ct 値を合わせて示した。オゾン処理槽内の溶存オゾン濃度分布がわからない場合には、適用しうる指標ではあるが、本研究で行ったように濃度分布を考慮した解析結果と比べて、低水温期は過大評価を、高水温期は過小評価している可能性がある。

E. 結論

現状のオゾン処理槽の運転状況評価として以下の結論が得られた。

処理水流量は、最大で2倍程度の変動がある一方、供給オゾン流量は狭い範囲で運転されていた。オゾン注入率の範囲は、0.63～3.22 mg/L であり、冬期に注入率は低く、夏期に注入率が高かった。75%の日時でオゾン注入率は 1.59 mg/L 以下であり、設計値とされる 3 mg/L に比べて低い注入率で運転されていることがわかった。

溶存オゾン濃度については、活性炭前は制御値通りに管理されていた。第三接触槽後は、0.22～0.64 mg/L であり、夏季には、管理溶存オゾン濃度を低下させているにも関わらず、比較的高濃度であった。第二接触槽後は、概ね第三接触槽後の濃度を追従していた。第一接触槽後は、最大でも 0.063 mg/L であり、66%の日時で 0.01 mg/L 未満であった。

構築したオゾン処理性能評価のための逆推定手法により、溶存オゾン濃度の実測値と推定値を比較したところ、良好な再現が可能であった。本手法によって推定された物質移動容量係数およびオゾンの分解速度定数は、概ね報告値と同程度であった。それぞれの直接的な評価ではないものの、理論的な立式に基づき、実測値を活用した制約条件下で合わせて推定する本手法は、妥当な評価を与えており、有効性が示されたと考えられた。オゾン処理性能としてのオゾン Ct 値を推定した

ところ、温度が高い時期ほど Ct 値は高く、温度が低い時期ほど Ct 値が低かった。実測値から得られる Ct 値と比べると若干高い値が得られたが、今後モデル設定の精度を上げることで改善は可能と考えられた。

F. 健康危険情報

該当なし。

G. 研究発表

1. 論文発表

該当なし。

2. 学会発表

該当なし。

H. 知的財産権の出願・登録状況（予定も含む。）

1. 特許取得

該当なし。

2. 実用新案登録

該当なし。

3. その他

該当なし。

I. 参考文献

- 1) 特定非営利活動法人日本オゾン協会：オゾンハンドブック，サンユー書房，2004
- 2) Kaiser, H.-P., Köster, O., Gresch, M., Périsset, P.M.J., Jäggi, P., Salhi, E., and von Gunten, U.,: Process control for ozonation systems: A novel real-time approach, *Ozone Science & Engineering*, 35, 168-185, 2013

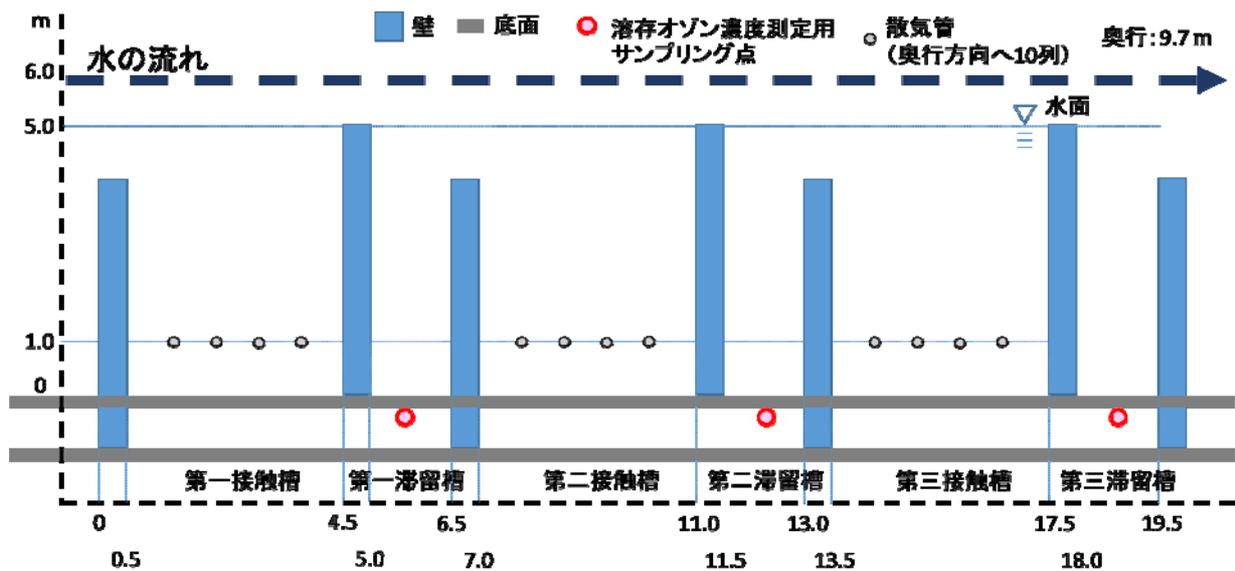


図1 オゾン接触槽の概要と溶存オゾン濃度モニターの設置位置

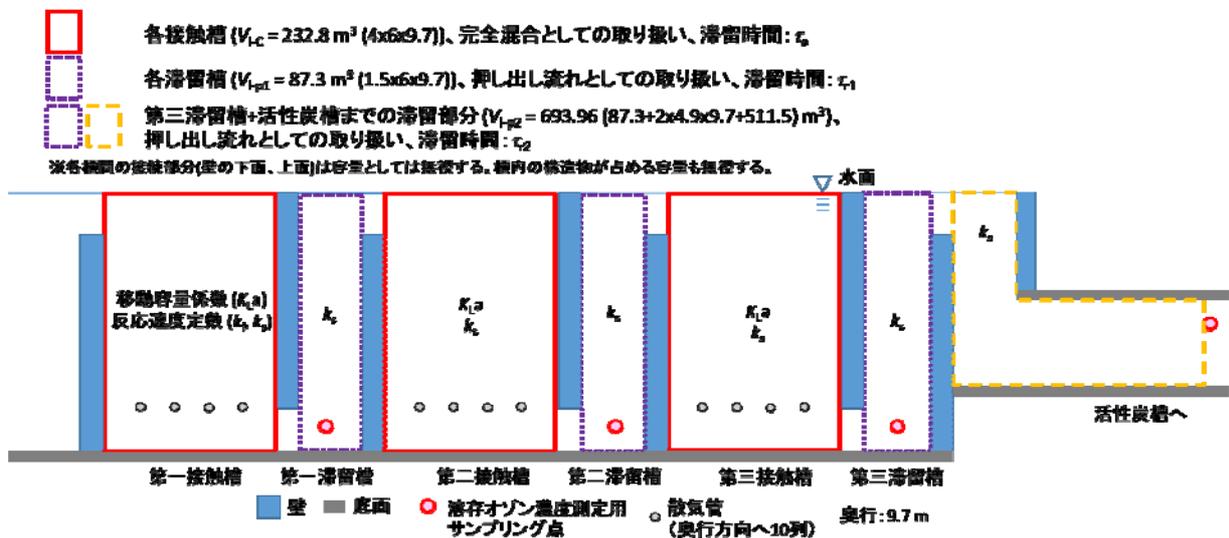


図2 逆推定手法の概念図①（設定事項および推定パラメータ）

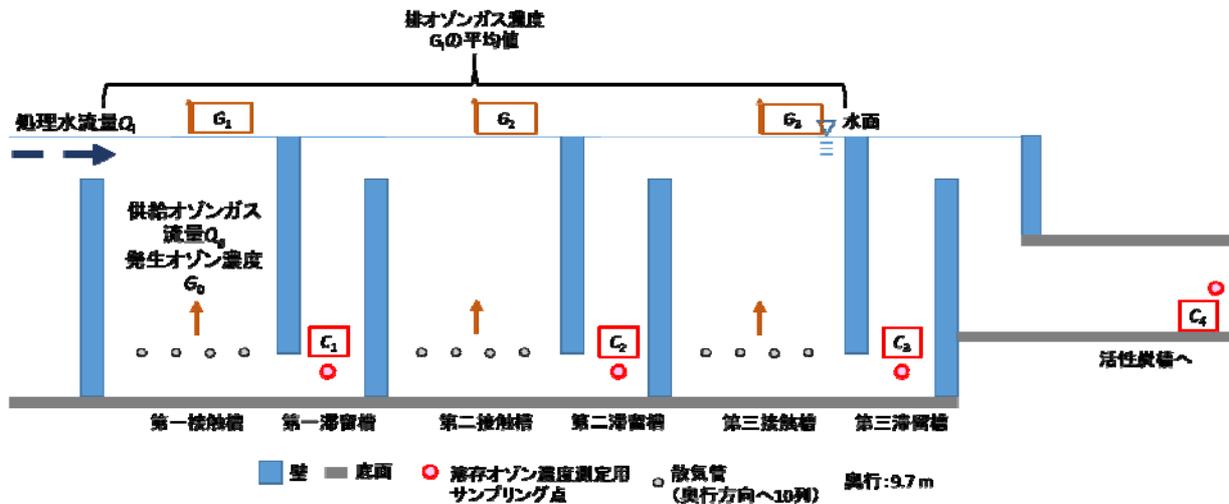


図3 逆推定手法の概念図②（評価に用いる定数および変数）

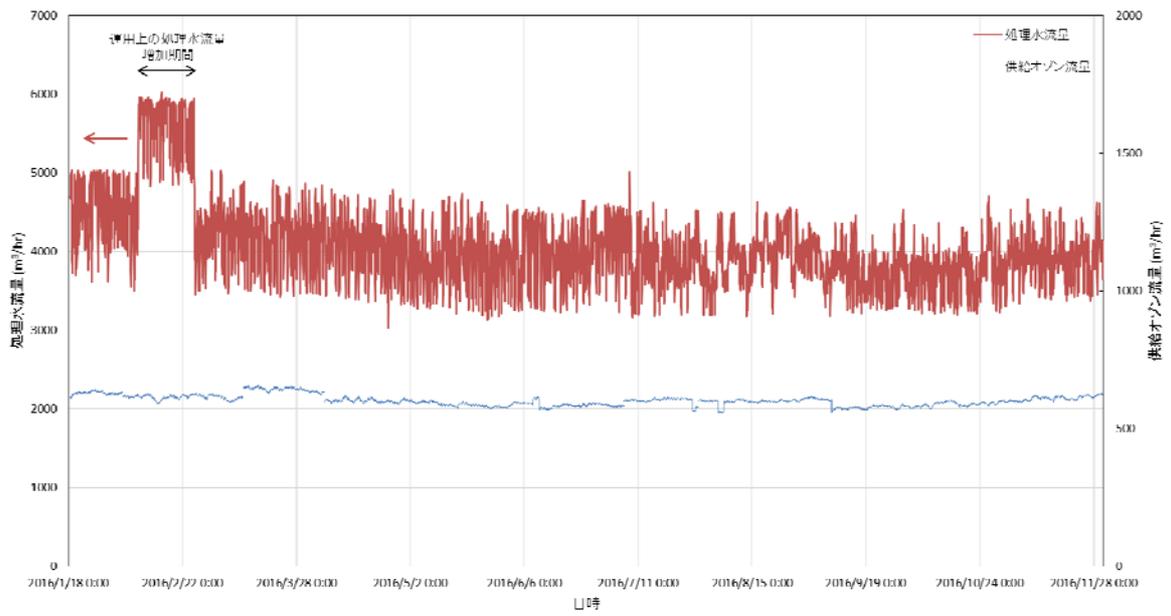


図4 処理水流量および供給オゾン流量の経時変化

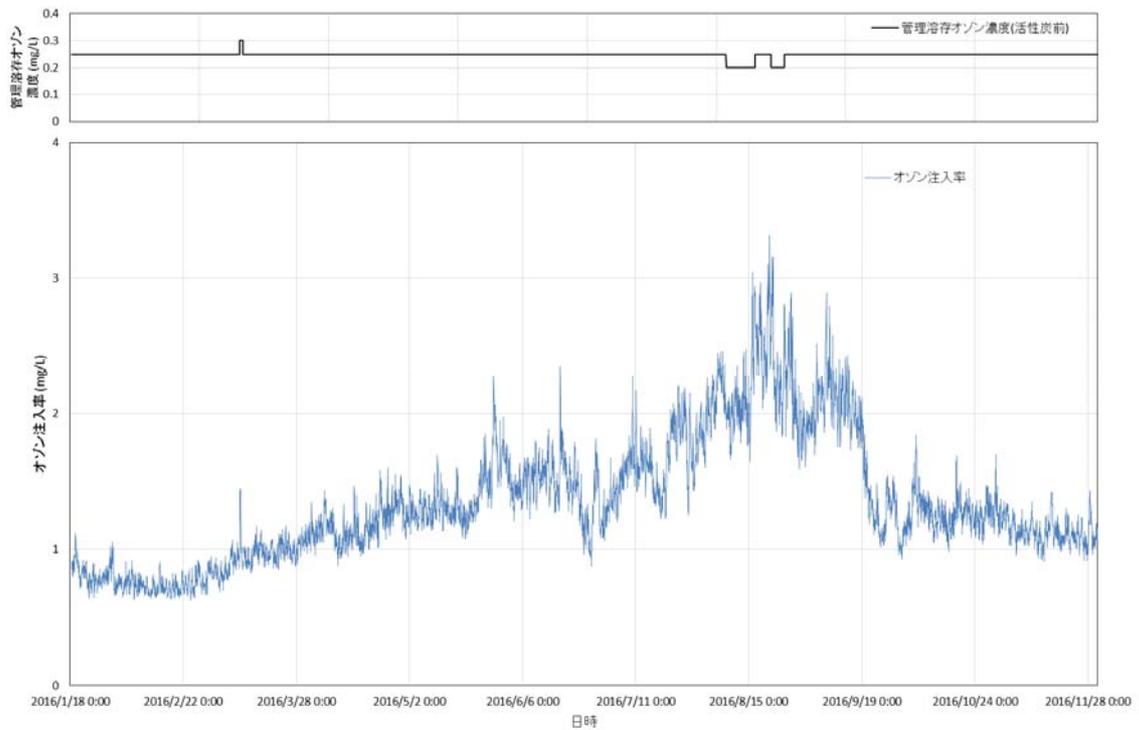


図5 オゾン注入率の経時変化

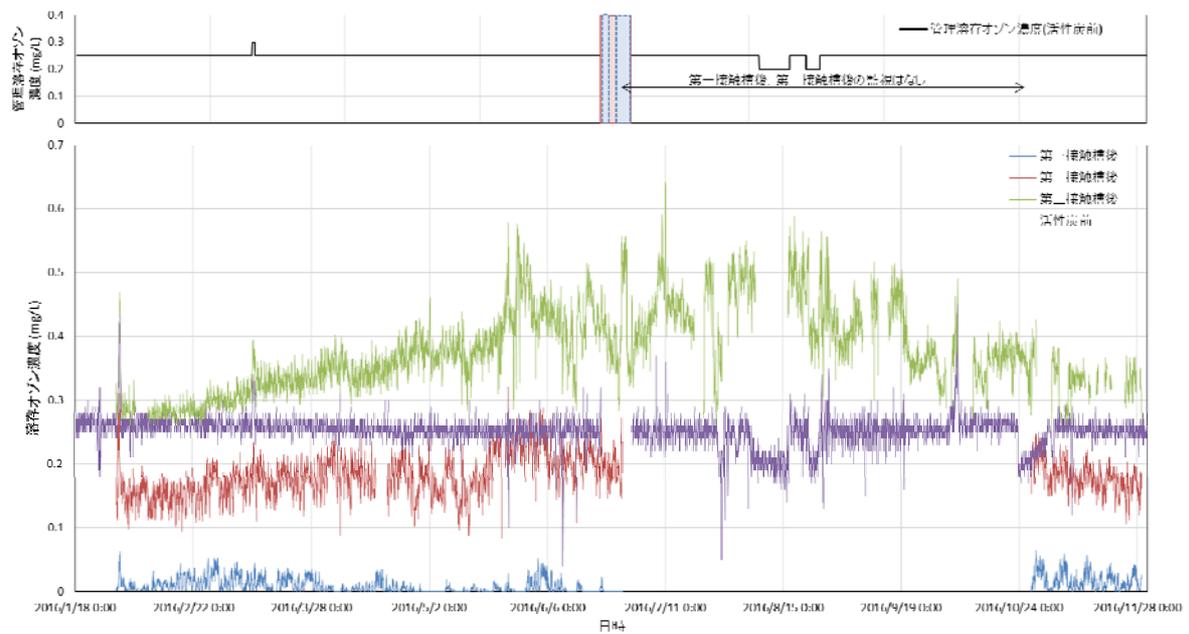


図6 溶存オゾン濃度の経時変化
(下から、第一接触槽後、第二接触槽後、活性炭前(一定値)、第三接触槽後)

	近似曲線	R ²
第一接触槽後	$y=0.792x+0.004$	0.978
第二接触槽後	$y=0.652x+0.125$	0.350
第三接触槽後	$y=0.993x+0.061$	0.773
活性炭前	$y=0.882x+0.011$	0.630

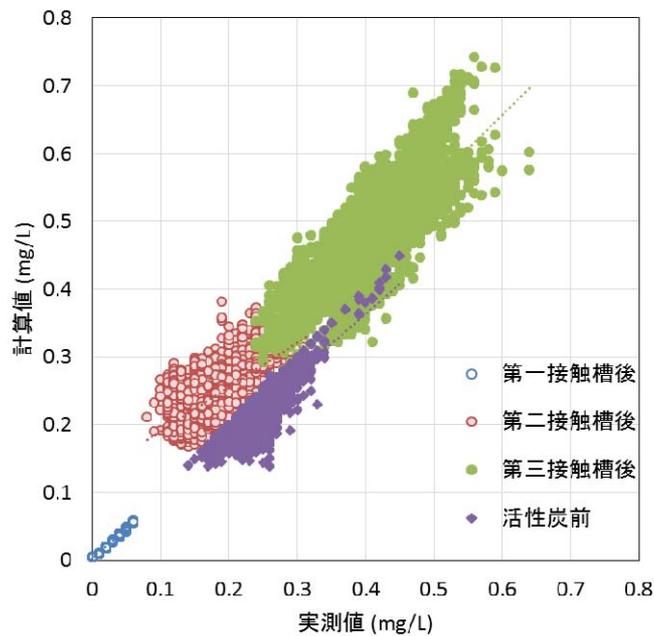


図7 溶存オゾン濃度の比較

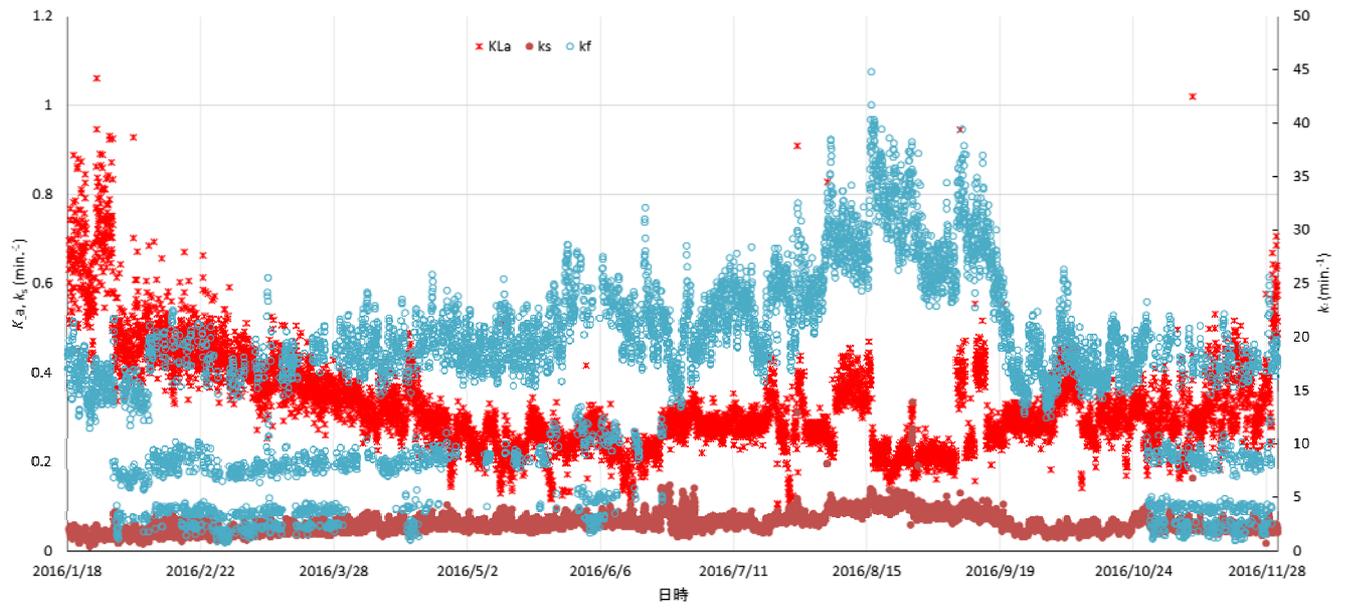


図8 推定パラメータの経時変化

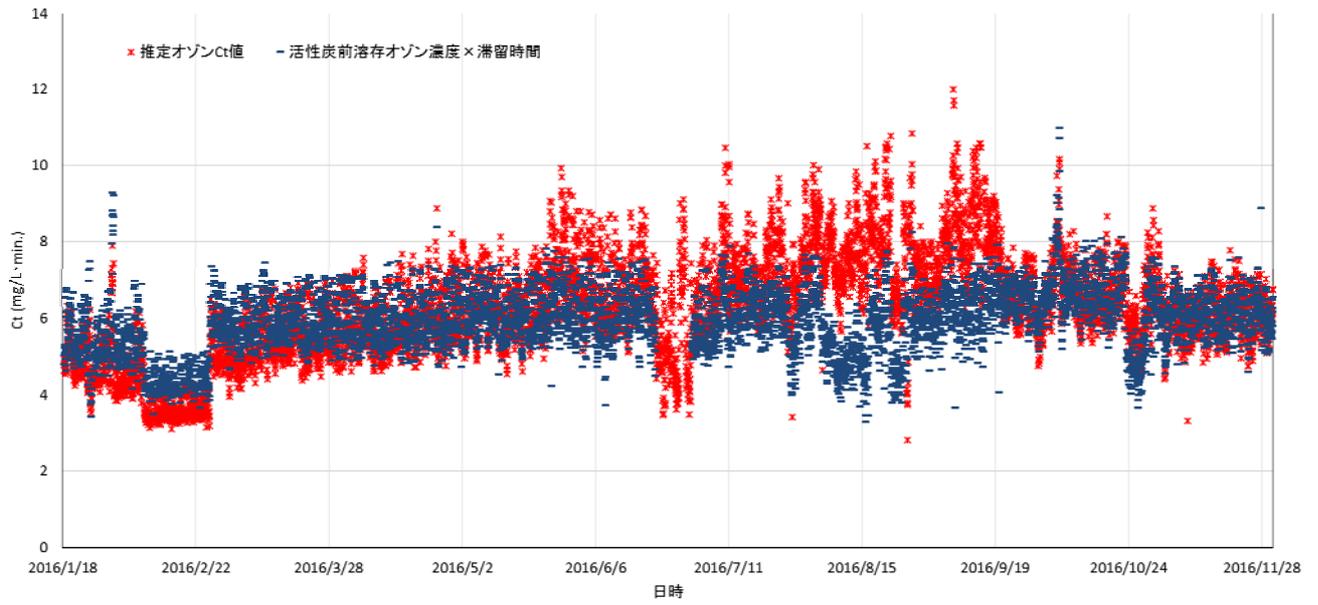


図9 推定オゾン Ct 値