

淀川流域下水オゾン処理場における定期調査とリアルタイム水質を用いた省エネルギーな制御法の開発

○川口康平¹⁾ 山部海²⁾

- 1) 京都大学大学院地球環境学堂
- 2) 京都大学工学部

研究背景

1

大腸菌はオゾンにより容易に不活化されるが、処理場の水質試験年報の大腸菌群の除去率はそこまで高くない。

○本研究の第1回目採水の実験結果（オゾン処理槽流入水を使用）

反応スケール	オゾン注入率 (mg/L)	大腸菌除去率
実規模	3	90%
実験室規模	1	88%

➡実規模では実験室規模の3倍のオゾン注入率が必要。
（おそらく不均一反応のため）

実規模のオゾン処理性能を簡単に評価できる方法が必要！

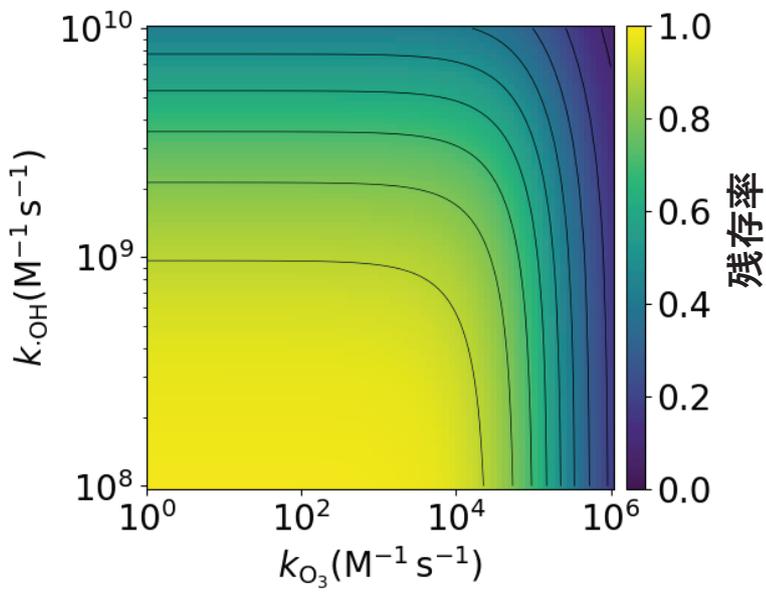
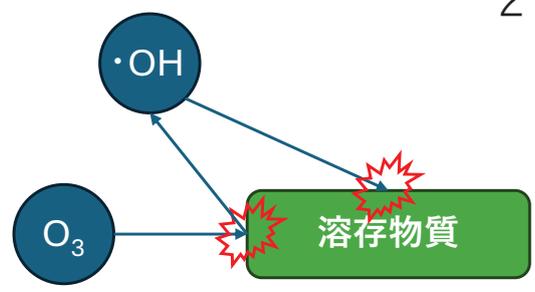
- ☑ 効率的な運転条件の探索（PDCAサイクルが回る）
- ☑ 処理水質の保証

研究目的

オゾン処理性能評価手法の開発 = ある時点の除去対象の残存率の網羅的推定

オゾン処理における除去対象の残存率R:
 $\exp[-k_{O_3} \int [O_3] dt - k_{\cdot OH} \int [\cdot OH] dt]$

k_{O_3} との反応速度定数 $k_{\cdot OH}$ との反応速度定数



←ゴールのイメージ
 ($k_{O_3}, k_{\cdot OH},$ 残存率)の実測値が多数あれば作れそう

どうやって物質を測定する？

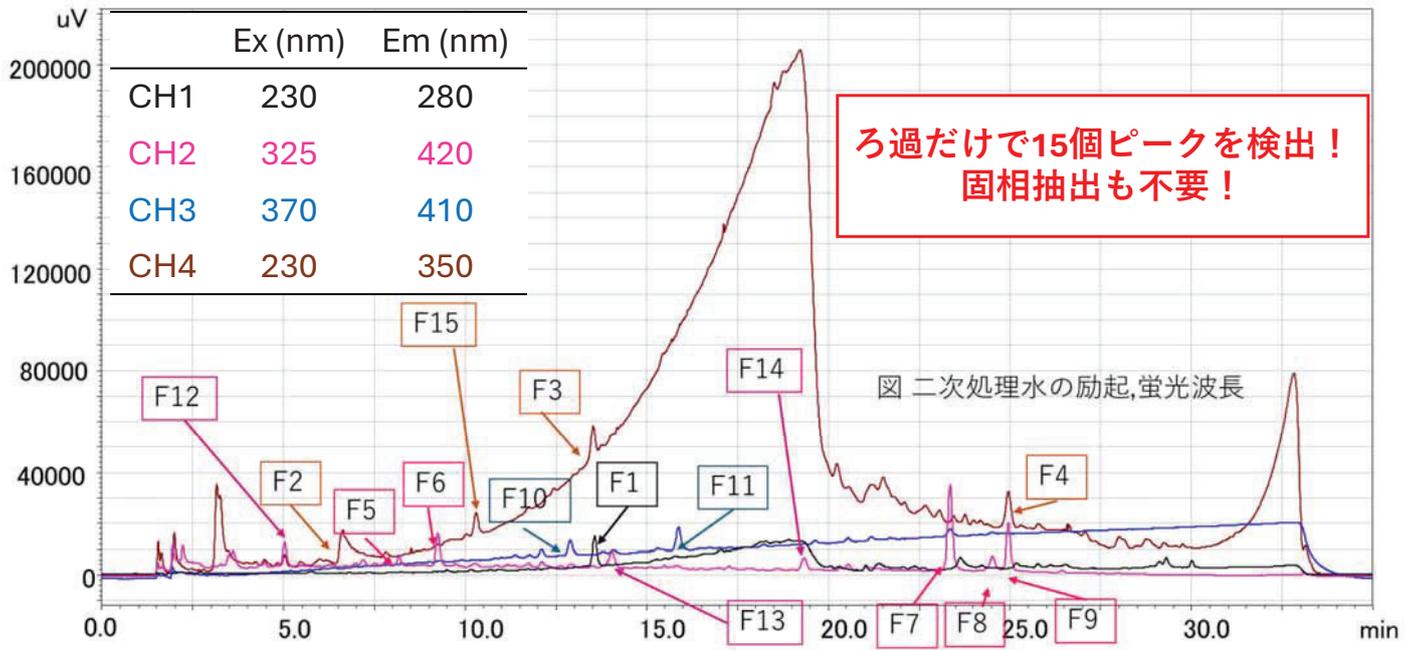
研究方法&結果

どうやって物質を測定する？

測定方法	感度	導入・維持コスト
HPLC-UV(紫外線)検出	×	○
HPLC-MS(質量)検出、GC-MS(質量)検出	○	×
HPLC-RF(蛍光)検出	○	○

←Good!

図. オゾン処理槽流入水のHPLC-RFクロマトグラム

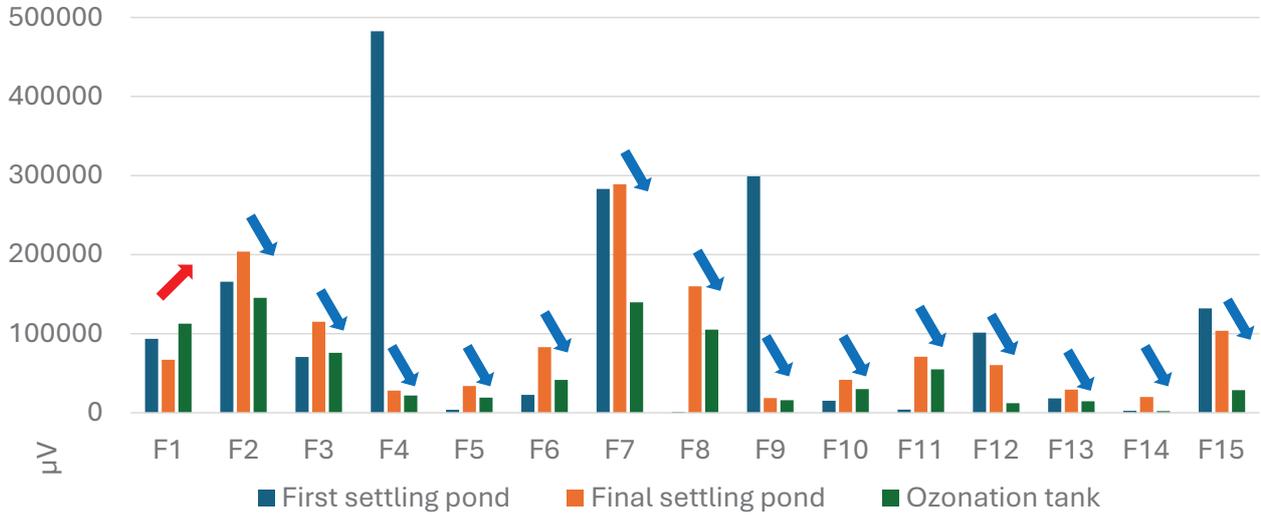


研究結果: 蛍光物質の適用性評価



11月13日15時 採水地点別のピーク面積比較

3か所で採水、
蛍光物質の濃度を測定

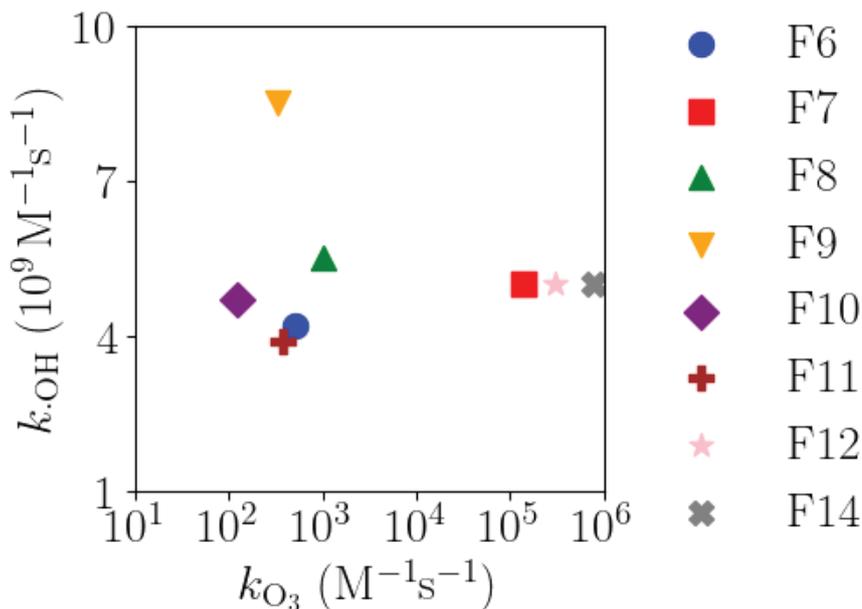


F1のみオゾン処理後に増加 (ややこしい反応) → 本研究では除外
このように15物質から使えないものを排除していく (詳細は割愛)

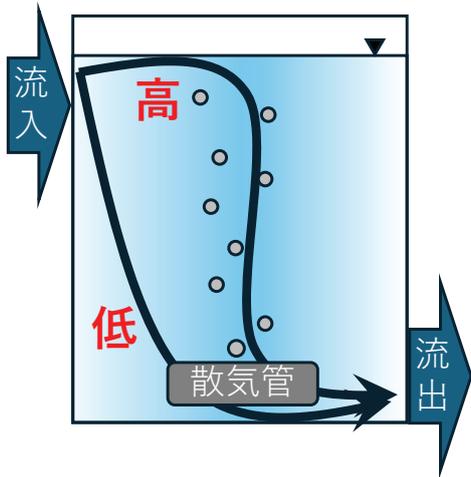
結果: F6~F12、F14の8物質が使える物質として残った。

研究結果: 蛍光物質8種の反応速度測定

(方法: 回分実験により測定。詳細は割愛。)



蛍光物質には幅広い k_{O_3} と k_{OH} が含まれた。
= 幅広い物質が推定可能を意味。



実オゾン処理槽での $\int [O_3]dt, \int [\cdot OH]dt$ には分布があり、それぞれ下記の分布をするとしてモデル化する。
 {}内はパラメーター数。

指数分布	{1}	半コーシー分布	{1}
半正規分布	{1}	ガンマ分布	{2}

例) 両方とも指数分布する場合、R: 残存率
 $f(x; \lambda) = \lambda \exp[-\lambda x]$ (指数分布)

$$E[R] = E[\exp[-k_{O_3} \int [O_3]dt - k_{\cdot OH} \int [\cdot OH]dt]]$$

$$= \int_0^\infty \exp[-k_{O_3} x \lambda_{O_3} \exp[-\lambda_{O_3} x]] dx \int_0^\infty \exp[-k_{\cdot OH} x \lambda_{\cdot OH} \exp[-\lambda_{\cdot OH} x]] dx$$

$$= \frac{\lambda_{O_3}}{\lambda_{O_3} + k_{O_3}} \frac{\lambda_{\cdot OH}}{\lambda_{\cdot OH} + k_{\cdot OH}}$$

→実処理場での残存率は分布パラメータと $k_{O_3}, k_{\cdot OH}$ でモデル化した。

$\int [O_3]dt, \int [\cdot OH]dt$ に各4分布の計16個の組み合わせで蛍光物質8種の残存率を再現するような最適なモデルを選択

選択方法: 修正赤池情報量基準

$$AICc = n \ln \left(\frac{SSE}{n} \right) + 2p + \frac{2p(p+1)}{n-p-1}$$

n: サンプルサイズ p: モデルのパラメーター数

SSE: 残差二乗和

※小さいほど良いモデル

2024-11-13T09の結果 (他も同様)

$\int [O_3]dt$	$\int [\cdot OH]dt$	AICc
Gamma	Gamma	-17
Gamma	Exponential	-26
Gamma	Half-Cauchy	-27
Gamma	Half-Normal	-26
Exponential	Gamma	-27
Exponential	Exponential	-32
Exponential	Half-Cauchy	-32
Exponential	Half-Normal	-32
Half-Cauchy	Gamma	-27
Half-Cauchy	Exponential	-32
Half-Cauchy	Half-Cauchy	-32
Half-Cauchy	Half-Normal	-32
Half-Normal	Gamma	-27
Half-Normal	Exponential	-32
Half-Normal	Half-Cauchy	-32
Half-Normal	Half-Normal	-32

ガンマ分布が混ざると悪くなる。

→1パラメータの分布が良い。

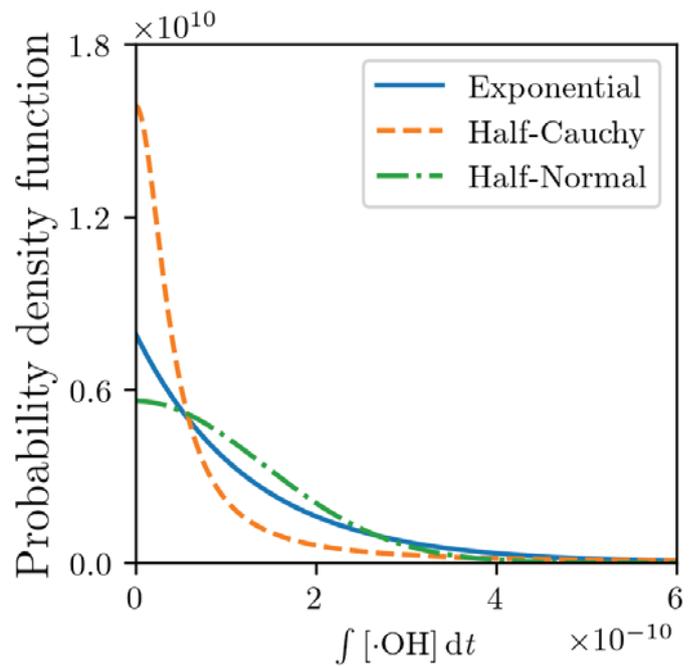
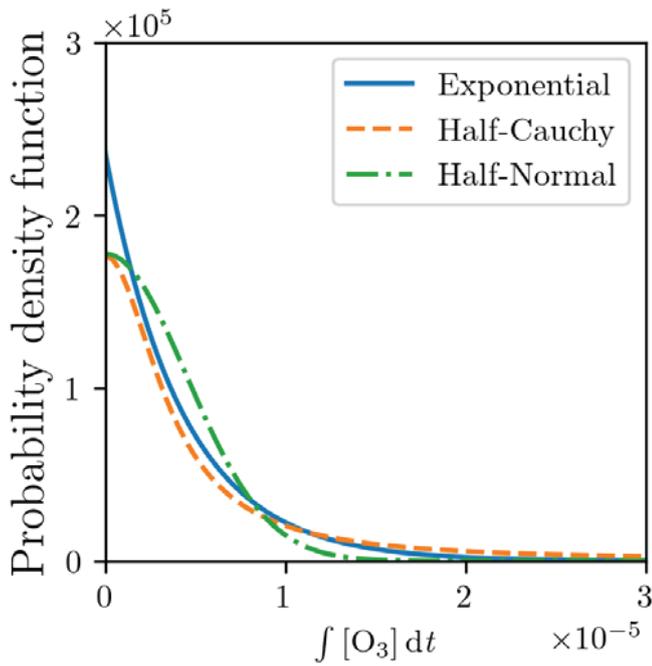
1パラメータの分布同士の組み合わせで明確な違いはない。

→本研究ではわずかに良かった下記に決定。

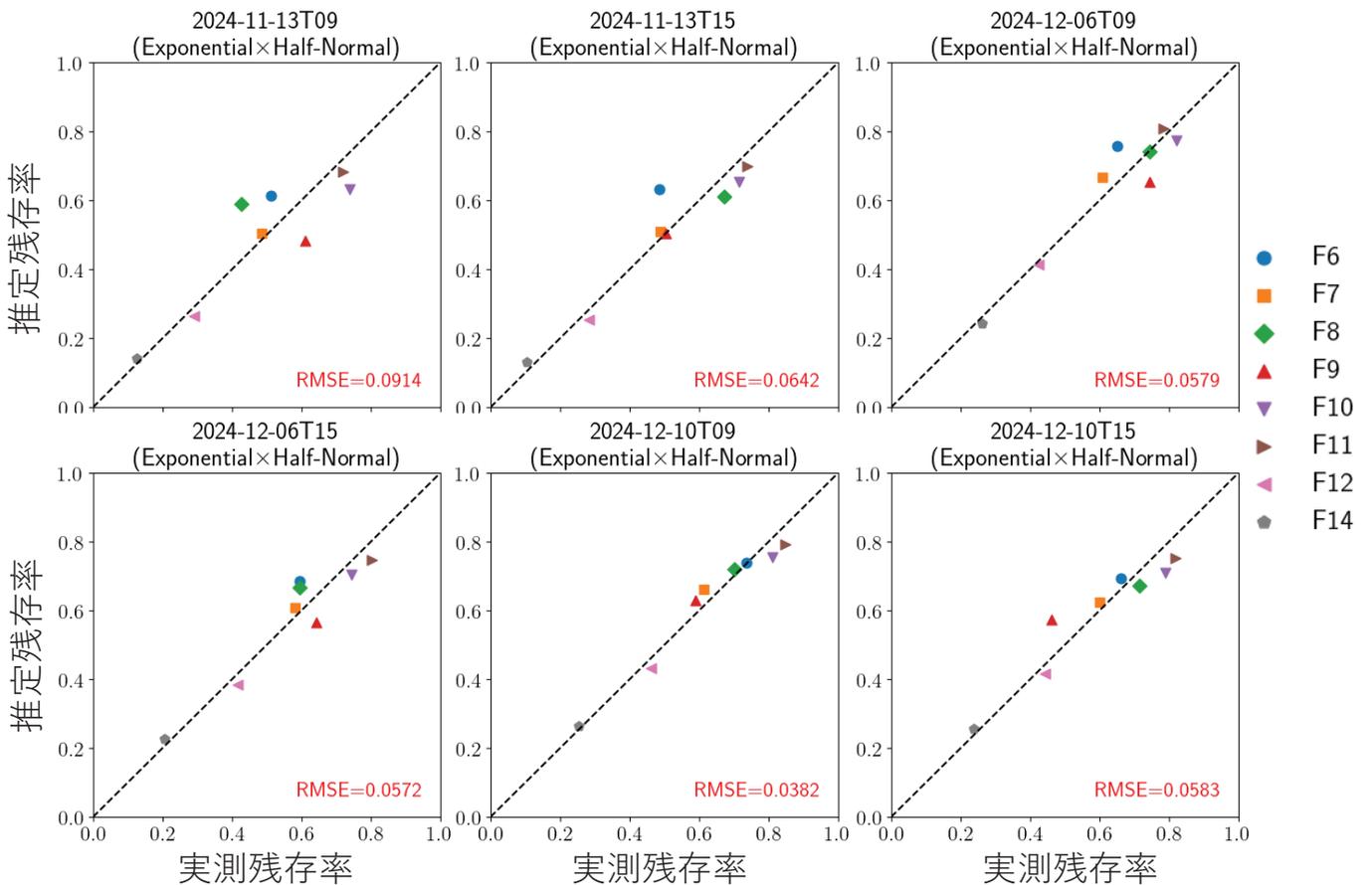
$\int [O_3]dt$: 指数分布

$\int [\cdot OH]dt$: 半正規分布

2024-11-13T09の推定された1パラメータの分布の確率密度関数



※RMSE = 残差の絶対値



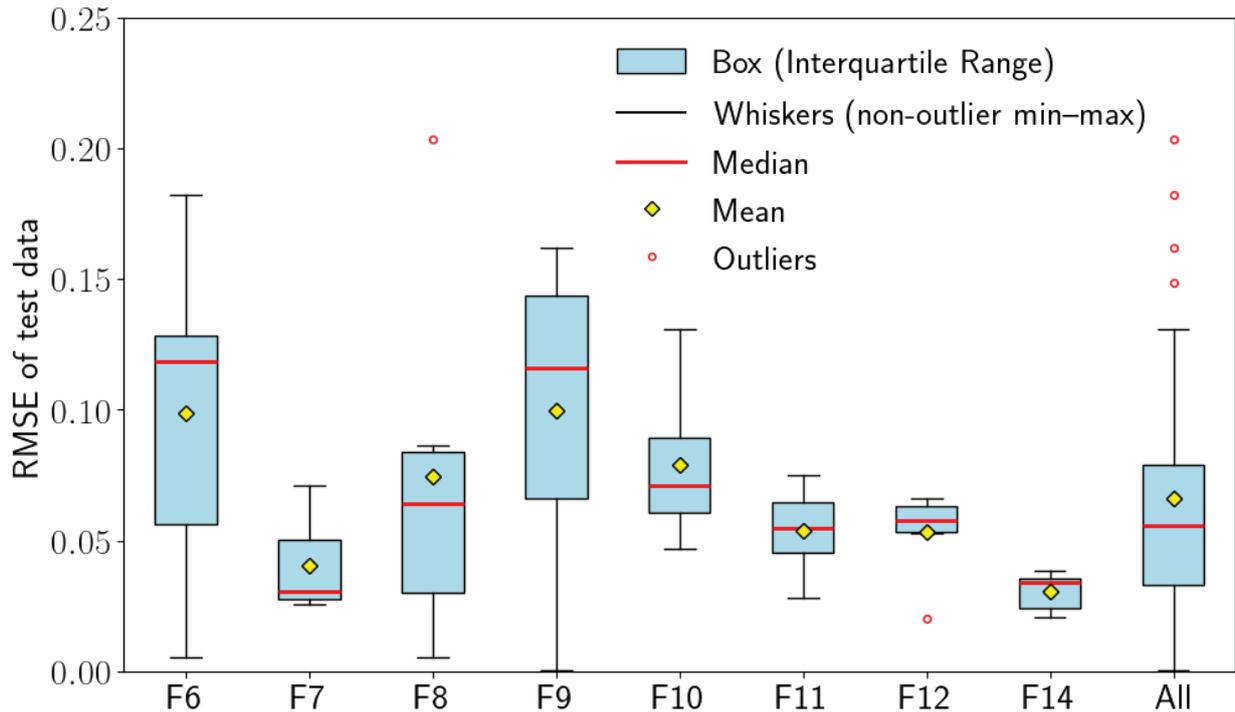
各時点で2つのパラメータを考えるだけで、残存率を高精度に予測できた！

研究結果: 処理性能モデル構築

※RMSE = 残差の絶対値

10

汎化性能を示すために交差検証（1つの蛍光物質を除外してパラメータ推定をし、そのパラメータを用いて除外した蛍光物質の残存率を予測）を行った。



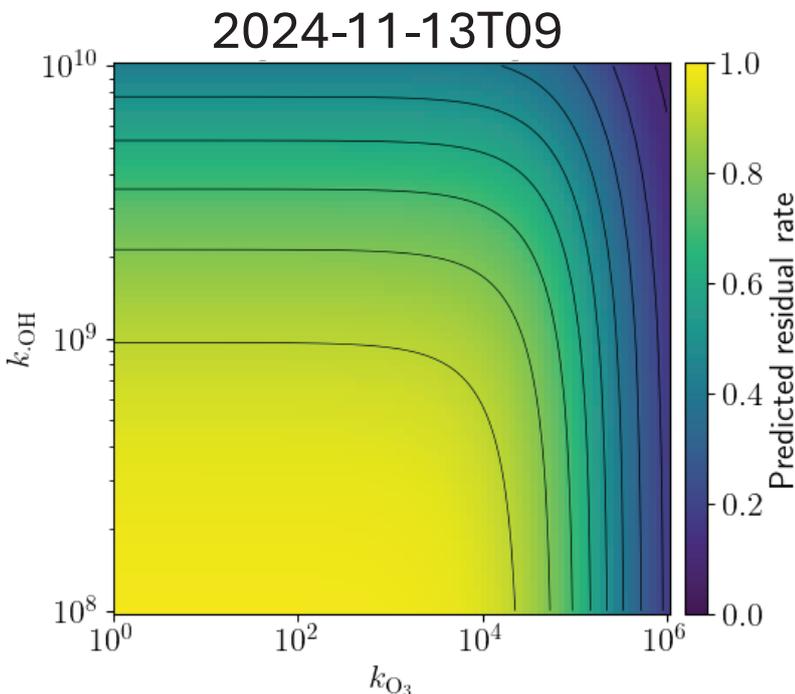
全データのRMSEは平均値7%、中央値6%と低く高精度に残存率が予測可能

研究結果: 処理性能モデル構築

11

推定した分布パラメータを用いて、 $[k_{O_3}, k_{\cdot OH}]$ の組合わせの時の残存率を計算していくと下図が得られる。

本研究で採用した、
 $\int [O_3] dt$: 指数分布,
 $\int [\cdot OH] dt$: 半正規分布の場合



$$E[R] = \frac{\lambda_{O_3}}{\lambda_{O_3} + k_{O_3}} \operatorname{erfcx}\left(\frac{k_{\cdot OH} \sigma}{\sqrt{2}}\right)$$

erfcx : 相補誤差関数

λ : 指数分布パラメータ

σ : 半正規分布パラメータ

例)

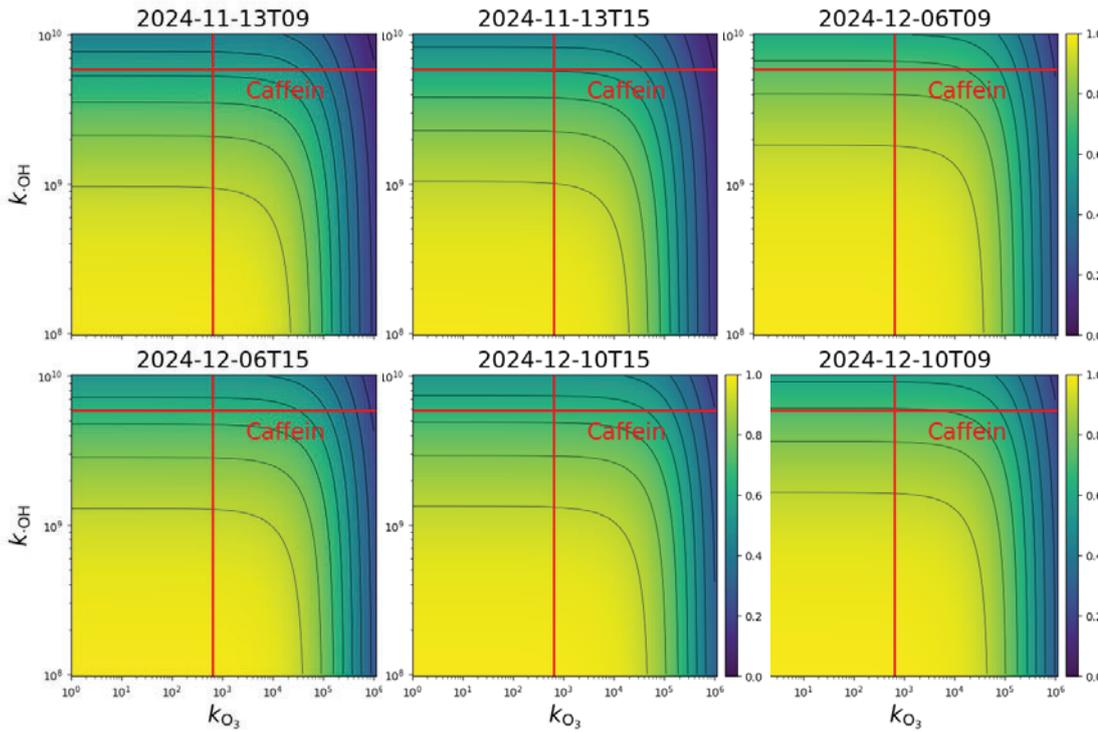
$[1.0, 10^8] \rightarrow E[R] = 0.999,$

$[1.1, 10^8] \rightarrow E[R] = 0.998,$

$[1.2, 10^8] \rightarrow E[R] = 0.997,$

...

研究結果: 処理性能モデル構築



カフェイン
残存率の推定例
 $k_{O_3} = 650 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$,
 $k_{\cdot OH} = 5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

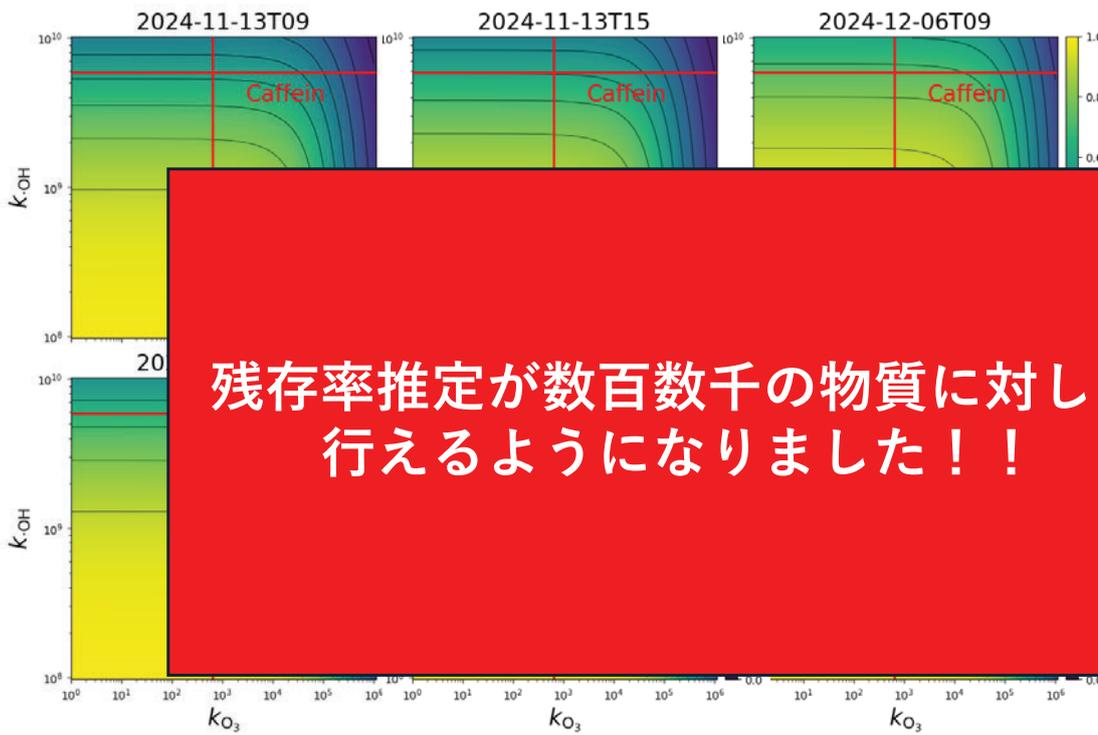
CaffeinとO₃の反
応速度定数:
Broséus et al.,
Water Res., vol.
43, 4707–4717,
2009.

Caffeinと・OHの
反応速度定数:
Shi et al., *Food
Chem. Toxicol.*,
vol. 29, 1–6,
1991.

各日時でのカフェインの残存率の推定値 (この間オゾン注入率は2mg/Lで一定)

11-13T09:00	11-13T15:00	12-06T09:00	12-06T15:00	12-10T09:00	12-10T15:00
0.57	0.59	0.72	0.65	0.71	0.66

研究結果: 処理性能モデル構築



カフェイン
残存率の推定例
 $k_{O_3} = 650 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$,
 $k_{\cdot OH} = 5.9 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

CaffeinとO₃の反
応速度定数:
Broséus et al.,
Water Res., vol.
43, 4707–4717,
2009.

Caffeinと・OHの
反応速度定数:
Shi et al., *Food
Chem. Toxicol.*,
vol. 29, 1–6,
1991.

残存率推定が数百数千の物質に対して
行えるようになりました！！

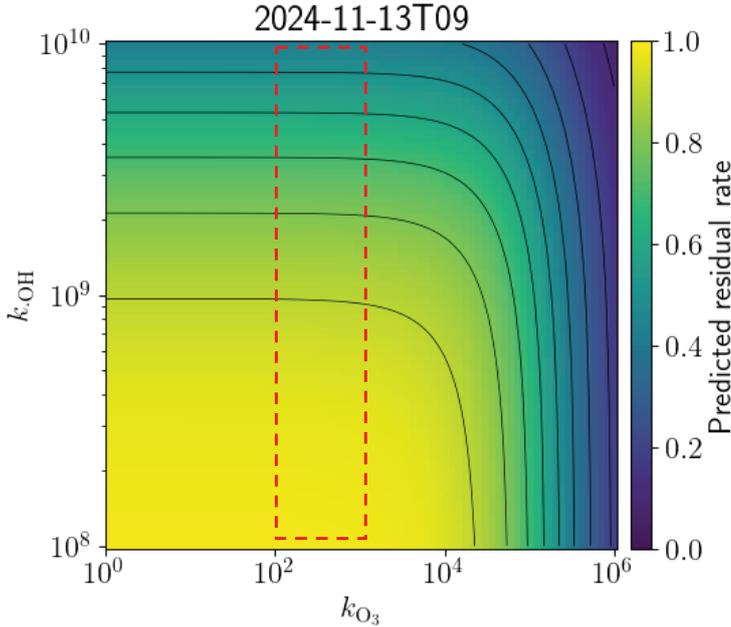
各日時でのカフェインの残存率の推定値 (この間オゾン注入率は2mg/Lで一定)

11-13T09:00	11-13T15:00	12-06T09:00	12-06T15:00	12-10T09:00	12-10T15:00
0.57	0.59	0.72	0.65	0.71	0.66

研究結果: 色度除去

色度に関して、色度を一つの物質のように扱って、反応速度定数を測定した。

$$\exp[-k_{O_3} \int [O_3] dt - k \cdot OH \int [\cdot OH] dt]$$



採水日時	k_{O_3} ($M^{-1} s^{-1}$)	$k \cdot OH$ ($M^{-1} s^{-1}$)
11-13T09:00	1.0×10^3	4.6×10^9
12-06T09:00	2.5×10^2	4.2×10^9
12-10T09:00	3.6×10^2	2.7×10^9

等値線が水平な範囲→オゾンとの反応速度定数に無関係→オゾンとの反応は無視可能
二次処理水の色度は・OHによって除去されることが示された。(世界初)

研究結果: 残存率リアルタイム推定

水質と分布パラメータの線形回帰R²

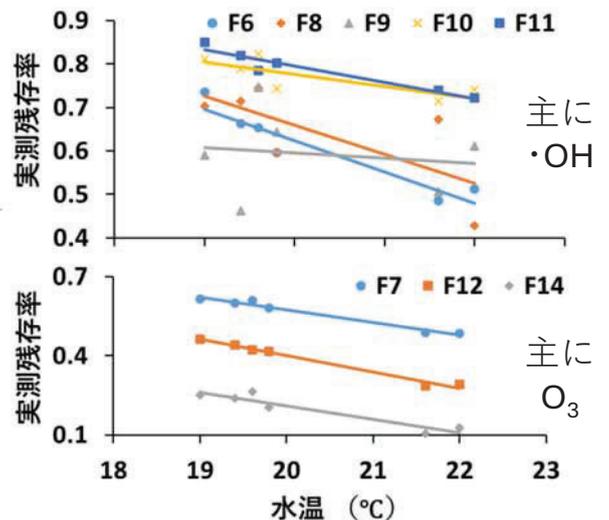
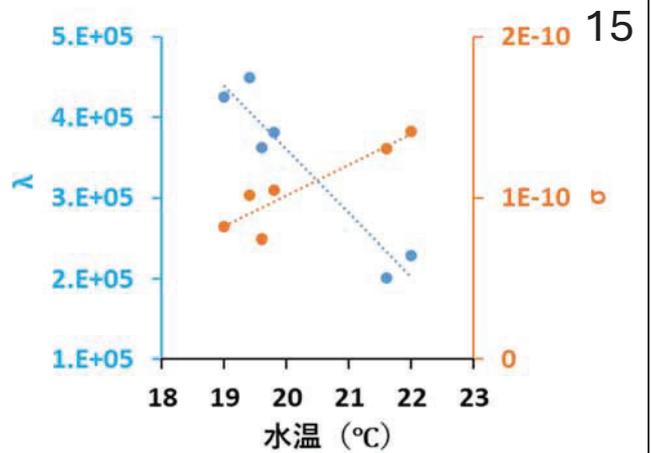
	λ	σ
水温	0.91	0.83
色度残存率	0.89	0.65
pH	0.87	0.62
1分間の過マンガン酸消費量	0.59	0.47
TOC	0.35	0.34
波長254nmの吸光度	0.34	0.21

水温で分布パラメータをほぼ推定可能。

水温→分布パラメータ→残存率推定
 k_{O_3} と $k \cdot OH$ の温度依存性が分かっている場合は、水温上昇で除去率が上がるかも判定可能。

$$E[R] = \frac{\lambda_{O_3}}{\lambda_{O_3} + k_{O_3}} \operatorname{erfcx}\left(\frac{k \cdot OH \sigma}{\sqrt{2}}\right)$$

逆に、よく用いられるTOCや波長254nmの吸光度は相関が高くなく、不適。



結論

1. オゾン処理槽の前後の水をHPLC-RF分析するだけで、オゾンと $\cdot\text{OH}$ によって単純に減少する物質は平均値7%の精度で推定可能。
2. オゾン処理槽の $[[\text{O}_3]\text{dt}]$ と $[[\cdot\text{OH}]\text{dt}]$ は1パラメータ分布で十分に表現可能であり、そのパラメータは水温でリアルタイムに推定可能。
3. 下水二次処理水のみかけの色度は O_3 ではなく、 $\cdot\text{OH}$ によって主に除去される。

今後の展望

1. 不均一反応により処理性能が1/3程度になっているので改善する価値が高い。
2. 最も基礎である $[[\text{O}_3]\text{dt}]$ と $[[\cdot\text{OH}]\text{dt}]$ が分かったので、単純に減少する物質以外にもある程度推定可能と思われる。
 - ・多段階反応を経てのホルムアルデヒド、NDMAの生成量予測
 - ・フロック効果を加味しての微生物・ウイルスの除去率の推定
 - ・細胞膜破壊を考慮しての薬剤耐性遺伝子の除去率の推定
3. 蛍光物質の構造式が分かるとより確固たるオゾン処理管理方法になる。
4. 今回はオゾン注入率一定の期間を取り上げたが、分布パラメータとオゾン注入率の関係を求めれば、必要十分な除去率を選択可能になる。
5. 網羅的に推定できることを活かして、下水オゾン処理が琵琶湖・淀川水系にもたらしている効用を見積もれる可能性がある。

謝辞

本研究の実施においては公益財団法人琵琶湖・淀川水質保全機構の金銭的支援を受けました。また、国内の下水処理場Aの皆様には採水の協力をいただきました。ここに感謝します。