

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360215

研究課題名(和文) オゾン水処理技術の体系化研究

研究課題名(英文) Comprehensive research on ozone water treatment technology

研究代表者

水野 忠雄 (MIZUNO, TADAO)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：00422981

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：オゾンの分解反応について評価したところ、初期オゾン注入率の違いにより、オゾンの分解速度が異なることが明らかとなった。すなわち、水中の有機物の質的变化についても検討する必要があると考えられた。ただし、総括的なオゾン曝露量とHOラジカル曝露量の間には一定の関係が認められた。また、連続式の実験から、異なる反応器および条件においては、オゾン濃度の違いがあるものの、それぞれの条件において、酸化力が一定傾向に変化することを考慮した評価を行うことは可能と考えられた。

研究成果の概要(英文)：The reaction rate constant of ozone decomposition depended on the initial ozone dose. Namely the change of the quality of dissolved organic matter must be evaluated, which was different from the assumption in the previous researches. On the other hand, the overall indicators between the ozone exposure and the hydroxyl radical exposure had some relationship. Although the dissolved ozone concentrations among the different experimental reactors and experimental conditions in continuous operation were different, there was some tendency. So it may be possible to evaluate the oxidation potential of the ozonation based on the tendency.

研究分野：水処理工学

キーワード：オゾン 水処理 反応特性 反応組み込み型流動モデル

1. 研究開始当初の背景

浄水処理を目的としたオゾン水処理技術は、処理水量ベースで全浄水の20%近くに迫り広く普及しつつあった。また、下废水の再利用を目的とした高度処理技術としても使用されつつあった。基本的には、オゾンの強い酸化力を利用した水処理方法であり、その制御方法としては、オゾン注入率と呼ばれる、単位対象水あたりに添加するオゾンの量で行われている。従来のオゾン処理の目的は、既存の処理方法では除去できない物質(色・臭いの除去、消毒効果も含む)の除去などが目的であり、過剰量のオゾンを添加することで目的の達成が可能であった。しかし、特に浄水においては反応過程で生成する臭素酸イオン(水道水質基準: 10 µg/L)のように非意図的な生成物の抑制が課題となってきたことから、単純に過剰量を添加するだけでは対応が難しくなってきた。そのための方法として、反応槽出口等における溶存オゾン濃度を指標としたオゾン注入率の制御が行われるようになった。この制御方法は、基本的には、臭素酸イオンの生成を抑制するために、オゾン添加量を下げる方向の制御であった。すなわち、過剰とならないようなオゾンの添加方法への工夫であった。これまで、臭素酸イオンの生成抑制効果とともに、オゾン処理による正の効果も保持していることが、多く報告されている。しかしながら、現在のところは工学的な成功ゆえに、ある種反応装置内の科学がブラックボックス化されていることは否めない。そもそも、本来目的とするオゾンの効果が低減されていること、また、今後の水源水質の変化や緊急時対応などを考慮した時にオゾン処理の効果を保つことが可能かといった課題については未知な部分が多かった。また、出口溶存オゾンの制御においても、結局は制御値については経験的もしくは実証的に得ており、こう言った制御値についても科学的に提示可能となれば、オゾン水処理技術の制御において進歩をもたらすと考えられた。

一般に、オゾン水処理技術の構成要素として考慮すべき項目は、主に以下の3つが考えられた。

(1) 反応

・オゾンに加えて、オゾンの分解過程で生成するOHラジカルの反応

・対象とする物質に加えて、有機物をはじめとする水質マトリクスとオゾンもしくはOHラジカルの反応

(2) 気液接触(物質移動)

・発生効率や必要量の観点から、ガスとして製造され水中へ溶解させているオゾンガスの気液接触による物質移動に関する理解

(3) 流動

・気液接触を伴うことによる流動の評価
・また、流動に寄与するガスとしてのオゾン自体が酸化処理を担う主要な物質であるため、単なる装置内の流動特性のみならず、溶

解したオゾン(溶存オゾン)の装置内分布を考慮する必要

反応については、必要なオゾン注入率を提示するという実証的研究がほとんどであった。しかしながら、臭素酸イオン生成抑制の課題に端を発し十分かつ過剰にならない制御が行われており、また今後新たに対応すべき物質の出現や水質汚染に伴う最適制御条件の狭小化が予想され、さらにはそもそも最適条件が存在するのかという課題についても明らかにする必要があった。排水についても生態系への影響が懸念されており、同様の検討が必要と考えられた。また一方で、化学を専門とする研究グループは個別の物質について一般性を持つ反応速度定数を提示する研究を展開しており、これらの普遍的な定数を用いて処理性能の予測が可能となる研究が求められていた。

気液接触・流動については、オゾンガスの水中への溶解効率の向上、装置内の流動解析を基にした平均化された装置の最適化が主な研究テーマであり、流動自体に影響を及ぼすオゾンが酸化剤であることを考慮した溶存オゾン濃度分布などを提示可能な研究が必要であると考えられた。

2. 研究の目的

もともと、オゾンをガスとして供給する系であるため、実験系としても、回分実験、半回分実験、および連続実験(完全混合型、押出流れ型)などが用いられている。それぞれの系には固有の特徴があると考えられるが、そのことに関する検討は少なく、得られた結果が実験系に依存している可能性があった。そこで、各実験系から得られるデータの実用面への有用性・限界性、および結果の独自性・相互性・補完性を科学的に明らかにすることを目的とした。この際には、できる限り反応面からのアプローチを行うとともに、総合的な指標として提示できることも目的とした。最終的には、反応を組み込んだオゾン接触槽流動モデルを開発し、オゾン接触槽内および出口での溶存オゾン濃度の分布などの評価を行うこととした。

3. 研究の方法

実験的検討として、主には、回分式実験および実験室における完全混合型の連続式実験を行った。回分式実験では、予め実験対象水を200 mL添加した三角フラスコに、別途作成したオゾン水を添加することで実験を開始した。オゾン水は、シリンジとニードルを用いて実験対象水液面下に注入した。実験対象水とオゾン水の攪拌は攪拌子によって行い、オゾン水添加後10秒間攪拌した。なお、オゾン水は一定濃度で作成しており、概ね50 mg/Lであり、設定するオゾン注入率に応じて、予め実験対象水には超純水を添加し、オゾン水および超純水の合計添加量が常に20 mLとなるようにした。これは、オゾン水の添加によって実験対象水が希釈されるた

めで、常に一定の希釈率になるようにするためである。オゾンの反応中、三角フラスコはパラフィルムシートにて口をふさいだ。各測定時刻における溶存オゾン濃度を測定するため複数個の三角フラスコを用意した。

連続式実験では、有効水深が同程度で直径の異なる円筒形のアクリル製リアクターを、有効容積として1 L、3 L および、5 L のものを用意し、それぞれ滞留時間が異なるように運転した。オゾンガス濃度は、吸収効率も考慮して、ガス濃度を2条件とし5mg/L および15mg/Lとした。

なお、実験対象水としては、河川水、故障水、実際にオゾン処理を導入している浄水場の凝集沈殿とオゾン接触槽の間から採取した水とした。

4. 研究成果

回分式実験における溶存オゾン濃度の経時変化を、浄水原水を対象とした場合の9および20における結果を例として図1に示す。多くの研究では、初期に急激にオゾンが減少する期間とその後の緩やかな減少をする期間があるとされている。本研究でも、そのような現象が認められた。また、温度の低下によりオゾンの分解が低減し、長時間にわたっ

て濃度が検出できたことがわかる。これまでの研究は20 前後において検討が行われていることがほとんどであり、1 分程度までを初期の反応としている¹⁾。本研究では、1 分程度までの結果からは、初期反応と後半の反応を切り分けることは難しいと考えられた。ただし、図1にも示す通り、20 においては、300 秒(5 分)程度までは初期反応と考えるとよいと推測された。一方、9 においては、1200 秒(20 分)程度までは初期反応と考えられると推測された。

これまでの研究では、後半の反応をオゾンについての一次反応として評価することが通常である。ただし、初期に添加するオゾン注入率の影響に関してはほとんど検討がなされていなかった。本研究では初期のオゾン注入率をおおむね0.25~3 mg/L の間で四段階で検討を行った。一次反応速度定数が算出可能であった結果を見ると、河川水(20)では、 $0.76 \sim 376 \times 10^3 \text{ (mgC/L)}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、湖沼水(20)では、 $1.04 \sim 2.36 \times 10^3 \text{ (mgC/L)}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、原水(20)では、 $0.37 \sim 10.6 \times 10^3 \text{ (mgC/L)}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、原水(低温)では、 $0.03 \sim 3.53 \times 10^3 \text{ (mgC/L)}^{-1}\text{s}^{-1}$ となった。また、その傾向は、初期のオゾン注入率が低いほど、速度定数は大きかった。それぞれの条件において、経時

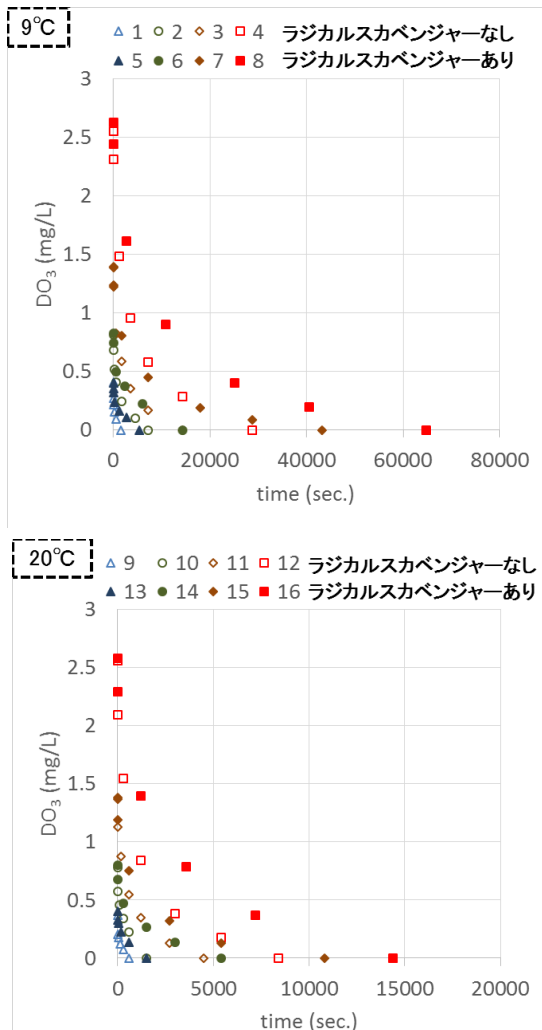


図1 溶存オゾンの分解の例(浄水場原水)

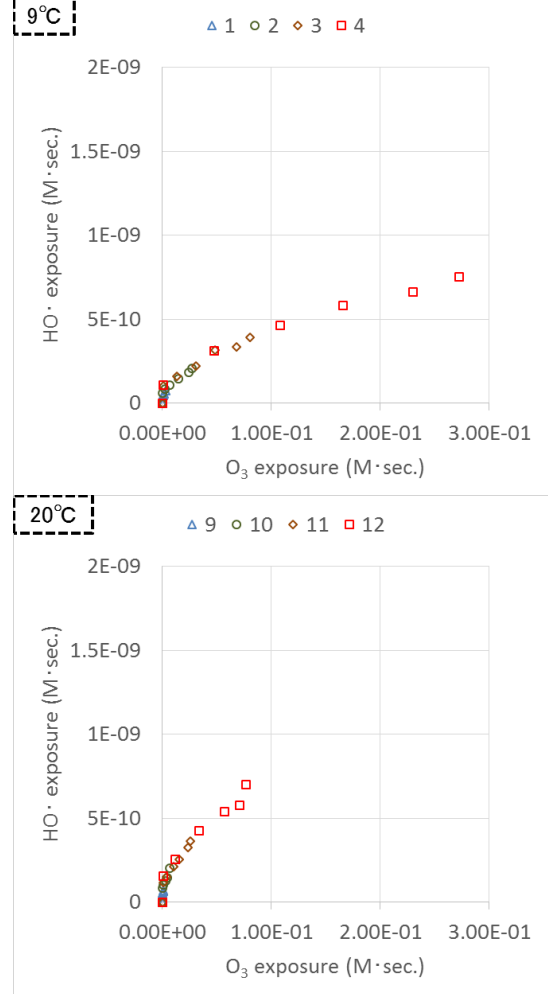


図2 オゾンとHOラジカル曝露量の関係(浄水原水)

変化に対しては一次反応と仮定しても大きな誤差とはならなかったが、オゾン注入率の違いによる反応速度定数は大きく異なる場合があったことから、必ずしも水中の有機物の質的变化がほぼないとし、一次反応として評価することが必ずしも正しくないと考えられた。

ただし、図2にも示すように、総量的な指標である、オゾンの曝露量とH0ラジカルの曝露量の関係では、初期のオゾン注入率によらず比較的一定の傾向が認められた。また、温度が高いとオゾンの分解が速いことからオゾン曝露量は低下するものの、同じオゾン曝露量では、温度が高いほど大きなH0ラジカル曝露量が得られることが分かった。しかしながら、オゾンおよびH0ラジカルが複雑に反応し多段階の反応で生成する臭素酸イオンの生成については、オゾン注入率の違いが認められたことから、臭素酸イオンの生成の予測には、反応段階をとらえた検討が必要と考えられた。

図3に連続式実験におけるオゾンの曝露量とH0ラジカルの曝露量の関係を示した。また、Run番号およびその条件を表1に示した。オゾン注入率としては、吸収効率も考慮し、Run1~6は5 mg/L、Run7~12は15 mg/Lとし、同じ注入率においても、ガス流量とガス濃度の組み合わせを2通りとした。同じ注入率でも、傾向としてはガス濃度が高い方が、溶存オゾン濃度が高く、またオゾン消費量も多かった。そのため、オゾンの曝露量およびH0ラジカルの曝露量ともに大きくなる結果となった。条件の違いによって必ずしもこれらの関係は直線関係であるとは言えなかったが、おおむねオゾン曝露量の外挿値ゼロに対しては、同程度のH0ラジカル曝露量になると考えられた。オゾンの注入条件による違い

表1 連続式実験における条件 (浄水原水)

Run番号	滞留時間(分)	ガス流量(L/分)	ガス濃度(mg/L)
1	1	250	20
2	1	750	5.9
3	3	250	19.7
4	3	750	6.7
5	5	250	19.9
6	5	750	6.8
7	1	150	101.2
8	1	750	20
9	3	150	99
10	3	750	19.6
11	5	150	100.4
12	5	750	19.9

はあるものの、オゾン曝露量およびH0ラジカル曝露量から見ると、それぞれの条件において、酸化力が一定傾向に変化することを考慮した評価を行うことは可能と考えられた。

最終的には、オゾンの分解速度を与えれば、反応を組み込んだ流動モデルによりオゾン濃度の分布の評価は可能であると考えられたが、反応評価については新たに課題が抽出されたと言える。本来、本研究で目指した反応評価の積み上げによるオゾン処理性能の

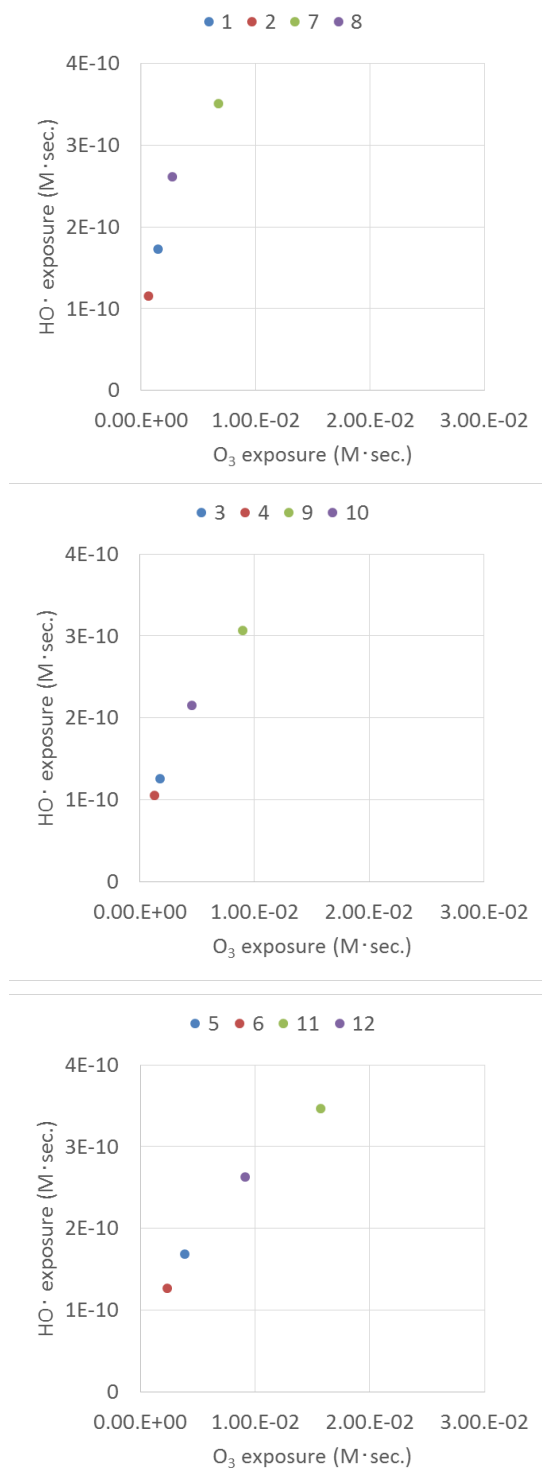


図3 連続式実験におけるオゾンとH0ラジカル曝露量の関係 (浄水原水)

評価は変わらず重要であると考えられるが、反応機構は、オゾンに加えて HO ラジカルなどのラジカル連鎖反応が関与し、また反応対象である有機物も質の変化が起こることが明らかとなり複雑である。そのため、科学的な反応評価を切り分けるのみならず、工学的な適用も考えて、現場での運転状況と実験室規模での反応評価を同時並行的に行い、相互比較を行うことが重要と考えられた。このことから、現場での評価も可能とする実施体制の構築を行い、今後は本研究をより一層深化していく予定である。

引用文献

- 1) Westerhoff, P., Aiken, G., Amy, G., and Debroux, J. (1999) Relationships between the structure of natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals, *Water Research*, 33, 10, 2265-2276

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔学会発表〕(計 4 件)

- 1) 水野忠雄 (2013) オゾン回分実験から得られるデータに関する考察, 第 22 回日本オゾン協会年次研究講演会, 39-42
- 2) 熊越瑛, 水野忠雄, 西村文武 (2013) 河川水および湖沼水を対象としたオゾン反応特性の評価指標に関する研究, 第 22 回日本オゾン協会年次研究講演会, 43-46
- 3) Mizuno, T., Kumagoe, A., and Nishimura, F. (2013) What Can We Know from Ozone Batch Experiment, *Proceedings of the 3rd joint conference for the International Ozone Association and the International Ultraviolet Association 2013* (CD-ROM)
- 4) Kumagoe, A., Mizuno, T., Nishimura, F. (2014) Reaction Kinetics of Dissolved Organic Matter with Ozone Focusing on the Initial Phase Ozone Consumption, *International Ozone Association Pan American Group Annual Conference & Exposition*, Montreal, Canada (CD-ROM)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

水野 忠雄 (MIZUNO, Tadao)
京都大学・大学院工学研究科・講師
研究者番号：00422981

(2) 研究分担者

越後 信哉 (ECHIGO, Shinya)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：70359777

西村 文武 (NISHIMURA, Fumitake)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：60273636