

# 高濃度オゾンによる水環境浄化

安永 望\*  
山内登起子\*\*  
古川誠司\*\*\*

Purification of Water Environment by Higher Concentration Ozone

Nozomu Yasunaga, Tokiko Yamauchi, Seiji Furukawa

## 要旨

オゾンガスを使用した水処理は、オゾンの強い酸化力を利用して水中の難分解性有機物を分解する技術である。浄水処理分野では、オゾンは発ガン性物質であるトリハロメタンやかび臭物質の低減に有効である。一方、下 wastewater 処理分野ではオゾンによって臭気や色度の除去や殺菌効果が期待でき、下水水の再利用が可能になるとともに水環境浄化に有効な処理方法である。さらにオゾンは使用后、自然に酸素に分解されるため、環境負荷が小さい。

三菱電機のオゾナイザは、優れた放電技術によって、高効率に高濃度のオゾンガスを発生できることを特長とする。オゾンガス濃度が高いほど必要なガス流量を小さくできるため、周辺機器も含めたオゾン発生システムのコンパクト化や原料ガス量の低減による省コスト化が期待される。そ

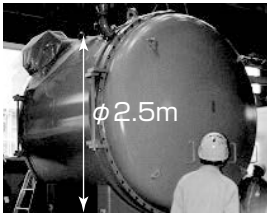
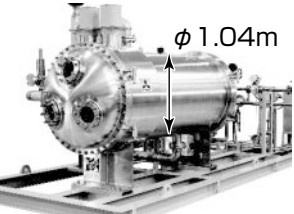
こで、高濃度オゾンガスを水処理へ適用した場合の特性について、その効果をラボスケールの実験で確認した。その結果、高濃度オゾンガスによってオゾンの吸収効率が上がり、有効にオゾンガスを使用できるとともに、健康への影響が懸念される副生成物である臭素酸の生成量を低減できることが明らかとなった。したがって高濃度オゾンガスの使用によって、オゾン処理をより効果的に実施できる可能性が示唆された。

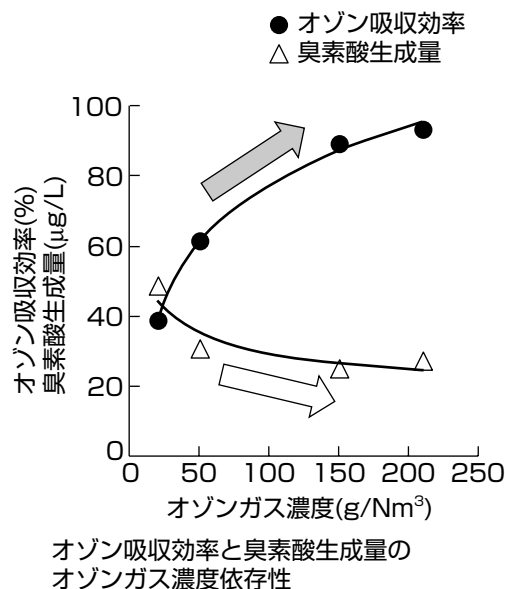
多くの国で水不足が発生し、より一層深刻化している状況で、水処理市場は今後も成長が続くと考えられる。当社は、高濃度オゾンガスを用いた水処理技術によってグローバルな水環境浄化に貢献したい。

### 高濃度オゾンガス発生の特長

- (1) 原料ガス低減によるシステムコンパクト化と省コスト化
- (2) オゾン吸収効率の増大
- (3) 副生成物(臭素酸)の低減

### オゾナイザの新旧比較

	従来	開発
外観		
設置面積	100%	約35%
容積	100%	約13%
消費電力	100%	約90%



### 高濃度オゾンガスのメリット

当社のオゾナイザの特長は高効率な高濃度オゾンガスの発生であり、必要な原料ガス量を低減できるとともにコンパクトなシステムを構築できる。さらに高濃度オゾンガスを水処理に適用することで、オゾンガスの溶解効率が高まってオゾンを実効的に利用できるとともに、健康への影響が懸念される副生成物(臭素酸)の生成量を低減できる。

1. ま え が き

オゾンガスを使用した水処理は、オゾンの強い酸化力によって水中の難分解性有機物を分解する技術である。浄水分野では、オゾン高度浄水処理として異臭味物質の除去やTHMFP(TriHaloMethane Formation Potential)の低減に利用されている。またオゾン処理は殺菌や脱色にも効果があるため、下水放流水の水質向上に利用でき、水環境浄化や下水再生水生成に有効な手段である。一方、副生成物として生成される臭素酸や高コストが懸念されている。上下水道でオゾン処理を広く普及させて健全な水環境を維持するためには、処理水質の安全性向上及びコスト低減が必要である。

近年、オゾナイザの高効率化及び高濃度化によって、オゾン処理システムの小型化及び低コスト化が進んでいる<sup>(1)</sup>。当社オゾナイザのオゾン発生方式は無声放電である。酸素又は空気を放電空間に供給し、そこに交流高電圧を印加させることによってオゾンが発生する。オゾナイザ及び放電管の構造を図1に示す。タンク内に複数の放電管を収納し、これらの本数の増減によって所定のオゾン発生能力を確保する。片端を封止したガラス管の内側には、高压電極となる金属導電膜を形成している。ガラス管は接地電極との間に均一なギャップを維持した状態で挿入し、接地電極の外側を流れる冷却水によって放電による発熱を抑制している。

図2に示すように、電極の直径を当社従来比で約1/4に小型化した。これによって1本当たりの電極表面積は1/4となるが、同一タンク内に16倍の電極を挿入可能となるため、全電極表面積は4倍となる。オゾン発生量は電極表面積に比例するため、同一のオゾン発生量ではタンク断面積を1/4、すなわちタンク径を1/2に小型化できる。さらに、短ギャップ化によって冷却性能を向上できるため、高温で分解しやすいオゾンを経率的に発生させることができる。また、放電電力密度を高めることも可能となり、オゾナイザを小型化できる。

さらに短ギャップ化によって電界強度を高められるため、高濃度のオゾンガスを効率的に発生できる。当社は、高精度の電極製造技術及び高精度ギャップ保持技術等の開発によって、従来比1/5以下の短ギャップ化を実現し、製品レベルで業界最高レベルのオゾンガス濃度240g/Nm<sup>3</sup>を達成した。

このようにオゾン発生技術が高度化する中で、高濃度オゾンガスを使用した水処理特性についてはオゾン吸収効率及び有機物分解率の向上が明らかになりつつあるが<sup>(2)</sup>、健康への影響が懸念される臭素酸等の副生成物の生成特性については不明な点が多い。

本稿では、オゾンガス濃度をパラメータとして、オゾン吸収効率、臭素酸生成及び有機物分解特性について評価した結果について述べる。

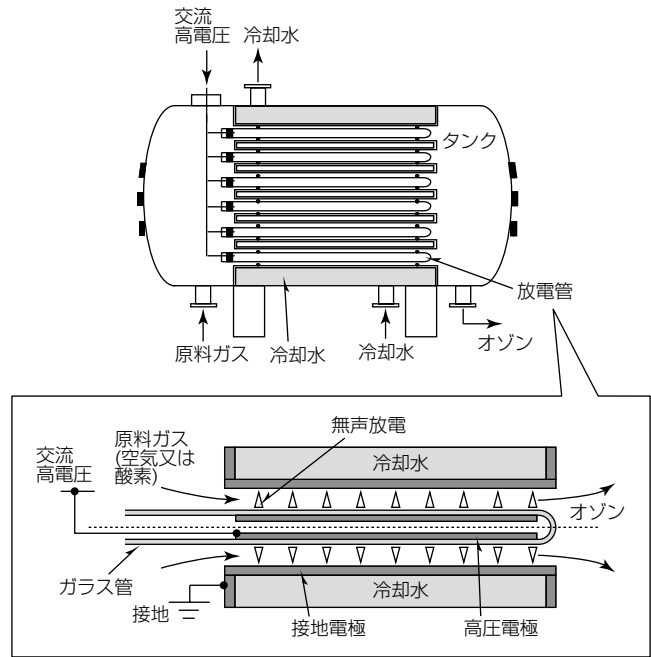


図1. オゾナイザと放電管の構造

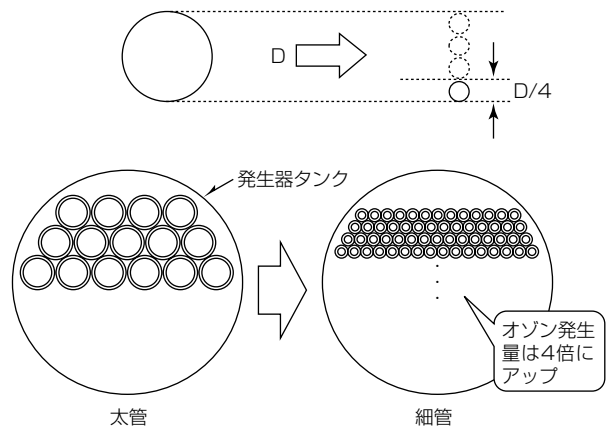


図2. 電極細管化によるタンクの小型化

2. 実験方法及び実験条件

実験装置のフローを図3、実験条件を表1にそれぞれ示す。所内工業用水(淀川水源表流水の凝集沈殿処理水)に所定量の臭化カリウムKBrを添加して被処理水とした。対向流型連続水処理反応槽(内径50mm、有効容量2.95L)に反応槽内の被処理水を循環する経路を設け、オゾンガス流量によらず反応槽内の流動状態を完全混合とした。被処理水は流量0.59L/minで反応槽に通水し、滞留時間は5分とした。同時にこの循環経路でエジェクタを用いて濃度20, 50, 150及び210g/Nm<sup>3</sup>のオゾンガス(酸素原料)を所定流量で被処理水に注入した。オゾンガスの注入を開始して30分以上経過後、排オゾンガス濃度及び溶存オゾン濃度が安定したことを確認し、処理水を採取して水質分析に供した。主な水質分析項目は有機物指標の1つである波長254nmの吸光度(UV254)、臭素酸(BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>)及び臭化物イオン(Br<sup>-</sup>)濃度である。

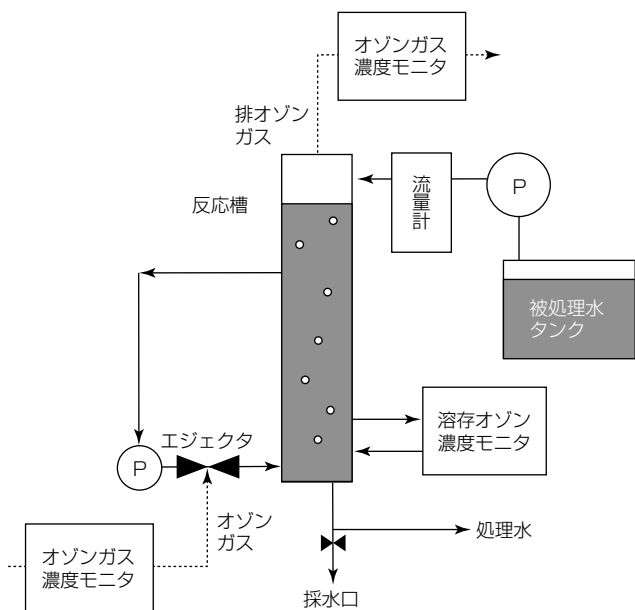


図3. 実験装置のフロー

表1. 実験条件

項目	超高濃度	高濃度	中濃度	低濃度
オゾンガス濃度 (g/Nm <sup>3</sup> )	210	150	50	20
オゾンガス流量 (mL/min)	13~42	18~60	40~360	60~450
G/L	0.02~0.07	0.03~0.10	0.07~0.60	0.10~0.76
オゾン注入率 (mg/L)	4.4~14	4.5~15	3.3~30	2.1~14
被処理水 水温(℃), pH	20~22, 7.3~7.5			
被処理水 Br <sup>-</sup> 濃度(μg/L)	192~194			

### 3. 実験結果及び考察

#### 3.1 オゾン関連指標

オゾンガス濃度及びガス液比(G/L)に対するオゾン吸収効率の変化をそれぞれ図4, 図5に示す。図4に示すように、オゾン注入率10mg/Lでオゾンガス濃度が高いほどオゾン吸収効率が高かった。また図5に示すように、オゾン吸収効率はオゾンガス濃度によらずG/Lが小さいほど高かった。これは、同じオゾン注入率ではオゾンガス濃度が高いほどG/Lが小さいため、オゾン吸収効率が高くなることを示している。

この結果から、オゾンガス濃度が高いほどオゾンを利用できることが分かった。

図6にオゾン吸収量4mg/Lでのオゾンガス濃度に対する溶存オゾン濃度及びオゾン消費量の変化を示す。オゾン消費量は、反応槽内の被処理水1Lに吸収されたオゾン量(オゾン吸収量)から溶存オゾン濃度を差し引いて算出した(オゾン消費量=オゾン吸収量-溶存オゾン濃度)。同図からオゾンガス濃度が高いほど溶存オゾン濃度が低下し、オ

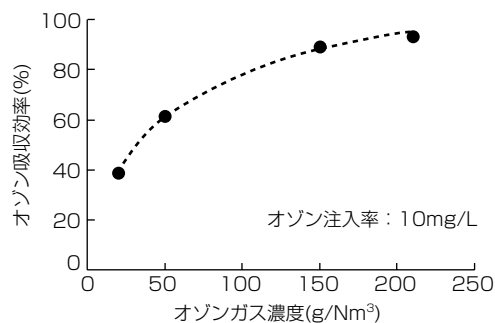


図4. オゾンガス濃度に対するオゾン吸収効率の変化

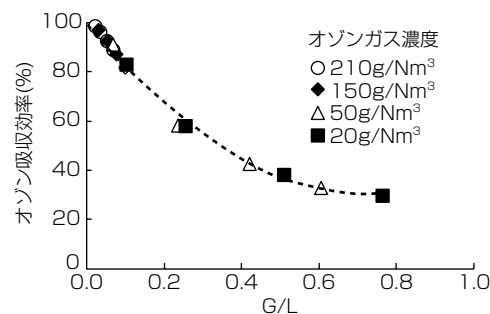


図5. G/Lに対するオゾン吸収効率の変化

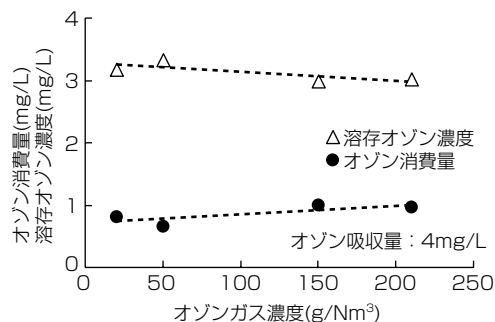


図6. オゾンガス濃度に対するオゾン消費量, 溶存オゾン濃度の変化

ゾン消費量が増大することが分かった。すなわちヘンリーの法則<sup>(注1)</sup>とは異なる傾向が確認された。オゾンは非常に不安定な物質のため、自己分解してOHラジカルを生成しつつ最終的には酸素になる。すなわち、オゾンガス濃度が高いほどオゾンの自己分解によるOHラジカルの生成が促進されてオゾン消費量が大きくなり、その結果、溶存オゾン濃度が低下したと推察される。

(注1) 揮発性の溶質を含む希薄溶液が気相と平衡にあるとき、気相内の溶質の分圧は、溶液中の溶質の濃度に比例する。この論文の場合、溶質=オゾンとなる。

#### 3.2 臭素酸生成及び有機物分解特性

図7にオゾン吸収量4mg/Lにおけるオゾンガス濃度に対する臭素酸生成量及びBr<sup>-</sup>濃度の変化を示す。臭素酸はBr<sup>-</sup>がオゾンによって酸化されることで次亜臭素酸イオン等の中間体を経て生成され、溶存オゾン濃度が高いほどその生成量が多くなる傾向がある。同図から、オゾンガス濃度が高いほど臭素酸生成量が少ない傾向があった。このように高濃度オゾンガスによって臭素酸生成量が少なくなっ

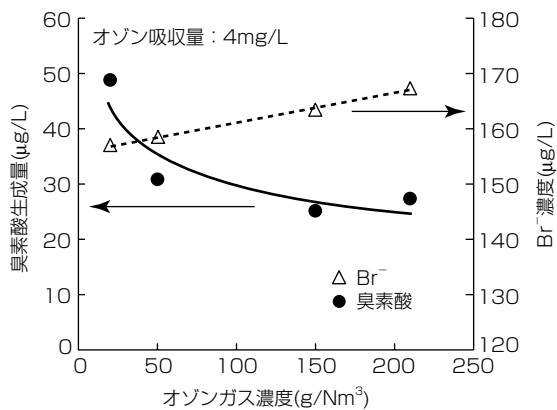


図7. オゾンガス濃度に対する臭素酸及びBr<sup>-</sup>濃度の変化

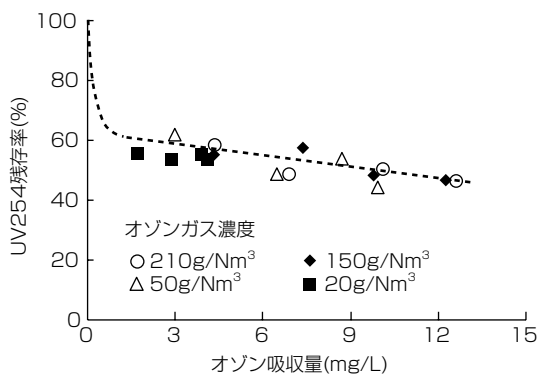


図8. オゾン吸収量に対するUV254残存率の変化

た要因として、図6に示したようにオゾンガス濃度が高いほどオゾン消費量が増大して溶存オゾン濃度が低くなったためと考えられ、その際に消費されたオゾンは臭素酸の生成に寄与しなかったと推察される。また、オゾンガス濃度が高いほど処理水のBr<sup>-</sup>濃度は高かった。純水系の実験でも処理水のBr<sup>-</sup>濃度が高く臭素酸の中間体が少ない傾向があった<sup>(3)</sup>。したがって、この実験でも同様に臭素酸の中間体が少なく、その結果、臭素酸の生成量が低減したと推察される。

図8にオゾン吸収量に対するUV254残存率の変化を示す。UV254はオゾンと反応する有機物の指標であり、その値が高いほど有機物濃度が高いと考えられる。UV254残存率は、被処理水UV254に対する処理水UV254の比である。同図に示すように、UV254残存率はオゾン吸収量2 mg/Lで約60%まで急激に低下し、オゾン吸収量2～13 mg/Lでは44%まで徐々に低下した。これは、オゾン吸収量2 mg/Lまでにオゾンと反応しやすい有機物が分解され、それ以上のオゾン吸収量ではオゾンと反応しにくい有機物が緩やかに分解されたためと考えられる。また処理水

のUV254残存率の低下に伴うTOC (Total Organic Carbon：総有機炭素)濃度の変化はなかったことから(図示せず)、無機化までは進行しなかったと考えられる。さらにUV254残存率にはばらつきがあり、オゾンガス濃度依存性は見られなかった。これは、被処理水のUV254値の変動は小さかったもののオゾンと反応する有機物の質が異なったためと推察される。

#### 4. む す び

高濃度オゾンガスを水処理に適用した場合の効果について検討した結果を次にまとめる。

- (1) 同じオゾン注入率ではオゾンガス濃度が高いほどガス液比G/Lが小さいため、オゾン吸収効率が高かった。したがってオゾンガス濃度が高いほど、オゾンを有効に利用できる。
- (2) オゾンガス濃度が高いほどオゾン吸収量に対する臭素酸生成量が少なかった。これはオゾンガス濃度が高いほどオゾン消費量が増大して溶存オゾン濃度が低くなったためと考えられ、その際に消費されたオゾンは臭素酸生成に寄与しなかったと推察される。
- (3) UV254の分解についてはオゾンガス濃度によらずほぼ同様であり、有機物の除去性能について、オゾンガス濃度による差異は見られなかった。

これらから、得られた結果は学術的にも興味深い現象であることから、今後はオゾンを含むラジカル反応モデルを用いた計算機シミュレーション等を駆使して、オゾンガスの高濃度化による水処理への効果について解析を進める。この方法は深刻化する水不足を解消できる技術として有望であるため、今後もより効果的にオゾンを使用できる水処理技術の開発を進め、グローバルな水環境浄化に貢献したい。

#### 参 考 文 献

- (1) 近石匡裕, ほか: 貴金属触媒を利用したオゾン発生特性, 第21回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 57～60 (2012)
- (2) Hart, J., et al.: The Use Of High Concentration Ozone For Water Treatment, *Ozone Science and Engineering*, **17**, 485～497 (1995)
- (3) 安永 望, ほか: 高濃度オゾンガス適用によるオゾン水処理特性—臭素酸生成抑制効果の検証—, 平成25年度全国会議(水道研究発表会)講演集, 140～141 (2013)