

オゾン水搬送中の濃度減衰の推定

Estimation of ozone decomposition during ozonated water supply

○林 佳史、今村 英二、野田 清治
三菱電機株式会社 先端技術総合研究所

論文要旨

高い酸化力を有するオゾン水を用いた洗浄が様々な分野で利用されている。しかし、オゾン水搬送時の溶存オゾン濃度の減衰による洗浄不良が懸念されるため、濃度減衰を推定する手法の確立が必要である。そこで、溶存オゾンの自己分解推定モデルの適用可否を評価した。その結果、pH=2.7~4 および水温 25~40°C の条件において配管内での圧力変動や水流の発生、有機物との反応がオゾン水搬送時の濃度減衰に影響を与えないことが分かった。さらに、濃度減衰の推定は今回用いたモデルが適用可能であることを確認した。

Ozonated water has been used to remove organic substances among various industries. However estimation of ozone decomposition during the ozonated water supply is needed because poor cleaning is concerned. In this study, we evaluated the applicability of an ozone self-decomposition model to the ozonated water supply.

Pressure fluctuation, water flow and reaction with slight DOM have no impact on ozone decomposition under the conditions of pH at 2.7~4 and temperature at 25~40°C. And the model can applicable to the estimation.

キーワード： オゾン水、洗浄、濃度減衰

1. はじめに

オゾンは、フッ素に次ぐ高い酸化還元電位 (2.08eV) を持つため、オゾンを溶解した水 (オゾン水) は対象物に付着した有機物の除去や殺菌が可能である。そのため、オゾン水を用いた洗浄は様々な分野で利用が進んでいる。例えば、半導体製造や液晶ディスプレイ製造等の電子産業においては、基板上の有機物除去やレジスト剥離のために高濃度のオゾン水を用いた洗浄プロセスが実用化されている¹⁾。また、水処理分野では、浄水や下排水処理において使用されるろ過膜が目詰まりを引き起こした際の膜洗浄剤としてオゾン水が用いられている^{2),3)}。

一般に洗浄効果はオゾン水中の溶存オゾン濃度に依存するため、高濃度に維持されたオゾン水が使用される。しかし、水中に溶存するオゾンは不安定なため自己分解を引き起こす。また水中の共存物質、主に有機物とオゾンの相互作用によってオゾンが消費され、溶存オゾン濃度が低下する可能性もある。したがってオゾン水の洗浄対象への搬送時間が長い場合は溶存オゾン濃度の減衰による洗浄不良が懸念される。そのため、オゾン水搬送時における溶存オゾン濃度の減衰を推定する手法を確立する必要がある。溶存オゾンの自己分解推定モデルの報告例⁴⁾はあるが、静置した状態におけるオゾン水の自己分解を表現したモデル式である。一方、搬送時においては配管内での圧力変動や水流の発生が起こると想定され、これらが濃度減衰に影響を与える可能性があるが、本モデルではそれらは考慮されておらず、その適用可否が不明である。

そこで本論文では、オゾン水搬送試験装置にて溶存オゾン濃度の減衰率を測定する試験を行い、既存の溶存オゾンの自己分解推定モデルの適用可否について評価した結果を報告する。

2. 実験条件および方法

図1に示す試験装置でオゾン水搬送試験を行った。試験条件を表1に示す。オゾン水生成塔にてオゾンガスを溶解させることで高濃度のオゾン水を生成した。半導体洗浄において使用されるオゾン水はオゾンガスを超純水に溶解することで生成する。一方、水処理用ろ過膜の洗浄において使用されるオゾン水は、例えば下水処理においては下水二次処理水やそのろ過水にオゾンガスを溶解することで生成する。そのため、今回の試験ではオゾンガスを溶解させる水溶液として、超純水、下水二次処理水およびフミン酸を添加しTOC10mgC/Lとした下水二次処理水を用いた。表2に試験に用いた下水二次処理水の水質を示す。溶存オゾンの自己分解はpHおよび水温の影響を大きく受ける。そのため、本試験ではオゾン水のpHおよび水温を調整し、減衰率を評価した。オゾン水生成塔で生成したオゾン水は所定流量で全長66mの搬送配管に通水した。搬送配管には22m毎にサンプリング弁を設置し、よう素滴定法にて各地点の溶存オゾン濃度を測定するとともに各サンプリング弁の搬送距離と通水量から搬送時間を求めた。また、搬送配管には減圧弁を設置し、圧力変動による溶存オゾン濃度の減衰への影響を評価した。

水野ら⁴⁾によって式1に示す溶存オゾンの自己分解推定モデルが提唱されている。本式ではオゾンの自己分解を二次反応式で表しており、さらに水温およびpHの影響が組み込まれている。

$$\frac{d[O_3]}{dt} = -37.4 \times \exp \left[13367 \times \frac{T - 293}{293 \times T} \right] \times [OH^-]^{0.73} \times [O_3]^2 \quad \dots \dots \text{式1}$$

- O₃ : 溶存オゾン濃度 (mgO₃/L)
- T : 水温 (K)
- OH⁻ : 水酸化物イオン濃度 (mol/L)

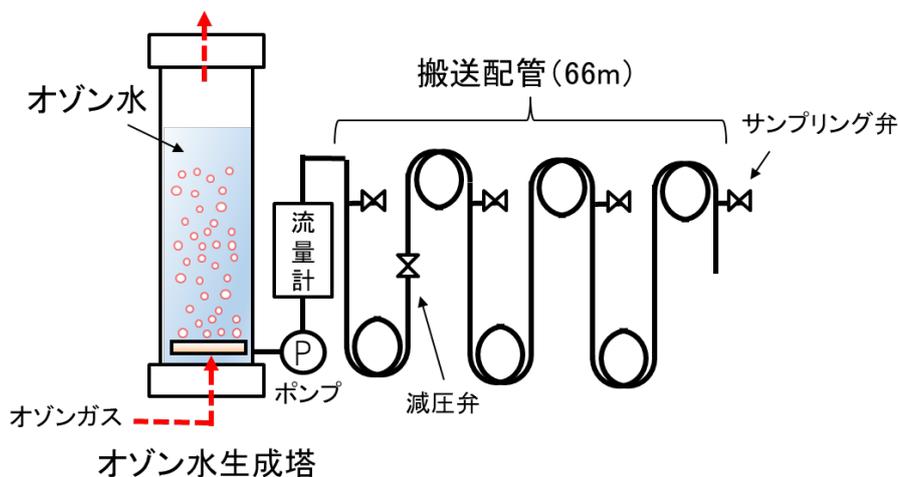


図1 オゾン水搬送試験装置

表1 試験条件

| 試験条件 | |
|--------|------------------------------|
| 搬送配管長 | 66m |
| 水溶液 | 超純水、下水二次処理水、 下水二次処理水+フミン酸 |
| pH (-) | 2.7、4、5 |
| 水温(°C) | 25~40°C |
| 圧力変動 | Δ 50kPa、Δ 100kPa |

表2 水溶液の水質

| | 下水二次処理水 | 下水二次処理水 +フミン酸 |
|----------------|---------|------------------|
| TOC (mgC/L) | 2 | 10 |
| UV254 (abs/cm) | 0.03 | 0.81 |

3. 結果および考察

図2にpHの影響評価結果を示す。pHが高いほど減衰率は高く、pH=2.7においては搬送時間3分での減衰率は2%とわずかであったが、pH=5においては搬送時間2.6分での減衰率が20%と高かった。また、pH=2.7およびpH=4の条件においては、実測値とモデル式からの算出値は一致した。したがって、搬送中の水流が濃度減衰に与える影響は確認されなかった。一方、pH=5の条件においては、搬送時間4分での減衰率の実測値は31%であり、モデル式の算出値14%よりも減衰速度が2倍以上速かった。pH=5においては配管中に気泡が観察されたことから、オゾンの自己分解により発生した酸素の気泡に溶存オゾンが拡散した可能性があり、本モデル式ではこの現象が考慮されていないため、モデル式に比べ溶存オゾン濃度の減衰が加速されたと考えられる。図3に圧力の影響評価結果を示す。減圧弁により圧力変動を100kPaとした条件においても実測値とモデル式からの算出値は一致した。減圧することで気泡が発生する可能性が考えられたが、今回の条件においては、目立った気泡は観察されなかった。本装置はオゾン水生成塔の後段においてポンプを用いて昇圧する機構になっているため、昇圧前の水圧よりも減圧後の水圧が高く、ガスが過飽和状態には至らなかったと考えられる。そのため、目立った気泡の発生はなく、モデル式からの算出値と一致したと考えられる。図4に水温の影響評価結果を示す。図2に示した25°Cの試験結果および図4に示した30°C、40°Cの試験結果より、水温が高いほど減衰率は高くなることを確認した。また25°Cの条件と同様に30°Cおよび40°Cの条件においても、実測値とモデル式からの算出値は一致した。図5に有機物の影響評価結果を示す。TOC=2mgC/Lであった下水二次処理水およびTOC=10mgC/Lであった下水二次処理水にフミン酸を添加した条件において、実測値とモデル式からの算出値は一致した。搬送中に溶存オゾンと有機物が反応することで溶存オゾン濃度が減衰する可能性が考えられたが、今回の条件においては、有機物との反応を考慮しない本モデル式からの算出値と一致したため、その影響は確認されなかった。今回、オゾン水生成塔内において溶存オゾンを高濃度化した後にオゾン水を搬送配管に供給した。したがって、オゾンとの反応性が高い有機成分の多くはオゾン水生成塔内において溶存オゾンが高濃度化する過程でオゾンと反応し分解されたため、有機物による搬送中の濃度減衰は確認されなかったと推測した。

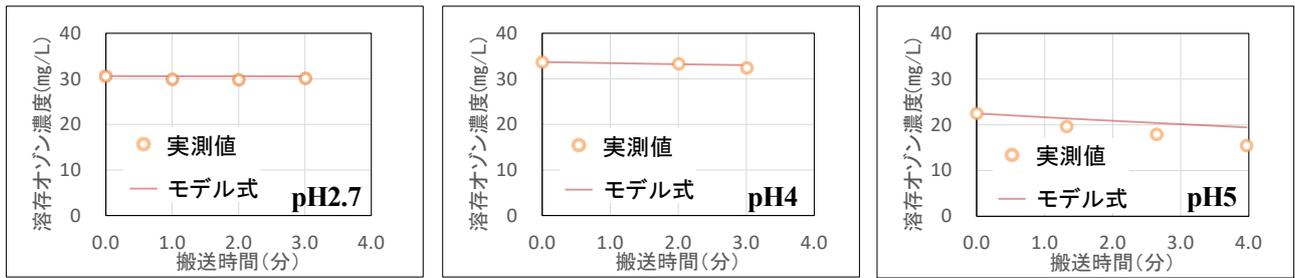


図2 pHの影響評価 (超純水、25℃、圧力変動 50kPa)

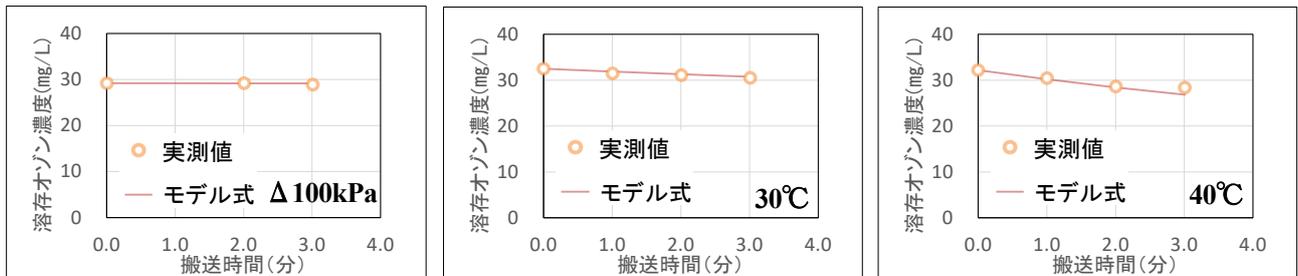


図3 圧力変動の影響評価 (超純水、25℃、pH=2.7)

図4 水温の影響評価 (超純水、pH=4、圧力変動 50kPa)

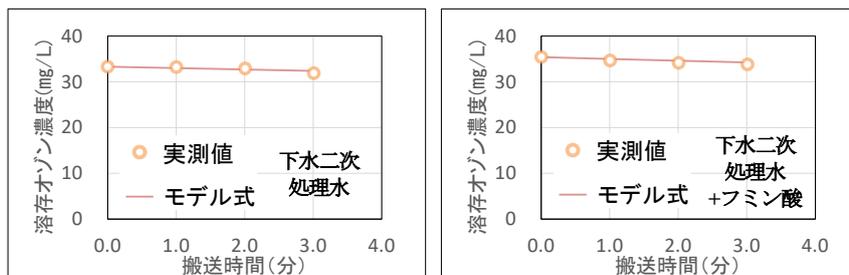


図5 有機物の影響評価 (25℃、pH=4、圧力変動 50kPa)

4. まとめ

本論文では、オゾン水搬送試験装置にて溶存オゾン濃度の減衰率を測定する試験を行い、既存の溶存オゾンの自己分解推定モデルの適用可否を評価した。その結果、pH=2.7~4 および水温 25~40℃の条件において、配管内で圧力変動や水流の発生、及び有機物とオゾンとの反応がオゾン水搬送時の濃度減衰に影響を与えないことが分かった。さらに、濃度減衰の推定は今回検討した溶存オゾンの自己分解推定モデルが適用可能であることを確認した。

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 改訂版」、pp.355-360 (2016)
- 2) 今村英二、山内登起子、安永望「オゾン水によるインライン洗浄方式を採用した高フラックス膜分離活性汚泥法の開発」、第53回下水道研究発表会講演集 pp.244-245(2016)
- 3) 高橋和孝、本山信行、高橋龍太郎「浄水の高度処理とプロセス制御」、学会誌「EICA」第5巻第2号 pp.19-24(2000)
- 4) T. Mizuno et al. 「Development of Ozone Self-Decomposition Model for Engineering Design」、Ozone Science & Engineering, 29, pp55-63 (2007)