

オゾン/過酸化水素処理における過酸化水素注入量の最適化

Optimaization of hydrogen peroxide dose in ozone/hydrogen peroxide process

○渡邊みどり 1)、水野俊彦 2)、川畑義広 3)、小坂浩司 4)、吉田伸江 4)、秋葉道宏 4)

1) 北千葉広域水道企業団、2) 千葉県企業局、3) 大阪広域水道企業団、4) 国立保健医療科学院

論文要旨

オゾンと過酸化水素の併用による促進酸化処理について、処理水質や処理条件の違いによる最適な過酸化水素注入率への影響と、それを踏まえた運転条件について検討を行った。効果的な処理効果が得られる過酸化水素添加量は、処理条件によらず、処理水の溶存オゾン濃度がゼロ付近となる場合であった。また、この条件は多段処理でも同様であった。これらの結果から、最適な運転条件は溶存オゾン濃度の制御により設定できると考えられた。

キーワード：オゾン、促進酸化処理、過酸化水素

1. はじめに

オゾン処理はかび臭原因物質等の分解を目的に適用されてる場合が多いが、副生成物特に臭素酸が生成するため、対象物質の分解と臭素酸生成の抑制のバランスが課題である。オゾンと過酸化水素の併用による促進酸化処理は、オゾン分子をより酸化力の強いヒドロキシルラジカル（以下、 $\cdot\text{OH}$ ）へ変換を促進させる。促進酸化処理は、対象物質の分解を促進しつつ、臭素酸の生成も抑制できるため、その適用が期待されている。過酸化水素添加量には処理性能に対して最適値があり、処理条件によって影響を受けるとの報告がある¹⁾。このため、過酸化水素の最適添加量への影響因子の把握とこれらに影響されない注入量の設定手法が確立されれば、促進酸化処理の運転上、有用であると考えられる。そこで本研究では、処理水質や処理条件の違いによる最適な過酸化水素注入率への影響と、それを踏まえた運転条件について検討を行った。

2. 実験方法および分析方法

2.1 実験装置の概要

実験に用いた連続式反応器の概要を図1に示す。A浄水場の凝集沈澱水に過酸化水素及び対象物質のp-クロロ安息香酸(以下、pCBA)を添加した。pCBAはオゾンとの反応性が非常に低く(反応速度定数： $<0.1\text{ L/mol/s}$)²⁾かつ $\cdot\text{OH}$ と高い反応性を有する(反応速度定数： $5\times 10^9\text{ L/mol/s}$)^{3), 4)}ことから $\cdot\text{OH}$ プローブ物質として利用し、試料中濃度が $120\text{ }\mu\text{g/L}$ となるように添加した。ただし、2段階処理における検討では、pCBAの分解を考慮し $180\text{ }\mu\text{g/L}$ とした。対象水のpHは $7.2\sim 7.3$ 、臭化物イオン濃度は $70\sim 80\text{ }\mu\text{g/L}$ であった。処理性はpCBAの分解と臭素酸の生成により評価した。オゾンは酸素を原料としオゾン発生装置(POX-2;富士電機製)により生成させ、反応器下部から注入した。過酸化水素添加量は、オゾン単独処理でのオゾン注入率を基準にその $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ モル比が $0\sim 20$ となるように添加した。本実験ではオゾン吸収率が $26\sim 42\%$ 程度であったため、オゾン注入率は吸収率を乗じた値とした。溶存オゾン以外の項目は、採取後速やかに窒素パージを行った後に測定した。

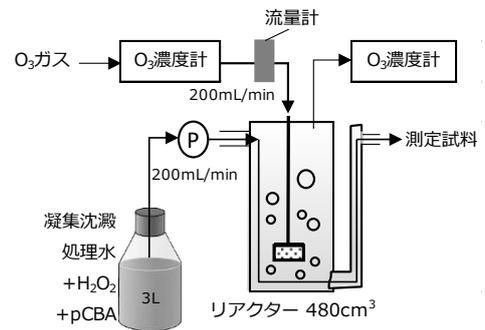


図1 実験装置

2. 2 実験条件

過酸化水素添加量、水温、オゾン注入率、処理段数をパラメーターとした。オゾン吸収率が低かったため、本研究では、式1に従って算出した値をオゾン注入率とした。実験条件の一覧を表1に示す。

実験①及び実験②では、オゾン注入率又は水温を変化させ、過酸化水素添加比率の影響を検討した。実験③では、2段階処理における過酸化水素添加量の影響を検討した。実験①及び実験②の結果を受け、水温20℃、1段あたりのオゾン注入率は1.0 mg/Lの条件下で処理した水を採取し、この処理水を再度同じ条件で処理し、仮想的に2段階処理を再現した。このとき、過酸化水素添加量は各段のオゾン注入率に対し最適モル比となるように添加した場合と2段階処理での総オゾン注入率に対する最適モル比となるように添加した場合で比較した。過酸化水素添加量は前段の実験結果から、各段でモル比5としたため、総オゾン注入率に対しては前者の場合はモル比2.5となり、後者の場合はモル比は5となった。

表1 実験条件

$$\begin{aligned} \text{オゾン注入率} &= \text{入口オゾンガス濃度} \times \text{オゾンガス吸収率} \\ &= \text{入口オゾンガス濃度} \times \frac{(\text{入口オゾンガス濃度} - \text{排オゾンガス濃度})}{\text{入口オゾンガス濃度}} \quad (\text{式1}) \\ &= \text{入口オゾンガス濃度} - \text{排オゾンガス濃度} \end{aligned}$$

実験No.	オゾン注入率 (mg/L)	水温 (°C)	過酸化水素添加比率 mol/mol
①	1.2	7,20,30	0,0.5,2,5,10,20 ※水温7°Cのみ20実施
②	1.0,1.2	20	
③	2.0(1段あたり1.0)	20	総オゾン注入率に対して 2.5又は5

3. 結果と考察

3. 1 水温の影響

オゾン単独処理と促進酸化処理における異なる水温での H₂O₂/O₃ モル比と pCBA 残存率、臭素酸濃度の関係を図2に示す。

pCBA 残存率はオゾン単独処理では、7、20、30℃でそれぞれ0.5、0.4、0.2であったが、7℃ではモル比5で最小(0.03)、20及び30℃ではモル比2で最小(0.06)となった。過酸化水素の添加により、溶存オゾン濃度は減少し、それに伴いオゾン消費量も増加したが一定の値に近づいた(図3)。オゾンの分解により生成する・OHの生成量も一定の値に近づいたためと考えられ、pCBA 残存率の傾向もこれを示唆していた。pCBA 残存率は、モル比がさらに大きくなると若干大きくなったが、過剰な過酸化水素が・OHを捕捉し pCBA 分解反応を阻害したためと考えられた。

臭素酸濃度はオゾン単独処理では、7、20、30℃でそれぞれ6.6、7.6、5.7µg/Lであった。促進酸化処理では、7、20、30℃でそれぞれ H₂O₂/O₃ モル比が10、5、2以上で基準値の1/10(1 µg/L)未滿となり、この時の溶存オゾン濃度は0付近であった(図3)。過酸化水素の添加量が十分であった場合、臭素酸生成に関与するオゾン分子が減少するとともに、中間体である次亜臭素酸が過酸化水素により還元されるため、臭素酸の抑制につながったと考えられた。しかし、添加量が少なかった場合、水温が7℃で、モル比0.5及び2の条件では臭素酸の生成が進行した。これはオゾン分子の分解促進により・OHによる反応が進んだためと考えられた。

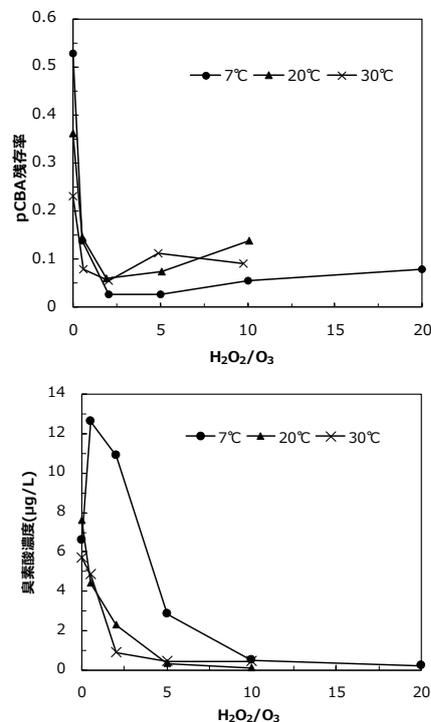


図2 過酸化水素添加比と pCBA 残存率、臭素酸濃度の関係(水温の影響)

pCBA 残存率と臭素酸抑制の効果が最も高かった H_2O_2/O_3 モル比は両者で異なり、臭素酸抑制に必要な添加量はより多かった。前述のとおり、臭素酸の生成はオゾン分子の存在により進行する。両者の違いは、オゾン消費量は、溶存オゾン濃度が若干存在している条件 (0.02~0.1 mg/L 程度) で既にほぼ最大で、pCBA 残存率も最小付近であったことによると考えられた。以上から、臭素酸濃度が 1 $\mu\text{g/L}$ 未満で、かつ pCBA 残存率が低い範囲は、7、20、30°C でそれぞれ H_2O_2/O_3 モル比 10、5、2 であった。低水温の反応条件においてより多くの過酸化水素が必要であるとわかった。低水温時はオゾンガスの水中への溶解速度が大きくなることに加え、水中でのオゾンや次亜臭素酸の過酸化水素との反応性が低下するため、これらと速やかに反応するのに必要な過酸化水素量が増加したためと考えられた。

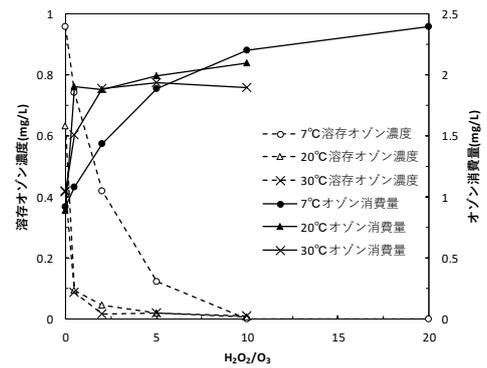


図3 溶存オゾン濃度とオゾン消費量の関係

3.2 オゾン注入率の影響

オゾン単独処理と促進酸化処理における異なるオゾン注入率での H_2O_2/O_3 モル比と pCBA 残存率、臭素酸濃度の関係を図4に示す。

pCBA 残存率はオゾン単独処理では、オゾン注入率 1.0、1.2mg/L でそれぞれ 0.44、0.36 であったが、 H_2O_2/O_3 モル比の増加に伴い減少し、いずれの注入率もモル比2で最小となり、その後は徐々に増加した。臭素酸濃度はオゾン単独処理では、オゾン注入率 1.0、1.2mg/L でそれぞれ 3.7、7.6 $\mu\text{g/L}$ であったが、いずれの注入率もモル比5以上で 1 $\mu\text{g/L}$ 未満となった。これらのことから、臭素酸濃度が 1 $\mu\text{g/L}$ 未満で、かつ pCBA 残存率が低い範囲は、いずれもモル比5付近が最適であった。

オゾン消費量は過酸化水素添加比の増加に伴い増加し、溶存オゾン濃度がほぼ0になるモル比5付近で最大となった。この時のオゾン消費量は、オゾン注入率 1.0、1.2mg/L でそれぞれ、1.6mg/L、2.1mg/L であった。pCBA 残存率は、オゾン注入率の高い方がどのモル比においても低く、オゾン注入率を増加しても臭素酸の生成抑制と対象物質の効率的な分解が可能であると示された。

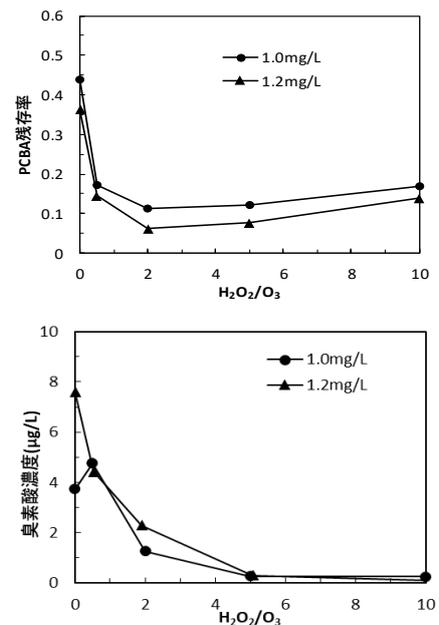


図4 過酸化水素添加比と pCBA 残存率、臭素酸濃度の関係(オゾン注入率の影響)

オゾン消費量と pCBA 残存率の関係をみると、pCBA 残存率は水温やオゾン注入率によらずオゾン消費量の増加とともに指数関数的に減少した (図5)。オゾン消費量は $\cdot\text{OH}$ の生成量と関連するため、その増加により対象物質の分解が進んでいることが示された。臭素酸の生成は水質や処理条件によらず溶存オゾン濃度ゼロ付近で最も抑制されていた (図6)。

臭素酸の生成とオゾン消費量の関係は、前述の実験結果のとおり、低水温では H_2O_2/O_3 モル比が小さい場合に臭素酸生成量の上昇が確認され、関連性は見られなかった。これらの結果から、対象物質の分解と臭素酸抑制の両立する運転条件は、図5の関係式を求め対象物質の目標分解率に必要なオゾン消費量を設定し、過酸化水素添加量は、それに相当するオゾン注入率に対し、反応器出口で溶存オゾンがゼロとなるように設定するのがよいとわかった。

実施設では・OH との反応に競合する共存物質濃度は常に変動するため、図5の関係式と対象水の有機物指標との関係を求め、それを指標としてオゾン注入率を変化させるとともに、溶存オゾン濃度を指標とし常にほぼゼロとなるように過酸化水素添加量を変化させるのがよいと推察された。

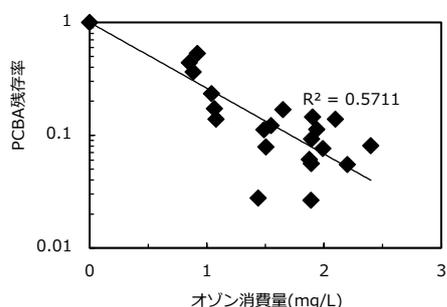


図5 オゾン消費量とpCBA 残存率

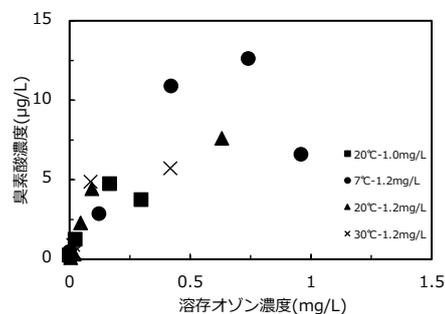


図6 溶存オゾン濃度と臭素酸濃度
(凡例：水温-オゾン注入率)

3.3 2段階処理における影響

2段階処理において、各段でのオゾン注入率に対し最適な過酸化水素を添加した場合、pCBA 残存率は、1段処理後で0.15、2段処理後で0.01まで減少した。

2段階の総オゾン注入率に対して最適な過酸化水素を添加した場合、それぞれ0.24、0.04であった。オゾン消費量はいずれの条件においても差がなかった。臭素酸濃度もいずれの条件でも、各段の処理後は1 µg/L未滿であった。また、このときの溶存オゾン濃度はゼロであった。これらのことから、多段階処理を行う場合、過酸化水素添加量は、各段のオゾン注入率に対して設定するのがよく、最適な条件は溶存オゾン濃度の監視により把握できることが示された。

なお、促進酸化処理後の過酸化水素濃度は処理前と比較し1割程度の減少であるため、2段目の反応に必要な量は十分に残存していた(図7)。

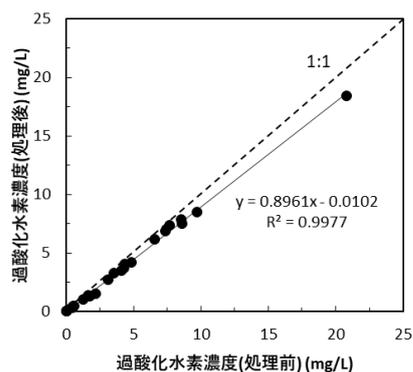


図7 過酸化水素濃度の変化

4. まとめ

促進酸化処理の適用において、効果的な処理効果が得られる過酸化水素添加量は、処理条件によらず、処理後の溶存オゾン濃度がゼロ付近となるように設定することがよいことがわかった。この過酸化水素添加量の設定は、多段階処理でも適用されることが示された。

【謝辞】本研究の一部は国立保健医療科学院令和元年度水道工学研修で行った。試料提供いただいた関係水道事業体の方々には、記して謝意を表す。

【参考文献】

- 1) 加藤康弘ら. 土木学会論文集G (環境), 70, III_95-III_102, 2014.
- 2) Neta, P., Huie, R. E. and Ross, A. B. Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1998, 17, 1027-1284.
- 3) Elovitz, M. S. and von Gunten, U. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{ct} concept. Ozone Sci. Eng., 1999, 21, 239-260.
- 4) Elovitz, M. S., von Gunten, U. and Kaiser, H. P. Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties. Ozone Sci. Eng., 2000, 22, 123-150.