

# 促進酸化処理におけるオゾン/過酸化水素注入方法と処理特性

## Influence of ozone and hydrogen peroxide dose on AOP performance

○村山清一、中嶋可南子、牧瀬竜太郎  
東芝インフラシステムズ株式会社

### 論文要旨

カビ臭などの異臭味対策が必要な浄水場にとって、オゾン処理は有効な対策手段の一つである。異臭味分解の効果を高め、オゾン処理の副生成物である臭素酸イオンの生成を抑制できるオゾンと過酸化水素を併用した促進酸化処理に着目し、開発を進めてきた。今までの検討で、促進酸化処理におけるオゾンと過酸化水素の適切な注入方法について検討した結果、多段オゾン接触槽の1塔目で過酸化水素を注入すると、カビ臭分解効果、臭素酸生成抑制効果が高くなることを明らかとした。今回、多段オゾン接触槽への過酸化水素の注入位置と注入配分を変えたときの2-MIB分解特性および臭素酸生成特性について報告する。

Advanced oxidation process (AOP) for purification plant that combines hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) with conventional ozonation is one of the effective methods to deal with taste & odor problems while keeping low concentration of bromate that is a ozonation byproduct. This study presents the effects of varying  $H_2O_2$  injection ratio to the inlet of the reactor on degradation of 2-MIB and reduction of bromate formation.

キーワード：促進酸化 (AOP)、飲用水、最適注入

### 1. はじめに

酸化力の強いOHラジカルを用いた促進酸化処理 (Advanced Oxidation Process のこと。以下 AOP と略す。) は、水中の難分解性化学物質を分解除去する高度な水処理技術の一つである。国内では、高度浄水処理としてオゾン処理に過酸化水素を併用する AOP の実用化が検討されている。従来のオゾン処理は、カビ臭対策のためにオゾン注入率を高めるとオゾン処理の副生成物である臭素酸イオンの生成量が増加するリスクがある。一方、オゾン処理に過酸化水素を併用する AOP では、生成する OH ラジカルによりカビ臭物質の分解が促進されるのと同時に、還元作用がある過酸化水素により臭素酸イオンを生成する中間体を臭化物イオンに還元するため<sup>1)</sup>、臭素酸イオンの生成が抑制される。今までの検討で、過酸化水素の注入位置をオゾン接触槽の入口とすることで、接触槽の中間部で注入するよりもカビ臭分解効果、臭素酸生成抑制効果が高めることができることを明らかとした。本報では、過酸化水素の注入位置による違いについて、より詳細に検討する。

文献 2 で得られた知見を以下に示す。図 1 は、オゾン注入率に対しモル比で 1.0 となる条件で過酸化水素を注入した AOP 処理におけるオゾン注入率と処理水の 2-MIB 濃度の関係を表している<sup>2)</sup>。AOP 処理ではオゾン注入率増加とともに 2-MIB の分解が進み、従来オゾン処理よりも分解の割合が高い。

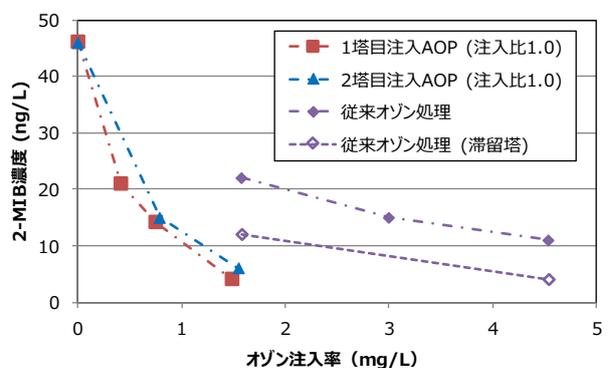


図 1 オゾン注入率と 2-MIB 濃度の関係<sup>2)</sup>

また、オゾン接触槽の入口に過酸化水素を注入する AOP（以下、1 塔目注入 AOP とする）では、中間部で注入する AOP（以下、2 塔目注入 AOP とする）よりも 2-MIB の分解が更に進むことを確認した。

次に、図 2 にオゾン注入率と処理水の臭素酸濃度の関係を示す<sup>2)</sup>。オゾン注入率の増加とともに臭素酸濃度は増加するが、従来オゾン処理よりも AOP 処理の方が臭素酸濃度は低く、生成抑制の効果を確認できる。AOP 同士の比較では、1 塔目注入 AOP の方が 2 塔目注入 AOP よりも臭素酸濃度は低く、生成抑制の効果が高かった。

上記に示したように、これまでの検討で過酸化水素を中間点で入れるよりも入口部で注入することで高い効果が得られる知見を得たが、入口部と中間部の注入配分を変えた際の挙動に関する調査事例はない。更なる効果向上の可能性を探るため、過酸化水素の注入配分を変更した場合の 2-MIB 分解特性、臭素酸生成抑制効果について検討した結果を報告する。

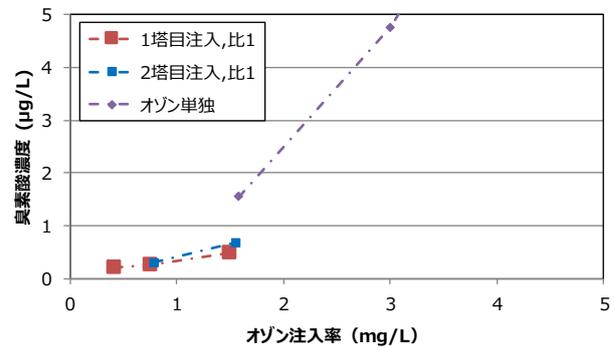


図 2 オゾン注入率と臭素酸濃度の関係

## 2. 実験方法

図 3 に実験装置概略図を示す。関東地方の某浄水場の砂ろ過水を原水とし、カビ臭源として 2-MIB の試薬を添加して、過酸化水素とオゾンによる AOP の連続通水試験を行った。過酸化水素の注入位置は、オゾン接触塔 1 塔目の入口、および 2 塔目入口とし、互いの注入配分を調整した。過去の検討を参考に処理水の 2-MIB 濃度が水質基準値 (10ng/L) 以下となる条件として、オゾン注入率 1.5mg/L、オゾン注入率に対する過酸化水素注入率（注入位置 2 ヶ所の合計値）の比率をモル比で 1.0 に固定した。

2 塔目出口の処理水の 2-MIB 濃度、臭素酸イオン濃度を測定し、カビ臭分解特性、臭素酸生成抑制効果を比較評価した。表 1 に実験条件、表 2 に分析項目と分析方法を示す。溶存オゾン濃度は、時間経過と共に変化しやすいため、採水直後に測定した。2-MIB の分析では、採水直後に分析ができなかったため、保管中にサンプル水に残留した溶存オゾンによる分解が進まないよう、予めオゾン分解剤（アスコルビン酸ナトリウム）を入れた採水瓶に採水するようにした。

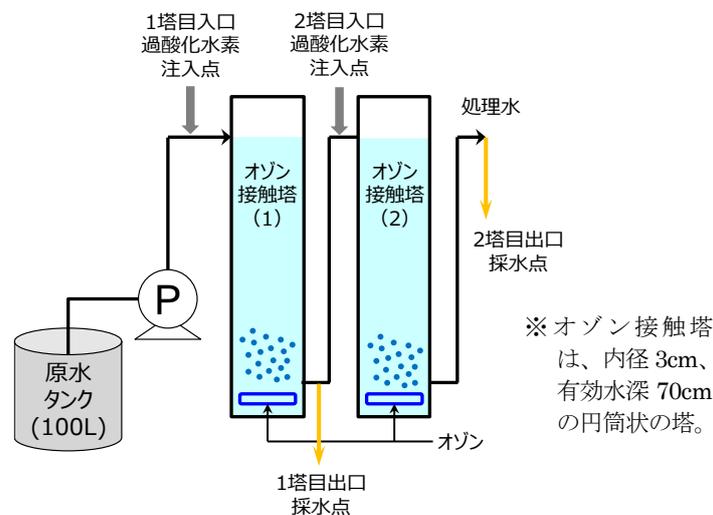


図 3 実験装置概略図

表 1 実験条件

処理水流量 (mL/min)	オゾン 散気流量 (1塔あたり) (mL/min)	過酸化水素 注入流量 (mL/min)	1塔あたりの 有効容積 (mL)	1塔あたりの 滞留時間 (min)
120	30	2	495	4.06

表 2 分析項目と分析方法

項目	分析項目	分析方法 または分析機器
2-MIB	ng/L	パージ・トラップーガスクロマトグラフー質量分析法 (平成15年 厚生労働省告示第261号)
溶存オゾン濃度	mg/L	インジゴカルミンによる吸光光度法(上水試験方法)
臭素酸イオン濃度	μg/L	液体クロマトグラフー質量分析法 (平成15年 厚生労働省告示第261号 [改正平成30年厚生労働省告示第138号])

### 3. 結果と考察

図 4 に 1 塔目入口と 2 塔目入口への過酸化水素の注入配分と処理水の 2-MIB 濃度の関係を示す。横軸は、過酸化水素の 1 塔目への注入配分であり、例えば 25%とは全注入率のうち 25%を 1 塔目入口に注入し、残りの 75%を 2 塔目入口に注入する条件を意味する。図 4 より、1 塔目入口への注入配分が 0%、即ち 2 塔目入口のみに過酸化水素を注入する場合は、処理水 2-MIB 濃度は 5ng/L、1 塔目入口への注入配分が 25%以上で処理水の 2-MIB 濃度は 3ng/L となった。処理水 2-MIB 濃度が十分低いためか 1 塔目入口への注入配分の増加とともに 2-MIB の濃度が低下する結果とはならなかったが、1 塔目入口への注入配分を高めることが分解促進に効果があることを確認できた。

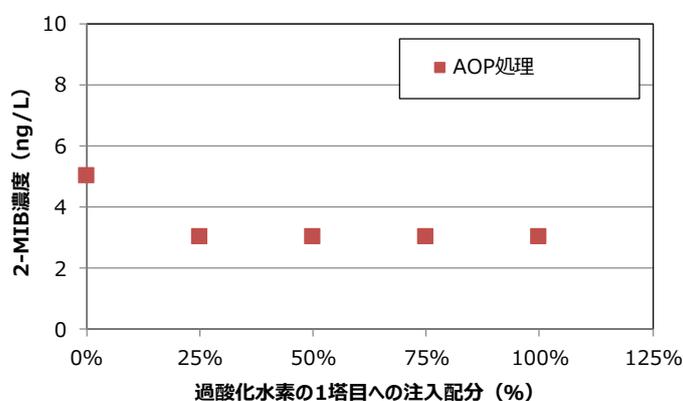


図 4 過酸化水素の注入配分と 2-MIB 濃度の関係 (O<sub>3</sub> 注入率 : 1.5mg/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> モル比 : 1.0)

次に、図 5 に 1 塔目入口と 2 塔目入口への過酸化水素の注入配分と処理水の臭素酸濃度の関係を示す。図 5 より、1 塔目入口への注入配分が高くなるほど臭素酸の濃度は低下した。1 塔目入口への注入配分が 0%、即ち 2 塔目入口のみに過酸化水素を注入する場合は、処理水臭素酸濃度は 1.2 μg/L、1 塔目の注入配分が 100%、即ち 1 塔目入口のみに過酸化水素を注入する場合は、処理水臭素酸濃度は 0.5 μg/L と最も生成量が小さい結果となった。尚、過酸化水素を注入しない従来オゾン処理では同じオゾン注入率 (1.5mg/L) で処理水臭素酸濃度は 2.1 μg/L と水質基準値である 10 μg/L より十分低く、今回用いた原水は臭素酸生成リスクの低い水であると考えられる。

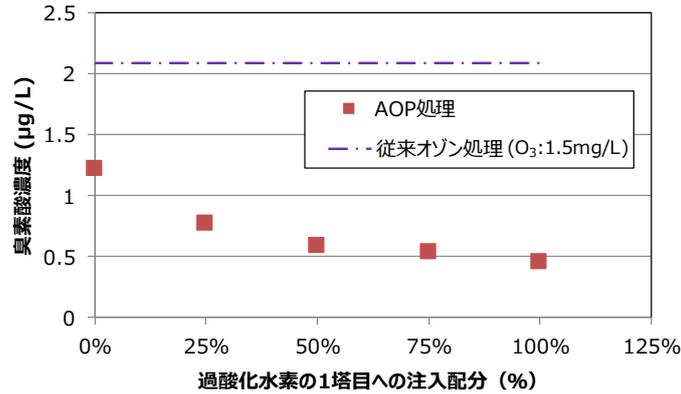


図 5 過酸化水素の注入配分と臭素酸濃度の関係 (O<sub>3</sub>注入率 : 1.5mg/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>モル比 : 1.0)

図 6 に 1 塔目入口と 2 塔目入口への過酸化水素の注入配分と処理水の溶存オゾン濃度の関係を示す。図 6 より、2 塔出口の溶存オゾン濃度は、過酸化水素の注入配分にかかわらず低い値となり、0.01~0.02mg/L であった。一方、1 塔目出口の溶存オゾン濃度は、1 塔目入口への注入配分が高くなるほど低下した。1 塔目への過酸化水素注入率が多いほどオゾン接触塔内で消費されるオゾンの量が多くなり、溶存オゾン濃度が低下することを示している。図 5 に示す臭素酸の生成量と同様の傾向を示しており、臭素酸の生成に溶存オゾン濃度が寄与していることを示しているものと考えられる。

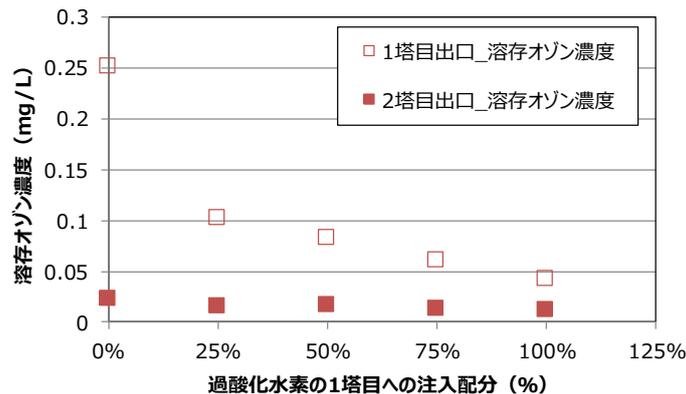


図 6 過酸化水素の注入配分と溶存オゾン濃度の関係 (O<sub>3</sub>注入率 : 1.5mg/L、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>モル比 : 1.0)

#### 4. おわりに

高度浄水処理のオゾン処理に過酸化水素を併用する AOP に関し、過酸化水素の注入方法について検討した。オゾン接触槽の入口部と中間部の 2 ヶ所を過酸化水素の注入点とし、その注入配分を変えた結果、カビ臭物質である 2-MIB の分解および反応副生成物である臭素酸生成の抑制の両面において、オゾン接触槽の入口部への過酸化水素の注入配分を高めることが効果的であることを確認した。臭素酸生成抑制には、入口部への注入配分を高めることによりオゾン接触槽内の溶存オゾン濃度を低く抑えることが効果的であることを明らかにした。

#### 参考文献

- [1] Von Gunten, U., Hoigne, J., “Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions”, Environ. Sci. Tech., 28, p1234-1242 (1994)
- [2] 第 28 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 日本オゾン協会, p95-98 (2019)