

オゾン—光酸化分解法による 水処理装置の開発

大 竹 伝 雄*

オゾンは天然に存在するものでは弗素につぐ強い酸化力を持っている。空気中の酸素は太陽光線の照射をうけ、一部オゾンとなり大気の浄化に役立っている。最近、産業廃水、都市下水の溶存汚染物は河川、湖さらに陸地沿岸の海洋に流出し、生態系の分布を変化させ、水資源の確保を非常に困難なものとしている。すなわち工業用水としての資源のみならず、飲料水としての利用の面からしても水処理は重要な課題となってきた。これらの再生処理技術の開発はこれまで多くの試みがなされ、実用化されている段階にある。例えば活性汚泥法、凝集沈澱法、吸着法、逆浸透法、オゾン酸化法、泡沫分離法があげられ、これらを単独または組合せた処理法によってかなりの効果をあげている。しかし、排水中の溶存汚染物の種類と量ならびに排水規制とされる BOD、COD および TOC の値によって、その性能と適用には自ら限界がある。

オゾン処理法の特徴および問題点

オゾン酸化処理法では特に 3 次処理さらに高度処理として利点が注目されているにとどまらず、上水道の浄化、殺菌にもかなりの効果が期待されている。オゾン処理法の長所は、

1) 有害成分の分解、脱臭、脱色、殺菌などの効果が他の酸化剤よりも大きい。とくに染料などの微生物の作用を受けないもの、濃厚シアンフェノールなど微生物に対して毒作用をもち、死滅させるもの、あるいは有機水銀、農薬など食物連鎖によって濃縮される有害な物質など通常の方法では困難とされている汚濁物質の分解除去に有効である。

2) 生物処理（活性汚泥法など）、凝集処理のように 2 次汚濁の生成物がない。

3) 過剰に添加しても、それ自身処理水中で短時間に分解して酸素になるので、溶存酸素を増す方向となる。

4) 処理時間が他の処理法に比較して短時間である。

5) 空気または酸素を原料として、電力のみで随時任意の量のオゾンを容易に発生しうるので、貯蔵、輸送に関する経費が不要である。

6) 電力でオゾン添加量の制御が行えるので省略化が容易である。また小型での処理ができ敷地面積も大きくとらず、保守管理が楽である。

7) 通常の生物処理（活性汚泥法など）による 2 次処理水を高度（3 次）処理するのに有効で、また活性炭吸着法らと組合せて、COD、TOC をさらに減少、除去できる。

以上のような長所に反して、現在のところ設備価格とりわけその主要部分を占めるオゾン発生機が高価であるため経済性に難点がある。このようにオゾンは単位発生量が比較的高価であるので、オゾン処理法の開発と工業化の確立には次の 2 つの課題、すなわち

I. オゾンによる水溶液中の微量汚染物質の酸化分解と分解生成物分布

II. オゾン吸収および酸化速度を有効にする気—液接触装置の開発
についての解明が急務である。

オゾンによる水溶液中の微量有機成分の分解では、高分子成分、染料成分になるとオゾン単独では分解は不十分である。また COD は処理前に比較して増大する欠点があり、かなり高濃度のオゾンガスを処理するに必要とする。装置内に水銀ランプを挿入し、紫外線を照射する方

* 大竹伝雄 (Tsutao OTAKE), 大阪大学, 基礎工学部, 教授, 工学博士, 化学工学

式によるとオゾン濃度が低くても染料らの汚染物質の分解速度を促進でき、処理時間を短縮できる。

大竹研究室では、この視点から染料排水、塩素系農薬、フェノール類排水などを対象としてオゾン吹込みと共に紫外線を照射して分解処理する気-液接触操作の開発設計を目的として研究を行っている。そのためにオゾンと汚染有機物との化学的分解機構と、気-液流動状態（気泡上昇速度、気泡径、ホールドアップ分布、滞留時間分布）ならびに光照射分解における装置内光強度分布に焦点を合せ、以下に述べる興味ある知見を得た。

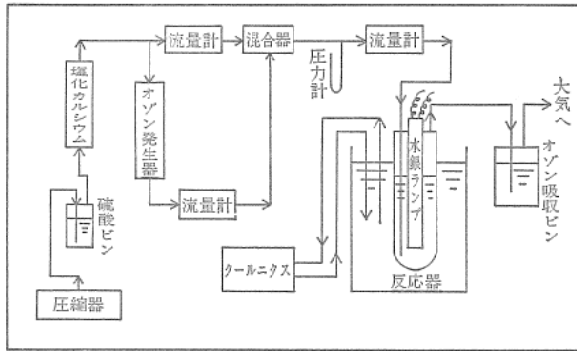


図1 オゾン（オゾン-光）酸化分解実験装置フローシート

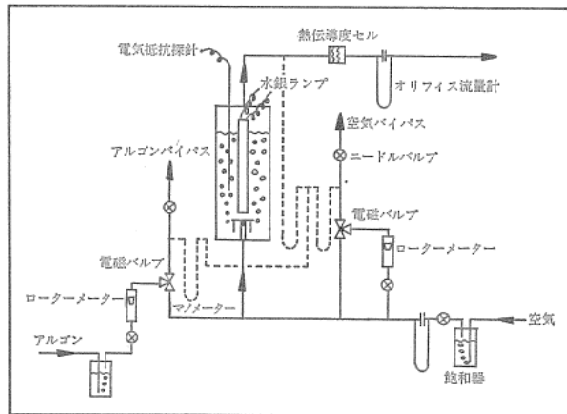


図2 気液流動状態、光強度分布測定装置フローシート

オゾンによる水溶液中の微量有機成分の分解モデル物質としてフェノール、p-ニトロフェノール、カテコール、レゾルシノール、p-アミノフェノール、マレイン酸を選び、2ℓの気泡塔でオゾンを吹込み、分解速度および生成

物分布を測定した。この装置の写真を図3に示した。気泡塔本体には中央部に紫外線を照射できるように低圧水銀ランプが挿入されている。フェノール類濃度、pH、オゾン化空気流量、オゾン濃度、温度など操作条件を広範囲に変化させこれら因子の影響を実測した。反応分解生成物は液体クロマトグラフで分析した。

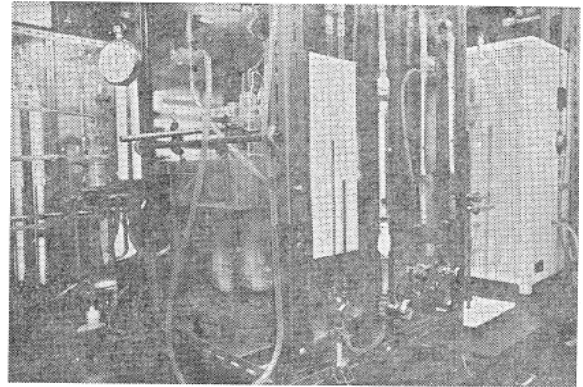


図3 オゾン（オゾン-光）酸化分解実験装置

紫外線照射によるフェノール類の分解は同一オゾン濃度について約2倍早くなることを確めた。紫外線を照射しないでオゾン化空気流量を変化させて、物質移動抵抗が無視できる条件のもとにpHをかえると、pHが高くなる程分解速度は速く、結果として反応速度は置換基の種類、反応温度、水酸イオン濃度、オゾン濃度、原料濃度の効果を含めて表わすことができた。

生成物分布については、これまでの研究者によって提出されている反応機構も含めて検討した。その結果、液体クロマトグラフ分析によって、例えばフェノールの場合にはカテコール、

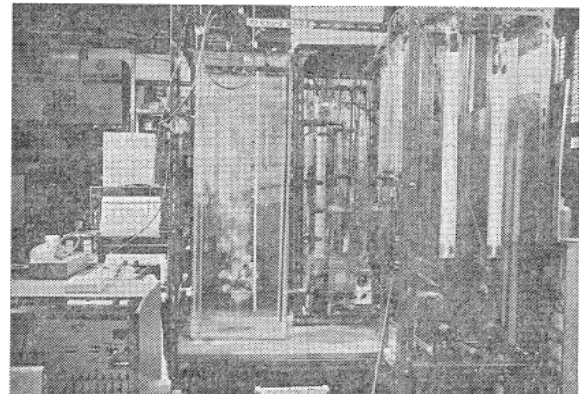


図4 気液流動状態、光強度分布測定装置

キノン、マレイン酸らが逐次的に生成することがわかった。さらに p-ニトロフェノールについて、水溶液の酸性とアルカリ性とは生成物分布に差異ができることも見いだされた。

これらの成果をもとにオゾン単独では分解しにくい PCB、フタル酸エステル、染料について紫外線照射による分解速度と生成物分布（分解機構）を究明している。

オゾン—光酸化分解装置の開発

オゾン化空気は水溶液中に分散されると、かなりの線速度のための気泡の合一が起こり、液側との接触が不十分となり、オゾン利用率は低減する。オゾンの有効利用のためには気泡吹込みノズルの設計と液体の攪拌を十分にし、気泡径をできるだけ細分化し、液を均一に混合し、気泡の均一な分布を達成できる操作形式が重要である。さらにこれらの条件のもとに、光分解のためには紫外線照射の光強度分布を一様にするランプ挿入位置、角度などの構造形式の決定が必要となる。本研究ではこれらの流れ形式、装置形式を確立し、オゾン—光分解操作の設計のために35cm×35cm×1mの透明アクリル樹脂製角型槽を用い槽底部には四方に開口のついたディフューザー（径8cm）付ノズルをガス吹出し部として取り付けて、空気を吹込み、上昇気泡の大きさ、速度および槽断面方向、槽高方向の気泡ホールドアップ分布、出口での気泡滞留時間の分布、液の混合について測定した。気泡径は気泡接触界面積の算出に直接必要であり、できるだけ細かくすることによってオゾン吸収速度を促進できるから、そのための1つの目安（因子）となる。

気泡径、上昇速度は、先端を除いてエナメル被覆絶縁された4本の銅線からなる探針を用い

て、これが液相あるいは気相に接触することによって生ずる電圧パルス波を解析して求めた。この方法では装置内任意の位置における気泡径上昇速度、いわゆるこれらの局所値が得られる。ガス流量が大になるとともにディフューザー付ノズルではかなり槽断面方向のガスホールドアップ分布が一様となることを確めた。

ガス滞留時間分布は Ar ガスと N₂ ガスのステップ応答法によって測定し、気泡間の合一、分裂による混合のあることがわかった。

液滞留時間分布は HCl 水溶液と水とのインパルス応答によって求め、装置全体の大きな循環流の存在することが示された。

これらのことからガス吹込みノズル構造の改良によってさらに流れが均一化され、気泡が細分化される余地のあることがわかった。

現在、オゾン酸化分解が一層高性能、高効率化される光照射形式についての操作条件を明らかにすべく、長さ1m、径3cmの低圧水銀ランプを挿入したときの光強度分布の測定を行っている。

排水中には多くの汚濁成分が溶存し、1つの処理法では高度処理に不十分である。本研究室では生物処理（2次処理）の後処理としてのオゾン処理の適用性、さらには吸着法との組合せシステムにおけるオゾン—光酸化分解法の適用性を確かめる。また単に排水を処理して放出するのみに終らず、工業用水としての再利用、さらに水の浄化による飲料水としての資源化に役立つべく研究を進め、オゾン処理法の工業化、経済性についても明らかにするものである。

終りに本研究の現在の研究スタッフは東稔節治助教授、中尾勝実助手、研究生伊藤正則（クラブウ）、学生木村和正、同高橋保夫の諸君であることを記しておく。