

氏 名	みず の ただ お 水 野 忠 雄
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2565 号
学位授与の日付	平成 17 年 9 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学研究科環境工学専攻
学位論文題目	有機物除去を目的としたオゾン単独処理およびオゾン/過酸化水素処理 の適用性と設計操作因子に関する研究

論文調査委員 (主 査)  
教授 津野 洋 教授 田中宏明 教授 伊藤 禎彦

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、環境保全や下水の再利用のために、有機物除去を目的とした下水の高度処理技術として、オゾン処理およびオゾン/過酸化水素処理に関して設計・操作因子およびその限界と可能性について論じた結果をまとめたものであって、6章からなっている。

第1章では序論であり、研究の位置づけ、本研究の背景および目的について言及し、オゾン発生装置の改良やガス-被処理水との接触方式の改善などが進み、負荷の高い水に対しても適用可能となりつつあるオゾン水処理技術の下水への適応の意義を述べ、本論文の構成を示している。

第2章では水中オゾンの自己分解を記述するモデルの構築を目的としている。オゾンの反応に関しては過去より総括的な表示としての反応次数や pH の影響に関して様々な報告があるが、ここでは、これら総括的な表示法の検討とともに、反応機構の細部をも表示しうる機構モデルの検討を行っている。機構モデルでは、過去の研究から重要な反応式の選別を行い、状態変数としてオゾン/過酸化水素処理において重要な HO ラジカルおよび過酸化水素を組み込んでいる。実験を行うにあたっては、過去の研究より問題点を洗い出し、オゾンの分解を実験的に検討し得る反応装置を作成し、水処理工程にオゾン適用する上で重要な水中での自己分解反応に関して検討を行っている。

オゾンの自己分解反応は pH および温度の上昇に伴い促進され、その影響は互いに促進的に大きくなる傾向が示され、総括的反応モデルによりオゾン濃度に関して2次反応として評価でき、2次反応速度定数は、pH が1上昇すると約5倍および温度が5°C上昇すると約2.2倍大きくなることを明らかにした。pH および IC 濃度が上昇すると2次反応速度定数は  $1 \times 10^{-4}(\text{mg/L})^{-1}\text{s}^{-1}$  へと収束し、現実的な pH および IC 濃度範囲では、2次反応速度定数の値の最も大きいときと小さいときの差は最大でも1オーダー程度の差であることを示した。逐次反応モデルにより、オゾンとヒドロキシルラジカルとの反応に関する速度定数を  $9.0 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  とすることで、20°C の温度条件下で pH 2.7~7.8 における溶存オゾンの自己分解をすべて評価でき、炭酸根によるオゾンの自己分解への影響は時間的に一定として扱えることを明らかにしている。

第3章ではオゾンの溶解特性に関してモデル解析および実験的検討を行っている。特に近年では高濃度のオゾンガスが使用されるようになってきており、ヘンリーの法則や総括移動容量係数など低濃度オゾンガスにおいて成り立っていた理論の適用性に関して、高濃度オゾンガスの条件下での考察を行っている。オゾンの気液分配係数は15、20および30°Cにおいて、それぞれ0.34、0.30および0.24と算出でき、オゾンの溶解は、入口ガス中オゾン濃度、pH、IC濃度および温度によらず、(総括)物質移動容量係数、気液分配係数および水中でのオゾンの分解によって評価できることを明らかにしている。

第4章では都市下水処理場最初沈殿池流入水を実験室内で凝集沈殿処理した水に対してオゾン単独処理およびオゾン/過酸化水素処理を行い、有機物除去を目的とした設計操作因子に関して実験的検討を行っている。さらに環境水である湖水や下水二次処理水に対しても同様の検討を行っている。

下水では、TOC が 29mg/L から 7mg/L 以下へ、COD<sub>Cr</sub> が 80mg/L から 6mg/L 以下に低減することができたが、湖水

や下水二次処理水では、過酸化水素が存在しても TOC1mg/L 程度にまでしか低減できないことを明らかにしている。

第5章は、第3章で構築した物質移動モデルに第2章で構築したオゾン反応モデルを組み合わせ、さらに有機物との反応を組み込んで第4章において行った実験結果を再現し得る有機物除去を目的としたオゾン単独およびオゾン/過酸化水素処理反応モデルの構築を行い、このモデルによって設計操作因子に関する検討を行っている。

下水二次処理水対応の水質に関して、溶存オゾン濃度、TOC、低級カルボン酸濃度および臭素酸イオン濃度の再現、および下水対応の水質に関しても、処理後半での有機物の除去特性の再現を可能とした。

有機物除去を目的としたオゾン処理の設計・操作因子に関するモデル解析から、HRTを長く、ガス吹き込み率を低くすることで同じオゾン注入率でも COD<sub>Cr</sub> 除去効果が高くなり、オゾンガス濃度 200mg/L で過酸化水素を初期に 20mg/L 添加したときに HRT30分で、60%の COD<sub>Cr</sub> 除去が可能であることを明らかにした。また、高濃度オゾンを用いることで、同じオゾン吸収量でも COD<sub>Cr</sub> 除去効果が高くなることを明らかにした。COD<sub>Cr</sub> 除去効果を高め、臭素酸イオンの生成を抑制するためには、同じオゾン注入率でも HRT を長く、ガス吹き込み率を低くする操作条件を提示した。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

### 論文審査の結果の要旨

本論文は、環境保全や水の再利用の観点から、下水の高度処理技術への期待と重要性が今後ますます高まると考えられるため、下水中の有機物除去を目的として、オゾン処理およびオゾン/過酸化水素処理に関してその限界と可能性について検討を行った結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 水中でのオゾンの自己分解反応は、総括的反応モデルによりオゾン濃度に関して2次反応で示され、また pH と IC 濃度が上昇すると2次反応速度定数は  $1 \times 10^{-4}(\text{mg/L})^{-1}\text{s}^{-1}$  へと収束すること、現実的な水処理における pH と IC 濃度範囲では、2次反応速度定数の値の最も大きいときと小さいときの差は最大でも1桁程度であることを明らかにした。逐次反応モデルにより、オゾンとヒドロキシルラジカルとの反応速度定数を  $9.0 \times 10^5 \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$  とすることにより 20°C の温度条件下で pH 2.7~7.8 における溶存オゾンの自己分解をすべて評価できた。また、炭酸根の影響は時間的に一定として扱えることを明らかにした。
2. オゾンの気液間の平衡関係とオゾンガスの水への溶解特性を把握するためにモデル解析と実験的検討を行った結果、オゾンの気液分配係数は15、20および30°Cにおいて、それぞれ0.34、0.30および0.24と算出できた。オゾンの溶解は、送入オゾンガス濃度、pH、IC濃度および温度によらず、総括物質移動容量係数、気液分配係数および水中でのオゾンの分解によって評価できることを明らかにした。
3. 下水最初沈殿池流入水の凝集沈殿処理水、湖水、および下水二次処理水を対象として、オゾン/過酸化水素処理による有機物除去の限界に関して検討したところ、下水では、TOCが29mgC/Lから7mgC/L以下へ、COD<sub>Cr</sub>は、80mg/Lから6mg/L以下に低減することができた。湖水や下水二次処理水では、TOC1mg/L程度まで低減できたが、過酸化水素が存在してもそれ以上の無機化は生じなかった。
4. 有機物除去を目的としたオゾン処理の設計・操作因子に関するモデル解析から、HRTを長く、ガス吹き込み率を低くすることで同じオゾン注入率でも COD<sub>Cr</sub> 除去効果が高くなり、オゾンガス濃度 200mg/L で過酸化水素を初期に 20mg/L 添加したときに HRT30分で、60%の COD<sub>Cr</sub> 除去が可能であることを明らかにした。COD<sub>Cr</sub> 除去効果を高め、臭素酸イオンの生成を抑制するためには、同じオゾン注入率でも HRT を長く、ガス吹き込み率を低くする操作条件を提示した。

以上要するに、本論文は、有機物除去を目的とした下水の高度処理技術として、オゾンおよびオゾン/過酸化水素処理に関して操作因子を提示し、その可能性を明らかにしたものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成17年8月9日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。