

# オゾン応用促進酸化処理の過酸化水素の注入比率に関する検討

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

○村山清一、大澤俊、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

近年、低水温期にもカビ臭発生が報告され、異臭味対策は浄水場の重要な課題の一つとなっている。オゾンと過酸化水素による促進酸化処理（以下 AOP と略す）は、臭素酸の生成を抑制しつつ異臭味物質の高い分解効果を得られる水処理方法である。筆者らは、過去の検討で AOP におけるオゾンと過酸化水素の注入は、多段オゾン接触槽の 1 塔目の入口で過酸化水素を注入すると 2 塔目の入口で注入する場合に比べてカビ臭分解と臭素酸生成抑制が高いことを明らかにした。今回、オゾンと過酸化水素の消費量の観点からオゾンと過酸化水素の適切な注入比率について実験装置を用いた試験により、評価した結果を報告する。

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 dose ratio of ozone and  $H_2O_2$  on degradation of 2-MIB, geosmin and reduction of bromate formation.

キーワード：促進酸化（AOP）、カビ臭、過酸化水素

### 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。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注入を併用する 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生成過程の中間体が臭化物イオンに還元されるため、臭素酸イオンの生成が抑制される<sup>[1]</sup>。これまでの検討で、過酸化水素の注入位置を多段オゾン接触槽の 1 塔目の入口とすることで、2 塔目の入口で注入するよりもカビ臭分解効果、臭素酸生成抑制効果を高めることができることを明らかにした<sup>[2]</sup>。オゾンと過酸化水素の注入比率については、カビ臭分解では過酸化水素の比率を一定以上に高めても効果を発揮せず、臭素酸生成抑制では過酸化水素の比率が高い方が効果が高くなることを見出した<sup>[3]</sup>。AOP 実用化に向けて、適切な注入比率についての検討が必要と考え、本報告では、試験装置を用いてオゾンと過酸化水素の注入比率を変更させて性能評価を行うパラメータ実験を行い、その試験結果を用いてオゾンと過酸化水素の消費量の観点から評価を行ったので、その評価結果について報告する。

### 2. 実験方法

図 1 に実験装置概略図を示す。関西地区の浄水場の沈澱処理水にカビ臭物質として 2-MIB、ジェオスミンを添加した水を原水として通水実験を行った。1 塔目、または 2 塔目入口に過酸化水素を注入する AOP（以

下、各々1塔目注入 AOP、2塔目注入 AOP と略す) と過酸化水素を添加しないオゾン単独処理に対して、2-MIB、ジェオスミンの分解特性、臭素酸の生成特性を評価した。過去の検討<sup>2)</sup>から、過酸化水素注入比率はオゾンに対するモル比 1.0 とし、オゾン注入率を変更した。次に、オゾンと過酸化水素の注入比率の影響評価のため、オゾン注入率を 2.0mg/L とし、過酸化水素をモル比で 0.5~2.0 まで変更した。表 1 に実験条件を示す。オゾンと過酸化水素の注入率は、オゾンガス濃度、過酸化水素溶液濃度で調整した。オゾン単独処理の 2-MIB、ジェオスミン濃度は 2 塔目出口で採水した水を 10 分静置してから分析し、オゾン滞留塔出口水に見立てて評価した。

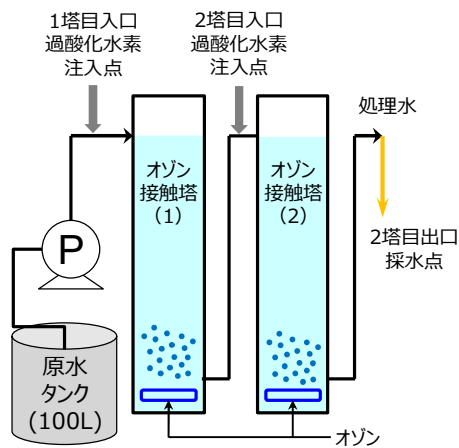


図 1 実験装置概略図

表 1 実験条件

処理水流量	(mL/min)	120
オゾン散気流量*	(mL/min)	30
過酸化水素注入流量	(mL/min)	2
有効容積*	(mL)	710
有効水深	(cm)	100
滞留時間*	(min)	5.8

\* 1塔あたりの値

表 2 分析項目と分析方法

項目	分析単位	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
ジェオスミン	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
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)
過酸化水素濃度	mg/L	酵素を用いた4-アミノアンチピリン吸光光度法
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

### 3. 結果と考察

図 2 に過酸化水素注入モル比 1.0 の時のオゾン注入率と処理水の 2-MIB 濃度の関係、図 3 にオゾン注入率と処理水のジェオスミン濃度の関係を示す。オゾン注入率の増加とともに 2-MIB 濃度、ジェオスミン濃度は低下した。オゾン注入率 2.0mg/L では、オゾン単独処理で 2-MIB は 106ng/L (分解率:64%)、ジェオスミ

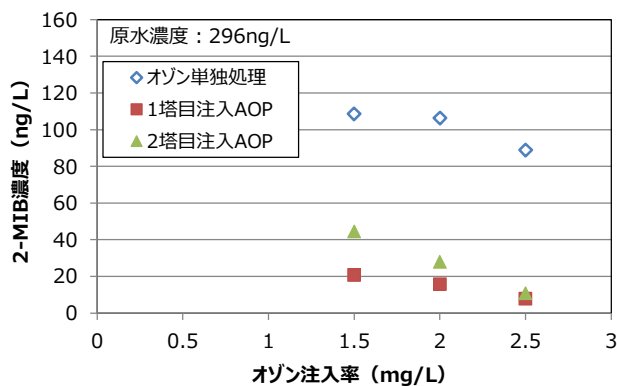


図2 オゾン注入率と処理水2-MIB濃度の関係

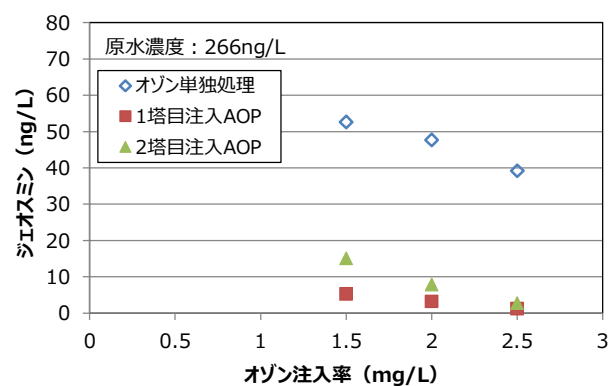


図3 オゾン注入率と処理水ジェオスミン濃度の関係

ンは48ng/L(分解率:82%)、1塔目注入AOPで2-MIBは16ng/L(分解率:95%)、ジェオスミンは3ng/L(分解率:99%)、2塔目注入AOPで28ng/L(分解率:91%)、ジェオスミンは8ng/L(分解率:97%)となった。2-MIB、ジェオスミン共に、1塔目注入AOPでは2塔目注入AOPより分解率が高くなった。次に、オゾン注入率2.0mg/Lとして過酸化水素の注入比率を変更した実験結果を示す。図4に過酸化水素注入比率と処理水2-MIB濃度との関係、図5に処理水ジェオスミン濃度との関係、図6に処理水臭素酸濃度との関係、を示す。図4、図5より、過酸化水素の注入比率増加と共に2-MIB、及びジェオスミンの分解が進んだが、図2のオゾン注入率増加における分解と比べるとその変化は小さいことがわかる。1塔目注入AOPでは注入比0.5以上でほとんど変化せず、2塔目注入AOPでは徐々に分解が進むが、1塔目注入AOPの4倍の過酸化水素を注入(モル比2.0)して、1塔目注入AOPと同程度の濃度になった。図6より、過酸化水素の注入比率増加と共に臭素酸濃度は徐々に低下し、注入比1.5以上では濃度の低下はなくなった。同じ過酸化水素の注入比率では、常に1塔目注入AOPの方が濃度が低くなった。

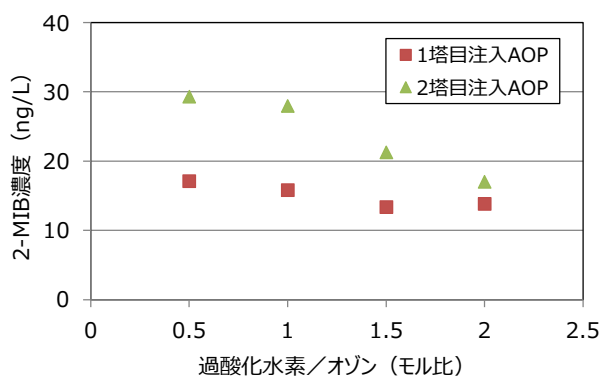


図4 過酸化水素注入比率と処理水2-MIB濃度との関係

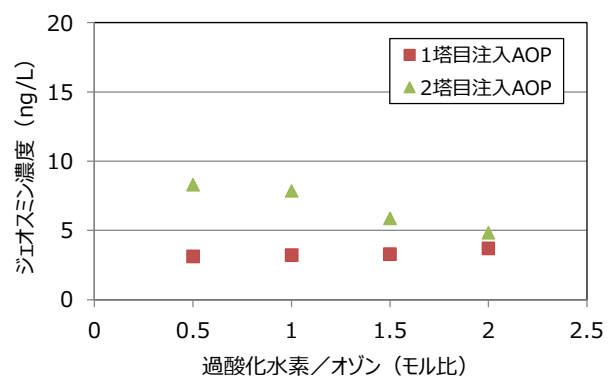


図5 過酸化水素注入比率と処理水ジェオスミン濃度との関係

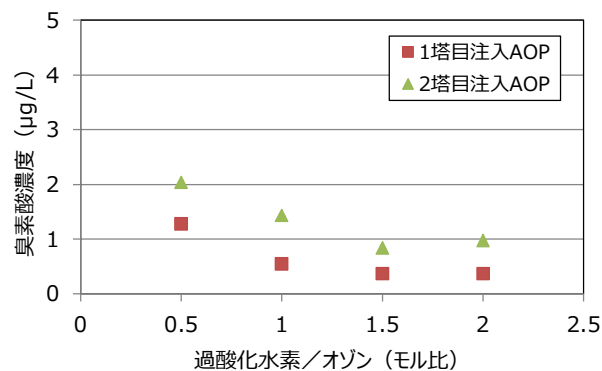


図6 過酸化水素の注入比率と処理水臭素酸濃度との関係

続いて、図7に過酸化水素注入比率と処理水の溶存オゾン濃度との関係、同じく図8に処理水の過酸化水素濃度との関係、図9にオゾンと過酸化水素の消費量との関係を示す。図9では、注入した量と溶存している量の差を消費量とし、単位水量あたりのモル数( $\mu\text{mol/L}$ )で示した(オゾンについては、排オゾン濃度が測定下限値( $0.1\text{g/m}^3$ )以下であったため今回の評価では0とみなした)。図7より、AOPでは過酸化水素注入比率の増加と共に溶存オゾン濃度は大きく減少し、オゾン単独処理の溶存オゾン濃度より小さい値となった。過酸化水素との反応にオゾンが消費されたことを示していると考えられる。図8より、過酸化水素濃度は注入比率の増加と共に直線的に増加した。オゾンとの反応に消費されなかった過剰分が水中に残存し、その残存したものが濃度として計測されたと推察される。図9より、オゾンの消費量は過酸化水素の消費量より約4倍大きい値となった。これは、オゾン処理として反応に消費される分と、過酸化水素と反応してOHラジカルを

生成するのに消費される分の両方がある結果と考える。また、過酸化水素注入比率の増加にともなうオゾン消費量の変化はほとんどなく、過酸化水素の消費量は注入比率の増加にともないモル比 0.5 付近までは増加し、その後は消費量増加の割合は小さくなっている。つまり、注入された過酸化水素は、モル比 0.5 付近までに効率的に消費されている。

図 4、図 5、図 6 と合わせて考えると、2-MIB とジェオスミンの分解は、注入された過酸化水素が効率的に消費される注入モル比 0.5 までに進み、臭素酸生成抑制は注入モル比 0.5 以降も過酸化水素濃度の上昇に伴って進むことが推察される。このことは、カビ臭分解と臭素酸抑制で必要な過酸化水素注入比率は異なり、カビ臭分解の視点で考えると過酸化水素の注入比率は必ずしも注入モル比で 1.0 以上にする必要がないことを示している。

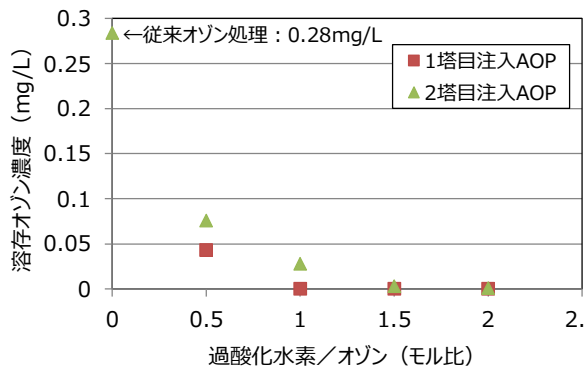


図7 過酸化水素注入比率と処理水溶存オゾン濃度

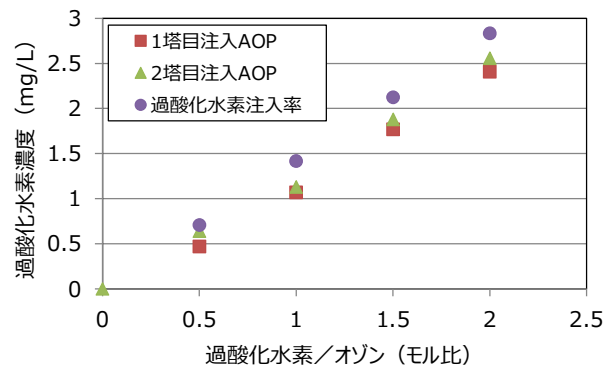


図8 過酸化水素注入比率と処理水過酸化水素の関係

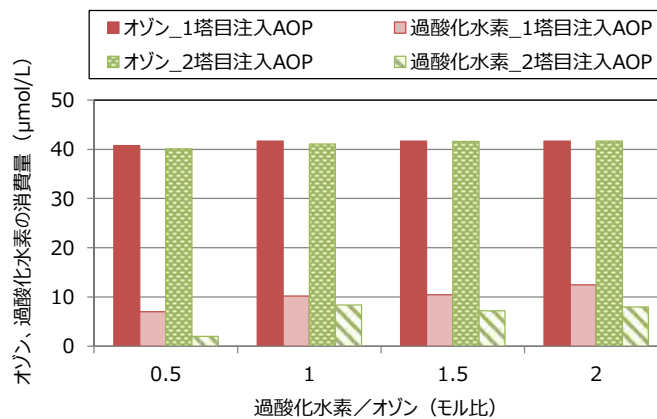


図9 オゾンと過酸化水素の消費量の関係

#### 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、オゾンと過酸化水素の消費量の観点からオゾンと過酸化水素の適切な注入比率について評価した。カビ臭分解と臭素酸抑制で必要な過酸化水素注入比率は異なり、カビ臭分解の視点で考えると過酸化水素の注入比率は必ずしも注入モル比で 1.0 以上にする必要がないことが分かった。今後は効率的な注入方法について引き続き検討を行い、実用化を目指す。

#### 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)
- [3] 第 30 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, p73-76 (2021)