

オゾンの溶解に対するスタティックミキサーの効果

Impact of a static mixer on ozone mass transfer

○水野忠雄*、清水天音*

*：撰南大学 理工学部 都市環境工学科

論文要旨

本研究では、処理装置の省スペース化、処理時間の短縮を目的とした場合、オゾンの気液間物質移動速度が重要な因子との視点から、オゾンの溶解に対するスタティックミキサーの効果について検討を行った。検討を行った範囲では、スタティックミキサーは散気装置に比べて最大 1.8 倍の総括物質移動容量係数を持っており、最大 63%の時間短縮が確認できた。また、スタティックミキサーにおける混合時の気液比を最適化することでさらに高い総括物質移動容量係数を得、さらなる時間短縮を図ることが可能であると考えられた。

キーワード：スタティックミキサー、物質移動、反応速度

Keywords：Static mixer, Mass transfer, Reaction rate

1. はじめに

浄水、下廃水処理へのオゾンの適用については、オゾン及びオゾン分解時に生成するヒドロキシルラジカルの強い酸化力に起因して、各種物質の酸化・分解をはじめ、多くの目的の達成に寄与することが認識されるようになっており、実適用にも多くの実績を有するようになってきた。このようなこともあり、オゾン処理は水処理もしくは廃水処理のオプションとして選定対象となっている。ただし、現在の多くの研究では、オゾン処理によって所定の水質を達成可能かどうかを焦点として、必要オゾン量を得ることが目的となっている。上下水を対象とした場合は、そのようなスクリーニングによって潜在的に対象とされているのは、比較的 low 注入率のオゾン利用であると考えられる。ただし、対象水流量が多い場合がほとんどであるため、オゾン容量としては比較的大きくなる。そのため、主要酸化剤であるオゾンは、ガスとして生成されることが一般的である。ガスオゾンを用いる場合には、オゾンガスと被処理水との接触、それに伴うオゾンのガスから液への物質移動が必要となるため、接触方式を工夫することで、物質移動速度が向上し、処理装置の省スペース化、処理時間の短縮を図ることが可能であると考えられるが、そういった研究はあまり多くない。

近年、オゾン発生器の性能向上に伴い、発生可能なオゾンガス濃度が上昇している。また、オゾン発生器の発生容量も大容量化しているため、従来よりも高濃度、大容量のオゾンガスの使用が可能となっており、単位時間当たりに被処理水へ注入できるオゾン量が多くなる。単位時間当たりに大容量のガス溶解が可能で、溶解効率の高い気液接触方式を開発もしくは選択することができれば、従来よりも大容量のオゾンを必要とする対象水へ適用が可能になると考えられる。もちろん、既存の低注入率適用においても、高濃度、低流量のオゾンガス注入となり、これまでとは異なる概念の気液接触方式が必要であるとともに、新たな装置開発要素があると言える。

このようなこともあり、オゾン溶解効率の向上、処理装置の省スペース化、処理速度の高速化、オゾン発生器の性能向上に伴うオゾン処理適用範囲の広がりに対することを可能とすることを目的とした溶解装置の適用が進んでいくものと考えられる。そこで、本研究では、実験室規模で入手可能な散気装置を複数用意するとともに、スタティックミキサーを気液接触装置として準備し、その最適運転条件を探索するとともに、散気装置との比較を行うこととした。

2. 実験方法

2. 1 実験装置

本研究では、気液溶解系として散気方式とスタティックミキサーの2種類を用いた。また、散気方式については2種類の装置を用いた。いずれの方式を用いる場合にも、実験対象水を反応器にあらかじめ充填し、オゾンガスを連続的に供給する半回分式として運転した。

反応器は、アクリル樹脂製で直径18 cm、底面積254 cm²の円筒形とした。この反応器に、有効水深19.8 cm、有効容積5 Lとなるように実験対象水を充填した。処理対象水は、反応器下に設置したスターラーにて、断面直径7 mm、長さ45 mmの円筒形攪拌子を400 rpmで回転させ、常時攪拌した。

散気方式で運転する場合には、散気装置として、PTFEバブラー散気装置(アズワン株式会社)(以下、散気装置①という)及びマイクロナノバブラー散気装置(Sグレード, 有限会社翠水)(以下、散気装置②という)を用いた。散気装置①は、散気面直径60 mmの円筒形で、厚さ15 mmであり、散気面が反応器底部から25 mmの高さになるように設置した。散気装置②は、散気面直径24.8 mmの円形で、厚さ60 mmであり、散気面が、反応器底部から70 mmの高さになるように設置した。なお、共に散気面の水平方向の位置が、円周方向中央になるように設置した。

スタティックミキサーを用いる場合には、反応器よりポンプ(NRP-3000, EYELA, 東京理化工機株式会社)を用いて処理対象水の一部を引き抜き、スタティックミキサー(T6-27(ミキサー内径φ8), 株式会社ノリタケカンパニーリミテッド)に供給し、スタティックミキサー通過後の処理対象水を再度反応器に戻す、循環方式として運転した。循環液の引き抜き場所は、反応器円筒中心部から円周方向へ4 cm、底部から20 mmの高さとし、循環液の返流位置は、反応器円筒中心部で、底面から10 mmの高さとした。なお、スターラーによる攪拌は散気方式の実験と同様に行った。

オゾンガスは、酸素(99.5%, アバンテ都島株式会社)を原料として無声放電方式のオゾン発生器(ED-OG-S4-ME1, エコデザイン株式会社)を用いて発生させた。高濃度のオゾンガスを安定して発生させるため、オゾン発生器は冷却水循環装置(CA-1110, 東京理科器械株式会社)により冷却した。冷却水の設定温度は10°Cとした。

2. 2 実験条件

2. 2. 1 気液溶解条件

気液溶解系として散気方式及びスタティックミキサーを用いたいずれにおいても、供給オゾンガス濃度は100 mg/L、流量は1 L/minとした。スタティックミキサーを用いた場合には、液循環流量は400~600 mL/minとして、流量の小さい方から①、②、③とした。詳細は表1に示す。

2. 2. 2 評価目的と対象水条件

総括物質移動容量係数(K_La)を評価することを目的とした実験、及びオゾン処理効率を評価することを目的とした実験の2種類を実施した。 K_La の評価を目的とした場合には、自己分解も含めたオゾンの分解が無視しうる条件¹⁾として、pH3における溶解実験を行った。溶液の調製には硫酸(試薬特級, 富士フィルム和

表1 気液溶解条件

気液接触装置	供給オゾンガス濃度 (mg/L)	供給オゾンガス流量 (L/min)	循環液流量 (mL/min)
散気装置①	100	1	-
散気装置②			-
スタティックミキサー①			400
スタティックミキサー②			500
スタティックミキサー③			600

光純薬工業株式会社)を用いた。オゾン処理効率の評価を目的とした場合には、オゾンともっばら反応しやすく、その分解は主にオゾンによって起こると考えられるギ酸(イオン)²⁾を用い、オゾン処理実験を実施した。ギ酸溶液は、ギ酸ナトリウム(試薬特級, 富士フィルム和光純薬工業株式会社)を用いて、実験初期濃度を2 mMとした。また、pHを7とするため、りん酸緩衝液を用いた。その原液は、りん酸二水素ナトリウム二水和物(試薬特級, 富士フィルム和光純薬株式会社)及びりん酸水素二カリウム(試薬特級, 富士フィルム和光純薬株式会社)を用いて、1 Mとして作成し、実験時にりん酸緩衝液濃度が10 mMとなるように、実験対象水に添加した。実験時間は最長60分とし、所定の時間に試料の採取を行った。溶存オゾン濃度及び気中オゾンガス濃度は、オゾン濃度測定方法—改訂版³⁾に準じて、それぞれ質量法によるインジゴ吸光度法及びよう素滴定法を用いて測定を行った。また、ギ酸(イオン)濃度測定には、イオンクロマトグラフ(Dionex Integrion HPIC, Thermo Fisher Scientific)を、pH測定には、pHメーター(LAQUA, 株式会社堀場製作所)を用いた。

2. 2. 3 総括物質移動容量係数 ($K_L a$) の評価

オゾンハンドブック⁴⁾に従って、水中でのオゾンの自己分解は無視しうるとして、各時間におけるデータを用いて、式(1)より求めた。

$$\ln\{([C]_{SS} - [C])/[C]_{SS}\} = -(K_L a + k) \cdot t \quad (1)$$

ここで、 $K_L a$: 総括物質移動容量係数 (min^{-1})、 $[C]$: 各時間での溶存オゾン濃度 (mg/L)、 $[C]_{SS}$: 定常時の溶存オゾン濃度 (mg/L)、 t : 時間 (min)

3. 結果および考察

3. 1 総括物質移動容量係数 ($K_L a$) の評価

本研究で用いた散気装置2種類およびスタティックミキサー3条件の総括物質移動容量係数 ($K_L a$) の評価を目的としたオゾン溶解実験時の溶存オゾン濃度の経時変化を図1に示す。散気装置①については、その他の装置に比べて溶存オゾン濃度の上昇速度が遅く、30分程度までは濃度上昇が確認された。一方、その他の装置については、20分程度までは濃度上昇が確認され、それ以降はほぼ一定であった。このように、散気装置①とそれ以外では、濃度上昇傾向が大きく異なった。

各実験条件において得られた溶存オゾン濃度の経時変化から、式(1)を用いて、 $K_L a$ の導出を行った。なお、溶存オゾン濃度が定常となった際の排出オゾンガス濃度が、供給オゾンガス濃度とほぼ等しいことを確認しており、水中でのオゾンの分解は無視しうるとした仮定は妥当であることを確認している。得られた $K_L a$ の結果を表2に示す。散気装置①及び②の $K_L a$ は、それぞれ 0.114 min^{-1} 及び 0.161 min^{-1} であり、同じ散気機構に基づく気液接触方式であるが、散気装置②の方が約1.4倍高い物質移動速度を持つ装置であることがわかった。スタティックミキサーについては、液流量が大きいほど、 $K_L a$ は大きく、本研究で検討を行った液流量の範囲では、 $0.162 \sim 0.210 \text{ min}^{-1}$ であり、散気装置①と比

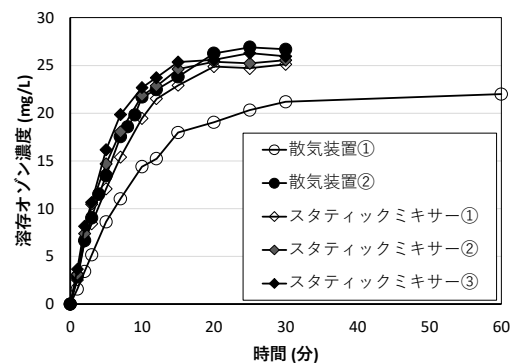


図1 溶存オゾン濃度の経時変化

表2 総括物質移動容量係数 ($K_L a$)

気液接触装置	$K_L a$ (min^{-1})
散気装置①	0.114
散気装置②	0.161
スタティックミキサー①	0.162
スタティックミキサー②	0.196
スタティックミキサー③	0.210

較すると、最大約 1.8 倍の違いが認められた。これらのことから、散気装置間でも 1.4 倍の違いがあり、スタティックミキサーは散気装置を上回る物質移動速度を達成可能なこと、気液流量比には最適値があることがわかった。

3. 2 オゾン処理効率の評価

本研究で用いた散気装置 2 種類及びスタティックミキサー 3 条件のオゾン処理効率の評価を目的とした分解実験時のギ酸濃度の経時変化を図 2 に示す。オゾン供給開始からギ酸濃度は低下した。散気装置①については、その他の装置に比べて低下速度が遅く、35 分程度まではギ酸濃度が確認された。一方、その他の装置については、14 分～24 分程度まではギ酸濃度が確認された。いずれの条件においても、ギ酸濃度は実験開始から時間に比例して減少しているように考えられた。そこで、すべての条件について、ギ酸濃度の低減をゼロ次反応として評価した。これらの結果を表 3 に示す。速度定数は、0.052～0.142 mM min⁻¹ であり、 K_La が大きな装置ほど、速度定数が大きかった。

3. 3 K_La とギ酸分解のゼロ次反応速度定数の関係

K_La とギ酸分解のゼロ次反応速度定数との関係を図 3 に示す。 K_La が大きくなるとゼロ次反応速度定数も大きくなり、比例の関係にあることが分かった。このことは、総括物質移動容量係数が大きいほど、すなわちオゾンガスの溶解速度が大きいほど、速い速度でギ酸分解ができることを示している。よって、処理効率を上げるには、 K_La を大きくすることが望ましく、その目的のためにスタティックミキサーを活用することは有望であることがわかった。

4. まとめ

処理装置の省スペース化、処理時間の短縮を目的に、オゾンの溶解に対するスタティックミキサーの効果について検討を行った。スタティックミキサーは最大 0.210 min⁻¹ の総括物質移動容量係数を持っており、散気装置に比べて最大 1.8 倍となり、処理効率としてみた場合、時間としては最大 63% の短縮が確認できた。また、スタティックミキサーにおける混合時の気液比を最適化することでさらに高い総括物質移動容量係数を得、さらなる時間短縮を図ることが可能であると考えられた。

謝辞：本研究の一部は、JST 未来社会創造事業（「世界一の安全・安心社会の実現」領域）「生活環境に潜む微量な危険物から解放された安全・安心・快適なまちの実現」（研究開発代表者：田中宏明）により行われた。ここに記して謝意を表する。

参考文献：1) Mizuno, T., Tsuno, H., and Yamada, H.: Development of ozone self-decomposition model for engineering design, *Ozone: Sci. & Eng.*, 29, 1, 55-63, 2007., 2) 中山恵裕, 野田清治, 水野忠雄: オゾンによる大腸菌不活性化過程への共存有機物の影響評価—実験的検討—, 第 30 回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, 109-112, 2021., 3) 特定非営利活動法人日本オゾン協会: オゾン濃度測定方法—改訂版, 平成 28 年 2 月., 4) 特定非営利活動法人日本オゾン協会: オゾンハンドブック改訂版, サンユウ書房, 2016.

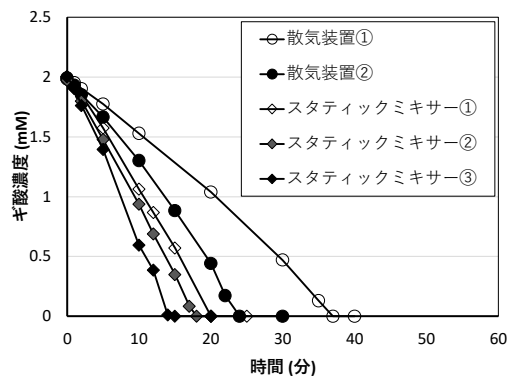


図 2 ギ酸濃度の経時変化

表 3 ギ酸のゼロ次反応速度定数

気液接触装置	速度定数 (mM min ⁻¹)
散気装置①	0.0523
散気装置②	0.0805
スタティックミキサー①	0.0968
スタティックミキサー②	0.111
スタティックミキサー③	0.142

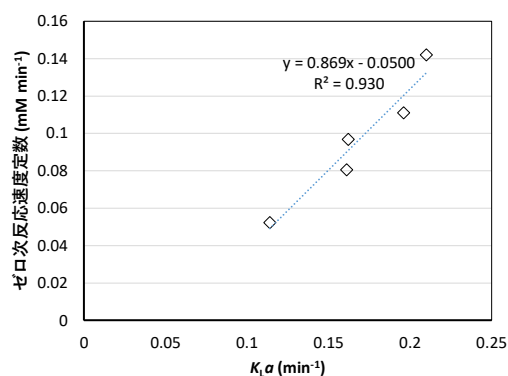


図 3 K_La とギ酸分解のゼロ次反応速度定数の関係