

学 位 論 文 題 名

水道におけるオゾン処理の
臭気物質除去への応用に関する研究

学位論文内容の要旨

本研究は、オゾン処理によって臭気物質（2-MIB とジェオスミン）除去を行う場合に、原水固有のオゾン処理性を定量的に把握し、これに基づき最適なオゾン接触池形式を選定し、この基本設計を可能とする手法を、実験的検討を基に提示したものである。

本論文の主な成果を各章ごとに要約すると次の通りである。

第1章では、我が国におけるオゾン処理の必要性とその導入の経緯・背景を述べ、最適な接触池の設計手法が確立していない課題を指摘し、この課題解決のためのアプローチ、即ち本研究の目的について述べた。アプローチの手法は以下の通りである。オゾン処理により臭気物質の除去を計画するためには、OH ラジカルの生成過程、すなわちオゾン分解過程を明らかにし、OH ラジカルと臭気物質の反応機構を明らかにする必要がある（第2章）、次に、除去に最適な接触池（反応槽）形式を決定するための手法を提案し（第3章）、最適な接触池を決定し、前記 OH ラジカル反応が関与する場合の臭気物質除去を予測する手法を提案する（第4章）。

第2章では、原水毎に異なる臭気物質の分解特性について考察し、オゾンの自己分解で生成する OH ラジカルの酸化過程での重要性を示し、オゾン自己分解のモデル化（拡張 SBH モデルの提案）を行い、拡張 SBH の反応機構に基づいて臭気物質分解反応のモデル化を行い、以下の結論を得た。

- 1) 拡張 SBH モデルを用いた検討から、臭気物質と OH ラジカルの反応速度定数 k_{A1} と臭気物質と溶存オゾンの反応速度定数 k_{A2} を決定した。これは、2-MIB の場合 $k_{A1} = 1.10 \times 10^{11} \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ 、 $k_{A2} = 21 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ 、ジェオスミンの場合、 $k_{A1} = 1.65 \times 10^{11} \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ 、 $k_{A2} = 30 \text{ (M}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$ である。この反応速度定数を用いたモデルからの計算結果は、各 pH で実測値と良く一致した。分解反応における OH ラジカルの寄与率は、72%～92%である（pH6～8）。
- 2) また、水道原水で考えらるような比較的高濃度の炭酸の共存で生ずる臭気物質分解阻害効果においても、本モデルの計算値は実験データとほぼ一致した。また、腐植物質の共存下で見られる特異的な酸化作用の発現のメカニズムに関しても説明を与えるこ

とができた。

第3章では、現在水道で用いられている接触池形式である、横流式接触池と下方注入式接触池の二つの接触池方式について、処理性能を予測するためのオゾン吸収モデルを提案し、この実験的検討を行い、それぞれのモデルの有用性を示した。

- 1) 横流式接触池に関しては、横流式接触池のオゾン吸収モデルとなる *LCGP* (液相完全混合、気相押し出し流れ) モデルを提案した。この基本方程式から、オゾン注入率、液ガス比、水深、滞留時間などの変数と接触池の溶存オゾン及びオゾン吸収率の関係を示した。モデルからの性能の予測値は、実験結果と良く一致することを示した。
- 2) 下方注入式接触池に関しては、吸収で最も重要な下降管の気液接触特性を明らかにし、吸収モデルに必要な、気液接触面積、総括物質移動係数などの推定式を提案した。水理学的特性に基づき、下降管に対しては、押し出し流れモデル、上昇管に関しては、縦多段 *LCGP* モデルを適用したオゾン吸収モデルを提案した。モデルからの性能の予測値は、実験結果と良く一致することを示した。また、比較検討から、下降管、上昇管ともに、押し出し流れのモデルも予測式として有用であることが明らかになった。

第4章では、本論文の総括として、第2章及び第3章の結果を踏まえて、臭気物質除去のための最適な接触池の設計に関して、以下の知見を明らかとした。

- 1) 臭気物質除去のための接触池として、横流式接触池と下方注入式接触池を比較し、接触池内の溶存オゾン濃度分布特性から、下方注入式接触池が優れていることを結論づけた。(同条件で試算し、下方注入式の臭気物質除去率が約 10% 大きいことを示した。)
- 2) 原水水質の特性をラジカル反応モデルに組み入れるために、腐植物質が OH ラジカルを生成する場合の反応速度定数 k_{S2} 、ラジカルを消費する場合の反応速度定数 k_{INH} の求め方を提案した。
- 3) 下方注入式接触池のオゾン溶解モデルに第2章で検討したラジカル反応モデルを組み入れて、ラジカル反応に基づいた下方注入式接触池性能予測モデルを構築した。
- 4) ラジカル反応に基づいた下方注入式接触池モデルと、従来の溶存オゾンのみを酸化剤とする反応を組み込んだ下方注入式モデルの比較を行い、接触池性能の予測値がほぼ一致することを示した。この理由は、接触池内での溶存オゾン、OH ラジカルの比が一定であるためであることが明らかとなった。この結果、従来用いられてきた、溶存オゾンで臭気物質との反応を記述した、簡易的、あるいは実務的方法は、使用条件が限定されるものの、方法としての妥当性が初めて評価された。
- 5) 2種類の原水を用いたケーススタディで、原水水質の違い(炭酸濃度、TOC 濃度、 k_{S2} 、 k_{INH} の違い)により、接触池の大きさとオゾン注入率が大きく異なることが示され、これにより本手法の実用性が示された。
- 6) 以上をまとめた設計手法を提案した。

以上の事項により、本研究は、水道において臭気物質除去を目的としたオゾン処理プロセスの設計手法を明らかとしたものである。

学位論文審査の要旨

主 査	教 授	眞 柄 泰 基
副 査	教 授	高 桑 哲 男
副 査	教 授	渡 辺 義 公
副 査	教 授	清 水 達 雄
副 査	助教授	亀 井 翼

学 位 論 文 題 名

水道におけるオゾン処理の 臭気物質除去への応用に関する研究

湖沼・ダム等富栄養化した水道水源を利用する水道が多くなっている。これらの水源では富栄養化に伴い藍藻類が発生し、臭気物質(2-MIB とジェオスミン)を生産し、それらは標準的な浄水処理では除去が出来ないため、水道水にかび臭を付け、水道水の快適性が失われ、ひいては水道への信頼性が低下している。このような水道水の異臭味対策としてオゾン処理が導入されるところが増えてきている。しかし、その導入には実用規模の実験プラントを用いた長期実験をおこなって設計されている。

本論文はこのようなことから、オゾン処理によって臭気物質除去を行う場合に原水固有のオゾン処理性を定量的に把握し、これに基づき最適なオゾン接触池形式を選定し、オゾン濃度を含めた基本設計を可能とする手法を確立する実験的検討を行い、実験プラントでの長期実験を行わずに、合理的な設計手法を提案している。

本論文は5章から構成されており、その内容は以下のように要約される。

第1章では、本論文の背景、目的及び構成について記している。

第2章では、オゾン分解のメカニズムと臭気物質について論じている。すなわち原水毎に異なる臭気物質の分解特性について考察し、オゾンの自己分解で生成するOHラジカルの酸化過程での重要性を示し、オゾン自己分解のモデル化(拡張SBHモデルの提案)を行い、拡張SBHの反応機構に基づいて臭気物質分解反応のモデル化を行っている。

また、水道原水で考えられるような比較的高濃度の炭酸の共存で生ずる臭気物質分解阻害効果においても、本モデルの計算値は実験データとほぼ一致した。また、腐植物質の共存下で見られる特異的な酸化作用の発現のメカニズムに関しても論じている。

第3章では、オゾン接触池のための接触池と接触池のオゾン吸収モデルを論じている。すなわち横流式接触池と下方注入式接触池の二つの接触池方法について、処理性能を予測するための

オゾン吸収モデルを提案し、この実験的検討を行い、それぞれのモデルの有用性を示した。

横流式接触池に関しては、横流式接触池のオゾン吸収モデルとなる $LCGP$ (液相完全混合、気相押し出し流れ)モデルを提案した。この基本方程式から、オゾン注入率、液ガス比、水深、滞留時間などの変数と接触池の溶存オゾン及びオゾン吸収率の関係を示した。モデルからの性能の予測値は、実験結果と良く一致することを示した。また、下方注入式接触池に関しては、吸収で最も重要な下降管の気液接触特性を明らかにし、吸収モデルに必要な、気液接触面積、総括物質移動係数などの推定式を提案した。水理学的特性に基づき、下降管に対しては、押し出し流れモデル、上昇管に関しては、縦多段 $LCGP$ モデルを適用したオゾン吸収モデルを提案した。モデルからの性能の予測値は、実験結果と良く一致することを示した。

第4章では、臭気物質除去のための接触池性能の予測を論じている。すなわち臭気物質除去のための接触池として、横流式接触池と下方注入接触池を比較し、接触池内の溶存オゾン濃度分布特性から、下方注入式接触池が優れている。また、原水水質の特性をラジカル反応モデルに組み入れるために、腐植物質が OH ラジカルを生成する場合の反応速度定数、ラジカルを消費する場合の反応速度定数の求め方を提案している。

下方注入式接触池のオゾン溶解モデルに第2章で検討したラジカル反応モデルを組み入れて、ラジカル反応に基づいた下方注入式接触池性能予測モデルを構築した。2種類の原水を用いたケーススタディで、原水水質の違い(炭酸濃度、 TOC 濃度、反応速度定数の違い)により、接触池の大きさとオゾン注入率が大きく異なることが示され、これにより本手法の実用性が示された。これらのことから、臭気物質除去のための下方注入式接触池の設計手法を提案している。

第5章は本研究の結論である。すなわち、本論文はオゾン処理によって臭気物質を除去する施設を計画するために必要な、 OH ラジカルの生成過程、すなわちオゾン分解過程を明らかにし、 OH ラジカルと臭気物質との反応機構を明らかにした。つぎに、除去に最適な接触池形式を決定するための手法を提案し、最適な接触池を決定し、 OH ラジカル反応が関する場合の臭気物質除去を予測する手法を提案している。

これを要するに著者はオゾンによる臭気物質除去への応用に関する処理実験を基にオゾン接触池の新らしい設計手法を提案することにより、オゾン処理技術の進歩に資するとともに、高度浄水処理施設の合理的な設計手法に資するものであり、都市環境工学とくに環境衛生工学に対して貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。