



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	原水中のオゾン消費物質の分子量分布特性とその消費速度に関する検討
Author(s)	森岡, 崇行; 加藤, 康弘; 星川, 寛 他
Description	第4回衛生工学シンポジウム (平成8年11月7日 (木) -8日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 5 測定 . 5-7
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 4, 215-218
Issue Date	1996-11-01
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/7852">https://hdl.handle.net/2115/7852</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	4-5-7_p215-218.pdf



5 - 7

原水中のオゾン消費物質の分子量分布特性とその消費速度に関する検討

○森岡 崇行(富士電機総合研究所)、加藤 康弘(富士電機総合研究所)  
星川 寛(富士電機総合研究所)  
岡田 光正(広島大学工学部)、茂庭 竹生(東海大学工学部)

1. はじめに

近年、各地でオゾンによる高度浄水設備の導入が推し進められているが、新規にオゾン処理設備を設計するにあたっては、目標とする処理特性を得るためのオゾン注入率、接触時間等をあらかじめ予測する必要がある。このような場合、接触池内のオゾン吸収のモデル化及びシミュレーションによる検討は有効な手段となり得る。このシミュレーションによる予測の信頼性を高めるためには、原水のオゾン消費特性を精度良く表現できることが重要な要素となる。特に、汚濁の進んでいる原水は、オゾンと接触の初期に大きなオゾン消費を示すという特徴がある。

そこで、筆者らは特に水道水源として用いられる河川水中成分の分子量分布に着目し、オゾン処理による分子量分布変化の測定、及びモデル化によるためのオゾン消費成分の定量化の検討を行った。

2. オゾン処理による分子量分布変化

2-1. 実験方法

供試水は都市近郊の河川及び湖沼から採取した。原水の水質を表1に示した。前処理として、表中 a,b の原水については、採取後直ちに PAC にて凝集沈澱を行い、上澄み液を 0.45  $\mu$  m のメンブランフィルターでろ過した。表中 c の原水については、他に比べて清澄であることから、凝集沈澱は行わず、0.45  $\mu$  m メンブランフィルターでろ過のみを行った。

分子量分布測定には島津製高速液体クロマトグラフ分析装置(HPLC)LC-10A型及びゲルろ過カラム Asahipak GS320HQ(排除限界40,000)を用いた。また、大容量用分取カラム(Asahipak GS320FP)を用いることにより、フラクションを分取し、フラクション毎のオゾン処理特性を調べた。分子量分布測定条件及びオゾン処理条件を表2、3に示した。

表1 原水の水質

原水名	E <sub>260</sub> (AU)	TOC (mg/L)
河川水a	0.42	6.0
河川水b	0.11	1.9
湖沼水c	0.05	1.0

表2 分子量分布測定条件

	分析時	分取時
使用カラム	GS320HQ ( $\phi$ 7.6 $\times$ 300)	GS320FP ( $\phi$ 21.5 $\times$ 300)
移動相溶液	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> +KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> 4mM,pH6.9	
移動相流量	1.0mL/min	7.0mL/min
検出器	E <sub>260</sub> 、E <sub>220</sub>	

表3 オゾン処理条件

	凝集沈澱水	分取フラクション
反応槽容積	2.0L	500ml
注入オゾン濃度	15g/Nm <sup>3</sup>	2g/Nm <sup>3</sup>
注入オゾン風量	2.0L/min	1.0L/min
処理時間	20min	
水温、pH	20 $^{\circ}$ C、pH7.0	

2-2. 分子量分布変化測定結果

図1に、河川水 a についてオゾン処理を行った場合の分子量分布測定結果を示した。この図より、E<sub>260</sub> ピークは主にフラクション前半(t=6~7.5min)に、E<sub>220</sub> ピークは後半(t=7.5~10min)に多く分布していることがわかる。ちなみに、溶出時間 7.5min はポリエチレングリ

コールによる換算分子量では約 5000 を示す。

$E_{260}$  検出によるクロマトグラムは、オゾン処理に応じて、全般的にそのピーク高さが低下している様子が伺える。特にフラクション前半の減少が顕著である。また、各フラクションのピーク溶出位置は変化しないことから、オゾン処理による溶出時間の遅れ=見かけ上の低分子化は起きていない様に見える。

一方、 $E_{220}$  検出によるクロマトグラムはオゾン処理によってピーク高さ、溶出位置共にほとんど変化をしていない。

以上より、 $E_{260}$  検出による分子量分布変化クロマトグラムは  $E_{220}$  検出に比べて、オゾン処理の過程を良好に表現しうると考えられる。これは、 $E_{260}$  が原水中有機成分の内、オゾンと反応性の高い共役二重結合に強い吸収を示すのに対して、 $E_{220}$  は無機基質全般に吸収を示すに行った事からも理解できる。

そこで、HPLC によるフラクション分取により、各フラクションのオゾン処理による分子量分布変化を測定した。分級の基準は、その紫外外部吸光特性の違いから 2 種類に分級し、溶出時間 6~7.5min までのフラクションを前半成分(= $E_{260}$  検出成分が多く存在するフラクション)、溶出時間 7.5~10min までのフラクションを後半成分(= $E_{220}$  検出成分が多く存在するフラクション)とした。

フラクション前半成分の分子量分布変化を図 2 に示した。前半成分の  $E_{260}$  クロマトグラムは、オゾン処理により低下すると共に、溶出時間の遅い領域、すなわち先に分級した後半成分の領域にピークが現れてくる。これは、高分子領域の物質がオゾン処理により、分解、低分子化されているためと判断できる。

同様にフラクション後半成分のみをオゾン処理した場合は、緩やかな  $E_{260}$  吸収成分の減少が見られたものの、溶出時間の遅れは見られなかった。以上の事から、図 1 に示された  $E_{260}$  検出によるクロマトグラム変化は、オゾン処理により高分子側の成分が分解され、低分子化する反応と、低分子側の成分がオゾン処理により緩やかに分解されていく反応の 2 つが進行しているためと考えられた。

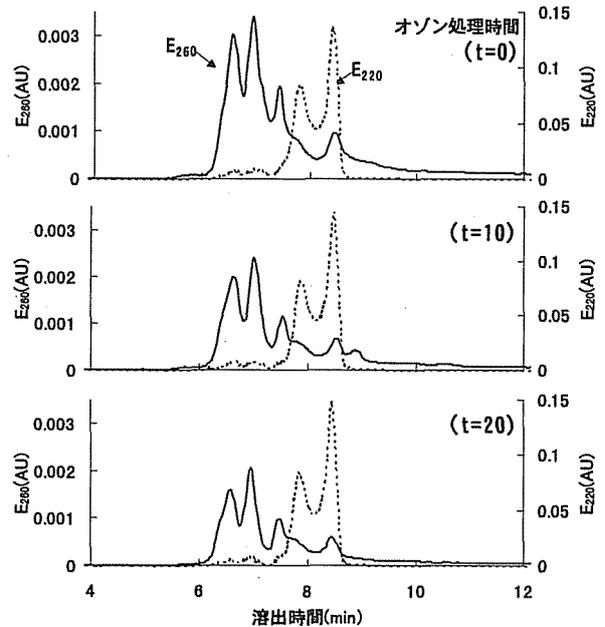


図 1 分子量分布測定結果

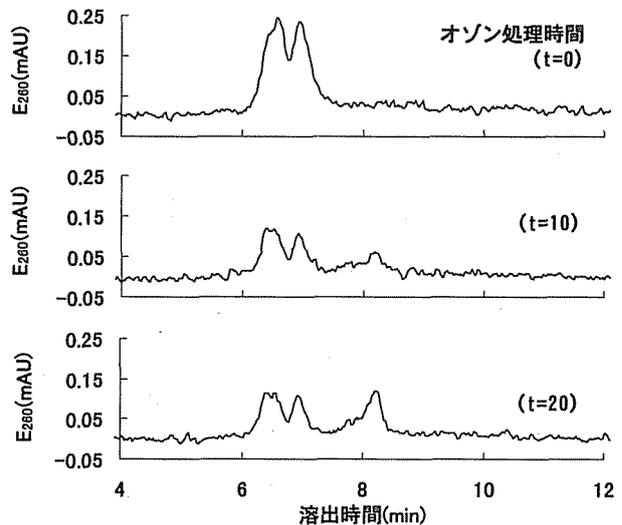


図 2 分子量分布測定結果  
(フラクション前半)

### 3. オゾン消費モデルの検討

先述の分子量分布変化測定結果より、バッチ式オゾン反応槽内のオゾン吸収・消費のモデル化を試みた。前述の通り、フラクシオン前半成分はオゾン処理によりフラクシオン後半成分へ分解・移行することから、フラクシオン前半をオゾン消費成分1、後半を消費成分2とし、図3のような反応経路を仮定した。(便宜上の2成分を用いた逐次反応モデルである)この場合の液相中のオゾンと各オゾン消費性物質の反応は以下の式で表わされる<sup>1)</sup>。

$$\frac{dC}{dt} = k_L a(C^* - C) - k_{O_3} \cdot C - k_{d1} \cdot C \cdot X_{d1} - k_{d2} \cdot C \cdot X_{d2} \quad \dots(1)$$

$$\frac{dX_{d1}}{dt} = -r_{d1} \cdot C \cdot X_{d1} \quad \dots(2)$$

$$\frac{dX_{d2}}{dt} = r_{d1} \cdot C \cdot X_{d1} - r_{d2} \cdot C \cdot X_{d2} \quad \dots(3)$$

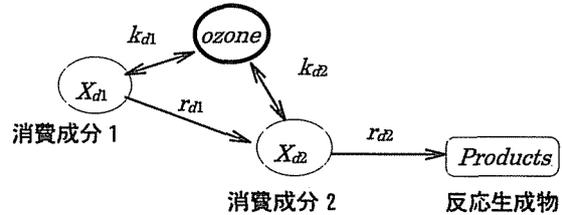


図3 モデルで仮定した反応経路

$C^*$ ,  $C$ : 溶存及び飽和オゾン濃度(mg/L)、 $K_L a$ : 物質移動容量係数(1/min)、  
 $k_{O_3}$ : オゾン自己分解速度定数(1/min)、  
 $X_{d1}$   $X_{d2}$ : 各オゾン消費成分濃度(AU)、  
 $k_{d1}$   $k_{d2}$ : 各オゾン消費成分のオゾン消費速度定数(1/AU/min)、  
 $r_{d1}$   $r_{d2}$ : 各オゾン消費性物質の分解速度定数(L/mg/min)

従って、(1)~(3)式に示された各定数を適正に求めてやることで、反応槽内におけるオゾンの吸収・消費のモデル化が可能と考えられる<sup>1)2)</sup>。各消費成分の初期濃度( $X_{d1}$ ,  $X_{d2}$ )には、E260検出クロマトグラムから得られる各々のフラクシオン面積を用いる。すなわち、消費成分1の濃度は溶出時間6~7.5minの範囲のE260クロマトグラム積分値、消費成分2の濃度は7.5~10minの範囲の積分値である。これらの値はHPLCのデータ処理装置より自動的に算出される。また、各反応速度定数( $r_{d1}$ ,  $r_{d2}$ ,  $k_{d1}$ ,  $k_{d2}$ )の推定は以下の通り行った。

#### ①消費成分2のオゾン消費速度定数及び分解速度定数

分取した後半のフラクシオンのみをオゾン処理し、溶存オゾン増加曲線を測定する。この場合、 $X_{d1}=0$ となることから、HPLCより求めた $X_{d2}$ を代入し、 $k_{d2}$ ,  $r_{d2}$ をパラメータとして適当な数値を代入して(1)~(3)の連立微分方程式を解き、実測値に近い溶存オゾン増加曲線を与える値を解とする。

#### ②消費成分1のオゾン消費速度定数及び分解速度定数

原水をオゾン処理した場合の溶存オゾン増加曲線を測定し、HPLCより求めた $X_{d1}$ ,  $X_{d2}$ 、及び①で求めた $k_{d2}$ ,  $r_{d2}$ を代入し、残りの未知数である $k_{d1}$ ,  $r_{d1}$ をパラメータとして同様に求める。

今回用いた河川水 a の場合では、 $X_{d1}=0.13$ ,  $X_{d2}=0.07$ (AU)であった。容積 2L の回分式オゾン反応槽より求めた溶存オゾン上昇曲線実測値と、モデル計算値を図4に示した。上記手順により求めたモデル反応速度定数の値は図中に示した通りである。特に、実

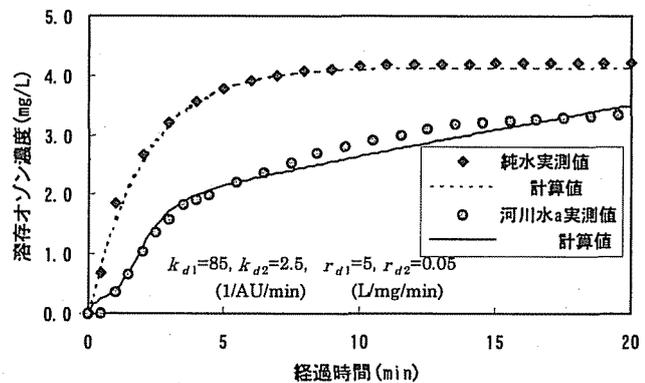


図4 シミュレーション結果 (河川水 a)

測値ではオゾン処理経過時間 4min 前後に溶存オゾン上昇曲線のくびれが観察されるが、計算値もその過程を良好に表現している。また、これら速度定数の値より、消費成分 1 のオゾン消費速度定数は消費成分 2 に比べて数十倍の高い値を示し、分解速度定数もおおよそ 2 オーダー大きいことが明らかになった。

図 4 についてさらに考察を加えると、実測値は経過時間 20min 辺りで飽和する傾向が見られるが、計算値は若干上昇していくという差異がある。これはオゾンを消費し、かつ非常に分解し

にくい成分が計算値よりも残留していることを意味している。本研究におけるオゾン消費速度測定の実験の目的が実際の反応槽設計への適用と考えるならば、オゾン処理時間が 20min、溶存オゾン濃度が 3mg/L というのは、十分すぎるオゾン注入条件と考えられる。実設備では溶存オゾン濃度が 2mg/L を超える事はまれであり、滞留時間も最大で 20min 程度である。従って、この範囲では本モデルによる計算結果を実設備設計に適用可能であると考えられる。

また、図 5 は河川水 b 及び湖沼水 c の場合である。各オゾン消費性物質濃度は河川水 b が、 $X_{d1}=0.04$ 、 $X_{d2}=0.02$ (AU)、湖沼水 c が  $X_{d1}=0.04$ 、 $X_{d2}=0.01$ (AU)であった。オゾン処理時間 20min における到達溶存オゾン濃度は、河川水 b が 3.73mg/L、湖沼水 c が 3.72mg/L とほぼ等しい値を示すが、溶存オゾン上昇曲線の形状は大きく異なっている。湖沼水 c の方は、初期(2~4min)の溶存オゾン濃度の立ち上がりが早く、その後は比較的平行に近い曲線となるが、河川水 b の方は初期の立ち上がりが遅く、常に緩やかに上昇している。実測値に見られるこれらの現象は、本モデルの各速度定数から説明可能であり、初期の溶存オゾンの立ち上がりの速さは  $k_{d1}$  の値により、終盤の溶存オゾンの値は  $k_{d2}$ 、 $r_{d2}$  の値により決定されることが出来る。

## 5. おわりに

本研究では水道原水中溶解成分のオゾン消費成分及びオゾン消費速度に関して検討を行った。その中で、E<sub>260</sub> 検出による分子量分布はオゾン処理の度合いを良好に表現することが明らかになり、これら分子量分布に基づいたオゾン消費性物質の代替指標及びオゾン消費モデルを提案した。

本モデルは、原水中のオゾン消費物質のオゾン消費と分解の過程を表現するものであり、水質の異なる原水についても概ね適用できることを示した。

## 参考文献

- 1) 森岡崇行、本山信行、星川寛、岡田光正、茂庭竹生：横流式接触池のオゾン吸収モデル、水道協会雑誌、No. 682, pp7~17(1991)
- 2) 田畑則一：浄水のオゾン処理における気液接触装置の特性、水道協会雑誌、No. 482, pp16~27(1975)

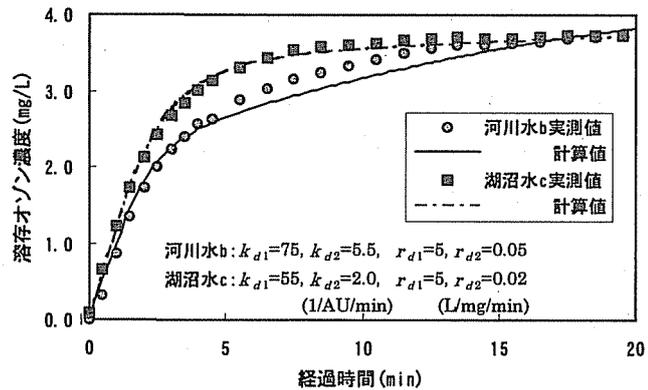


図 5 シミュレーション結果  
(河川水 b 及び湖沼水 c)