

オゾンによる水浄化

Water Treatment by Ozonation

宗 宮 功*

Isao Somiya

1. オゾン水浄化技術の展開

わが国の水の使用形態を表1¹⁾に示すが、幅広く利用されていることが分かる。表の大区分では、発電用水、就航用水、あるいは景観環境用水等は除かれているが、当然、個々の利水目的に応じて主たる浄化対象物質は異なる。水資源の有効活用のため循環利用が求められる時代となりつつあるが、これら利用形態毎に浄化適用技術も異なり、その循環利用の可能量は異なってくる。

現代の水処理技術の基本的流れは、1960年代にアメリカで大々的に実施された技術評価が中心であり、その後の20数年間にわたり世界をリードしていた。わが国でも、その流れで多くの技術が導入されたが、より効率的でかつ質レベルを著しく向上させようとする周辺技術の展開があって、膜処理とバイオテクノロジーとの効果的な導入が企画された。適用技術の見直しは、一方では資源有効利用ないし創エネルギーの立場から進められ、1985年から5～6年間にわたり、国策プロジェクトとしてバイオフォーカス（建設省）あるいはアクアルネッサンス（通産省）が展開された。基本的に水処理は物理学的処理、生物学的処理、並びに化学的処理に区分される。その意味では、これらのプロジェクト展開では、物理学的処理法（膜処理の導入）並びに生物学的処理法（メタン発酵による有機物回収）の機能向上が中心的な技術開発点であった。

一方で、1980年代から、農薬や有機塩素化合物など発ガン性物質に関する関心が高まり、いわゆる健康への安全性に関する評価基準が目されるようになった。従来法では見逃してきたレベルでの汚染がクローズアップされ、またオゾン層破壊という地球環境問題からトリクロレンやパークレンと言った揮発性ハロゲン有機物

質の使用が問題となりだし、地下水汚染をはじめとする水源の汚染を引き起こし、水処理の対象となってきた。

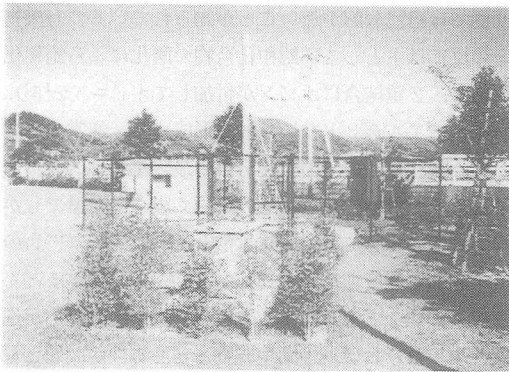
典型例を浄水処理（主として凝集沈殿＋砂ろ過法）でみると、元来汚れが少ない水源から水を引き、無機性汚れを効率的に除去する処理を目的として設定した処理システムであり、水源が富栄養化し、臭い水の形成があり、藻類由来の極微量有機物が問題であることが突き止められても、既存浄化工程では、これを取り除く工程がないのが大問題となった。第1次臭い水問題は琵琶湖では昭和44年（1969）に発生し、その後数年間各地で臭気対策用のパイロットプラント実験が、粉末炭や粒状炭を用いた活性炭処理、オゾン処理などの機能評価を目的に展開された。いずれの手法でも処理可能であることが理解され、オゾン処理で十分処理可能であることが立証された。が、当時はオゾン処理技術に関する知識・理解不足から、オゾン処理では酸化生成物としていかなる毒性を持つ物が生成されるかわからないとの見解が示され、オゾン処理の後段には必ず活性炭処理を重ねて組み合わせる必要があると行政指導がなされた。当時、高価な処理法を2段階重ねることなどほとんど経済的に不可能であったことから、結果としてオゾンの適用が閉め出される行政指導となったと言って過言ではない。本来、オゾン処理で出来る反応生成物の多くは、親水化しており、従って活性炭に吸着されにくい物質となっていることから、行政指導自体技術的には的外れなものであった。しかしなお今日でも、この種の理屈が蕩々と論ぜられるのを聞くことがあるが、技術的無知からなされるものでしかない。

安全に関する論議は十分尽くされねばならないが、オゾン消毒の歴史は既にフランス人社会では100年以上の経験があることを考えると、オゾンは高価だし、何もオゾンまで入れなくても良いのではないかと言った旧守派的発想や親米国基準追従の行動と、オゾンは

* 京都大学大学院工学研究科環境工学専攻教授
〒606-8501 京都市左京区吉田本町

表1 水使用形態の区分

大区分	中区分	小区分	内 訳
都市用水	生活用水	家庭用水	飲料水, 調理, 洗濯, 風呂, 掃除, 水洗トイレ, 散水, 車洗浄など
		都市活動用水	営業用水 (飲食店, デパート, ホテル, プール等), 事業所用水 (事業所等), 公共用水 (学校, 噴水, 公衆トイレなど), 消火用水等
	工業用水	ボイラー用水, 原料用水, 製品処理用水, 洗浄用水, 冷却用水, 温調用水など	
農業用水	水田灌漑用水, 畑地灌漑用水, 畜産用水など		



オゾン発生装置



取水部

図1 河川水のオゾン処理+磯間接触酸化装置

危険なものという刷り込みによる偏見がその導入展開を遅らせることとなったとみるべきであろう。さらに、1980年代に入ると浄水処理工程での塩素消毒で発ガン性を有するトリハロメタンが生成されることが指摘され、塩素処理の適用に大きな関心が集まり、その代替法としてオゾンが取り上げられた。オゾン酸化による細胞破壊や臭気物の破壊による浄化が試みられたものの、殺菌消毒効果があると正式に厚生省に認められたのは、ほんの数年前で「紫外線照射と同等の効果がある」と間接的に認められたに過ぎない。これも米国で小規模浄水場でオゾン処理がかなり実用化されてきつつある現状が明確になったことが後押ししている様である。

一方、工場排水や都市下水の処理でも、公害の時代の有機性汚濁防止の立場から、1970年代以降処理目標は各地水域の水質基準を全うするための処理水質となり、排水基準に見合う処理法を建設、管理する事が進められた。ある程度の豊かさに慣れた昨今、失ったり、無くしてきた水文化や文明の大きさに少しづつ気付き、人間性の豊かさを膨らませる方向でこれらが見直され、豊かな水辺、豊かな生態系の確保が人の生存にも関与

することが理解され始め、より高い処理レベルを求める段階に入っている。

世は今“ダイオキシン”や“環境ホルモン”で代表される時代と言って過言では無かろう。ダイオキシンは制御・管理レベルがpg/lであって、公害の時代のmg/lの世界のさらに百万分の1以下の世界でしかない。危険管理とは途方もなく希薄なものを対象とし、処理しなければならない時代でもある。かつまた多くの発ガン性物質や有機塩素化合物は、水に溶け難く脂肪など油脂類に可溶であり、生態系食物連鎖の頂点にいる猛禽類の体内に蓄積し、卵へと移され、汚染を繰り返し、孵化できない卵が増加してきているといわれる。また一方では、環境ホルモンが話題となり、多くの哺乳動物にも生殖機能障害などの被害が報告されつつある。

これらの多くは、人が作り出して、自然に放出したものであり、自然界で分解循環サイクルがないために、どこかに蓄積し、問題を発生させる。環境サイドの工学が活用してきた従来の技術は、自然界に存在する浄化機能を人為的に強化し、速度を速めたものであり、元々自然界に存在しなく、人間が作り出した危険な薬

品類は当然自然界の生態系では分解できないものが多い。存在したとしても反応速度が低かったり、ほんの一部しか分解できないものでしかない。またそれら機能を発現する微生物群は、他の微生物集団の中で十分浄化機能を発揮できるかどうかは大変疑問である。その意味で、生物処理による対策では、細菌機能の突然変異による分解機能獲得を時間をかけて待つか、バイオテクノロジーで開発し、閉ざされた系の中でDNA組み替え細菌を用いて処理を進めるしか手はない。永い生態系の変遷過程を待つか、或いは、人造有機物をオゾンなど強力な酸化剤で前処理して変質させ、毒性を低下させたり、低級脂肪酸まで分解することを手助けする処理法が必要となっている。さらに、オゾンと紫外線照射、オゾンと過酸化水素、オゾンと温度・pH変化などを組み合わせて、オゾン酸化のレベルより高レベルのラジカル反応を生じさせ、有機物を瞬時に無機化する技術開発が進められている。有害物や毒性物質の低減化、或いは環境ホルモンの低減化にはラジカル反応が効果的に利用可能である。

一方では、高濃度汚水処理だけでなく、オゾンの水辺への適用が始まりつつある。元々オゾンは雷や自然の海岸線での強い太陽光の下では、それなりの濃度で発生し、有機物と反応してきている。ただ、一般的に、人工オゾン発生装置を自然河川水に利用しようとする、周辺必要設備を含む発生装置のコストが高いとか、ランニングコストが高いといった理由で、自然の浄化作用強化策として適用されることは少なかった。あちこちでより安全な水を求める動きが強まり、オゾン処理が適切な処理法として導入されかけている。図1²⁾に示すように、四万十川ではオゾン処理とれき間接触酸化法を組み合わせ、河川水を処理した上、子供の遊ぶ池に導入し、安全できれいな水を造水している。オゾン処理の導入は、色の除去、臭いの改善、病原菌消毒や寄生虫卵或いは原生動物殺虫対策として活用されている。オゾンは電気が得られるところであれば、どのような場所でも発生させ利用できる利点があり、必

要な量を必要な時間に生産することも出来る。今日では、電気は太陽光発電や風力発電など、自然のエネルギーを活用し、それとの組み合わせで自然に優しい処理を進める努力がなされようとしている。

2. オゾン酸化処理特性と適用分野

オゾンの酸化力は、自然界ではフッ素に次ぎ2番目に強力である。表2に酸化還元電位を示す³⁾が、電位的には明らかに塩素イオンを塩素化するレベルである。通常のオゾン酸化は酸性側で電位が高く、アルカリ側では自己分解が速いことが知られている。有機物との反応は主として不飽和化合物の酸化による飽和化反応で、2重結合にオゾンが付加してオゾン酸を作り、解鎖してアルデヒドないし酸を形成する。通常の室温という穏和な条件での酸化分解の最終産物は低級脂肪酸であり、無機化されるものは極く限られた量でしかない。その意味では、オゾン酸化処理では、CODの低下はある程度期待できるが、TOCの低減はほとんど出来ないことを意味する。さらに、十分な反応が進展していなければ、中間生成物として毒性が問題となるアルデヒドの蓄積が生じ、残留することがある。

もしオゾンによる有機物(TOCやCOD)の低減除去を期待する際は、直接反応で生成する有機酸をさらにラジカル反応で無機化しなければならない。ハイドロキシルラジカルは一般には、水のpH、過酸化水素との併用、あるいは紫外線照射との併用などによって生成され、オゾン単独よりも高い酸化還元電位での分解反応を進め、有機物を炭酸ガスにまで酸化する事が出来る。

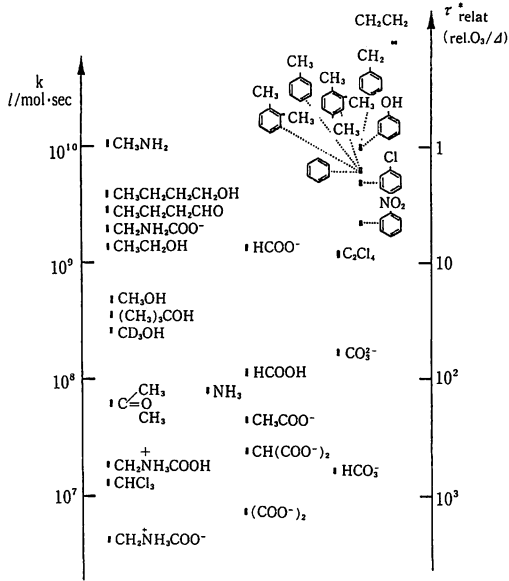
オゾン反応は主として2種類に分割でき、一つは直接反応であり、他は間接反応である。

2.1 直接反応の場合

有機物の不飽和部分とオゾンとが直接反応してオゾン酸を形成し解鎖して直鎖の有機物を形成する。それによって、色や臭いを変質し、微生物に分解可能、ないし分解され易いものとなる。反応量はオゾン注入量

表2 酸化剤の酸化還元電位

$F_2 + 2e \rightarrow 2F^-$	$E_0 = +2.87V$
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$ (中性あるいは酸性)	$E_0 = +2.07V$
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	$E_0 = +1.36V$
$O_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$	$E_0 = +1.229V$ (酸性)
$KMnO_4 + 8H^+ + 5e \rightarrow K^+ + Mn^{2+} + 4H_2O$	$E_0 = +1.51V$ (酸性)
$KMnO_4 + 2H_2O + 3e \rightarrow K^+ + MnO_2 + 4OH^-$	$E_0 = +0.6V$ (アルカリ性)
$K_2Cr_2O_7 + 14H^+ + 3e \rightarrow 2K^+ + 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$E_0 = +1.33V$ (酸性)



k : OH・ + M → P_{red.}における2次速度定数
 (ゆっくりと反応する化合物における溶質の選択), 文献7) による値τ*relate・または (rel. ΔO₃) : 溶質がOHラジカルを消費する溶算と共存し, しかも微量の不純物として存在するとき, ある一定の除去率を得るために継続される相対的なオゾン処理時間 (または分解してOH・を生成するオゾンの相対量)

図2 種々の化合物のOHラジカル反応における反応速度定数¹⁾

により, また適用オゾン濃度によって反応速度が左右される。処理効率は, 一般にはオゾンガスを水にいかにか効果的に吸収させるかと, 溶存したオゾンガスと水中有機物とをいかに効率的に反応させるかにかかっている。従って反応器の攪拌が大きな問題となる。

2.2 間接反応の場合

間接反応は主としてラジカル反応を利用する処理法である。反応速度が極めて速く, 処理は短時間に終了する。ラジカル発生法として, O₃+TiO₂, O₃+UV, O₃+過酸化水素, あるいはO₃+pH上昇や温度上昇が工夫されており, 時には

AOP's (Advanced Oxidation Processes)

と呼ばれたり,

AOT (Advanced Oxidation Technology or Treatment)

と呼ばれている。これらの場合, ラジカルの存在時間は高々10⁻¹⁰とか10⁻¹¹(秒)でしかないと言われ, 反応速度が図2⁴⁾に示すように, 10⁷から10¹⁰(M⁻¹s⁻¹)程度と示されている。当然, オゾンの消滅も激しい。その意味では反応機内での残留オゾン濃度は低くなり, 結果としてオゾン吸収率は90%以上が確保でき有効利用される方向である。

一般的な適用場を, それぞれ表3と表4に示す。

これらを再度処理目標別に単純化して機能をまとめ

表3 オゾン直接反応の利用分野

対策内容	対策分野
臭気対策	飲料水くさい水問題, 工場排水の臭気対策, 汚泥処理工程・乗用車・冷蔵庫・病院や工場等の大気処理(エアコン)
脱色対策	染色並びに食品工場排水, 下水高度処理, パルプ漂白, 洗濯
殺菌消毒	飲料水, 下水処理水, プールや浴場, 水族館, 24時間風呂, 食品洗浄, 医療器具, 病室・病棟, 車や車両, 水産養殖
有毒有害物	農薬, 環境ホルモン, 有機塩素化合物など
コロイド・固形物・高分子の低分子化	透明度回復(水族館・プールなど), 膜処理機能回復, 凝集改善, 固形物の可溶か, 疎水性物質の親水化, 生分性の改善
有機物燃焼・無機化	高温下での燃焼, 低分子化過程での一部無機化
金属酸化	酸化被膜の形成による金属面の保護, 2価の鉄の酸化処理
無機物酸化	亜硝酸性窒素の硝酸化, 煙道における脱硝反応の促進, 還元材酸化, 金属廃水処理

表4 オゾン間接反応の利用・期待分野

対策内容	対策分野
有機物の酸化処理 (TOC, CODの低減)	LSI(大規模集積回路)製造工程でのレジスの燃焼, 処理水再利用のための高度処理, 洗煙廃水処理, 廃棄物理立て浸出液処理
無機物の酸化処理	建物や壁面でのNO _x , SO _x の酸化分解(湿気や雨の中での処理)
有毒・毒性物の分解処理	一部環境ホルモンの効果的分解, 有機塩素化合物の分解, 農薬の酸化分解

てみると以下のものである。

- 1) 病原性微生物、主として細菌群の消毒
- 2) 藻類、原生動物等の殺傷
- 3) 着色成分対策としての脱色
- 4) 着臭成分対策としての脱臭
- 5) 味の改善
- 6) 凝集特性の改善
- 7) 透視度・透明度の改善
- 8) 濁度の改善
- 9) 有機物の酸化分解・低分子化
- 10) 無機物の酸化
- 11) 有毒物や有害物の無害化
- 12) 難分解性物質の生物分解性改善
- 13) 有機塩素化合物などハロゲン化有機物生成抑制
- 14) 利用微生物群の活性化
- 15) 汚泥の可溶化

これら機能は対象物が水であれ、ガスであれ、オゾン
の利用を目指す場合を検討する上で目標となりうる。

3. まとめ

オゾンの適用域は、その酸化能力とどこでも発生可
能という取り扱い易さから、多くの場所での適用が検
討されている。問題は、イニシャルコストが高いこと

とランニングコストが高いこととされている。今日、
オゾン処理への市民の認知度が高まったのを受け、オ
ゾン発生装置の新たな開発競争が展開されてきている。
早晩イニシャルコストも妥当な装置が開発される方向
にある。開発方向は、比較的高濃度のオゾンを酸素リッ
チのガスを用いて達成しようとするもので、無声放電
はもちろん、沿面放電その他の放電形式が検討されて
いる。第2は反応装置の改良工夫であり、発生したオ
ゾンを無駄にすることなく効果的に反応に関与させる
装置の開発である。さらに、処理対象に応じて、適切
なオゾン反応を利用し、必要となれば、ラジカル反応
を中心としたプロセスを組み上げる方向になりつつあ
る。

参 考 資 料

- 1) 国土庁長官官房水資源部、平成10年度 日本の水資源－
地球環境問題と水資源－、平成10年8月、P68（一部改
変）
- 2) 財団法人開発技術研究センター、平成10年度第1回四万十
川水質浄化技術検討委員会資料、平成11年1月
- 3) 宗宮功著、水環境基礎科学、P34、コロナ社1997
- 4) 宗宮功編著、オゾン利用水処理技術、P47、公害対策技
術同友会、1989、5

共催行事ごあんない

「第3回核融合エネルギー連合講演会」について

－魅力ある核融合エネルギーとは－

〔主 催〕(株)日本原子力学会核融合工学部会
(株)プラズマ・核融合学会

〔問合せ先〕京都大学エネルギー理工学研究所

木村 晃彦

〔共 催〕日本機械学会、電気学会 他

〒611-0011 宇治市五ヶ庄

〔後 援〕ICFフォーラム、電気事業連合会 他

Tel 0774-38-3476 Fax 0774-38-3479

〔会 期〕平成12年6月12日(月)～13日(火)

E-mail : kimura@iae.kyotou.ac.jp

〔会 場〕中部大学(愛知県春日井市)