

京都大学工学部 正員 宗宮 功

山田春美

学生員 ○河原長美

1. 緒論

オゾンによる水処理は上水関係では実用化の段階にはいり、天と考えられるが、基礎的な研究はまだ不十分である。オゾンはpH、温度に大きく依存して自己分解するが、オゾンの自己分解速度が速い状態の場合のほうで、溶存オゾン濃度が低いにもかかわらず処理効率がよいという報告もあるが、あまりに自己分解速度が大きくなりすぎると、処理効率は下がってくるとの報告もある。以上からわかるように、オゾン処理の機構を明らかにするうえで、また、オゾン処理の最適化をはかるうえで、オゾンの自己分解特性をまず明らかにすることが重要であると考えられる。

オゾンの自己分解は化学量論的には、 $2O_3 \rightarrow 3O_2$ と表わすこととできるが、実際には多くの素反応が関与しているようである。多くの研究者達によつてこの分解機構が研究されてきており、低いpH領域においては反応速度定数がpHにあまり依存しない2次反応であり、中性付近では1.5次反応であり、高いpH領域においてはpHに大きく依存する1次反応であるとの報告もなされている。これに関する多くの研究の結論は必ずしも十分な一致をみるに至っていない。本研究は自己分解に関する基礎的な検討を加えるものである。

2. 実験方法

溶存オゾン濃度の経時変化を追跡したバッチ式実験においては、一定温度に保ち、緩衝液にオゾンを吸収させ、その液を採取し、ヨウ化カリウム溶液(2%)に直接注入し、滴定により濃度を決定した。この場合、緩衝液を入れる容器としてはメスシリンダーを用いた。連続式実験においては、水酸化ナトリウムもしくは硫酸でpH調節した水道水を一定温度に保ち装置へ送入した。この場合のフローチャートを図-1に示す。送入オゾン量と排出オゾン量は、気相中であればヨウ化カリウム溶液に吸収させて測り、溶存の場合はバッチ式実験の場合と同様の方法によつて、天。

3. 実験結果および考察

(1) オゾンの自己分解に対する容器壁面の影響

オゾンの気相での分解においては器壁反応がふり、これを均一反応と分離しがたいと言われている。そして、硬質カリガラスの場合においても器壁での分解がたしかめられているが、溶存オゾンの場合にはあまり知られていない。各種ガラスシリンダーを用いて実験した結果が

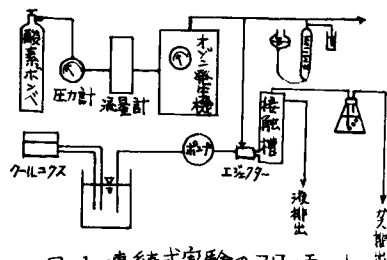


図-1 連続式実験のフローチャート

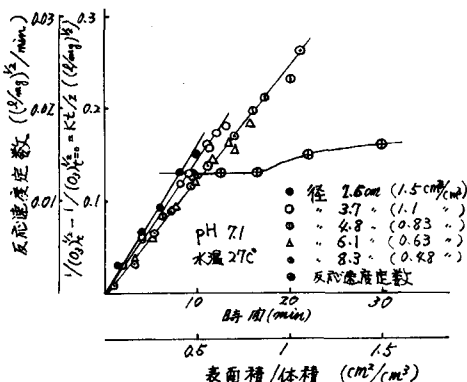


図-2 自己分解に対する壁面の影響

が図2である。壁面の効果は
 シリンダー径によってあまり顕
 著に変化していないが、径の
 大小によって自己分解速度は
 わずかながら異なるようであ
 る。また径が約5cm以上にな
 ると差異は検出されなかった。

これらからみて、自己分解の
 測定に際しては壁面積対体積
 の比が $0.8 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 以下の容器で測
 定するのが適切だろう。気相
 での分解に関しては容器の材
 質の影響が顕著であるが、液
 相においても材質を考慮に入
 れて実験を進める予定がある。

以下の実験においては、この
 結果をふまえて実験を行なふ。

(2) オゾンの自己分解速度のpH
 および温度に対する依存性

図-3は 20°C におけるオゾン
 の自己分解速度のpHに対する
 依存性を濃度百分率で表わし
 た図である。分解速度の反応

次数はpHによって変化するよう
 で、この図からは初期濃度が半
 減するに要する時間は求まらない。
 図-4、図-5、図-6、図-7は反
 応次数の適合性と速度定数を示
 す。各実験値が直線関係にあれば
 各々2次、1.5次、1次とみなせる。
 なお低いpH領域では適合性が
 悪いが、これについてはさらに
 検討中である。pH 7.1、pH 9.6
 における自己分解速度の温度依
 存性を図-7、図-8に示す。こ
 れらの結果をもとにアレニウス・プ
 ロットしたのが図-8である。

(3) 連続式接触装置における
 オゾンの自己分解

図-9に、連続式接触装置にお
 いて自己分解速度の変化がどの
 ように表われてくるかを示した。
 pHが8以上になると装置内での
 自己分解量は直線的に増加し、
 オゾンの物質収支の際無視しえ
 ないことがわかる。なお低い
 pH領域における自己分解は、
 装置壁面における気相での分
 解のしめる比率が大いもの
 と思われる。(2)での結果を用
 いて概算するとほぼ同じ程度
 の自己分解量となり、自己分
 解速度定数と溶存オゾン濃度
 により装置中での自己分解量
 を推定できると考えられる。

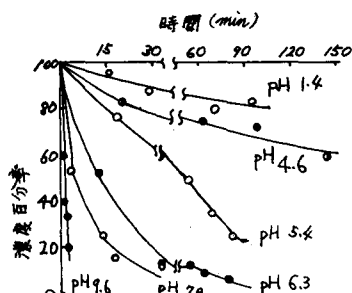


図-3 溶存オゾンの経時変化

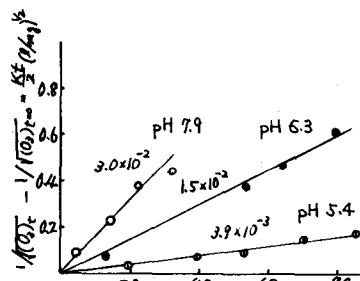


図-5 1.5次反応に対する適合性

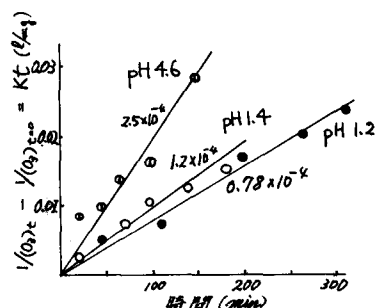


図-4 2次反応に対する適合性

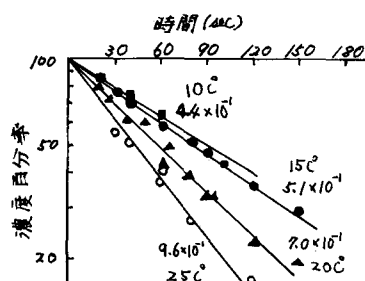


図-6 pH 9.6における自己分解の温度に対する依存性

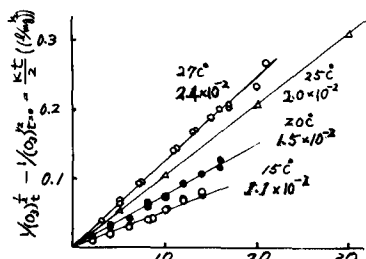


図-7 pH 7.1における自己分解の温度に対する依存性

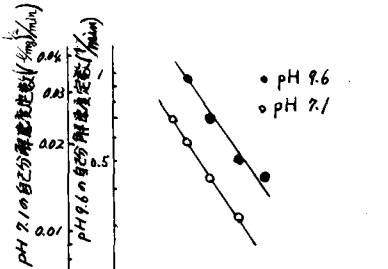


図-8 オゾンの自己分解のアレニウス・プロット

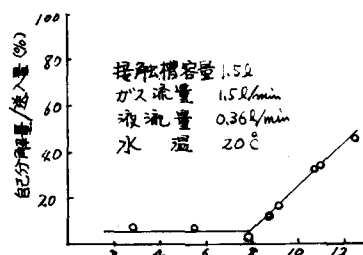


図-9 連続式接触装置における自己分解