

京都大学工学部 正員 合田 健
 〃 〃 宗宮 功
 〃 〃 〇山田 春美

1. はじめに

オゾンは水中で自己分解をおこす。その速さは pH に大きく依存し、pH が高いほど水中でのオゾンの安定性は低い。ところが処理効率は pH が高いほどよいという場合もある。したがって、オゾン処理を考える場合、pH によるオゾンの自己分解速度と処理対象となる物質の反応速度の相違について考慮しなければならない。自己分解速度については多くの研究がある。ここでは、オゾン処理を二次処理水に対して行なった場合、pH が処理効率にどのような影響をおよぼすのか、そのメカニズムの解析を中心に基礎的研究を行なった。

2. 実験方法

実験は半バッチ方式で行ない、そのフローシートを図-1 に示す。オゾン接触装置は散気方式で、アクリル製の直径 5cm の円筒を用いた。試水には京都市下水道処理場二次処理水を、No.5C の紙でろ過したろ液を用いた。pH 調整は消石灰と硫酸で行なった。水質分析は主に下水試験方法によった。但し、COD は重クロム酸法、アンモニア性-N はネスラー法を用いた。

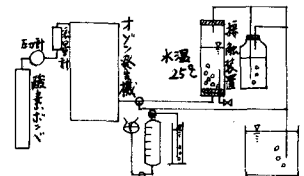


図-1 実験フローシート

3. 実験結果

1) アンモニアの硝酸化における pH の影響——一般にアンモニアとオゾンは反応しないということが定説となっていたが、筆者らは長年のオゾン処理の実験で、所定の条件と満足させた時にはアンモニアはオゾンによって硝酸化されるという事実を確認していた。これは「所定の条件=pH 調整」であると推定した。オゾン処理によって系外へ窒素（ N_2 を除く）を追出すことは不可能である。しかし、オゾン処理の後処理として生物処理を考慮する時、アンモニアをより生物体に吸収されやすい硝酸型にかえることは一利ある。オゾン処理 20 分後アンモニア性-N 減少率と pH の関係を図-2 に示す。これより明らかにアンモニアの硝酸化において pH が大きく影響することがしる。図-3 にオゾンによるアンモニアの酸化分解生成物の 1 例を示す。アンモニアは亜硝酸イオンを経て硝酸イオンに酸化され、後者の反応は非常に早い。ではこの反応系で pH がいかなる働きをするのか。水中でのアンモニアは pH と温度により存在形態が異なる。

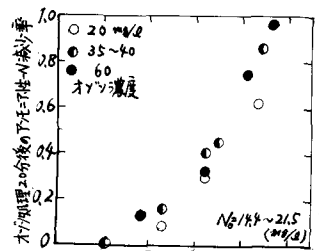
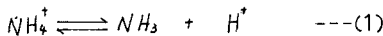


図-2 アンモニア性-N 減少率と pH の関係



pH > 7 では(1)式の反応は右の方向へ進行しはじめ、pH が高くなればアンモニアの存在形態は遊離のアンモニアとして存在する割合が大きい。一方、オゾンによるアンモニアの硝酸化は初期 pH が高いほどその酸化率は高い。このことはオゾンは遊離のアンモニアとのみ反応すると考えられる。したがって、オゾンとアンモニアの間には次のような反応が生じているものと推定される。

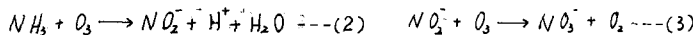


図-4 は蒸留水中(a)と二次処理水中(b)各々の系におけるアンモニアの減少量と pH 変化をしめす。これより(a)におけるよりも(b)における方が、オゾン送入

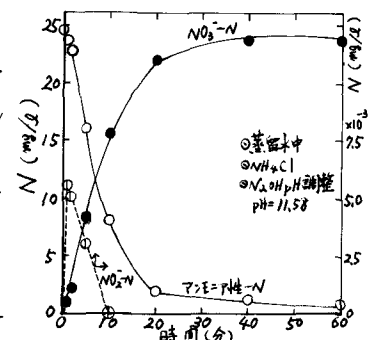


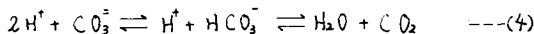
図-3 アンモニア性-N の酸化分解生成物

によるpH変化の小さいことがしられ、反応の進行とともに、反応溶液の酸性化が進むと、(1)式の左向きの反応のため、遊離のアミノ基は存在しなくなり、反応は終行しないと考えられる。またこの反応速度において、COD等の共存物質の影響がある。

2) COD除去率におけるpHの影響-----オゾン処理20分後におけるCOD除去率とpHの関係を図-5に示す。アミノ基の硝酸化ほどではないが、除去率のpH依存性が見られる。pHをいろいろ変えた場合のCOD除去率の経時変化を図-6に示す。オゾン処理におけるCOD除去機構は、高分子物質の低分子化、即ち分子の分節酸化反応である。pHが高くなるにつれ処理対象となる物質は不安定な状態で存在し、容易にこの分節酸化反応をうけ急速に低分子化する。

ところが初期pH=5ではある程度の分節酸化反応は起こるが、それ以上の分節化はそのpHで存在する物質が安定なため生じないと推測される。この分節化のpH依存性はCOD構成物質によって異なるであろう。

3) オゾン送入によるpH変化-----先に述べたようにアミノ基-Nの硝酸化率、COD除去率において、pHは反応生成において大きな影響を及ぼす。したがって、上記2項目の反応速度論的考察を行なう場合、被処理液のオゾン送入におけるpH変化のメカニズムを把握しなければならない。二次処理水にオゾンを送入した場合のpHとアルカリ度の経時変化をそれぞれ図-7、図-8に示す。pHの経時変化は初期pHがアルカリ側であろうと酸性側であろうと、pH=7.8に向う傾向にある。ところが図-4にも示したように、被処理物質が蒸留水中でオゾン処理をうけるにpHは下向現象を示す。この相違は二次処理水に多く含まれている重炭酸イオンの作用によるものと推定した。水中で重炭酸イオンは次のような平衡状態にある。



この系においてばっ気を行えば、炭酸ガスは放散され系中で重炭酸イオンの占める割合は大きくなり、pHは上昇する。ケース⑥は二次処理水に他と同一条件で酸素をばっ気を行なった時のpH変化を示す。一見、オゾン処理では被処理物質が酸化され、水素イオンが放出されて、(4)式は右に進み生成した炭酸ガスはばっ気で放散される。

したがって、アルカリ度は減少するがpH値は上昇するという現象がおこる。そしてケース⑤のように重炭酸イオンがなくなるにpHは回復する能力がなくなる。なお、重炭酸イオンとオゾンの間には反応はみられなかった。

4. おわりに

二次処理水のオゾン処理にお

て、pHのもつ意義が大きいことがわかった。今後これらのメカニズムから反応速度論的考察を行なう所存である。

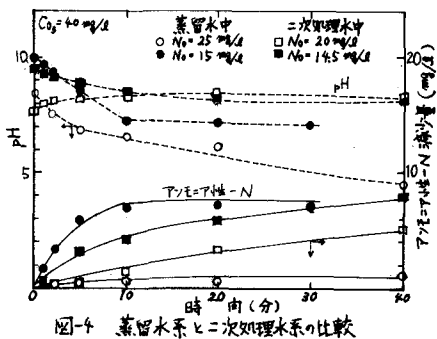


図-4 蒸留水系と二次処理水系の比較

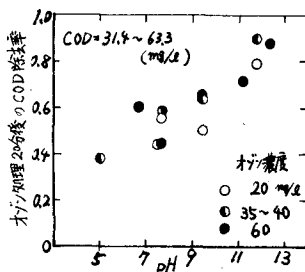


図-5 COD除去率とpHの関係

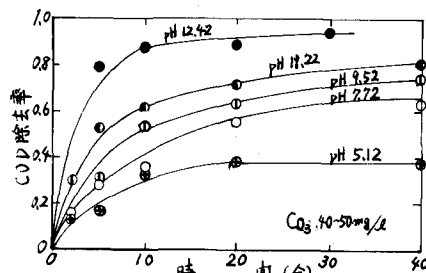


図-6 COD除去率の経時変化

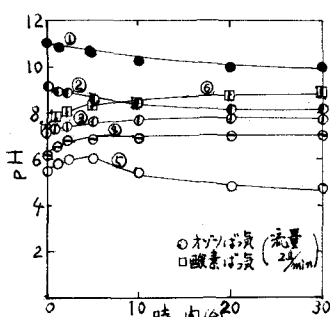


図-7 オゾン送入によるpH変化

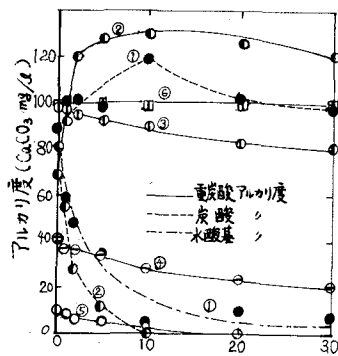


図-8 オゾン送入によるアルカリ度変化