

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3617334号
(P3617334)

(45) 発行日 平成17年2月2日(2005.2.2)

(24) 登録日 平成16年11月19日(2004.11.19)

(51) Int. Cl.⁷

F I

C O 2 F 1/78
C O 2 F 1/32
C O 2 F 1/58

C O 2 F 1/78
C O 2 F 1/32
C O 2 F 1/58

H

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-295708	(73) 特許権者	591083244 富士電機システムズ株式会社 東京都千代田区三番町6番地17
(22) 出願日	平成10年10月16日(1998.10.16)	(74) 代理人	100088339 弁理士 篠部 正治
(65) 公開番号	特開2000-117274(P2000-117274A)	(72) 発明者	加藤 康弘 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内
(43) 公開日	平成12年4月25日(2000.4.25)	(72) 発明者	本山 信行 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内
審査請求日	平成15年5月13日(2003.5.13)	(72) 発明者	高橋 龍太郎 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水処理方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

被処理水にオゾンガスを導入して浄化処理を行う水処理方法において、被処理水とオゾンガスを接触、混合して前記被処理水中に溶解したオゾンと有機物との反応を行なうオゾン接触工程と、前記被処理水中に溶解したオゾンと有機物との反応時間を確保する滞留工程とを有し、前記オゾン接触工程と前記滞留工程での前記被処理水中の溶存オゾン濃度を監視して前記被処理水の工程実行範囲内溶存オゾン濃度Cと前記被処理水の工程実行範囲内滞留時間Tの積であるCT値の総和を常時計算し、CT値の総和が予め設定された範囲を超えた際に、溶存オゾン分解装置を作動させ接触工程と滞留工程のいずれか一つの工程実行範囲内を流れる前記被処理水中の溶存オゾンを分解することを特徴とする水処理方法。

10

【請求項2】

被処理水にオゾンガスを導入して浄化処理を行う水処理装置において、オゾンガスと被処理水を接触、混合する第一接触部と、被処理水中に溶解したオゾンと有機物との反応を行なう第二接触部とから成る接触槽と、前記被処理水中に溶解したオゾンと有機物との反応時間を確保する滞留槽とを有し、前記接触槽と前記滞留槽との内部に配置する溶存オゾン監視装置と溶存オゾン分解装置と、溶存オゾン濃度Cと滞留時間Tの積であるCT値を各槽の総和として演算して、CT値の総和が予め設定された範囲を超えた際に前記溶存オゾン分解装置を作動させる制御演算手段とを備えること特徴とする水処理装置。

【請求項3】

前記溶存オゾン分解装置が、紫外線照射装置である請求項2に記載の水処理装置。

20

【請求項 4】

溶存オゾン分解装置が、過酸化水素水溶液注入装置である請求項 2 に記載の水処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、オゾンのもつ強力な酸化作用を利用して水中の殺菌，脱臭，有機物等の酸化を行う水処理方法および水処理装置に係り、特にオゾン処理による被処理水中の臭素酸の生成を抑制する水処理方法および水処理装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

オゾンがフッ素に次いで強力な酸化力を有するという特長を利用して、近年、オゾンガスを水中に散気して殺菌，脱色，脱臭，有機物もしくは無機物の酸化除去等を行う水処理が広く行われている。特に都市近郊の水道では、取水源に起因する異臭味の被害が広がっており、先に述べたオゾンの持つ強力な酸化力はこの異臭味除去に大きな効果を発揮するので、オゾン及び活性炭を用いた高度処理の導入が進められている。

【0003】

このようなオゾンとオゾンによって処理される水（以下被処理水と称する）を反応させるオゾン水処理装置は、電気エネルギーからオゾンを生産させるオゾン発生装置、被処理水を供給する送水ポンプ、反応を進行させる反応槽、反応槽から未反応のまま排出される排オゾンを分解する排オゾン処理設備から構成されており、接触の方式としては反応槽下部からオゾンを気泡として吹出させる気泡塔方式がよく用いられている。最近ではほとんどが気泡塔内において、被処理水を頂部から供給しオゾンガスと対向させる向流接触方式を用いており、大規模な浄水場等では、向流接触池を複数直列に接続した、横流式向流多段接触池が用いられている。オゾン処理装置の効率を表わす指標として、一般的にオゾン吸収率、及び除去効率が用いられる。これらの指標が高いほど、オゾン処理装置は経済的かつ処理性能が高い。

【0004】

ここでオゾン吸収率とは注入したオゾンガスのうち、反応槽内で被処理水に溶解し、あるいは分解，消費されたオゾンの割合であり下式で表される。

オゾン吸収率（％）＝（注入オゾンガス濃度 - 排オゾンガス濃度） ÷ 注入オゾンガス濃度 × 100

また除去効率は反応槽内で分解除去される被処理水中の水質汚濁物質の割合であって、下式であらわされる。代表的な水質汚濁物質として臭気物質、トリハロメタン前駆物質などが挙げられる。

除去効率（％）＝（流入汚濁物質濃度 - 流出汚濁物質濃度） ÷ 流入汚濁物質濃度 × 100

これらオゾン処理装置においては、被処理水に対して除去目的の酸化分解反応を十分に行うだけのオゾン注入が必要であると同時に、過剰なオゾン注入は上記オゾン吸収率の低下を招くことから、これら双方の値が常に高く保てるようオゾン注入制御を行う必要がある。ここでオゾン水処理設備の運転制御方法としては、大きく下記の 3 通りが挙げられる。

- 1 オゾン注入率一定制御
- 2 被処理水溶存オゾン一定制御
- 3 排オゾン濃度一定制御

これらの制御方法のうち、1 は被処理水水質が比較的一定であれば、最も安価で、有効な制御方法である。3 はオゾンの利用効率、排オゾン処理装置の負荷低減の観点から有効である。しかし、特に国内都市近郊の河川を取水源とする浄水場などでは、年間を通じて水質の変動が大きいため、過不足無くオゾンを注入するという観点から、2 の処理水溶存オゾン濃度一定制御が行われる。

【0005】

10

20

30

40

50

ところで水処理の分野において問題となっているのは、オゾン等の酸化剤と有機物の反応による消毒副生成物である。中でも有機塩素系化合物であるトリハロメタン等は、その発ガン性が指摘され、水道水中の水質基準値も厳密に定められている。

【 0 0 0 6 】

但しこのトリハロメタンに対しては、塩素の代替酸化剤としてオゾンを用い、オゾン処理後に生物活性炭処理を行う事で十分に低減可能である。またアルデヒド類も有害な消毒副生成物であるが、これらについても生物活性炭処理により基準値以下まで低減可能である。

【 0 0 0 7 】

近年、最も問題視されているオゾン消毒副生成物は、臭素酸 (BrO_3) である。臭素酸は被処理水中に臭素が含まれる場合に、オゾンと直接反応して生成する。臭素酸は現段階では水質基準としては定められていないが、その発癌性が指摘され、暫定許容値は $10 \sim 25 \mu\text{g/L}$ と、前述のトリハロメタン類よりも厳しいものである。また臭素酸に関して最も深刻な問題は、生物活性炭でもその除去が殆ど期待できないことである。また臭素酸の形態になると、最終消毒剤である塩素ともほとんど反応しない。

10

【 0 0 0 8 】

従って一旦生成した臭素酸は、後段での抑止が不可能であり、如何にその生成を抑えるかが問題となる。

【 0 0 0 9 】

臭素とオゾンの反応について、臭素酸生成量は溶存オゾン濃度、および接触時間に比例するとされている。特に濃度時間積 (CT値: オゾン接触槽内の溶存オゾン濃度と接触時間の積) と良好な比例関係があると報告されている。

20

【 0 0 1 0 】

【 発明が解決しようとする課題 】

前述の通り、臭素酸生成量は反応槽内のCT値に依存していることから臭素酸の生成を抑制、制御するには、CT値の監視、及びCT値の制御が必要である。

【 0 0 1 1 】

浄水処理におけるオゾン注入制御は、被処理水溶存オゾン濃度一定制御が一般に行われる。しかしこの被処理水溶存オゾン濃度一定制御は、あくまでも注入オゾンに対するフィードバック制御であり、どうしても制御時間後れが生じる。従って降雨後等の急激な水質変動時の追従性が悪いという欠点がある。

30

【 0 0 1 2 】

また被処理水中の溶存オゾン濃度の監視はできても、オゾン接触槽内の溶存オゾン濃度分布が実測できないことから、実際の接触槽内のCT値は経験的に推測するしか手段がないのが現状である。

【 0 0 1 3 】

この発明は上述の点に鑑みてなされその目的は、速やかに反応槽内のCT値を制御して被処理水中の臭素酸の生成量を基準値以下に抑制する水処理方法および水処理装置を提供することにある。他の目的はオゾン接触槽内の溶存オゾン濃度分布が実測可能な水処理装置を提供することにある。

40

【 0 0 1 4 】

【 課題を解決するための手段 】

上述の目的は第一の発明によれば被処理水にオゾンガスを導入して浄化処理を行う水処理方法において、被処理水とオゾンガスを接触、混合して被処理水中に溶解したオゾンと有機物との反応を行なうオゾン接触工程と、被処理水中に溶解したオゾンと有機物との反応時間を確保する滞留工程とを有し、オゾン接触工程と滞留工程での被処理水中の溶存オゾン濃度を監視して被処理水の工程実行範囲内溶存オゾン濃度Cと被処理水の工程実行範囲内滞留時間Tの積であるCT値の総和を常時計算し、CT値の総和が予め設定された範囲を超えた際に、溶存オゾン分解装置を作動させ接触工程と滞留工程のいずれか一つの工程実行範囲内を流れる被処理水中の溶存オゾンを分解することにより達成される。

50

【0015】

第二の発明によれば被処理水にオゾンガスを導入して浄化処理を行う水処理装置において、オゾンガスと被処理水を接触、混合する第一接触部と、被処理水中に溶解したオゾンと有機物との反応を行なう第二接触部とから成る接触槽と、被処理水中に溶解したオゾンと有機物との反応時間を確保する滞留槽とを有し、接触槽と滞留槽との内部に配置する溶存オゾン監視装置と溶存オゾン分解装置と、溶存オゾン濃度 C と滞留時間 T の積である CT 値を各槽の総和として演算して、 CT 値の総和が予め設定された範囲を超えた際に溶存オゾン分解装置を作動させる制御演算手段とを備えることにより達成される。

【0016】

第三の発明によれば第二の発明において溶存オゾン分解装置が、紫外線照射装置であることが有効である。 10

【0017】

第四の発明によれば第二の発明において溶存オゾン分解装置が、過酸化水素水溶液注入装置であることが有効である。

【0018】

反応槽内を流れる被処理水中の溶存オゾンを分解するときには水質変動の有無に係わらず溶存オゾン濃度は速やかに減少するために制御遅れがなく CT 値の良好な制御性が得られる。

【0019】

接触槽の内部に溶存オゾン監視装置と溶存オゾン分解装置の組（一組あるいは複数組）を備えるときは接触槽内部の溶存オゾン濃度分布が正確に分かり、 CT 値制御の精度が高まる。 20

【0020】

紫外線照射装置から照射される紫外線はオゾンを速やかに光分解する。過酸化水素水溶液注入装置からの過酸化水素はオゾンを速やかに化学分解する。

【0021】

【発明の実施の形態】

図1はこの発明に係る水処理装置につきシステムフローの一例を示す構成図である。一般的な大規模浄水場における横流式向流3段オゾン接触池である。先ずシステム全体の流れを説明する。 30

【0022】

被処理水は自然流下あるいはポンプ送水により導入口(1)よりオゾン接触槽(2)内に導入され、オゾン発生装置(3)より発生させたオゾンガスはオゾン散気装置(4)を経てオゾン接触槽(2)内に導入される。被処理水とオゾンガスはオゾン接触槽(2)内で接触、混合することで反応が進行する。本例の場合は、オゾン接触、混合を3段階で行っている。オゾン接触槽を経た後、被処理水は滞留槽(5)内で一定時間滞留の後、排出口(6)より系外に排出され、被処理水と未反応のオゾンガスは排オゾン処理装置(7)を経て系外に排出される。

【0023】

接触槽の滞留時間は3段の合計で5min.、滞留槽の滞留時間は5min.である。また接触槽内及び滞留槽内の計4箇所に溶存オゾン監視装置(8)及び溶存オゾン分解装置(9)を併設している。 40

【0024】

溶存オゾン監視装置(8)は、一般に水質試験等に広く用いられている隔膜式オゾン測定電極及び信号変換(増幅)器、並びに制御演算器(10)への伝送回路等により構成される。

【0025】

溶存オゾン監視装置(8)からの信号は制御演算器(10)に送られ、その信号に基づき各溶存オゾン分解装置(9a~9d)が制御される。

【0026】

溶存オゾン分解装置は過酸化水素水溶液注入装置，紫外線照射装置またはナトリウム化合物水溶液注入装置等が用いられる。

【0027】

図2はこの発明の過酸化水素水溶液注入装置を示す模式図である。

【0028】

オゾン分解装置としてオゾン分解効果のある過酸化水素を注入する方式である。過酸化水素貯留タンク(11)，注入ポンプ(12)及び注入口(13)により構成される。過酸化水素とオゾン(溶存オゾン)の反応が下記の式(1)，式(2)に示される。過酸化水素は、水中で水素イオンとヒドロペルオキシオン(HO_2)に解離する。オゾンに過酸化水素が注入されると、ヒドロペルオキシオンが、 O_3 と反応して速やかに分解し、ヒドロペルオキシラジカル($\text{OH}_2 \cdot$)とオゾニドイオン(O_3^-)を生成する。

10

【0029】



この反応は非常に速やかであり、その注入量は概ね $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3$ 比(重量比)0.4 ~ 0.5で十分である。

【0030】

図3はこの発明の紫外線照射装置を示す模式図である。

【0031】

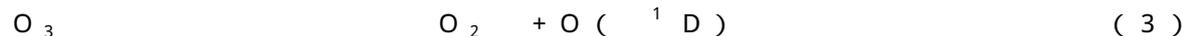
20

紫外線照射装置は紫外線ランプ(14)及び電源装置(15)により構成される。

【0032】

紫外線とオゾンの反応は、下記の式(3)，式(4)に示すように直接オゾンが分解される過程と、式(5)，式(6)に示すように過酸化水素の生成を経由する過程の2つがある。これらの反応も非常に速やかに進行する。

【0033】



30

用いる紫外線ランプは波長184 ~ 254 nmの低圧紫外線ランプであり、その照射強度は $5.5 \text{ mW} / \text{cm}^2$ (殺菌灯レベル)である。これらの溶存オゾン分解装置は、反応槽形状，設備設置条件等により適宜選定される。

【0034】

一般に上述に示すような横流式向流3段オゾン接触池は、次に示すような反応槽内溶存オゾン濃度分布を持っている。

【0035】

図4は横流式向流3段オゾン接触池における反応槽内溶存オゾン濃度分布を示す線図である。

【0036】

40

反応槽内溶存オゾン濃度分布は点線で示される。横軸は時間である。併せてCT値の総和が図中の斜線で囲まれた部分の面積で表される。図では $CT = 6.7(\text{mg} / \text{L} \times \text{min.})$ となる(溶存オゾン濃度分布は、オゾン注入率、被処理水の水質に大きく依存する)。

【0037】

図5は一般的なCT値と生成する臭素酸濃度の関係を示す線図である。

【0038】

この図からもわかるように、例えば $\text{pH} = 8$ の場合には生成する臭素酸濃度を $10 \mu\text{g} / \text{L}$ 以下に抑制するためには、CT値を約 $2.5(\text{mg} / \text{L} \times \text{min.})$ 以下にしなければならない。

【0039】

50

C T 値を下げるには、直接注入オゾン量を制御すれば可能であるが、前述したように急激な水質変動等が発生した場合等には制御遅れが生じる。そこで反応槽内の溶存オゾン濃度 C を常時監視して C T 値の総和が設定値を超えたときに溶存オゾン分解装置を作動させる。

【 0 0 4 0 】

前記した横流式向流 3 段オゾン接触池の C T 値制御は、制御演算器 (1 0) を用いて例えば以下のようにして行うことができる。C T 値の総和が設定値を超えたときに溶存オゾン分解装置 (9 c) を作動させる。このとき 3 段目の接触槽及び滞留槽の溶存オゾン濃度は 0 となる。

【 0 0 4 1 】

図 6 はこの発明の横流式向流 3 段オゾン接触池における溶存オゾン濃度分布を示す線図である。併せて C T 値の総和が図中の斜線で囲まれた部分の面積で表される。C T 値は 6.7 から 2.5 (mg/L x min.) に低下している。従って臭素酸の生成は抑制され、常に一定基準値以下の被処理水が得られる。

【 0 0 4 2 】

前記した例では溶存オゾン分解装置 (9 c) を作動させているが、その選択は自由である。

【 0 0 4 3 】

前記した横流式向流 3 段オゾン接触池においては反応槽内の溶存オゾン監視装置と溶存オゾン分解装置の組は一組であるが、複数組の溶存オゾン監視装置と溶存オゾン分解装置を用いるときは反応槽内の溶存オゾン濃度分布が正確にわかり、C T 値制御の精度がより高まる。

【 0 0 4 4 】

溶存オゾンを分解すると、オゾンの酸化効果は低下する。しかし制御演算器の機能を拡充し、オゾン注入量を高めながら適宜溶存オゾン分解装置を作動させると、最大限のオゾン酸化と臭素酸生成抑制の両効果が得られる。

【 0 0 4 5 】

またオゾン分解手法としての過酸化水素や紫外線照射を併用することで、オゾン分解生成物である O H ラジカルの生成の促進されることから、従来オゾンのみでは分解困難な物質の分解や、反応時間の短縮等の効果も期待できる。

【 0 0 4 6 】

【 発明の効果 】

第一の発明によれば被処理水にオゾンガスを導入して浄化処理を行う水処理方法において、被処理水とオゾンガスを接触，混合して被処理水中に溶解したオゾンと有機物との反応を行なうオゾン接触工程と、被処理水中に溶解したオゾンと有機物との反応時間を確保する滞留工程とを有し、オゾン接触工程と滞留工程での被処理水中の溶存オゾン濃度を監視して被処理水の工程実行範囲内溶存オゾン濃度 C と被処理水の工程実行範囲内滞留時間 T の積である C T 値の総和を常時計算し、C T 値の総和が予め設定された範囲を超えた際に、溶存オゾン分解装置を作動させ接触工程と滞留工程のいずれか一つの工程実行範囲内を流れる被処理水中の溶存オゾンを分解するので、水質変動の有無に係わらず、溶存オゾン濃度は速やかに減少して制御遅れのない良好な C T 値制御が得られ、その結果臭素酸濃度を基準値以下に抑制した水処理を行うことができる。

【 0 0 4 7 】

第二の発明によれば被処理水にオゾンガスを導入して浄化処理を行う水処理装置において、オゾンガスと被処理水を接触，混合する第一接触部と、被処理水中に溶解したオゾンと有機物との反応を行なう第二接触部とから成る接触槽と、被処理水中に溶解したオゾンと有機物との反応時間を確保する滞留槽とを有し、接触槽と滞留槽との内部に配置する溶存オゾン監視装置と溶存オゾン分解装置と、溶存オゾン濃度 C と滞留時間 T の積である C T 値を各槽の総和として演算して、C T 値の総和が予め設定された範囲を超えた際に溶存オゾン分解装置を作動させる制御演算手段とを備えるので、高精度の C T 値制御を行うこと

10

20

30

40

50

ができ、臭素酸濃度を基準値以下に抑制した高信頼性の水処理装置が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明に係る水処理装置につきシステムフローの一例を示す構成図

【図2】この発明の過酸化水素水溶液注入装置を示す模式図

【図3】この発明の紫外線照射装置を示す模式図

【図4】横流式向流3段オゾン接触池における反応槽内溶存オゾン濃度分布を示す線図

【図5】一般的なCT値と生成する臭素酸濃度の関係を示す線図

【図6】この発明の横流式向流3段オゾン接触池における溶存オゾン濃度分布を示す線図

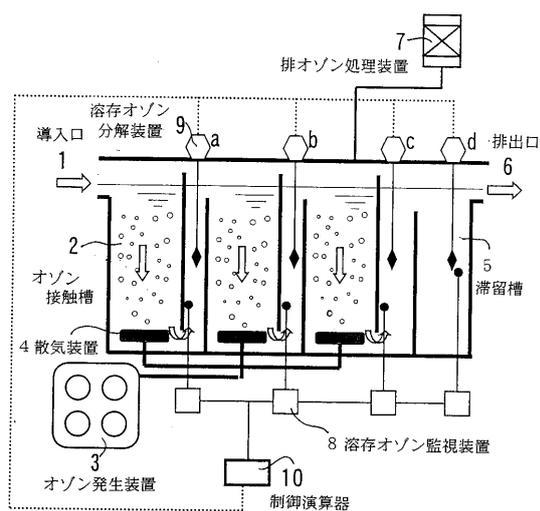
【符号の説明】

- 1 導入口
- 2 接触槽
- 3 オゾン発生装置
- 4 散気装置
- 5 滞留槽
- 6 排出口
- 7 排オゾン処理装置
- 8 溶存オゾン監視装置
- 9 溶存オゾン分解装置
- 10 制御演算器
- 11 貯留タンク
- 12 注入ポンプ
- 13 注入口
- 14 紫外線ランプ
- 15 電源装置

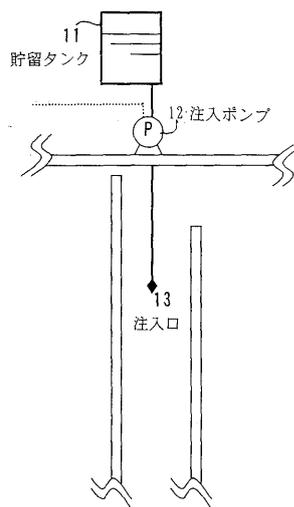
10

20

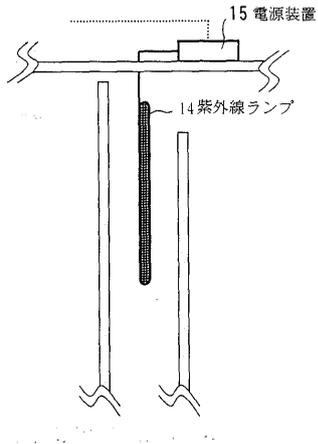
【図1】



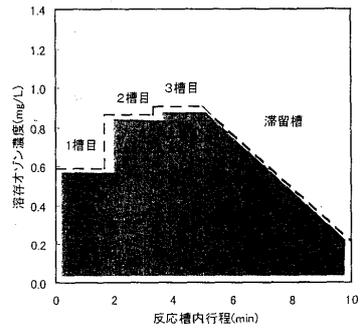
【図2】



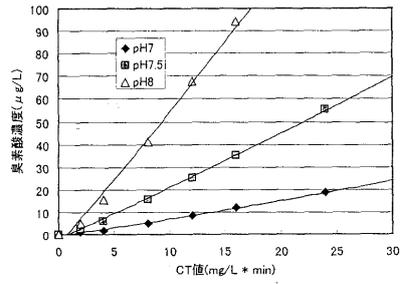
【 図 3 】



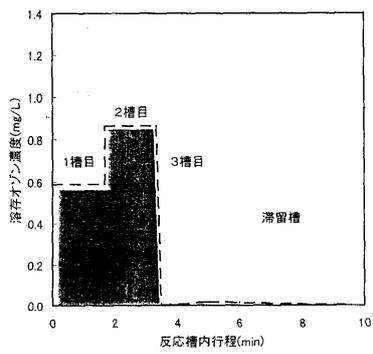
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

審査官 加藤 幹

(56)参考文献 特開平09-001167(JP,A)

特開昭59-039384(JP,A)

宮田雅典,林広宣,寺嶋勝彦,臭素酸イオンの測定方法の検討およびオゾン処理における生成特性について,大阪市水道局水質試験所調査研究ならびに試験成績,日本,大阪市,1996年11月,第47集(1995),p.8-18

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷,DB名)

C02F 1/78

C02F 1/32

C02F 1/58