

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4542815号
(P4542815)

(45) 発行日 平成22年9月15日 (2010. 9. 15)

(24) 登録日 平成22年7月2日 (2010. 7. 2)

(51) Int. Cl.	F 1	
CO2F 1/78 (2006.01)	CO2F 1/78	
GO1N 21/33 (2006.01)	GO1N 21/33	
GO1N 21/64 (2006.01)	GO1N 21/64	Z
GO1N 30/88 (2006.01)	GO1N 30/88	Z
GO1N 31/00 (2006.01)	GO1N 31/00	D
請求項の数 8 (全 8 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2004-144590 (P2004-144590)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成16年5月14日 (2004. 5. 14)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2005-324121 (P2005-324121A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成17年11月24日 (2005. 11. 24)	(74) 代理人	110000235
審査請求日	平成19年3月16日 (2007. 3. 16)		特許業務法人 天城国際特許事務所
		(72) 発明者	毛受 卓
			東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝 府中事業所内
		(72) 発明者	宮島 康行
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 本社事務所内
		(72) 発明者	栗原 潮子
			東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝 府中事業所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水処理装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

目標とする注入率で原水にオゾンを注入し、処理を行う水処理装置であって、
オゾン注入後における処理水の酸化副生成物濃度を測定するオンライン型の液体クロマトグラフィと、

オゾン注入後における処理水の溶存オゾン濃度を測定する溶存オゾン濃度測定手段と、
前記オンライン型の液体クロマトグラフィにより測定された酸化副生成物濃度と予め設定した目標酸化副生成物濃度との差分を求めこの差分と実験的に求められた比例乗数を積算して溶存オゾン濃度補正値を求め、補正前の溶存オゾン濃度設定値を上記溶存オゾン濃度補正値により補正して今回溶存オゾン濃度設定値を求めるオゾン注入演算部と、

前記オゾン注入演算部により求められた今回溶存オゾン濃度設定値を目標値とし前記溶存オゾン濃度測定手段により測定された溶存オゾン濃度との偏差を求め、この偏差から前記今回目標値を実現するためのオゾン注入率を算出する溶存オゾン一定制御部と、

前記溶存オゾン一定制御部により求められたオゾン注入率を実現すべくオゾン反応装置へのオゾン注入量を制御するオゾン注入率一定制御部と

を具備したことを特徴とする水処理装置。

【請求項 2】

原水の有機物濃度を測定する原水水質測定手段をさらに有し、

オゾン注入設定演算部は、オゾン処理水における酸化副生成物の値を一定にするためには原水の有機物濃度が高くなるに連れてオゾン処理水の溶存オゾン濃度を低くしなければ

10

20

ならないという関係に基づき、前記水質測定手段により求められた原水の有機物濃度に基づいて、前記目標溶存オゾン濃度を補正する

ことを特徴とする請求項 1 に記載の水処理装置。

【請求項 3】

オンライン型の液体クロマトグラフィが、イオンクロマトグラフィであることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の水処理装置。

【請求項 4】

水質測定手段が、原水の蛍光強度を測定する蛍光強度計であることを特徴とする請求項 2 に記載の水処理装置。

【請求項 5】

水質測定手段が、原水の紫外線吸光度を測定する紫外線吸光度計であることを特徴とする請求項 2 に記載の水処理装置。

【請求項 6】

水質測定手段が、原水の全有機炭素濃度を測定する全有機炭素濃度計であることを特徴とする請求項 2 に記載の水処理装置。

【請求項 7】

水質測定手段が、原水の過マンガン酸消費量を測定する過マンガン酸消費量計であることを特徴とする請求項 2 に記載の水処理装置。

【請求項 8】

水質測定手段が、原水の化学的酸素要求量を測定する化学的酸素要求量計であることを特徴とする請求項 2 に記載の水処理装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、浄水処理などに使用され、原水にオゾン処理を施す水処理装置に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、浄水場などにおける高度処理工程では、原水を凝集沈澱処理したり、場合によっては砂ろ過処理して懸濁物を除去後、この原水にオゾンを注入して、残存している有機物の酸化分解を行っている(例えば、特許文献1参照)。さらに、後段の生物活性炭で易分解性となった有機物の生物処理を行うことにより、異臭味の低減や、トリハロメタンなどの有害性消毒副生成物の生成を抑制している。

【0003】

また、オゾンに紫外線照射などの工程を加えた促進酸化処理では、オゾンよりも強力な酸化力を持つOHラジカルなどの生成が起こり、オゾンでは難分解性である複雑な有機物の分解なども行われている。

【0004】

このように原水にオゾンを注入して処理を行う場合、原水中に臭素が含まれていると、過剰オゾンにより、酸化副生成物として臭素酸が生成する。臭素酸は発ガン性が疑われており、生成抑制が必要となっている。

【0005】

そこで、過剰オゾンを分解して臭素酸の生成を抑制することが提案されている(例えば特許文献2および特許文献3参照)。しかし、そもそも過剰オゾンが生じることは、高価なオゾンを無駄に供給していることであり、大規模なオゾン発生装置を必要とし、電力消費量の増大を招いてしまう。

【0006】

そこで、過剰オゾンを生じることなく、臭素酸生成を抑制する手法として、溶存オゾン濃度と臭素酸生成濃度との相関を利用して溶存オゾン濃度を管理する方法が考えられている。しかし、この方法は、実際に生成された臭素酸濃度を把握しておらず、あくまで臭素酸生成量を予測した運転管理でしかなかった。

10

20

30

40

50

【特許文献1】特開2003-88882号公報
【特許文献2】特開2002-210462号公報
【特許文献3】特開2000-288562号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】

【0007】

このように、原水にオゾンを入力して処理を行う水処理では、過剰オゾンにより酸化副生成物が生成するので、この酸化副生成物の生成を如何に抑制できるかが大きな課題であった。

【0008】

本発明の目的は、オゾン処理後の処理水の酸化副生成物濃度を捉えることにより、過剰オゾン注入を生じることなく、酸化副生成物の生成を有効に抑制することが出来る水処理装置を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明による水処理装置は、目標とする注入率で原水にオゾンを入力し、処理を行う水処理装置であって、オゾン注入後における処理水の酸化副生成物濃度を測定するオンライン型の液体クロマトグラフィと、オゾン注入後における処理水の溶存オゾン濃度を測定する溶存オゾン濃度測定手段と、前記オンライン型の液体クロマトグラフィにより測定された酸化副生成物濃度と予め設定した目標酸化副生成物濃度との差分を求めこの差分と実験的に求められた比例乗数を積算して溶存オゾン濃度補正値を求め、補正前の溶存オゾン濃度設定値を上記溶存オゾン濃度補正値により補正して今回溶存オゾン濃度設定値を求めるオゾン注入演算部と、前記オゾン注入演算部により求められた今回溶存オゾン濃度設定値を目標値とし前記溶存オゾン濃度測定手段により測定された溶存オゾン濃度との偏差を求め、この偏差から前記今回目標値を実現するためのオゾン注入率を算出する溶存オゾン一定制御部と、前記溶存オゾン一定制御部により求められたオゾン注入率を実現すべくオゾン反応装置へのオゾン注入量を制御するオゾン注入率一定制御部とを具備したことを特徴とする。

【0012】

また、本発明による水処理装置は、原水の有機物濃度を測定する原水水質測定手段をさらに有し、オゾン注入設定演算部は、オゾン処理水における酸化副生成物の値を一定にするためには原水の有機物濃度が高くなるに連れてオゾン処理水の溶存オゾン濃度を低くしななければならないという関係に基づき、前記水質測定手段により求められた原水の有機物濃度に基づいて、前記目標溶存オゾン濃度を補正する構成でもよい。

【0013】

また、本発明による水処理装置では、オンライン型の液体クロマトグラフィが、イオンクロマトグラフィであるとよい。

【0014】

また、本発明による水処理装置では、水質測定手段として、原水の蛍光強度を測定する蛍光強度計、原水の紫外線吸光度を測定する紫外線吸光度計、原水の全有機炭素濃度を測定する全有機炭素濃度計、原水の過マンガン酸消費量を測定する過マンガン酸消費量計、原水の化学的酸素要求量を測定する化学的酸素要求量計のいずれかをを用いればよい。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、オゾン注入後のオゾン処理水中に含まれる酸化副生成物濃度を測定し、これがあらかじめ設定した濃度、もしくは、あらかじめ設定した濃度以下となるようにオゾン注入量、もしくは、オゾン注入率を制御することによって、酸化副生成物の生成量を監視し、適切に管理することが出来る。また、酸化副生成物濃度を利用した制御を行い、オゾン注入量、または、オゾン注入率を決定することによって、適正量のオゾンを入力することが可能となる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 6 】

また、原水の水質を測定し、この原水水質のデータにより、オゾン注入率と酸化副生成物濃度との相関関係を補正して、オゾン注入量、もしくは、オゾン注入率を演算すれば、より適正なオゾンを注入制御が可能となる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 7 】

以下、本発明による水処理装置の一実施の形態について、図面を用いて詳細に説明する。

【 0 0 1 8 】

図 1 はこの実施の形態における水処理装置の構成を示している。図 1 において、12 はオゾン反応装置で、図示しない着水井に着水した原水を凝集沈澱処理したり、場合によっては砂ろ過処理して懸濁物を除去後、ポンプ 13 により流量計 8 を介して導入する。このオゾン反応装置 12 内には、複数段の反応槽が形成されており、これら各反応槽の底部には散気装置 14 がそれぞれ設けられている。

【 0 0 1 9 】

10 はオゾン発生装置で、乾燥空気または酸素を原料とし、無声放電によりオゾンを生成する。生成されたオゾンは、オゾン濃度測定装置 9 を有する管路により、ガス流量計 7 を経てオゾン反応装置 12 内の散気装置 14 から、オゾン反応装置 12 内の原水に注入される。なお、原水と反応し切れなかったオゾンは、オゾン反応装置 12 の上部空間に滞留し、排オゾン濃度測定装置 11 により排オゾン濃度を測定された後、図示しない排オゾンガス処理装置に排出される。

【 0 0 2 0 】

また、オゾン反応装置 12 内でオゾンを注入されたオゾン処理水は、後段の図示しない生物活性炭塔に送出される。このオゾン処理水の送出管には、オゾン処理水の溶存オゾン濃度を測定する溶存オゾン濃度測定手段 5 と、同じくオゾン処理水の酸化副生物生成濃度測定手段 2 が設けられている。

【 0 0 2 1 】

16 はオゾン注入制御手段で、オゾン注入設定演算部 1 と、溶存オゾン一定制御部 4 と、オゾン注入率一定制御部 6 とを有し、酸化副生成物濃度測定手段 2 により測定された酸化副生成物濃度が、予め設定された目標値となるようにオゾン注入率を求め、オゾン発生装置を制御してオゾン反応装置 12 へのオゾン注入量を制御する。

【 0 0 2 2 】

オゾン注入設定演算部 1 は、酸化副生成物濃度測定手段 2 から、オゾン処理後におけるオゾン処理水の酸化副生成物濃度を入力すると、以下に説明する演算内容により、オゾン注入設定値を演算する。本例では、オゾン注入設定演算部 1 での演算値はオゾン処理水に対する目標溶存オゾン濃度であり、演算結果を下位の溶存オゾン一定制御部 4 に出力する。

【 0 0 2 3 】

オゾン注入演算部 1 の演算内容は、酸化副生成物を一定濃度以下に抑える目的で溶存オゾン濃度を算出する。すなわち、酸化副生成物測定装置 2 によりオンラインで測定した酸化副生成物濃度 OB を、予め設定した目標酸化副生成物濃度 $OB0$ と比較する。その結果、目標と実測値に差がある場合は、(2) 式で示すように、この差分に比例定数 Cb を積算して溶存オゾン濃度補正值 DO を求め、この補正值 DO を用い、(1) 式で示すように、前回の溶存オゾン濃度設定値 $DO(n-1)$ を補正し、今回の溶存オゾン濃度設定値 DO_n を求める。

【 0 0 2 4 】

$$DO(n) = DO(n-1) - DO \quad \cdots (1)$$

DO : 溶存オゾン濃度 (mg/L) , DO : 溶存オゾン濃度補正 (mg/L)

$$DO = Cb \times (OB - OB0) \quad \cdots (2)$$

Cb : 比例定数 (水源などの特性を表し実験的に求める)

10

20

30

40

50

OB：酸化副生成物測定濃度(mg/L)，OB0：目標酸化副生成物濃度(mg/L)

溶存オゾン一定制御部4では、オゾン注入設定演算部1で求めた今回の溶存オゾン濃度設定値DONを目標値とし、溶存オゾン濃度測定手段5からオゾン処理水の溶存オゾン濃度測定値を入力し、これらの偏差から、今回の目標値(溶存オゾン濃度設定値DON)を実現するためのオゾン注入率をPI制御器によって演算し、下位のオゾン注入率一定制御部6に、オゾン注入率設定値として出力する。

【0025】

オゾン注入率一定制御部6は、溶存オゾン一定制御部4からのオゾン注入率設定値を受け、オゾン化ガス量を測定するガス流量計7、原水流量を測定する液流量計8、発生オゾン濃度を測定する発生オゾン濃度測定装置9の各測定値を入力し、以下の(3)式によりオゾン発生装置10に対する制御値を演算し、オゾン発生装置10へ出力する。

【0026】

発生オゾン濃度=オゾン注入率設定値×処理水量/オゾン化ガス流量・・・(3)

すなわち、オゾン注入率設定値に基づき、液流量計8で測定した原水流量と、オゾン発生装置10からオゾン反応装置12に注入されるオゾン化ガスの流量及びオゾン濃度とから、オゾン発生装置10で発生させるオゾン濃度を演算し、オゾン発生装置10を制御する。オゾン発生装置10では、制御信号を受けオゾン発生電圧などを変えて運転を行い、所定濃度のオゾンを発生し、このオゾン化ガスをオゾン反応装置12へ送る。

【0027】

ここで、酸化副生成物測定装置2としては、オンライン型の液体クロマトグラフィや、イオンクロマトグラフィを用いる。このように、酸化副生成物濃度をオンライン型の液体クロマトグラフィによって測定することにより、精度の高い測定値を得ることが出来る。

【0028】

また、イオンクロマトグラフィは液体クロマトグラフィの一つであり、特に問題となっている酸化副生成物の臭素酸の測定に優れている。すなわち、イオンクロマトグラフィは、酸化副生成物の中でも臭素酸を測定できる装置であり、生成抑制の対象となる臭素酸の生成量を測定し、オゾン注入設定演算部1にフィードバックすることにより、臭素酸生成抑制を効率的に行うことが出来る。

【0029】

このように、酸化副生成物濃度が目標値以下になるように、溶存オゾン濃度設定値を演算し制御を行うため、処理対象物のオゾン酸化と酸化副生成物の生成抑制を効率よく行うことが出来る。

【0030】

次に、図2に示す実施の形態を説明する。この実施の形態では、オゾン反応装置12に原水を送る管路に、原水の水質を測定する原水水質測定手段3を設け、その測定値をオゾン注入設定演算部1に出力している。他の構成は図1で示した実施の形態と同じであり、対応する部分に同一符号を付して説明は省略する。

【0031】

この実施の形態では、原水水質測定手段3で原水の水質を測定し、この原水水質のデータにより、オゾン注入率と酸化副生成物濃度との相関関係を補正して、オゾン注入量、もしくは、オゾン注入率を演算することで、より適正なオゾンを注入制御が可能となる。

【0032】

ここで、原水水質と、オゾン注入後のオゾン処理水における酸化副生成物との間には、次のような関係が実験により求められている。すなわち、オゾン処理水における酸化副生成物の値を一定とするためには、原水水質の有機物濃度が高くなるに連れて、オゾン処理水の溶存オゾン濃度を低くしなければならないという関係がある。したがって、この関係に基づき、原水水質のデータを用いて、オゾン注入設定演算部1において、前述の式(1)式、(2)式で求められるオゾン注入量、もしくは、オゾン注入率とオンラインで測定した酸化副生成物濃度との相関関係を補正して、オゾン注入量、もしくは、オゾン注入率を演算することによって、より適正なオゾンを注入することが可能となる。

【 0 0 3 3 】

例えば、原水の水質として全有機炭素濃度についてみると、この全有機炭素濃度が目標溶存オゾン濃度に影響することが実験により判っている。そこで、水質測定手段3として、全有機炭素濃度計を用いる。全有機炭素濃度計は、オゾン処理対象物（この場合は原水）の有機物の濃度を測定する装置であり、オゾン消費量の変化を把握する指標として利用できる。したがって、予め全有機炭素濃度と目標溶存オゾン濃度との相関式を求めておき、原水の全有機炭素濃度が上昇すると目標溶存オゾン濃度を下げるように補正する。すなわち、前記（2）式で求めていた DO 値を以下の（4）式で示すように、原水水質データである全有機炭素濃度を用いて演算する。

【 0 0 3 4 】

$$DO = C_b \times (OB - (OB_0 \times Ct \times (TOC - TOC_0))) \quad \dots (4)$$

TOC：全有機炭素濃度(mg/L)，TOC₀：標準の全有機炭素濃度(mg/L)

Ct：TOC濃度による溶存オゾン濃度補正係数

また、上記比例定数 C_bは原水水質に依存するので、以下の（5）式により求める。

【 0 0 3 5 】

$$C_b = C_{b0} \times C_g \times (TOC - TOC_0) \quad \dots (5)$$

C_{b0}：標準状態の比例定数，C_g：全有機炭素補正係数

このように、オゾン処理前の原水の水質を測定し、原水の水質がオゾン注入による酸化副生成物の生成に与える影響を示す予め求められた相関関係により、オゾン注入率を補正するので、より適正なオゾンを注入することが可能となる。

【 0 0 3 6 】

また、原水水質として、全有機炭素濃度を測定することにより、季節や水源の変化、水源の切り替えによるオゾン消費の変化を、全有機炭素濃度より把握して、オゾン注入設定値の補正を行うことにより、より精度の高い酸化副生成物生成抑制制御を行うことが出来る。

【 0 0 3 7 】

なお、上記実施の形態では、原水の水質測定手段として全有機炭素濃度計を例示したが、これに限らず、例えば、原水の蛍光強度を測定する蛍光強度計、原水の紫外線吸光度を測定する紫外線吸光度計、原水の過マンガン酸消費量を測定する過マンガン酸消費量計、原水の化学的酸素要求量を測定する化学的酸素要求量計を用いてもよい。これらいずれの測定値も、水中の有機物の指標となるもので、演算方法は同様の式となる。

【 0 0 3 8 】

また、上記実施の形態において、原水水質測定手段3は2種類以上の計測を行なってもよく、測定点も沈澱処理や前砂ろ過処理前であっても良い。また、ガス流量計7は、オゾン発生装置10の入り口側の空気、もしくは、酸素の流量を測定しても良い。オゾン発生装置10のオゾン注入点は、直接オゾン反応装置12でなく、別の装置でオゾン水を生成し原水と混合する方法でも良い。前工程、次工程については、図示していないが、原水、オゾン処理水に対して施される処理は様々であり、如何なる工程を採用してもよい。

【 0 0 3 9 】

以上、説明したように、酸化副生成物濃度測定装置による測定結果に基づいて、オゾン注入制御を行い、オゾン注入量、または、オゾン注入率を決定することによって、適切なオゾン注入を行うことが出来るオゾン注入制御装置を実現することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 4 0 】

【図1】本発明による水処理装置の一実施の形態を示すブロック図である。

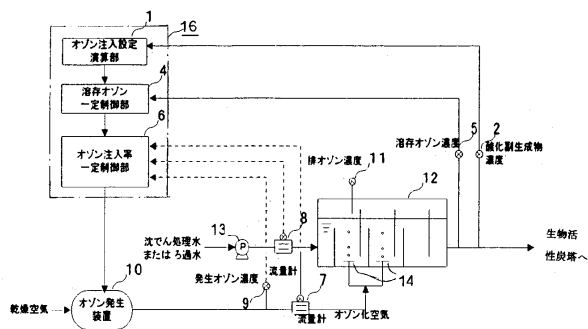
【図2】本発明の他の実施の形態を示すブロック図である。

【符号の説明】

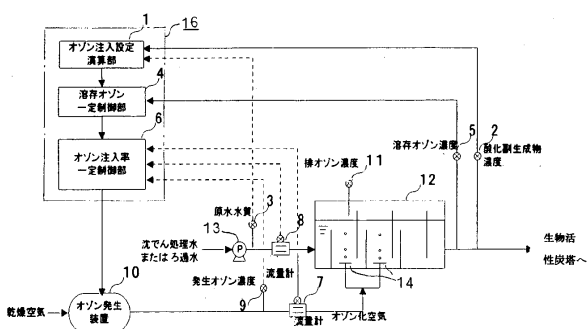
【 0 0 4 1 】

- 3 原水水質測定手段
- 5 溶存オゾン濃度測定手段
- 10 オゾン発生装置
- 12 オゾン反応装置
- 16 オゾン注入制御手段

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
G 0 1 N 33/18 (2006.01) G 0 1 N 33/18 1 0 4

- (72)発明者 黒川 太
 東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝 府中事業所内
- (72)発明者 阿部 法光
 東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝 府中事業所内
- (72)発明者 有村 良一
 東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝 府中事業所内
- (72)発明者 出 健志
 東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝 府中事業所内
- (72)発明者 君島 和彦
 東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝 府中事業所内
- (72)発明者 横川 勝也
 東京都府中市東芝町1番地 株式会社東芝 府中事業所内
- (72)発明者 後藤 久明
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝 本社事務所内
- (72)発明者 村山 清一
 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝 本社事務所内

審査官 小久保 勝伊

- (56)参考文献 特開平08-308430(JP,A)
 特開2002-096081(JP,A)
 特開2001-225086(JP,A)
 特開2001-300544(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 C 0 2 F 1 / 0 0 - 1 / 7 8
 G 0 1 N 1 / 0 0 - 3 7 / 0 0