

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810081355.2

[51] Int. Cl.

C02F 1/72 (2006.01)

C02F 1/78 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 9 月 3 日

[11] 公开号 CN 101254972A

[22] 申请日 2008.2.25

[21] 申请号 200810081355.2

[30] 优先权

[32] 2007. 2. 26 [33] JP [31] 2007 - 045879

[71] 申请人 三菱电机株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 安永望

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 李 帆

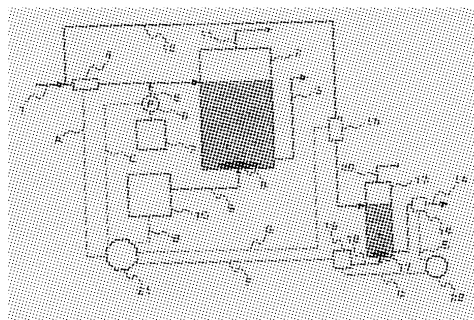
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 4 页

[54] 发明名称

水处理方法及水处理装置

[57] 摘要

在臭氧・过氧化氢并用处理中，用于抑制溴酸的必要的过氧化氢量可达到最小值。以被处理水用臭氧单独处理时，保持规定的溶解的臭氧浓度的臭氧注入率，或以被处理水在特定波长的吸光度与被处理水用臭氧单独处理时，在特定波长的吸光度达到规定比的臭氧注入率，实施臭氧・过氧化氢并用处理。过氧化氢注入率，以质量为准为臭氧注入率的 0.01 ~ 5 倍。



1. 一种水处理方法，其特征在于，在向被处理水中注入过氧化氢后注入臭氧，处理被处理水的水处理方法中，向注入过氧化氢前的被处理水的一部分中注入臭氧，预先求出达到规定的溶解的臭氧浓度的臭氧注入率，向其余的被处理水中注入过氧化氢后，按照求出的臭氧注入率注入臭氧。

2. 一种水处理方法，其特征在于，在向被处理水中注入过氧化氢后注入臭氧，处理被处理水的水处理方法中，对注入过氧化氢前的被处理水的一部分照射波长180~300nm的光，测定吸光度，向其中注入臭氧，照射同样波长的光，测定吸光度，预先求出臭氧注入后的处理水吸光度相对臭氧注入前的被处理水吸光度之比达到规定值的臭氧注入率，向其余的被处理水中注入过氧化氢后，按照求出的臭氧注入率注入臭氧。

3. 按照权利要求1或2所述的水处理方法，其特征在于，上述过氧化氢注入率，以质量为准，是上述臭氧注入率的0.01~5倍。

4. 按照权利要求1所述的水处理方法，其特征在于，上述溶解的臭氧浓度设定在0.1~1.0 mg/L。

5. 按照权利要求2所述的水处理方法，其特征在于，上述臭氧注入后的处理水吸光度相对上述臭氧注入前的被处理水吸光度之比设定在0.2~0.8。

6. 一种水处理装置，其特征在于，在向被处理水中注入过氧化氢后注入臭氧，处理被处理水的水处理装置中，该装置具有：求出向注入过氧化氢前的被处理水的一部分注入臭氧，达到规定的溶解的臭氧浓度的臭氧注入率的臭氧注入率计算系统；向其余的被处理水注入过氧化氢的过氧化氢注入单元；向注入了过氧化氢的被处理水，按照臭氧注入率计算系统求出的臭氧注入率注入臭氧，使被处理水与臭氧反应的臭氧反应塔。

7. 一种水处理装置，其特征在于，在向被处理水中注入过氧化

氢后注入臭氧，处理被处理水的水处理装置中，该装置具有：向注入过氧化氢前的被处理水的一部分照射 180 ~ 300nm 的光，测定吸光度，往其中注入臭氧，照射同样波长的光，测定吸光度，求出臭氧注入前的被处理水的吸光度与臭氧注入后的处理水的吸光度之比达到规定值的臭氧注入率的臭氧注入率计算系统；以及，向其余的被处理水注入过氧化氢的过氧化氢注入单元；向注入了过氧化氢的被处理水，按照臭氧注入率计算系统求出的臭氧注入率注入臭氧，使被处理水与臭氧反应的臭氧反应塔。

水处理方法及水处理装置

技术领域

本发明涉及水处理方法及水处理装置。

背景技术

臭氧处理，是深度水净化处理的主要方法。臭氧对净化水原水等被处理水的杀菌、脱臭及脱色是有效的，但被处理水中的溴化物离子 (Br^-) 被氧化而生成具有疑似致癌性的溴酸离子 (BrO_3^-)。 BrO_3^- 的生成，有通过 Br^- 及臭氧的生成路线 (臭氧路线) 及通过 Br^- 及臭氧的自分解而生成的羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 等自由基种的生成路线 (自由基路线) 的两种路线。采用臭氧路线时，被处理水中的 Br^- ，与臭氧反应，生成次溴酸离子 (OBr^-)，次溴酸离子通过臭氧进一步氧化而生成 BrO_3^- 。采用自由基路线时，通过自由基及臭氧生成 BrO_3^- 。另外，还有报告说， BrO_3^- 主要通过自由基路线生成。

伴随平成 16 年的水道法的水质基准修正， BrO_3^- 被控制在 $10\mu\text{g/L}$ 以下。另外，该涉及 BrO_3^- 的基准，有将来会严格达到 5 或 $2\mu\text{g/L}$ 以下的看法。由此，进行臭氧处理的水净化厂，正在采取抑制 BrO_3^- 生成的各种对策。作为具体的对策，可以举出监测处理水中的溶解臭氧浓度，基于该值，反馈控制臭氧的发生量而把溶解臭氧浓度控制在一定。

近年来，河水、湖水等被处理水中农药类等用臭氧难分解的难分解性有机物的溶解已成为一个问题，为了分解除去这些难分解性有机物，需要高的臭氧注入率 (下面，所谓注入率，意指对被处理水注入的物质的每单位被处理水量的量)。臭氧注入率愈高， BrO_3^- 的生成量愈大，所以用臭氧单独处理，分解除去难分解性有机物的同时难以抑制 BrO_3^- 的生成。因此，采用比臭氧的氧化力强的自由基，分解除去难分解性有机物的促进氧化处理技术，已尝试在水净化处理中使用。这

些促进氧化处理技术，分解除去用臭氧难分解的难分解性有机物是有效的，但有因自由基而使 BrO_3^- 的生成量增大之虑。

因此，作为既能保持通过促进氧化处理的难分解性有机物的分解去除能力，又可以抑制 BrO_3^- 的生成的对策，在作为促进氧化处理技术之一的臭氧·过氧化氢并用处理中，通过相对臭氧注入率增大过氧化氢注入率，抑制 BrO_3^- 的生成的方法已经提出（例如，参见专利文献 1）。然而，虽然通过增大过氧化氢注入率可抑制 BrO_3^- 的生成量，但存在过氧化氢的药液费用增加的问题。另外，在臭氧·过氧化氢并用处理后的处理水中，未反应约过氧化氢由于过氧化氢注入率的增大而残留（例如，参见非专利文献 1），存在在臭氧·过氧化氢并用处理的后段设置的活性炭处理中过氧化氢去除负荷增大的缺点。另外，由于过氧化氢与有效氯反应而被消费，故在活性炭处理后的处理水中残留过氧化氢时，存在用于消毒的必要的氯量增大的缺点。

另外，在臭氧·过氧化氢并用处理中，当过氧化氢注入率相对臭氧注入率不足时，与采用同样的臭氧注入率实施臭氧单独处理时相比，存在 BrO_3^- 的生成量增大的问题（例如，参见非专利文献 2）。因此，在臭氧·过氧化氢并用处理中，为了抑制 BrO_3^- 的生成，必需考虑增大过氧化氢注入率。

另一方面，在臭氧·过氧化氢并用处理中，由于在溶解的臭氧浓度的检出限以下进行自由基反应，故有人提出在臭氧处理与臭氧·过氧化氢并用处理组合方法的控制方法（例如，参见专利文献 2）。具体的是说，在前段的臭氧处理中根据处理水的溶解臭氧浓度，在后段的臭氧·过氧化氢并用处理中控制臭氧注入率及过氧化氢注入率。然而，按照该法，由于在前段实施臭氧处理，即使实施溶解的臭氧浓度控制，也生成数 $\mu\text{g/L}$ 左右的 BrO_3^- ，不能对应将来预想的更严格的 BrO_3^- 的控制。另外， BrO_3^- 一旦生成，采用臭氧处理、臭氧·过氧化氢并用处理及通常的活性炭处理都不能去除。另外，在后段采用臭氧·过氧化氢并用处理，由于抑制 BrO_3^- 的生成，相对臭氧注入率必需达到过剩的过氧化氢，但存在过氧化氢药液费上升的缺点。结果是，存在处

理水中残留的过氧化氢浓度升高，在后段的活性炭处理中去除过氧化氢的负荷增大的缺点。

专利文献 1: 特开 2005 - 329312 号公报(第 7 页 13 ~ 28 行及图 6、图 7)

专利文献 2: 特开 2001 - 000984 号公报(第 3 页 25 ~ 33 行及图 1)

非专利文献 1: 第 16 回日本オゾン协会年次研究讲演会讲演集(第 23 页 18 ~ 21 行及图 5)

非专利文献 2: 第 16 回日本オゾン协会年次研究讲演会讲演集(第 46 页 21 ~ 29 行及图 3)

发明内容

这种水处理方法及装置，存在的问题是为了抑制 BrO_3^- 的生成，相对臭氧注入率必需采用过剩的过氧化氢注入率，过氧化氢的药液费增加。

另外，由于处理水中残留高浓度过氧化氢，用活性炭处理的过氧化氢去除负荷增大，另外，或当活性炭处理水中残留过氧化氢时，存在用于消毒的必要的氯量增大的问题。

另外，当过氧化氢注入率不足时，由于 BrO_3^- 的生成量比实施臭氧单独处理时增大，存在作为这种风险的对策，相对臭氧注入率注入过剩的过氧化氢，或通过测定处理水中的过氧化氢浓度，必需确认过氧化氢的注入是否充分实施的问题。

因此，本发明是为了解决上述问题点而提出的，本发明的目的是提供一种在保持通过促进氧化处理的难分解性有机物的分解去除能力的同时，降低过氧化氢注入率，或降低处理水中残留的过氧化氢浓度，能与 BrO_3^- 的将来的强化控制相对应的水处理方法及装置。

因此，本发明人为了解决上述课题，对河川水、湖水等被处理水，并用臭氧与过氧化氢进行处理的水处理方法及装置进行悉心探讨的结果表明，对注入过氧化氢前的被处理水进行臭氧处理时的溶解臭氧浓度，或注入过氧化氢前的被处理水的吸光度与进行臭氧处理时的处理

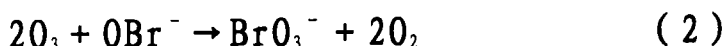
水的吸光度之比，与臭氧·过氧化氢并用处理中 BrO_3^- 的生成量有关。

下面对完成本发明的经过加以详细说明。

不局限于日本国内，淡水中含 Br^- 数十 $\mu\text{g/L}$ ，高的地方含数百 $\mu\text{g/L}$ 。因此，当对含 Br^- 的被处理水进行臭氧处理时，臭氧与 Br^- 反应，按式 (1) 所示，生成 OBr^- ：

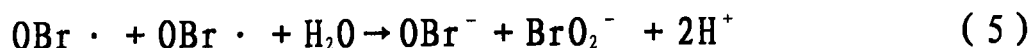


如式 (2) 所示， OBr^- 进一步被臭氧氧化，生成 BrO_3^- 。



因此，通过把溶解的臭氧浓度保持低值， BrO_3^- 的生成量可保持在低值。然而，溶解的臭氧浓度，例如，即使保持在 0.1mg/L ，也生成数 $\mu\text{g/L}$ 左右的 BrO_3^- ，故即使可以达到现在的 BrO_3^- 的基准值 $10\mu\text{g/L}$ ，也不能与将来预想的更严格的 BrO_3^- 的控制相对应。

另一方面，当对含 Br^- 的被处理水进行臭氧·过氧化氢并用处理时， $\text{OH}\cdot$ 与 Br^- 反应，按式 (3) ~ (5) 所示，生成 OBr^- 。



此时，当过氧化氢相对注入的臭氧充分存在时，如式 (6) 所示，通过过氧化氢使 OBr^- 还原至 Br^- 。



然而，当过氧化氢相对注入的臭氧不足时，式 (6) 的反应不能进行，按式 (7) 所示进行反应， $\text{OH}\cdot$ 促进 BrO_3^- 的生成反应，与臭氧单独处理时相比， BrO_3^- 的生成量增大：



因此，当过氧化氢充分残留时，处理水的 BrO_3^- 约为检出下限 ($0.27\mu\text{g/L}$ ，根据 dionex application report AR026YS-0075) 或无法检出，可与比将来预想的更严格的 BrO_3^- 的控制相对应。然而，在处理水中未反应的过氧化氢变得大量残留。另外，当过氧化氢不充分残留时，尽管不能检出溶解的臭氧浓度，但 BrO_3^- 的生成量比臭氧单独处理时增

大,有时也不能对应现在的 BrO_3^- 的规定。

因此,在臭氧·过氧化氢并用处理中,为了抑制 BrO_3^- 的生成,过氧化氢相对臭氧注入率过剩注入,或监测处理水的过氧化氢浓度,控制过氧化氢注入量,使过氧化氢充分残留是必需的。另外,即使过氧化氢不足, BrO_3^- 的生成量增大,溶解的臭氧也几乎未被检出,故过氧化氢的严重不足,通过处理水的溶解臭氧浓度监测是不可能的。

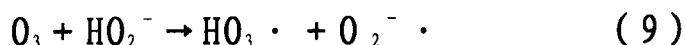
图1示出对水温 20°C 的被处理水进行臭氧处理时的臭氧注入率与处理水的溶解的臭氧浓度及 BrO_3^- 的浓度的关系的结果。溶解的臭氧浓度,当臭氧的注入率达到某个值时而无法检出,当超过某个值时可以检出,臭氧注入率愈大,溶解的臭氧浓度愈高。该溶解的臭氧浓度可以开始检出时的臭氧注入率称作臭氧需要量。使臭氧注入率比臭氧需要量大,溶解的臭氧浓度被检出为 0.1mg/L 时,臭氧注入率为 0.9mg/L ,生成 $3\mu\text{g/L}$ BrO_3^- 。

图2示出在与图1同样的被处理水中预先添加过氧化氢,臭氧的注入率为 0.9mg/L ,臭氧·过氧化氢并用处理时的处理水的溶解的臭氧浓度与 BrO_3^- 浓度的关系的结果。图2的横轴为过氧化氢注入率与臭氧注入率的质量比 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 比)。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 比为0,即实施单独的臭氧处理时, BrO_3^- 生成达到 $3\mu\text{g/L}$,通过添加过氧化氢, BrO_3^- 的生成量变小,当 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 比为0.5以上时, BrO_3^- 的生成量达到检出限以下。 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 比为0.5时的过氧化氢注入率达到 $0.9 \times 0.5 = 0.45\text{mg/L}$ 。另外, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 比为0.5时,处理水中残留的过氧化氢浓度达到 0.35mg/L ,非常微量。

图3示出与图2相同条件下进行被处理水处理时的难分解性有机物之一的霉臭物质的土臭味素(ジエオスミン)分解率及 BrO_3^- 的浓度与 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 比的关系。通过添加过氧化氢,土臭味素分解率快速上升。另外,当 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 比达到0.5以上时,土臭味素分解率几乎达到一定。另外,作为土臭味素以外的霉臭物质的2-MIB、三卤甲烷前体物质、农药类及色度也得到同样的结果。

图4示出对水温 20°C 的被处理水进行臭氧单独处理及臭氧·过氧

化氢并用处理时的处理水的溶解臭氧浓度相对臭氧注入率的变化结果。当采用臭氧·过氧化氢并用处理时,通过式(8)及(9)的反应生成自由基,臭氧被这些自由基消费,故溶解的臭氧被检出的臭氧注入率,与臭氧单独处理时不同,臭氧·过氧化氢并用处理时的溶解的臭氧被检出的臭氧注入率比臭氧单独处理时加大。



臭氧·过氧化氢并用处理时,当过氧化氢减少至某个值时,可以检出溶解的臭氧。另外,此时的臭氧·过氧化氢并用处理的 BrO_3^- 的生成量,如上所述,比臭氧单独处理时大。因此,即使边实施臭氧·过氧化氢并用处理,边基于溶解的臭氧浓度值控制臭氧注入率,也不能抑制 BrO_3^- 的生成。

从上述可知,当被处理水用臭氧处理时,在溶解的臭氧浓度可保持在低值的臭氧注入率,通过实施臭氧·过氧化氢并用处理,相对臭氧注入率不添加过剩的过氧化氢,边保持难分解性有机物的分解效果,边可以充分抑制 BrO_3^- 的生成量。另外,当被处理水用臭氧处理时,溶解的臭氧浓度达到 0~1mg/L 的臭氧的注入率,已被确认可以再现上述现象。

另外,在以往的臭氧·过氧化氢并用处理中,当过氧化氢相对注入的臭氧不足时, BrO_3^- 的生成量比臭氧单独处理时大,当被处理水用臭氧处理时,溶解的臭氧浓度可保持在低值的臭氧的注入率,如实施臭氧·过氧化氢并用处理,可以确认 BrO_3^- 的生成量变小。这与在以往的臭氧·过氧化氢并用处理中,为了抑制 BrO_3^- 的生成,相对注入的臭氧,必需注入过剩的过氧化氢是完全不同的。

图 5 表示在与图 1 的同样条件下,对被处理水进行臭氧单独处理时的处理水照射波长 260nm 的光时的吸光度(吸光度($\lambda=260\text{nm}$))变化结果。吸光度($\lambda=260\text{nm}$)急剧减少直到臭氧注入率达到某个值,当超过某个值时变化缓慢。当吸光度变化缓慢的同时可以检出 BrO_3^- 。通过利用该吸光度($\lambda=260\text{nm}$)的变化与 BrO_3^- 的生成的关系,可知与

溶解的臭氧浓度的场合同样，可以实施抑制 BrO_3^- 生成的臭氧·过氧化氢并用处理。另外，还可以确认这种现象在 180~300nm 的波长范围可以再现。

从以上分析，本发明人想到，为了用少的过氧化氢量抑制 BrO_3^- 的生成，以当被处理水用臭氧单独处理时可以保持规定的溶解的臭氧浓度的臭氧注入率，或被处理水在特定波长的吸光度与被处理水用臭氧单独处理时的特定波长的吸光度达到规定比的臭氧注入率，实施臭氧·过氧化氢并用处理是有效的，从而完成本发明。

即，本发明涉及的水处理方法，其特征在于，在向被处理水中注入过氧化氢后注入臭氧处理被处理水的水处理方法中，在注入过氧化氢前的被处理水的一部分中注入臭氧，预先求出达到规定的溶解臭氧浓度的臭氧注入率，向其余的被处理水中注入过氧化氢后，按照求出的臭氧注入率注入臭氧。

另外，本发明的水处理方法，其特征在于，在向被处理水中注入过氧化氢后注入臭氧处理被处理水的水处理方法中，对注入过氧化氢前的被处理水的一部分照射波长 180~300nm 的光，测定吸光度，向其中注入臭氧照射同样波长的光，测定吸光度，预先求出臭氧注入前的被处理水的吸光度与臭氧注入后的处理水的吸光度之比达到规定值的臭氧注入率，在其余的被处理水中注入过氧化氢后，按照求出的臭氧注入率注入臭氧。

另外，本发明的水处理装置是在被处理水中注入过氧化氢后注入臭氧处理被处理水的水处理装置，具有：对注入过氧化氢前的被处理水的一部分注入臭氧，求出达到规定的溶解的臭氧浓度的臭氧注入率的臭氧注入率计算系统；对在其余的被处理水中注入过氧化氢的过氧化氢注入单元；及在注入了过氧化氢的被处理水中，按照臭氧注入率计算系统求出的臭氧注入率注入臭氧，使被处理水与臭氧反应的臭氧反应塔。

另外，本发明的水处理装置是在被处理水中注入过氧化氢后注入臭氧，处理被处理水的水处理装置，具有：对注入过氧化氢前的被处

理水的一部分照射波长 180 ~ 300nm 的光,测定吸光度,往其中注入臭氧照射同样波长的光,测定吸光度,求出臭氧注入前的被处理水的吸光度与臭氧注入后的处理水的吸光度之比达到规定值的臭氧注入率的臭氧注入率计算系统;在其余的被处理水中注入过氧化氢的过氧化氢注入单元;及在注入了过氧化氢的被处理水中,按照臭氧注入率计算系统求出的臭氧注入率注入臭氧,使被处理水与臭氧反应的臭氧反应塔。

按照本发明,可根据水质变动,边保持霉臭物质、三卤甲烷前体物质等难分解性有机物的去除能力,边用少量的过氧化氢稳定抑制溴酸的生成。另外,由于溴酸的生成量还可在检出限以下或接近检出限,故也可与溴酸的将来的强化控制相对应。另外,处理水中残留的过氧化氢量少,也可使后段的活性炭处理负荷减小。

附图的简单说明

图 1 是表示臭氧处理中的相对臭氧注入率的溶解的臭氧浓度及 BrO_3^- 生成量的变化的图。

图 2 是表示臭氧·过氧化氢并用处理中的溶解的臭氧浓度与 BrO_3^- 的生成量相对 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 比的变化的图。

图 3 是表示臭氧·过氧化氢并用处理中的土臭味素分解率与 BrO_3^- 的生成量相对 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 比的变化的图。

图 4 是表示臭氧处理及臭氧·过氧化氢并用处理中的、溶解的臭氧浓度相对臭氧注入率的变化图。

图 5 是表示波长 260nm 的吸光度与 BrO_3^- 的生成量相对臭氧处理中的臭氧注入率的变化图。

图 6 是用于说明根据本发明实施方案 1 的水处理装置的流程图。

图 7 是表示在臭氧注入率计算系统反应塔中溶解的臭氧浓度相对臭氧注入率的变化图。

图 8 是表示各种水温的臭氧注入率计算系统反应塔中溶解的臭氧浓度相对臭氧注入率的变化图。

图 9 是用于说明根据本发明实施方案 2 的水处理装置的流程图。

图 10 是表示臭氧注入率计算系统臭氧反应塔中吸光度（波长 $\lambda=260\text{nm}$ ）相对臭氧注入率的变化图。

符号的说明

1 被处理水流入管、2 处理系统臭氧反应塔、3 处理系统处理水流出管、4 处理系统被处理水流量计、5 过氧化氢注入管道、6 过氧化氢注入泵、7 过氧化氢贮槽、8 处理系统散气板、9 处理系统臭氧气体注入管道、10 处理系统臭氧发生器、11 处理系统排出的臭氧气体流出管道、12 被处理水分支管道、13 臭氧注入率计算系统臭氧反应塔、14 臭氧注入率计算系统处理水流出管、15 臭氧注入率计算系统被处理水流量计、16 溶解臭氧浓度监测仪、17 臭氧注入率计算系统散气板、18 臭氧注入率计算系统臭氧气体注入管道、19 臭氧注入率计算系统臭氧发生器、20 臭氧注入率计算系统排出的臭氧气体流出管道、21 处理系统控制器、22 臭氧注入率计算系统控制器、23 被处理水吸光度计、24 处理水吸光度计、A 处理系统被处理水流量信号线、B 处理系统臭氧量控制信号线、C 过氧化氢量控制信号线、D 臭氧注入率计算系统臭氧量控制信号线、E 溶解的臭氧浓度信号线、F 臭氧注入率计算系统臭氧量信号线、G 臭氧注入率计算系统被处理水流量信号线、H 被处理水吸光度信号线、I 处理水吸光度信号线。

具体实施方案

下面按照附图说明本发明的实施方案。

实施方案 1

图 6 是说明本发明实施方案 1 涉及的水处理装置的流程图。

在图 6 中，实施方案 1 涉及的水处理装置由向注入过氧化氢前的被处理水的一部分中注入臭氧，求出达到规定的溶解的臭氧浓度的臭氧注入率的臭氧注入率计算系统；以及向其余的被处理水中注入过氧

化氢后，按照求出的臭氧注入率注入臭氧，处理被处理水的处理系统构成。

处理系统具有：用于使被处理水流入的被处理水流入管 1；在被处理水流入管 1 下游侧连接的，用于使被处理水与臭氧反应的处理系统臭氧反应塔 2；与处理系统臭氧反应塔 2 连接的，用于使通过处理系统臭氧反应塔 2 处理的处理水流出的处理系统处理水流出管 3。在被处理水流入管 1 上设置处理系统被处理水流量计 4，用于测定被处理水的流量。另外，在处理系统被处理水流量计 4 与处理系统臭氧反应塔 2 之间的被处理水流入管 1 上连接过氧化氢注入管道 5，在该过氧化氢注入管道 5 上，通过过氧化氢注入泵 6 与过氧化氢贮槽 7 连接，由这些过氧化氢注入管道 5、过氧化氢注入泵 6 以及过氧化氢贮槽 7 构成过氧化氢注入单元。另外，形成如下的构成：在处理系统臭氧反应塔 2 内设置处理系统散气板 8，在该处理系统散气板 8 上通过处理系统臭氧气注入管道 9 与处理系统臭氧气发生器 10 连接，可向处理系统臭氧反应塔 2 内的被处理水注入臭氧气体。在处理系统臭氧反应塔 2 的上部连接处理系统排出的臭氧气体流出管道 11。

臭氧注入率计算系统具有：与处理系统被处理水流量计 4 的上游侧的被处理水流入管 1 连接的，用于分出被处理水的一部分的被处理水分支管道 12；与被处理水分支管道 12 的下游侧连接的，用于使分出的被处理水与臭氧反应的臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13；与臭氧注入率计算系统臭氧反应管 13 连接的，用于使由臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13 处理的处理水流出的臭氧注入率计算系统处理水流出管 14。在被处理水分支管道 12 上配置臭氧注入率计算系统被处理水流量计 15，用于测定分出的被处理水流量，在臭氧注入率计算系统处理水流出管 14 上配置溶解的臭氧浓度监测仪 16，用于测定用臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13 处理过的处理水中的溶解的臭氧浓度。另外，形成如下的构成：在臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13 内配置臭氧注入率计算系统散气板 17，该臭氧注入率计算系统散气板 17，通过臭氧注入率计算系统臭氧气体注入管道 18，与臭氧注入率计算系统

臭氧发生器 19 连接, 向臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13 内的被处理水中注入臭氧气体。臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13 的上部与臭氧注入率计算系统排出的臭氧气体流出管道 20 连接。

另外, 处理系统被处理水流量计 4 通过处理系统被处理水流量信号线 A, 处理系统臭氧气发生器 10 通过处理系统臭氧量控制信号线 B, 过氧化氢注入泵 6 通过过氧化氢量控制信号线 C, 分别与处理系统控制仪器 21 连接。另外, 臭氧注入率计算系统臭氧发生器 19, 通过臭氧注入率计算系统臭氧量控制信号线 D, 溶解的臭氧浓度监测仪 16 通过溶解的臭氧浓度信号线 E, 分别与臭氧注入率计算系统控制器 22 连接。另外, 处理系统控制器 21 通过臭氧注入率计算系统臭氧量信号线 F, 与臭氧注入率计算系统臭氧发生器 19 连接, 同时, 通过臭氧注入率计算系统被处理水流量信号线 G, 与臭氧注入率计算系统被处理水流量计 15 连接。

下面, 对采用上述构成的水处理装置的水处理方法加以说明。首先, 把含 Br^- 或难分解性有机物的被处理水导入被处理水流入管 1, 一部分分流至被处理水分支管道 12, 同时, 其余的经过处理系统被处理水流量计 4 后, 从过氧化氢注入管道 5 注入过氧化氢。然后, 把注入了过氧化氢的被处理水导入处理系统臭氧反应塔 2 内, 同时, 把处理系统臭氧发生器 10 产生的臭氧气体, 通过处理系统臭氧气体注入管道 9, 从处理系统散气板 8 吹入处理系统臭氧反应塔 2 内, 溶解在被处理水中。该处理系统, 通过并用过氧化氢与臭氧, 消费过氧化氢, 生成自由基, 通过该自由基进行难分解性有机物的分解反应。未被完全溶解的臭氧气体, 作为排出的臭氧气体, 通过处理系统排出的臭氧气体流出管道 11 排出体系外。排出至体系外的排出的臭氧气体, 通过催化剂等而变成无害的氧, 排放至大气中。而且, 被处理水在处理系统臭氧反应塔 2 内滞留一定时间后, 作为难分解性有机物被分解去除的处理水, 从处理系统处理水流出管 3 流至体系外。

另一方面, 被分流至处理水分支管道 12 中的被处理水, 经过臭氧注入率计算系统被处理水流量计 15 后, 导入臭氧注入率计算系统臭氧

反应管 13 内, 同时, 在臭氧注入率计算系统臭氧发生器 19 产生的臭氧气体, 通过臭氧注入率计算系统臭氧气注入管道 18, 从臭氧注入率计算系统散气板 17 吹入臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13, 溶解在被处理水中。因此, 通过注入臭氧气体, 臭氧与被处理水中的物质进行反应, 生成溶解的臭氧。未被完全溶解的臭氧气体作为排出的臭氧气体, 通过臭氧注入率计算系统排出的臭氧气体流出管道 20 排至体系外。排至体系外的排出的臭氧气体, 通过催化剂等变成无害的氧, 排放至大气中。而且, 被处理水在臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13 内滞留一定时间后, 作为生成了溶解臭氧的处理水, 从臭氧注入率计算系统处理水流出管 14 流至体系外。

其次, 对本发明实施方案 1 涉及的水处理装置中臭氧及过氧化氢注入率的控制方法加以详细说明。图 7 是表示在臭氧注入率计算系统反应塔 13 中溶解的臭氧浓度相对臭氧注入率的变化图。如该图所示, 溶解的臭氧, 臭氧注入率达到某值以上被检测出, 当臭氧注入率与该值相比大时, 溶解的臭氧浓度增大。对臭氧注入率计算系统臭氧发生器 19 的臭氧气体浓度或臭氧气体流量通过臭氧注入率计算系统控制器 22 加以调整, 以达到预定的溶解的臭氧浓度, 例如, 使溶解的臭氧浓度监测仪 16 的溶解的臭氧浓度达到设定值 0.1mg/L 。具体地说, 溶解的臭氧浓度监测仪 16 的溶解的臭氧浓度值信号, 通过溶解的臭氧浓度信号线 E, 送至臭氧注入率计算系统控制器 22, 当溶解的臭氧浓度低于 0.1mg/L 时, 使臭氧气体浓度或臭氧气体流量升高的指令从臭氧注入率计算系统控制器 22, 通过臭氧注入率计算系统臭氧量控制信号线 D, 送至臭氧注入率计算系统臭氧发生器 19, 当溶解的臭氧浓度低于 0.1mg/L 时, 使臭氧气体浓度或臭氧气体流量降低的指令, 从臭氧注入率计算系统控制器 22, 通过臭氧注入率计算系统臭氧量控制信号线 D, 送至臭氧注入率计算系统臭氧发生器 19, 将溶解的臭氧浓度监测仪 16 的溶解的臭氧浓度值控制为 0.1mg/L 。然后, 臭氧注入率计算系统臭氧发生器 19 的臭氧气体浓度或臭氧气体流量的值, 通过臭氧注入率计算系统臭氧量信号线 F 送至处理系统控制器 21, 同时, 臭氧

注入率计算系统被处理水流量计 15 的值,通过臭氧注入率计算系统被处理水流量信号线 G 送至处理系统控制器 21,在处理系统控制器 21,计算臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13 中的臭氧注入率。另外,处理系统被处理水流量计 4 的值,通过 A 送至处理系统控制仪器 21,为达到上述计算得到的臭氧注入率,把臭氧气体浓度或臭氧气体流量值,通过处理系统臭氧量控制信号线 B,送至处理系统臭氧发生器 10,与此同时,为达到与臭氧注入率对应的过氧化氢注入率,通过过氧化氢量控制信号线 C,把信号送至过氧化氢注入泵 6。

被处理水的水质时刻在变化,这样,通过进行臭氧处理,把溶解的臭氧浓度控制为一定,则臭氧·过氧化氢并用处理稳定, BrO_3^- 的生成可稳定控制。

在这里,使预先决定的溶解的臭氧浓度的设定值在 $0.1 \sim 1.0\text{mg/L}$ 的范围是优选的。当溶解的臭氧浓度的设定值低于 0.1mg/L 时,溶解的臭氧浓度的监测仪 35 的精度降低,另一方面,当溶解的臭氧浓度的设定值大于 1.0mg/L 时,由于处理水中残留的过氧化氢浓度升高,是不理想的。即,通过把溶解的臭氧浓度设定在上述范围,可根据水质变动,边保持霉臭物质、三卤甲烷前体物质等难分解性有机物的去除能力,边用少量的过氧化氢量稳定抑制溴酸的生成,另外,由于溴酸的生成量在检出限以下或接近检出限,故也可与溴酸的将来的强化控制相对应。另外,由于处理水中残留的过氧化氢量少,故后段的活性炭处理负荷也可变小。

使过氧化氢的注入率以质量为基准,达到臭氧注入率的 $0.01 \sim 5$ 倍是优选的。当过氧化氢的注入率小于臭氧注入率的 0.01 倍时, BrO_3^- 的生成抑制不充分,并且难分解性有机物的去除率降低,另一方面,当过氧化氢的注入率比臭氧注入率的 5 倍大时,由于处理水中残留的过氧化氢浓度升高,是不优选的。即,通过把过氧化氢的注入率设定在上述范围内,可根据水质变动,边保持霉臭物质、三卤甲烷前体物质等难分解性有机物的去除能力,边用少量的过氧化氢量稳定抑制溴酸的生成,另外,由于溴酸的生成量在检出限以下或接近检出限,故

也可与溴酸的将来的强化控制相对应。另外，由于处理水中残留的过氧化氢量少，故后段的活性炭处理负荷也可变小。

另外，图8示出对被处理水进行臭氧处理时的水温10℃、20℃及30℃时处理水的溶解的臭氧浓度相对臭氧注入率的变化结果。当水温低时，即使是同样的臭氧注入率，溶解的臭氧浓度升高，当水温高时，溶解的臭氧浓度降低。因此，经过1年时间的臭氧处理中，当预先设定的溶解的臭氧浓度值为一定时，在水温变低的冬季，臭氧·过氧化氢并用处理中的臭氧注入率不足，故在臭氧处理中预先设定的溶解的臭氧浓度值必需根据水温改变。即，最好当水温低时，使预先设定的溶解的臭氧浓度值升高，当水温高时，使预先设定的溶解的臭氧浓度值变低。例如，通过使水温低于10℃时的溶解的臭氧浓度设定值在0.4mg/L，而10℃以上的溶解的臭氧浓度设定值为0.1mg/L，可以确保臭氧注入率。因此，通过使预先设定的溶解的臭氧浓度值根据水温改变，可进一步边保持霉臭物质、三卤甲烷前体物质等难分解性有机物的去除能力，边抑制 BrO_3^- 的生成。

本发明实施方案1涉及的水处理装置中，处理系统控制器21及臭氧注入率计算系统控制器22是独立的，但分别把处理系统臭氧发生器10及臭氧注入率计算系统臭氧发生器19组装后实施，也可以得到同样的效果。

本发明实施方案1涉及的水处理装置中，设置臭氧注入率计算系统被处理水流量计15，如使引至臭氧注入率计算系统臭氧反应塔13（分流）的被处理水的流量达到一定或稳定，则不需臭氧注入率计算系统被处理水流量计15及臭氧注入率计算系统被处理水流量信号线G，预先测定引至臭氧注入率计算系统臭氧反应塔13的被处理水流量，从该流量及臭氧注入率计算系统臭氧发生器19中臭氧气体浓度或臭氧气体流量值，可以求出臭氧注入率计算系统臭氧反应塔13中的臭氧注入率。

本发明实施方案1涉及的水处理装置中，虽然将被处理水的一部分连续地引入臭氧注入率计算系统臭氧反应塔13，也可以采用在引入

一定量被处理水后连续注入进行臭氧处理的气体的液体分批的半分批式臭氧处理的方法。

本发明实施方案 1 涉及的水处理装置中，当处理系统为并列的 2 系列以上时，也可以采用其中一系列实施臭氧处理，而其他系列实施臭氧·过氧化氢并用处理，以实施臭氧处理的系列的溶解臭氧浓度为上述设定值的臭氧注入率，实施臭氧·过氧化氢并用处理。

本发明实施方案 1 涉及的水处理装置中，采用进行臭氧处理的臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13 中的臭氧注入率，实施臭氧·过氧化氢并用处理，但也可以从进行臭氧处理的臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13 的注入臭氧气体浓度与排出的臭氧气体浓度之差求出的臭氧消费量，即根据被处理水每 1 升吸收的臭氧量，实施臭氧·过氧化氢并用处理。

本发明实施方案 1 涉及的水处理装置中，实施臭氧·过氧化氢处理的处理系统的臭氧反应塔 2，多台串联也可。

本发明实施方案 1 涉及的水处理装置中，也可不用臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13，采用此前积累的，臭氧处理中实施溶解的臭氧浓度控制所得到的数据设定臭氧注入率。

本发明实施方案 1 涉及的水处理装置中，也可在处理系统的臭氧反应塔 2 的后段设置活性炭处理槽，进行处理水中残留的过氧化氢的去除。

按照本发明实施方案 1，把被处理水用臭氧处理时的溶解的臭氧浓度值加以配合，通过实施臭氧·过氧化氢并用处理，可根据水质变动，边保持霉臭物质、三卤甲烷前体物质等难分解性有机物的去除能力，边用少量的过氧化氢量稳定抑制 BrO_3^- 的生成，另外，由于 BrO_3^- 的生成量在检出限以下或接近检出限，故也可与 BrO_3^- 将来的强化控制相对应。另外，由于处理水中残留的过氧化氢量少，故后段的活性炭处理负荷也可变小。

实施方案 2

图9是用于说明本发明实施方案2涉及的水处理装置的流程图。

在图9中，实施方案2涉及的水处理装置，除设置被处理水吸光度计23、处理水吸光度计24、被处理水吸光度信号线H及处理水吸光度信号线I，代替臭氧浓度监测仪16及溶解的臭氧浓度信号线E以外，装置构成及动作与实施方案1相同，故对它们的说明省略。

对与实施方案1不同的装置构成进行说明。被处理水吸光度计23，配置在臭氧注入率计算系统被处理水流量计15与臭氧注入率计算系统臭氧反应塔13之间的被处理水分支管道12上。另外，处理水吸光度计24配置在臭氧注入率计算系统处理水流出管14上。被处理水吸光度计23，通过被处理水吸光度信号线H，处理水吸光度计24通过处理水吸光度信号线I，分别与臭氧注入率计算系统控制器22连接。还有，被处理水吸光度计23，也可以处于臭氧注入率计算系统被处理水流量计15的上游侧，配制的场所也可以是被处理水流入管1。本发明实施方案2涉及的水处理装置中使用的被处理水吸光度计23及处理水吸光度计24，只要能对被处理水或处理水照射特定波长的光，测其吸光度就可以。还有，关于采用上述构成的水处理装置的水处理方法，与实施方案1相同，故省略。

其次，对本发明实施方案2涉及的水处理装置中，臭氧及过氧化氢的注入率的控制方法加以详细说明。图10是表示臭氧注入率计算系统臭氧反应塔13中吸光度(波长 $\lambda=260\text{nm}$)相对臭氧注入率的变化图。如该图所示，当臭氧注入率加大时，吸光度值变小，臭氧注入率在某值以上达到一定。为达到臭氧注入后的处理水吸光度相对预定的臭氧注入前的被处理水吸光度之比($X=\text{臭氧注入后的处理水吸光度}/\text{臭氧注入前的被处理水吸光度}$)，例如，在波长 $\lambda=260\text{nm}$ 时， $X=0.5$ ，对臭氧注入率计算系统臭氧发生器19的臭氧气体浓度或臭氧气体流量，通过臭氧注入率计算系统控制器22加以调整。具体地说，被处理水吸光度计23的吸光度，通过被处理水吸光度信号线H，送至臭氧注入率计算系统控制器22，同时，处理水吸光度计24的吸光度，通过处理水吸光度信号线I送至臭氧注入率计算系统控制器22。在臭氧注

入率计算系统控制器 22 计算 X 值, 当 $X > 0.5$ 时, 把臭氧气体浓度或臭氧气体流量升高的指令, 从臭氧注入率计算系统控制器 22 通过臭氧注入率计算系统臭氧量控制信号线 D, 送至臭氧注入率计算系统臭氧发生器 19, 当 $X < 0.5$ 时, 使臭氧气体浓度或臭氧气体流量降低的指令, 从臭氧注入率计算系统控制器 22, 通过臭氧注入率计算系统臭氧量控制信号线 D, 送至臭氧注入率计算系统臭氧发生器 19, 进行控制, 使 $X = 0.5$ 。其后的控制方法同实施方案 1, 故省略。

被处理水的水质时刻在变化, 通过进行这样的臭氧处理, 控制臭氧注入后处理水的吸光度与臭氧注入前的被处理水的吸光度之比 X , 使其达到一定, 臭氧·过氧化氢并用处理稳定, BrO_3^- 的生成可稳定抑制。

在这里, 使预先决定的 X 值在 $0.2 \sim 0.8$ 的范围是优选的。当 X 值小于 0.2 时, 臭氧注入率有时不足, 另一方面, 当 X 值大于 0.8 时, 由于臭氧注入率过剩, 是不理想的。即, 通过把 X 值设定在上述范围内, 可根据水质变动, 边保持霉臭物质、三卤甲烷前体物质等难分解性有机物的去除能力, 边用少量的过氧化氢量稳定抑制溴酸的生成, 另外, 由于溴酸的生成量在检出限以下或接近检出限, 故也可与溴酸将来的强化控制相对应。另外, 处理水中残留的过氧化氢量少, 也可使后段的活性炭处理负荷减小。

使过氧化氢的注入率以质量为基准, 达到臭氧注入率 $0.01 \sim 5$ 倍是优选的。当过氧化氢的注入率小于臭氧注入率的 0.01 倍时, BrO_3^- 的生成抑制不充分, 并且难分解性有机物的去除率降低, 另一方面, 当过氧化氢的注入率比臭氧注入率的 5 倍大时, 由于处理水中残留的过氧化氢浓度升高, 是不优选的。即, 通过把过氧化氢的注入率设定在上述范围, 可根据水质变动, 边保持霉臭物质、三卤甲烷前体物质等难分解性有机物的去除能力, 边用少量的过氧化氢量稳定抑制溴酸的生成, 另外, 由于溴酸的生成量在检出限以下或接近检出限, 故也可与溴酸将来的强化控制相对应。另外, 由于处理水中残留的过氧化氢量少, 故后段的活性炭处理负荷也可变小。

水温高时，吸光度值高，水温低时，吸光度值低，但由于 X 值几乎取决于臭氧注入率，通过控制使 X 达到一定，则可进行一年间的稳定处理。

本发明实施方案 2 涉及的水处理装置中，处理系统控制器 21 及臭氧注入率计算系统控制器 22 互相独立，但分别组装在处理系统臭氧发生器 10 及臭氧注入率计算系统臭氧发生器 19 中进行实施也可以得到同样的效果。

本发明实施方案 2 涉及的水处理装置中，设置臭氧注入率计算系统被处理水流量计 15，引入臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13(分流)的被处理水流量如一定或稳定，则不需臭氧注入率计算系统被处理水流量计 15 及臭氧注入率计算系统被处理水流量信号线 G，预先测定引入臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13 的被处理水流量，从该流量与臭氧注入率计算系统臭氧发生器 19 中的臭氧气体浓度或臭氧气体流量值，可以求出臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13 中的臭氧注入率。

本发明实施方案 2 涉及的水处理装置中，虽然将被处理水的一部分连续引入臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13，也可以采用在引入一定量被处理水后，连续注入进行臭氧处理的气体的液体分批的半分批式臭氧处理的方法。

本发明实施方案 2 涉及的水处理装置中，当处理系统为 2 系列以上并联时，也可以采用其中 1 个系列实施臭氧处理，而采用其他系列实施臭氧·过氧化氢并用处理，以实施臭氧处理的系列的 X 值为上述设定值的臭氧注入率实施臭氧·过氧化氢并用处理。

本发明实施方案 2 涉及的水处理装置中，采用进行臭氧处理的臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13 中的臭氧注入率，实施臭氧·过氧化氢并用处理，但也可从进行臭氧处理的臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13 中的注入臭氧气体浓度与排出的臭氧气体浓度差求出的臭氧消费量，即根据每升被处理水吸收的臭氧量，实施臭氧·过氧化氢并用处理。

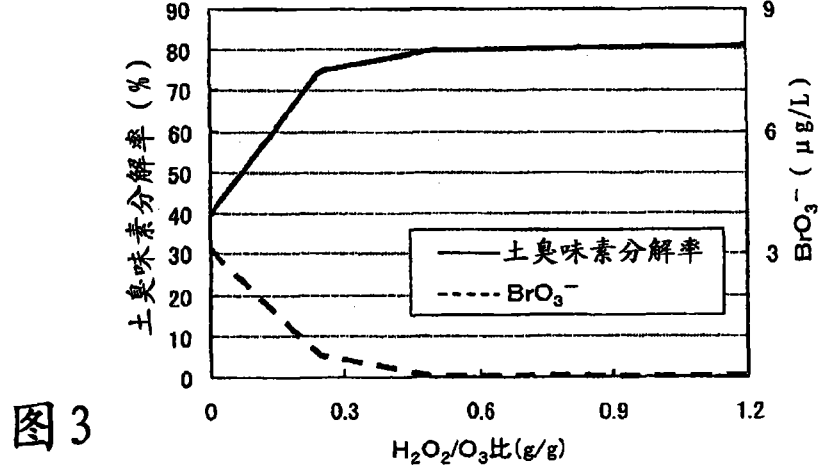
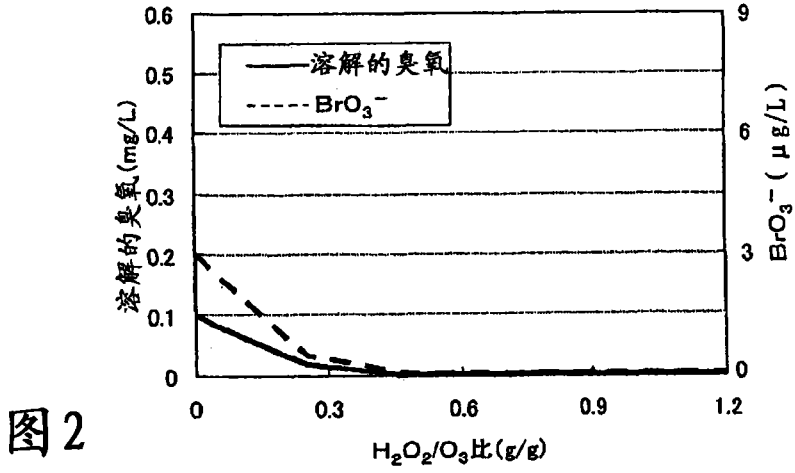
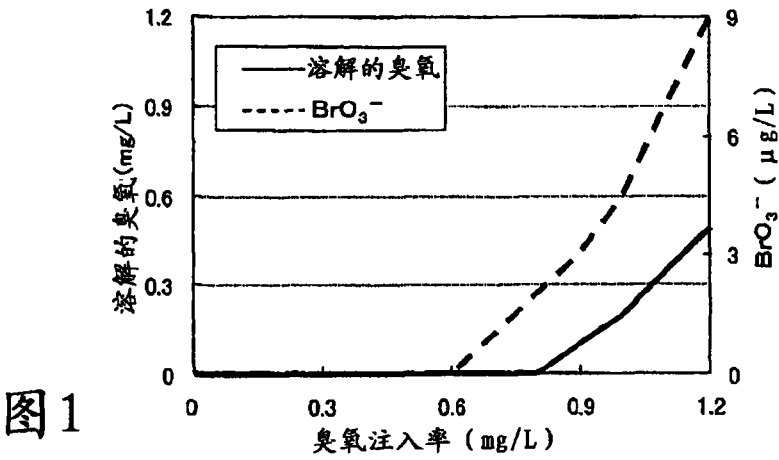
本发明实施方案 2 涉及的水处理装置中，实施臭氧·过氧化氢处

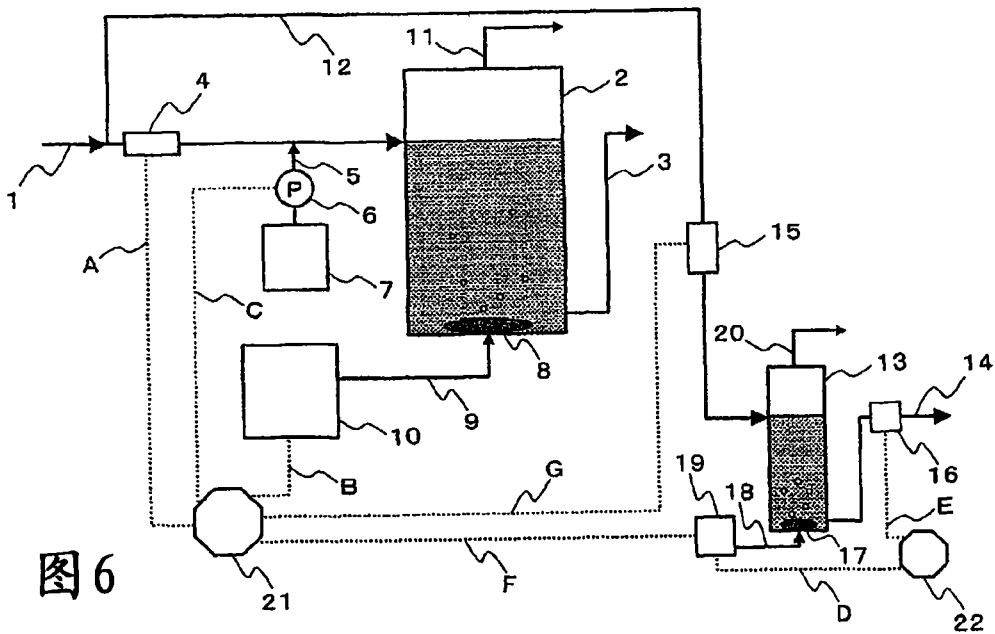
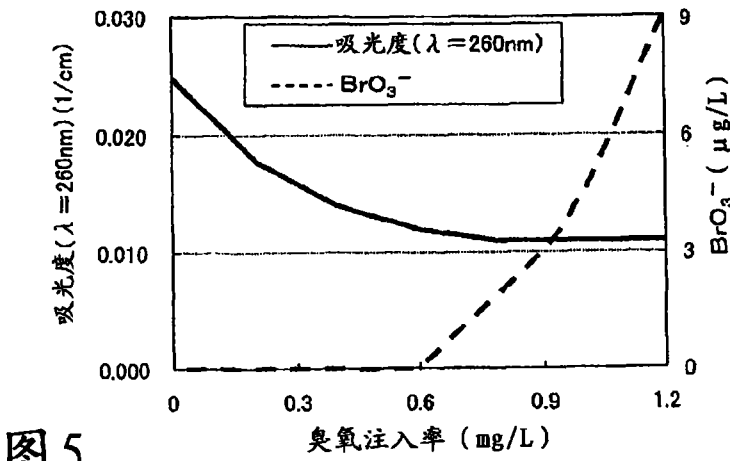
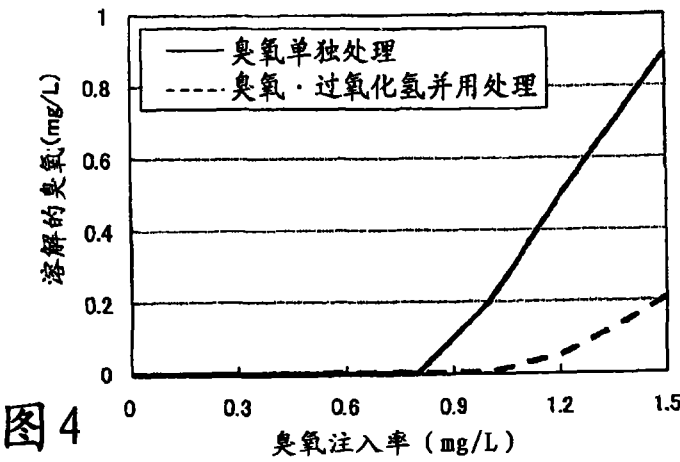
理的处理系统臭氧反应塔 2，多个串联也可。

本发明实施方案 2 涉及的水处理装置中，也可不用臭氧注入率计算系统臭氧反应塔 13，采用此前蓄积的臭氧处理中实施 X 值控制得到的数据设定臭氧注入率。

本发明实施方案 2 涉及的水处理装置中，也可在处理系统臭氧反应塔 2 的后段设置活性炭处理槽，进行处理水中残留的过氧化氢的去除。

按照本发明实施方案 2，根据被处理水的臭氧处理前与后的吸光度之比的值而实施臭氧·过氧化氢并用处理，可根据水质变动，边保持霉臭物质、三卤甲烷前体物质等难分解性有机物的去除能力，边用少量的过氧化氢量稳定抑制溴酸的生成，另外，由于溴酸的生成量在检出限以下或接近检出限，故也可与溴酸将来的强化控制相对应。另外，处理水中残留的过氧化氢量少，也可使后段的活性炭处理负荷减小。另外，不需昂贵的溶解臭氧浓度计。





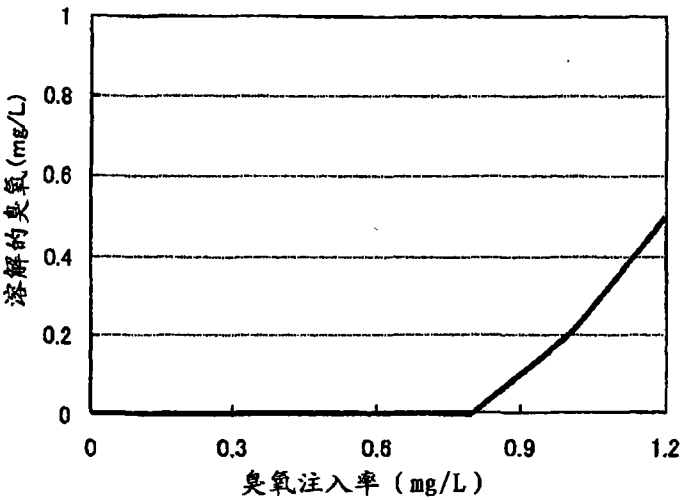


图 7

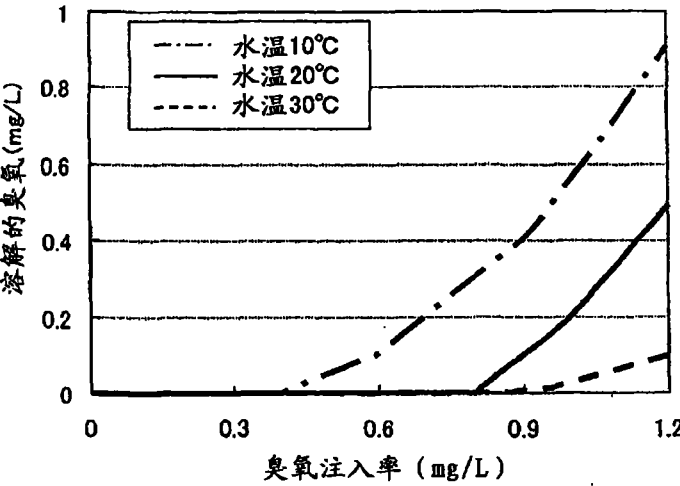


图 8

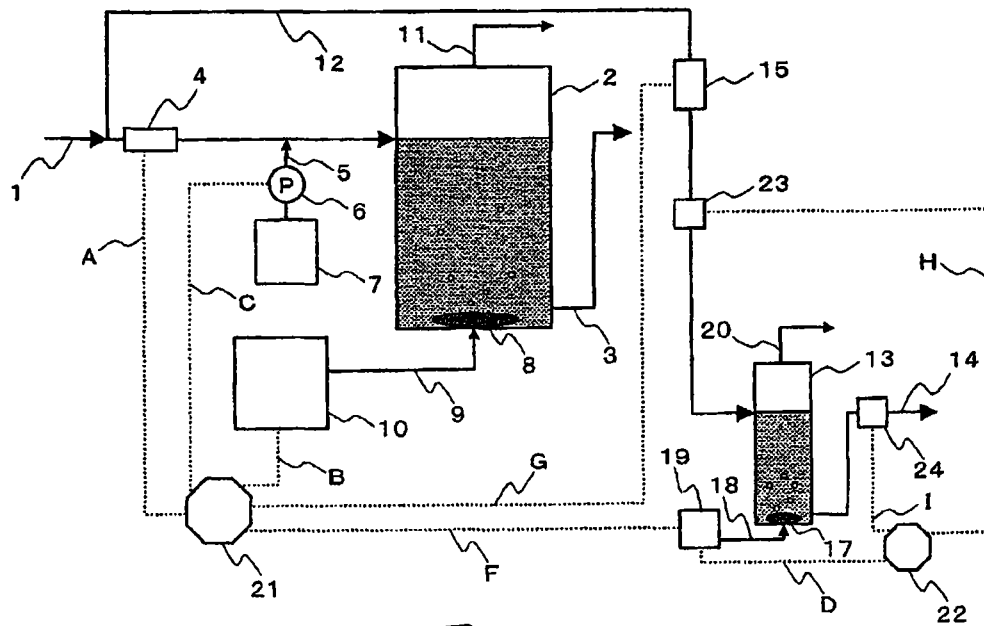


图9

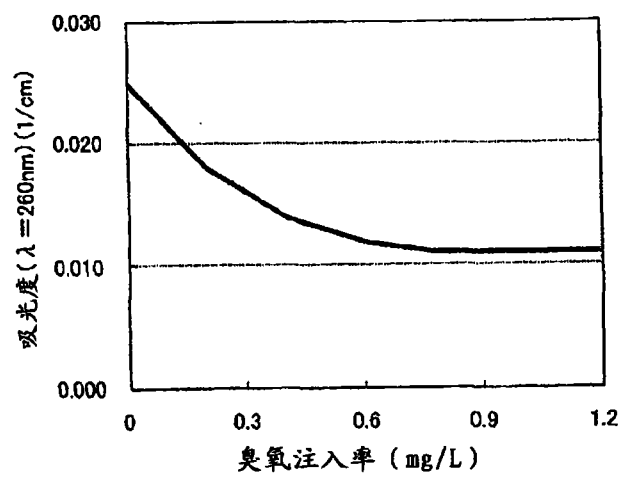


图 10