

川崎製鉄技報
KAWASAKI STEEL GIHO
Vol.18 (1986) No.3

工業用循環水のオゾンによる水処理技術の開発

Development of Ozone Water Treatment Technology for Industrial Circulating Water

松本 正次(Syoji Matsumoto) 北村 秀樹(Hideki Kitamura) 矢田 充宏(Mitsuhiro Yada) 田中 誠(Makoto Tanaka) 清野 芳一(Yoshikazu Seino) 小沢 建樹(Tateki Ozawa)

要旨：

工業用水の水質上の問題に微生物障害があり、塩素法により対処してきたが、塩素法は薬剤が残留蓄積して、設備を腐食したり製品に錆を発生させるなどの問題があった。このため、薬害を除去する目的でオゾンによる殺菌法を開発した。用水におけるオゾンの殺菌効果および減衰特性を把握し、オゾン注入の位置、頻度、量などの条件について明らかにした。これを千葉製鉄所の 6 タンデムミルのロール冷却系に実用化し、微生物障害がもたらしていた種々の問題の解決を図った。

Synopsis：

Industrial cooling water posed problems in water quality due to bacterial trouble. To solve these problems, the bactericidal chlorine method was generally used. However, this chlorine method had problems of increasing corrosion of the machine and rusting of products by accumulation of chemicals. We have developed a bactericidal ozone method to eliminate the harmful influence of chemicals in the chloride method. In this paper, the disinfecting effect of ozone in water and its attenuation characteristics have been investigated, and the optimum conditions of ozonation such as the quality, interval, and points of shooting ozone have been clarified. This ozone method is now applied to the roll coolant system of the cold rolling mill at Chiba Works with satisfactory results.

(c)JFE Steel Corporation, 2003

本文は次のページから閲覧できます。

Development of Ozone Water Treatment Technology for Industrial Circulating Water



松本 正次
Syoji Matsumoto
千葉製鉄所 保全部 保全技術室 主査(課長)



北村 秀樹
Hideki Kitamura
千葉製鉄所 保全部 保全技術室



矢田 充宏
Mitsuhiro Yada
千葉製鉄所 設備技術 部機械技術室 主査(部長)



田中 誠
Makoto Tanaka
千葉製鉄所 エネルギー 一部エネルギー技術室



清野 芳一
Yosikazu Seino
千葉製鉄所 冷延部 第1冷圧課 課長



小沢 建樹
Tateki Ozawa
三菱電機(株) 応用機器 研究所環境産業機器 開発部 主事

1 緒 言

製鉄所では、1tの鉄製品の生産に120tもの水を要し、大量の用水を循環使用している。この工業用水の問題の1つに微生物障害があり、その対処には塩素法が一般にとられているが、今回、新しい方法としてオゾン法を開発した。オゾンは塩素に勝る殺菌力があるうえに、塩素のように水の腐食性を増進させることはない。

オゾンによる殺菌法は、古くからある技術であるが、処理コストが高いために普及せず、ヨーロッパの一部で上水道の殺菌に用いられているにすぎなかった¹⁾。しかし最近になって、我が国の上水道においても、脱臭や脱色などの高度処理の要求にともない、オゾンの利用が試みられている²⁾。

工業用循環水においては、冷却塔の微生物障害をオゾンの連続注入によって処理する例が米国で報告³⁾されているが、用水系全体をオゾンによって行う水処理の例はない。

今回開発したオゾン法は、冷却塔に対しオゾンを連続注入し、給

要旨

工業用水の水質上の問題に微生物障害があり、塩素法により対処してきたが、塩素法は薬剤が残留蓄積して、設備を腐食したり製品に錆を発生させるなどの問題があった。このため、薬害を除去する目的でオゾンによる殺菌法を開発した。用水におけるオゾンの殺菌効果および減衰特性を把握し、オゾン注入の位置、頻度、量などの条件について明らかにした。

これを千葉製鉄所の6タンデムミルのロール冷却系に実用化し、微生物障害がもたらしていた種々の問題の解決を図った。

Synopsis:

Industrial cooling water posed problems in water quality due to bacterial trouble. To solve these problems, the bactericidal chlorine method was generally used. However, this chlorine method had problems of increasing corrosion of the machine and rusting of products by accumulation of chemicals. We have developed a bactericidal ozone method to eliminate the harmful influence of chemicals in the chlorine method. In this paper, the disinfecting effect of ozone in water and its attenuation characteristics have been investigated, and the optimum conditions of ozonation such as the quality, interval, and points of shooting ozone have been clarified. This ozone method is now applied to the roll coolant system of the cold rolling mill at Chiba Works with satisfactory results.

水系統には間欠注入して用水系の全域を処理する方法である。この方法では、オゾン使用量が少量となり、工業的に十分な経済性を有している。

本技術は、三菱電機株式会社との共同研究により開発し、千葉製鉄所の6タンデムミルのロール冷却用水に実用化した。

本報では、オゾンの殺菌効果および水質がオゾン消費特性に与える影響などの基礎実験結果ならびに6タンデムミルでの実用化例について報告する。

2 用水の微生物障害

製鉄所における用水の大半は、熱片やロールを冷却する直接冷却水と熱交換器などを冷却する間接冷却水であるが、これら用水の水質問題として、Table 1に示すような腐食および異物付着と汚れの2つがある。

水の腐食性が増進すると設備の寿命が縮められることから、通常pHコントロールや防食剤の使用によって腐食抑制が図られている。さらに異物による障害は、安定操業の保証や製品品質保証の上から重大である。

異物の付着と汚れにはTable 1に示すように4つの形態があり、

* 昭和61年4月3日原稿受付

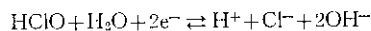
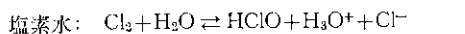
Table 1 Cooling water problems

Item	Type of Problem	Remarks
Fouling	1. Spray nozzle clogging	Cause of fouling 1. Biological matter growth 2. Sedimentation of suspended solids 3. Deposition of corrosion product 4. Crystallization of hardness composition
	2. Blocking-up at water line	
	3. Fouling of heat exchanger surface	
	4. Surface defect of steel product	
Corrosion	1. Corrosion at water line	Factors affecting corrosion rate pH, chloride, sulphate, total hardness, alkalinity, specific conductivity, residue after evaporation
	2. Corrosion of heat exchanger	
	3. Corrosion of machine frame under wet condition by cooling water spraying	

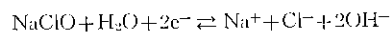
大半は微生物が媒体となって起こり、それぞれ競合する形で異物を形成している。

一般に微生物は水中の有機物とともに固体と液体の界面、たとえば管壁と用水の界面に濃縮し繁殖する。その過程で微生物は多糖質の粘着物質を分泌し、水中の懸濁固形物を固着させ、管壁などに厚みを持つ軟質物を形づくる⁴⁾。この物質がスライムと呼ばれる。

従来から微生物の殺菌には、塩素または塩素化合物が用いられてきた。塩素は水中に数 ppm 注入され、下記のような酸化作用により殺菌を果した後、塩素イオンとして残留する。そのため循環水系では、塩素イオンの蓄積が起こり、数 10 ppm、ときには数 100 ppm もの塩素イオンの増大を招く。一般にハロゲンイオンは、金属の不動態を破壊し、腐食を促進させる⁵⁻⁷⁾ ことから、循環水系への塩素利用は水質の防食管理上大きな問題の一つであった。



次亜塩素酸ソーダ:



3 オゾンによる微生物処理

オゾンは塩素とは殺菌作用が異なり、塩素よりも殺菌力が強く、殺菌速度も速い。これは、塩素は細胞の酵素を侵すのに対し、オゾンは細胞膜を破壊することによる⁹⁾。さらにオゾンは水に含まれる種々の有機物や無機物を酸化し、脱色、脱臭、COD 成分の除去な

どの作用があり、自然分解するため残留することがない。

Table 2 にオゾンの一般性状を示す。

3.2 間欠式オゾン水処理システム

通常、上水道にオゾンを使用する場合は、水自体の殺菌が目的であるから、連続的に注入する必要がある、そのために設備費や運転コストがかさむ。ところが工業用水においては、管壁でのスライム発生を抑止することが目的であるから、必ずしも連続注入の必要はない。すなわち Fig. 1¹⁰⁾ に示す微生物の増殖過程から考えて、対数的増殖を起こす前段階の誘導期間内に間欠的に殺菌すれば、スライム発生が抑制できるはずである。

以上の考え方に基づいて、給水ラインにオゾンを間欠注入してスライム発生を抑制するシステムを開発した。Fig. 2 に間欠注入装置（三菱電機株式会社製）を示す。オゾン発生は無声放電方式をとっており、酸素を原料にしてオゾンを発生し、零下 30°C のシリカゲルに吸着・蓄積する。所定のオゾン量を蓄積した後、シリカゲルを昇温してオゾンをガス化し、エゼクタによって用水中に注入する装置である。

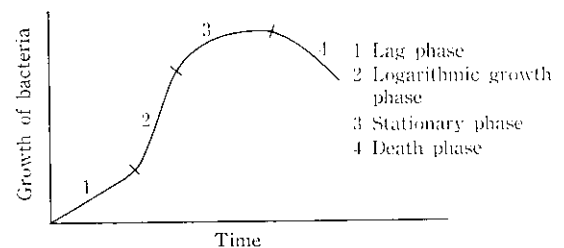
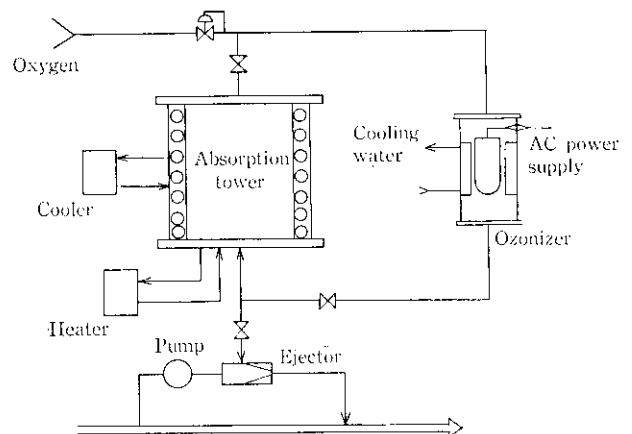
Fig. 1 Growth curve of bacteria (江藤義春)⁶⁾

Fig. 2 Schematic diagram of intermittent ozonizer and injector

3.3 殺菌効果

間欠注入におけるオゾンの殺菌効果を塩素の連続注入法と比較試験した。試験回路および試験結果を Fig. 3 に示す。オゾンは注入間隔 12 h、注入持続時間 5 min の処理によって、スライム発生が抑制できることがわかる。一方、塩素は注入濃度 1.0 ppm では不足であり、注入点より下流 50 m のところでスライム付着が認められた。

3.4 最適オゾン注入量

注入条件などを把握するために、6 タンデムミル、ロール冷却水

Table 2 Characteristics of ozone

Item	Value
Molecular formula	O ₃
Molecular weight	48.0
Boiling point at 1 atm (°C)	-111.9±0.3
Melting point at 1 atm (°C)	-192.7±0.2
Density of gas at 0°C, 1 atm (g/l)	2.14
Solubility in water at 20°C (g/l)	0.54
Heat of formation at 25°C (kcal/mol)	-34.5±0.2
Half life at dry air (h)	12
Half life at pure water (min)	30
Oxidation-reduction potential (V)	2.07

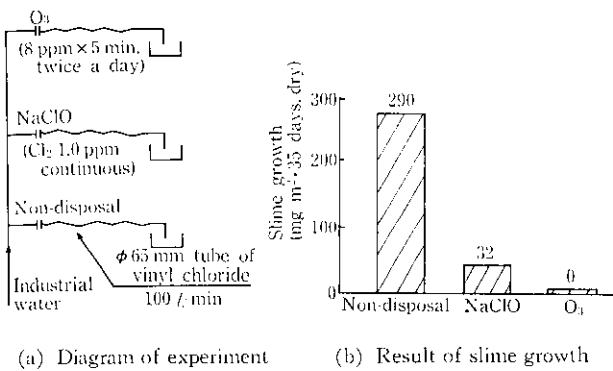


Fig. 3 Effect of intermittent ozonation on slime growth

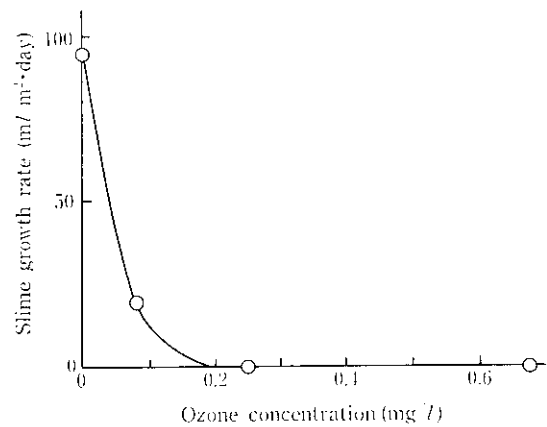


Fig. 5 Relation between ozone concentration and slime growth rate in intermittent ozonation

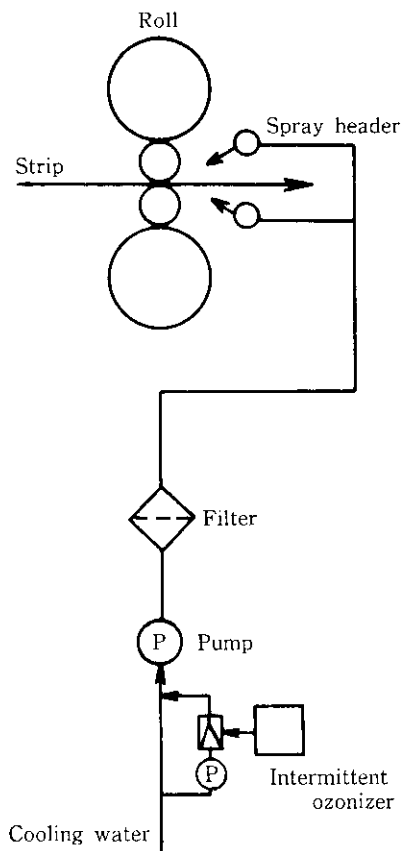


Fig. 4 Ozonation test system

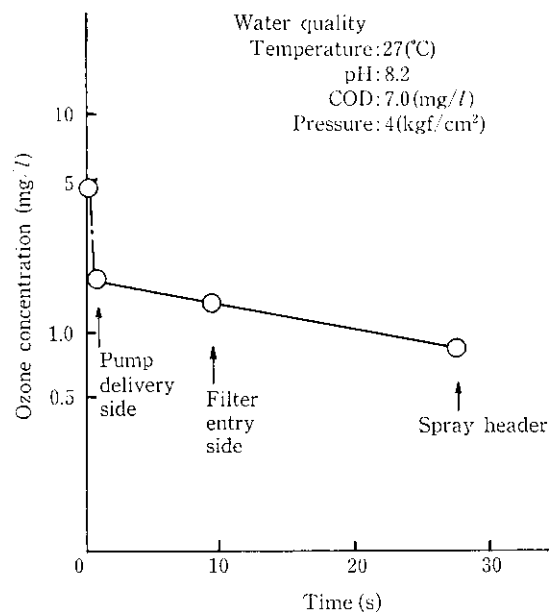


Fig. 6 Example of ozone concentration decreasing

系統の一部に、間欠式オゾン注入装置を設け、実験を行った。Fig. 4 に実験系統を示す。

3.4.1 殺菌に必要なオゾン濃度

注入間隔を 12 h に固定し、1 回の注入オゾン量を変化させて、オゾン濃度とスライム付着の関係を調べた。Fig. 5 に結果を示す。これより、スライム発生の抑制に必要なオゾン濃度は、0.25 ppm であることがわかる。

3.4.2 最適オゾン注入量

オゾンは水中で、有機物との反応物との反応分解および自己分解により、濃度が減衰する。オゾン注入後の各点における濃度減衰例を Fig. 6 に示す。オゾンはまずエセクタを通過することによ

り、急激に分解、減衰し、さらに時間の経過とともに漸減する。

オゾンの減衰速度は、その濃度に比例する¹¹⁾ことから、オゾン濃度の変化は(1)式によって表わすことができる。また所定のオゾン濃度を得るために必要な注入量は(2)式によって求められる。

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (1)$$

$$W_{O_3} = \frac{C_0 V T e^{kt_0}}{K} \quad (2)$$

$$k = \frac{0.693}{\tau_{1/2}}$$

ここに、

t : オゾン注入後の経過時間 (s)

t_0 : オゾン注入点から末端に至るまでの時間 (s)

C_t : t 時間経過後のオゾン濃度 (g m^{-3})

C_0 : 末端でスライム抑制に必要なオゾン濃度 (g m^{-3})

C_0 : エセクタ出側のオゾン濃度 (g m^{-3})

$\tau_{1/2}$: オゾン濃度の半減期 (濃度が 1/2 に減衰する時間) (s)

W_{O_3} : 濃度 C_0 を T 時間にわたって得るためのオゾン注入量 (g)

V : 処理水量 (m^3/min)

T : オゾン注入時間 (s)

K : エセクタでのオゾン分解係数

(1) 式の k の値はオゾン特有の分解定数で、半減期により決まり、オゾン注入量決定には重要な値である。オゾン半減期に関して、諸国の研究¹²⁾ などがあるが、工業用水での半減期に関する研究は少ない。そこで、水質、圧力、温度などを変化させ、半減期に与える影響について検討した。その結果、オゾンの半減期は Fig.

7~10 に示すように COD, pH, 圧力および温度により影響を受けることがわかった。これから次式に示す実験式を得た。

$$\tau_{1/2} = 0.693 \{ K_1 [COD] + K_2 \}^{-1} P^{-0.68} \dots (3)$$

$$K_1 = 8.32 \times 10^3 [OH^-]^{0.31} \exp(-7.52 \times 10^3/\theta)$$

$$K_2 = 2.20 \times 10^{10} [OH^-]^{0.70} \exp(-6.12 \times 10^3/\theta)$$

ここに

[COD]: 化学的酸素要求量 (mg/l)

P : 用水の圧力 (kgf/cm^2)

[OH⁻]: 水酸イオン濃度 (mg/l)

θ : 用水の温度 (K)

pH, 圧力および温度がいずれも低いほどオゾン減衰速度はゆるやかである。

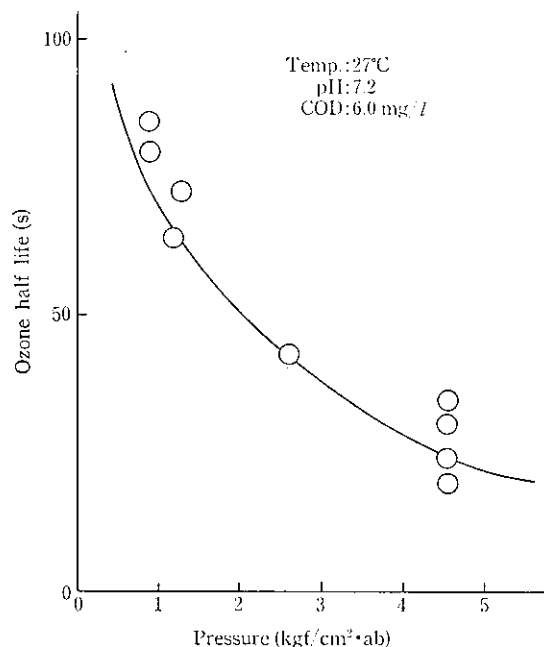


Fig. 7 Influence of pressure on ozone half life

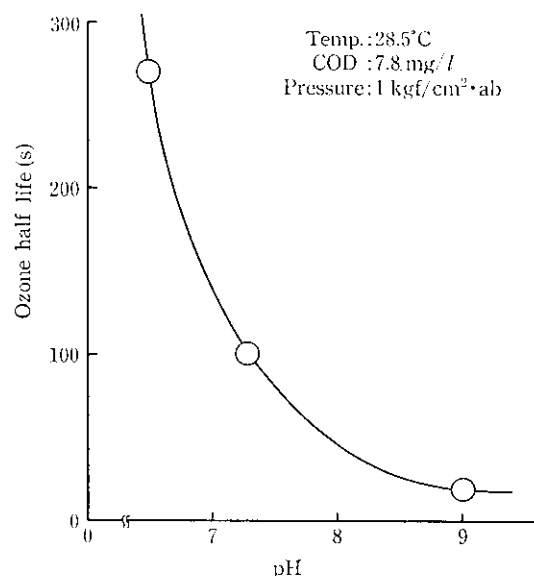


Fig. 9 Influence of pH on ozone half life

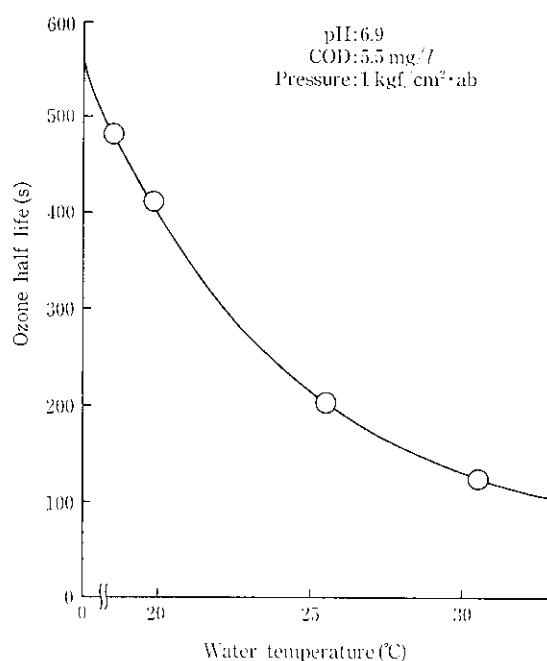


Fig. 8 Influence of water temperature on ozone half life

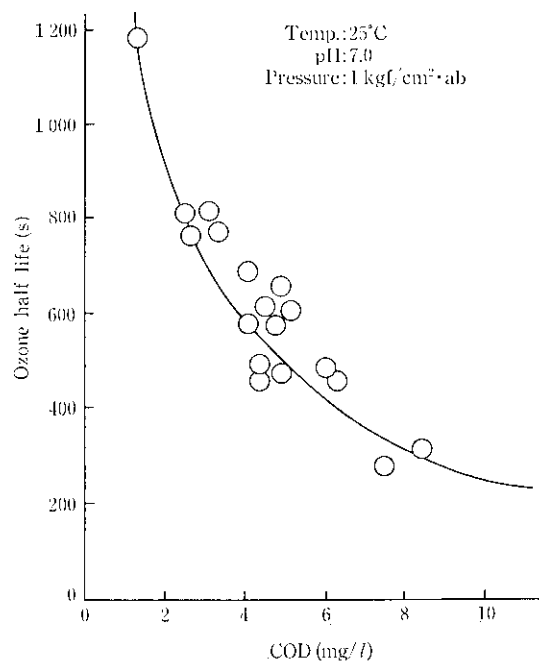


Fig. 10 Influence of COD on ozone half life

4 6 タンデムミルのロール冷却水系への適用

4.1 微生物問題

6 タンデムミルは、圧延油とロール冷却水をそれぞれ別系統で供給する、いわゆるダイレクト方式である。ロール冷却水は、Fig. 11 (a) に示すように排水に混入した圧延油を浮上分離した後、循環使用される。処理後の水質を Table 3 に示す。ノルマルヘキサン抽出物および COD の値が高く、こうした用水は微生物の繁殖を助長しやすい。

Photo 1 にスライム付着状況を示す。またこれらのスライムを形成している微生物を Photo 2 に示す。

スライム処理に塩素を用いると、鋼板に直接接するロール冷却水では、塩素イオンの蓄積によって鋼板に錆を発生させる危険があり、塩素法は好ましい方法とは言えない。したがって今までは循環水への新水補給を多くして対処してきた。

4.2 オゾン水処理システムの適用

Fig. 11 (b) にオゾンを適用した水処理系、Table 4 にオゾン注入装置の仕様を示す。

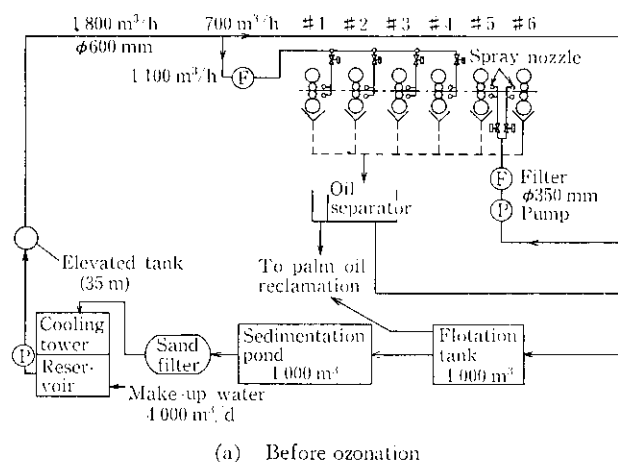
オゾンの注入は、装置を高架水槽出側と圧延機入側の2箇所に設

け、それぞれ同期化して注入する方式をとった。これはオゾンの減衰特性から、オゾンの所要量が少なくでき、設備がコンパクトになるからである。

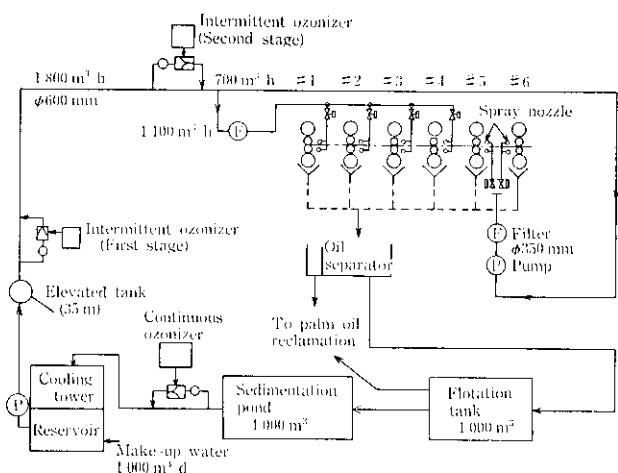
冷却塔は大気開放のため、オゾンがガス化しやすく、殺菌能力が低下するので、オゾンを低濃度で連続注入する方式をとった。

Table 3 Quality of cooling water for six tandem cold rolling mill

Item	Value
pH	8.2
Turbidity (T.U)	6
Suspended solids (mg/l)	10
Alkalinity (mg/l)	39
Chlorides (mg/l)	33
Sulphates (mg/l)	255
Total hardness (mg/l)	305
Total iron (mg/l)	1
Chemical oxygen demand (mg/l)	7
Specific conductivity (μ S/cm)	636
n-Hexane extracted matter (mg/l)	8



(a) Before ozonation



(b) After ozonation

Fig. 11 Schematic diagram of cooling water in six tandem cold rolling mill

Cooling tower

Water line

Filter element (water line)



Photo 1 Examples of slime adherent

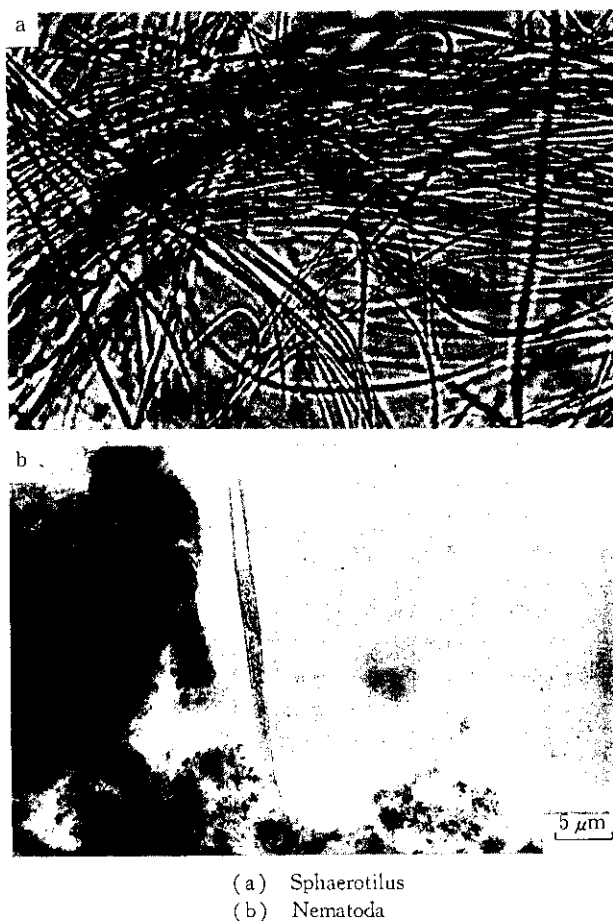


Photo 2 Examples of microorganism in cooling water

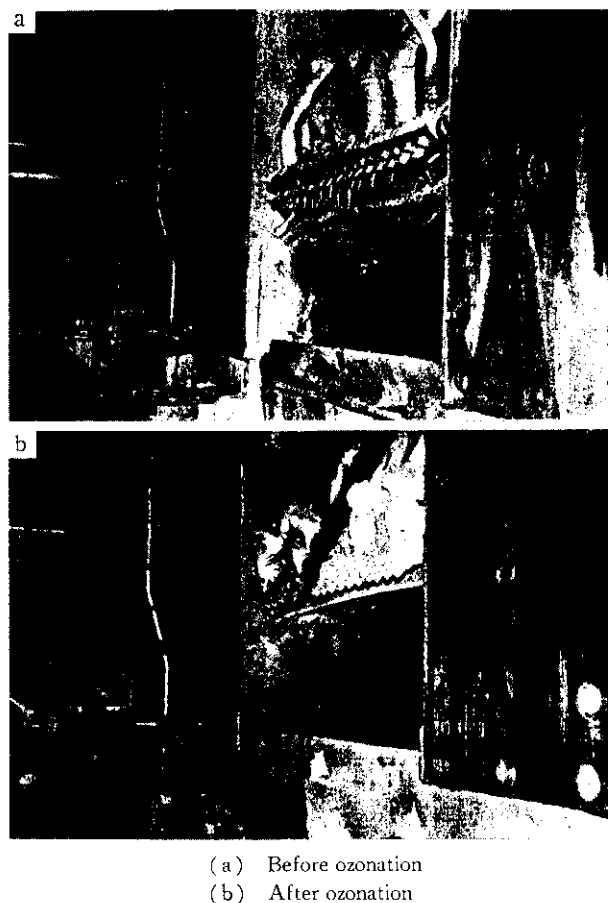


Photo 3 Effect of ozonation on the prevention of slime fouling

Table 4 Specifications of the ozonizer

Item	Intermittent system		Continuous system
	1st stage	2nd stage	
Capacity of ozonizer (g/h)	25	130	360
Ozone injection at a time (kg)	0.25 max	1.30 max	
Injecting time (min)	5	5	Continuous
Injecting interval (h)	12	12	

4.3 オゾン処理の効果

4.3.1 圧延操業の安定化

オゾン処理実施後は、冷却塔、配管および機器類へのスライム付着がなくなり、設備の操業が安定するとともに製品のロール疵不良を減少させることができた。Photo 3 に効果の一例を示す。従来起こっていたスライム付着は全く認められない。

疵入りによるロール組替えおよび自動逆洗フィルタ目詰まり修理の状況を Fig. 12 (a), (b) に示す。いずれもオゾン処理実施後は顕著に減少していることがわかる。

4.3.2 水処理コストの低減

従来スライム対策として、循環水への新水多量補給および砂濾過器による懸濁固形物分の除去を図ってきたが、オゾン処理の実施に

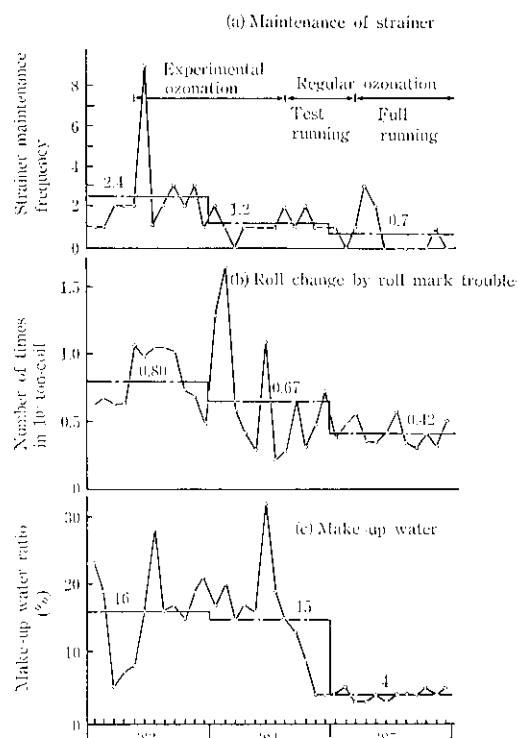


Fig. 12 Effect of ozonation on cold rolling operation

Table 5 Water treating cost for slime control

	Actual data		Case of Chlorination
	Before Ozonation	After Ozonation	
Unit consumption			
Electric power (kWh/m ³ -water)	—	0.016	—
Oxygen (kg/m ³ -water)	—	0.012	—
Chemicals (kg/m ³ -water)	—	—	0.027 (NaClO containing 12% chlorine)
Fresh water for make-up (m ³ /m ³ -water)	0.16	0.04	0.120
Pollutional waste water (m ³ /m ³ -water)	0.15	0.03	0.108
Running cost (¥/m ³ -water)			
• Electric power, Oxygen, chemicals	—	0.26	0.54
• Fresh water, waste water	3.70	1.10	2.96
Equipment cost (¥/m ³ -water)	1.97 (Sand filter)	0.92	0.04
Total cost (¥/m ³ -water)	5.67	2.28	3.54
Water quality			
Chloride (mg/l)	33	55	(55)
Suspended solid (mg/l)	10	15	
n-Hexane extracted matter (mg/l)	8	10	
Chemical oxygen demand (ppm)	7	14	

よって、これらが不要になり、水処理コストを低減することができた。水処理コストおよび新水補給率を Table 5, Fig. 12 (c) にそれぞれ示す。オゾン処理実施後の新水補給率が顕著に減少していることがわかる。

Table 5 には、塩素法の適用を仮定して、その場合のコスト試算をあわせて示した。これは、循環水に 3.5 ppm の塩素注入を行い、塩素イオンの蓄積を新水補給によって 55 ppm 以下（オゾンの場合の塩素イオン濃度）に抑えることを前提にして行った試算である。これよりオゾン法は塩素法に比べて、設備コストは高いが、運転コストは新水補給が少量ですむことによって格段に安く、有利であることがわかる。

5 結 言

工業用水における微生物障害の対応策の新しい方法として、オゾンによる水処理法を開発し、千葉製鉄所 6 タンデムミルのロール冷却水系に実用化した。この結果、微生物障害が解消し、操業の安定に寄与するとともに、水処理コスト切り下げの効果を得た。

今後オゾン法の設備コストの低減を図りつつ他設備への適用拡大を図っていく所存である。

参 考 文 献

- 1) R. G. Rice, G. W. Miller, C. M. Robson, and A. G. Mill: "Ozone Utilization in Europe", AICE Symposium Series, 76 (1979) 197, 117~134
- 2) 大平秀男: 「オゾンによる水道水のカビ臭対策」, 用水と廃水, 27 (1985) 8, 795~802
- 3) D. T. Merrill and J. A. Drago: "Evaluation of Ozone Treatment in Air Conditioning Cooling Towers", EPRI, FP-1178 Project 1260-4 Final Report, (1979), 4-1~4-8
- 4) W. A. Corpe: "Mechanisms of Attachment of Marine Bacteria to Solid Surfaces", Office of Naval Research, Dec. (1972), AD-753528, 1-7
- 5) H. H. Uhlig (訳 松田誠吾, 松島 巖): 「腐食反応とその制御」, (1968), 71, [産業図書]
- 6) 水谷増美: 「冷凍空調機の水処理」, (1973), 38~40, [冷凍空調図書]
- 7) K. D. Efrid and G. E. Moller: NACE Corrosion 78, Paper No. 87, Houston (USA), March (1978)
- 8) E. Mohsen: NACE Corrosion 78, Paper No. 132, Houston (USA), March (1978)
- 9) W. W. Weber Jr. (訳 南部祥一): 「水質制御の物理化学的プロセス」, (1981) 362, [朝倉書店]
- 10) 友枝幹夫: 「微生物学(基礎と応用)」, (江藤義春), (1983) 49, [弘学出版]
- 11) W. W. Weber Jr. (訳 南部祥一): 「水質制御の物理化学的プロセス」, (1981) 363, [朝倉書店]
- 12) 諸岡成治, 池水喜義, 加藤康夫: 「水溶液中のオゾンの自己分解」, 化学工学, 4 (1978) 4, 377-380