オゾンを用いた水処理

近年、上水をはじめ下水、し尿、産業排水の高度処理および消毒など水処理の様々な方面でオゾンの利用が注目されている。塩素に代わる消毒剤として、あるいはより質の高い水に対するニーズに応えるものとして注目されているものととらえられよう。この機会に、オゾン処理の特徴と効果、問題点などを整理し、今後の展望について考えることとした。

(担当編集企画委員 ㈱クボタ・川本克也)

オゾン処理とオゾンの水への吸収特性*

津 野 洋

1. はじめに

オゾンは殺菌作用を有するとともに強力な酸化剤であり、水処理への適用に当っては以下の効果が期待されている。すなわち、①細菌、ウイルス等の消毒、②藻類の増殖抑制、③異臭味の除去、④色や濁度の除去、⑤鉄およびマンガンの除去、⑥微粒子フロック化の助長、⑦有機物の酸化分解や有害有機物の無害化、⑧難分解性有機物の生物分解性向上、⑨トリハロメタン等の有機塩素化合物の生成抑制、などである。また、オゾンは電源さえあれば現場で容易に発生させることが

でき制御も容易であること、水中では分解して溶存酸素となり塩類等の不純物濃度を増加させることがないことなどの利点も有する。

一方で、オゾンは高濃度で大気中に存在すると刺激臭や粘膜の刺激などの人体影響もある（労働環境の許容濃度は0.1ppmである¹⁾）ことから、オゾン吸収操作は密閉系で行われなければならないという欠点もある。また、オゾン発生電力が多くオゾン処理は高価であるとの認識が従来よりあったが、オゾン発生機の改良や高濃度酸素の分離技術の開発などにより十分に水処理単位操作として検討すべきコストレベルとなっている。

2. 水処理での利用状況

水処理の分野でオゾン処理が最も用いられてきたのは浄水操作である。1977年での調査²⁾では欧米で約1,000カ所の浄水場でオゾン処理が使われており、その半数以上はフランス国内にある。また、その目的は一次滅菌用が最も多く、脱色、鉄やマンガンの酸化、脱臭などである。米国においては、この時点でオゾンを採用している浄水場は5カ所であったが、その後、トリハロメタンの生成抑制、異臭味の除去、ビーバーに

Hiroshi Tsuno

昭和45年 京都大学工学部卒業
47年 京都大学大学院修士課程修了
47年 大阪府土木部
48年 京都大学工学部助手
50年 環境庁
58年 京都大学工学部助教授

* Ozonation and Absorption of Ozone into Water, 1990年8月24日受理

寄生する原生動物 *Giardia* による Giardiasis 症の防止、ウイルスの不活化などの目的でオゾン処理を導入する浄水場が増加し、1984年5月現在で建設も含め25カ所⁹⁾となり、さらに設計中や検討中のところも多くある。

一方、わが国においては、現在オゾン処理を採用している浄水場は7カ所⁴⁾に過ぎないが、かび臭の除去やトリハロメタンの生成抑制、おいしい水道水の供給の観点から注目されており、厚生省の高度浄水施設導入ガイドライン⁵⁾に位置づけられたこともあって、大阪市や大阪府などでパイロットプラントの建設・稼働が始められている。

浄水場でオゾン処理を採用した場合の典型的なフローを図1に示す。オゾン処理の後に続く活性炭汚過は、オゾン処理によって生成され、生物分解性が向上した中間生成有機物を吸着・生物分解する単位操作であり、生物活性炭(BAC)として位置づけられ、1年以上活性炭の取り替えなしで破過せずに運転されている実績もある⁶⁾。また、米国水道協会の委託研究によると、有機物がオゾン処理により生物学的に易分解性の物質に変質されるために、オゾン処理—生物活性炭処理では前塩素処理—活性炭処理とは異なり、1年間にわたる実験期間中全く変異原性は認められず、また活性炭の破過も観察されていない⁷⁾。

オゾン処理は下水処理にも適用されており、米国においては、塩素消毒に伴う有機塩素化合物の生成に関するEPAによる指摘を受けて、1970年代後半より下水の消毒にオゾン処理を用いる下水処理場が増えている^{8)~10)}。ウイルスの効果的な不活化や無色で透明度の高い処理水が得られることも期待できる。わが国でも、重要な漁場に下水処理水を放流することとなる下水処理場の建設で消毒にオゾン処理の採用が検討されている段階である。わが国においては、し尿処理や工場排水の分野でも脱色、臭気除去、微量有機物の除去等の高度処理を目的としてオゾン処理が適用されており、またウイルスの不活化にも効果を発揮することから水の再利用には欠かせないプロセスとなりつつある。さらに、透明度の向上や目への刺激の軽減の観点から

プールや浴場への適用もなされている。

3. オゾンの水への吸収特性

オゾンを用いた水処理は、オゾンガスを含む気体側から液側に通過したオゾンの、液側分子拡散膜内も含めた液側での酸化等の能力を利用するものである。したがって、オゾンの液側への移動特性、すなわち水への吸収特性を把握し、オゾン水処理単位操作の設計・操作に際してこれを十分に考慮に入れるとともにその効率を向上させることが重要である。

オゾンの水への吸収速度は次式で示される：

$$dC/dt = \beta \cdot K_{La} \cdot (C^* - C) \quad (1)$$

ここで、 C は液本体中でのオゾン濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)、 C^* は気体側のオゾンの分圧に平衡な液本体中オゾン濃度 ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)、 K_{La} は総括オゾン移動容量係数 (min^{-1}) であり、総括オゾン移動係数 ($K_L \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$) と単位接触槽容積当りの気液接触面積 ($a \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$) との積である。また、 β (≥ 1) は補正係数であり、液側(液側分子拡散膜内も含む、以下同じ)での反応速度が十分小さい場合(消毒も含めて通常はこのケースである)は $\beta=1$ として取り扱えるが、例えばフェノール水溶液のオゾン処理のように反応速度が大きい場合には $\beta > 1$ となる。いま、液側でのオゾンによる反応がオゾン濃度に関する一次反応で示されるとすると、反応速度のオゾン吸収への影響は、オゾンの液側境界膜内拡散係数 ($D \text{ m}^2 \cdot \text{min}^{-1}$)、総括オゾン移動係数および反応速度定数 ($k_1 \text{ min}^{-1}$) によって次式で定義される M を用いて議論することができる^{11), 12)}：

$$M = D \cdot k_1 / K_L^2 \quad (2)$$

すなわち、 $\sqrt{M} \leq 0.1$ ($k_1 \leq 22 \text{ min}^{-1}$ に相当) のときには $\beta=1$ として取り扱える。さらに、 $\sqrt{M}$ が大きくなり、 $\sqrt{M} > 1$ ($k_1 > 2200 \text{ min}^{-1}$ に相当) となるとすべてのオゾンが液境界膜内で反応し滴本体側に伝わらなくなり式(1)の右辺第2項が無い式となる。この場合は、近似的に

$$\beta = \sqrt{M} \quad (3)$$

となる。これら両ケースの中間の $\sqrt{M}$ の値の範囲では、

$$\beta = \sqrt{M} / (\tan h \sqrt{M}) \quad (4)$$

と近似的に表される。

式(1)を用いてオゾンの水への吸収速度を論ずる場合には C^* および K_{La} の値を知ることが必要である。希薄濃度の溶液(比較的溶けにくいガス)の場合、気体中の物質の分圧と液本体中の平衡濃度 ($C^* \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) との間には Henry の法則が成立し、 C^* は、操作因子である気体中のオゾン濃度 ($G \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) を用いて近似的に次式で示される：

$$C^* = m \cdot G \quad (5)$$

ここで、 m は分配係数である。 m の値は、pH が酸性

図1 オゾン処理を適用した浄水操作の例

図2 温度に対する分配係数の依存性¹¹⁾

から中性にかけてやや減少するが、pH 5 から 9 の間ではほぼ一定である¹³⁾。 m の値に及ぼす水温の影響を図 2¹¹⁾に示す。 m の値は温度が高くなるにつれて小さくなり、10°C で 0.45 程度が 30°C で 0.2 程度となることが示されている。オゾン処理対象水の一般的な温度である 10~30°C では水温 (θ °C) と m との関係は近似的に次式で計算される：

$$m = -0.012 \cdot \theta + 0.553 \quad (6)$$

総括オゾン移動容量係数 K_La (min^{-1}) の値は、オゾン接触塔のタイプ、気泡径や気液接触面積によって変化する。底面全面散気型の気泡塔の場合には K_La の値は、図 3¹¹⁾で例示されるように、操作因子である単位断面面積当りの送気量 ($v_A \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) と次式により関係づけられる：

$$K_La = p \cdot v_A^q \quad (7)$$

この式において、 p および q は定数である。 p は気泡径やホールドアップ等に左右される散気性能を示し、 q は送気量による影響の程度を示し 0.7~1.0 の間の値である。筆者らの実験結果では、 $p=1.10$ および $q=0.82$ の値が得られている。

機械攪拌を伴う散気式接触槽においては、気泡の微細化や水面の攪乱（水面からの溶解）による気液接触面積の増加、気泡の水中滞留時間の増加などにより、 K_La の値は攪拌翼の回転数 (n rpm) にも関係してくることとなり、Anselmi ら¹⁴⁾は実験に基づき次式を提示している：

$$K_La = 1.07 \times 10^{-5} \cdot n^2 \cdot v_A^{0.24} \quad (8)$$

この式に通常の操作条件である回転数 $n=400$ rpm を代入して図 3 と比較してみると、 $v_A \leq 1.0$ では同等のオーダーではあるがより高い K_La の値が得られ、また送気量の影響がより小さいことが分かる。Sheffer ら¹⁵⁾による噴射項を底部に有する直角ジェット型接触

図3 K_La と吹き込み率 v_A の関係¹¹⁾表1 総括オゾン移動係数 K_L の値の例¹¹⁾

研究者	K_L ($\text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$)	備考
村木	0.0122(1+0.031 θ), 0.020*	気泡塔, *20°C のとき, pH7
田畑	0.0064(1+0.026 θ), 0.0097*	気泡塔, *20°C のとき, pH7
宗宮, 津野	0.02~0.03	気泡塔, 9~27°C, pH7
高橋, 香月	0.025~0.07	気泡塔, 13.5~25°C, pH7
難波	0.021	気泡塔
Majumder	0.02	気泡塔
Hill, Spencer	0.001~0.021	気泡塔
Mallevalle	0.025	気泡塔
Augugliaro, Rizzuti	0.0067	漏れ壁塔
Bollyky	0.0142	散気・機関攪拌槽

θ : 水温°C

槽を用いた実験結果では、水量およびガス量が各々 $0.78 \sim 1.11 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ および $0.24 \sim 0.48 \text{ m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ の範囲では、 K_La の値は $0.8 \sim 1.50 \text{ min}^{-1}$ の値が得られている。水深 4~5 m の接触槽を想定してみると、 $v_A = 1.2 \sim 2.4 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ となり、この結果は図 3 で示される K_La の値と同じである。

K_La は、総括オゾン移動係数 K_L と単位接触槽容積当りの気液接触面積 a との積である。 K_L は操作条件にあまり影響を受けずに比較的一定の値をとる物理量であり、 a の値を簡単に測定し得る場合など分離して議論することが妥当な場合が多い。気泡塔の場合で実験的に得られた K_L の値の例を表 1¹¹⁾に示すが、通常の水処理での pH および水温では、 $0.02 \sim 0.03 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ 程度であり、また水中のガス拡散係数の温度依存性と同

表2 K_L の値の計算例¹⁶⁾

d(mm)	K_L (cm $\cdot$ sec $^{-1}$)		
	Higbie	Hughmark $a'=0.061$	Hughmark $a'=0.0187$
2.5	0.0471	0.0527	0.0162
3	0.0430	0.0517	0.0159
4	0.0373	0.0501	0.0154
5	0.0333	0.0489	0.0150
6	0.0304	0.0480	0.0148

仮定： $U_b=0.25\text{m}\cdot\text{sec}^{-1}$

程度、すなわち水温1℃上昇に伴い3%程度大きくなる。気泡塔での K_L の値を概算するための次のような式も提示されている¹⁶⁾：

Higbie の式

$$K_L = 1.13 \cdot \sqrt{D/t_c}$$

$$\text{あるいは、} Sh = 1.13 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc_e^{1/2} \quad (9)$$

Hughmark の式

$$Sh = 2 + a' \cdot \{Re_e^{0.484} \cdot Sc_e^{0.339} \cdot (d \cdot g^{0.33} / D^{0.66})^{0.072}\}^{1.61} \quad (10)$$

(a' ：離散気泡；0.061，群集気泡；0.0187)

ここで、 t_c は任意の気泡との接触時間であり、気泡径 d および気泡上昇速度 U_b （気泡径は通常3～6mm程度であり、 U_b は20～25cm $\cdot$ sec $^{-1}$ である）を用いて

$$t_c = d/U_b \quad (11)$$

と示される。また、 Sh はSherwood数($K_L d/D$)、 Re_e はReynolds数(dU_b/ν)および Sc_e はSchmidt数(ν/D)である。オゾンの液側境界膜内拡散係数 D の値はWilk-Changの式¹⁷⁾により推定することができ、20℃において $1.74 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ と計算されている¹⁶⁾。式(9)および(10)を用いての K_L の値の計算例を表2¹⁶⁾に示す。 K_L の値は実験で得られたと同程度の値が得られている。また気泡径が大きくなるにつれて若干ではあるが、 K_L は小さくなる傾向が示されている。

式(1)において、通常の水処理においては $\beta=1$ として取り扱えるが、オゾンとの反応速度が速い物質の水溶液のオゾン処理においては $\beta>1$ となる。AugugliaroとRizzutiは¹⁸⁾、濡れ壁塔を用いたフェノールのオゾン処理実験を行い、 β の値について検討している。その結果を表3^{16),19)}に示す。この表における $k_1' C_1$ は反応速度定数とフェノール濃度の積であり、オゾン濃度に関する一次反応で示されるとした応速度定数 k_1 と近似的に同じと考え得る。実験で用いられた濡れ壁塔での K_L は $0.0067 \text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ であると報告されており¹⁸⁾、また20℃での $D=1.74 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ を用いて式(3)および(4)により β の値を計算すると、 $k_1=10 \text{sec}^{-1}$ の場合は各々1.97および2.05、 $k_1=100 \text{sec}^{-1}$ の場合は両者

表3 液境界膜内で反応が生じる場合のオゾン吸収の例^{16),18)}

pH	フェノール濃度 C_1 (mg $\cdot$ ℓ $^{-1}$)	$k_1' C_1$ (s $^{-1}$)	β
3.93	800	15.6	2.03
4.28	800	35.0	3.31
4.82	800	121	5.5
4.26	253	10.6	2.00
4.75	253	32.7	3.1
5.2	253	92	5.5
5.5	253	184	8.0
4.66	80	8.4	1.70
5.45	80	51.8	4.5
5.61	80	74.9	5.0
6.00	80	184	7.0

とも6.22となり、表3に示される結果はこれら計算結果とよく一致している。

単位接触槽容積当りの気液接触面積 a は、散気式気泡塔のように、気泡の表面が気液接触面である場合には次式で計算できる：

$$a = \phi \cdot (S_b/V_b) \quad (12)$$

ここで、 ϕ は単位接触槽容積当りに占める全気泡体積の割合(ホールドアップ)、 S_b および V_b は気泡1個の表面積および体積である。また ϕ は気液混相の密度 ρ_B と液密度 ρ_L 、あるいは送気後の液面の上昇率(送気後の液面の高さに対する率) h によって次式で計算される：

$$\phi = 1 - (\rho_B/\rho_L) = h/(1-h) \quad (13)$$

また、空気吹き込み率 v_A および気泡上昇速度 U_b によっても次式で計算できる：

$$\phi = v_A/U_b \quad (14)$$

式(12)における S_b および V_b は気泡の形状より計算することができ、例えば直径 d の球形であれば、

$$S_b = 4\pi(d/2)^2$$

$$V_b = (4/3)\pi(d/2)^3 \quad (15)$$

また横長で垂直軸まわりの回転楕円体(水平軸半径 d_1 、垂直軸半径 d_2)の場合は以下の式となる：

$$S_b = (4/3)\pi \cdot d_1^2 \cdot d_2$$

$$V_b = 2\pi[d_1^2 + d_1 \cdot d_2 \cdot \log\{\sqrt{(d_1^2/d_2^2)-1} + d_1/d_2\} / \sqrt{(d_1^2/d_2^2)-1}] \quad (16)$$

4. オゾン接触塔の設計

オゾン接触塔は気液接触塔であり、気液の混合型式による分類での両極端は完全混合型と押し出し流れ型である。前者は単一槽内において、気体および液体とも完全に混合され、各々の成分濃度が均一となっている場合である。後者は、気体および液体が入口から出

口に向かって整然と流れている場合である。また、気体と液体の相互の流れ方向により、向流接触方式（気液の流れ方向が反対）と並流接触方式（同方向）とがある。気液接触塔は、排オゾンガスの有効利用による利用効率の向上、接触時間の確実な確保、建設上の制約などにより、多段槽となることもある。さらに、気体の導入方式では、散気式、インジェクター式、表面曝気式、およびスプレー式がある。以上いずれの混合型式、気液接触方式、気体導入方式などを採用するかは、オゾン処理の目的、対象水質、土地の余裕、予算、維持管理性等によって決定される。

よく使われるオゾン接触槽の事例を図4に示す。

気泡塔は、通常3～5.5mの高さの接触塔の底から、セラミック製やオゾン耐性プラスチック製の散気板を通してオゾンを含むガスを水圧に抗して散気するものである。気泡塔は基本的には押し出し流れ型での操作であり、処理対象水が接触塔の頂部より流入せしめられ底部より引き抜かれる下降流では向流接触であり、その逆で上昇流の場合は並流接触となる。向流接触は処理程度に従ってより高濃度のオゾン含有ガスと接触し、並流接触は処理対象物の濃度が高いほどより高濃度のオゾン含有ガスと接触することとなる。気泡塔は、少量から多量の水の処理に対応でき、大半のオゾン処理目的に用いることができ、エネルギー消費量が少なく、水のオゾン処理において最も一般的に用いられており、また水処理へのオゾン処理の適用に当たっては先ず最初に考慮されるべきものである。

機械攪拌式接触槽は完全混合型の操作であり、解析が容易なため実験室規模やパイロットプラント規模で

のオゾン処理ではよく用いられる。気泡散気機械攪拌式接触槽では、気泡を長く水中に滞留させることができ効率的であり、また操作上の融通性に富んでいるが、機械攪拌のためのエネルギーが必要なことや接触時間が極端に短い処理水ができることなどの欠点を有する。このため実用では多段で用いられることとなる。表面曝気式の機械攪拌式接触槽は、オゾン発生を高圧で行う必要がないことの利点を有するが、大規模のものには向かない。

ベンチュリーインジェクターは、ポンプにより圧力がかかった状態で処理対象水をベンチュリー管に通し生じる負圧を利用してオゾン含有ガスを水中に吸引させ、気液混合状態で接触槽に送入するものである。これは、大気圧程度の圧力下でのオゾン発生機と組み合わせて用いることができる。またオゾン移動効率がよく、フェノールやシアン等のオゾンとの反応が速く液境膜内で反応が進行する廃液の処理には効果的である。しかし、エネルギーの消費量が多く、また気液比の操作範囲が小さいなどの欠点も有する。

この他にも、加圧された処理対象水の流水中にその水圧以上の圧力でオゾン含有ガスを吹き込み、気液混合物を作り、これを反応槽に送り込む加圧インジェク

図4 代表的なオゾン接触槽

(a), (b); 散気式, (c); 散気機械攪拌式, (d); インジェクター式

図5 $X_{out}(mg \cdot \ell^{-1})$ をパラメーターとした場合の設計・操作線図¹¹⁾

ター方式、気液混合物を深層 U 字管の中に送り込む方式、液をオゾン含有ガスの充満した接触槽内に散水するスプレー塔、排出ガスを再利用する Toricelli 接触槽などがある¹¹⁾。

これらいずれの接触槽においても以下の操作指標が経験的によく用いられている：

接触(処理)時間(min)： $H \cdot S_0 / Q_L$ あるいは $H \cdot S_0 \cdot (1 - \phi) / Q_L$

オゾン注入率： $P_{in} Q_C / Q_L$

液ガス比 γ ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-3}$)： Q_L / Q_C

吸収効率 ξ (%)： $\{(P_{in} - P_{out}) / P_{in}\} \times 100$

達成溶存オゾン濃度 x_{out} ($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

ここで、 H は接触槽の高さ(m)、 S_0 は接触槽の断面積(m^2)、 Q_L は処理水量($\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)、 Q_C は送気量($\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)、 P_{in} は送気中オゾン濃度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)および P_{out} は排気中オゾン濃度($\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)である。

オゾン吸収塔での基本的な設計操作因子は、 γ 、 P_{in} 、 v_A 、 H 、 x_{out} および ξ であるが、向流式の散気型接触塔の場合のこれらの関係を図 5¹¹⁾ に示す。殺菌のために必要なオゾン濃度や酸化分解のために必要なオゾン量から x_{out} が決定され、この図を用いてオゾン接触塔の設計を行うことができる。

5. おわりに

オゾンの水処理への適用性やその動向について述べるとともに、その基本であるオゾンの水への吸収特性や接触槽について概説した。今後、オゾンの水処理への適用が広がり、オゾン水処理技術が益々発展する上で参考になれば幸いである。

参 考 文 献

- 1) 厚生省環境衛生局水道課 (1972) オゾン処理設備指針。
- 2) R.G. Rice (1981) Uses of ozone in drinking water treatment, *J. AWWA*, 44-57.
- 3) R.G. Rice (1984) Preozonation in drinking water treatment, 5th Conf. on Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects.
- 4) 日本水道協会 (1984) オゾン処理調査報告書, p.88,
- 5) 日本水道協会 (1988) 高度浄水施設導入ガイドライン。
- 6) R.G. Rice and C.M. Robson: Biological Activated Carbon-Enhanced Aerobic Biological Activity in GAC Systems, ANN ARBOR SCIENCE.
- 7) P.M. Huck et al. (1988) Evaluation of alternative drinking water treatment processes at pilot scale by means of mutagenicity testing, Report of AWWA Res. Found.
- 8) W.J. Lacy et al. (1977) The status and future of ozone for water and waste water treatment, *Ind. Water Eng.* 14(9), 14.
- 9) W.G. Smith et al. (1978) Ozonation takes a giant step, *Water & Waste Eng.*, 15(3), 50.
- 10) R.K. Allen et al. (1978) Plant to disinfect wastewater with ozone, *Water & Sewage Works*, 125(7), 48.
- 11) 津野洋 (1989) 第 6 章オゾン処理システム, オゾン利用水処理技術 (宗宮功編著), pp.123-148, 公害対策技術同友会。
- 12) 宗宮功, 津野洋 (1975) 連続向流接触筒による二次処理水のオゾン処理に関する研究 (I), 水処理技術, 16, 647-658.
- 13) 高橋信行, 香月収 (1981) 水溶液中でのオゾン溶解度, 自己分解および物質移動特性, 日本化学会誌, 4, 486-493.
- 14) G. Anselmi et al. (1984) Ozone mass transfer in stirred vessel, *Ozone Science and Engineering*, 6, 17-28.
- 15) S. Sheffer, G.L. Esterson (1982) Mass transfer and reaction kinetics in the ozone/tap water system, *Wat. Res.*, 16, 383-389.
- 16) M. Roustan et al. (1981) Mass transfer of ozone to water, *Ozone Science and Engineering*, 2, 337-344.
- 17) P.V. Dackwerts (1970) Gas-Liquid Reactions, McGraw-Hill, New York.
- 18) V. Augugliaro and L. Rizzuti (1987) The pH dependence of the ozone absorption kinetics in aqueous phenol solution, *Chem. Eng. Sc.*, 33, 1441-1447.
- 19) H. Tsuno, I. Somiya, M. Kume (1985) Absorption of ozone into water in gas-liquid countercurrent column, Proc. 7th Ozone World Congress, 181-186.
- 20) 宗宮功, 津野洋 (1975) 連続向流接触筒による二次処理水のオゾン処理に関する研究 (II), 水処理技術, 16 (8), 11-23.
- 21) 宗宮功, 津野洋 (1975) 連続向流接触筒による二次処理水のオゾン処理に関する研究 (III), 水処理技術, 16 (9), 45-52.
- 22) 宗宮功, 津野洋, 田中稔, 山口直樹 (1988) オゾン処理によるかび臭物質の除去特性に関する研究, 水道協会雑誌, 57 (7), 2-9.