

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：34407

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560544

研究課題名（和文） 高塩分含有水のオゾン処理機構の解明と技術開発

研究課題名（英文） Development of mechanism and technology on ozonation of high salty water

研究代表者

津野 洋（TSUNO HIROSHI）

大阪産業大学・人間環境学部・教授

研究者番号：40026315

研究成果の概要（和文）：オゾンは水に溶解して対象物と反応する。その溶解の程度を示す気液分配係数の値は、塩化物イオン濃度が海水レベルである 20g/L を超えると低下することが明らかとなった。これは、高塩分含有水のオゾン処理において有機物の分解の律速となることも明らかとなった。また、廃棄物最終処分地浸出水中の 1,4 ジオキサン除去にオゾンと過酸化水素併用処理が効果があることが明らかとなった。海水レベルの塩化物イオン含有水では、フジツボの幼生の不活化効果があることや大腸菌の消毒効果も大きいことが明らかとされた。

研究成果の概要（英文）：The value of gas-liquid equilibrium coefficient, which shows ozone dissolution extent, has been discovered to decrease under higher concentration of chloride ion than around 20 g/L which corresponding to sea water level. This phenomenon causes to decrease degradation rate of organic substances. 1,4-dioxane can be effectively degraded by advanced oxidation process (ozone-hydroperoxide). Inactivation effect on sea water microorganisms is also shown.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：用排水システム、オゾン処理

1. 研究開始当初の背景

オゾン処理は、強い酸化力を利用して水処理で広く使われており、多くの研究がある。しかしこれらは、塩分濃度の低い淡水に対するものである。一方で、海水冷却水パイプ等への貝類等の付着による損失水頭の上昇、バラスト水問題、水族館用水、海水淡水化排水、廃棄物最終処分地排水、工場廃水などへの対応のために、高塩分含有廃水の処理の必要性

が高まっている。オゾン処理をこれらの高塩分含有廃水に適用し、淡水の場合と同様な効果を得るための知見や技術が開発されれば、これら問題の解決の画期的な方法として期待される。

2. 研究の目的

(1) 高塩分含有廃水を対象にオゾンの反応特性と機構の解明を行い、効果的なオゾン適

用技術の開発を行う。

(2) オゾンと過酸化水素を併用した促進酸化処理もオゾン技術として開発を行う。

3. 研究の方法

オゾン処理実験は、オゾン溶解水に対象物質を投入して反応を起こさせる回分式反応実験と、試水は回分式でオゾンは連続して反応器に送気する半回分式実験とで行った。

実験の主な内容は、以下のとおりである。

- (1) 塩分濃度がオゾンの溶解に及ぼす影響
- (2) 塩分濃度がオゾン消費に及ぼす影響
- (3) 塩分濃度が有機物除去に及ぼす影響
- (4) 廃棄物最終処分地浸出水中有機物質の除去
- (5) 幼生や微生物の不活化効果
- (6) 高塩分条件下でのオゾン処理機構に関する考察

なお、以上の実験は、オゾン単独の場合にくわえ、オゾンと過酸化水素を併用した促進酸化処理でも行った。

4. 研究成果

(1) 塩分濃度がオゾンの溶解に及ぼす影響
オゾン処理においては、オゾンが水に溶解して、その溶存オゾンが処理対象物と反応する。飽和溶存オゾン濃度 (CL* mg/L) と送気中のオゾン濃度 (CG mg/L) は気液分配係数 (m) を用いて以下の式で示される。

$$CL^* = m \cdot CG \quad (1)$$

半回分式実験で求めたmの値に及ぼす塩分濃度の影響を図1に示す。塩化物イオン濃度が20g/L以上になると、m値が低下し、オゾンが溶解しにくくなることが明らかとなった。これは塩析効果によるものと考えられる。この成果は、学問的価値が高いとともに、オゾンの海水等の高塩分含有水への適用において、きわめて重要な知見である。

(2) 塩分濃度がオゾン消費に及ぼす影響

回分式オゾン処理実験における残留オキシダント濃度の経時変化を図2に示す。塩化物イオン濃度が高くなるにつれて溶存オゾンは速く低下することが示されている。これは、塩化物イオンによりオゾンが消費され、次亜塩素酸などの酸化物ができるためであると考えられる。

半回分式実験におけるオゾン消費量の経時変化を図3に示す。オゾン消費量は、塩化物イオン濃度が20g/L程度までは、塩化物イオン濃度が高くなるにつれて高くなるが、塩化物イオン濃度がそれ以上になると、逆に低下することが示されている。これは、mが低下し、オゾンの水への溶解が律速となるため

と考えられる。この知見はオゾンの反応器の設計において重要な知見となる

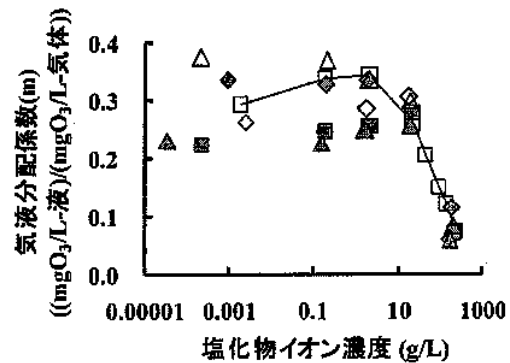


図1 塩化物イオンと気液分配係数 (m) との関係

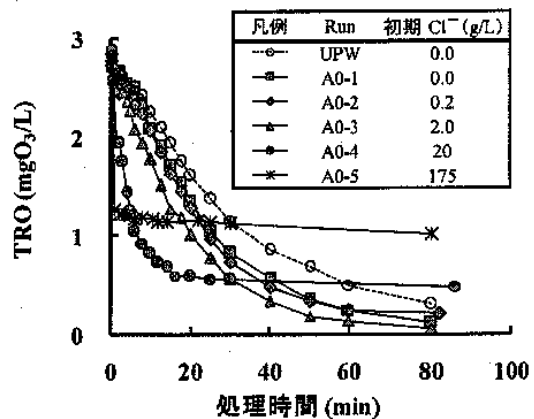


図2 酢酸を対象とした回分式実験での総残留オキシダント (TRO) の経時変化

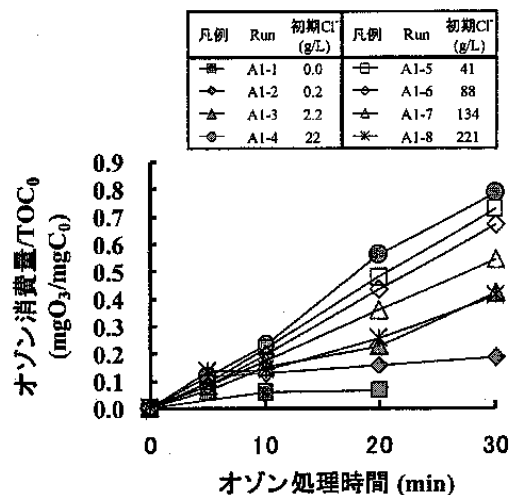


図3 酢酸を対象とした半回分式実験でのオゾン消費量の経時変化

(3) 塩分濃度が有機物の除去に及ぼす影響
ギ酸を対象とした半回分式実験でのオゾ

ン処理結果を図4に示す。TOCの時間的除去は塩化物イオン濃度が20g/L程度までは影響を受けないが160g/L以上では除去が悪くなることが示されている。しかし、オゾン消費量で整理するとほぼ同様に除去されることが示されている。このことより、オゾンの水への溶解が律速となることが明らかである。

この知見は、高濃度塩分を含む排水へのオゾン適用において、重要である。

凡例	Run	初期Cl ⁻ (g/L)	凡例	Run	初期Cl ⁻ (g/L)
□	F1-1	0.0	■	F2-1	0.0
○	F1-4	17	●	F2-4	19
+	F1-5	161	✕	F2-5	184
O ₃ 単独処理			O ₃ /H ₂ O ₂ 処理		

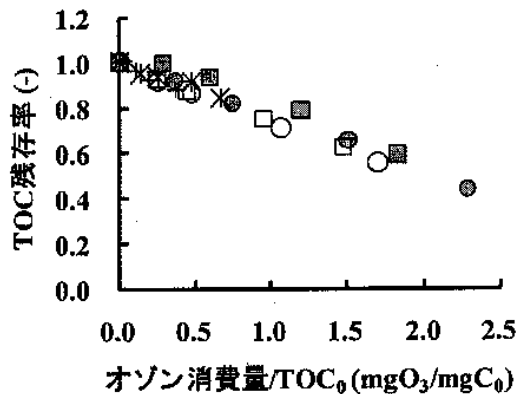
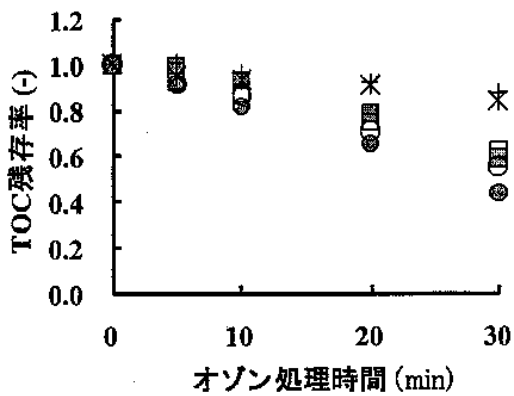


図4 ギ酸を対象とした半回分式オゾン処理実験結果

(4) 廃棄物最終処分地浸出水中有機物除去
下水中の塩素イオン濃度は百 mg/L のオーダーであり、海水中のそれは 20,000mg/L 程度である。浸出水中のそれは千 mg/L のオーダーである。浸出水中の不飽和結合を有する有機物 (UV254 に吸光を持つ有機物) はオゾン単独処理でも速やかに除去されることが示された。一方、問題となる 1,4 ジオキサンはオゾン単独では除去されない。この物質に対する半回分式でのオゾン処理結果を図5に

示す。オゾン単独では除去されないが、オゾンと過酸化水素を併用した促進酸化処理では良く除去されることが示されている。しかしながら塩化物イオン濃度が 160g/L 程度では過酸化水素併用でも除去されていない。これは、オゾンの水への溶解が律速となり、過酸化水素とオゾンとの反応がほとんど起こらず HO ラジカルが生成せず、促進酸化が起こらないためと考えられる。

凡例	Run	初期Cl ⁻ (g/L)	凡例	Run	初期Cl ⁻ (g/L)
□	D1-1	0.0	■	D2-1	0.0
○	D1-4	18	●	D2-4	18
+	D1-5	195	✕	D2-5	157
O ₃ 単独処理			O ₃ /H ₂ O ₂ 処理		

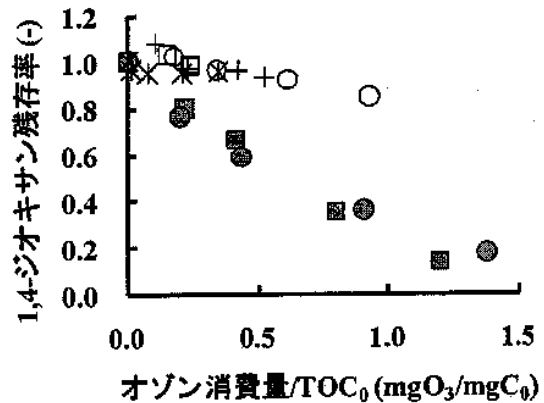


図5 1,4 ジオキサンを対象としたオゾン処理実験結果

オゾンと過酸化水素併用処理は HO ラジカルを利用し、有機物の除去にはより効果的となる。また、オゾン処理副生成物である臭素酸の生成の制御にも効果がある。しかしながら過酸化水素を添加しすぎるとオゾンが無効消費される。そのため最適な添加量が存在するが、その量は、0.5 モル過酸化水素/モルオゾン消費量であることも明らかとした。

廃棄物最終処分地の浸出水処理へのオゾンの適用の効果の科学的知見が示されるとともにその設計・操作において重要な知見が提示された。

(5) 幼生や微生物の不活化

半回分式実験で行ったフジツボ幼生に対するオゾンの不活化効果を図6に示す。フジツボの幼生の生残数はオゾン処理につれて急激に低下し、オゾン消費量が 10mg オゾン/L を超えるとほとんど0となった。

オゾンによる大腸菌群の不活化効果を半回分式実験で、調べた結果、海水および河川水レベルの濃度で塩化物イオンが存在する系および塩化物イオンと臭化物イオンが共存する系ではオゾン添加量 0.1mg/L で 5 log 程

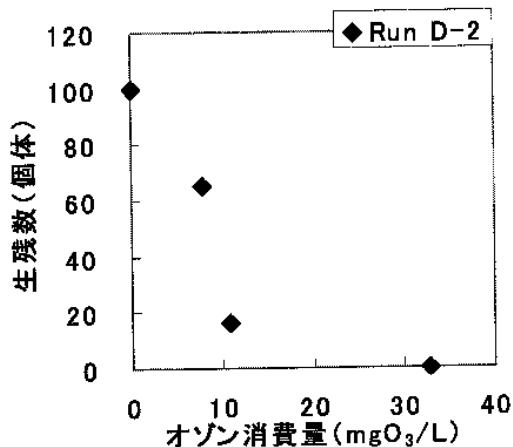


図6 フジツボ幼生の生残数のオゾン消費量に対する変化

度の不活化率が得られることが明らかとなった。また、臭化物イオンが単独で存在する系では不活化率が低下することも示された。

また、塩化物とオゾンとの反応により、次亜塩素酸等の消毒効果を有する化合物が生成し、消毒効果の持続性も明らかとされた。

これらの知見は、バラスト水問題や海水冷却水パイプのエネルギー損失の問題の解決に大きく寄与する。

(6) 高塩分条件下でのオゾン処理機構に関する考察

高塩分含有水のオゾン処理では、塩化物イオンや臭化物イオンの酸化によりオゾンが無効消費され、有機物との反応は低下する。しかしながら、これらイオンとのオゾンの反応定数は低く海水濃度レベルでは影響は少ない。しかしながら、塩化物イオンが海水濃度レベル (20g/L) を超えると、オゾンの水への溶解が律速となり有機物との反応は低下し、150g/L レベルになるとその影響は非常に大きくなる。またこのレベルになるとオゾンの無効消費も大きくなる。一方で、海水レベルで塩分が含まれると次亜塩素酸などの生成により消毒効果は持続することとなる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計5件)

- (1) 西村文武、岡田由希子、増田理子、中川祐子、日高平、藤原拓、津野洋：オゾン添加活性汚泥法による有機性汚染物質含有廃水の処理特性、土木学会論文集G(環境)、査読有、Vol. 68、No. 7、2012、III-359-III-367
- (2) Kensuke OKUDA, Eri HASEGAWA, Fumitake NISHIMURA, Harumi YAMADA and Hiroshi TSUNO: Disinfection by Combined

Pre-Chlorination and Ozonation Under Bromate Control Condition, Advances in Asian Environmental Engineering, 査読有、Vol.9, NO.1, 2011, 7-14

- (3) 西村文武、奥田健介、長谷川絵里、津野洋：オゾン・オゾン/過酸化水素処理による最終処分地浸出水からの1,4-ジオキサンの除去に関する研究、環境工学研究論文集、査読有、Vol. 47、2010、pp. 497-505
- (4) Tadao Mizuno and Hiroshi Tsuno: Evaluation of Solubility and the Gas-Liquid Equilibrium Coefficient of High Concentration Gaseous Ozone to Water, Ozone: Science & Engineering、査読有、Vol. 47、2010、pp. 497-505
- (5) 長谷川絵里、津野洋、西村文武、奥田健介、西田有希：高塩化物イオンがオゾン処理およびオゾン/過酸化水素処理に与える影響に関する研究、環境工学研究論文集、査読有、Vol. 47、2010、pp. 663-641

[学会発表] (計5件)

- (1) 水野忠雄、楠田育成、西田有希、西村文武、津野洋：オゾン処理による大腸菌の不活化に及ぼす塩化物イオンおよび臭化物イオンの影響、第21回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、pp.129-132、2012
- (2) Mizuno, T., Kusuda, Y., Nishimura, F. and Tsuno, H : Effect of chloride and bromide ions on inactivation of *Escherichia coli* during ozonation, Proceedings of 21st Joint KKNN Symposium on Environmental Engineering (CD-ROM,2011)
- (3) 高木明寛、林佳史、西村文武、日高平、津野洋：最終処分場浸出水中微量有機汚染物質の処理法に関する研究、第20回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、pp. 11-14、2011
- (4) 中辻真章、西田有希、西村文武、日高平、津野洋：オゾン/過酸化水素処理による1,4-ジオキサンの効率的分解に関する研究、第20回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、pp. 15-18、2011
- (5) 奥田健介、長谷川絵里、西田有希、西村文武、津野洋：オゾンによる1,4-ジオキサンの除去特性に関する研究、第19回日本オゾン協会年次研究講演会講演集、pp. 79-82、2010

[図書] (計1件)

- (1)津野洋、佐藤義雄、西村文武、小坂浩司、花里善夫、田口正樹、水野忠雄、田坂勝芳、

他：オゾン濃度測定法—改定版、日本オゾン協会、2012

6. 研究組織

(1) 研究代表者

津野 洋 (TSUNO HIROSHI)

大阪産業大学・人間環境学部・教授

研究者番号：40026315

(2) 研究分担者

西村 文武 (NISHIMURA FUMITAKE)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60283636

日高 平 (HIDAKA TAIRA)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：39346093

水野 忠雄 (MIZUNO TADAO)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：00422981