

京都大学	博士（工学）	氏名	長谷川 絵里
論文題目	効果的オゾン処理における塩化物および臭化物イオンの影響に関する研究		
（論文内容の要旨） 本論文は、水の利用や処理を念頭に置き、塩化物イオン濃度の異なるさまざまな試水を対象として、効果的なオゾン処理方法について検討しているものであり、塩化物イオン濃度が比較的低濃度である下水処理および上水処理から、塩化物イオンが高濃度で存在する試水へのオゾン処理の応用まで視野に入れ、より効果的な処理方法について検討したものであり、7章からなっている。 第1章は序論であり、研究の位置づけ、背景および目的について言及し、廃棄物埋立地浸出水や海水など、塩化物イオンが含有される廃水のオゾン処理の必要性を示すとともに、関連する知見についての文献考察を行っている。そして、オゾン処理に与える塩化物イオンの影響とその機構解明の把握が重要であることを述べ、本論文の構成を示している。 第2章においては、塩化物イオンが低濃度である下水二次処理水を取り上げ、オゾン単独処理およびオゾンーオゾン/過酸化水素2段処理の結果をまとめている。オゾン単独処理では、まず、有機物と臭素系化合物の挙動を把握し、そして、初期オゾン消費量に注目し、臭素系化合物の生成を抑制した条件下で処理目的を達成できる効果的なオゾン処理の操作条件の検討を行っている。オゾン単独処理においては、初期オゾン消費量によるオゾン処理を行うことで、副生成物の生成抑制条件下において17 β-エストラジオール（E2）等のオゾンとの反応性の高い有機物を分解除去できることを示している。そして、初期オゾン消費量によるオゾン処理を達成するための操作指標として、UV_{254} 値および蛍光強度の有効性を提示している。オゾンーオゾン/過酸化水素2段処理では、オゾン消費量に対する過酸化水素添加量のモル比が0.5以上の条件により溶存オゾンを抑制し、H_2O_2 濃度が5 mg/L 以上とすることで臭素酸イオンの生成抑制条件下においてTOCを低減できることを明らかにしている。 第3章では、上水処理における前塩素ーオゾンー後塩素処理について取り上げ、有機物およびハロゲン化合物の挙動の把握を行っている。また、操作指標として UV_{254} 値の適用性について検討した。初期オゾン消費量は、1mgCl₂/L の前塩素処理を行った場合、0.1 mgO₃/mgC₀ 程度小さくなることや、臭素酸イオンは、オゾン消費量が 1 mgO₃/mgC₀ 以上の処理では、前塩素処理を行うことで行わない場合よりも生成が抑制されることなどの結果をまとめ、上水処理においても、初期オゾン消費量の概念は重要であり、前塩素処理を行う必要のある処理場においては、初期オゾン消費量までのオゾン処理を行うことで、有機ハロゲン化合物によるリスクを小さくできることを提示している。 第4章～第6章においては、オゾン処理の高塩化物イオン含有水への適用を想定し、各々関連するオゾン処理実験結果についてまとめている。			

まず、第4章では、高塩化物イオン含有水における溶存オゾンおよびオゾン消費量の測定方法について検討した。ACVK法における、溶存オゾン濃度と吸光度の減少量 (ΔA) の関係は、二次関数として表示することが出来ること、ACVK法は、経時的に測定が可能であるが、感度は、インジゴ法と比較すると低く、溶存オゾン濃度が増大すると鈍くなるため、誤差が大きくなる可能性があることを明らかにしている。一方で、窒素パージを利用したインジゴ法では、残留塩素濃度が 10 mg/L 以下では感度よく測定できるという利点があるが、経時的な測定は困難であることを明らかにし、経時的な変化を測定するためには ACVK 法を、オゾン処理終了時等で窒素パージが可能である場合にはインジゴ法をと二つの方法を併用することが望ましいとし、高塩化物イオン含有水のオゾン処理時の溶存オゾンおよびオゾン消費量の測定手法についてまとめている。

第5章では、オゾンの溶解および消費特性ならびに有機物の処理特性に与える塩化物イオンの影響を把握することを目的として、有機物としてギ酸あるいは酢酸を TOC で 20 mgC/L、塩化物イオンを 0~200 g/L 程度の異なる濃度条件を設定し実験による検討を行っている。オゾンの水中への溶解特性については、塩化物イオンが飽和に近い状態では、分配係数である m 値が 0.1 (-) を下回り、オゾンの水中への溶解量が 3 分の 1 程度まで小さくなるため、同一のオゾン処理時間であっても、オゾン消費量は、塩化物イオンが飽和に近い試水では塩化物イオン濃度が 20 g/L の場合よりも小さくなること、ギ酸は、オゾン単独処理により分解され、その減少速度は、オゾン消費量を指標とした場合には、塩化物イオン濃度にかかわらず、同様の傾向を示すこと、酢酸のオゾン単独処理では、酢酸の減少はほとんど起こらず、塩化物イオン濃度が 2 g/L 以上で、残留塩素濃度の増加が見られ、塩化物イオン濃度が高濃度である試水に溶解したオゾンは、酢酸のようにオゾンとの反応性の小さい有機物との反応よりも塩化物イオンとの反応が優先的に進むことを明らかにしている。オゾン/過酸化水素処理についても同様に検討し、塩化物イオン濃度が飽和に近い試水では、 m 値が低くなり、オゾン単独処理およびオゾン/過酸化水素処理の双方で、有機物の除去効率が低下すること、また、塩化物イオンの他に、オゾンとの反応性の低い物質しか存在しない場合には、塩素系の副生成物が生成することを明らかにしている。

第6章では、塩化物イオンが飽和に近い状態で含有する実工場廃水の TOC 低減を目的としてオゾン処理および促進酸化処理の適用性を検討している。オゾン単独処理では、 m 値が低くなり、オゾンガスの水中への溶解が少なく、また塩化物イオンによるオゾンの消費も卓越し、TOC の低減が抑制されることを示した。オゾン/過酸化水素処理のケースにおいては、 m 値の低下は抑制され、過酸化水素による m 値への影響の可能性が示唆されたが、TOC 除去能は僅かに改善されるに留まる結果となった。塩化物イオンが高濃度で存在する試水では、オゾンが溶存しやすい状態を作り出すこと、および塩化物イオンとオゾンおよび H_2O_2 の反応が起こりにくい状態を作り出すことが、処理効率を向上させる重要な点であることを示している。

第7章は結論であり、本論文で得られた成果について要約するとともに、今後の研究課題を提示している。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、高度水処理技術である、オゾン処理を研究対象とし、下水および上水処理ならびに高塩化物イオン含有廃水におけるオゾンの消費特性、有機物の分解特性およびハロゲン化合物の挙動を把握し、効果的な処理を行うための操作因子の検討を行ったものである。本研究で得られた主な成果は次のとおりである。

1) 塩化物イオンが低濃度である下水および上水処理においては、初期オゾン消費量の概念が重要である。なお、初期オゾン消費量とは、半回分式処理において溶存オゾンが出現するまでに消費されたオゾン量と定義した。

2) 下水二次処理水のオゾン単独処理では、初期オゾン消費量によるオゾン処理で、臭素系副生成物およびホルムアルデヒドの生成抑制条件下において、17 β -エストラジオール (E2) を 90 % 以上分解できることが示された。また、有機臭素化合物の分解および塩素消毒副生成物生成能の低減効果も得られた。

3) 上水処理場でよく用いられるプロセスである、前塩素ーオゾンー後塩素処理におけるハロゲン化合物の挙動の把握を試みた結果、前塩素処理を行うことで有機塩素化合物の生成量が増大する可能性が示された。また、前塩素処理が必要な場合には、初期オゾン消費量までのオゾン処理を行うことで、ハロゲン化合物のリスクを低減できることも示した。

4) 初期オゾン消費量によるオゾン処理を行う場合の操作指標として、 UV_{254} および蛍光強度が有効であることを明らかにした。

5) 高塩化物イオン含有水におけるオゾン処理では、分配係数である m 値を算出したところ、塩化物イオンが飽和の状態に近くなると、オゾンの水への溶解性が極端に低下することが示された。また、オゾンと反応性の低い有機物を対象とする場合には、塩化物イオンとオゾンおよび $HO\cdot$ との反応が進み、処理効率はさらに低下した。高塩化物イオン含有水にオゾン処理を適用する場合には、オゾンが水中に溶存しやすい状態を作り出すことが大きな鍵となると考えられた。

以上、本論文は、塩化物イオン含有廃水のオゾン処理におけるオゾンの消費特性、有機物の分解特性およびハロゲン化合物の挙動を把握し、効果的な処理を行うための操作因子の検討を行うとともに、必要な操作指標や手法を明らかにしたものである。本論文で得られた成果は、下廃水処理および上水処理ならびに水資源の有効利用・再利用に貢献しうるものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 2 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。