

氏 名	キム 金 孝 相
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2551 号
学位授与の日付	平 成 17 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 環 境 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	下水処理水のオゾンおよびオゾン／過酸化水素処理における副生成物の挙動と制御に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 津 野 洋 教 授 藤 井 滋 穂 教 授 伊 藤 禎 彦

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、再利用や水循環システムの構築のため、より高度に処理された水が求められている下水処理において、消毒、難分解性物質の分解、有機物濃度の低減等高度処理技術として期待されているオゾン利用技術に着目したものである。多種多様な物質を含む下水においては、反応副生成物が生成する懸念があるため、これに関して十分な知見を得ることを目的としたもので、下水2次処理水のオゾンおよびオゾン／過酸化水素処理において処理目的を果たす過程での副生成物の挙動を把握し、オゾン処理水の副生成物についての評価手法を確立するとともに、その生成を制御する手法について操作因子および操作条件を明らかにした結果をまとめたものであって、7章からなっている。

第1章では序論であり、研究の位置づけ、本研究の背景および目的について言及し、オゾン処理水の副生成物についての評価手法の確立とその生成を制御する手法の開発の意義を述べ、本論文の構成を示している。

第2章では下水処理水のオゾン処理技術における処理効果、副生成物の生成特性およびその制御に関して文献考察を行っている。

第3章では様々な都市下水2次処理水中の Br^- 濃度を調査するとともに、オゾン単独処理を行い、臭素酸イオン (BrO_3^-) の生成特性について考察している。下水2次処理水中の Br^- 濃度は人為的活動により $44\sim 789\mu\text{g/L}$ と広い濃度範囲で変動するため、オゾン利用技術により処理し再利用を行うに際しては被処理水中の Br^- 濃度を把握する必要があることを明らかにしている。さらに下水処理水のオゾン単独処理において、オゾン要求量、初期 DOC 当たりのオゾン消費量および SUVA を操作因子として提示し、1) 約 $3\sim 5\text{mgO}_3/\text{L}$ のオゾン要求量があること、2) オゾン消費量が約 $1\text{mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ を超えるところから、また、SUVA 値が約 $0.013\text{L}/(\text{mg}\cdot\text{cm})$ に至ってから BrO_3^- の生成が見られることを明らかにし、生成制御のための処理条件を示している。さらに、 BrO_3^- および TOBr の生成シミュレーションにより、副生成物の生成に及ぼす各種因子の影響度を明らかにしている。

第4章では下水2次処理水のオゾン単独処理において生成する有機臭素化合物を TOBr という指標を用いて評価するとともに、オゾン単独処理に伴う TOBr 、HAA 類、THM 類、有機物などの生成特性および挙動を検討した結果を論じている。オゾン処理で生成する HAA 類と THM 類は、そのほとんどがジブロモ酢酸とブロモホルムであり、さらに分析できた個別有機臭素化合物の合計は TOBr の最大40%にしかすぎないことから有機臭素化合物の総括指標として TOBr が有効であることを明かにしている。 TOBr の生成制御のための下水処理水のオゾン単独処理において、初期 DOC 当たりのオゾン消費量として約 $1\text{mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ 、また SUVA 値として約 $0.013\text{L}/(\text{mg}\cdot\text{cm})$ までの処理条件を提示している。

第5章は、オゾン／過酸化水素処理における BrO_3^- および有機臭素化合物の挙動を論じたものであり、過酸化水素の添加量と初期オゾン要求量の間には一次的直線関係があることを明らかにし、溶存オゾンが制御できる過酸化水素添加量は、約 $0.5\text{H}_2\text{O}_2$ 添加量/ O_3 消費量 (Mole/Mole) であることを明らかにしている。また、オゾンが溶存し始めるとオゾン単独処理では見られない急激な BrO_3^- の生成が見られ、オゾン／過酸化水素処理での BrO_3^- の生成経路は H_2O_2 の減少に続くオゾン

の溶存と関係が深く、その生成速度は非常に速いことを明らかにした。さらに、 BrO_3^- の生成制御のために溶存オゾン濃度は 0.1mg/L 以下に制御することを操作因子として提示している。TOBr は全処理時間にわたって増加する傾向は認められずに、ほぼ完全にその生成は抑えられ、ジブロモ酢酸とブロモホルムの生成も、TOBr と同様にほぼ完全に抑えられることを明らかにしている。

第6章は、オゾン単独処理およびオゾン/過酸化処理により、消毒およびエストロゲン様活性の低減を目的とした実験を行い、その時の BrO_3^- および TOBr の挙動を論じたものであり、消毒および内分泌攪乱化学物質の除去を目的としたオゾン単独処理の場合、操作因子として SUVA 値 $0.013\text{L}/(\text{mg}\cdot\text{cm})$ あるいはオゾン消費量 $1\text{mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ の操作条件で 99.9% 以上の大腸菌群の不活化および 90% 以上の内分泌攪乱化学物質の除去が達成でき、 BrO_3^- および TOBr の生成も抑制されること、オゾン/過酸化水素処理ではより低濃度まで内分泌攪乱化学物質の除去が可能であり、SUVA 値やオゾン消費量の操作条件と関係なく TOBr の生成は完全に抑制されること等を明らかにしている。

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、今後の検討課題を提示している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、再利用や水循環システムを構築するため、下水処理水のより高度の処理を目的とし、多種多様な物質を含む実下水2次処理水についてオゾンおよびオゾン/過酸化水素処理実験を行い、処理目的を果たす過程での副生成物の挙動を把握し、オゾン処理水の副生成物についての評価手法を確立するとともに、その生成を制御する手法を開発した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 下水処理水のオゾン単独処理において、オゾン要求量、初期 DOC 当たりのオゾン消費量および SUVA を操作因子として提示し、1) 約 $3\sim 5\text{mgO}_3/\text{L}$ のオゾン要求量があること、2) オゾン消費量が約 $1\text{mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ を超えるところから、また、SUVA 値が約 $0.013\text{L}/(\text{mg}\cdot\text{cm})$ に至ってから BrO_3^- や全有機臭素 (TOBr) の生成が見られること等を明らかにし、生成制御のための処理条件を示した。また、 BrO_3^- および TOBr の生成シミュレーションにより、副生成物の生成に及ぼす各種因子の影響度を明らかにした。有機臭素化合物の総括指標として TOBr の有効性も明らかにした。
2. オゾン/過酸化水素処理では、オゾンと過酸化水素の注入量の比が $0.5\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3(\text{Mole/Mole})$ 以上では溶存オゾンの出現が完全に抑えられ、従って、 BrO_3^- や TOBr の生成が抑制でき、有機物質の無機化が生じることを明らかにした。 BrO_3^- は溶存オゾンが出現するまではその生成を抑制できるが、オゾンが溶存し始めると急激に生成することから、 BrO_3^- の生成制御のために溶存オゾン濃度は 0.1mg/L 以下に制御することを操作因子として提示した。
3. 消毒および内分泌攪乱化学物質の除去を目的としたオゾン単独処理の場合、操作因子として SUVA 値 $0.013\text{L}/(\text{mg}\cdot\text{cm})$ あるいはオゾン消費量 $1\text{mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ の操作条件で 99.9% 以上の大腸菌群の不活化および 90% 以上の内分泌攪乱化学物質の除去が達成でき、 BrO_3^- と TOBr の生成も抑制されること、オゾン/過酸化水素処理ではより低濃度まで内分泌攪乱化学物質の除去が可能であり、SUVA 値やオゾン消費量の操作条件と関係なく TOBr の生成は完全に抑制されること等を明らかにした。

以上要するに、本論文は、より高度に処理された下水処理水が求められている社会的背景の下、下水2次処理水のオゾンおよびオゾン/過酸化水素処理に焦点をあて、オゾン処理水の副生成物についての評価手法を確立するとともに、大腸菌群や内分泌攪乱化学物質等を除去でき、かつ副生成物の生成を制御するオゾン処理操作因子を提示したものであり、学術上、実際に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17年4月20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。