

(76) 高濃度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

長谷川 絵里^{1*}・津野 洋¹・西村 文武¹・奥田 健介¹・西田 有希¹

¹京都大学大学院工学研究科都市環境工学専攻 (〒615-8540 京都府京都市西京区京都大学桂C1)

* E-mail: eri.hasegawa@i13.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

本研究では、塩化物イオンがオゾン処理に与える影響を把握することを目的に、塩化物イオン濃度の異なる人工試水にオゾン処理を行った。その結果、塩化物イオン濃度が 20 g/L を超えると、オゾン単独処理およびオゾン/過酸化水素処理ともに、気液分配係数の m 値が低下し、オゾンガスの水中への移動量が減少した。そのため、ギ酸、酢酸および1,4-ジオキサン分解効率が低下することが明らかとなった。以上のことから、高塩化物イオン含有水のオゾン処理では、 m 値を上昇させること、ならびに塩化物イオンとオゾンあるいは $\text{HO}\cdot$ の反応に優先させて目的物と反応させる工夫が必要であると考えられる。

Key Words : ozonation, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ process, chloride ion, gas-liquid equilibrium coefficient, 1,4-dioxane

1. はじめに

人口の増加や産業の発展に伴い、水の使用量の増大や水質汚染が進み、世界中で水ストレスに直面する人口は2025年で30億人に達すると予測されていることから¹⁾、意図的および非意図的な水の循環利用が不可欠である。また、持続的発展のための環境保全の観点からは、微量汚染物質による汚染も含め、水生生態系の保全のための健全な水循環が望まれる。

オゾン処理は、これらの目的を達成するための水処理技術として期待されている技術の一つである。オゾンは強力な酸化剤であり、色度の低減、異臭味物質の低減、微量有機汚染物質の分解、塩素耐性の強い病原性微生物およびウィルスの不活化等の効果を得ることができる。近年では浄水場や下水処理場での適用に加え、水族館や養殖場における用水処理、染色廃水等の工場廃水処理、半導体の洗浄、医療分野への応用等さまざまな分野で導入されてきている。

廃棄物埋立地の浸出水や海水、あるいは塩化物イオンが高濃度で含まれるような工場廃水には、塩化物イオンが数 g/L～数 100 g/L で含まれる。塩化物イオンとオゾンとの反応速度定数は $0.003 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 以下と小さいが²⁾、これら、高塩化物イオン含有水のオゾン処理においては、塩化物イオンが反応に関与する可能性がある。

本研究では、塩化物イオン濃度の異なる人工試水を調製し、オゾン単独処理およびオゾン/過酸化水素処理を行った。そして、まず、オゾンガスの水中への溶解特性および消費特性に与える塩化物イオンの影響を把握し、次に、有機物として酢酸、ギ酸および1,4-ジオキサンの除去に与える塩化物イオンの影響の把握を試みた。表-1に、対象物質とオゾンおよびヒドロキシルラジカル ($\text{HO}\cdot$) の反応速度定数を示す。酢酸およびギ酸とオゾンとの反応速度係数は、それぞれ $3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ および $100 \pm 20 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であることが報告されており³⁾、オゾンとの反応性が比較的小さい物質として酢酸ナトリウムを、大きい物質としてギ酸ナトリウムを対象物質として選定した。また、1,4-ジオキサンは、世界がん研究機関 (IARC) によりグループ 2B (ヒトに対する発がん性が疑われるグループ) に分類され、廃棄物埋立地の浸出水中に高頻度、高濃度で検出される物質である。

表-1 対象物質とオゾンおよび $\text{HO}\cdot$ の反応速度定数

	O_3		$\text{HO}\cdot$	
	$k (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	文献	$k (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$	文献
ギ酸	100 ± 20	3)	2.6×10^9	5)
酢酸	3×10^5	3)	8.5×10^7	5)
1,4-ジオキサン	0.32	4)	2.5×10^9	6)
塩化物イオン	< 0.003	2)	—	—

2. 実験方法

(1) 試水

試水は、1 mM リン酸緩衝液 (pH 7) に、有機物として TOC が 20 ± 3 mgC/L となるように酢酸ナトリウム (a), ギ酸ナトリウム (f) あるいは 1,4-ジオキサン (d) を、また塩化物イオンが $0 \sim 200$ g/L となるように段階的に塩化ナトリウムを溶解させることで調製した (a0-1 $\sim$ a0-5, a1-1 $\sim$ a1-8, a2-1 $\sim$ a2-5, f1-1 $\sim$ f1-5, f2-1 $\sim$ f2-5, d1-1 $\sim$ d1-5 および d2-1 $\sim$ d2-5)。

(2) 実験方法

a) 回分式実験

まず、図-1 に示す実験装置により、濃度が $17 \sim 20$ mgO₃/L のオゾン水を調製した。オゾン吸収のための反応器は、ガラス製のガス洗浄瓶を加工したもので、底部に孔径が $100 \sim 120$ μ m の散気板を有し、断面積が 52 cm² および有効水深が 21 cm で有効容積が 1.1 L のものを用いた。反応器には、超純水 1.1 L をあらかじめ入れておき、オゾンガスを反応器底部の散気板を通して送入了。オゾンガスは、PSA OZONIZER (SGA-01A-PSA4, 住友精密株式会社製) を用いて 80 mgO₃/L のガス濃度で生成させ、オゾンガス中の NO_x の除去を目的として蒸留水を通気させた後に、流量計 (RK-1350V, KOFLOC 製) により流量を 100 mL/min に調整し反応器に送入了。送入オゾンガス濃度は、UV OZONE MONITOR (model-600, 荏原実業株式会社製) を用いて測定した。オゾンガスモニタは、本研究の全ての実験において、実験日毎にヨウ素滴定法⁷⁾により校正を行った。反応器に送入されなかった排オゾンガスおよび反応器からの排出オゾンガスは、分解剤を充填した排ガス塔 (荏原実業株式会社製) にて完全に分解無害化した後放出した。

回分式オゾン処理 (Run UPW および Run A0-1 $\sim$ A0-5) において溶存オゾン濃度の時間変化を測定するため、図-2 に示すような、有効容積 140 mL の 100 mL 三角フラスコを反応装置として用いた。まず、攪拌子の入った三角フラスコに試水 115 mL を注入し、テフロンシート、さらに 4 重にしたパラフィルムで栓をした後、シリンジを用いてオゾン水を 20 mL 注入した。なお、オゾン水と空気が接触しないよう、オゾン水を注入する際はシリンジを用い、三角フラスコはヘッドスペースができないように液体で満たすように処理水量を設定した。また、オゾンと検水とが均質的に反応するよう、スターラーで攪拌した状態で、 80 分間程度処理を行った。オゾン水注入後、所定時間ごとにシリンジを用いて検水 2 mL を採取し、溶存オゾン濃度の測定に供した。なお、Run UPW および Run A0-1 $\sim$ A0-5 における対象試水は、それぞれ超純水および試水 a0-1 $\sim$ a0-5 である。

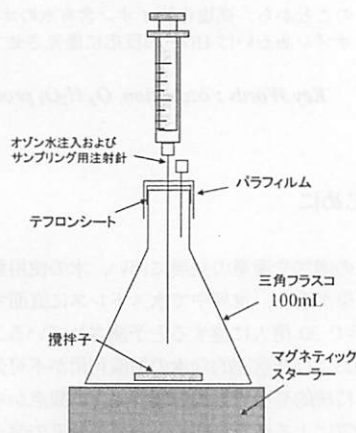


図-2 回分式オゾン処理実験装置

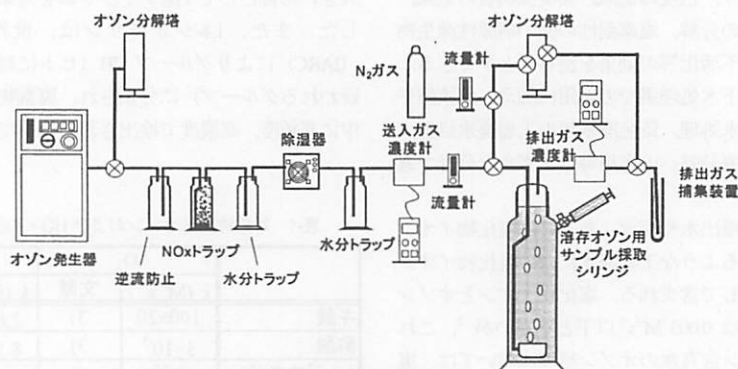


図-1 オゾン水調製および半回分式オゾン処理実験装置

b) 半回分式実験

半回分式実験では、図-1 に示した反応装置を用いた。操作手順は、前述のオゾン水の調製と同様である。処理対象水をあらかじめ反応器に入れておき、反応器の下部に設置した散気板を通してオゾンガスを連続的に送り、オゾン処理を行った。排出オゾンガス濃度は、送入オゾンガス濃度の測定と同様の UV OZONE MONITOR (model-600, 荏原実業株式会社製) を用いて測定した後、5 % ヨウ化カリウム溶液で捕集した。さらに、溶存オゾン測定用のサンプルを採取した後、ただちに高純度窒素ガスでバージを行い、対象水中の残留オゾンを排除すると同時に、ヘッドスペース中の排出オゾンガスおよび実験終了時点での溶存オゾンも 5 % ヨウ化カリウム溶液中に回収し、対象水に消費されなかったオゾン量をヨウ素滴定法により分析した。オゾン/過酸化水素処理は、試水に設定量の過酸化水素を添加した後、オゾンを送気させた。オゾン処理条件を表-2 にまとめて示す。また、この送気条件で 硫酸を 1 mM となるように添加し、pH を 2.7 としてオゾンの自己分解を生じない条件下でオゾン処理し、溶存オゾンの経時変化を測定することで、総括オゾン移動容量係数 (K_{La}) の算出を行った⁹⁾ 結果、0.120 (1/min) であった。本研究の吹き込み率 0.019 $m^3/(m^2 \cdot min)$ における K_{La} として、0.1 (1/min) 程度が報告されており⁷⁾、算出された K_{La} は、妥当な値であると考えられる。

(3) 分析方法

本研究で行った測定項目および測定方法を表-3 に示す。0~t1 分におけるオゾン消費量は、式(1)から算出した。

$$\text{オゾン消費量} = Q_{O_3} \cdot \int_0^{t_1} G_{in} dt - Q_{O_3} \cdot \int_0^{t_1} G_{out} dt - Q_{N_2} \cdot \int_0^{t_1} G_{out} dt \quad (1)$$

ここで、 Q_{O_3} はオゾンガス流量 (L/min)、 G_{in} は送入オゾンガス濃度 (mgO₃/L)、 G_{out} は排出オゾンガス濃度 (mgO₃/L)、 Q_{N_2} は窒素ガス流量 (L/min)、 t_2 は $G_{out} = 0$ mgO₃/L となる時間 (min) である。

また、塩化物イオンが高濃度で含まれる試水に対してオゾン処理を行うと、次亜塩素酸等の酸化剤が生成し、インジゴを脱色してしまうことから、溶存オゾンは、Acid Chrome Violet K (ACVK) 法⁹⁾ も併用した。なお、ACVK 法においては、次亜塩素酸 (イオン) が 1100 mgCl₂/L までは、妨害が見られなかった。

1,4-ジオキサンは、固相抽出法にて濃縮を行い、溶出させ、GC-MS により測定を行った。固相カートリッジには Sep-pak PLUS PS-2 (Waters、以後 PS-2) および Sep-pak PLUS AC-2 (Waters、以後 AC-2) を用いた。これらのカートリッジを直列につなぎ PS-2 の側からコンディ

表-2 半回分式オゾン処理条件

Run	試水		処理方法	過酸化水素濃度 (mg/L)	オゾンガス濃度 (mgO ₃ /L)	オゾンガス流量 (mL/min)	最大オゾン処理時間 (min)	温度 (°C)
	対象有機物	Cl ⁻ (g/L)						
A1-1~A1-8	a1-1~a1-8	酢酸	オゾン単独処理	—	30	100*	30	22±1
F1-1~F1-5	f1-1~f1-5	ギ酸		—				25±1
D1-1~D1-5	d1-1~d1-5	1,4-ジオキサン		—				21±1
A2-1~A2-5	a2-1~a2-5	酢酸	オゾン/過酸化水素処理	13±2	30	100*	30	22±1
F2-1~F2-5	f2-1~f2-5	ギ酸		14±2				21±1
D2-1~D2-5	d2-1~d2-5	1,4-ジオキサン		8~15				22±1

* 吹き込み率 0.019 $m^3/(m^2 \cdot min)$

表-3 測定項目および測定方法

測定項目	分析方法
溶存オゾン	ACVK法、インジゴ法、紫外/可視分光光度計 (UV-1600、島津製作所)
過酸化水素	DMP法、紫外/可視分光光度計 (UV-1600、島津製作所)
TOC	燃焼赤外線分析法 (TOC-V _{CSH} 、島津製作所)
Cl ⁻	イオンクロマトグラフ (DX-500 (CD20/UV-D-500 UV/VIS)、DIONEX)、CD検出法
残留塩素	ジエチル-p-フェニレンジアミン (DPD) 滴定法
1,4-ジオキサン	ガスクロマトグラフ (Agilent 6890 Series GC System、Agilent) 質量分析法 (MS、5973N、Agilent)

ショニングのためアセトニトリルおよび超純水による前処理を行った。次に、サンプルにサロゲート物質を加えたものを試料とし、試料を 10 mL/min の流量で通水した。サロゲート物質は 1,4-ジオキサン- d_8 標準原液を 50 倍希釈したものを用いた。通水した後 PS-2 をはずし、カートリッジを AC-2 のみとし、これを超純水により洗浄した。洗浄後窒素パージを行い 20 分以上吹き付けてカートリッジを乾燥させた。乾燥後、アセトンを用いてバックフラッシュ溶出法により溶出を行い、その後 GC-MS により測定を行った。

残留塩素は、窒素パージ後、溶存オゾンが検出されなくなったサンプルを、DPD 法で測定した。測定値の主成分は次亜塩素酸（イオン）であると考えられるが、亜塩素酸イオンおよび二酸化塩素等も含まれる可能性がある。

塩化物イオンは、20 mg/L 以下となるように適宜希釈し、イオンクロマトグラフで分析した。また、TOC 分析では、塩化物イオン濃度が 20 g/L 以下となるように適宜希釈を行った。

3. 結果および考察

(1) オゾンの溶解および消費特性に与える塩化物イオンの影響

a) 回分式オゾン処理

酢酸の回分式実験である Run A0 における総残留オキシダント (TRO) の経時変化を図-3 に示す。インジゴ法による測定値であるため、溶存オゾンだけではなく、次亜塩素酸等も含んでおり、TRO を表わしている。そのため、次亜塩素酸等の酸化剤の生成により 80 分では塩化物イオンが高い Run で TRO 濃度が高くなっている。しかし、初期においては、塩化物イオン濃度が大きいほどオゾンの消費速度が速いことが示された。

b) 半回分式オゾン処理

有機物として酢酸ナトリウムを溶解させた人工試水の、オゾン単独処理である Run A1 における、溶存オゾン濃度および初期単位 TOC あたりのオゾン消費量（以降、オゾン消費量/TOC₀ と表記）の経時変化を、それぞれ図-4 および図-5 に示す。また、初期塩化物イオン濃度に対する溶存オゾンの平衡濃度および処理時間 20 分でのオゾン消費量/TOC₀ を図-6 に示す。酢酸および塩化物イオンとオゾンの反応速度は、それぞれ $3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ³⁾ および $< 0.003 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ³⁾ と比較的小さい。そのため、溶存オゾンが出現し、初期塩化物イオン濃度が 0~2 g/L 程度の場合には、溶存オゾン濃度は 7~8 mgO₃/L 程度で平衡となった。塩化物イオン濃度が 20 g/L 以上では、塩

化物イオン濃度が高い Run ほど平衡濃度は小さくなる傾向が見られた。100 g/L では、平衡濃度は 1 mgO₃/L であり、220 g/L とほぼ飽和の試水では、溶存オゾンは出現しなかった。また、オゾン消費量/TOC₀ に関しては、塩化物イオン濃度が 0~20 g/L では、塩化物イオン濃度の増加とともに増加する傾向が見られたが、20 g/L 以上の範囲では、塩化物イオン濃度が増加すると、オゾン消費量/TOC₀ が減少する傾向が見られた。

一方で、有機物としてギ酸ナトリウムを溶解させた Run F1 では、ギ酸とオゾンとの反応速度定数が $100 \pm 20 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ と大きい⁴⁾ため、オゾンを多く消費し、オゾン消費量/TOC₀ は、処理時間 30 分で塩化物イオン濃度が 0~20 g/L では 1.5 mgO₃/mgC₀ 程度と Run A1 の 2~8 倍となったが、161 g/L では 0.3 mgO₃/mgC₀ 程度で同様の値であった。溶存オゾンは出現しなかった。

Run A2 および Run F2 のオゾン/過酸化水素処理では、過酸化水素がオゾンを消費するため、オゾン消費量/TOC₀ は、塩化物イオン濃度が 0~20 g/L の場合、最大でオゾン単独処理よりも 1 mgO₃/mgC₀ 程度高かった。しかし、飽和に近い試水では、オゾン消費量/TOC₀ は小さく、オゾン単独処理と同様の値であった。溶存オゾンは出現しなかった。

塩化物イオン濃度が飽和に近づくにつれ、オゾン消費量/TOC₀ が減少し、また、溶存オゾンの平衡濃度が低下する現象を解明するため、気液分配係数 (m) ((mgO₃/L-液)/(mgO₃/L-気体)) の算出を行った。飽和溶存オゾン濃度は、気体側のオゾン濃度に支配され、式(2)で表わされることが報告されている⁷⁾。

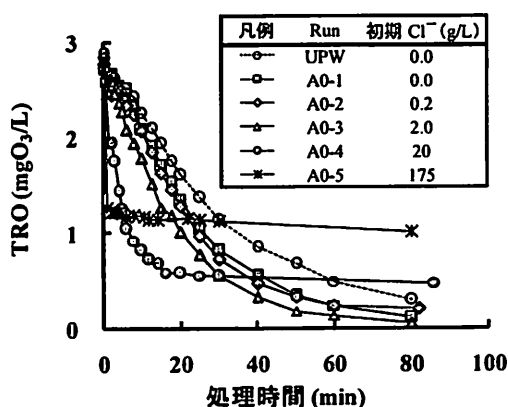


図-3 酢酸を対象物質とした回分式オゾン単独処理実験における、総残留オキシダント (TRO) の経時変化 (Run A0)

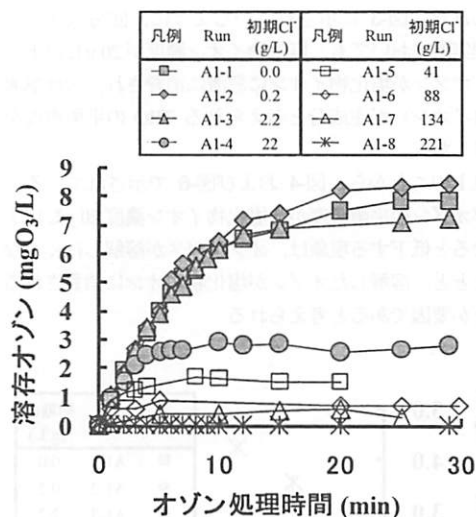


図4 酢酸を対象物質とした半回分式オゾン単独処理実験における、溶存オゾンの経時変化 (RunA1)

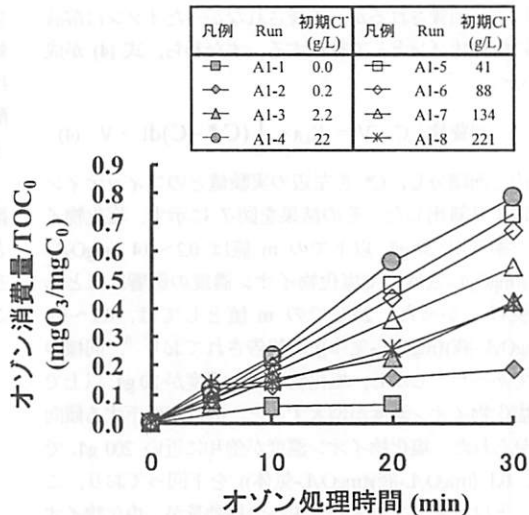


図5 酢酸を対象物質とした半回分式オゾン単独処理実験における、オゾン消費量/TOC₀の経時変化 (RunA1)

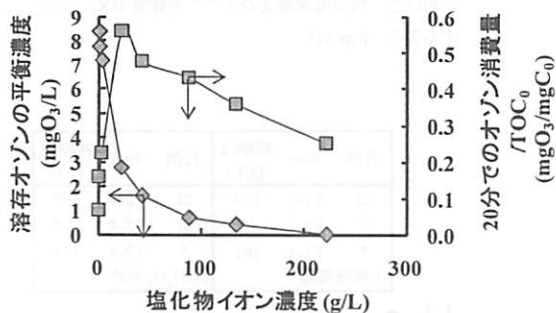


図6 酢酸を対象物質とした半回分式オゾン単独処理実験における、塩化物イオン濃度と溶存オゾンの平衡濃度、および処理時間20分でのオゾン消費量/TOC₀の関係 (RunA1)

$$C^* = m \cdot G_n \quad (2)$$

ここで、 C^* は飽和溶存オゾン濃度 (mgO_3/L)、 G_n は送入オゾンガス濃度 (mgO_3/L) である。オゾン処理時間 $0 \sim t$ (min) でのオゾンガスの水中への移動量 T (mgO_3) は、溶存オゾン濃度を C (mgO_3/L)、液の体積を V (L)

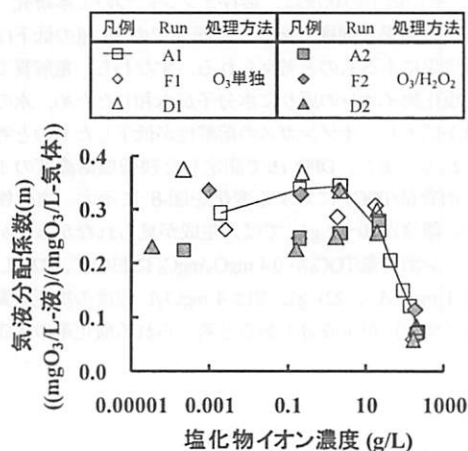


図7 塩化物イオンと気液分配係数 (m) との関係

とすると、式 (3) で表わされる⁷⁾。

$$T = K_L a \cdot \int_0^t (C^* - C) dt \cdot V \quad (3)$$

水中へ移動したオゾンは、自己分解もしくは物質との反

応により消費されるか、消費されなかったオゾンは溶液中に溶存オゾンとして存在する。すなわち、式 (4) が成り立つ。

$$\text{オゾン消費量} + C \cdot V = K_L a \cdot \int (C^* - C) dt \cdot V \quad (4)$$

右边を面積分し、 C^* を左辺の実験値とのフィッティングにより算出した。その結果を図-7 に示す。塩化物イオン濃度が 20 g/L 以下での m 値は 0.2~0.4 ((mgO₃/L-液)(mgO₃/L-気体)) で塩化物イオン濃度の影響はほとんど受けなかった。20℃での m 値としては、0.2~0.4 ((mgO₃/L-液)(mgO₃/L-気体)) が報告されており⁷⁾、同様の値であった。しかし、塩化物イオン濃度が 20 g/L 以上では塩化物イオン濃度が増大すると、 m 値が低下する傾向が見られた。塩化物イオン濃度が飽和に近い 200 g/L では、0.1 ((mgO₃/L-液)(mgO₃/L-気体)) を下回っており、このことは、オゾンガスの水中への移動量が、塩化物イオン濃度が低い場合の 3 分の 1 程度と、溶解しにくいことを示している。同様の現象として、飽和溶存酸素濃度が、塩分濃度として 20 g/kg 以上になると低下することが報告され、その原因として塩析効果が挙げられている¹⁰⁾。その低下の状況は、溶存オゾンについて本研究で得られた結果と同様であり、本研究での m 値の低下は塩析効果によるものと考えられる。すなわち、電解質である塩化物イオンの周りに水分子が水和したため、水の活量が低下し、オゾンガスの溶解性が低下したものと考えられる。また、DPD 法で測定した残留塩素濃度のオゾン消費量/TOC₀ に対する変化を図-8 に示す。塩化物イオン濃度が 0~2 g/L では、生成が見られなかったが、オゾン消費量/TOC₀ が 0.4 mgO₃/mgC₀ において、22 g/L では 1 mgCl₂/L、221 g/L では 4 mgCl₂/L 程度の次亜塩素酸(イオン) が主成分であると考えられる酸化剤の生成が

見られた。図-3 に示されているように、回分式オゾン処理実験においても、塩化物イオン濃度が 20 g/L 以上では、オゾンが塩化物イオンに急激に消費され、次亜塩素酸(イオン) が主成分と考えられる TRO の平衡濃度が上昇した。

以上のことから、図-4 および図-6 で示されている、溶存オゾンの平衡濃度が、塩化物イオン濃度 20 g/L 以上となると低下する現象は、オゾンガスが溶解しにくくなることと、溶解したオゾンが塩化物イオンに消費されることが要因であると考えられる。

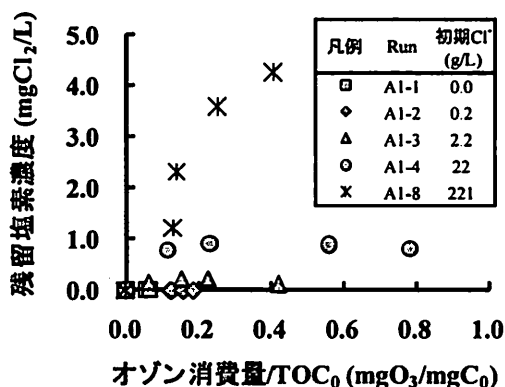


図8 酢酸を対象物質とした半回分式オゾン単独処理実験における、残留塩素濃度のオゾン消費量/TOC₀ に対する変化 (Run A1)

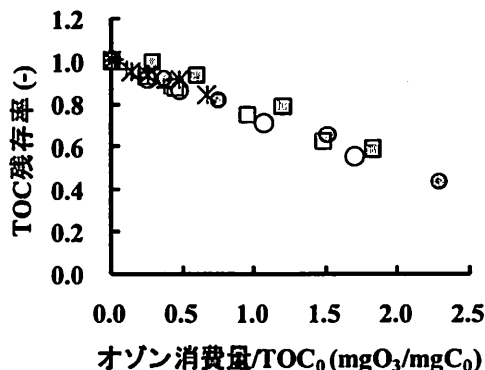
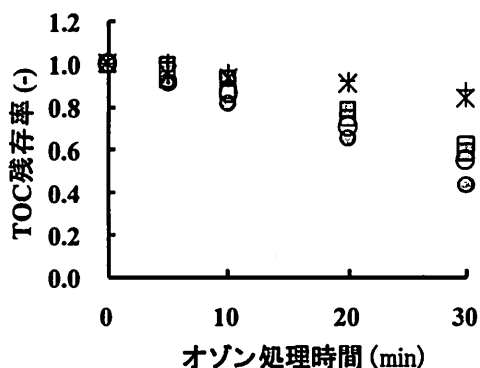


図9 ギ酸を対象物質とした半回分式オゾン単独処理およびオゾン/過酸化水素処理実験における、TOC 残存率の処理時間およびオゾン消費量/TOC₀ に対する変化 (Run F1 および Run F2)

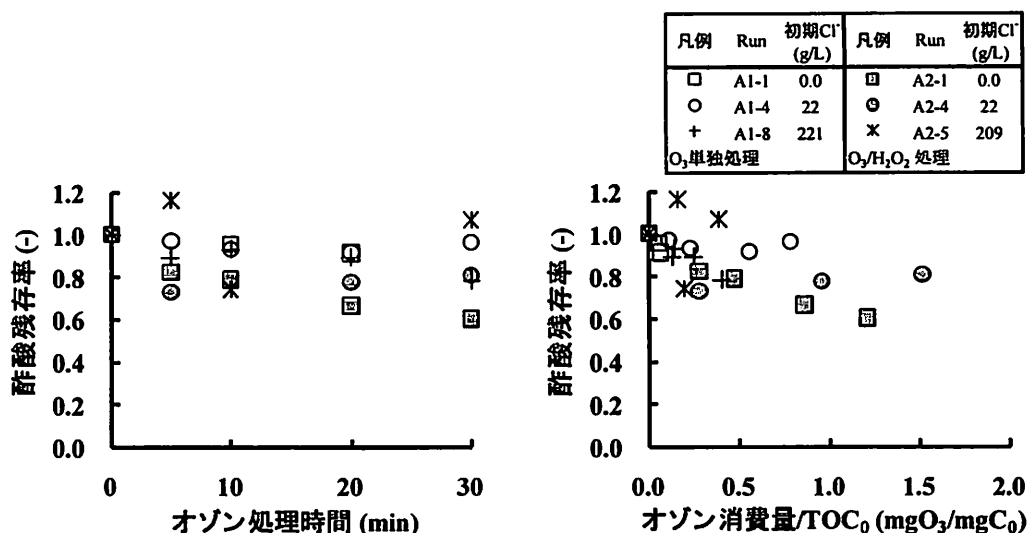


図-10 酢酸を対象物質とした半回分式オゾン単独処理およびオゾン/過酸化水素処理実験における、酢酸残存率の処理時間およびオゾン消費量/TOC₀に対する変化 (Run A1 および Run A2)

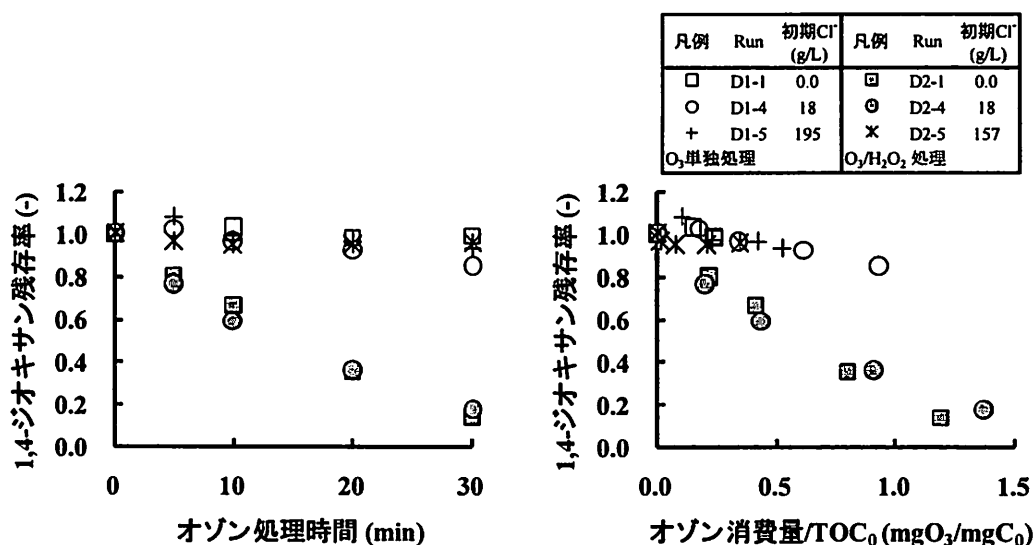


図-11 1,4-ジオキサンを対象物質とした半回分式オゾン単独処理およびオゾン/過酸化水素処理実験における、1,4-ジオキサンの残存率の処理時間およびオゾン消費量/TOC₀に対する変化 (Run D1 および Run D2)

(2) 有機物除去に与える塩化物イオンの影響

a) オゾン単独処理

ギ酸のオゾン単独処理である Run F1 およびオゾン/過酸化水素処理である Run F2 における TOC 残存率の経時変化、およびオゾン消費量/TOC₀に対する変化を図-9 に示す。ギ酸とオゾンとの反応速度定数は、 100 ± 20

$M^{-1}s^{-1}$ であり⁹⁾、直接無機化されることが報告されている¹⁰⁾。ギ酸は、オゾン消費量/TOC₀に対してはどの Run でも同様に分解されたが、処理時間に対しては、塩化物イオン濃度が飽和に近い Run F1-5 で処理効率が悪くなった。Run F1 においては、次亜塩素酸が主成分と考えられる残留塩素は検出されなかったことから、ギ酸の分解

効率の低下は、 m 値が小さく、オゾンの溶解量が小さかったためであると考えられる。すなわち、塩化物イオン濃度が高濃度である場合、 m 値が低下し、オゾンガスの中への移動量が小さくなるため、処理効率が低下することが明らかとなった。

酢酸のオゾン単独処理である Run A1 およびオゾン/過酸化水素処理である Run A2 における酢酸の残存率の経時変化、およびオゾン消費量/TOC₀ に対する変化を図-10 に示す。また、1,4-ジオキサンをその図-11 に示す。酢酸および 1,4-ジオキサンとオゾンとの反応速度定数は、それぞれ $3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ および $0.32 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であり^{3, 9}、反応性が小さいため、オゾン単独処理ではどの Run でもほとんど分解されなかった。

次亜塩素酸（イオン）等の酸化剤は、Run F1 のように、ギ酸等のオゾンとの反応性の大きい物質が含まれる場合には生成が見られなかったが、前述のように、酢酸の場合では、オゾン消費量/TOC₀ が $0.4 \text{ mgO}_2/\text{mgC}_0$ において、塩化物イオン濃度が 22 g/L の Run A1-4 および 221 g/L の Run A1-8 でそれぞれ $1 \text{ mgCl}_2/\text{L}$ および $4 \text{ mgCl}_2/\text{L}$ 程度、1,4-ジオキサンの場合では、オゾン消費量/TOC₀ が $0.6 \text{ mgO}_2/\text{mgC}_0$ において、塩化物イオンが 18 g/L の Run D1-4 および 195 g/L の Run D1-5 では、それぞれ 0.4 および $2 \text{ mgCl}_2/\text{L}$ 程度生成が見られた。

b) オゾン/過酸化水素処理

ギ酸は、前述のように、オゾンとの反応性が高いため、過酸化水素の添加の有無で処理特性に大きな違いは見られなかった（図-9）。すなわち、オゾン消費量/TOC₀ に対しては、同様に分解されたが、処理時間に対しては、塩化物イオンが飽和に近い Run F2-5 では、 m 値が小さく、オゾンガスの中への移動量が小さかったため、処理効率が低下したものと考えられる。

1,4-ジオキサンは、前述のようにオゾンとの反応性は小さいが、HO・との反応速度定数は $2.5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ であることが報告されている⁹。そのため、オゾン単独処理ではほとんど分解されなかったが、オゾン/過酸化水素処理では、塩化物イオン濃度が 20 g/L 以下の場合、30 分の処理で 80 % 以上の除去率となった（図-11）。しかし、塩化物イオン濃度が飽和に近い Run D2-5 ではほとんど分解されなかった。残留塩素および塩素酸イオンが検出されず、塩化物イオン濃度もほとんど変化が見られなかったことから、Run D2-5 では、 m 値が小さく、オゾンが溶解しにくかったため、HO・の生成量が少なかったことが、分解効率を低下させたと考えられる。

酢酸は、オゾンとの反応性が小さく、HO・との反応性も、反応速度定数が $8.5 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ で⁹、1,4-ジオキサンと比較すると 2 オーダー小さい。そのため、オゾン/過酸化水素処理でも 1,4-ジオキサンほどの分解率は得ら

れず、塩化物イオン濃度が 2 g/L 以下の Run においてオゾン消費量/TOC₀ が $1.2 \text{ mgO}_2/\text{mgC}_0$ のとき 40 % 程度であった。しかし、塩化物イオン濃度が 20 g/L 以下となると、 m 値の低下による分解効率の低下が同様に見られた（図-10）。

4. まとめ

本研究では、塩化物イオンがオゾンの溶解および消費特性に与える影響、ならびに有機物の分解特性に与える影響を把握することを目的とした。塩化物イオン濃度が $0 \sim 200 \text{ g/L}$ で、有機物としてギ酸、酢酸あるいは 1,4-ジオキサンを含む人工試水に、オゾン単独処理およびオゾン/過酸化水素処理を行った。その結果、塩化物イオン濃度が 20 g/L を超えると、オゾン単独処理およびオゾン/過酸化水素処理ともに、気液分配係数の m 値が低下し、オゾンガスの中への移動量が減少した。そのため、ギ酸、酢酸および 1,4-ジオキサンの分解効率が低下することが明らかとなった。以上のことから、高塩化物イオン含有水のオゾン処理では、 m 値を上昇させること、ならびに塩化物イオンとオゾンあるいは HO・の反応に優先させて目的物と反応させる工夫が必要であると考えられる。

謝辞：本研究の一部は、（財）鉄鋼業環境保全技術開発基金の環境研究助成事業により実施されました。関係各位に謝意を表します。

参考文献

- 1) 進藤惣治：世界の水危機と第 3 回世界水フォーラム、ARIC 情報、Vol.67, pp.11-16, 2002.
- 2) Hoigne J. and Bader H.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III, *Water Research*, Vol.19, pp.993-1004, 1985.
- 3) Hoigne J. and Bader H.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II, *Water Research*, Vol.17, pp.185-194, 1983.
- 4) Hoigne J. and Bader H.: Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—I, *Water Research*, Vol.17, pp.173-183, 1983.
- 5) Buxton G.V., Greenstock C. L., Helman W.P. and Ross, A.B.: Critical review of rate constants for reactions hydrated electrons, hydrogen atoms, and hydroxyl radicals (HO·) in aqueous solution, *Journal of Physical Chemical Reference Data*, Vol.17, pp.513-886, 1988.
- 6) Thomas J.K.: Rates of reaction of hydroxyl radical, *Trans. Faraday Soc.*, Vol.61, pp.702-707, 1965.
- 7) 日本オゾン協会：オゾンハンドブック、サンヨー書房, 2004.

- 8) Mizuno T. and Tsuno H. : Evaluation of Solubility and the Gas-Liquid Equilibrium Coefficient of High Concentration Gaseous Ozone to Water, *Ozone Science and Engineering*, Vol.32, pp.3-15, 2010.
- 9) 中室克彦, 佐谷戸安好 : 溶存オゾンのアシッドクロムバイオレット K 法による定量に関する研究, 水道協会雑誌, Vol.55, No.10, pp.28-31, 1986.
- 10) Weiss R.F. : The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater, *Deep-Sea Research*, Vol.17, pp.721-735, 1970.
- 11) Ilisz I, Bokros A. and Dombi A. : TiO₂-based heterogeneous photocatalytic water treatment combined with ozonation, *Ozone Science and Engineering*, Vol.26, pp.585-594, 2004.

(2010.5.21受付)

Effect of high concentration of chloride ion on ozonation and O₃/H₂O₂ process

Eri HASEGAWA¹, Hiroshi TSUNO¹, Fumitake NISHIMURA¹, Kensuke OKUDA¹ and Yuki NISHIDA¹

¹Dept. of Urban and Environmental Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

The objective of this study was to discuss the effect of high concentration of chloride ion on ozonation and O₃/H₂O₂ process. Ozonation and O₃/H₂O₂ process of artificial tested waters containing 0-200 g/L of chloride ion were conducted. As a result, it was clarified that decrease in gas-liquid equilibrium coefficient (m) caused decrease in ozone gas dissolution and decomposition efficiency of formic acid, acetic acid and 1,4-dioxane in both ozonation and O₃/H₂O₂ process with higher chloride ion concentration than 20 g/L. Some method which increase m value and control the consumption of ozone and HO · by reaction with chloride ion is required in ozonation of water containing high concentration of chloride ion.