

オゾンマイクロバブルを用いた 油・揮発性有機化合物含有水の高効率な浄化技術

小 河 篤 史・三 吉 純 男・長 千 佳

本技術は、揮発性有機化合物や油を含んだ汚染水の浄化技術である。浄化には酸化分解効果の高いオゾンマイクロバブルを利用したことで、これまで分解が困難とされていた重油・機械油・潤滑油などの油種やエタン系の処理も可能となることを室内実験により確認した。また、国内の事業所のC重油含有水の処理に本技術を提供し、その有効性を確認した。

キーワード：オゾン、マイクロバブル、酸化分解、油、VOC

1. はじめに

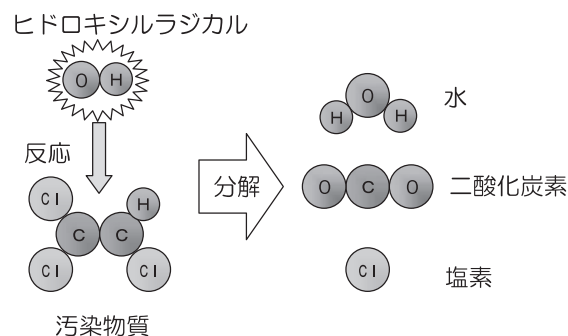
事業活動にともなう油や揮発性有機化合物（以下、VOC）による地下水や工場排水の汚染が生じるケースがある。このような汚染水は、適用される法令に基づいて、地下水基準や排水基準等を満足するよう、適正な水質まで改善されている。これまで、水質改善の方法としては、VOC汚染水に対しては薬剤を用いた酸化分解、油含有水に対しては油水分離後に産業廃棄物として処分することが一般的であった。しかし、VOCの酸化分解は薬品を使用するため、薬品費が高くなることや、薬品由来の汚泥が発生するため浄化の過程で産業廃棄物が発生し、その処分費用も発生することが問題とされてきた。一方、油含有水は油がエマルジョン化したものであるが、これについてはガソリン等の炭素数が少ないものは酸化分解や揮発による浄化が可能であるものの、重油のような炭素数の大きい油は揮発しないだけでなく、酸化分解のために大量の薬品を必要とすることからオンサイトでの浄化処理がされず、産業廃棄物として場外処分されているのが実情である。このような背景から、油やVOCで汚染された水を安価で確実に浄化できる技術の開発が課題となっている。

近年、VOCに汚染された地下水汚染の対策技術としてオゾンマイクロバブル（以下、OMB）を用いた手法が注目されている。オゾンを用いた有機化合物の分解は、水処理の分野では知られており、分解の過程や最終段階でも有害物質が生成・残留しないことが特徴である。既往の研究ではオゾンマイクロバブルを用いてVOC汚染地下水を浄化した事例が報告されてお

り、VOCの種類によって浄化性能に差が見られたことが記されている¹⁾。筆者らは、油およびVOCの模擬汚染水を用いた室内実験でオゾンマイクロバブルによる分解性能を確認し、実際の油含有水の浄化工事にオゾンマイクロバブルを用いた浄化プラントを適用したので、本稿でその結果について報告する。

2. OMBによる有機化合物の酸化分解

OMBによる有機化合物の分解には、活性酸素の一種であるヒドロキシルラジカル（以下、OHラジカル）を利用する。従来より、土壤汚染対策の分野では、OHラジカルを用いたVOCの浄化技術としてフェントン法が知られている²⁾。この方法は、地中に過酸化水素水と触媒となる鉄を注入して接触させ、フェントン反応によりOHラジカルを発生させるもので、VOCはOHラジカルに結合を切断されて最終的には水、二酸化炭素、塩素に分解される。一方、OMBによる有機化合物の酸化分解は、OHラジカルの発生機構がフェントン法とは異なっており、オゾンガスがマ

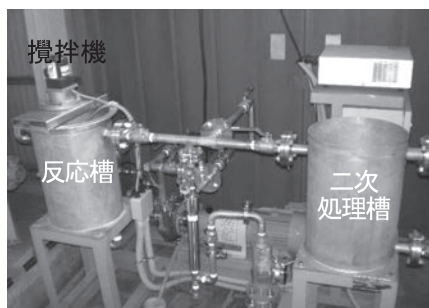


図一 汚染物質分解の模式図

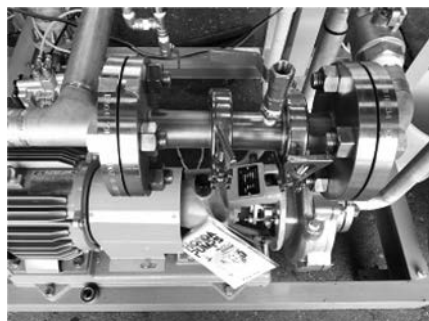
マイクロバブルに変化して水中で自己圧潰する際のエネルギーによってOHラジカルが生成されるといわれている³⁾。したがって、OHラジカルを発生させるために過酸化水素や鉄触媒のような薬品を必要とせず、薬品費や薬品起源の汚泥が発生しないことがOMBを用いた酸化分解の特徴といえる。OMBによるVOCの酸化分解の模式図を図一1に示す。

3. OMBによるVOCの分解実験

OMBによる分解効果を確認するため、各種のVOC試薬をもちいた模擬汚染水を作成し、室内分解実験を実施した。実験装置を写真一1、2に示す。



写真一1 実験装置全景



写真一2 実験装置（ラインミキサー）

(1) 使用材料

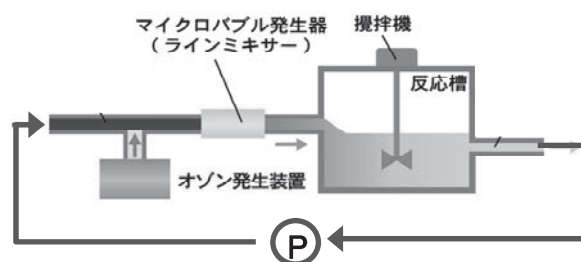
実験に使用したVOC試薬はベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロエタン、ジクロロメタン、四塩化炭素の8項目である。

また、pH調整剤には苛性ソーダまたは希硫酸を使用した。

(2) 実験方法

実験は以下の手順で実施した。

- ①図一2に示す実験装置の反応槽に60Lの水道水を投入する。
- ②pH調整剤を投入して攪拌する。



図一2 室内分解実験の模式図

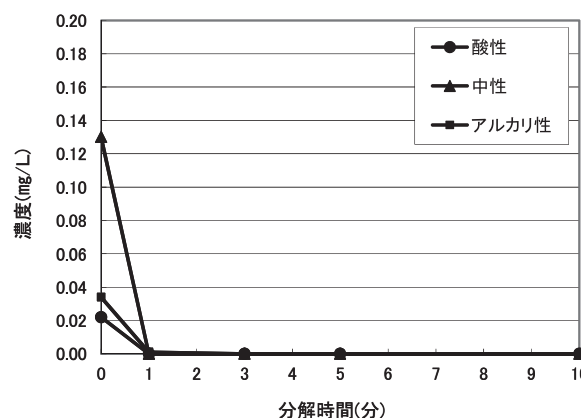
- ③反応槽にVOC試薬を投入し、1分間攪拌混合して模擬汚染水を作製する。
- ④模擬汚染水をポンプで循環させながらオゾンガスを吹き込み、OMBにする（酸素吐出量4L/min、オゾン発生量25g/hr）。
- ⑤所定時間経過後に模擬汚染水を二次処理槽に移したのちにサンプリングし、液中の汚染物質の濃度を測定する。

なお、pHの違いによる分解の可否を確認するため、酸性（pH=3.0）、中性（pH=7.0）、アルカリ性（pH=10.0）の3パターンで実験を行った。

(3) 実験結果

(a) ベンゼンの実験結果

ベンゼンの分解確認実験結果を図一3に示す。初期濃度が地下水基準（0.01mg/L）の数倍程度の模擬汚染水は、pHに関わらず、分解開始1分後に1/10以下に分解され、地下水基準を満足する結果が得られた。



図一3 ベンゼンの実験結果

(b) トリクロロエチレン

トリクロロエチレンの分解確認実験結果を図一4に示す。トリクロロエチレンは地下水基準（0.03mg/L）の数倍程度の模擬汚染水であれば、酸性および中性では分解開始1分後に、アルカリ性では分解開始5分後には初期濃度の1/10以下まで分解され、地下水基準を満足した。

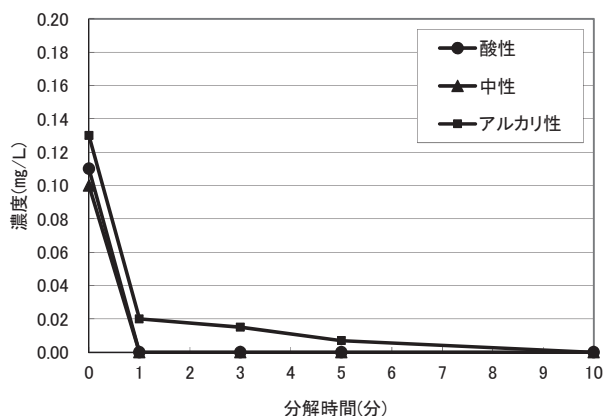


図-4 トリクロロエチレンの実験結果

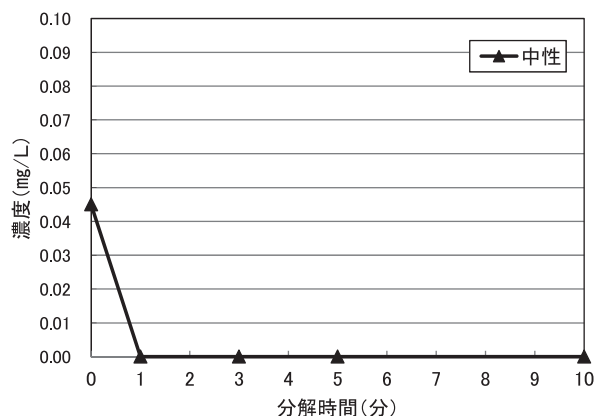


図-6 シス-1,2-ジクロロエチレンの実験結果

(c) テトラクロロエチレン

テトラクロロエチレンの分解確認実験結果を図-5に示す。テトラクロロエチレンは、地下水基準(0.01 mg/L)の数倍から数十倍程度の模擬汚染水であれば、中性では分解開始1分後に初期濃度の1/10以下まで分解され、地下水基準を満足した。

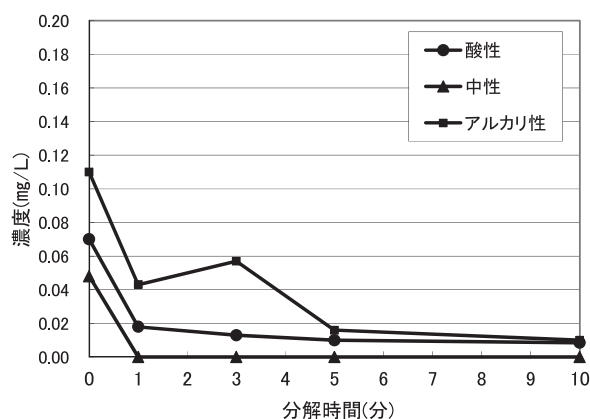


図-5 テトラクロロエチレンの実験結果

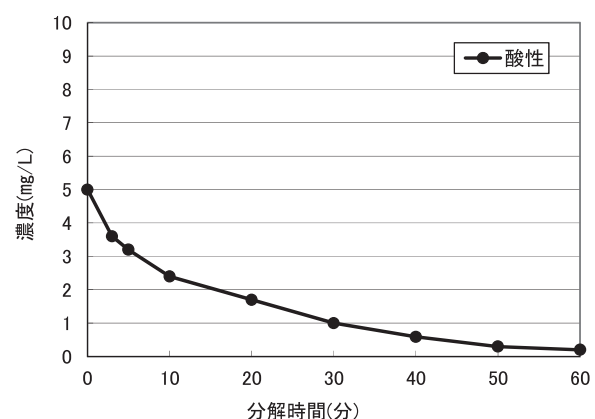


図-7 1,1,1-トリクロロエタンの実験結果

(f) 1,2-ジクロロエタン

1,2-ジクロロエタンでは、中性で分解時間を40分として、分解確認実験を実施した。結果を図-8に示す。実験の結果、1,2-ジクロロエタンでは、下水道排水基準(0.04 mg/L)の約13倍の模擬汚染水であれば、中性条件では分解開始40分後には1/10以下まで分解され、排水基準を満足する結果が得られた。

(g) メタン系の分解確認

ジクロロメタンの分解確認実験結果を図-9に示す。ジクロロメタンは酸性ではほとんど分解が進ま

(d) シス1,2-ジクロロエチレン

トリクロロエチレンおよびテトラクロロエチレンの実験結果をもとに、シス-1,2-ジクロロエチレンを用いて、中性の条件で分解の可否を確認した。結果を図-6に示す。実験の結果、シス-1,2-ジクロロエチレンは中性では分解開始1分後には初期濃度の1/10以下まで分解され、地下水基準の数倍程度の汚染水であれば地下水基準を満足できることを確認した。

(e) 1,1,1-トリクロロエタン

1,1,1-トリクロロエタンでは、酸性で分解時間を60分として、分解確認実験を実施した。結果を図-7に示す。実験の結果、1,1,1-トリクロロエタンでは、地下水基準(1 mg/L)の5倍の模擬汚染水が、酸性では分解開始30分後に環境基準を満足し、さらに分解開始40分後には初期濃度の1/10程度となった。

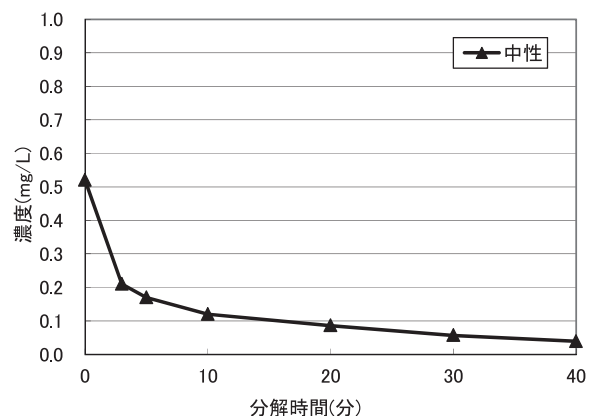
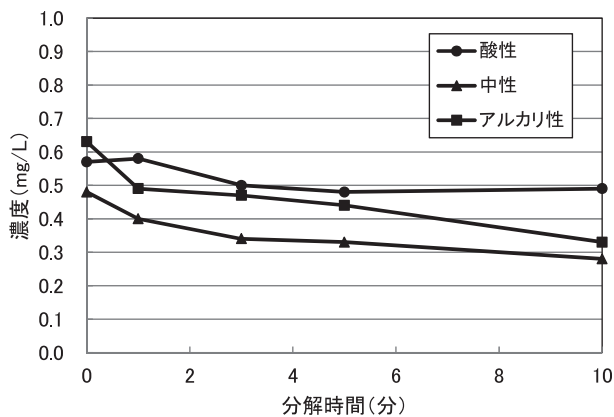


図-8 1,2-ジクロロエタンの実験結果

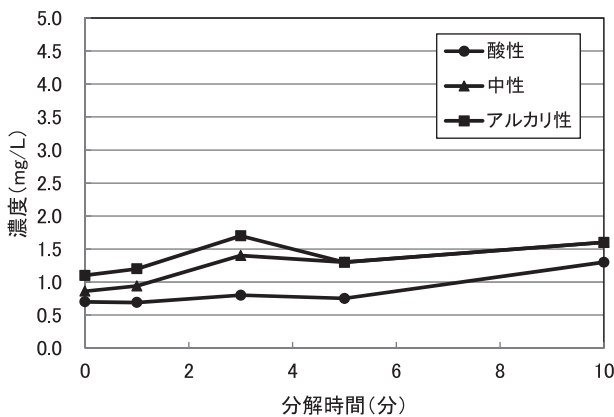


図—9 ジクロロメタンの実験結果

ず、分解できないことを確認した。また、中性およびアルカリ性では、初期濃度は地下水基準 (0.02 mg/L) の 30 倍程度の模擬汚染水は、分解開始後 10 分で約半分となったが、分解時間経過とともに処理効率は明らかに低下していることもあり、OMB を用いたジクロロメタンの分解は難しいことがわかった。

(h) 四塩化炭素の分解確認

四塩化炭素の分解確認実験結果を図—10 に示す。四塩化炭素は全てのケースにおいて、分解時間 10 分経過後も初期濃度と同程度であり、濃度の低減は確認されなかった。したがって、OMB を用いた四塩化炭素の分解はできないことが分かった。



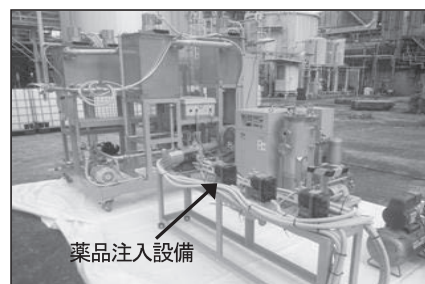
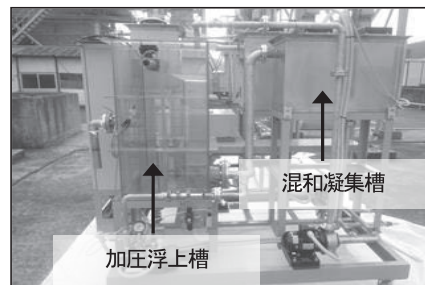
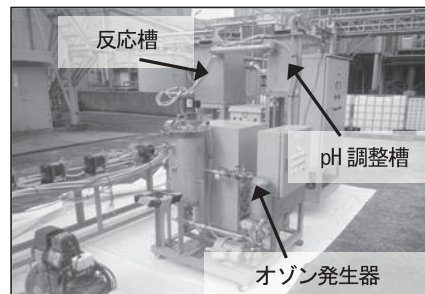
図—10 四塩化炭素の実験結果

4. OMB 水処理設備を用いた油含有水分解

国内の事業所で C 重油タンクの洗浄をした際に発生した油含有水を OMB を用いた水処理プラントで浄化した。従来、タンク洗浄水の処理は、浮上分離等の方法で行われており、処理期間は約 1 か月を要していた。

(1) 水処理プラントの概要

油含有水の水処理プラントを写真—3 に示す。処理プラントは pH 調整槽、反応槽、混和凝集槽、加圧浮上槽、薬品注入設備、オゾン発生器、マイクロバブル発生器で構成される。プラントの運転条件は、通水量 6.7 L/min, オゾン発生量 25 g/h とした。



写真—3 OMB を用いた油含有水処理プラント

(2) 浄化の手順

油含有水の浄化は、次の手順で実施した。

- ① 原水槽にて浮上油を除去する。
- ② pH 調整槽で C 重油含有水の pH を 3 程度に調整し、反応助剤として硫酸第一鉄を鉄濃度が 20 mg/L となるよう投入する。
- ③ OMB を発生させ、反応槽で油含有水と OMB を 7 分間反応させる。
- ④ 混和凝集槽で高分子凝集剤と PAC を添加しフロックを凝集させる。
- ⑤ 加圧浮上槽で凝集させたフロックを除去する。

(3) 浄化結果

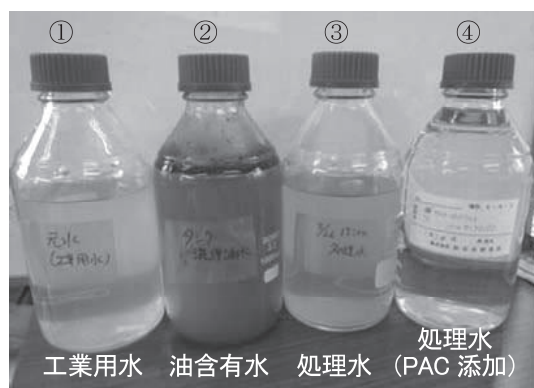
C 重油含有水の浄化結果を表—1 に示す。原水のノルマルヘキサン抽出物質は 140 mg/L であったが、オ

表—1 C 重油含有水分解結果

項目	オゾン供給量 (g/h)	鉄添加量 (mg/L)	ノルマルヘキサン 抽出物質 (mg/L)
原水	—	—	140.0
CASE1	25	30	5.0
CASE2	10	20	<5.0
CASE3	7.5	30	6.0

ゾン供給量と鉄添加量を変化させたいずれのケースでも処理水のノルマルヘキサン抽出物質は 1/10 以下まで分解され、CASE1 および CASE2 では、下水道排水基準 (5 mg/L) 以下となり、CASE3 でも下水道排水基準と同程度まで油分が分解できた。

写真—4 は①洗浄に用いた工業用水、②油含有水、③処理水、④処理水 (PAC 処理) の外観の比較である。通常の分解処理で処理水の外観は、C 重油タンクの洗浄に用いた工業用水と同程度の外観まで改善されたが若干の濁りが見られるため、PAC (10% 溶液) を 0.05 % 添加した結果、ほとんど透明な状態まで外観が改善された。



写真—4 処理原水および処理水の外観の比較

5. おわりに

模擬 VOC 汚染水および C 重油含有水を OMB で酸化分解した結果、次のことが明らかとなった。

- ①ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレンの模擬汚染水は、比較的短時間 (1～3 分程度) で初期濃度の 1/10 以下までの分解が可能である。

- ② 1,1,1-トリクロロエタンおよび 1,2-ジクロロエタンの模擬汚染水は、短時間での分解は難しいが、30～40 分程度で初期濃度の 1/10 程度まで分解が可能である。

- ③ C 重油含有水のノルマルヘキサン抽出物質は、7 分間の処理時間で初期濃度の 1/10 未満に分解できた。

以上より、OMB を利用することで水中に含まれる特定の VOC や C 重油を効果的に分解できることが明らかとなった。特に C 重油含有水の浄化実績では、浮上分離後に廃油 (産業廃棄物) として処理する方法と比較して、約 75% までコストが低減されたこともあり、今後、油や VOC で汚染された水を安価で確実に浄化できる技術として適用範囲を広げていきたい。

なお、本技術は、(株)日本海水、(株)ナゴヤ大島機械と共同で開発したものである。

JICMA

《参考文献》

- 1) 高木一成 (2012)：オゾンマイクロバブルによる地下水浄化工法の適用事例、第 18 回地下水・土壌汚染とその防止に関する研究会講演集、pp.297～300。
- 2) 中間哲志他 (2005)：フェントン反応剤によるガソリンスタンドのベンゼン・油汚染浄化、第 11 回地下水・土壌汚染とその防止に関する研究会講演集、pp.652～655。
- 3) 高橋正好 (2007)：マイクロバブル・ナノバブルの基礎と工学的応用—オゾンの新しい可能性についての検討—、日本医療・環境オゾン研究会会報 Vol.14, No.4, pp.68-74。

【筆者紹介】

小河 篤史 (おがわ あつし)
(株)奥村組
土木本部 土木統括部 環境技術室
環境技術グループ
グループ長



三吉 純男 (みよし すみお)
(株)奥村組
土木本部 土木統括部
環境技術担当部長



長 千佳 (ちよう ちか)
(株)奥村組
土木本部 土木統括部 環境技術室
環境技術グループ
主任

