

オゾンマイクロバブルによる VOC・油の高速分解

High-speed Decomposition of Volatile Organic Compounds and Oil Using Ozone Microbubbles

長 千佳* 白石祐彰**

要 旨

近年改正された水質汚濁防止法や土壤汚染対策法の施行を契機として、揮発性有機化合物 (VOC) や油による土壤や地下水の汚染が数多く確認されている。これらは主に掘削除去や地下水揚水処理工法により浄化されているが、掘削に伴い発生した地下水や表面水、揚水井戸などから発生した排水は、汚染の拡散防止のため、適切に処理しなければならない。

現在、主に採用されている排水処理方法は、処理に時間がかかることや、ランニングコストが高価となることが問題になっている。そこで、酸化力の強いオゾンを利用した酸化分解技術に着目し、VOC や油の高速で酸化分解処理する技術を開発した。

本技術の特徴は、オゾンマイクロバブルとして注入することで、水中に長時間滞留して酸化反応を継続させることにより処理時間を短縮することができ、さらに、従来のフェントン法や空気をマイクロバブルとして使用する方法では分解が困難とされていた潤滑油、冷却油、エタン系の処理も可能となったことである。また、短時間で分解できるため、一定の処理時間の確保が必要な反応槽等の設備をコンパクトにすることができ、さらに、薬品をほとんど使用しないことや汚泥の発生量が少ないことから、ランニングコストを大幅に削減できる。

キーワード：揮発性有機化合物、油、酸化分解、オゾン、マイクロバブル

1. まえがき

近年、自治体や事業者、土地所有者が実施する土壤汚染状況調査や地下水調査では、揮発性有機化合物 (VOC) や重金属、油分による汚染が数多く確認されている。

平成 24 年の水質汚濁防止法の改正では、地下水汚染を未然に防止するため、有害物質を使用・貯蔵等する対象施設の拡大や、地下への浸透を防止するための構造等に関する基準、遵守義務や定期点検の義務が追加された¹⁾。また、平成 22 年の土壤汚染対策法の改正では、一定規模 (3,000m²) 以上の土地の形質変更時の届出義務が追加され、自然由来の汚染も同法に含まれるようになった²⁾。

これらの法律に基づく点検や調査によって土壤・地下水汚染が確認されると、人の健康被害の防止の観点から、状況に応じた適切な措置が求められる。この場合、措置中は地下水汚染の拡散防止策が必要になる。掘削除去 (土壤汚染の除去措置) では、掘削面以下へ地下水位を低下させることや、汚染土壌と接する雨水と掘削面からの湧水の集水・処理を行うことが必要になる。

掘削除去の措置中やバリア井戸等による地下水汚染の

拡散防止技術では、揚水工法が措置工法全体の 70%程度を占めている³⁾。現在、地下水の揚水により発生する排水の処理は、VOC では曝気活性炭吸着、油では産業廃棄物処分が一般的であるが、これら処理方法の問題は、処理時間が長い、コストが高いという点である。

本論では、土壤汚染対策や地下水浄化措置の排水処理を短期間、低コストで処理することを目標とした施工法「オゾンマイクロバブルを用いた VOC・油の高速分解」について報告する。

2. 技術の概要

本技術では、VOC や油の土壤汚染対策において適用事例の多いフェントン工法に着目し、フェントン工法において酸化剤として使用している過酸化水素に代えて、酸化力のより強いオゾンを使用することで、難分解物質の分解や、処理時間の短縮が可能となると考えた。さらに、オゾンマイクロバブルにして水中に注入することで、水中に長時間滞留して酸化反応 (OH ラジカル反応) を継続できるため、処理時間を短縮できると考えた。オゾンによる酸化反応の原理を図-1 に、酸化剤ごとの酸化電位を表-1 に示す。酸化電位はその物質が他の物

* 西日本支社環境技術部 ** 技術研究所

質をどの程度酸化させやすい状態にあるのかを定量的に表す尺度で、活性酸素の中ではOHラジカルが最も強い酸化力を持っており、有機物中の結合を完全に切断することが可能である⁴⁾。

また、マイクロバブルには以下の特徴がある。

- i. 気泡径が50μm以下
 - ii. 内圧が高いため、水中に長時間滞留してゆっくりと上昇しながら収縮する
 - iii. コロイドとしての性質を持つ(マイナスに帯電)
 - iv. 消滅(圧壊)する際にフリーラジカルを発生する
- 分解処理は、ベンゼン、エチレン系、ガソリン、軽油、灯油、重油に加え、従来のフェントン法やオゾンマイクロバブルでは分解が困難とされていた潤滑油、冷却油、エタン系も対象とした。

3. 実験装置

実験装置を製作し、オゾンマイクロバブルによるVOCと油の分解実験効果の確認を行った。オゾンマイクロバブルによる分解処理の概要を図-2に示す。分解処理は、1次処理(pH調整)後の汚染水にオゾンを注入した後にラインミキサーを介することでオゾンをマイク

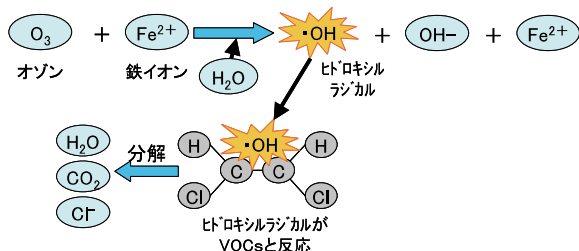


図-1 オゾンによる酸化反応の原理

表-1 酸化剤ごとの酸化電位⁴⁾

酸化剤	酸化電位 (V)
OHラジカル	2.80
オゾン	2.07
過酸化水素	1.77
過マンガン酸	1.51
次亜鉛素酸	1.50
塩素	1.36
酸素	1.23

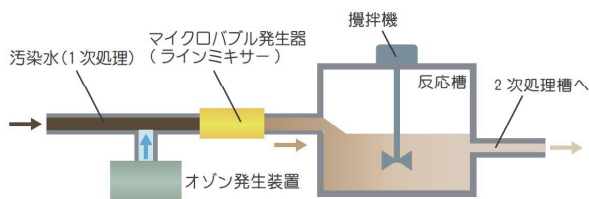


図-2 オゾンマイクロバブルによる分解処理の概要図

ロバブルにし、その後、反応槽内で攪拌しながら一定の時間、VOCや油を酸化反応させる。反応後、二次処理(pH調整)して排水する。

装置(写真-1参照)は、オゾン発生装置、マイクロバブル発生器(ラインミキサー、写真-2参照)、反応槽、2次処理槽で構成される。

4. 予備実験

4.1 模擬VOC汚染水の作成

VOC汚染水の入手が困難であることから、実験では模擬VOC汚染水を作成して実験を実施した。

模擬VOC汚染水は、所定の濃度(環境基準の10~30倍程度)となるように蒸留水(または水道水)に標準試薬を滴下して作成したが、実験時の初期値は設定濃度の5割程度となった。実験の初期値としては、濃度低減は問題ないが、その原因が装置壁面への付着の場合には、ライニング等の対策を検討する必要が生じるため、実験により原因を特定した。その結果、所定の濃度と初期濃度の差の原因は攪拌子や容器への付着ではなく、VOCが水に溶解される過程での揮発の影響であると推定された。また、VOCは溶解して水溶液になると、蒸気圧の著しい低下により蒸発しにくくなるため、溶解したVOC水溶液を攪拌してもVOC濃度はほとんど変化しないことを確認した。

4.2 オゾン供給量の設定

オゾン供給量を設定するため、テトラクロロエチレン



写真-1 実験装置(全景)

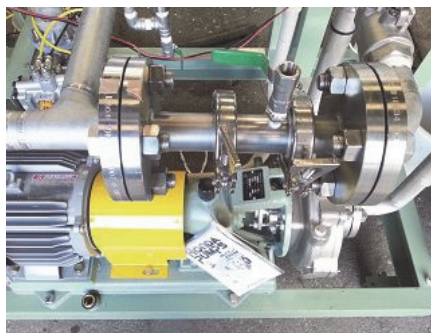


写真-2 実験装置(ラインミキサー)

を用いて、オゾン供給量を 3 ケース設定し、濃度変化への影響を確認した。実験結果を表-2 に示す。

オゾン供給量 5.0g/hr と 15g/hr、25g/hr の濃度変化に差が見られ、5.0g/hr ではオゾン供給量が不足していたものと考えられる。実験の結果を考慮し、オゾン供給量は使用発生器の最大値 25g/hr に設定した。

5. 分解確認実験

5.1 実験の概要

ベンゼン、エチレン、エタン等の各 VOC 水溶液に対し、反応助剤である鉄触媒（硫酸鉄（II）七水和物）の添加の有無による分解効果と、分解における pH 依存性（反応時の pH を酸性・中性・アルカリ性に設定）を確認した。pH 調整剤には苛性ソーダおよび希硫酸を用いた。

a. 鉄触媒添加実験

反応性を高めるため pH を 3.0（酸性）に調整し、鉄触媒添加量は、0mg/L および 30mg/L の 2 水準として VOC の分解実験を実施した。

b. pH 依存性確認実験

鉄触媒は添加せず、pH を 3.0（酸性）、7.0（中性）、10.0（アルカリ性）の 3 水準として VOC の分解実験を実施した。

5.2 VOC の分解確認実験

a. ベンゼンの分解確認

鉄触媒添加の有無および pH の違いによるベンゼン分解効果の確認実験結果を表-3 に、残存率を図-3 に示す。

実験結果から、鉄触媒の添加は不要と判明した。また、pH の違いによる分解速度の差は見られなかった。

b. エチレン系の分解確認

エチレン系の分解確認は、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、シス-1,2-ジクロロエチレンを対象に実施した。

(a) トリクロロエチレン

鉄触媒添加の有無および pH の違いによるトリクロロエチレン分解効果の確認実験結果を表-4 に、残存率を図-4 に示す。

実験結果から、鉄触媒の添加は不要と判明した。また、

表-2 オゾン供給量実験結果（テトラクロロエチレン）

オゾン吐出量	濃度 (mg/L)				
	分解前	1 分後	3 分後	5 分後	10 分後
5.0g/hr	0.0086	—	—	0.0084	0.0039
15g/hr	0.01	0.0038	0.0006	<0.0005	<0.0005
25g/hr	0.0063	0.0028	<0.0005	<0.0005	<0.0005
地下水環境基準：0.01 mg/L 定量下限値：0.0005 mg/L					

pH が 3.0（酸性）と 7.0（中性）の条件時に、分解時間が短くなることを確認した。

表-3 実験結果（ベンゼン）

鉄添加	pH	濃度 (mg/L)					
		分解前	1 分後	3 分後	5 分後	10 分後	
パターン	あり	3.0	0.077	0.021	<0.001	<0.001	<0.001
	なし	3.0	0.022	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	なし	7.0	0.13	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
	なし	10.0	0.034	0.001	<0.001	<0.001	<0.001
地下水環境基準：0.01 mg/L 定量下限値：0.001 mg/L							

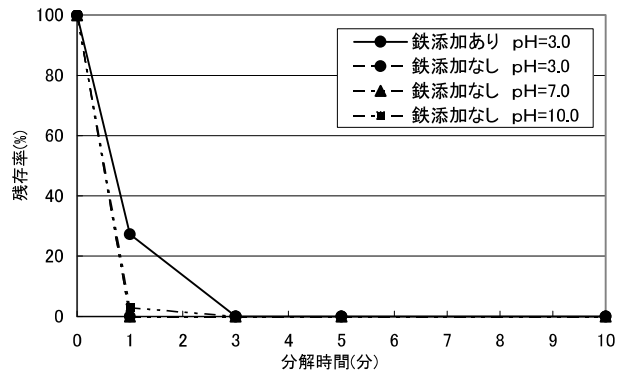


図-3 残存率（ベンゼン）

表-4 実験結果（トリクロロエチレン）

鉄添加	pH	濃度 (mg/L)					
		分解前	1 分後	3 分後	5 分後	10 分後	
パターン	あり	3.0	0.082	0.004	<0.002	<0.002	<0.002
	なし	3.0	0.11	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	なし	7.0	0.1	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
	なし	10.0	0.13	0.02	0.015	0.007	<0.002
地下水環境基準値：0.03 mg/L 定量下限値：0.002 mg/L							

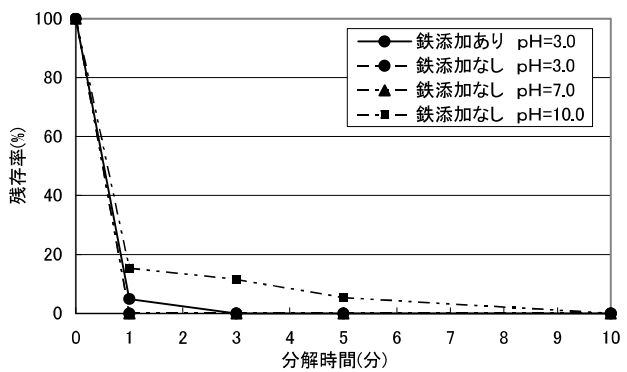


図-4 残存率（トリクロロエチレン）

(b) テトラクロロエチレン

鉄触媒添加の有無および pH の違いによるテトラクロロエチレン分解効果の確認実験結果を表-5に、残存率を図-5に示す。

実験結果から、鉄触媒の添加は不要と判明した。また、pH が 7.0 (中性) における分解効果が高く、地下水環境基準の数倍程度であれば、実験開始 1 分後には 90%程度分解され、環境基準を満足した。

(c) 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、鉄触媒なしおよび pH が 7.0 (中性) の条件で分解確認実験を実施した。その結果、地下水環境基準の数倍程度であれば、実験開始 1 分後には 90%程度分解され、環境基準を満足した。

c. エタン系の分解確認

エタン系の分解確認を、1,1,1-トリクロロエタン、1,2-ジクロロエタンを対象に実施した。

オゾン供給量は使用発生器の最大値 10g/hr とし、分解時間を最大 60 分で、分解状況を確認した。(ベンゼン、エチレン系の実験ではオゾン供給量は使用発生器の最大値 25g/hr)

(a) 1,1,1-トリクロロエタン

pH が 3.0 で鉄添加あり、および pH が 7.0 (中性) で鉄添加なしの条件における、1,1,1-トリクロロエタン分解効果の確認実験を実施した。その結果(濃度と残存率)を図-6に示す。

鉄触媒添加の有無の実験ケースにおいて、初期濃度は、地下水環境基準(1mg/L)の数倍である。実験開始 30 分後には、両者において環境基準を満足する結果が得られた。また、残存率の低減の推移から、鉄添加のあり、なしは分解効果および速度に影響せず、1,1,1-トリクロロエタンの分解において、鉄触媒の添加は不要と判明した。

(b) 1,2-ジクロロエタン

pH が 3.0 (酸性) で鉄添加あり、および pH が 7.0 (中性) で鉄添加なしの条件における、1,2-ジクロロエタン分解効果の確認実験を実施した。その結果(濃度と残存率)を図-7に示す。

鉄触媒添加の有無の実験ケースにおいて、初期濃度は下水道排水基準(0.04mg/L)の10数倍である。実験開始 3 分後には、残存率は 50%以下に低減したが、その後の分解速度は緩やかで、実験開始 40 分後に鉄添加なしが下水道排水基準を満足する結果が得られた。鉄添加ありは、実験開始 40 分後においても、下水道排水基準の数倍までしか分解されず、残存率は 20%程度という結果となった。1,2-ジクロロエタンの分解において、鉄触媒の添加は不要と判明した。

表-5 実験結果 (テトラクロロエチレン)

鉄添加	pH	濃度(mg/L)					
		分解前	1分後	3分後	5分後	10分後	
あり	3.0	0.035	0.025	0.0022	0.0021	0.0017	
パターン	なし	3.0	0.07	0.018	0.013	0.01	0.0085
	なし	7.0	0.048	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005
	なし	10.0	0.11	0.043	0.057	0.016	0.01

地下水環境基準: 0.01 mg/L 定量下限値: 0.0005 mg/L

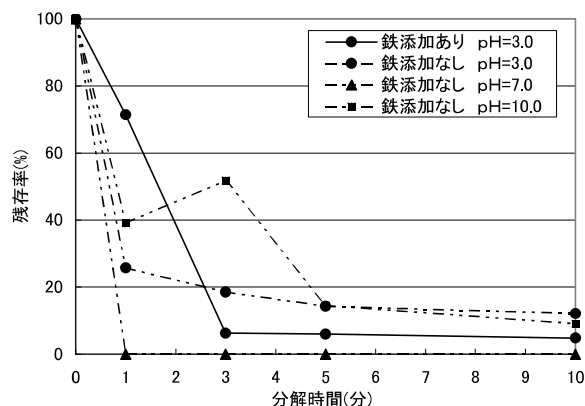


図-5 残存率 (テトラクロロエチレン)

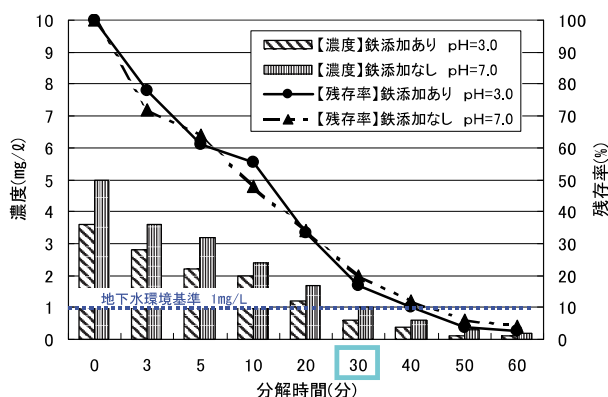


図-6 濃度と残存率 (1,1,1-トリクロロエタン)

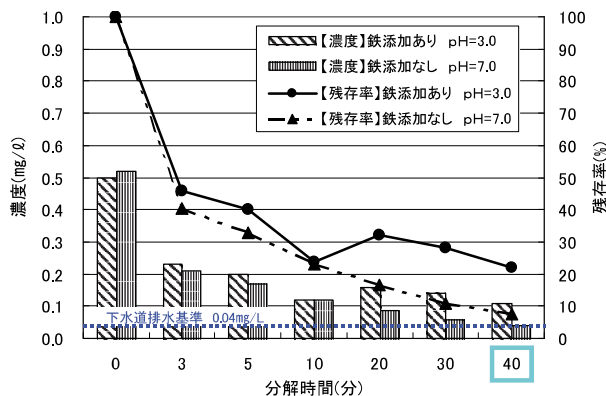


図-7 濃度と残存率 (1,2-ジクロロエタン)

表一6 VOC 分解確認実験結果のまとめ

対象物質	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
高速分解の可否	高速分解可能	高速分解可能	高速分解可能	高速分解可能	分解可能	分解可能	分解不可	分解不可
pH調整	不要	不要	中性	中性	中性	中性	-	-
浄化の程度	原水濃度	地下水環境基準の数倍~10数倍	地下水環境基準の数倍	地下水環境基準の数倍	地下水環境基準の数倍	地下水環境基準の数倍	地下水環境基準の数倍	地下水環境基準の数倍
	処理水濃度	地下水環境基準を満足	地下水環境基準を満足	地下水環境基準を満足	地下水環境基準を満足	地下水環境基準を満足	濃度低減なし	濃度低減なし
	処理時間	1分間	1分間	1分間	1分間	30分間	40分間	-

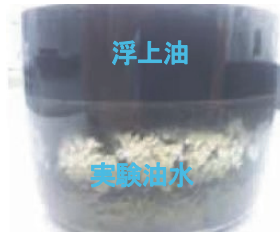


写真-3 サイトからの揚水の静置分離

表一7 実験油水初期分析結果

鉄含有量	190 mg/L
n-Hex 抽出物質含有量	5,500 mg/L
TPH 濃度 (C6~C44)	1,000 mg/L
ガソリンの炭素範囲 C6-12	52 mg/L
軽油の炭素範囲 C12-28	510 mg/L
残油の炭素範囲 C28-44	470 mg/L

d. VOC 分解確認実験のまとめ

VOC の分解確認実験の結果を表一6にまとめる。実験により、ベンゼン・エチレン系は高速分解が可能であることを確認した。また、エタン系は、分解可能であるが、30分以上の処理時間がかかることを確認した。

なお、本稿では詳細を記載しないが、メタン系および四塩化炭素は、分解確認実験により、鉄触媒添加の有無および pH に関わらず濃度の低減は見られず、オゾンマイクロバブルによる分解はできないことを確認した。

5.3 油の分解確認実験

a. 実験の概要

実験油水には、機械油・燃料油等が地下に浸透して油汚染が生じているサイトからの揚水を、24 時間静置分離を行い、浮上油を回収した残液を使用した(写真-3参照)。

実験油水の初期分析結果を表一7に示す。実験油水には、鉄が 190mg/L 含まれていたため、実験において新たに鉄は添加せず、pH を 3.0 (酸性) に調整した。オゾン供給量は使用発生器の最大値 10g/hr とした。

本実験では、分解効果の確認方法として、油分濃度 (n-Hex 抽出物質含有量、TPH 濃度) および、油臭・油膜の官能実験を実施した。

b. 分解完了の目標値

油分濃度の分解完了目標値は、n-Hex 抽出物質含有量 5.0mg/L 以下(水質汚濁に係る環境基準)とした。また、油臭・油膜の分解完了目標値は、油汚染対策ガイドライ

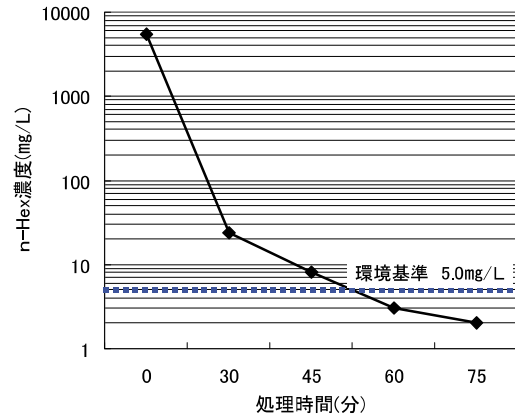


図-8 油分濃度測定結果

表一8 油膜測定結果⁵⁾

	分解前	15分後	30分後	45分後	60分後	75分後
油膜が確認されない				○	○	○
小さなスポット状の油膜が確認される						
水面に銀色 and/ or 紅色のすじ状油膜が確認される			○			
水面に銀色 and/ or 紅色の油膜が広がる						
水面全体に銀色 and/ or 紅色の油膜が広がる	○	○				

表一9 油臭測定結果

	分解前	15分後	30分後	45分後	60分後	75分後
無臭					○	○
やっと感知できる臭い				○		
何の臭いであるかわかる弱い臭い		○	○			
楽に感知できる臭い						
強い臭い	○					
強烈な臭い						

ン⁵⁾に示される生活環境保全上支障が生じないレベルとして、油膜実験は「小さなスポット状の油膜が確認される」、油臭実験は「やっと感知できる臭い」とした。

c. 実験結果

分解時間ごとの油分濃度 (n-Hex 抽出物質含有量) の分析結果を図-8に、油膜測定結果を表一8に、油臭測定結果を表一9に示す。

油分濃度は初期値 n-Hex5,500mg/L に対し、分解時間 30 分には 24mg/L、45 分には 8.0mg/L となり、分解時間 60 分には目標値 5.0mg/L を満足した。

油膜・油臭実験では、分解時間 45 分にはそれぞれの目標レベルを満足し、分解時間 60 分には「油膜が確認されない」、「無臭」の状態となった。

6. C重油スラッジ洗浄水処理への適用

某工場内のC重油タンクの底部に堆積したスラッジの洗浄工において発生した洗浄水を、オゾンマイクロバブルを用いて分解処理した。処理には、連続式処理装置を使用した。連続式処理装置は、オゾン反応槽滞留時間が10分の場合、処理能力は約8.6m³/day(6.0L/min×24hr)である。装置全景を写真-4に示す。

対象水は、浮上油分離後の油水(写真-5参照)で、n-Hex抽出物質含有量が140mg/L、CODは120mg/Lであった。事前にオゾン供給量や鉄添加量の確認実験を実施した結果から、表-10に示す運転条件(オゾン供給量10g/hr、鉄添加量20mg/L)を設定し、約6.5m³の洗浄水を処理した。処理後の水(写真-5参照)は、n-Hex抽出物質含有量は5.0mg/L未満、CODは11.0mg/Lとなり、排水基準(n-Hex抽出物質含有量5.0mg/L、COD120mg/L)を満足した。



写真-4 連続式処理装置

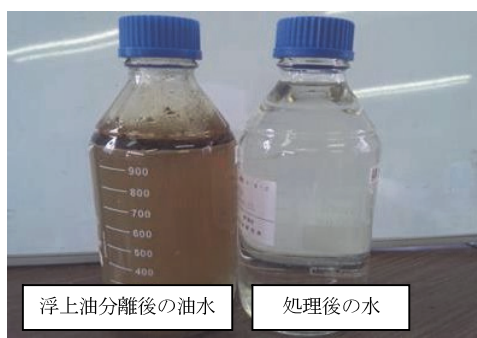


写真-5 浮上油分離後の油水と処理後の水

表-10 運転条件の設定

	原水流量 (L/min)	オゾン供給量 (g/hr)	鉄添加量 (mg/L)	分析結果 (mg/L)	
				n-Hex	COD
原水	-	-	-	140	120
1	6.7	10.0	30	6.0	19.0
2	6.7	7.5	30	6.0	19.0
3	6.7	10.0	15	11.0	25.0
4	6.7	10.0	20	<5.0	11.0
排水基準				5.0以下	120以下

7. まとめ

オゾンマイクロバブルによるVOC・油の高速分解について、開発の成果を以下に示す。

- i. 以下の物質について酸化分解処理が可能である
 - 油類：重油、軽油、灯油、ガソリン、冷却油、潤滑油等
 - VOC：ベンゼン、エチレン系、エタン系
 - ii. pH調整と、鉄添加の後、オゾンマイクロバブル発生器(ラインミキサー)により混合し、循環処理しながらオゾンを連続的に供給することにより、数分～数十分での高速分解が可能である
 - iii. オゾンによる酸化分解では、分解生成物は発生せず、汚泥等の産業廃棄物もほとんど発生しない
- なお、ベンゼン・エチレン等のVOC分解実験に基づくコスト積算では、活性炭吸着処理と比較して1m³当たりの処理費用を50%以上低減でき、C重油スラッジ洗浄水(n-Hex抽出物質含有量140mg/L)の浄化実績では、産業廃棄物処分と比較して1m³当たりの処理費用を75%程度低減できる試算となった。

8. あとがき

本開発は、土壌汚染対策や地下水浄化措置の排水処理を短期間、低コストで処理することを目標に株式会社日本海水、株式会社ナゴヤ大島機械と共同で実施した。

本技術は、土壌汚染対策や地下水排水処理のみでなく、冷却水・油タンクのスラッジ洗浄水の処理や、各種工場の廃油処理などに適用できる。さらに、当社保有技術である3菌株(油分解)を用いたバイオレメディエーションのうち、地下水循環方式の循環水処理に適用することで、揚水の油分を浄化すると同時に、循環水中の溶存酸素濃度を高めることができるため、3菌株をより活性化することができ、浄化期間を短縮することが可能であると考えている。今後、さらなる適用範囲の拡大に努めたい。

【参考文献】

- 1) 環境省、「水質汚濁防止法」、2012.6
- 2) 環境省、「土壌汚染対策法」、2010.4
- 3) 環境省 水・大気環境局、「平成23年度 地下水質測定結果」、2012.12
- 4) 山竹 厚、「水中マイクロプラズマの安定生成とラジカル反応に関する研究」、pp.6、2007.2
- 5) 環境省 水・大気環境局土壌環境課、「油汚染対策ガイドライン-鉛油類を含む土壌に起因する油臭・油膜問題への土地所有者等による対応の考え方」、pp.9,117-120、2006.3