

オゾン処理による LAS 廃水浄化

川田 敦子*, 藤澤 一栄**, 山崎 彩華**, 有谷 博文**

* 群馬大学大学院理工学研究科環境創生部門

** 埼玉工業大学工学部生命環境化学科

aritani@sit.ac.jp

Use of Ozone in LAS-containing Wastewater Treatment

Atsuko KAWATA*, Kazue FUJIZAWA**, Ayaka YAMAZAKI**
and Hirofumi ARITANI**

* Graduate School of Science & Technology, Gunma University

** Department of Life Science & Green Chemistry, Faculty of Engineering, Saitama Institute of Technology

Abstract

Application of ozone in water treatment has been performed as a conventional water purification process. For LAS (linear-alkylbenzene sulfonates) degradation in wastewater, ozone treatment can be applied even in coexistence of several inorganic salts. Basic LAS solution (with sodium hydroxide) can decompose rapidly by ozone treatment. Under weak acid solution, LAS can be decomposed oxidatively even in coexistence of inorganic salts.

Key Words: Ozone in wastewater treatment, degradation of linearalkylbenzenesulfonates (LAS)

1. はじめに

これまでの科学技術の急速な進化、並びに現在の生活環境への発展に伴い、産業からも生活からも大量の「廃水（廃棄水）」が「排水（排出）」されるようになって久しい。それにより水環境の改善が顕在化、その後いわゆる公害問題となって身近な環境問題の一つとして位置づけられる。日本の公害運動の原点とされる 19 世紀後半からの足尾銅山鉱毒事件から、また日本のいわゆる四大公害病もそのうちの 3 件（水俣病・第二水俣病・イタイイタイ病）が水質汚濁を主要因としたものである。とくに日本では歴

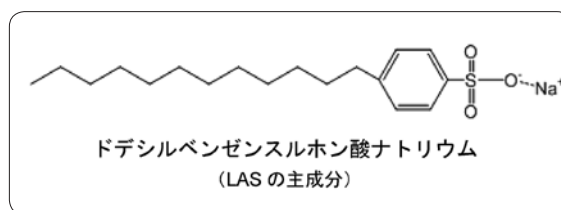
史的観点からも、いわゆる「水に流す」とは「許す／なかったことにする」、いわば最終的な処理ととらえる意味でも使われるように、河川や海洋など水環境に恵まれていることを逆手に利用することも日常のことと言える。それほど多くのものを水に流した結果、自然浄化を超越した水環境の悪化を招いた歴史は、それらが大幅に改善された現在においても多くの教訓となって残っている。

とくに湖沼水質汚濁については、閉鎖的水域であることから水質汚濁の進行が早く、またそれによる生態系の劣化や水質低下対策による

改善には相当の時間を要する。1970年の水質汚濁防止法の施行以降、下水道整備や排水規制等により水質改善は進んだものの、富栄養化などへの対策の必要性から1984年の湖沼水質保全特別措置法などによる排水規制が進んだ。その後の法改正などもあり水質改善の効果は進んだものの、いわゆる河川や海域と比べたCODおよびBOD（化学的および生物学的酸素要求量）の環境基準達成はまだ遅れている¹⁾現状がある。これらも含め、自然界による自浄作用を超えた環境負荷が、水資源においても与えられ続けている歴史が現在まで続いていると言わざるを得ない。

このような水質汚濁の直接的原因となる排水浄化対策について、下水処理でも浄化槽による処理でも曝気槽による微生物分解、およびそれに続く酸化消毒処理を行うが、ここで問題となるのは主に水溶性難処理成分である。これらは環境保全の一環としてとして環境基本法（平成5年法律第91号）第16条²⁾に環境基準値が定められているが、その成分の例として、金属（とくに重金属）およびそのイオン、有機塩素化合物および含硫黄・含硫黄成分などが挙げられる。その原因となる廃水源としては工場排水からの金属源、農業排水からの農薬などがあるが、産業用・民生用のいずれの排水からも汚濁要因として排出されやすいのが、いわゆる界面活性剤（洗剤）であるといえる。界面活性剤は排出量の多さに対して難処理性が高く、とくに廃水処理の主力である活性汚泥法での処理が困難であることや、生分解性の遅さなどから水質汚濁の原因となりやすく、閉鎖性水域を中心とした公害要因の一つと位置づけられている³⁾。

一方で、日本の下水処理技術の向上を近年支えている高度浄水処理技術^{4,5)}の急速な進展が進められている。これは活性炭処理、オゾン処理、生物処理等の高度化された各浄水処理を組み合わせた「高度浄水処理システム」として大阪を中心に1992年から開始、その後の技術進化とともに東京都区内でも2013年までに高度浄水化を達成した。このシステムの鍵となるのが、オゾン（O₃）による水中酸化処理である。



このプロセスは上水・下水のいずれにも適用され、とくに下水処理においては砂濾過および活性汚泥処理後の排水浄化段階で大量の酸化剤を使うことなく低コストかつ簡便に直接酸化消毒可能であることから、近年では省エネルギー型廃水処理⁶⁾として幅広い水浄化に応用されている。

オゾンは、1857年にSiemens社が放電管式のオゾン生成器を見出して以降様々な酸素酸化プロセス応用分野に展開されているが、とくに水浄化分野では上水を中心に古い歴史があり、1893年にOudshoorn浄水場（オランダ）で初めて適用されたとされている。現在ではとくに上水処理工程で酸化消毒に利用されるトリハロメタン類（有害）の浄化性に優れていることから、上水での水質浄化プロセスへの応用は既に一般化された。なお、オゾンは大気圧下でもいわゆる無声放電によって容易に生成させることができ、大気への放電でもNO_xの一部生成を伴うものの、0.1 vol%程度までの一定濃度のオゾンを低電力供給下でも容易に生成させることが可能である。このオゾンはVOC（揮発性有機化合物）の酸化分解^{7,8)}など大気浄化などにも応用可能である。大気中のオゾンでは分解時に活性酸素を放出し有機物を強力に酸化するが、水中では主に溶解オゾンが水酸化物イオン（OH⁻）と反応しヒドロペルオキシラジカル（OOH⁻）などを生じさせ、これは水との反応によりスーパーオキシドアニオン（O₂⁻）との平衡に達する。これらがいずれも酸化剤として働くことにより、水浄化の場合はオゾンの自己分解（2 O₃ → 3 O₂）よりも有機物への酸化反応がより進行することが期待できる。これらは短時間処理後に水中に残留せず、有害なトリハロメタン等の有機塩素化合物を副生しない強い酸化浄化性と殺菌性を示し、処理水の後処理が

不要であるなど多くの長所がある。

しかし、共存する化合物の影響によりオゾンの自己分解が促進され酸化浄化を阻害することは、大気圏でのいわゆる「オゾンホール」(成層圏のオゾン層におけるオゾン濃度の低下、フロン類などの大気圏残存が主原因) 生成でも知られている現象と同様である。水中のオゾンにおいても、溶存イオン等によるオゾンの自己分解が促進される^{9,10)} ことから、とくに下水へのオゾン処理時にはその浄化への検討が必要となる。とくに生分解性に鈍く難処理性の高い界面活性剤系については、発泡性や酸化の遅さに起因する COD および BOD 低下を抑制する共存イオン等の問題は、廃水オゾン処理における大きな問題の一つとして位置づけられる。

本研究では、下水中の難分解成分へのオゾンを用いた酸化浄化の一つのモデルとして、無声放電により生成したオゾンを用いたモデル廃水の浄化処理において、代表的な陰イオン界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸 (LAS: 主に洗濯用合成洗剤等に利用される界面活性剤成分) の酸化浄化活性を調べた。とくに含有イオン成分に対する阻害条件を検討するとともに、その分析法についてもあわせて検討を行った。

2. 実験

モデル廃液としてドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (95%) を主成分とした LAS 溶液を純水で希釈、濃度 10.0 ppm ($2.9 \times 10^{-5} \text{M}$) に定量したものを反応液とした。反応時はこの溶液 200 mL に適宜、塩酸 (5M) ないし水酸化ナトリウム水溶液 (5M)、無機塩 (塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化カリウムなど) 各 0.3~0.9 mg を加え pH 等を調整した。これを 300 mL 三角フラスコに入れ、恒温槽 (30.0°C) 内において攪拌と酸素 (20 mL/min) に沿面放電プラズマ反応管 (内径 12 mm, 放電部 12.5 cm 長, 1 mm 厚 PYREX 管内壁と外壁を両極) を用いて 7.5 W 無声放電¹¹⁾ し、生成したオゾン (約 1,000 ppm, TCD-GC にて定量) のバブリングを全 180 分間行い、反応後の溶液

を 30 分ごとに 2.5 mL ずつ分取した。残留 LAS 分析¹²⁾ は、この溶液を 100 mL メスフラスコ中に移し、Co(III)-5-Cl-PADAP (同仁化学) 水溶液 ($3.31 \times 10^{-5} \text{M}$) を 10 mL, リン酸緩衝液 50 mL および純水を加え 100 mL に定量した。これにアニソール (60%) + シクロヘキサン (40%) を 4 mL 加え十分に振り混ぜ後、一晚静置し抽出、有機層の吸光度 (波長 560 nm) を測定した。各反応時間の残留濃度とその分解率から LAS の分解活性を調べた。さらに溶液の FID-GC 分析 (島津 GC-14B, Chromsorb103 カラム 170°C) により溶液中残留有機成分の直接分析を行った。

3. 結果と考察

結果の一例として、残留 LAS 分析として行った有機相抽出溶液の UV-Vis スペクトルを示す (図 1)。反応前の溶液 (10 ppm LAS 溶液) では、LAS と Co 錯体との 1:1 会合体による 561 nm 付近を極大とした吸光度が見られ、その強度はオゾン処理に従い経時的に低下した。本分析は LAS などの ppm オーダーにおける微量界面活性剤溶液の分析にも適用でき、残留 LAS の構成後な評価が可能であるといえる。この極大波長における吸光度 (Abs) を用いて、濃度既知の LAS 溶液に対する有機抽出後の溶液の Abs

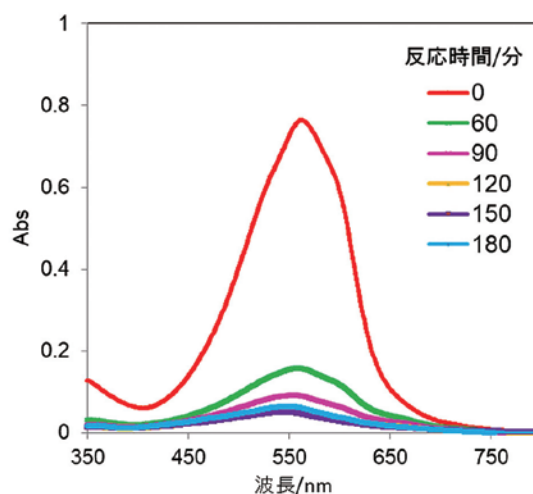


図 1 各時間オゾン処理した 10 ppm LAS 溶液 (pH=4.37) の Co (III) -5-Cl- PADAP 反応後、有機相抽出溶液の UV-Vis スペクトル。

は比例関係が認められたことから、この検量線を適用して残留LAS濃度を評価した(図2)。なおLAS除去率は、LAS残存率を全体から除いた値であり、LASの部分的な酸化等による有機イオンとしての残存を反映したものではない。加えて本実験条件(30℃オゾン処理)下ではオゾン分解による発熱、並びにLAS溶液自体の発泡性などが実験誤差として不可避となることから、以下に触れる結果の各値には数%程度の誤差を含むものと想定される。

まず、LAS除去率のpHによる影響を調べた。その結果(図3)、酸性側でのLAS分解速度に対して塩基性側での分解活性増大が顕著に認められた。これは水中でのオゾン分解過程で生じるヒドロペルオキシラジカル(OOH⁻)濃度の差異に基づくと推定され、酸性側ではこのラジカルがH⁺イオン高濃度により短寿命である

のに対し、塩基性側では安定で長寿命化するものと推論される。しかしながら一般の廃水は特殊な条件でない限り酸性~弱酸性を示すことが多く、とくに曝気槽処理後の有機物発酵等により酸性化された廃水条件ではオゾン処理による浄化速度に一定の抑制が生じる可能性を示唆する。

また、LAS溶液の初期pHが4~5となる条件でのアルカリ無機塩類の共存におけるオゾン浄化への影響を検討した。図4に塩化カリウム、図5に塩化ナトリウムの各塩をLAS溶液中に溶解させた場合の分解率を示す。いずれの条件でも塩化物イオンのオゾンによる酸化が生じることが考えられるが、二つの無機塩とも少量の添加ではLAS分解活性に大きな影響を与えない一方で、高濃度添加ではとくに塩化ナトリウムの場合に初期活性の低下が示唆された。しか

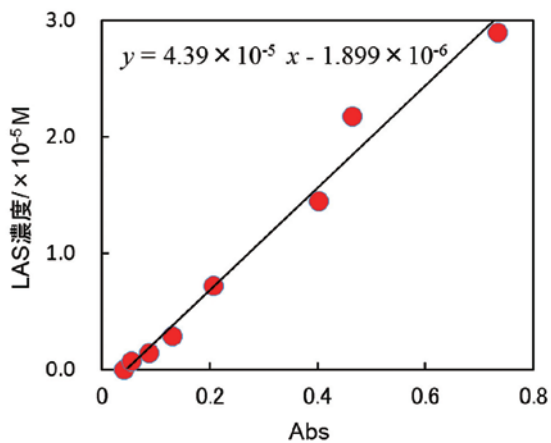


図2 LAS濃度に対するAbs検量線。

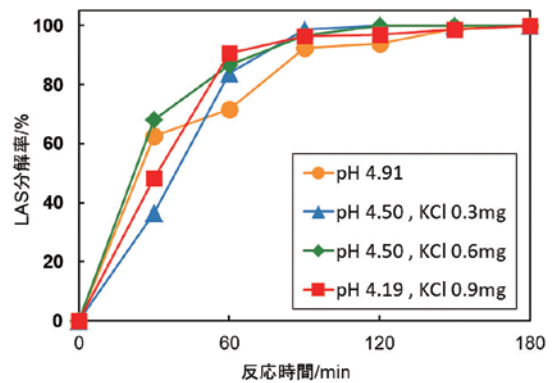


図4 オゾン処理によるLAS分解率の時間変化におけるKClの影響(pH=4~5)。

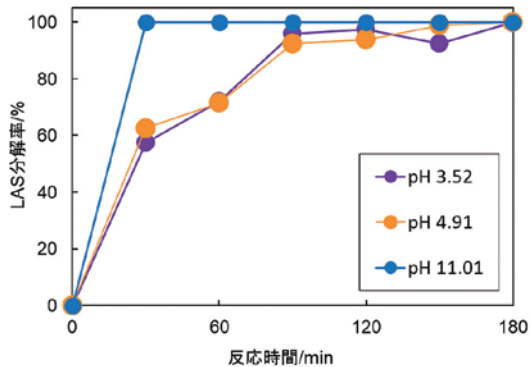


図3 オゾン処理によるLAS分解率の時間変化におけるpHの影響。

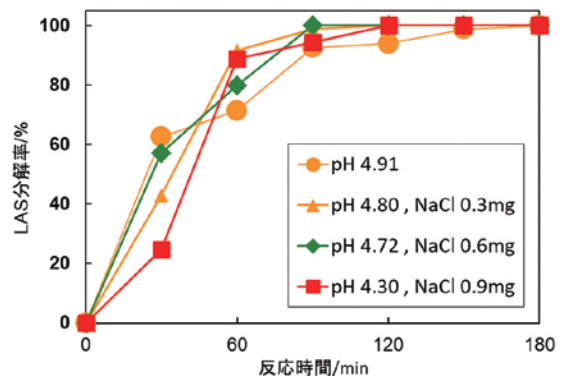


図5 オゾン処理によるLAS分解率の時間変化におけるNaClの影響(pH=4~5)。

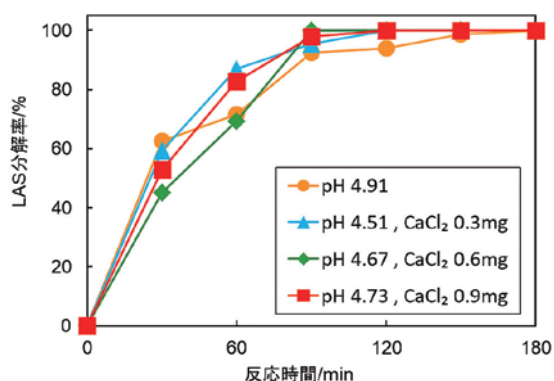


図6 オゾン処理による LAS 分解率の時間変化における CaCl₂ の影響 (pH=4~5).

し 90 分以降での分解活性には大きな低下を招いていないことから、反応初期に塩素酸系イオン (ClO⁻や ClO₂⁻など) 生成を経由することが考えられ、それらの分解時に LAS 酸化に逐次的に寄与することにより、最終的には高い分解活性を阻害しなかった可能性が考えられる。

さらに、アルカリ土類塩によるオゾン浄化への影響を、塩化カルシウムの添加条件を用いて検討した。その結果 (図 6)、アルカリ無機塩と比べ塩化物イオン (Cl⁻) を多く含む溶液系となる本条件では塩化カルシウム濃度に依存せず初期活性は保持され、共存における LAS 浄化にはほとんど影響がないことが示唆された。他方で、カルシウムイオンによる触媒的効果などオゾン酸化活性への影響も考えられ、先のアルカリ無機塩の場合と異なる過程も想定する必要があることから、廃水中に混在する多種イオンのさらなる添加時の影響を検討することが求められる。

本反応では、反応経時の LAS 分解においてオゾン酸化による LAS の段階的な酸化が進むことが推定されることから、Co 錯体抽出法による LAS 除去率のみの評価では十分といえない。水中 LAS の分析については有機相抽出後に HPLC により検出する方法などがあるが、微量である上に界面活性剤特有の困難さを背景にやや特殊な分析条件を要する。またこの場合でも残存 LAS のみの分析には対応可能でも、段階的酸化時に生成する多種の中間酸化生成物をすべて分析することは極めて難しい。そのた

表 1 オゾンによる LAS 分解の各添加条件における反応前後の pH 変化。

LAS 溶液中の添加物	添加量 (mg)	反応時間 (min)	
		0	180
なし		4.37	4.02
	塩酸 (5M)	3.52	3.34
	水酸化ナトリウム (5M)	11.01	8.16
塩化ナトリウム	0.3	4.80	4.21
	0.6	4.72	4.14
	0.9	4.30	4.16
塩化カリウム	0.3	4.50	4.06
	0.6	4.50	3.97
	0.9	4.19	3.73
塩化カルシウム	0.3	4.51	4.13
	0.6	4.67	4.10
	0.9	4.73	4.14

め、FID-GC を用いた全有機炭素を対象とした分析、および反応前後での pH 変化を評価し LAS 分解時の酸化過程を考察した。表 1 に、pH の変化並びに無機塩添加時の各条件におけるオゾン処理前後での pH の各値を示す。すべての反応条件において、オゾン処理後の pH の低下がみられたことから、溶液の酸性化が進むことがわかる。この原因として LAS の酸化による有機酸への部分酸化、または末端スルホン酸の酸化脱離による硫酸などへの無機化が想定される。とくに反応前 pH が 11 の場合で反応後の変化が大きいことは、LAS 酸化時の中和が促進されやすいことを示唆し、塩基性廃水での容易なオゾン浄化の進行が支持される。なお、ここに示したすべての条件において沈殿物等は見られず、また溶液の白濁等もほとんど見られない一方で、反応初期の LAS による発泡性が失われる傾向がすべての条件において顕著であった。

FID-GC を用いた LAS 反応溶液の分析からは、相当な割合の LAS の部分酸化生成物が多種にわたって観測されたことから、現在もその定量の精密化を検討している。その中で、pH = 4.91 を初期値とした LAS 溶液でのオゾン処理 150

分後の分析では、Co 錯体を用いた抽出法でほぼ 100% の LAS が浄化されたものの、その約 50% が有機物として溶液内に残存していることがわかり、さらに HPLC 分析による結果からも支持された。これらの結果はさらなる詳細な検討を要するものの、LAS 分子は末端からの逐次酸化が進行することにより酸化分解は進むことを基にするが、LAS からの無機化には本実験条件より厳しい酸化条件が求められることも推論された。

4. 結 言

一般に廃水中の COD 測定では、過マンガン酸イオンや重クロム酸イオンなどの強酸化剤を用いた定量が行われるが、本研究で対象とした LAS はそれらによる酸化をほとんど受けないことから従来の分析法が適用できない。このような難分解性の LAS に対し、本研究で用いたオゾン浄化法は極めて簡便かつ低エネルギーで酸化浄化が可能であることに加え、共存無機イオンによる大幅な阻害も受けにくい。しかしながら CO₂ などへの完全な無機化には相当な処理時間を要すると推定され、その間には部分酸化生成物としての有機酸残存が生じることが避けられない。その一方で、塩基性条件下での酸化浄化の迅速化などの長所は従来の曝気槽処理以降での水質浄化に適用できる。オゾンによる難分解性 LAS の浄化は長期間処理することによるその完全な無機化よりも、部分酸化生成物への酸化を簡便なものとし、カルボン酸類やアルコール類などへの末端部位の酸化、および炭素鎖の短い分子への酸化により環境低負荷な有機物への転換が、大量の廃水を浄化する目的からは現実的な迅速処理となるものと考えらる。

参考文献

- 1) 環境庁「平成 28 年度公共用水域水質測定結果（平成 29 年 12 月）」
URL: <https://www.env.go.jp/water/suiiki/>
- 2) 環境庁「水質汚濁に係る環境基準について」
URL: <https://www.env.go.jp/hourei/add/>
- 3) 菊池, 日本水産学会誌, **51-11** (1985) 1859.
- 4) 厚生労働省「『水道事業における高度浄水処理の導入実態及び導入検討等に関する技術資料』について」
URL: <https://www.mhlw.go.jp/topics/bukyoku/kenkou/suido/jousui/01.html>
- 5) 津野, 日高, 電気学会誌, **129-4** (2009) 245.
- 6) NEDO「省エネルギー型廃水処理技術開発（平成 13~17 年度）」
URL: <http://www.nedo.go.jp/content/100511823.pdf>
- 7) 齋藤, 尾形, 金, 二タ村, 有谷, 永長, 静電気学会誌, **32-1** (2008) 1.
- 8) A. Ogata, K. Saito, H.-H. Kim, M. Sugawara, H. Aritani, H. Einaga, Plasma Chem. Plasma Process., **30-1** (2010) 33.
- 9) B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziółek, J. Nawrocki, Appl. Catal. B, **46** (2003) 639.
- 10) M. Lechuga, M. Fernández-Serrano, E. Jurado, A. Fernández-Arteaga, A. Burgos, F. Ríos, Procedia Eng., **42** (2012) 1038.
- 11) 尾形, ペトロテック, **30-2** (2007) 110.
- 12) 田口, 笠原, 後藤, 分析化学, **30** (1981) 513.