研究論文

オゾン／過酸化水素促進酸化法によるシュウ酸の分解

濱崎竜英*・徐 傑*・陳 允麒*
水野忠雄**・津野 洋*

要 旨

放射性セシウムを汚染下水汚泥から溶脱，フェロシアン化物錯塩として共沈分離する技術において，過剰のシュウ酸濃度の低下法として，オゾン／過酸化水素促進酸化法の効果を実験的に検討した．放射性セシウムの溶脱条件である pH 3 において，シュウ酸は効果的に無機化された．過酸化水素添加量には最適があり，それは本実験条件では 30 mg/L であり，TOC は 40 分で 100 mg/L から 40 mg/L に低下した．TOC 除去量あたりの必要オゾン量は 1.9 mg O₃/mg C となり，1 分子のシュウ酸を無機化する他ために 1 分子のオゾンが必要であることが示された．効率的なシュウ酸の分解は pH 3 で，30 mg/L の過酸化水素を添加し多段反応器で処理することが効果的であると判断される．

キーワード：オゾン，過酸化水素，シュウ酸，促進酸化法，HO ラジカル

1. 緒 言

放射性セシウムに汚染された下水汚泥等からシュウ酸により放射性セシウムを溶脱し，その液からフェロシアン化物錯塩として共沈分離する技術において，溶脱液中に過剰のシュウ酸が存在する場合には，共沈の効率が低下する¹⁾．このため，溶脱液中のシュウ酸を低減する必要がある．本研究では，そのシュウ酸濃度の低下法として，オゾン／過酸化水素を用いた促進酸化処理について，実験的に検討した．具体的には，以下の内容について検討した．

- 1) 過酸化水素初期添加濃度による溶存オゾン濃度変化および過酸化水素濃度への影響
- 2) シュウ酸のオゾン／過酸化水素処理における過酸化水素初期添加濃度による溶存オゾン濃度，過酸化水素濃度および TOC 濃度の変化
- 3) 必要オゾン量の算定

なお，以上の実験等では，通常のオゾン処理の pH 領域である pH 7 と，シュウ酸による汚泥からの放射

性セシウムの溶脱条件である pH 3 の両条件で検討を行った．オゾンおよび促進酸化処理系の反応としては，pH 3 の条件では，オゾンの自己分解が非常に遅く²⁾，また過酸化水素の解離が小さく（酸解離定数 $pK_a = 11.6$ ）³⁾，オゾンと反応することにより HO ラジカルを生成する³⁾とされる HO₂⁻の存在割合が低いことため HO ラジカルの生成が少ないと考えられる．シュウ酸は 2 段階に解離し（酸解離定数 $pK_a = 1.2$ および 4.2 ）⁴⁾，(COOH)₂，COOHCOO⁻，および (COO⁻)₂ の形態で存在する．酸解離定数から，pH 7 では (COO⁻)₂ が，pH 3 では COOHCOO⁻ が主な形態であり，オゾン⁵⁾ および HO ラジカル⁶⁾ とともに，COOHCOO⁻ の形態の反応速度定数が最も大きいことが報告されているため，pH 3 における分解は優位に進むと考えられる．

2. 実験方法

2.1 実験装置および方法

本実験は，半回分式（処理対象液は回分式で，オゾン含有気体は連続送気）で行った．その装置の概要を

2017年3月6日受付，2017年5月27日受理

*大阪産業大学 Tatsuhide HAMASAKI, Xu JIE, Yunqi CHEN, Hiroshi TSUNO

**京都大学 Tadao MIZUNO

図1に示す、オゾン発生器（SGA-01A-PSA4，住友精密工業㈱製）により発生させたオゾンガスは，その流量を発生装置内蔵の流量計により調整を行うとともに，外付けの流量計（RK-1350V，コフロック㈱製）によって確認し，NO_x除去のための蒸留水に通気させた後に，オゾン処理反応器に送入した．送入オゾン濃度および反応器からの排出オゾン濃度は，1台のオゾンモニタ（EG-600，荏原実業㈱製）を用いて測定した．すなわち，実験開始前には，送入オゾン濃度を，実験開始後には排出オゾン濃度を測定できるように流路を作成した．ただし，本研究では収支計算などには使用せず，実験中の良好な運転を確認するにとどめた．なお，オゾンモニタは，よう素滴定法⁷⁾を用いて実験日ごとに校正した．

オゾン処理反応器は，ガス洗浄ビンを加工した容積1.1 L（断面積52 cm²および有効水深21 cm）のガラス製の容器であり，底部に孔径100～200 μmの散気板を有しオゾン含有気体はこれを通して送入した．送入したオゾンガス濃度は50 mg/Lでガス流量は0.5 L/minに設定した．

本実験で用いた反応器での，オゾン濃度50 mg/Lでオゾン化ガスを0.5 L/minで送気した場合の総括オゾン移動容量係数 K_La の値は0.27 L/minであり，本実験で用いた反応器での，オゾン濃度50 mg/Lでオゾン化ガスを0.5 L/minで送気した場合の総括オゾン移動容量係数 K_La の値は0.27 (1/min)であり，飽和溶

存オゾン濃度は10.7 mg/Lであった⁸⁾．飽和オゾン濃度は，自己分解が生じていない（すなわち pH 3）における平衡オゾン濃度として求められる値であり，あるいは自己分解が生じている条件（例えば pH 7）で得られる平衡オゾン濃度と総括オゾン移動容量係数および自己分解速度係数より算出した値である^{8,9)}．これらの値は通常知られている値⁹⁾である．なお，飽和オゾン濃度は pH に影響を受けないので二つの方法での値は一致する．このため反応が十分に生じ，溶存オゾン濃度が低い（0 mg/Lに近い）時（最大オゾン消費量の時）の供給オゾン量に対するオゾン消費量（オゾン吸収率）は11.6%である．水深が浅い実験室規模での反応器を用いた場合には，オゾン吸収率が10～20%程度となるのは通常の範囲である^{10,11)}．

2.2 試水の作成とサンプリング

試水は以下のように作成した．

- 1) 純水に磷酸緩衝液を 2 mmol P/L となるように入れた液にシュウ酸を100 mg C/L となるように添加する．シュウ酸の分解特性の把握を目的とした実験であるので，TOC は100 mg C/L とした．
- 2) pH が所定の pH（pH 7 あるいは 3）になるように硫酸で調製する．
- 3) さらに所定量の過酸化水素を実験直前に添加する．
- 4) この試水 1 L をオゾン反応器に入れて半回分式でオゾン処理実験を行う．

オゾン処理実験開始後，経過時間ごとに，最長180

図1 実験装置の概要

分としてサンプリングコックからサンプルを採取した。溶存オゾン濃度の測定のためのサンプリングは、あらかじめインジゴ溶液を入れたバイアルに反応器から直接試料液を採取した。過酸化水素濃度および TOC 濃度測定のためのサンプリングは、バイアルに試料液を採取後、速やかに窒素ガスで曝気し残留オゾンを追いつ出した。溶存オゾン濃度はインジゴ吸光度法⁷⁾により、過酸化水素は DMP 法¹²⁾で測定した。また TOC は TOC 計 (TOC-V_{CSH}, 島津製作所製) を用いて、NPOC 法によって測定した。なお、オゾン処理実験は空調によって 25℃ に制御された実験室で行い、試水の水温はいずれも 22～25℃ の範囲であった。

2.3 実験条件等

行った実験の条件は以下のとおりである。以降に示す図中の凡例で数値のみであるものは、過酸化水素初期添加濃度の設定値 (mg/L) であるが、解析や考察は実測値を用いている。

1) 過酸化水素初期添加濃度による過酸化水素濃度および溶存オゾン濃度変化への影響

pH 7 : 過酸化水素初期添加濃度を 0～200 mg/L の範囲で複数条件

pH 3 : 過酸化水素初期添加濃度を 0～200 mg/L の範囲で複数条件

2) シュウ酸のオゾン／過酸化水素処理における過酸化水素濃度、溶存オゾン濃度および TOC 濃度の変化

pH 7 : 過酸化水素初期添加濃度を 0～200 mg/L の範囲で複数条件；シュウ酸濃度を TOC で 100 mg C/L

pH 3 : 過酸化水素初期添加濃度を 0～200 mg/L の範囲で複数条件；シュウ酸濃度を TOC で 100 mg C/L

3. 実験結果および考察

3.1 オゾンと過酸化水素の反応特性（溶存オゾン濃度と過酸化水素濃度の変化特性）

pH 7 で過酸化水素存在下での半回分式のオゾン溶解実験で、溶存オゾン濃度と過酸化水素濃度の変化を測定した実験結果の例を図 2（溶存オゾン濃度）および図 3（過酸化水素濃度）に示す。溶存オゾン濃度は、過酸化水素が添加されない系（過酸化水素の初期濃度が 0 mg/L の実験）では初期から上昇を始めるが、過酸化水素が添加された系では実験初期には低く抑えられ遅れて上昇を始める。過酸化水素濃度は実験初期から低下を始める。そして溶存オゾン濃度の上昇は過

図 2 溶存オゾン濃度の時間変化（シュウ酸 0 mg C/L, pH 7）

図 3 過酸化水素濃度の時間変化（シュウ酸 0 mg C/L, pH 7）

化水素がなくなると始まること示されている。溶存オゾン濃度の上昇開始時間および過酸化水素消滅時間は、初期過酸化水素濃度が、7.5、30および150 mg/L になるにつれて5、15および50～60分と遅くなっていることが分かる。溶存オゾン濃度の挙動を検討するために、pH 7 の条件下で、初期に過酸化水素を種々の濃度で一度に入れたより多くのケースでの半回分式実験を行った結果でも、過酸化水素を添加した実験では、溶存オゾン濃度は初期には低い状態が続き、その後上昇した。その上昇時期は添加過酸化水素濃度が高いほ

ど遅くなり、7.5、15、30、75および150 mg/L では、それぞれ6、12、20、40および60分であった。

溶存オゾン濃度が低い時間は溶存オゾンと過酸化水素が反応しHO ラジカルが生成されているものと考えられる。またこの間の単位時間単位水容量あたりのオゾン溶解量は、境界膜での反応が生じていないとすると、 $0.27 \times 10.7 = 2.89 \text{ mg O}_3 / (\text{L} \cdot \text{min})$ となる。

pH 3 で過酸化水素存在下での半回分式のオゾン溶解実験で溶存オゾン濃度と過酸化水素濃度の変化を測定した実験結果の例を図4 (溶存オゾン濃度) および図5

図4 溶存オゾン濃度の時間変化 (シュウ酸 0 mg C/L, pH3)

図5 過酸化水素濃度の時間変化 (シュウ酸 0 mg C/L, pH3)

(過酸化水素濃度) に示す。溶存オゾン濃度は、過酸化水素存在下でも実験初期より上昇を始め、上昇途中で低下に転じ、その後再び上昇し徐々に平衡濃度に漸近する傾向が見られる。溶存オゾン濃度が低下に転じる時間は、初期過酸化水素濃度が高いほど早く、その時の溶存オゾン濃度は低いことが分る。過酸化水素は初期に低下速度が遅く、その後、速い速度で低下しはじめ、数mg/L に漸近し、実験期間中は0 mg/L になることはなかった。溶存オゾン濃度が再び上昇し始めるときには過酸化水素濃度が低濃度となり低下速度が遅くなる時期とほぼ一致している。pH 3 の条件下で、初期に過酸化水素を種々の濃度で一度に入れたより多くのケースの半回分式実験での溶存オゾン濃度の経時変化でも、初期には過酸化水素無添加と同様な上昇を見せた後低下し、そしてその後再び徐々に上昇する同様の傾向がみられた。

これらのことは、pH 3 の条件下ではオゾンと過酸化水素の反応が遅いためであり、またHO ラジカルがある一定速度で生成しはじめると連鎖反応が引き起こされるためであると考えられる。そして過酸化水素が低濃度となるとオゾンとの反応が止まるためと考えられる。溶存オゾン濃度が上昇後低下し再び上昇するまでの時間は、オゾンと過酸化水素が反応しHO ラジカルが活発に生成しているものと考えられる。

3.2 pH 7 でのシュウ酸の分解特性

pH 7 の条件下でのシュウ酸含有水のオゾン／過酸化水素処理において、溶存オゾン濃度および過酸化水素濃度の時間変化を測定した実験結果の例をそれぞれ図6 (溶存オゾン濃度) および図7 (過酸化水素濃度) に示す。溶存オゾン濃度は、過酸化水素を添加した系では低濃度状態となり遅れて上昇を始める。また過酸化水素は実験初期より低下を始め消滅する。これらの現象と過酸化水素の消滅とともに溶存オゾン濃度が上昇する状態は、有機物が存在しない実験と同様な結果となっている。過酸化水素の存在下でオゾンガスを試水に通気しても溶存オゾン濃度が上昇せず、過酸化水素が消滅すると直ちに溶存オゾン濃度が上昇している。この溶存オゾン濃度が低濃度状態の間は、オゾンと過酸化水素との反応によりHO ラジカルが生成されているものと考えられる。

これらの実験でのTOC 濃度の減少の状況を図8 に示す。pH 7 では、TOC 濃度は過酸化水素の添加がない場合も若干低下し40分で8割程度に低下したが、過

図6 溶存オゾン濃度の時間変化(シュウ酸 100 mg C/L, pH7)

図8 TOC濃度の時間変化(シュウ酸 100 mg C/L, pH7)

図7 過酸化水素濃度の時間変化(シュウ酸 100mgC/L, pH7)

酸化水素を添加するとその低下は速くなり、20分では、過酸化水素を添加しない場合で82 mg C/Lであったのに対し、過酸化水素初期添加濃度7.5 mg/Lで71 mg C/L、30 mg/Lで63 mg C/L、150 mg/Lで77 mg C/Lであった。添加濃度7.5 mg/Lでは過酸化水素残存時の5分で数 mg C/L 程度低下し、30 mg/Lでは30分で40 mg C/L 程度が低下している。しかし、150 mg/Lでは逆に遅くなり過酸化水素無添加条件より若干速い程度であるが、過酸化水素濃度が低くなるにつれて(経過時間40分から60分の間で過酸化水素濃度が55から10 mg/Lの

間) 低下速度は上がっている。これは、シュウ酸と過酸化水素がHOラジカルとの反応において競合しているためであると考えられる。例えば、それぞれの初期濃度、酸解離状態⁴⁾、および反応速度定数⁶⁾を用いて、HOラジカルとのみかけの反応速度定数を計算すると、シュウ酸100 mg C/Lは 3.2×10^4 1/秒、過酸化水素7.5、30、150 mg/Lはそれぞれ、 6.2×10^3 1/秒、 2.5×10^4 1/秒、 1.4×10^5 1/秒となる(数値が大きい方が、反応しやすいことを意味する)。すなわち、過酸化水素150 mg/Lでは、HOラジカルは過酸化水素との反応の方が優先となり、TOC濃度の低下速度が低下したと考えられる。また、シュウ酸の分解速度よりもオゾンとの反応も伴う過酸化水素の分解速度の方が速く、過酸化水素濃度の低下の方が速く進行したため、HOラジカルに対する競合反応において、シュウ酸が優先的となり、過酸化水素濃度の低下とともに、TOC濃度の低下速度が上昇したと考えられる。また、その他の反応によるHOラジカルの捕捉は、上記の反応と同程度か非常に小さいことが推測された。

pH 7の条件下でのシュウ酸含有水のオゾン/過酸化水素処理で過酸化水素を種々の濃度で初期に一度に添加した実験における溶存オゾン濃度とTOC濃度の経時変化をそれぞれ図9および図10に示す。溶存オゾン濃度は、過酸化水素が存在すると上昇時期の遅延が見られる。その遅延は、添加過酸化水素濃度7.5、15、30、75および150 mg/Lで、それぞれ9、18、27、50

図9 シュウ酸存在下での溶存オゾン濃度の時間変化 (シュウ酸 100 mg C/L, pH 7)

図10 シュウ酸存在下での TOC 濃度の低下状況 (シュウ酸 100 mg C/L, pH 7)

図11 溶存オゾン出現時間と過酸化水素消失時間との関係 (pH 7)

および80分である。TOC濃度は、過酸化水素添加系では無添加系より速く低下するが、溶存オゾン濃度が上昇し始めると遅くなっている。

過酸化水素を初期に添加した場合は、溶存オゾン濃度の上昇は遅延し、その遅延時間は初期過酸化水素濃度が高くなるにつれて長くなった。溶存オゾン濃度と過酸化水素濃度とを測定した実験における過酸化水素消滅時間（消滅前の3測定データでの近似より推定）と溶存オゾン濃度の上昇開始時間との関係を図11に示す。両者は一致することが示されている。すなわち、過酸化水素が存在している間は、過酸化水素が溶存オ

ゾンと速い速度で反応するため、溶存オゾンは低い濃度で維持され、HOラジカルが生成されているものと考えられる。

上記より過酸化水素の消滅時間と溶存オゾン濃度の上昇開始時間が一致したので、初期過酸化水素添加濃度と溶存オゾン濃度の上昇開始時間との関係を図12に示す。上昇開始時間は、溶存オゾン濃度が最初上昇したところとしている。溶存オゾン濃度上昇開始時間は、初期添加過酸化水素濃度が高いほど遅くなっており、両者はおおよそ比例する。この直線の傾きはシュウ酸が存在する場合が3.0 mg過酸化水素/分程度、存

図12 溶存オゾン上昇開始時間と初期添加過酸化水素濃度との関係 (pH 7)

図13 初期過酸化水素濃度とTOC除去速度 (シュウ酸 100 mg C/L, pH 7)

在しない場合が3.1 mg過酸化水素／分程度であり、おおよそ過酸化水素消費速度は一致している。

図13に、初期添加過酸化水素濃度と0次反応とした時のTOC除去速度との関係を示す。TOC除去速度は溶存オゾン濃度が上昇し始める前までのTOCデータを用いて直線近似で算出した (いずれも R^2 は0.90以上であった)。TOC除去速度は過酸化水素添加によって上昇し添加量7.5および30 mg/Lで1.2 mg TOC/(L・分)程度となったが、過酸化水素初期添加濃度

が75 mg/L以上では低下することが分かる。これは、過剰な過酸化水素添加ではHOラジカルが無効消費(スカベンジ)され、最適な過酸化水素添加量が存在することを示している。

3.3 pH 3でのシュウ酸の分解特性

pH 3でのシュウ酸含有水のオゾン／過酸化水素処理において溶存オゾン濃度とともに過酸化水素濃度とTOC濃度の測定も行った実験結果の例を図14～図16に示す。溶存オゾン濃度は、過酸化水素添加系では実

図14 溶存オゾン濃度の時間変化(シュウ酸 100 mg C/L, pH 3)

図15 過酸化水素濃度の時間変化(シュウ酸 100 mg C/L, pH 3)

図16 TOC 濃度の時間変化 (シュウ酸 100 mg C/L, pH3)

験初期には無添加と同様に上昇を始めるがその後低下し低濃度状態となり、そして再び上昇を始める。過酸化水素濃度は初期より低下するが、低下速度は実験初期に遅く順次速くなり低下している。これは、過酸化水素は pH 3 の条件下ではオゾンとの反応は遅いが、ひとたび反応し HO ラジカルができだすと連鎖的に反応するためと考えられる。TOC はオゾンとの反応のみでも一定程度あると考えられるが、過酸化水素を添加することで更なる低減が可能であった。TOC 濃度はいずれの過酸化水素濃度であっても pH 7 の条件下

での実験より大きく低下している。pH 7 で過酸化水素を 30 mg/L 添加した場合、過酸化水素が消滅した 30 分後で TOC 濃度が 54 mg C/L であったのに対し、pH 3 で過酸化水素を 30 mg/L 添加した場合、過酸化水素が消滅した 60 分後で TOC 濃度が 28 mg C/L であった。しかし、過酸化水素添加濃度が 150 mg/L では添加濃度 30 mg/L のときよりも遅くなっている。過酸化水素が HO ラジカルのスキャベンジャーとして働いたものと考えられる。また過酸化水素が長時間残存するようになるため pH 7 の条件よりも TOC 濃度は低い値となっている。

pH 3 の条件下でのシュウ酸含有水のオゾン／過酸化水素処理において過酸化水素を初期に種々の濃度で添加した実験での溶存オゾン濃度の時間変化の例を図 17 に示す。溶存オゾン濃度は、変化パターンとしてはシュウ酸が含まれない場合の実験結果と同様の傾向であるが、シュウ酸が存在することでより低濃度となり、再上昇の時期は遅延し、特に過酸化水素初期濃度が 75 および 150 mg/L では実験初期には出現せず、各々で 80 および 110 分で急激に出現している。これらの現象では、シュウ酸の分解に、より HO ラジカルが消費されることも反映されていると考えられる。

これらの実験での TOC 濃度の変化を図 18 に示す。pH 3 では、TOC は過酸化水素を添加しない系においてオゾンとの反応のみでもある程度は低下するが、過酸化水素の添加により速く低下する傾向が見られ、過酸化水素初期濃度が 15 mg/L 以上では 30 分で 40% ほど

図17 シュウ酸溶存下でのオゾン濃度の経時変化 (シュウ酸 100 mg C/L, pH 3)

図18 シュウ酸存在下での TOC 濃度の低下状況(シュウ酸 100 mg C/L, pH 3)

低下し、過酸化水素濃度が75 mg/L 以上では80分以上で80%以上低下している。これらのことから、シュウ酸除去は、pH 3ではオゾンおよびHOラジカル双方の効果であったと考えられる。pH 3では、シュウ酸がよく分解されているのは、pH 7ではシュウ酸イオン $\{(\text{CHOO}^-)\}$ が主な形態であるのに対し、pH 3では主な形態はシュウ酸水素イオン $\{(\text{COOH})(\text{COO}^-)\}$ ⁴⁾であり、オゾン⁵⁾およびHOラジカル⁶⁾双方と反応しやすいためであると考えられる。

オゾン濃度の再上昇時間と過酸化水素濃度の低下減速時間との関係を図19に示す。両者は、シュウ酸が含まれていない場合も含まれている場合もほぼ一致しており、溶存オゾン濃度が低下し低濃度状態となっている時間はオゾンと過酸化水素が反応しHOラジカルが活発に生成している時間であると考えられる。

オゾン濃度の再上昇時間と初期過酸化水素濃度との関係を図20に示す。シュウ酸が含まれない場合のデータで近似曲線を引くと、その傾きはシュウ酸が存在する場合が2.5 mg過酸化水素/分程度、存在しない場合が2.4 mg過酸化水素/分程度であり、pH 7の場合よりも反応が遅いことが示されている。シュウ酸が含まれる場合は溶存オゾン濃度の再上昇時間が遅くなることが示されており、オゾンと過酸化水素の反応により生成したHOラジカルの一部がシュウ酸の反応に使われ、オゾンと過酸化水素との連鎖反応に回される部分が減ったためと、pH 3ではオゾンと過酸化水素との

図19 溶存オゾン出現時間と過酸化水素消失時間との関係 (pH 3)

図20 溶存オゾン上昇開始時間と初期添加過酸化水素濃度との関係 (pH 3)

反応が遅いことによると考えられる。

図21に、初期添加過酸化水素濃度と0次反応とした時のTOC除去速度との関係を示す。TOC除去速度は溶存オゾン濃度が低下を始めた後から再上昇し始める前までのTOCデータを用いて直線近似で算出した(いずれも R^2 は0.90以上であった)。TOC除去速度は過酸化水素添加によって上昇し過酸化水素添加量7.5および30 mg/Lで1.5 mg TOC/(L・分)(pH 7の時の1.25倍)程度となったが、過酸化水素初期添加濃度が

図21 初期過酸化水素濃度とTOC除去速度（シュウ酸 100 mg C/L, pH 3）

75 mg/L 以上では低下することが分かる（しかし pH 7 の時に比べて低下程度は少ない）。これは、過剰な過酸化水素添加では HO ラジカルが無効消費（スカベンジ）され、最適な過酸化水素添加量が存在することを示している。そして HO ラジカルは過酸化水素のスカベンジ反応とシュウ酸分解とが同時に起こっていることを示していると考えられる。

3.4 必要オゾン量の算定

シュウ酸は pH 3 の条件下で効率的に除去された。この条件での必要オゾン量を計算する。過酸化水素初期添加濃度が 75 mg/L になるように添加した実験では、オゾン処理時間 90 分で、TOC は 100 から 20 mg C/L に低下した。このときのオゾン消費量は $K_L a$ の値と飽和溶存オゾン濃度から 260 mg O₃/L となる。すなわち、TOC 除去量あたりの必要オゾン濃度は 3.25 mg O₃/mg C 除去になる。反応器でのオゾン吸収効率が 95% とするとこの値は、3.42 mg O₃/mg C 除去となった。

4. 結 語

放射性セシウムを汚泥からシュウ酸により溶脱し、その液からフェロシアン化物錯塩として共沈分離する技術において、溶脱液中に過剰のシュウ酸が存在する場合には、共沈の効率が低下する。このため、溶脱液中のシュウ酸を低減する必要がある。本研究では、そのシュウ酸の濃度の低下法として、オゾン／過酸化水素の促進酸化処理について、回分式の実験的

に検討した。実験では、シュウ酸での抽出条件である pH 3 と通常のオゾン処理条件である pH 7 の条件下で行った。

得られた主な結果は以下のとおりである。

- 1) オゾン単独での処理とオゾン／過酸化水素促進酸化処理での処理を行った。オゾンの水への溶解では、オゾンは過酸化水素がなければ容易に水に溶解し溶存オゾンは急激に上昇し、平衡溶存オゾン濃度に漸近した。過酸化水素を初期に一度に添加するオゾン／過酸化水素促進酸化処理における pH 7 の条件では、オゾンと過酸化水素との反応が円滑に起こり、オゾン処理の初期では溶存オゾンがほとんど出現せずに、過酸化水素がほとんどなくなった後に溶存オゾンは出現した。pH 3 の条件下では、オゾンと過酸化水素との反応は遅く、溶存オゾンは初期に上昇し始めるが、途中から徐々に過酸化水素との反応が生じ、また連鎖的に生ずるために低下をはじめ、その後、過酸化水素がほとんどなくなり始めると上昇した。
- 2) シュウ酸のオゾン単独、およびオゾン／過酸化水素促進処理で、pH 7 の条件下では、溶存オゾンの挙動は前述の挙動とはほぼ同じで、TOC は 30 分～50 分程度で 30% 低減するのみであった。pH 3 の条件下では、過酸化水素が存在するときの溶存オゾン濃度の変化パターンは上述の 1) と同様であったが、溶存オゾンの再上昇の時期は遅れ、過酸化水素はより長く残存したものと考えられた。過酸化水素が存在すると、シュウ酸は効率よく分解され、TOC 濃度は効率的に低下した。過酸化水素添加量が大きすぎると TOC 除去速度は低下し、この実験条件では 30 mg/L が適切であると判断した。過酸化水素添加量が 30 mg/L では、40 分で 100 から 40 mg/L に低下した。
- 3) シュウ酸は pH 3 の条件下で効率的に除去された。この条件での必要オゾン量を計算すると、過酸化水素が 75 mg/L になるように添加した実験では 3.42 mg O₃/mg C となった。

参 考 文 献

- 1) Y. Fujikawa, P. Wei, A. Fujinaga, H. Tsuno, H. Ozaki, S. Kimura; Removal of Cesium from the Extract of Municipal Water Treatment Sludges by Precipitation with Ferrocyanide Solids, Proceedings of the 15th International Conference on Environmental

- Remediation and Radioactive waste Management, Belgium, 2013-9-8/12.
- 2) Mizuno, T., Tsuno, H., Yamada, H.; Development of Ozone Self-Decomposition Model for Engineering Design, *Ozone Science and Engineering*, **29**, (1), p.55-63, 2007.
 - 3) Staehelin, J., Hoigné, J.; Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental Science and Technology*, **16**, p.676-681, 1982.
 - 4) Hoigné, J., Bader, H.; Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II, *Water Research*, **17**, p.185-194, 1983.
 - 5) 水野忠雄, ジョケツ, ソウセイ, 津野洋; オゾン/過酸化水素処理における酢酸およびシュウ酸の分解に関する考察, 第24回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, p.107-110, 2015.
 - 6) Buxton, G.V., Greenstock, G.L., Helman, W.P., Ross, A.B.; Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$) in aqueous solution, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **17**, (2), p.513-886, 1988.
 - 7) NPO 法人日本オゾン協会; オゾン濃度測定方法-改訂版溶存オゾン濃度測定法, 2016.
 - 8) シャトウカン, カンヒ, キョショウギョク, 水野忠雄, 津野洋; 溶存オゾン濃度に及ぼす pH の影響, 第23回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, p.95-98, 2014.
 - 9) NPO 法人日本オゾン協会; オゾンハンドブック, サンユ-書房, 2004.
 - 10) PHILIP C. SINGER, WILLIAM B. ZILLI; Ozonation of Ammonia in Wastewater, *Water Research*, **9**, p.127-134, 1975.
 - 11) Tadao Mizuno, Hiroshi Tsuno; Evaluation of Solubility and the Gas-Liquid Equilibrium Coefficient of High Concentration Gaseous Ozone to Water, *Ozone Science and Engineering*, **32**, p.3-15, 2010.
 - 12) Koji Kosaka, Harumi Yamada, Saburo Matsui, Shinya Echigo, Kenichi Shishida; Comparison among the Methods for Hydrogen Peroxide Measurements To Evaluate Advanced Oxidation Processes: Application of a Spectrophotometric Method Using Copper(II) Ion and 2,9-Dimethyl-1, 10-phenanthroline, *Environmental Science and Technology*, **32**, p.3821-3824, 1998.

Decomposition of Oxalic Acid by $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Advanced Oxidation Process

Tatsuhide HAMASAKI* · Xu JIE* · Yunqi CHEN*
Tadao MIZUNO** · Hiroshi TSUNO*

* Osaka Sangyo University
* * Kyoto University

ABSTRACT

An $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ advanced oxidation process was experimentally examined for leaching radioactive cesium from contaminated sewage sludge since the excessive oxalic acid from the conventional method of coprecipitation with ferrocyanide complex salts disturbs the process of radioactive cesium removal. The most suitable condition for leaching radioactive cesium was a pH of 3, which subsequently mineralized the oxalic acid effectively. According to this study, 30 mg/L of hydrogen peroxide was an appropriate concentration. TOC was reduced from 100 mg/L to 40 mg/L within 40 minutes. The ozone requirement per TOC removal was 1.9 mg O_3 /mg C. Therefore, it proved that one molecule of ozone was needed to mineralize one molecule of oxalic acid. Oxalic acid was effectively decomposed at a pH of 3. Therefore, an $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ advanced oxidation process using a multistage reactor with 30 mg/L of hydrogen peroxide was recommended.

Key Words: Ozone, Hydrogen Peroxide, Oxalic Acid, Advanced Oxidation Process, Hydroxyl Radical