



Title	促進酸化法による有機塩素化合物の分解
Author(s)	熊野, 晋; 小林, 哲男; 牛越, 健一
Description	第8回衛生工学シンポジウム (平成12年11月16日 (木) -17日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 1 廃棄物 . 1-1
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 8, 1-4
Issue Date	2000-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7198
Type	departmental bulletin paper
File Information	8-1-1_p1-4.pdf



1-1

促進酸化法による有機塩素化合物の分解

○熊野 晋、小林哲男、牛越健一（神鋼パンテック株式会社）

1. はじめに

近年、最終処分場に埋立られる廃棄物には、ゴミ焼却率の上昇に伴い焼却灰が増加してきており、降雨により洗い流される浸出水中にはCa、Na、Cl⁻などの塩濃度が上昇、さらにダイオキシン類などの有機塩素化合物が増加してきている。このような浸出水の水処理において、従来の生物処理では処理が困難となり、さらに高度な水処理技術が必要となってきた。

このような有機塩素化合物や生物難分解性物質の処理技術の一つとして、オゾン、紫外線 (UV) などを併用した促進酸化法による分解処理が注目されつつある。

ここでは、促進酸化法による最終処分場浸出水原水中の有機塩素化合物の分解処理について、浸出水模擬原水を用い、有機塩素化合物としてダイオキシン類の前駆物質とされるクロロベンゼン類及びダイオキシン類を添加して、これらの分解に及ぼす塩濃度及びpHの影響について実験を行ったので報告する。

2. 実験

2. 1 実験条件

本実験で用いた原水は、最終処分場浸出水を想定した模擬原水とした。また、対象とする有機塩素化合物にはダイオキシン類(以下DXNs)及びダイオキシン類の前駆物質とされるクロロベンゼン類(以下CBZs)とし、DXNsはゴミ焼却飛灰から抽出したもの、CBZsをメタノールに溶解させたものを添加した。添加塩類にはCaCl₂、KCl、MgCl₂、NaClを用い、浸出水原水の塩類性状に基づいて純水にて調整した。

また実験はオゾン、UV併用による回分反応実験で行い、オゾンガス注入量、UV照射強度を一定とし、塩濃度を5000、10000、20000mg/L、及びpHを7、8、9と変化させて実験を行った。模擬原水の調整条件及び実験条件を表1に示す。

表1 模擬原水の調整条件及び実験条件

塩濃度	[mg/L]	5000、10000、20000
反応pH	[-]	7、8、9
CBZs	[mg/L]	5 (1~5塩素化物；各1mg/L as 原水)
DXNs	[pg-TEQ/L]	50
TOC	[mg/L]	150 (メタノールに由来する)
オゾン注入量	[mg/L/hr]	82.5
UV照射量	[Whr/L]	0.69
運転時間	[hr]	4

2. 2 実験装置

実験装置のフロー及び機器仕様を図1に示す。

装置はオゾン反応塔（材質：透明PVC、形状：φ300×1400H、有効容積：100L）、UV反応塔（材質：SUS304、形状：φ200×1700H、有効容積：60L、ランプ：110W出力の低圧水

銀ランプ)、オゾナイザ(オゾンガス生成量:10g/hr、無声放電式)、溶存オゾン計、オゾンモニター、排オゾン処理器、オンラインで連続的に測定可能な記録計から構成される。

オゾナイザで生成されたオゾンガスは、オゾン反応塔下部よりセラミック製散気筒を通して散気し、上部より排オゾンを排出した。

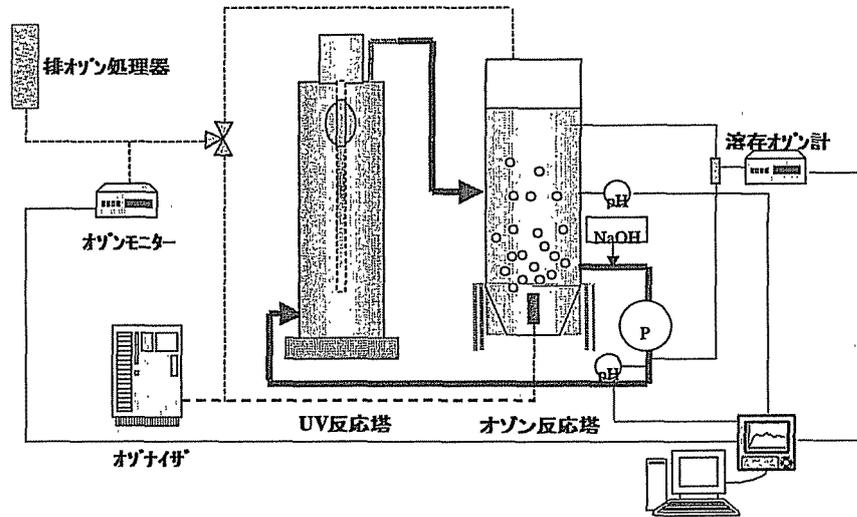


図1. 実験装置フロー

3. 実験結果及び考察

3.1 CBZs分解に及ぼすpH、塩濃度の影響

図2に塩濃度を5000mg/Lとした場合、図3に塩濃度を20000mg/Lとした場合の各pHにおけるCBZsの分解過程を示した。それぞれ縦軸はCBZsの残存率 (C_t/C_0)、横軸は経過時間を示す。

図2において各pHにおけるCBZsは一次反応に従って分解されることが確認された。さらにCBZsの分解はpHの影響を受け、pHが7、8の4hr後の分解率が約85%であるのに対し、pH9のときは90%以上の分解率が得られた。

図3においても図2と同様で各pHにおけるCBZsは一次反応に従って分解されることが確認された。しかし、pHの影響を受けず、ほぼ一定の分解速度でCBZsが分解され、4hr後で約82%の分解率となることが確認された。

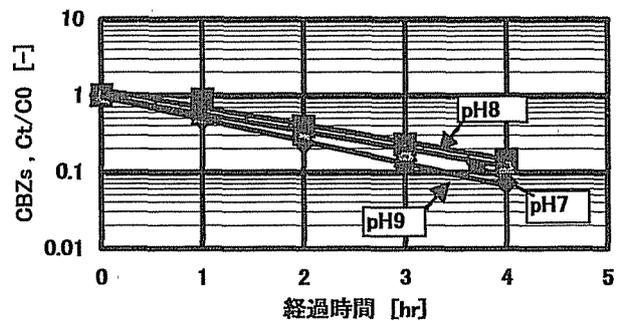


図2 CBZs分解に及ぼすpHの影響(塩濃度5000mg/L)

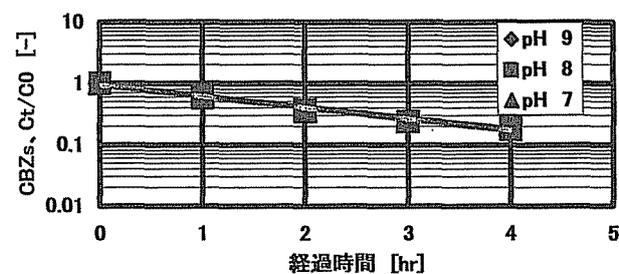


図3 CBZs分解に及ぼすpHの影響(塩濃度20000mg/L)

次に、CBZsの分解に及ぼすpHと塩濃度の影響についての実験結果を図4-a、4-bにまとめて示す。これらの図で縦軸は分解速度定数(k)を示す。

図4-aから、塩濃度が高いほどCBZsの分解速度定数が小さくなることが確認され、また、図4-bより塩濃度が異なっても分解速度定数はpHが高くなるほど大きくなる傾向にあることを確認した。

これらから、塩濃度が低く、pHが高いときほどヒドロキシラジカル生成による酸化分解の寄与が大きくなると推察された。また逆に、塩濃度が高いほどUVの照射強度の減少等による脱塩素化反応の寄与が低下したと考えられた。

図5に本実験におけるTOC成分であるメタノールの酸化分解過程を示す。この図よりメタノールが分解され、ホルムアルデヒド、蟻酸へ酸化分解されていることが確認でき、蟻酸の一部がCO₂まで分解されていることが確認できた。

このCO₂の生成により塩濃度及びpHが高い場合、微少ではあるが白濁現象が見られる場合があり、この白濁物質が主に炭酸カルシウムであることを確認した。このことから、塩濃度が高く、pHが高い条件では、炭酸塩を主体とするスケール発生によるUVの照射強度の低下、すなわち脱塩素化反応による分解の低下が起こる可能性が高くなると考えられた。

3. 2 DXNsの分解

塩濃度10000mg/Lの場合についてDXNsを添加して実験を行った。図6にpH8における結果を示す。また、縦軸にはPCDDs、PCDFsを合計したダイオキシン類の総量濃度、横軸は各塩素化物を示す。

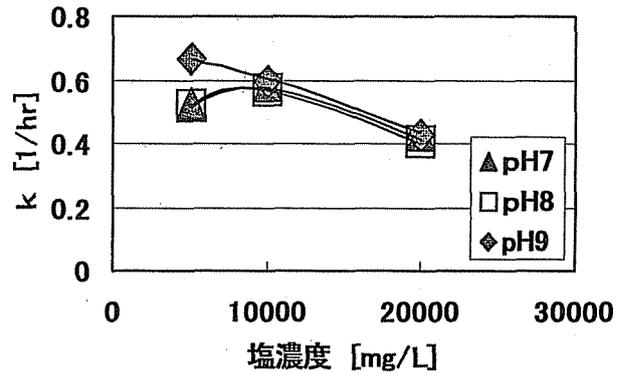


図4-a CBZsに及ぼす塩濃度の影響

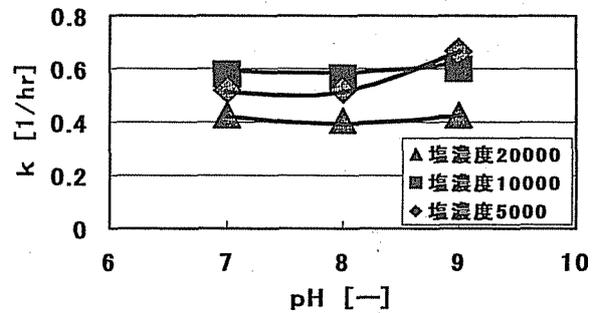


図4-b CBZsに及ぼすpHの影響

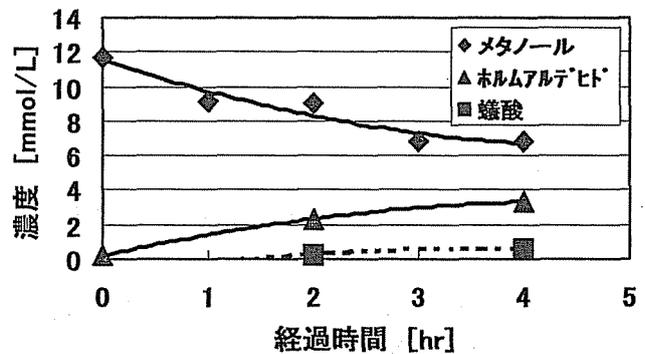


図5 メタノールの酸化分解過程

また、各塩素化物の除去率を表2に示す。表2に示すように、Totalの分解率は22.3%と分解されており、塩素数ごとの分解率は8PCDD+8PCDFで85.1%、4PCDDs+4PCDFsで15.0%と低塩素化物ほど分解率が低下する傾向となった。

PCDDsとPCDFsの組成をみると、PCDDsは高塩素化物から低塩素化物まで分解されていたが、PCDFsは高塩素化物の分解率が高く、低塩素化物の分解率が低くなり、残存する傾向を示していた。これは、高塩素化物のC-Cl結合が脱塩素化反応によって、低塩素化物にシフトしたと考えられること、さらにPCDDsには75種類、PCDFsには135種類の異性体が存在することなどにより、低塩素化物として見かけ上残存した結果となったものと考えられた。

低塩素化物はさらにオゾン注入量やUV照射強度を増加させることにより、分解が進行するものと考えられる。

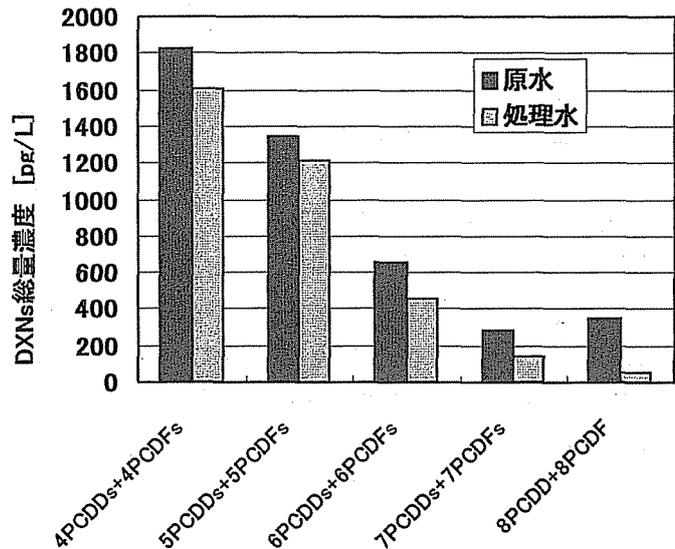


図6 塩濃度10000mg/LにおけるDXNs分解(pH8)

表2 各塩素化物の分解率

塩素化物	分解率 (%)
4PCDDs+4PCDFs	15.0
5PCDDs+5PCDFs	11.9
6PCDDs+6PCDFs	30.6
7PCDDs+7PCDFs	50.5
8PCDD+8PCDF	85.1
Total	22.3

4. まとめ

- ① CBZsの分解は塩濃度が高いと分解速度の低下が見られ、pHが高いほどやや高くなる傾向が見られた。
- ② 塩濃度が20000mg/Lと高く、pH9の条件下では炭酸塩を主体とするスケールの発生等によるUVの照射強度の低下による分解率の低下が懸念された。
したがって、塩濃度が20000mg/L以上と高い浸出水の場合はスケール対策等が必要であると考えられた。
- ③ DXNsは本実験条件下でTotalとして22.3%の分解率が得られた。塩素数別に見ると、高塩素化物の脱塩素化反応によって低塩素化物へシフトしたと考えられ、見かけ上低塩素化物が残存する結果が得られた。オゾン注入量やUV照射強度を増加させることにより、さらにDXNsが分解されるものと考えられる。