



Title	AOP法による浸出水中のダイオキシン類等の処理に関する研究
Author(s)	二見, 賢一; 有川, 彰浩; 葛, 甬生
Description	第7回衛生工学シンポジウム (平成11年11月11日 (木) -12日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 2 廃棄物 2 . 2-3
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 7, 47-52
Issue Date	1999-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7263
Type	departmental bulletin paper
File Information	7-2-3_p47-52.pdf



2-3

AOP 法による浸出水中のダイオキシン類等の処理に関する研究

(株) 荏原製作所 二見賢一 有川彰浩
(株) 荏原総合研究所 葛甬生

1. はじめに

近年、ゴミ埋立地処分場においては埋立処分される焼却飛灰の割合が増加してきており、これに伴い、浸出水中にはダイオキシン類（以下 DXNs とする）をはじめとする、有害な有機塩素化合物が含有されるようになってきた¹⁾。環境汚染、人体への健康影響を防止する観点から、これら浸出水中の DXNs を処理する技術の確立が求められている。筆者らは、この DXNs 処理に O_3 を中心とした AOP（Advanced Oxidation Process）法の適用を検討している²⁾。今回、DXNs と相関関係の指摘されている、クロロベンゼン類³⁾（以下 CBZs とする）を対象として、AOP 法の効果について検討する実験を行った。また、実際の浸出水中の DXNs を対象として AOP 法で処理する実験を行った。これらの実験で得られた知見を報告する。

2. 実験装置

実験装置として、リアクター容積及び UV 出力の異なる 2 装置を用意し、実験条件に応じて使用した。各実験装置の概略図を図 1 に示す。

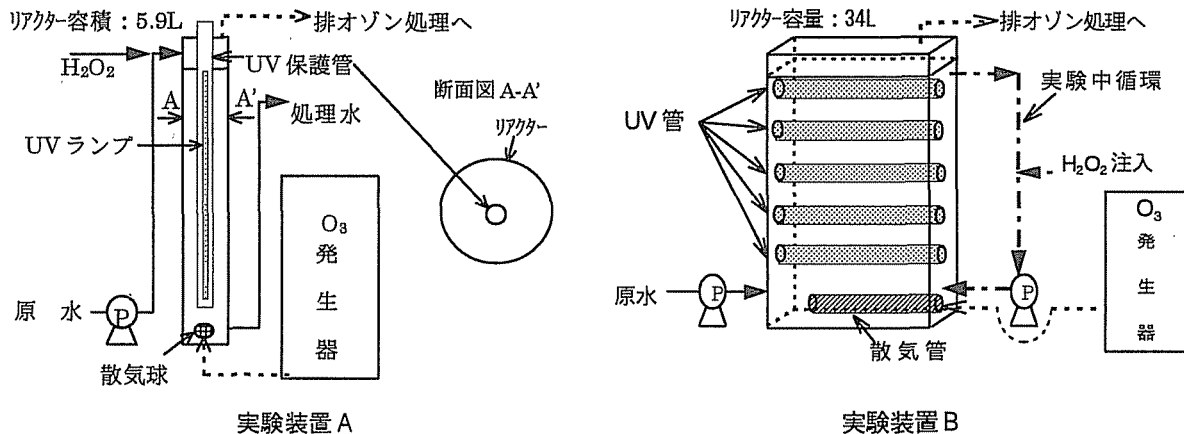


図 1 実験装置概略図

実験装置 A はリアクター容積 5.9 L、円筒形であり、中心に UV 保護管とともに出力 25 W の UV ランプを 1 本設置できるようになっている。原水は H_2O_2 とともにリアクター上部にポンプで連続的に流入させた。 O_3 ガスはリアクター下部より散気球を通して散気し、上部より排 O_3 を排出した。

実験装置 B はリアクター容積 34 L、箱形であり、リアクターには UV 保護管とともに出力 25 W の UV ランプを 5 本設置できるようになっている。本装置を用いた実験は回分式で行った。所定量まで原水を注入し、反応時間中循環させることで装置内を完全混合させた。 O_3 ガスはリアクター下部より散気管を通して散気し、上部より排 O_3 を排出した。

3. 実験方法

3.1 AOP法の検討

実験装置Aを使用して、O₃単独、O₃/H₂O₂法、O₃/UV法、O₃/UV/H₂O₂法でCBZsを分解し各処理法の性能を比較した。実験条件を表1に示す。反応時間は20分とした。

表1 CBZs分解実験条件

条 件 \ 処 理 法	O ₃ 単独	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV	O ₃ /UV/H ₂ O ₂
O ₃ 注入率 (mg/L)	5	5	5	5
UV照射量 (W h/L)	—	—	1.41	1.41
H ₂ O ₂ (mg/L)	—	10	—	10

原水にはmono~hexa、異性体を含めて全12種類のCBZを濃度が各々3.5 μg/Lとなるように水道水に添加したものをを用いた。

3.2 hexaCBZ分解挙動の調査

実験装置Bを使用して、O₃単独、UV単独、O₃/UV法で処理したときのhexaCBZ分解挙動を調査した。この時の実験条件を表2に示す。原水はhexaCBZを所定の濃度となるように水道水に添加したものをを用いた。

表2 hexaCBZ分解実験条件

項 目	条 件
O ₃ 注入率 (mg/L)	10, 50, 100
UV照射量 (W h/L)	0~9.19
初期濃度 (μg/L)	0.030, 0.095, 35

UV単独による処理実験の場合、UV照射量はUV出力と反応時間を変化させることで制御した。例えば、UV照射量0.25 Wh/Lの場合、UV出力25 W、反応時間20分で実験を行ったのに対して、UV照射量9.19 Wh/Lの場合、UV出力125 W、反応時間150分で実験を行った。

O₃/UVを併用した処理実験の場合、UV照射量はUV単独実験と同様に、UV出力と反応時間を変化させることで制御した。O₃注入率はO₃濃度、O₃流量及び反応時間の積をリアクター容積で除した値が50 mg/Lで一定となるように制御した。実験では、反応時間がUV照射量を制御するために決定されるのでO₃濃度とO₃流量を調整してO₃注入率の値が一定となるようにした。例えば、反応時間20分の場合O₃濃度50 mg/L、O₃流量1.7 L/minで実験を行ったのに対して、反応時間150分の場合O₃濃度10 mg/L、O₃流量1.1 L/minで実験を行った。

3.3 DXNs分解

DXNs分解実験として、焼却灰埋立てを主とする某最終処分場の浸出水を原水として、O₃/UV/H₂O₂を併用した処理法によるDXNs分解実験を行った。実験条件を表3に示す。実験装置はBを使用し、反応時間は20分とした。

表3 DXNs分解実験条件

条 件 \ 処 理 法	O ₃ /UV/H ₂ O ₂
O ₃ 注入率 (mg/L)	100
UV照射量 (W h/L)	0.25
H ₂ O ₂ (mg/L)	10

4. 実験結果及び考察

4.1 AOP法の検討

O₃単独、O₃/H₂O₂、O₃/UV、O₃/UV/H₂O₂の各処理法によりCBZsを分解した時の各物質の挙動を図2に示す。横軸は各処理法(A: O₃単独、B: O₃/H₂O₂、C: O₃/UV、D: O₃/UV/H₂O₂)、縦軸はCBZs濃度である。

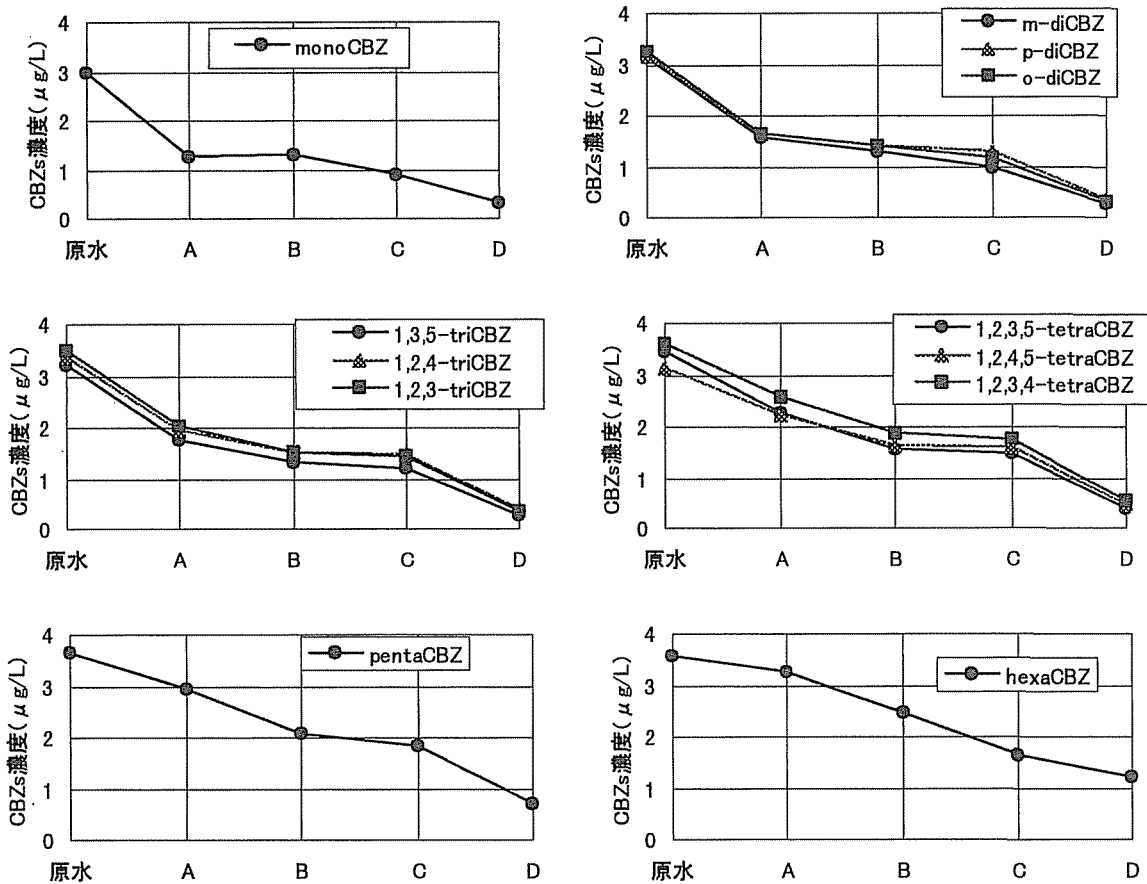


図2 各処理法によるCBZs分解挙動

図2より、いずれのCBZもO₃/UV/H₂O₂法で処理した場合にCBZs濃度が最も低くなり、AOP法としてはO₃/UV/H₂O₂を併用した処理法が最も効果的であるといえる。また、diCBZ、triCBZ、tetraCBZについて、異性体による挙動の違いは見られなかった。このことから、AOP法の効果は異性体によって違いはないといえる。

図2の結果から、CBZs分解量(ΔCBZs)を計算し、各処理法ごとに積算した結果を図3に示す。なお、比較のため原水も併せてグラフとした。

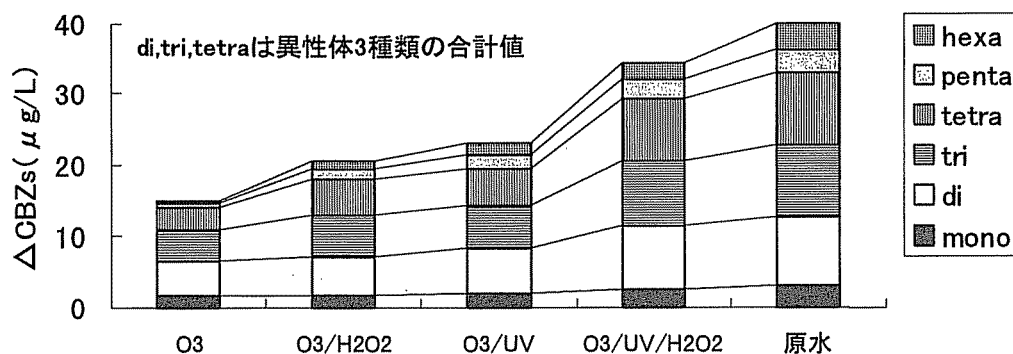


図3 各処理法によるCBZs分解量

図3より、各処理方法によるΔCBZs(Total)はO₃単独で15.1 μg/L、O₃/H₂O₂で20.5 μg/L、O₃/UVで23.1 μg/L、O₃/UV/H₂O₂で34.4 μg/Lである。このことから本実験範囲内において、O₃/UV/H₂O₂を併用する処理方法はO₃単独に比べて約2.3倍の分解効果が示され、分解率では約86%になった。

図3について、各CBZsごとの原水に対する分解量の相対割合(%)を表4に示す。なお、di,tri,tetraの値は異性体3種類の合計値から算出した。表4より、O₃単独による処理の場合 monoCBZは57%分解されるのに対し

表4 各異性体分解量の原水量に対する相対割合(%)

処理法 CBZs	原水	O ₃ 単独	O ₃ /H ₂ O ₂	O ₃ /UV	O ₃ /UV/H ₂ O ₂
mono	100	57	57	70	89
di	100	49	57	64	91
tri	100	43	56	59	90
tetra	100	30	50	52	86
penta	100	20	43	49	80
hexa	100	8	30	53	65

て、hexaCBZは8%しか分解されていない。

一方、O₃/UV法の場合 monoCBZの分解率は70%で、O₃単独の場合より1.2倍分解率が増加しているのに対して、hexaCBZでは53%となり、O₃単独の場合の6.6倍と分解は著しく促進されている。このことから、塩素数の少ないCBZsほどO₃で分解されやすく、塩素数の多いCBZsに対してはUVを照射することで分解量を増加できることがわかった。

4.2 hexaCBZ分解

初期濃度 35 μg/L の hexaCBZ を UV 単独および O₃/UV 法で処理した場合の分解挙動を図4に示す。

図4に示すように、UV 単独の場合、hexaCBZ 濃度は UV 照射量の増加とともに減少し、UV 照射量 9.19 Wh/L で 1 μg/L 程度となった。また、pentaCBZ の生成が認められた。この pentaCBZ の挙動は、実験開始当初 1 μg/L 以下であったものが、hexaCBZ が分解するにつれて、UV 照射量 1.23 Wh/L で 2.6 μg/L で最大となり、以後 UV 照射量の増加とともに減少していく傾向であった。このことから、UV による hexaCBZ の分解は脱塩素反応であると考えられる。

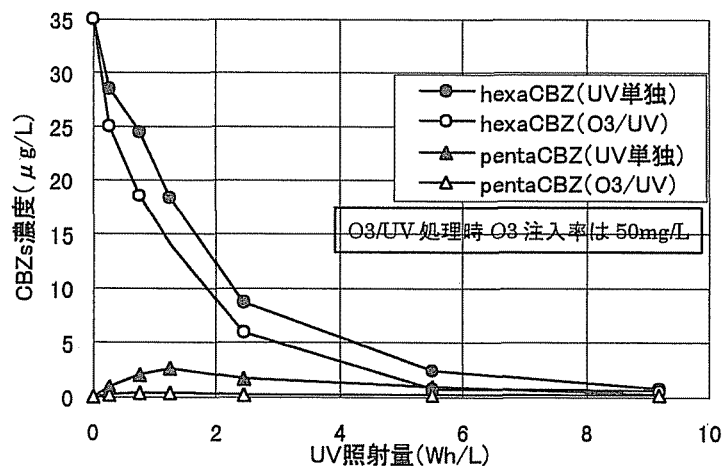


図4 UV 単独及び O₃/UV 法による hexaCBZ 分解挙動

O₃/UV 法の場合、UV 単独と同様に UV 照射量の増加とともに hexaCBZ 濃度は減少した。この時の濃度は、UV 単独より低い値であり、UV 照射量 5.15 Wh/L でほぼ 0 μg/L となった。このことから O₃ を併用することで、より低い UV 照射量で UV 単独と同等の分解量を得られることがわかった。また、pentaCBZ の生成量は最大で 0.34 μg/L であり、UV 単独の場合の 1/8 程度でしかない。このことから、O₃ を併用することにより UV による脱塩素反応で生成する pentaCBZ を抑制する効果のあることも示された。

次いで、hexaCBZ 初期濃度 30 および 95 ng/L において、O₃ 単独および O₃/UV 法で処理した場合の分解挙動を図5に示す。図5に示す通り、初期濃度 35 μg/L の場合と同様に、いずれの初期濃度においても O₃ 注入率の増加とともに hexaCBZ 濃度は減少し、また、O₃ 単独よりも O₃/UV 法で処理した場合のほうが濃度の低くなるのがわかる。

ここで、初期濃度 95 ng/L の場合の O₃ 単独および O₃/UV 法それぞれの hexaCBZ 除去量

(Δ hexaCBZ) を図 6 に、分解速度定数⁴⁾ K_{hexa} を表 5 に示す。

図 6 より、 O_3 注入率の増加とともに O_3 単独、 O_3/UV 法いずれにおいても Δ hexaCBZ は増加する。この時の O_3 単独と O_3/UV 法による Δ hexaCBZ の差は O_3 注入率 10、50、100 mg/L において、それぞれ 42.3、19.4、4.5 ng/L であり、 O_3 注入率が増加するほど差の小さくなるのがわかる。

また、表 5 より、 O_3 単独と O_3/UV 法で分解速度定数を比較すると、 O_3 注入率 10 mg/L の場合、 O_3/UV 法は O_3 単独より 10 倍大きい値であるのに対して、 O_3 注入率 50、100 mg/L ではほぼ同じ値となっている。このことから、 O_3/UV 法の場合には最適な O_3 と UV の注入割合のあるものと考えられる。

O_3 注入率 10 mg/L における O_3/UV 法の値 (1.0×10^{-3}) と O_3 注入率 50 mg/L における O_3 単独の値 (1.3×10^{-3}) をみるとほぼ同じである。同様に、 O_3 注入率 50 mg/L における O_3/UV 法の値 (3.7×10^{-3}) と O_3 注入率 100 mg/L における O_3 単独の値 (3.9×10^{-3}) もほぼ同じである。このことから、 O_3/UV を併用することで、 O_3 単独で処理する場合より少ない O_3 注入率で O_3 単独の場合と同程度の処理ができるといえる。

4.3 DXNs 分解

$O_3/UV/H_2O_2$ を併用した処理法で実際のごみ埋立地浸出水中の DXNs を分解した場合の各同族体ごとのダイオキシン濃度および TEQ 濃度を図 7、図 8 に示す。図 7、図 8 より、原水、処理水いずれも各同族体の存在パターンはほぼ同じである。そこで、原水および処理水について、総ダイオキシン濃度および TEQ に占めるダイオキシン型とフラン型の割合を計算した。その結果、総ダイオキシンについては、原水のダイオキシン型 3150 pg/L で 56%、フラン型 2500 pg/L で 44%、処理水ではダイオキシン型 608 pg/L で 53%、フラン型 548 pg/L で 47%となった。原水と処理水いずれにおいてもダイオキシン型とフラン型の存在割合は約 55 : 45 で変わらなかった。また、TEQ については、原水ダイオキシン型が 16.01 pg/L で 30%、フラン型が 37.04 pg/L で 70%、処理水ダイオキシン型が 3.09 pg/L で 27%、フラン型 8.25 pg/L で 73%と、総ダイオキシンと同様に処理による存在割合の変化はなく、ダイオキシン型 : フラン型 = 約 30 : 70 であった。このことから、 $O_3/UV/H_2O_2$ を併用した処理により、総ダイオキシン、TEQ

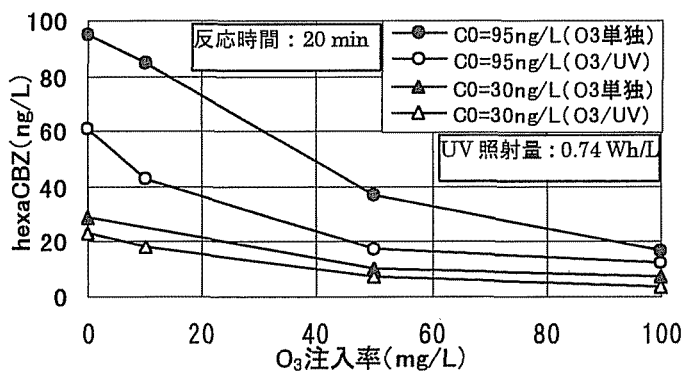


図 5 O_3 単独および O_3/UV 法による hexaCBZ 分解挙動

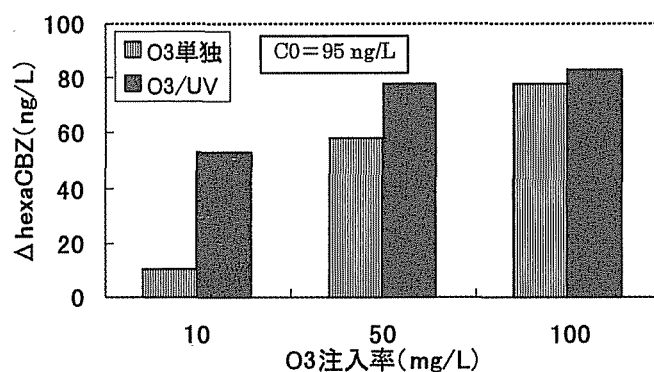


図 6 O_3 単独および O_3/UV 法による Δ hexaCBZ

表 5 分解速度定数 K_{hexa} (1/S)

O_3 注入率 処理法	10 mg/L	50 mg/L	100 mg/L
O_3 単独	1.0×10^{-4}	1.3×10^{-3}	3.9×10^{-3}
O_3/UV	1.0×10^{-3}	3.7×10^{-3}	5.7×10^{-3}

のいずれも、ダイオキシン型、フラン型で偏ることなく除去できることが確認された。

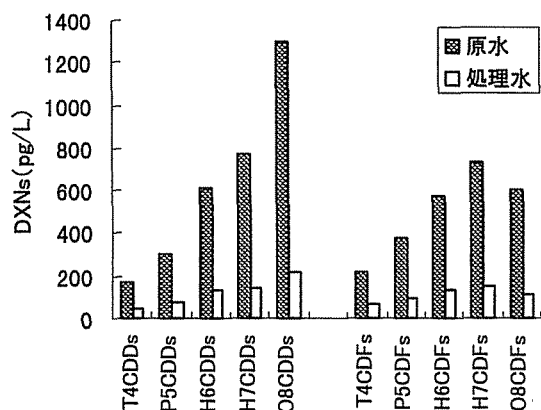


図7 AOP法で処理した場合のDXNs挙動

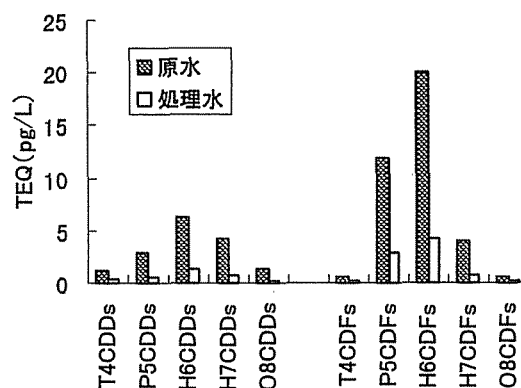


図8 AOP法で処理した場合のTEQ挙動

5. まとめ

O₃を中心としたAOP (Advanced Oxidation Process) 法により、水中のCBZs、DXNsを分解する実験を行った結果、以下に示す知見が得られた。

- 1) CBZsの分解において、AOP法としてはO₃/UV/H₂O₂法が分解に最も効果的であった。また、di、tri、tetraCBZについて、異性体による分解挙動の違いはなかった。
- 2) O₃は低塩素化CBZの分解に、UVは高塩素化CBZの分解に有効であった。
- 3) UV単独でhexaCBZのみを分解したところ、pentaCBZが生成が認められたことから、UVによるhexaCBZの分解反応は脱塩素反応であると考察される。
- 4) O₃/UV法でhexaCBZを分解する場合、O₃単独やUV単独に比べてO₃注入率やUV照射量を低く抑えることができる。また、O₃注入率とUV照射量の間には最適な割合がある。さらに、脱塩素反応で生成するpentaCBZを抑制する効果がある。
- 5) 実際の埋立地浸出水中のDXNsについてO₃/UV/H₂O₂法を適用した場合、ダイオキシン型、フラン型で偏ることなく総ダイオキシン、TEQを除去できることがわかった。

6. 参考文献

- 1) 田中勝ほか：ゴミ焼却施設から排出される有害物質の管理手法に関する研究、平成5年度国立試験研究機関公害防止等試験研究成果報告書、p.10-43 (1993)
- 2) 伊藤三郎、田中俊博、池口学、佐久間博司、中川創太：AOP法によるダイオキシン分解の研究、第8回廃棄物学会、p.787-789 (1997)
- 3) 川本克也、山口尚夫、佐藤淳、米田主、加藤正滋：都市ゴミ焼却排ガスに関するダイオキシン類の代替指標、第8回廃棄物学会、p.562-563 (1997)
- 4) 葛甬生、二見賢一、中川創太、田中俊博、伊藤三郎：AOP法による浸出水中のダイオキシン類の分解除去、「用水と廃水」Vol.40、p.24-28 (1998)