

オゾン電解併用処理による低導電率廃水中の 1,4-ジオキサン除去効果

龍谷大学 大学院 理工学研究科 学○中川 貴裕

龍谷大学 理工学部 正 岸本 直之

三菱重工 保田 雄二

岡山大学 大学院 環境学研究科 正 小野 芳朗

1. はじめに

廃棄物埋立地の浸出水には様々な難分解性有機物が含まれており、その適切な処理方法が求められている。1,4-ジオキサンは、抽出・精製・溶剤などとして広く用いられ(中西ら, 2005)、多くの浸出水から検出される難分解性有機物であるが(Yasuhara, 1995)、発がん性が疑われており、日本での水道水質基準は 0.05mg/L である。また、親水性が高いうえ RO 膜処理や活性炭吸着など従来の処理プロセスでは除去が困難である。そのため、岸本ら(2005)は、促進酸化処理の一つであるオゾン電解併用処理を用いて 1,4-ジオキサンの分解を試み、その除去が確認された。しかしながら、脱塩処理過程を有する浸出水処理プロセスでは処理水の電気伝導率が低いため、水の電気分解にエネルギーを消費するという欠点を有した。

そこで、本研究では電気伝導率の低い廃水に含まれる 1,4-ジオキサンを低エネルギーで分解除去が可能なオゾン電解併用処理装置の開発を試みた。

2. 実験方法

実験装置の構成を図 1 に示す。アノードにはTi/Pt、カソードにはTi電極を用い、各電極に 31cm³の反応槽を設け、電極間には固体電解質として陽イオン交換膜を挟んだ。電極は直径 2mmの穴がパンチングされ、有効電極面積は 17.9cm²である。試料水はアノード槽を通った後カソード槽に流れる。カソード槽では、下方からオゾン曝気(約 40mgO₃/L, 100mL/min)し、流出水は気液分離を行い、6 倍滞留時間経過後の分離液を処理水として採取した。試料水は電解質を含まない 55mg/Lの 1,4-ジオキサン水溶液(COD_{Cr}で 100mgO/L相当)を用い、滞留時間は各槽 6.6 分に設定した。電解電流は 0A~1.24Aの間で変化させて実験を行った。また、同様に電解処理のみの場合においても調べた。

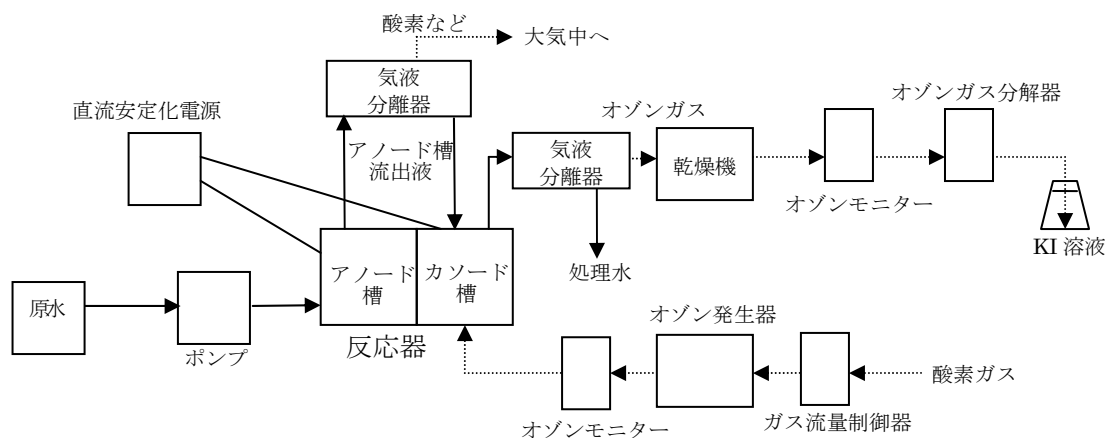


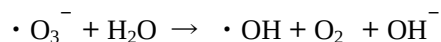
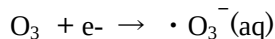
図 1：実験装置の構成

3. 結果と考察

オゾン電解併用処理実験における 1,4-ジオキサン分解量と電解電流の関係を図 2 に示す。アノード槽では
キーワード：オゾン処理 電解処理 促進酸化処理 1,4-ジオキサン 浸出水

代表連絡先：〒520-2194 大津市瀬田大江町横谷 1-5 龍谷大学理工学部環境ソリューション工学科

ほとんど分解できないが、カソード槽では速やかに分解できた。一方、電解単独処理やオゾン単独処理ではほとんど分解できなかったことから、オゾン電解併用処理ではカソードでオゾンと電子が反応し、OH ラジカルの生成反応が起こっていると考えられる。この反応は次式で表されると推測できる(Kishimoto et al., 2005)。



このことは、ラジカルスカベンジャーであるtert-ブタノールを1,4-ジオキサンと共存させてオゾン電解併用処理を行ったときに分解速度が低下したことから推測された。図3よりCOD_{Cr}で表記した1,4-ジオキサン分解量とCOD_{Cr}から推測できる中間生成物の原点における接線の傾きは0.96であり、COD_{Cr}換算で、分解した1,4-ジオキサンの96%が最初の中間生成物になることが分かる。また、1,4-ジオキサンの分解量が増加するにつれ、接線の傾きが低下していることから、中間生成物がさらに分解していることが分かる。

kを1,4-ジオキサンとOHラジカルの二次反応速度定数として擬一次反応速度定数k'を、 $k' = k [\cdot \text{OH}]$ と表すと、次式が成り立ち、定常状態ではその左辺は0であることからk'が計算できる。ただし、V：カソード槽体積、C₀：試料水1,4-ジオキサン濃度、C：処理水1,4-ジオキサン濃度、t：時間、F：流量である。

$$V \frac{dC}{dt} = -k'CV + C_0F - CF$$

図4にk'と電解電流の関係を示す。電解電流が高くなるほど擬一次反応速度定数は大きくなり、処理は速やかに行われることが分かる。k'はOHラジカルの濃度に依存していることから、電解電流の増加とともにOHラジカルの生成量が増加することを示している。

以上のことから、固体電解質を用いることで、電解質を含まない廃水に対してオゾン電解併用処理が適用可能であることが示された。また、オゾンと電子が反応してできるOHラジカルによって水中の1,4-ジオキサンが分解され、その擬一次反応速度定数は電解電流に比例することが確認できた。

謝辞

本研究は科学技術振興調整費、重要課題解決型研究「廃棄物処分場の有害物質の安全・安心保障(研究代表小野芳朗)」の支援を受けて行われた。ここに記して謝意を表する。

参考文献

岸本直之, 保田雄二, 水谷洋, 浅野昌道, 小野芳朗 (2005), 第16回廃棄物学会研究発表会講演論文集, 899-901

Kishimoto, N., Y. Morita, H. Tsuno, T. Oomura, H. Mizutani (2005), Water Res. 39, 4661-4672

中西準子, 牧野良次, 川崎一, 岸本充生, 蒲生昌志 (2005), 詳細リスク評価書シリーズ2, 1,4-ジオキサン, 丸善, 東京

Yasuhara A. (1995), Toxicol. Environ. Chem., 51, 113-120

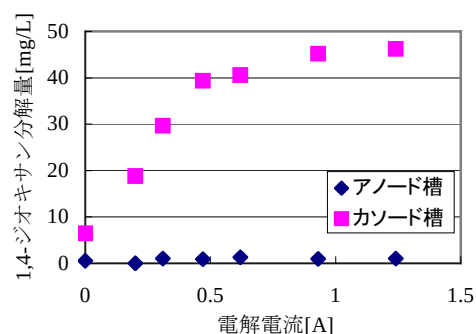


図2: オゾン電解併用処理による1,4-ジオキサン分解量(滞留時間 6.6 分)

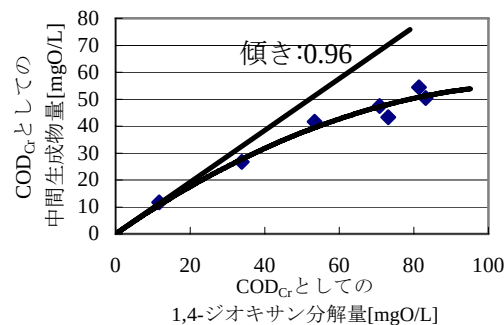


図3: COD_{Cr}としての中間生成物量

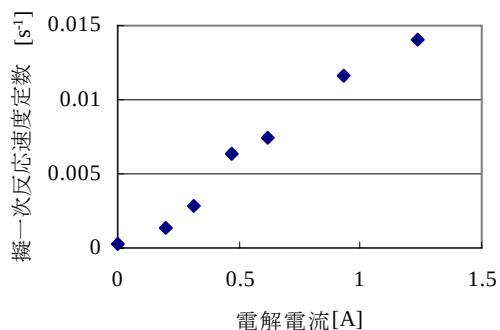


図4: 擬一次反応速度定数