

活性炭吸着とオゾン酸化による埋立地浸出水中のシュウ酸の変化

東北大学	学生会員	○崔 延瑞
東北大学	学生会員	千野 貴彦
東北大学	正会員	千葉 信男
東北大学	正会員	中野 和典
東北大学	正会員	西村 修

1. はじめに

現在、埋め立てはゴミを処理する主要な方法であり、埋立地から発生する浸出水中には多量の生物学的難分解性有機物が含まれる。この排出先である公共用水域の水質保全のために埋立地浸出水の高度処理は益々社会的にも重要な問題となっている。

我々は生物活性炭とオゾン酸化組み合わせ方法によって埋立地浸出水中に多量に含まれる難分解性有機物を高度処理する研究を行っている。この物理・化学・生物学的複合システムの適切な組み合わせを検討するためには有機物成分変化を詳細に解析する必要がある。

埋立地浸出水中にはシュウ酸が含まれる(Tatyana Poznyak, 2008)。シュウ酸は生物学的に易分解性有機物である(Tao Zhang, 2008)。したがってDOC中のシュウ酸の割合が埋立地浸出水の生物分解性の指標になると考えられる。

そこでシュウ酸の割合の変化によって活性炭吸着とオゾン酸化の組み合わせ方法による有機物成分の変化の特徴を明らかにすることを目的として実験的検討を行った。

2. 実験方法

(1) 供試浸出水

本研究では現場の埋立地浸出水処理プロセスの凝集沈殿処理後のものを採取し、供試浸出水とした。DOC約120mg/L、BOD/COD比は約0.1と生物学的に難分解である。また高濃度のアンモニア性窒素(257mg/L)を含む。

(2) 実験装置及び方法

オゾン反応槽は塩化ビニール製の直径6.8cm、高さ100cm、容量3.63Lの円柱型である。オゾンはPSAドライヤーで純酸素を作り出し、無声放電型オゾン発生器(荏原実業製OZSD-1000A)で発生させた。オゾンモニター(荏原実業製EG-5000)で排出オゾンガス濃度を測定した。オゾンの注入率は0.05mg/Lに設定した。

活性炭は粒状活性炭(荏原実業製、密度0.47g/ml)を蒸留水で洗浄し、脱気したものを用いた。吸着実験は三角フラスコに5g/Lとなるように、浸出水とACを入れ7日間20℃で行った。

供試浸出水に対して活性炭吸着(AC)、オゾン酸化

(OX)、活性炭吸着→オゾン処理(AC-OX)、活性炭吸着→オゾン処理→活性炭(最初に使用した活性炭)繰り返し吸着処理(AC $\rightarrow$ OX)の四つの実験を行った。

(3) 測定項目

測定項目はDOC、有機酸でそれぞれDOCについては、0.45 μ mのメンブレンフィルター(milipore製)でろ過したものをDOC用とし、サンプルそのものをTOC用として全有機炭素計(TOC-5000, 島津)を用いて測定した。有機酸はカラム(phenomenex, USA)によるHPLC(LC-10AT, 島津)を使って測定した。シュウ酸/DOCはDOC中にシュウ酸のDOCの割合を示した。

3. 結果及び考察

(1) シュウ酸の測定

五つの短連鎖有機酸サンプル(シュウ酸 8.3 mg/L; 蟻酸 16.7 mg/L; マロン酸 16.7 mg/L; 酢酸 16.7 mg/L; プロピオン酸 25 mg/L)を分析し、HPLCパラメータを調節した。HPLCパラメータの調節によって図1-aに示すようなクロマトグラムが得られた。

浸出水は図1-bのように分析され、有機酸の中ではシュウ酸のみが検出される結果となった。

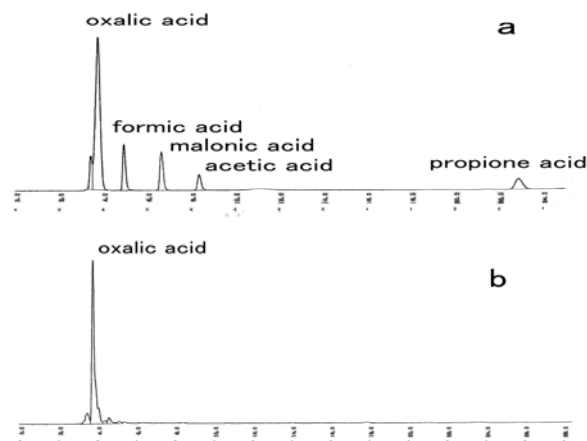


図1. 有機酸の測定例

(a) 標準液(シュウ酸 8.3 mg/L; 蟻酸 16.7 mg/L; マロン酸 16.7 mg/L; 酢酸 16.7 mg/L; プロピオン酸 25 mg/L);
(b) 埋立地浸出水のサンプル。

キーワード：埋立地浸出水、オゾン、活性炭、シュウ酸、DOC

連絡先 〒980-8579 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-06 東北大院・工 環境生態工学研究室 TEL 022-795-7473

(2) 活性炭吸着によるシュウ酸の割合の変化

AC 過程により DOC は 123mg/L から 59mg/L に下がった。一方、埋立地浸出水 DOC 中シュウ酸の割合が 30% から 51% になった。(図 2)

一般に、疎水性物質は吸着しやすく、親水性物質は吸着しにくい。シュウ酸は親水性有機酸であり、活性炭に吸着しにくい (H.MARSH,1970)。したがって、活性炭により吸着した後、残る DOC 中のシュウ酸 DOC の割合が上昇したと考えられる。

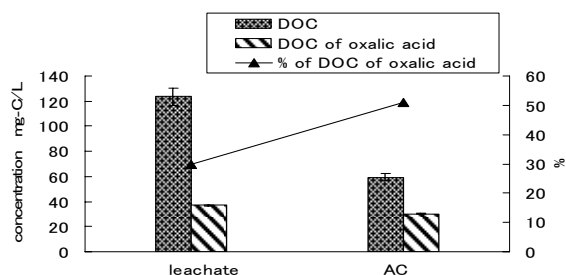


図 2. AC による吸着したサンプル中の DOC とシュウ酸及びシュウ酸/DOC の割合(n=3, P<0.01)

(3) オゾン酸化によるシュウ酸の割合の変化

オゾン注入量 (0.012~0.034mg - O₃/mg - C) 条件下では、埋立地浸出水の DOC とシュウ酸はほとんど変化しなかった。しかし、活性炭により吸着した後の浸出水をオゾン酸化することによって DOC に変化は見られないが、シュウ酸の DOC 濃度は 30mg/L から 37mg/L と上昇した。この結果シュウ酸/DOC は 51% から 62% に上昇した (図 3)。

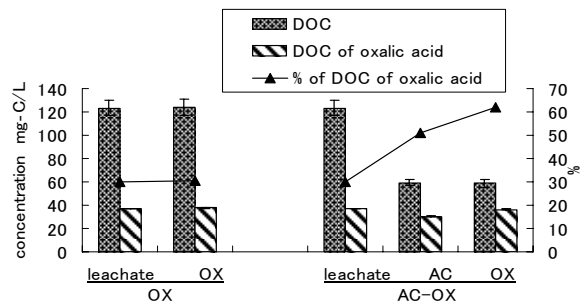


図 3. OX 過程と AC-OX 過程中の DOC とシュウ酸及びシュウ酸/DOC の割合(n=3, P<0.01)

オゾン酸化において、二重結合有機物と芳香族性有機物は優先的に反応する (Urs von Gunten, 2003)。すなわち、オゾン酸化により、疎水性物質は優先的に反応することが知られている。

OX 過程ではオゾンの注入量は低く、活性炭吸着前の埋立地浸出水中には疎水性物質がより多いので優先的に反応し、高分子から低分子になる反応が生じにくい。このため、OX 過程では DOC とシュウ酸がほとんど変化しなかったと考えられる。

活性炭により吸着した後、埋立地浸出水中の疎水性

物質は吸着除去されるので、疎水性物質から親水性になる反応が減少する。その状態でオゾンを注入することで、低分子化反応が進行する。シュウ酸はオゾン酸化の産物であり (Tao Zhang,2008), Faria の研究によるとシュウ酸はオゾン酸化しにくい (P.C.C.Faria,2007)。このため、オゾン酸化によって、シュウ酸がみかけ上最終的な生成物として残り、DOC に占める割合が高まったと考えられる。

(4) AC→OX 過程におけるシュウ酸の割合の変化

AC→OX 過程によりシュウ酸/DOC が 30% から 72% に上昇した (図 3)。

シュウ酸は吸着しにくいので、AC 過程で残存する。その後の OX 過程で高分子の低分子化反応が起こり、またシュウ酸はオゾンによって酸化されにくいので、OX 過程で残存する。2 回目の吸着平衡状態ではオゾン酸化で高分子の低分子化によって生成された低分子有機物が吸着し、1 回目に平衡に達した活性炭は新しい平衡状態になった。シュウ酸は吸着しにくいので液中に残存する。このため、同じ活性炭を使っても、オゾン酸化と吸着繰り返し操作で、シュウ酸/DOC が上がったと考えられる。

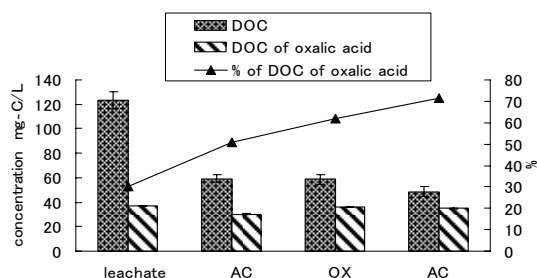


図 4. AC→OX 過程中の DOC とシュウ酸及びシュウ酸/DOC の割合(n=3, P<0.01)

4. 結論

活性炭吸着によりシュウ酸/DOC が上昇し、活性炭吸着後のオゾン酸化により埋立地浸出水中のシュウ酸濃度が上昇する。オゾン酸化と活性炭吸着の組み合わせにより埋立地浸出水中のシュウ酸が残存し、シュウ酸/DOC が上昇するが、シュウ酸は生物学的に易分解性有機物であるので、生物処理を組み合わせることで有効な処理となる可能性が高い。

参考文献

- Tatyana Poznyak, et.al. Journal of Hazardous Materials, Vol. 152, Issue 3, pp.1108-1114, 2008
- Tao Zhang, et.al. Water Research, Vol. 42, Issues 6-7, pp. 1563-1570, 2008
- Urs von Gunten, Water Research, Vol. 37, Issue 7, pp.1443-1467, 2003