

青森県県境廃棄物浸出水に含まれる 1,4-ジオキサンに対する オゾン UFB 処理の適用に関する基礎検討（その 2）

(株)鴻池組 正会員 ○大山 将、非会員 松生隆司

(株)ワイビーエム 非会員 大坪修平、非会員 宇川岳史

1. はじめに

青森・岩手県境不法投棄事案における青森県側の対応は、2004 年から廃棄物の撤去が開始され、2013 年 12 月に廃棄物等の全量撤去が完了している。現在は、現場内に依然として残る汚染地下水の対策として、遮水壁で汚染の拡散を防止しながら集水し、浸出水処理施設で処理されている¹⁾²⁾。なお、現在遮水壁内地下水で環境基準値と比して超過の度合いが最も大きい物質は 1,4-ジオキサンとなっている³⁾。

1,4-ジオキサン(DXA)は親水性が高く、揮発性及び微生物分解性が低いため、従来の主要な排水処理技術である曝気や凝集沈殿のような物理化学的処理や、活性汚泥法のような生物処理による除去が困難とされる⁴⁾。近年、オゾン酸化分解、1,4-ジオキサン分解菌を用いた生物処理事例などが報告され、除去技術の開発が進んでいるが⁵⁾、オゾン酸化分解において、オゾン単独では 1,4-ジオキサンとの反応性は低く、過酸化水素水や紫外線照射を併用してオゾンの分解速度を高めることでヒドロキシルラジカル(OH ラジカル)生成を促進させる促進酸化法(Advanced Oxidation Processes : AOP)が有効な 1,4-ジオキサン分解技術とされている⁶⁾。

筆者らは、1,4-ジオキサン処理に適用可能な、低コストでコンパクトなオゾン酸化分解処理技術の確立を目指し、処理対象水にオゾンガスを注入する手段として気体溶解効率が高いウルトラファインバブル⁷⁾(UFB、1 μ m 未満の気泡)技術を適用し(以下、オゾン UFB と称する。)、凝集沈殿処理等の前処理を省略して、可能であればオゾン単独での処理を、困難な場合は過酸化水素水を併用した促進酸化法(オゾン UFB-AOP 処理)を想定した。本報告では、前報⁸⁾に続き、1,4-ジオキサンを含む水に対してオゾン UFB の適用に関する基礎検討として実施した、室内試験の結果について紹介する。

2. 試験方法

2.1 1,4-ジオキサンを含む処理対象水

前報⁸⁾と同様、青森県田子町の現地遮水壁内側に設置された集水井戸 CW-2 より、1,4-ジオキサンを含む実際の地下水(浸出水)を採水し、試験に使用した。

2.2 ウルトラファインバブル(UFB)発生装置

UFB 発生装置として、(株)ワイビーエム製のフォームジェット小型試験機(FJP-3;50L/min;水中ポンプと一体化した装置、図-1)を使用した。フォームジェットはキャビテーション自己発振渦流方式で UFB を発生させる大流量処理向けの装置⁹⁾であり、目詰まりが少ない構造で汚水等を直接処理可能などの特徴を有する。土木分野ではアルカリ性排水の中和(炭酸ガス UFB)⁹⁾、干潟域などの海域貧酸素対策(酸素ガス UFB)¹⁰⁾、湖沼アオコ対策や底質汚泥改質(オゾン UFB)¹¹⁾などで活用されている。

2.3 オゾン発生装置

空冷式オゾン発生器 FOG-AC5G(オゾン発生量:最大 5g/hr)を使用した。また、PSA 酸素ガス発生装置 ITO-01(酸素濃度:90%以上、発生量:1.2L/min)を使用してオゾン発生装置に酸素を供給した。オゾン測定機器として、オゾン濃度計:OZM-5000G、溶存オゾン計:OZ-21Pを使用した。

2.4 実験方法

過酸化水素水を添加した促進酸化法(オゾン UFB+AOP 処理)として、フォームジェット(FJ)にオゾンを供給するラインに、オゾンに対して所定のモル比で過酸化水素水を添加するラインを追加することで、オゾンと過酸化水素水をフォームジェット内で反応させた(写真-1)。過酸化水素水を添加しない場合は、オゾン UFB を処理対象水に供給するオゾン単独での処理となる。所定時間経過後に分析用試料を採取し、1,4-ジオキサン濃度を確認した。実験条件等を表-1 に示す。

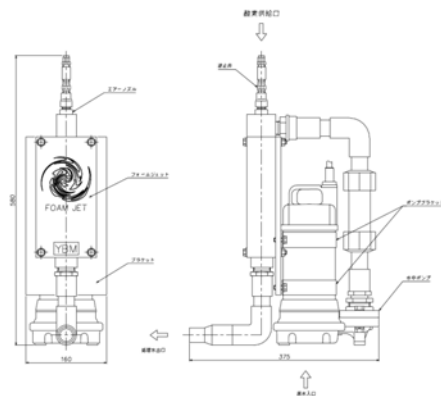


図-1 フォームジェット小型試験機外観

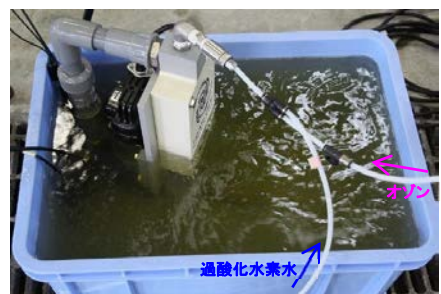


写真-1 実験状況(浸出水;AOP 処理)

キーワード：1,4-ジオキサン、不法投棄、浸出水、オゾン、ウルトラファインバブル、促進酸化法

連絡先：〒103-0023 東京都中央区日本橋本町 1-9-1 (株) 鴻池組 環境エンジニアリング本部 環境技術課 Tel.03-5201-7920 Fax.03-5201-7925

3. 試験結果

処理対象水(浸出水)には、1,4-ジオキサンの他に TOC 成分、鉄、マンガン、臭化物イオンなどが含まれる(表-2)。

「オゾン UFB+AOP」および「オゾン UFB」による 1,4-ジオキサン処理結果を図-2 に示す。

前報⁸⁾では、「オゾン UFB」(オゾン単独)処理で、鉄やマンガンの酸化に由来する着色や懸濁物質が生じる一方で、1,4-ジオキサン分解はほとんど進行しなかった。その後さらに検討を進め、オゾン注入量をかなり増加させることで、1,4-ジオキサンが有意に分解することを確認した。そこで、オゾンガス濃度:70g/m³、オゾンガス量:0.50L/min、試験水量を30Lとして、オゾン注入濃度(時間あたり)を20mg/L・hr から70mg/L・hr と3.5 倍増加させた。

①～④の「オゾン UFB+AOP」処理では、初期濃度 1.4mg/L(④は 1.2mg/L)に対して、120 分後には①0.33mg/L、②0.28mg/L、③0.24mg/L、④0.35mg/L と処理目標の 0.25mg/L (排水基準 0.5mg/L の 1/2)前後まで1,4-ジオキサンは分解した。この時の1,4-ジオキサン分解に必要なオゾン量は③の条件で 60g-O₃/g-DXA であった。180 分後には 0.14～0.18mg/L までさらに濃度は低下した。処理水の状況は①、②:ほぼ透明(無色)、③:120 分後にはほぼ透明(無色)、180 分後はやや着色、④:60 分後にはほぼ透明(無色)、240 分後は着色、であった。

⑤の「オゾン UFB」(オゾン単独)処理でも、着色や懸濁物質は生じるが、120 分後には 0.53mg/L、180 分後には 0.28mg/L と1,4-ジオキサンは分解した。1,4-ジオキサン分解に必要なオゾン量は180 分後で 110g-O₃/g-DXA であった。なお、オゾン単独の処理では、着色や懸濁物質が生じること、処理水には溶存オゾンが検出されるため、濃度によっては後オゾン処理が必要であること、副生成物として臭素酸が生成することが判明した。

まとめ

気体溶解効率が高い UFB 技術の適用により、オゾン注入量をかなり増加させることも可能であり、実際に 1,4-ジオキサンを含む地下水(浸出水)に対して、前処理を省略して直接、オゾン酸化分解および過酸化水素水を添加した促進酸化法(AOP)を行い、1,4-ジオキサンが効果的に分解することが確認できた。従って、低コストでコンパクトな処理設備を構築することが可能であると考ええる。着色、懸濁物質・副生成物の生成、後オゾン・排オゾン処理等を勘案すると、「オゾン UFB」(オゾン単独)処理よりは「オゾン UFB+AOP」処理を選択する方が合理的である。「オゾン UFB+AOP」処理では、オゾンと過酸化水素のモル比は、今回の対象水(浸出水)では 1:1 が最適と考えられた。

謝 辞 本検討の実施にあたり、試料水の提供および技術的なご指導を頂いた青森県環境生活部環境保全課県境再生対策グループの皆様には感謝の意を表する。

参考文献 1) 青森県:青森・岩手県境不法投棄事業 環境再生に向けた取り組み、<http://www.pref.aomori.lg.jp/soshiki/kankyo/hozen/files/H26pannu.pdf>(2021 年 3 月閲覧)
2) 青森県:青森県境廃棄物 浸出水処理設備、<http://www.pref.aomori.lg.jp/soshiki/kankyo/hozen/files/mizusyoripamph.pdf>(2021 年 3 月閲覧) 3) 青森県:県境不法投棄事業アーカイブ資料編 環境モニタリング調査、https://www.pref.aomori.lg.jp/nature/kankyo/archive-siryu-monitor_02.html(2021 年 3 月閲覧) 4) 環境省:1,4-ジオキサン処理技術に関する状況、中央環境審議会水環境部会排水規制等専門委員会(第 4 回)資料7、<https://www.env.go.jp/council/09water/y0912-04/mat07.pdf>(2021 年 3 月閲覧) 5) 公害防止の技術と法規 編集委員会:新・公害防止の技術と法規 2019 水質編 技術編、pp.292-293、2019 6) 日本オゾン協会:オゾンハンドブック[改定版]、2016 7) 独立行政法人製品評価技術基盤機構:ファインパブルの概要、<https://www.nite.go.jp/gcet/fb/outline.html>(2021 年 3 月閲覧) 8) 大山ほか:青森県境廃棄物浸出水に含まれる 1,4-ジオキサンに対するオゾン UFB 処理の適用に関する基礎検討、土木学会第 75 回年次学術講演会概要集、VII-69、2020 9) (株)ワイビーエム資料:https://www.ybm.jp/download/FB_FJ.pdf(2021 年 3 月閲覧)
10) 山西ほか:噴流式水質改善システムによる貧酸素水塊の解消とその対策に関する現地調査、土木学会西部支部研究発表会講演概要集、pp.971-972、2008 11) 環境省:環境技術実証事業湖沼等水質浄化技術分野 実証技術カタログ、pp.27-32、No.6 噴流式水質浄化システム、http://www.env.go.jp/policy/etv/field/r04/r04_guide.pdf(2021 年 3 月閲覧)

表-1 実験条件

実験ケース		①	②	③	④	⑤
UFB発生装置		FJ	FJ	FJ	FJ	FJ
処理対象試料		浸出水	浸出水	浸出水	浸出水	浸出水
処理方式		オゾンUFB +AOP	オゾンUFB +AOP	オゾンUFB +AOP	オゾンUFB +AOP	オゾンUFB
AOPモル比 (O ₃ : H ₂ O ₂)		1 : 4	1 : 2	1 : 1	1 : 0.5	—
1,4-ジ 材料濃度 (試験開始時)	mg/L	1.4	1.4	1.4	1.2	1.4
試験水量	L	30	30	30	30	30
オゾンガス濃度	g/m3	70	70	70	70	70
オゾンガス量	L/min	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
オゾンガス発生量	g/hr	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10
	g/min	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
処理時間	min	180	180	180	240	360
オゾン注入濃度(時間あたり)	mg/L・hr	70	70	70	70	70
オゾン注入量(最終)	g	6.30	6.30	6.30	8.40	12.60
オゾン注入濃度(最終)	mg/L	210	210	210	280	420

(注) FJ: フォームジェット

表-2 処理対象水の 1,4-ジオキサン等の濃度

試料区分	項目	1,4-ジ 材料 C ₆ H ₈ O ₂	TOC	鉄 Fe	マンガン Mn	臭化物イオン Br ⁻	pH
	単位	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	—
浸出水 (CW-2)		1.4	45	0.4	16	14	7.1
(参考) 水道水質基準		0.05	3	0.3	0.05	—	5.8-8.6

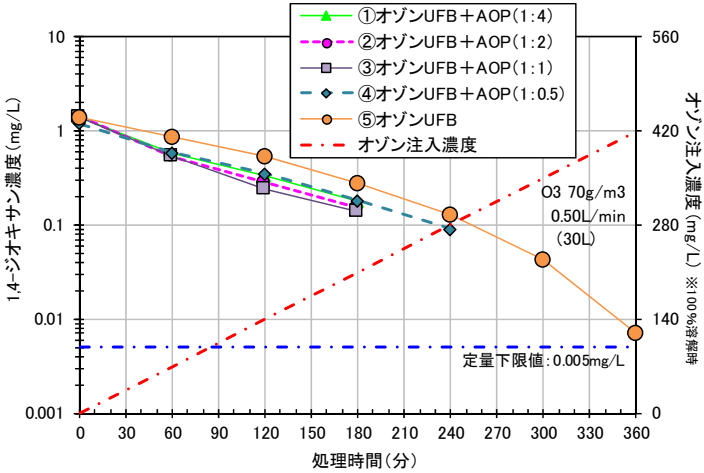


図-2 オゾン UFB+AOP による 1,4-ジオキサン処理結果