

N－5 促進酸化法による浸出水中のダイオキシン類除去の検討

アタカ工業（株） ○宮前博子 塩谷隆亮
船石圭介 関 廣 二

1. はじめに

埋立浸出水処理においてダイオキシン類（DXNs）対策が大きな課題となっており、促進酸化処理（AOP）を利用した分解技術が検討されている。促進酸化処理はオゾン、紫外線、過酸化水素などの組み合わせにより強酸化力を有する OH ラジカルを発生させ、難分解性有機物を酸化分解する処理方法であり、最近埋立浸出水においても微量有害物質の分解除去に適するものとして採用されはじめています。

ここでは、オゾンと過酸化水素を組み合わせた処理方式を適用し、埋立浸出水中の DXNs 除去を目的とした検討を行った。浸出水における促進酸化処理の特性把握を目的として、オゾン単独では分解されにくい酢酸を指標に分解実験を行い、若干の知見を得たので報告する。また、DXNs を実際の浸出水砂ろ過処理水に添加して分解除去実験を行った結果についても報告する。

2. 実験概要

2. 1 実験方法

実験は2種類の装置を用いて行った。表1に用いた装置の仕様を示す。

図1に実験の処理フロー図を示す。処理は連続式で行い、供試水はポンプにて装置下部より供給し、上部より流出させた。オゾンガスは反応塔底部に設置した散気筒より連続注入した。過酸化水素は供試水ラインへ所定の注入量になるよう連続的に注入した。オゾン注入率は、ガス風量を一定とし、オゾンガス濃度を変化させることで調整した。

運転条件は、オゾン注入率、過酸化水素注入率、滞留時間をそれぞれ変化させ、各実験において定常状態になった時点の処理水をサンプリングした。サンプルは供試水および処理水とし、DXNs 濃度、酢酸ナトリウム濃度等を分析した。また溶存オゾン濃度、溶存過酸化水素濃度、注入および排オゾンガス濃度についても測定し、消費オゾン量、消費過酸化水素量などを計算で求めた。

DXNs 分解性能は DXNs 実測濃度および、算出した毒性当量（TEQ）を用いて、分解率を求め評価した。

表1 装置仕様

装置	装置 I	装置 II
容量	7 L	50 L
水深	1000mm	4000mm
装置底面形状	φ 95 mm	100mm×120mm
断面積	0.007 m2	0.012 m2
ポンプガス風量	2 L/min	8L/min

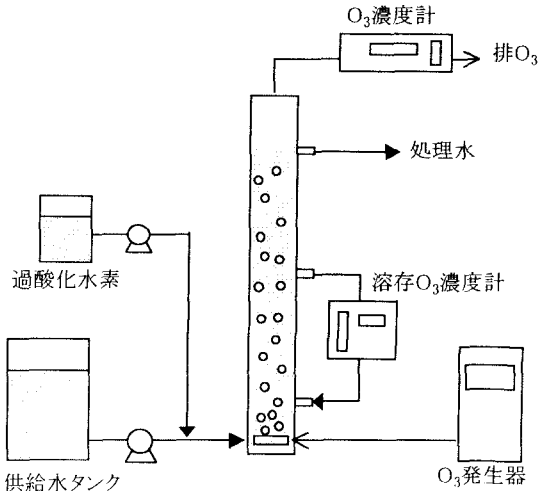


図1 実験フロー図

2. 2 供試水の調整

供試水として、焼却灰を中心に埋め立てられた数ヶ所の最終処分場浸出水の砂ろ過処理水を用いた。用いた浸出水の性状を表2に示す。

DXNs 分解実験では飛灰から抽出した DXNs 濃縮液を浸出水に添加した浸出水を実験原水とした。酢酸ナトリウムは初期濃度が10mg/Lとなるよう添加した。

表2 浸出水水質

	浸出水Ⅰ	浸出水Ⅱ	浸出水Ⅲ
pH	6.7	7.7	7.0
アルカリ度 [mg-CaCO ₃ /L]	23	128	25
TOC [mg/L]	11	13	9
COD _{Mn} [mg/L]	10.8	12	10
Cl ⁻ [mg/L]	2790	4000	3700

2. 3 分析方法

注入オゾンガス濃度、排オゾンガス濃度は紫外線吸収式オゾンモニタ（荏原実業（株）製）にて測定した。反応塔内の溶存オゾン濃度は、インライン型の紫外線吸収式溶存オゾン計（荏原実業（株）製）にて測定した。溶存過酸化水素濃度は、比色法である DMP 法にて分析した。酢酸ナトリウムはイオンクロマトグラフ（ダイオネクス製）にて分析した。

3. 結果と考察

3. 1 オゾンと過酸化水素の反応条件の検討

オゾンと過酸化水素の最適比率に及ぼす水質の影響

図2は装置Ⅰを使用し、オゾン注入率が一定で過酸化水素注入率を変えた時の実験結果である。オゾンと過酸化水素の反応においては両者の注入率の間に最適比率が存在することが報告されている¹⁾、浸出水においてもオゾン注入率に対し最適な過酸化水素注入率が存在することが確認された。

数種類の浸出水に対して同様に実験した結果、酢酸分解率がピークとなる最適な消費比率は浸出水によって異なったが、そのときの値は0.5~0.7（モル比）程度となった。また、水道水では、最適な消費比率が0.86と過酸化水素の比率が高くなっていた。これらの現象は供試水水質の違いによる、過酸化水素との反応以外で消費されるオゾン量の影響によるものと考えられる。

また、図4に示すように酢酸分解率は過酸化水素の消費量により決定されるので、必要な過酸化水素消費量と、浸出水性状による最適な比率を維持するようなオゾンの注入量の決定により、酢酸分解率が決定される。このようにオゾンと過酸化水素の反応条件の決定において、浸出水の性状が大きく影響する。

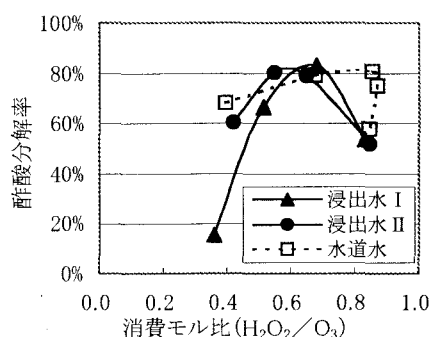


図2 H₂O₂/O₃比率と酢酸分解率の関係

2種類の装置による反応性の検討

浸出水Ⅱを用い、2種類の装置による酢酸分解実験を行った。図3にはオゾン消費量が同一の条件時の酢酸分解率と消費モル比の関係を示したが、両装置で最適比率や得られた酢酸分解率が異なった。これは装置形状や操作条件の違いによる反応塔内の混合状態の違いが、オゾンと過酸化水素によるラジカル反応に影響したためと考えられる。

また、図4は最適な消費比率で実験した時の、各装置における消費過酸化水素量と酢酸分解率の関係を示したものである。ここでは、消費過酸化水素量の増加に伴って酢酸分解率が増加

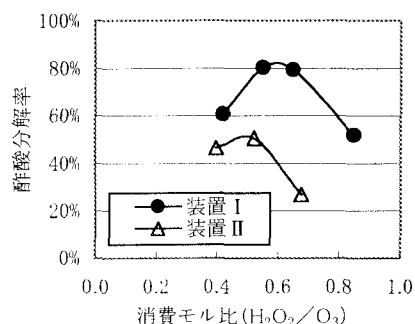


図3 H₂O₂/O₃比率と酢酸分解率の関係

する傾向が確認され、装置Ⅰと装置Ⅱでその傾向が一致した。これは、酢酸分解に寄与するOHラジカルの生成が、過酸化水素の消費量により決定していることを示している。

これらは、装置形状による違いはあるものの最適比率を維持しながらオゾン注入量を増加させることで、過酸化水素消費量を増加させることができ、必要な酢酸分解率を得られることを示している。このようにオゾンと過酸化水素の反応においては、過酸化水素を効率よく消費させる条件の設定が重要となることがわかる。なお、装置の混合とオゾンと過酸化水素の反応性については別途検討している。

3. 2 DXNs 分解除去性能の検討

図5は浸出水Ⅲを用いた時のDXNs 分解実験の結果を示している。オゾン注入率は75~300mg/Lの範囲内で3通りに設定した。過酸化水素は、酢酸の分解実験により得られていた最適比率0.56 (H₂O₂/O₃、モル比) になるように注入量を設定した。滞留時間は30分とした。

DXNs 分解率は消費オゾン量が高くなるにしたがって、実測濃度 (pg/L)、毒性当量 (pg-TEQ/L) とともに高くなった。これはオゾン消費量が高くなることで過酸化水素の消費量も増加し、DXNs 分解に寄与するOHラジカルが増加したためと考えられる。

図6には、各種浸出水を供試水とした時のDXNs 分解率と酢酸分解率の関係を示した。オゾン注入率は75~300mg/L、過酸化水素注入率は、オゾンとの消費比率がそれぞれ最適になるよう浸出水性状にあわせて設定した。

ここでは実験条件や浸出水の性状を問わず、DXNs 分解率と酢酸分解率に相関関係が見られ、オゾンと過酸化水素を組み合わせた促進酸化処理によるDXNs 分解性能を検討するにあたっては、酢酸分解率を指標とすることが可能であると考えられる。なお、高分解率の範囲でやや相関のばらつきが見られるが、これはDXNs 濃度が低濃度領域であることによる分析上の課題も含んでいるものと考えられ、今後の検討課題としている。

4. まとめ

- (1) オゾンと過酸化水素の反応条件の決定において、浸出水の性状が大きく影響する。
- (2) 酢酸の分解率は、過酸化水素の消費量に影響を受けるため、浸出水適用に際して過酸化水素を効率よく消費させる条件設定が重要となる。
- (3) オゾンと過酸化水素による促進酸化処理を埋立浸出水へ適用し、ダイオキシン類の分解が可能であることを確認した。

(参考文献)

- 1) 新版オゾン利用の新技术, 79-83, (1993)

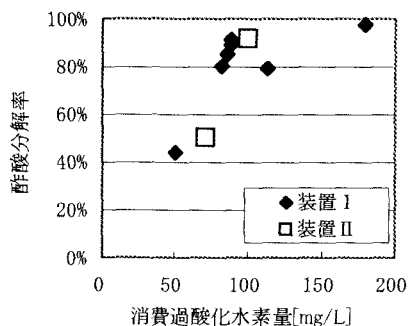


図4 消費過酸化水素量と酢酸分解率の関係

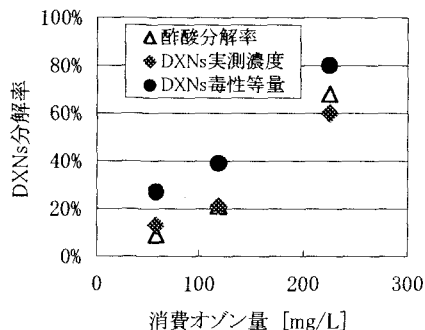


図5 酢酸分解率とDXNs 分解率の関係

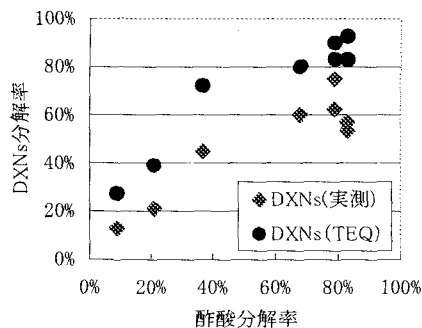


図6 酢酸分解率とDXNs 分解率の関係