

B-35 飛灰洗浄廃液に含まれる1,4-ジオキサンの 光触媒分解に及ぼす無機イオンの影響

○畑本 通子^{1*}・陳 小強²・筒井 裕文²・澤田 あおい³・藤原 拓²・深堀 秀史⁴

¹高知大学大学院総合人間自然科学研究科 (〒783-8502高知県南国市物部乙200)

²高知大学教育研究部自然科学系農学部 (〒783-8502高知県南国市物部乙200)

³高知大学農学部農学科 (〒783-8502高知県南国市物部乙200)

⁴愛媛大学大学院農学研究科紙産業特別コース (〒799-0113 愛媛県四国中央市妻鳥町乙127)

* E-mail: b12m6j32@s.kochi-u.ac.jp

1. 背景および目的

1,4-ジオキサンは、ヒトに対する発がんの可能性、水への高い溶解性、生物難分解性が指摘され、人の健康保護に関する水質環境基準項目及び地下水環境基準項目基準値として 0.05 mg/L 以下、水質汚濁防止法における排水基準として 0.5 mg/L 以下がそれぞれ設定されている。廃棄物最終処分場浸出水中には高濃度、高頻度で 1,4-ジオキサンが含まれることが報告されており、筆者らはその起源の一つとして、都市ごみ焼却飛灰を指摘するとともに、焼却飛灰を水で洗浄することで 1,4-ジオキサンが容易に抽出可能であることを明らかにした¹⁾。これらの知見をもとに、処分場からの 1,4-ジオキサンの浸出抑制を目的とした埋立前飛灰の水洗処理システムの構築を目指している。飛灰洗浄廃液中に水洗で溶出させた 1,4-ジオキサンの処理法として、酸化チタンによる光触媒分解を検討しているが、洗浄廃液中に高濃度で含まれる無機イオンによる阻害²⁾が懸念される。そこで本研究では、酸化チタンによる 1,4-ジオキサンの光触媒分解に無機イオンが及ぼす影響を明らかにすることを目的とし、酸化チタン (P-25) を用いて 1,4-ジオキサンの分解実験を行った。Cl⁻、SO₄²⁻、CO₃²⁻、HCO₃⁻、Na⁺、Ca²⁺の各無機イオンが光触媒反応に及ぼす阻害影響を評価するとともに、飛灰洗浄廃液中での 1,4-ジオキサンの分解特性を調査した。

製した。NaCl および CaCl₂ は各 0, 50, 100, 500, 1000mM に、Na₂SO₄、Na₂CO₃ および NaHCO₃ は各 50mM に設定し、これに 1,4-ジオキサンが 1mg/L になるよう添加して調整した溶液を光触媒実験の供試試料として用いた。

(2) 飛灰洗浄廃液の調製

飛灰洗浄廃液の調製は以下の手順で行った。都市ごみ焼却施設のバグフィルタから排出された飛灰 6.0 g を 50 mL 容のテフロン製遠沈管に入れ、純水 30 mL を添加し、振とう強度 200 回/分、振れ幅 3 cm で 5 分間平行振とうさせた。その後、3,000 rpm で 5 分間遠心分離を行い、ガラス繊維ろ紙(Whatman GF/B: 孔径 1μm)で吸引ろ過した上清を飛灰洗浄廃液とした。この飛灰洗浄液を必要に応じて希釈し、さらに 1,4-ジオキサンが 1mg/L となるように添加した溶液を実験試料として用いた。飛灰洗浄廃液に含まれる不揮発性有機炭素 (NPOC)、無機イオン濃度および pH を表 1 に示す。ここで、NPOC 濃度は TOC 計、無機イオン濃度はイオンクロマトグラフィーにより測定するとともに、無機炭素濃度は M・P アルカリ度の測定値から算出した。

表 1 飛灰洗浄廃液の組成

pH	NPOC(mgC/L)	無機イオン濃度 (mM)				
		Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
12.5	45.9	229	311	961	43.6	49.6

2. 実験方法

(1) 無機イオン溶液の調製

各無機イオンが 1,4-ジオキサンの光触媒分解に及ぼす影響を調査するために、超純水を用いて無機イオン溶液を調

(3)酸化チタン(TiO₂)による光触媒分解

各実験試料 50 mL に TiO₂ として P-25 (Degussa 社) 25 mg を添加したのち、スターラーで攪拌しながら 1,000 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ の紫外線 (最大波長 365 nm) を照射した。既定の時間紫外線を照射した後に、そのサンプルをガラス繊維ろ紙 (Whatman GF/B : 孔径 1 μm) で吸引ろ過し、ヘッドスペース-GC/MS 法にて 1,4-ジオキサン濃度を測定した。

3. 実験結果および考察

(I)無機イオンが 1,4-ジオキサンの光触媒分解に及ぼす影響

NaCl, CaCl₂ が 1,4-ジオキサンの光触媒分解におよぼす影響を一次反応速度定数で評価し、その結果を表 2 に示す。50 mM の条件では NaCl および CaCl₂ の一次反応速度定数は各々 0.0728 および 0.0476 (min^{-1}) と大きな差がみられた。そこで、Cl⁻濃度に着目してグラフを作成したところ (図 1), NaCl および CaCl₂ いずれの溶液でも、Cl⁻濃度の増加にともない反応速度定数が低下する同様の傾向が観察された。既往研究においても Na⁺の阻害影響が大きいと報告されていることから³⁾, NaCl および CaCl₂ 溶液中での 1,4-ジオキサンの光触媒分解速度の低下は、Cl⁻による阻害影響が原因と考えられた^{2,4)}。また、飛灰洗浄廃液中の濃度レベルに相当する 1,000mM の条件では、一次反応速度定数が 0.0037 (NaCl の場合) および 0.0068 (CaCl₂ の場合) (min^{-1}) と、イオンが存在しない条件より 2 オーダー低下し、影響が大きいことが示唆された。

各陰イオン (50 mM) が 1,4-ジオキサンの光触媒分解におよぼす影響を 1,4-ジオキサンの残存率の経時変化で評価した結果を図 2 に示す。図 2 より、純水中では 5 分後に約 83%, 10 分後にはほぼ 100% の 1,4-ジオキサンが分解除去された。一方、陰イオンが存在する条件では 30 分後の除去率が Cl⁻では約 99%, SO₄²⁻では約 84%, HCO₃⁻では約 75% と高い分解除去率を維持したが、CO₃²⁻が存在する条件では 60 分後の除去率が約 28% と低かった。各陰イオンが存在する条件下での 1,4-ジオキサンの一次反応速度定数は Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ に関しての各々 0.0728, 0.0261, 0.0198, 0.0015 (min^{-1}) となり、阻害影響は Cl⁻ < SO₄²⁻ < HCO₃⁻ < CO₃²⁻ の順となった。陰イオンと OH ラジカルとの反応速度定数が Cl⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻ の順で大きくなることが報告されており³⁾, 本研究の結果と対応している。

(2)飛灰洗浄廃液中での 1,4-ジオキサンの光触媒分解特性と希釈効果

今回実験で用いた飛灰洗浄廃液の組成を表 1 に示しているが、Cl⁻濃度が 961mM と極めて高く、加えて阻害影響が大きい CO₃²⁻が 43.6 mM 存在した。これらの飛灰洗浄廃液を

TiO₂ で光分解処理する際には、これらの共存無機イオンによる阻害が生じるものと推察された。そのため、洗浄廃液を 10 倍および 100 倍希釈することにより、共存無機イオンによる阻害影響の低減を試みた。

各希釈倍率の条件下での 1,4-ジオキサン濃度の経時変化を図 3 にそれぞれ示す。図 3 より、無希釈の条件では 24 時間後の除去率が 22 % と低かったのに対して、10 倍希釈では実験開始 18 時間後には 56 %, 24 時間後には 98 % となった。100 倍希釈では 1 時間後には 1,4-ジオキサンの排水基準値 0.5mg/L を下回り、4 時間後には 97% が分解除去された。希釈により無機イオンの阻害影響が低減されたことが、分解速度が向上した原因の一つと考えられる。また、無希釈の

表 2 NaCl, CaCl₂ 溶液中の 1,4-ジオキサン反応速度定数 (min^{-1})

	イオン濃度 (mM)				
	0	50	100	500	1000
NaCl	0.1506	0.0728	0.0377	0.0077	0.0037
CaCl ₂	0.1506	0.0476	0.0332	0.0068	0.0051

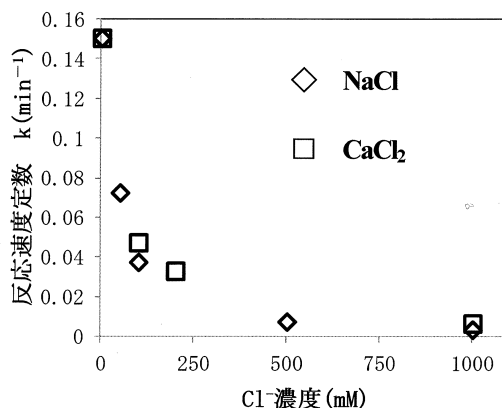


図 1 NaCl, CaCl₂ 溶液中の Cl⁻濃度と反応速度定数の関係

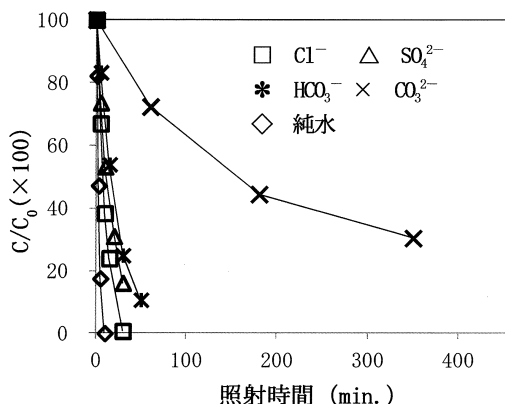


図 2 陰イオンが 1,4-ジオキサンの光触媒分解に及ぼす影響

条件での一次反応速度定数は $7.0 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ であったのに対して、100 倍希釈廃液の一次反応速度定数は $5.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ となり、反応速度定数が 2 オーダー増加した。しかしながら、50 mM の Cl^- 溶液中での一次反応速度定数 ($7.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$) と比較すると 1 オーダー低かった。100 倍希釈の廃液中の Cl^- 濃度は 10 mM 程度であり、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- および SO_4^{2-} 濃度は 1mM 以下であったにもかかわらず、50 mM の Cl^- 溶液中よりも反応速度定数と大幅に低下したことから、飛灰洗浄廃液中の阻害影響については、陰イオン以外の物質による阻害影響が考えられた。今回用いた飛灰洗浄廃液中には、表 1 に示すように 1,4-ジオキサン以外に高濃度の NPOC が含まれており、それらが阻害影響を及ぼしていると考えられた。無希釈の条件では飛灰洗浄廃液中の NPOC が 45.9 mgC/L であったのに対して、添加された 1,4-ジオキサンの 0.55 mgC/L であり、NPOC の大半が 1,4-ジオキサン以外であったため、光触媒反応にともない生成したラジカルが 1,4-ジオキサン以外の有機炭素の分解に主に消費され、1,4-ジオキサンの分解速度が低かったと判断される。一方、10 倍希釈の条件では、図 3 に示すように、初期の分解速度は低かったが、12 時間後から分解速度が増加した。実験開始時には 1,4-ジオキサン以外の NPOC が 1,4-ジオキサン由来の NPOC より 1 オーダー高かったことから、初期の分解速度が低かったと考えられる。一方、12 時間後には 1,4-ジオキサン以外の NPOC が 0.75 mgC/L、1,4-ジオキサンが 0.36 mgC/L とほぼ同程度の濃度となり、その結果 12 時間以後の 1,4-ジオキサン分解速度が増加したと判断される。100 倍希釈の条件では、実験開始時より 1,4-ジオキサン由来の NPOC の割合が高かったため、高い分解速度が得られたと判断される。

4. まとめ

本研究では、 TiO_2 による 1,4-ジオキサンの光触媒分解に無機イオンが及ぼす影響を明らかにするとともに、飛灰洗浄廃液中での 1,4-ジオキサンの分解特性を評価した。その結果、陰イオンによる阻害影響は $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{HCO}_3^- < \text{CO}_3^{2-}$ の順であることが示され、 CO_3^{2-} の存在は 1,4-ジオキサンの光触媒分解に大きく影響することが明らかになった。また、飛灰洗浄廃液中の濃度レベルに相当する Cl^- が 1,000mM の条件では、一次反応速度定数が 0.0037 (NaCl の場合) および 0.0068 (CaCl_2 の場合) (min^{-1}) と、イオンが存在しない条件より 2 オーダー低下し、影響が大きいことが示唆された。

飛灰洗浄廃液中での 1,4-ジオキサンの分解においては、希釈により無機イオンの阻害影響が低減され、100 倍希釈廃液の一次反応速度定数は無希釈の条件と比較して 2 オーダー増加し、希釈効果が大きいことが示された。なお、本研究で用いた飛灰洗浄液は NPOC 濃度が 45.9 mgC/L と高かった

ため、共存する NPOC による阻害影響が大きかった。しかしながら、既往研究⁶⁻⁸⁾では液固比 10L/kg の条件での飛灰洗浄廃液中の TOC 濃度が約 2.0~12.0 mgC/L と報告されていることから、異なる飛灰では今回の報告値より高い分解速度が期待される。

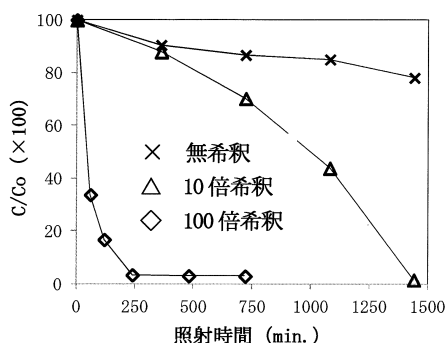


図3 飛灰洗浄廃液の希釈が 1,4-ジオキサンの光触媒分解に及ぼす影響

参考文献

- 1) Fujiwara, T., Tamada, T., Kurata, Y., Ono, Y., Kose, T., Ono, Y., Nishimura, F., Ohtoshi, K. : Investigation of 1,4-dioxane origination from incineration residues produced by incineration of municipal solid waste, *Chemosphere*, Vol.71, pp.894-901, 2008
- 2) Hu, C., Yu, J.C., Hao, Z., Wong P.C. : Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes, *Applied Catalysis B Environmental*, Vol. 46,(1) pp.35-47,2003
- 3) Sun, J., Wang, Y., Sum, R., Dong, S. : Photodegradation of azo dye Congo Red from aqueous solution by the WO₃-TiO₂/activated carbon(AC) photocatalyst under UV irradiation, *Materials Chemistry and Physics* Vol.115, pp.303-306,2009
- 4) Piscopo, A., Robert, D., Weber, J.V. : Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic in TiO₂ aqueous solution, *Applied Catalysis B Environmental* Vol.35,(2) pp.117-124,2001
- 5) 宗宮功編：オゾンハンドブック, pp.100, 日本オゾン協会, 2004.
- 6) 山下泰志, 水谷聡, 貫上佳則：焼却灰の洗浄処理と金属類の挙動, *環境工学研究論文集*, Vol.45, pp.251-257, 2008.
- 7) 庄司良, 中山秀謙, Nguyen Phuong Anh Thi, 毛利紫乃, 山田正人, 工藤宏紀, 酒井康行, 迫田章義：廃棄物中の有機物の溶出試験とバイオアッセイによる有害性評価, *環境科学会誌*, Vol.16,(6),pp.475-484,2003.
- 8) 今岡務, 山家通宏, 西嶋渉, 岡田光正, 井上雄三：キレート溶液洗浄法による飛灰中の重金属と無機塩類の同時処理, *廃棄物学会論文誌*, Vol.14,(5),pp.288-295,2003.