特集2・最新の廃棄物最終処分場浸出水処理技術

オゾン／過酸化水素処理法による排水処理システム

宍 田 健 一*

1. はじめに

近年、生殖阻害や変異原性の発現などに代表される、難分解性で微量の化学物質による環境汚染が問題となっている。これらの難分解性物質は人体に対して有害な影響をもたらす危険性もあるが、従来の処理方法では必ずしもこれらが十分に除去されている確証が得られていない場合も多く、さらに高度に処理することが望まれている。

難分解性物質の除去方法としては、二次廃棄物の発生がなく、かつ様々な種類の微量の難分解性有機物を分解することが可能な促進酸化処理法(Advanced Oxidation Processes)が注目されている。実際、ヨーロッパでは1995年末までに少なくとも60カ所の廃棄物最終処分場において促進酸化処理装置が稼働し、またフランスでは少なくとも24カ所の浄水場においてオゾン単独では分解困難な農薬類を分解除去するために促進酸化処理が行われていると報告されており¹⁾、さらに国内でも廃棄物最終処分場浸出水のダイオキシン類分解除去装置として導入が進んでいる。

促進酸化処理法は、「オゾン、紫外線、過酸化水素、超音波、電子ビームなどの組み合わせによりヒドロキシルラジカル(以下、HOラジカルと記す)を生成し、その強力な酸化力により水中の難分解性有機物を酸化分解する水処理技術の総称」とされている²⁾。HOラジカルの酸化還元電位は2.85eVであり、オゾンの2.07eVや過酸化水素の1.77eV、次亜塩素酸の1.49eV³⁾と比較しても非常に強い酸化力を有している。このため、促進酸化処理法は一般的に酸化分解が困難な物質の分解除去にも極めて有効である。また、HOラジカルは反応の選択性が低いこ

とも特徴であり、様々な種類の微量汚染物質の分解除去にも有効に作用する。

促進酸化処理法は、HOラジカルの発生方法により様々な種類が存在する。ここで紹介するオゾン／過酸化水素処理法も促進酸化処理法の一つであり、オゾン／紫外線法や過酸化水素／紫外線法等の他の促進酸化処理法と比較して装置の単純さおよび運転の容易さからもっとも実際的であり²⁾、また適用範囲が広く⁴⁾、さらに技術的・経済的にも優れている⁵⁾とされている。以下、オゾン／過酸化水素処理法の概要および処理性能について紹介する。

2. オゾン／過酸化水素処理法の概要

上述のように、オゾン／過酸化水素処理法は促進酸化処理法の一つであり、HOラジカルを利用して酸化分解を行う方法である。オゾン／過酸化水素処理法における主要な反応を表1に示す。水中に存在する過酸化水素が解離してヒドロペルオキシオン(HO_2^-)となり、これとオゾンが反応することによってラジカル連鎖反応が発生し、一連のラジカル反応中にHOラジカルが生成すると考えられている。また、HOラジカルはその酸化力の高さ、反応の選択性の低さゆえに水中の様々な化合物と反応し、表1に示すようにHOラジカルの生成に必要な過酸化水素やオゾン、さらには酸化反応の最終生成物である重炭酸イオンとも反応するため、反応機構は非常に複雑である。

オゾン／過酸化水素処理法では、過酸化水素添加量および溶存オゾン濃度に最適値が存在する⁷⁾。これは、過酸化水素やオゾンが少ない場合には十分なHOラジカル量が発生せず、また過剰な場合には上記のようにHOラジカルがオゾンや過酸化水素と反応して無効消費されてしまうためと考えられる。また、同様の理由で一度にオゾンや過酸化水素を投入

* (株)タクマプラント建設統轄本部水処理設計部第1課
Ken-ichi SHISHIDA

表1 オゾン／過酸化水素水処理法における主要な反応⁶⁾

反応式	反応速度定数
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}^+$	$K_{\text{PER}} = 1.6 \times 10^{-12} \text{ (M)}$
$\text{HO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{HO}_2 \cdot$	$k_1 = 2.8 \times 10^6 \text{ (1/ (M} \cdot \text{s))}$
$\text{HO}_2 \cdot \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{O}_2^-$	$K_{\text{HO}_2} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ (M)}$
$\text{O}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	$k_2 = 1.6 \times 10^9 \text{ (1/ (M} \cdot \text{s))}$
$\text{O}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_3$	$k_3 = 5.2 \times 10^{10} \text{ (1/ (M} \cdot \text{s))}$
$\text{HO}_3 \rightarrow \text{HO} \cdot + \text{O}_2$	$k_4 = 1.1 \times 10^5 \text{ (1/ (M} \cdot \text{s))}$
$\text{OH}^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{HO}_2 \cdot$	$k_6 = 70 \text{ (1/ (M} \cdot \text{s))}$
$\text{HO} \cdot + \text{HO}_2^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HO}_2 \cdot$	$k_7 = 7.5 \times 10^9 \text{ (1/ (M} \cdot \text{s))}$
$\text{HO} \cdot + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{HO}_2 \cdot$	$k_8 = 2.7 \times 10^7 \text{ (1/ (M} \cdot \text{s))}$
$\text{HO} \cdot + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{OH}^- + \text{HCO}_3 \cdot$	$k_{10} = 1.5 \times 10^7 \text{ (1/ (M} \cdot \text{s))}$
$\text{HO} \cdot + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{OH}^- + \text{CO}_3^{\cdot -}$	$k_{11} = 4.2 \times 10^8 \text{ (1/ (M} \cdot \text{s))}$
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$K_{\text{HCO}_3} = 5.0 \times 10^{-11} \text{ (M)}$

図-1 多段処理装置概念図⁸⁾

すると溶存オゾン濃度や過酸化水素濃度が高くなり、HOラジカルが無為に消費される割合が大きくなる。このため、筆者らは図-1のようにオゾンと過酸化水素を分割して添加する多段処理方法を提案し、同じ酸化剤量でも大幅に処理効果が向上することを明らかにしている⁸⁾。

本処理法の特徴としては、以下のような事項が挙げられる。

1) 微量汚染物質の分解除去効果が高い

HOラジカルは、酸化力が強いと同時に反応の選択性が比較的低い。このため、微量汚染物質の分解除去効果が高い。

2) 処理効果が複合的

脱色・脱臭、殺菌、CODやTOCなどの有機物の低減、および微量の難分解性物質の分解が同時に行われる。

3) 二次廃棄物が発生しない

使用するのはオゾン、過酸化水素であり、これらは分解後には水や酸素となるため、汚泥や濃縮廃水、廃吸着剤などの二次廃棄物の発生がない。

4) 有機物の完全分解も可能

HOラジカルは非常に酸化力が高いため、処理条件によっては有機物の完全分解も可能である。

3. 多段式オゾン／過酸化水素処理法の処理性能

以下、筆者らが構築した多段式オゾン／過酸化水素処理法を適用した場合の廃棄物最終処分場浸出水の処理性能について概説する。廃棄物最終処分場浸出水中には、最終処分された廃棄物の質および量によって様々な難分解性物質が含有されている可能性があるが、ここではとくにダイオキシン類、内分泌攪乱化学物質、およびその他の難分解性物質に分類して記述する。

3.1 ダイオキシン類の分解除去効果

廃棄物最終処分場浸出水は、ダイオキシン類対策特別措置法の適用対象となっており、ダイオキシン類を基準以下にまで処理して放流しなければならない。このため、ダイオキシン類を除去する目的で各種促進酸化処理法の導入が検討される場合が多い。多段式オゾン／過酸化水素処理法による浸出水中の

図-2 オゾン／過酸化水素法における塩素置換数ごとのダイオキシン類の除去効果⁹⁾表2 オゾン／過酸化水素法におけるダイオキシン類の除去効果⁹⁾

原水DXNs濃度 (pg-TEQ/L)	除去率 (%)
32	96
8	96
0.52	95

図-3 内分泌攪乱化学物質評価結果¹⁰⁾

ダイオキシン類除去効果を表2に示す。ダイオキシン類濃度が異なった場合でも高効率で分解除去が可能であることが示されている。また、ダイオキシン類の塩素置換数ごとの除去率を図-2に示す。オゾン/過酸化水素処理法では低塩素化合物ほど除去率が高くなっており、毒性等価係数の高い低塩素化ダイオキシン類の除去にとくに効果的である⁹⁾。

3.2 内分泌攪乱化学物質の除去効果

以下は浸出水ではなく下水二次処理水を対象とした場合のデータであるが、参考として紹介する。図-3に内分泌攪乱化学物質の除去性能について評価した結果を示す。なお、ここで用いたELISA (enzyme-linked immunosorbent assay) は、ヒトの主要な女性ホルモンである17 β -estradiolを選択的に評価するものである。また、yeast estrogen screen法は酵母の染色体中にヒト女性ホルモン受容体遺伝子を組み込んだものであり、女性ホルモン様物質を総量的に評価するものである。

図-4 各促進酸化処理法によるリン酸トリスル(2-クロロエチル)の処理効果¹²⁾

砂ろ過、MF (Micro Filtration : 精密ろ過) 膜処理では除去率は低く、RO (Reverse Osmosis : 逆浸透) 膜処理およびオゾン/過酸化水素処理では大きく低減されている結果となった。とくにオゾン/過酸化水素処理はRO膜処理に比べても除去効果が高く、高効率で17 β -estradiolおよび内分泌攪乱化学物質の除去が可能であることが認められた。

このように多段式オゾン/過酸化水素処理は、内分泌攪乱化学物質の除去効果に関しても高効率で分解除去可能であり、またその除去効果はRO膜処理と同等以上の効果があることが認められた¹⁰⁾。

3.3 その他の難分解性物質の除去効果

多段式オゾン/過酸化水素処理法は、ダイオキシン類や内分泌攪乱化学物質のみでなく、その他の微量汚染物質の除去にも効果的である。リン酸エステル類や有機塩素化合物をはじめとし、様々な難分解性の物質がオゾン/過酸化水素処理法によって効果

図-5 青森県横浜町一般廃棄物最終処分場浸出水処理フロー

写真1 多段式オゾン／過酸化水素処理装置
(青森県横浜町向)

的に分解できることが報告されている¹¹⁾。

また、筆者らがオゾン／過酸化水素処理法、オゾン／紫外線処理法および過酸化水素／紫外線法を比較した結果、プラスチック添加剤でオゾン単独では分解不可能なリン酸トリス-(2-クロロエチル)の分解効果は、オゾン／過酸化水素処理法がもっとも高く(図-4)、各種促進酸化処理法の中でもオゾン／過酸化水素処理法は効率が低いことが認められた¹²⁾。

4. 実績例

以上のように、多段式オゾン／過酸化水素処理法は様々な優れた特徴を有する排水処理システムであり、最終処分場浸出水処理に適用した際にもダイオキシン類を含む各種の微量汚染物質の分解除去システムとして非常に有効であると考えられる。現在、実施設としては青森県横浜町一般廃棄物最終処分場の浸出水処理設備に納入実績があり、処理量は23t/dである。処理フローを図-5に、装置写真を写真1に示す。多段式オゾン／過酸化水素処理は砂ろ過処理の後工程として設置されており、その後消毒を経て放流される。

5. おわりに

本稿では、難分解性の微量汚染物質の分解除去方法として期待される多段式オゾン／過酸化水素処理法に関し、その概説とともに処理例を挙げて効果を

示した。本法は微量汚染物質に対する処理効果が高く、かつランニングコストが安価で維持管理も容易であるなど、数々の優れた特徴を有する処理システムである。また、本システムは既設の最終処分場浸出水処理システムにも設置することが可能であり、微量汚染物質の分解除去システムとして大きく貢献できる技術であると考えられる。

参考文献

- 1) Rice, R. G.: Ozone -Advanced Oxidation Processes- Current Commercial Realities, Proceedings of 13th World Ozone Congress of the International Ozone Association, Vol.1, pp.559-564 (1997)
- 2) Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H.: The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, Ozone Science & Engineering, Vol.9, pp.335-352 (1987)
- 3) 守永健一: 基礎科学選書 9 酸化と還元, p.221, 裳華堂, 1972
- 4) 山田春美, 越後信哉, 松井三郎: オゾン／真空紫外線処理とオゾン／過酸化水素処理の諸特性とその比較, PPM, 12, pp.16-22 (1996)
- 5) Prados, M., Paillard, H., Roche, P.: Hydroxyl Radical Oxidation Processes for the Removal of Triazine from Natural Water, Ozone Science & Engineering, Vol.17, pp.183-194 (1995)
- 6) 宗宮功編: 新版オゾン利用の新技術, pp.79-87, 三秀書房 (1993)
- 7) 穴田健一, 春木裕人, 山田春美, 松井三郎: オゾン／過酸化水素法における水質変動に対する制御法とその効果, 土木学会論文集, 657/VII-16, pp.47-55 (2000)
- 8) 穴田健一, 越後信哉, 山田春美, 松井三郎: オゾン／過酸化水素法におけるTOC除去に関する操作因子の影響と高効率システムの構築に関する検討, 水環境学会誌, 22 (3), pp.199-205 (1999)
- 9) 穴田健一, 中西英夫, 松田由美, 春木裕人, 坂上正美, 山田春美, 松井三郎: オゾン／過酸化水素処理法による浸出水中のダイオキシン類分解除去, 環境衛生工学研究, 14 (3), pp.176-179 (2000)
- 10) Shishida, K., Echigo, S., Kosaka, K., Tabasaki, M., Matsuda, T., Takigami, H., Yamada, H., Shimizu, Y., Matsui, S.: Evaluation of Advanced Sewage Treatment Processes for Reuse of Wastewater Using Bioassays, Environmental Technology, 21 (5), pp.553-560 (2000)
- 11) 越後信哉, 山田春美, 松井三郎, 穴田健一: 促進酸化プロセスによる有機リン酸トリエステル類の酸化に関する研究, 第4回日本オゾン協会年次研究講演会講演集, pp.97-100 (1995)
- 12) 穴田健一, 春木裕人, 神尾恵一, 山田春美, 小坂浩司, 松井三郎: 廃棄物最終処分場浸出水のオゾン／過酸化水素法, オゾン／紫外線法, 過酸化水素／紫外線法による処理特性, 廃棄物学会誌, 10 (5), pp.247-256 (1999)