302 オゾン/紫外線による排水中ダイオキシン類分解

Decomposition of Dioxins in wastewater by ozone/UV irradiation

○ 浅野 昌道 (三菱重工) 菅田 清 (三菱重工) 大村 友章 (三菱重工)
川口 洋一 (三菱重工) 江草 友通 (三菱重工) 正 小林 勝彦 (三菱重工)
高田 光康 (廃棄物研究財団)

Masamichi ASANO Mitsubishi Heavy Industries,LTD. 1-8-1,Sachiura,Kanazawa-ku,yokohama
Kiyoshi SUGATA, Mitsubishi Heavy Industries,LTD.
Tomoaki OOMURA, Mitsubishi Heavy Industries,LTD.
Youti KAWAGUCHI, Mitsubishi Heavy Industries,LTD.
Tomomichi EGUSA, Mitsubishi Heavy Industries,LTD.
Katsuhiko KOBAYASHI, Mitsubishi Heavy Industries,LTD.
Mitsuyasu TAKADA, Japan Waste Research Foundation

We experimentally investigated the decomposition of dioxins and endocrine disrupting organic compounds in the landfill leachates by the ozone/ultraviolet irradiation (O_3/UV), one of the advanced oxidation process. As the result of this study, the dioxins were decomposed to over 90% by O_3/UV . The concentration of dioxins was less than the environmental criterion. The decomposition rate of bisphenol A and benzophenone were over 90%, and the concentration of those were below $0.1 \mu g/L$. Therefore the dioxins and endocrine disrupting organic compounds were treatable simultaneously. However, the decomposition rate of DEHP was 57.5%, it was low compared to the others.

Key Words Dioxins, Advanced oxidation process (AOP), Ozone/UV irradiation, Waste water

1. はじめに

平成 12 年 1 月ダイオキシン類対策特別措置法が施行され、排水中ダイオキシン類(DXNs)濃度の排水基準値として $10pg-TEQ/L$ と設定された。特に埋立地浸出水は既設施設に対しても平成 13 年 1 月より上記基準値が適用されており、埋立地浸出水処理施設では早急に対応する必要がある。

また近年埋立地浸出水中から、ビスフェノール A 等の環境ホルモンが検出されており、DXNsと同様に分解することが求められている。

一方、排水中ダイオキシン類を含む微量有害物質の処理方法として、オゾン、紫外線(UV)、 H_2O_2 等を併用した促進酸化法が注目されている。^{1),2),3)}

そこで本報告では、埋立地浸出水の水質調査を行うとともに、DXNs及び環境ホルモンを対象としたオゾン/UV 分解試験を実施し、DXNs等各物質の分解挙動を把握することを目的とした。

本研究は、平成 12 年度厚生省厚生科学研究費補助事業として「最終処分場におけるダイオキシン類の抑制と環境安全性向上に関する研究」の一部として実施したものである。

2. 埋立地浸出水の水質調査

2.1 調査対象水

下記 2ヶ所から浸出水原水を採取し、DXNs・環境ホルモン濃度レベルおよびオゾン/UV 処理の妨害物質の濃度レベルを把握するため、水質分析調査を実施した。

- (1) M 埋立地処分場浸出水
- (2) F 埋立地処分場浸出水

2.2 分析項目

- ・ダイオキシン類：PCDDs、PCDFs
- ・環境ホルモン：ビスフェノール A、ベンゾフェノン、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル
- ・一般水質：pH、色度、吸光度、 COD_{Cr} 、SS、TDS とした。

分析方法を Table 1 に示す。尚、環境ホルモンは外因性内分泌攪乱化学物質調査暫定マニュアル(環境省)に準拠した。

Table 1 Analysis Method

Item	Analysis Method
Chromaticity	JIS K 0102 11
Absorbance	Absorbance in Wave length 254nm
COD_{Cr}	JIS K 0102 20
SS	JIS K 0102 14.1
DXNs	JIS K 0312

2.3 分析結果

分析結果を Table 2,3 に示す。原水の DXNs 濃度は、M 処分場、F 処分場それぞれ、 $8.3pg-TEQ/L$ 、 $2.6pg-TEQ/L$ であった。環境ホルモンは、ビスフェノール A の濃度が最も高かった。

一般水質を比較すると、F Plant は M Plant に対して吸光度で約 3 倍、 COD_{Cr} で 6.7 倍、SS で約 2 倍高いものの、TDS は逆に約 1/6 となっていた。

Table 2 Results of DXNs analysis

Item	Unit	M Plant	F Plant
PCDDs	pg/L	410	130
PCDFs	pg/L	330	130
PCDDs+PCDFs	pg/L	740	260
DXNs	pg-TEQ/L	8.3	2.6
Bisphenol A	$\mu g/L$	330	140
Benzophenone	$\mu g/L$	—	0.56
DEHP	$\mu g/L$	—	7.3

Table 3 Results of water quality analysis

Item	Unit	M Plant	F Plant
pH(at20°C)	—	6.0	7.8
Chromaticity	(degree of chromaticity)	—	131
Absorbance (254nm)	—	0.6	2.0
COD _{Cr}	mg/L	36	240
SS	mg/L	13	3.3
TDS	mg/L	12000	2040

3. オゾン/UV による DXNs 分解試験

3.1 目的

埋立地浸出水原水を対象として、オゾン/UV によるバッチ処理試験、連続処理試験を実施した。バッチ試験では、オゾン/UV 処理によるDXNsと環境ホルモンの分解についての速度論的検討を目的とした。連続処理試験では、DXNs と環境ホルモンの分解特性を把握することを目的とした。ここで対象とした環境ホルモン物質は、ビスフェノール A、ベンゾフェノン、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル(DEHP)の3物質とした。

3.2 試験装置

バッチ試験装置を Fig.1、連続処理試験装置を Fig.2 に示す。反応装置は、どちらも円筒形の装置であり、反応容積はバッチ式:55L、連続式:22.3L×3 塔である。

UV ランプは、主波長 254nm の低圧水銀ランプを使用し、円筒形の反応装置の中心部に保護管を備えて設置した。UV 出力はバッチ式:37w、連続式:67w である。UV ランプの気相部はアルミ箔により覆い、気相部での UV によるオゾン分解を防止した。

オゾン発生機は無声放電式であり、空気を供給源とした。オゾン化空気は反応装置下部より散気板により曝気する構造とした。反応装置入口、出口のガス中オゾン濃度はオゾンモニターにより連続計測でき、溶存オゾン濃度も連続計測が可能である。

3.3 試験方法

バッチ処理試験では、原水を反応容器内に注入し、オゾンが所定濃度になるようにオゾン発生機から発生させると同時に、UV を照射し、試験を開始した。連続処理試験では、原水を容量 500L のタンクに入れ、SS 成分が沈降しないように攪拌を行いながら、反応槽下部より所定流量にて連続的に供給し、液の流れが静定したことを確認後、バッチ試験と同様に試験を開始した。

所定の時間が経過した後、オゾン供給及び UV 照射を停止し、試験を終了した。

Fig.1 Experimental Apparatus (Batch System)

Fig.2 Experimental Apparatus (Continuous System)

3.4 供試水

SSとして存在するDXNs分解を検討するため、埋立地浸出水原水を供試水とした。バッチ試験は M Plant 原水を用い、連続試験は F Plant 原水を用いて実施した。

3.5 試験条件

(1) バッチ処理試験

処理水あたりのオゾン供給量は処理時間:30min で 36g/m³、処理時間:60min で 72g/m³ となる。

- ・供給オゾン濃度 : 20g/Nm³
- ・曝気量 : 2×10^{-3} Nm³/min
- ・単位量液量あたりの UV 出力 : 0.66kw/m³
- ・処理時間:30min、60min

(2) 連続処理試験

オゾン供給量は、1 塔あたり 100 g/m³ であり、3 塔では計 300g/m³ となる。

- ・供給オゾン濃度 : 20 g/Nm³
- ・曝気量 : 3×10^{-3} Nm³/min (1 塔あたり)
- ・液流量 : 0.6×10^{-3} m³/min
- ・単位量液量あたりの UV 出力 : 3.0kw/m³
- ・平均滞留時間 : 37 min (1 塔あたり)

3.6 分析項目

分析項目は、DXNs(PCDDs+PCDFs)、ビスフェノール A、ベンゾフェノン、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの他に、色度、吸光度 (254nm)、COD_{Cr}、SS とした。分析方法は Table 1 に示したものと同様である。

3.7 試験結果

(1) バッチ処理試験

バッチ処理試験結果を Table 4 に示す。分解速度を擬一次反応と仮定すると下記の式で表される。

$$\ln(C/C_0) = -kt$$

C : 濃度 [pg-TEQ/L, μ g/L]
 C_0 : 初期濃度 [pg-TEQ/L, μ g/L]
 k : 分解速度定数 [1/min]
 t : 処理時間 [min]

処理時間と $\ln(C/C_0)$ の関係を Fig.3 に示す。Fig.3 より処理時間と $\ln(C/C_0)$ の関係は直線性があり、DXNs とビスフェノール A の分解は擬一次反応として整理できるといえる。擬一次反応としたとき

の分解速度定数はそれぞれ、 $k_{DXNs}=0.084[\text{min}^{-1}]$ 、 $k_{\text{ビスフェノール A}}=0.22[\text{min}^{-1}]$ であり、ビスフェノール A の方が DXNs よりも約 2.6 倍大きい値であった。これから、オゾン/UV 処理では DXNs よりも環境ホルモンの方が分解処理しやすい物質であることが予想される。

バッチ試験の結果から、DXNs とビスフェノール A はオゾン/UV 処理で発生する OH ラジカルにより擬一次反応的に同時分解可能なことが示唆される。

Table 4 Test Results (Batch System)

Time	Concentration		Decomposition rate	
	DXNs	Bisphenol A	DXNs	Bisphenol A
[min]	[pg-TEQ/L]	[$\mu\text{g/L}$]	[%]	[%]
0	8.3	330		
15	-	17	-	94.8
30	1.0	0.40	88.0	99.9
60	0.043	-	99.5	-

Fig.3 Rate constant of DXNs and Bisphenol A

(2) 連続処理試験

連続処理試験結果を Table 5 に示す。

対象とした F Plant 原水は、色度成分が 131 度、吸光度 (254nm) が 2.0 と高い数値であり、DXNs 分解に影響を及ぼすことが懸念された。しかし、原水 DXNs:2.6pg-TEQ/L に対して、No.1 反応槽出口では 93.5%、No.2 反応槽出口では 97.5%、No.3 反応槽出口では 98.3% と高い分解率で処理できることがわかった。

DXNs 濃度は 1 槽目出口 (滞留時間 37min) で 0.17pg-TEQ/L まで低減していた。これらのことから、今回の試験条件の範囲では、オゾン/UV 処理により DXNs が低濃度領域まで分解され、環境基準値を十分にクリアできることを確認した。

また DXNs 分解と同時に色度成分、吸光度ともに低減し、 COD_{Cr} も分解が進行したことを確認できた。オゾン/UV 処理により、難生物分解物質の分解が進行することが示唆された。

ビスフェノール A は No.1 反応槽出口で分解率 99% 以上であり、DXNs に比較して、高い分解率を示した。ビスフェノール A は、バッチ試験の結果と同様、オゾン/UV 処理により容易に分解できる

ことを確認した。

連続試験での擬一次反応とした DXNs とビスフェノール A の分解速度定数はそれぞれ、 $k_{DXNs}=0.39[\text{min}^{-1}]$ 、 $k_{\text{ビスフェノール A}}=48.2[\text{min}^{-1}]$ であり、バッチ試験と比較して 10 倍程度大きい値であった。M Plant と K Plant 原水の水質性状として、吸光度や色度は K Plant 原水の方が大きい値であったが、分解速度定数は逆の傾向となった。これは、単位液量当たりの UV 出力とオゾン供給量が多く、OH ラジカル発生量が多いためと処理原水の塩濃度が低かったため考えられる。

ベンゾフェノンはビスフェノール A と比較して原水濃度が低かったが、分解率 90% 以上、0.1 $\mu\text{g/L}$ 以下まで分解できることを確認した。

以上のことから、DXNs、ビスフェノール A、ベンゾフェノンは、オゾン/UV 処理により同時処理可能といえる。

一方、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、分解率 57.5% であり、ビスフェノール A やベンゾフェノンに比較して、分解しにくい傾向が得られた。今後、オゾン注入量や UV 照射強度の最適化により、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルの分解促進が可能と考えている。

Table 5 Test Results (Continuous System)

Item	Sample	Waste Water	Treated Water (No.1)	Treated Water (No.2)	Treated Water (No.3)
Chromaticity (degree of chromaticity)		131	25	22	16
Absorbance (-) (254nm)		2.0	0.76	0.46	0.32
COD_{Cr} (mg/L)		240	190	150	110
SS (mg/L)		32	44	39	12
DXNs (pg-TEQ/L)		2.6	0.17	0.064	0.043
Bisphenol A ($\mu\text{g/L}$)		140	0.078	0.032	0.025
Benzophenone ($\mu\text{g/L}$)		0.56	0.12	0.058	0.019
DEHP ($\mu\text{g/L}$)		7.3	5.1	3.5	3.1
Decomposition rate of DXNs (%)			93.5	97.5	98.3
Decomposition rate of Bisphenol A (%)			99.9	99.98	99.98
Decomposition rate of Benzophenone (%)			78.6	89.6	96.6
Decomposition rate of DEHP (%)			30.1	52.1	57.5

4. まとめ

埋立地浸出水原水を対象としてオゾン/UV 処理試験を実施した結果、DXNs は 90% 以上の高い分解率で処理でき、環境基準値を十分にクリアできることを確認した。

環境ホルモンであるビスフェノール A、ベンゾフェノンは分解率 90% 以上、0.1 $\mu\text{g/L}$ 以下まで分解可能であり、オゾン/UV 処理により DXNs と同時処理可能であることを確認した。

一方、フタル酸ジ-2-エチルヘキシルについては、分解率 57.5% であり、ビスフェノール A やベンゾフェノンに比較して、分解しにくい傾向が得られた。

参考文献

- (1) 稲森他「最新高度水処理技術」-排水処理から有害物質の除去技術まで- エヌ・ティー・エス (1999)
- (2) 太田他「オゾン利用の理論と実際」リアライズ社 (1989)
- (3) 草壁他「オゾン・紫外線による高度水処理」水処理技術 32(1), pp3-13 (1991)