

#### 5-5. 今後の課題

##### ①汚泥に移行したダイオキシン類の濃度と挙動の把握

今回の調査にて水処理施設におけるダイオキシン類収支を検討したが、データ数がまだ充分でない。サンプリングの方法を含めて今後の検討が必要である。

##### ②汚泥中のダイオキシン類分解技術調査

汚泥中のダイオキシン類の分析にて高濃度（1ng-TEQ/g）存在しているケースがある。汚泥の適正な管理・処理の観点から汚泥中のダイオキシン類分解技術について調査検討する必要がある。

## 第 6 章 ダイオキシン類低減化技術調査

### 6-1. 調査概要

#### 6-1-1. 調査目的

最終処分場から排出される浸出水、処理水等のDXNs濃度を調査した報告例は非常に少なく、本研究会が実施した平成9年度調査報告が系統だった調査の唯一の例である。DXNsは水への溶解度が低くかつ難分解性であり、浮遊物質等に吸着されやすいため、生物濃縮はあっても分解はあまり期待できない。浸出水の処理方式は殆どが生物処理と凝集沈澱処理の組み合わせであるため、凝集沈澱で若干除去できることが期待されるが、DXNsの分解・除去を目的とした処理方法は普及していない。

近年、DXNs分解・除去の新技术として、オゾン酸化、過酸化水素水酸化、紫外線分解、膜ろ過、触媒酸化等の報告があるが、現状ではピーカーテスト段階のものが多く、実プラント規模でのデータは少ない。本研究会では、参加協力企業8社がそれぞれベンチスケール以上の規模でこれらの各要素技術を単独に、あるいはいくつか組み合わせた処理装置により、DXNs分解・除去実験を実施した。次節はその各社の成果の報告であり、これらのデータ蓄積により、今後のDXNs低減化技術の開発・普及に活用されることを期待するものである。

#### 6-1-2. 調査対象

平成9年度の研究会報告書で明らかなように、各地の処分場の浸出水および処理水中のDXNs濃度は埋立履歴等の違いから、浸出水で検出限界(0.2pg-TEQ/L)以下～16pg-TEQ/L、処理水で検出限界(0.2pg-TEQ/L)以下～1.1pg-TEQ/Lとなっており、処分場による濃度差が極めて大きい。処理対象水中のDXNs濃度の違いが大きい場合、除去率だけで各処理方式を比較したり、処理特性を評価したりすることは困難になる。そこで、ごみ焼却飛灰からDXNsをエタノール抽出して、高濃度DXNs溶液(8000ng-TEQ/L、(株)島津テクノリサーチ提供)を調製し、各地の処分場の浸出水や処理水等に混合して、DXNs濃度が約50pg-TEQ/Lとなるように調整し各処理実験の原水とした。これによって各処理方式間でDXNs負荷量ができるだけ揃うことになり、しかも高負荷で処理実験ができることとなった。処理実験前後のDXNs濃度は可能な限り粒子体DXNsと溶解性DXNsに分けて分析し、実測値と毒性等価係数(TEQ)で換算した値で示した。また、一般水質項目として、BOD(mg/L)、COD(mg/L)、TOC(mg/L)、SS(mg/L)、T-N(mg/L)、塩素イオン(mg/L)、電気伝導度( $\mu$ S/cm)、酸化還元電位(mV)、カルシウムイオン(mg/L)等も可能な限り測定するようにし、これらの項目についてのデータの整理も行った。

## 6-2 ダイオキシン類分解除去試験

No.6-2-1 (A)

1) 研究テーマ名

チューブラータイプによる凝集膜分離技術

## 2) 報告者

氏 名：一瀬 正秋

所属機関:アタカ工業(株)

### 3) キーワード

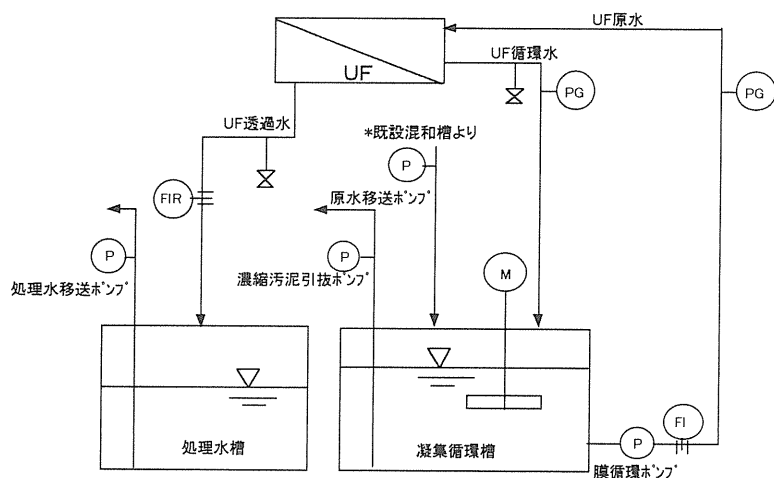
浸出水、チューブラー膜、凝集膜、限外ろ過、ダイオキシン

#### 4) 緒言

埋立完了済みの一般廃棄物最終処分場浸出水処理設備から排出される生物処理水を用いて、膜の連続通水試験を実施し、膜の適用性について調査した。

また、通水試験期間後半には DXN を凝集循環槽に外添し、膜による DXN の阻止効果を調べた。

### 5) 実験装置、実験方法



|             |                                     |
|-------------|-------------------------------------|
| 仕様          |                                     |
| 膜種類         | UF                                  |
| 膜面積         | 1 m <sup>2</sup>                    |
| 分画分子量       | 40,000                              |
| 膜材質         | ホ <sup>o</sup> リアクリロント<br>リル        |
| 凝集循環槽<br>容量 | 100 L                               |
| 処理量         | 1 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /日 |

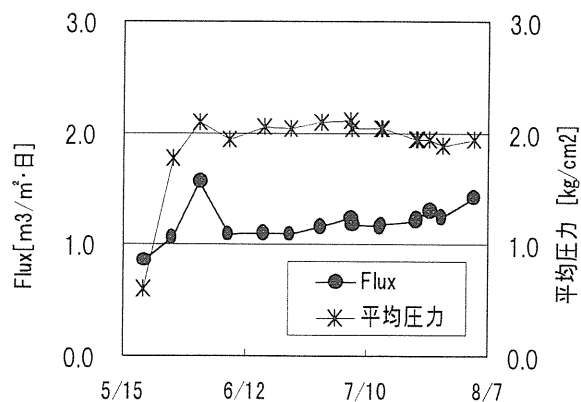
## 6) 実験結果、考察

### 6-1) 連続通水試験

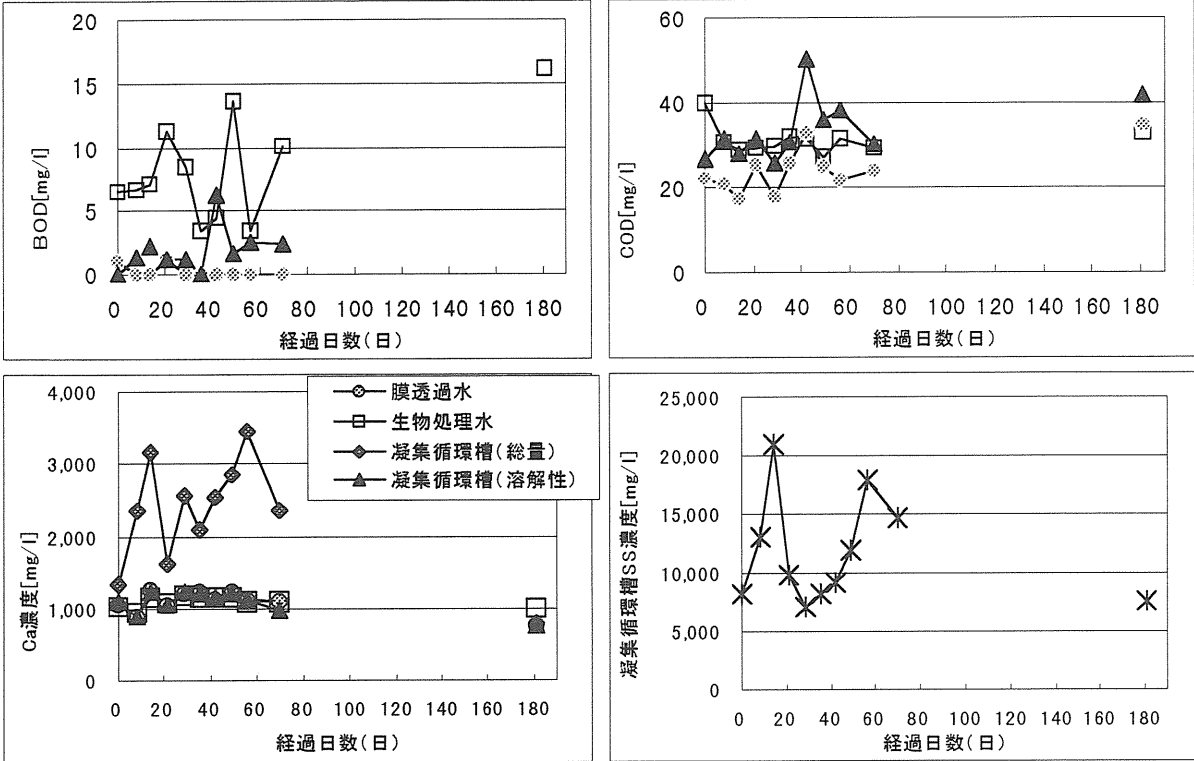
2.5 ヶ月間の連続運転を実施し、期間を通して安定した Flux が得られることを確認した(右図は実温度 Flux 値、水温 22~31℃)。

(運転条件)

膜循環液量 1.7~1.8m<sup>3</sup>/hr ホリマー注入なし。凝集循環槽 SS 濃度 10,000mg/l 前後を目安に運転。



水質分析結果を下图に示す。



データは5～8月に採取。

参考に DXN 外添試験時の水質データを経過日数 180 日目に示す。

6-2)DXN 外添試験

飛灰から抽出した DXN を外添し、凝集循環槽 DXN (TEQ) 濃度が 20 及び 100pg/L となるよう調整し、膜による阻止効果を調べた。

DXN 分析結果を下表に示す。

| PCDDs+PCDFs(pg-TEQ/L) |      |     |      |      |      |     |      |       |      |
|-----------------------|------|-----|------|------|------|-----|------|-------|------|
| DXN 外添濃度              | 0    |     |      | 20   |      |     | 100  |       |      |
|                       | 総量   | 粒子体 | 溶解性  | 総量   | 粒子体  | 溶解性 | 総量   | 粒子体   | 溶解性  |
| UF 原水濃度               | 2.01 | 1.7 | 0.31 | 22.4 | 22.0 | 0.4 | 54.5 | 54.03 | 0.47 |
| UF 透過水濃度              | 0.38 | —   | —    | 0.3  | —    | —   | 0.03 | —     | —    |

上表において外添濃度 100 に対し分析結果が 54.5 になっているのは、DXN の槽壁付着、分散不均一が考えられる。

UF膜のDXN阻止効果は、原水中の粒子体DXN濃度の増加によらず、安定していることから判る。原水中の溶解性濃度と透過水中の総量濃度がほぼ等しく、粒子体は膜にほぼ全量阻止されていると考えられる。また、外添濃度の上昇に伴いUF原水中の溶解性DXN濃度が上昇する傾向にあるものの、本試験範囲ではUF透過水総量DXN濃度は 0.5pg-TEQ/L 以下と安定していた。

7)まとめ

チューブラー膜による処理方法は、処理水量・処理水質ともに安定しており、浸出水処理に適用できることが分かった。またDXN除去において、粒子体DXNを高濃度を含んだ浸出水であっても安定して除去し、一定の処理水質が得られることが確認できた。

1) 研究テーマ名

促進酸化法によるDXN分解実験

2) 報告者

氏 名:一瀬 正秋  
所属機関:アタカ工業(株)

3) キーワード

AOP、促進酸化、DXN、UV、オゾン、浸出水

4) 緒言

浸出水および同生物処理水を対象に、UV とオゾンの組み合わせによる DXN 分解実験を実施。

5) 実験装置、実験方法

|          |           |
|----------|-----------|
| 処理方式     | UV+O3 処理  |
| 反応装置容量   | 12 L      |
| UVランプ°   | 20 W      |
| 供給 O3 濃度 | 44 g/m3   |
| 供給風量     | 1.5 L/min |

既設埋立処分場浸出水及び生物処理水に、飛灰より抽出したDXNを外添し、初期DXN濃度が 20pg-TEQ/L 前後となるように調整し、pH は弱酸性とした。

反応装置にUVを照射すると共にオゾンを供給し液中DXN濃度と処理時間の関係を調べた。実験は回分法により行った。

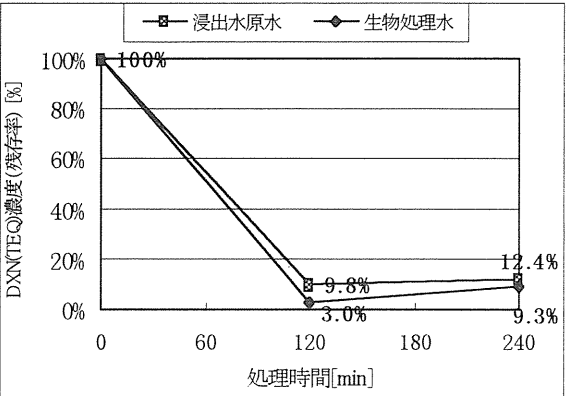
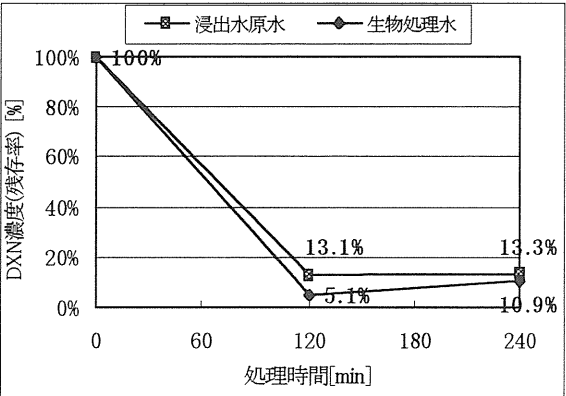
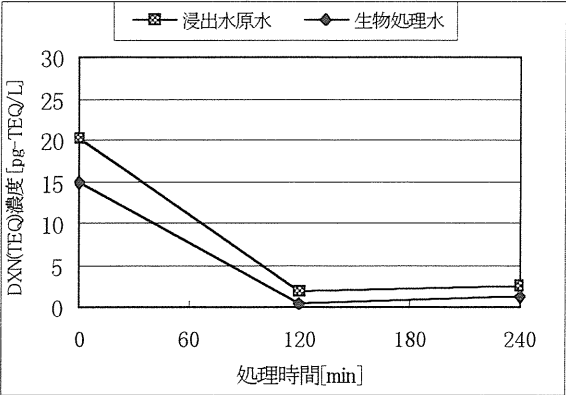
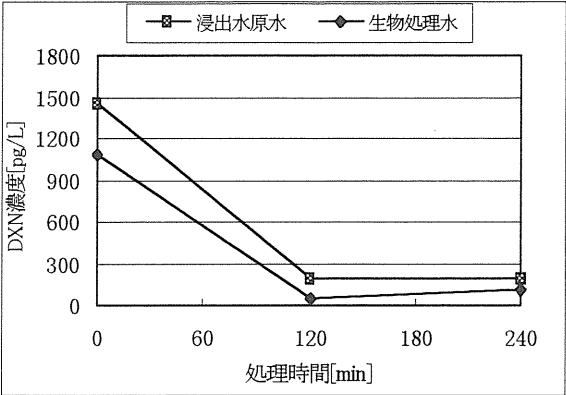
6) 実験結果、考察

6-1)DXN濃度と処理時間の関係について

次図表に浸出水及び生物処理水のそれぞれについて外添後のDXN濃度と時間の関係を示す。表中 ()内は残存率を示す。

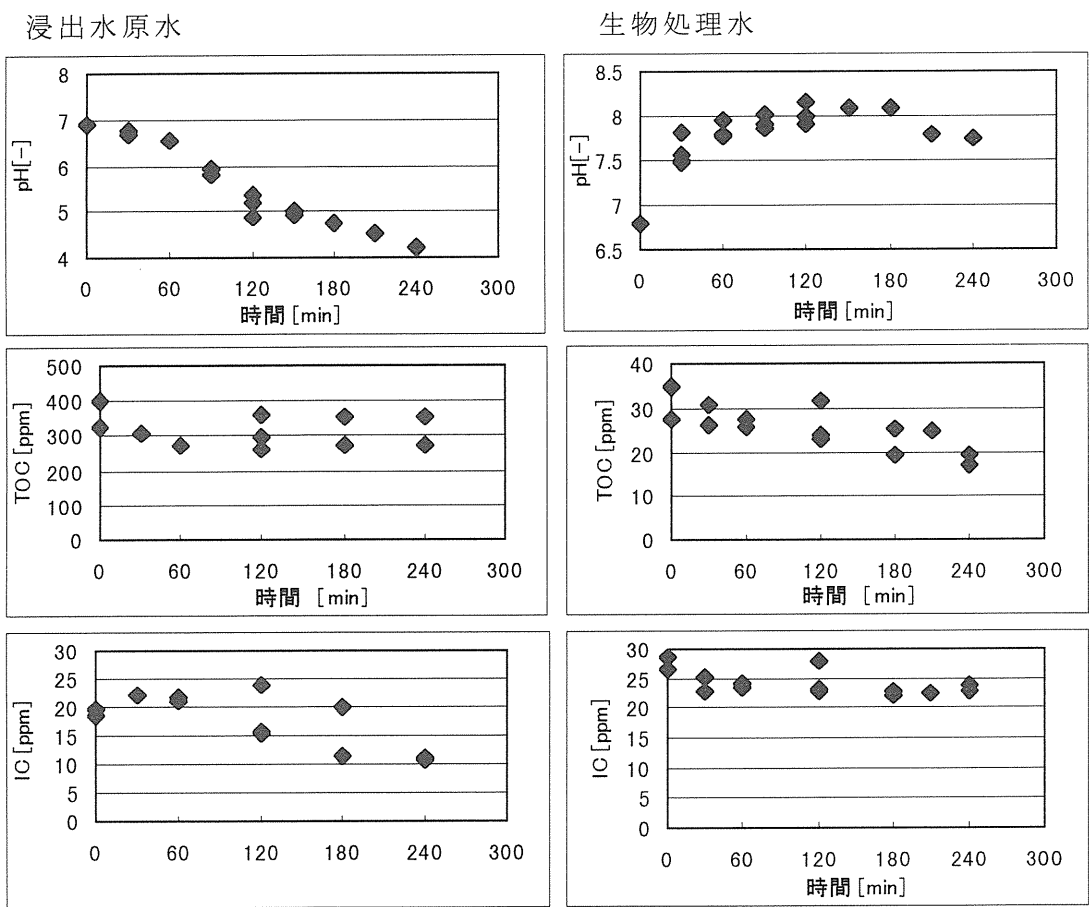
2hr の処理で 90%前後の DXN が分解できたが、4hr 後にはいずれの分析値も若干増加していた。今回の条件では処理時間 2hr の時点で処理はほとんど完了しており、さらに長時間の処理を行っても効果はなかったものと考えられる。

供給オゾン濃度 44g/m3\*2 時間処理の条件下では、  
浸出水の直接分解では、20→2.0pg-TEQ/L 以下  
生物処理後の分解では、15→0.5pg-TEQ/L 以下 となることがわかった。



| 供試水   |     | PCDDs+PCDFs濃度  |               |                |                     |                 |                 |
|-------|-----|----------------|---------------|----------------|---------------------|-----------------|-----------------|
|       |     | 実測濃度 [pg/L]    |               |                | TEQ 換算濃度 [pg-TEQ/L] |                 |                 |
|       |     | 粒子体            | 溶解性           | 総量             | 粒子体                 | 溶解性             | 総量              |
| 浸出水   | 0hr | 790<br>(100%)  | 670<br>(100%) | 1460<br>(100%) | 11<br>(100%)        | 9.3<br>(100%)   | 20.3<br>(100%)  |
|       | 2hr | 170<br>(21.5%) | 21<br>(3.1%)  | 191<br>(13.1%) | 1.9<br>(17.3%)      | 0.091<br>(1.0%) | 1.991<br>(9.8%) |
|       | 4hr | 170<br>(21.5%) | 24<br>(3.6%)  | 194<br>(13.3%) | 2.3<br>(20.9%)      | 0.21<br>(2.3%)  | 2.51<br>(12.4%) |
| 生物処理水 | 0hr | 600<br>(100%)  | 490<br>(100%) | 1090<br>(100%) | 8.4<br>(100%)       | 6.4<br>(100%)   | 14.8<br>(100%)  |
|       | 2hr | 24<br>(4.0%)   | 32<br>(6.5%)  | 56<br>(5.1%)   | 0.17<br>(2.0%)      | 0.27<br>(4.2%)  | 0.44<br>(3.0%)  |
|       | 4hr | 76<br>(12.7%)  | 43<br>(8.8%)  | 119<br>(10.9%) | 0.91<br>(10.8%)     | 0.47<br>(7.4%)  | 1.38<br>(9.3%)  |

6-2)その他水質項目と処理時間の関係について



上図に原水、処理水毎の水質を示す。実験 pH は 7.0 弱にて開始したが、時間経過とともに浸出水原水は低下し、逆に生物処理水は増加する傾向にあった。また、COD および窒素含有量の経時変化は次の通りであった。

|             |     |     |        |
|-------------|-----|-----|--------|
| COD(Mn)mg/l | 0hr | 2hr | 4hr    |
| 浸出水原水       | 96  | 83  | 76     |
| 生物処理水       | 13  | 3.6 | 0.5 未満 |
| 窒素含有量 mg/l  | 0hr | 2hr | 4hr    |
| 浸出水原水       | 89  | 70  | 55     |
| 生物処理水       | 6.2 | 5.7 | 6.2    |

7)まとめ

今回のDXN分解実験では、供試水として既設処分場の浸出水原水や生物処理水に、飛灰から抽出したDXNを外添した。このような水質性状でも、UVとオゾンを組み合わせることにより、90%前後のDXNが分解されることがわかった。

なお、6-1)記載の表に見られるように、処理時間 2 時間の範囲では、粒子体 DXN の除去率は、生物処理水の方が高く、逆に溶解性 DXN の除去率は、浸出水原水の方が高い結果となっている。

これらは BOD、COD、SS、窒素含有量等の水質と関連しているものと思われるが、今後これらの検討も含めて、分解後のDXN濃度 0.1pg-TEQ/L 以下を目標に、UV・オゾン・過酸化水素等の適宜組み合わせによる諸条件を把握していく。

1) 研究テーマ名

- 1) 浸出水处理：膜分離型活性汚泥処理
- 2) 汚泥処理：ソノケミストリー処理

2) 報告者

氏 名：堀井安雄、所属機関：(株) クボタ

3) キーワード

浸出水、ダイオキシン類、セラミック膜分離、ソノケミストリー

4) 緒 言

最終処分場浸出水处理施設でのダイオキシン類の総量削減を目指す研究であり、浸出水および発生汚泥中のダイオキシン類の低減化の実験結果を報告する。

4-1) 技術のコンセプト

浸出水中のダイオキシン類の低減化 + 発生汚泥中のダイオキシン類の分解

4-2) 機 能

セラミック膜分離 + ソノケミストリー分解

5) 実験設備・実験方法

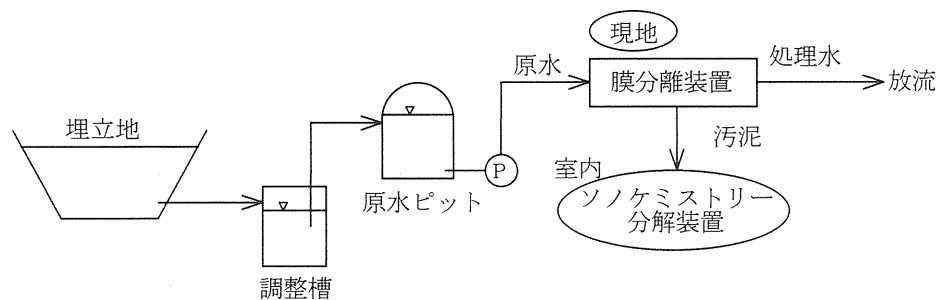
5-1) 場 所：関西地区一般廃棄物処分場

5-2) 埋 立 物：准連続燃焼式焼却炉の焼却灰、飛灰、不燃物

5-3) 埋 立 地：準好気性管理型埋立地

5-4) 実験設備

- |          |               |           |                     |
|----------|---------------|-----------|---------------------|
| ① 規 模    | (膜分離装置)       | 実証プラント    | 4 m <sup>3</sup> /日 |
|          | (汚泥処理装置)      | ラ ボ テ ス ト | 10L×40KHz           |
| ② テストフロー | 詳細は別紙参照 (図－1) |           |                     |



5-5) 膜分離装置

実験に供した膜及びモジュールの仕様を表－1に示す。膜素材は、耐薬品製、耐微生物侵食性、機械的強度、逆圧洗浄などの物理的な洗浄性、劣化寿命などにおいて優れているセラミック膜を用いた。膜の種類は、MF膜で公称孔径 0.1 μm のものを使用した。モジュールは、管状外圧型非対称二層構造のセラミック膜エレメントをヘッダーでまとめ結合したものである。

表－1 供試膜及びモジュールの仕様

| 膜 仕 様   |                    |
|---------|--------------------|
| 膜 の 種 類 | MF膜 (公称孔径 0.1 μm)  |
| 膜 材 質   | アルミナ系セラミック         |
| 膜 形 状   | 管状                 |
| モジュール仕様 |                    |
| モジュール形式 | 外圧浸漬型              |
| ろ 過 方 式 | 気泡循環流型クロスフロー       |
| 加 圧 方 式 | 水压＋膜エレメント内側からの吸引圧力 |

本装置の特徴は、以下の4点である。

- ①膜そのものが槽内に浸漬されていること。
- ②水压と吸引による膜ろ過であること。
- ③気泡循環流によるクロスフローろ過であること。
- ④気泡循環流と逆圧洗浄によって膜面付着物の除去を行うこと。

## 6) 実験結果と考察

### 6-1) 膜分離型活性汚泥処理によるダイオキシン類の低減化

テスト結果例を 表－2、表－3、表－4に示す。

表－2 運転条件

| 項 目     | 運転条件                                      |
|---------|-------------------------------------------|
| F L U X | 0.43～0.5m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> /日 |
| 圧 力     | -1.8～2.6mAq                               |
| 逆 洗     | 20 分/1 日                                  |

表－3 一般水質項目 (単位: PH 以外 mg/L)

|         | 原 水         | 実験処理水     |
|---------|-------------|-----------|
| P H     | 7.9～8.3     | 7.4～8.3   |
| S S     | 10～104      | < 1       |
| B O D   | 130～146     | 0.4～0.9   |
| T－N     | 11～24       | 1.5～3.1   |
| C L     | 2520～3924   | 2905～4007 |
| T－C a   | 75～79       | 78～80     |
| M L S S | 10206～10450 |           |

表－4 ダイオキシン類の低減化

表4－1 P C D D s 濃度 (単位: ng/L)

|               | 原 水     | 実験処理水   |
|---------------|---------|---------|
| 2378-T4CDD    | < 0.004 | < 0.004 |
| T4CDDs        | 0.20    | 0.0047  |
| 12378-P5CDD   | 0.015   | < 0.01  |
| P5CDDs        | 0.25    | < 0.01  |
| 123478-H6CDD  | 0.031   | < 0.01  |
| 123678-H6CDD  | 0.041   | < 0.01  |
| 123789-H6CDD  | 0.040   | < 0.01  |
| H6CDDs        | 0.58    | < 0.01  |
| 1234678-H7CDD | 0.42    | < 0.01  |
| H7CDDs        | 0.83    | < 0.01  |
| O8CDD         | 0.96    | < 0.02  |
| PCDDs         | 2.8     | 0.0047  |

表4－2 P C D F s 濃度 (単位: ng/L)

|               | 原 水    | 実験処理水   |
|---------------|--------|---------|
| 2378-T4CDF    | 0.0083 | < 0.004 |
| T4CDFs        | 0.29   | 0.0069  |
| 12378-P5CDF   | 0.024  | < 0.01  |
| 23478-P5CDF   | 0.029  | < 0.01  |
| P5CDFs        | 0.39   | < 0.01  |
| 123478-H6CDF  | 0.045  | < 0.01  |
| 123678-H6CDF  | 0.043  | < 0.01  |
| 123789-H6CDF  | < 0.01 | < 0.01  |
| 234678-H6CDF  | 0.089  | < 0.01  |
| H6CDFs        | 0.53   | < 0.01  |
| 1234678-H7CDF | 0.26   | < 0.01  |
| 1234789-H7CDF | 0.045  | < 0.01  |
| H7CDFs        | 0.46   | < 0.01  |
| OCDFs         | 0.26   | < 0.02  |
| PCDFs         | 1.9    | 0.0069  |
| PCDDs + PCDFs | 4.7    | 0.012   |

膜分離活性汚泥処理の条件としては、F L U X 0.43 から 0.5m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/日の範囲で実験した結果、B O D 処理、脱窒処理共に安定することが確認された。その際のダイオキシン類の除去効率、実測値基準で 99.7%

(原水 4700pg/l, 処理水 12pg/l) また、T E Q 基準で 99.8% (原水 35pg-TEQ/l, 処理水 0.06pg-TEQ/l) となった。

ダイオキシン類の除去効率が高く認められた理由としては、S S 性のダイオキシン類の低減化のみならずダイオキシン類の生物性汚泥への吸着・分解が生じていた可能性が示唆された。

### 6-2) ソノケミストリー処理によるダイオキシン類の分解

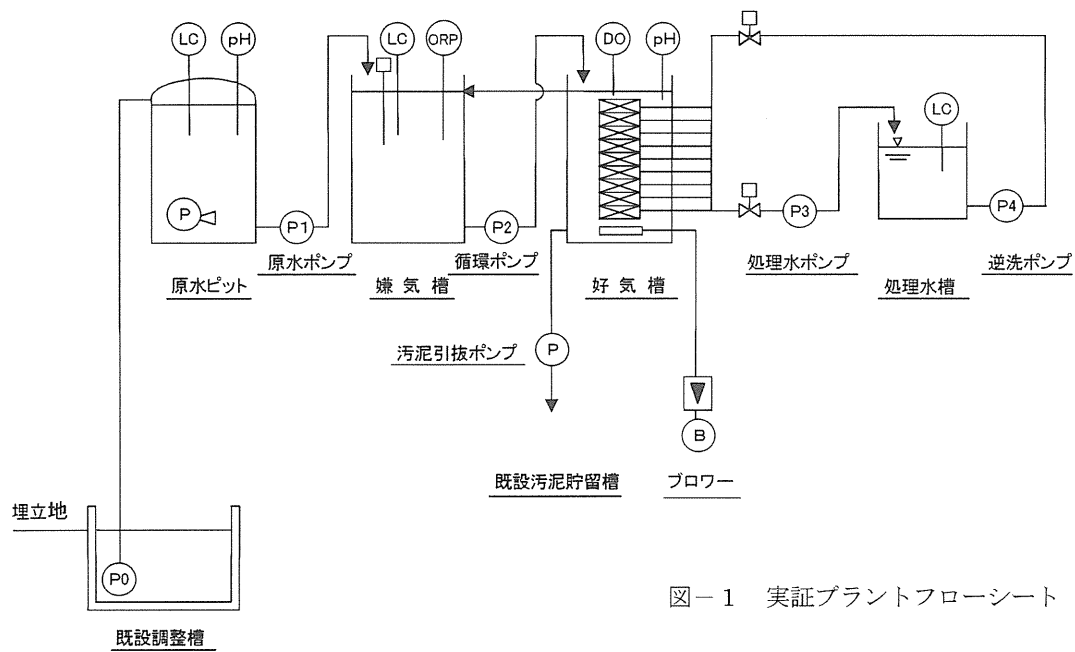
浸出水処理施設から発生する汚泥は、高濃度のダイオキシン類濃度を示す場合がある。例えば水処理部会の調査結果では、回転円板の付着汚泥で実測値 19,000pg/l (240pg-TEQ/l)、凝集沈殿池からの引き抜き汚泥で、実測値 1,200～67,000pg/l (16～1,000pg-TEQ/l) が報告されている。本研究での供試汚泥中のダイオキシン類濃度は、実測値 117pg/l (2.7pg-TEQ/l) と比較的低いダイオキシン類濃度であった。ソノケミストリー分解テスト結果を、表－5に示す。分解効率としては、実測値ベースで 94.6%、T E Q ベースで 100%が確認されている。

## 7) 今後の課題

汚泥中のダイオキシン類濃度が比較的低いのは、ダイオキシン類の微生物への吸着・分解の可能性が高く、今後、詳細調査することが必要である。最新の研究では、Pseudomonas 菌やMidousuji 菌によるダイオキシン類の分解が報告されているが、前者の菌群による分解反応の可能性が高い。浸出水処理施設におけるダイオキシン類対策としては、浸出水側のみならず汚泥や濃縮水・返送水等ダイオキシン類の総量削減が最終処分場リスクを低減させるために必要と考えられる。

表－ 5

| 測定項目                 | 単 位      | 供給汚泥  |        | 実験処理汚泥 |       |
|----------------------|----------|-------|--------|--------|-------|
|                      |          | 実測値   | T E Q  | 実測値    | T E Q |
| T <sub>4</sub> CDDs  | ( pg/g ) | N. D. | 0      | N. D.  | 0     |
| P <sub>5</sub> CDDs  | ( pg/g ) | N. D. | 0      | N. D.  | 0     |
| H <sub>6</sub> CDDs  | ( pg/g ) | 14    | 2. 5   | N. D.  | 0     |
| H <sub>7</sub> CDDs  | ( pg/g ) | 7. 8  | 0. 044 | N. D.  | 0     |
| O <sub>8</sub> CDD   | ( pg/g ) | 13    | 0. 013 | N. D.  | 0     |
| P CDD s              | ( pg/g ) | 35    | 2. 6   | 0      | 0     |
| T <sub>4</sub> CDF s | ( pg/g ) | N. D. | 0      | N. D.  | 0     |
| P <sub>5</sub> CDF s | ( pg/g ) | 31    | 0      | N. D.  | 0     |
| H <sub>6</sub> CDF s | ( pg/g ) | 32    | 0      | 6. 2   | 0     |
| H <sub>7</sub> CDF s | ( pg/g ) | 14    | 0. 064 | 0. 12  | 0     |
| O <sub>8</sub> CDF   | ( pg/g ) | 5. 1  | 0. 005 | N. D.  | 0     |
| P CDF s              | ( pg/g ) | 82    | 0. 069 | 6. 3   | 0     |
| P CDD s + P CDF s    | ( pg/g ) | 117   | 2. 7   | 6. 3   | 0     |



図－ 1 実証プラントフローシート

1) 研究テーマ名

## オゾン促進酸化処理

## 2) 報告者

氏 名 : 谷岡 隆

所属機関：株式会社 神戸製鋼所

### 3) キーワード

オゾン、紫外線、促進酸化法（AOP法）、DXN類、クロロベンゼン類

#### 4) 緒言

オゾン/紫外線併用による促進酸化処理（Advanced Oxidation Process, AOP）により、DXNsの前駆物質とされているクロロベンゼン類の分解挙動および飛灰から抽出したDXNsを浸出水処理水に添加したDXNs分解実験を実施した。

実験は、①オゾンと紫外線を同じ反応器で処理を行うO<sub>3</sub>/UV同時処理系、②オゾンと紫外線を別反応器とし被処理水を循環させるO<sub>3</sub>/UV循環処理系、③同時処理系と循環処理系を併用するO<sub>3</sub>/UV×2処理系（UVランプNo1,2ともに照射）で行い、オゾン注入率、オゾン濃度、紫外線照射方式、照射量による処理性能について検討した。

### 5) 実験装置、実験方法

### 5-1) 実験装置

UVランプは、オゾン反応塔内と塔外にそれぞれUVランプNo1,No2が設置されており、被処理水は循環ポンプによりオゾン反応塔とUV処理塔との間で循環される（図1）。

オゾン反応塔：容量5L

UVランプ° No.1 : 65W

UVランプ° No.2 : 35W

循環水量：1L/min

補給・拔出液量：0.2L/min(連続処理の時)

オゾナイザー：20g/h機×2L/min  
(自社製)

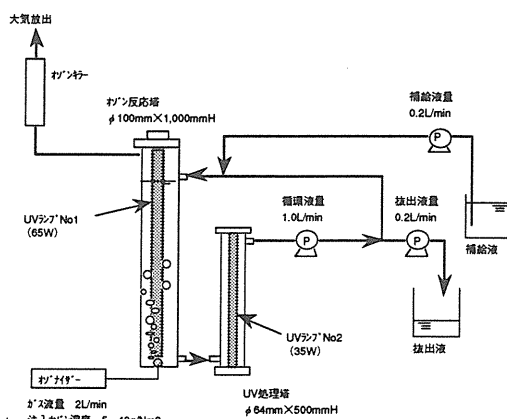


図1 実験装置フロー

## 5-2) 実験条件

- (1) 対象水：純水＋指標物質、浸出水処理水＋指標物質、浸出水処理水＋飛灰抽出DXNs
- (2) 指標物質：クロロベンゼン類（塩素数1～5の各異性体11種類、濃度 $50\mu\text{g/L}$ ）
- (3) 分析方法：GC FID検出

## 6) 実験結果、考察

### 6-1) 指標物質を用いた基礎実験

#### (1) 純水＋指標物質系でのUV処理、オゾン処理実験

処理方式：①UV処理（単独）、②オゾン処理（単独）

対象水：純水＋指標物質（5塩素化クロロベンゼン）

処理条件：バッチ処理

UV処理では、5塩素化クロロベンゼンの分解と共に、3および4塩素化クロロベンゼンの生成が見られ、脱塩素反応は進むがベンゼン環の開裂までは進み難いことがわかった。一方、オゾン処理では、3および4塩素化クロロベンゼンの生成は認められないことから、ベンゼン環の開裂を伴う酸化分解が進行することがわかった。ただし、オゾン処理によるベンゼン環開裂反応は、UV脱塩素化反応に比べると反応速度が遅いことが示唆された（図2）。

#### (2) 純水＋指標物質系でのオゾン促進酸化実験

処理方式：① $\text{O}_3/\text{UV}$ 同時処理系、② $\text{O}_3/\text{UV}$ 循環処理系、③ $\text{O}_3/\text{UV} \times 2$ 処理系

対象水：純水＋指標物質（5塩素化クロロベンゼン）

処理条件：バッチ処理

$\text{O}_3/\text{UV}$ 同時処理系 →  $\text{O}_3/\text{UV}$ 循環処理系 →  $\text{O}_3/\text{UV} \times 2$ 処理系の順に処理性能の向上が見られた。循環処理（ランプNo.2）は、同時処理（ランプNo.1）に比べUV出力は低出力であるが、優れた処理性能を示した。これは、同時処理ではオゾンがガス状態（気泡内）でUV照射により分解され、処理対象物質への反応が進み難かったのに対し、循環処理ではオゾン溶解による処理に加え、循環される被処理水中の未反応溶存オゾンがUV照射により分解し、OHラジカルが生成され処理対象物質への反応が進んだものと考えられる。また、発生オゾン濃度 $10\text{g/Nm}^3$ に対し各処理における排オゾン濃度は、循環処理が $4.5\text{g/Nm}^3$ 、同時処理が $0.8\text{g/Nm}^3$ であったことから、同時処理ではUV照射によりオゾンがガス状態で分解されたことが推察された（図3）。

#### (3) 浸出水処理水＋指標物質系でのオゾン促進酸化実験

処理方式：① $\text{O}_3/\text{UV}$ 同時処理系、② $\text{O}_3/\text{UV}$ 循環処理系、③ $\text{O}_3/\text{UV} \times 2$ 処理系

対象水：浸出水処理水＋指標物質（クロロベンゼン類）

処理条件：連続処理、オゾン注入率30,50,80mg/L、処理時間25分

浸出水処理水のため、処理対象物質以外への反応やUV透過率の減衰などが影響したと思われ、 $\alpha$ -ベンゼン類の分解は上記2)の純水+指標物質の結果に比べ、 $O_3$ /UV同時処理系と $O_3$ /UV循環処理系との明確な差は見られなかった。ただし、オゾン注入率(濃度)が増加するに従い、循環処理では分解率が上昇傾向にあるのに対し、同時処理では上昇傾向が見られないことから、オゾン注入率(濃度)が高い条件では、被処理水中の溶存オゾンの増大および分解によるOHラジカルの生成促進により、同時処理系に比べ循環処理の方が優れた処理性能を示す可能性が示唆された(図4)。

## 6-2) DXNs分解実験

処理方式： $O_3$ /UV循環処理系

対象水：浸出水処理水+DXN類抽出液(設定DXNs濃度：50pg-TEQ/L)

処理条件：連続処理、オゾン注入率10,30mg/L、処理時間25分

オゾン注入率10mg/L程度では、粒子体DXNsが可溶化し溶解性DXNsが増加した。このため、分解率はDXNs実測値で0%、TEQで36%と低い結果となった。オゾン注入率30mg/Lでは、粒子体および溶解性DXNsの分解が認められ、DXNs実測値で57%、TEQで74%を示し、オゾン注入率の増加により分解率の向上が認められた。(表1及び2)。

## 7) まとめ

### 7-1) 指標物質を用いた基礎実験

UV処理は脱塩素化反応、オゾン処理はベンゼン環開裂反応に寄与していること示唆された。また $O_3$ /UV同時処理に比べ、 $O_3$ /UV循環処理の方が優れた処理性能を示した。

### 7-2) DXNs分解実験

$O_3$ /UV循環処理によりDXNs分解実験を実施した。オゾン注入率10mg/LではDXNs実測値、TEQの分解率が0%、36%に対し、オゾン注入率30mg/Lではそれぞれ57%、74%と共に分解率は向上した。オゾン注入率を上げるによりオゾン溶解による処理、およびOHラジカルの生成が促進され、分解率が向上したものと考えられる。

今後、さらにDXNs分解率、処理効率の向上を図るため、処理条件、装置構造の最適化について実験、検討を進める予定である。

## 8) 参考文献

- 1) 中川ら：AOP法によるダイオキシン分解の研究、第8回廃棄物学会研究発表会講演論文集、P787-789 (1997)
- 2) 二見ら：AOP法による水中のクロロベンゼン類処理に関する研究、環境衛生研究 第12巻第3号、P220-225 (1998)

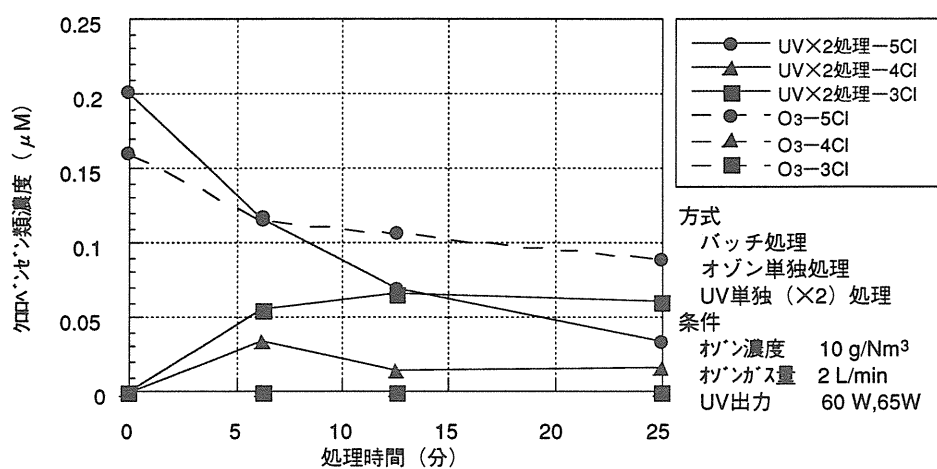


図2 5塩素化クロロベンゼンの分解挙動①(純水+指標物質)

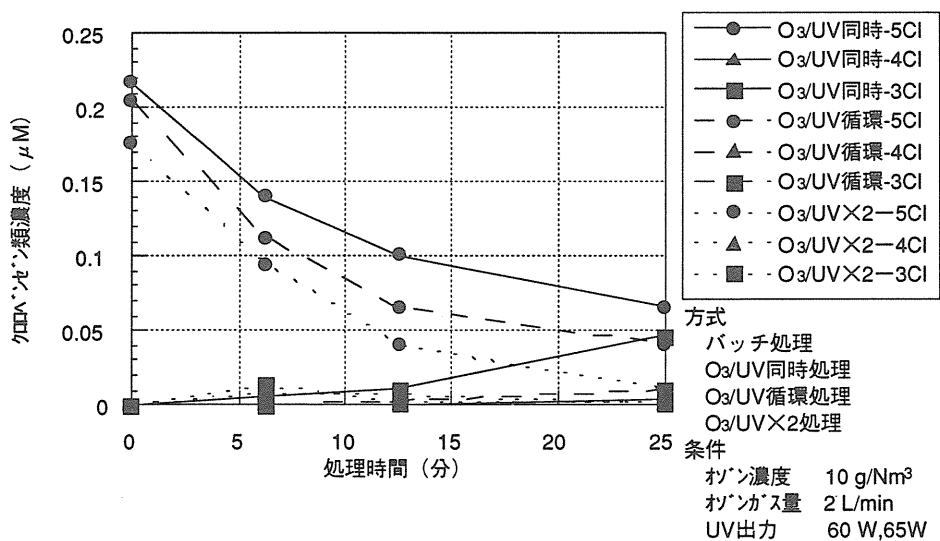


図3 5塩素化クロロベンゼンの分解挙動②(純水+指標物質)

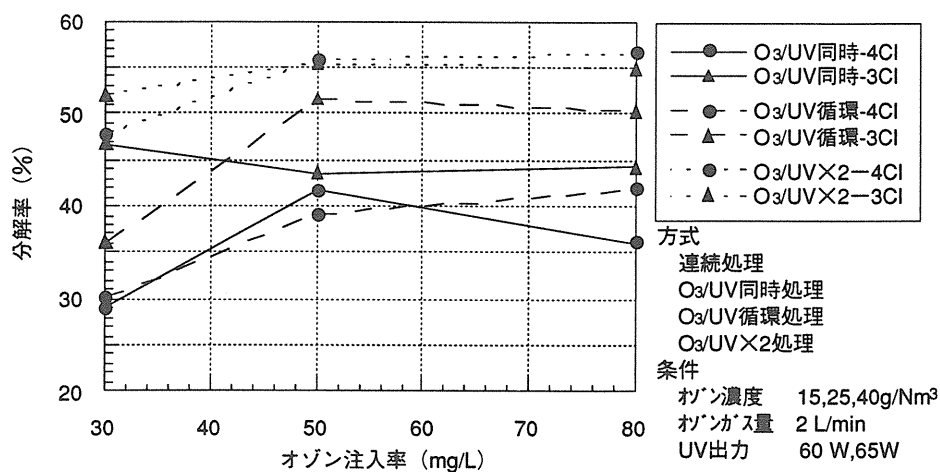


図4 オゾン注入率と3,4ハロゲン化ベンゼン類（3、4塩素化合物）の分解率  
（浸出水処理水+指標物質）

表1 DXNs分解実験結果

| 項目              | 条件 No | 原水    |     |       | 処理水1          |       |       | 処理水2          |      |     |
|-----------------|-------|-------|-----|-------|---------------|-------|-------|---------------|------|-----|
|                 |       | —     |     |       | オゾン注入率 10mg/L |       |       | オゾン注入率 30mg/L |      |     |
|                 |       | 粒子体   | 溶解性 | 合計    | 粒子体           | 溶解性   | 合計    | 粒子体           | 溶解性  | 合計  |
| 実測値 (pg/L)      |       | 1,800 | 440 | 2,200 | 1,100         | 1,100 | 2,200 | 490           | 470  | 960 |
| 毒性等量 (pg-TEQ/L) |       | 27    | 9.1 | 36    | 13            | 10    | 23    | 5.5           | 3.9  | 9.4 |
| 実測値分解率 (%)      |       | —     | —   | —     | 39            | -150  | 0     | 73            | -6.9 | 57  |
| 毒性等量分解率 (%)     |       | —     | —   | —     | 52            | 10    | 36    | 80            | 57   | 74  |

表2 水質分析結果

| 項目                 |      | 原水      | 処理水1    | 処理水2    |
|--------------------|------|---------|---------|---------|
| pH                 | -    | 8.0     | 8.0     | 8.1     |
| COD <sub>Mn</sub>  | mg/L | 38      | 33      | 29      |
| SS                 | mg/L | 2.9     | <1      | <1      |
| TOC                | mg/L | 50      | 47      | 43      |
| Cl <sup>-</sup>    | mg/L | 1100    | 1100    | 1100    |
| Ca <sup>2+</sup>   | mg/L | 130     | 120     | 130     |
| EC                 | mS/L | 4.2×100 | 4.2×100 | 4.2×100 |
| T-N                | mg/L | 42      | 42      | 42      |
| NH <sub>4</sub> -N | mg/L | 23      | 23      | 22      |
| NO <sub>2</sub> -N | mg/L | 0.037   | 0.073   | 0.12    |
| NO <sub>3</sub> -N | mg/L | 15      | 15      | 16      |
| 有機態-N              | mg/L | 3.6     | 4.1     | 4.1     |

## 1) 研究テーマ名

「RO法による浸出水中のダイオキシン除去の研究」

## 2) 報告者

氏 名：牛越 健一、鈴木 英晴、田路 明宏、児島 大

所属機関：神鋼パンテック株式会社

## 3) キーワード

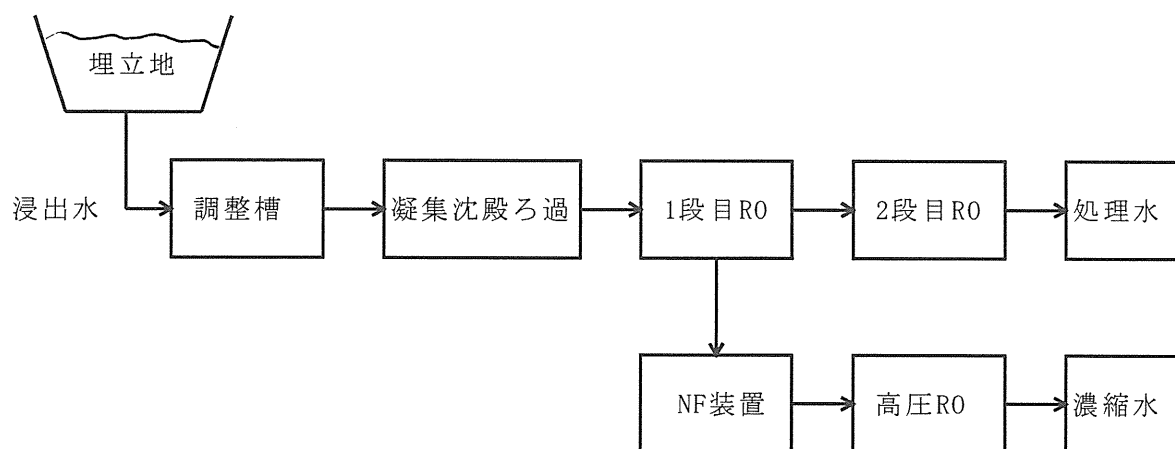
浸出水、ダイオキシン、RO、DTモジュール、最終処分場

## 4) 緒言

埋立廃棄物の減容化のために焼却比率が高まり、多くの最終処分場で埋め立てられる廃棄物が、焼却残さを主体とするものになってきている。このため処分場から出る浸出水は高濃度の塩類と共に、難分解性有機物、ダイオキシン類等の環境微量汚染物質が含まれている。このような浸出水を処理するために、塩類のみならず数十～百以上の分子量を持つ有機物を、ほぼ完全に除去することのできる、逆浸透法(RO)を応用することが考えられる。そこで本研究は、RO法を用いた処理装置を、実際の浸出水処理に適用し、ダイオキシン類除去の研究試験を行った。

## 5) 実験装置、実験方法

### 5-1) 実験装置フロー



## 5-2) ROモジュール

### ROモジュール

|      |                        |
|------|------------------------|
| 膜型式  | DTモジュール/高圧複合膜          |
| 膜形状  | プレート&フレーム型             |
| 運転圧力 | 6.5, 12, 20 MPa        |
| 膜面積  | 7.6-9.1 m <sup>2</sup> |
| 材質   | 膜 ポリアミド<br>容器 FRP/SUS  |

### NFモジュール

|      |                       |
|------|-----------------------|
| 膜型式  | DTFモジュール/ナノフィルター      |
| 膜形状  | プレート&フレーム             |
| 運転圧力 | 4 MPa                 |
| 膜面積  | 5.0 m <sup>2</sup>    |
| 材質   | 膜 ポリアミド<br>容器 FRP/SUS |

## 5-3) 実験装置

最終処分場 焼却残さ、不燃物を主要埋立物とする一般廃棄物処分場

### 実験装置

#### 1段目RO装置

|     |                      |
|-----|----------------------|
| 容量  | 30 m <sup>3</sup> /d |
| 使用膜 | 6.5 MPa DTモジュール      |
| 膜本数 | 12モジュール              |

#### 2段目RO装置

|     |                 |
|-----|-----------------|
| 使用膜 | 6.5 MPa DTモジュール |
| 膜本数 | 4モジュール          |

#### NF装置

|     |          |
|-----|----------|
| 使用膜 | DTFモジュール |
| 膜本数 | 1モジュール   |

#### 高圧RO装置

|     |                |
|-----|----------------|
| 使用膜 | 20 MPa DTモジュール |
| 膜本数 | 1モジュール         |

## 5-4) 実験条件

### 凝集沈殿ろ過装置

|    |            |
|----|------------|
| 流量 | 1, 250 l/h |
|----|------------|

|         |             |            |
|---------|-------------|------------|
| 凝集剤注入量  | 硫酸バンド       | 20-60 mg/l |
| 1段目RO装置 |             |            |
| 透過水量    | 800-900 l/h |            |
| 運転圧力    | 3-4.5 MPa   |            |
| 回収率     | 66-73 %     |            |
| 2段目RO装置 |             |            |
| 透過水量    | 700-800 l/h |            |
| 運転圧力    | 1.5-2 MPa   |            |
| 回収率     | 90 %        |            |
| NF装置    |             |            |
| 透過水量    | 80 l/h      |            |
| 運転圧力    | 1-4 MPa     |            |
| 高圧RO装置  |             |            |
| 透過水量    | 40 l/h      |            |
| 運転圧力    | 7-18 MPa    |            |
| 全体回収率   | 90-95 %     |            |

## 6) 実験結果、考察

### 6-1) 実験結果

上記運転条件下で採取したサンプルの分析結果を下記に示す<sup>1)</sup>。

|       |                    |
|-------|--------------------|
| 供試水   | 凝集沈殿ろ過装置手前より浸出水を採取 |
| 実験処理水 | 2段目RO透過水を採取        |

### ダイオキシン分析結果

|                      | 単位       | 供試水 | 実験処理水  | 除去率(%) |
|----------------------|----------|-----|--------|--------|
| 第1回サンプリング            |          |     |        |        |
| 実測値 (ダイオキシン+ジベンゾフラン) | pg/l     | 940 | 28     | 97.0   |
| 毒性等量 ( " )           | pg-TEQ/l | 14  | 0.062  | 99.6   |
| 第2回サンプリング            |          |     |        |        |
| 実測値 (ダイオキシン+ジベンゾフラン) | pg/l     | 690 | 0.52   | 99.9   |
| 毒性等量 ( " )           | pg-TEQ/l | 2.3 | 0.0052 | 99.8   |

## 一般分析結果

| 項 目   | 単位         | 供試水    | 実験処理水 | 除去率 (%) |
|-------|------------|--------|-------|---------|
| pH    | -          | 5.7    | 6.0   | -       |
| 濁度    | 度          | 1.2    | <0.1  | -       |
| 色度    | 度          | 28     | 1     | 96.4    |
| 電気伝導度 | $\mu$ S/cm | 17,900 | 90.1  | 99.5    |
| 塩濃度   | mg/l       | 12,700 | 80    | 99.4    |
| Ca    | Ca, mg/l   | 748    | <0.8  | >99.9   |
| Cl    | Cl, mg/l   | 6,500  | 15.3  | 99.8    |
| 全窒素   | N, mg/l    | 43.6   | 1.4   | 96.8    |
| COD   | O, mg/l    | 37.8   | <1.0  | >97.4   |
| BOD5  | O, mg/l    | <5.0   | <2.0  | -       |

## 6-2) 考察

逆浸透法においては、一般に塩類の除去のほか数十～百以上の分子量を持つ物質をほぼ完全に分離することが言われている。ダイオキシン類は300以上の分子量を有し、高い除去率が想定されていたが、今回の実験でそれが裏付けられる結果となった。

## 7) まとめ

逆浸透法を用いた浸出水処理装置で、ダイオキシンは原浸出水が2.3-14 pg-TEQ/lであったものが、処理水として0.0052-0.062 pg-TEQ/lに除去され、除去率は99.6-99.8 %であった。また汚泥、濃縮水のダイオキシンは加熱還元法等により分解除去できると考えられ<sup>2)</sup>、これらの技術と組み合わせ用いることにより、浸出水に含まれるダイオキシンを有効に除去し、環境の負担を軽減することが可能である。

## 8) 参考文献

- 1) 牛越健一、梶山吉則、田路明宏、土谷聡：膜、23(5), pp251-258(1998)
- 2) 花嶋正孝、島岡隆行、牛越健一、水上俊一、桂健治：第20回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp332-334 (Feb. 1999)

## 1) 研究テーマ名

「触媒酸化法による浸出水中のダイオキシン除去の研究」

## 2) 報告者

氏 名：牛越 健一、桂 健治

所属機関：神鋼パンテック株式会社

## 3) キーワード

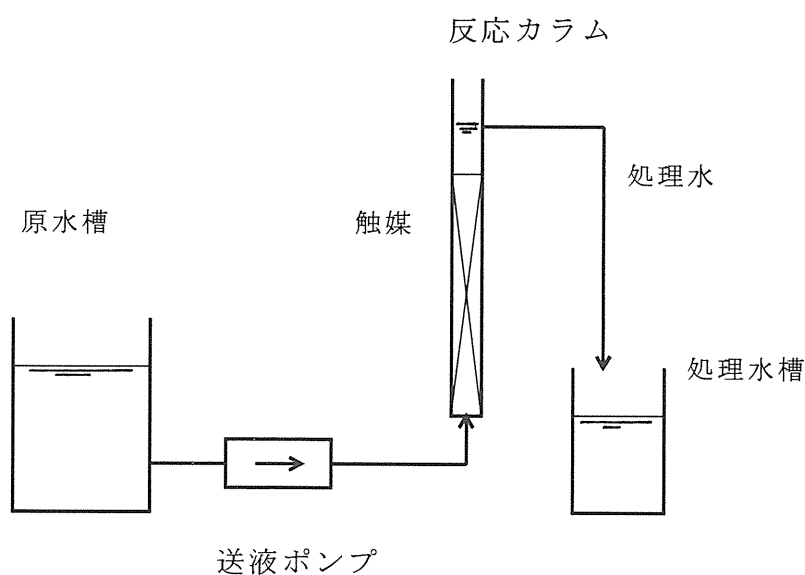
浸出水、ダイオキシン、触媒、酸化、最終処分場

## 4) 緒言

埋立廃棄物の減容化のために焼却比率が高まり、多くの最終処分場で埋め立てられる廃棄物が、焼却残さを主体とするものになってきている。このため処分場から出る浸出水は、難分解性有機物、ダイオキシン類等の環境微量汚染物質が含まれている。このような浸出水のダイオキシンを処理するために、本研究は触媒酸化法を用い、浸出水中のダイオキシン除去の検討を行った。

## 5) 実験装置、実験方法

### 5-1) 実験装置フロー



### 5-2) 実験装置