

原水槽	ポリエチレン製、20 liter
送液ポンプ	型式 チューブポンプ 容量 20 l/h
反応カラム	寸法 40 mm I.D. x 1,000 mm H 材質 PVC
触媒	仕様 粒状金属酸化触媒 充填量 1.26 liter
処理水槽	ポリエチレン製、20 liter

### 5-3) 実験条件

供試水	焼却残さ＋不燃物主体一般廃棄物処分場浸出水に分析用標準ダイオキシンを約2,000pg/l投入、混合したもの。
NaClO添加量	供試水にNaClOを約700mg/l投入、十分に混合する。HClを用いてpH=9.0に調節。送液ポンプにて反応カラムに通水。またNaClOを投入しない試供水も通水テスト。
通水条件	SV 0.5 l/h 通水方向 上向流

## 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。

供試水	前項5.3による
実験処理水	反応カラム出口処理水を採取

### ダイオキシン等分析結果

NaClOを添加したもの

	単位	供試水	実験処理水	除去率(%)
実測値 (ダイオキシン+ジベンゾフラン)	pg/l	2,000	93	95.4
毒性等量 ( " )	pg-TEQ/l	140	3.4	97.6
TOC	C, mg/l	30	15	50

NaClOを添加しないもの

	単位	供試水	実験処理水	除去率(%)
実測値 (ダイオキシン+ジベンゾフラン)	pg/l	550	100	81.8
毒性等量 ( " )	pg-TEQ/l	95	13	86.8
TOC	C, mg/l	39	19	51.2

## 6-2) 考察

浸出水中のアンモニア成分を配慮し、酸化剤を多量に添加している。しかし触媒酸化法による処理において、酸化剤添加のある場合も、無い場合もダイオキシンは高レベルに除去されている。

## 7) まとめ

固定床金属酸化触媒によるダイオキシン処理は、SV=0.5の通水条件で、ダイオキシン濃度は、酸化剤添加時供試水140pg-TEQ/lに対し、実験処理水3.4pg-TEQ/l、酸化剤無添加時供試水95pg-TEQ/l、実験処理水13pg-TEQ/lで、除去率は各97.6%、86.8%で高い除去率が得られた。しかし同一の条件でTOC除去率は50.0%、51.2%と低い。このことよりダイオキシンはTOC除去率が低くても、高い除去率が得られていることがわかった。

1) 研究テーマ名

オゾン／過酸化水素処理法によるダイオキシン分解除去

2) 報告者

氏名 : 村山 穰治

所属機関 : (株) タクマ プラント建設本部 水処理技術部

3) キーワード

促進酸化処理法、オゾン、過酸化水素、多段反応式、塩素置換数

4) 緒言

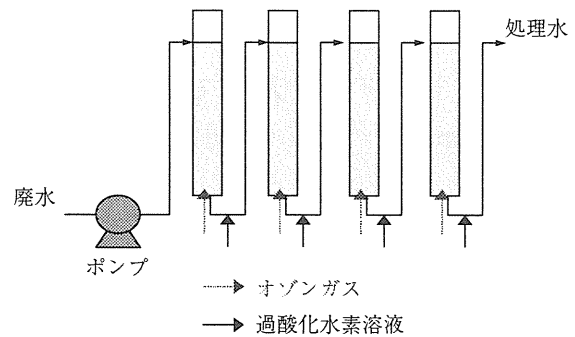
廃棄物最終処分場には様々な廃棄物が搬入されており、そのため最終処分場の浸出水には種々の化学物質が微量に含有されている可能性がある。その中には人体に対して有害な影響をもたらす化合物が含有されている危険性もあるが、従来の処理方法では必ずしもこれらが十分に除去されている確証は得られておらず、今後浸出水をさらに高度に処理することが望まれる。とくにダイオキシン類の分解除去技術の確立は新規最終処分場用地の確保や周辺環境への影響という観点からも急務であると考えられる。

浸出水中に微量に含有される有機物質の除去方法としては、膜処理法や活性炭吸着法などが考えられるが、これらの処理法は濃縮排水や汚染された吸着材、汚泥などの二次廃棄物を発生するという課題がある。これに対し、促進酸化処理法は二次廃棄物の発生がなく、かつ微量の有機物を分解することが可能という特徴がある。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埋立地において促進酸化処理装置が稼働していると報告されている。

促進酸化処理法は酸化力の強いヒドロキシラジカル（以下、HO ラジカルと記す）を発生させ、この HO ラジカルにより排水中の有機物を酸化分解する方法である。HO ラジカルは非常に強い酸化力を有すると同時に反応の選択性が低いことから、水中の微量汚染物質の分解除去に有効であるとされている。促進酸化処理法には様々な方法が存在するが、本報告では運転が容易でかつ適用範囲が広いオゾン／過酸化水素処理法について、モデル廃水を用いた基礎実験および実際の浸出水を用いた分解テストを行い、ダイオキシン類の分解能を検討した。

## 5) 実験装置、実験方法

実験は図-1に示すような4段直列式の反応装置を用いて行った。なお、オゾン/過酸化水素処理法による処理効果は、装置形状やオゾン添加方法、過酸化水素添加量に大きく影響され、多段式反応槽を使用することにより同じオゾン注入率、過酸化水素添加量でも有機物の除去率が向上する。実験条件の詳細は以下の通りである。



- ・各カラム；20mmφ×1,000mmH（水頭高さ 900mmH）

- ・オゾンガス濃度；40g-O<sub>3</sub>/Nm<sup>3</sup>

オゾンガスは散気管を介してカラム内へ等流量で注入。

- ・過酸化水素溶液；純水に30%市販液を添加して30～40mg/lに調製、これを各カラム出口へペリスターポンプにより均等添加（分析結果は過酸化水素溶液添加による希釈効果を補正済み）

- ・供試水

基礎実験；水道水＋飛灰抽出ダイオキシン類＋酢酸＋エタノール

（酢酸、エタノールは有機物濃度を高くするために添加）

分解テスト；某最終処分場浸出水の生物処理・凝沈・砂ろ過処理液

＋飛灰抽出ダイオキシン類

- ・実験条件

供試水流量；56ml/min（処理時間 20分）

基礎実験；オゾン注入率：30,60,100mg/l、過酸化水素添加量：0～7mg/l

分解テスト；オゾン注入率：60mg/l、過酸化水素添加量：0～10mg/l

## 6) 実験結果、考察

- ・基礎実験

基礎実験結果を表-1に示す。なお、供試水の分析結果はダイオキシン類濃度1,600pg/l、毒性等価濃度19pg-TEQ/l（ダイオキシン類に関わる水質調査マニュアル（環境庁水質保全課水質規制課、平成10年7月）に準拠して測定、TEQはI-TEFを採用）、TOC濃度32mg/lであった。また、pHは供試水6.8～7.2、実験処理水6.8～7.3でほとんど変化はなかった。

表-1より、オゾン注入率が60mg/l以上でダイオキシン類濃度および毒性等価濃度の低減効果が高く、また過酸化水素を添加することによって低減効果がさらに大きくなることが認められた。ただし、過酸化水素の添加量には最適値が存在し、最適値よりも小さい場合、もしくは大きい場合にはダイオキシン類の除去効果は大きく低下する結果となった。また、過酸化水素の添加効果はオゾン注入率が高いほど大きい結

果となり、最大でダイオキシン類濃度で 83%、毒性等価濃度で 95%の除去率が得られた。

表－1 基礎実験結果

O <sub>3</sub> 注入率 (mg/l)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 添加量 (mg/l)	ダイオキシン 類除去率	毒性等価濃度 除去率	TOC 除去率
100	0	70%	88%	9%
	2.7	70%	80%	13%
	4.2	83%	95%	10%
	6.1	77%	94%	10%
60	0	74%	88%	6%
	2.3	71%	80%	17%
	4.7	76%	91%	15%
	6.5	67%	73%	14%
30	0	68%	81%	6%
	2.1	71%	88%	10%
	4.4	64%	81%	10%
	6.3	63%	80%	10%

なお、TOC 除去率はオゾン注入率 60 mg/l、過酸化水素添加量 2.3 mg/l の場合が最も高くなっているが、その際にはダイオキシン類の低減効果が最大とはなっていない。これより、ダイオキシン類はオゾンとの直接反応により分解され、TOC が最も低減される条件では必ずしも最小とならないことが認められた。

以上より、ダイオキシン類はオゾンとの直接反応により低減可能であるが、過酸化水素の添加量を最適化することによりさらに効果的に除去が可能となることが示唆された。

#### ・分解テスト

分解テストのうち、分析したのは供試水、過酸化水素添加量 0 mg/l (処理水 1) および 2.9 mg/l (処理水 2) の場合の実験処理水 2 点で合計 3 点である。分析結果はダイオキシン類濃度でそれぞれ 3,400、270、380 pg/l、毒性等価濃度 (I-TEF 採用時) でそれぞれ 51、2.2、3.3 pg-TEQ/l であった。ただし、処理水 2 は過酸化水素溶液の混入による希釈効果を計算する必要があるため、供試水流量 56 ml/min、過酸化水素溶液流量 1 ml/min×4 より、 $(56+4) \div 56=1.07$  を分析値に乗じる必要があるため、実際の濃度はダイオキシン類濃度 410 pg/l、毒性等価濃度で 3.5 pg-TEQ/l となる。この結果から除去率は、処理水 1 のダイオキシン類濃度 92%、毒性等価濃度 96%、処理水 2 のダイオキシン類濃度 88%、毒性等価濃度 93%となった。

この分析点数では条件が限定されるため、別途当社の分析による各種条件の処理結果の評価を行った。当社における供試水の分析結果はダイオキシン類濃度 2,700 pg/l、毒性等価濃度 32 pg-TEQ/l であった。図－2 に分解テスト結果を示す。

実際の浸出水を用いたテストにおいても、基礎実験の場合とほぼ同様の傾向となり、過酸化水素添加量 2.9 mg/l の場合を除き、過酸化水素を添加することによりオゾン単独よりも高いダイオキシン類低減効果が得られた。ダイオキシン類濃度の除去率としては最大で 86%、毒性等価濃度の除去率としては最大で 96% が得られた。過酸化水素添加量

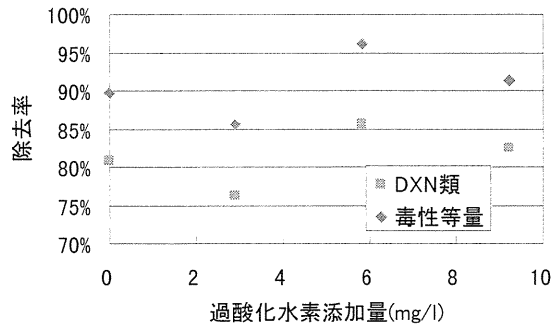


図-2 分解テスト結果

2.9mg/l の場合にダイオキシン類低減効果が低くなったのは、過酸化水素を過少に添加した場合、オゾンが消費されてオゾンとの直接反応により分解されるダイオキシン類量が低下したとともに、過酸化水素が少ないために十分な HO ラジカルが発生せず、HO ラジカルと反応して分解されるダイオキシン類量が少ないためであると考えられる。分析したものは、結果的にこの条件となったため、除去率が低くなった。

過酸化水素添加量が 0 および 2.9 mg/l の場合の塩素置換数ごとのダイオキシン類除去率（過酸化水素による希釈効果補正済）を図-3に示す。すなわち、塩素置換数が少ないほど分解効果が高い結果となった。HO ラジカルは C-H 結合の分解効果が高く、C-Cl 結合の分解効果は低いことを考慮すると、妥当な結果となっていると考えられる。また、両処理水を比べると、低塩素化物では除去率の差は小さく、高塩素化物において除去率の差が大きいたことが認められた。

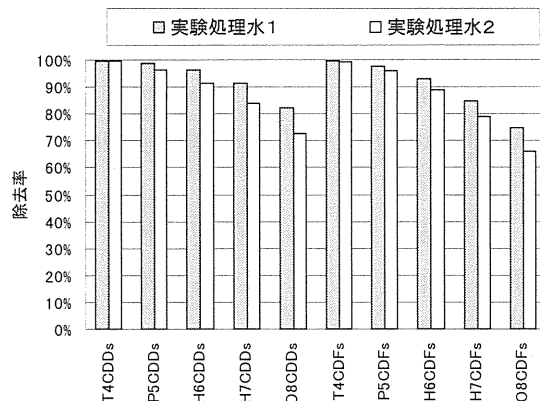


図-3 塩素置換数ごとのダイオキシン類除去率

表-2 水質分析結果

また、供試水および実験処理水の水質分析結果を表-2に示す（希釈効果補正済）。過酸化水素を添加することによって、オゾン単独の場合よりも TOC の低減効果が高く、有機物の無機化が進行していることが明らかとなった。また COD<sub>Mn</sub> はオゾン

	供試水	実験処理水1 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 0mg/l	実験処理水2 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2.9mg/l
pH	8	7.9	7.8
COD <sub>Mn</sub>	41	20	20
SS	6.3	<1	<1
TOC	58	45	34
Cl <sup>-</sup>	390	390	396
Ca <sup>2+</sup>	52	53	53
T-N	23	21	24

単独処理と大差ない結果となった。これは過酸化水素を添加することにより難酸化性物質が分解されて易酸化性物質に変換されたため、有機物量としては低減するが

COD<sub>Mn</sub> としては差が無くなったものと考えられる。

## 7) まとめ

4段直列反応槽を有するオゾン／過酸化水素法によりダイオキシン類の分解除去テストを行った結果、以下の事項が明らかとなった。

- ・ダイオキシン類はオゾンとの直接反応により低減可能であるが、過酸化水素を適量添加することによりさらに効果的に除去が可能となる。
- ・ダイオキシン類はオゾンとの直接反応により分解され、TOCが最も低減される条件では必ずしも最小とならなかった。
- ・処理条件としてオゾン注入率 60 mg/l、過酸化水素添加量 5.8 mg/l で、ダイオキシン類濃度の除去率 86%、毒性等価濃度の除去率 96%が得られた。
- ・過酸化水素添加量によってはオゾン単独処理よりも効率が若干低下する場合もあることが認められた。
- ・オゾン／過酸化水素法では、ダイオキシン類は塩素置換数が少ないほど分解効果が高く、塩素置換数が多いほど分解効果が低い結果となった。

## 8) 参考文献

- ・ Rice, R.G.:Ozone-Advanced Oxidation Processes- Current Commercial Realities, Proc., Applications and optimization of Ozone for Portable Water Treatment, p73-84 (1996)
- ・ 宍田健一, 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),p199-205 (1999)
- ・ 宍田健一, 煙崎正之, 山田春美, 松井三郎:下水処理水の促進酸化処理法による COD 処理特性, 第 33 回日本水環境学会年会講演集, p149 (1999)

## 1) 研究テーマ名

「DXN除去新技術（触媒による分解）」

## 2) 報告者

氏名：黒河 昌洋

所属機関：日立造船株式会社

## 3) キーワード

浸出水、ダイオキシン、分解、触媒、酸化剤

## 4) 緒言

浸出水中のDXN除去新技術検討の一環として、触媒を用いた酸化分解法を実験的に検討した。まず、模擬物質を用いた高濃度模擬排水による実験（触媒の酸化分解性能に関する知見を得るための $o$ -ニトロフェノールを使用した実験、及びDXNとして1,3,7,9-TCDFを使用した実験）を行い、次いで、実排水を用いた実験を行った。これらの実験の結果、なお実験手法的に多くの課題は残すものの、触媒分解法の有効性を示す結果を得たので、ここに報告する。

データの再現性を高めるための実験手法の改善、最適な反応条件の把握等が今後の課題である。

## 5) 実験装置及び実験方法

### 5-1) 模擬物質を使用した分解実験

#### (1) 実験装置

実験装置の概略フローを図1に示す。模擬排水と酸化剤は定量混合された上で、予熱器を経由して恒温槽に浸漬された触媒充填部に供給される。

触媒は、内径50mmのガラス製カラムに高さ300mm充填され、触媒層中の流れは下向流としている。

#### (2) 模擬排水

模擬物質としては、 $o$ -ニトロフェノール及び1,3,7,9-TCDFを使用した。図2にこれらの物質の構造式を示す。溶解度の大きい $o$ -ニトロフェノールについては、イオン交換水に溶解させて模擬排水とした。溶解度の小さい1,3,7,9-TCDFについては、試薬の溶媒であるトルエンをメタノールに置換し、イオン交換水で希釈して濃度を調整した。1,3,7,9-TCDFの実験におけるTOC源の大部分は、このメタノールに由来するものである。



### (3) 酸化剤

模擬物質による実験では、酸化剤としては次亜塩素酸ナトリウムのみを使用した。

### (4) 実験条件

今回の実験では、触媒充填部における Sv は 1.0(1/h)とし、反応温度は 50℃とした。

### (5) 分析項目・分析方法

o-ニトロフェノールに関する実験では、評価は TOC 計で測定した TOC 値によって行った。1, 3, 7, 9-TCDF については、DXN 分析マニュアルに準じて GC/MS によって分析を行い、評価の基準とした。

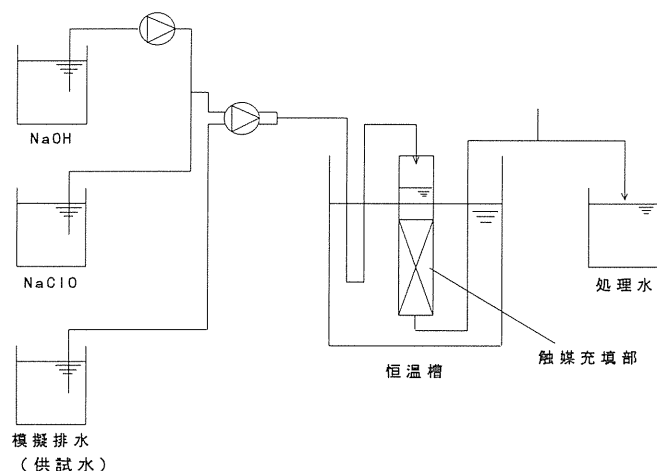


図1 模擬物質による実験装置の概略フロー

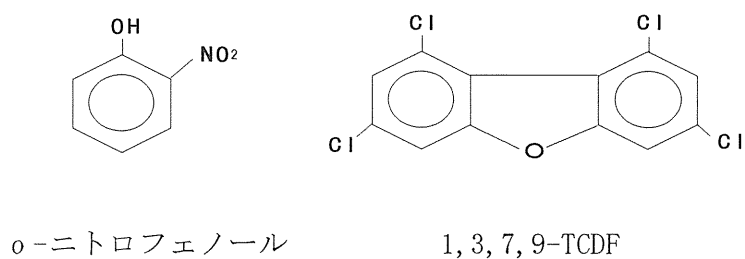


図2 使用した模擬物質の構造式

## 5-2) 浸出水処理水を使用した分解実験

### (1) 実験装置

実験装置は模擬物質による実験の場合とほぼ同様であるが、触媒充填カラムを 3 本連結した。装置の概略フローを図 3 に示す。

### (2) 供試排水

浸出水処分場の処理水に廃棄物研究財団より供与された DXN を混合して供試排水とした。

### (3) 酸化剤

酸化剤として、①次亜塩素酸ナトリウム溶液、②過酸化水素水溶液を使用した。オゾンについては今後検討予定である。酸化剤の注入量は、供試排水の TOC を参考に調製した。

### (4) 実験条件

Sv はカラム 3 本の触媒全量基準で、1.0(1/h)に設定した。水温は 50°Cに設定した。

### (5) 分析方法及び分析サンプルの採取箇所

ダイオキシン類の分析は、厚生省発行の“廃棄物処理に係わるダイオキシン類測定分析マニュアル”に準じて行い、一般排水分析は、下水試験法、又はこれに準じて行った。

サンプリングは下記の箇所から行い、分析に供した。本実験においては、テスト開始後 16h から 26h にかけて、サンプリングを行った（番号は採取箇所（図 3 参照））。

#### (a) 次亜塩素酸ナトリウム水溶液を酸化剤として使用した実験において

- ・ 試験用排水 + 次亜塩素酸ナトリウム溶液（等量混合）：①
- ・ 出口：②

#### (b) 過酸化水素水を酸化剤として使用した実験において

- ・ 浸出水処理水：③
- ・ 試験用排水 + 過酸化水素水（等量混合）：④
- ・ カラム入口：⑤
- ・ 出口：⑥

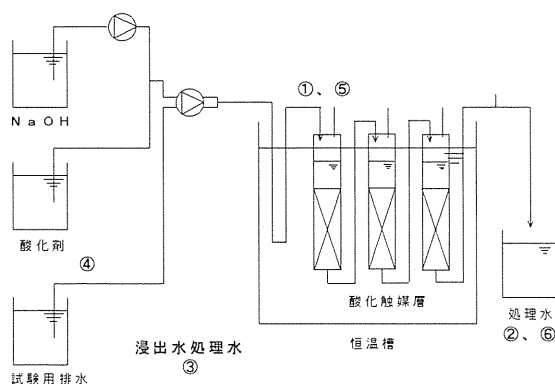


図 3 実液テスト装置概略フロー

## 6) 実験結果及び考察

### 6-1) 模擬物質を使用した分解実験

#### (1) o-ニトロフェノール分解実験

TOC の除去率によって分解能力を評価した。結果を図 4 に示す。

#### (2) 1, 3, 7, 9-TCDF 分解実験

2 系列で実験を行った（A 系列、B 系列）。図 5 に 1, 3, 7, 9-TCDF の低減率を、図 6 に TOC 除去率を示す。

A 系列のサンプルのみ TOX を測定したところ 0.5mg/l であった。

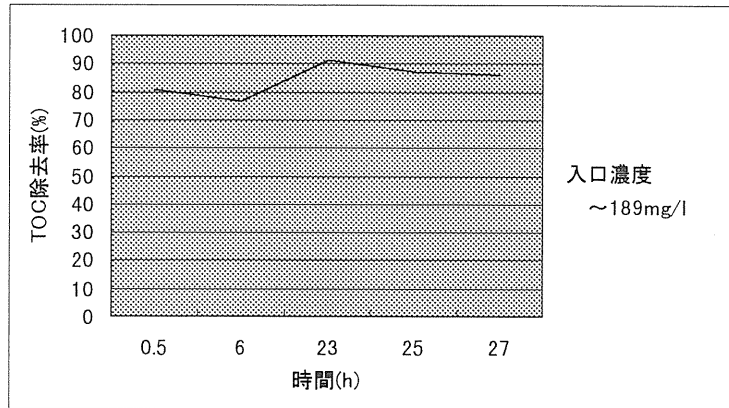


図4 o-ニトロフェノール分解によるTOC除去率の経時変化

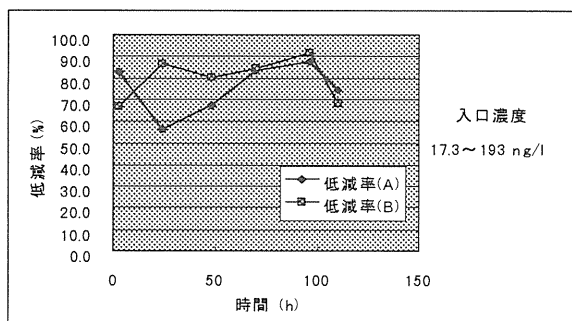


図5 1,3,7,9-TCDF低減率

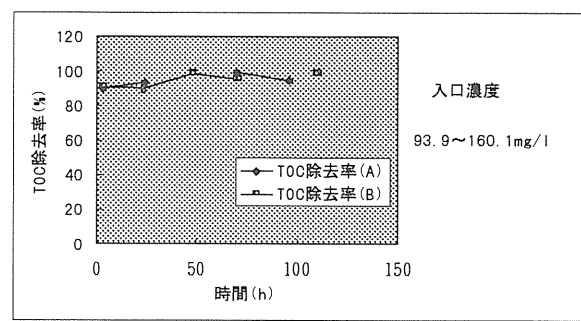


図6 TOC除去率 (1,3,7,9-TCDF分解実験)

### (3) 考察

o-ニトロフェノールの分解実験では、TOC基準ではほぼ90%の除去率を得た。このことにより、触媒酸化によるベンゼン環の破壊の可能性が強いことからダイオキシン分解に大きな可能性があると思われた。

1, 3, 7, 9-TCDFを使用した場合、この物質が水に非常に溶解難いので、使用した試薬としてこの物質が溶解されているトルエンをメタノールで置換することで良好な結果を得たが、この方法によると使用する溶剤のためにTOCが高くなってしまう。しかし、溶剤由来のTOCの分解率も高いことが確認されたので、高濃度実験において再現性のあるデータ入手のためには、溶剤の適量の使用が有効であると考えられる。

1, 3, 7, 9-TCDF実験においても、その低減率から触媒酸化によるDXN分解の可能性が示されたと考えられる。この実験でのTOCは大部分メタノール由来であるので除去率が高いが、難分解性有機物が含まれる実液では異なる傾向が現れる可能性がある。

## 6-2) 浸出水処理水を用いた分解実験

### (1) 実験結果

DXN分析結果を表1に示す(①、②・・・はサンプルの採取箇所(図3参照))。

(ここで述べているTotal量はSS分と溶解性のものを含めたものである)

表1 実液テストDXN分析結果

次亜塩素酸ナトリウム			過酸化水素水				
(pg-TEQ/l)	①供試水	②処理水	(pg-TEQ/l)	③処分場処理水	④供試水	⑤カラム入口	⑥処理水
Total PCDD TEQ	7.58	0.0164	Total PCDD TEQ	0.1689	16.68	17.28	10.968
Total PCDF TEQ	29.78	0.198	Total PCDF TEQ	0.506	19.267	17.626	13.15
Total TEQ	37.36	0.2144	Total TEQ	0.6749	35.947	35.252	24.118
低減率 (%)	-	99.43	低減率 (%)	-	-	-	32.91

$$\text{低減率(\%)}=100 \times (1 - \text{①}/\text{②})$$

$$\text{低減率(\%)}=100 \times (1 - \text{⑥}/\text{④})$$

### (2) 考察

DXN分解については過酸化水素水では低減率が32.9%とあまり良好な結果が得られなかったが、次亜塩素酸ナトリウムにおいては99.4%と良好な結果が得られた。データが少ないので軽々な判断は慎まなければならないが、触媒分解法の有効性が示されたものと考えられる。

## 7) まとめ

浸出水中のDXN除去新技術検討の一環として、触媒を用いた酸化分解法を実験的に検討した。まず、模擬物質を用いた高濃度模擬排水による実験(触媒の酸化分解性能に関する知見を得るためのo-ニトロフェノールを使用した実験、及びDXNとして1,3,7,9-TCDFを使用した実験)を行い、次いで、実排水を用いた実験を行った。これらの実験の結果、なお実験手法的に多くの課題は残すものの、触媒分解法の有効性を示す結果を得た。データの再現性を高めるための実験手法の改善、最適な反応条件の把握等が今後の課題である。

## 1) 研究テーマ名

「浸出水中に含まれるダイオキシン類の処理実験」

## 2) 報告者

氏 名：笠 政和

所属機関：三菱化工機株式会社

## 3) キーワード

浸出水、ダイオキシン類、オゾン、UV、膜

## 4) 緒言

最終処分場より排出するごみ浸出水及び既設浸出水処理施設から排出する処理水（以下既設処理水）について、膜処理、紫外線照射処理（以下 UV 処理）、オゾン酸化処理（以下  $O_3$  処理）によるダイオキシン処理実験を実施した結果を報告する。既設処理施設は回転円板による BOD・窒素除去＋砂ろ過＋活性炭処理プロセスである。

## 5) 実験方法

5-1) 実験場所 : 浸出水処理施設

5-2) 実験期間 : 平成 10 年 8 月 18 日～平成 11 年 2 月 10 日

5-3) 実験内容

(1) 実験 1 : 既設処理施設の浸出水及び処理水の処理実験

① 「膜処理」及び「膜＋UV 処理」

② 「UV 処理」及び「UV＋ $O_3$  処理」

(2) 実験 2 : 希釈 EP 灰抽出液の処理実験

[UV 処理] 及び [UV＋ $O_3$  処理]

供試水（実験原水）：EP 灰抽出液を既設処理水で希釈したもの

5-4) 実験フロー：実験フローシートを図に示す。

5-5) 実験設備

(1) 紫外線照射装置

型 式：流通立型 循環方式、外形 115φ×長さ 820L

光 源：低圧水銀ランプ（波長：254nm&185nm）39w

水タンク：30L（攪拌機、pH 制御装置付）

循環ポンプ：3L/min×36m×0.2kW ステンレス製

(2) オゾン発生装置

型 式：MO-5A 型（日本オゾン(株)製）

オゾン発生量：5 g/Hr（発生量可変 20～100%）

基準オゾン濃度：12g/Nm<sup>3</sup>

オゾン化空気量：0.42Nm<sup>3</sup>/Hr

オゾン化空気圧力：50kPa

電 源：AC100 1φ 50/60Hz 5 Amp

### (3) 中空糸膜処理装置

大 き さ：1000×620×1100H キヤスター付き

膜分離槽：200×790×900H 内容積=120 L

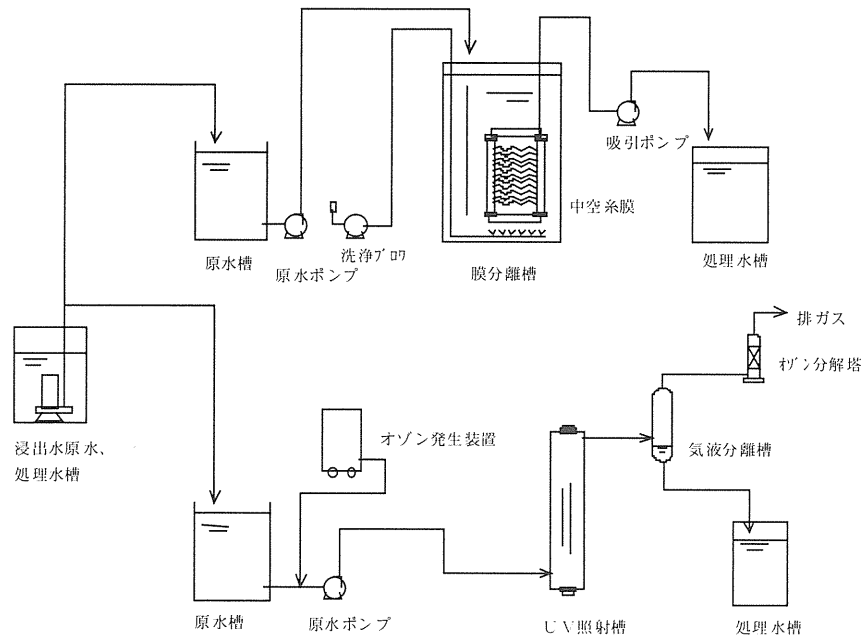
膜モジュール：中空糸型精密濾過膜（MF膜）486×798×48t

ポリエチレン多孔質（0.1μm） 両端集水タイプ

膜面積：4 m<sup>2</sup>

最大差圧：30kPa

使用温度：45° C以下（常用）



実験フローシート

## 6) 実験結果と考察

### 6-1) 実験1：既設処理施設の浸出水、処理水の処理結果

#### (1) 処理水の「膜処理」及び「膜+UV処理」結果

既設処理水を膜単独及び膜+O<sub>3</sub>処理した結果を下表に示す。原水のダイオキシン類の濃度が1.0458pg-TEQ/Lに対し膜処理で0.00664pg-TEQ/L、膜+UV30分処理では0.01576pg-TEQ/Lであった。

膜処理及びUV30分処理分析結果表(抜粋)

Total PCDD/DFS	既設処理水(実験原水)			膜処理			膜+UV30分処理		
	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)	75	2.1	77.1	11	1.8	12.8	3.3	4.2	7.5
毒性等量(pg-TEQ/L)	1.0458	0	1.0458	0.00612	0.00052	0.00664	0.00076	0.015	0.01576

(2) 処理水の「UV 処理」及び「UV+O<sub>3</sub> 処理」結果

既設処理水を UV 単独及び UV+O<sub>3</sub> 処理した結果を下表に示す。原水のダイオキシン類の濃度が 1.0458pg-TEQ/L に対し UV30 分処理で 0.09796pg-TEQ/L、UV60 分処理では 0.0999pg-TEQ/L、UV30 分+O<sub>3</sub> 処理では 0.01pg-TEQ/L、UV60 分+O<sub>3</sub> 処理では 0.00064pg-TEQ/L であった。

既設処理水のUV処理及びUV+O<sub>3</sub>処理分析結果表(抜粋)

Total PCDD/DFS	既設処理水(実験原水)			UV30分処理			UV60分処理		
	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)	75	2.1	77.1	28	8.3	36.3	8.4	15	23.4
毒性等量(pg-TEQ/L)	1.0458	0	1.0458	0.0913	0.00666	0.09796	0.0083	0.0916	0.0999
Total PCDD/DFS	UV+O <sub>3</sub> 30分処理			UV+O <sub>3</sub> 60分処理					
	粒子体	溶解性	合計	粒子体	溶解性	合計			
実測値(pg/L)	0.94	2.5	3.44	0.64	1.8	2.44			
毒性等量(pg-TEQ/L)	0	0.01	0.01	0.00064	0	0.00064			

(3) 実験 3 : 既設浸出水の「UV 処理」及び「UV+O<sub>3</sub> 処理」結果

既設浸出水の「UV60 分処理」及び「UV60 分+O<sub>3</sub> 処理」結果を下表に示す。原水のダイオキシン類の濃度が 3.08718pg-TEQ/L に対し UV60 分処理で 1.5433pg-TEQ/L、UV60 分+O<sub>3</sub> 処理では 1.4238pg-TEQ/L であった。さらに除去するには処理時間を長くする必要がある。

既設浸出水のUV処理及びUV+O<sub>3</sub>処理分析結果表(抜粋)

Total PCDD/DFS	既設処理水(実験原水)			UV60分処理			UV+O <sub>3</sub> 60分処理		
	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)	340	24	364	220	19	239	220	13	233
毒性等量(pg-TEQ/L)	3.074	0.01318	3.08718	1.5053	0.038	1.5433	1.4098	0.014	1.4238

(4) 一般水質項目の分析結果について

一般水質項目の分析結果を下表に示す。一般水質項目の中で今回の各処理方式で変化が出る項目は、pH、COD<sub>Mn</sub>、有機体窒素、硝酸性窒素であるが、COD<sub>Mn</sub> 以外はそれほど大きな変化はなかった。

COD<sub>Mn</sub> は、膜処理水では変化がないが、「UV 30 分処理」を行なうと COD<sub>Mn</sub> が高くなるが、60 分処理では既設処理水と同じ程度になる。更に UV 処理に O<sub>3</sub> を添加すると確実に低下して約 90% の除去率を示した。

### 既設処理施設浸出水、処理水の一般水質項目分析結果

試料名	浸出水	処理水	処理水 膜処理	処理水 UV 30分	処理水 UV 60分	処理水 UV30分 +オゾン	処理水 UV60分 +オゾン	浸出水 UV 60分	浸出水 UV60分 +オゾン
pH ( - )	8.0	7.8	8.4	8.1	8.0	8.1	7.6	8.2	8.2
CODm (mg/L)	39	10	10	24	11	7.1	1.2	9.7	48
SS (mg/L)	12	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	<2.5	9.2	18	21
電気伝導率(mS/m)	600	520	520	490	520	520	490	520	530
有機性炭素(mg/L)	73	23	22	20	17	20	15	61	67
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	1500	1300	1300	1300	1400	1400	1300	1400	1300
T-N (mg/L)	35	32	30	29	29	32	31	30	31
有機体窒素(mg/L)	3.9	3.6	1.7	2.0	2.9	2.3	2.4	1.6	2.3
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.12	<0.1	0.15	0.29
NO <sub>2</sub> -N (mg/L)	<0.01	<0.01	<0.01	0.16	0.087	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
NO <sub>3</sub> -N (mg/L)	31	29	29	27	0.15	29	29	28	29
Ca <sup>+2</sup> (mg/L)	140	98	99	94	100	100	92	130	170

#### (5) ダイオキシン類の測定値比較

平成10年2月26日にサンプリングした既設の浸出水と処理水のダイオキシン類の測定値と今回の測定値を表に示す。浸出水の実測値でみると今回データの方が低く約1/10、毒性等量もほぼ1/10である。日によって濃度が大幅に異なることを示している。処理水についてはそれほど差がない。

#### ダイオキシン類の測定値比較

Total PCDD/DFS	既設浸出水		既設処理水	
	2/26サンプリング	今回(実験原水)	2/26サンプリング	今回(実験原水)
実測値(pg/L)	3,000	340	100	77.1
毒性等量(pg-TEQ/L)	29	3.1	0.85	1.06

### 6-2) 実験2: 希釈EP灰抽出液の「UV処理」及び「UV+O<sub>3</sub>処理」の結果

#### (1) 実験方法

廃棄物研究財団提供のEP灰抽出液を既設処理水で希釈した液を原水としてUV、UV+O<sub>3</sub>による処理実験をした。

EP灰抽出液：6mLエタノール溶液 DXN類濃度 8000ng-TEQ/L

原水濃度が15ng-TEQ/Lとなるよう既設処理水で希釈した。

#### (2) 実験条件

実験条件を下記に示す。UV照射槽で0.3Mpaの圧力をかけた。圧力をかけるメリットはO<sub>3</sub>の溶解効率を高めるとともに照射槽での気泡発生を抑え照射効率を上げることにある。



希釈EP灰抽出液の処理実験条件

試料名	UV30分	UV+O <sub>3</sub> 30分	UV+O <sub>3</sub> 60分	UV+O <sub>3</sub> 30分 加圧無し
照射槽圧力 (MPa)	0.3	0.3	0.3	0
ポンプ注入率 (mg/L)	0	36	72	36
UV照射時間 (分)	30	30	60	30

(3) 実験結果

実験結果を下表に示す。

希釈EP灰抽出液のUV処理及びUV+O<sub>3</sub>処理分析結果表(抜粋)

Total PCDD/DFS	希釈EP灰抽出液 (実験原水)			UV30分処理			UV+O <sub>3</sub> 30分処理		
	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)	64	430	494	18	71	89	11	32	43
毒性等量(pg-TEQ/L)	0.75	5.4	6.150	0.037	0.89	0.927	0.012	0.33	0.342
Total PCDD/DFS	UV+O <sub>3</sub> 60分処理			UV+O <sub>3</sub> 30分処理 (加圧無し)					
	粒子体	溶解性	合計	粒子体	溶解性	合計			
実測値(pg/L)	8	19	27	84	34	118			
毒性等量(pg-TEQ/L)	0.0094	0.17	0.179	1.6	0.24	1.840			

- ① ダイキシン類毒性等量に関して原水 6.150pg-TEQ/L に対し UV30 分処理 ; 0.927pg-TEQ/L、UV+O<sub>3</sub>30 分処理 ; 0.342 pg-TEQ/L、UV+O<sub>3</sub>60 分処理 ; 0.179pg-TEQ/L、UV+O<sub>3</sub>30 分処理加圧なし ; 1.840pg-TEQ/Lであった。
- ② 除去効果は、UV 単独よりも、UV+O<sub>3</sub> 組み合わせの方がよく、また、反応時間が長い方がよいという結果が得られた。
- ③ 加圧ありと加圧なしの比較では加圧ありの方が除去がよく、加圧の効果が確認された。

一般水質項目に関しては、下記表に示す通りほとんど原水と変わり無く、処理による差が見られなかった。

希釈EP灰抽出液の一般水質項目分析結果

試料名	原水	UV 30分処理	UV+O <sub>3</sub> 30分処理	UV+O <sub>3</sub> 60分処理	UV+O <sub>3</sub> 30分処理 加圧無し
pH	( - )	8.3	8.1	8.1	8.0
COD <sub>Mn</sub>	(mg/L)	10	8.4	7.8	8.2
SS	(mg/L)	<1	<1	<1	<1
T-N	(mg/L)	48	45	48	50
電気伝導度	(mS/m)	8300	8300	8300	8300
有機性炭素	(mg/L)	12	13	11	11
CL <sup>-</sup>	(mg/L)	2400	2400	2400	2400
Ca <sup>+2</sup>	(mg/L)	160	160	160	170

## 1) 研究テーマ名

ダイオキシン分解触媒による難分解性微量汚染物質の酸化分解

## 2) 報告者

氏名: 田村敏雄 宮田克美 上田一恵 二宮一朗

所属機関: ユニチカ株式会社

## 3) キーワード

触媒分解 ダイオキシン 難分解性有機塩素化合物 SV依存性

## 4) 緒言

ダイオキシン類(DXNs)は焼却施設からの排ガスだけではなく、焼却灰や飛灰にも含まれており、これらを埋め立てている最終処分場からの浸出水中にも含まれていることが明らかになっている。厚生省が行った浸出水処理施設におけるDXNsの実態調査によると、浸出水原水中のDXNs濃度は実測値で76~6400pg/lであり、その低減化が求められている。

そこで、我々は、浸出水中のDXNsなどの難分解性有機塩素化合物を除去する方法として、触媒分解法に着目し、モデル物質およびDXNsを用いた除去試験を行った。モデル物質としてモノクロルベンゼン(MCB)を用いた場合、SV1000h<sup>-1</sup>の高流速下においても高い除去率を示した。また、DXNs除去試験におけるSV依存性についても明らかになったので、以下詳細に説明する。

## 5) 実験装置、実験方法

### 5-1) モデル物質を用いた除去試験

#### (1) 供試水

蒸留水にモノクロルベンゼンのエタノール溶液を溶解し、MCB濃度を10または100ppmに調整したものを使用した。

#### (2) 試験項目

##### ① バッチ試験

5~100mgの粒状活性炭または触媒をバイアル瓶に入れ、100ppm MCB溶液100mlを注入し、テフロン栓及びアルミ栓をした後、20℃で24時間攪拌した。試験処理水をGC(検出器:FID)で分析し、吸着等温線を作成し、吸着剤である粒状活性炭と比較した。

##### ② カラム試験

内径15mm φのカラムに粒状活性炭または触媒を3ml充填し、10ppm MCB溶液をSV100h<sup>-1</sup>(流量5ml/min)およびSV1000h<sup>-1</sup>(50ml/min)で通水した。試験処理水を一定時間毎にサンプリングし、GC(検出器:FID)で分析した。

### 5-2) DXNsを用いた除去試験

#### (1) 供試水

埋立処分場浸出水(原水)を凝集・生物・活性炭処理した処理水に、島津テクニサーチ㈱より送付されたDXNs含有溶液を添加したものを使用した。供試水のDXNs濃度は27pg-TEQ/lであった。

## (2) 試験項目

### ①SVの影響

内径25mm φのカラムに触媒を40ml充填し、SV100~1000h<sup>-1</sup>(流量67~667ml/min)で通水した。試験処理水を一定時間毎にサンプリングし、島津テクニサーチ㈱に分析を依頼した。なお、表1に試験を行った通水速度とサンプリング時の通水量を示す。

表1 実施した試験の通水速度とサンプリング時の通水量

SV(h <sup>-1</sup> ) B.V	100	250	500	750	1000
1000	○	○	○	○	○
5000		○	○	○	

## 5-3) 除去機構の解明

本試験で用いた触媒によるDXNs除去について、その除去機構を調べた。モデル物質のMCB含有供試水を通水した後の触媒を風乾し、熱分解GCに導入して、MCBが触媒に残留しているかを調べた。

## 6) 実験結果、考察

### 6-1) モデル物質を用いた試験

#### ①バッチ試験

モデル物質を用いてバッチ試験を行い、吸着等温線を作成した。その結果を図1に示す。

MCB初濃度:100ppm

温度:20℃

接触時間:24h

	k	1/n
●粒状活性炭	91.0	0.42
○触媒	11.2	0.73

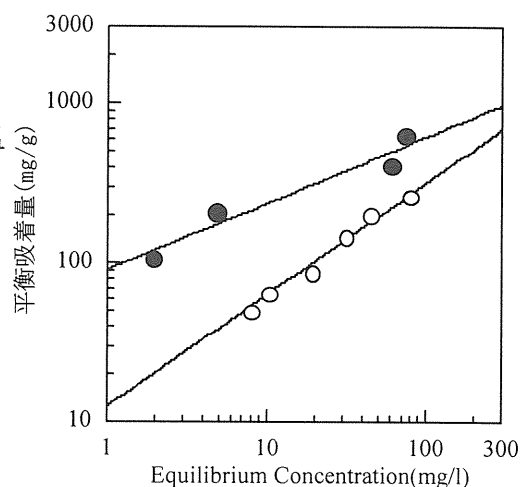


図1 吸着等温線

#### ②カラム試験

粒状活性炭を用いた場合、SV1000h<sup>-1</sup>では、通水初期で除去率が20%程度であったが、触媒を使用した場合、通水初期から高い除去率を示し、2000BV通水時で除去率が90%であった。また、SV依存性について試験を行ったが、SV依存性はあるもののSV100h<sup>-1</sup>、1000h<sup>-1</sup>のときであまり大きな差は見られなかった。

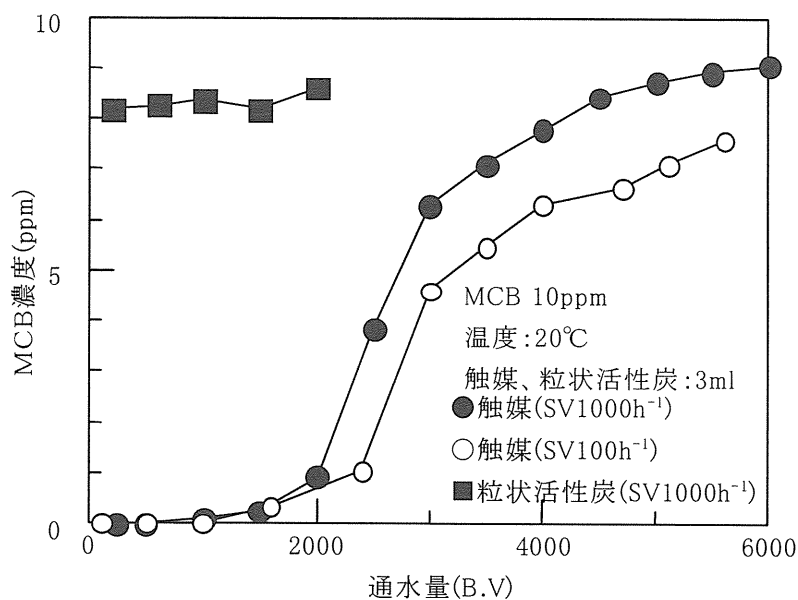


図2 カラム試験によるMCB除去試験結果

### 6-2) DXNsを用いた試験

DXNs濃度が27pg-TEQ/lの供試水を、カラム通水試験のDXNs分析結果を表2に示し、DXNs除去率に対するSV依存性を図3に示す。SV100h<sup>-1</sup>及び250h<sup>-1</sup>では、約90%と高い除去率を示したが、SV500h<sup>-1</sup>以上では除去率は低下した。また、このときの同族体別の除去率を図4に示す。全体的な傾向として同族体の塩素数が多くなるにつれ除去率が低下していた。これは、触媒への吸着のしやすさ、分子の安定性および分解しやすさ等に起因しているものと考えられる。特に、SVが非常に高くなると高塩素化合物の除去率が非常に低下している。

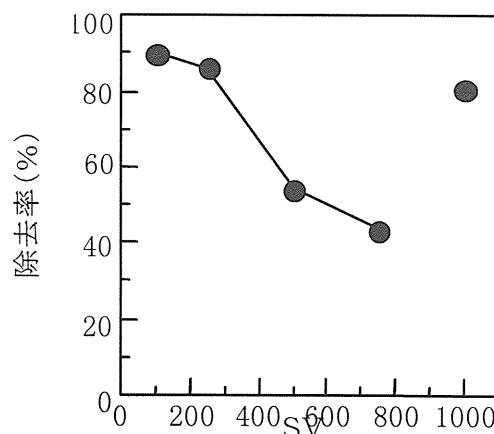


図3 DXNs 除去率に対するSV依存性

供試水 DXNs 濃度:27pg-TEQ/l  
触媒:40ml  
通水量:1000BV

SV増加に伴う除去率低下の程度は、モデル物質にMCBを用いたときより大きい。これは、MCB除去試験の場合は、蒸留水を用いた単純な系であり、通水速度と触媒との吸着分解にあまり依存しないのに対して、DXNs除去試験の場合は、実浸出水を用いており、共存物質が多く含まれるため、SVの影響が大きくあらわれたためと考えられる。

また、SV250h<sup>-1</sup>、500h<sup>-1</sup>、750h<sup>-1</sup>で通水したときの1000、5000BV通水時のDXNs除去率を図5に示す。通水量が5000BVになると若干の除去率低下が見られた。この傾向はモデル物質のMCBでの試験結果と一致し、DXNsの場合もこの後除去率は低下するものと思われる。