

図4 ダイオキシンの分解速度定数

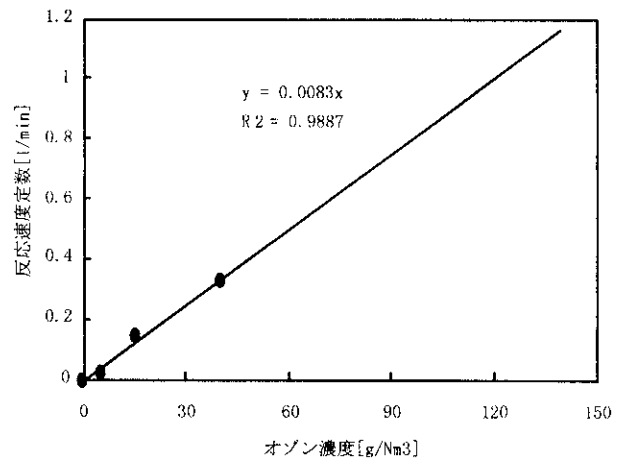


図5 オゾン濃度と反応速度定数の関係

浸出水処理水に対するオゾン促進酸化処理での水質分析結果を表3に示す。また、オゾン反応量とCOD、TOC分解率の関係を図6に示す。図6ではオゾン反応量の増加に従い分解率の向上が見られ、ダイオキシソ類分解率(TEQ)が90%以上のオゾン反応量180~200mg/L程度の場合にCODおよびTOCがいずれも30~40%低減し、水質の改善にも寄与することが確認できた。

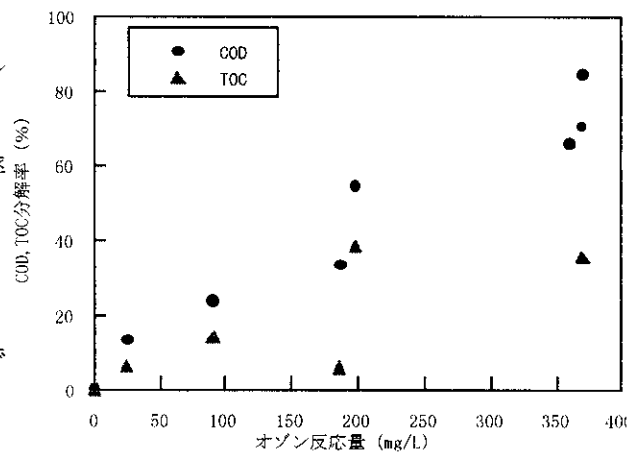


図6 COD, TOC分解率

表3 浸出水処理水水質分析結果(今年度)

		供試水2	処理水2	供試水3	処理水3	供試水4	処理水4	供試水5	処理水5-1	処理水5-2
pH	[-]	7.9	8.2	7.9	8.4	8.0	8.4	8.2	8.1	8.1
CODMn	[mg/L]	20.2	6.9	18.6	5.5	17.4	7.9	15	10	2.3
SS	[mg/L]	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<1	1.3	<1
TOC	[mg/L]	---	---	---	---	13.3	8.2	17	16	11
Cl	[mg/L]	---	---	---	---	---	---	770	770	770
Ca ²⁺	[mg/L]	---	---	---	---	---	---	120	120	120
EC	[mS/m]	---	---	---	---	---	---	3.2×100	3.2×100	3.2×100
T-N	[mg/L]	23.4	23	23.3	23.4	26.8	25.3	27	23	24

② 浸出水 原水を対象としたダイオキシソ分解実験

浸出水原水を対象としたダイオキシソ分解実験結果を表4に、水質分析結果を表5に示す。また、オゾン反応量とダイオキシソ分解率(TEQ)の関係を図7に示す。

浸出水処理水水質に比べ、電気伝導度、Cl⁻、Ca²⁺は大きな差はないが、COD、TOC、T-Nで約2~5倍、SSで約18倍高くなっている。このため、同条件で行った浸出水処理水の実験結果に比べ分解率(TEQ)は約9~13%低下したが、供試水の毒性等価濃度8.1pg-TEQ/Lに対し、オゾン反応量

400mg/Lの条件で1.3pg-TEQ/L(分解率84%)であった。ただし、CODについてはオゾン反応量200mg/L、400mg/Lでそれぞれ分解率が52%、55%と浸出水処理水とほぼ同等の結果が得られた。

表4 浸出水原水 ダイオキシン分解結果(今年度)

項目	供試水1	処理水1-1	処理水1-2
オゾン注入率 (mg/L)	-	320	640
オゾン消費量 (mg/L)	-	200	400
オゾン濃度 (g/Nm ³)	-	80	80
滞留時間 (min)	-	20	40
実測値 (pg/L)	600	170	91
毒性等量 (pg-TEQ/L)	8.1	2.2	1.3
実測値分解率 (%)	-	71.7	84.8
毒性等量分解率 (%)	-	72.8	84.0

表5 浸出水原水水質分析結果(今年度)

		供試水1	処理水1-1	処理水1-2
pH		7.7	7.8	8.0
COD Mn	[mg/L]	77	37	35
SS	[mg/L]	18	6.1	<1
TOC	[mg/L]	82	62	51
Cl ⁻	[mg/L]	950	900	900
Ca ²⁺	[mg/L]	140	150	140
EC	[mS/m]	3.9×100	3.9×100	3.9×100
T-N	[mg/L]	56	55	55

また、TOCについても、それぞれ分解率が24%、38%と浸出水処理水とほぼ同等の結果が得られた。オゾン吸収効率は約55%と浸出水処理水の場合と大差ないため(表2、4)、原水と処理水の水質の差がダイオキシン類の分解率の差に寄与していると考えられる。

表6に粒子体と溶解性ダイオキシン類に対する分解率を示す。溶解性ダイオキシン類の分解率が60~80%に対し、粒子体ダイオキシン類の分解率は、実測値、毒性等価濃度とも溶解性よりも高く、95%を超える結果であった。なお、溶解性ダイオキシン類の分解率の低減は、粒子体ダイオキシンの分解にともない溶解性への移行、増加した事によると考えられる。

表6 粒子体および溶解性DXNsの分析結果

		供試水	処理水1-1	処理水1-2
実測値	粒子体	180	5.1	7.7
	溶解性	430	170	85
毒性等量	粒子体	1.8	0.01	0.018
	溶解性	6.3	2.2	1.3
実測値分解率	粒子体	—	97.2	95.7
	溶解性	—	60.5	80.2
毒性等量分解率	粒子体	—	99.4	99.0
	溶解性	—	65.0	79.4

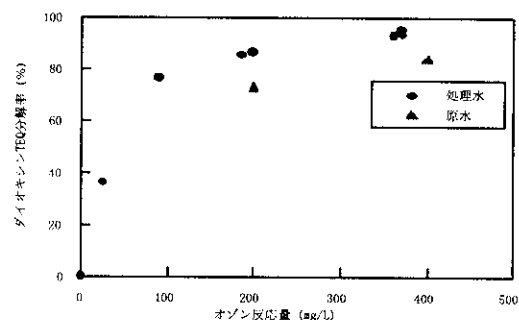


図7 オゾン反応量とダイオキシン分解性能

f まとめ

① 浸出水処理水中のダイオキシン分解

*ダイオキシンの分解は、毒性等価濃度が2.5~70pg-TEQ/Lと広い範囲でも、オゾン消費量180~200mg/Lで90%以上の分解率が得られることが明らかとなった。

*処理水中ダイオキシン毒性等価濃度が1~2pg-TEQ/Lの範囲であれば、0.1pg-TEQ/L以下に分解が可能と推定された。

*ダイオキシン類の分解は注入オゾン濃度の一次反応で表すことができ、オゾン濃度を高濃度化すれば反応速度が高くなることより、処理時間(滞留時間)を10~20分以下に短縮化が図れることが示唆された。

② 浸出水原水中のダイオキシン分解

- * 浸出水処理水に比べ、COD、TOC、T-Nで約2～5倍、SSで約18倍高い浸出水原水に対するダイオキシン類分解実験を行った結果、毒性等価濃度で72～83%の分解率が得られた。また、粒子体ダイオキシンの分解率は95%以上であった。
- * 同条件で行った浸出水処理水に対する実験結果に比べ、毒性等価濃度分解率（TEQ）は約9～13%低くなる結果であったが、COD、TOCについては浸出水処理水と同等の水質結果が得られた。オゾン吸収効率量が処理水と原水で大差ないことより、原水と処理水の水質の差が分解率に及ぼす影響が大きいことが示された。

B オゾン／過酸化水素処理法によるダイオキシン類の分解除去

a 担当メーカー及び報告者名

担当メーカー：(株) タクマ 水処理技術第一部

報告者：村山 穰治

b 研究の概要

昨年度は促進酸化処理法のひとつであるオゾン／過酸化水素処理法において、供試水中のダイオキシン類濃度が 50 pg-TEQ/L 程度の場合の処理性能について調査し、約 96% のダイオキシン類毒性等価濃度の除去率が得られることを報告した。本年度は、昨年度と同様の処理システムにおいて、供試水のダイオキシン類濃度がさらに低い場合の処理性能について実験的に調査した。その結果、以下の事項が明らかとなった。

- ・ダイオキシン類は過酸化水素を適量添加することにより効果的に除去が可能となり、供試水のダイオキシン類濃度が 0.52 pg-TEQ/L の低濃度の場合でも実測濃度で除去率 71%、毒性等価濃度で除去率 95% が得られた。
- ・オゾン／過酸化水素処理によって色度および COD が顕著に低下することが認められた。

c キーワード

促進酸化処理法、オゾン、過酸化水素、多段処理方式、塩素置換数

d 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、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。ただし、供試水は生物処理水（活性炭処理前）をろ紙（5A）にてろ過を行い、実験に供した。

- ・各カラム；20mmφ×1,000mmH（水頭高さ 900mmH）

- ・オゾンガス濃度；40g-O₃/Nm³

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 30～40 mg/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）

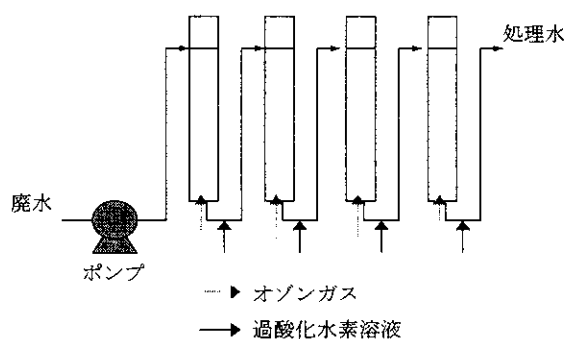


図-1 実験装置概略図

・ 供試水

某最終処分場浸出水の生物処理水（活性炭処理前）のろ紙（No.5A）ろ過水
+ 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）

オゾン注入率：120mg/L

過酸化水素添加量：7.5 mg/L（5.1 mg/L、10 mg/L は別途当社にて分析）

e 実験結果、考察

①ダイオキシン類の分解除去効果

ダイオキシン類濃度の分析結果を表-1 に示す。ただし、処理水は過酸化水素溶液の添加による希釈効果を計算する必要があり、供

表-1 ダイオキシン類濃度分析結果

	供試水	実験処理水	
		分析値	補正值
DXNs 実測濃度(pg/L)	39	9.5	11
毒性等価濃度(pg-TEQ/L)	0.52	0.021	0.025

試水流量 56 mL/min、過酸化水素溶液流量 2.8 mL/min×4 より、 $(56 + 11.2) \div 56 = 1.2$ を分析値に乘じる必要がある。この補正を行うと、実際の実験処理水はダイオキシン類濃度 11 pg/L、毒性等価濃度で 0.025 pg-TEQ/L となる。したがって過酸化水素添加量 7.5 mg/L の場合、ダイオキシン類濃度除去率は 71 %、毒性等価濃度の除去率は 95% となった。

図-2 に、別途当社にて分析を行った過酸化水素添加量の異なる処理条件を含めた結果を示す。昨年度の結果と同様、過酸化水素添加量がダイオキシン類除去率に大きく影響することが認められ、ダイオキシン類を効果的に分解する過酸化水素添加量の最適値の存在が示唆された。

また、図-3 にダイオキシン類の塩素置換数ごとに算出した除去率を示す。昨年度の結果（図-4）と同様、塩素置換数が低くなるにしたがって除去率が高くなる傾向があること、PCDF よりも PCDD の方が除去率が若干高いことが認められた。

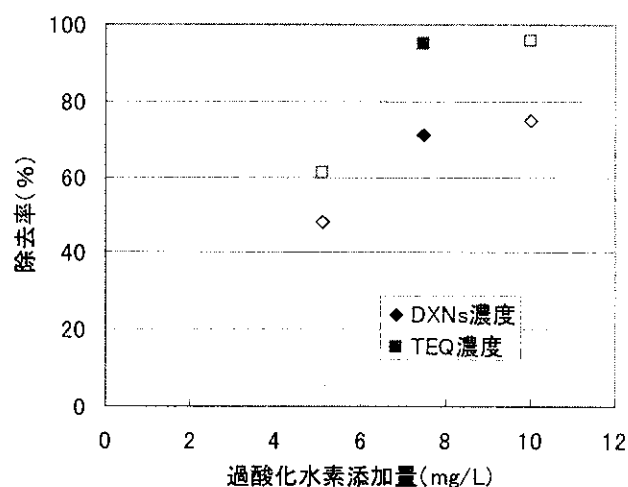


図-2 分解テスト結果

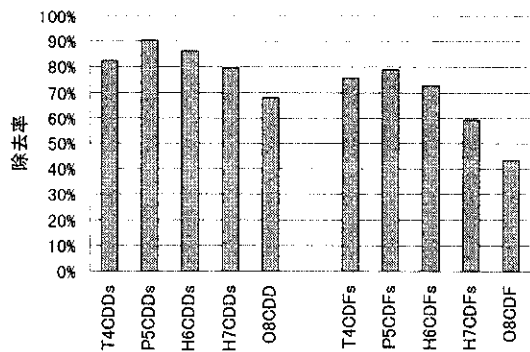


図-3 塩素置換数ごとの除去率

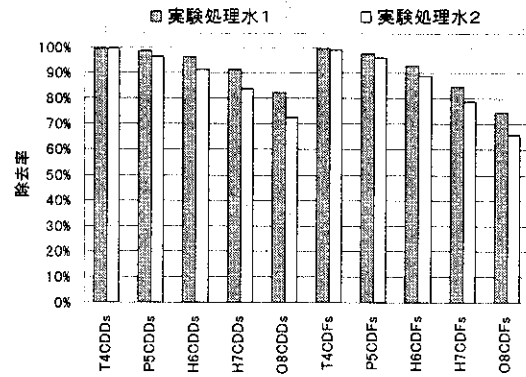


図-4 昨年の結果（参考）

②水質指標の低減効果

供試水および実験処理水の各種水質指標の測定結果(当社分析値)を表-2に示す。実験処理水の水質は、供試水の濃度が高いこともあり、過酸化水素添加量によって大きな差は認められなかった。また供試水に比べ、実験処理水は色度

表-2 各種水質指標の測定結果

	供試水	実験処理水		
		H ₂ O ₂ 5.1 mg/L	H ₂ O ₂ 7.5 mg/L	H ₂ O ₂ 10 mg/L
pH	8.2	8.1	8.1	7.9
COD _{Mn}	56	28	28	28
COD _{Cr}	110	69	72	71
SS	<1	<1	<1	<1
TOC	40	34	30	28
色度	100	24	24	24

および COD が顕著に低下しており、オゾン/過酸化水素処理法はこれらの低減にも有効であることが認められた。

オゾン/過酸化水素処理法における消費エネルギーは、オゾン発生に必要なエネルギーを 1.4 mol/kWh とすると、オゾン注入率が 120 mg/L (g-O₃/m³) であることより、 $120 / (1.4 \times 48) = 1.8 \text{ kWh} / \text{m}^3$ となる。なお、実際にはさらに薬剤として過酸化水素、およびオゾン分解剤が必要となる。

f まとめ

4段直列反応槽を有するオゾン/過酸化水素処理法により、低濃度のダイオキシン類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。

- ・ダイオキシン類は過酸化水素を適量添加することにより効果的に除去が可能となり、供試水のダイオキシン類濃度が 0.52 pg-TEQ/L の低濃度の場合でも実測濃度で除去率 71%、毒性等価濃度で除去率 95%が得られた。
- ・オゾン/過酸化水素処理によって色度および COD が顕著に低下することが認められた。

g 参考文献

- ・村山 壤治：廃棄物研究財団 98 年度研究報告書

C 触媒によるダイオキシン分解技術

a 担当メーカーおよび報告者名

担当メーカー：日立造船株式会社

報告者名：黒河 昌洋

b 研究の概要

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、最適運転条件を確立するために、模擬物質(2,3-ジクロロフェノール)を用いた高濃度模擬排水による実験を行った。次いでその条件を参考に、原水DXNs濃度1.0pg-TEQ/lにおいて、処理水DXNs濃度を0.1pg-TEQ/l以下にすることを目標とした実排水による実験を行った。今年度は、装置内の状態を安定させるため、長時間の連続運転を行い、その後の処理性能で評価することとした。実験原水としては、実機適用を考慮して浸出水処理水にライムソーダ法による脱Ca、脱炭酸を行い、DXNsを外添したものをを用いた。

これらの実験より、高濃度模擬排水では、Sv5(1/h)でTOC除去率82%程度、Sv10(1/h)で78%程度となったが、実排水ではSv2.8(1/h)でDXNs濃度0.1pg-TEQ/l以下を達成した。

c キーワード

浸出水、ダイオキシン、分解、触媒、酸化剤

d 実験装置、実験方法

①模擬物質を使用した分解実験

*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。触媒はガラス製カラムに充填し、充填量は運転条件により変更した。また、液の流れについても上向流、下向流とも出来るような構造とした。

*模擬排水

模擬物質としては、2,3-ジクロロフェノールを使用した。100 mg/lになるよう調製した。

*酸化剤

酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを使用した。

*実験条件

Sv、温度、Lv、上向流・下向流など、様々な条件で運転した。カラムの内径もそれに応じて20mm、40mm、80mmのものを使用した。

*分析項目・分析方法

処理性能の評価はTOC値によって行った。TOC測定は島津TOC-5000Aによった。

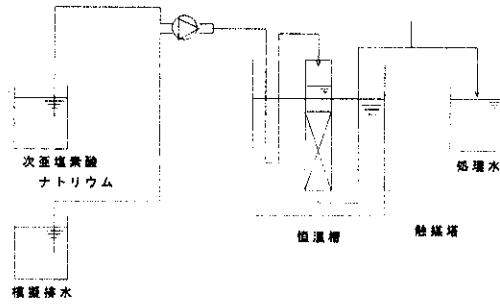


図1 模擬物質による実験装置の概略フロー

②浸出水処理水を使用した分解実験

浸出水処理水を使用した実験は、

実験Ⅰ：浸出水処理水を前処理なしで使用。

実験Ⅱ：ライムソーダ法により脱Ca、脱炭酸を行った処理水を使用。

の2つに分けられるが、装置、運転条件は全く同様である。

*実験装置

実験フロー図を図2に示す。ヒーターで予熱した試験用排水と酸化剤である次亜塩素酸ナトリウムと混合し、触媒塔に供給した。内径75mmのカラムを2塔立て、それぞれの出口においてサンプリング口を設け、Svの異なるサンプルが得られるようにした。

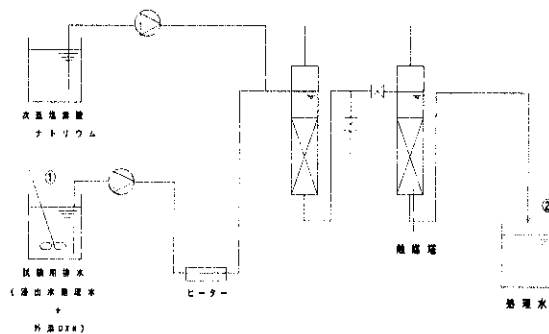


図2 実液テスト装置概略フロー

* 供試排水

A最終処分場浸出水処理水に財団より供与されたDXNを混合させ、原水DXN濃度を1.0 pg-TEQ/1 (浸出水処理水中のDXN量は無視する) に調製した。

pH : 実験Ⅰにおいて、スケール析出を回避するため原水pHを3.3とした。

実験Ⅱにおいては、脱Ca、脱炭酸を行い、原水pHを6.2とした。

* 酸化剤

次亜塩素酸ナトリウムを使用した。

* 実験条件

流量：2.5l/h 温度：50℃ 触媒量：（一塔につき）5.6l

Sv：二塔目出口 2.83 (1/h)

*分析項目・分析方法

DXN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。

サブリックは、原水1、二塔目出口2（図2参照）で行い、分析に供した。実験Ⅰでは2週間後と50日後に、実験Ⅱにおいては1週間後にサブリックを行った。

e 実験結果及び考察

①模擬物質を使用した分解実験

*2,3-ジクロ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3に示す。

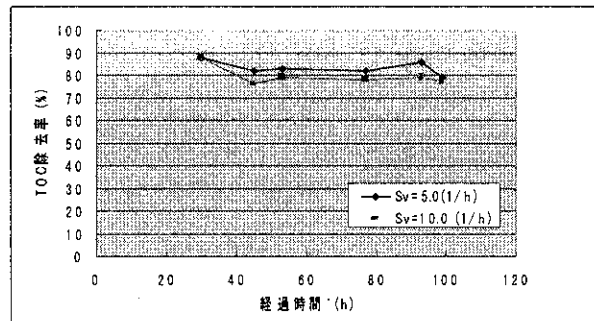


図3 2,3-ジクロロフェノール分解によるTOC除去率の経時変化

*考察

昨年度は、*o*-ニトロフェノールを使用して触媒の性能確認を行った。今年度は、DXNに構造が類似している2,3-ジクロロフェノールを用いて、①最適運転条件の確認②長時間連続運転での安定性確認を目的とした実験を行った。

Sv、温度、Lv、pH、上向流・下向流などのパラメータを変え、様々な条件で100h、200h程度の連続実験を行った。経済性を考慮し、Svを上げることを重点目標とした。

実験結果の代表的なものを図3に示した。

運転条件

Sv=5.0 (1/h)、10.0 (1/h)、温度=50℃、pH=7.5、液流=下向流

で、Sv=5.0 (1/h)で82%前後、Sv=10.0 (1/h)で78%前後のTOC除去率を得た。

その他の実験により、以下の知見が得られた。

- 1) 混合時のpHがpH6とpH8で初期段階ではTOC除去率は変わりなかったが、時間が経つに連れ、pH6の場合の除去率が下がってきた。アルカリ側が理想である。
- 2) 温度について、36℃で実験を行ったが、TOC除去率は60%程度であった。
- 3) 上向流、下向流ではさほど差はなかった。
- 4) Svは重要な因子であり、Sv=5.0(1/h)と10.0(1/h)でさほど差がなかったが、更に除去率を高めるためには、Sv=5.0(1/h)以下が適当。

これらの条件を参考に実液テストを行った。

②浸出水処理水を用いた分解実験

*実験結果

実験Ⅰについて、Caスケール析出防止のためpHを制御したが、コントロール精度の問題で多少スケールの影響が出た。そのため、評価対象データとしなかったが、連続運転で装置内の安定化に要する時間などについて、有効な知見を得た。

実験Ⅱについてはトラブルもなく安定した運転が出来、1週間後にサンプリングした結果を表1に示す。第2塔出口 (Sv=2.83 (1/h)) のDXNs濃度は0.073pg-TEQ/lであり、目標の0.1 pg-TEQ/lを達成することが出来た。なお、毒性等価濃度は、WHO-TEF(WHO, 1997)によって換算した。

表1 DXNs分析結果

	原水 ①	二塔目出口 ②
PCDDs TEQ (pg-TEQ/l)	0.27	0.0052
PCDFs TEQ (pg-TEQ/l)	0.29	0.066
Co-PCBs TEQ (pg-TEQ/l)	0.0016	0.0014
Total TEQ (pg-TEQ/l)	0.56	0.073

*考察

分析結果より、毒性換算濃度のほとんどがPCDFsに由来していることが明らかとなった。PCDDsがほとんど分解されているのに対し、PCDFsの分解はあまり芳しくなかった。触媒分解においては、PCDFsよりもPCDDsの分解能が高いと思われた。

また、Co-PCBについては始めから無視できるほどしか入っておらずあまり分析値に影響はなかった。

なお、COD除去率は84%、TOC除去率は40%であった。

f 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。昨年度得た知見をもとに、先ず、分析が容易な模擬物質 (2,3-ジクロロフェノール) を用いた高濃度模擬排水により、最適運転条件の確立を目的とした実験を行い、TOC分解率で80%以上を得るために必要なSv値を定めた。その結果を参考に、ライムソーダ法による脱Ca、脱炭酸処理を行った原水を用いて実液テストを行い、目標値の0.1 pg-TEQ/lを達成することが出来た。

課題としては、PCDFsを分解できる程度に酸化力の強化を図ることがあり、酸化剤としてオゾンを使用することの有効性などを検討する予定である。

D RO法による浸出水中のダイオキシン除去の研究

a 担当メーカーおよび報告者名

担当メーカー：神鋼パンテック（株）

報告者名：牛越健一、小林哲男

b 研究の概要

最終処分場に投棄される廃棄物は、減容化のために焼却残さを主体とするものになってきている。このため処分場より出てくる浸出水は、高濃度の塩類と共に難分解性有機物、ダイオキシン類等環境微量汚染物質を含んでいる。そこで塩類および分子量数十以上の有機物をほぼ完全に除去することのできる、逆浸透膜（RO膜/DTモジュール）を用い、実際の最終処分場浸出水よりダイオキシン類を除去する研究を行った。

c キーワード

浸出水、ダイオキシン類、逆浸透膜、RO、DTモジュール、最終処分場

d 実験装置、実験方法

ダイオキシン類除去のデータは、Case 1として実績装置のデータが採られ、Case 2として移動型実験装置よりデータが採られた。

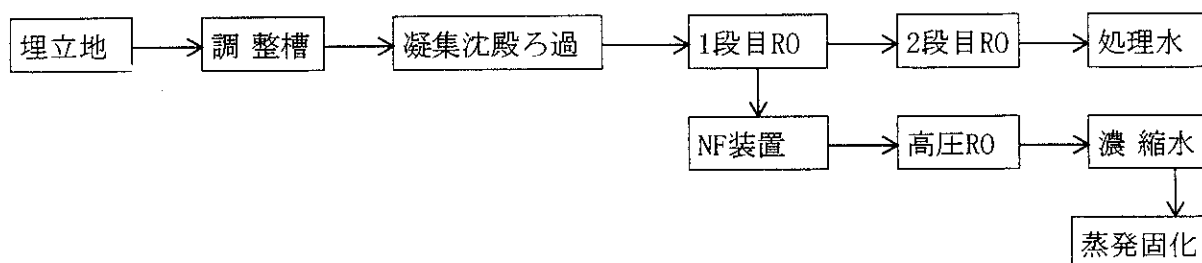
①実験場所

Case 1：処分場A（実績装置）

Case 2：処分場B（テスト装置）

②装置/実験装置フロー

Case 1：



Case 2：



③ ROモジュール :

ROモジュール

膜型式	DTモジュール (DTS/合成複合膜)
膜形状	プレート&フレーム型
運転圧力	6.5, 12, 20 MPa
膜面積	7.65-7.78 m ² /モジュール
材質	膜 ポリアミド 容器 FRP/SUS

NFモジュール

膜型式	DTモジュール (DTF/合成複合ルーズRO膜)
膜形状	プレート&フレーム型
運転圧力	4 MPa
膜面積	5.0 m ² /モジュール
材質	膜 ポリアミド 容器 SUS

Case 1

装置容量	70 m ³ /d
装置構成	凝集沈殿ろ過+1, 2段目RO+濃縮RO+蒸発固化
使用モジュール	DTS 6.5, 12, 20 MPa、DTF

Case 2

装置容量	12 m ³ /d
装置構成	凝集沈殿ろ過+1, 2段目RO
使用モジュール	DTS 6.5, 12 MPa

④実験条件

Case 1

流量	1.5-2.0 m ³ /h
回収率	80-95%

Case2

流量	0.4-0.5 m ³ /h
回収率	70-90%

e 実験結果及び考察

①実験結果

供試水	原水/凝集沈殿装置手前より浸出水を採取 RO入口/1段目RO入口
実験処理水	処理水/2段目RO出口
毒性等量	1997-TEQ:WHO/IPCS 1997 TEFを使用

Case 1 ダイオキシン類分析結果

項目	単位	原水	RO入口	処理水	除去率(%)	
					対原水	対RO入口
PCDDs+PCDFs	pg-TEQ/l	2.2	0.61	0.00030		
コプラナー-PCBs	pg-TEQ/l	0.15	0.033	0.00019		
合計	pg-TEQ/l	2.35	0.643	0.00049	99.98	99.92

Case 2 ダイオキシン類分析結果

項目	単位	原水	RO入口	処理水	除去率(%)	
		SS性/ろ液	SS性/ろ液		対原水	RO入口
PCDDs+PCDFs	pg-TEQ/l	1.6/0.13	0.62/1.2	0.00013		
コプラナー-PCBs	pg-TEQ/l	0.34/0.11	0.092/0.068	0.00014		
合計	pg-TEQ/l	2.18	1.98	0.00027	99.99	99.99

②考察

RO膜によりダイオキシン類は、高い除去率で除去されている。

f まとめ

①DTモジュールを用いた逆浸透膜によるダイオキシン類の除去データは、Case 1 処分場Aにおける実績装置では、原水、RO入口水、処理水ダイオキシン類濃度は各々、2.35、0.643、0.00049 pg-TEQ/lであり原水、RO入口水に対し各々、99.98、99.92%の除去率を示している。

またCase 2 処分場Bにおけるデータは¹⁾、原水、RO入口水、処理水ダイオキシン濃度は各々、2.18、1.98、0.00027 pg-TEQ/lで原水、RO入口水に対していずれも99.99%の高い除去率を示している。

②逆浸透法により、原水浸出水に含まれるダイオキシン類は、99.9%以上の除去率で除去さ

れた処理水を得ることができる。一方膜により濃縮された濃縮水に含まれるダイオキシン類は、蒸発乾燥固化され、また前処理より出るダイオキシン類の吸着した凝集沈殿汚泥も、加熱還元脱塩素化法（ハーゲンマイヤー法）によりダイオキシン類を分解除去することができる^{2, 3}）。

こうしてトータルシステムとして、処理水側、汚泥・濃縮水側いずれにもダイオキシン類を含まない処理システムとすることができる。

g 参考文献

1) 中道民広、森田正信、鈴木秀晴：第21回全国都市清掃研究発表会講演論文集、pp304-306, 2000/2

2) M. Hanashima, T. Shimaoka, T. Kobayashi, K. Ushikoshi, H. Suzuki, K. Katsura, A. Toji, D. Kojima :

Proceedings Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, pp 367-374 of Vol. 2, 1999/10

3) 本研究報告書、第8章8-2、項2)D

2) 汚泥処理実験

A 高電圧パルス法による汚泥中のダイオキシン類の分解除去

a 担当メーカーおよび報告者

担当メーカー名： (株) 神戸製鋼所

報告者名： 谷岡 隆

b 研究の概要

高電圧パルスを用いた水中放電により発生するオゾンおよび、より酸化力の高いヒドロキシラジカル(OH \cdot)による酸化で、汚泥中のダイオキシン低減、その他難分解物質の分解を性能を検討した。対象物質として模擬物質(ペンタクロロベンゼン)および、第一沈殿池汚泥を用いて実験を行い、模擬物質の分解実験により、90%以上の分解率を得ると共に、高電圧パルスによる反応は脱塩素反応ではなく、分解反応であることを確認した。

c キーワード

高電圧パルス、汚泥、クロロベンゼン類、DXN類

d 実験装置、実験方法

実験装置を図1に示す。汚泥はポンプを用いて反応器と原液タンクの間を循環させ、パルス発生部を通過する際に高電圧パルスによって処理される。原液タンク槽内の汚泥はマグネチックスターラーにより攪拌して供給した。

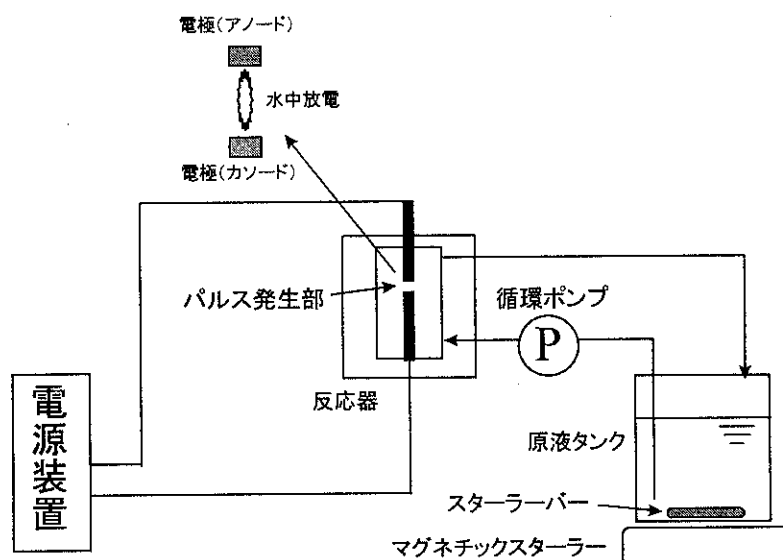


図1. 高電圧パルス実験装置概略

・実験条件

*反応器容量：100mL

*電源装置：電圧 29kV、コンデンサ 8nF、周波数 20Hz

* 投入エネルギー：3.36J/パルス

* 循環液量：0.2~0.3L/min

* 対象水：純水+模擬物質、浸出水処理施設第一沈殿池汚泥（活性炭投入前汚泥）

* 模擬物質：ペンタクロロベンゼン（東京化成試薬一級）

（メタノールに溶解した後に実験設定濃度に応じ純水に添加した。）

* 模擬物質の分析：GC-FID

・実験方法

* 模擬物質

- i) 循環ポンプを用い、対象水を原液タンクと反応器の間で循環させた。
- ii) 高電圧パルスを発生させ、任意の投入エネルギー毎に対象水のサンプリングを行い、投入エネルギー毎の模擬物質濃度を分析した。

* 汚泥

- i) 循環ポンプを用い、汚泥を原液タンクと反応器の間で循環させた。
- ii) 高電圧パルスを発生させ、目標値までエネルギーを投入した後に、厚生省法で汚泥中の DXN 濃度、および下水道試験法に従って、汚泥分析（SS, COD 等）を行った。

e 実験結果および考察

① 模擬物質実験

ペンタクロロベンゼン濃度は、500 $\mu\text{g/L}$ とした。運転開始後、任意の投入エネルギー毎に 100mL ずつサンプリングを行い、各投入エネルギー毎のペンタクロロベンゼン濃度を分析した。結果を表 1 および図 2 に示す。

表 1. ペンタクロロベンゼン分解実験結果

容量	[mL]	700	600	500	400
処理時間	[sec]	---	228	420	726
投入エネルギー	[kJ/L]	0	25.5	51	102
投入エネルギー	[wh/L]	0.0	7.1	14.2	28.3
ペンタクロロベンゼン分解率	[%]	0	73.5	90.3	91.4

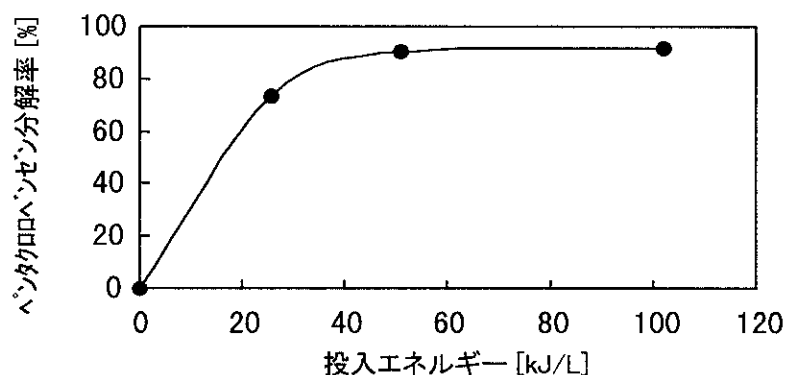


図 2. 投入エネルギーと分解率の関係

投入エネルギー量依存的に分解率は上昇し、50kJ/L で分解率 90.3%となった。このとき、GC 分析クロマトグラム上に低塩素化クロロベンゼンおよびベンゼンのピークは検出されていないことより、高電圧パルスにより、ベンゼン環の開裂まで反応が進んでいることが確認できた。

②汚泥処理実験

最終処分場より採取した汚泥の性状について分析を実施した。

*汚泥サンプリング位置

第一沈殿池 濃縮汚泥（粉末活性炭は含まれていない）

*ダイオキシン分析結果

分析結果の異性体別グラフを図3に、濃度を表2に示す。DXN 濃度は実測値で 60ng/L、等価換算濃度で 0.46ng-TEQ/L、汚泥 1g あたりの濃度では 0.042ng-TEQ/L であった。

DDs は、O8 が最も多く、DFs は低塩素化物の方が多傾向がみられた。SS 性、溶解性 DXN の比率は、SS 側に全体の 98%以上の DXN が存在していた。

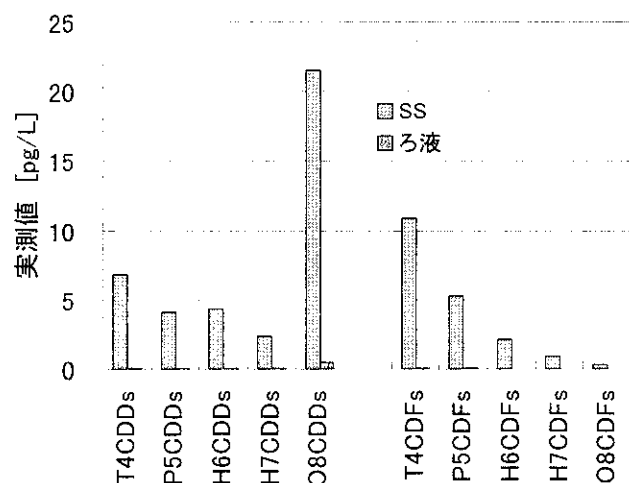


表2. 汚泥中 DXN 濃度分析結果

実測値 [ng/L]	60
換算値 [ng-TEQ/L]	0.46
[ng-TEQ/g]	0.042

図3. 濃縮汚泥中 DXN の存在形態別異性体分布

*ダイオキシン分解実験条件

SS 濃度 1.1%の濃縮汚泥を対象とし、パルス条件は、ペンタクロロベンゼン分解実験と同様とし、処理時間を長くすることにより、投入エネルギーを上げていく方式をとった。投入エネルギーは、ペンタクロロベンゼンを 90%分解できる 50kJ/L の 5 倍量の 250kJ/L (69.4wh/L)とした。その結果を図4に、その際の汚泥の性状変化を表3に示す。このエネルギー投入量では、DXN の分解までは至っていない結果となった。一方で、汚泥性状は SS 9%、COD 7.1%、TOC 8.3%、T-N 33%といずれも減少していることより、投入エネルギーの大部分は、SS、COD、TOC、T-N 等 DXN 以外の成分の分解に消費されてしまったことが考えられる。したがって、投入エネルギーの増加および過酸化水素などの酸化剤の添加により、分解性能の向上を図る事が必要である。

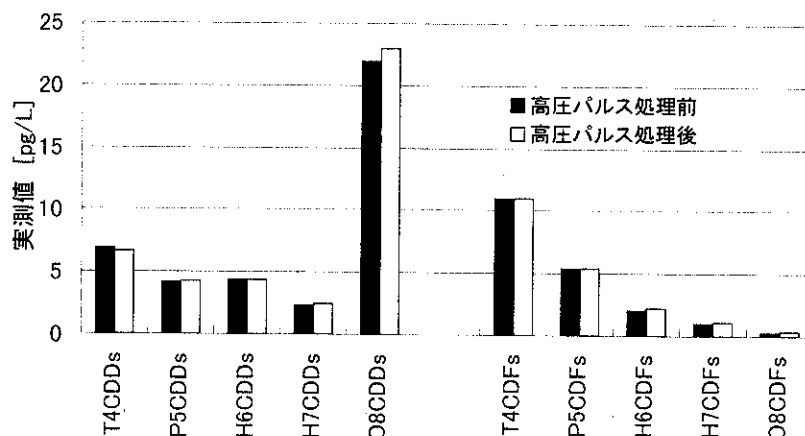


図4. 高電圧パルスによる汚泥中DXNの分解実験結果

表3. 汚泥中DXN分解実験結果

項目	pH	SS [%]	VSS [%]	CODMn [mg/L]	S-CODMn [mg/L]	TOC [mg/L]	T-N [mg/L]	EC [mS/m]
濃縮汚泥								
処理前	7.7	1.1	22.7	1400	180	1200	1300	3.1 × 100
処理後	7.7	1.0	23.0	1300	180	1100	870	3.1 × 100

f まとめ

①模擬物質実験

ダイオキシン模擬物質としてペンタクロロベンゼンを用い純水中での分解実験を行った。その結果、投入エネルギー依存的に分解率は上昇し、50kJ/Lで分解率90.3%となった。このとき、低塩素化クロロベンゼンおよびベンゼンの存在は認められず、高電圧パルスにより、ベンゼン環の開裂まで反応が進んでいる事が確認できた。

②汚泥処理実験

最終処分場第一沈殿池の濃縮汚泥を用い、ダイオキシン分解実験を行った。投入エネルギーは、ペンタクロロベンゼンを90%分解できる50kJ/Lの5倍量の250kJ/Lとした。このエネルギー投入量では、DXNの分解は認められなかった。一方で、汚泥性状はSS9%、COD7.1%、TOC8.3%、T-N33%といずれも減少していることより、恐らく、投入エネルギーの大部分は、SS、COD、TOC、T-N等DXN以外の成分の分解に消費されてしまったと思われる。今後、投入エネルギーの増加と酸化剤の添加等による最適な高電圧パルス処理条件の検討が必要である。

B UV-FF 装置によるダイオキシン類分解除去

a 担当メーカー及び報告者名

担当メーカー：(株) タクマ 水処理技術第一部

担当者名：村山 穰治

b 研究の概要

汚泥中に濃縮されたダイオキシン類の低減を目的とする場合、浸出水原水中のダイオキシン類を前処理工程で分解除去すれば、汚泥に濃縮されるダイオキシン類および処理水中のダイオキシン類の両者を同時に低減することが可能となる。そこで本報告では、浸出水原水を処理対象水とし、流下膜反応型紫外線装置（Ultra Violet-Falling Film, 以下 UV-FF 装置と記す）を用いたオゾン／紫外線法によってダイオキシン類の分解除去効果を実験的に検討するとともに、汚泥へ濃縮されるダイオキシン類の低減効果について考察した。その結果、以下の事項が明らかとなった。

- ・ 水質により処理条件も異なるが、紫外線照射強度 2.0Wh/L、オゾン注入率 100 mg/L において、ダイオキシン類は実測濃度・毒性等価濃度とも 83%の除去率が得られた。
- ・ 粒子体のダイオキシン類は紫外線による脱塩素化反応の寄与が大きいですが、オゾンによる分解効果も影響すると考えられた。
- ・ 浸出水原水を UV-FF によるダイオキシン類分解を行うことにより、汚泥に残留するダイオキシン類を 80%低減できると推測された。

c キーワード

促進酸化処理法、UV-FF、溶解性、粒子体、塩素置換数

d 実験装置、実験方法

実験は図-1 に示すような UV-FF 装置にオゾン溶解槽を付随した回分式の反応装置を用いて行った。なお UV-FF 装置とは、紫外線ランプと供試水が接触しないように若干の空間的隔たりを設け、流下壁の内側を流下する液膜に紫外線を照射する装置である。光源部への汚れの付着による紫外線照射強度の低下がないこと、薄い膜状で紫外線を照射するために紫外線が均等に分解対象物に到達することを特徴とし、浸出水原水のような高濃度汚水を効果的に処理可能である。このシステムを適用することにより、スケー

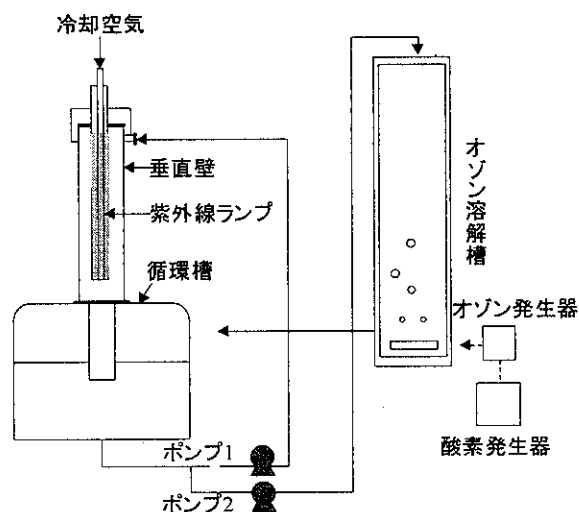


図-1 実験装置概略図

ルなどの汚れの影響がほとんどなく、メンテナンスの少ない処理が可能となる。

実験は、2ヶ所の最終処分場浸出水原水を用いて行った。実験条件の詳細は以下の通りである。

・ 共通条件

紫外線照射強度；2Wh/L

処理時間；135分

処理量；100L 循環流量；ポンプ1 15L/min、ポンプ2 90L/min

・ 各実験条件

	供試水	オゾン注入率 (mg-O ₃ /L)
Run 1	A 最終処分場浸出水原水 + 飛灰抽出ダイオキシン類	100
Run 2	A 最終処分場浸出水原水 + 飛灰抽出ダイオキシン類	180
Run 3	B 最終処分場浸出水原水 + 飛灰抽出ダイオキシン類	60

e 実験結果、考察

ダイオキシン類の分析は、すべて粒子体および溶解性に分けて測定を行った。

①A 最終処分場浸出水処理テスト(Run 1, Run 2)

供試水のダイオキシン類分析結果を表-1に、実験結果を表-2に示す。

表-1 供試水のダイオキシン類濃度

	粒子体	溶解性	計
DXNs 実測濃度(μg/L)	1,200	2,900	4,100
毒性等価濃度(μg- TEQ/L)	18	44	62

表-2 ダイオキシン類分解実験結果

	DXNs濃度除去率		毒性等価濃度除去率		総DXNs除去率	
	粒子体	溶解性	粒子体	溶解性	実測濃度	毒性等価濃度
Run 1	51%	98%	47%	98%	84%	83%
Run 2	55%	96%	53%	96%	84%	84%

Run 1 と Run 2 は、オゾン注入率をそれぞれ 100 mg/L、180 mg/L とした場合であり、総ダイオキシン類の除去率は実測濃度、毒性等価濃度とも同程度であった。また粒子体ダイオキシン類の除去率は Run 2 の方が若干高く、溶解性は Run 1、2 と同程度となった。これより、オゾン注入率を増加させることで粒子体のダイオキシン類除去効果を高くでき