

促進酸化法による有機塩素化合物の分解

Decomposition of Organic Chlorine Compounds with Advanced Oxidation Process



(環)技術部第4グループ
熊野 晋

Susumu Kumano

(環)廃棄物水環境室
小林 哲男

Tetsuo Kobayashi

促進酸化法はオゾンよりも酸化力の強いラジカルを生成させ、有機塩素化合物や難分解性物質等の酸化分解を行う方法である。最終処分場浸出水及びその模擬原水を対象としてオゾン、紫外線併用による促進酸化法でパラメーターをpH及び塩濃度とし、ダイオキシン類及びクロロベンゼン類の分解実験を行った。その結果、クロロベンゼン類は塩濃度が高いと分解速度の低下が見られ、pHが高いほど分解速度がやや高くなる傾向を示した。さらにダイオキシン類については高塩素化合物の分解によって低塩素化合物へシフトする傾向が確認され、実排水で70%以上の分解率を得ることが確認された。

Advanced oxidation process is the method of doing oxidative decomposition of organic chlorine compounds and refractory materials by producing radicals which have stronger oxidizing force than ozone. We conducted decomposition tests of Dioxines and Chlorobenzenes in leachate from a landfill site and artificial leachate, with the advanced oxidation parameters setting pH and salt-concentration process using both ozone and ultra violet. As a result, chlorobenzenes showed a tendency that the decomposing rate was slow when salt-concentration was high and a little higher when pH was high. As for Dioxines, high chlorides which were decomposed tended to shift to low chlorides, and Dioxines decomposition ratio was more than 70% in the leachate case.

Key Words :

促進酸化法
有機塩素化合物
ダイオキシン類
クロロベンゼン類
オゾン
紫外線
浸出水処理

Advanced Oxidation Process
Organic Chlorine Compounds
Dioxines
Chlorobenzenes
Ozone
Ultra Violet
Leachate treatment

まえがき

家庭から出た生ゴミ等は中間処分場で可燃物と不燃物に分別され、可燃物は焼却されて焼却灰となり、不燃物と共に最終処分場に埋め立てられる。

しかし最近では廃棄物、特にゴミの増加や多様化が起こり、現在の最終処分場のみでは処理しきれない状態になりつつある。廃棄物の減容化を行うために、日本ではゴミ焼却率を上昇することで対応し、

その焼却率は現在では約76%にまで上昇している。そのため、塩素、カルシウム、ナトリウム等の塩類濃度の上昇、有機物の減少、さらにはダイオキシン類のような有機塩素化合物が増加し、これらは土壌微生物処理等による自然浄化が困難であり、汚物の分解が進まない等の問題を抱えており、廃棄物の性状が変化してきている。

これに伴って、浸出水も塩類濃度の上昇、難分解

性物質、あるいはダイオキシン類等の有機塩素化合物の増加、さらには有機物濃度の減少によって従来の生物処理だけでは処理が不可能で、放流先の塩害を防ぐための脱塩処理、またダイオキシン類等の有機塩素化合物や難分解性物質を分解するさらに高度な処理法が必要となってきた。

当社はRO膜処理技術としてDTモジュールシステムを適用した脱塩処理とダイオキシン類の高度分離除去を行う技術を保有し、脱塩濃縮水中のダイオキシン類についてはハーゲンマイヤー法による加熱分解法の適用を展開している。一方では既設処理場における浸出水中のダイオキシン類を直接分解する要求も出てきている。それら処理方法の一つとしてオゾンや紫外線等を組合わせて分解処理する促進酸化法が注目されつつある。

ここでは、最終処分場浸出水原水、及び浸出水を想定した模擬原水を対象とし、有機塩素化合物としてダイオキシン類の前駆物質とされるクロロベンゼン類を用い、促進酸化法による有機塩素化合物の分解処理特性について、特にpH及び塩類濃度の影響について検討を行ったので次に報告する。

1. 促進酸化法の原理と特徴

1.1 促進酸化法

促進酸化法はAOP法(Advanced Oxidation Process)と呼ばれている。この方法はオゾン(以下O₃と称す)、紫外線(以下UVと称す)、過酸化水素(以下H₂O₂と称す)、触媒等から少なくとも2つ以上を組み合わせることにより、オゾンよりも強い酸化力を持つヒドロキシラジカル(以下HO・と称す)と呼ばれる酸化物質を多く発生させ、効率よく酸化分解を促進させる処理技術の総称である。

第1表に代表的な酸化物質の酸化還元電位を示す。この表に示されるようにHO・はフッ素に次ぐ強力な酸化剤であり、生物では分解しきれない有機化合物の酸化分解や、ダイオキシン類(以下DXNsと称す)等の有機塩素化合物の分解に有効であると言われている。

さらに、促進酸化法の特徴として以下の長所、短所が挙げられる。

長 所

- ① 生物のみでは分解しきれなかった難分解性物質や微量有機塩素化合物の分解除去が可能。
- ② 有機物は水と二酸化炭素まで完全分解が可能で有害副産物の発生が少ない。
- ③ HO・は酸化力が強く、反応速度が速いことから反応時間が短縮され、O₃単独処理、UV単独

処理より装置はコンパクトになる。

短 所

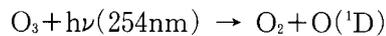
- ① 無機塩類の除去効果が無く、スケールや懸濁物質に弱い。
- ② UV、オゾンナイザー等のコストが高い。
- ③ 高濃度でTOCの適用に当たってはO₃の消費量が膨大であり、ランニングコストが高くなる。

1.2 各処理法におけるHO・の生成

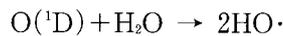
O₃やUV、H₂O₂を併用することによるHO・の生成過程について簡単に示す。

1.2.1 O₃とUV併用によるHO・の生成

O₃とUVを併用した場合、まず最初にO₃がUVからのエネルギー(hν)を与えられることにより、酸素と励起状態の酸素原子に分解される。



ここで発生した励起状態の酸素原子と水が反応してHO・が生成する。



1.2.2 O₃とH₂O₂併用によるHO・の生成

O₃とH₂O₂を併用した場合、まずH₂O₂が水中でヒドロペルオキシイオンと水素イオンに解離される。そして可逆反応によって再びH₂O₂や水に変化する。

第1表 酸化剤の標準酸化還元電位(25℃)

Table 1 Normal oxidation reduction potential of oxidants at 25 °C

acid solution	Volt
F ₂ (g) + 2e ⁻ → 2F ⁻	2.87
OH [·] + H ⁺ + e ⁻ → H ₂ O	2.85
O ₃ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → O ₂ + H ₂ O	2.07
H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ → 2H ₂ O	1.78
MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → MnO ₂ + 2H ₂ O	1.70
2HClO + 2H ⁺ + 2e ⁻ → Cl ₂ + 2H ₂ O	1.63
HO ₂ [·] + H ⁺ + e ⁻ → H ₂ O ₂	1.50
Cl ₂ (aq) + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	1.40
O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	1.23
Br ₂ + 2e ⁻ → 2Br ⁻	1.07
I ₂ + 2e ⁻ → 2I ⁻	0.53
2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0.00
alkaline solution	Volt
OH [·] + e ⁻ → OH ⁻	2.02
O ₃ + H ₂ O + 2e ⁻ → O ₂ + 2OH ⁻	1.24
ClO ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ → Cl ⁻ + 2OH ⁻	0.89
HO ₂ ⁻ + H ₂ O + 2e ⁻ → 3OH ⁻	0.88
MnO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O + 2e ⁻ → MnO ₂ + 4OH ⁻	0.60
O ₂ + 2H ₂ O + 4e ⁻ → 4OH ⁻	0.40

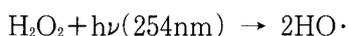


ここで発生したヒドロペルオキシイオンと O_3 が反応することにより $\text{HO}\cdot$ が生成する。



1.2.3 UV と H_2O_2 による $\text{HO}\cdot$ の生成

UV と H_2O_2 を併用した場合、 H_2O_2 自身が UV のエネルギーを受けることにより $\text{HO}\cdot$ を生成する。



1.2.4 O_3 と UV, H_2O_2 による $\text{HO}\cdot$ の生成

O_3 , UV, H_2O_2 を併用した場合は、上記3項の反応が複合的に起こり、 $\text{HO}\cdot$ を生成する。

実際には上記以外の反応も起こり、 $\text{HO}\cdot$ を生成すると考えられている。

2. 有機塩素化合物の分解経路

これまで示したように、促進酸化法は難分解性有機物や有機塩素化合物の分解に有効である。ここでは、促進酸化法による有機塩素化合物の分解について DXNs を例にあげて示す。

DXNs はベンゼン環構造がパーオキサイド結合で繋がれ、ベンゼン環の周りに塩素が結合した化合物である。

DXNs の分解の場合、 $\text{HO}\cdot$ による酸化分解反応と UV による脱塩素化反応が考えられている。

2.1 $\text{HO}\cdot$ による DXNs 分解経路

第1図に $\text{HO}\cdot$ による DXNs 分解のイメージ図を示す。

水中で O_3 や UV 等の反応によって生成された $\text{HO}\cdot$ は、DXNs の二重結合を切断すると言われている。また、塩素との置換反応を起こし、最終的には二酸化炭素と塩素イオンにまで分解すると考えられている。

2.2 UV による分解経路

第2図に UV による DXNs 分解のイメージ図を示す。

UV の波長エネルギーにより、DXNs の C—C1 結合が切断され、塩素イオンが遊離するいわゆる脱塩素化反応が起こると考えられている。

3. O_3 , UV 併用による有機塩素化合物の分解

一般的に DXNs は水には溶解しにくい性質を持っているため、浸出水処理においては凝集沈殿処理を

行うことで原水中の DXNs の大部分は汚泥と共に排出される。

そこで、浸出水原水中の DXNs を予め分解することが望ましいと考え、浸出水原水を想定した模擬原水及び実排水について実験を行った。

3.1 実験の目的

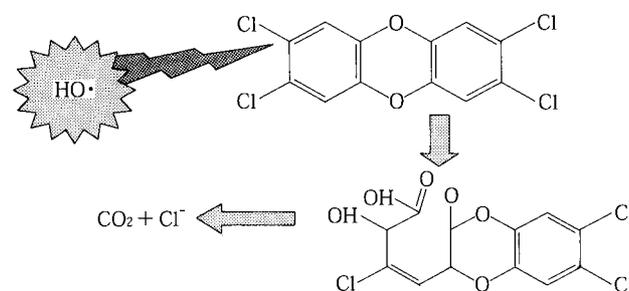
浸出水中の有機塩素化合物の促進酸化法による分解について、対象とする有機塩素化合物を DXNs の前駆物質と言われるクロロベンゼン類(以下CBZs と称す)及び DXNs として実験を行った。そして影響因子は様々あるが、その中でも塩類濃度、pH の2点に絞り、これらが有機塩素化合物の分解にどのように影響を及ぼすかを確かめることを目的とした。

3.2 実験装置

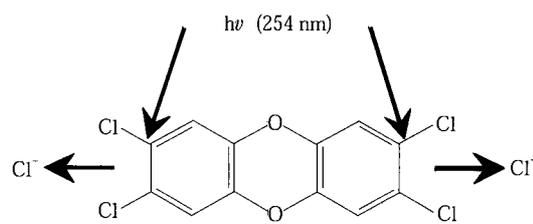
実験装置のフロー図を第3図に示す。

装置はオゾン反応塔、紫外線反応塔、オゾナイザ、オゾンモニタ、溶存オゾン計で構成され、循環ポンプで循環させることによる回分反応実験を行った。

オゾン反応塔及び循環ポンプ出口には pH センサーを設け、循環ポンプ入口で pH 調整剤を注入することにより系内の pH を制御した。また、オゾナイザ



第1図 $\text{HO}\cdot$ による DXNs 分解のイメージ
Fig. 1 Image of DXNs decomposition by $\text{HO}\cdot$



第2図 紫外線による DXNs 分解のイメージ
Fig. 2 Image of DXNs decomposition by ultra violet.

で生成された O_3 はオゾン反応塔下部よりセラミック製散気筒より注入した。

ここで、オゾン反応塔は材質が透明 PVC で形状が $\phi 300 \times 1400$ H、有効容積が 100 L であり、UV 反応塔は材質が SUS 304、形状 $\phi 200 \times 1700$ H、有効容積が 60 L (照射部 40 L) である。

UV ランプは低圧水銀ランプを 1 本用い、ランプ電力は 110 W である。オゾンナイザは無声放電式のものをうい、 O_3 最大生成量は 10 g/h、 O_3 ガス最大発生濃度は 84 g/Nm³ である。

さらに、pH、排 O_3 濃度、溶存 O_3 濃度を連続的にオンラインでモニタリングできる記録計を設置した。

3.3 実験条件

浸出水中の塩類濃度は平均的に 10 000 mg/L のデータを得ているため、実験条件として塩類濃度を 5 000、10 000、20 000 mg/L とした。ここで、塩調整に用いた試薬は、浸出水の性状を踏まえ、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化マグネシウム、塩化カリウムとした。

反応 pH は浸出水の pH が 8 程度であるため、7、8、9 の 3 条件とした。

対象物質となる有機塩素化合物として、1～5 塩素化の CBZ。原水量に対して 1 mg/L となるように

予めメタノールに溶解させたもので調整した。また、DXNs については原水量に対し、20～50 pg-TEQ/L となるように調整した。

ここで、模擬原水の有機物はメタノールに由来し、TOC で 150 mg/L である。

O_3 注入量は O_3 ガス濃度が 55 g/Nm³ として 4 NL/min の流量で連続的に注入し、このため注入量としては 1 時間あたり 82.5 mg/L となる。

UV は O_3 注入直後に照射し、実験中は連続で照射して運転時間は 4 時間とした。

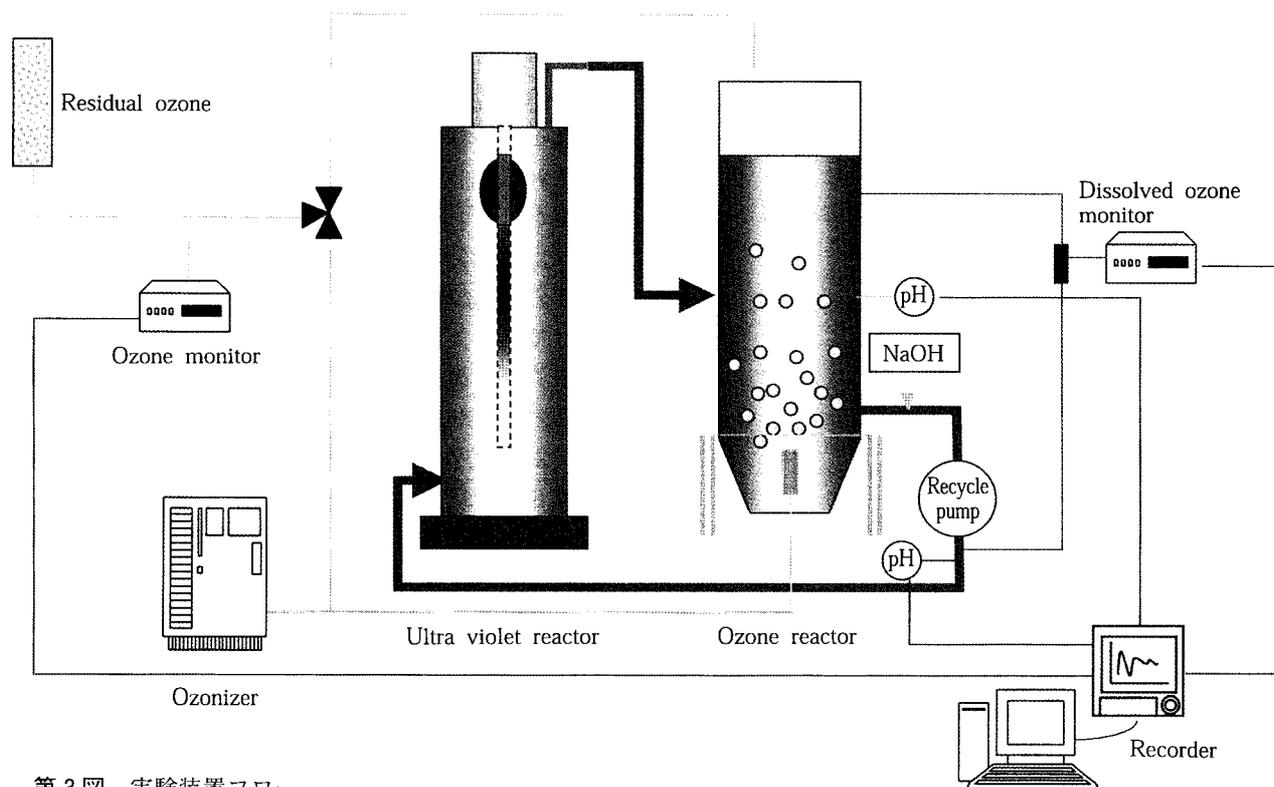
3.4 実験結果

3.4.1 有機物の分解

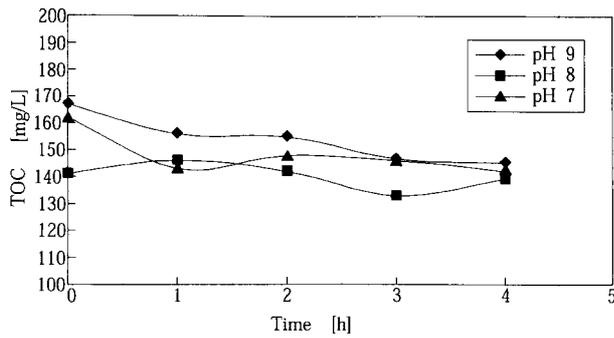
まず、塩濃度が一定のときに pH によって有機物、ここでは TOC の分解にどのような影響を及ぼすかを検討した。第 4～6 図に塩濃度がそれぞれ 5 000、10 000、20 000 mg/L のときの TOC の分解について示す。これらの図において、縦軸は TOC 濃度、横軸は経過時間を示している。

これらの図においてどの塩濃度であっても TOC は pH の影響をほとんど受けず、また TOC 分解が低いことが確認された。

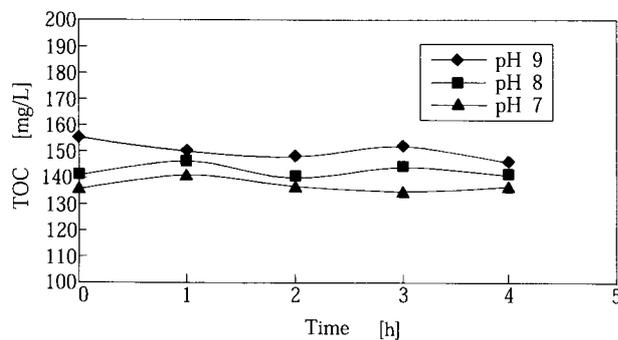
本実験での TOC はメタノールに由来するものであるため、メタノール及びメタノールが酸化分解されることで生成されると考えられる物質について測



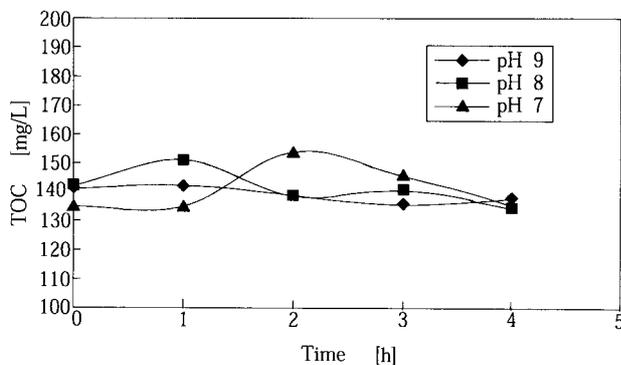
第 3 図 実験装置フロー
Fig. 3 Flow diagram of test plant



第4図 塩濃度5000 mg/LにおけるTOC分解
Fig. 4 TOC decomposition at 5000 mg/L - salts concentration



第5図 塩濃度10000 mg/LにおけるTOCの分解
Fig. 5 TOC decomposition at 10000 mg/L-salts concentration

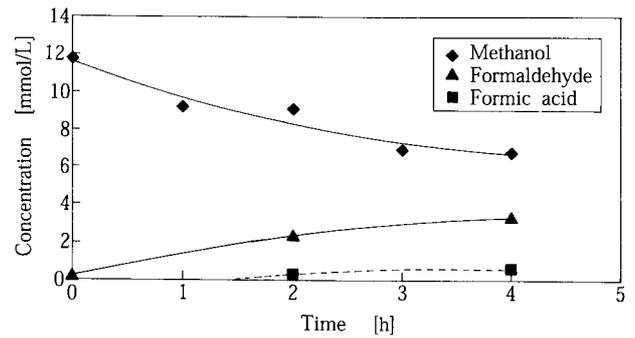


第6図 塩濃度20000 mg/LにおけるTOCの分解
Fig. 6 TOC decomposition at 20000 mg/L-salts concentration

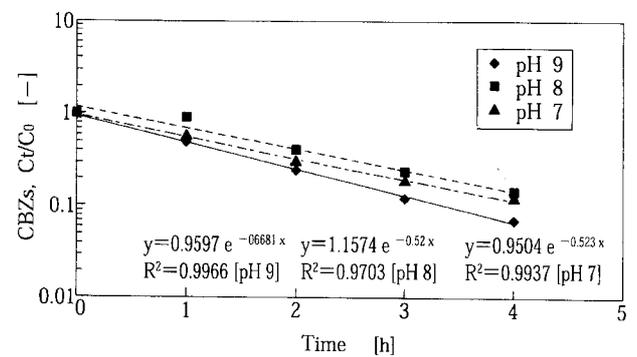
定を行った。

メタノールは酸化されると逐次酸化反応を起こし、ホルムアルデヒド、蟻酸へと低分子化されていき、最終的に二酸化炭素と水にまで分解されると言われている。

第7図に塩濃度10000 mg/L, pH 8の条件におけるメタノールの逐次酸化分解について示す。



第7図 メタノールの逐次酸化分解：塩10000 mg/L, pH 8 [CH₃OH→HCHO→HCOOH→CO₂+H₂O]
Fig. 7 Consecutive oxidative degradation at 10000 mg/L-salts and pH 8



第8図 CBZs分解に及ぼすpHの影響 (塩濃度5000mg/L)
Fig. 8 Effect of pH on CBZs decomposition at 5000 mg/L-salts concentration

この図に示されるように、メタノールが酸化分解されるにつれ、ホルムアルデヒド、蟻酸の生成が確認されており、有機物の分解が起きていることが確認された。モル比から見て、蟻酸の一部が二酸化炭素、水に分解されていると考えられた。

このように、TOCは見かけ上分解されなかっただけであり、実際には有機物の酸化分解が起きていることを確認した。次にこのような反応過程におけるCBZsやDXNsの分解挙動を示す。

3.4.2 CBZsの分解

第8図は塩濃度5000 mg/LにおけるpHによる影響を調べたもので、縦軸にCBZsの残存率(Ct/C₀)、横軸は経過時間を表す。

この図から、CBZsの分解は本pH条件ではすべて一次反応に従って分解されていることが確認された。そして、pHが7, 8の4h後の分解率は約85%であった。また、pH9の場合はさらに分解率が大きくなり、4h後で94%程度と高くなった。

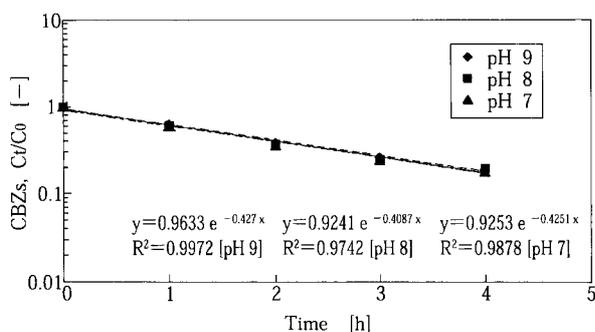
これらから、pHが高いときほどO₃とUVの作

用によりHO・が多く生成し、有機塩素化合物の分解に寄与したと考えられる。

次に塩濃度が20 000 mg/Lのときの結果を第9図に示す。この図より、塩濃度が20 000 mg/Lと高い場合、pHにあまり影響されずにCBZsの分解が行われたことが確認できた。このときの4 h後のCBZsの分解率は約80%と塩濃度が低い場合に比べて低くなった。これらから塩濃度が高いと有機塩素化合物の分解が阻害される傾向にあると言える。

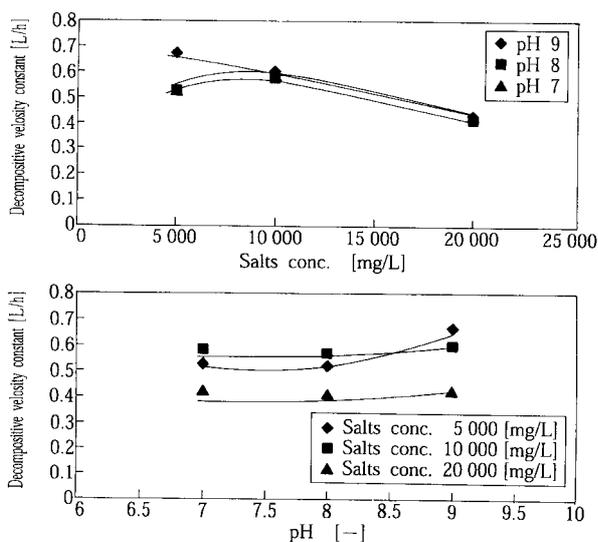
ここで、CBZsの分解速度定数に着目して、pH、塩濃度の影響について第10図に示す。この図においては、縦軸は第9図より得られた分解速度定数、横軸は塩濃度及びpHを示す。

これらの図から、塩濃度が高いほどCBZsの分解速度定数が小さく、また塩濃度が異なっても分解速度定数はpHが高くなるほど大きくなる傾向にある



第9図 CBZs分解に及ぼすpHの影響
(塩濃度20 000mg/L)

Fig. 9 Effect of pH on CBZs decomposition at 20 000 mg/L-salts concentration



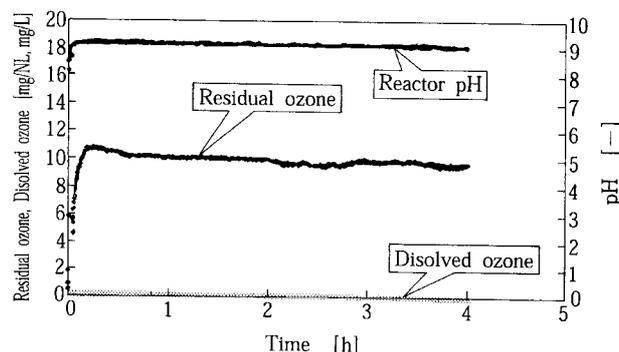
第10図 CBZsの分解速度定数に及ぼす塩濃度・pHの影響
Fig.10 Effect of salts concentration and pH on decomposive velocity constant

ことが確認できた。また、pHが9の場合、微少ではあるが白濁現象が確認され、蟻酸の酸化分解によって生成した炭酸ガスがカルシウム炭酸塩として生成したことを確認した。このことから、高pH域ではこのような懸濁物質がUVの照射強度の低下による分解速度の低下を引き起こす可能性が高いと考えられた。

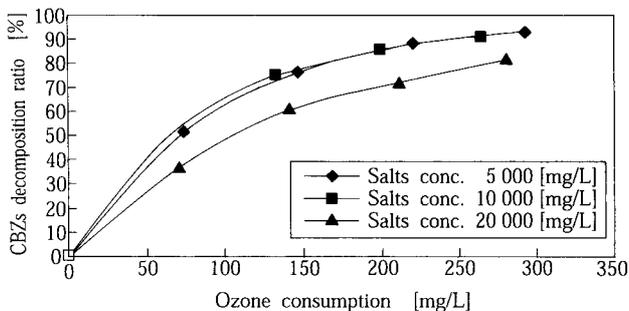
次に、塩濃度10 000 mg/L、pH 9の場合の排O₃ガス濃度、溶存O₃濃度の運転データを第11図に示す。

この図において溶存O₃濃度はほぼ0であることが確認され、注入O₃濃度とO₃ガス濃度との差が酸化分解反応に全て消費されたO₃量と考えることができる。このようにして求めた消費O₃量とCBZs分解率の関係を第12図に示す。

この図からO₃消費量が同じであっても塩濃度が高い場合には分解率が低く、塩が分解反応の阻害物質として作用していることが確認された。また、分解率はO₃消費量に対してもほぼ一次反応的に分解していることから、必要O₃量と反応時間よりオゾンナイザの規模、反応器容積を算出することが可能と



第11図 pH9におけるUV-オゾン酸化分解実験データ
Fig.11 Experimental data of UV-ozone oxidative decomposition at pH9



第12図 オゾン消費量とCBZs分解率の関係
Fig.12 Relationship between ozone consumption and CBZs decomposive ratio

なる。

3.4.3 DXNsの分解

これまでCBZsについて述べてきたが、塩濃度10 000 mg/L時にDXNsを同時に添加して実験を行ったので、以下DXNsの分解について示す。

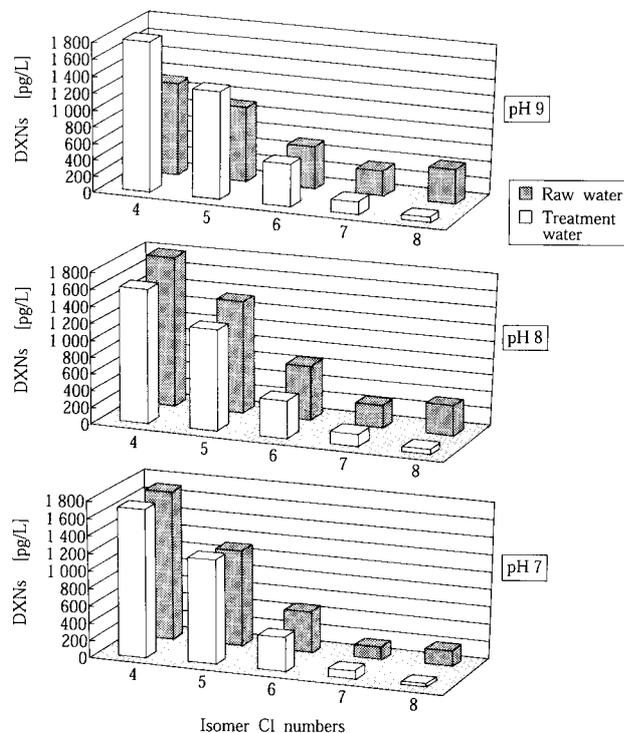
第13図に原水及び4 h後の処理水についてのDXNs濃度を各塩素数ごとに棒グラフに示したもので、縦軸にはジオキシン類、フラン類を含めたDXNsの測定総量、横軸には各塩素化物を示す。

この図よりどのpH条件においても処理水の低塩素化物、特に4塩素化物が高く残存していることが確認された。この理由について各異性体に関して次に検討した。

第14図に反応pH 8におけるPCDDとPCDFを塩素数ごとに表したものを棒グラフに示す。

この図においてPCDDは高塩素化物から低塩素化物まで分解されていることが確認されたが、PCDFは高塩素化物は分解されているが低塩素化物が高く残存していることが確認された。

このように特にPCDFの低塩素化物が高くなった理由は、脱塩素化反応による高塩素化物の低塩素化物へのシフトによることと低塩素化物の分解が複合して起こり、見かけ上分解できなかったと考えら



第13図 DXNsの分解に及ぼすpHの影響(塩濃度10 000 mg/l)

Fig. 13 Effect of pH on DXNs decomposition at 10 000 mg/L-salts conc.

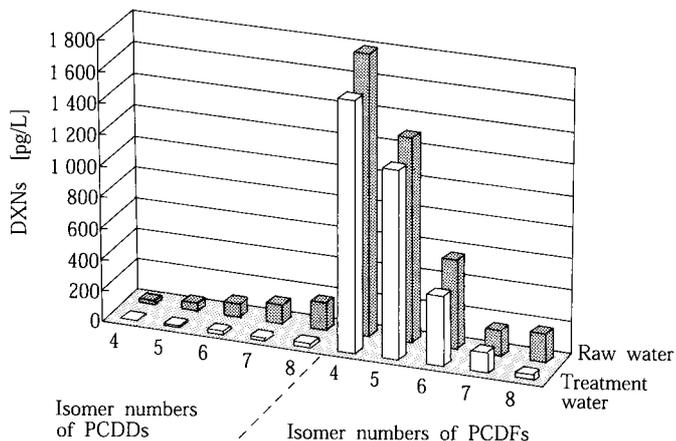
れた。そしてpHの高いときほど分解が起こりやすくなる傾向が見られた。

3.4.4 DXNsとCBZsとの相関

DXNsの分析には時間やコストがかかる等の問題がある。そのため評価にはCBZsを用いることで代用することが望ましい。それにはDXNsとCBZsの相関を見出すことが必要となる。

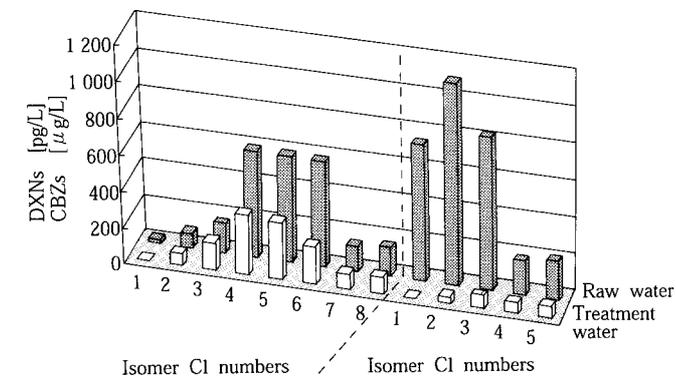
第15図に実験条件は異なるが、塩濃度0, pH無調整, 処理時間6 hとした実験におけるDXNsとCBZsの総量を示し、左側がDXNs, 右側がCBZsを示す。

この図においてCBZsは良好に分解が行われていることが確認される。しかし、DXNsは分解は行われているもののCBZsほど分解が良好ではない。さらにDXNsは4~8塩素化物について分解が確認されたが、2~3塩素化物については高い割合で残



第14図 pH 8におけるDXNs分解

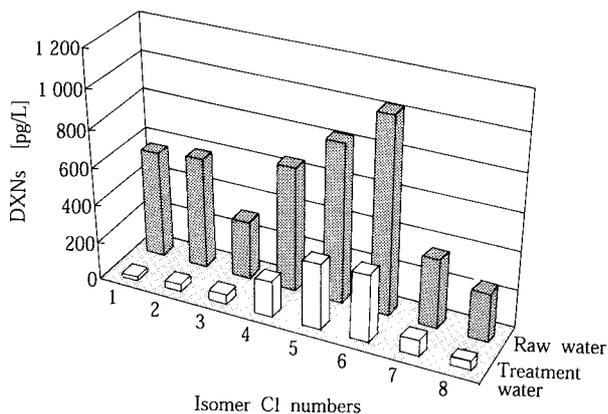
Fig. 14 DXNs decomposition at pH8



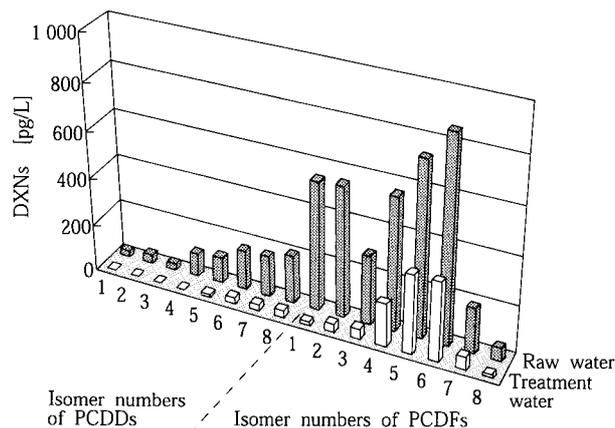
第15図 DXNsとCBZsとの相関

O₃注入率79.5 mg/L, UV110W連続照射, 塩濃度0 mg/L, pH=4~5(無調整)

Fig. 15 Correlation between DXNs and CBZs decomposition



第16図 実排水中のDXNs分解 (1)
 O_3 注入率82.5 mg/L/h, UV110W 連続照射,
 pH≒6.5~7 (無調整), 処理時間6 h
 Fig. 16 DXNs decomposition in leachate from a
 landfill site (1)



第17図 実排水中のDXNs分解 (2)
 O_3 注入率82.5 mg/L/h, UV110W 連続照射,
 pH≒6.5~7 (無調整), 処理時間6 h
 Fig. 17 DXNs decomposition in leachate from a
 landfill site (2)

存していることが確認され、CBZs との定量的な相関を見出すに至らなかった。しかしながら、CBZs の1, 2 塩素化合物が分解されやすいことを考慮して考察すると、CBZs の脱塩素化反応による分解が可能であれば、DXNs の分解も可能であるということの定性的な判断は可能である。

今後はさらにデータを積み重ねることにより定量的な評価を行っていく。

3.4.5 実排水中のDXNsの分解

これまでは模擬原水について述べてきたが、実際の浸出原水についてのDXNsの傾向について、 O_3 注入率82.5 mg/L/h, UV 照射条件を110 W 連続照射とし、pH 無調整、処理時間6 hの実験を行った。第16図に原水、処理水中の各塩素化合物の総量濃度を示す。また、このときの塩濃度は10 000 mg/Lであり、実験中のpHは6.5~7の間にあった。

この図から各塩素化合物において比較的分解が進行していることが確認できる。これを詳細に見たものを第17図に示す。この図において中央から左側がPCDDs、右側がPCDFsを示す。

この図から、PCDDs、PCDFs共に分解が進行していることが確認される。また、PCDDsは高塩素化合物から低塩素化合物まで十分に分解ができており、分解率として88%、PCDFsも4, 5, 6 塩素化合物

が残存しているものの分解率で73.5%が得られ、さらに全体では76.1%の分解率が得られた。

むすび

本稿ではDXNs及びCBZsのAOP法による分解についてゴミ焼却場浸出原水を対象とした実験を行った結果について述べ、有機塩素化合物の分解が可能であることを確認した。

DXNsはこれまで焼却施設等で問題となっていたが、最近では他方面においてDXNs対策が必要となりつつある。

また、DXNsのみならず、生物難分解性物質や環境ホルモン等の処理が必要となると予想され、これには促進酸化法の適用が注目されつつあることから、当社においても今後データ等を蓄積していき、分解性能の確認を行い、装置化へと結びつけていく。

[参考文献]

- 1) 杉光英俊, オゾンの基礎と応用, 光琳 (1996)
- 2) 宗宮功ほか, 新版オゾン利用の新技術, 三秀書房 (1993)
- 3) 山田春美, 促進酸化法の処理特性とその評価, 技術情報センター (1999)
- 4) 廃棄物研究財団, 最終処分場における環境微量汚染物質対策に関する研究報告書 (1999)

連絡先

熊野 晋 環境装置事業部
 環境本部
 技術部第4グループ
 TEL 078-232-8103
 FAX 078-232-8056
 E-mail s.kumano@pantec.co.jp