

## 光触媒装置を用いたダイオキシン類を含む洗浄水の分解処理

沼田 佳久<sup>\*1</sup>・中根 淳<sup>\*2</sup>

## 概 要

ダイオキシン類（DXNs）は、水はもちろん酸やアルカリにも溶けにくい極めて安定した塩素有機化合物であり、一旦土壌に付着すると除去することが困難となる。このため、DXNs に汚染された土壌の浄化方法は、高温加熱や微生物を用いた分解処理に留まっている。このような背景から、本論では、比較的簡易な設備で DXNs 汚染土壌の浄化が行える方法を開発することを目的として、洗浄分級処理と紫外線による酸化分解を組み合わせた DXNs 汚染土壌の浄化処理の有効性について検証した。結果、洗浄処理により分級されたスラリー状の細粒分に濃縮された DXNs は、紫外線により高い確率で酸化分解されることが判明した。

キーワード：ダイオキシン類，土壌汚染，紫外線，洗浄分級処理

DECOMPOSITION OF RINSE WATER COMPRISING DIOXINS  
BY THE USE OF PHOTOCATALYTIC EQUIPMENT

Yoshihisa NUMATA<sup>\*1</sup> Atsushi NAKANE<sup>\*2</sup>

## Abstract

Dioxins are very stable organic chlorinated compounds just barely soluble not only in water, but also in acids and alkalis. Once dioxin adheres to soil, it cannot be removed easily. Therefore, soil contaminated with DXNs has been conventionally removed by decomposition using high temperatures and microorganisms. Under these circumstances, aimed at creating a new technique that enables purification of DXNs-contaminated soil with comparatively simple equipment, we developed a system combining cleaning-classifying treatment with oxidative decomposition using ultraviolet rays, and validated the effectiveness of the system we developed. The results of this study demonstrated that ultraviolet rays effectively use oxidation to decompose DXNs that have been condensed into minute slurry particles separated by the cleaning process.

Keywords: dioxins, contamination of soil, ultraviolet rays, cleaning-classification equipment

---

\*1 Geotechnical Engineering Group, Engineering Technology Center, Engineering Division

\*2 Manager, Geotechnical Engineering Group, Engineering Technology Center, Engineering Division

光触媒装置を用いたダイオキシン類を含む洗浄水の分解処理

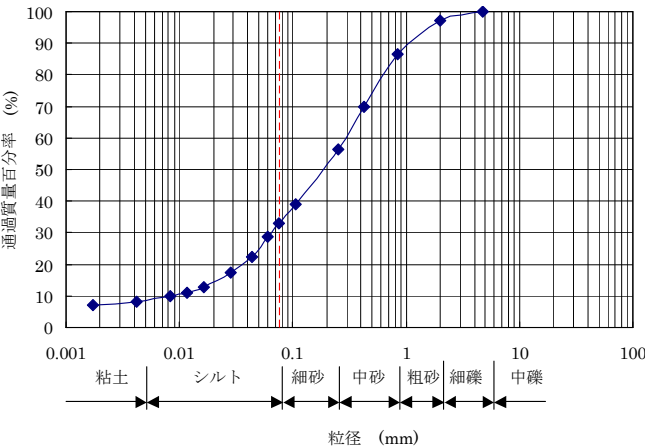
沼田 佳久\*<sup>1</sup>・中根 淳\*<sup>2</sup>

1. はじめに

我国のダイオキシン類（DXNs）は、主に廃棄物の焼却処理過程で生成され、ばいじん及び焼却灰と共に大気中に拡散し、その一部が地表付近に堆積して土壌を汚染することが知られている。ダイオキシン類の特性としては、水に難溶性で酸やアルカリにも溶解し難い、非揮発性の安定した塩素有機化合物である。このため、浄化手段としては高熱加熱による分離分解や微生物による分解処理に留まり<sup>1)</sup>、より効率的な方法による浄化手段が期待されている。このような背景から、比較的小規模な装置で有機物を酸化分解できる光触媒技術に着目し、土壌洗浄により分級された細粒土を含む懸濁水を光触媒装置に直接通過させ、コロイド状の土粒子や有機物に付着して漂うダイオキシン類を酸化分解し、細粒土と水を同時に浄化できる処理過程について検証することとした。本論では、紫外線照射時間をパラメーターとした室内試験を実施し、土壌洗浄と光触媒によるダイオキシン類の分解効果について報告する。

2. 試験土壌

試験に用いた土壌（以下、試料土）の粒径加積曲線を図－1に、基本物性を表－1に示す。試料土の粒度組成をみると、細粒土の含有率は約 33%で細砂、中砂を多く含んだ細粒分質砂（SF）であるが、土の密度は $\rho=2.13$ と通常の土粒子と比較して小さな値であった。これは、採取位置が地表より深さ 5cm 程の表層域のため、植物の草根などの微細な有機物を多く含んでいると見られる。このような土壌では、DXNs の大部分が細粒土に付着していれば、土壌洗浄により細粒土を除去するだけでも、残った粗粒土の DXNs 毒性等量は環境基準値（1000pg-TEQ/g）以下となる可能性が高く、併せて分級選別された細粒土や有機物に付着した DXNs を無害化することができれば細粒土の再利用も可能となり、産業廃棄物として場外搬出する処分量を大幅に低減することが可能となる。用いた試料土の DXNs 毒性等量は、420（pg-TEQ/g）であり環境基準値を下回っているが、自然環境で汚染された土壌を入手するのが困難な状況では、毒性等量が環境基準値以下でも処理効果の傾向は十



図－1 試料土の粒径加積曲線

表－1 DXNs 汚染土壌の物性

| 土質区分    | 細粒分質砂（SF）               |      |
|---------|-------------------------|------|
| 自然含水比   | 11.3 %                  |      |
| 比重      | 2.130 g/cm <sup>3</sup> |      |
| 粒径区分（%） | 中礫（～4.75mm）             | 0.0  |
|         | 細礫（4.75～2.00mm）         | 2.7  |
|         | 粗砂（2.00～0.85mm）         | 10.6 |
|         | 中砂（0.85～0.25mm）         | 30.2 |
|         | 細砂（0.25～0.075mm）        | 23.6 |
|         | シルト（0.075～0.005mm）      | 24.9 |
|         | 粘土（0.005mm以下）           | 8.0  |

\*1 エンジニアリング本部 技術センター 地盤グループ

\*2 エンジニアリング本部 技術センター 地盤グループ グループリーダー

分に把握できるものと考えた。なお、本論における DXNs の濃度分析は、高分解能 GC/MS を用いた迅速分析法によった。なお、本分析方法は、公定法と同等の分析精度を有していることが報告されている<sup>2)</sup>。

3. 試験方法

試験フローを図-2に示す。今回の土壌洗浄処理方法は、以下に示す2つの工程により構成される。

- ・工程1：洗浄処理  
ダイオキシン類 (DXNs) 汚染土壌を、純水または洗浄剤を含んだ水溶液を用いて洗浄し、粗粒土と懸濁水（細粒土＋水または水溶液）に分離する。
- ・工程2：懸濁水処理

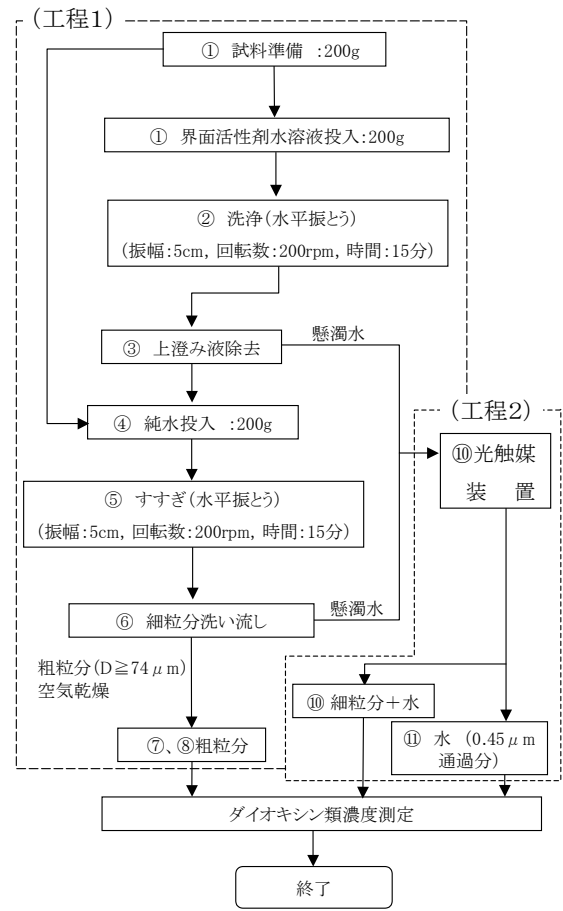


図-2 試験フロー

懸濁水を光触媒装置に通過させ、懸濁水中の細粒土に付着した DXNs を酸化分解する。

各試験ケースを表-2に示す。

工程1では、洗浄剤として界面活性剤を適用した後、粗粒土に付着した界面活性剤を純水ですすぐ方法（方法1）および試料土を純水のみで洗浄する方法（方法2）の2種類の洗浄方法を実施し、界面活性剤による粗粒土からの DXNs の抽出効果を確認することとした。また、Case1-1～1-4 までは純水または水溶液による水平振とうと水洗いを行い、Case1-5 は水洗い後の粗粒土から草根類の有機物を除去して、夫々の試料とした。以上の方法にて得られた、洗浄後の粗粒土に付着して残る DXNs の毒性等量を確認した。

表-2 測定項目

|     |         | 濃度、固液比  |            | 分析   |           |
|-----|---------|---------|------------|------|-----------|
|     |         |         |            |      |           |
| 工程1 | Case1-1 | 水洗いのみ   | 1 : 1      | 粗粒土  | 100g      |
|     | Case1-2 | 界面活性剤   | 0.5% 1 : 1 | "    | "         |
|     | Case1-3 | 界面活性剤   | 1.0% 1 : 1 | "    | "         |
|     | Case1-4 | 界面活性剤   | 1.0% 1 : 2 | "    | "         |
|     | Case1-5 | 界面活性剤   | 1.0% 1 : 2 | "    | "         |
| 工程2 |         | 紫外線照射量  |            | 分析   |           |
|     |         |         |            | 懸濁水  | 0.45 m通過分 |
|     | Case2-1 | 0kW     |            | 4.0L | 4.0L      |
|     | Case2-2 | 13.6kW  |            | 4.0L | 4.0L      |
|     | Case2-3 | 27.2kW  |            | 4.0L | —         |
|     | Case2-4 | 40.8kW  |            | 4.0L | 4.0L      |
|     | Case2-5 | 81.6kW  |            | 4.0L | —         |
|     | Case2-6 | 163.2kW |            | 4.0L | 4.0L      |

※Case1-5で粗粒土を炉乾燥した後、水に浸し水面に浮かんた物質（有機分）を除去した。

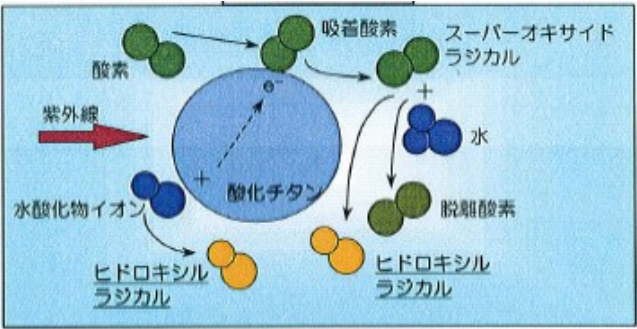
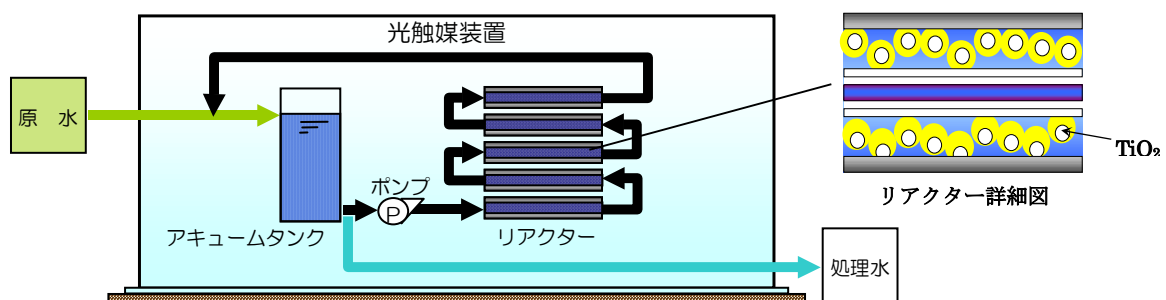


図-3 光触媒反応概念図

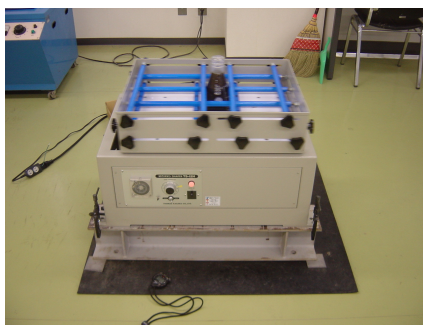
工程 2 では、図－3 に示すような触媒となる酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) に紫外線を照射することで、TiO<sub>2</sub> の表面に強い酸化力を持つヒドロキシラジカルを生成させ、有機物を酸化分解させる光触媒反応を利用するものである。ここでは、紫外線の照射時間と分解率の関係を検証することとした。使用した光触媒装置の概要を図－4 に示す。この装置は、アキュムタンクに入れた懸濁水が光触媒反応を起こしながらリアクターを通過し、再びアキュムタンクに戻ってくる構造になっている。

今回用いた手法は、紫外線と過酸化水素水を用いた促進酸化(AOP)法の一つである。また、粉末状の TiO<sub>2</sub> を水溶液に攪拌混入し、紫外線への暴露面積を広くすることでヒドロキシラジカルの生成効率を高め、有機化合物を効果的に分解することができる。表－1 において設定した紫外線照射量は、処理後の DXNs 濃度を 10 (pg/L) として、式(1)に示す反応速度定数理論式に基づいて求めている。

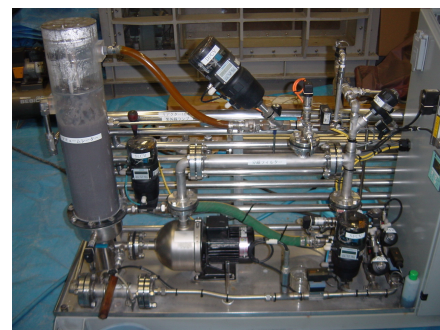
$$E(kW) = \ln(M_1/M_2) \times q(\ell/\text{min}) \div K \quad (1)$$



図－4 光触媒装置概要図



写真－1 洗浄状況（水平振とう）



写真－2 光触媒装置



写真－3 酸化チタン投入状況



写真－4 懸濁水採取状況

(ここに、E : UV 照射量, M1 : DXNs 原水濃度, M2 : DXNs 処理後濃度, q : 流量, K : 反応速度定数)。なお、今回使用した光触媒装置は、紫外線ランプ (75W/本) を 8 本備えた 600W の照射能力を持つ、処理量 20L/min の試験用の装置である。この方法により、細粒土や有機物に付着した DXNs を酸化分解できれば、1つの工程で懸濁水を無害化処理できるため、複雑な水処理設備を要しない DXNs 汚染土壌浄化システムを構築できる。しかしながら、光触媒装置による有機化合物の酸化分解能力は水溶液自体の紫外線透過度の影響を受けるため、透過度の低い懸濁水における分解能力を把握する必要がある。

詳細な工程 1, 2 の試験手順を以下の①～⑪および図-2に示す。方法 1 では全手順を行い、方法 2 では手順④以降を行った。

#### \*工程 1

- ① DXNs 汚染土壌 200g, 界面活性剤水溶液 200g をフラスコ内へ投入する (固液比 1:1)。洗浄に際しては濃度および固液比を表-2に示す 5 種類に変えて実施した。
- ② 振幅 5cm, 回転数 200rpm で 15 分間水平振とうする (写真-1)。
- ③ フラスコ内から上澄み液をスポイトで除去する。除去した上澄み液は懸濁水のまま保存する。
- ④ 蒸留水を 200g フラスコ内へ注ぎ入れる (固液比 1:1)。
- ⑤ 振幅 5cm, 回転数 200rpm で 15 分間水平振とうする。
- ⑥ フラスコの内容物を 75 $\mu$ m ふるいにあけ、水道水で細粒土を洗い流し、粗粒土と懸濁水に分ける。
- ⑦ 粗粒分を空気乾燥し、DXNs 毒性等量を分析する (Case1-1～1-4)。
- ⑧ 有機質土を除去した後 DXNs 毒性等量を分析する (Case1-5)。

#### \*工程 2

- ⑨ 工程 1 で発生した全ての懸濁水 (細粒土+水または界面活性剤水溶液) を混合、攪拌して均一にし、懸濁水の DXNs 毒性等量と各異性体濃度および浮遊物質 (SS) 量を分析する。
- ⑩ 懸濁水 16L と酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) を攪拌混合して光触媒装置に通過させ、紫外線照射量 13.6kW, 27.2kW, 40.8kW, 81.6kW, 122.4kW, 163.2kW 毎に試料を 4.0L ずつ採水し、DXNs 毒性等量および各異性体濃度を分析する。
- ⑪ 機械の内部洗浄を行った後、新たに懸濁水 16L と TiO<sub>2</sub> を光触媒装置に通過させ、紫外線照射量 0kW, 13.6kW, 40.8kW, 163.2kW で試料を 4.0L ずつ採水し、孔径 0.45 $\mu$ m のメンブレンフィルター通過分の水に含まれる DXNs 毒性等量および各異性体濃度を分析する。

## 4. 試験結果

### 4. 1 粗粒土の浄化効果

分級洗浄後の粗粒土に含まれる、各ケースのダイオキシン類 (DXNs) の毒性等量を表-3に示す。試料土の初期毒性等量が環境基準値以下であるので除去率で評価する。DXNs の除去率は、Case1-1～1-4 までは 52%程度となり、ケース間では大差のない結果となった。これより、粗粒分に付着する DXNs を界面活性剤水溶液により引き剥がす効果は、今回の土壌には期待できないといえる。一方、粗粒土から有機物を除去した Case1-5 では、除去率は 63%に向上したことから、草根類などの有機物に強固に付着する DXNs の存在を伺わせる。以上のことから、DXNs が地表面の土壌に付着して汚染する場合は、単純な振とうと水洗いによる洗浄のみでは、粗粒土に付着する DXNs の除去効果には限界があり、細粒分と併せて混入する有機物を効率よく除去できる手段を見出すことが、浄化効率の向上に有効であることがわかった。

また、今回の土壌の分級洗浄処理がどの程度の毒性等量まで有効であるかを、試験結果に基づいて検証する。初期土（200g）と洗浄後の粗粒土（134g）の DXNs 毒性等量の差分が、全て細粒土（66g）と共に懸濁水側に移行したと仮定すると、各ケースの洗浄直後における細粒土の毒性等量の推定値は表－3に示すとおりである。これより、粗粒土と細粒土の DXNs 毒性等量の比は平均して 45 : 55 となり、この関係を基に試算すると、土壌の初期濃度が 2200 (pg-TEQ/g) 以下であれば、洗浄後の粗粒土は環境基準値 (1000pg-TEQ/g) を満たすと思われる。

#### 4. 2 懸濁水（細粒土＋水溶液）の浄化効果

用いた懸濁水は、分級洗浄処理による細粒分を含んだ泥水と、使用した試験道具類の洗浄水を加えて貯留したものである。この分解処理前の懸濁水は、浮遊物質 (SS) 量が 2900mg/L で、濁度は

写真－5に示すとおり非常に透過性の悪い水溶液で、pH 値は 6.7 であった。光触媒装置のリアクターは、図－4に示したとおり管の中央に紫外線ランプを設置した構造で、懸濁水は、紫外線ランプ周囲の微小な間隙を通過する。また、紫外線を照射し続けると水温が上昇するため、今回使用した光触媒装置はリアクター周囲に冷却水を通すことができる構造となっており、操作盤上で上限値と下限値を設定することで設定値の範囲内に水温を保持できる。ここでは、懸濁水中の温度を下水の排水基準の一般的な値<sup>2)</sup>となっている 45℃を参考にして 35℃～40℃に調整しながら試験を実施した。

ダイオキシン類 (DXNs) 毒性等量と紫外線照射時間との関係を表－4および図－5に示す。ここでは、縦軸に懸濁水、および水に溶け込む DXNs の濃度を求めるため 0.45 μm メンブレン

表－3 試験結果（粗粒土）

| 試料名     | ダイオキシン類<br>(pg・TEQ/g) | 粗粒土<br>134g全量<br>(pg・TEQ) | 細粒土<br>66g 全量推定値<br>(pg・TEQ) | 除去率 (%) | 細粒分推定値<br>(pg・TEQ/g) |
|---------|-----------------------|---------------------------|------------------------------|---------|----------------------|
| 初期土     | 420                   | 84000                     |                              | —       | —                    |
| Case1-1 | 300                   | 40200                     | 43800                        | 52      | 664                  |
| Case1-2 | 290                   | 38860                     | 45140                        | 54      | 684                  |
| Case1-3 | 300                   | 40200                     | 43800                        | 52      | 664                  |
| Case1-4 | 300                   | 40200                     | 43800                        | 52      | 664                  |
| Case1-5 | 230                   | 30820                     | 53180                        | 63      | 806                  |
| 合計      | —                     | 190280                    | 229720                       | —       | —                    |

表－4 試験結果（懸濁水）



写真－5 懸濁水（処理前）

|         | UV照射量<br>(kW) | UV照射時間<br>(h:m:s) | 懸濁水  |         | 0.45*10 <sup>-6</sup> m<br>通過分濃度 |
|---------|---------------|-------------------|------|---------|----------------------------------|
|         |               |                   | 濃度   | 分解率 (%) |                                  |
| Case2-1 | 0             | 0:00:00           | 2300 | —       | 0.18                             |
| Case2-2 | 13.6          | 0:18:08           | 920  | 60.0    | 0.023                            |
| Case2-3 | 27.2          | 0:31:44           | 880  | 61.7    | —                                |
| Case2-4 | 40.8          | 0:54:24           | 620  | 73.0    | 0.18                             |
| Case2-5 | 81.6          | 1:35:12           | 650  | 71.7    | —                                |
| Case2-6 | 163.2         | 3:34:00           | 420  | 81.7    | 0.044                            |

フィルター通過分の DXNs 毒性等量 (pg-TEQ/L) を、横軸に紫外線照射時間を示している。0.45  $\mu$ m 通過分の DXNs 毒性等量は、0.023~0.18 (pg-TEQ/L) と懸濁水全体の毒性等量に比べると無視できる程度の値であり、紫外線照射時間との相関性は認められない。これより、粗粒土や細粒土および有機物に付着していた DXNs は、洗浄課程においても殆ど水相側へは移行せず、懸濁水になっても 99%以上が細粒土などの浮遊物質に付着した状態にあると見なせる。すなわち、浮遊物質を取り除いた後の水は、下水放流できる基準にあるため、懸濁水の DXNs を土壌の環境基準にまで分解できれば、通常の水処理工程により細粒土と水を分離し、両者を再利用することが可能となる。

懸濁水中のダイオキシン類 (DXNs) の分解率は、照射開始から 18 分 8 秒 (13.6kW) 経過した時点で 60%に達し、それ以降は漸増しながら、試験を終えた 3 時間 34 分 (163.2kW) では 81.7%となった。これより、難分解性物質として知られる

DXNs を、懸濁水の状態で短時間に分解できたことは、これまでの浄化作業における扱い方法や破棄処分などに係る幾つかの課題を克服できる結果と思われる。また、紫外線照射時間と DXNs 毒性等量は、図に示すとおり対数曲線で近似できる関係にあり、DXNs の分解能力を照射時間との関係で推定することは可能と思われる。また、今回は当初想定した目標濃度に対する紫外線照射時間とは差がある。この予測モデルは、処理水の SS 濃度を考慮していないため、濁度の高い懸濁水を処理する場合は、より多くのデータを蓄積して予測精度を高める必要がある。

次に、各異性体の濃度の変化を示したのが図-6である。これより、各異性体の濃度は、光触媒による酸化分解により一様に減少しており、特定の物質に隔たった分解作用の傾向は認められない。また、分解された異性体が、毒性等価係数の高い低塩素の DXNs に変化するような現象もなく、DXNs 全般に確実な分解作用が認められた。

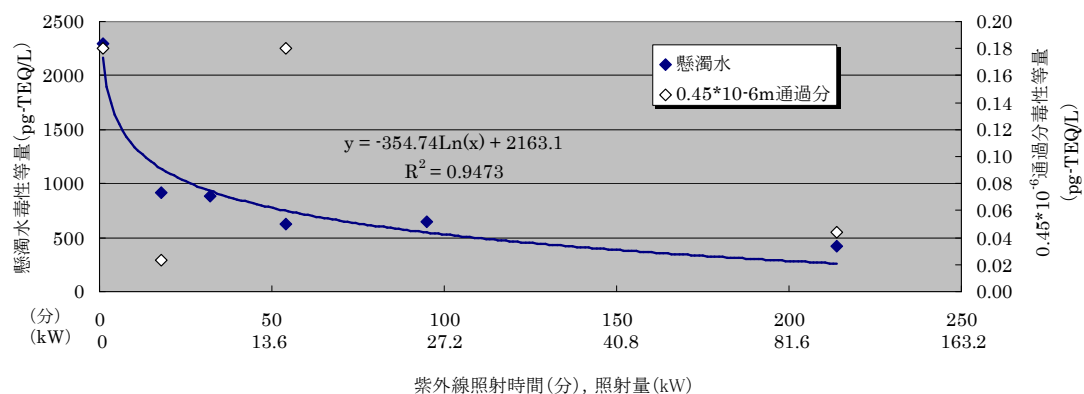


図-5 DXNs 毒性等量の変化

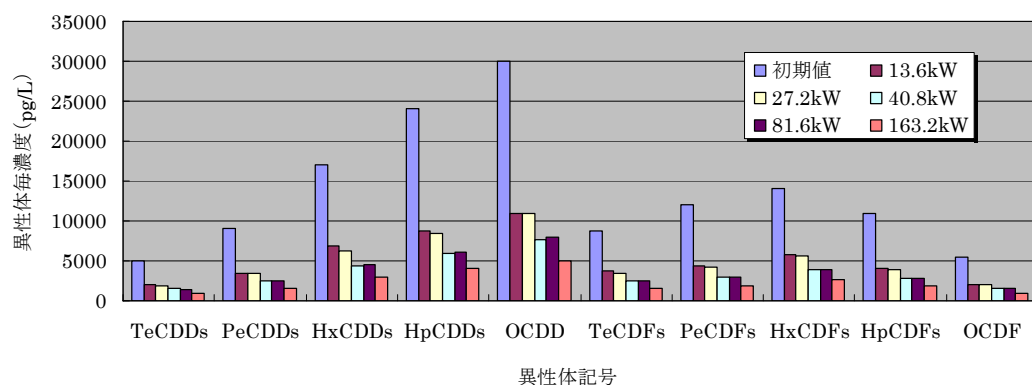


図-6 異性体毎の濃度変化

## 5. まとめ

ダイオキシン類 (DXNs) に汚染された土壌を浄化するため、従来の土壌分級洗浄と光触媒による酸化分解処理を組み合わせた方法について、室内試験によりその浄化効果を検証し、以下の知見を得た。

- 1) 本浄化方法は、土壌分級洗浄にて細粒土を除去し、残る粗粒土に含まれる DXNs 毒性等量が環境基準値に適合する必要がある。今回の結果では、2200 (pg-TEQ/g) 以下の汚染土壌に対応できる。
- 2) 汚染土壌から細粒土を懸濁液の状態で取り出し、光触媒装置を用いて付着する DXNs の 80% 程度を酸化分解できたことにより、細粒土もリサイクルすることが可能となる。
- 3) 光触媒による酸化分解は、対象とする懸濁水の濁度 (SS) の高低が光の透過性を妨げるため、分解効果に影響を与える。今回は有機物を多く含む土壌のため、SS 値は 2900mg/L と著しく透明性の劣ったものの、前述した分解結果を得たことから、より多くの土質にも適用できると思われる。
- 4) 触媒反応による DXNs の分解は、照射直後より急速に進行し、その後は漸増しながら移行する傾向になるが、対数曲線で近似できる関係にあり、DXNs の分解能力を照射時間との関係で推定することは可能である。
- 5) 難分解性物質として知られる DXNs を、懸濁

水の状態で短時間に分解できたことは、これまでの浄化作業における扱い方法や破棄処分などに係る幾つかの課題をクリアーできる結果と思われる。

- 6) 懸濁水中の DXNs は、浮遊物に付着して存在し水に溶け込まないため、DXNs を分解処理した後に、通常の水処理を施すことで、分離された水は洗浄水としてシステム内で循環利用できる。
- 7) 今回は、DXNs 毒性等量の初期値が環境基準値を下回る試料土に対して、システムの優位性を検証した。今後、高濃度に汚染された土壌に対しても知見を蓄積する必要がある。

## 参考文献

- 1) (社) 地盤工学会：土壌・地下水汚染の調査・予測・対策，2002.
- 2) 例えば、東京都下水道局：東京都 23 区の下  
水排除基準，2002. 1
- 3) 常藤透朗：ダイオキシン類の高精度迅速分析，  
第 14 回廃棄物学会研究発表会発表資料，  
2003. 10
- 4) 森啓年，小橋秀俊，柴田靖：建設現場で遭遇  
するダイオキシン類汚染対策マニュアル  
(素案)，一拡大防止措置について一，土木  
技術，2003. 10