

廃棄物埋立地浸出水中の有機物質の性状とその処理特性

石 川 宗 孝

Characteristics and Treatability of Recalcitrant Organics in Landfill Leachate

Munetaka ISHIKAWA

Landfill leachate of incineration ash have much include recalcitrant organics water, therefore COD including of leachate water is not so removed sufficiently by activated sludge water treatment process. In this report, the author analyzed the distribution of the molecular weight in leachate water to use COD auto analyzer and clarified molecular distribution in treated water of various treatment process which are physical, chemical and biochemical treatment units, and then considered to optimize the water treatment process of recalcitrant organics in landfill leachate.

1. はじめに

廃棄物埋立地における埋立物が生ごみ主体から焼却灰あるいは不燃物主体に変わりつつある現状において、浸出液処理で生物学的に分解しにくい物質、いわゆる難分解性物質が今後大きな問題となり得るものである。ここで、前年度においてはその挙動について文献調査や生分解実験から検討した。¹⁾ その結果、①焼却灰埋立地浸出水と焼却灰溶出液についてBOD/COD比等から生物分解性について調べた結果、焼却灰溶出液は易分解性物質を含む割合が高く、浸出水は、難分解性物質を含む割合が高いと推定された。② COD生分解度実験と限外ろ過膜（UF膜）による分子量分画から、分子量1000以上を難分解性物質、1000以下を易分解性物質として区別できることが推定された。

このように、焼却灰埋立地浸出水中には難分解性物質が多く含まれ、通常の生物処理法ではCOD成分が十分に除去されないことが予想される。本研究では、焼却灰埋立地浸出水中の有機物の性状をUF膜による分子量分布によって評価し、分子量分布からみた各種生物処理及び物理化学的処理方法による特性を明らかにし、浸出水処理プロセスについて考究したので報告する。

2. 浸出水模擬水の作成

室内実験において、現場の浸出水を使用することは、水質面では変動が大きく、かつ大量の浸出水を使用するため、運搬等の面からあまり利便性があるとはいえない。このため、処理実験では模擬水を使用することが便利である。しかし、本研究の目的である難分解性物質の挙動をみるため、化学薬品類を組み合わせることは非常に無理がある。このため、焼却灰を用いて以下のような方法で模擬水を作り、浸出水の代替品になるかを試した。

【2-1】 模擬水の作成手順 模擬水の作成には図-1に示すような手順で作成した。特異的な項目としてはpH調整を炭酸ガスで行ったこと、窒素として塩化アンモニウムを所定量投入した事である。

【2-2】 模擬水と浸出水の相違 K市M埋立地(焼却灰中心として埋立地)の調査報告²⁾と模擬水の分析データからその相違をみると次のようになった。①BOD、CODについて、現場における浸出水のBOD/CODcr比は0.5より

やや小さい。これは、難分解性物質を含む割合が大きいことを示している。一方、本研究に用いた浸出水模擬水のデータからみると、BOD₅が30~64mg/lで、CODcrが56.8~137.5mg/lである。したがって、浸出水模擬水に含まれる難分解性物質の割合は現場の浸出水より少ない。②T-Nについては、現場のデータをみると約63mg/lであるが、模擬水のNH₄-Nは非常に小さかったため、塩化アンモニウムを5g/18ℓ、操作時に投入し、値を同等にした。③重金属については若干、異なるもののオーダー的な相違はみられない。以上、現場の諸項目と本研究の模擬水のそれとは若干異なる性状もある。例えば、BOD/CODcr比からみると、難分解性物質の割合は小さくなるが、後のUF膜による分子量分画からみて、分子量1000以上の物質の相対量は同等にあることながら、本模擬水浸出水は、十分に難分解性物質を含む廃水と考えられるため、次の処理実験には、焼却灰溶出液を模擬水浸出水として使用できるものと判断した。

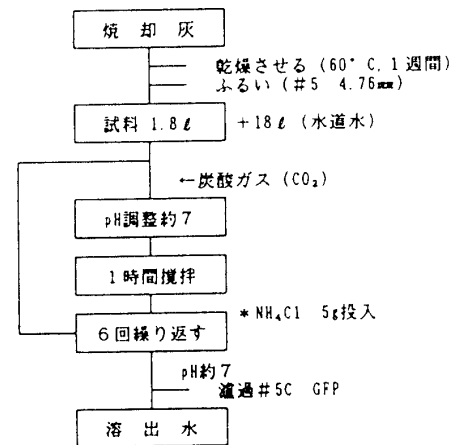


図-1 模擬出水作成のフローシート

3. 各種処理方法による難分解性有機物質の処理性能

焼却灰埋立地浸出水中の難分解性物質の処理特性を調べるために、各種処理方法による処理実験を行った。各処理方法は生物処理として活性汚泥法・回転円板法、各種凝集剤による凝集沈殿法、酸化剤として過酸化水素、オゾンを用いた方法、それに活性炭による処理を行った。処理特性をみるための分析項目として、生物処理は項目全般について、その他処理方法についてはCODcrを中心として分析している。また、難分解性物質の挙動を見るためには、主としてUF膜による分子量分画から探った。

【3-1】 活性汚泥法 曝気槽(内容積2ℓ)、

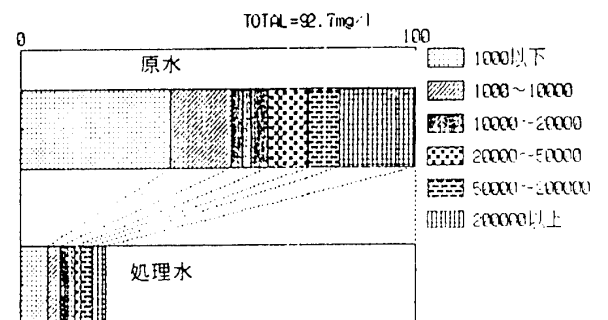


図-2 活性汚泥処理水の分子量分画

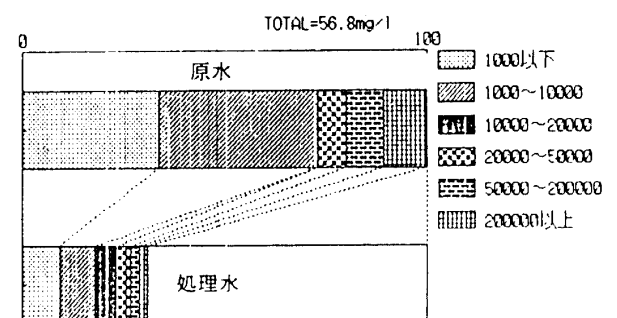


図-3 回転円板法処理水の分子量分画

沈殿池(内容積 1 ℓ)からなる一連の実験装置により処理特性をみた。曝気は窒素除去を行うために間欠曝気とし、原水は上述した模擬水を連続的に投入した。滞留時間を12, 8, 4時間と設定し、それぞれ十分に馴致した後、各種分析を行った。①BOD 滞留時間は12時間および8時間の場合は、処理水のBODはN.Dとなった。生物化学的分解可能な物質は、ほぼ完全に分解されたといえる。滞留時間4時間の場合には、除去率72.3%となった。②CODcr滞留時間が長いほど、除去率も高いという一般的な結果を得た。③BOD/CODcr処理水のBOD/CODcrは、滞留時間12時間、8時間が0であるのに対し、4時間は0.38である。滞留時間12時間、8時間の処理水はすでに生物学的処理の効果は期待できないことになる。一方、滞留時間4時間の処理水は、まだいくらか生分解の余地を残していることになる。④CODcr分子量分布 限外ろ過の結果、原水および処理水のCODcr分子量分布の一例を図-2に示す。なお、この値は、NO₂-Nの酸化に様子累計酸素当量値を分子量1000以下のCODcrの値より引いて補正したものである。ここで、分子量1000以下の物質と1000以上の物質とを区分し、原水と処理水のそれぞれを比較すれば、それぞれの滞留時間において分子量1000以下のCODcrの除去率が高い。殊に滞留時間12時間においてその傾向は顕著であるとみられる。これは、分子量1000以下の物質は易分解性物質が多く含まれているものと考えられ、生物分解されるが、分子量が1000以上となると生物分解し難い物質が多いものと考えられる。分子量が1000以上となると高分子物質の低分子化もある程度みられたが滞留時間による変化はみられなかった。これより、生物分解は滞留時間が長くなるほど、低分子物質が酸化分解され除去率に寄与している。

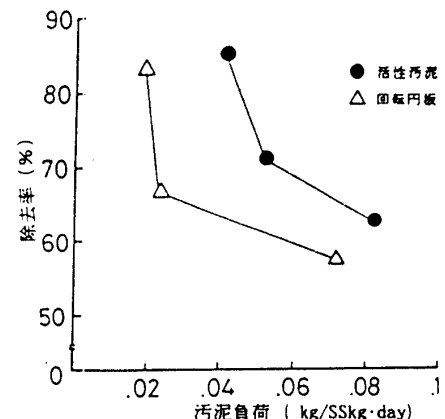


図-4 生物処理法の比較

【3-2】 回転円板法 反応槽(内容積 ℓ), 沈殿池からなる回転円板法の装置を設置した。円板は標準的なベニヤ板製の円板を5枚据付けた。回転速度は8 rpm, 円板浸漬面積は40%とした。原水流入、その他については活性汚泥実験と同様に行った。①BOD 滞留時間12時間お

よび8時間の場合は、処理水のBODはN.Dとなり、一方、滞留時間4時間の場合には、除去率68.3%となった。②CODcr 滞留時間が長いほど、除去率もまた高いという一般的な結果が得られている。③BOD/CODcr 値は、滞留時間

12, 8時間が0で、4時間が0.49となった。

④CODcr 限外ろ過の結果、得られた原水および処理水のCODcr分子量分布例を図-3に示す。

【3-3】 活性汚泥法、回転円板法の比較

以上の実験結果からみた、浸出水処理としての生物処理特性の比較を行うとともに難分解性物質の挙動から両法の比較を試みた。

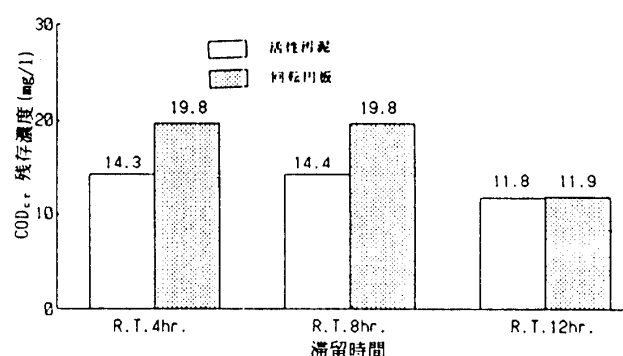


図-5 分子量文画による各処理水の分子量千以上の残存濃度

活性汚泥と回転円板法の BOD-SS 負荷と BOD, CODcr 除去率との関係を図-4 に示す。BOD 除去に関しては両法にあまり大きな差はなく、両法とも優れた除去効果を示した。COD 除去に関しては活性汚泥法が幾分優れている。

次に、難分解性物質の挙動から両法をみると、分子量 1000 以上の高分子物質は明らかに活性汚泥法の方が除去されており、低分子へ移行しているものと考えられる。これを図-5 のごとく、各実験条件における分子量 1000 以上の CODcr 残存濃度をみたが、各滞留時間における CODcr 残存濃度はすべて、活性汚泥法が小さい濃度を示した。これは難分解性物質と考えられる分子量 1000 以上の物質は活性汚泥によって、ある濃度の低分子が進むが、回転円板法など生物膜法では、その低分子化が活性汚泥法と比べて遅く、かつ生物膜では高 SS 濃度を保持している場合、汚泥から高分子物質の溶出も考えられる。以上、総括的にみると難分解性物質の除去には回転円板法よりも活性汚泥法が有利であると言える。

【3-4】凝集剤による COD 除去 凝集沈殿法による難分解性物質の除去特性を調べるために、凝集剤として塩化第 2 鉄、硫酸バンド、ポリ塩化アルミニウム (PAC) を例にとり、注入濃度、pH による COD 除去特性をみた。また処理水の CODcr 分子量分布をみて、難分解性物質の性状も調べた。

① pH による影響 注入濃度を一定 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 300\text{mg/l}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} = 400\text{mg/l}$, $\text{PAC} = 50\text{mg/l}$ (as Al_2O_3)) にして pH を大体 4 ～ 9 の 6 段階に分けて、その COD 除去率を調べた。結果を図-6 に示す。塩化第 2 鉄は pH5 付近で硫酸バンドは pH6 から付近で、PAC は pH5 ～ 6 で、最も除去効果が高くなる。② 注入濃度による COD 除去率の変化 pH を一定して注入濃度による除去率の変化をみたが、凝集剤注入量と CODcr の除去率はこの実験条件範囲内で、ほぼ比例関係にあり、注入量が多いほど、CODcr 除去率は上昇した。また、凝集剤の中では、塩化第 2 鉄が最も CODcr 除去に最適であることが判明した。

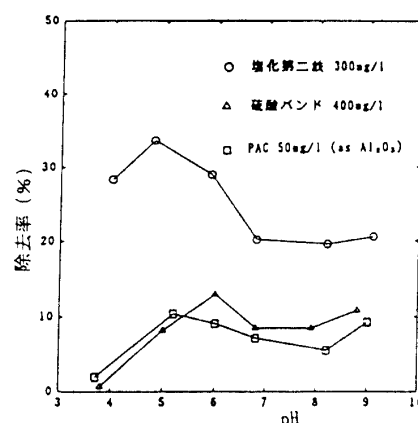


図-6 凝集沈殿法による CODcr 除去

③ UF 膜による分子量分画 各凝集剤で凝集沈殿処理した処理水を UF 膜による分子量分画を行い、難分解性物質の挙動をみた。①、②の結果より塩化第 2 鉄は pH5、注入濃度 300mg/l、硫酸バンドは pH6、注入濃度 400mg/l、PAC は pH5、注入濃度 50mg/l とした。結果を図-7 に示す。分子量 1000 以上、以下に分けて検討したが、原水については、1000 以上の分子量が CODcr 全量の 40% であるのに対して、塩化第 2 鉄処理水は 35.5%、硫酸バンド処理水 42%、PAC 処理水 47.1% とその割合からみると、塩化第 2 鉄が最も減少している。次に分子量

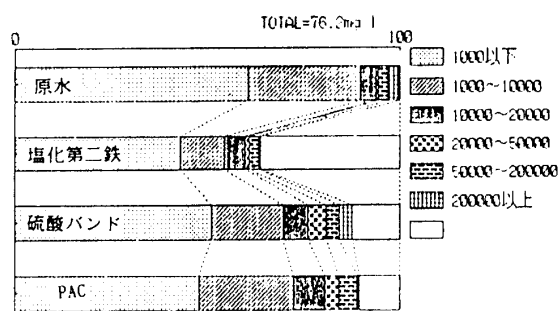


図-7 凝集沈殿処理水の分子量分布

1000以上の物質の除去をみると、塩化第2鉄46.6%、硫酸バンド8.2%、PACは0%となり、分子量1000以上の難分解性物質は塩化第2鉄によって除去効果があることがわかった。

全体的にみると凝集剤としては塩化第2鉄がCODcr除去にはほかの凝集剤と比べて効果があり、難分解性物質と考えられる高分子物質の除去にも寄与していることが判明した。

【3-5】 過酸化水素、オゾンによる酸化処理 酸化剤として過酸化水素、オゾンを使用し、難分解性物質の除去性能をみた。過酸化水素については注入濃度およびpHによるCODcr除去率、オゾンについては発生量によるCODcr除去率の変化を調べた。

①過酸化水素による酸化処理 実験結果を図-8に示す。pHを約7.2に保ったときの除去率の経時変化を示す。注入濃度が大きくなるほど除去率も増している。90分後には、反応はほとんど終了しており、これ以上の除去率は望めない。その潜在的能力に比べてほとんど除去されていないことから過酸水素を用いるときはより高い濃度で注入するか、触媒物の選択を考慮する必要がある。②オゾンによる酸化処理 図-9に実験結果を示す。原水CODcr 1 mgあたり、オゾンの注入量に対するCODcr除去率の変化を示す。この図からオゾンは注入量が大きくなるのに比例してCODcrをよく除去し、それとともにpHがやや漸増していることから、オゾンがCODcrを除去するとき、水素イオンが使われることが推定される。

③UF膜による分子量分画 過酸化水素、オゾン処理水を前節の方法で処理し、UF膜による分子量分画を行った。過酸化水素は5ml(1700mg/l)、pH8.4、攪拌時間を2時間とした。オゾンは45分間曝気を行い、その処理水を測定した。45分間のオゾンの発生量は43.0mg/lであった。図-10に分析結果を示す。過酸化水素は分子量1000以上の除去率が49.3%、1000以下が18.3%、オゾンは1000以上が51.2%、1000以下が13.3%となり、両者とも1000以上のCODcrをよく除去する。このことから過酸化水素、オゾンとも高分子である難分解性物質を酸化することにより低分子化させていると考えられる。

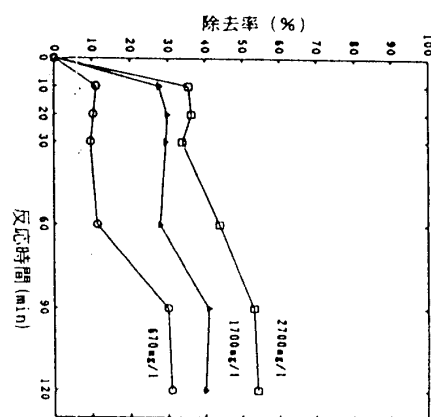


図-8 過酸化水素によるCODcr除去

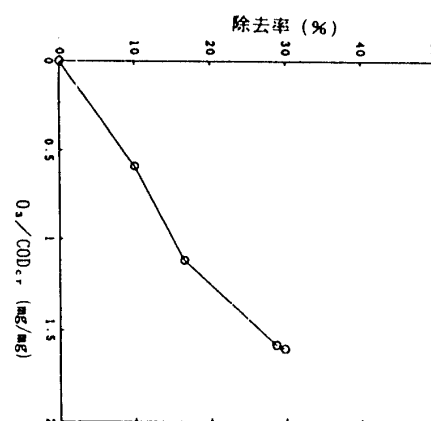


図-9 オゾンによるCODcr除去

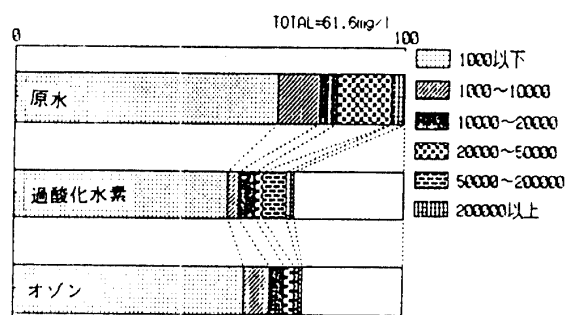


図-10 酸化処理による処理水の分子量分布

【3-6】 活性炭吸着 活性炭吸着による浸出水CODに対する吸着特性と除去性をみた。①吸着特性 実験結果を図-11に示す。 k は0.054, $1/n$ は1.356で、相関係数 r が0.9456となった。焼却灰埋立地浸出水と活性炭の間にもFreundlichの吸着等温式が有効であることが判明した。立本ら³⁾によると、粒状活性炭に関して $1/n$ が0.1~0.5の値では吸着効率がよく、 $1/n > 2$ では吸着処理に向かないといわれる。焼却灰埋立地浸出水に対して k および $1/n$ の係数かの値からみると、 k が非常に小さく、 $1/n$ は大きいことから、活性炭によるCOD_{Cr}の吸着能がよいとは言えない。すなわち、COD_{Cr}の吸着

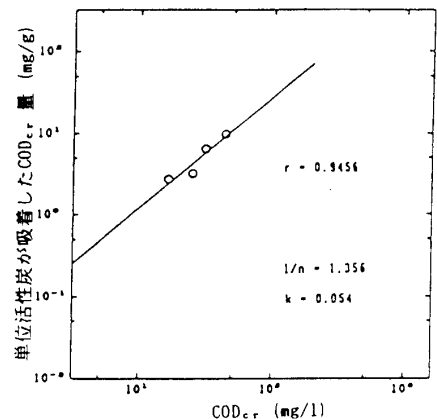


図-11 活性炭吸着によるCOD_{Cr}等温吸着式

に対して活性炭量が多量に必要であり、吸着塔破時間が小さいことが推定できる。そのため、前処理として凝集沈殿、ろ過法等により処理した後、使用の方が適すると考えられる。②分子量分画 UF膜による分子量分画を行った。活性炭の濃度4g/l、攪拌時間を120分処理してサンプリングを行い、分子量分画をした。原水も同じ方法により分画した。図-12にその結果を示す。分子量1000以上の除去率86%、1000以下の除去率が66.7%と分子量1000以上の高分子の除去率が高いが、これは活性炭自身が疎水性であることから溶解度の高い低級有機化合物よりも溶解度の低い高級有機化合物の方が吸着性が高いことを示していると考えられる。

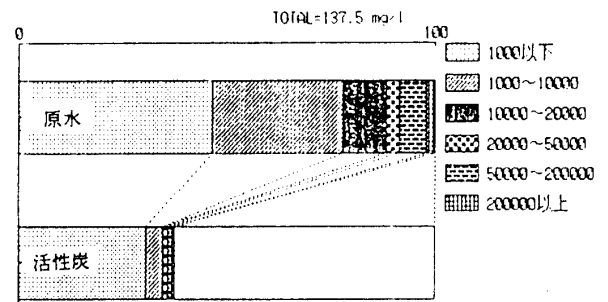


図-12 活性炭吸着処理水の分子量分布

4. 各処理プロセスの組み合わせ

以上の実験結果からみると、生物処理では活性汚泥法、凝集沈殿法では塩化第2鉄、酸化法ではナゾン酸化法、それと活性炭吸着が、それぞれのプロセスのうちで、COD_{Cr}、分子量1000以上の物質の除去率がよいことが示された。したがって、この結果を参考として難分解性物質を中心とした各種プロセスの組み合わせの効率化について検討した。

【4-1】 計算方法 各処理プロセスを図-13に示すように6通りの組み合わせを検討した。これは活性汚泥法を主として後処理プロセスを何にするかを考えたものである。各プロセスのCOD除去は実験結果を参照して決め、難分解性物質としては分子量1000以上と仮定し、その除去率を求めた。なお、活性炭については、実験のみで性能を評価しているため、その結果を除去率と仮定した。

【4-2】 結果の検討 除去率の計算結果例を図-14に示す。これからみると⑥型プロセスが非常に効果があることが示された。全プロセスを組み込めば、当然難分解性物質の除去率も向上すと

考えられ、水質基準値の厳しい場所では本プロセスが採用されるものと考えられる。その他、②、④型プロセス、すなわち、活性汚泥法の後プロセスとしてオゾン酸化あるいは凝集沈殿を行った後、活性炭吸着プロセスを用いることが難分解性物質の除去には効果があることが示された。

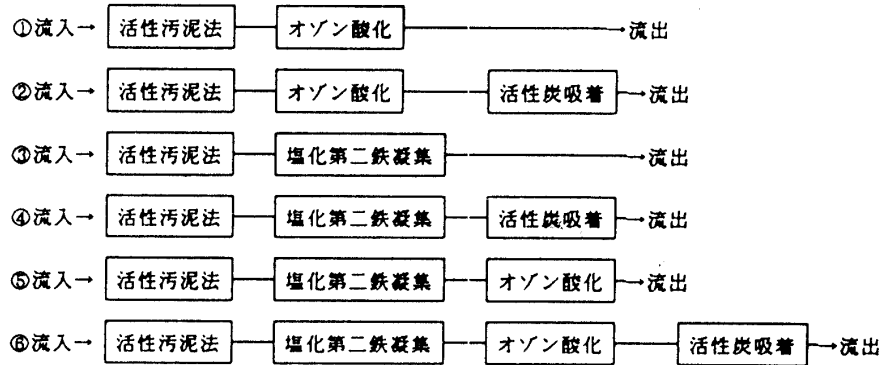


図-13 各処理プロセスの組み合わせ

5. お わ り に

浸出水中の難分解性物質の除去について、難分解性物質の性状を分子量分布によって評価するとともに各種処理実験から、その効率的処理方法について探った。各種プロセスの組み合わせとしては、生物処理プロセスを主として、活性炭吸着プロセスを組み合わせることが難分解性物質の除去には効果的であり活性炭吸着プロセスの前処理としては凝集沈殿、あるいはオゾン酸化法を用いることが、負荷を低減させることができるため有用であることが判った。排水基準値をどの程度にするかによっても組み合わせが変更すると思われる。今後、他の物質との兼ね合い、コストの問題等を検討する必要がある。

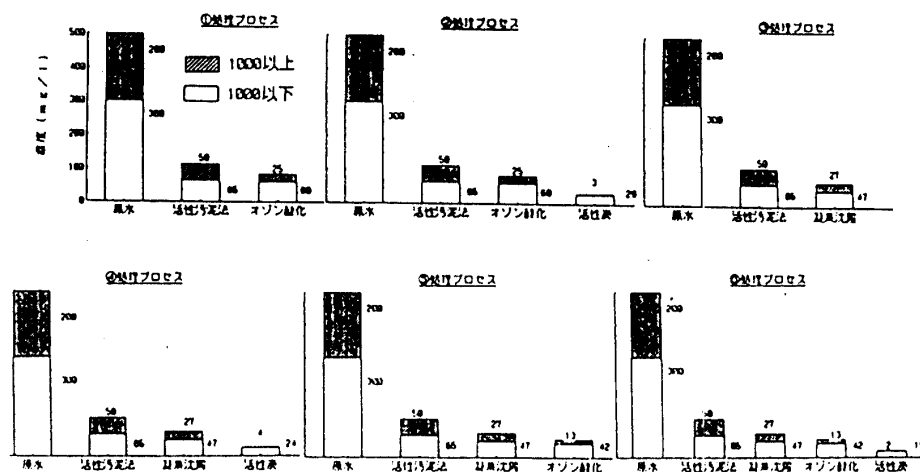


図-14 各処理プロセスによる処理結果計算例

引用文献

- 1) 石川他；廃棄物埋立地浸出水の生分解性について 京都大学環境衛生工学シンポジウム 論文集, vol.10, p240～245, (1988)
- 2) 京都市清掃局；京都市廃棄物対策研究協議会資料(1987)
- 3) 立本英機他；活性炭吸着法による水処理に関する研究 水処理技術 vol.10, No.11, p.29, (1969)