

II-559

廃棄物層内におけるトリクロロエチレンの分解反応に関する研究

北海道大学工学部 (正) 後藤 聖* (正) 田中信寿
(正) 松藤敏彦 (正) 神山桂一

1. 研究の目的

最近、発ガン性や生物変異原性を引き起こす恐れがあるトリクロロエチレン(以下TCEと書く)等による地下水汚染が、米国やヨーロッパをはじめ日本でも深刻な問題になっている。このような地下水汚染の原因の一つとして廃棄物処分場からの漏出も考えられることから、TCE等の有機塩素化合物の廃棄物層内における挙動を明らかにすることが重要である。これに関する基礎的研究として李 東勲¹⁾はTCEの分配係数や収着速度に関するパラメータを明らかにしている。また廃棄物によるTCE分解作用を認めているが、分解速度に影響する因子や分解機構等について詳しい研究の必要がある。そこで、本研究は、TCEの廃棄物による分解について反応機構、反応経路及び反応速度定数とそれに影響を与える因子を明らかにすることを目的として行った。

2. 廃棄物によるTCE分解速度

①実験材料: 実験に用いた廃棄物は、焼却灰(連続式焼却炉から採取したもの)と破碎ごみ(分別ごみを破碎し、鉄分を除去した後ふるい分けされたもの)であり、共に粒径4.0 mm以下のものを用いた。

②実験方法: 実験は図1に示すようなガラス製遠心管(遠心管を回転させることで廃棄物は懸濁状態になる)を用いたバッチ実験であり、遠心管に廃棄物、蒸留水、TCEを入れ回転攪拌装置で攪拌した。

図2 $\ln C_L$ と t の関係
サンプリングは一日一回気相より行い、ECDガスクロマトグラフを用いて気相中TCE濃度を測定し、ヘンリー定数より毎日の液相TCE濃度 C_L を求めた。

③解析理論²⁾: TCEは廃棄物固相内で分解され、その分解速度は固相内TCE濃度 S に比例すると考えて、TCE分解速度式を次のように提案した。

$$\text{分解速度} [\mu\text{g}/(\text{g}\cdot\text{h})] = -kS \quad (k \text{ は分解速度定数} [\text{h}^{-1}]) \quad (1)$$

これに基づいてバッチ反応速度式を導き、②で得られた液相TCE濃度 C_L の経時変化を解析し(図2: $\ln C_L$ と t の関係をプロットしてその勾配を求め)て、 k を求めた。

④結果 a) 分解速度定数 k は反応時間によらず一定であることが、20日間までは確認できた。分解速度定数 k は反応温度20°Cの場合焼却灰で 0.024h^{-1} 、破碎ごみで 0.0037h^{-1} であった。

b) 図3、4に示すように分解速度定数 k は廃棄物濃度(=廃棄物質量/水容積)およびTCE初期濃度の影響を受けるとは言えないことがわかった。

以上より、本研究で用いた分解速度式の有効性が確認され、分解速度定数 k は廃棄物毎に固有の値を持つ定数としてよいことがわかった。また3節で述べるTCE分解機構から考えて、 k は廃棄物中の還元性物質

* (現在) 石川島播磨重工(株)勤務

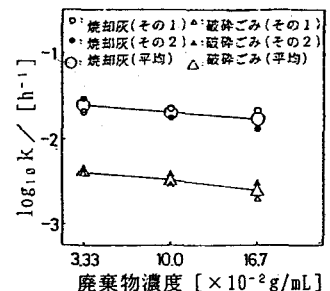
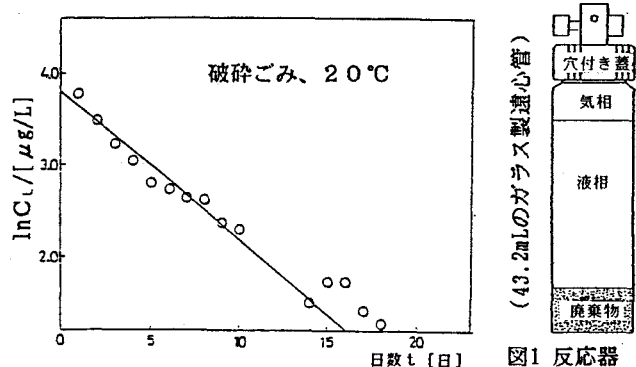


図3 $\log_{10} k$ と廃棄物濃度の関係

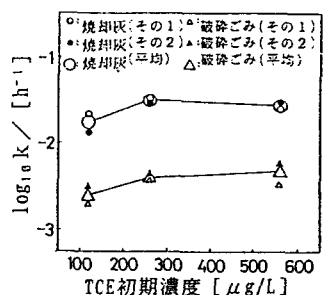


図4 $\log_{10} k$ とTCE初期濃度の関係

組成によって異なると思われる。

3. 廃棄物によるTCE分解機構

廃棄物によるTCE分解の作用物質および分解機構として当初次の3つを予想した。

①廃棄物から発生する水素ガスによる分解反応、②廃棄物中の微生物による分解反応、③廃棄物中の還元性物質との酸化還元反応。まず、①については発生期の水素(Alとアルカリの反応により発生させた)によってTCEは分解されることは確認できたが、廃棄物から水素ガスが発生しなくてもTCEが分解される場合があることから、①のみでは説明できないと考えた。

次に、廃棄物中の微生物をほとんど除去(105℃,2日間加温)してもTCE分解速度が変わらないこと及び、土壤中の微生物によってTCEが分解されなかったことから②の可能性(廃棄物中や一般環境に存在する微生物によるTCE分解)は否定された。

廃棄物中の還元性物質を除去(600℃で強熱)した場合にはTCEが全く分解されないことや、金属(Zn,Mn,Fe,Cu)や非金属(HCHO,HCOOH)の還元性物質によってTCEが分解された(I^- , H_2S では分解されなかった)こと(表1参照)からTCEの分解機構としては③が適当であるという結論を得た。また、金属(Zn,Mn,Fe,Cu)やHCHO,HCOOHなどと反応してTCEは分解されたが、 I^- や H_2S はよって分解されなかったのでTCEの酸化還元レベルはCuと H_2S の中間のレベルにあると思われる。また、溶存酸素欠乏下でTCE分解反応が促進されることが確認された。

以上より、廃棄物によるTCEの分解反応は溶存酸素欠乏下(嫌気性雰囲気中)での酸化還元反応であり、廃棄物中の金属などの還元性物質により、TCEは分解されると考えられる。

また、TCEの分解反応中間生成物を調べるために、中間生成物として考えられる物質{1,1およびシス・トランス-ジクロロエチレン(水素と塩素の置換反応)、1,1,2-トリクロロエタン(水素の付加反応)}がTCE分解実験の際に生成されているかどうかを、ガスクロマトグラフのピークで確認した。その結果シス型およびトランス型の1,2-ジクロロエチレンは生成される可能性があるが、1,1-ジクロロエチレンおよび1,1,2-トリクロロエタンは全く生成されないことがわかった。本研究の結果および既報の研究³⁾から考えて、廃棄物によるTCE分解反応の反応中間生成物はシス型およびトランス型の1,2-ジクロロエチレンであり(つまり水素と塩素の置換反応)、最終的にはエチレンに還元されると考えられる。

表1 金属および非金属還元物質によるTCE分解

		還元力:強い ← → 還元力:弱い							
T C E 分 解 率 (%)		Mn	Zn	Fe	HCOOH	HCHO	Cu	H_2S	I^-
実験終了時の ガス組成	CO_2 (%)	76.2	61.1	94.7	38.8	37.9	16.1	0	0
	H_2 (%)	0	0	0	0.9	0	0	0	0
	O_2 (%)	64.8	5	3.1	0	0	0	0	0
	N_2 (%)	1	1.6	5.4	17.2	26.1	12.6	2.1	6.6
実験開始時のpH		33.3	92.5	90.7	80.9	73	86.5	97	92.5
実験終了時のpH		8.7	7.7	8.5	1.4	2.9	7	13.5	7.1
実験終了時のpH		11.6	9.6		1.4	3.9	7.6	13.5	7.7

反応条件: 金属粉末4g/蒸留水30mL、HCOOH,HCHO;20vol%, H_2S は Na_2S 2g/蒸留水30mL、 I^- はKI4g/蒸留水30mL、すべての液に Na_2SO_3 を濃度1g/Lで添加。

引用文献

- 1) 李 東勲ら: 衛生工学研究論文集, 第25巻, pp15-20 (1989)、同誌, 第26巻, pp61-70 (1990)、水質汚濁研究, 第13巻, 第4号, pp255-259 (1990)
- 2) 田中信寿ら: 廃棄物学会論文誌, 第1巻, 第1号, pp1-9 (1990)
- 3) 先崎哲夫, 熊谷祐男: 工業用水, No.357(6), pp2-7 (1988)、No.369(6), pp19-25 (1989)