

II-487

オゾン/低圧紫外線ランプによる有機塩素化合物の分解

京都大学 大学院 学生員 ○新矢 将尚
 京都大学 工学部 正 員 山田 春美
 京都大学 工学部 正 員 松井 三郎
 ㈱日本フォトサイエンス 山越 裕司

1. はじめに

近年、揮発性有機塩素化合物による地下水の汚染が問題になっており、とりわけトリクロロエチレン(TCE)、テトラクロロエチレン(PCE)による汚染は深刻である。これらの化合物の処理方法として、オゾン処理が試みられているが、PCEはオゾン単独ではほとんど反応せず、紫外線を併用してヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)等を生成させて処理することが有効であるといわれている¹⁾。本研究では、ラジカルを生成すべく、2種類の低圧水銀ランプとオゾンを組み合わせて、有機塩素化合物の除去効果について検討した。

2. 実験方法

オゾンと紫外線を同一容器で反応させると、オゾンが水中に溶け込むより先に紫外線によって分解するといわれている²⁾ので、図1の様なオゾンと紫外線装置を別々にした流通式循環型装置を用いた。紫外線ランプは、日本フォトサイエンス製8W低圧水銀灯のUV₂₅₄(主波長254nm)と、UV₁₈₅(主波長185nm、254nm)を用いた。試料は、市販蒸留水にTCE、PCEを各500 $\mu\text{g/L}$ になるよう共存させて溶解させたものを3L調製した。紫外線装置の内容量は1.2Lであり、オゾンは濃度5.8mg/Lのオゾンガスを流速1.0L/minで送入した。

なお、オゾン濃度はヨードメトリーで測定した。

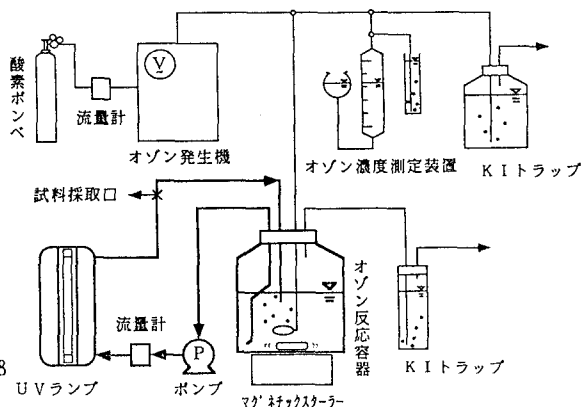


図1 実験装置

実験は、まずUVランプを点灯させ安定させた後に酸素またはオゾンを送り込み、それが反応容器に到達した瞬間を $t=0$ とし、その直後から試料水を4.0L/minで循環させた。反応温度は20℃であった。有機塩素化合物濃度の測定は、GC-ECDを用いたヘッドスペース法で行った。また、イオンクロマトグラフを用いて分解生成物濃度も測定した。

3. 結果及び考察

TCE、PCEの濃度変化をそれぞれ図2、図3に示す。これらを見れば分かるように、本実験装置では曝気の寄与が大きいので、曝気に対する各成分の割合を求め、それをもとに反応速度を求めた。各化合物の分解速度を濃度に関する1次式とすると、オゾン濃度が一定であるから、分解速度は次式で表される。

$$-\frac{dC}{dt} = kC$$

C: 有機塩素化合物濃度[mg/L], k : 速度定数[min^{-1}], t : 反応時間[min]

これより k を求めると、表1のようになる。

これらの結果から、TCEについては、オゾンとUV₂₅₄は同じくらいの分解力で、O₃/UV₂₅₄、UV₁₈₅、O₃/UV₁₈₅の順で効果が大きくなっていった。PCEについては、オゾン単独での反応速度は小さく、UV₂₅₄はTCEよりも効果的で、O₃/UV₂₅₄、UV₁₈₅、O₃/UV₁₈₅の順で効果が大きくなっていった。したがって、これまで有効と考えられていたオゾンとUV₂₅₄の併用処理よりも、UV₁₈₅単独処理の

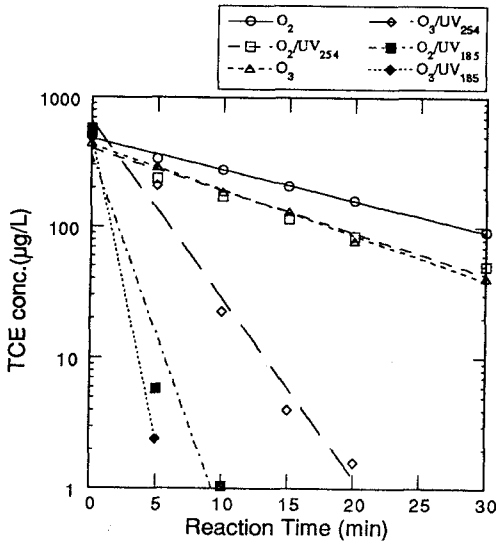


図2 TCEの濃度変化

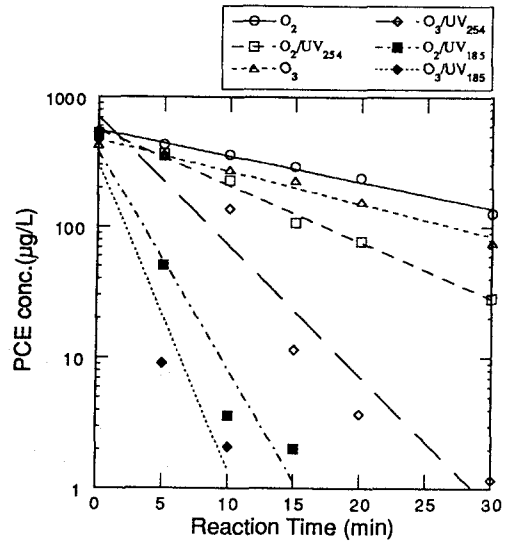


図3 PCEの濃度変化

方が有効であり、さらにオゾンを組み合わせることによって、一層強力な効果が生じることが分かった。これは185nmの紫外線を水が吸収して分解し、OHラジカルが生成するためであり、またその紫外線が溶存酸素とも反応してオゾンを生じ、それが254nmの紫外線を吸収して、さらにOHラジカル等が生成するためであったと考えられる。すなわちラジカル等による分解力は、

$$O_3/UV_{254} < UV_{185} < O_3/UV_{185}$$

の順に強かったものと考えられる。

さらに、分解生成物の同定を試みるために、上記3通りの処理方法で採取した試料をイオンクロマトグラフに注入した。TCE、PCEの酸化分解生成物と考えられるギ酸やシュウ酸は確認されず、塩化物イオンのみが確認された。この結果、TCE、PCEは直接COあるいはCO₂に分解されていると考えられる。塩化物イオンの濃度変化の一例を図4に示す。O₃/UV₂₅₄では計算値と実験値がほぼ一致したが、UV₁₈₅、O₃/UV₁₈₅では実験値は計算値よりも小さい値になった。これは分解力の強いUV₁₈₅、O₃/UV₁₈₅ではOHラジカル等が塩化物イオンと反応したことによると考えられる。

4. おわりに

本研究では、オゾン、紫外線、オゾン／紫外線による有機塩素化合物の分解挙動を比較検討した。その結果、UV₁₈₅を用いると従来のオゾン／紫外線（UV₂₅₄）処理よりも有効であることが示唆され、今後UV₁₈₅のさらなる研究、開発が必要であると考えられる。

表1 速度定数 k [min⁻¹]

	TCE	PCE
O ₂ /UV ₂₅₄	0.0289	0.0531
O ₃	0.0225	0.00893
O ₃ /UV ₂₅₄	0.245	0.175
O ₂ /UV ₁₈₅	0.620	0.375
O ₃ /UV ₁₈₅	0.974	0.552

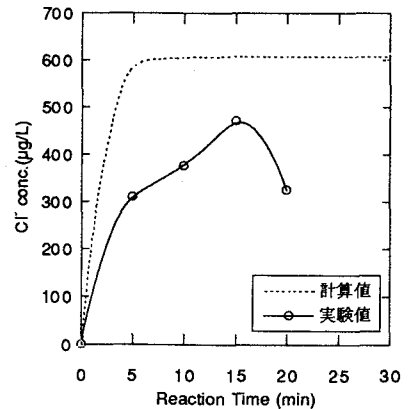


図4 O₃/UV₁₈₅におけるCl⁻の濃度変化

参考文献

- 1) Glaze, W.H. and Kang, J., J. Am. Water Works Assoc., 80 (5), 57 (1988)
- 2) Ikemizu, k., Morooka, S. and Kato, Y., J. Chem. Eng. Japan, 20, 77 (1987)