

東大 都市工 ○大瀧 雅寛
大垣眞一郎

1. はじめに

最近、トリクロロエチレン (TCE)、1,1,1-トリクロロエタン (TCA)、テトラクロロエチレン (PCE) などの揮発性有機塩素化合物による地下水汚染の問題が深刻化してきている。これらの化合物は、トリハロメタン (THM) とともに発ガン性物質として知られており、除去されなければならない化学物質である。その処理については様々な研究が進んでおり、例えば、活性炭による吸着、生物分解、オゾンなどの酸化剤による分解処理である。その中で紫外線照射はよくオゾン、過酸化水素などの酸化剤との併用において、活性種を生成する働きを助成するために用いられる。しかし、その単独による処理法についての研究はまだ少ない。本研究は大容量の殺菌処理のために最近用いられるようになった中圧紫外線ランプを用い、その単独処理による揮発性有機塩素化合物の分解とその反応生成物について実験考察を行ったものである。

2. 実験装置及び方法について

紫外線ランプは、中圧紫外線ランプ (Hanovia社製 UV-10、155V、2.3A) を用いた。ランプは図1に示すように二重円筒管の中央部に設置する。低圧紫外線ランプが単波長 (254nm) のみの照射だけであるのに対し、中圧紫外線ランプは照射波長域が広い (200nm~400nm) 上に、ランプ表面の照射エネルギー自体も低圧紫外線ランプの比べてかなり大きいという特徴がある。

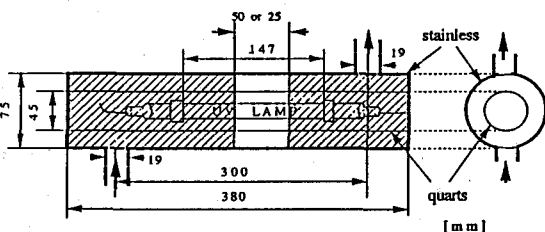


図1 二重円筒管紫外線照射装置

図2に示すような循環装置によって試料を循環させ、紫外線ランプのところで反応させる。なおこの循環装置は有機塩素化合物の揮散等と防ぐため密閉系の装置となっている。また、それらの物質が吸着しないようにタンクもステンレス製のものを使用した。

循環する流量は二重円筒管内をほぼ乱流状態 (二重円筒管のレイノルズ数で2000以上、本実験では $Re=2300$ に設定した) で通過するように $0.8\text{ m}^3/\text{h}$ に設定して循環させた。

紫外線ランプからの斜め方向の照射を除くため石英管に不透過性のフィルムを貼り、図1斜線部のように照射域を限定した。フィルム間の隙間は50mm、25mmの二通りを用いた。照射時間については対象試料全体が一度に紫外線照射を受けるわけではなく、ランプ部でのみ照射されるので次式の関係を用いて決定される。

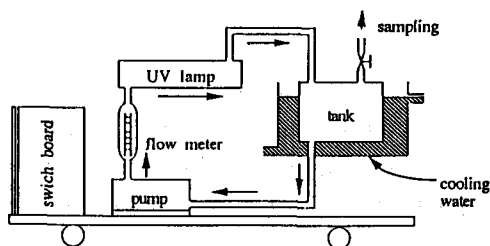


図2 密閉式循環装置

$$(\text{紫外線照射時間} / \text{循環時間}) =$$

$$(\text{紫外線が照射されている部分の体積 (v)} / \text{循環している総水量 (Q)}) = r$$

v はフィルム間の隙間が50mmでは 141.4cm^3 、25mmでは 70.7cm^3 である。 Q は 7000cm^3 である。よって r は50mmでは0.0202、25mmでは0.0101となる。

試料は揮発性有機塩素化合物としてトリクロロエチレン（以下TCEと略す）1,1,1-トリクロロエタン（以下TCAと略す）テトラクロロエチレン（以下PCEと略す）を用いた。試料溶液の初期濃度は $1.0\sim 0.5\text{mg/l}$ となるように調節した。循環水としてはイオン交換水を用い、溶解した。なお有機化合物の濃度はガスクロマトグラフィーを用い、ヘッドスペース法で測定した。検出器はFIDを用いた。溶液中塩素イオン濃度はイオンクロマトグラフィーを用いた。pHはpHメーターを用いて測定した。水温はほぼ 20°C になるように調節した。

3. 実験結果と考察

1) 図3に各々の有機塩素化合物の紫外線照射を行ったものと行わないものの濃度変化を示す。これによれば、TCE、TCA、PCEともに紫外線照射のみで分解除去されることが示されている。またこの図により、炭素間の二重結合を持つもの（TCE、PCE）の方が単結合を持つもの（TCA）よりも反応しやすいことが考察される。

残存率を対数にとってプロットした図を図4に示す。これによれば、これらの有機塩素化合物の紫外線による除去反応は一次式に従うことがわかる（式(1)）。

$$\log_e (C_{out}/C_{in}) = -k^* \cdot t \quad (1)$$

溶液に反応を抑制する因子（例えば、ラジカルスカベンジャー等）が含まれていなければ、各々の分解速度定数（ k^* ）は、TCE $\cdots 0.12[1/s]$ 、PCE $\cdots 0.17[1/s]$ 、TCA $\cdots 0.004[1/s]$ となる。但しここで述べている速度定数は本実験の装置を用い垂直光のみを考慮した場合のものであり、一般に使用される速度定数（ k ）とは $k^* = k \cdot I_{avg}$ の関係にある。この分解速度より、本実験で用いた紫外線ランプを用いた場合の各有機塩素化合物の90%除去に必要な照射時間が算定されることになる。その結果それぞれTCE $\cdots 20[s]$ 、PCE $\cdots 13[s]$ 、TCA $\cdots 535[s]$ となった。

2) 反応に於けるpHの変化を図5に示す。

これによれば、照射反応により TCE、

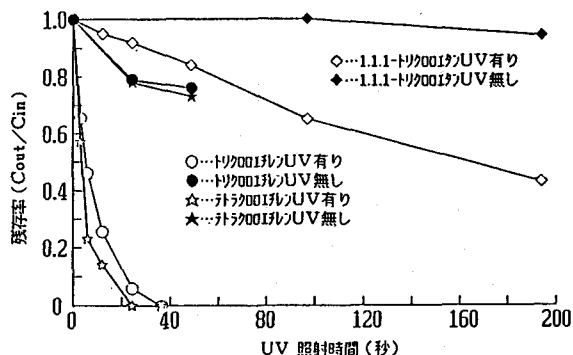


図3 各揮発性有機塩素化合物の残存率変化

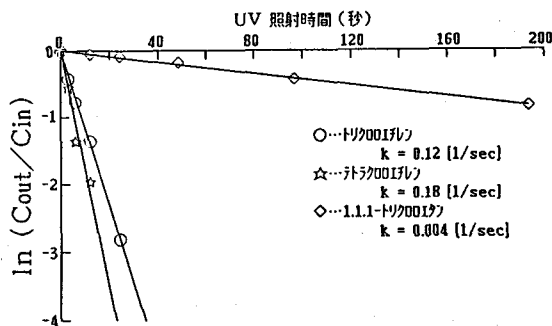


図4 各揮発性有機塩素化合物の分解速度

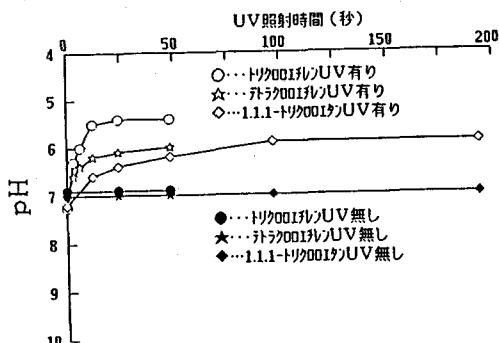


図5 各有機塩素化合物水溶液のpH変化

TCAとともに酸性側へ推移していることがわかる。これについてTCE溶液中の塩素イオンの量の変化を図6に示す。

TCE中の塩素量はGCで測定したTCE量から塩素量を算出したものである。総塩素量は2つの塩素量の和である。これによれば、TCEの分解において有機物中の塩素はすべて塩酸という形で溶液中に存在していることがわかった。

3) GC-MSのバージェンドトラップ法を用いて反応生成物の同定を行ったところ、TCEとPCEの反応生成物としてジクロロエチン、TCAの反応生成物として1,1-ジクロロエチレン(図7に示す。)を同定した。両物質とも正確な定量は行っていないが、マススペクトルのピークの大きさから判断すると、元の有機化合物の量の1/100~1/1000程度の量であるとおもわれ、この物質が生成される過程はごく希に発生するものであると考えられる。このほかの物質は検出されなかった。

ただし、この測定方法では揮発性のものしか検出されない。従って不揮発性の溶存物質がほかに溶液中に存在している可能性もある。その点についてはこれから測定法などを検討して調べて行かなければならないと思っている。

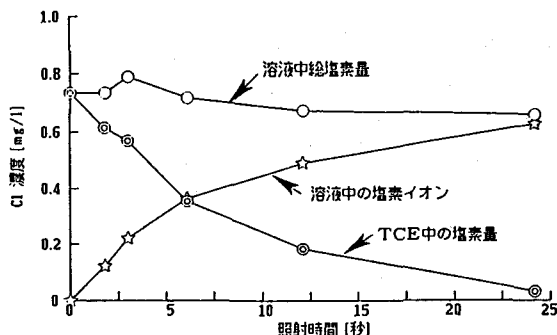


図6 TCE溶液中の塩素量の変化

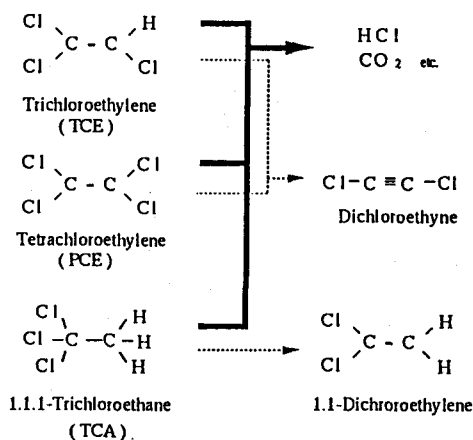


Fig.7

4) まとめ

- 1) TCE、PCA、TCAともに中圧紫外線ランプの照射のみの反応で分解除去され、その反応は一次反応に従う。
- 2) 本実験で使用した二重円筒管紫外線照射装置を用いれば、90%除去に必要な紫外線照射時間はそれぞれ TCE...20[s]、PCE...13[s]、TCA...535[s]となる。
- 3) 有機塩素化合物中の塩素原子は、分解生成物としてすべて塩酸として溶液中に存在することがわかった。
- 4) GC-MSを用いて、分解生成物としてごく微量ではあるが、TCE、PCEの反応でジクロロエチン、TCAの反応で1,1-ジクロロエチレンが検出された。