

水中のトリクロロエチレンの吸着除去について

山口 明男 稲村 江里 野尻 喜好 新井 妥子

要 旨

排水中トリクロロエチレンの吸着除去特性を知るために、BOD測定用のふ卵ビンを用いて、活性炭等の吸着剤が、トリクロロエチレンをどの程度吸着するか調べた。

トリクロロエチレンは空气中に揮散しやすいので、揮散しないよう注意して実験を行った。

その結果、活性炭はトリクロロエチレンをよく吸着し、骨炭、シリカゲルも活性炭ほどではないが吸着することがわかった。

一般には吸着剤とされていないが、純水製造用のイオン交換樹脂もある程度の効果が認められた。

他方、ゼオライト、モレキュラシーブ及び海砂は、トリクロロエチレンを吸着しなかった。

1 はじめに

1,1,1-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等の有機塩素系溶剤が、電子部品産業¹⁾や衣服のクリーニング、金属の洗浄にと広く使用されるに伴い、近年これらによる地下水汚染²⁻⁵⁾等の環境問題が発生し、大きな社会問題となっており、これらの防止対策が急がれている。

我国においても、トリクロロエチレンを含む有害物質による、地下水汚染防止を主な目的として、平成元年に水質汚濁防止法の改正が行われた。

トリクロロエチレンを含む排水を処理するには、オゾンによる酸化⁶⁾や微生物による分解⁷⁾というような特殊な方法もあるが、一般的に現在行われているのは、バク気により空気にさらして大気中に揮散させる⁸⁻¹⁰⁾か、活性炭槽を流下させることにより吸着除去する^{9,10)}方法である。また、場合によっては、トリクロロエチレン類の大気中への拡散を防ぐために、バク気した後の廃ガスを、活性炭で吸着処理する^{11,12)}事も考えられる。

バク気処理に関しては多くの研究例⁸⁻¹⁰⁾や当公害センターの研究¹³⁾でも明かである。しかし、吸着処

理に関する研究は、活性炭を吸着剤としたものについてはあるが、他のものではほとんど見受けられない。そして、活性炭の吸着効果についても、トリクロロエチレンが非常に空气中に揮散しやすい性質のため、詳細な実験条件の設定がむずかしい。

そこで、本研究では空気中への揮散を極力防ぐように工夫した、簡単な実験装置より吸着実験を行った。

2 試料及び実験方法

2・1 使用薬品

トリクロロエチレン：和光純薬製で試薬特級を使用。

2・2 使用水

蒸留水を沸騰させ、揮発性有機塩素化合物をのぞいて室温に冷却したもの。

2・3 試料

トリクロロエチレンと水を1対50の割合で、共栓付きメスシリンダーに入れ、栓をして10秒間激しく振り混ぜた後静置して、トリクロロエチレンを溶解させた水を、約100倍に希釈して5-10mg/lにしたもの。こ

の濃度は、工場排水中の最終的な濃度と実験の際の分析の精度等を考慮して決定した。

試料濃度はつくるごとに変化し、また、保存中にも低下していくので、実験直前に試料を調整した後、濃度を測定してすぐに実験に供した。

2・4 使用吸着剤等

粒状活性炭：和光純薬製で直径約3mm長さ約7mmの円筒形のもの。

脱臭剤の活性炭：一般家庭用に販売されている脱臭剤（キムコ）の、活性炭だけをとりだしたもので、約2mm×2mm×1mmの大きさでランダム形のもの。

骨炭：太平洋化学製で約3mm×3mm×1mmの大きさでランダム形のもの。

シリカゲル：和光純薬製で無色の直径3-4mmの球形のもの。

沸騰石及び海砂：関東化学製

合成ゼオライト：和光純薬製で規格A3とF9の球状のもの。

モレキュラシーブ：和光純薬製で規格13X1/16のもの。

イオン交換樹脂：純水製造用に販売されている、SMICAイオンC20とジュオライトA101Dの混合物。

2・5 吸着剤の前処理

吸着剤を直接試料中にいれると、気泡が生じ、密栓してもビンの内部に空気が残ってしまうので、前処理として吸着剤等を秤量した後、あらかじめビーカー中で水に24時間浸漬してなじませておいた。

2・6 実験方法

図1に吸着実験装置の概略を示す。用いたBOD測定用のふ卵ビンは容量200mlで、内部に気泡が入らずに完全に密栓することができる。

この中に試料を半分ほどいれておき、前処理した吸着剤及びテフロン攪拌子を入れ、試料をビンの首まで満たし、気泡が入らないように密栓して、マグネチックスターラーで回転数120回/分で攪拌し、2分、5分、10分、20分、50分と時間経過毎に、試料をメスピペットで0.5mlとり、試料中のトリクロロエチレン濃度の低減状況を調べた。試料を取り終わったら直ちに約1mlの水をビンに足して、また密栓をして実験を続行した。

なお、事前の予備実験により、この実験方法で吸着剤をいれない場合、実験終了後まで試料中のトリクロ

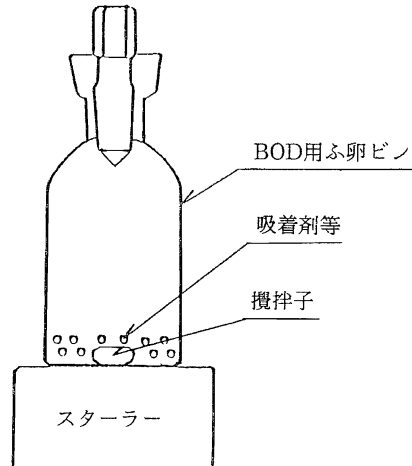


図1 吸着実験装置

ロエチレンが、95%前後残存することが確認できているので、吸着以外によって生じる濃度低下は無視した。

又、吸着剤の体積も大きな影響がないと考え無視した。

2・7 分析方法

JIS K0125.5.2（ヘッドスペース・ガスクロマトグラフ法）により、ガスクロマトグラフ（島津製作所製GC-7A）を使用して分析した。

分析条件

カラム：ガラス製、内径3mm長さ3.1m

カラム充填剤：シリコーンDC550

試料気化室温度：200℃

カラム槽温度：100℃

検出器温度：200℃

3 結果及び考察

吸着剤別にその量を変化させて、時間経過によるトリクロロエチレン濃度の低減状況を、図2から図7に示した。図は実験開始時のトリクロロエチレン濃度を100として、2-50分後の数点での残存割合を示している。

3・1 粒状活性炭による吸着除去

結果を図2に示す。

200mlのビンの中の粒状活性炭を0.4g、2g、10gと3段階に設定した。活性炭量が0.4gの場合は量の不足

から、あまり低減しないが、2gに活性炭の量を増やすと、吸着除去が順調に進み、10gの場合50分で90%のトリクロロエチレンが除去できた。

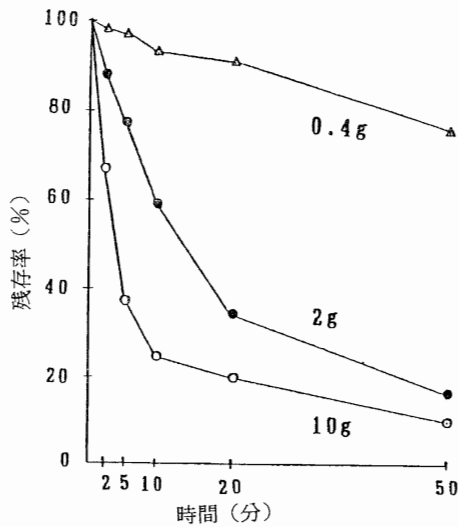


図2 粒状活性炭による吸着除去

3・2 冷蔵庫脱臭剤の活性炭による吸着除去

結果を図3に示す。

前記の活性炭とおなじく、活性炭の量を増やすにしたがって、除去率が向上していき、除去効率はこの活性炭の方がよかった。これは前記の活性炭に比較して粒径が小さく、接触面積が大きいことが影響したものと思われ、10g50分で99%近い非常に良好な除去率を示した。

このことから、活性炭は粒径の小さいものを選択すれば、きわめて良いトリクロロエチレンの吸着剤として、十分に実用できると考えられる。

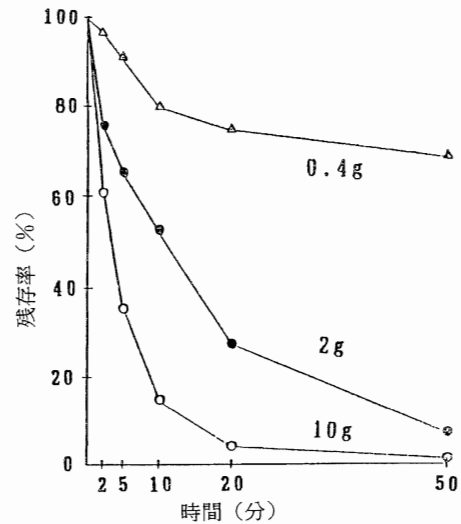


図3 脱臭剤の活性炭による吸着除去

3・3 骨炭による吸着除去

結果を図4に示す。

10g50分で40%除去と多少吸着するが、吸着効率を主な目的につくられた、上記2種類の活性炭ほどは吸着しなかった。

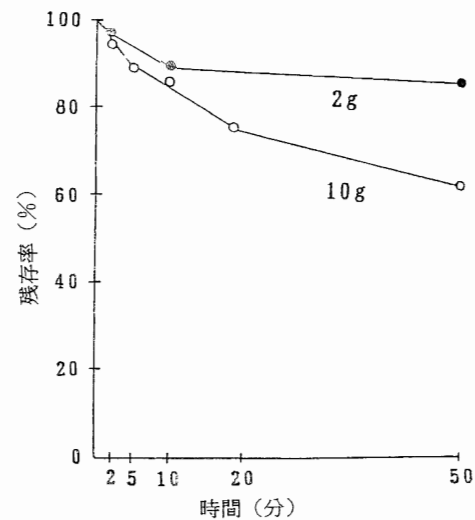


図4 骨炭による吸着除去

3・4 シリカゲルによる吸着除去

シリカゲルは、予測されたことであるが水の中に入れると、数分の一に砕けてしまった。

結果を図5に示す。

10g50分で80%残存しているのので、吸着したといえるほどではないが、後に述べる無機の吸着剤がまったく除去できないのに比較すると、この程度の吸着でも特記すべきことである。

3・5 沸騰石等による吸着除去

沸騰石、合成ゼオライト、海砂及びモレキュラーブについても同様に、0.4g、2g及び10gまでビンの中の量を変えて実験を行ったが、残存量が変化しなかった。

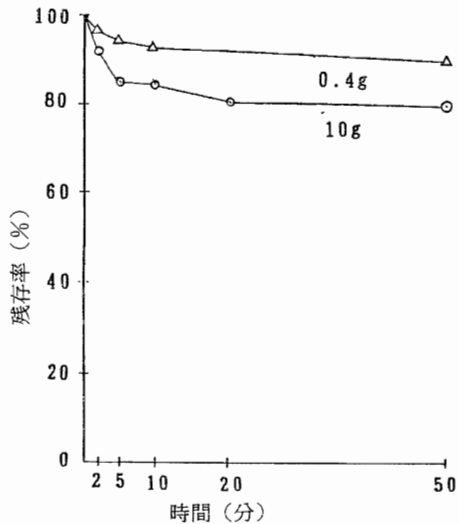


図5 シリカゲルによる吸着除去

3・6 イオン交換樹脂による吸着除去

結果を図6に示す。

2gでは残存率があまり変化せず、10gでは時間経過とともに残存率が低下し、50分では50%の除去率であった。

イオン交換を目的にしている樹脂ではあるが、多孔質の有機物であるイオン交換樹脂は、トリクロロエチレンを吸着する事を示している。

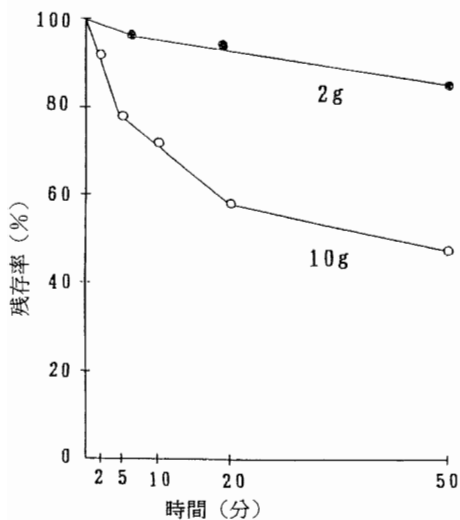


図6 イオン交換樹脂による吸着除去

3・7 吸着除去とバク気除去の比較

脱臭剤の活性炭(10g使用)による吸着除去の結果と、バク気除去の結果の比較を図7に示す。ここに示したバク気実験は著者らが行ったもの¹³⁾で、1リットルビーカーに試料を1リットル入れ、これを毎分1.8リットルの空気でバク気したものである。明らかにバク気の効率が吸着処理より良いことを示している。

しかしながら、トリクロロエチレン等に汚染された地下水を飲料水とする場合、バク気で除去できない他の汚染物質も同時に除去できる点で、バク気処理後に活性炭吸着装置を取りつけることは、有意義だと考えられる。

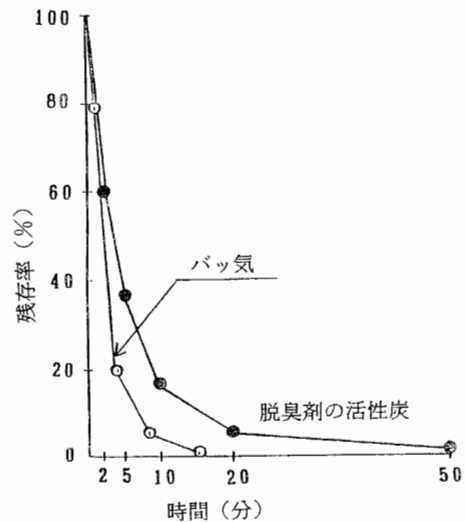


図7 吸着除去とバク気除去の比較

4 まとめ

以上のことから、次のようなことが明らかになった。

- (1) 活性炭はトリクロロエチレンを非常によく吸着し、活性炭の量を増やすと吸着速度は速くなる。
- (2) シリカゲル、骨炭もある程度トリクロロエチレンを吸着する。
- (3) イオン交換樹脂は吸着剤ではないが、トリクロロエチレンを吸着する。
- (4) トリクロロエチレンの吸着除去は、バク気処理に比較して効率は悪かった。
- (5) 沸騰石、合成ゼオライト、海砂及びモレキュラシーブについては吸着効果はみられなかった。

文 献

- 1) 小林進ら：先端技術産業と環境問題，埼玉県公害センター研究報告，〔13〕，9-23，1986.
- 2) Bruce Minsley: Tetrachloroethylene Contamination of Groundwater in Kalamazoo, J. AWWA, **75**, 272-279, 1983.
- 3) 河崎哲久：化学物質による地下水汚染の実態，PPM, **16** (12), 59-63, 1985.
- 4) 川田邦明ら：金属製品工場からの低沸点有機塩素化合物類による地下水汚染，用水と廃水，**29**，221-226，1987.
- 5) 環境庁水質保全局水質管理課編：昭和57年度地下水汚染実態調査結果，1983.
- 6) E.M. Aiete et. al.: Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contaminated With TCE and PCE: Pilot-Scale Evaluations, J. AWWA, **80**, 64-72, 1988.
- 7) 矢木修身：有機ハロゲン化合物の生物分解について，水質汚濁研究，**8**，289-295，1985.
- 8) P. Lamarche and R.L. Droste: Air-Stripping Mass Transfer Correlations for Volatile Organics, J. AWWA, **81**, 78-89, 1989.
- 9) 水道協会：トリクロロエチレン等の低減対策，水道協会誌，**53**，(2)，105-117，1984.
- 10) 浦野紘平：有機塩素化合物の使用状況と廃出防止技術，水質汚濁研究，**8**，269，273，1985.
- 11) 阿部康，杉山秀雄：半導体工場の排ガス処理，PPM, **16**，(6)，40-52，1985.
- 12) 環境庁企画調整局他：IC産業環境保全実態調査報告書，1987.
- 13) 山口明男ら：排水中のトリクロロエチレン等の特性に関する研究，埼玉県公害センター研究報告〔14〕90-94，1987.