

有機塩素系化合物含有廃水の処理 —ジクロロメタンの処理—

山口県衛生公害研究センター

田中 克正・下濃 義弘・杉山 邦義
西村 雅典・古谷 誠治・前田 達男

Removal of Chlorinated Hydrocarbons in Wastewater —Dichloromethane—

Katsumasa TANAKA, Yoshihiro SHIMONO, Kuniyoshi SUGIYAMA
Masanori NISHIMURA, Seiji FURUTANI, Tatsuo MAEDA

Yamaguchi Prefectural Research Institute of Health

はじめに

平成4年12月に水道水の水質基準が改正され、その後環境基準、排水基準も改正され、基準項目が大幅に増加したが、この一連の改正でジクロロメタンも項目に追加された。ジクロロメタンは農薬等化学物質の抽出溶媒として優れており、著者らも実験室で多量に使用しているが、今まで以上に取り扱いに注意を要するようになってきた。とくに、ジクロロメタンの水への溶解度が高いため、農薬等抽出後の廃水には高濃度のジクロロメタンが含まれており、その除去法として①活性炭処理②ばっ気処理③分解処理について検討した。

方 法

1 使用した廃水

農薬を抽出した後のゴルフ場排水で、ジクロロメタン4,500mg/L、食塩5.3%を含有し、CODは約10ppmであった。(以下、廃水という)

2 試薬

活性炭：オルガノ製活性炭

酸化チタン：粉末—関東化学製（アナターゼ型）

セラミックボール担持体—石原産業製水処理用

3 装置

ガスクロマトグラフ：島津GC-14B

活性炭処理用クロマト管：内径15mm、長さ30cmのクロマト管に活性炭26.7g（容量40mL）を詰めたものを使用した。

ばっ気装置：図1に示した装置を使用した。

光触媒分解装置：図2に示した装置を使用した。

水銀ランプ：15W

4 ジクロロメタン分析法

JIS K 0125に定める方法によった。

5 活性炭処理

粒状活性炭をつめたカラムに10mL/min.の流速で廃水を通し、処理を行った。

6 ばっ気処理

図1に示すばっ気装置のポリ瓶に廃水1Lを入れ、毎分1.4Lの空気を吹き込みばっ気処理を行った。

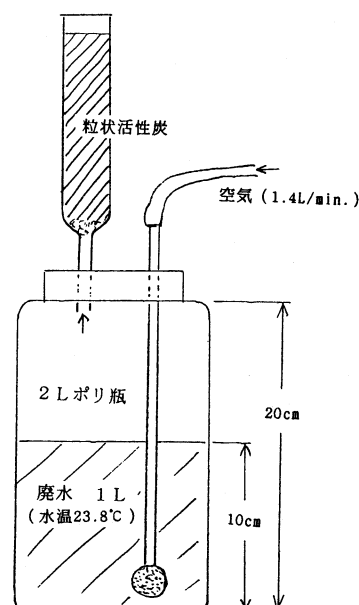


図1 ばっ気装置の概略図

7 分解処理（光触媒酸化チタンの利用）

(1) 廃水の直接処理

直径12mm、長さ49cmの石英管中に、セラミックボール担持体（5～7mm球状）触媒を詰め、廃水

を流し込み、水銀ランプを点灯し紫外線を照射した。

(2) ばっ気後のジクロロメタン処理

図2に示すような装置を作り、石英管の中には、アナターゼ型酸化チタンを塗布したガラス繊維ろ紙の短冊を分散させ、図1の装置の排気口から気体のジクロロメタンを流入させ、紫外線を照射した。

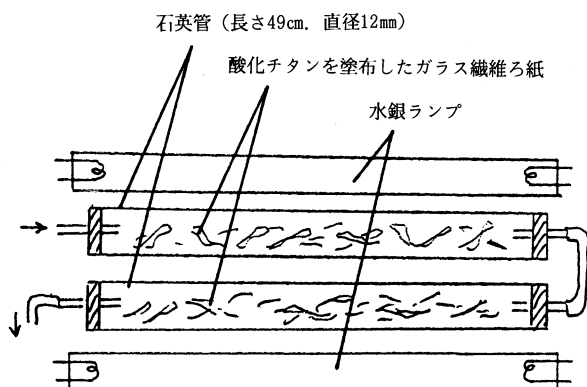


図2 光触媒を用いた分解装置の概略図

(3) アルカリ性アルコール溶液中での処理

ばっ気処理によって生じた気体のジクロロメタンをエタノール100mLに吸収させ、10%水酸化ナトリウム溶液を約十分の一加え、(1)と同様に、セラミックボール担持体触媒を石英管に詰め、アルカリ性アルコール溶液を流し込んで紫外線照射を行った。

結果及び考察

1 活性炭処理

活性炭処理を行った後の廃水を50mLごと採水し、ジクロロメタン濃度を測定した。その結果を図3に示した。排水基準の0.2mg/L程度まで濃度を下げようとすると、廃水10mLに活性炭が2g以上必要となることが判明した。

ジクロロメタンが低濃度(数mg/L)の場合、処理に有効であると報告¹⁾されているが、著者らの実験室のように高濃度の廃水が年間300リットルを超える場合、廃棄物として出る活性炭が60kg以上となり、新たな廃棄物問題を引き起こすことも考えられ、実用的ではない。

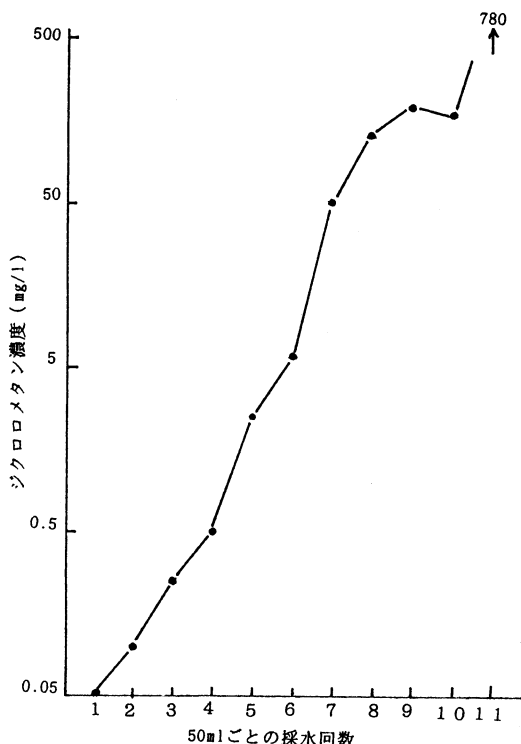


図3 活性炭処理の結果

2 ばっ気処理

ばっ気処理を行った廃水中的ジクロロメタン濃度を経時的に測定し、その結果を図4に示した。ジクロロメタン濃度は2時間で排水基準以下、6時間で環境基準程度となり、筆者らが先にテトラクロロエチレンで高濃度汚染された地下水の処理²⁾について報告したものとはほぼ同程度の結果となった。

以上の結果から、当面の対策として、数時間ばっ気処理を行い、気体のジクロロメタンを粒状活性炭に吸着させ、廃水を放流することにした。活性炭の使用量は、直接排水を処理するときと比べて、五分の一程度で済むことが、排気口を検知管でチェックすることにより判明した。

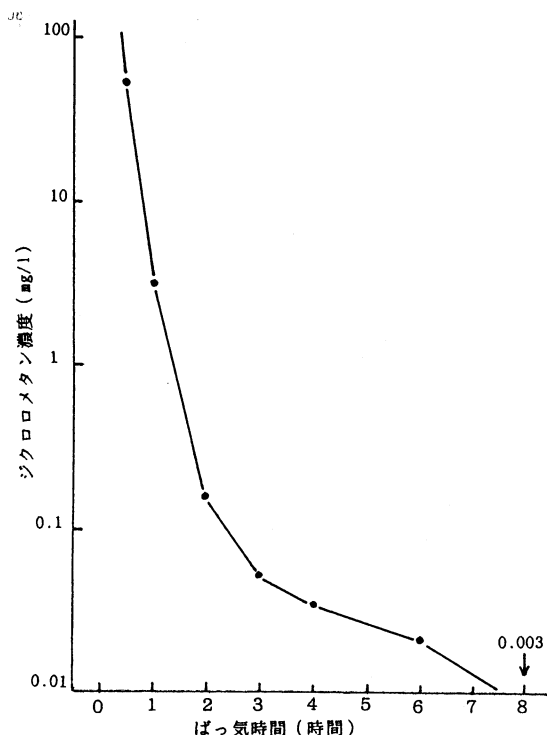


図4 ばっ気処理の結果

取り扱い時に気化したり、ばっ気処理によって発生する気体の揮発性有機化合物の処理としては、活性炭が最も一般的に使用されており、最近では効率がよく、再生も行いやすい繊維状の活性炭が、一部で使用されるようになってきて、ジクロロメタンへの適用も、この結果から十分可能と考えられた。

3 分解処理 (光触媒酸化チタンの利用)

活性炭の使用は、程度の差こそあれ、新たな廃棄物問題を引き起こすことが懸念されるため、根本的な分解処理が必要と考え、近年有機汚染物質の処理への適応が注目されている光触媒酸化チタンの使用^{3~5)}を検討した。

(1) 廃水の直接処理

紫外線照射によるジクロロメタンの分解は、2時間で4,500mg/Lから4,000mg/Lへと約10%の減少にすぎなかった。ほとんど分解すると報告^{3~5)}されているトリクロロエチレン等からの予想を、大きく下回るものであった。

分子構造が安定で、分解には大きなエネルギーを要すると言われているジクロロメタンの処理は、水溶液のままでは困難であると考えられた。

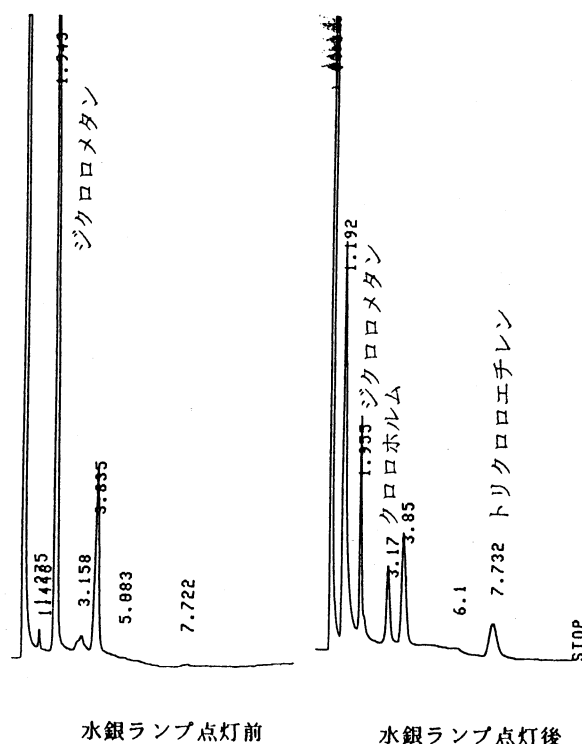
(2) ばっ気後のジクロロメタン処理

有機塩素化合物の水溶液での分解は、気体状態の場合より相当効率が低下する^{3~5)}と言われている。そこで図2に示すばっ気装置の送気流量を100mL

/min.程度まで減少させ、排出される気相を光分解装置に導入して紫外線照射を行った。水銀ランプ点灯前後の気相を装置の最終出口で採取し、ジクロロメタン濃度を測定した。その時のガスクロマトグラムを図5に示した。

ジクロロメタン濃度は紫外線を照射することにより数十%減少するが、副生成物として分子量の小さい物質だけでなく、少量ながらジクロロメタンより分子量の大きいクロロホルム等の生成がみられた。

そこで、ジクロロメタンをより完全に分解するために気相の流れを止め、1時間紫外線照射を続けたところ、図6のクロマトグラムに示すように、分解量の増加はほとんどなく、分子量の大きい多種類の副生成物が増加してきた。紫外線照射によりC-Cl結合が開裂し、塩素ラジカル等が生ずる⁶⁾といわれているが、このラジカルが新たな副生成反応に使われることなく、無機物として系外に排除される条件を探る必要があると考えられた。

図5 紫外線照射によるジクロロメタンの分解
(ガスクロマトグラフ-ECDのチャート)

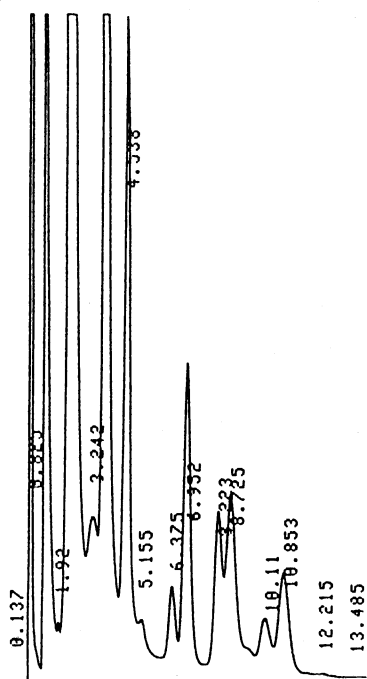


図6 紫外線1時間照射による副生成物
(ガスクロマトグラフ-ECDのチャート)

(3) アルカリ性アルコール溶液中での処理

近年、PCB等難分解性有機塩素系化合物の効率のよい分解技術として、アルカリ性アルコール溶液中における紫外線分解法⁶⁾が注目されているので、応用を試みた。

アルカリ性アルコール溶液にジクロロメタンを吸収させた後、紫外線照射を行い、ジクロロメタン濃度を測定した。その結果、2時間の紫外線照射で約10%の減少したがその後さらに照射を続けてもほとんど変化はみられなかった。

まとめ

ジクロロメタン含有廃水の処理としては、ばっ気処理を行い、気体のジクロロメタンを活性炭に吸着させる方法が、現時点で最も良好な方法と考えられた。

使用済み活性炭は廃棄物となるため、吸着したジクロロメタンの回収及び活性炭の再生について、検討が必要であると考えられた。

根本的な処理として、光触媒酸化チタンを利用した分解処理の検討を続け、実用化をめざしたいと考えている。

文 献

- 1) 足立昌子ほか：衛生化学, 42, 268 (1996)
- 2) 田中克正ほか：第9回全国環境・公害研究所交流シンポジウム 予稿集, 33 (1994)
- 3) 山崎玲子：化学と工業, 47, 152 (1994)
- 4) 村林真行ほか：横浜国立大学環境科学研究センター紀要, 21, 29 (1995)
- 5) 藤平蔵芳光ほか：富山県環境科学センター年報, 22, 99 (1994)
- 6) 姚 元ほか：環境科学, 7, 39 (1997)