

水中の低沸点有機ハロゲン化合物の蒸発特性

吉野秀吉、田所正晴、坂本広美
(環境工学部)

Technical Report

Volatility of volatile organic compounds halogenated in water

Hidekichi YOSHINO, Masaharu TADOKORO, Hiromi SAKAMOTO
(Environmental Engineering Division)

キーワード：低沸点有機ハロゲン化合物、バブリング、ばっ気、蒸発

1. はじめに

トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンなどの低沸点有機ハロゲン化合物 (VOCHs) による土壌、地下水汚染が県内の多くの場所で発見された。これらの物質は、使用量が多く、毒性があり、オゾン層の破壊にも関与するため、適正な処理が必要となった。

本研究では、実際に VOCHs が埋立処分地からの浸出水に混入した場合を想定して、生物処理時のばっ気による蒸発に関する基礎的な実験を行った¹⁾。なお、ここでは気化した VOCHs の捕集処理などについては触れない。

2. 実験方法

2. 1 対象物質

実験に用いた VOCHs は、産業廃棄物の溶出試験判定基準項目と水道水質基準監視項目および環境水質基準要監視項目となっている19物質とした。物質名は、それぞれ1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、シス-1,2-ジクロロエチレン、ベンゼン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロエタン、シス-1,3-ジクロロプロペン、トランス-1,3-ジクロロプロペン、1,1,2-トリクロロエタン、クロロホルム、1,2-ジクロロプロパン、トルエン、p-キシレン、o-キシレン、トランス-1,2-ジクロロエチレン、p-ジクロロベンゼンである。これらの物質は、市販の混合標準試薬 (1000mg/l メタノール溶液) を用いた。

2. 2 バブリングおよびスターラ攪拌実験

バブリング実験は、図1に示した内径100mm、高さ約400mm の3ℓ ガラス製ばっ気瓶4本を用い

て、2ℓの水を入れ、水深、約300mmで行った。この装置に水溶液濃度がそれぞれ5mg/l、1mg/l、0.5mg/l、0.1mg/lになるように混合標準試薬を添加して、ばっ気瓶の底にボールフィルターを入れ、空気を送った。VOCHs 5mg/lの濃度は、VOCHs が水に溶解できる最大濃度に近く、この濃度は、判定基準値の10倍以上の高濃度になる。バブリングの送気量は、1ℓ/分 (ばっ気強度は0.5ℓ/l分、これは汚水の生物処理時のばっ気強度に匹敵) で一定とした。

水溶液の VOCHs 濃度は、バブリングの直前からバブリングの一定時間ごとに540分まで水溶液を10ml づつ採取し、ヘッドスペース (HS) 法によりガスクロマトグラフィー質量分析計 (GC/MS) を用いて分析した。

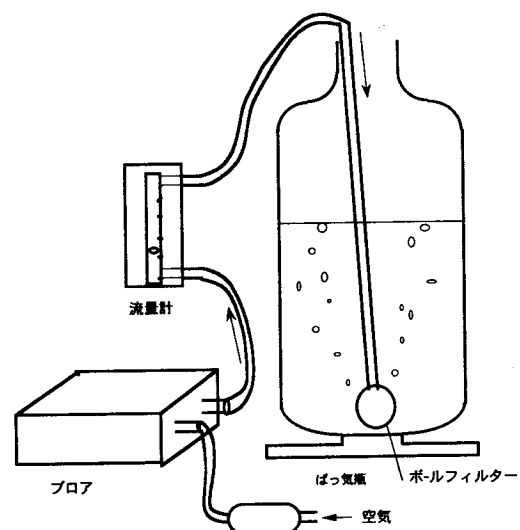


図1 バブリング装置

汚泥を混入した場合について同様にバブリング実験を行った。このときの VOCHs 濃度は 1mg/ℓ、汚泥濃度は MLSS:3900mg/ℓ (実際の生物ばっ気処理時に近い濃度) であった。

スターラを用いた攪拌実験は、図 2 に示したように 3ℓ ビーカに 2ℓ の水を入れ、混合標準試薬を 1mg/ℓ になるように添加した後、泡が発生しない程度の回転数で行った。水中の VOCHs 濃度は、攪拌前と攪拌後の一定時間ごとにバブリング実験の場合と同様に 1080 分まで採取して分析した。

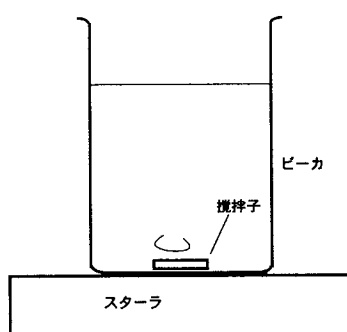


図 2 スターラ攪拌装置

2. 3 VOCHsの分析方法

VOCHs は、HS 法により GC/MS (HEWLETT PACKARD 社製、HP6890) を用い、一定時間ごとに採取した試料水 10ml をバイアルびんに入れ、3g の食塩を加えて溶解した後、シリコンゴム栓とアルミキャップで密封し、40°C、30 分間放置後、バイアルびん中の気相の一定量を GC/MS に自動

注入して分析した。VOCHs の各濃度は、それぞれの標準物質の検量線から求めた。GC/MS の分析条件は、「カラム：HP624無極性カラム、内径0.32mm、長さ30m、膜厚1.8μm、注入温度：250°C、オープン温度：40°C (7分保持) → 8°C/分 (昇温) → 250°C (5分保持)、検出法：SIM、キャリアーガス：ヘリウム、1.2ml/分」である。

蒸発率は、バブリング前の初期濃度から各バブリング時間の濃度を差し引いた値を初期濃度で割って求めた。

3. 結果および考察

3. 1 VOCHsの蒸発

3. 1. 1 バブリングによる蒸発

VOCHs が蒸発する早さ (蒸発速度) は、バブリング前の初期濃度にかかわらず、バブリング初期では早く、バブリング後期では遅くなる傾向を示した。図 3 に示したように、短時間で蒸発する VOCHs には、1,1-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トランス-1,2-ジクロロエチレン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレンの 6 物質があり、約 60 分で水溶液中のすべてが蒸発した。同様に、すべて蒸発するまでに 300 分 (5 時間) 以上を要した VOCHs は、1,2-ジクロロエタン、シス-ジクロロプロペン、トランス-1,3-ジクロロプロペン、1,1,2-トリクロロエタン、p-ジクロロベンゼンの 5 物質であった。他の 8 物質の VOCHs の蒸発時間は、これらの間にあった。

以上の結果から、蒸発時間は、VOCHs により異なるが、バブリングにより 19 物質の VOCHs はすべて蒸発することがわかった。

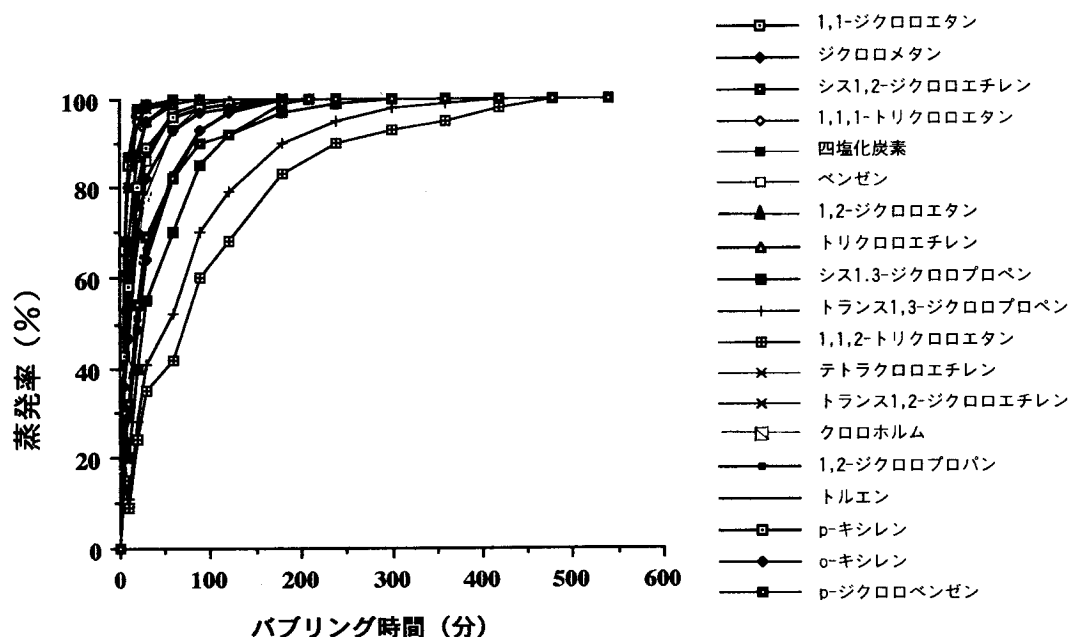


図 3 VOCHsのバブリング時間と蒸発率の関係

3. 1. 2 VOCHsの蒸発と物性との関係

VOCHsの蒸気圧、沸点、水に対する溶解度は、表に示したとおりであった。バブリング前の初期濃度1mg/lのVOCHsがバブリングによってすべて蒸発するまでの時間とVOCHsの蒸気圧、沸点、溶解度(g/100g)との関係を図4~6に示した。蒸発時間は、沸点が高くなるほど長くなる傾向が認められたが、溶解度とはとくに関係が認められなかった。蒸気圧との間には、蒸気圧が高い場合には極めて短時間、逆に低い場合には蒸発に長時間かかる正の双曲線を描く傾向が認められた。これらの関係は、VOCHsが50%蒸発するまでの時間においても同様であった。このように、沸点が低く、蒸気圧が高いVOCHsほどバブリングにより泡中に気化しやすいことから、1,1-ジクロロエ

チレンや1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、トランス1,2-ジクロロエチレンは容易に蒸発すると考えられた²⁾。ただし、トリクロロエチレンやテトラクロロエチレンのように比較的、蒸気圧が低く、沸点が高い物質でも蒸発時間が短いこともあるため、蒸発には他の物性も影響していると考えられる。

以上の結果から、水中のVOCHsは、バブリングにより生ずる泡の中の気相部分と周囲の水相部分との間に気液平衡が成立し、気化しやすいものほど気相濃度が高くなり、泡とともに早く蒸発していくと考えられた。したがって、気化する早さは、気化しやすい性質の他に泡の数が大きく影響することになる。

表 低沸点有機ハロゲン化合物の物性値 (化学便覧基礎編、日本化学会編から引用)

物質名	蒸気圧 (mmHg) *	B. P. (°C)	溶解度 (g/100g) *
1,1-ジクロロエタン	495	31.7	0.021 (25°C)
ジクロロメタン	348.9	40.2	2.0
シス1,2-ジクロロエチレン	-	60	0.35 (25°C)
1,1,1-トリクロロエタン	100	73.9	0.44
四塩化炭素	91	76.7	0.08 (25°C)
ベンゼン	80 (21.3°C)	80.1	0.175
1,2-ジクロロエタン	64	83.38	0.869 (25°C)
トリクロロエチレン	58	86.6	0.11
シス-1,3-ジクロロプロペン	-	103	-
トランス-1,3-ジクロロプロペン	-	112	-
1,1,2-トリクロロエタン	16.7	113	0.45
テトラクロロエチレン	16	121	0.015
トランス-1,2-ジクロロエチレン	265	47.48	0.63 (25°C)
クロロホルム	194.8 (25°C)	61.2	0.822
1,2-ジクロロプロパン	-	96.4	-
トルエン	20 (18.8°C)	110.6	0.045
p-キシレン	10 (27.3°C)	139	0.15 (25°C)
o-キシレン	10 (32.1°C)	144	0.17 (25°C)
p-ジクロロベンゼン	-	174	72

*: () 以外は20°Cにおける値

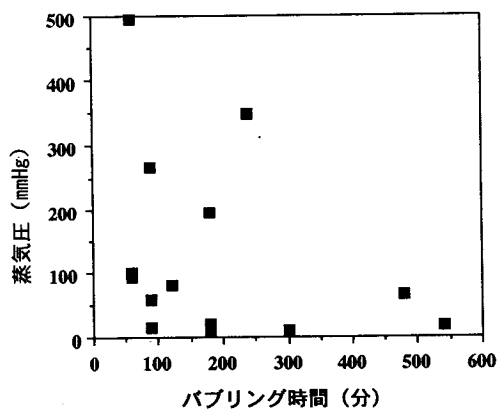


図4 VOCHがすべて蒸発したときのバブリング時間と蒸気圧の関係

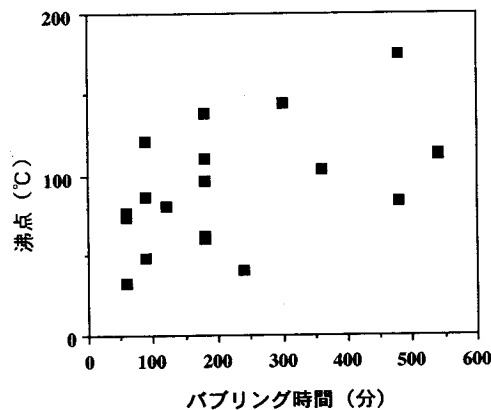


図5 VOCHがすべて蒸発したときのバブリング時間と沸点の関係

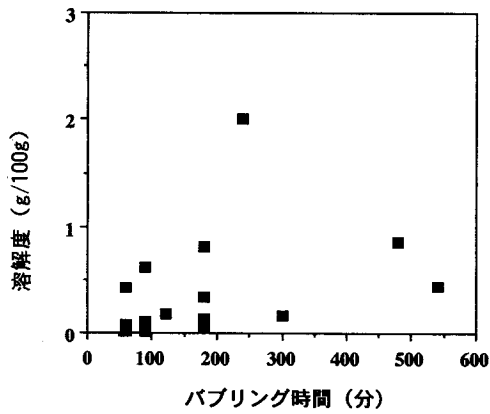


図6 VOCHがすべて蒸発したときのバブリング時間と溶解度の関係

3. 1. 3 活性汚泥添加時のバブリングによる蒸発
VOCHsが有機物に吸着されやすいという報告³⁾⁴⁾

があることから、生物処理のばっ気工程での活性汚泥による吸着影響を調べた。VOCHsは、図7に示したように、活性汚泥を添加しない場合とほとんど同じ蒸発傾向を示したが、シス1,2-ジクロロエチレンでは、バブリングの初期に活性汚泥を添加しない場合より蒸発速度が遅くなる傾向が認められた。これは、シス1,2-ジクロロエチレンが吸着されやすく、バブリング初期では活性汚泥に吸着される時間だけ、蒸発する時間が遅くなるためと考えられた。ほとんどのVOCHsでは、汚泥への飽和吸着量は極めてわずかであるため、汚泥添加によるVOCHsの蒸発時間への影響は、認められなかった。

これらのことから、生物処理におけるVOCHsの除去は、汚泥への吸着による部分も僅かであるが、ほとんどがばっ気によるものと考えられた⁵⁾

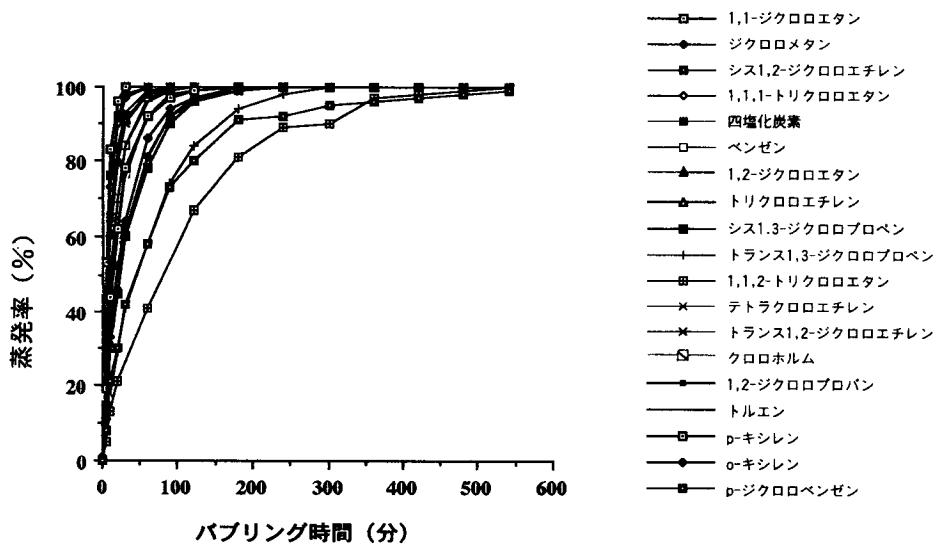


図7 VOCHsの汚泥を添加したときのバブリング時間と蒸発率との関係

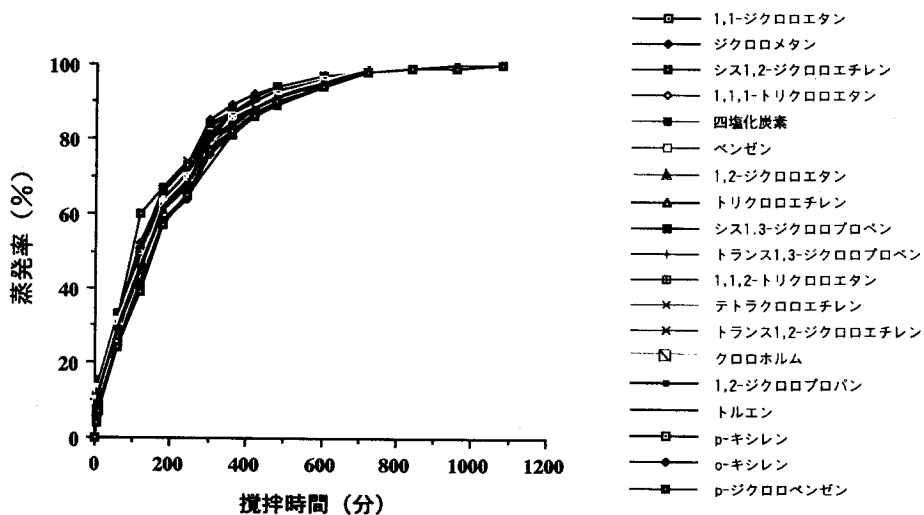


図8 VOCHsのスターラ攪拌時間と蒸発率との関係

3. 1. 4 スターラ攪拌による蒸発

バブリング実験に対して、泡を立てないスターラ攪拌による VOCHs の蒸発実験を行った。VOCHs がすべて蒸発するにはバブリングの場合の約2倍の時間が必要であった。また、蒸発傾向は、図8に示したように、VOCHs の種類による違いがほとんどなかった。これは、バブリングの場合のように泡を介して蒸発が行われないため VOCHs の物性による影響が少く、液表面からだけの蒸発によると考えられた。

4. まとめ

水中の VOCHs のバブリングやスターラ攪拌による蒸発実験を行ったところ、以下のことが明らかになり、VOCHs の蒸発にはバブリングが有効であることがわかった。

(1) VOCHs のバブリングによる蒸発時間は、60分程度の短時間で蒸発する物質と300分(5時間)以上を要する物質およびこれらの中間にある物質の3グループに分類できた。

(2) VOCHs のバブリングによる蒸発は、各物質の蒸気圧および沸点に影響されていた。蒸発時間が初期濃度の影響を受けないことから、バブリングにより生ずる泡内の VOCHs は周囲の水相との間

に気液平衡が成立していることを示した。

(3) 活性汚泥を添加して VOCHs のバブリング実験をしたところ、シス1,2-ジクロロエチレンが比較的吸着されやすかったが、その他の VOCHs では吸着がほとんどなく、蒸発傾向は汚泥を添加しない場合と類似していた。

(4) 泡を立てないスターラ攪拌による VOCHs の蒸発挙動を調べたところ、蒸発時間は VOCHs の種類によらず、バブリングの場合の2倍を要した。

参考文献

- 1) M. C. Matter, W. Gujer, W. Giger, M. W. Stum: Prog. Water Technol., 12, 299-314(1980)
- 2) M. P. Strier, J. D. Gallup: Ind. Waste Conf., 37, 813-824(1982)
- 3) K. C. Lee, B. E. Rittmann, J. Shi, D. M. cavoy: Water Environ. Res., 70, 1118-1131 (1998)
- 4) A. Selvakumar, H. N. Hsieh: J. Environ. Sci. Health Part A, 23, 543-557(1988)
- 5) D. F. Kincannon, A. Fazel: Proc. Ind. Waste Conf., 41, 132-141(1987)