トリクロロエチレンを吸着した粒状活性炭の 酢酸水溶液を用いた再生

中 野 陽 一* 大 川 清 和*
 西 嶋 渉* 岡 田 光 正*

Regeneration of Granular Activated Carbon Using Acetic Acid Solution as Desorbing Solvent for Adsorbed Trichloroethylene

Yoichi NAKANO*, Kiyokazu OKAWA*,
 Wataru NISIJIMA* and Mitsumasa OKADA*

* Department of Material Science and Chemical Engineering, Graduate School of Engineering, Hiroshima University,
 1-4-1, Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, Hiroshima 739-8527, Japan

Abstract

The objective of this study was to develop a regeneration system for GAC and a solvent for use in TCE treatment. Thus, we evaluated the characteristic of TCE desorbed from GAC by acetic acid solution, the degradability of TCE in acetic acid solution by ozone, and the adsorption performance of TCE for GAC regenerated by acetic acid solution. The conclusions obtained from this study are as follows: The amount of TCE desorbed from GAC increased with increasing concentration of acetic acid. Almost all TCE was desorbed by more than 50% acetic acid solution. TCE in acetic acid solution was effectively decomposed by ozone. The specific amount of TCE decomposition in acetic acid solution in relation to ozone consumption was 4.0-48.0% higher than that in pure water. The adsorption capacity of the regenerated GAC was the same as that regenerated with new GAC. This result indicates that GAC regenerated by acetic acid solution can be recycled for TCE adsorption.

Key words: trichloroethylene, granular activated carbon, regeneration, ozone, acetic acid

1. はじめに

トリクロロエチレン (TCE) は発ガン性の疑いがあり、製造量、使用量共に減少傾向にあるが、不燃性で脱脂能力が大きいことからドライクリーニングや精密機器の洗浄剤などに、現在も広く使用されている^{1,2)}。しかしながら、TCE をはじめとする有機塩素化合物による地下水汚染は、地下水が飲料水として用いられるために大きな社会問題となった³⁾。1996年における米国での揮発性有機塩素化合物の汚染箇所は3,428箇所にとり、そのうちの49%が活性炭を用いて浄化されている⁴⁾。わが国には米国のような詳細な調査報告はないが、活性炭吸着法が最も広く用いられている⁵⁾。活性炭吸着法は地下水中のTCEを直接活性炭に吸着、あるいは地下水を揚水曝気し、揮発したTCEを気相で吸着する方法であるが、吸着したTCEの処分という別の問題を生じる。

現在、地下水汚染処理した活性炭の大部分は、焼却炉で産業廃棄物として焼却処分されている⁶⁾。TCEは容易に熱分解されるが、活性炭を再利用できないという問題があると同時に、TCEの分解に伴って発生する塩化水素

ガスが焼却炉を傷める可能性が指摘されている³⁾。

活性炭を再生利用するためにはいくつかの方法があるが、その一つに溶媒抽出法がある⁷⁾。TCEは有機溶媒に容易に溶解することから、適切な溶媒を使用することによって活性炭を再生することは可能であると考えられるが、抽出溶媒中からのTCEの回収、あるいは溶媒中でのTCEの分解を考慮に入れて溶媒を選択する必要がある。

本研究では活性炭から抽出されたTCEをオゾン分解し^{8,9)}活性炭、溶媒ともに再生利できる再生システムの構築を検討している。

活性炭の再生に一般に使用されているメタノールなどのアルコール類は、オゾンとの反応性が高いため、抽出後のTCEのオゾン処理を考えた場合、TCEに対してスカベンジャーになる¹⁰⁾。すなわち、溶媒自体が分解するためTCEの効率的な分解が期待できず、溶媒の再利用も不可能である。一方、カルボン酸はオゾンとの反応性が低く¹¹⁾、それ自体酸性であることから、オゾンの自己分解に伴うヒドロキシラジカルの生成による非選択的な分解を免れる¹²⁾。そのため、カルボン酸中のTCEのみを選択的にオゾンにより分解可能であり、抽出溶媒としての再

利用も望める。

また、地下水中で直接オゾン分解するよりも、有機溶媒中に高濃度に濃縮された TCE を分解したほうが効率よくオゾン分解できる可能性があり、オゾン副生成物が処理水中に残存するといった問題点^{13,14)}も解消される。

そこで、本研究では活性炭から抽出された TCE をオゾン分解し活性炭、溶媒ともに再生利用できる再生システムが、実現可能であるかを評価する基礎研究として、カルボン酸の一種である酢酸を抽出溶媒として用い、活性炭に吸着した TCE の脱着特性、酢酸中での TCE のオゾン分解特性、および再生活性炭の TCE 吸着性能を検討することとした。

2. 実験方法

2.1 酢酸水溶液による活性炭からの TCE の脱着

酢酸水溶液による粒状活性炭 (GAC) に吸着した TCE の脱着性を調べるために、0–70% 酢酸水溶液を調整した。各濃度の酢酸水溶液は、試薬特級の酢酸 (片山化学工業) と超純水を混合することによって調整した。容量 204ml のガラス製フランビンに、酢酸水溶液 200ml を満たし、 $3.0\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ になるように TCE を予め吸着させた GAC (カルゴン社製 Filtrasorb400: 粒子径 1.0–1.4mm) 0.5g を加え、ガラス栓を用いて密栓した。 $30\pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温振とう器でフランビンを 140rpm で攪拌し、TCE 濃度の経時変化を測定した。TCE 濃度が平衡になった時点 (120分) で実験を終了した。

2.2 酢酸水溶液中における TCE のオゾン分解

酢酸水溶液中でのオゾンによる TCE の分解特性を調べた。容量 104ml のガラス製フランビンに、0–70% に調整した酢酸水溶液を 100ml 満たした。オゾン発生器 (富士電機製 POX-10) を用いて、酢酸水溶液に $10\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ のオゾンガスを $200\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ で供給し、溶存オゾン濃度を $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ に調整した。オゾン曝気後、TCE 飽和水溶液 ($1,030\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 0.1ml を添加し、ガラス栓で密栓し、酢酸水溶液中に溶存したオゾンによる TCE の分解を行った。実験は $30\pm 0.5^\circ\text{C}$ の恒温室内で行い、スターラーを用いてゆるやかに攪拌した。

2.3 酢酸水溶液で再生した GAC の TCE 吸着容量の測定

酢酸水溶液で再生した GAC の TCE 吸着容量を明らかにするために、 $30\pm 0.5^\circ\text{C}$ における TCE の吸着等温線を作成し、新しい GAC の TCE 吸着等温線と比較した。TCE 吸着等温線の作成は日本工業規格¹⁵⁾に準拠した。

GAC の再生は以下の方法にしたがった。脱着試験と同様の方法で $3.0\text{mg}\cdot\text{TCE g}^{-1}$ を吸着した GAC を 50% 酢酸水溶液に添加し、TCE を脱着させた後に GAC を、超純水で洗浄した。さらに、4 wt% 水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ洗浄し、超純水で GAC を水洗した。水洗は、洗浄水の電気伝導度が $10\mu\text{S}$ 以下になるまで行った。洗浄後の GAC はデシケーターに入れ、室温で乾燥させた。

2.4 分析方法

TCE 濃度の測定は、日本工業規格¹⁶⁾に準拠し、水素炎イオン化検出器 (GC-FID: 島津 GC14B) および電子捕獲型検出器 (GC-ECD: 島津 GC14B) を装備したガスクロマトグラフを用いたヘッドスペース GC 法で行った。

サンプル中の TCE 濃度が、GC-FID の TCE 検出限界 ($0.03\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$) 以下の時に ECD-GC を用いた。オゾン濃度はヨウ化カリウム滴定法¹⁷⁾で測定した。

3. 結果と考察

3.1 酢酸水溶液による活性炭からの TCE の脱着

0–70% 酢酸水溶液における、GAC からの TCE の脱着は、実験開始から 120 分以内に起こることが確認された。そこで 120 分後の TCE 脱着量を、初期 TCE 吸着量で除した値を TCE 脱着率として表し、Fig. 1 に示す。水溶液中の酢酸濃度の上昇に伴って、TCE 脱着量が高くなり、50% 及び 70% 酢酸水溶液中では、吸着した TCE のほぼ全量が活性炭から脱着したしたがって、TCE を吸着した GAC の再生には 50% 以上の酢酸水溶液が有効であることが分かった。

蒸留水の TCE 溶解度は、 $1.1\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ であるのに対し、酢酸の TCE 溶解度は無限大であるため、水溶液中の酢酸濃度の上昇に伴って酢酸水溶液の TCE 溶解度が増加し、活性炭上の TCE が脱着しやすくなったと考えられる。

3.2 酢酸水溶液中における TCE のオゾン分解特性

脱着後の TCE を酢酸水溶液中でオゾン処理する際に、オゾンと TCE の反応に酢酸がどのような影響を及ぼすのかを検討するために、0–70% 酢酸水溶液中で TCE 分解実験を行った。TCE の擬一次反応速度定数と酢酸水溶液の濃度の関係を Fig. 2 に示す。酢酸水溶液の濃度によって擬一次反応速度定数はほとんど差がなく、

Fig. 1 Desorption rate of TCE from GAC for various acetic acid solutions

Fig. 2 Pseudo first order reaction rate of TCE by ozone for various acetic acid solutions

酢酸水溶液中でも TCE が容易に分解されることが示された。また、10-70%酢酸水溶液の pH は1.7-2.4と酸性であることから、TCE は主としてヒドロキシラジカルではなくオゾン自身によって分解されたものと推定される^{10,12,17)}。

次に、Fig. 3 に各酢酸水溶液における単位オゾン当たりの TCE 分解量を示す。酢酸水溶液中では単位オゾン当たりの TCE 分解量が純水中と比較して4.0-48.0%増加した。

以上の結果より、酢酸水液中におけるオゾンによる TCE の分解は、純水中より有利に進む可能性が示唆された。

3.3 酢酸水溶液を用いて再生した GAC の吸着性能

50%酢酸水溶液を用いて再生した GAC の TCE 吸着性能を評価した。再生した GAC と新しい GAC の TCE に対する吸着等温線を Fig. 4 に示す。両吸着等温線はほぼ一致し、酢酸を用いて GAC をほぼ完全に再生できることが示された。

4. ま と め

本研究は、酢酸水溶液を用いて活性炭から抽出した TCE をオゾン分解させ、溶媒、活性炭ともに再利用できる再生システムを構築することを目的として、活性炭に吸着した TCE の酢酸水溶液中における脱着特性、酢酸存在下における TCE のオゾン分解特性、および再生炭の吸着性能を評価し、以下の結論を得た。

1) 活性炭に吸着した TCE の脱着量は酢酸濃度の上昇に伴って高くなり、50%以上の酢酸水溶液を用いることによって、ほぼ全量が脱着できることが分かった。

2) 再生溶媒である希釈された酢酸中で TCE はオゾンにより容易に分解可能であることが明らかになった。また、単位オゾン当たりの TCE 分解率は、純水中に比べて酢酸水溶液中で4.0-48.0%高い値を示した。

3) 酢酸を用いて TCE が吸着した GAC をほぼ完全に再生できることが示された。

(原稿受付 2002年2月7日)

(原稿受理 2002年7月13日)

参考文献

- 1) 大場栄次 (1997) 有機塩素化合物で汚染された井戸水の吸着浄化, 水環境学会, 20 (2), 77-80.
- 2) 上村勇 (1993) 揮発性有機塩素化合物の回収技術の動向とシクロデキストリンを利用した効率回収, 資源環境対策, 29 (3), 231-236.
- 3) 浦野紘平, 木村ちづの, 小林剛 (1998) 塩素系溶剤の再生施設と分解施設の実態, 廃棄物学会誌, 9 (1), 56-65.
- 4) 今村博幸 (1999) 地下水浄化と紫外線/酸化技術, 化学工学, 63 (1), 40-43.
- 5) 西村実 (1997) 有機塩素化合物汚染土壌・地下水のバイオレメディエーション, 水環境学会誌, 20 (2), 81-85.
- 6) 三宅西作 (1997) 土壌ガス吸引と繊維活性炭吸着を組み合わせた土壌浄化法, 資源環境対策, 33 (10), 896-899.
- 7) 真田雄三 (1992) 新版活性炭 基礎と応用, 講談社サイエンスティックス, p112.
- 8) 男成妥夫 (1997) 高度酸化処理技術による有機塩素化合物の分解,

Fig. 3 Specific amount of TCE decomposition per ozone consumption

Fig. 4 Freundlich isotherms of regenerated GAC and new GAC for TCE

水環境学会誌, 20 (2), 72-76.

- 9) Hoige, J. and Bader, H. (1983) Rate Constants of Reactions of Ozone With Organic and Inorganic Compounds in Water - I Non-Dissociating Organic Compound, *Water Res.*, 17, 173-183.
- 10) Morioka, T., Motoyama, N., Hoshikawa, H., Okada, M. and Moniwa, T. (1993) Kinetic Analysis on The Effects of Dissolved Inorganic and Organic Substances in Raw Water on the Ozonation of Geosmin and 2-MIB, *Ozone Sci. Eng.*, 15, 1-18.
- 11) Hoige, J. and Bader, H. (1983) Rate Constants of Reactions of Ozone With Organic and Inorganic Compounds in Water - II Dissociating Organic Compound, *Water Res.*, 17, 185-194.
- 12) 星川寛 (平成7年) オゾン反応機構と処理性能改善の可能性, 水道協会雑誌, 64 (10), 27-29.
- 13) Lawrence, J., Tosine, H., Onuska, F. I. and Comba, M. E. (1980) The ozonation of natural waters: production identification, *Ozone Sci. Eng.*, 2, 55-64.
- 14) 宗宮功編著 (1989) オゾン利用水処理技術, 公害対策技術同友会, 東京.
- 15) 日本工業規格 JIS K1474 (1991).
- 16) 日本工業規格 JIS K0125 (1987).
- 17) 厚生省生活衛生局, 水道環境部 (1993) 上水試験方法, 日本水道協会.
- 18) 高橋信行 (1992) オゾンを用いた複合酸化法の機構と応用, 水環境学会誌, 15 (12), 874-878.