

粘土鉱物アロフェンおよび産業廃棄物灰を用いたトリクロロエチレンの除去

錦織広昌¹・中島祥博¹・田中伸明¹・藤松 仁²・鈴木栄二²・藤井恒男¹信州大学工学部¹・信州大学繊維学部²

Removal of trichloroethylene using allophane and industrial waste ash

Hiromasa Nishikiori¹, Yoshihiro Nakajima¹, Nobuaki Tanaka¹, Hitoshi Fujimatsu²,
Eiji Suzuki², Tsuneo Fujii¹¹Faculty of Engineering, Shinshu University²Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University

Keywords: 粘土鉱物, アロフェン, 産業廃棄物灰, トリクロロエチレン, 吸着
clay minerals, allophane, industrial waste ash, trichloroethylene, adsorption

1. はじめに

天然粘土鉱物アロフェンは直径35-50 Åの中空球状構造をもつ非晶質の含水アルミノケイ酸塩であり、粒子表面には3-5 Åの非常に小さい欠陥が多くある¹⁻⁶⁾。アロフェンは中空の内側のケイ酸層と外側のアルミナ層からなり、両側とも末端は水酸基または水で覆われている。内部および外部表面は両イオン交換および吸着能があるため、有害な化学物質の分離・除去に利用することができる^{3,6-10)}。アロフェンは世界各地に豊富に存在し、山地の開拓の際には大量に排出されるため、有効利用が求められている。

また、火力発電所から排出される石炭灰や下水処理施設から排出される汚泥の焼却灰もアロフェンと同様の構造をもつと考えられており、その利用が期待される。以前の研究において、石炭灰はフタル酸エステルを分解することがわかっている¹¹⁾。このような産業廃棄物を有害化学物質の浄化に利用できれば、廃棄物処理と環境汚染という2つの環境問題を同時に解決できる可能性があり、それらの吸着等に関する基礎特性を研究することは意義深い。

本研究では、アロフェン、石炭灰、汚泥焼却灰の浄化材としての利用に注目し、代表的な環境汚染物質で

あるトリクロロエチレンおよびその光分解生成物^{12,13)}の気相からの吸着・除去特性をIRスペクトル分析により調べた。また、これらに吸着したトリクロロエチレンに光照射した場合の結果についても報告する。

2. 実験

100 mLの赤外分光セルにアロフェン、石炭灰(フライアッシュ)または汚泥焼却灰を0.10 g入れ、さらにトリクロロエチレンの20 °Cの飽和蒸気を封入した。ただし赤外分光セル内には大気圧の空気、水が含まれている。赤外分光セルを暗所に静置し、IRスペクトルの時間変化を観測した。

吸着平衡に達したアロフェン、石炭灰および汚泥焼却灰にそれぞれ150 Wのキセノンランプを用いて光照射を行い、さらにIRスペクトルの時間変化を観測した。

また、アロフェン、石炭灰または汚泥焼却灰の存在下においてトリクロロエチレンと空気との混合気体に光照射し、IRスペクトルの変化を観測した。

IRスペクトルより、トリクロロエチレンと反応生成物の主要なピークの吸光度の変化を調べることで反応を解析した。

3. 結果と考察

トリクロロエチレンのIRスペクトルは主に 783 cm^{-1} にC-H面外変角、 848 cm^{-1} にC-Cl伸縮、 945 cm^{-1} にC-Cl伸縮の振動に対応する特徴的なピークを示す¹²⁾。図1はアロフェンまたは石炭灰存在下におけるトリクロロエチレンの 945 cm^{-1} の吸光度の変化を示す。両者ともに時間経過にともなって吸光度が徐々に減少し、1440分後にはほとんど検出されなくなった。金属酸化物の粒子表面では、 H_2O の解離吸着平衡がおこっており、正電荷をもった金属原子(M^+)と負電荷をもった酸素原子(O^-)が吸着サイトとなる^{14,15)}。トリクロロエチレンは図2に示すように M^+ に π 配位吸着または O^- に共鳴吸着すると考えられる¹⁴⁾。アルミノケイ酸塩であるアロフェンおよび石炭灰はトリクロロエチレンに対する吸着能があることがわかった。

汚泥焼却灰存在下におけるトリクロロエチレンのIRスペクトルについてもアロフェン、石炭灰と同様に調べた。トリクロロエチレンによるピークは時間経過とともに減少し、これにともなって強度は非常に小さいが $2100\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$ 付近にCOの振動回転準位を示す多数のピークが現れ、増加した。トリクロロエチレンに

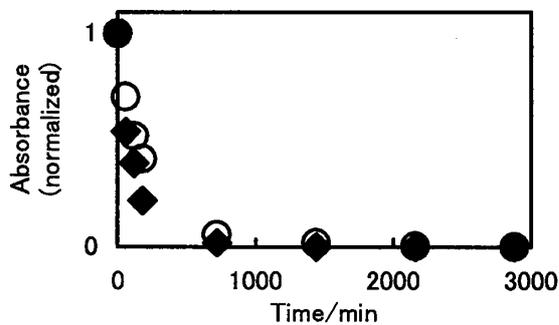


図1 アロフェン(◆)または石炭灰(○)存在下におけるトリクロロエチレンの吸光度(945 cm^{-1})の変化

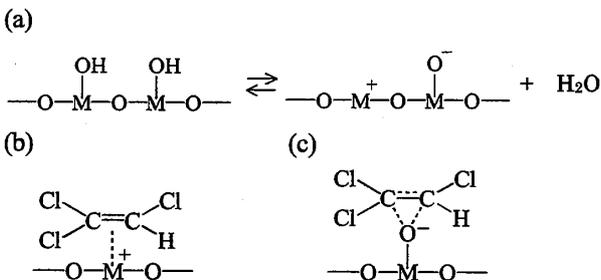


図2 (a)金属酸化物表面における水の吸脱着平衡と(b)金属原子および(c)酸素原子上へのトリクロロエチレンの吸着モデル

よる 945 cm^{-1} の吸光度とCOの主なピークである 2115 cm^{-1} の吸光度の時間変化を図3に示す。ただし図中のCOの吸光度は100倍した値を示している。親分子はアロフェン、石炭灰の系と同様に1440分後にはほとんど検出されなくなったが、COは徐々に増加しつづけた。CO以外にも 1317 と 1340 cm^{-1} のピークが増加したが、同定には至っていない。トリクロロエチレンは図2のような構造で焼却灰に徐々に吸着するが、空気中の酸素もまた同様の構造で吸着し、これらの一部が粒子表面で反応することによりCOを生成したと考えられる。COは気相に放出されたが、その他の生成物は細孔表面に吸着している可能性がある。副生成物が特定されていないため詳細な機構は不明であるが、汚泥焼却灰には触媒的な作用があることがわかった。

トリクロロエチレンを吸着したアロフェン、石炭灰および汚泥焼却灰に光照射を行い、照射時間にもなる気相のIRスペクトルの時間変化を観測した。アロフェンでは何の生成物も観測されなかったが、石炭灰および汚泥焼却灰に光照射をした場合は、照射時間にもなってCOの振動回転バンドの増加が見られた。主な

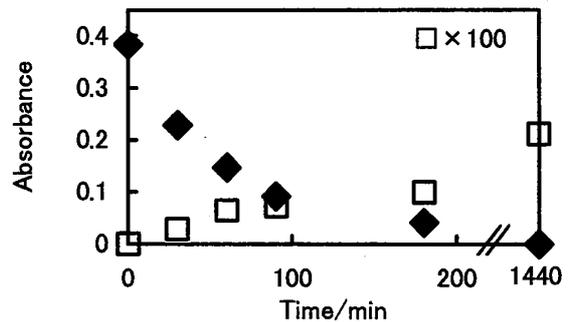


図3 汚泥焼却灰存在下におけるトリクロロエチレンの吸光度(945 cm^{-1})(◆)および生成したCOの吸光度(2115 cm^{-1})(□)の変化

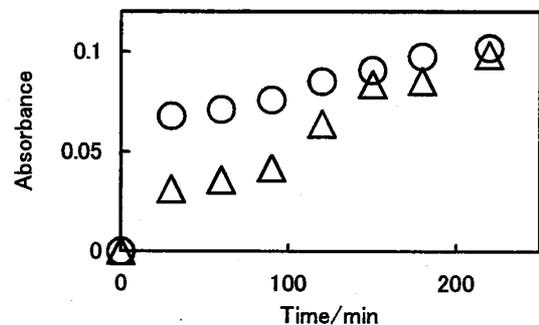


図4 トリクロロエチレンを吸着した石炭灰(○)および汚泥焼却灰(△)への光照射にともなって生成したCOの吸光度(2115 cm^{-1})の変化

ピークである 2115 cm^{-1} の吸光度の時間変化を図4に示す。照射時間にもなって吸光度は徐々に増加し、220分後には約0.1まで達した。細孔表面に吸着されていたトリクロロエチレンが光によって分解され、生成したCOが細孔外に放出された。汚泥焼却灰では照射しない場合(図3)に比べて100倍近くのCOが検出された。トリクロロエチレンの光分解や光触媒分解では、後でも述べるが、中間生成物としてジクロロアセチルクロライド(DCAC)、ホスゲン(COCl_2)を経由し、さらにHCl、CO、 CO_2 を生成することがわかっている^{12,13}。検出されない物質は細孔内に吸着されていると考えられる。また、アロフェンを用いた場合には生成物が観測されなかったが、吸着している可能性も考えられる。

図5は気相のトリクロロエチレンにキセノン光照射した際の照射時間にもなる親分子と生成物の吸光度の変化である。ただし、この系には大気中の空気が含まれている。トリクロロエチレンは O_2 が存在する条件で照射によってDCAC、 COCl_2 、CO、HClに分解された。親分子の吸光度は照射開始から10分間で10分の1以下になり、それにもなってDCAC、 COCl_2 が増加した。その後DCACはHClとCOに分解されるため、DCACの減少とともにHClおよびCOの増加が確認された。 COCl_2 も H_2O が存在する条件でHCl、CO、 CO_2 に分解されるが、空気中にも H_2O がわずかに存在するため、 COCl_2 の減少がみられた。 CO_2 も生成しているはずであるが、IRスペクトルによる定量は空気中の CO_2 のバックグラウンドが大きいために困難であった。

アロフェンまたは石炭灰が存在する場合の、トリクロロエチレンの照射時間にもなる親分子と生成物の吸光度変化を調べた。その結果を図6に示す。ただし、図6(a)のアロフェンを添加した系では、トリクロロエチレンの吸光度は実際の10分の1の値をプロットして

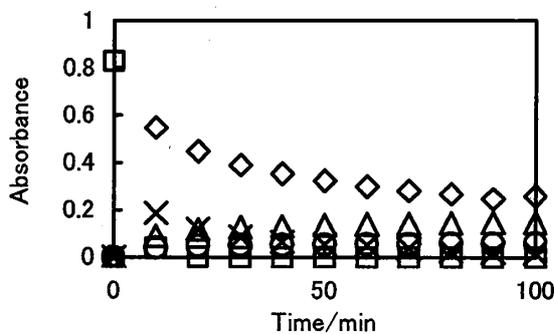


図5 気相のトリクロロエチレンへの照射時間にもなる親分子と生成物の吸光度の変化：トリクロロエチレン(□)、DCAC(x)、 COCl_2 (◇)、HCl(△)、CO(○)

いる。この系では、図5に示すアロフェンを添加しない系での結果と同様に親分子は照射とともに急激に減少し、10分後にはほとんど検出されなくなった。替わってDCAC、 COCl_2 、HCl、COが生成し、その後DCACおよび COCl_2 は減少することを確認した。一方、アロフェンのない系では反応が進むにつれてHClおよびCOが増加したが、アロフェンを添加した系では両者ともに減少した。この結果はアロフェンがHClおよびCOを吸着することを示している。また、アロフェンのない系と比較してDCACおよび COCl_2 の減少速度が速いため、これらの化合物も細孔表面に吸着することが十分に考えられる。

石炭灰を添加した系においてもアロフェンの系と同様に親分子と生成物の増減が観測されたが、親分子の減少速度が遅く、反応の進行が全体的に遅い。非常に微細な粒子からなる石炭灰が飛散し、照射の効率が低下するためと考えられる。図には示していないが、汚泥焼却灰の場合も石炭灰と同様に遅い反応がみられた。以上の結果より、アロフェン、石炭灰および汚泥焼却灰はトリクロロエチレンおよびその分解生成物であるDCAC、 COCl_2 、CO、HClをすべて吸着できる可能性がある。

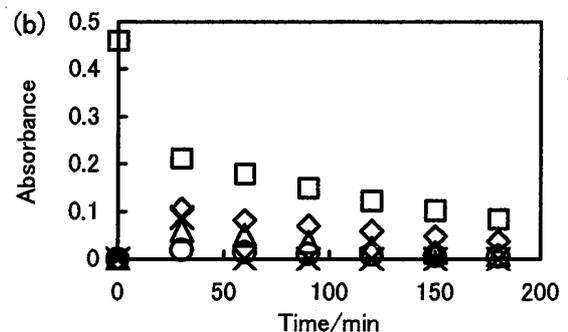
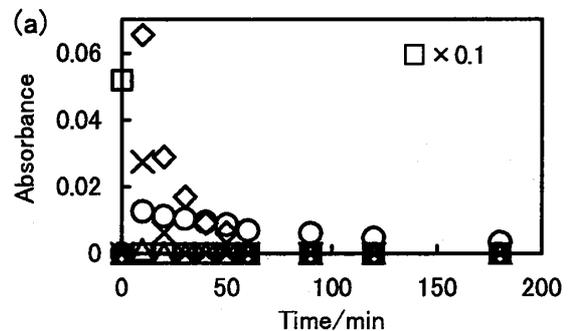


図6 (a)アロフェンまたは(b)石炭灰と共存下における気相のトリクロロエチレンへの照射時間にもなる親分子と生成物の吸光度の変化：トリクロロエチレン(□)、DCAC(x)、 COCl_2 (◇)、HCl(△)、CO(○)

4. まとめ

アロフェン、石炭灰、汚泥焼却灰という産業廃棄物を化学物質の環境浄化に利用するための基礎的な研究を行った。アロフェンおよび石炭灰はトリクロロエチレンに対する吸着能をもち、またトリクロロエチレンの光分解の生成物であるDCAC、 COCl_2 、 CO 、 HCl もまた吸着できる可能性を示した。また、汚泥焼却灰にはこれらの化合物を吸着すると同時に酸化分解する触媒的な作用があることがわかった。トリクロロエチレンの光分解では中間生成物として有害なDCAC、 COCl_2 が発生することが問題となっており、完全無害化においてはこれらの化合物をいかに速く HCl と CO_2 に変換するかが課題となっている。アロフェンや産業廃棄物灰のもつ吸着能に注目し、光分解における担体として効果的に利用することにより、有害な中間生成物を大気中に放出しないで無害化を達成することができる。

今後は、未知生成物の同定および吸着種の確認を行うことにより、反応機構の詳細を明らかにする予定である。

謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金・基盤研究(A)(2)・課題番号: 14208070「諏訪湖・天竜川水系の物質循環、水循環とマネーフローからの研究」の援助により行われた。

研究試料として石炭灰を提供して下さった電源開発株式会社に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 前野昌弘, 粘土の科学, 日刊工業新聞社 (1993).
- 2) 古賀 慎, 粘土とともに, 三共出版 (1997).
- 3) 日本粘土学会編, 粘土の世界, KDDクリエイティブ (1997).
- 4) 逸見彰男, 日本土壌肥料学会誌, 70, 250 (1999).
- 5) E. Hanudin, N. Matsue, and T. Henmi, *Clay Sci.*, 11, 57 (1999).
- 6) 須藤談話会編, 粘土科学への招待, 三共出版 (2000).
- 7) 平田健正, 土壌・地下水と対策, 日本環境測定分析協会 (1996).
- 8) 日本地盤環境浄化推進協議会監修, 土壌・地下水汚染の実態とその対策, オーム社 (2000).
- 9) 錦織広昌, 進藤潤一, 高橋伸和, 田中伸明, 桜井清治, 藤松 仁, 鈴木栄二, 藤井恒男, 環境科学年報—信州大学—, 26, 81 (2004).
- 10) 小林光征, 藤井恒男編, 環境と技術, 信濃毎日新聞社 (2004).
- 11) H. Nishikiori, N. Tanaka, J. Shindoh, K. Sakurai, H. Fujimatsu, T. Tsuchida, M. Mitani, and T. Fujii, *Res. Chem. Intermed.*, 29, 441 (2003).
- 12) K. Oki, S. Tsuchida, H. Nishikiori, N. Tanaka, and T. Fujii, *Int. J. Photoenergy*, 5, 11 (2003).
- 13) 藤井恒男, 田中伸明, 光化学, 34, 176 (2003).
- 14) 清山哲郎, 金属酸化物と触媒作用, 講談社 (1978).
- 15) 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄, 金属酸化物と複合酸化物, 講談社 (1978).