

地下水中の有機塩素化合物の除去装置

Air Stripping Equipment for Removal of Volatile Organics from Ground Water

(環)技術部 計画第1課
 桧山 和成
 Kazushige Hinokiyama
 藤井 督大
 Tokuhiko Fujii

Recently, some ground water supplies have been contaminated with a variety of organic substances, especially several chlorinated hydrocarbon solvents such as trichloroethylene, tetrachloroethylene and 1,1,1-trichloroethane. Many of these organic substances are volatile relatively, so the removal by the air stripping method is sometimes effective. This presentation will describe the basic air stripping principles and the results of air stripping plant operation programs with a newly developed high efficiency removal system by Shinko-Pfaudler Company which has long experience in the field of gas adsorption technology.

近年、トリクロロエチレン等の有機塩素化合物による地下水汚染が問題となり、各方面で除去技術が開発されている。当社においても、永年にわたるガス吸収に関する技術から、高効率の除去装置を開発したので紹介する。

まえがき

飲み水の発がん性に関する世界中の関心が集まるきっかけになったのは、1974年ミシシッピー川の水を飲料水源とするニューオリンズ市において、水道水からトリハロメタンが検出されたことに端を発する。わが国においては、1983年に八王子市、川崎市および府中市等で水道水源用井戸水から、トリクロロエチレン等が検出され、翌年の環境庁の調査によっても、この地下水汚染は全国的な規模で認められた。関係省庁においてその対策が急がれることになり、1984年2月の厚生省および通商産業省による規制数値は下表の通りとなった。

物質名	飲料水基準(暫定)排水基準(地下浸透)	排水基準(公共用水域)
トリクロロエチレン	0.03 mg/l以下	0.3 mg/l以下
テトラクロロエチレン	0.01 "	0.1 "
1,1,1-トリクロロエタン	0.3 "	3 "

このようにして、トリクロロエチレン等3物質に関する通達から2年余り経過し、これらを除去する技術開発が各方面でなされた。揮発性有機塩素化合物を微量に含む水の場合は、空気を液体中に分散させることにより、水中の微量有機塩素化合物を空気中に移行させ、空気中への濃度を高めて系外へ、すなわち水中から大気中へ除去することができる。

水と空気を接触させる方式を曝気というが、曝気法には液、ガスのどちらを分散相にするかによって、液分散型か、ガス分散型に分ける事ができる。

次表にこれらの比較を簡単に示す。

実用的には空気吹込式液分散型充填塔方式が効果的である。

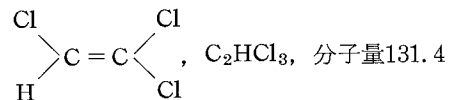
項目	液分散形曝気法	ガス分散形曝気法	吸着法
フロー			
性能	優	良	優
建設費	安価	安価	高価
運転費	安価	高価	高価
設置面積	中	小	大
総合評価	◎	○	△

本稿では、トリクロロエチレン等の性状と、液分散形曝気法について、その除去理論、実験例、実施例および標準装置などについて詳説する。

1. 有機塩素化合物の性状¹⁾

1.1 トリクロロエチレン

1.1.1 構造式、分子式および分子量



1.1.2 化学的および物理的性質

外観：無色の液体

沸点：87°C

融点：-73°C

密度：1.464 g/cm³

水溶性：0.1 g/100 ml (20°C)

揮発性：蒸気圧 57.8 mmHg (20°C)

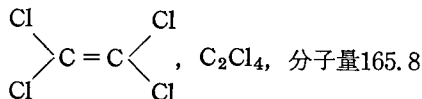
安定性：不燃性、大気中の酸素により酸化され、温度の上昇および紫外線によって著しく促進される。通常の条件のもとでは水による加水分解はない。

1. 1. 3 用途

金属、機械部品等の脱脂洗浄剤。一般溶剤、塗料のシンナーおよびリムーバー、油脂や染料等の抽出剤、フロンガスの製造原料、熱媒体、殺菌剤、医薬品等の有機合成原料。

1. 2 テトラクロロエチレン

1. 2. 1 構造式、分子式および分子量



1. 2. 2 化学的および物理的性質

外観：無色の液体

沸点：121°C

融点：-19°C

密度：1.625 g/cm³

水溶性：0.015 g/100 ml (20°C)

揮発性：蒸気圧 14.4 mmHg (20°C)

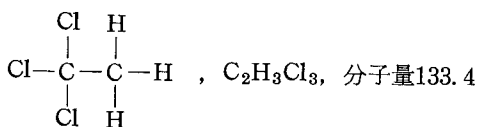
安定性：不燃性、水と接すると徐々に分解してトリクロロ酢酸と塩酸を生成する。強力な酸化剤で酸化される。

1. 2. 3 用途

ドライクリーニング用洗浄剤、金属の脱脂洗浄剤、一般溶剤、セルロースエステルおよびエーテルの混合物溶剤、フロンガス、フッ素樹脂の原料。

1. 3. 1,1,1-トリクロロエタン

1. 3. 1 構造式、分子式および分子量



1. 3. 2 化学的および物理的性質

外観：無色の液体

沸点：74.1°C

融点：-32.6°C

密度：1.336 g/cm³

水溶性：0.09 g/100ml (20°C)

揮発性：蒸気圧 100 mmHg (20°C)

安定性：不燃性、水や金属の存在下で塩化水素を発生させながら分解する。日光の存在下で塩素と反応して、1,1,1,2-テトラクロロエタンと少量のペンタンおよびヘキサクロロエタンを生ずる。

1. 3. 3 用途

金属、機械部品等の脱脂剤、洗浄剤、ドライクリーニング用洗浄剤、抽出溶剤、接着剤用溶剤、金属切削油添加剤。

2. 揮発性有機物質の曝気放散の原理

揮発性の溶質を含む希薄溶液が気相と平衡にあるときには、その濃度Cは気相内の溶質の分圧Pに比例するというヘンリーの法則がある。すなわちC=HP、ただし、Hはヘンリー定数である。ヘンリー定数が高いものほど、液相から曝気処理しやすい。

その除去理論について述べる。充填塔内で単位時間に液相から気相に移動する液相中の溶質のモル数は液相中の溶質の減少速度に等しいことから次式が導かれる。

充填高さ、

$$Z = \frac{L_M}{Kx' \cdot a} \int_{x_2}^{x_1} \frac{x_{BM}}{(1-x)(x-x^*)} dx = H_{OL} \times N_{OL}$$

希薄溶液の場合には

$$\text{平衡線} \quad y = mx^*$$

$$\text{操作線} \quad G_i(y_1 - y_2) = L_i(x_1 - x_2)$$

$$\text{移動単位数} \quad N_{OL} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x - x^*}$$

$$= \frac{x_1 - x_2}{(x_1 - x_1^*) - (x_2 - x_2^*)} \ln \frac{x_1 - x_1^*}{x_2 - x_2^*}$$

但し、

Kx' : 相互拡散に対する液相基準総括物質移動係数

a : 充填物の表面積 (m²/m³)

x_1 : 原水中溶質のモル分率

x_2 : 処理水中溶質のモル分率

y_1 : 出口ガスのモル分率

y_2 : 入口ガスのモル分率

x_1^* : 出口ガスと平衡な水中溶質のモル分率

x_2^* : 入口ガスと平衡な水中溶質のモル分率

H_{OL} : 液基準移動単位高さ (m)

m : 操作線の勾配

G_i : 空気流量 (kg mol/h)

$x_{BM} = \frac{(1-x^*) - (1-x)}{\ln \frac{1-x^*}{1-x}}$ (モル分率)

L_M : 水流量 (揮発性有機物質を含む) (kg mol/h)

L_i : 水流量 (〃 を含まない) (kg mol/h)

3. 揮発性有機塩素化合物の実験装置による除去

実用規模の実験装置により実施した有機塩素化合物除去実験の中から、代表例を示す。

3. 1 長野県鹿島予備水源地トリクロロエチレン等の除去

3. 1. 1 実験方法

実験に供した水源は浅井戸で、その実験装置およびフローを写真1および第1図に示す。浅井戸からポンプにより原水をくみ上げ、充填塔上部から散水する。空気はファンにより下部より上方へ流すようになっている。原水中にトリクロロエチレンは含有されていたが、テトラクロロエチレンおよび1,1,1-トリクロロエタンは含まれていなかった。タンクに水溶液をつくり注入ポンプにて定量注入し、井水と混合することにより実験を実施した。実験機の仕様はつぎの通りである。

充填塔 350φmm × 5000^Hmm

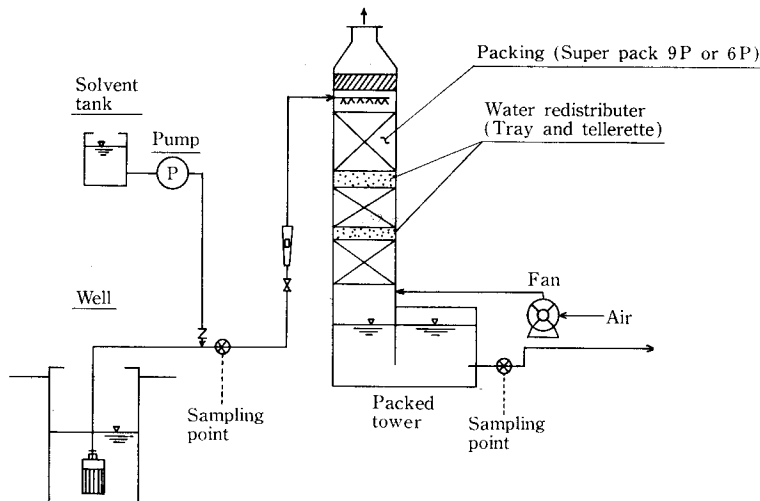
充填材 スーパーパック9Pおよび6P

送風機 15m³/min × 150mmAq × 3.7kW

実験は特長あるデストリビューターの構造を採用した充填塔で、処理水量および空気量を変化させて、原水および処理水をサンプリングし、有機塩素化合物の除去効果を調べた。充填材はスーパーパック9Pと6P、デストリビューターは2段形スノコおよびM形テラレットを採用した。

3. 1. 2 実験結果と考察

充填材およびデストリビューターを、それぞれ2種類変えた場合のトリクロロエチレン等の除去特性を第2~10図に示す。なお、充填塔圧力損失測定結果を第11~13図に示す。本実験においてつぎの知見を得た。



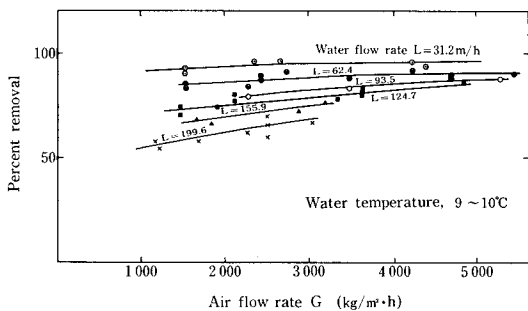
第1図 有機塩素化合物除去実験フロー

Fig. 1 Pilot air stripping system flow for the chlorinated hydrocarbon solvents removal



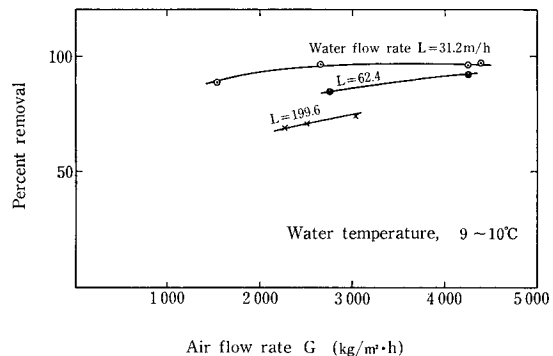
写真1 長野県鹿島予備水源池向

Photo.1 Air stripping plant at Nagano prefecture



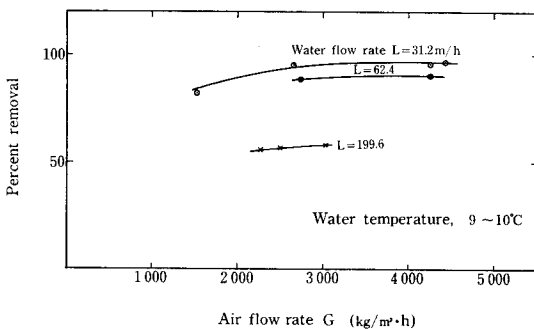
第2図 トリクロロエチレン除去効果 (スーパーパック 9 P, 2 段形スノコ)

Fig. 2 Removal efficiency of trichloroethylene (Super Pack 9P 2 stage tray)



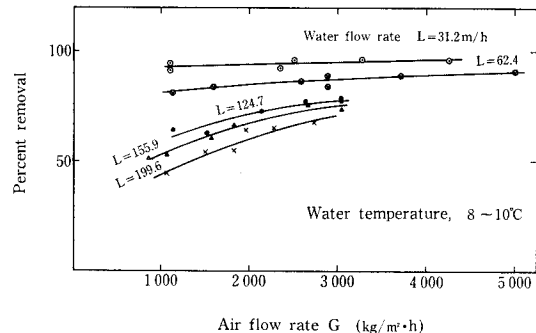
第4図 1, 1, 1-トリクロロエタン除去効果 (スーパーパック 9 P, 2 段形スノコ)

Fig. 4 Removal efficiency of 1,1,1-trichloroethane (Super Pack 9P, 2 stage tray)



第3図 テトラクロロエチレン除去効果 (スーパーパック 9 P, 2 段形スノコ)

Fig. 3 Removal efficiency of tetrachloroethylene (Super Pack 9P, 2 stage tray)



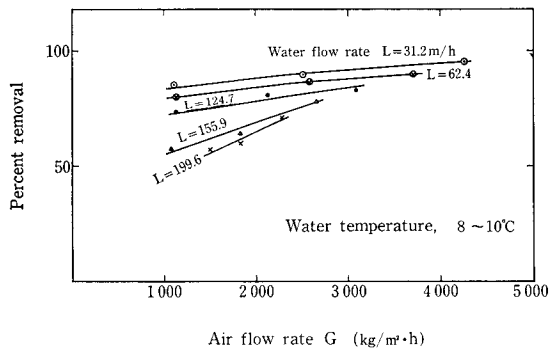
第5図 トリクロロエチレン除去効果 (スーパーパック 6 P, 2 段形スノコ)

Fig. 5 Removal efficiency of trichloroethylene (Super Pack 6P, 2 stage tray)

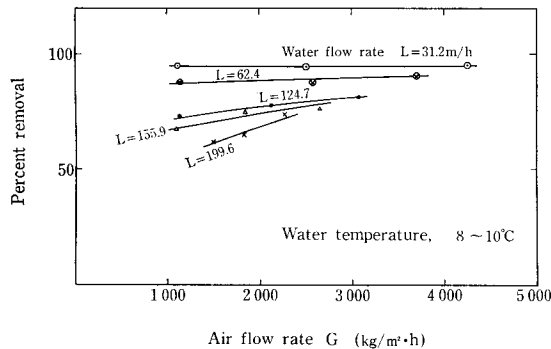
- 1) 除去率は空気流速の増加および水流速の減少とともに上昇する傾向があるが、ある空気流速以上にしても除去率が上がらない。
- 2) 有機塩素化合物トリクロロエチレン他2物質の除去効果に大差はない。
- 3) 充填材スーパーパック9Pと6Pでは、除去効果に顕著な差は認められなかったため、圧力損失が小さく、価

格の安いスーパーパック9Pを使用する方が経済的である。

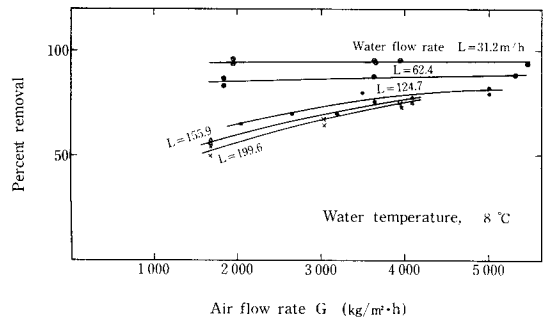
- 4) 充填材の中間にデストリビューターとして、2段形スノコを2個所設けた場合と、M形テラレットの場合の比較では、除去効果に大差はないが、若干スノコの方がよい。また圧力損失はL=130 m/h位まではほとんど変わらないのでスノコの方が経済的である。



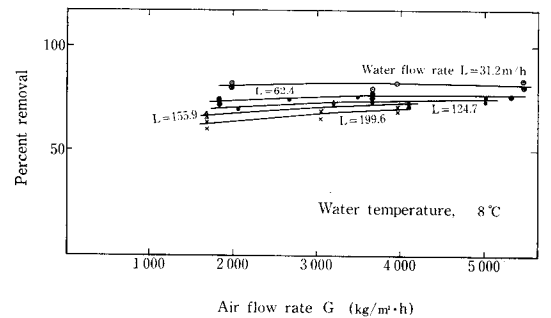
第6図 テトラクロロエチレン除去効果 (スーパーパック 6 P, 2 段形スノコ)
Fig. 6 Removal efficiency of the tetrachloroethylene (Super Pack 6P, 2 stage tray)



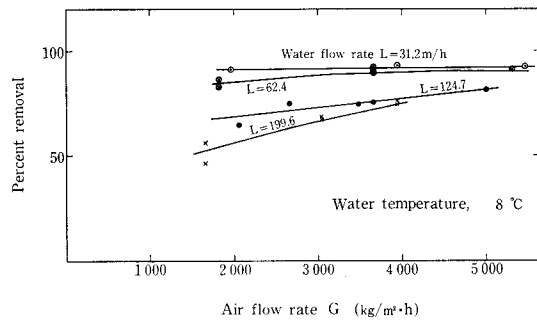
第7図 1,1,1トリクロロエタン除去効果 (スーパーパック 6 P, 2 段形スノコ)
Fig. 7 Removal efficiency of the 1,1,1-trichloroethane (Super Pack 6P, 2 stage tray)



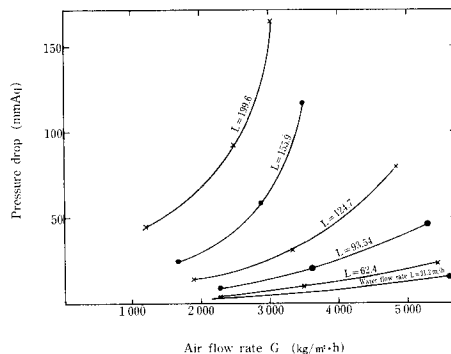
第8図 トリクロロエチレン除去効果 (スーパーパック 9 P, M 形テラレット)
Fig. 8 Removal efficiency of the trichloroethylene (Super Pack 9P, Tellerette)



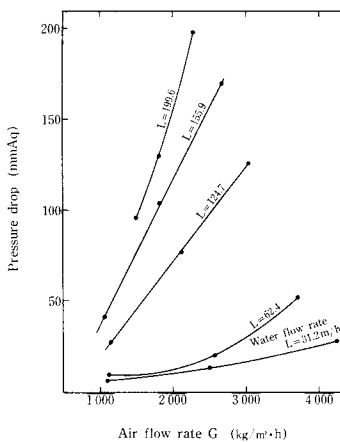
第9図 テトラクロロエチレンの除去効果 (スーパーパック 9 P, M 形テラレット)
Fig. 9 Removal efficiency of the tetrachloroethylene (Super Pack 9P, Tellerette)



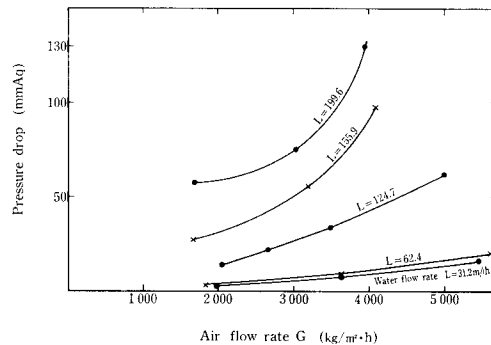
第10図 1,1,1トリクロロエタン除去効果 (スーパーパック 9 P, M 形テラレット)
Fig. 10 Removal efficiency of the 1,1,1-trichloroethane (Super Pack 9P, Tellerette)



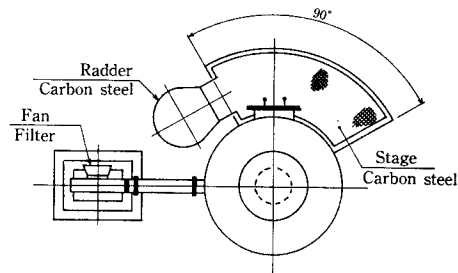
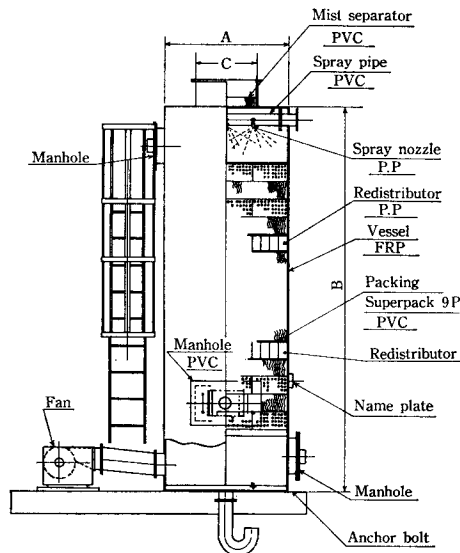
第11図 圧力損失 (スーパーパック 9 P, 2 段形スノコ)
Fig. 11 Pressure drop of the packed tower (Super Pack 9P, 2 stage tray)



第12図 圧力損失 (スーパーパック 6 P, 2 段形スノコ)
Fig. 12 Pressure drop of the packed tower (Super Pack 6P, 2 stage tray)



第13図 圧力損失 (スーパーパック 9 P, M 形テラレット)
Fig. 13 Pressure drop (Super Pack 9P, Tellerette)



第14図 標準有機塩素化合物除去装置
Fig. 14 Standard equipment for the chlorinated hydrocarbon solvents removal

第1表 実装置テトラクロロエチレン除去性能
Table 1 Removal of tetrachloroethylene by air stripping

Sampling date	TCE ppb		Percent removal
	Inf.	Eff.	
1985. 5	61	1	98.4
1985. 9	13	0	100
1986. 2	46	0	100

第2表 標準有機塩素化合物除去装置寸法表
Table 2 Standard equipment design criteria for the chlorinated hydrocarbon solvents removal

Number	Maximum water flow rate m ³ /h	Dimension (mm)			Connecting pipe		Fan		Spray nozzle	Operating weight (ton)
		A	B	C	Inf. pipe	Eff. pipe	Air flow rate Nm ³ /min	kW		
1	35	600	5 500	325	80	100	11	0.55	4-32φ	0.3
2	50	700	〃	375	100	125	15	〃	4-38φ	0.35
3	85	900	〃	500	125	150	25	0.75	7-38φ	0.4
4	125	1 100	〃	600	150	200	37	〃	7-44φ	0.55
5	175	1 300	〃	700	200	225	51	1.5	9-44φ	0.7
6	230	1 500	5 700	800	〃	250	68	〃	14-44φ	0.9
7	370	1 900	〃	1 000	250	300	109	2.2	14-44φ	1.3
8	540	2 300	〃	1 225	325	375	160	3.7	24-44φ	1.8
9	640	2 500	5 900	1 325	350	425	188	〃	30-44φ	2.1
10	745	2 700	〃	1 450	400	475	220	5.5	37-44φ	2.5
11	920	3 000	〃	1 600	425	525	271	〃	44-44φ	3.0

4. 揮発性有機塩素化合物の実用装置による除去

前述実験装置での試験結果をとりいれて、最近納入した井水中のテトラクロロエチレンの除去実用装置の運転結果を示す。

4.1 計画仕様

計画仕様はつぎの通りである。
処理水量 3 000 m³/d
原水テトラクロロエチレン濃度 1 000 ppb

処理水 〃 5 ppb
充填塔 2 300φmm × 7 000 mm^H
送風機 220 m³/min × 40mmAq × 3.7kW

4.2 運転性能

設備は1985年5月に納入した。試運転時、1985年9月および1986年2月の計3回、装置の性能について検討した結果を第1表に示す。原水中のテトラクロロエチレン濃度が計画値よりかなり低いものの、所期の目的は十分発揮されているものと推定できる。なお、性能確認時の原水流量は100 m³/h、空気流量は210 m³/minであった。

5. 標準有機塩素化合物除去装置

S P式有機塩素化合物除去装置を第14図に、標準寸法表を第2表に示す。原水は上部の散水ノズルより充填層へ均一に散水される。充填層には一定高さごとに水再分散装置が内蔵されている。空気は送風機にて下部より吹き込み充填層を水と接触しながら上昇し、ミストセパレーターで水

滴が除去され大気中に排出する。以下にその特長を述べる。

- 1) 水のフラッシング点が高い充填材を採用しているので、水流速は200 m³/m²・hまで問題なく計画できる。
- 2) 充填材は表面積が260 m²/m³、空間率が96.7%と大きいので気水の接触が高効率である。
- 3) 充填層の中間に水の再分散装置を設けているので、水の偏流がおこらない。
- 4) 散水ノズルは、圧力0.1kg/cm²で均一に散水でき、かつ閉塞のおこらないものを使用している。

むすび

以上、水中の有機塩素化合物の曝気放散による除去について述べたが、今後の課題としては、水温の変化による除去効果の変動の検討がある。さらに高効率の充填塔の開発に努力する所存である。

〔参考文献〕

- 1) 社団法人 産業公害防止協会、トリクロロエチレン等適正使用等検討委員会報告書、1985年8月