

揮発性有機化合物(VOC)の低濃度活性炭吸着平衡の解析と水蒸気の影響

廃棄物・有害物管理工学研究室 宮地稚奈

指導教官 小松俊哉

桃井清至

姫野修司

1. はじめに

現在、多くの事業所等から多量の揮発性有機化合物(VOCs)が使用され、排出されている。これらが、排ガス、排水、廃棄物などを経て環境大気や環境水に混入し、人を始めとする様々な生物に影響を与えている。これらのうち、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロメタンは大気環境基準も設定され、今後ますます排ガス処理を行う施設の数、処理のレベルが向上するものと考えられる。VOCsの排ガス中からの除去には活性炭吸着技術が使用されているが、その際、吸着装置の設計に必要な低濃度VOCsの吸着等温線においては既存の圧力計を用いて濃度を測定する方法では困難なためほとんど測定されていない。さらに、共存水蒸気が大きくVOC吸着に影響を与えることが知られているが、VOCsの種類による違いはあまり検討されていない。したがって本研究では、低濃度VOCsの活性炭吸着平衡測定法の提案、解析及びVOC吸着平衡に与える水蒸気の影響把握を目的とした。

2. 1ヘッドスペースGC法を吸着平衡に用いた方法の概要

本方法の利点は以下に示した点があげられる。

気相の測定機器(GC-TCD,FID,ECD,MS)を選択することで様々な種類のVOCの測定や、広い濃度範囲の等温線の測定が可能である。

GC等を使用するため、様々な多成分系吸着平衡の測定が可能である。

具体的には、活性炭1gを30mLバイアル瓶に入れてフロンライナー付きブチルゴム栓とアルミキャップで密栓しVOCを液体状態で添加し20℃の恒温槽に静置した。平衡に到達した後ガスクロマトグラフで気相濃度を測定し、添加したVOC量と気相存在量のマスバランスから吸着量を算出した。測定法の概略図を図1に示す。使用活性炭は粒状活性炭(BPL)、繊維状活性炭(A10)の2種類、使用VOCsはメタノール、ベンゼン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレンの4種類を用いた。

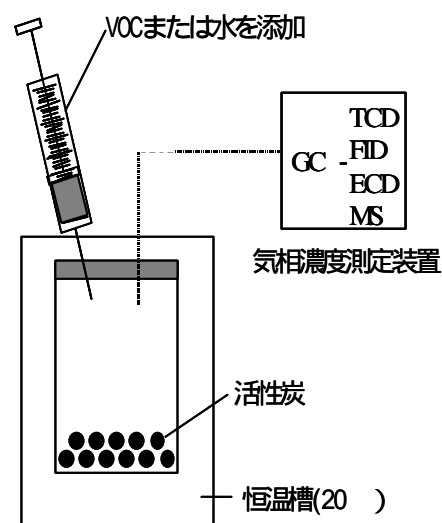


図1 測定法の概略図

2. 2 吸着平衡時間確認実験

2種類の活性炭にVOCをそれぞれ200μlを添加し気相濃度の経時変化を測定し、実験結果を図2に示す。本研究ではバイアル瓶内の気相濃度が一定になることを吸着平衡と

した。したがって図2より添加後5日程度で吸着平衡に達することが確認されたため、VOC添加後5日以降に気相濃度の測定を行った。

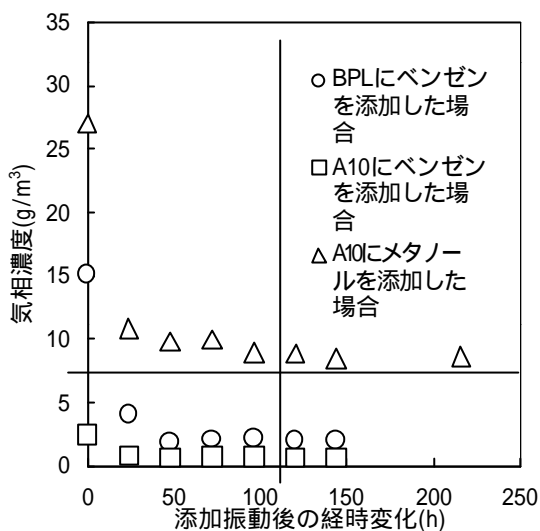


図2 バイアル瓶内 VOC 濃度の経時変化

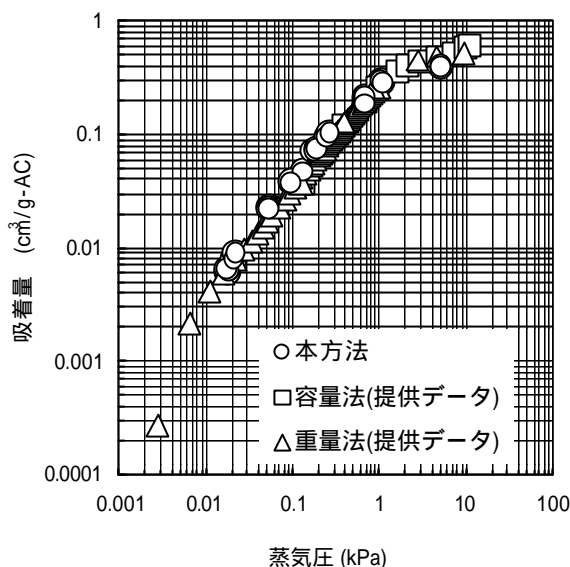


図3 本法と既存の方法を用いて測定したメタノールの吸着等温線の比較

2.3 本方法による測定値の信頼性の確認

本方法の信頼性の確認を行うために既存の容量法と重量法を用いて測定したメタノールの吸着等温線と本方法による測定結果の比較を行った結果を図3に示す。図3より、本方法による測定値と既存の方法による測定値は幅広い濃度範囲で一致し、本方法の測定値の信頼性を確認することができた。

3. 単成分吸着平衡の解析

BPL、A10 に対する各 VOC の吸着等温線を図4、図5に示す。極めて広濃度範囲(ppbレベル~100000ppm)、特に低濃度範囲のVOC吸着等温線の測定が可能であった。そして、VOCの気相濃度がppbレベルになると平衡吸着量は活性炭のミクロ細孔容積の1%以下と大きく低下することが分かった。また、各VOCの吸着等温線は(1)式に示すDbinin-Astakhov式で解析が可能であった。

$$W = W_0 \exp \left\{ - \left[\frac{RT \ln(P_0/P)}{E} \right]^n \right\} \quad (1)$$

ここで、W：吸着容量(cm³/g-AC)、W₀：極限吸着量(cm³/g-AC)、R：気体定数(J/mol/K)、T：吸着温度(K)、P：吸着相蒸気圧、P₀：飽和蒸気圧、E：VOCの吸着特性エネルギー(J/mol)

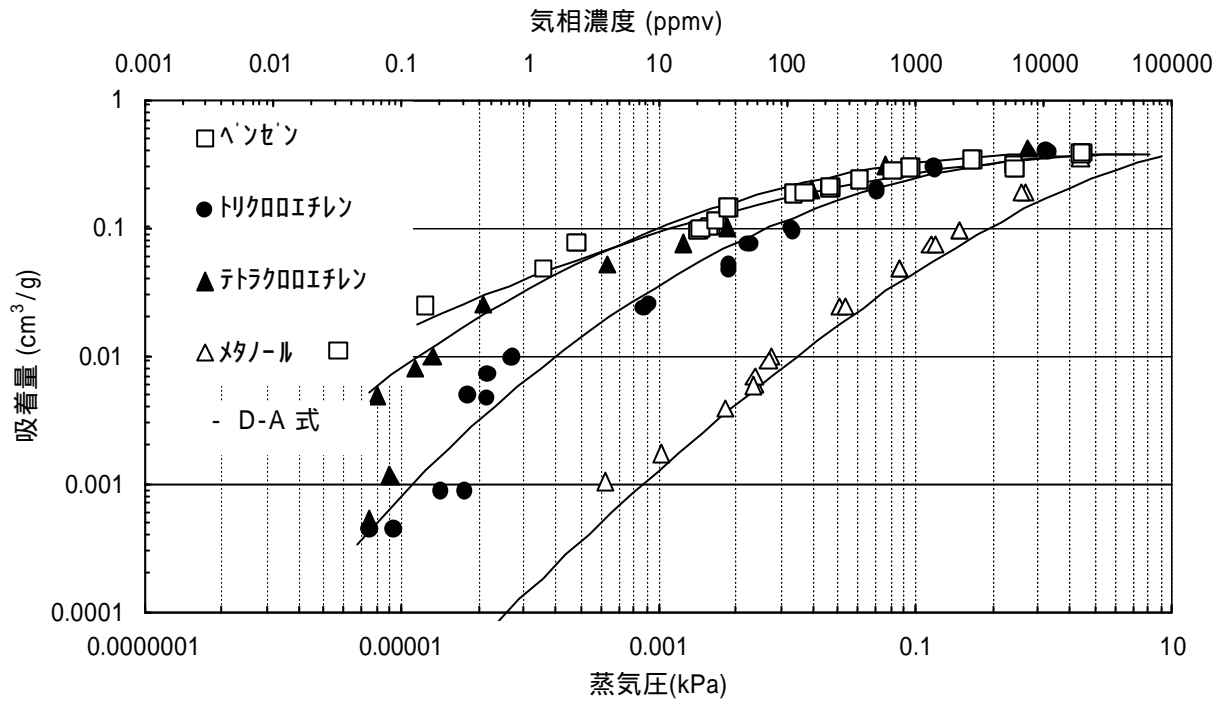


図4 BPL に対する各 VOCs の吸着等温線(20)

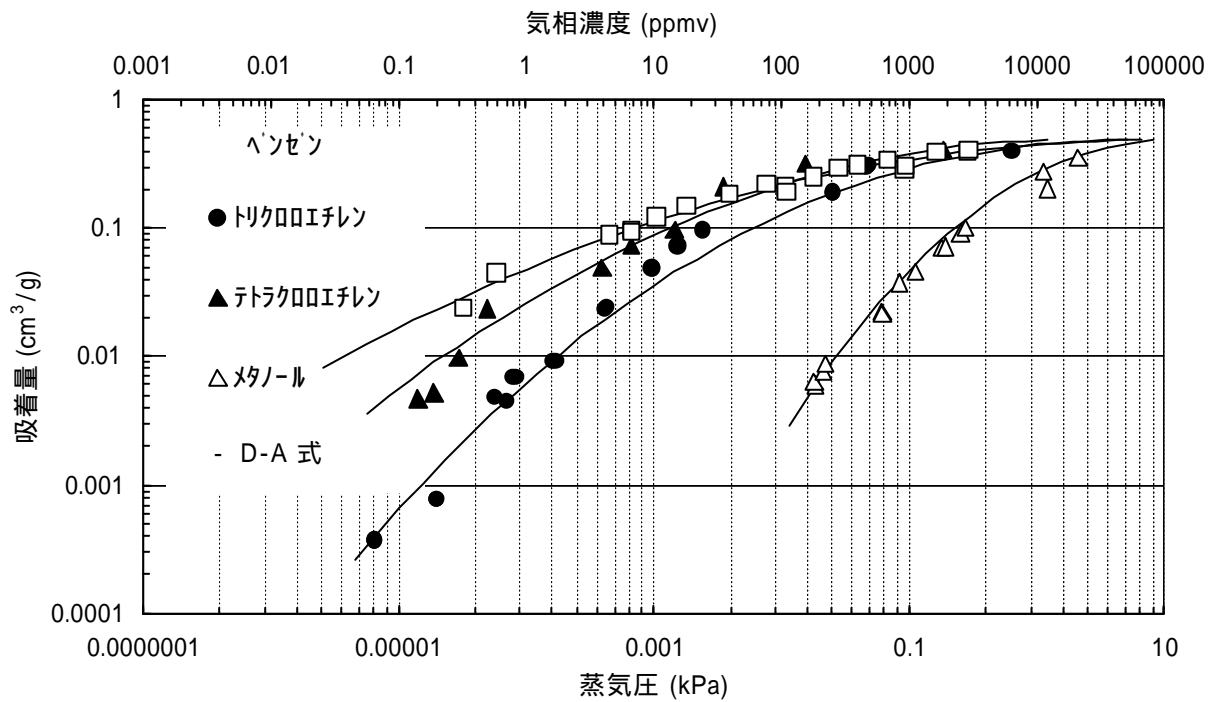


図5 A10 に対する各 VOCs の吸着等温線(20)

4. VOC - 水蒸気の 2 成分吸着平衡測定による水蒸気の影響把握

単成分吸着平衡実験と同様の方法で活性炭 BPL にベンゼンと水を添加した系とメタノールと水を添加した系の 2 種類について水蒸気の影響を調べた。それぞれの実験結果を図 6、図 7 に示す。ベンゼンなどの非極性物質は活性炭内で水蒸気との競争吸着となるため、ベンゼン単成分の場合より吸着量は大きく減少することを明らかにした。また、メタノールなどの極性物質は活性炭内で水蒸気との協調吸着となるため、メタノール単成分の場合より吸着量は増加することを明らかにした。したがって、水蒸気の影響は極性などの性質で大きく異なり、複雑な現象であることが分かった。したがって、水蒸気吸着の影響を考えるうえで対象とする VOCs の極性等を考慮する必要があることが分かった。

5. 結論

- ・従来から用いられている重量法、容量法と比較した結果、ヘッドスペース法を吸着平衡に用いれば正確に吸着平衡量の算出が可能であることを明らかにした。
- ・本方法を用いれば、通常の圧力計での気相濃度測定では困難な極低濃度の VOCs の平衡吸着量を容易に測定可能であることを示した。
- ・幅広い濃度範囲の VOCs の吸着等温線は Dubinin-Astakhov 式を用いて解析することができた。
- ・VOCs の濃度が ppb レベルになると活性炭のミクロ細孔容積のうち 1% 以下の吸着量しか吸着できないことが明らかになった。
- ・本方法は GC を用いるため容易に多成分系に拡張することが可能であり、既存の方法では測定が困難な VOC - 水蒸気系においても測定が可能であった。
- ・VOCs 吸着に及ぼす水蒸気の影響は複雑で、ベンゼンなどの非極性物質は水蒸気との競争吸着となるため平衡吸着量は減少するが、メタノールなどの極性物質は活性炭内に吸着した水との協調吸着により、メタノール単成分系に比べ平衡吸着量が増大することを見出した。

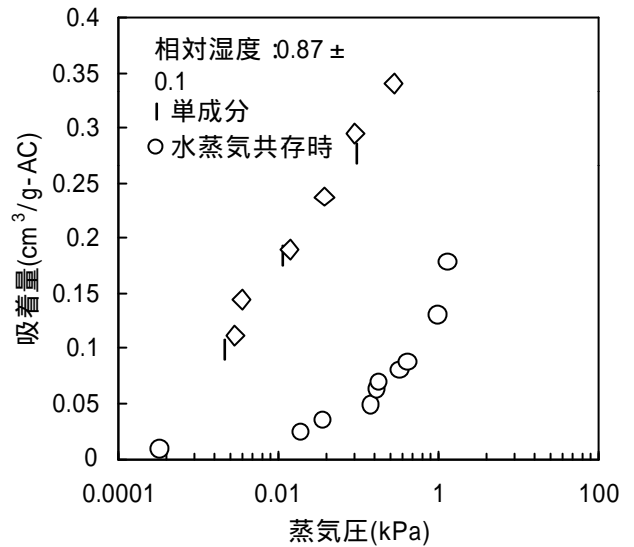


図 6 水蒸気共存下でのベンゼンの吸着等温線(20)

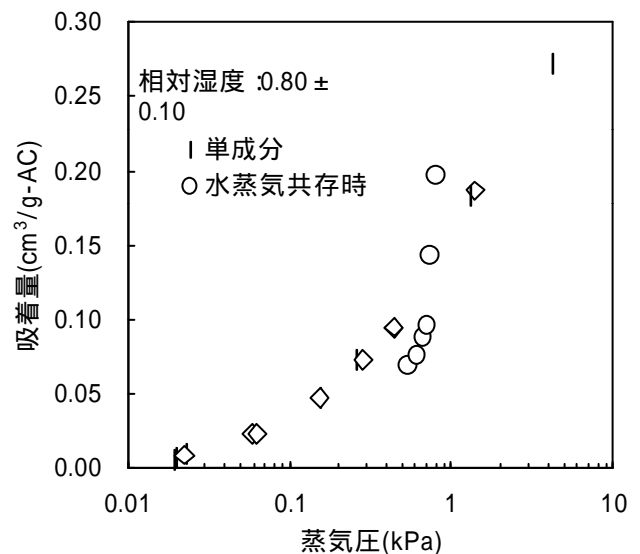


図 7 水蒸気共存下でのメタノールの吸着等温線(20)