

揮発性有機化合物(VOCs)のヘッドスペースガスクロマトグラフ法を用いた 単成分極低濃度吸着平衡および二成分吸着平衡の測定と解析

廃棄物・有害管理工学研究室 山名美穂
指導教官 小松俊哉 藤田昌一 姫野修司

1. はじめに

近年、各種産業で使用される有機溶剤や自動車排ガスなどを発生源とする、多くの揮発性有機化合物(VOCs)が大気中に存在し、その低濃度長期暴露による発ガン性などの健康障害が懸念されている。ベンゼン、トリクロロエチレン、ジクロロメタン等は大気環境基準にも設定され、今後ますます排ガス処理を行う施設の数、処理レベルが向上するものと考えられる。このようなVOCs除去には活性炭吸着技術が使用されているが、吸着装置の設計の際必要となってくる低濃度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である事、また実際には多種多様なVOCsが混入している事などは非常に問題となってくるにもかかわらず、これらに対する研究はあまり行われていない。そこで、本研究では低濃度VOCsの活性炭吸着平衡測定法の提案、各VOCsの吸着特性の把握、多成分吸着平衡理論を用いての本測定法による測定値の妥当性の確認を行った。

2. ヘッドスペースガスクロマトグラフ法 (HS-GC法)

本研究ではHS-GC法を吸着平衡に用いた。HS-GC法の利点を以下に述べる。

GCおよびGC/MSを用いるため極低濃度VOCsの平衡吸着量を容易に測定が可能

気相の測定機器(GC-FID, ECD, TCD, MS)を選択することで様々な種類のVOCsの測定が可能

GC等を使用するために容易に多成分系に拡張することが可能

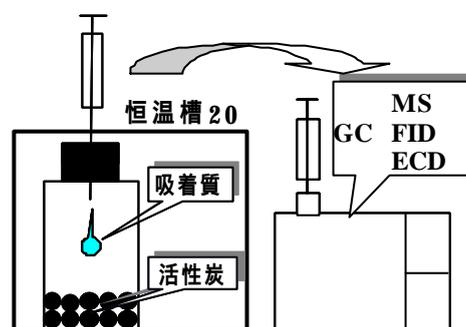


図1 実験方法の概念図

3. 単成分吸着平衡の測定・解析

3-1 実験方法

活性炭 1g を 30mL バイアルに入れ TF ライフ-付きブチルゴム栓とアルミキャップで密栓し、吸着質を液体の状態です 2 μ L ~ 400 μ L 添加し、よく攪拌してから 20 の恒温槽に静置した。吸着平衡に達したら GC で気相濃度を測定し、添加した VOCs 量と気相存在量のマスバランスから吸着量を算出した。使用活性炭は粒状活性炭(BPL)、繊維状活性炭(A10)、使用 VOCs は毒性の高いものを中心にベンゼン、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、四塩化炭素、1,1,1-トリクロロエタン、トルエン、アセトン、メタノールを用いた。活性炭の物性を表 1 に示す。

表 1 活性炭の物性

活性炭	BPL	A10
原料	石炭	石油ピッチ
形状	繊維状	粒状
比表面積 (N ₂ 吸着-BET) [m ² /g]	1050	1045
全細孔容積 [cm ³ /g]	0.46	0.44
マイクロ孔容積 [cm ³ /g]	0.41	0.42
充填密度 [g/cm ³]	0.48	0.19

3-2 実験結果

BPL、A10 に対する各 VOCs の D-R プロットを図 2 に示す。解析には(1)式に表される Dubinin-Radushkevichi 式を用いた。

$$W = W_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{A_0}\right)^2\right] \quad (1)$$

W : 吸着量[mL/g] W₀ : 吸着容量[mL] A : 吸着ポテンシャル[J/mol] A₀ : 親和係数[-]
A₀ : 標準 VOCs の吸着ポテンシャル[J/mol]

標準 VOCs はベンゼンとする。この式で得られた吸着特性を表 2 に示す。得られた親和係数により吸着質が基準物質に比べどの程度吸着するかがわかる。表より、BPL においてはトルエン > ベンゼン > トリクロロエチレン > 1,1,1-トリクロロエタン > アセトン > 四塩化炭素 > メタノール、A10 においてはトリクロロエチレン > アセトン > ジクロロメタン > メタノールの順で活性炭に対する吸着力が強いことがわかった。比較的高濃度では A の変化が平衡吸着量に大きく影響を与えないが、極低濃度領域では吸着量に大きく影響を与える。したがって、極低濃度領域での吸着性を評価する際には、マイクロ孔容積に対応する W₀ 値よりはむしろ A₀ 値を用いて評価することが重要である。

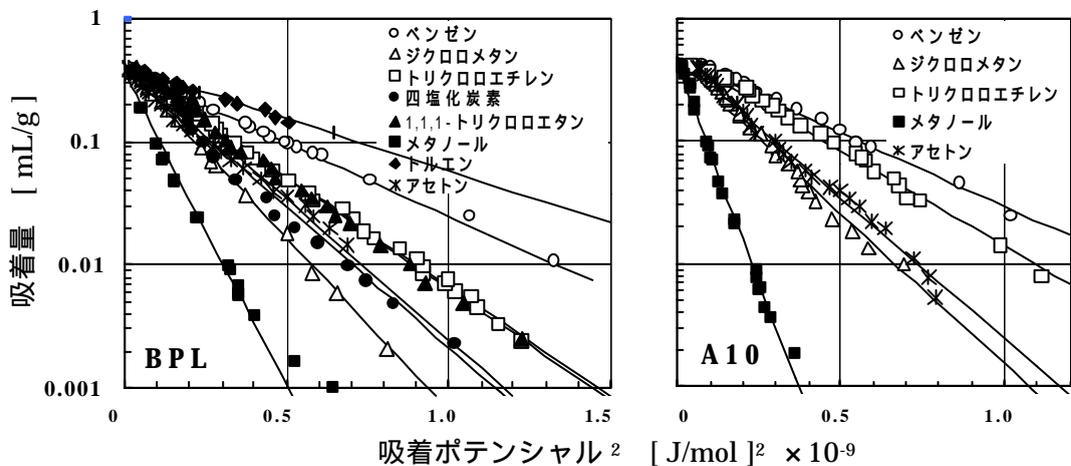


図 2 BPL、A10 に対する各 VOCs の D-R プロット

表2 D-R式より得られた特性値

	BPL		A10	
(cm ³ /g)	0.408		0.470	
Q ₀ (kJ/mol)	18.8		18.5	
ベンゼン	18.8	1.0	18.5	1.0
ジクロロメタン	12.0	0.64	13.6	0.74
トリクロロエチレン	15.8	0.84	16.9	0.91
四塩化炭素	13.8	0.73	-	-
1,1,1-トリクロロエタン	15.6	0.83	-	-
メタノール	9.4	0.50	8.2	0.44
トルエン	22.6	1.20	-	-
アセトン	14.2	0.76	13.8	0.75

表3 BPLにおけるToth式のパラメータ(20)

	m[mmol/g]	b[kPat]	t[-]
ベンゼン	4.57	0.0762	0.227
ジクロロメタン	6.38	0.311	0.409
トリクロロエチレン	6.50	0.133	0.243
四塩化炭素	6.90	0.229	0.266
1,1,1-トリクロロエタン	4.15	0.116	0.304
メタノール	11.7	0.557	0.505

表4 A10におけるToth式のパラメータ(20)

	m[mmol/g]	b[kPat]	t[-]
ベンゼン	7.00	0.094	0.231
ジクロロメタン	10.0	0.322	0.409
トリクロロエチレン	6.98	0.0976	0.275
メタノール	18.9	2.06	0.990

BPL、A10に対する各VOCsの吸着等温線を図3に示す。吸着等温線は(1)式に示すToth式を用いた。

$$N = mP[b + P^t]^{-1/t} \quad (2)$$

m : 飽和吸着量(mL/g) b : 平衡定数(kPa^t) P : 気相蒸気圧(kPa)

t : 不均一性を表す定数(-)

表3,4に活性炭それぞれのToth式によって得られたパラメータを示す。図4,図5に示すように、幅広い濃度範囲でToth式と一致した。また、圧力計では10⁻²kPaまでの低濃度領域でしか測定できなかったが、HS-GC法を用いれば10⁻⁷kPa(ppbレベル)までの極低濃度領域での測定が可能であることを示した。さらに、VOCsの気相濃度がppbレベルになると吸着キャパシティが1%以下と大きく低下することが明らかとなった。

各VOCsによって吸着量には差があり、中でも毒性の高いジクロロメタンの吸着量は低濃度領域では大きく減少するので活性炭吸着において注意すべき物質と言える。それに対してベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素の吸着力は活性炭と親和性があるため吸着量も大きい事も分かった。以上により、HS-GC法を用いれば、今まで困難であった極低濃度VOCsの吸着等温線の測定が可能となり、極低濃度領域における吸着特性の把握が可能となる事が明らかになった。

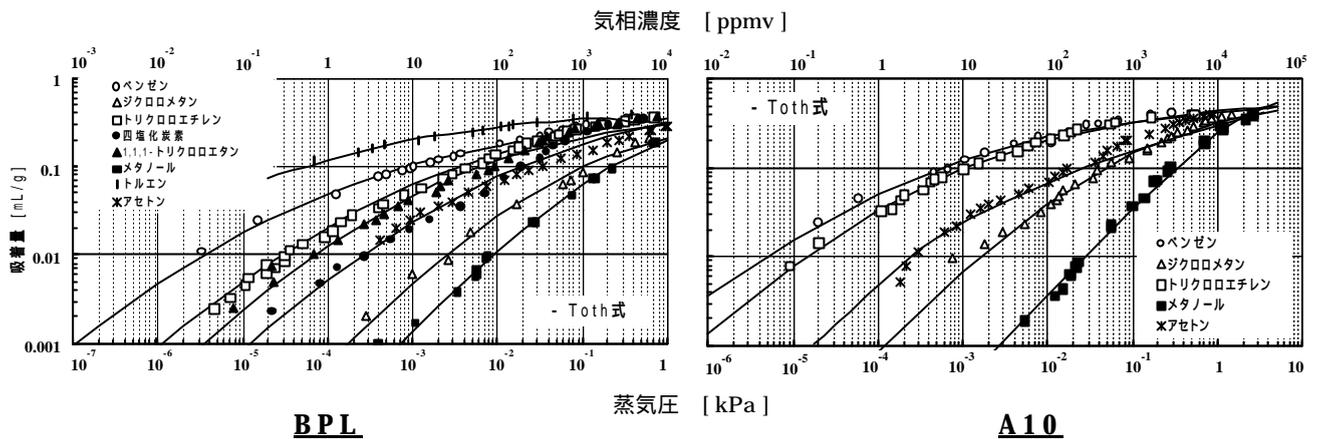


図3 BPL、A10 に対する各 VOCs の吸着等温線 (20)

4. 多成分吸着平衡の測定・解析

4-1 実験方法

単成分と同様に HS-GC 法を多成分に拡張して測定を行った。使用活性炭は BPL、使用 VOCs はジクロロメタン、トリクロロエチレン、トルエン、ベンゼン、アセトン、ベンゼンの 2 成分を用いた。

4-2 多成分吸着平衡理論

一般的な多成分吸着平衡理論として理想吸着理論 (IAST) を用いた。この理論は単成分吸着等温線のみを用いて熱力学的に多成分平衡吸着量を予測する理論である。吸着相とバルク相のモル分率の間に気液平衡でいうラウールの法則が成立するとして次式が得られる。

$$Py_i = p_i^0 x_i \quad (3)$$

P [kPa]: 気相全圧 y_i [-]: i 成分の気相モル分率, x_i [-]: i 成分の吸着相モル分率
 p_i^0 [kPa]: i 成分単独時での吸着平衡状態の表面圧 と同じ表面圧になる時の気相圧力
 平衡状態ではすべての成分の表面圧 は等しい。表面圧は吸着等温式と圧力の関数として式(3)で求められる。

$$\frac{pa}{RT} = \Pi_i(p_i^0) = \int_0^{p_i^0} \frac{n_i^0(p_i^0)}{p_i^0} dp_i^0 \quad (4)$$

p : 吸着相内の二次元圧力 [kPa] a : 二次元 n おける表面積 [m²/kg]

R : 気体定数 [8.314 J/(mol · K)] T : 吸着温度 [K]

n_i^0 [mmol/g]: 圧力が p_i^0 のときの単成分の吸着量

吸着相が理想溶液であると仮定すると合計吸着量は式(4)で求められる。

$$\frac{1}{n_T} = \sum_i \frac{x_i}{n_i^0(p_i^0)} \quad (5)$$

n_T [mmol/g]: 合計吸着量

吸着相モル分率の総和は 1 となるため式(5)が得られる。

$$\sum_i x_i = 1 \quad (6)$$

各成分の吸着量は式(6)によって得られる。

$$n_i = x_i n_T \quad (7)$$

全圧 P , 気相モル分率 y_i を指定すると式(2),(4),(5)の関係を満たす吸着相モル分率 x_i が得られることとなる。本研究において IAST によって推算する際の単成分吸着等温式に Toth 式を用いた。

4-3 実験結果

図 4 に 2 成分系 VOCs の HS-GC 法による吸着量実験値と IAS 理論による吸着量理論値の相関関係図を示した。また、式 (8) を用いて合計吸着量、成分 1、成分 2 の HS-GC 法による吸着量と IAS 理論による予測値との平均偏差を求めた。

$$n = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{n_{\text{expt.}} - n_{\text{calc.}}}{n_{\text{expt.}}} \right| \quad (8)$$

その結果、ジクロロメタン、トリクロロエチレンのは合計吸着量の平均偏差は 7.7%、ジクロロメタンの平均偏差は 14%、トリクロロエチレンの平均偏差は 13%となった。ベンゼン、トルエンにおいては、合計吸着量の平均偏差は 5.5%、ベンゼンの平均偏差は 19%、トルエンの平均偏差は 9%となった。したがって、ジクロロメタン、トリクロロエチレン、ベンゼン、トルエンの 2 成分系で各成分ともほとんど極性がなく平衡時の吸着相内の状態が理想溶液とみなせるために IAS 理論が適用可能であり、さらに単成分における吸着等温線が幅広い濃度範囲で正確に求められていたことから、HS-GC 法による吸着量実験値と IAS 理論による吸着量理論値がよく一致したと考えられる。

それに対して、アセトン、ベンゼンの場合においては、合計吸着量の平均偏差は 14%、アセトンの平均偏差は 44%、ベンゼンの平均偏差は 24%となった。アセトンの平均誤差が大きくなった理由として、極性のある物質は吸着相内で理想状態とみなせないため、IAS 理論による予測は困難であると考えられる。

以上により、HS-GC 法を用いれば VOCs の活性炭吸着に対する多成分吸着平衡においても容易に吸着量が求まるが明らかとなった。また、極性など類似した性質の VOCs の多成分吸着平衡には IAS 理論を用いれば任意の組成、濃度における吸着量の予測が可能であることが示された。

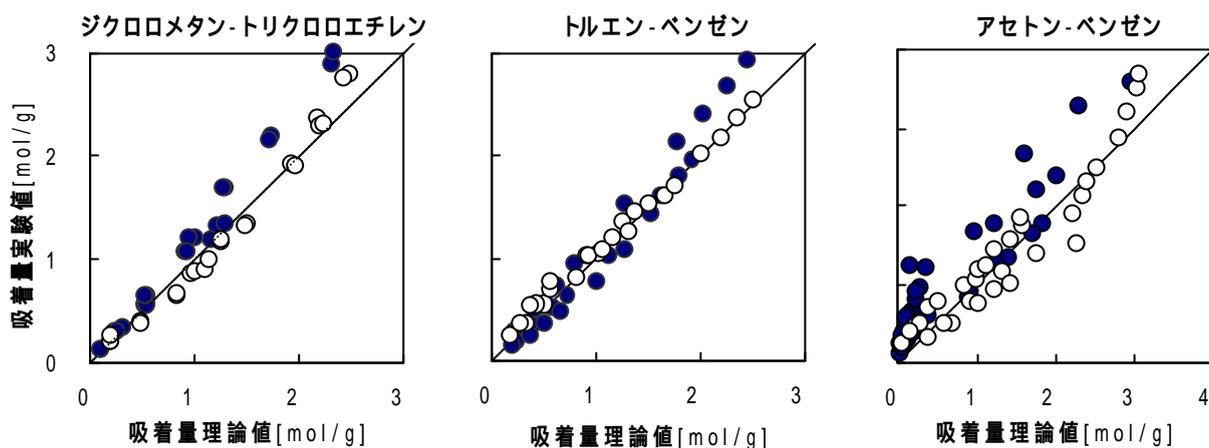


図4 HC-GC法による吸着量実験値とIAS理論による吸着量理論値の相関関係図

5. まとめ

HS-GC法を用いれば極低濃度VOCsの吸着特性の把握が可能となり、VOCsの極低濃度領域を考慮した吸着剤の選定と使用が可能となった

HS-GC法を用いれば容易に多成分吸着平衡の測定が可能であることを示した

極性など類似した性質のVOCsの多成分吸着平衡にはIAS理論を用いれば任意の組成、濃度における吸着量の予測が可能であることを示した

参考文献

- 1) 真田雄三、鈴木基之、藤本薫：新版 活性炭 - 基礎と応用 -、講談社(1992) p75
- 2) A.L Myers and D Valenzuela : Computer algorithm and graphical method for calculating adsorption equilibria of gas mixtures ,(1986) p 393
- 3) Mark P,Mark J. Rood, and Susan M. Larson : Gas Phase Adsorption of Volatile Organic Compounds and Water Vapor on Activated Carbon Cloth, (1997),p315