活性炭吸着—超臨界抽出の過程における TCE および PCE の変化

中 井 敏 博* 佐 藤 芳 夫*
高 橋 信 行* 加 藤 義 重*

Chemical Changes of TCE and PCE in the Process of Activated Carbon Adsorption—Supercritical Extraction

Toshihiro NAKAI*, Yoshio SATO*,
Nobuyuki TAKAHASHI* and Yoshishige KATO*

* Hydrospheric Environmental Protection Department, National Institute for Resources and Environment, 16-3, Onogawa, Tsukuba, Ibaraki 305-0053 Japan

Abstract

The objective of this study is to obtain the knowledge about the chemical changes of trichloroethylene (TCE) or tetrachloroethylene (PCE) in the processes of activated carbon adsorption and extraction by supercritical carbon dioxide.

TCE was extracted from 3 kinds of TCE loaded activated carbon samples —adsorbed from 100 ppm of aqueous solution, adsorbed from N₂ gas blown through TCE saturated aqueous solution and adsorbed directly—. The infrared spectra of the fluids filtered by zeolite for dehydration after extraction showed normal TCE spectra. So, TCE did not change chemically in these processes.

The infrared spectra of some fluids for the activated carbon samples adsorbed from 50 ppm of PCE aqueous solution revealed the presence of not only PCE, but of TCE also. The dechlorination of PCE to TCE was found to occur in activated carbon fixed bed with adsorption from PCE aqueous solution. Produced TCE was able to be separated from PCE in the activated carbon fixed bed by “chromatographic effect”. In the process of extraction by supercritical carbon dioxide, PCE was found not to change chemically.

So, using the process of “activated carbon adsorption—supercritical carbon dioxide extraction”, TCE or PCE were able to be recovered without contaminations of water or products by decompositions, such as hydrolysis.

Key words: supercritical extraction, adsorption, chemical change, chlorinated ethylene, recovery

1. はじめに

土壌や吸着剤などの固相から超臨界二酸化炭素によって化学物質を分離、回収する手法は、抽出後の使用済み溶剤の処分が簡単で二次汚染を伴わない点や、蒸留などの加熱法に比べ室温付近の温和な条件で操作できるなどの利点があり、この手法の研究は進展しつつある。このような操作において、化学物質が変化するか否かは、化学物質の再利用、分析、二次汚染いずれの観点からも極めて重要な問題である。

トリクロロエチレン (TCE) やテトラクロロエチレン (PCE) などの有機塩素系溶剤の処理法としては酸化や

還元による分解法があるが^{1,2)}、可能であれば回収して再利用した方がよい。回収専門の業種も存在しているが、回収方法として使用済み活性炭から水蒸気や熱風で溶剤を脱着させる方法では、加水分解などの熱分解による生成物や水分が溶剤に混入し、再生品としての性能が劣化する³⁻⁵⁾。そこで、脱着を室温付近の操作である超臨界二酸化炭素抽出で行えば⁶⁾、このような問題は生じないと考えられる。しかし、最近、超臨界二酸化炭素も条件により反応媒体ともなることが注目されており⁷⁾、これら有機塩素系溶剤が変化するかどうかは吸着の過程も含めて検討する必要がある。

ここでは化学物質として TCE および PCE を、固相と

しては土壌より複雑でない活性炭を用いて、吸着や超臨界二酸化炭素抽出の過程でこれら有機塩素系溶剤が変化するか否かを検討した。

2. 実験方法

2.1 超臨界抽出および抽出流体の赤外吸収測定

Fig. 1 に示す装置の抽出セルに有機塩素系溶剤を吸着させた活性炭試料0.1g をとり、超臨界二酸化炭素を温度35°C、圧力100kg・cm⁻²、流速0.1l・min⁻¹(Fig. 1 のガスメータによるもので、気体としての流速)の条件で流通させた。抽出直後の流体を赤外分光光度計のフローセルに導くことにより、吸収スペクトルの経時変化を求めた。

2.2 活性炭試料の調製

和光純薬工業社製特級の TCE および PCE を用いて、水溶液吸着、水溶液の曝気吸着、および直接吸着の3種類の活性炭試料を調製した。活性炭は CALGON 社製の CAL 炭を20~30メッシュとしたものを使用した。

水溶液吸着活性炭試料は固定床吸着により調製した。内径10mmφ のガラスカラムに活性炭10g を充填し、100 ppm の TCE 水溶液を流速 3 ml・min⁻¹で130l 流した後の活性炭を取り出し、35°C でケミカルポンプにより吸引乾燥することによって TCE 吸着活性炭の試料を得た。PCE 吸着活性炭の試料は、内径 5 mmφ のガラスカラムに活性炭 5 g を充填し、50ppm の PCE 水溶液を流速0.5 ml・min⁻¹で流し、上記の方法で乾燥させることにより得た。水溶液150l 流した後の試料を PCE 吸着活性炭試料 A とした。また、50l 流した後の活性炭から得た試料を試料 B とした。

曝気吸着活性炭試料は、1 l の三角フラスコに蒸留水 900ml、TCE10g をとりマグネチックスターラーで攪はんしながらチッ素ガスを20ml・min⁻¹の流速で吹き込み、

このガスを活性炭が 5 g 充填された内径 5 mmφ のガラスカラムに通して吸着させた後、活性炭を取り出し、吸引乾燥することにより得た。

直接吸着活性炭試料は、3 g の活性炭を TCE または PCE に浸漬し、吸引してこれら溶剤を沸とうさせ活性炭の細孔内の気泡を完全に出し、活性炭を濾紙上に取り出して活性炭表面の溶剤を除去した後200ml の三角フラスコにとり、フラスコの口を穴の開いた濾紙で栓をし、恒温振とう機により50°C で1週間振とう乾燥させることにより得た。このとき式1で示す重量増加 f ⁸⁾は乾燥時間とともに Table 1 のように減少した。ここで W_0 は吸着前の活性炭重量、 W は吸着後の活性炭重量である。

$$f = W/W_0 \quad (1)$$

これら3種の活性炭の吸着に伴う重量増加 f は Table 2 のようである。

2.3 分析方法

Fig. 1 の赤外分光光度計は日本分光社製 FTIR230 で、フローセルは材質 ZnS、耐圧300kg・cm⁻²である。測定は抽出中の流体の吸収スペクトルと抽出前の超臨界二酸化炭素のバックグラウンドとしての吸収スペクトルの差スペクトルを求める方法によった。

赤外吸収スペクトルに及ぼす水分の影響を除くときは、Fig. 1 の抽出器と赤外用フローセルの間にゼオライトカラムを挿入した。カラムはステンレス製4.5mmφ×70mm のもので、クロマト工業社製ゼオライト 3 A を充填して使用した。

水溶液中の有機塩素系溶剤の分析は島津製作所製ガスクロマト GC-14APT で行った。カラムは siliconDC-550、20%、クロモソルブ AWD MCS のガラスカラム 2 m、または DB624、0.32mmφ×60m のキャピラリーカラムを目的により使い分けた。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

Table 1 Decreases of the f values of the activated carbon samples adsorbed directly, accompanied by drying

Time (h)	1	2	3	4	5	24	48	96	168
T C E	1.57	1.51	1.49	1.47	1.46	1.39	1.35	1.30	1.24
P C E	1.57	1.56	1.55	1.54	1.53	1.49	1.46	1.41	1.37

Table 2 f values of the activated carbon samples

activated carbon	T C E	P C E
from aqueous solution	1.25	A: 1.39 B: 1.28
from N ₂ gas	1.20	1.29
directly	1.24	1.37

Fig. 2 IR spectra of the fluids after the extractions of TCE loaded activated carbons (from upper, activated carbon loaded from aqueous solution, loaded from aqueous solution blown N₂ gas, and loaded directly)

3. 実験と結果

3.1 TCE 吸着活性炭の抽出流体の赤外吸収スペクトル

TCE の水溶液吸着、水溶液の曝気吸着、直接吸着の 3 種類の活性炭試料を抽出した。抽出直後の流体の赤外吸収スペクトルを上から順に Fig. 2 に示す。この図で 2,200~2,500cm⁻¹の大きな変動は二酸化炭素によるもので、この部分は除外して考える。図の 3 種のスペクトルで、1,600cm⁻¹付近の吸収帯は形状が異なっている。直接吸着の活性炭試料によるスペクトルは TCE の標準的な赤外吸収スペクトルと等しいので⁹⁾、水溶液吸着および水溶液の曝気吸着のものの方の形状が異なると言える。このことから形状が異なるのは水分の影響で、1,640

Fig. 3 IR spectrum of the fluid filtered with zeolite after the extraction of the activated carbon loaded TCE from aqueous solution

Fig. 4 IR spectra of the fluids after the extractions of PCE loaded activated carbons (from upper, sample A, sample B and activated carbon loaded directly)

cm⁻¹にある H-OH 変角振動の吸収が重なっているものと考えられる¹⁰⁾。そこで水溶液吸着活性炭を抽出し、抽出直後の流体をゼオライト充填管に通した後スペクトルを測定したところ Fig. 3 のようで、このスペクトルは TCE の標準的な赤外吸収スペクトルと等しかった。このことからいずれの吸着法によっても、TCE の活性炭吸着

および上記条件での超臨界抽出によっては TCE は変化しないと考えられる。

3.2 PCE 吸着活性炭の抽出流体の赤外吸収スペクトル

水溶液吸着における活性炭試料 A と試料 B および直接吸着の活性炭試料について、超臨界二酸化炭素を流し抽出した。このときの赤外吸収スペクトルを上から順に Fig. 4 に示す。また、このときの処理水のガスクロマトグラムの一例を Fig. 5 に示す。

Fig. 4 で $1,600\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収形状の違いは TCE に関する前項で示した水分の影響であり問題ない。しかし、試料 B では $1,260\text{cm}^{-1}$ や $3,100\text{cm}^{-1}$ 付近の形状が他のものと異なり、これは水分によるものではない。この図と Fig. 2 を比較することにより、試料 B からは PCE と同時に TCE が抽出されたことが分かる。これは Fig. 5 の結果と一致する。Fig. 5 は DB624 カラムに 100°C で処理水 $1\text{ }\mu\text{l}$ を直接注入し、FID 検出器により検出したもの

Fig. 5 Chromatogram of the effluent water from the activated carbon fixed bed for the adsorptive treatment of PCE 50ppm aqueous solution

Fig. 6 Breakthrough curve for the adsorptive treatment of PCE 50ppm aqueous solution by activated carbon fixed bed

で、2.4分および5.3分のピークは蒸留水にも現れるものである。3.9分および6.1分のピークはそれぞれ TCE および PCE に対応する。従って、PCE 水溶液が活性炭固定床を通るとき PCE が脱塩素化して TCE となり、活性炭に吸着し、超臨界二酸化炭素によって抽出されたものと考えられる。PCE は嫌気性条件においては生物学的に TCE を経て cis-ジクロロエチレン (DCE) へと脱塩素化されることが知られている¹¹⁾。Fig. 5 で 3.0 分に cis-DCE の微少な痕跡が認められるが、処理水全範囲にわたって、実質的にはほとんど生じなかった。しかし、活性炭固定床吸着を長時間続けると微生物が関与して、固定床が還元性になることがあり¹²⁾、そのため TCE までは脱塩素化されやすいものと考えられる。このときの処理水濃度の経時変化は Fig. 6 のようで、PCE が破過する前に TCE が破過するのは、PCE の吸着力が TCE より大きい⁹⁾、クロマト効果によって TCE が押し出されたものである。

3.3 脱着の経時変化および圧力依存性

TCE の顕著な特性吸収帯で、水分の影響を受けない $1,254\text{cm}^{-1}$ および $3,094\text{cm}^{-1}$ の吸収について吸光度の経時変化を求めた。TCE 水溶液吸着活性炭試料に関する結果を Fig. 7 に示す。この測定装置では吸光度は 1.0 程度以下では濃度と比例するので、この図は TCE の脱着濃

Fig. 7 Time dependences of the adsorbances of two absorption bands in the IR spectrum for the extraction of TCE loaded activated carbon

Fig. 8 Saturation of maximum absorbance in Fig. 7 for the activated carbon loaded TCE from aqueous solution, and the same kind of saturations for another samples shown in figure

Table 3 Comparison of the absorbances of two absorption bands in Fig. 7

time (min)	absorbance		ratio (a/b)
	a	b	
2	0.643	0.250	2.6
4	0.470	0.183	2.6
6	0.226	0.086	2.6
8	0.130	0.053	2.5
10	0.086	0.034	2.5

band a : 3094cm⁻¹ band b : 1254cm⁻¹

Table 4 Absorbance saturation (%) in Fig. 8, under the condition below critical pressure

pressure (kg. cm ⁻²)	absorbance saturation(%)			
	①	②	③	④
40	0	1.5	0	0
50	1.0	2.5	0	0
60	3.0	4.5	0.5	2.1
70	7.0	8.5	3.4	5.2

- ① TCE;aqueous ② TCE;direct
- ③ PCE;aqueous ④ PCE;direct

度の経時変化に対応する。スタートから立ち上がりまでの時間差があるが、これは測定操作によるもので、立ち上がりの位置が実質的なスタートである。Fig. 7において、3,094cm⁻¹の吸光度の1,254cm⁻¹の吸光度に対する比はTable 3のようで、時間によりほぼ一定している。すなわち、2本の吸収ピークでの吸光度曲線はほぼ対応している。

次に脱着の圧力依存性について検討した。Fig. 7で脱着に伴う吸光度は極大値を持ったが、この極大値を温度35℃において抽出圧力を変えて求めた結果、圧力が増加するに従い極大値は上昇し、300kg・cm⁻²以上ではほぼ一定となった。300kg・cm⁻²における吸光度極大値に対する各圧力における吸光度極大値の比をFig. 8に示す。この図より、TCE 吸着活性炭はPCE 吸着活性炭に比べ低い圧力で抽出できること、また同じTCE 吸着活性炭やPCE 吸着活性炭でも、水溶液吸着によって得た試料より直接吸着によって得た試料の方が低い圧力で抽出できることが分かった。このことは水溶液吸着によって得た試料が直接吸着によって得た試料より抽出しにくいということである。先にみたように、水溶液吸着による活性炭試料から抽出したTCEやPCEの赤外吸収スペクトル

Table 5 Effect of pressure on the absorbance ratio of 3,094cm⁻¹ band to 1,254cm⁻¹ band of TCE spectrum

pressure (kg. cm ⁻²)	100	150	200	250
ratio	2.60	2.72	2.87	2.93

Fig. 9 IR spectrum of the fluid after the extraction of PCE loaded activated carbon held in supercritical carbon dioxide of the temperature of 35℃ and the pressure of 100 kg・cm⁻² for 24 hours

は変化していない。従って、抽出しにくくなったのは水溶液吸着することによりTCEやPCEの分子構造が変化したためではない。

また、Fig. 8において、TCEやPCEは臨界圧以下でも抽出されている。そのときのFig. 8の縦軸の値(吸光度比)はTable 4のようで、特にTCEの直接吸着による活性炭では圧力40kg・cm⁻²付近から抽出されることが分かった。これらの抽出における赤外吸収スペクトルはいずれも標準のもので、臨界圧以下の抽出においてもこれら有機塩素系溶剤の分解はおこらないといえる。

なお、細かくみるとTCEではTable 5のように赤外吸収スペクトルの3,094cm⁻¹の吸光度の1,254cm⁻¹の吸光度に対する比は圧力が上昇するに従って上昇している。

3.4 封入試験

以上のように、超臨界二酸化炭素による抽出においてはTCEやPCEの分解はおこらなかった。しかし、以上で行った抽出は小さい抽出セル中に活性炭試料の少量をとり、超臨界二酸化炭素を流すもので、TCEと超臨界二酸化炭素の接触時間は極めて小さい。このため、試料の量が多く接触時間が長くなっても変化しないかを確認する必要がある。そこで5 mlの耐圧容器にTCE水溶液吸着の活性炭試料3 gをとり、温度35℃、圧力100kg・cm⁻²で超臨界二酸化炭素を封入し、24時間後の超臨界流体の赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、TCEに関しては全く変化が認められなかった。PCEに関しては

Fig. 9 のようで微少な変化はあるようだが、実際の処理では接触時間はそれほど長くないので問題ないと考えられる。

4. ま と め

TCE や PCE を活性炭吸着し、その活性炭から超臨界二酸化炭素によってこれら有機塩素系溶剤を抽出する過程において、これら溶剤が変化するか否かについて検討し、以下の結果を得た。

(1) TCE の水溶液吸着、水溶液の曝気吸着および直接吸着による活性炭試料を超臨界二酸化炭素抽出したときの抽出直後の流体の赤外吸収スペクトル測定から、TCE の活性炭吸着および超臨界抽出において TCE の分解はおこらないことが分かった。

(2) PCE の水溶液吸着活性炭から超臨界二酸化炭素抽出したときの赤外吸収スペクトルは PCE 以外に脱塩素化されて生じた TCE が混入するときもあった。これは活性炭固定床吸着の過程で脱塩素化が生じたもので、生成した TCE は固定床でクロマト効果により PCE と分離できること、超臨界二酸化炭素抽出の過程では PCE の分解はおこらないことが分かった。

(3) 水溶液吸着によって得た活性炭試料は直接吸着の試料より TCE や PCE の抽出性が悪かったが、この抽出性の差はこれら溶剤の化学構造変化によるものではないと考えられた。

(4) TCE や PCE を吸着した活性炭と超臨界二酸化炭素を耐圧容器中に24時間封入してもこれら有機塩素系溶剤はほとんど分解しないこと、従って、これら有機塩素系溶剤を吸着した活性炭から溶剤を脱着し回収するのに、水蒸気や熱風の代わりに超臨界二酸化炭素を使用す

ることにより、分解生成物や水分などの不純物を含まない高品質の再生品を得る可能性があることが分かった。

(原稿受付 1997年8月5日)

(原稿受理 1997年12月8日)

参 考 文 献

- 1) 田中啓一(1997) 有機塩素化合物の光触媒酸化処理の機構と応用, 水環境学会誌, **20**, 68-71.
- 2) 竹村洋三, 向井達夫, 妹尾健吾, 鈴木基之(1995) 鉄多孔体による有機塩素化合物の還元分解, 化学工学論文集, **21**, 22-31.
- 3) 猪狩庸一(1991) 溶剤回収システム, サーキットテクノロジー, **6**, 192-199.
- 4) 浦野紘平(1990) 有機塩素系溶剤の除去・回収技術, 公害と対策, **26**, 1155-1168.
- 5) 未来工学研究所(1992) 有機塩素化合物排出抑制技術動向調査, 環境庁委託調査研究報告書, 31-48.
- 6) 中井敏博, 芦子揚, 佐藤芳夫, 加藤義重(1994) 有機塩素化合物の活性炭吸着および吸着活性炭の超臨界二酸化炭素による再生, 日本化学会誌, **1994**, 371-375.
- 7) 生島豊(1994) 超臨界二酸化炭素雰囲気下での有機化学反応, 化学と工業, **47**, 763-765.
- 8) 中井敏博, 佐藤芳夫, 高橋信行, 加藤義重(1992) ニトロベンゼンを吸着させた活性炭の超臨界二酸化炭素による再生, 日本化学会誌, **1992**, 1374-1379.
- 9) 堀口博(1993) 赤外吸光図説総覧—有機構造化学の基礎と実際—, pp51, 167, 三共出版.
- 10) 中西香爾, P.H. Solomon, 古館信生(1993) 赤外線吸収スペクトル—定性と演習—, 第26版, p7, 南江堂.
- 11) 二宮勝幸, 酒井学(1993) 分解反応モデルによるテトラクロロエチレンおよびその分解物質の挙動解析, 水環境学会誌, **16**, 742-746.
- 12) Craveiro D.F.A. and Malina J.F.Jr. (1992) Bioregeneration of granular activated carbon, *Water Sci Technol*, **26**, 2293-2295.