

地下水中の VOC (揮発性有機化合物) 除去を目的とした加圧状態における無限希釈活量係数測定

日大生産工 (院)
日大生産工

湯原 道朗
辻 智也、日秋 俊彦

1. 緒言

近年、VOC (揮発性有機化合物) による環境汚染が深刻化しており、環境省により平成 18 年 4 月 1 日から「VOC の排出規制」が開始され、VOC 排出量を 30% 削減する必要がある。また、VOC は比重が大きく、粘度が低く、地盤に浸透しやすいため、飲料用地下水に混入して人体に悪影響を及ぼすことがある。それらを除去するための分離装置の設計には気液平衡データが不可欠となるが、微量成分の分離を目的とした設計を行うには、水中における有機化合物の無限希釈活量係数()が有効な情報となる。

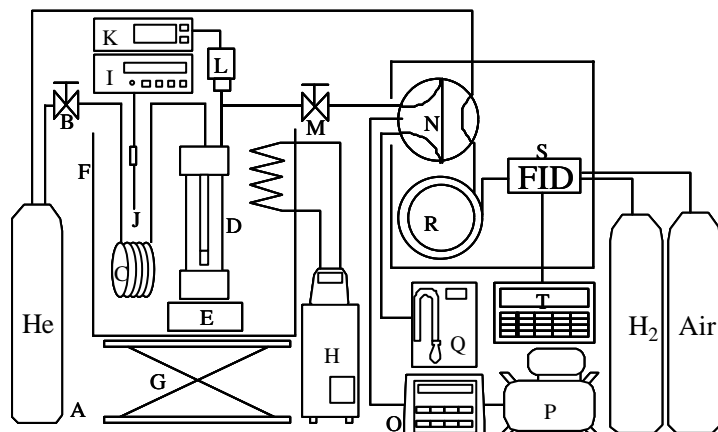
従来、値は大気圧下で測定されており、実際の地下水を仮定した加圧条件における値の測定例は皆無である。そこで本研究では、無限希釈活量係数を直接測定する方法として Leroi¹⁾らが提案した Gas-stripping 法による無限希釈活量係数測定装置を使用し、温度範囲 283.15 K から 303.15 K、圧力範囲大気圧から 1 MPa での水中におけるベンゼン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロメタンの測定を行ったものである。

2. 測定装置と実験

本研究で使用した測定装置の概略を図 1 に示す。測定は、はじめに試料が無限希釈濃度 ($10^{-3} \sim 10^{-6}$) となるように調整し平衡セル内に導入する。平衡セルは一定温度に保たれ

た恒温水槽内に設置し、測定温度になるまで、セル内の溶液を攪拌する。気相を系外に押し出すキャリアガスは、ヘリウムを使用した。ヘリウムは流量調節バルブで一定流量とした上で耐圧平衡セル中の溶液をストリップする。恒温水槽内は循環ポンプにて冷媒を供給し温度安定性を高め、温度範囲 ± 0.02 K とした。また、セルの取り外しを円滑に行うため油圧式ジャッキで恒温水槽の高さが調節できるようにした。本研究で新たに作製した耐圧セルを図 2 に示す。耐圧平衡セルの仕様は、耐圧 2 MPa、内容積 96 cm³ であり、ガス入口中央管の先端部のガラスフィルターにて微細な気泡が発生するような構造になっている。セル内の圧力制御はバックプレッシャーバルブにて行い、気液平衡状態にした。圧力の制御は 1% 以内である。また、正確な流量を平衡セルの下流側で、石鹸膜流量計を用いて測定をした。平衡セルから押し出される気相成分は六方バルブをリモートタイマーにより一定時間ごとに採取し、組成分析部である水素イオン化型ガスクロマトグラフにより気相中の溶質濃度変化を決定した。カラムはステンレス充填カラムを使用し、充填剤は極性物質の分離に適した PorapakQ mesh 80/100 を用いた。

得られた気液平衡データから Leroi らにより提案された式 (1)を用いて を算出した。



A: ポンプ B: 流量調節バルブ C: 予熱管 D: 耐圧平衡セル E: マグネチックスターラー
F: 恒温水槽 G: 油圧式ジャッキ H: 循環冷却機 I: デジタル温度計 J: 白金測温抵抗体
K: デジタル圧力計 L: 圧力センサー M: バックプレッシャーバルブ N: 六方バルブ
O: リモートタイマー P: コンプレッサー Q: 石鹸膜流量計 R: カラム
S: ガスクロマトグラフ (FID) T: 積分器

図1 測定装置概要図

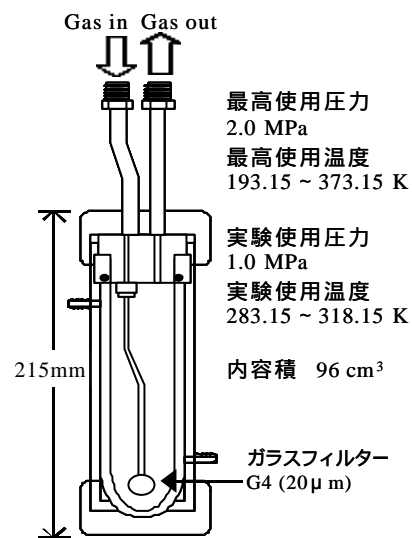


図2 耐圧平衡セル

$$\ln\left(\frac{S}{S_0}\right) = \left(\frac{g^{\circ} P_1^{\circ}}{P_2^{\circ}} - 1\right) \ln\left(1 - \frac{P_{cell}}{P_{cell} - P_2^{\circ}} \cdot \frac{D_{act} P_2^{\circ}}{N_2 RT} \cdot t\right) \quad (1)$$

ここで、 S は一定時間ごとの溶質のピーク面積、 S_0 は時間 $t = 0$ における溶質のピーク面積、 P_1° 、 P_2° は純溶質、純溶媒の蒸気圧、 P_{cell} はセル内の圧力、 D_{act} はセル内の純ヘリウムガス流量、 N_2 は溶媒のモル数、 R は気体定数、 T は測定温度、 t は測定時間を示す。なお、 D_{act} はセル内の正確な圧力を求めるため、圧力損失、水蒸気圧により補正を行ったもので式(2)に示す。

$$D_{act} = D_{soap} \cdot \frac{T_{measur}}{T_{room}} \cdot \frac{P_{cell} - P_{H_2O}}{P_{cell}} \quad (2)$$

ここで、 D_{exp} は石鹸膜流量計で測定されるヘリウム流量、 T_{measur} は測定温度、 T_{room} は石鹸膜流量計付近の気温、 P_{H_2O} はサチュレータ付近の気温における水蒸気圧、 P_{cell} は平衡セル内の圧力を表している。この補正を行なうことにより、 D_{act} と D_{soap} は 2 ~ 4 % ほど相違を示した。

3. 結果及び考察

無限希釈領域内の初期濃度でキャリアガス流量 20 ~ 30 ml/min、温度範囲 283.15 K から 303.15 K における水溶媒中のベンゼン、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロメタンの を圧力範囲 大気圧 ~ 1 MPa で測定した。大気圧下におけるベンゼン + 水系の実測値を Gmehling²⁾ら、Cooling³⁾ら、Tucker⁴⁾ら、Zhang⁵⁾らとともに図 3 に示す。一般的に水に対する溶解度の低い溶質の は測定方法によって大きく異なる。しかし、水中のベンゼンの は測定者間の誤差が最大でも 10 % 以内であった。また、図 3 で示すように低温になるにつれて 値が上昇する結果が得られた。この傾向は、表 1 に示した 4 種類の溶質についても同様であった。

図 4 にベンゼン + 水系の各温度における の圧力依存性を示した。測定結果より と圧力、温度の関係は式(3)で表わせることが分かった。

$$g^{\circ} = \frac{a - b \times T [K]}{P [Pa]} \quad a = 601.191 \quad b = 1.259 \quad (3)$$

式(3)による相関結果は図 4 中の実線で示した。実測値と相関値の平均偏差は 2.44 %、最大偏差は 7.75 % であった。また、テトラクロロエチレン、トリクロロエチレン、1,2-ジクロロメタンについてもベンゼンと同様に式(3)により良好な相関結果が得られた。

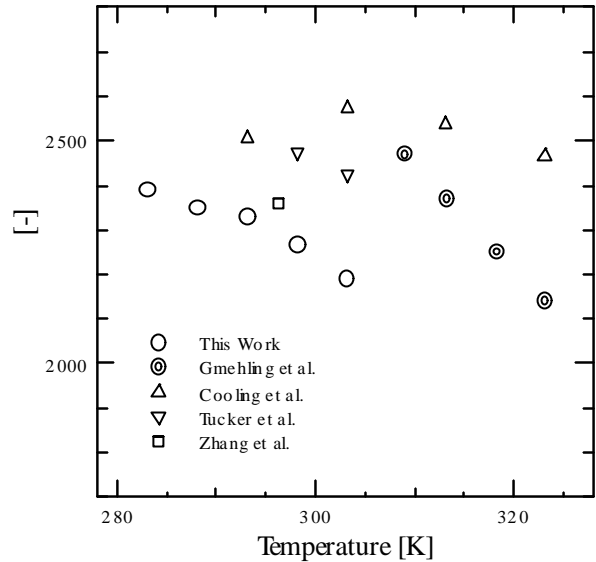


図3 大気圧におけるベンゼン + 水の 値

表1 各溶質における283.15 ~ 303.15 Kの 値

Solute	Temperature [K]				
	303.15	298.15	293.15	288.15	283.15
Benzene	2190	2264	2330	2350	2390
Tetrachloroethylene	27040	28393	30031	31709	32580
Trichloroethylene	4512	4606	4639	4663	4717
1,2-Dichloroethane	629.3	634.9	641.9	645.7	647.0

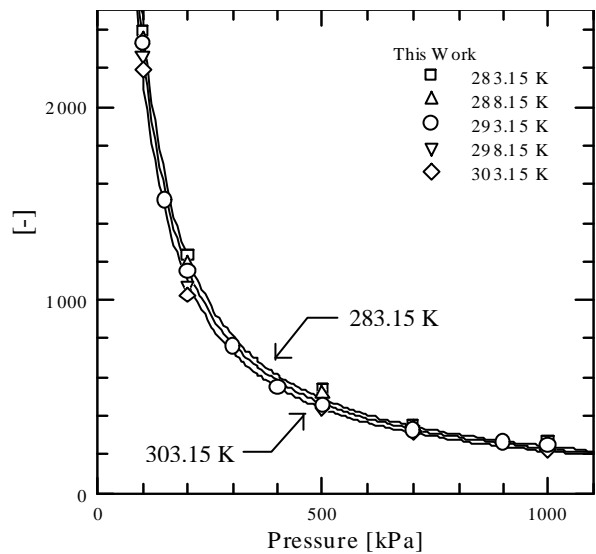


図4 各温度におけるベンゼン + 水系の 値

4. 参考文献

- 1) J.C.Leroi *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 16 (1977) 139.
- 2) Z. Atik, D. Gruder, M. Krummen, and J. Gmehling; *J. Chem. Eng. Data* 49, (2004) 1429-1432
- 3) M.R.Cooling *et al.*, *Fluid Phase Equilib.*, 81(1992) 217.
- 4) E.E. Tucker *et al.*, *J. Soln. Chem.*, 10(1981)1.
- 5) S.J. Zhang, *Postdoctoral Research Report, Beijing University of Chemical Technology*, 1995, P.58