

|           |   |
|-----------|---|
| 氏名        | <small>なかいとしひろ</small><br>中井敏博                        |
| 授与学位      | 博士(工学)  |
| 学位授与年月日   | 平成11年3月10日  |
| 学位授与の根拠法規 | 学位規則第4条第2項  |
| 最終学歴      | 昭和40年4月<br>東京工業大学大学院理工学研究科化学工学専攻修士課程修了                |
| 学位論文題目    | 活性炭吸着および超臨界二酸化炭素抽出による水中有機化合物<br>質の分離・回収に関する研究         |
| 論文審査委員    | 主査 東北大学教授 松岡 功 東北大学教授 千田 信<br>東北大学教授 榎本兵治 東北大学教授 梅津良昭 |

## 論 文 内 容 要 旨

### 第 1 章 緒 論

近年、化学物質の使用量の増大、多様化により、環境の化学物質による汚染は深刻な問題となっており、効果的な対策技術の開発が要請されている。難微生物分解性の有機化学物質を含む排水の処理では、物理・化学的な手法によって分解する研究が多い。しかし、分解法は有害な化学物質による二次汚染（例えばダイオキシン生成）に注意を払わなければならない、分離法に比べ原理的にエネルギー消費が大きい。従って、可能なものは分離・回収し、再利用する方向が環境的にも経済的にも有利であると考えられる。水溶液中の有機化学物質を分子形の変化なしに分離・回収する手段として活性炭吸着・超臨界二酸化炭素抽出の手法が有効か否かを検証すること、およびこの技術関連の基礎的知見を得ることが本研究の目的であり、水環境上重要な芳香族ニトロ化合物及び有機塩素化合物（有機塩素系溶剤）を対象として検討を行った。

## 第2章 化学物質の活性炭による吸着と実験試料の調製

本章では芳香族ニトロ化合物及び有機塩素系溶剤水溶液の活性炭吸着処理について検討した。6種類の芳香族ニトロ化合物の吸着等温線はいずれの化合物に対してもFreundlich型であり、吸着性は極めて良く、吸着量の多い方から、ジニトロフェノール(DNP)、*o*-ニトロクロロベンゼン(ONC)、*o*-ニトロトルエン(ONT)、*o*-ニトロフェノール(ONP)、*o*-ニトロアニリン(ONA)、ニトロベンゼン(NB)の順で親水性-疎水性との相関が認められた。有機塩素系溶剤水溶液に対しては、揮発による誤差が極めて少ない取り扱い方法を考案し、これにより吸着等温線を測定した。トリクロロエチレン(TCE)はテトラクロロエチレン(PCE)より吸着量は小さいが、固定床吸着により充分対応できることを示した。また、次章以下で使用する有機化合物を吸着した活性炭の調製法について述べた。

## 第3章 活性炭に吸着された芳香族ニトロ化合物の超臨界流体による分離

本章では芳香族ニトロ化合物吸着活性炭の超臨界二酸化炭素によるこれら化合物の抽出と活性炭の再生について検討した。いずれの芳香族ニトロ化合物に対しても超臨界二酸化炭素抽出後、二酸化炭素を分離したものの水および*n*-ヘキサン溶液の可視・紫外吸収スペクトルはそれぞれ原試薬のそれらと一致することから、抽出によって分子形は変化をしないことを確認した。NB吸着活性炭の細孔分布は超臨界二酸化炭素による抽出の進行に伴って、半径10Å付近の細孔が増加し、原活性炭とほぼ同じ分布を持つようになること、および抽出後の活性炭は原活性炭とほぼ同様の吸着性が得られることから、活性炭の再生は充分に行われることを示した。NB吸着活性炭及びONP吸着活性炭について、再生率に及ぼす圧力、温度の影響を検討し、200kg/cm<sup>2</sup>以上の圧力においては温度が上昇するに伴い再生率は上昇するが、100kg/cm<sup>2</sup>以下の圧力では温度が上昇する

に伴い再生率は減少し、再生率に及ぼす温度の影響に逆転現象が認められた。これは、NBやONPの超臨界二酸化炭素への溶解度に逆転現象が存在し、このため超臨界二酸化炭素中のこれら化合物の活性炭吸着における吸着等温線に逆転現象が生じ、これが再生率に影響を及ぼすためと解釈した。また、6種の芳香族ニトロ化合物を吸着した活性炭はいずれも超臨界二酸化炭素によってよく再生されるが、 $200\text{ kg/cm}^2$ 、 $35^\circ\text{C}$ における再生率は、 $\text{ONT} \approx \text{NB} > \text{ONC} \approx \text{ONP} > \text{DNP} > \text{ONA}$ の順であり、再生率とn-ヘキサンへの溶解性の間におおよその相関性が認められた。

#### 第4章 活性炭に吸着された有機塩素系溶剤の超臨界流体による分離

本章ではTCEやPCEを吸着した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方法について検討した。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温度 $35^\circ\text{C}$ 、圧力 $100\text{ kg/cm}^2$ で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は $1600\text{ cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークの形状に違いが認められたが、これは水分の影響によるものであり、ゼオライト3Aを通して水分の影響を除くと標準的なTCEのスペクトルが得られた(図1)。従って、TCEの活性炭吸着および超臨界二酸化炭素抽出においてTCEの分子形は変化せず、減圧前にゼオライト層を通すことにより水分を含まないTCEを回収することが可能である。一方、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

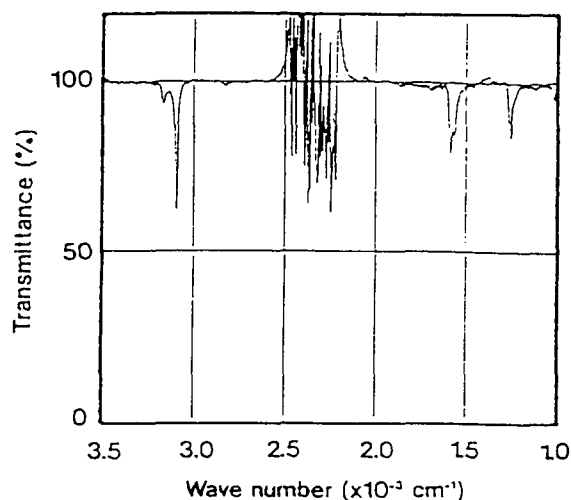


Fig.1 IR spectrum of the fluid filtered with zeolite after the extraction of the activated carbon loaded with TCE from aqueous solution

素化されて生じたTCEが検出されたが、これは活性炭固定床吸着の過程での脱塩素化によるもので、超臨界二酸化炭素抽出の過程での変化によるものではないことを確かめた。なお、生成したTCEは固定床でのクロマト効果によりPCEと分離可能である。有機塩素系溶剤を吸着した活性炭と温度35℃、圧力100kg/cm<sup>2</sup>の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の分子形は殆ど変化しなかった。この結果は抽出後に行われる有機塩素系溶剤と二酸化炭素との分離が不完全で若干の有機塩素系溶剤が二酸化炭素中に混入しても、それを再加圧して超臨界流体として抽出に再使用する場合に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ことが可能であることを示唆している。TCEと油分が含まれている排水を処理する場合、両者が活性炭吸着および超臨界二酸化炭素抽出において同様に挙動するため曝気吸着法によってTCEを選択的に活性炭に吸着させなければ分離・回収は困難である。

## 第5章 有機塩素系溶剤を抽出した超臨界二酸化炭素の減圧、冷却による溶剤の回収

本章ではTCEやPCEを吸着した活性炭から超臨界二酸化炭素でこれらを抽出し、減圧、冷却してこれら溶剤を回収する方法について検討した。TCEの回収ではトラップ圧力10kg/cm<sup>2</sup>が適当で、トラップ温度-20~-30℃で85~95%のTCEが回収されるが、長時間抽出すると一旦凝縮したTCEが揮発、散逸し、回収率が下がる傾向が認められた。従って、多少のTCEが含まれた状態で二酸化炭素を再加圧し、同じTCE吸着活性炭からのTCEの抽出、回収に循環、再使用方法が望ましいと考えられる。一方、PCEの回収では同じ条件で95%程度の回収率が得られ、実験時間内では回収率の減少は認められなかった。直接吸着した活性炭から回収したTCE、PCEはいずれも原試薬と同じ赤外吸収スペクトルを示した。水溶液吸着活性炭から抽出したのものには水分が混入するが、

減圧前にゼオライトを通すことにより標準のスペクトルが得られた。

## 第6章 水中化学物質の超臨界流体による直接処理

本章では芳香族ニトロ化合物及び有機塩素系溶剤水溶液の超臨界二酸化炭素による直接処理について検討した。NB水溶液からの超臨界二酸化炭素抽出において、抽出率は圧力の増加とともに増加するが $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で一定になること、および温度 $35^\circ\text{C}$ 以上では温度による抽出率の増加は僅かであることが認められた。向流接触法により処理する場合、処理水中の化学物質の残留率は供給水流量に対する超臨界二酸化炭素流量の比(S/F値)によって影響される。そこで、水溶液の流速を一定とした場合の処理水中の化学物質の残留率と超臨界二酸化炭素流速の関係をプロットし、残留率零に外挿することにより、完全処理に要する超臨界二酸化炭素流速を求め、S/F値を算出した。 $400\text{mg}/\text{l}$ のNB水溶液を圧力 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ 、温度 $35^\circ\text{C}$ の超臨界二酸化炭素で処理したとき、 $SV\ 4.0\text{h}^{-1}$ で、S/F値は0.70であった。同じ圧力、温度で $100\text{mg}/\text{l}$ のNB水溶液、ONT水溶液及びONP水溶液を $SV\ 1.5\text{h}^{-1}$ で処理する場合のS/F値はそれぞれ0.55、0.50、0.55であった。また、 $500\text{mg}/\text{l}$ のTCE水溶液及び $100\text{mg}/\text{l}$ のPCE水溶液を温度 $35^\circ\text{C}$ 、圧力 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件で向流接触法により処理したとき、 $SV\ 1.5\text{h}^{-1}$ でS/F値は1.0であった。向流接触後の処理水には二酸化炭素が溶解しているが、これを回収して再使用することが望ましい。二酸化炭素の活性炭による濃縮技術は確立されているので、水に溶解した二酸化炭素を超音波処理により除去することを検討した結果、 $26\text{kHz}$ が最も効果的であることが分った。 $46\text{kHz}$ は $26\text{kHz}$ よりわずかに除去性は低い、音が小さいので $46\text{kHz}$ が適当であろう。

## 第7章 結論

本章では各章の内容を要約して結論とした。

## 論文審査の結果の要旨

化学物質の使用量の増大、多様化により、環境の化学物質による汚染は深刻な問題となっている。本論文は芳香族ニトロ化合物あるいは有機塩素化合物（有機塩素系溶剤）を含む排水を対象とし、活性炭吸着－超臨界二酸化炭素抽出によりそれらの化学形を変えずに分離・回収することの可能性を検討したもので、全編7章よりなる。

第1章は緒論であり、本論文の意義と目的を記述している。

第2章では、芳香族ニトロ化合物および有機塩素系溶剤水溶液の活性炭吸着について検討し、前者の吸着性は極めて良く、吸着性と疎水性の間に相関があること、および後者に対しては、揮発による誤差が極めて少ない取り扱い方法により吸着等温線および固定床吸着における破過曲線を測定し、固定床吸着により充分対応できることを示している。また、次章以下で使用する有機化合物を吸着した活性炭の調製法について述べている。

第3章では、芳香族ニトロ化合物吸着活性炭の超臨界二酸化炭素によるこれら化合物の抽出と活性炭の再生について検討し、これらの過程で化合物の化学形が変化しないこと、抽出後の活性炭は原活性炭と同様の細孔分布、吸着性を有することなどを認めている。

第4章では、トリクロロエチレン（TCE）およびテトラクロロエチレン（PCE）の有機塩素系溶剤を吸着した活性炭の超臨界二酸化炭素抽出を検討し、抽出の過程でこれらの化学形は変化しないこと、PCEは活性炭吸着の過程で一部脱塩素化されTCEに変化するが、抽出時に両者の分離が可能であること、抽出後の超臨界二酸化炭素中に含まれる水分はゼオライト層を通すことによって除去できることなどを見いだしている。

第5章では、超臨界二酸化炭素に抽出された揮発性のTCEとPCEを減圧、冷却により二酸化炭素から分離、回収することを検討し、 $10 \text{ kg/cm}^2$ 、 $-20 \sim -30^\circ\text{C}$ で、PCEの95%程度およびTCEの85～95%程度が分離できることを示し、若干のPCEあるいはTCEを含む二酸化炭素を再加圧して抽出に再使用することを提案している。これは重要な知見である。

第6章では、芳香族ニトロ化合物および有機塩素系溶剤水溶液を超臨界二酸化炭素流体と向流接触させる処理について検討し、処理水中の化学物質の残留濃度が零となる供給水量に対する超臨界二酸化炭素流量の比を求めている。さらに、処理水中に溶解している二酸化炭素は超音波処理により除去できることを示している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、芳香族ニトロ化合物あるいは有機塩素系溶剤を含む排水の活性炭吸着－超臨界二酸化炭素抽出および超臨界二酸化炭素による直接処理によるこれら化合物の除去、回収に関して新しい知見を得たもので、地球工学および環境工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。