

APE 系と AE 系非イオン界面活性剤の活性炭吸着容量特性

岐阜大学流域環境研究センター 正 員 李富生・湯浅晶
岐阜大学工学部土木工学科 正 員 松井佳彦
岐阜大学大学院工学研究科 学生員 小川美保子
岐阜大学工学部土木工学科 ○五百井誠二

1. はじめに

非イオン系界面活性剤とその副生成物質の生態系への影響が懸念される中で、浄水処理における非イオン系界面活性剤の除去性を評価することが重要である。本研究では、微量汚染有機物の除去に有効な活性炭吸着処理において、非イオン系界面活性剤はどのような吸着容量特性を持つかをポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系(APE 系)とポリオキシエチレンアルキルエーテル系(AE 系)を対象とした回分式吸着実験により検討した。

2. 実験

実験に用いた非イオン界面活性剤は、APE 系としてはエチレンオキシド(EO)の付加モル数が異なるノニルフェノールエトキシレート(NPE)5 種類とオクチルフェノールエトキシレート(OPE)4 種類、また、AE 系としてはデシルアルコールエトキシレート(C₁₀AE)4 種類とヘキサデシルアルコールエトキシレート(C₁₆AE)4 種類の計 17 種類であった。また、比較検討のため、陰イオン界面活性剤として、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)も対象物質として実験に加えた。これらの界面活性剤の分子構造や分子量等を表-1 に示す。

それぞれの界面活性剤を質量濃度として 20mg/L になるように調整し、マグネチックスターラーを用いて 36 時間程攪拌した後、0.2μm のメンブランフィルターでろ過し、ろ液を実験用試料水とした。これらの界面活性剤の水溶解性は分子構造から推定した理論 TOC とろ液の TOC 実測値に基づいて計算した溶解率として評価した。活性炭は粒状活性炭(Filtrisorb-400, Calgon Corporation, USA)を 45μm 以下になるように粉碎したものを使用した。吸着実験は被吸着質の初期濃度を一定として活性炭添加量を変えていく実験方式に従い、20℃の恒温槽で振とう 1 週間の条件で行った。NPE、OPE 及び DBS の定量分析は紫外吸光度の測定により行い、事前に作成した検量線から質量濃度とモル濃度に換算した。また、C₁₀AE と C₁₆AE については実測の TOC 値と分子構造から推定した TOC の含有率に基づいて質量濃度とモル濃度に換算した。

表1 界面活性剤の付加EOモル数, 分子量, 溶解率, Freundlich吸着等温式係数

種 類	付加EOモル 数 ¹⁾ (n)	分子量 ²⁾	水溶解率 ³⁾	K		I/N	図中 番号
				(mg/g)/(mg/L) ^{1/N}	(μmol/g)/(μmol/L) ^{1/N}		
NPE C ₉ H ₁₉ -C ₆ H ₄ -O-(CH ₂ CH ₂ O) _n -H	2	308	0.10	332.5	820.0	0.23	1
	5.2	449	0.55	256.0	527.4	0.10	2
	9.9	656	0.92	326.6	472.4	0.13	3
	15	880	0.95	329.4	369.1	0.11	4
	21.6	1170	0.98	300.4	261.8	0.13	5
OPE _n C ₈ H ₁₇ -C ₆ H ₄ -O-(CH ₂ CH ₂ O) _n -H	5	426	0.89	309.5	696.2	0.05	6
	10	646	0.94	357.1	524.0	0.12	7
	15	866	0.95	304.6	348.4	0.07	8
	20	1086	0.95	288.2	267.0	0.07	9
C ₁₀ AE _n C ₁₀ H ₂₁ -O-(CH ₂ CH ₂ O) _n -H	1.96	244	0.92	237.0	596.2	0.34	10
	4.91	374	0.96	246.8	559.0	0.16	11
	9.79	589	0.97	237.5	367.4	0.17	12
	14.54	798	0.99	247.5	299.6	0.15	13
C ₁₆ AE C ₁₆ H ₃₃ -O-(CH ₂ CH ₂ O) _n -H	5.5	484	0.75	326.8	616.0	0.13	14
	7	550	0.72	261.9	446.8	0.11	15
	10	682	0.80	293.2	413.9	0.10	16
	15	902	0.87	328.2	359.7	0.11	17
DBS (C ₁₂ H ₂₅ -C ₆ H ₄ -SO ₃ ⁻)		325	1.00	210.8	599.0	0.07	18

1) 資料値, 2) 分子構造からの推定値, 3) 20±2℃, 初期濃度約20mg/L, 攪拌36時間後0.2 μmのメンブランフィルターでろ過したろ液中のTOCと分子構造から推定したTOCの比

3. 結果と考察

これらの界面活性剤の吸着等温線をモル濃度基準の場合を例にして図 1～図 4 に示す。マックで示す実測の吸

着等温線データは実線で示す Freundlich 型吸着等温式 ($q=KC^{1/N}$) を適用した結果で概ね良好に表されている。解析より得た Freundlich 吸着等温式係数(K と $1/N$)を表 1 に示す。

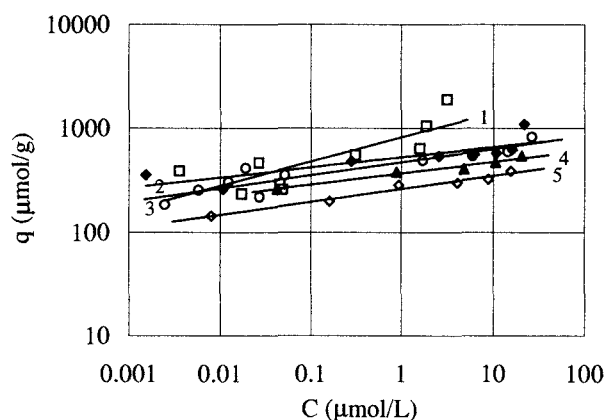


図1 NPE系界面活性剤の吸着等温線

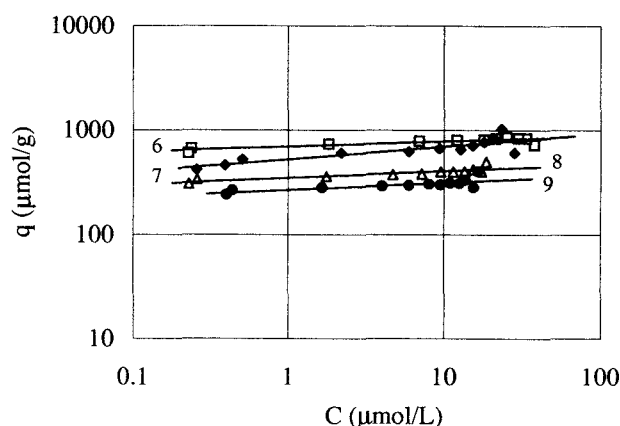


図2 OPE系界面活性剤の吸着等温線

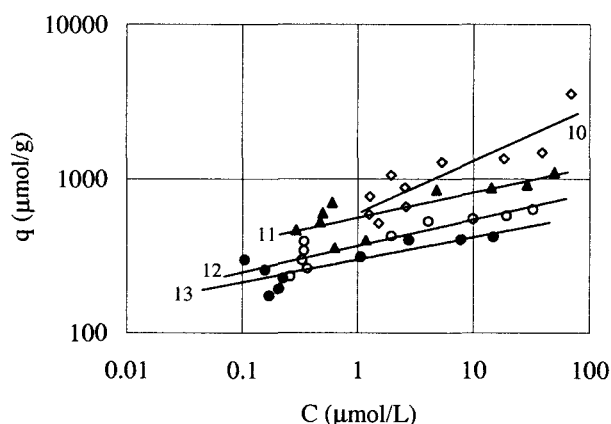


図3 C₁₀AE系界面活性剤の吸着等温線

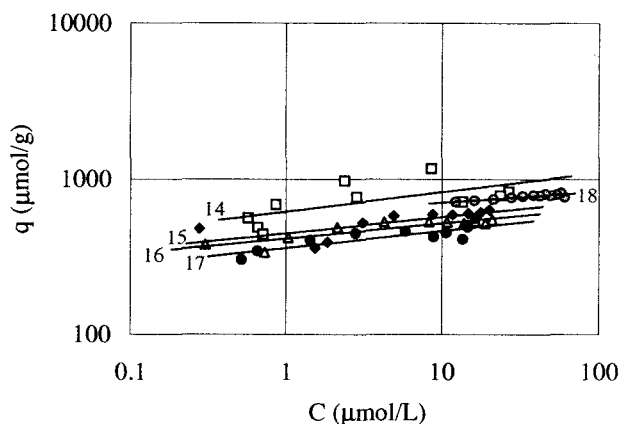


図4 C₁₆AE系界面活性剤とDBSの吸着等温線

いずれの界面活性剤においても、モル濃度基準でみた平衡吸着量は付加 EO モル数の増加に伴う分子量と水溶解率の増加につれて低下し、これを反映してモル濃度基準での Freundlich 吸着係数 K は減少している。しかし、質量濃度基準では、付加 EO モル数の変化による吸着容量特性の変化が小さく、 K の値はほぼ NPE では 310, OPE では 315, C₁₀AE では 240, C₁₆AE では 300 (mg/g)/(mg/L)^{1/N} の一定値となっている。全体として、AE 系に比べて APE 系の方が高い平衡吸着量を示している。また、付加 EO モル数がほぼ同じの場合における K の値は両濃度基準ともにアルキル鎖が長い C₁₆AE ($n=10, 15$) の方が C₁₀AE ($n=9.79, 14.54$) に比べて高くなっていることから、疎水性のアルキル鎖が非イオン界面活性剤の平衡吸着容量特性に大きな影響を及ぼしていることが推測される。吸着剤と被吸着質の親和力を反映する Freundlich 吸着係数 $1/N$ は個別なケースを除き、付加 EO モル数による変化が比較的小さく、全体としては APE 系の場合ではアルキル鎖が長い OPE, また AE 系ではアルキル鎖が長い C₁₆AE の方で $1/N$ の値が小さくなっている。また、陰イオン界面活性剤である DBS に比べて、今回検討した非イオン界面活性剤の方が質量濃度基準における K の値が高く、吸着されやすいことが示された。

4. まとめ

非イオン界面活性剤の活性炭吸着容量特性をアルキル鎖長とエチレンオキシドの付加モル数が異なる計 17 種類の化合物を対象にした吸着実験により検討した。その結果、ポリオキシエチレンアルキルエーテル系(AE 系)に比べてポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系(APE 系)の方が全体として吸着容量が高く、また、いずれの場合も吸着容量はエチレンオキシドの付加モル数の増加につれてモル濃度基準では減少するが、質量濃度基準では殆ど変化しないこと、AE 系では疎水性のアルキル鎖が長い界面活性剤の方が吸着されやすく吸着容量が高いこと、非イオン界面活性剤の吸着容量は陰イオン界面活性剤である DBS に比べて質量濃度基準では高いことが明らかになった。