

固定層活性炭吸着による非イオン界面活性剤の除去性に関する検討

岐阜大学大学院工学研究科

岐阜大学流域環境研究センター

岐阜大学工学部

○学生員 小川 美保子

正 員 湯浅 晶

正 員 李 富生・松井 佳彦

1. 緒言

界面活性剤は、一般家庭、産業界で幅広く使用されており、特に非イオン界面活性剤の生産量は年々増加傾向にある。非イオン界面活性剤は発泡性による利水障害、他の汚濁物質の除去を妨害するのみでなく、その一部は、生物分解により内分泌攪乱作用の疑いがあるノニルフェノールを生成すると指摘され、水道水源に負荷を与える合成化学物質として無視できないレベルに達している。しかし、それに関する検討例は少なく、浄水処理工程における界面活性剤の除去性に関する研究が急務となっている。本研究では、高度浄水処理システムの主役として期待されている固定層活性炭吸着プロセスにおける、非イオン界面活性剤の吸着除去性をマイクロカラム実験と理論モデルに基づいた数値解析によって検討することを目的とする。

2. 実験方法

①ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル系(APE系)非イオン界面活性剤の一種としてエチレンオキシド(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個の化合物(NPE₂₀, NPE₁₅, NPE₁₀, NPE₅, NPE₂)と、比較検討のために陰イオン界面活性剤の一種であるドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS)を対象とし;②流入濃度や通水速度が異なる操作条件下におけるマイクロカラム通水実験を行い、紫外吸光度(NPE系:220.4nm, DBS:223nm)の分析によりそれぞれの化合物の破過曲線を測定した。活性炭の物性と充填条件を表1、にカラムの通水条件を表2に示す。

3. 解析方法

液境膜、表面拡散と細孔拡散の並列粒内拡散を被吸着質の活性炭粒内への輸送過程とした固定層吸着モデルに基づいて解析した。それぞれの化合物の吸着速度関連の諸係数は、①液境膜物質移動係数(k_f)は Wilke&Chang の式により求めた分子拡散係数(D_m)を Wilson-Geankoplis の相関式に代入することにより推定した;②細孔拡散係数(D_p)は D_m 、活性炭の粒内屈曲率(τ_p)および細孔孔隙率(ϵ_p)の関数として推定した;③表面拡散係数(D_s)はある操作条件に対応した破過曲線の計算結果と実験結果との照合より探索し、その値を他の操作条件における破過曲線の予測に適用した。ただし、数値解析に必要な化合物の平衡吸着特性係数は、回分式吸着実験より求めた Freundlich 吸着等温式の定数 K とその指数 $1/n$ を用いた。

4. 結果と考察

図1は化合物NPE₂₀の破過挙動を示したものであり、プロットが実測結果を、実線が予測結果をそれぞれ表す。吸着時間の増加に伴って流出率が徐々に上昇し、その上昇は通水速度が速いもの程、また流入濃度が高いもの程急激である。また、モデルによるシミュレーション結果は実験結果を精度良く再現・予測しており、同モデルと速度関連諸係数の推定方法は界面活性剤の固定層吸着特性を評価する上で有効であることを示した。

表1 活性炭の物性と充填条件

項目	値
カラム直径D(cm)	0.4
層厚L(cm)	1
充填量(mg)	68.793
充填層空隙率 ϵ_0	0.274
活性炭粒子直径d(μ m)	75~150
活性炭のみかけ密度 ρ_p (g/cm ³)	0.754
活性炭の細孔孔隙率(ϵ_p) (-)	0.586
活性炭細孔容積(cm ³ /g)	0.777

表2 カラム実験における流入濃度、流量及び線速度

化合物	実験番号	流入濃度- C_0 (mg/L)	線速度- u (cm/sec)
NPE ₂	Run-1	3.32	0.22
	Run-2	3.03	0.11
NPE ₅	Run-1	13.33	0.22
	Run-2	7.09	0.22
	Run-3	7.14	0.11
NPE ₁₀	Run-1	21.06	0.22
	Run-2	10.14	0.22
	Run-3	9.93	0.11
NPE ₁₅	Run-1	19.19	0.22
	Run-2	9.52	0.22
	Run-3	9.52	0.11
NPE ₂₀	Run-1	18.29	0.22
	Run-2	10.15	0.22
	Run-3	9.63	0.11
DBS	Run-1	18.50	0.22
	Run-2	9.20	0.22
	Run-3	9.50	0.11

注: 流入濃度は質量基準としたもの

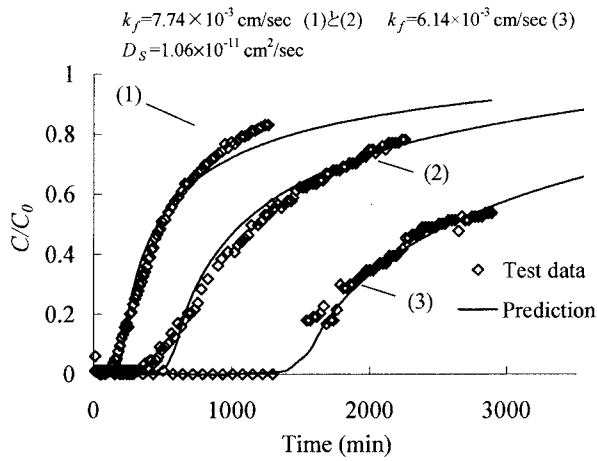


図1 NPE₂₀の破過曲線の実測結果と解析結果
(1) $C_0=18.29$, $u=0.22$; (2) $C_0=10.15$, $u=0.22$;
(3) $C_0=9.63$ mg/L, $u=0.11$ cm/sec

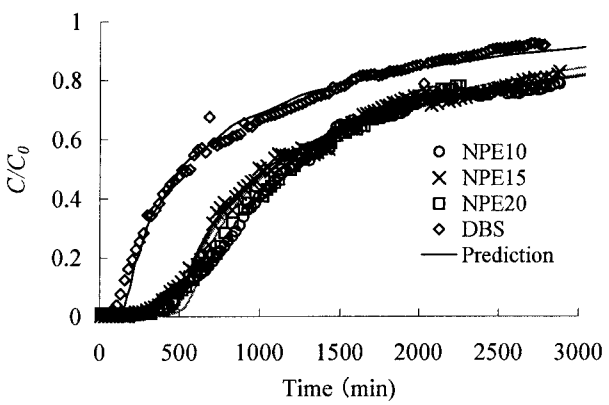


図2 非イオン・陰イオン界面活性剤の破過曲線の比較
($C_0 \approx 10$ mg/L, $u=0.11$ cm/sec)

図2は初期濃度が約10mg/L、通水速度が0.11cm/secの操作条件(Run-2)における非イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤の破過曲線を比較したものである。NPE系(NPE₂₀, NPE₁₅, NPE₁₀)の場合では、付加EOモル数の違いによる流出率への影響が小さく、類似した破過挙動を示している。また、吸着時間の広範囲にわたって、NPE系化合物の流出率がDBSに比べ低く、吸着されやすいことがわかる。図3は界面活性剤の細孔拡散係数(D_p)及び表面拡散係数(D_s)と分子量の関連性を示している。分子量の増加に伴って D_p は減少するが、 D_s は増加している。また、 D_s と吸着定数(K)の関係を調べたところ、図4に示されているように質量濃度基準での吸着定数(K)との間には明瞭な関係は無いが、モル基準による K との間には、 K が小さくなるにつれて D_s が徐々に大きくなることが示された。界面活性剤の吸着速度(単位時間あたりの吸着量の変化)に及ぼす表面拡散と細孔拡散の影響を両者の関与率(R_s と R_p)として評価した結果を表3に示す。分子量の小さい化合物(NPE₅, NPE₂)に比べ、分子量の大きい化合物(NPE₂₀, NPE₁₅, NPE₁₀)の方が表面拡散の吸着速度に与える影響がより顕著となっている。DBSの場合では、表面拡散の関与率が低く、細孔拡散が活性炭粒子内への輸送過程の律速機構であることがわかる。

5. 結語

本研究では、固定層活性炭吸着による非イオン界面活性剤の除去性をマイクロカラム実験と理論モデル解析により検討し、その結果、非イオン界面活性剤の破過曲線に及ぼす付加EOモル数の影響が小さく、類似した吸着性を有していること、陰イオン界面活性剤に比べて非イオン系の方が吸着されやすいこと、分子量の増加に伴って非イオン界面活性剤の表面拡散速度が小さくなること、などを明らかにした。

参考文献

F.S. LI, A. YUASA and Y.MATSUI (1998), Describing the breakthrough curves of the total organic mixture and its molecular weight fractions by PFPSDM and IAST-Freundlich model, Fundamentals of Adsorption, 6, 1041-1046

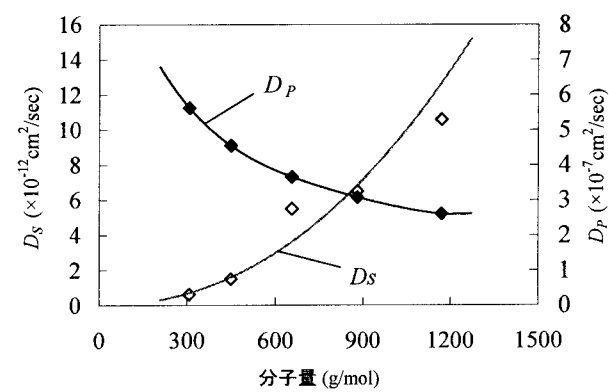


図3 細孔拡散係数・表面拡散係数と分子量の関連性

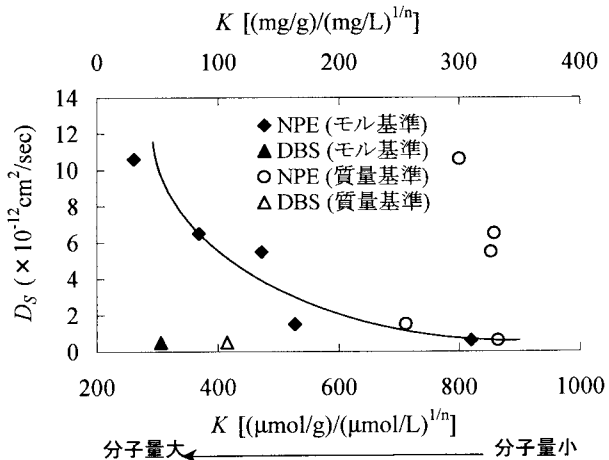


図4 界面活性剤の表面拡散係数と吸着定数Kの関連性

表3 吸着速度における表面拡散と細孔拡散の関与率

		NPE ₂	NPE ₅	NPE ₁₀	NPE ₁₅	NPE ₂₀	DBS
Run-1	R_s (-)	0.163	0.099	0.314	0.400	0.562	0.015
	R_p (-)	0.837	0.901	0.686	0.600	0.438	0.985
Run-2	R_s (-)	0.173	0.154	0.464	0.554	0.686	0.028
	R_p (-)	0.827	0.846	0.536	0.446	0.314	0.972
Run-3	R_s (-)		0.161	0.469	0.554	0.692	0.028
	R_p (-)		0.839	0.531	0.446	0.308	0.972