

連続式溶媒浮選法による水溶液中の
微量有機物の除去と機構松本茂野*・山本秀樹*
芝田隼次*Removal and Mechanism of Toxic Organic Compounds from
Aqueous Solutions using Continuous Solvent SublationShigeno MATSUMOTO, Hideki YAMAMOTO
and Junji SHIBATA

Removal tests of toxic organic compounds from aqueous solution have been carried out using the continuous solvent sublation method. Naphthalene (NAP) and pentachlorophenol (PCP) are chosen as a model compound to be removed, and n-octanol is used as an organic phase for their recovery. In order to simulate the effect of physical and chemical properties of the organic compounds on the removal, the removal model for continuous solvent sublation is constructed on the basis of batch solvent sublation model.

The concept of the removal model for continuous operation is mainly constructed by two terms, that is, the removal by bubbles such as adsorption on the bubble, entrainment with boundary layer of bubble, vaporization into bubble, and the mass transfer to the organic phase placed at the upper part of the sublation column.

The optimum operating conditions for the continuous solvent sublation such as the gas and aqueous flow rate and the organic phase volume are discussed for evaluation of its practical utilization.

1. 緒 言

溶媒浮選法は浮選分離法と溶媒抽出法を組み合わせた高度分離技術の一つである。本方法は水溶液中に微量に存在する有機物分子やコロイド粒子などの除去対象物質を、カラム下部から導入する微細気泡に吸着、同伴させながら上昇させ、カラム上部の有機溶媒相中に分離・濃縮除去する分離法である¹⁻³⁾。この方法は、これまで用いられてきた吸着、沈殿、イオン交換、オゾン分解などの物理・化学的な処理法より低コストであり、生物処理ほど装置の維持管理が複雑でないことから、工業排水中の有害有機物の新しい分離・除去方法として注目されている^{4,5)}。

これまでの研究で、我々は溶媒浮選法を用いて水溶液中の有機化合物の除去実験を回分操作で行うとともに、除去機構のモデル化を行い、除去実験から得られた除去

率と除去対象物質の物理的および化学的性質（溶解度、蒸気圧、表面張力、物質移動係数）との間に定量的な関係があることを明らかにした^{6,7)}。溶媒浮選法の除去機構は水溶液中の有機化合物の気泡への吸着、気泡境膜への同伴、気泡内への揮発のように気泡に関する項とカラム上部に設けられた有機溶媒相と水相の界面での物質移動に関する項からなると考えて、回分操作による除去モデルを構築した^{4,5)}。一方、回分操作に比較して、連続操作の理論的な解析は Varsaraj らの研究以外ほとんど行われていない⁸⁻¹⁰⁾。

本研究で取り扱う連続操作のモデル解析では、溶媒浮選カラム中で有機化合物が軸方向に濃度分布をもつことを考慮して、水相を下方から N 段に分割し、各段に対して回分操作による解析モデルを適用することにより、コンピューターシミュレーションを行った。このモデルを用いて算出された除去率と実験により得られた除去率を比較検討して、溶媒浮選法を連続操作で用いる場合の除去率におよぼす種々のパラメーターの影響および最適

* 関西大学工学部化学工学科
平成 9 年 7 月 28 日受理

な操作条件について考察した。

2. 試薬および実験方法

除去対象有機物としてナフタレン (NAP) とペンタクロロフェノール (PCP) を使用した。これらの有機化合物の物理的および化学的性質は Table 1 に示されている。有機化合物の回収部に相当する有機溶媒相には n-オクタノールを用いた。

実験に使用した装置は Fig. 1 に示されている。カラムは内径 50 mm, 長さ 440 mm のガラス製で、底部にはガラスフィルター (No. 3) が取り付けられている。カラム内に 600 cm³ の水相および 30 cm³ の有機溶媒相を導入し、カラム底部から窒素ガスを 0.3~3.3 cm³/s の流量で送入し、微細気泡を発生させた。連続操作では、水相は 0.14~1.33 cm³/s の流量でカラム上部から連続的に供給し、有機溶媒相は固定とした。除去率の測定は、一

定時間ごとに水相を採取し残留している有機物濃度を測定して行った。有機物の定量には可視紫外分光光度計 (島津 UV2100) を用いた。ガラスフィルターから発生する気泡の半径 a は写真撮影法により測定し、ランダムサンプリングした100個の気泡半径の平均値を用いた。気泡の境界膜厚さ d_i は Livich により提案された方法で推算した¹¹⁾。物質移動係数については Lewis セルを用いて実測した値を用いた¹²⁾。

3. 実験結果および考察

3.1 回分操作による有機物の除去

水溶液中のナフタレンおよびペンタクロロフェノールの除去率と時間の関係は Fig. 2 および Fig. 3 に示されている。実験は有機物の初期濃度 15 g/m³, 水相体積 600 cm³, 有機溶媒相体積 30 cm³ で行った。ガス流量 (Q_g) は図中に示している。いずれの有機化合物も通気時間の

Table 1 Physical and chemical properties of organic compounds at 298 K

Substance	Molecular weight M [-]	Vapor pressure P_{vap} [Pa]	Aqueous solubility S [g/m ³]	Distribution K_{ow} [-]	Surface tension* γ [mN/m]
Pentachlorophenol(PCP)	266	1.2×10^{-1}	1.4×10^1	239	67 ^{a)}
Naphthalene(NAP)	128	22	3.0×10^1	11	49 ^{b)}

* Surface tensions are measured at the concentration of a)50g/m³ and b)20g/m³

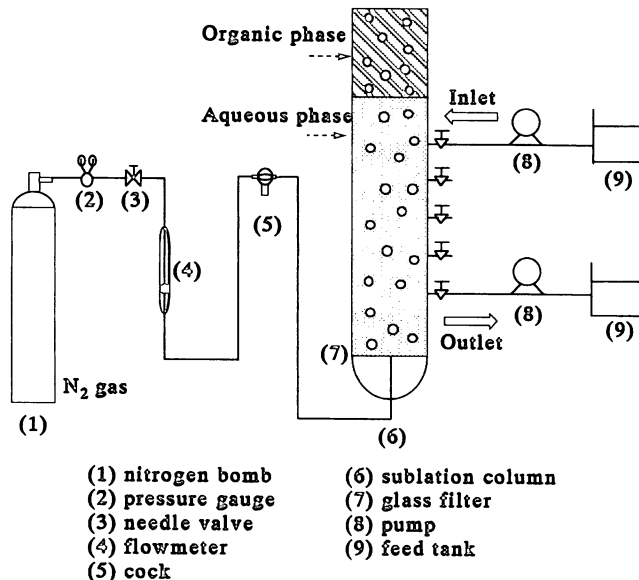


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus of continuous solvent sublimation

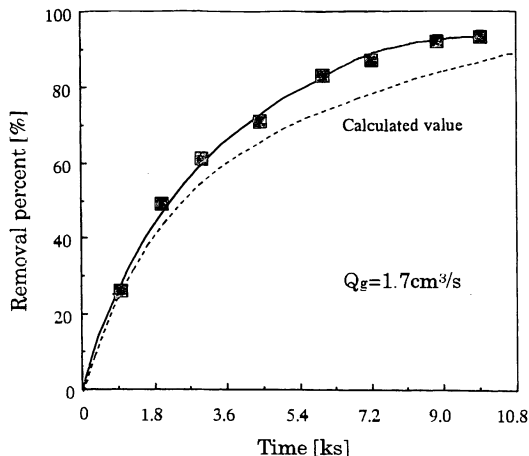


Fig. 2 Removal of naphthalene by batch solvent sublation

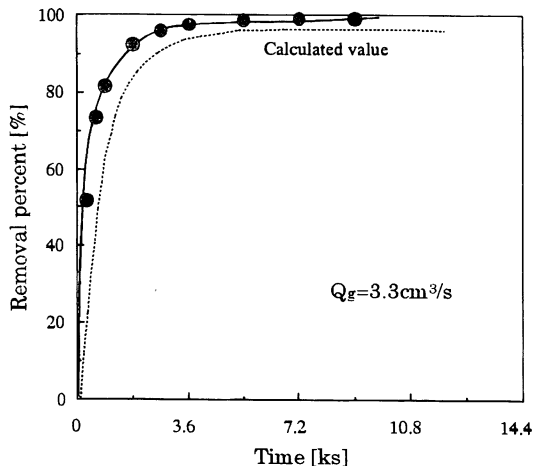


Fig. 3 Removal of pentachlorophenol by batch solvent sublation

増加とともに除去率は増加し、ナフタレンは3時間、ペンタクロロフェノールの場合には約2時間の通気操作で95~100%の除去率に達した。有機化合物の除去速度には、除去対象有機物の水への溶解度、蒸気圧、分配係数、表面張力などの物理的および化学的性質が深く関与している。Table 1 に示すように、2つの有機化合物の物性を比較すると、水への溶解度にはそれほど大きな差はないが、ナフタレンとペンタクロロフェノールの n-オクタノールに対する分配係数を比較すると、ペンタクロロフェノールの方が22倍も大きい。その結果、ペンタクロロフェノールの除去率は約30分程度の浮選操作で90%以上の高い値が得られたと考えられる。一方、ナフタレンは分配係数は低い、表面張力はペンタクロロフェノール水溶液と比較してかなり小さく、蒸気圧も高いので気泡に関する条件（直径、気泡境膜厚さ）が同じであれば、気泡への吸着および同伴による除去の効果が大きいといえる。Fig. 2 に示されるナフタレンの除去結果から、ナフタレンの除去にある程度通気時間が必要なのは、気泡によって輸送される量が支配的であるために、ガス流量に強く依存しているからであると考えられる。溶媒浮選法の特徴は、ナフタレンのように分配係数が比較的小さい有機物についても、気泡の作用を利用することで、有機溶媒相への有機物の回収を効率的に達成できるところにある。

回分操作による水溶液からの有機物の除去の機構を気泡による項と水相—有機溶媒相間での物質移動の項からなると考えて、次のように検討した。カラム下部から発生する単一気泡に吸着した溶質濃度 (Γ^{eq}) と水相の溶質濃度 (C_w^{eq}) に関する平衡関係は、吸着係数 (K_a) によって次式のように表される。

$$K_a = \frac{\Gamma^{eq}}{C_w^{eq}} \dots \dots \dots (1)$$

ここで、吸着量 Γ^{eq} は Gibbs の吸着式を用いて算出した。気泡内に揮発した有機物の濃度 (C_v^{eq}) と水相中の平衡濃度 (C_w^{eq}) に対する平衡関係は、ヘンリー定数 (H_c) によって次式のように表される。

$$H_c = \frac{C_v^{eq}}{C_w^{eq}} \dots \dots \dots (2)$$

水相内での気泡による有機物の輸送は、気泡表面への吸着と境膜層への同伴および気泡内への揮発により同時に進行する。したがって、単一気泡による有機物の輸送量を m とすると、 m は次式のように表される。

$$m = 4\pi a^2 \Gamma^{eq} + \frac{4}{3} \pi a^3 C_v^{eq} + 4\pi a^2 d_i C_w^{eq} \\ = 4\pi a^2 K_a C_w^{eq} + \frac{4}{3} \pi a^3 H_c C_w^{eq} + 4\pi a^2 d_i C_w^{eq} \dots \dots \dots (3)$$

ここで、 a は気泡の半径、 d_i は気泡の境膜層厚さである。単位時間当たり全気泡によって有機溶媒相へ除去される有機物の輸送量は、ガス流量 (Q_g) と単一気泡体積 (v_b) を用いて、次式のように表すことができる。

$$m \frac{Q_g}{v_b} = Q_g \frac{3}{a} K_a C_w^{eq} + Q_g H_c C_w^{eq} + Q_g \frac{3}{a} d_i C_w^{eq} \dots \dots \dots (4)$$

水溶液中の有機物の全体の除去量 (M) は、水相—有機溶媒相界面での物質移動の項と、気泡境膜水相に同伴された有機物の一部は有機溶媒相に残るとともに水滴となって再び水相に戻ってくる項を (4) 式に加えると、(5) 式のように表現できる。

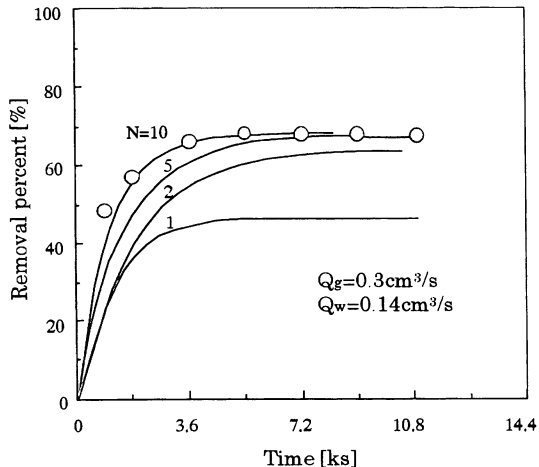


Fig. 4 Removal of pentachlorophenol in continuous solvent sublation (Solid line shows the calculated value)

$$M = Q_g \frac{3}{a} K_a C_w^{eq} + Q_g H_c C_w^{eq} + Q_g \frac{3}{a} d_i \left(C_w^{eq} - \frac{C_o}{K_{ow}} \right) + \pi r_c^2 K_1 \left(C_w^{eq} - \frac{C_o}{K_{ow}} \right) \dots \dots \dots (5)$$

(5) 式中の C_o , K_1 および r_c は有機溶媒相中の有機物濃度, 物質移動係数およびカラム半径を示している。回分操作による有機物の除去率は (5) 式と, カラム中の有機物の物質収支から計算できる。Fig. 2 および Fig. 3 の点線は計算された除去率の時間変化を表している。除去機構に従って計算された除去率は幾分低い値を示しているが, 実測値と概ね一致しており, この除去モデルはこ

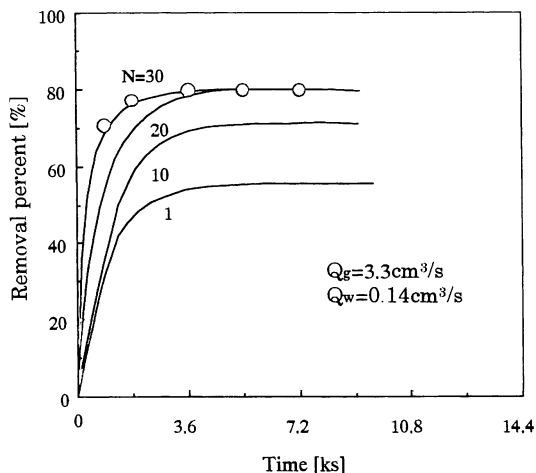


Fig. 5 Removal of pentachlorophenol in continuous solvent sublation (Solid line shows the calculated value)

(8)

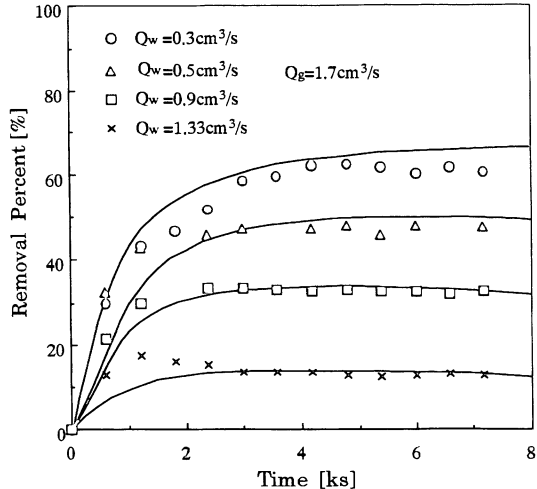


Fig. 6 Effect of aqueous flow rate on the removal percent of naphthalene in continuous solvent sublation (The solid line shows the calculated value)

れらの有機物に対して適用できると考えられる。

3.2 連続操作による有機物の除去

連続操作では, 一定の濃度で有機物を含む水溶液をカラム上部より下部に向けて一定流量で送り, 気泡はカラム下部から発生させた。ペンタクロロフェノールの除去実験では, 有機物の初期濃度 15 g/m^3 , 水相体積 600 cm^3 , 有機溶媒相体積 30 cm^3 , 液流量 (Q_w) $0.14 \text{ cm}^3/\text{s}$ で行った。ガス流量 (Q_g) は $0.3 \text{ cm}^3/\text{s}$ および $3.3 \text{ cm}^3/\text{s}$ であった。Fig. 4 および Fig. 5 のプロットは連続操作の実験で得られたペンタクロロフェノールの除去率を示している。約 1 時間程度の連続操作により, それぞれ定常状態に達しており, ガス流量 $0.3 \text{ cm}^3/\text{s}$ のとき約 70%, ガス流量 $3.3 \text{ cm}^3/\text{s}$ のとき約 80% の除去率が得られた。両者の定常状態での除去率の相違はガス流量の違いによるものである。

Fig. 6 は連続操作により得られたナフタレンの除去率を示している。有機物の初期濃度 15 g/m^3 , 水相体積 600 cm^3 , 有機溶媒相体積 30 cm^3 の条件で行った。ガス流量は $1.7 \text{ cm}^3/\text{s}$ で一定とし, 液流量は $0.3 \text{ cm}^3/\text{s}$ から $1.33 \text{ cm}^3/\text{s}$ に変化させた。ペンタクロロフェノールの場合と同様に, 約 1 時間の連続操作で定常状態に達することがわかる。ガス流量が一定の場合, ナフタレンの定常状態での除去率は液流量の増加にともない 60% から 13% へと低下した。水相の平均滞留時間は, 液流量 $0.3 \text{ cm}^3/\text{s}$, $0.5 \text{ cm}^3/\text{s}$, $0.9 \text{ cm}^3/\text{s}$, $1.33 \text{ cm}^3/\text{s}$ に対して, それぞれ 33 分, 20 分, 11 分, 7.5 分となる。それぞれの平均滞留時間によって得られる定常状態での除去率の値は, Fig. 2 で示されている回分操作での 33 分, 20 分, 11 分, 7.5 分

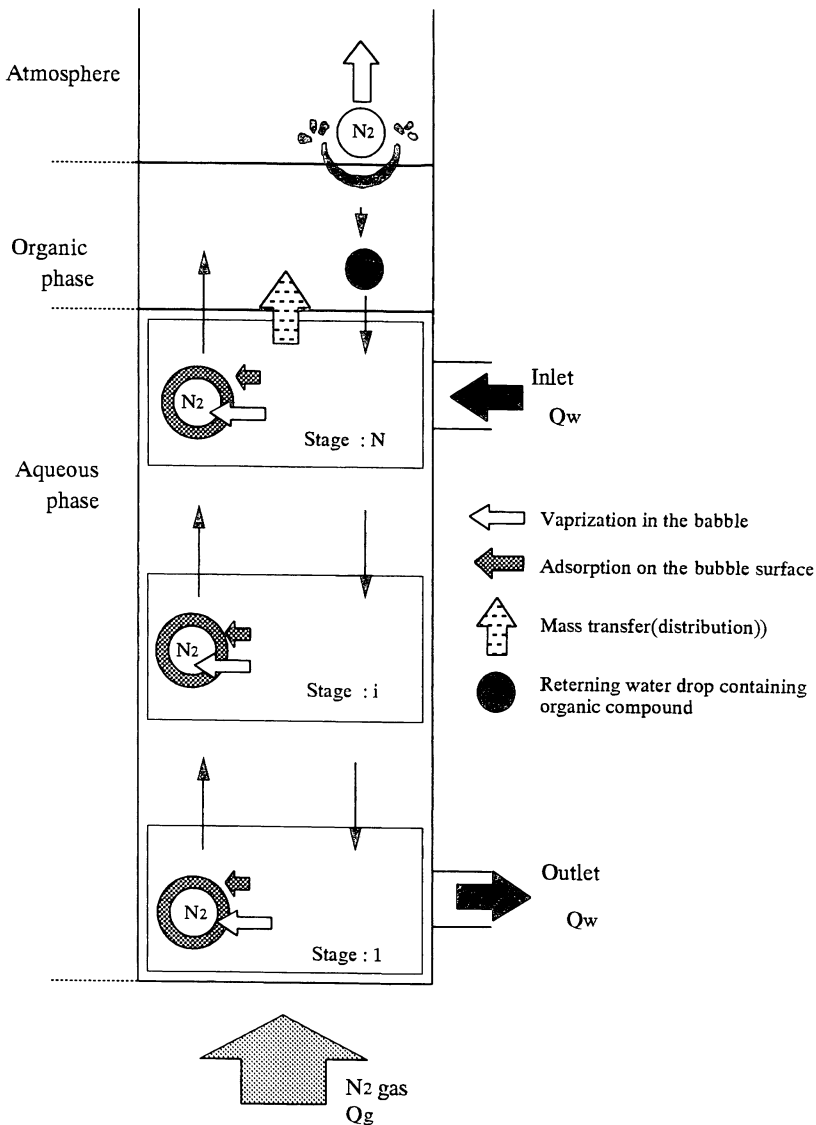


Fig. 7 Mechanism and model of removal of the organic compounds by continuous solvent sublimation

後の除去率とはほぼ一致する。このように、連続操作において目的とする除去率を得るためには、十分な滞留時間をカラム内で確保できるように液流量とガス流量を調整する必要があると考えられる。

連続操作による除去機構のモデル解析を行うためには、カラム内の水相が軸方法に対して濃度勾配を持つことを考慮する必要がある。本研究では水相内が一様な濃度分布をもつのではなく、その流動状態は拡散流れであることを考慮して、Varsaraj らによる解析法を改良した連続操作のための解析モデルを考案した^{6,7)}。Fig. 7 に示すように、水相をカラム下方から順に N 段に分割

した。各段は等体積であり、それぞれ完全混合状態であると仮定した。

連続操作に対しては (5) 式を以下に述べるように拡張した。水相内で上昇する単一気泡による溶質の輸送量の時間変化は、溶質の濃度勾配 ($C_w - C_w^{eq}$) を推進力として変化する。そこで、単一気泡による溶質の輸送速度を次式で表されると仮定した。

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi a^2 K_w (C_w - C_w^{eq}) \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 K_w は水相バルク-気泡表面の境膜物質移動係数を示しており、Huang らによる計算方法を用いて推

算した値を使用した^{8,13}。(3) 式および (6) 式より次式が得られる。

$$\frac{dm}{dt} + \alpha m = \beta C_w \dots\dots\dots (7)$$

ここで、 $\alpha = \frac{K_w}{\left(K_a + \frac{a}{3}H_c + d_i\right)}$, $\beta = 4\pi a^2 K_w$ である。

水相の各段における単一気泡の平均滞留時間（各段の高さ／気泡の上昇速度）を τ とすると、(7) 式は次式となる。

$$m(\tau) = C e^{-\alpha\tau} + \frac{\beta}{\alpha}(1 - e^{-\alpha\tau})C_w \dots\dots\dots (8)$$

$m(\tau)$ は、単一気泡がある段に入ってからその段を通過する間（ τ 時間）に、その気泡に同伴される有機物量を意味している。 $\tau=0$ のとき (8) 式より $m(0)=C$ となり、(8) 式は (9) 式ようになる。 $m(0)$ はカラムの底部での気泡に同伴される有機物量であり、0 とおくことができる。また、上式は i 段において $m[\tau]=m_i$, $m[0]=m_{i-1}$ となるので、水相各段における有機物の輸送量は次式で表される。

$$m_i = m_{i-1} e^{-\alpha\tau_i} + \frac{\beta}{\alpha}(1 - e^{-\alpha\tau_i})C_i \dots\dots\dots (9)$$

ここで、 C_i は i 段目の水相（体積 V_i ）の有機物濃度、 τ_i は i 段目の水相の気泡の平均滞留時間である。

i 段目の水相における有機物の移動速度は次式で表される。

$$V_i \frac{dC_i}{dt} = -\frac{Q_g}{v_{bi}}(m_i - m_{i-1}) + Q_w(C_{i+1} - C_i) \dots\dots (10)$$

ここで、 v_{bi} は i 段目における単一気泡の体積、 Q_g はガス流量、 Q_w は水相の流量である。1 段目では (10) 式は次式となる。

$$V_1 \frac{dC_1}{dt} = -\frac{Q_g}{v_{b1}} m_1 + Q_w(C_2 - C_1) \dots\dots\dots (11)$$

N 段目においては、 $C_N - C_0/K_{ow}$ の濃度勾配が推進力となる有機溶媒相-水相間の分配による有機物の物質移動を考慮する必要がある。さらに、気泡は水相から有機溶媒相に移動し、有機溶媒相中を上昇して大気相に移動する。その際、気泡の周りに厚さ d_i の水相を同伴して

有機溶媒相中に入り込む。気泡境膜への同伴および気泡表面への吸着によって水相から有機溶媒相中へ輸送された有機物は、有機溶媒相中に大部分取り込まれ、気泡が壊れた後に有機溶媒相から水相中へ液滴として戻ってくる。これらの輸送プロセスを考慮すると、水相 N 段目における有機物の輸送速度は総括的に次式のように表現される。

$$V_N \frac{dC_N}{dt} = -\frac{Q_g}{v_{bN}}(m_N - m_{N-1}) + Q_w(C_{wi} - C_N) - (\pi r_c K_1 + Q_g \frac{3}{a} d_i) (C_N - \frac{C_0}{K_{ow}}) + Q_g \frac{3}{a} K_a \frac{C_0}{K_{ow}} \dots\dots\dots (12)$$

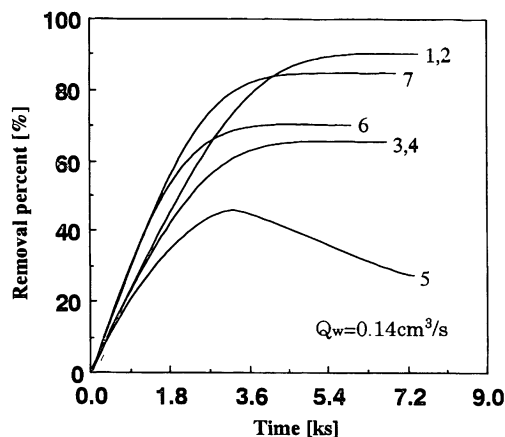
(1) 式および (10)~(12) 式に初期条件として、 $t=0$ で、有機溶媒相中の濃度 $C_0=0$, $C_i=C_{wi}$ を与えることによって、任意の時間における有機溶媒相中および水相中の有機物濃度を Mathematica™ 2.2 (Wolfram Research, Inc) を用いて計算し、水相からの有機物の除去率を推算した。

Fig. 4 および Fig. 5 の実線は連続操作におけるベンタクロフェノールの除去率の計算結果を示している。それぞれの図中の数字は計算のときに設定した仮想段数を表しており、その他の物性値は Table 2 に示した値を用いた。水相の分割段数 N を増加させると除去率が増加し、実測値に近づくことがわかる。ガス流量 $0.3 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、液流量 $0.14 \text{ cm}^3/\text{s}$ (Fig. 4) の実験では、水相を10段に分割したときに実験値と計算値はほぼ一致した。10段以上に分割しても計算値はこれ以上変化しなかった。ガス流量 $3.3 \text{ cm}^3/\text{s}$ 、液流量 $0.14 \text{ cm}^3/\text{s}$ (Fig. 5) の実験では、水相を30段以上に分割したときに実験値と計算値はほぼ一致した。ガス流量を増加あるいは液流量を減少させると、カラム内での有機物の濃度勾配が大きくなるため、より多くの段数に分けて解析する必要がある。

Fig. 6 の実線は連続操作によるナフタレンの除去率の計算値を示している。計算に使用したナフタレンの物性値は Table 2 に示した値を用い、水相の分割段数は20段とした。これ以上の段数を設定しても除去率の計算値は変化しない。すでに述べたように、液流量の増加に伴いナフタレンの除去率が低くなるのは、液流量の増加に

Table 2 Simulation parameters for organic compounds

Substance	C_{wi} [g/m ³]	H_c [-]	a [cm]	d_i [cm]	r_c [cm]	K_1 [cm/s]	K_w [cm/s]	K_a [cm]
Pentachlorophenol	15	9.2×10^{-4}	2.2×10^{-2}	1.45×10^{-3}	2.5	1.7×10^{-2}	5.0×10^{-4}	4.1×10^{-4}
Naphthalene	15	3.9×10^{-3}	2.8×10^{-2}	1.45×10^{-3}	2.5	3.4×10^{-2}	7.3×10^{-4}	6.2×10^{-5}



No.	K_1 [cm/s]	V_0 [cm ³]	Q_g [cm ³ /s]
1	1.73×10^{-4}	30	0.4
2	1.73×10^{-4}	10	0.1
3	1.73×10^{-4}	30	0.01
4	1.73×10^{-4}	10	0.01
5	1.73×10^{-2}	2	0.01
6	1.73×10^{-2}	10	0.01
7	1.73×10^{-2}	30	0.01

Fig. 8 Effect of K_1 , V_0 and Q_g on removal of pentachlorophenol by continuous solvent sublation

より水相の平均滞留時間が短くなるためと考えられる。計算値と実測値は概ね一致していることから、連続操作に対して本モデルは適用できるものと考えられる。このように、連続操作において目的とする有機物の除去率を得るためには、液流量とガス流量を調節し十分な平均滞留時間を確保する必要がある。

連続操作によるペンタクロロフェノールの除去率におよぼすガス流量 (Q_g)、有機溶媒相体積 (V_0)、物質移動係数 (K_1) の影響を検討するために、提案した除去モデルを用いて計算を行った。水相の流量は $0.14 \text{ cm}^3/\text{s}$ で一定とした。ガス流量、有機溶媒相体積、物質移動係数は、計算結果とともに Fig. 8 に示されている。No. 1 と No. 2 および No. 3 と No. 4 を比較すると (物質移動係数 K_1 が小さい場合)、ガス流量の大小にかかわらず除去率は変化しないことがわかる。一方、No. 5, No. 6 および No. 7 の結果 (物質移動係数 K_1 が大きい場合) より、有機溶媒相体積は除去率に著しく影響をおよぼす。No. 5 に示されるように、有機溶媒相体積が少量のときには有機溶媒相がペンタクロロフェノールで飽和され、除去率が低下する。このように、本研究で提案した連続式溶媒浮選法に対する除去モデルを用いれば、溶媒浮選法に

よる有機物の効率的な除去に対する操作条件の決定に有用な情報を与えることができる。

4. 結 言

水溶液中の微量有害有機物の除去に溶媒浮選法を適用した。回分操作および連続操作により水溶液中のナフタレンとペンタクロロフェノールの除去実験を行った。

有機物の除去機構は、気泡表面への吸着、気泡内および境界層への同伴、水相-有機溶媒相間の物質移動から構成されると仮定して、モデル解析を行った。その結果、回分操作では、実測した除去率と計算による除去率は概ね一致した。さらに、水相を N 段に分割することにより、回分操作の除去モデルを連続操作に対して拡張した。連続操作の除去率の実験値と計算値はほぼ一致した。この解析法を用いると、ガス流量や液流量などの操作条件が有機物の除去率におよぼす影響を数値計算によって予測でき、連続操作の最適な操作条件の決定に有用な情報を与えることができる。ペンタクロロフェノールの n -オクタノールに対する溶解度は、 n -オクタノール 100 g あたり 25.0 g であることから、有機溶媒相に 100 g の n -オクタノールを用いれば、濃度 $15 \text{ g}/\text{m}^3$ のペンタクロロフェノール水溶液を約 1700 l 処理できる計算となり、溶媒浮選法は多量処理に適した有害有機物処理法といえる。

参 考 文 献

- 1) Clarke, A. N. and D. J. Wilson: *Foam Flotation Theory and Application*, Marcel Dekker, (1983), 317-334, 341-353
- 2) Sebba, F. *Ion Flotation*, Elsevier, (1962), 112-117
- 3) 日本化学会, *分離精製技術ハンドブック*, (1993), 337-343, 1068-1084
- 4) 芝田隼次, 徳永 宏: *化学工学論文集*, 21(2), (1995), 327-333
- 5) Tamamushi, K. and D. J. Wilson: *Sep. Sci. Technol.*, 19 (1984), 1013-1023
- 6) 芝田隼次, 木田泰孝, 深田尚司: *化学工学学会第60年会研究発表講演要旨集*, (1995), 145
- 7) 松本茂野, 木田泰孝, 山本秀樹, 芝田隼次: *資源・素材学会誌*, (1997), 掲載決定
- 8) Valsaraj, K. T., J. L. Porter, E. K. Lijendeldt and C. Springer: *Water Research*, 20, (1985), 1161-1175
- 9) Valsaraj, K. T. and L. J. Thibodeaux: *Sep. Sci. Technol.*, 26, (1991), 37-58
- 10) Valsaraj, K. T. and L. J. Thibodeaux: *Sep. Sci. Technol.*, 26, (1991), 367-380
- 11) Levich, V. G.: *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, (1962), 434-448
- 12) Lewis, J. B.: *Chem. Eng. Sci.*, 3, (1954), 260-278
- 13) Huang S. D., Valsaraj K. and Wilson: *Sep. Sci. Technol.*, 18, (1983), 941-968