

溶媒浮選法による水溶液中の微量有害有機物の除去に関する研究†

芝田隼次・徳永 宏

関西大学工学部 化学工学科‡

溶媒浮選法により水溶液中のモノクロロベンゼン、トリクロロベンゼンおよびナフタリンの除去を行うとともに、除去機構のモデル化を行い、解析より得られた除去率の計算値と実験値を比較検討した。どの有機物も蒸気圧が低く、疎水性なので、高い除去率で水相から除去できた。有機物による除去率の相違は、界面活性の違い、あるいは気液界面での吸着量の違いに起因していることが明らかになった。除去機構のモデルでは、水相中の有機物は気泡およびカラム上層の有機溶媒への移動により除去されると仮定し、3種の有機物の除去率を計算して実験値と比較検討した。さらに、解析から気泡および有機溶媒への移動によって除去される有機物の量の割合をそれぞれ計算した。

水相に塩類を添加すると、塩析効果が生じて気液界面でのモノクロロベンゼン濃度が高くなり、そのためにモノクロロベンゼンの除去率が增加する。水相へのエタノール添加は水相の表面張力の低下による気泡径の減少を引き起こし、その結果気泡の単位体積当たりの表面積を増加させる。したがって、水相への塩類および少量のエタノール添加はモノクロロベンゼンの除去率を増加させる効果がある。

緒 言

近年、オゾン層の破壊、地球の温暖化および酸性雨などの地球環境を悪化させる問題が生じている。河川の汚染および大気汚染も、産業の発展および人口増加にともなって、年々ひどくなってきている。特に、河川は飲料水および農業用水などの源であるので、これに微量に含まれる有害有機物は事前に除去される必要がある。これらの有害有機物は、主に染料、溶剤および農薬などに用いられ、水に対する溶解度および蒸気圧が低く、界面活性の高い物質であることが多い。

Sebba は、除去すべき有機物が界面活性であることを利用して、溶媒浮選法により水溶液中から有害有機物を除去することを試みた¹⁾。溶媒浮選法は、英語表現では Solvent Sublation と呼ばれ、泡沫分離法を応用したプロセスである。このプロセスでは、有害有機物を含む水溶液中に気泡を導入することにより、有機物を気泡表面に吸着させたり、気泡の境膜および気泡内の気相中に同伴させて、水溶液上部に設けた有機溶剤中に除去・回収することができる。

溶媒浮選法による水溶液中の有害有機物の除去機構は、

有機物の気液界面への吸着、気泡の境膜への有機物の同伴、気泡内の気相中への有機物の揮発およびカラム上層の有機溶媒への移動で説明される。除去機構のモデル化は、このプロセスが考案された当初から Wilson らによってなされてきたが、実験値と計算値との比較およびモデルの妥当性についての報告は数少ない¹⁾⁹⁾。

そこで、この研究では溶媒浮選法により水溶液中から3種の有機物、モノクロロベンゼン、トリクロロベンゼンおよびナフタリンを除去する実験を行うとともに、除去機構に関するモデル化を行い、このモデルにより得られた計算値と実験値とを比較検討した。さらに、除去率におよぼすアルコールおよび塩類の添加の影響についても考察した。

1. 解 析

1.1 除去機構とそのモデル

溶媒浮選法による水相からの有害有機物の除去機構は、主に気液界面への有機物の吸着、気泡の境膜および気泡内の気相中への有機物の同伴およびカラム上層の有機溶媒への移動から構成されている。

気液界面での有機物の吸着量は Gibbs の吸着式を用いて求めることができ、気泡の境膜に同伴される量および気泡内の気相中に揮発する量は、それぞれ推算された気泡の境膜の厚さおよびヘンリー一定数より求められる。したがって、気泡によって水相から有機相へ除去される

† 1994年4月1日受理；化学工学会第58年会（鹿児島、1993年3月31日）にて一部発表

‡ 〒564 吹田市山手町3-3-35

有機物の除去速度は次式ようになる。

$$dm/dt = Q_a \{H + (3/a)d\} C_w + Q_a(3/a)\Gamma - Q_a(3d/a)C_w/D \quad (1)$$

Eq. (1) 中の右辺の第3項は、気泡の境膜に同伴された有機物が有機相に分配した後に、液滴として有機相から水相に戻る境膜層中の有機物の単位時間当たりの量を表している。

カラム上層の有機溶媒への移動によって除去される有機物の除去速度は、次式で表される。

$$dm_o/dt = \pi(r/2)^2 K(C_w - C_o/D) \quad (2)$$

液液界面積は、気泡が界面に衝突して界面がわずかに波立つので、厳密にはカラムの断面積と一致するとはいえない。しかし、実験で用いたガス流量の範囲では視覚的に大きな界面積の変化はなかったので、Eq. (2) によってカラム上層の有機溶媒への移動による有機物の除去速度を近似した。したがって、水相からの有機物の除去速度は次式で表される。

$$d(m_1 + m_2)/dt = -V_w dc_w/dt = Q_a \{H + (3/a)d\} C_w + Q_a(3/a)\Gamma - Q_a(3d/a)C_w/D - \pi(r/2)^2 K(C_w - C_o/D) \quad (3)$$

水相からの有機物の除去量は、有機相に回収される有機物の量と大気相に放散される有機物の量の和で表され、次式のような物質収支式が成り立つ。

$$-V_w dc_w/dt = V_a dc_a/dt + Q_a HC_w \quad (4)$$

水溶液からの有機物の除去率 R_E は次式で表される。

$$R_E = 100C_w/C_i \quad (5)$$

1.2 物性値の推算および測定

気液界面での有機物の吸着量 Γ は次の Gibbs の吸着式で表される。

$$\Gamma = -(C_w/RT)(dr/dC_w) \quad (6)$$

気液界面での有機物の吸着量は、除去する有機物にモノクロロベンゼン、トリクロロベンゼンおよびナフタリンを選び、これらの濃度を変えて表面張力を測定して、Gibbs の吸着式を用いて決定した。モノクロロベンゼン、トリクロロベンゼンおよびナフタリンの表面張力と濃度の関係を Fig. 1 に示す。モノクロロベンゼンについては、吸着量と濃度の関係が直線であったので、吸着量 Γ は次式で表した。

$$\Gamma = 7.23 \times 10^{-10} C_w \quad (7)$$

気液界面でのトリクロロベンゼンおよびナフタリンの吸着は、どちらも Langmuir 型の吸着を示すことがわかったので、Curve fitting 法で Langmuir 式の定数項を決定した。トリクロロベンゼンおよびナフタリンの吸着量 Γ は次の Eqs. (8), (9) で表される。

$$\Gamma = 7.04 \times 10^{-5} C_w / (1.21 + C_w) \quad (8)$$

$$\Gamma = 6.24 \times 10^{-5} C_w / (4.11 + C_w) \quad (9)$$

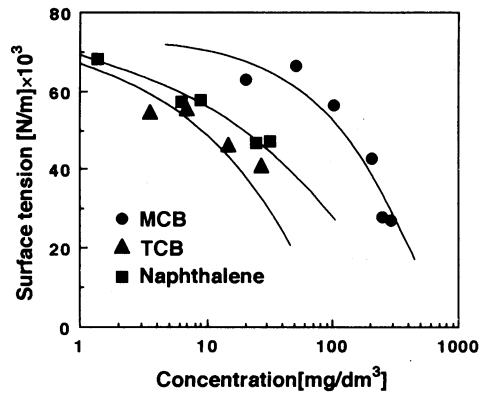


Fig. 1 Relationship between the concentration of MCB, TCB and naphthalene in aqueous solution and surface tension

ヘンリー定数は、気液間の溶質の平衡関係を表すものであるから、この定数を使って気泡内の気相中に揮発する有機物の量を求めることができる。ヘンリー定数 H は、次式にしたがって推算される⁹⁾。

$$H = P_{vap} M / (133.32 \times 760 \times 82.05 T) \quad (10)$$

液液界面での3種の有機物の水相側基準総括物質移動係数 K はそれぞれ Lewis セル⁹⁾を用いて測定された。すなわち、Lewis セルの物質収支式より導出される $\ln \{C_w - C_i / (D + 1)\}$ 対時間 t のプロットは直線となり、この直線の傾き、界面積およびセルの体積から水相側基準総括物質移動係数 K を求めた。モノクロロベンゼン、トリクロロベンゼンおよびナフタリンの水相側基準総括物質移動係数 K はそれぞれ 8.14×10^{-3} , 8.91×10^{-3} , 1.10×10^{-2} cm/s であった。

気泡径は、写真撮影法により測定された。カラム内に発生した気泡群を接写し、これをスクリーンに拡大して、これらの気泡の中からランダムに100個をサンプリングし、次式にしたがって平均気泡径 A_{av} を求めた。

$$A_{av} = \sum n_i A^{13} / \sum n_i A^{12} \quad (11)$$

Levich はレイノルズ数が800以下の時に水相中の気泡の境膜の厚さ d を次式で表した³⁾。

$$d = (\eta a / \rho U)^{1/2} \quad (12)$$

気泡の上昇速度については、Clift や Grace らにより水中の単一気泡の上昇速度と気泡径の関係が調べられており、この結果と実測した平均気泡径から気泡の上昇速度を推算することができる²⁾。

以上のような方法にしたがって、実測または推算した物性値を Eqs. (3) - (5) に適用し、水溶液中からの有害有機物の除去に関する解析を行った。計算に必要な物性値は Table 1 に示されている。

Table 1 Physical properties of some organic compounds at 298K

	MCB	TCB	Naphthalene
Molecular weight ⁽⁵⁾	112.6	181.5	128.2
Vapor pressure [Pa] ⁽⁵⁾	1.66×10^3	33.3	22.2
Aqueous solubility [mg/dm ³] ⁽⁵⁾	488	37	30
Partition coefficient [-]	5.66	4.47	111
Henry's constant [-]	0.15	0.066	0.039
Mass transfer coefficient [cm/s]	8.14×10^{-3}	8.91×10^{-3}	1.10×10^{-2}

2. 実験方法

実験に使用した装置は、Fig. 2に示されている。カラムは内径 50 mm、長さ 440 mm のガラス製のものを用い、底部にはガラスフィルター (No. 3) が取り付けられている。送入ガスは窒素ガスで、ニードルバルブでガス流量を調節し、フローメーターで流量を測定した。カラム内に水相および有機相を種々の相比 (A/O) で導入した。水相には有害有機物としてモノクロロベンゼン (MCB)、トリクロロベンゼン (TCB) およびナフタリンを添加した水溶液を用い、有機相にはケロシンを用いた。一定時間ごとに水相を採取し、可視紫外分光光度計 (島津 UV 2100) により有機物濃度を測定した。水相の採取位置は、ガラスフィルターから 2 cm 上部であった。

分配係数の測定は、三角フラスコに有機物を含む水相および有機相を種々の相比で導入し、振盪速度 1.67 s^{-1} 、温度 298 K で抽出実験を行って決定した。両相が平衡に達したのち水相を分取し、水相中の有機物の残留濃度を紫外分光光度法により測定した。この値と有機相中の平衡濃度から分配係数を測定した。有機相中の有機物の平衡濃度は、水相中の初濃度と平衡濃度との差により求めた。

3. 実験結果および考察

水溶液からの有機物の除去率におよぼす因子の一つに送入ガス流量がある。そこで、ガス流量を変えてモノクロロベンゼンを除去する実験を行った。Fig. 3はモノクロロベンゼンの除去率におよぼす窒素ガス流量の影響を示している。ガス流量が増加すると、単位時間当たり生じる気泡の個数、あるいは気泡の表面積が増加するので、モノクロロベンゼンの除去率は高くなった。しかし、ガス流量が $2.00 \text{ cm}^3/\text{s}$ を越えると、除去率は著しく低下した。ガス流量の著しい増加はカラム内の流動状態を不均一および乱流状態にさせ、気泡同士が合一して

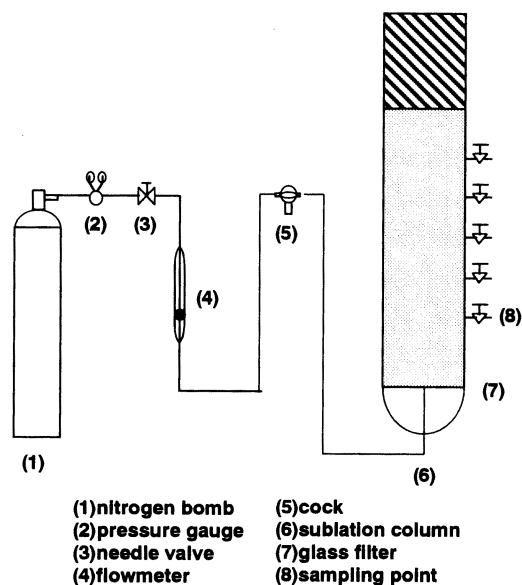


Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

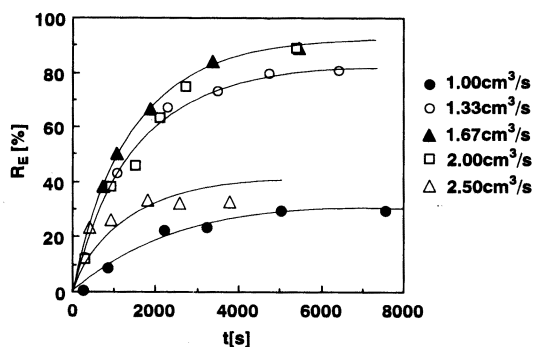


Fig. 3 Effect of gas flow rate on removal percentage of MCB
conditions: MCB initial conc. = 360 mg/dm^3
phase ratio (A/O) = 20

大きな気泡が生成し、気泡の単位体積当たりの表面積を減少させる。その結果として、モノクロロベンゼンの除去率が低下したと考えられる。

溶媒浮選法により水溶液から3種の溶質を除去する実験を行った。Fig. 4にその結果を示す。除去率はモノクロロベンゼン、ナフタリン、トリクロロベンゼンの順に高くなった。Table 1に示されるように、これらの物質のヘンリー定数はほぼ同じなので、除去率の違いは水溶液中のこれらの有機物の界面活性の違い、すなわち気泡表面への有機物の吸着量の違いから生じたものと考えられる。水相に塩類およびアルコールを添加すると、水に対する溶質の溶解度の低下および気泡径の減少が起こることが予測される。そこで、有機物の除去率におよ

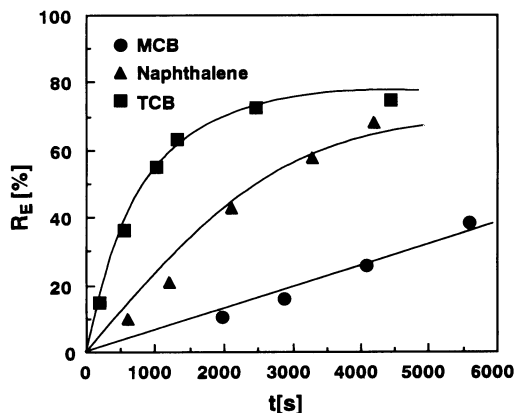


Fig. 4 Removal of some organic compounds by solvent sublation
 conditions : MCB initial conc. = 35 mg/dm³
 TCB initial conc. = 39 mg/dm³
 Naphthalene initial conc. = 20 mg/dm³
 phase ratio (A/O) = 20
 gas flow rate = 1.33 cm³/s

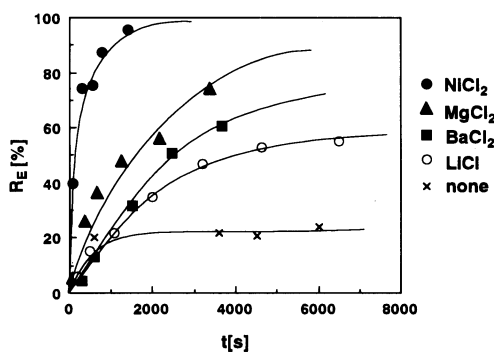


Fig. 5 Effect of salts added in aqueous phase on removal percentage of MCB
 conditions : MCB initial conc. = 200 mg/dm³
 phase ratio (A/O) = 20
 gas flow rate = 0.67 cm³/s
 added salt conc. = 0.1 mol/dm³

ばず塩類およびアルコール添加の影響を調べた。Fig. 5は、水相に種々の塩を添加したときのモノクロロベンゼンの除去率を示している。水相に塩類を添加すると、添加した塩類の種類に係わらず、モノクロロベンゼンの除去率は増加する。水相に添加した塩は電離し、生じた陽イオンおよび陰イオンに水分子が静電的に結びつき、水和イオンを形成する。このために、自由水が減少して水に対するモノクロロベンゼンの溶解度が減少し、その結果として気液界面でのモノクロロベンゼン濃度が高くなり、除去率が増加したものと考えられる。この研究では、いくつかの塩化物を塩類に選んでいるので、塩類の種類によるモノクロロベンゼンの除去率の相違は塩の陽イオンの水和数の違いにより説明できる。Table 2に

Table 2 Number of water hydrated to various cations⁶⁾

Cation	Li ⁺	Ba ²⁺	Mg ²⁺	Ni ²⁺
Number of water	5	8	9	12

Table 3 Relationship between added amount of ethanol and removal percentage of MCB

Added amount [vol%]	R _E [%]
0	73.7
0.025	77.7
0.050	81.2
0.075	79.8
1.000	81.9

conditions: MCB initial conc. = 360 mg/dm³
 phase ratio (A/O) = 20
 gas flow rate = 1.33 cm³/s
 t = 3600s

は種々の陽イオンの水和数が示されている⁶⁾。陽イオンの水和数の増加とモノクロロベンゼンの除去率の順序はほぼ一致した。このことは上の考察が正しいことを示唆している。Table 3は水相へのエタノール添加量とモノクロロベンゼンの除去率の関係を示している。エタノールの添加量が増加すると、除去率が高くなる傾向を示した。水相にアルコールを添加すると、水溶液の表面張力が低下し、その結果としてカラム内に生じる気泡径が減少する。気泡径の減少は気泡の単位体積当たりの界面積の増加を引きおこし、このためにモノクロロベンゼンの除去率が高くなると考えられる。しかし、反対にエタノールの添加量が多すぎると、水に対するモノクロロベンゼンの溶解度が増加し、除去率が低下する。したがって、少量のエタノール添加の場合にモノクロロベンゼンの除去率を高くすることが可能である。

有機物の除去機構のモデルにしたがって、有機物の除去率を計算して、得られた計算値と実験値とを比較検討した。Table 1に示されている実測値および推算値をEqs. (3)-(5)に代入して3種の有機物の除去率を計算した。Figs. 6-8は、モノクロロベンゼン、トリクロロベンゼンおよびナフタリンの除去率の実験値および計算値を比較したものである。図中の実線は除去率の計算値を示している。モノクロロベンゼンおよびトリクロロベンゼンについては除去率の実験値と計算値はほぼ一致したが、ナフタリンについては両者は一致しなかった。これは次のような理由から生じたと考えられる。この解析では、気液界面での有機物の吸着量はHenry型あるいはLangmuir型吸着式にしたがって決定しており、これらの式から得られる吸着量は水相中の有機物濃度に対する平衡吸着量を表している。しかし、水溶液のバル

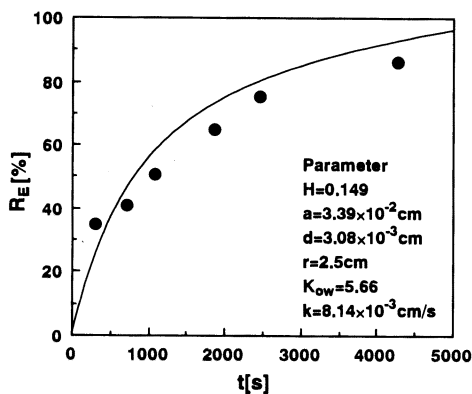


Fig. 6 Removal of MCB from aqueous phase (Solid line shows the calculated values.)
 conditions : MCB initial conc. = 350 mg/dm³
 phase ratio (A/O) = 20
 gas flow rate = 1.67 cm³/s

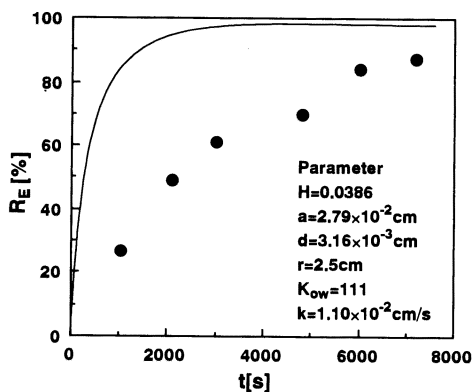


Fig. 8 Removal of naphthalene from aqueous phase (Solid line shows the calculated values.)
 conditions : Naphthalene initial conc. = 15 mg/dm³
 phase ratio (A/O) = 10
 gas flow rate = 1.67 cm³/s

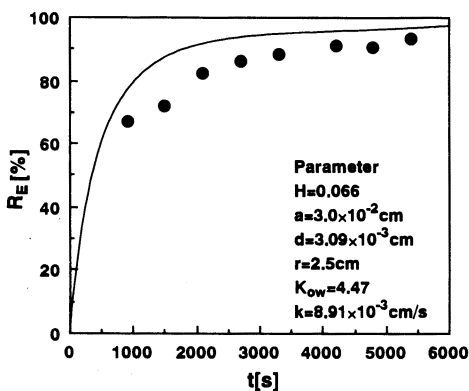


Fig. 7 Removal of TCB from aqueous phase (Solid line shows the calculated values.)
 conditions : TCB initial conc. = 39 mg/dm³
 phase ratio (A/O) = 20
 gas flow rate = 1.67 cm³/s

Table 4 Proportions of removal percentage for some organic compounds by bubbles and molecular diffusion (The values are calculated from model equation.)

	MCB	TCB	Naphthalene
〈Bubbles〉			
Adsorption	0.02%	51.27%	63.41%
Retention in boundary layer around bubbles	21.63%	26.71%	19.69%
Vaporization within bubbles	48.52%	9.42%	3.95%
Molecular diffusion			
	29.83%	12.60%	12.95%

ク相から気液界面へのナフタリンの吸着速度が遅いため、気泡と水相の接触時間内でナフタリンが気液界面に吸着する量は平衡吸着量に達しない。このために、気液界面でのナフタリンの吸着量の計算値が実験値より過剰になり、除去率の計算値と実験値が良好な一致を示さなかったと考えられる。

除去モデルにしたがって、気泡および有機溶媒への移動による有機物の除去率の割合を計算した。解析によって得られた有機物の気泡表面への吸着、気泡の境膜および気相中への有機物の同伴およびカラム上層の有機溶媒への移動による除去率の割合は Table 4 に示されている。この結果から、水相からの有機物の除去率に対して、約 80% の割合で気泡が寄与していると思われる。トリクロロベンゼンおよびナフタリンの場合、気泡表面での

吸着のみでほぼ 50% 以上の高い除去率が得られている。これは、Fig. 1 に示されるように、これらの有機物の界面活性が高いことによるものである。したがって、溶媒浮選法は蒸気圧が低く、界面活性が高い有機物の除去に対して有効である。

結 言

溶媒浮選法によりモノクロロベンゼン、トリクロロベンゼンおよびナフタリンを含む水溶液中からこれらを除去する実験を行った。さらに、水相へ塩類およびアルコールを添加してこれらの除去率におよぼす影響を調べた。また、除去機構のモデル化を行い、モデル式から得られた除去率の計算値と実験値を比較検討した。

溶媒浮選法によって、いずれの有機物も水相から高い除去率で除去された。水相に塩類を添加すると、塩析効果により気液界面での有機物濃度が高くなり、水相からのモノクロロベンゼンの除去率が増加した。水相にアル

コールを添加したところ、水相の表面張力が低下して気泡径の減少による気液界面積の増加が起こり、モノクロロベンゼンの除去率が増加した。

除去機構に関する解析では、気泡による有機物の除去と有機溶媒への移動による有機物の除去を考えたモデル式を誘導して、モデル式から得られた計算値と実験値を比較検討した。モノクロロベンゼンおよびトリクロロベンゼンについては両者はほぼ一致し、ナフタリンについては両者は良好な一致を示さなかった。除去機構に関する解析に気液界面での吸着量の過剰量を考慮したモデル式を導入すれば、さらに有機物の除去率の計算値と実験値は良好な一致を示すと思われる。この研究では、除去の対象有機物によって両者が必ずしも一致しなかったが、水溶液中からの有機物の除去機構は気泡による除去および有機溶媒への移動による除去の現象によっておおよそ説明できることが明らかになった。

Nomenclature

A	= diameter of a bubble	[cm]
C	= solute concentration	[mg/cm ³]
C_i	= initial solute concentration in aqueous phase	[mg/cm ³]
D	= partition coefficient	[-]
H	= Henry's constant	[-]
K	= overall mass transfer coefficient based on aqueous phase	[cm/s]
M	= molecular weight of solute	[-]
P_{vap}	= vapor pressure of solute	[Pa]
Q_a	= gas flow rate of nitrogen	[cm ³ /s]
R	= gas constant	[J/K·mol]
R_g	= removal percentage of solute	[%]
S	= aqueous solubility of solute	[g/cm ³]
U	= velocity of a rising bubble	[cm/s]
V	= phase volume	[cm ³]
a	= average radius of a bubble	[cm]

d	= thickness of boundary layer of a bubble	[cm]
m_1	= amount of solute removed by bubbles	[mg]
m_2	= amount of solute removed by molecular diffusion	[mg]
r	= inside diameter of the column	[cm]
t	= time	[s]
<Greek>		
Γ	= amount of solute adsorbed at interface between aqueous phase and bubbles	[mg/cm ²]
γ	= surface tension of aqueous phase	[N/m]
η	= viscosity of aqueous phase	[g/(cm·s)]
ρ	= density of aqueous phase	[g/cm ³]
<Subscripts>		
av.	= average	
W	= aqueous phase	
O	= organic phase	

Literature cited

- 1) Clarke, A. N. and D. J. Wilson : "Foam Flotation-Theory and Application", Marcel Dekker, 317 - 334, 341 - 353 (1983)
- 2) Clift, R., J. R. Grace and M. E. Weber : "Bubbles, Drops and Particles", Academic Press, 169 - 202 (1978)
- 3) Levich, V. G. : "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice-Hall, 434 - 448 (1962)
- 4) Lewis, J. B. : *Chem. Eng. Sci.*, **3**, 248 - 259, 260 - 278 (1954)
- 5) "Chemical Engineers' Handbook", McGraw-Hill, 3 - 47 - 3 - 60 (1973)
- 6) Otaki, H. : "Yoeki Kagaku", Shokabo, 110 - 157 (1978)
- 7) Sebba, F. : "Ion Flotation", Elsevier, 112 - 117 (1962)
- 8) Valsaraj, K. T., J. L. Porter, E. K. Liljenfeldt and C. Springer : *Water Research*, **20**, 1161 - 1175 (1986)
- 9) Valsaraj, K. T. and L. J. Thibodeaux : *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 37 - 58 (1991)

Removal of Toxic Organic Compounds from Aqueous Solution by Solvent Sublation

Junji Shibata and Hiroshi Tokunaga

Dept. of Chem. Eng., Kansai Univ., Suita 564

Key Words: Solvent Sublation, Removal, Hydrophobicity, Adsorption, Bubble, Mass Transfer

Removal of organic compounds from an aqueous solution has been studied using solvent sublation. The organic compounds are mono-chlorobenzene, tri-chlorobenzene and naphthalene. They are removed at high efficiency by solvent sublation, because they are hydrophobic and have low vapor pressures. A model for the removal mechanism of the organic compounds from an aqueous phase is constructed and the removal percentage calculated from the model is compared with experimental results. Removal percentages for the organic compounds, by bubbling and by transfer to the organic solvent in the upper part of the column, are calculated from model equations.

When salts are added in the aqueous phase, the removal percentage of mono-chlorobenzene increases due to the salting out effect. The removal percentage of mono-chlorobenzene is slightly enhanced with addition of ethanol to the aqueous phase, which makes the diameters of bubbles smaller and consequently increases surface area per unit volume of bubble. The addition of salts and ethanol has an effect on the increase in removal percentage of the organic compounds.
