

論文の内容の要旨

論文題目 活性炭による農薬等の液相吸着

氏名 須藤義孝

活性炭は吸着剤としての優秀性を有していることから化学工業、食品工業、医薬品工業などで利用され、重要な役割を果たしてきた。特に1960年代に入り大気汚染、水質汚濁、悪臭味などの社会問題に対して環境保全、防除に活性炭吸着は有効性を示すことから、急速にその関心がはらわれ、産業および研究面で進展がみられた。活性炭による液相吸着に関する現象の研究は日も浅く立ち遅れていたが、近年になり数多くの研究が行われてきている。しかしながら、吸着装置設計および操作に必要な吸着平衡関係や吸着速度（表面拡散係数）の基礎データも少ない状態であり、これらの理論的解明も行う必要がある。

そこで、主に水質汚濁に関係している農薬等の有害物質の有機物を吸着質として、単一の希薄有機物水溶液の活性炭吸着を行い、吸着平衡関係および有効表面拡散係数を算出し、吸着特性の検討を行い統一的なまとめを試みた。この統一的なまとめを水溶液のみならずアルコール水溶液中の吸着質に適用した。アルコール水溶液濃度によって溶解度が大きく変わり、水およびアルコール中の吸着量は1~2桁ほど異なりアルコール中では少なくなる。この大きく変化する溶解度の系についてアルコール・水・有機物系を取り上げて統一的なまとめを行った。そして、アルコール中では有機物の溶解度が非常に大

きくなり、有機物吸着炭の再生溶剤として有効であるので、再生溶剤にアルコールを用いて有機物吸着炭から有機物を脱着させ、吸・脱着特性および脱着時における吸着質とアルコールの総括物質移動係数を算出し、活性炭の溶媒再生について検討した。更に、水道源水になる河川等には常時フミン質が存在しているため、このフミン質が有機物の吸着に影響を与えるであろう。そこで、農薬とフミン質との共存系における吸着平衡関係および有効表面拡散係数を求め、2成分系の吸着に関してフミン質が農薬の吸着にいかの影響を与えるかを検討した。

34種の有機物を吸着質に取り上げ、これらの単一の希薄有機物水溶液の活性炭吸着を回分操作により行い、吸着平衡関係および有効表面拡散係数を算出した。吸着平衡に対しては化学ポテンシャルによる整理をし、有効表面拡散係数に対しては吸着量依存性についてまとめた。また、吸着熱と吸着の活性化エネルギーを算出した。更に、温度依存性およびpHの影響について検討した。

この結果として、吸着平衡の基礎資料を蓄積すると共にそれぞれの吸着質が独自の吸着等温線を示すものをFig.1のように化学ポテンシャルによる整理で統一的なまとめができた。このことは吸着ポテンシャルが吸着質の飽和溶液の化学ポテンシャルと平衡濃度の化学ポテンシャルの差で表わされ、吸着の推進力になるからである。また、有効表面拡散係数は吸着量が多くなると増大しFig.2のように吸着量依存性を見出し、実験式を提出した。この有効表面拡散係数の吸着量依存性は吸着熱に関係し、吸着量が多くなると吸着熱が減少するためである。

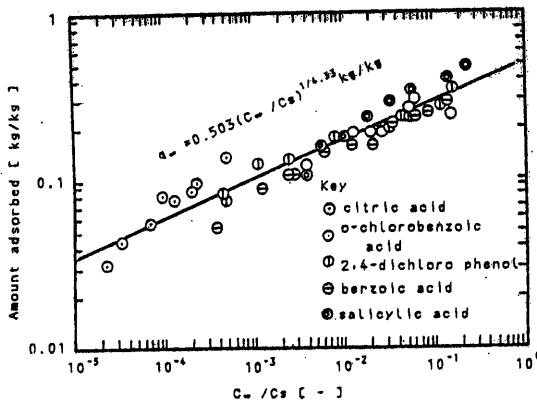


Fig.1 Adsorption isotherm for organics in aqueous solution by chemical potential

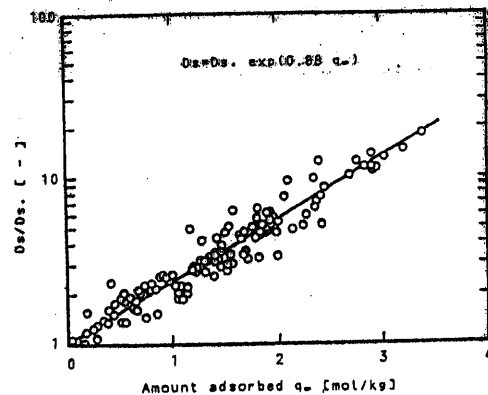


Fig.2 Relation between D_e/D_s and amount adsorbed q_e

また、吸着量の最大値は水溶液のpHが中性付近であることを見出した。

水中とアルコール中での有機物の溶解度は大きく異なることから、吸着平衡および有効表面拡散係数も異なる。そこで、濃度の異なるアルコール水溶液中に溶解している有機物の活性炭吸着を回分操作で行い、吸着平衡および有効表面拡散係数を算出して、それぞれに溶解度を用いた化学ポテンシャルによって整理した。また、これらをアルコール水溶液濃度によっても整理し活性炭の溶剤再生における基礎資料にした。

その結果として、Fig.3のような吸着平衡をFig.4のように化学ポテンシャルによって整理できることを見出した。この系のように溶解度が大きく異なる場合でも化学ポテンシャル理論が適用できた。有効表面拡散係数も同様にまとめられた。

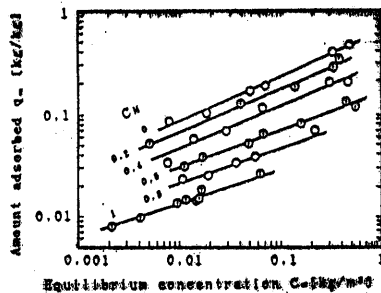


Fig. 3 Freundlich plots for *o*-chlorobenzoic acid in methanol aqueous solution

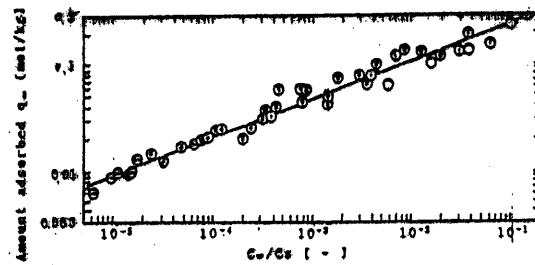


Fig. 4 Adsorption isotherm for *o*-chlorobenzoic acid in methanol aqueous solution by chemical potential

有害物質を吸着した活性炭の再生には溶剤再生が有効であり、有害物質が飛散しない、脱着初期に高濃度の吸着質が脱着し、経済的である。活性炭の充填カラムに希薄有機物水溶液を流通させ飽和吸着まで行った後、アルコールに切り換えて吸着有機物を脱着させ、吸・脱着特性を調べた。また、この吸・脱着操作を連続して5回繰り返して、その再生効果を検討した。そして、脱着時における吸着質およびアルコールの総括物質移動係数を求め、*o*-クロロ安息香酸などの吸着質およびメタノール、エタノール、*n*-ブロパノールの3種類について再生用溶剤の比較を行った。更に、吸着量および溶剤の流速を変えて総括物質移動係数を算出し、脱着機構を調べた。

その他に、使用前の活性炭、吸着炭、脱着炭について細孔分布および熱重量変化を測定

した。

その結果として、活性炭再生におけるアルコールによる溶剤再生は良好であることが判明した。脱着機構はアルコールと水溶液の吸着平衡の差が主な推進力になるが、脱着速度はカラム内の混合拡散に影響され、粒子内では表面拡散が支配的であることを見出した。アルコールの流速が速くなるとアルコールの総括物質移動係数は増大したことからカラム内の混合拡散が影響し、吸着量が多くなると吸着質の総括物質移動係数は減少したことから表面拡散が支配的であることが判明した。

最近、農業地やゴルフ場等に多量に農薬を散布するために、水道源水に農薬が含まれていることが判明している。また、水道源水には常時フミン質が混入している。そこで、5種類の農薬とフミン質の単独系と共存系における活性炭吸着を回分操作で行い、吸着平衡関係および有効表面拡散係数を求め、それぞれ単独の場合と比較検討した。

その結果として、農薬はフミン質の存在で吸着量が減少し、フミン質、フミン酸、フルボ酸の単独系の吸着量は温度上昇により、疎水性基の表出により吸着量が増大するという一般的な吸着等温線では見られない現象を見出した。

本論文では、農薬を含めた活性炭吸着に関するほんの一部分の研究であるが、次のような知見を得ることができた。

吸着平衡関係では化学ポテンシャルによる整理でまとめられ、有効表面拡散係数の吸着量依存性を見出した。また、アルコール水溶液中の吸着質の吸着についても化学ポテンシャルによって整理ができた。更に、農薬・フミン質共存系について、フミン質水溶液濃度の影響について規則性を見出した。

有機物吸着炭のアルコールによる再生は良好であり、脱着機構はアルコールと水溶液の吸着平衡の差が主な推進力になるが、脱着速度はカラム内の混合拡散に影響され、粒子内では表面拡散が支配的であることを見出し、脱着機構を解明することができた。