

多孔質アルミナへの界面活性剤の吸着による エマルションの解乳化

甲斐 敬美・竹崎 勝之・吉満 匡弘
辻 真由美・成元 敏幸・高橋 武重

DEMULSIFICATION BY ADSORPTION OF SURFACTANTS ON POROUS ALUMINA

Takami KAI, Katsuyuki TAKEZAKI,
Tadahiro YOSHIMITSU, Mayumi TSUJI,
Toshiyuki NARIMOTO and Takeshige TAKAHASHI

The various methods for the separation of finely dispersed oil-water suspension have been studied according to the types of emulsion. In the present study, the demulsification of a toluene-water suspension system was examined by using porous alumina as an adsorbent. Dispersions were generated by supersonic wave treatment, and the harmonic average diameter of droplets was $1.3 \mu\text{m}$. Sodium dodecylbenzenesulfonate was used for water-in-oil emulsion, and magnesium oleate was used for oil-in-water emulsion as surfactants. The concentration of the surfactants was ten times as much as the critical micell concentration. The separation was performed by passage through alumina beds, and by addition of alumina in emulsion. Since the demulsification was caused by the adsorption of surfactants on the alumina surface, the suspension with nonion type surfactants like as Span and/or Tween, which were not adsorbed on alumina could not be separated. In the case of an anion type surfactant, however, both types of O/W and W/O emulsion could be separated. The separation ability which was diminished by the adsorption of the surfactants was partially reactivated by desorption treatment.

緒 言

エマルションの破壊・分離については、対象とする系や目的に応じてさまざまな方法が研究されている。分散相の滴径が数 μm 以下となると極めて安定となり、遠心分離法による分離は困難となる。そのための分離法として、多孔質テフロン膜⁴⁾を用いる方法や高電圧印加^{1-3,5)}による方法などが研究されている。

本研究では多孔質アルミナ粒子を用い、エマルションの解乳化を試みた。その方法として、アルミナ粒子の充填層内にエマルションを通過させる方法と、エマルションにアルミナ粒子を添加する方法とを検討した。

1. 実 験

1. 1 界面活性剤

使用した主な界面活性剤は O/W エマルションではドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SDBS)、O/W エマルションではオレイン酸マグネシウムである。界面張力の測定より求めた SDBS の臨界ミセル濃度 (c.m.c.) は $2.2 \times 10^3 \text{ mol m}^{-3}$ 、オレイン酸マグネシウムの c.m.c. は $2.2 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3}$ であった。

1. 2 充填層による解乳化

実験装置の概略を図 1 に示す。30 分の超音波処理によって調製された乳化液は攪拌槽に仕込まれ、ポンプの窒素ガスにより加圧される。攪拌槽から流出する乳化液の流出速度は圧力により変えることができる。充填層は内径 6 mm のガラス製および真鍮製である。粒子

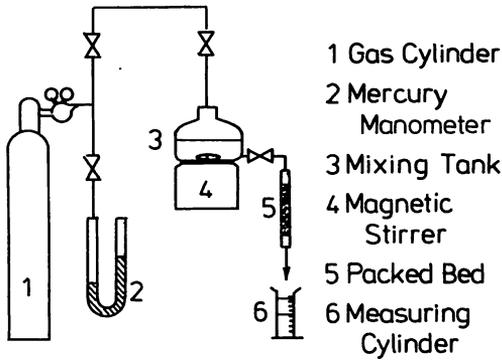


図1 分離装置の概略

(充填剤)は平均径 $100\mu\text{m}$ で、 1g を充填して使用した。アルミナ以外にもシリカゲル、活性炭を使用した。顕微鏡写真より求めた液滴の調和平均径は $1.3\mu\text{m}$ であった。

1. 3 アルミナ粒子添加による解乳化

100ml 共栓付きフラスコ内で 30ml のエマルジョンを30分間の超音波処理により作り、このエマルジョンにアルミナ粒子を添加して、6時間振盪した後、遠心分離器により分離を行った。分離は回転速度 1600rpm で10分間行った。遠心分離により油相、水相および沈殿粒子に分かれるが、連続相側の透過度を分光光度計により測定することによって分離の度合いを求めた。

2. 実験結果と考察

2. 1 充填層による解乳化

図2には界面活性剤としてSDBSを使用し、充填粒子としてアルミナを使用した場合の流出のようすを

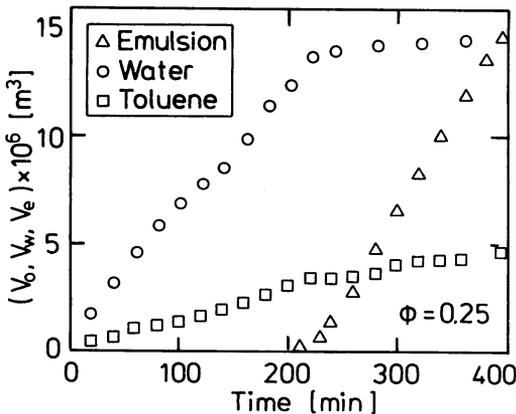


図2 分離流出量の時間変化

示す、SDBSの濃度は $2.2 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3}$ でc.m.c.の約10倍である。この場合、仕込んだエマルジョンの分散相のホールドアップは0.25であり、分離流出してくる水とトルエンの割合もほぼ同じ割合であることがわかる。しかし210分すぎに破過を生じ、エマルジョンがそのまま流出し始め、それ以降は水、トルエンの流出量は小さくなっている。

他の充填粒子を使用した場合の結果を表1に示す。シリカゲルでは分離はまったく行なわれない。活性炭では連続相である水は流出するがトルエンは流出しないまま破過を生じた。これは活性炭の親油性が強いいため、分離したトルエンが活性炭から離れないためである。多孔質粒子の充填層による解乳化の場合には界面活性剤の固体への吸着が大きな役割をはたしていると考えられるが、活性炭の場合のように固体表面の濡れ易さも非常に大きな要因となることがわかる。

表2には各種界面活性剤を使用した場合の結果を示す。界面活性剤の濃度はいずれもc.m.c.の約10倍である。O/W型のみでなくW/O型のエマルジョンに対しても本方法は適用できることがわかる。しかし、Tween 80やSpan 80などの非イオン性の活性剤の場合にはどちらのエマルジョンも分離できないことが分かる。

図3には流出速度と分離された液体の量との関係を示す。流出速度が高くなると弱冠分離量も小さくなる。

図4にはSDBS濃度と破過するまでの分離流出量との関係を示す。SDBS濃度が高くなるにつれて分離流出量は減少することが分かる。これは分離が界面

表1 充填粒子の種類と分離流出量

充填剤	$V_w \times 10^6 \text{ [m}^3\text{]}$	$V_T \times 10^6 \text{ [m}^3\text{]}$
アルミナ	14.7	4.9
シリカゲル	0	0
活性炭	12.1	0.9

表2 界面活性剤の種類と分離流出量

界面活性剤	エマルジョンのタイプ	$V_w \times 10^6 \text{ [m}^3\text{]}$	$V_T \times 10^6 \text{ [m}^3\text{]}$
Tween 80	O/W	1.2	0
Span 80	W/O	0	0.2
SDBS	O/W	10.5	2.7
Mg Oleate	W/O	2.8	5.0

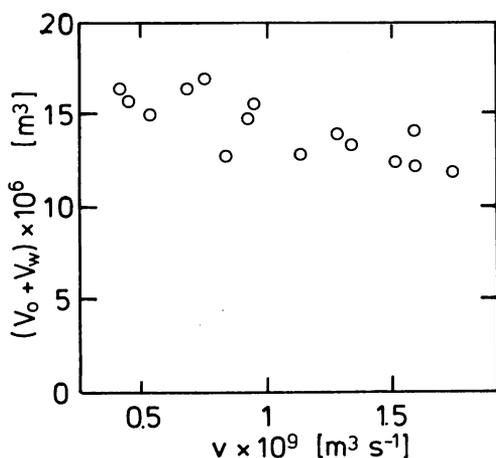


図3 分離流出量と流出速度との関係

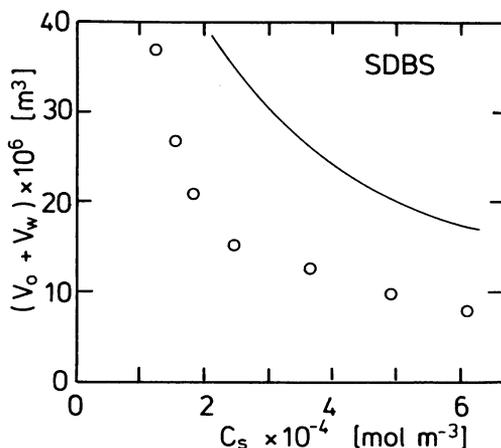


図4 破過するまでの分離流出量に対する SDBS 濃度の影響 (実線は計算による予測値)

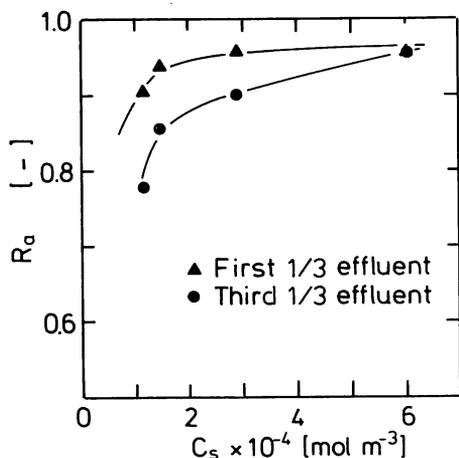


図5 エマルション中の SDBS がアルミナに吸着される割合

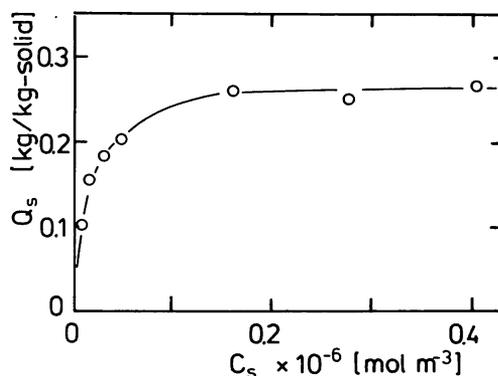


図6 SDBS のアルミナに対する吸着 (297 K)

活性剤のアルミナへの吸着によるためであり、濃度が高い場合には早く平衡に達するためである。そこで最初にエマルション中に含まれていた活性剤のうちどれだけが吸着されるか測定を行なった。SDBS は水、トルエンいずれにも溶解するため、分離流出してきた水とトルエンそれぞれについて濃度の測定を行ない吸着の割合を求めた。その結果を図5に示す。SDBS 濃度が高いほど吸着される割合も大きい、破過を生ずる前には吸着量が減少していることがわかる。

次にアルミナへの SDBS の吸着特性を調べるために吸着等温線を求めた。図6に示すように最大吸着量は 0.26 kg/kg-solid であることが分かる。しかし図5における条件では、SDBS 濃度は $6 \times 10^4 \text{ mol m}^{-3}$ 以下

であるので吸着量はこの値よりも少し低くなると思われる。

その濃度での最大吸着量に達したときに破過を生ずると仮定して図5および図6の結果より分離流出量を計算したものを図4の実線で示す。実線は測定値よりも大きな値を示している。これは破過を生じた後も分離はしているが、完全でないためと、分散滴が連続相内に少しでも残留すると水相ではなくエマルション相になるためである。

ここまでの結果は SDBS を界面活性剤として用いた O/W 型エマルションについてのものであるが、オレイン酸マグネシウムを使用した O/W 型エマルションについても以上の結果は定性的にあてはまった。

2.2 充填剤の再生

界面活性剤のアルミナへの吸収は可逆的なものであるため脱着操作により再生できると考えられる。図7には界面活性剤 SDBS の場合について再生のために使用した水の量と破過するまでの分離流出量との関係を示す。再生のための水量が $90 \times 10^6 \text{ m}^3$ 以上では分離量は $12.5 \times 10^6 \text{ m}^3$ とほぼ一定になるが、1回目の分離流出量 $15 \times 10^6 \text{ m}^3$ にはおよばない。

図8には解乳化の回数と分離流出量との関係を示す。再生を行っても完全には処理能力は回復せず、劣

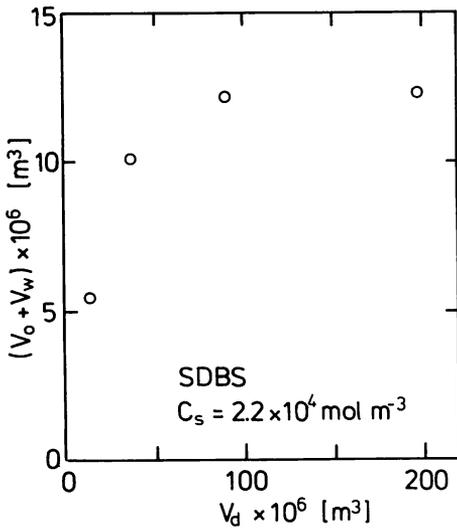


図7 アルミナの再生における水量と分離流出量との関係

化する。これは完全に活性剤が脱着していないためであり、さらにpHを変化させるなど、検討の余地はある。

2.3 アルミナ添加による解乳化

図9には SDBS を界面活性剤として使用した場合 (O/W 型エマルジョン) の分離のようすを示す。油相であるトルエンのホールドアップは0.15である。この場合の連続相は水であるので透過度100は水が基準となっている。透過度が高いほど連続相内の分散滴の割合が少なくなっていることになる。同一条件においては添加したアルミナの量が多いほど透過度は高くなっており、添加量が同じ場合は界面活性剤の濃度が

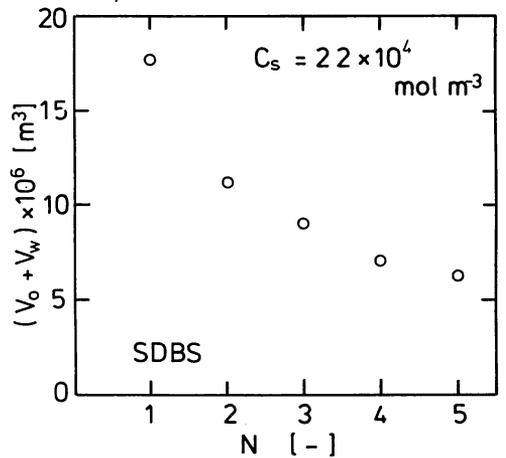


図8 再生回数と分離流出量との関係

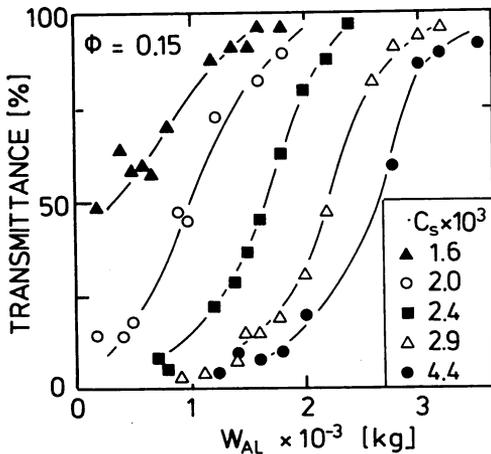


図9 エマルジョンの分離に対するアルミナ添加の効果 (界面活性剤が SDBS の場合)

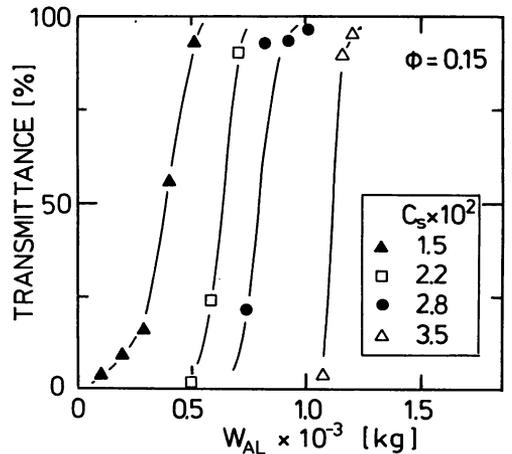


図10 エマルジョンの分離に対するアルミナ添加の効果 (界面活性剤がオレイン酸 Mg の場合)

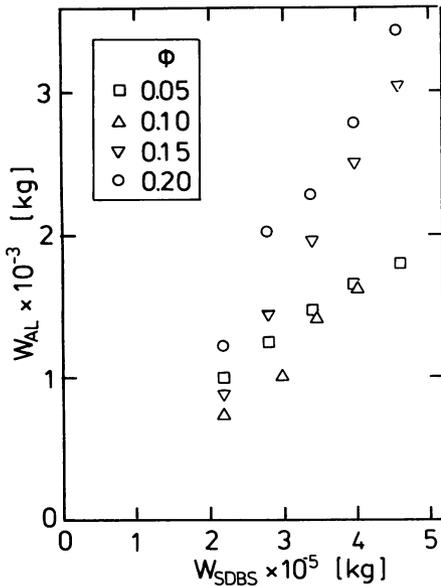


図11 分離に必要なアルミナ量に対する SDBS 濃度の影響

低いほど透過度は高い。

図10はオレイン酸マグネシウムを界面活性剤として O/W 型エマルションを作った場合の結果を示す。SDBS の場合と同様の結果が得られたが、曲線の傾きはより急である。

結 言

多孔質粒子への界面活性剤の吸着によるエマルションの解乳化を試みた結果、アルミナが最も適当であり、界面活性剤としてはアニオン性活性剤の場合に解乳化できることがわかった。この場合には O/W 型、W/O 型いずれの場合にも解乳化できた。また界面活性剤の吸着により失活したアルミナの再生を試みたが、分離性能は完全にはもどらなかった。

粒子添加による解乳化についても検討を行ない、この方法によっても O/W 型、W/O 型いずれのエマルションでも解乳化できることがわかった。

使用記号

- C_s = Concentration of surfactant [mol m⁻³]
- N = Repetition number of reactivation of alumina [-]
- Q_s = Amount of adsorbed surfactant on alumina [kg (kg-solid)⁻¹]

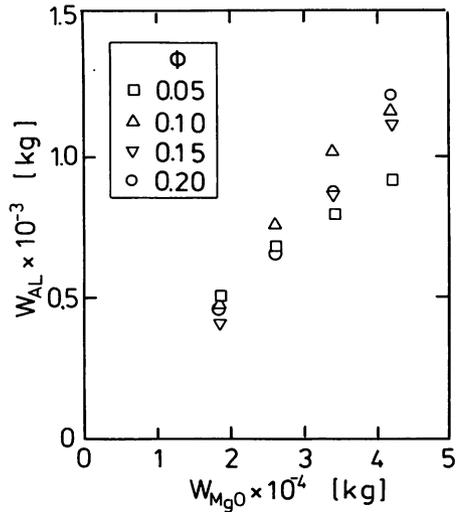


図12 分離に必要なアルミナ量に対するオレイン酸 Mg 濃度の影響

- R_a = Fraction of adsorbed surfactant in emulsion [-]
- V_t = Volume of separated toluene [m³]
- V_w = Volume of separated water [m³]
- V = Flow rate of effluence [m³s⁻¹]
- V_d = Amount of water for reactivation [m³]
- W_{AL} = Weight of alumina [kg]
- W_{SDBS} = Weight of SDBS in emulsion [kg]
- ϕ = Volume fraction of dispersed phase [-]

引用文献

- 1) Fujinawa, K., M. Morishita, N. Imanishi and H. Ino: J. Chem. Eng. Japan, 17, 632-636 (1984).
- 2) Ino, H., Imashi, M. Hozawa and K. Fujinawa: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 9, 263-269 (1983).
- 3) Kataoka, T. and T. Nishiki: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 12, 16-22 (1986).
- 4) Ueyama, K., S. Kittaka and S. Furusaki: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 10, 775-778 (1984).
- 5) Yamaguchi, M., A. Koeayashi, K. Ohbori and T. Katayama: Kagaku Kogaku Ronbunshu, 11, 729-734 (1985).