

超微粉末活性炭による天然有機物質

および臭気物質の吸着処理

学位論文内容の要旨

粉末活性炭 (powdered activated carbon; PAC) は、凝集沈澱処理では十分に処理できない溶存性成分の吸着除去を目的とし、多くの浄水処理施設に導入されている。天然有機物質 (natural organic matter; NOM) や臭気物質などの吸着速度は遅いため、PAC の吸着容量が十分に使用される前に PAC が分離されてしまっている。活性炭粒子の粒径を小さくすることにより、吸着速度が大きくなることは知られているが、市販の PAC の粒径が数 μm から十数 μm であることから、それより粒径を細かくすることは技術的に難しかったと思われる。しかし、近年発展著しいナノ技術により、粒径 1 μm 以下にまで PAC を粉碎した超微粉化活性炭 (super-powdered activated carbon; S-PAC) が製造可能となってきた。既往の S-PAC を用いた研究により、NOM や臭気物質の吸着速度が、PAC と比較し大きくなったと報告されている。しかし、従来の多くの浄水場で採用されている急速ろ過方式で S-PAC を分離しようとした場合、ろ層で捕捉しきれなかった S-PAC のろ過水中への漏出が懸念される。そこで、膜ろ過方式との併用が注目されている。膜処理方式の利点としては、処理時間が短いことが挙げられることから、S-PAC との併用では更なる省スペース化が期待できる。

また、S-PAC は PAC よりも NOM 吸着容量が大きい、低分子量であるフェノールやジオスミンの吸着容量の変化はないとの報告がある。しかし、知見が少ないために活性炭粒子の微粒度化が NOM 吸着容量に与える影響についての詳細はわかっていない。活性炭は、吸着等温線やフェノール価などによる性能評価が行なわれている。よって、活性炭の微粒度化により NOM 吸着容量が増加した場合でも、フェノール価による評価を行なった場合には、活性炭の微粒度化にともなう NOM 吸着処理性が正しく評価されない恐れがある。そのため、活性炭の微粒化が NOM 吸着処理性に与える影響を把握することは重要である。

本研究では、吸着質として NOM、そのモデル物質としてポリスチレンスルホン酸 (polystyrene sulfonate; PSS) およびポリエチレングリコール (polyethylene glycol; PEG)、吸着剤として市販の PAC と、それをさらに微粒度化した S-PAC を用いた吸着実験を行い、活性炭の微粒度化が NOM 吸着処理性に与える効果と臭気物質との競合吸着に与える効果について検討した。また、活性炭への NOM 吸着に関して新たなメカニズムとモデルを提唱し、吸着等温線の再現および速度モデルシミュレーション結果によりその検証を行なった。さらに、PSS を吸着質として吸着させた活性炭粒子断面の PSS 濃度分布を直接観察することによって、そのメカニズムの妥当性を直接評価した。また、活性炭の微粒度化にともなう NOM 吸着処理性の変化が、臭気物質である 2-メチルイソボルネオール (2-methylisoborneol; MIB) の競合吸着に与える影響を評価した。

本論文は以下の 6 章からなる。

第 1 章では、NOM および臭気物質の活性炭吸着処理および S-PAC についての既往の知見をまとめた上で、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、7 種類の NOM、分子量の異なる 3 種類の PSS および 4 種類の PEG を吸着質とし、吸着剤として木質系活性炭 3 種類、ヤシ殻系活性炭 2 種類、石炭系活性炭 1 種類の PAC と S-PAC とを用いることで、活性炭粒子の微粒度化が平衡吸着量へ与える影響を詳細に評価した。その結果、微粒度化により木質系、ヤシ殻系および石炭系のいずれの活性炭においても、活性炭の微粒度化により NOM 吸着容量が増加することがわかった。さらに、微粒度化にともなう NOM 吸着量の増加は、活性炭を粉碎することにより生じた細孔容量の変化からは説明ができないことがわかった。

活性炭の微粒度化による吸着容量の増加量は、NOM の SUVA が高いほど、また PSS の分子量が大きくなる

ほど、大きくなることがわかった。しかし、低分子量のフェノールや PEG では S-PAC と PAC の吸着量は同じであった。さらに、分子量が NOM や PSS と同程度の PEG では、吸着容量の増加は僅かであった。そのため、吸着容量が増加した吸着質としなかった吸着質とでは、吸着メカニズムの違いが考えられた。活性炭の微粒度化により活性炭外表面の比表面積が大きく変化しており、この変化が NOM や PSS の吸着量の増加に影響していると考えた。すなわち、NOM や PSS は活性炭粒子の最外面部付近に主に吸着し、内部への吸着は少ないと考えられた。

陽イオンの違いによる、活性炭の微粒度化にともなう NOM 吸着容量の増加への影響を調べた結果、カルシウムイオン (Ca^{2+}) が 1 価の陽イオンよりも吸着容量の増加量を大きくすることがわかった。さらに、活性炭粒子に保持されている Ca^{2+} 濃度は、NOM が集塊化するのに十分な濃度になっていることがわかった。よって、NOM や PSS は活性炭粒子最外面部付近で集塊化を起し、最外面部付近に主に吸着し内部への吸着量は小さいことが考えられた。

第 3 章では、第 2 章で考えられた活性炭への NOM や PSS の吸着メカニズムを、モデルで表現し、Shell Adsorption Model (SAM) として提唱した。SAM により、粒径の異なる 5 種類の活性炭の PSS の吸着等温線が、同一のパラメーターで定量的に表現できたことと、SAM と Pore Diffusion Model とを組み合わせることにより、従来多く用いられる Freundlich 式と Homogeneous Surface Diffusion Model との組み合わせよりも PSS 吸着速度を良く再現できたことから、SAM の妥当性が示された。

第 4 章では、活性炭粒子内部での PSS 吸着量の分布を直接観察した。まず、集束イオンビーム加工装置を用い、PSS を吸着させた PAC 粒子を切断し、断面を露出させた。次に PAC 粒子断面の PSS 濃度分布を電界放出型走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析装置 (FE-SEM/EDXS) を用い、PSS に含まれる硫黄 (S) 元素を測定することにより観察した。その結果、PSS は PAC 粒子最外面部付近に主に吸着され、内部への吸着量は少ないことがわかり、第 2 章で考えられた吸着メカニズムの妥当性を直接確認した。

第 5 章では、活性炭の微粒度化にともなう NOM 吸着処理性の変化が MIB との競合吸着に及ぼす影響について、3 種類の NOM を用い評価した。S-PAC も PAC と同様に、NOM との競合吸着により MIB 吸着容量は単成分吸着時よりも減少した。しかし、S-PAC は NOM を多く吸着したにも関わらず、MIB 吸着容量は PAC と同等かそれよりも大きかった。

また、仮想吸着競合物質 (equivalent background compound; EBC) モデルを用い、NOM と MIB の競合吸着解析を行ない、それぞれの NOM と MIB との競合度合いの大きさを調べた。さらに、それぞれの NOM の活性炭粒子内での吸着の様子を SAM により調べた。その結果、MIB との競合吸着度合いが小さな NOM は活性炭粒子最外面部付近に主に吸着し、競合度合いが大きな NOM は競合度合いが小さな NOM よりも活性炭粒子内部への吸着量が多かった。よって、活性炭粒子最外面部付近へ主に吸着するような NOM と MIB との競合吸着では、MIB の吸着量の減少量が小さく、逆に活性炭粒子内部にでも吸着するような NOM と MIB との競合吸着では、MIB の吸着量の減少量が大きいことがわかった。よって、活性炭の微粒度化にともない吸着容量が増加する NOM と MIB との競合吸着性は低く、活性炭粒子の微粒度化による吸着容量の変化が少ない NOM は MIB との競合吸着性が高いことが示された。

第 6 章では、本研究により得られた知見をまとめた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 松 井 佳 彦
副 査 教 授 高 橋 正 宏
副 査 教 授 船 水 尚 行
副 査 准教授 松 下 拓

学 位 論 文 題 名

超微粉末活性炭による天然有機物質 および臭気物質の吸着処理

粉末活性炭 (powdered activated carbon; PAC) は、凝集沈澱処理では十分に処理できない溶溶性成分の吸着除去を目的とし、多くの浄水処理工程に導入されている。しかしながら、活性炭による除去対象の代表である天然有機物質 (natural organic matter; NOM) や臭気物質などの吸着速度は遅いため、PAC の吸着容量を十分に利用することは難しい状況にあった。この課題を解決する方法として、最近になって粒径を $1\ \mu\text{m}$ 以下にまで粉碎した超微粉化活性炭 (super-powdered activated carbon; S-PAC) が提案されている。活性炭の粒度を変化させても吸着容量は変化しないと思われてきたが、超微粉化した S-PAC はその原材料の PAC に比べて、NOM の吸着容量が大きいことが報告されている。しかしながら、この NOM 吸着容量増加の詳細は未解明であった。申請者は、吸着質として NOM、そのモデル物質としてポリスチレンスルホン酸 (polystyrene sulfonate; PSS) などを用い、活性炭の微粒度化が NOM 平衡吸着容量に与える効果と臭気物質との競合吸着に与える効果、それらのメカニズムについて検討している。

本研究では、まず、木質系、ヤシ殻系および石炭系のいずれの活性炭においても、活性炭の微粒度化により NOM 吸着容量が増加すること、さらに、微粒度化にともなう NOM 吸着量の増加は、活性炭を粉碎することにより生じた細孔容量の変化からは説明ができないことを確認している。その上で、活性炭の微粒度化による吸着容量の増加量は、NOM の SUVA 値が高いほど、また PSS の分子量が大きくなるほど、大きくなるが、しかし一方、低分子量のフェノールや高分子量のポリエチレングリコールでは S-PAC と PAC の吸着量はほぼ同じであることを見出している。NOM や PSS の吸着容量が増加したメカニズムとして、NOM や PSS は活性炭粒子の最外面部付近に主に吸着し、内部への吸着は少ないことを仮定し、その原因を吸着質の陽イオンによる集塊効果で説明している。

申請者は、この吸着メカニズムの妥当性を直接証明するために、集束イオンビーム加工装置を用い、PSS を吸着させた PAC 粒子を加工し、活性炭粒子内部の PSS 吸着量の分布を電界放出型走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析装置 (FE-SEM/EDXS) を用い、直接観察している。その結果、実際に、PSS は PAC 粒子最外面部付近に主に吸着され、内部への吸着量は少ないことを確認している。さらに、この吸着メカニズムをモデル式で表現し、Shell Adsorption Model (SAM) として提唱

している。粒径の異なる 5 種類の活性炭の PSS の吸着等温線が同一のパラメーターで定量的に表現できたことと、SAM と Pore Diffusion Model とを組み合わせることにより、従来多く用いられる Freundlich 式と Homogeneous Surface Diffusion Model との組み合わせよりも PSS 吸着速度を良く再現できたことから、SAM の妥当性を検証している。

また、活性炭の微粒度化に伴う NOM 吸着性の変化が、臭気物質 2-メチルイソボルネオール (2-methylisoborneol; MIB) との競合吸着に及ぼす影響について検討し、S-PAC は PAC に比べて NOM を多く吸着するにもかかわらず、NOM との競合吸着による MIB 吸着容量の低下は同等であることを示している。次いで、NOM との競合吸着を、仮想吸着競合物質 (equivalent background compound; EBC) モデルと SAM を用い解析し、MIB との競合吸着度合いが大きな NOM は活性炭粒子最外面部付近に主に吸着し、このような NOM は活性炭粒子の微粒度化によりその吸着容量が増加することを示している。

以上、本論文は、活性炭の NOM 吸着容量の粒径依存性とその機構を初めて明らかにしており、浄水処理における活性炭選定および、処理性評価へ大きく貢献すると思われる。よって申請者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。