

平成21年5月1日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2007～2008

課題番号：19360235

研究課題名(和文) 吸着剤の超微粒度化が拓く高効率・高速度浄水技術

研究課題名(英文) Advanced Water Treatment Technology by Super-powdered Adsorbent

研究代表者

松井 佳彦 (MATSUI YOSHIHIKO)

北海道大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00173790

研究成果の概要：

市販の粉末活性炭(Powdered activated carbon, PAC)を微粉碎し粒径が $1\mu\text{m}$ 以下のサブミクロン粒度の微粉炭(Suoper-powdered activated carbon, S-PAC)を製造し、臭気物質ジェオスミンや2-メチルイソボルネオール(2-MIB)、自然由来有機物質(NOM)の吸着性、セラミック膜ろ過の吸着前処理として用いた際のそれらの除去性、および微粉炭添加が膜ろ過のろ過性に及ぼす影響について検討した。その結果、サブミクロン粒度まで微小化した微粉炭は、少添加量、短時間で吸着が進行し、市販粉末活性炭に比べて、NOMやジェオスミン、2-MIBの除去性が格段に優れていることが分かった。さらにNOMの吸着除去性の向上には、吸着容量の増加によるものであることを見出した。特に、NOMの中でもSUVA値が高いフミン質的なNOMにおいて吸着量の増加が顕著に見られた。活性炭の微粉碎の前後で活性炭内部の細孔分布・容量に変化が見られず、吸着容量の増加は、高分子モデル物質ポリスチレンスルホン酸(PSS)では見られ、より分子量の大きいポリエチレングリコール(PEG)では見られないことから、吸着容量増加は吸着質の化学的な性質が関与していると推定された。ジェオスミンを対象に微粉炭に対する吸着速度をhomogeneous surface diffusion model(HSDM)とbranched pore kinetic model(BPKM)で解析したところ、活性炭粒子の微粒度化に伴い、吸着除去速度の律速段階が、粒子内のマクロ孔やメソ孔を通じた半径方向の拡散から、ローカルなミクロ孔の拡散へ移行することがわかった。そのためHSDMでは見かけ上拡散係数が減少することになる。微粉炭の粒度と吸着除去性の関連をBPKMで検討し、除去対象をジェオスミンに想定した場合の最適粒径は $1\mu\text{m}$ 付近であり、 $1\mu\text{m}$ 以下まで粉碎しても除去効率の向上はあまりないことがわかった。微粒度化は市販の木質、ヤシ殻、石炭系のすべての活性炭で有効であることも確認した。

膜の前処理としての微粉炭の添加は、薬品洗浄までの長期的膜間差圧上昇のみならず逆洗浄までの短期的膜間差圧上昇の抑制にも効果的なことが分かった。この理由は微粉炭添加により膜ファウリング物質が活性炭へ吸着されるためと、微粉炭添加により粒子間の衝突頻度が高まりさらに凝集剤消費物質であるNOMが予め吸着除去されるためにより大きな透水性の高いフロック粒子が形成されるためであることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	12,200,000	3,660,000	15,860,000
2008年度	2,800,000	840,000	3,640,000
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム
キーワード：上下水道

1. 研究開始当初の背景

低圧操作性と透水性に優れた MF・UF 膜による浄水処理の研究開発が進んでいるが、膜ろ過のみでは分離孔径より小さい自然由来有機物質や農薬、臭気成分などの溶存性の微量汚染物質は除去できない。全国の水道水質データの統計解析によっても、膜ろ過法は旧来の急速ろ過法に比べて溶存有機物質の除去性が低いことが明らかとなっている。

溶存性の物質を膜で分離可能なサイズまで粗大化して除去する方法として、凝集剤や活性炭を添加するハイブリッド膜処理が提案されているが、凝集前処理のみでは溶解性有機物質の十分な除去は期待できず、活性炭による吸着を併用することになる。しかし、既存の粉末活性炭では吸着速度が遅すぎ、膜処理の利点である高速処理（省スペース）を生かすことができない。

2. 研究の目的

本研究の研究代表者らは、ナノテクノロジー超微粉碎技術により、活性炭を $1\ \mu\text{m}$ 以下のサブミクロンサイズまで微粒度化することに成功し、さらに粉碎すると吸着速度・容量が増加し、吸着・膜ハイブリッド処理において除去効率と処理速度が飛躍的に向上することを見出しました。

そこで、本研究では、検討項目をこれまでの成果を踏まえて以下のように設定した。

- (1) 微粉炭吸着処理はどのような原水や処理対象物質にも有効か。
- (2) サブミクロンサイズまでの微粒度化はどの種類の活性炭でも有効か。
- (3) 超微粒度化すると吸着除去速度は格段に速くなるが、自然由来有機物質に比較してジェオスミンなどの臭気物質の速度向上率が低いのはなぜか。超微粒度化後に吸着速度は大幅に増加するが、粒子内の拡散移動速度は逆に減少しているのはなぜか。
- (4) 膜ファウリング抑止に効果的な最適活性炭粒径の解明—活性炭吸着前処理による膜ファウリング抑止と活性炭自体による膜ファウリングのバランス。

3. 研究の方法

(1) 処理水質からみた評価

分子量や SUVA 値が異なる様々な由来の NOM, ポリスチレンスルホン酸 (PSS, 分子量 1100, 1800, 4600) とポリエチレングリコール (PEG, 分子量 300, 1500, 3000, 8000) をモデル物質に回分吸着実験を行い、平衡吸

着容量を求め、吸着に伴う濃度の時間変化を homogeneous surface diffusion model (HSDM) と branched pore kinetic model (BPKM) で解析した。さらに、微粉炭の細孔分布を窒素ガス吸着法で求めた。

(2) 膜ろ過性と処理水質からみた評価
MF 膜処理パイロットプラントを実浄水場に設置し、微粉炭添加が膜ろ過性に及ぼす影響と原水に含まれるジェオスミンの除去性を調べた。さらに、小型の MF 膜処理実験装置を実験室に設置し、微粉炭添加・凝集後のフロク粒度と膜ろ過性、膜間差圧の関係を検討した。

4. 研究成果

粒径をサブミクロン領域まで微小化した微粉炭は（写真 1）、少添加量、短時間で吸着が進行し、市販の粉末活性炭に比べて、NOM やジェオスミン、2-MIB の除去性が格段に優れていることが分かった（図 1）。

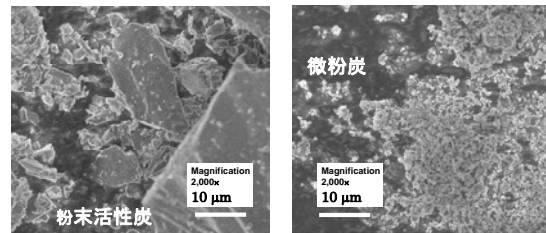


写真 1 通常の粉末活性炭と微粉炭の SEM 写真

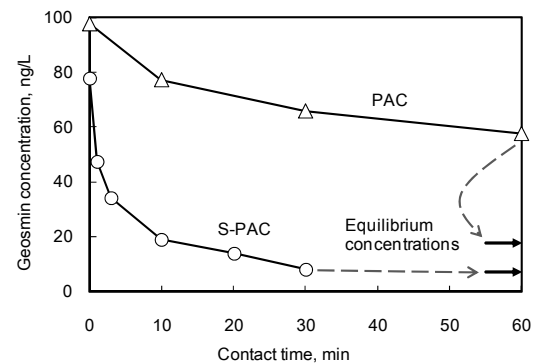


図 1 回分実験におけるジェオスミンの濃度変化

特に NOM, 特に SUVA 値が高いフミン質的な NOM においては、その吸着容量も増加することを見出した（図 2）。高分子モデル物質のポリスチレンスルホン酸 (PSS) においても吸着容量が見られたが、分子量がより大きいポ

リエチレングリコール(PEG)では微粉砕後にも活性炭の吸着容量に変化はなかった(図3)。活性炭の微粉砕の前後で活性炭内部の細孔分布・容量に変化が見られないことから(図4), 吸着容量増加は吸着質の化学的な性質が関与していると推定された。

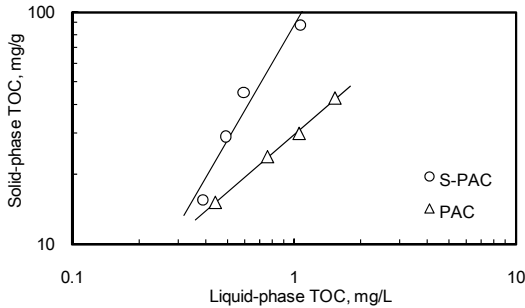


図2 NOM(スワニー川, 国際フミン学会)の吸着等温線 (S-PAC:微粉炭, PAC:粉末活性炭)

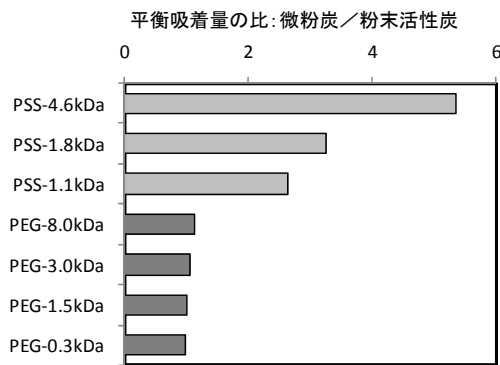


図3 粉末活性炭の微粒度化に伴う平衡吸着容量の変化

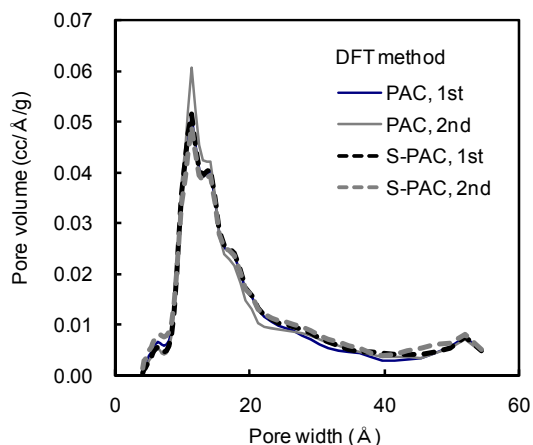


図4 粉末活性炭の微粒度化に伴う細孔径分布の変化 (S-PAC:微粉炭, PAC:粉末活性炭)

また, 木質系2, ヤシ殻系2, 石炭系1, 系5種類の粉末活性炭全てがサブミクロン領域まで微粒度化でき, 程度の差こそあれ

NOMの吸着容量はすべて増加することを確認した。このことから微粒度化による吸着容量の増加は特定の活性炭に見られる現象ではないことがわかった。

ジェオスミンを対象に微粉炭に対する吸着速度を解析するために branched pore kinetic model (BPKM)を構築し, 吸着による濃度の時間変化を数値シミュレーションによって再現し, 最適粒径を求めた。除去対象をジェオスミンに想定した場合の最適粒径として1 μ m付近であり, それ以下まで活性炭を粉砕しても吸着によるジェオスミンの除去効率はあまり向上しないことがわかった。

微粉炭は通常の粉末活性炭に比べて, 吸着による除去速度は総括的に速いが, 活性炭内部の拡散係数は遅い。このことを, ジェオスミンの回分吸着実験結果を用いて BPKM で解析したところ, 活性炭粒子の微粒度化に伴い, 吸着除去速度の律速段階が, 粒子内のマクロ孔やメソ孔を通じた半径方向の拡散から, ローカルなマイクロ孔の拡散へ移行することがわかった。そのため HSDM では見かけ上拡散係数が減少することになり, 実際は微粒度化により除去速度は大凡粒径に反比例して向上することがわかった。

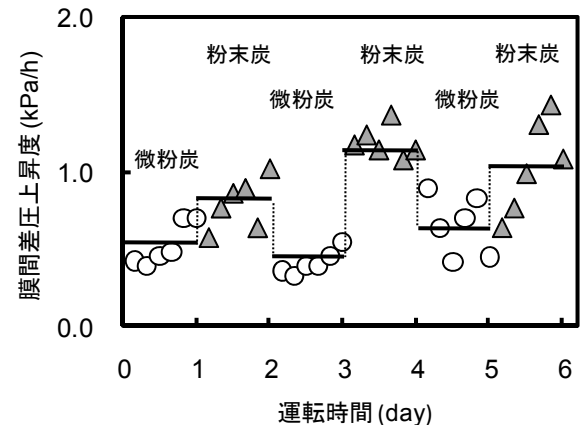


図5 膜間差圧上昇度(豊平河川水)

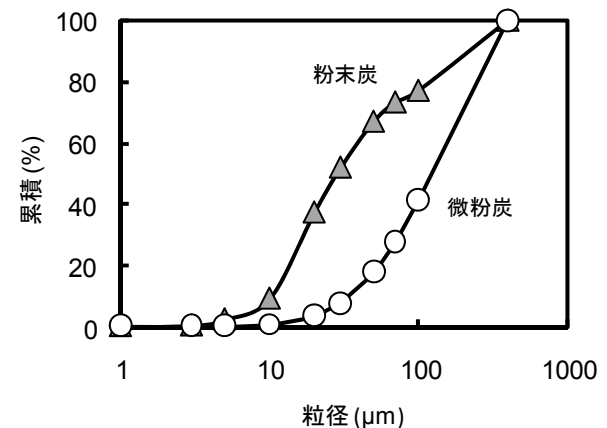


図6 フロック粒径分布(豊平河川水)

膜の前処理としての微粉炭の添加は、薬品洗浄までの長期的膜間差圧上昇のみならず逆洗浄までの短期的膜間差圧上昇の抑制にも効果的なことが分かった (図5)。この理由は微粉炭添加により膜ファウリング物質が活性炭へ吸着されるためと、微粉炭添加により粒子間の衝突頻度が高まりさらに凝集剤消費物質である NOM が予め吸着除去されるためにより大きな透水性の高いフロック粒子が形成されるためであることを示した (図6)。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① Matsui, Y., Ando, N., Sasaki, H., Matsushita, T. and Ohno, K., Branched pore kinetic model analysis of geosmin adsorption on super-powdered activated carbon, *Water Research*, 2009. 印刷中. 査読あり.
- ② 安藤直哉, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 佐々木洋志, 中野優, 活性炭の微粉化が活性炭吸着に与える効果, *環境工学研究論文集*, 45, 309-315, 2008. 査読あり
- ③ Matsui, Y., Murai, K., Sasaki, H., Ohno, K. and Matsushita, T., Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 57 (8), 577-583, 2008. 査読あり.
- ④ Matsushita, T., Matsui, Y., Ohno, K. and Sawaoka, D., Simultaneous removal of cyanobacteria and an earthy odor compound by a combination of activated carbon adsorption, coagulation, and ceramic microfiltration, *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, accepted. Volume 57 Number 7, 481-487. 2008. 査読あり.
- ⑤ Ohno, K., Minami, T., Matsui, Y. and Magara, Y. Effects of chlorine on organophosphorus pesticides adsorbed on activated carbon: Desorption and oxon formation, *Water Research*, 42 (6-7), 1753-1759. 2008. 査読あり.
- ⑥ Matsui, Y., Aizawa, T., Kanda, F., Nigorikawa, N., Mima, S., and Kawase, Y. Adsorptive removal of geosmin by ceramic membrane filtration with super-powdered activated carbon. *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 56(6-7), 411-418, 2007. 査読あり.

[学会発表] (計19件)

- ① Matsui, Y., Sasaki, H., Ando, N., Murai, K., Ohno, K. and Matsushita, T., Branched-pore diffusion model analysis of geosmin adsorption on submicron-sized activated carbon. The 8th IWA Conference on Off-Flavours, Deajeon Convention Center, Deajeon, Korea, 5-9 October 2008.
- ② Murai, K., Shiratori, Y., Ando, N., Matsui, Y., Ohno, K. and Matsushita, T., Removal of chlorinous odor compounds by submicron-sized powdered activated carbon. The 8th IWA Conference on Off-Flavours, Deajeon Convention Center, Deajeon, Korea, 5-9 October 2008.
- ③ Ando, N., Matsui, Y., Nakano, Y., Ou, H-H., Ohno, K. and Matsushita, T., NOM adsorption capacity on submicron activated carbon, pp. 135-143. 4th IWA Specialist Conference Natural Organic Matter: from Source to Tap, Hilton Bath City Hotel, Bath, UK, 2-4 September 2008.
- ④ Matsui, Y., Hasegawa, H., Ohno, K., Matsushita, T., Aizawa, T. and Kawase, Y., Super-powdered activated carbon: benefits to ceramic membrane filtration, in CD-ROM #414. 2008 IWA North American Membrane Research Conference, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts, USA, 10-13 August 2008.
- ⑤ Matsui, Y., Matsushita, T., Hasegawa, H., Mima, S. and Ohno, K., Super-powdered activated carbon pretreatment effectively reduces transmembrane pressure buildup, pp. 433-439. Keynote Lecture IWA Regional Conference-Membrane Technologies in Water and Waste Water Treatment, Crocus Expo International Exhibition Center, Moscow, Russia, 2-4 June 2008.
- ⑥ Matsui, Y., Hasegawa, H., Ohno, K., Matsushita, T., Aizawa, T. and Kawase, Y., Combination of ceramic membrane and S-PAC to improve dissolved compound removal and filterability, p. 30. 5th IWA Leading-Edge Conference, ETH, Zurich, Switzerland, 1-4 June 2008.
- ⑦ 安藤直哉, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 佐々木洋志, 中野優, 活性炭の微粉化が活性炭吸着に与える効果, 309-315, 第45回環境工学研究フォーラム, 大阪工業大学, 大阪, 2008/11/28-30.
- ⑧ 安藤直哉, 中野優, 大野浩一, 松下拓, 松井佳彦, 活性炭の微粉化による吸着性の向上, 第59回全国水道研究発表会, 仙台国際センター, 仙台, 2008/5/23-25.

- ⑨ Matsushita, T., Matsui, Y., Sawaoka, D. and Ohno, K., Release of a musty odor compound from cyanobacteria during ceramic microfiltration and its effective removal by a combination of activated carbon adsorption, coagulation, and ceramic microfiltration., 2nd IWA-ASPIRE Asia-Pacific Regional Group Conference & Exhibition, Perth Convention Exhibition Center, Perth, Australia, 28 October-1 November 2007.
- ⑩ Ohno, K., Shiratori, Y., Minami, T. and Matsui, Y., Desorption and oxon formation of organophosphorus pesticides once adsorbed on activated carbon surface as a result of contact with chlorine. 2nd IWA-ASPIRE Asia-Pacific Regional Group Conference & Exhibition, Perth Convention Exhibition Center, Perth, Australia, 28 October-1 November 2007.
- ⑪ Matsui, Y., Application and research of ceramic microfiltration in Japan. IWA Workshop on Ceramic Membranes, Kiwa Water Research, Nieuwegein, The Netherlands, 24 September 2007. 招待講演.
- ⑫ Ohno, K., Minami, T., Matsui, Y., Reaction of chlorine with organophosphorus pesticides adsorbed on activated carbon surface. IWA Specialised Conference on Assessment & Control of Micropollutants/Hazardous Substances in Water, DECHEMA e.V., Frankfurt/Main, Germany, 17-20 June 2007
- ⑬ Matsui, Y., Murai, K., Kurihara, S., Ohno, K. and Matsushita, T., Submicron-sized activated carbon particles for the rapid removal of chlorinous and earthy-musty compounds, IWA International Conference on Particle Separation (PS 2007), Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 9-12 July 2007.
- ⑭ Matsushita, T., Matsui, Y., Ohno, K. and Sawaoka, D., Simultaneous removal of cyanobacteria and a musty odor compound by a combination of activated carbon adsorption, coagulation, and ceramic microfiltration, IWA International Conference on Particle Separation (PS 2007), Université Paul Sabatier, Toulouse, France, 9-12 July 2007.
- ⑮ Matsui, Y., Aizawa, T., Suzuki, M. and Kawase, Y., Removal of geosmin and algae by ceramic membrane filtration with super-powdered activated carbon adsorption pretreatment. IWA 4th International Conference on Membranes for Water and

Wastewater Treatment, Harrogate International Conference Centre, Harrogate, UK, 13-16 May 2007.

- ⑯ 松井佳彦, 微粉末活性炭と MF 膜処理. 第 24 回ニューメンブレンテクノロジーシンポジウム 2007, 東京, 2007/12/4-7, 招待講演.
- ⑰ 佐々木洋志, 村井謙二, 栗原沙織, 大野浩一, 松下拓, 松井佳彦, 活性炭の微粉化によるジェオスミン除去性の向上. 第 58 回全国水道研究発表会, 釧路市観光国際交流センター, 釧路, 2007/5/23-25.
- ⑱ 白鳥良樹, 南岳宏, 大野浩一, 松下拓, 松井佳彦, 塩素による有機リン系農薬等の酸化と活性炭からの脱着. 第 58 回全国水道研究発表会, 釧路市観光国際交流センター, 釧路, 2007/5/23-25.
- ⑲ 長谷川広樹, 澤岡大輔, 大野浩一, 松下拓, 松井佳彦, 超微粉化活性炭添加がセラミック膜ろ過性に及ぼす影響. 第 58 回全国水道研究発表会, 釧路市観光国際交流センター, 釧路, 2007/5/23-25.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 佳彦 (MATSUI YOSHIHIKO)
北海道大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：00173790

(2) 研究分担者

松下 拓 (MATSUSHITA TAKU)
北海道大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：30283401
大野 浩一 (OHNO KOICHI)
北海道大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：00322834

(3) 連携研究者

なし