

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2011

課題番号：21246083

研究課題名（和文） 吸着剤の超微粒度化が拓く高度膜処理の新展開

研究課題名（英文） Ultrafine microparticulation of adsorbents breaks advanced membrane process

研究代表者

松井 佳彦（MATSUI YOSHIHIKO）

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：00173790

研究成果の概要（和文）：

通常の粉末活性炭に比べて超微粉炭は、自然由来有機物質とそのモデル物質であるポリスチレンスルホン酸（PSS）の高い平衡吸着容量を有する。この高い平衡吸着容量は、吸着質が活性炭粒子内部を拡散せず外表面付近に吸着するためであることを明らかにした。さらに、硫黄元素を指標にして、活性炭粒子の外表面付近に PSS が吸着していることを走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型 X 線分析により直接観察した。Shell Adsorption Model（SAM）を提唱し、平衡吸着容量の活性炭粒径依存性を定量的に評価した。SAM を Branched pore kinetic model に導入することで、吸着速度の活性炭粒径依存性を評価した。また、超微粉炭を膜分離のための凝集前処理の前に添加すると、ろ過運転に伴う膜間差圧の上昇を抑制することを示した。この理由を、フロック形成と膜ファウリング物質から明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

The capacity to adsorb natural organic matter (NOM) and polystyrene sulfonates (PSSs) on super-fine powdered-activated carbon (SPAC) is higher than that on conventional powdered-activated carbon (PAC). Increased adsorption capacity was due to the larger external surface area because the NOM and PSS molecules did not completely penetrate the adsorbent particle; they preferentially adsorbed near the outer surface of the particle. The results of field emission scanning electron microscopy/energy-dispersive X-ray spectrometry provided the direct evidence of this phenomenon. We also successfully proposed the Shell Adsorption Model (SAM) to describe quantitatively adsorption isotherms of different carbon particle sizes. The adsorption kinetics was well described by SAM + Branched Pore Kinetic Model. The use of SPAC in the coagulation pretreatment for membrane microfiltration attenuates trans-membrane pressure increases as well as enhancing the dissolved substance removal. The mechanism was explained on coagulation theory: floc particle size, particle-particle collision frequency, and NOM removal.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2009年度 | 12,800,000 | 3,840,000 | 16,640,000 |
| 2010年度 | 9,200,000 | 2,760,000 | 11,960,000 |
| 2011年度 | 5,900,000 | 1,770,000 | 7,670,000 |
| 2012年度 | 0 | 0 | 0 |
| 2013年度 | 0 | 0 | 0 |
| 総計 | 27,900,000 | 8,370,000 | 36,270,000 |

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：用排水システム

1. 研究開始当初の背景

MFやUF膜による浄水処理が表流水などの低質原水へ適応されるにしたがって、膜の前処理の重要性が高まりつつある。しかしながら、従来の前処理は沈殿や急速ろ過を前提としており、膜の精密分離性を生かした前処理は検討・実用化されてこなかった。研究代表者らは、微粉砕ナノテクノロジーにより従来の常識を打ち破る超微細な活性炭粒子の作成に世界で初めて成功し、超微粒度化により吸着速度のみならず吸着容量も増加することを明らかにし、この技術を応用した高速吸着-膜分離ハイブリッド処理の可能性を検討してきた。

2. 研究の目的

セラミック膜ろ過の前処理として市販の粉末活性炭より遥かに粒径の小さい微粉炭を用いた場合の吸着容量の著しい増加やフロック形成の促進効果、膜ファウリング抑止機構などを検討し、吸着剤の超微粒度化がもたらす効果のメカニズムを解明することを目的とする。

3. 研究の方法

超微粒度吸着剤の評価として、様々な極性を有するフミン質などの自然由来有機物質 (Natural organic matter, NOM), それらのモデル物質としてポリスチレンスルホン酸 (PSS), PEG を用いて吸着平衡・速度実験を行い、走査型電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分析装置を用いて吸着材内部の吸着量分布を直接観察するとともに、窒素ガスによる細孔分布、吸着容量・細孔容積増加などのメカニズムを検討した。一方、吸着-膜分離実験を行い、微粒子添加によるフロック形成促進効果を微粒子カウンターなどから検討した。

4. 研究成果

NOM モデル物質である PSS は活性炭粒子表面付近に主に吸着し、内部にあまり吸着していないことがわかった。NOM や PSS は活性炭粒子内部に拡散せず、表面付近に主に吸着することから、活性炭の微粉化に伴う比表面積の増加により、吸着容量が増加すると考えられた。また、微粉化は活性炭の細孔分布は大きく変わらず、そのことは吸着に影響を及ぼしていないと推定された。一方、活性炭の種類や吸着質の違いによって、活性炭を微粉化しても吸着容量が増加するものと吸着容量がほとんど増加しないものがあることがわかった。

NOM のモデル物質としてポリスチレンスルホン酸 (PSS) を用い、吸着材内部の吸着量分布の直接観察をさらに進めた。その結果、PSS は活性炭内部に吸着せず、活性炭粒子表

面付近に蓄積していることを定量的に確認した。さらに、このことを Shell Adsorption Model として定量的に表現し、活性炭の微粉化に伴う吸着量増加を定量的に説明した。

さらに、自然水中では、共存する NOM の吸着のため、臭気物質の吸着除去性が低下することが知られているが、微粉炭は NOM を多く吸着するにも関わらず、臭気物質 2-メチルイソボルネオール (MIB) の吸着除去性は大きく低下せず、微粉炭は粉末活性炭より NOM を多く吸着しているにも関わらず、MIB との吸着競合度合いは同程度であった。さらに、活性炭粒子内部に吸着する NOM が MIB と吸着座を直接競合するため、活性炭粒子外表面へ吸着した NOM は競合吸着をほとんど起こさない。このため、比表面積の大きい微粉炭は粉末炭に比べて NOM を多く吸着するが、このことは MIB のさらなる吸着容量低下を招かないことを明らかにした。さらに、NOM の種類が異なると競合吸着の程度も変わるが、このことは NOM が活性炭粒子の内部/外部に吸着しやすいかに関係していることを明らかにした。

また、活性炭粒度と臭気物質の除去率の定量関係を求めることができようになり、吸着平衡・速度実験とを行い、吸着速度を Branched pore kinetic model で定量化した。

さらに、微粉炭添加後に凝集処理を行うと、フロック形成が促進し透水性の高いフロックが形成され膜に堆積し、さらに膜のファウリング物質であるフミン質などの自然由来有機成分を前もって除去するため膜ファウリングが低減するため、膜処理における膜間差圧を低下させ、運転エネルギーの削減に効果があることを明らかにした。

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)

Matsui, Y., Ando, N., Yoshida, T., Kurotobi, R., Matsushita, T. and Ohno, K., Modeling high adsorption capacity and kinetics of organic macromolecules on super-powdered activated carbon. Water Research, 査読有, 45, 2011, 1720-1728.

Ando, N., Matsui, Y., Matsushita, T. and Ohno, K., Direct observation of solid-phase adsorbate concentration profile in Powdered activated carbon particle to elucidate mechanism of high adsorption capacity on super-powdered activated carbon. Water Research, 査読有, 45, 2011, 761-767.

Ando, N., Matsui, Y., Kurotobi, R., Nakano, Y., Matsushita, T. and Ohno, K., Comparison of natural organic matter adsorption capacities of super-powdered activated carbon and powdered activated carbon. Water Research, 査読有, 44, 2010, 4127-4136.

Matsui, Y., Nakano, Y., Ando, N., Sasaki, H., Ohno, K. and Matsushita, T., Geosmin and 2-methylisoborneol adsorption on super-powdered activated carbon in the presence of natural organic matter. Water Science and Technology, 査読有, 62, 2010, 2664-2668

Matsui, Y., Hasegawa, H., Ohno, K., Matsushita, T., Mima, S., Kawase, Y., and Aizawa, T., Effects of super-powdered activated carbon pretreatment on coagulation and trans-membrane pressure buildup during microfiltration, Water Research, 査読有, 43(20), 2009, 5160-5170.

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, 査読有, 43(12), 2009, 3095-3103.

〔学会発表〕（計 19 件）

Matsui, Y., Taniguchi, T., Nakao, S., Matsushita, T. and Shirasaki, N., Comparison of 2-methylisoborneol adsorption capacities on super-powdered and powdered activated carbon. International Water Association, 9th IWA Symposium on Off-Flavours in the Aquatic Environment, 12 August 2011, Robert Gordon University, Aberdeen, UK.

Ando, N., Matsui, Y., Matsushita, T. and Ohno, K., Direct observation and modeling of solid-phase macromolecules concentration profile in powdered activated carbon particle. International Water Association, 4th IWA Specialty Conference on Natural Organic Matter, 28 July 2011, Hilton Orange County/Costa Mesa, Costa Mesa, CA, USA.

Matsui, Y., Yoshida, T., Ando, N. and Matsushita, T., Comparison of natural organic matter adsorption capacities of super-powdered activated carbon and powdered activated carbon. International Water Association, 4th IWA Specialty Conference on Natural Organic Matter, 28 July 2011, Hilton Orange County/Costa Mesa, Costa Mesa, CA, USA.

大野浩一, 白鳥良樹, 松下拓, 松井佳彦, 塩

素との接触による粉末活性炭の臭気物質 2-MIB、ジェオスミン吸着能, 日本水道協会, 第 62 回全国水道研究発表会, 2011 年 5 月 18 日, 大阪国際交流センター, 大阪.

中尾聡一, 吉田智明, 谷口琢磨, 松井佳彦, 松下拓, 活性炭の微粒度化が自然水中のカビ臭物質の吸着に及ぼす影響. 日本水道協会, 第 62 回全国水道研究発表会, 2011 年 5 月 19 日, 大阪国際交流センター, 大阪

谷口琢磨, 吉田智明, 中尾宗一, 松井佳彦, 松下拓, 2-メチルイソボルネオール吸着容量に対する活性炭粒径効果. 日本水道協会, 第 62 回全国水道研究発表会, 2011 年 5 月 19 日, 大阪国際交流センター, 大阪.

Dunn, S., Deng, Q., Ohno, K., Matsui, Y., and Knappe, D. R. U., Removal of natural organic matter and trace organic pollutants by superfine powdered activated carbon, AWWA WQTC conference, 14–18 November 2010, Savannah International Trade & Convention Center, Savannah, GA, USA.

Matsui, Y., Ando, N., Sasaki, H., Yoshida, T., Matsushita, T. and Ohno, K., Super-powdered activated carbon: optimizing adsorbent particle size for enhancing taste and odor removal. IWA World Water Congress, 19–24 September 2010, Palais des congrès de Montréal, Montreal, Canada.

Ando, N., Matsui, Y., Nakano, Y., Yoshida, T., Matsushita, T. and Ohno, K., Mechanism of natural organic matter adsorption on super-powdered activated carbon: observation of internal adsorbed-phase concentration distribution. IWA World Water Congress, 19–24 September 2010, Palais des congrès de Montréal, Montreal, Canada.

安藤直哉, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 超微粉末活性炭が示す天然有機物質の高い吸着容量のメカニズムの解明, 2010, 第 13 回水環境学会シンポジウム, 2010 年 9 月 8-9 日, 京都, 京都大学 (吉田キャンパス).

安藤直哉, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 吉田智明, 粉末活性炭の微粒度化に伴う NOM 吸着容量増加メカニズムの解明: 粉末活性炭粒子断面の直接観察, 2010, 第 65 回土木学会年次学術講演会, 2010 年 9 月 1-3 日, 札幌, 北海道大学 (札幌キャンパス).

安藤直哉, 吉田智明, 松井佳彦, 松下拓, 大

野浩一, 活性炭の微粒度化に伴う NOM 吸着容量増加メカニズムの解明: 粒子断面の直接観察, 2010, 第 61 回全国水道研究発表会, 2010 年 5 月 19-21 日, 新潟, 朱鷺メッセ.

吉田智明, 安藤直哉, 松井佳彦, 松下拓, 大野浩一, 粉末活性炭の微粒度化による NOM 吸着容量増加のメカニズムとモデル化, 2010, 第 61 回全国水道研究発表会, 2010 年 5 月 19-21 日, 新潟, 朱鷺メッセ.

Matsui, Y. Development of ceramic membranes and recent applications in Japanese water treatments., AWWA Water Quality Technology (招待講演), Conference & Exposition, 15-19 November 2009, Washington State Convention & Trade Center, Seattle, Washington, USA.

Matsui, Y., Sasaki, H., Ando, N., Nakano, Y., Matsushita, T. and Ohno, K. Geosmin and 2-methylisoborneol adsorption on super-powdered activated carbon in presence of natural organic matter. The 3rd IWA-ASPIRE Conference, 18-22 October 2009, Taipei International Convention Center, Taipei, Chinese-Taiwan.

Matsushita, T., Kobayashi, Y., Nakamura, K., Matsui, Y. and Ohno, K., Effect of transmembrane pressure on geosmin release from cyanobacterial cell during microfiltration. The 3rd IWA-ASPIRE Conference, 18-22 October 2009, Taipei International Convention Center, Taipei, Chinese-Taiwan.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井 佳彦 (MATSUI YOSHIHIKO)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 0 0 1 7 3 7 9 0

(2) 研究分担者

松下 拓 (MATSUSHITA TAKU)
北海道大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 3 0 2 8 3 4 0 1

(3) 研究分担者

大野 浩一 (OHNO KOICHI)
北海道大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号: 0 0 3 2 2 8 3 4
(平成 2 1 年度のみ)

(4) 連携研究者

なし