

令和 4 年 5 月 29 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2020～2021

課題番号：20K22425

研究課題名（和文）パーフルオロアルキル物質（PFAS）の高吸着性と低脱離性を兼ね備えた新規活性炭

研究課題名（英文）Novel activated carbon for effective perfluoroalkyl substance (PFASs) removal by minimizing problematic desorption.

研究代表者

PAN LONG (PAN, LONG)

北海道大学・工学研究院・博士研究員

研究者番号：90884007

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：活性炭（AC）を付ける浸漬膜ハイブリッドシステム（SMHS）を使用して、微量汚染物質代表物質である2-メチルイソボルネオール（MIB）に関する吸着・脱着の研究を行った。微量汚染物の高い除去率を維持するためだけでなく、脱着リスクを低減するためにも、破過濃度が低いうちにAC交換することが望ましい。AC粒子の細孔内におけるMIB分子の拡散性は、短時間で著しく減少した。この減少は、天然有機物（NOM）を含む凝集剤処理水によるSMHS内のファウリングが原因と考えられ、MIB分子の拡散性減少は汚染期間中のMIB除去率が低下し、無汚染期間中のMIB脱着率も阻害し、放流MIB濃度が高くなるように影響する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

粉末活性炭への微量汚染物質の吸脱着特性の解析により、長期間使用された活性炭に存在する吸着汚染物質が著しく脱着する危険性を明らかにし、理論モデルとプログラムシミュレーションにより微量汚染物質の吸脱着の拡散移動特性を明らかにし、生産実用化のための注意事項を提案する。また、粉末活性炭と微粉化活性炭を同じ使用条件で微量汚染物質の吸着・脱着特性を比較し、凝集剤の使用の有無が実験結果に与える影響についても検討した。

研究成果の概要（英文）：This research studies the adsorption and desorption of target micro pollutants occurred on activated carbon (AC) in a submerged membrane hybrid system (SMHS). The micro pollutant was represented by 2-methylisoborneol (MIB) rather than perfluoroalkyl substance (PFAS) due to the analysis limitation under current experiment condition. The findings indicate that the AC in the SMHS should be replaced while the breakthrough concentration is low, not only to keep a high removal rate but also to decrease the desorption risk. The diffusivity of MIB molecules in the pores of the activated carbon particles decreased markedly in a short period of time. This decrease, which was attributed to fouling of the activated carbon in the SMHS by coagulant-treated water containing NOM, not only reduced the rate of MIB removal during the contamination period but also hindered the rate of MIB desorption during the no-contamination period and thus prevented the effluent MIB concentration from becoming high.

研究分野：環境創生工学

キーワード：微粉化活性炭 脱着 微量汚染物質 2-メチルイソボルネオール 浸漬膜ハイブリッドシステム 等価バックグラウンド化合物 2成分分岐型細孔拡散モデル 細孔内に拡散性

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

膜ろ過と粉末活性炭 (PAC) を組み合わせたサブマージ膜ハイブリッドシステム (SMHS) は、PAC が水中に溶存する汚染物質を吸着して除去する能力を活用するものである。しかし、流入する汚染物質の濃度変化による汚染物質の脱着リスクについては十分に検討されていない。本研究では、従来サイズの PAC または微粉化活性炭 (SPAC) を付ける SMHS を用いて、天然有機物 (NOM) を含む水から代表的な微量汚染物質である 2-メチルイソボルネオール (MIB) を除去し、SMHS における吸脱着現象を明らかにすることを目的とする。

2. 研究の目的

本研究では、活性炭 (AC) をパルス添加方法で付ける SMHS における微量汚染物質の吸着・脱着について、実験と二成分分岐孔速度論モデル (BPKM) を用いてモデルシミュレーションで解析することを目的とし、粒径の異なる活性炭へ二つ化合物 (微量汚染物質と NOM) の競合吸着・脱着を記述することが可能となる。

3. 研究の方法

(1) PAC/SPAC を付ける SMHS

本研究では、図 1 に示すような小規模な SMHS を用いて実験を行った。本システムは、原水タンク、凝集剤タンク、浸漬膜タンク、チューブやポンプからなる送水ライン、および廃液回収装置から構成されている。また、浸漬膜槽を持たないサブシステムも並列に設置し、ブランク水の製造・採取を行った。

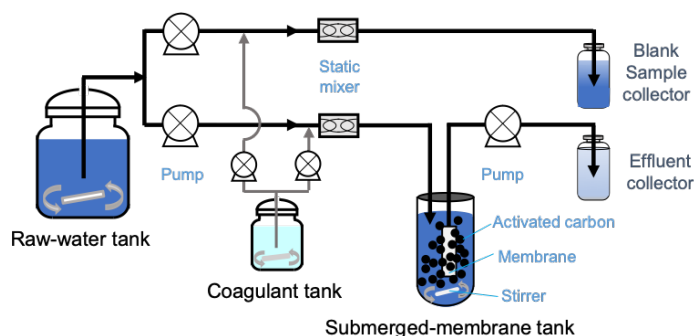


図 1. SMHS-PAC/SPAC の構成図。

MIB を含む原水に PACl (2 mg-Al/L) を添加してスタティックミキサーで混合し、得られた凝固水を浸漬膜槽に供給した。凝固水槽に凝固水を満たした直後に、PAC または SPAC をパルス状で添加し、6 時間膜ろ過を行った (以下、汚染期間と呼ぶ)。ろ過流速は 0.069 m/h、浸漬膜槽の水力保持時間は 46 分であった。6 時間の膜ろ過後、MIB を含む原水が MIB を含まない原水に交換され、さらに 18~19 時間 (以下、無汚染期間) 膜ろ過を継続し、総ろ過時間は 24~25 時間であった。排水は、57 分画 (3~60 分)、1 時間画 (1~2 時間、2~3 時間など)、5 時間画、7 時間画 (5 時間画が 10 時間画になり、7 時間画が 2 時間画や 3 時間画になることもある) を連続的に採取した。同時に、最初の 6 時間は 1 時間ごとにブランク試料を採取し、採取した試料は 0.2 μm の PTFE 膜でろ過して MIB 濃度分析に使用した。サンプル量が限られているため、各サンプルについて複数回の測定ができないことを補うため、多くのサンプルを連続して採取し、MIB 濃度を時間経過で観察し、異常がないことを確認した。また、SMHS 実験は、各 AC に対して二つ種類の投与量で実施した。PAC では 10 および 20 mg/L、SPAC では 5 および 10 mg/L の二つ種類の投与量であった。20-mg/L の投与量を除く各条件で、結果の再現性を確認するために二回の実験を行った。AC の投与量は、AC の質量を汚染期間中の処理水量で割ったものと定義した。水質の分析を含むすべての実験は、温度が ~20°C に保たれた室内で行われた。

(2) バッチ式吸着平衡試験

Nakayama ら (2020) のバッチ式吸着平衡試験方法を参考した。

(3) SMHS-PAC/SPAC の吸着・脱着モデル

我々は、Peel ら (1981) の BPKM を用いて、SMHS の PAC/SPAC への MIB 分子の吸着・脱着のキネティクスに対する多成分モデルを構築した。BPKM では、炭素粒子を拡散速度の異なる二つの領域に分割し、マクロポアとミクロポアと大まかに呼んでいる (注: これらの用語は、特定の細孔径範囲を定義する従来の用途と混同しない)。

BPKM は、AC 粒子の外表面における吸着剤の通過、マクロ孔における吸着剤の粒子内拡散、およびマクロ孔からミクロ孔への物質移動の三つの物質移動抵抗の直列関係から構成されている。モデル方程式を簡単に説明すると以下ようになる。

全吸着容量のうち、マクロ孔とミクロ孔で利用される部分はそれぞれ ϕ 、 $(1 - \phi)$ であるため、1g の AC あたりの吸着剤負荷 (固相濃度) は次式で与えられる。

$$q_i(t, r) = \phi \times q_{M,i}(t, r) + (1 - \phi) \times q_{B,i}(t, r) \quad (1)$$

ここでは、マクロ孔とミクロ孔が粒子全体に一樣に分布していると仮定する (Peel et al., 1981)。したがって、 ϕ は半径方向の関数ではなく、一定値として扱われる。

$$\frac{\partial q_{B,i}(t, r)}{\partial t} = \frac{k_{S,i}}{1 - \phi} [q_{M,i}(t, r) - q_{B,i}(t, r)] \quad (2)$$

マイクロポアでのマスバランスは以下ようになる。

$$\frac{\partial q_{M,i}(t,r)}{\partial t} = \frac{\varepsilon D_{P,i}}{\rho r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial c_{M,i}(t,r)}{\partial r} \right] - \frac{k_{S,i}}{\phi} [q_{M,i}(t,r) - q_{B,i}(t,r)] \quad (3)$$

CSTR (Continuous Stirred Tank Reactor) モデルを適用して、膜タンク内の吸着物の物質収支式を記述する。

$$\frac{dC_i(t)}{dt} = -\frac{3C_c k_{f,i}}{\rho R} [C_i(t) - c_{M,i}(t,R)] + C_{IN,i} \frac{Q}{V} - C_i(t) \frac{Q}{V} - K_{LA,i} C_i(t) \quad (4)$$

AC 粒子のマクロポアにおける局所吸着平衡は、IAST (理想吸着溶液理論) -Freundlich 等温式 (Crittenden et al, 1985; Hand et al, 1985) で表される。吸着平衡式の使用は、吸着が可逆的であること、すなわち、液相濃度がゼロになったときに 100%の脱着が起こることを暗黙のうちに仮定していることに注意すべきである。

バックグラウンド NOM と MIB の競合吸着を記述するために、等価バックグラウンド化合物 (EBC) 法を用いた (Graham et al, 2000; Najm et al., 1991; Newcombe et al., 2002)を用いた。EBC は、標的化合物 (本研究では MIB) と競合する NOM を表す仮想的な化合物である。EBC は、ターゲット化合物 (本研究では MIB) の吸着サイトと競合する NOM を表す仮想的化合物です。質量 バッチ吸着実験に使用したバイアル内のマスバランスは以下の通りである。

$$C_{0,MIB} - q_{E,MIB} C_C = \frac{q_{E,MIB}}{q_{E,MIB} + q_{E,EBC}} \left(\frac{q_{E,MIB} n_{F,MIB} + q_{E,EBC} n_{F,EBC}}{K_{F,MIB} n_{F,MIB}} \right)^{n_{F,MIB}} \quad (7)$$

$$C_{0,EBC} - q_{E,EBC} C_C = \frac{q_{E,EBC}}{q_{E,MIB} + q_{E,EBC}} \left(\frac{q_{E,MIB} n_{F,MIB} + q_{E,EBC} n_{F,EBC}}{K_{F,EBC} n_{F,EBC}} \right)^{n_{F,EBC}} \quad (8)$$

EBC 法では、方程式で EBC ($C_{0,EBC}$, $K_{F,EBC}$, and $n_{F,EBC}$) のパラメータを繰り返し仮定して解き、MIB 濃度の計算値と実験値との最適一致を探る。観測濃度と計算濃度の相対二乗誤差の平均に相当する MSD が最小になるように検索を行ったところ。

4. 研究成果

(1) SMHS-PAC/SPAC における吸脱着キネティクス

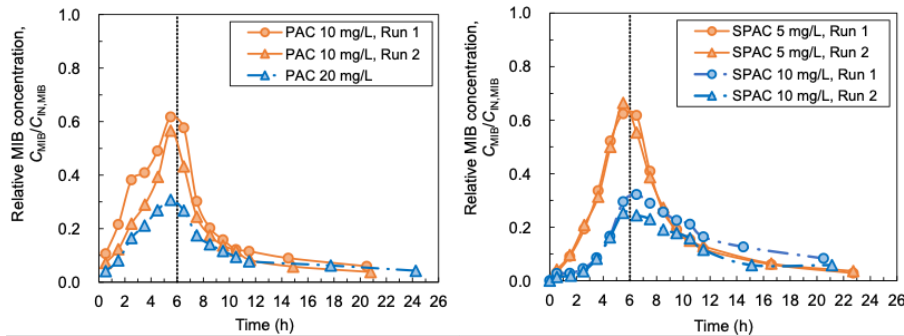


図 2. PAC (左) と SPAC (右) の 2 種類の投与量を変えた SMHS における排水/流入水の MIB 濃度比 ($C_{MIB} / C_{IN,MIB}$) の時間経過。MIB を含む流入液 (Coagulated MIB-spiked NOM-water, $C_{IN,MIB} \gg 1 \mu\text{g/L}$) は、6 時間後に MIB を含まない流入液 (Coagulated NOM-water) に交換した (縦の点線)。プロットの X 軸の値は、各サンプリング期間の途中の時間である。

AC をパルス添加方法で SMHS-PAC/SPAC を 24 時間運転した場合、流入水に MIB (Coagulated MIB-spiked NOM-water) が含まれている最初の 6 時間 (汚染期間) は、排水中の MIB 濃度が時間とともに増加した。その後、流入水の MIB 濃度がゼロになった後 (すなわち、凝集 MIB 添加 NOM-水を凝集 NOM-水または凝集 NOM 非添加水に交換した後の無汚染期間) でも、排水中の MIB 濃度は一時的に高く、すべての運転で検出され続けた (図 2 および図 3)。また、AC なしの SMHS では、排水濃度の低下が早かった。この差は、AC が存在する無汚染期間に排水中に観測された高い MIB 濃度は、汚染期間中に AC に吸着された MIB の脱着、すなわち MIB が固相から液相に供給されたためであることを示す。

各 AC に対して二種類の投与量を試験した (PAC は 10 および 20 mg/L、SPAC は 5 および 10 mg/L)。汚染期間中の排水 MIB 濃度は、AC の投与量が多い方が少ない方よりも低く、流入 MIB 濃度がゼロになった後もしばらく低濃度が続けた (図 2 のオレンジと青の曲線の比較)。SPAC の場合、無汚染期間の後半になると、高流量で低流量よりも放流 MIB 濃度が高くなった。これは、PAC と比べ、MIB の吸着・脱着速度がより速い SPAC では、AC の投与量が多いほど汚染期間中に多くの MIB が水中から除去され、無汚染期間中に多くの MIB が脱着したためと思われる。

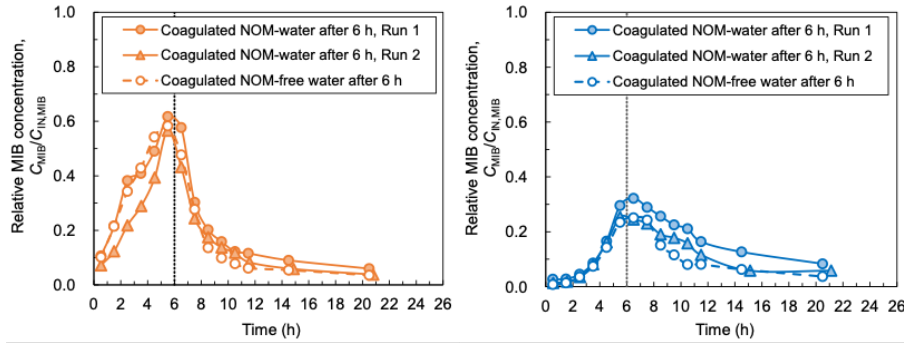


図 3. 10 mg/L PAC (左) と 10 mg/L SPAC (右) を使用した SMHS における排水/流入 MIB 濃度比 ($C_{MIB} / C_{IN,MIB}$) の時間経過を示す。実線と破線は、MIB を含む流入水 (凝集 MIB 添加 NOM 水、 $C_{IN,MIB} \gg 1 \mu\text{g/L}$) を 6 時間後に MIB を含まない水 (凝集 NOM 水または凝集 NOM フリー水) でそれぞれ置換した試験のデータ (縦の点線) を示している。プロットの X 軸の値は各サンプリング期間の途中時間である。

(2) NOM 存在下での MIB の吸着平衡状態

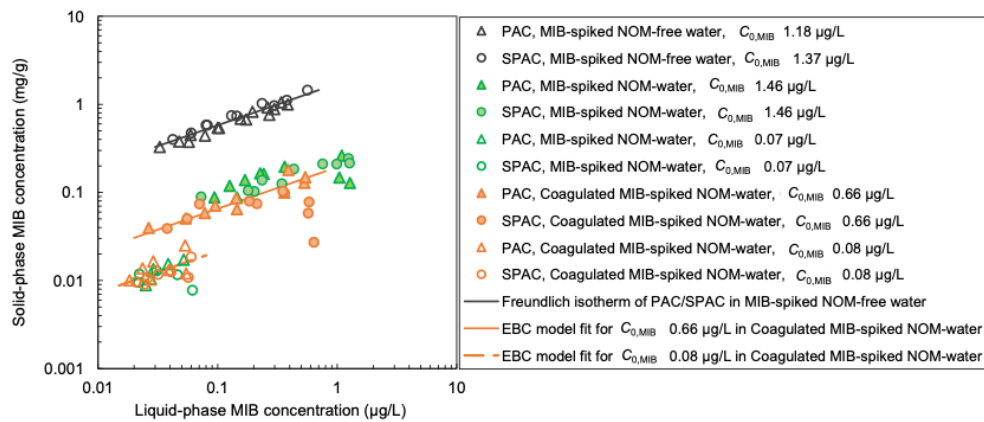


図 4. MIB を添加した NOM フリー水、MIB を添加した NOM 水、凝集 MIB を添加した NOM 水の PAC と SPAC への MIB の吸着に関する等温線。

PAC と SPAC の MIB 吸着に関する単一溶質等温線は、ほぼ同じでした (図 4)。等温線が類似していたため、PAC と SPAC に同じ MIB 吸着等温線のパラメータ値を適用したところ、フロイントリッヒ定数 ($K_{F,MIB}$) が $0.114 (\mu\text{mol/mg})/(\mu\text{mol/L})^{1/n_{F,EBC}}$ 、Freundlich 指数 $1/n_{F,EBC}$ が 0.472。

MIB を添加した NOM-水と凝集した MIB を添加した NOM-水の等温線はほぼ一致しており (図 4)、凝集剤 (PAC) の添加は PAC、SPAC とともに MIB 吸着能力に影響を与えず、吸着サイトについて MIB と競合する NOM の濃度は変化しないことを示した。この知見は、Altmann ら (2015) が PAC について報告したものと一致しており、(1) PAC を含むアルミニウム凝集剤による処理が低分子量 NOM に効かないという過去の報告 (Sillanpaa, 2014; Yan et al, 2008)、(2) 低分子量 NOM は他の NOM の中で MIB の吸着を強く阻害する効果があり、MIB と吸着サイトを競合する天然有機物はそのような NOM である (Ho and Newcombe, 2005; Matsui et al, 2003; Newcombe et al, 2002) ことが報告されている。さらに、PAC と SPAC の MIB 吸着に対する NOM の影響は類似しており、したがって、二つの NOM 水に対する MIB 等温線は、単一溶質等温線の場合と同様に、PAC と SPAC でほぼ同じであった。

(3) SMHS における PAC/SPAC への MIB の吸着に関するモデルシミュレーション

BPKM シミュレーションに必要なパラメータのいくつかは、SMHS 実験とは独立した実験や文献からあらかじめ求めておいたものである。これらのパラメータとその決定方法は補足情報 (SI) に示した。EBC 分子は MIB と同様の大きさであるため、外部物質移動係数、細孔拡散係数、マイクロポア物質移動係数は MIB と EBC で同じであると仮定した。最後に、五つの未知のパラメータが残った。この五つのパラメータについて、七種類の探索設定を評価し、それぞれの設定に対してパラメータ値を最適化した。最優パラメータのシミュレーション結果を表 1 に示す。結局、AC 粒子の細孔拡散係数が AC の SMHS 内滞留時間と共に減少すると仮定し、NOM 負荷や凝集の影響を考慮した設定が、最も実験データに適合し、平均二乗偏差値も最も小さくなった。これらの結果から、MIB の取り込み速度の低下は、外部物質移動量 (k_f) ではなく内部拡散量 (D_p) の変化に関係しており、内部拡散量の低下は EBC の吸着量とは無関係であることが示唆

された。後者は、孔の閉塞は小さな NOM 分子よりも大きな NOM 分子によって引き起こされるといふこれまでの知見と一致する (To et al., 2008a, 2008b)。

表 1. 最適化されたモデルパラメータと MSD、AIC、BIC 値

k_f (cm/s)	PAC	$k_{f,SPAC}$ (cm/s)	D_p (cm ² /s)	ϕ (dimensionless)	k_s (s ⁻¹)
1.0 (fixed)			Changes with time (h) 3.32×10^{-6} (0–1) 1.03×10^{-6} (1–2) 4.22×10^{-7} (2–4) 1.25×10^{-7} (4–8) 6.67×10^{-8} (8–24)	0.580	1.20×10^{-5}

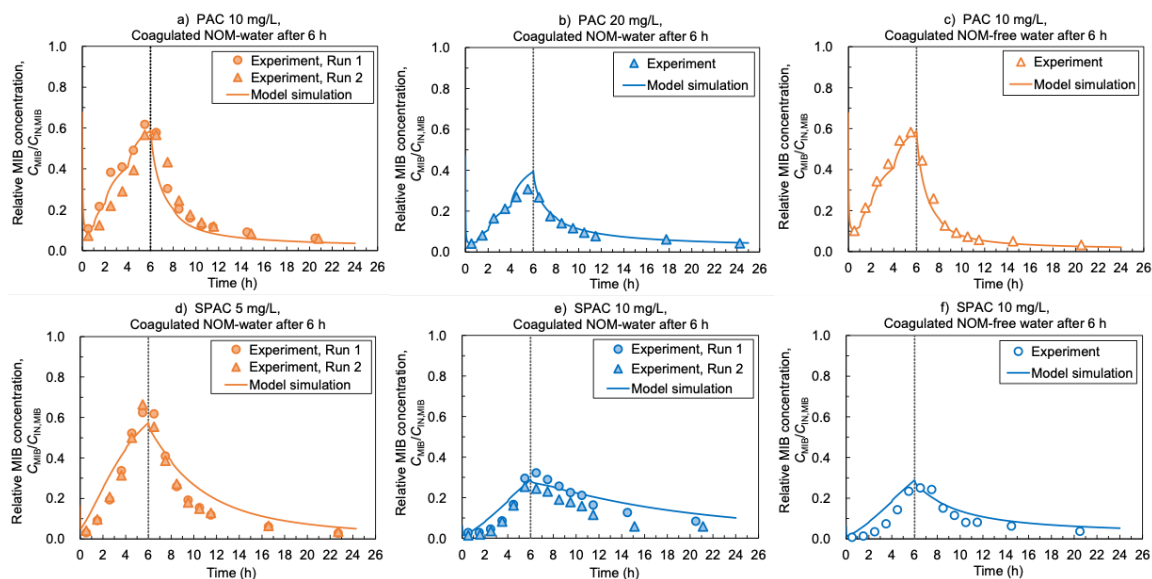


図 5. PAC (上三つ) と SPAC (下三つ) を使用した SMHS 時間経過で排水と流入水の MIB 濃度比 ($C_{MIB}/C_{IN,MIB}$) の実験値とシミュレーション値を比較する。シミュレーションは表 1 で行った。MIB を含む流入水 (Coagulated MIB-spiked NOM-water, $C_{IN,MIB} \approx 1 \mu\text{g/L}$) は、6 時間後に MIB を含まない流入液 (凝集 NOM 水または凝集 NOM を含まない水) に置換した (縦点線)。

(4) 結論

MIB で汚染された流入液 (6 時間、汚染期間) 中に PAC および SPAC に吸着した MIB の 20–40% が、MIB を含む流入液が MIB を含まない流入液に置換された時点 (無汚染期間) から 6 時間以内に液相に脱離することを見出した。無汚染期間中の脱着率は、汚染期間中の MIB 破過濃度が高くなるにつれて増加した。これらの結果から、SMHS の PAC/SPAC は、高い除去率を維持するだけでなく、脱着リスクを低減するためにも、破過濃度が低いうちに交換することが望ましいことがわかった。SPAC は吸着による除去が速いが、脱着による放出も速い。SPAC (正中径: $0.94 \mu\text{m}$) は、2 倍量の PAC ($12.1 \mu\text{m}$) とほぼ同じ吸着・脱着のキネティクスを示した。MIB の吸脱着を記述して解析するために、IAST (理想吸着溶液理論) -Freundlich 等温線と組み合わせた二成分分岐型細孔拡散モデルを使用した。活性炭粒子の細孔内における MIB 分子の拡散性は、短時間で著しく減少した。この減少は、NOM を含む凝集剤処理水による SMHS 内の活性炭のファウリングが原因と考えられ、汚染期間中の MIB 除去率が低下するだけでなく、無汚染期間中の MIB 脱着率も阻害し、放流 MIB 濃度が高くなるようにすることができた。一方、MIB と吸着サイトを競合する NOM の濃度は凝集で影響がなかった。

<引用文献>

Altmann, J., et al, Chemosphere 125, 2015, 198–204; Crittenden, J.C., et al, Water Res. 19 (12), 1985, 1537–1548; Graham, M.R., et al, Water Res. 34 (8), 2000, 2291–2300; Ho, L. and Newcombe, G., Environ. Sci. Technol. 19 (11), 1985, 1037–1043; Matsui, Y., et al, Water Res. 37 (18), 2003, 4413–4424; Nakayama, A., et al, Water Res. 182, 2020, 115992; Najm, I.N., et al, Water Works Assoc. 83 (8), 1991, 57–63; Newcombe, G., et al, Carbon N Y 40 (12), 2002, 2147–2156; Peel, R.G., et al, AIChE J. 27 (1), 1981, 26–32; Sillanpaa, M., Butterworth-Heinemann, 2014; To, P.C., et al, Environ. Sci. Technol. 42 (13), 2008a, 4825–4830; To, P.C., et al, Environ. Sci. Technol. 42 (7), 2008b, 2606–2611; Yan, M., et al, Water Res. 42 (13), 2008, 3361–3370; Ho, L., Newcombe, G., Water Res. 39 (15), 2005, 3668–3674.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Pan Long, Nakayama Akiko, Matsui Yoshihiko, Matsushita Taku, Shirasaki Nobutaka	4. 巻 208
2. 論文標題 Desorption of micropollutant from superfine and normal powdered activated carbon in submerged-membrane system due to influent concentration change in the presence of natural organic matter: Experiments and two-component branched-pore kinetic model	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Water Research	6. 最初と最後の頁 117872 ~ 117872
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.watres.2021.117872	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------