

# 活性炭の微粉化が活性炭吸着に与える効果

安藤 直哉<sup>1\*</sup>・松井 佳彦<sup>1</sup>・松下 拓<sup>1</sup>  
大野 浩一<sup>1</sup>・佐々木 洋志<sup>1</sup>・中野 優<sup>1</sup>

<sup>1</sup>北海道大学大学院工学研究科環境創生工学専攻 水代謝システム講座

(〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目)

\* E-mail: n-ando@eng.hokudai.ac.jp

天然有機物質(NOM)の除去方法の一つとして活性炭による吸着がある。本研究では、粉末活性炭とそれをさらに粉砕した微粉化活性炭を用い、NOM、そのモデル物質であるポリスチレンサルフォネート(PSS)及びポリエチレングリコール(PEG)を対象とした活性炭吸着実験を行った。その結果、活性炭の微粉化により、NOMの平衡吸着容量が増加することが分かった。さらに、平衡吸着容量の増加は、高分子量になるほど増加率は大きくなるが、物質によりその増加率に違いがあることが示唆された。モデルシミュレーションにより、微粉化に伴う吸着除去性の増加に寄与する因子は物質により異なることが示され、PSSのように平衡吸着容量の増加の寄与を大きく受ける物質や、PEGのように活性炭比表面積の増加の寄与を大きく受ける物質があることが分かった。

**Key Words :** NOM, PAC, particle size, submicron, HSDM

## 1. はじめに

天然有機物質(NOM)は河川表流水や湖沼水に多く存在している。しかしながら、凝集沈澱ろ過を主体とした従来の浄水処理方法では NOM の十分な除去は困難なため、活性炭吸着処理やオゾン処理を従来の浄水処理と組み合わせることにより、除去が達成されている<sup>1), 2)</sup>。活性炭吸着は、被吸着物質を分離除去するため、処理水中に反応生成物を残すことがないという大きな利点を有しているもの<sup>3)</sup>、活性炭吸着の効率を保つためには、活性炭と被吸着物質との接触時間の十分な確保が必要である。活性炭粒子の小径化は、活性炭単位質量当たりの活性炭表面積の増加に繋がり、その結果、吸着速度が大きくなり、接触時間の短縮<sup>4), 5)</sup>、すなわち省スペースで必要な接触時間を確保できると考えられる。さらには、環境水を用いた NOM の吸着平衡実験より、活性炭の微粉化により吸着量が増加することも報告されている<sup>6)</sup>。一方、活性炭吸着性の指標物質として一般に使用されているフェノールに関しては活性炭粒子径の違いにより平衡吸着量は変化しないと言われている<sup>7)</sup>。

これらのことから、著者らは活性炭の微粉化によ

る平衡吸着容量の増加に、被吸着物質の分子量が寄与しているのではないかと考えた。本研究では、吸着物質として通常の粉末活性炭(PAC)とナノ技術によりそれを粒径 1  $\mu\text{m}$  以下のサブミクロンサイズに粉砕した微粉化活性炭(S-PAC)、被吸着物質として環境水及び重合度の違いにより異なる分子量のイオン性のポリスチレンサルフォネート(PSS)と非イオン性のポリエチレングリコール(PEG)を用い、活性炭の微粉化及び被吸着物質の分子量が、吸着速度及び平衡吸着容量に与える影響について議論した。

## 2. 実験方法

### (1) 試料水

#### a) 北海道苫小牧市白鳥湖水

NOMを豊富に含む北海道苫小牧市白鳥湖より湖水を採取し、NOM除去実験用の環境水として用いた。採取した湖水は、孔径0.5  $\mu\text{m}$ のPTFEメンブレンフィルタ(アドバンテック)ろ過により不溶解性成分を除去した後(UV<sub>260</sub>: 0.049  $\text{cm}^{-1}$ , TOC: 2.0  $\text{mg/L}$ , SUVA: 2.5  $\text{L}/(\text{m} \cdot \text{mg})$ , pH: 6.5, アルカリ度: 17.3  $\text{mg/L}$ ), NaOHを用いpH 7.0 $\pm$ 0.1に調整した。

#### b) PSS水溶液

重合度の違いによる異なる分子量1800 Da (PSS-1.8k) 及び 4600 Da(PSS-4.6k) のイオン性の PSS (Polysciences Inc) を用いた。初期濃度が  $5.0 \pm 0.25$  mg/L になるように超純水に溶解し、無機イオン濃度が環境水と等しくなるように調整した後、HCl を用い pH  $7.0 \pm 0.1$  に調整した。

### c) PEG水溶液

重合度の違いによる異なる分子量300 Da (PEG-0.3k), 1500 Da (PEG-1.5k), 3000 Da (PEG-3.0k), 8000 Da (PEG-8.0k) の非イオン性のPEG(和光純薬工業株式会社)を用いた。初期濃度が  $5.0 \pm 0.1$  mg/L となるよう超純水に添加し、アルカリ度を一般環境水に近づけるため  $\text{NaHCO}_3$  を用いてアルカリ度を 20 mg/L に調整後、HCl を用い pH  $7.0 \pm 0.1$  に調整した。

## (2) 粉末活性炭

市販の木質系粉末活性炭(PAC, 50%粒子径( $D_{50}$ ): 12  $\mu\text{m}$ , フタムラ化学製)と、それをさらに粉砕した2種類の微粉化粉末活性炭S-PAC-A ( $D_{50}$ : 0.7  $\mu\text{m}$ ), S-PAC-B ( $D_{50}$ : 3  $\mu\text{m}$ )を使用した。各種活性炭はPAC 10.0%, S-PAC-A 1.5%及びS-PAC-B 2.0%のスラリー状で、温度4°Cで保存し使用した。図1に各種活性炭の粒径分布を点線で、写真1にPACとS-PAC-AのSEM画像を示す。

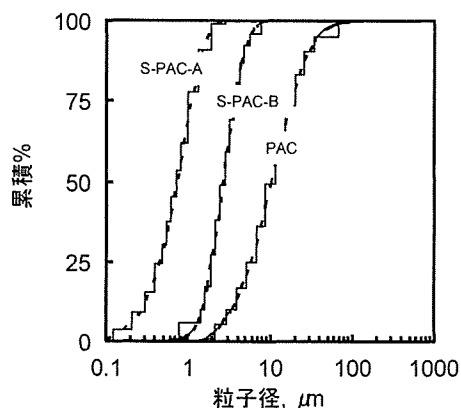


図1 活性炭粒径分布(粒径分布:点線, HSDM用粒径分布:実線)

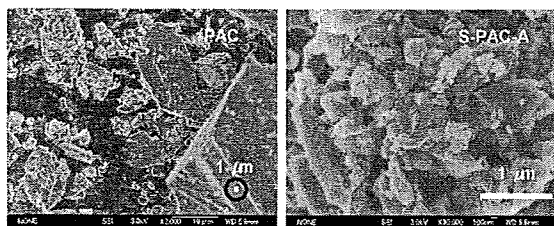


写真1 活性炭のSEM画像

## (3) 吸着速度実験方法

試料水1Lをそれぞれ1Lビーカーに入れ、200 rpmで機械攪拌しつつ活性炭を添加した。所定時間ごとにビーカーから試料を採水し、孔径0.2  $\mu\text{m}$  PTFEメンブレンフィルタでろ過し、活性炭を除去後、NOM, PSSあるいはPEG濃度を測定した。

## (4) 吸着平衡実験方法

試料水 500 mL(環境水及び PSS 溶液)又は 300 mL(PEG 溶液)を 500 mL 及び 300 mL のビーカーに入れ、200 rpm で機械攪拌しつつ活性炭を添加した。添加後、20 分間活性炭と被吸着物質とを十分混合し試料 100 mL をバイアル瓶に移し、同一 PAC 添加濃度で複数のサンプルを作成し、振とう時間の違いにより吸着平衡を確認しながら、平衡に達するまで所定時間振とうした(環境水, PSS-1.8k, PSS-4.6k: 3 週間, PEG-0.3k: 1 日, PEG-1.5k: 3 日, PEG-3.0k, PEG-8.0k: 5 日間)。振とう後、試料を孔径 0.2  $\mu\text{m}$  PTFE メンブレンフィルタでろ過し、NOM, PSS あるいは PEG 濃度を測定した。

## (5) 測定方法

NOMは、波長260 nmでの吸光度(UV260, 島津製作所 UV1700)と溶存有機炭素濃度(DOC, SIEVERS SIEVERS 900)により定量した。PSSは波長262 nmでの吸光度により定量した。PEGはDOCにて定量した。

## (6) 細孔分布評価方法

窒素吸着法により細孔分布を評価した。分析機器 (Yuasa AutoSorb6)より得られた吸着量と圧力の関係を、Density Functional Theory(DFT法)と Dollimore-Heal法 (DH法)により解析し、それぞれミクロ孔(0.8 nm<吸着細孔半径(R)<2.0 nm)とメソ孔(2.0 nm<R<30 nm)の細孔分布を得た。

## (7) Homogeneous surface diffusion model simulation

強攪拌下の回分吸着では液境膜は薄く、さらに高分子物質は粒内拡散が遅いため、粒内の拡散のみを考慮し、さらに活性炭粒子の粒度分布を考慮した Homogeneous surface diffusion model (HSDM) を用いて、PSS-4.6k及びPEG-3.0kの吸着速度実験の結果から数値解析を行った。HSDMにおける基礎方程式は、活性炭粒子内の拡散方程式(式1)と液相と活性炭間の物質収支式(式2)である。

$$\frac{\partial q_i(t,r)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( D_s r^2 \frac{\partial q_i(t,r)}{\partial r} \right) \quad (\text{式1})$$

$$\frac{dC(t)}{dt} = 3C_c \sum_{i=1}^N \frac{F_i}{R_i} \left( D_s \frac{\partial q_i(t,r)}{\partial r} \Big|_{r=R} \right) \quad (\text{式 2})$$

ここで、 $t$  : 接触時間(s),  $r$  : 活性炭粒子の中心からの距離(cm),  $D_s$  : 表面拡散係数( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $R_i$  : 活性炭粒子の半径(cm),  $F_i$  : 粒径  $R_i$  の粒径区分の活性炭の質量割合(無次元),  $N$  : 粒径分割数(無次元, 本論では13分割とした. 図1の実線),  $C(t)$  : 水相中の被吸着物質濃度(mg/L),  $q_i(t,r)$  : 粒径  $R_i$  の粒径区分の活性炭の活性炭細孔内のある固相表面に吸着した被吸着物質濃度(mg/g-活性炭),  $C_c$  : 活性炭添加濃度(g-活性炭/L)である.

活性炭粒子外表面の吸着量は水相中の濃度と平衡関係にあり, その吸着等温線はフロイントリッヒ式で表した.

$$q_i(t, R_i) = K[C(t)]^{1/n} \quad (\text{式 3})$$

ここで、 $K$  : フロイントリッヒ式の係数 [(mg/g)/(mg/L) $^{1/n}$ ],  $n$  : フロイントリッヒ式の指数(無次元)

### 3. 実験結果及び考察

#### (1) 環境水を用いた吸着平衡実験

環境水を用いた吸着平衡実験では, UV260(図2)及びDOC(図3)のいずれの指標においても, 活性炭の微粉化に伴いNOMの平衡吸着量は増加することが確認できた. また, 細孔分布の測定結果により, 微粉化によりS-PAC-Aは累積細孔表面積及び累積細孔容積がPACに比較して若干増加していることも分かった(図4~図7). この結果についてはさらなる解析と確認が必要ではあるが, 微粉化によってインクボトル内部が開き, メソ孔が増加したとも考えられ, メソ孔を吸着細孔とする被吸着物質のNOMの活性炭への平衡吸着容量が増加したと推測できる<sup>8)</sup>. しかしながら, 例えば細孔径18 nm以下の累積細孔表面積及び累積細孔容積の増加割合はいずれも僅か(1.1倍)であるのに対し, 平衡濃度, UV260 : 0.01  $\text{cm}^{-1}$  及びDOC : 1.0 mg/L におけるNOMの平衡吸着容量の増加割合は3.0及び1.9倍と大きかった. したがって, 細孔容積の増加のみではNOM平衡吸着容量の増加は説明できないことになる.

#### (2) PSS水溶液を用いた吸着平衡実験

PSS-1.8k(図8)とPSS-4.6k(図9)いずれにおいても, 活性炭の微粉化により平衡吸着容量が大きく増加することが示された. また, 活性炭の微粉化による平衡吸着容量の増加の程度は, 分子量の大きいPSS-4.6kの方が, 分子量の小さいPSS-1.8kよりも大きく

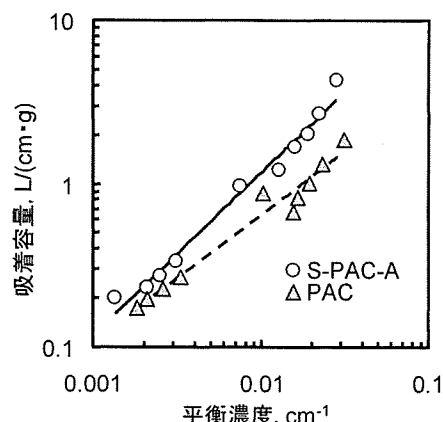


図2 NOMの吸着等温線(UV260)

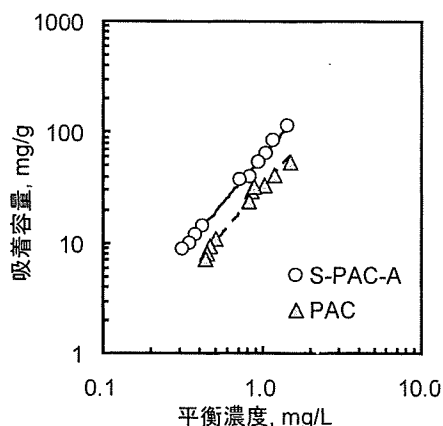


図3 NOMの吸着等温線(DOC)

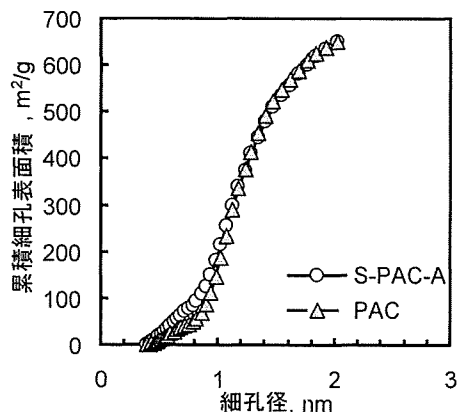


図4 ミクロ孔の細孔内表面積の比較

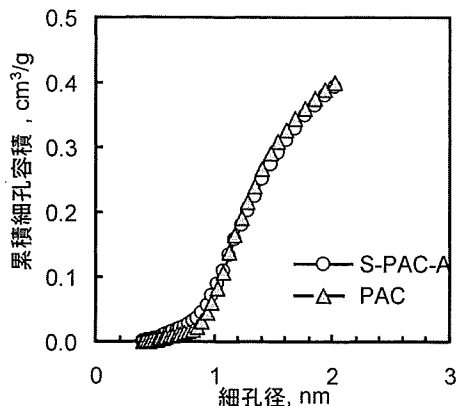


図5 ミクロ孔の細孔容積の比較

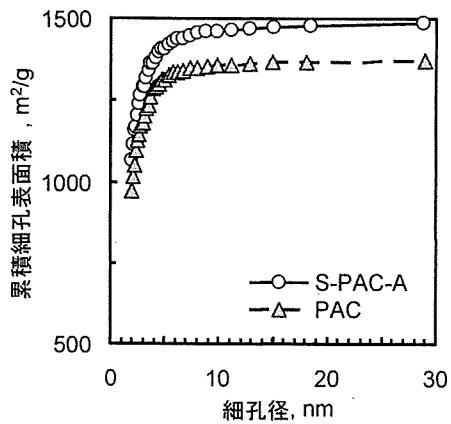


図6 メソ孔の細孔内表面積の比較

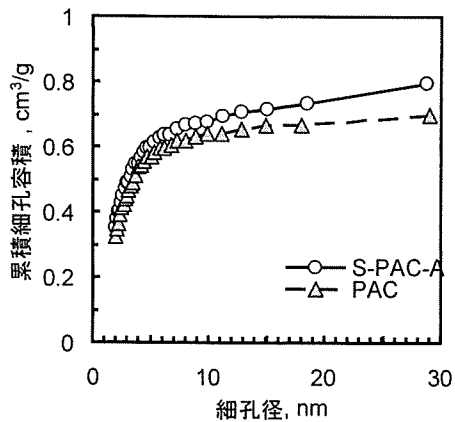


図7 メソ孔の細孔容積の比較

なった。この結果から、活性炭の微粉化により、PSS-1.8kが吸着すると考えられる大きさ(1.7 nm)<sup>9), 10)</sup>付近の細孔よりも、PSS-4.6kに対する大きさ(2.7 nm)<sup>9), 10)</sup>付近の細孔が増加したためではないかと推察でき、このことは細孔分布測定の結果(図4~7)とも定性的に一致した。しかしながら、NOMと同様に、PSS-1.8k及びPSS-4.6kでは、PACからS-PAC-Aへ平衡吸着容量の増加割合は3~6倍であるのに対し、細孔容積の増加割合は僅かであり、細孔容積の増加から平衡吸着容量の増加は完全に説明できなかった。

### (3) PEG水溶液を用いた吸着平衡実験

分子量が平衡吸着容量の増加に与える影響をさらに調べるため、分子量の異なるPEGを用いて吸着平衡実験を行った。その結果、低分子量のPEG(PEG-0.3k(図10)及びPEG-1.5k(図11))では、平衡吸着容量に差はなかったにも関わらず、高分子量のPEG(PEG-3.0k(図12)及びPEG-8.0k(図13))では、微粉化に伴い平衡吸着容量が若干増加することが分かった。PEGで観察されたこのような傾向は、PSSでの傾向と定性的には一致した。

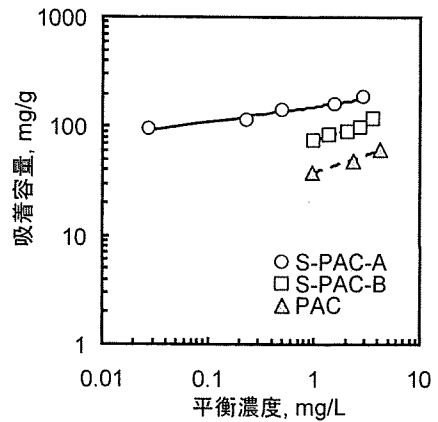


図8 PSS-1.8kの吸着等温線

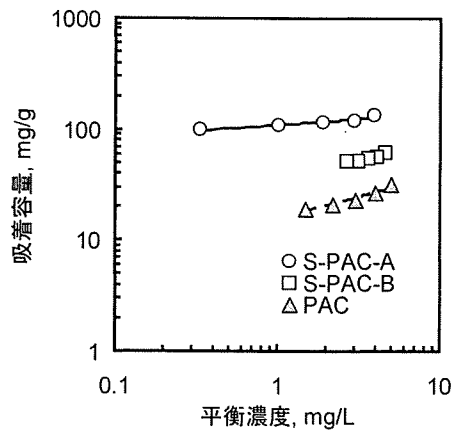


図9 PSS-4.6kの吸着等温線

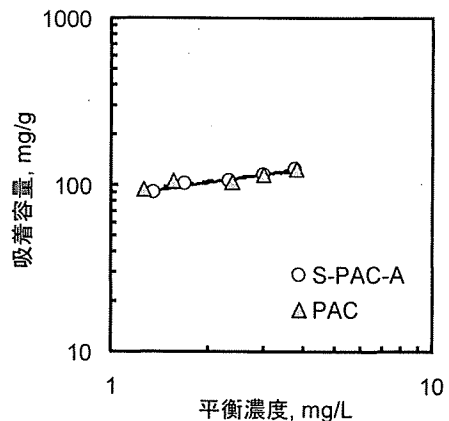


図10 PEG-0.3kの吸着等温線

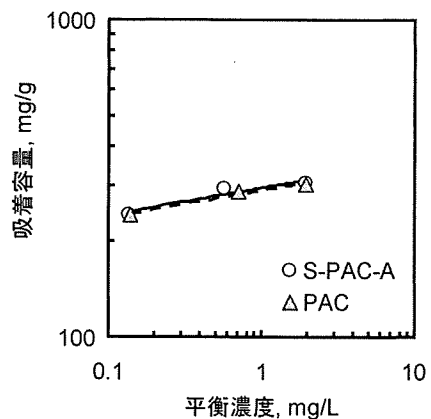


図11 PEG-1.5kの吸着等温線

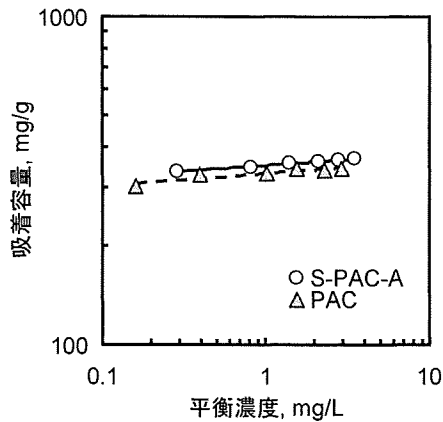


図12 PEG-3.0kの吸着等温線

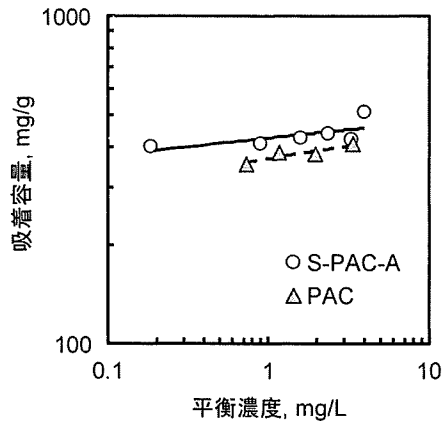


図13 PEG-8.0kの吸着等温線

#### (4) 分子量が平衡吸着容量に与える影響

図14に微粉化に伴う平衡濃度2.5 mg/Lにおける平衡吸着容量の増加割合(吸着容量<sub>S-PAC-A</sub>/吸着容量<sub>PAC</sub>)を示す。PSS及びPEGのいずれを用いた吸着平衡実験でも、活性炭の微粉化に伴い、高分子量の物質の平衡吸着容量が増加する傾向があるが、物質のタイプにより増加程度が異なることが分かった。PEGでは分子量が吸着容量増加に与える影響は小さいが、PSSでは極めて大きい。また、PEG-3.0kやPEG-8.0kより分子量の小さいPSS-1.8kの方が、吸着容量増加が著しく大きいことも示された。この結果から、同タイプの物質であれば、分子量の違いが平衡吸着容量に影響し、タイプが異なる物質では分子量以外の要因も平衡吸着容量に影響することが示唆された。PSSとPEGの大きな違いの一つに、PSSは解離しPEGは解離しないことがある。このことから、分子量以外の平衡吸着容量に影響を及ぼす要因として、被吸着物質の解離性が考えられる。

#### (5) HSDMIによる解析

PSS-4.6kとPEG-3.0kとの吸着速度実験の結果を図15, 16に示す。これらの結果から、活性炭の微粉化

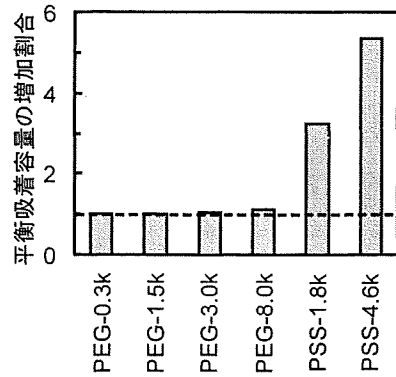


図14 PACとS-PAC-Aとの平衡吸着容量の比較 (吸着容量<sub>S-PAC-A</sub>/吸着容量<sub>PAC</sub>, 平衡濃度 2.5 mg/L)

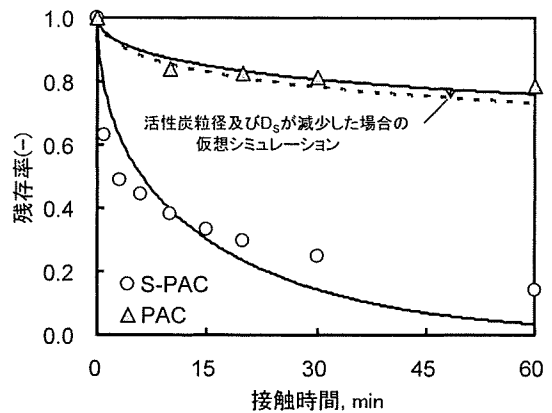


図15 PSS-4.6kに対するシミュレーション結果

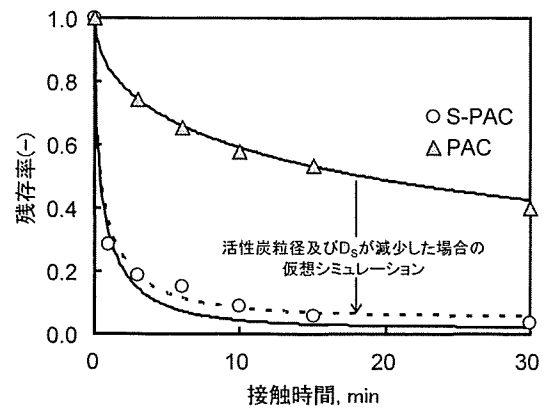


図16 PEG-3.0kに対するシミュレーション結果

表1 PSS-4.6k及びPEG-3.0kの表面拡散係数,  $D_s$

$D_s$ , $\text{cm}^2/\text{s}$	PAC	S-PAC-A
PSS-4.6k	$1.4 \times 10^{-12}$ (100)	$9.7 \times 10^{-15}$ (100)
PEG-3.0k	$5.2 \times 10^{-11}$ (15)	$1.1 \times 10^{-11}$ (15)

( )は活性炭の注入率, mg/L

に伴い吸着速度が大幅に増加したことが分かった。また、実験データにフィットするようにHSDMによる計算を行ったところ、表面拡散係数  $D_s$  として表1に示す値を得た。PSS-4.6kとPEG-3.0kに対する吸着速度は、微粉化に伴い大幅に増加したにも関わらず、PSS-4.6k及びPEGのいずれの場合も微粉化に伴い表面拡散係数  $D_s$  は減少することが分かった。なお、図中の実線はHSDMによるモデルフィットの結果である。

活性炭の微粉化により PSS-4.6k 及び PEG-3.0k の吸着分離性が向上した要因を調べるために、活性炭粒径を PAC から S-PAC-A の値へ単純に変更させた場合(表面拡散係数  $D_s$  も応じて減少)の仮想的な計算を行った(吸着容量すなわち吸着等温線は変わらないとした)。この仮想的なシミュレーション結果を点線で示した。PEG-3.0k(図 16)では、濃度の減少曲線は実線、点線ともに違いはなく、S-PAC-A の高い吸着分離性は微粉化に伴う活性炭粒子径の減少によることが確認された。しかしながら、PSS-4.6k の場合は、活性炭粒径を減少させたのみでは(点線)、実際の S-PAC-A の高い吸着分離性(実線)は全く達成されなかった。この結果は、吸着容量の増加が S-PAC-A の性能向上の大きな要因になっていることを示している。

#### 4. おわりに

本研究で得られた知見を以下にまとめる。

- (1) 粉末活性炭をさらに微粉化することにより、NOMの平衡吸着容量が増加した。
- (2) 被吸着物質が同じタイプの物質であるならば、分子量が大きいほど、微粉化に伴う平衡吸着容量の増加割合が大きくなる傾向があった。しかしながら、その割合は物質により異なり、分子量のみでは説明できないことが分かった。
- (3) 微粉化に伴う吸着分離性の向上に寄与する因子は物質により異なることが示された。PSSでは平衡吸着容量の増加が、PEGでは活性炭粒子

径の減少が大きく寄与すると推測された。なお表面拡散係数  $D_s$  は粒径とともに減少した。

#### 6. 参考文献

- 1) Matsui, Y., Murase, R., Sanogawa, T., Aoki, N., Mima, S., Inoue T., and Matsushita, T.: Rapid adsorption pretreatment with submicron powdered activated carbon particles before microfiltration, *Water Sci. & Tech*, Vol. 51, No. 6-7, pp. 249-256, 2005.
- 2) Mohamed, S., Siddiqui, Gary, L. Amy., and Brian, D. Murphy.: Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources. *Wat. Res.*, Vol 31, No. 12, pp. 3098-3106, 1997.
- 3) 立本英機：おもしろい活性炭のはなし、日刊工業新聞社、初版、pp. 106, 1997
- 4) Beckett, R., Jue, Z., and Giddings, C.: Determination of molecular weight distributions of fulvic and humic acids using flow field-flow fractionation. *Environ. Sci. & Technol*, Vol. 21, No. 3, pp. 289-294, 1987.
- 5) Najim, I. N., Snoeyink, V. L., Suidan, M. T., Lee, C. H., and Richard, Y.: Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC. *J. Am. Water Works Assoc*, Vol. 82 No. 1, pp. 65-72, 1990.
- 6) Matsui, Y., Murase, R., Sanogawa, T., Aoki, N., Mima, S., Inoue, T., and Matsushita, T.: Micro-ground powdered activated carbon for effective removal of natural organic matter during water treatment, *Water Sci. & Tech*, Vol 14, No. 4, pp.155-163, 2004.
- 7) Letterman, R. D., Quon, J. E., and Gemmill, R. S.: Film transport coefficient in agitated suspensions of activated carbon. *Journal WPCF*. Vol. 46, No. 11, pp. 2536-2547, 1974.
- 8) Zhongren, Yue., James, Economy., Kishore, Rajagopalan., Gary, Bordson., Marv, Piwoni., Li, Ding, Vernon, L. Snoeyinkc., and Benito, J. Marin.: Chemically activated carbon on a fiberglass substrate for removal of trace atrazine from water., *J. Mater. Chem*, Vol, 16, pp.3375-3380, 2006.
- 9) Balnois, E, Wilkinson, K. J. Lead, J. R. and Buffle J.: Atomic Force Microscopy of Humic Substances: Effect of pH and Ionic Strength. *Environ. Sci. & Tech*, 33(21), 3911-3917, 1999.
- 10) Summers, R. S. and Roberts, P. V.: Activated carbon adsorption of humic substances. II. Size exclusion and electrostatic interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 122(2), 382-397, 1988.

Effect of further pulverization of powdered activated carbon on adsorption equilibrium and kinetics

Naoya ANDO<sup>1</sup>, Yoshihiko MATSUI<sup>1</sup>, Taku MATSUSHITA<sup>1</sup>,  
Koichi OHNO, Hiroshi SASAKI<sup>1</sup> and Yu NAKANO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Engineering, Hokkaido University

Batch adsorption experiments using powdered activated carbon (PAC) and submicron-powdered activated carbon (S-PAC) were conducted for natural organic matter (NOM), polystyrene sulfonates (PSS) and polyethylene glycols (PEG). Pulverization of PAC to submicron size increased adsorption capacity of NOM. Increase in adsorption capacity tended to be substantial for compounds with higher molecular weight, but highly depended on the type of compounds. The homogeneous surface diffusion model (HSDM) simulation revealed that factors mainly contributing to the increase in adsorption kinetic with the pulverization also depended on the type of compounds: the predominant factor for PSS was the increase in adsorption capacity, whereas that for PEG was the increase in specific surface area of the activated carbon.

