

II-75

活性炭によるフミン質の吸着性能とその機構

—水のpHが変動する場合—

北見工業大学 正員 海老江 邦雄
 “ 学生員 李 富生
 “ 学生員 土井 克哉
 “ 学生員 玉村 英

1. はじめに

活性炭吸着を長期間、効率よく進行させるためには、適切な細孔径分布を持つ活性炭の選定や活性炭と被吸着物質の特性に応じた処理条件の選定が重要である。著者ら^{1,2)}は、細孔径分布の異なる活性炭を用いた天然フミン質と有機ハロゲン化合物の吸着実験から、これら両物質の吸着容量は活性炭の細孔径がそれぞれ30~100Å、0~15Åの容積量に強く関連していることを指摘した。また、吸着の進行に伴うフミン質の分子量分布の推移からフミン質の吸着機構を推測^{1,2)}をした。

しかしながら、フミン質は様々な官能基を有し、分子量が異なる多くの物質からなる^{4,10)}ため、その吸着性能および機構は共存イオンや水のpHなどの因子によって異なることが考えられる。これらの因子の効果に関しては、既往の研究¹²⁾では、十分に解明されたとは言えない。そこで、著者らは、フミン酸水、天然有機着色水およびそれらの凝集処理水を対象に、共存イオンや水のpHがフミン質の吸着とその機構にどのような影響するかを活性炭とフミン質との種類を変えて検討している。そうした中から、今回は水のpHと凝集処理水中のフミン質の吸着性能との関係について報告する。

2. 実験

活性炭としては、図1に示す細孔径がそれぞれ15Å以下、30~100Å、15~30Åでの容積量が比較的多い活性炭A, B, Cの3種類を選択した。回分式実験で用いた活性炭は、粉碎(325メッシュのふるいで95%通過)後蒸留水中で微粉成分を除去したものを用いた。フミン質を含む試料水としては、北見市常呂川表流水を最適凝集条件で凝集・ろ過で処理¹¹⁾したものである。図2は、その分子量分布を示している。水のpH調整は0.2N-HCl, または0.2N-NaOHを用いて行った。吸着容量実験は、100mlのバイアル瓶に試料水100mlと変量の活性炭を添加して25±1°Cで一週間の振とうの状態で行った。吸着速度実験は、容量3lのガラスビーカーに試料水(3l)を採り、所定量の活性炭(0.01g/lになるように)を加え、マグネチックスターラーで攪拌して行った。所定時間後の液を0.45μmのメンブランフィルターでろ過し、ろ液を水質分析に供した。

また、回分実験での吸着性能とカラム実験での性能との対応を確認するため、図3に示すミニカラム装置を用いて表1に示す実験条件で実験を行った。

さらに、pH調整が活性炭表面の荷電特性に及ぼす影響を調べるため、微細活性炭粒子のゼータ電位(ブリッグセルを用いた顕微鏡電気泳動装置を用いて、極性変化前後に各12個の粒子を測定し、それぞれから最大値と最小値を除いた計20個を採用)を調べた。

3. 結果と考察

3-1 活性炭表面の荷電特性に及ぼすpHの影響

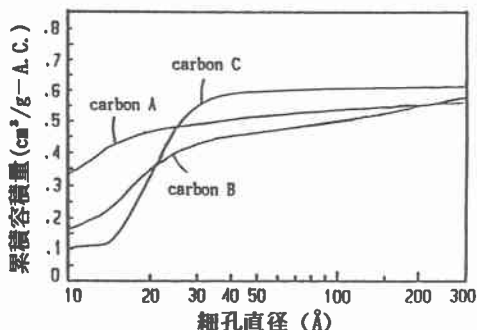


図1 活性炭の細孔径分布

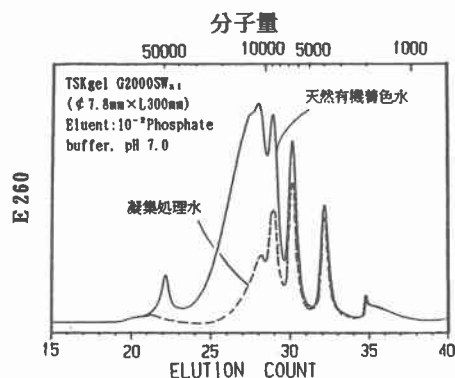


図2 フミン質の分子量分布

The Effect of Water pH on the Performance and Mechanism of Activated Carbon Adsorption of Humic Substances, by Kunio Ebie, Fusheng Li, Katsuya Doi and Suguru Tamamura

表1 カラム吸着実験条件

活性炭	A	B	C
カラム径 - D(cm)	1.0	1.0	1.0
活性炭粒径 - d(μm)	105~149	105~149	105~149
活性炭みかけ密度(g/cm^3)	0.834	0.838	0.748
充填量(g)	0.7	0.7	0.7
充填層みかけ空隙率(%)	45.2	45.2	45.2
層厚(cm)	1.95	1.94	2.17
処理流量(ml/min)	20.0	20.0	20.0

活性炭の表面には様々な酸化物が存在している。その種類と割合は、活性炭の原料、製造工程によって異なっている。著者ら¹⁾は、既に今回の実験に用いた3種類の活性炭表面の組成をエネルギー分散型X線分析することによって Mg, Al, Si, K, Ca, Fe, Cuなどの元素は活性炭によって異なることを確認した。これらの元素は過酸化化物として活性炭の表面に分布し、活性炭の表面極性を変化させる。また、活性炭の表面にはフェノール性水酸基(-OH), カルボキシル基(-COOH)なども存在し、これらの官能基が水中でイオン化し、活性炭の表面に荷電を生じさせる²⁾。しかしながら、これらの官能基の解離の程度は水のpHに依存するため、pHを変化させることによって活性炭表面の荷電特性が異なると考えられる。図4は、一定量の微細活性炭をpH調整した凝集処理水に分散させた場合における活性炭のゼータ電位を示している。いずれの活性炭においても、ゼータ電位はpHの低下につれて上昇(等電点へ接近あるいは正になる)している。ゼータ電位に及ぼすpHの影響は活性炭Aよりも活性炭BとCの方が著しく大きかった。また、pHの広い範囲にわたるゼータ電位は活性炭CよりBの方が高かった。こうしたゼータ電位の動きは、負の荷電を持つフミン質の吸着性能に影響すると考えられる。

3-2 フミン質の残留率に及ぼすpHの影響

最初に、活性炭を添加した場合と添加しない場合における水のpHとフミン質の残留率との関係を調べた。図5はその結果を示している。活性炭を添加した場合は、pHの増加とともに残留率は徐々に上昇している。活性炭BとCの場合は pH5.5付近から残留率の上昇が始まっている。また、活性炭を添加しない場合には、pHを調整しても残留率は変動せず、フミン質粒子は0.1 μm 以下に維持され、析出していないことが分かった。したがって、pHの低下は活性炭の吸着量の増加につながっていると判断される。

3-3 吸着等温線に及ぼすpHの影響

上述の結果に基づき、pH調整がフミン質の吸着等温線、吸着速度およびカラム吸着に及ぼす影響をpH5.5、

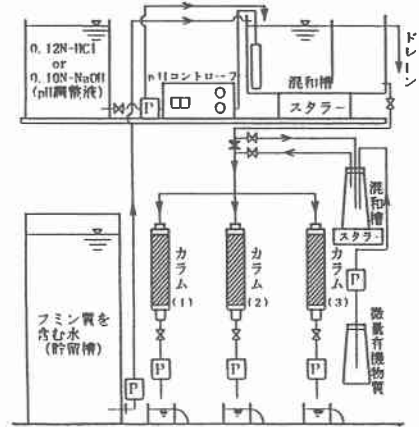


図3 カラム吸着実験装置

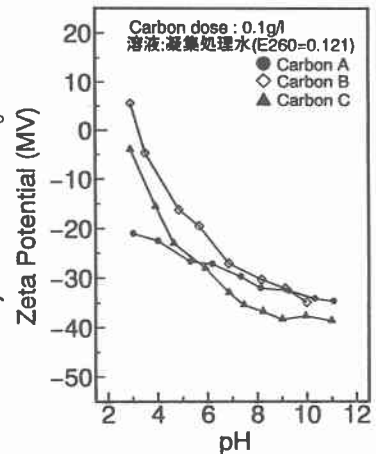


図4 ゼータ電位とpHの関係

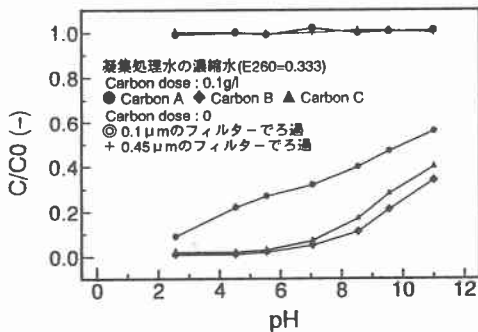


図5 pHとフミン質の残留率

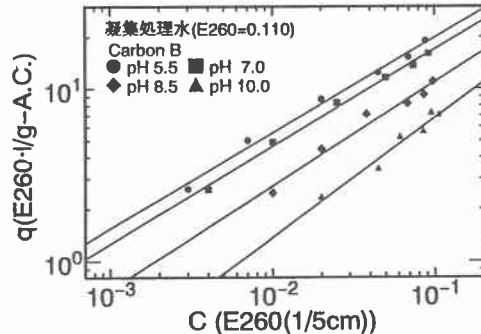


図6 活性炭Bの吸着等温線

7.0, 8.5, 10.0の4つの条件で検討した。図6は、一例として活性炭Bを用いた場合のフミン質の吸着容量と平衡吸着濃度との関係を示している。広い平衡濃度範囲で吸着容量はpHの低下とともに高くなっている。また、いずれの場合においても、平衡濃度と吸着容量との関係は両対数でほぼ直線となるため、吸着等温線は次に示すフロイントリッヒ式で整理され、各条件での吸着係数を求めた。

$$q = k C^{1/n} \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 q : 吸着容量; C : 平衡濃度; $k, 1/n$: 吸着剤と被吸着質の組み合わせによって決まる係数。

図7と8は、活性炭A, B, Cを用いた場合の k とpH、 $1/n$ とpHとの関係を示している。まず、 k とpHの動きに注目すると、いずれのpH値においても、細孔径30~100Åの容積量の高い活性炭ほど、 k が高く、活性炭B, C, Aの順番となった。また、いずれの活性炭でも、pHを高めるにつれて k が直線的に小さくなり、その低下は吸着容量の高い活性炭BとCの方が大きかった。こうしたことから、活性炭によるフミン質の吸着容量は水のpHに強く依存し、その依存程度は活性炭によって異なっている。次に、 $1/n$ とpHの動きを比較してみると、全体としてはpHを増加させると $1/n$ が高くなり、フミン質を吸着し難くなることが分かった。したがって、活性炭によるフミン質の吸着等温線を比較する場合には、pH条件を考慮しなければならないことが示唆された。

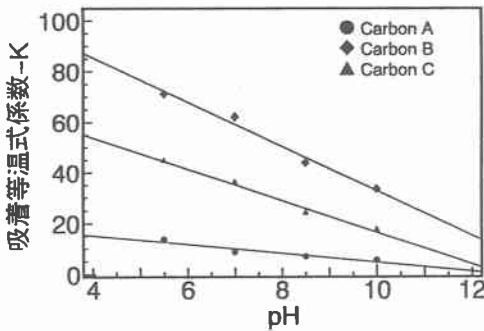


図7 吸着係数 k と pH の関係

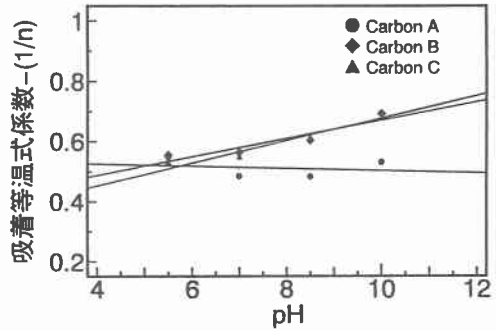


図8 吸着係数 $1/n$ と pH の関係

一般に活性炭吸着では、原水中のフミン質全体ではなく、凝集処理されない小さな分子量成分が除去対象となると考えられる。フミン質の吸着に大きな影響を与える指摘¹²⁾されている共存イオン (Ca^{2+}, Mg^{2+} など) は、最近の著者らの実験結果が示すように、凝集処理水中に存在する微細なフミン質の吸着量に対しては効果がない。したがって、こうした微細なフミン質の吸着には活性炭、特にその細孔径分布と水のpHに強く影響されることが推測できる。そこで、これらの2因子を考慮した吸着等温式の予測式を試みた。

図7と8の動きから、いずれの活性炭においても、 $k, 1/n$ とpHとの関係はそれぞれ次の一次回帰式で表現できる。

$$k = A_1 * pH + B_1 \dots\dots\dots (2); \quad 1/n = A_2 * pH + B_2 \dots\dots\dots (3)$$

式(2)と式(3)の係数 $A_1, B_1; A_2, B_2$ は活性炭の細孔径分布によっている。

活性炭の細孔径分布の影響については、浦野ら⁵⁾は、市販フミン酸を用いた吸着実験から、フミン酸の吸着量は直径 30~200Åの細孔容積に関係すると報告している。また、M. C. Leeら⁹⁾は、フミン酸と分子量が1000以下の泥炭地フルボ酸の吸着は140Å以下、泥炭地フルボ酸とその分子量が50,000以上ものの吸着は 800Å以下の細孔容積とそれぞれ高い一次直線関係があると報告している。しかしながら、これらの研究に吸着の対象物質となるのは凝集処理水に残留するものではない。著者ら²⁾は本研究に用いた天然有機着色水と同水源の凝集処理水の吸着実験から、それに含まれるフミン質の吸着量は細孔径 30~100Åの容積と関連することを指摘している。こうしたことから、ここでは、(2)と(3)の係数は活性炭の30~100Åの容積量に依存すると考えて、それぞれの活

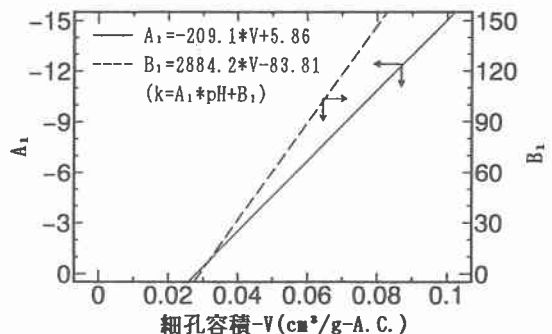


図9 A_1, B_1 と細孔容積の関係

活性炭を用いた場合の A_1 , B_1 , A_2 , B_2 と細孔容積との関係を回帰分析し、図9と10に示すような関係が得られ、それぞれ次のようになる。

$$A_1 = -209.1 * V + 5.86 \quad \dots \dots \dots (4)$$

$$B_1 = 2884.2 * V - 83.81 \quad \dots \dots \dots (5)$$

$$A_2 = 1.32 * V - 0.05 \quad \dots \dots \dots (6)$$

$$B_2 = -6.13 * V + 0.74 \quad \dots \dots \dots (7)$$

ここで、 V は、それぞれの活性炭が持つ細孔径30~100Åの容積量である。

式(4)と(5)を式(2)、式(6)と(7)を式(3)に代入すると、次のようになる。

$$k = (-209.1 * V + 5.86) * pH + 2884.2 * V - 83.81 \quad \dots \quad (8)$$

$$1/n = (1.32 * V - 0.05) * pH - 6.13 * V + 0.74 \quad \dots \dots \dots (9)$$

したがって、 pH と V が分かれば、式(1)、(8)、(9)によりフミン質の吸着容量における pH 、または活性炭による違いが予測できる。

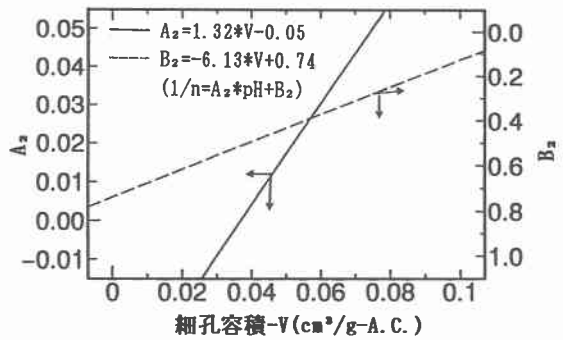


図10 A_2 , B_2 と細孔容積の関係

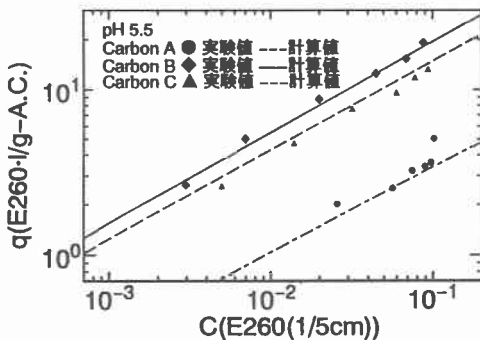


図11 吸着量の予測式の適合性

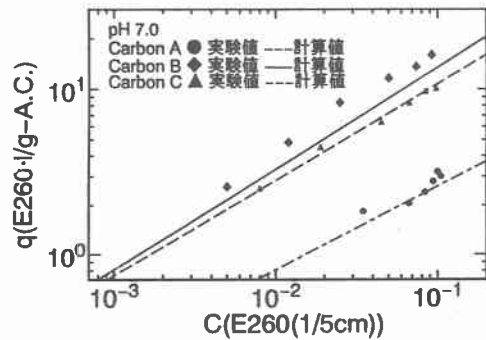


図12 吸着量の予測式の適合性

図11と12は、例として pH 5.5と7.0の場合の3種類の活性炭によるフミン質の吸着量の実測値と計算値を比較したものである。図により、いずれの場合にも、実測値は計算した吸着等温線の近傍に分布していることから、これらの式は予測式としてフミン質の吸着量を評価する上で適切であると考えられる。ただし、適用条件は pH は5.5-10.0、被吸着物質は凝集処理後水に残留するフミン質であることとする。

3-4 吸着速度に及ぼす pH の影響

図13-15は、A, B, C3種類の活性炭のフミン質の吸着速度を調べた結果である。いずれの活性炭では、 pH が低いほど、濃度の低下が大きく、吸着速度が速かった。また、いずれも濃度の低下は初期に激しく、その後緩慢となった。こうした動きからも、既に指摘²⁾したように、フミン質中には吸着速度が比較的速い成

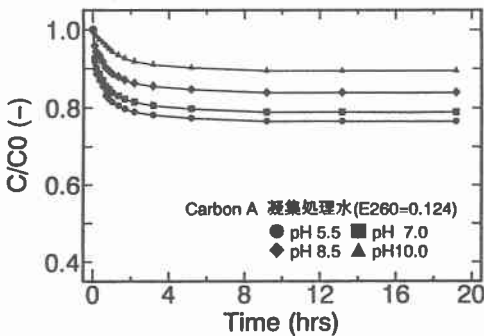


図13 活性炭Aによるフミン質の吸着速度

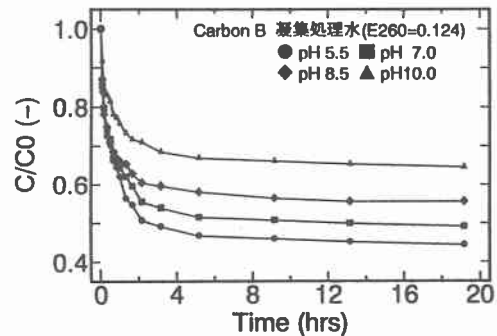


図14 活性炭Bによるフミン質の吸着速度

分と非常に遅い成分とが存在している。さらに、各pH値での吸着速度を比較すると、いずれの場合にも吸着容量の高い活性炭ほど、濃度の低下が大きく、吸着速度が速かった。

吸着速度は、液境膜拡散、粒内拡散および吸着反応の3つの過程に支配され、吸着剤と被吸着質に依存している。しかし、活性炭の場合、粒内拡散速度が遅いため、一般には粒内拡散律速になると考えられている。今回は、浦野^{5, 6)}がBoydらのイオン交換速度の解析式を吸着速度に適用した式(吸着初期のみ)を用いて、各実験条件でのフミン質の粒内拡散係数(D_i)を計算してみた。表2にはその結果を示している。いずれの場合にも、 D_i は $6.97 \times 10^{-13} \sim 1.39 \times 10^{-11}$ の範囲内にあり、吸着速度の遅いABS⁷⁾よりもさらに小さいことが分かった。また、吸着速度が速いにも関わらず、いずれも吸着容量の高い活性炭ほど、またpHが低いほど粒内拡散速度が低くなっている。こうした結果は、M. C. Leeら⁹⁾の結果と一致している。

したがって、分子量が大きく、多成分の総合体であるフミン質の吸着速度は、粒内拡散速度によるよりも活性炭の吸着容量に支配されている。

3-5 カラム吸着実験におけるpHの影響

図16は、一例として活性炭Bのカラム実験におけるフミン質の流出率の動きを示している。pHの低い方が流出率が低かった。活性炭A, Cの場合にもこれと類似する傾向が得られた。このことをより詳細に検討するため、40%と60%の流出率に至るまでの通水倍率とpHとの関係をそれぞれ図17と18に掲げた。pHを低下させるに伴って通水倍率が増加し、その増加の程度は吸着量の高い活性炭ほど著しく大きく、活性炭B, C, Aの順番となった。こうした結果からも、pH調整の影響の大きいことと、吸着量の大きい活性炭ほど影響され易いことが認められた。

3-6 フミン質の吸着に及ぼすpHの作用メカニズム

活性炭、フミン質およびpH調整剤(HCl or NaOH)の間に、次のような相互作用があると考えられる。1)フミン質とpH調整剤との相互作用。すなわち、フミン質が持つカルボキシル基(-COOH)、フェノール水酸基およびアルコール水酸基(-OH)など様々な官能基の水中での解離の程度

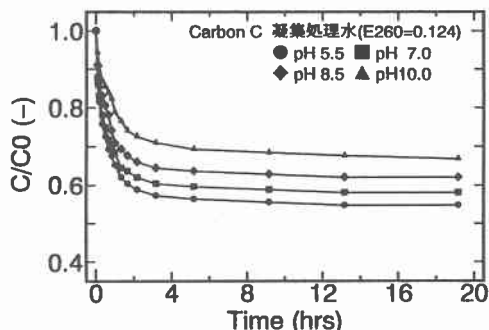


図15 活性炭Cによるフミン質の吸着速度

表2 活性炭の粒内拡散係数

pH	粒内拡散係数- D_i (cm^2/sec)		
	Carbon A	Carbon B	Carbon C
5.5	9.2×10^{-12}	6.9×10^{-13}	1.4×10^{-12}
7.0	1.1×10^{-11}	9.6×10^{-13}	2.2×10^{-12}
8.5	1.1×10^{-11}	2.7×10^{-12}	6.8×10^{-12}
10.0	1.4×10^{-11}	7.2×10^{-12}	2.4×10^{-11}

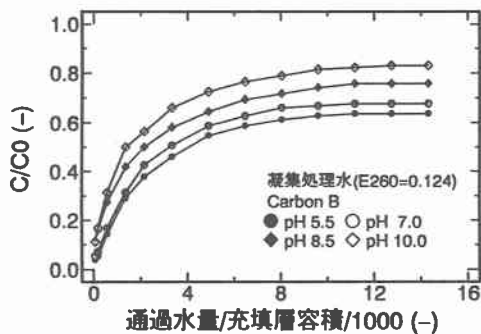


図16 フミン質の流出率の動き

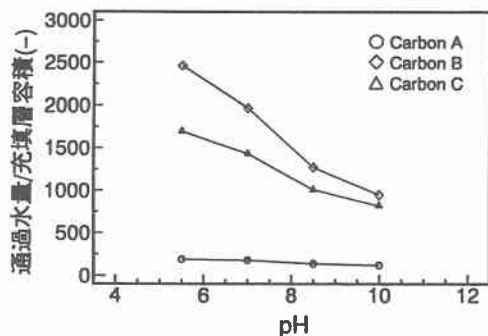


図17 40%流出に至るまでの通水量とpHの関係

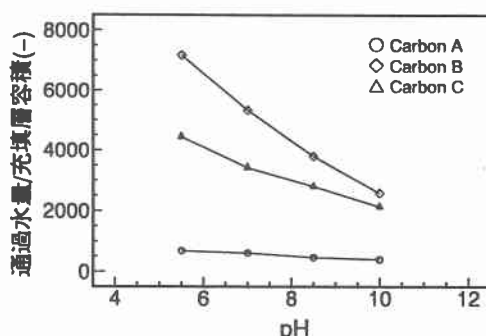


図18 60%流出に至るまでの通水量とpHの関係

(例えば、 $-COOH = -COO^- + H^+$)はpHの変動によって異なる。つまり、pHを低下させるとHClからの H^+ によって、 $[-COOH]$ の解離反応が左の方向へ進んで行き、フミン質の負の荷電が低下、または中和し、フミン質の疎水性が強まる。2)活性炭とpH調整剤との相互作用。先に示したように、pHを調整することによって活性炭粒子のゼータ電位が変化する。3)吸着されたフミン質とpH調整剤との相互作用によってフミン質の活性炭細孔内での充填構造が異なる。

したがって、pHを低下させると、(a) 1)と2)の作用によって、フミン質と活性炭との間の反発力が小さくなり、活性炭によるフミン質の吸着が容易になる；(b) 2)の作用によって後続のフミン質を吸着し易いフミン質の吸着層が形成され、活性炭の細孔表面のみではなく、多層的な吸着が可能となる；(c) (a)、(b)と異なり、2)と3)の作用によってフミン質がpHの低下とともに会合(0.1 μ m以上に成長しないことは図5に示した)し、吸着されたフミン質内部の空隙が増加して吸着容量が逆に低下することも著者ら¹¹⁾のフミン質の凝集とろ過の結果から推測される。

今回の実験結果から、すなわち、pHを低下させることによってフミン質の吸着性能が改善されたことから、(a)と(b)の寄与が(c)より大きいと考えられる。また、pH調整による活性炭Aの吸着への影響が小さいこと、および図4に示すゼータ電位の動きと図7に示す吸着係数k、図17、18に示す通水倍率の動きと非常に類似していることから総合的に判断すると、活性炭によるフミン質の吸着に及ぼすpHの影響は機構(a)、すなわちpHの変動による活性炭表面荷電の変化が卓越していると考えられる。

4. ま と め

今回は、凝集処理後水に残留するフミン質の活性炭吸着に及ぼすpHの効果を詳細に検討し、次の知見が得られた。

- (1) フミン質の吸着量はpHによって異なり、pHを低下させると吸着量が増加し、その増加は細孔径30~100Aの容積量の大きい活性炭の方が著しく大きい。
- (2) フミン質の吸着速度はpHによって異なり、pHの低下に伴って吸着速度が上昇し、その上昇は活性炭の粒内拡散速度ではなく、吸着容量の増加に強く関連している。
- (3) pH低下がフミン質の吸着性能向上に影響するメカニズムには、活性炭表面の荷電特性の変化が強く関わっている。
- (4) 活性炭の細孔径分布と水のpHを考慮したフミン質の予測吸着等温式を提案し、その適合性を実証した。

5. あとがき

最後に、一連の実験に協力をいただいた北見市広郷浄水場の高畑征夫係長と萩下隆係員および北見工業大学土木開発工学科上・下水道工学研究室の輪島秀則技官と卒論生東義洋君に感謝の意を表す。

【 文 献 】

- 1) 海老江 邦雄・李 富生ら：土木学会北海道支部論文報告集，pp.708-711(1994.2)；
- 2) K. Ebie & F.S. Li：IWSA Specialized Conference, 15-17 May, 1995, Osaka, Japan (in print)
- 3) 湯浅 晶：水道協会雑誌，第706号，pp.38-46 (1993.7)
- 4) A. Yuasa：1st Macau workshop on water treatment, Macau (1989)
- 5) 浦野 紘平ら：水道協会雑誌，第573号，pp.37-47 (1982.6)
- 6) 浦野 紘平：工業化学雑誌，73，1921 (1970)
- 7) 浦野 紘平ら：日本化学雑誌，1976，1486 (1976)
- 8) V.L. Snoeyink and W.J. Weber：Environmental Sci. and Tech., Vol. 1, No. 3, pp.228-234 (1967)
- 9) M.C. Lee, V.L. Snoeyink & J.C. Crettenden：AWWA, Vol. 73, No. 8, pp.440-446 (1981)
- 10) J.J. McCreary & V.L. Snoeyink：Water Res., Vol.14, pp.151-160 (1980)
- 11) K.Ebie & F.S.Li：Water and Wastewater Treatment, pp.66-75, Int. Aca. Publisher (China-1994)
- 12) S.J. Randtke & C.P. Jepsen：AWWA, pp.84-93 (1982.2)