

## 水中の極微量クロロホルムの種々の活性炭による吸着除去

光来, 要三  
九州大学機能物質科学研究所

梶原, 勇輝  
九州大学大学院総合理工学府

持田, 勲  
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/7941>

---

出版情報：九州大学機能物質科学研究所報告. 15 (1), pp.87-92, 2001. 九州大学機能物質科学研究所  
バージョン：  
権利関係：



# 水中の極微量クロロホルムの種々の活性炭による吸着除去

光来要三・梶原勇輝\*・持田 勲

## Adsorptive Removal of Chloroform in Water by Activated Carbon

Yozo KORAI, Yuuki KAJIWARA, and Isao MOCHIDA

This study is focused on the investigation of superior AC (activated carbon) for the adsorptive removal of chloroform in water. The modification of commercially available AC to achieve more efficient removal of chloroform was also carried out to find the correlation between adsorptive ability and the structure of AC. Among the ACs used in the present study, the resin based AC of Kanebou showed the highest ability, indicating the important role of the mesopore in AC. The preheat-treatment and the surface oxidation by  $H_2O_2$  followed by the ultrasonic radiation were found effective to improve the adsorptive ability of as-received AC. The mechanism of adsorption of chloroform in water by AC was discussed in terms of pore size and pore surface structure.

### 1. 緒言

現在、水道水源の汚染が極めて深刻になっている。原水の富栄養化に伴う異臭味の発生、ゴルフ場等で使用される農業や工業薬品として使用され深刻な地下水汚染をもたらしているトリクロロエチレン等、極微量有機化学物質が水道水源に混入してくるためである<sup>(1)</sup>。さらには浄水プロセスで、殺菌を主な目的として、塩素化合物による処理が施される。この際、塩素と原水に多く含まれる水溶性有機物とが反応して極微量のトリハロメタンが生成する<sup>(1)</sup>。こうした有害な汚染物質が混入する可能性のある水道水の水質基準の一部は、1999年の厚生省令第68号により改正され、トリハロメタン類の総濃度が100ppb以下に、クロロホルムは60ppb以下とされた。一方、トリハロメタンは、極微量でも長期間飲用すると人体に蓄積して、肝障害や発癌要因となるため、極微量であっても完全除去が必要であるといわれている<sup>(1)</sup>。今後、上述の水質基準値は、さらに厳しくなると予想され

る。本研究では、水中に混入した微量のクロロホルムの活性炭への吸着除去の高効率化を目的として、活性炭の構造と吸着能との関連、吸着除去機構、より優れた活性炭の構造設計ならびに表面、細孔構造の修飾について調べた。

### 2. 実験

#### 2.1 試料

使用した試料は、クラレ(株)製のヤシ殻系活性炭(CS)である Kurare1 および 2、カネボウ(株)製の樹脂系活性炭(RS)である Kanebou、二村(株)製の同じく樹脂系活性炭である Futamura、さらに三菱ガス化学(株)製の活性汚泥系活性炭(AS)であるメソポーラス活性炭(MGC)の3種類の原料から調製された活性炭を用いた。

試薬にはクロロホルム(試薬特級 Chloroform、和光純薬株式会社)およびメタノール(残留農薬 PCB 試験用 Methanol 300、和光純薬株式会社)を用いた。

#### 2.2 活性炭の前処理

前熱処理は、 $N_2$  気流下、400~700℃で焼成し、これを使用前に 100~120℃で乾燥したものを吸着実験に用い

受理日 2001年6月11日

\*九州大学大学院総合理工学府

本論文を名誉教授 西村幸雄先生に献呈する。

た。

酸化前処理の酸化剤には 30% $H_2O_2$  を 20 ml 使用し、活性炭を 2g、フラスコに入れ、スターラーで 20 min 攪拌した。これをさらに恒温槽で温度 95℃、12 時間還流を行った。その後、吸引ろ過し、乾燥器で 24 時間乾燥し、吸着実験に使用した。

超音波処理は超音波洗浄器(東京ガラス器械株式会社、出力 60W)内で、蒸留水、脱水した活性炭の入ったサンプルビンを室温で 3 時間照射した。

### 2. 3 吸着実験ならびに活性炭の分析

上水試験方法に基づき、サンプルビンに蒸留水を 10 ml 入れ密封し、メタノールで 100ppm に調整したクロロホルム溶液を、マイクロシリンジで蒸留水中に注入し濃度を 100ppb とした。この後、サンプルビンのキャップの内側と外側にそれぞれテフロンテープをして完全密封した。吸着実験では乾燥した活性炭を 50mg 加えた後、密封した。これを恒温槽で温度一定 (25 °C) で保持し一本のサンプル瓶から経時的にサンプリングをおこなった。

サンプルビン内の気相中クロロホルム濃度は、ECD(電子捕獲型検出器、株式会社柳本製作所)を装備したガスクロ(G-6800、株式会社柳本製作所)で定量し、液相中クロロホルム濃度を算出した。ECD は微量 (~1ppb) のハロゲン化合物を高感度に分析できる検出器で、GC-ECD は、一定温度で気-液平衡状態にある気相の一定量の測定が可能である(ヘッドスペース-ガスクロマトグラフ法)<sup>(2)</sup>。この値から液相の濃度を求める。吸着量の測定時間は 5 時間とした。

as-received ならびに前処理を行った活性炭は BET 表面積測定装置を用いて、表面積、細孔分布測定した。

## 3. 結果

### 3. 1 活性炭および前処理活性炭のキャラクタリゼーション

Table 1 に、活性炭の元素分析の結果をそれぞれ示した。ヤシ殻炭に比べて樹脂炭の方が酸素含有量が比較的小さい。MGC はさらに酸素含有量が小さかった。表面積はヤシ殻炭の Kurare1 が他に比べて非常に大きく、1300  $m^2/g$  であった。一方、他の活性炭は 700  $m^2/g$  程度であった。

Kurare2 を 400℃、500℃、600℃、700℃で焼成した後の元素分析を Table 2 に示した。焼成温度を上げるにつれ、酸素含有率が著しく減少し、水素含有率も少し減少した。

Kurare2、Kanebou およびそれらを 400℃で焼成した活性炭の元素分析値ならびに表面の結果を Tables 3 に示した。Kanebou に比べて Kurare2 の方が酸素含有量が熱処理後も大きい。表面積はいずれも熱処理により僅かに大きくなったが、これは表面吸着物や表面官能基の脱離によるものであろう。

Kurare2 の  $H_2O_2$  酸化処理による元素分析の結果を Table 4 に示した。 $H_2O_2$  酸化処理により酸素含有量が増加し、表面積はやや減少した(787  $m^2/g$ >752  $m^2/g$ )。一方、3 時間の超音波処理した Kurare2/U および Kurare2/H400/U では表面積は小さくなった。

Table 1 Some properties of activated carbon

	Sample	Elemental analyses (wt%)				SA( $m^2/g$ )
		C	H	N	O(diff)	
CS	Kurare1	93.7	0.74	0.10	5.43	1309
	Kurare2	94.9	0.61	0.12	4.35	787
RS	Kanebou	95.5	0.65	0.37	3.44	733
	Futamura	95.4	0.56	0.26	3.79	678
AS	MGC	83.6	0.74	3.46	2.27	740

Derived from ; CS: coconut shell, RS: resin, AS: activated sludge

Table 2 Elemental analyses of heat-treated Kurare2

	Elemental analyses (wt%)			
	C	H	N	O(diff)
Kurare2	94.9	0.61	0.12	4.35
Kurare2/H400	95.9	0.59	0.14	3.4
Kurare2/H500	96.2	0.59	0.12	3.16
Kurare2/H600	96.5	0.59	0.17	2.73
Kurare2/H700	96.8	0.56	0.15	2.46

Table 3 Elemental analyses and surface area of heat-treated Kurare2 and Kanebou

	Elemental analyses (wt%)				SA( $m^2/g$ )
	C	H	N	O(diff)	
Kurare2	94.9	0.61	0.12	4.35	787
Kurare2/H400	95.9	0.59	0.14	3.40	827
Kanebou	95.5	0.65	0.37	3.44	733
Kanebou/H400	96.5	0.71	0.34	2.49	771

Table 4 Elemental analyses and surface area of pretreated

Kurare2

	C	H	N	O(diff)	SA(m <sup>2</sup> /g)
Kurare2	94.9	0.61	0.12	4.35	787
Kurare2/U	-	-	-	-	636
Kurare2/H400	96.2	0.63	0.13	3.08	827
Kurare2/H400/U	-	-	-	-	749
Kurare2/O	88.4	1.05	0.17	10.48	752

U: Ultrasonic pretreatment, O: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pretreatment

3. 2 細孔径分布

Fig. 1 に Kurare1 と Kanebou の細孔分布を示した。ヤシ殻炭の Kurare1 は細孔半径が約 3Å を頂点に 3~10 Å の範囲に広く分布しているのに対し、樹脂炭である Kanebou は細孔半径が約 5Å を頂点に 5~10Å のメソポア範囲に分布し、両者の細孔径の差は明確である。Fig.2 にヤシ殻炭 Kurare2 と樹脂炭 Kanebou の細孔半径分布を示した。Kurare2 はヤシ殻炭ではあるが最高分布は約 5Å となっているが、5~10 Å の範囲の分布では Kanebou の方がやや大きい。

Fig. 3 に、Kanebou および 400℃ で焼成した Kanebou/H400 の細孔分布の結果を示した。400℃ で焼成により、最小細孔径はわずかに大きくなったことが認められる。MGC の細孔分布を Fig. 4 に示した。約 5Å を頂点に 5~10Å の範囲に分布し、さらに 20Å 付近にもピークが認められ、特異な分布をしている。

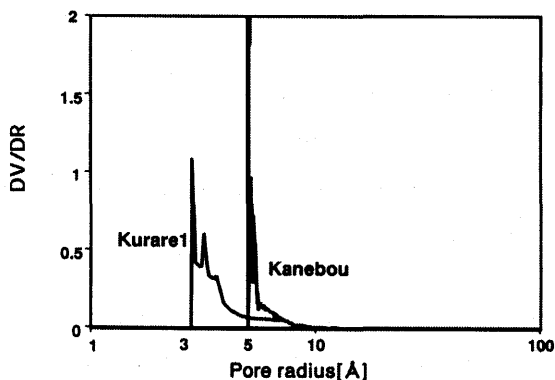


Fig. 1 Pore radius distribution of Kurare1 and Kanebou

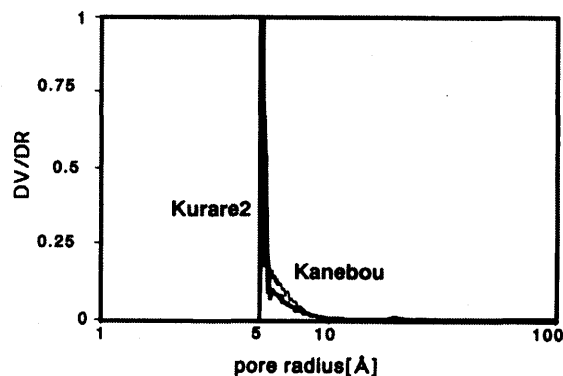


Fig. 2 Pore radius distribution of Kurare2 and Kanebou

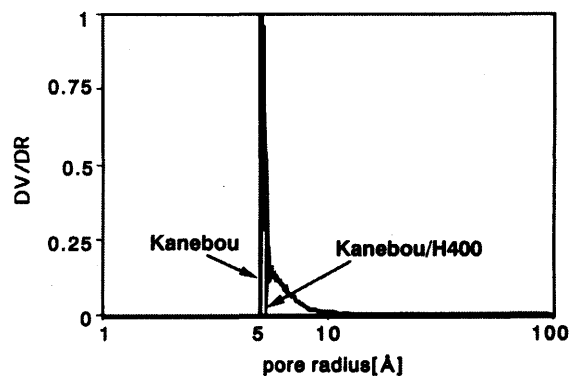


Fig. 3 Pore radius distribution of Kanebou and Kanebou/H400

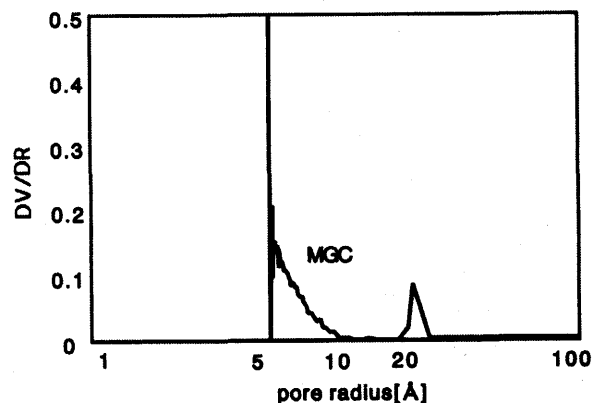


Fig. 4 Pore radius distribution of MGC

3. 3 活性炭のクロロホルム吸着除去

(1) as received 活性炭の吸着除去能

Kurare1 の水中のクロロホルム吸着除去率を Fig. 5 に示した。活性炭の量が多いほど、多くのクロロホルムが吸着除去される。活性炭を 100mg 投入すれば実験開始から 4 時間後にはクロロホルムを 100% 完全除去できた。

また、活性炭量を増やせば、初期吸着速度は大きくなった。

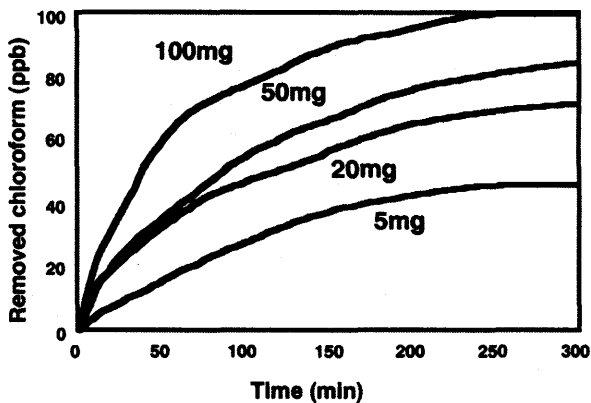


Fig. 5 Removed chloroform by Kurare1 at various amount

Fig. 6 にヤシ殻炭 Kurare1 および 2、樹脂炭 Kanebou および Futamura をそれぞれ 50mg 用いた時のクロロホルム吸着除去率を比較した。活性炭投入直後、すでにいずれの樹脂炭でも約 80% の吸着除去が達成され、その後 3 時間ではほぼ 100% 除去が進行した。一方、ヤシ殻炭では活性炭投入直後に 0~20% が除去され、その後 5 時間で 84% が除去された。ヤシ殻炭に比べて樹脂炭の方が吸着速度が極めて大きいことが注目される。

メソポーラス活性炭 (MGC) を 50mg、25mg を用いたクロロホルム吸着除去率を Fig. 7 に示した。50mg 活性炭投入直後のクロロホルム吸着除去率は、80% を示した。開始から 5 時間後にはクロロホルムを 100% 完全除去することができた。活性炭の量を 25mg に減量しても開始から 1 時間後には平衡に達し、80% 以上吸着除去することができた。

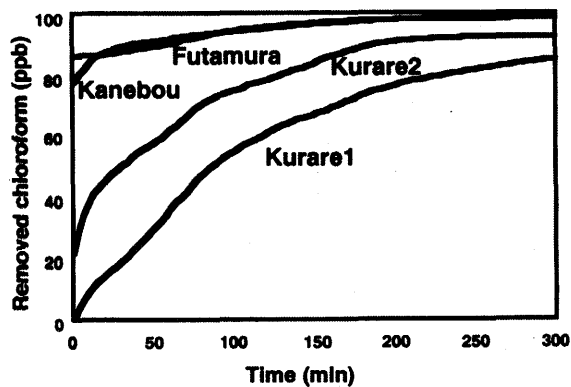


Fig. 6 Removed chloroform by various AC at the amount of 50mg

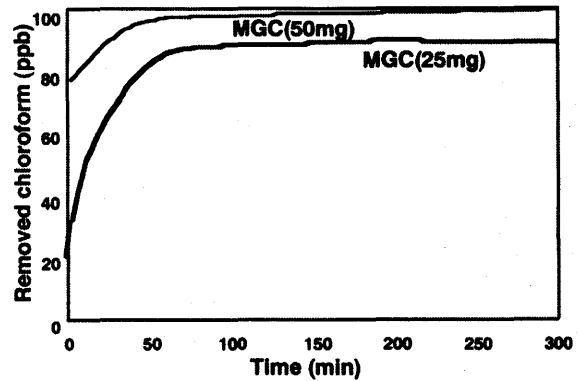


Fig. 7 Removed chloroform by MGC at the amount of 25 and 50mg

### (2) 予熱効果

500 および 700℃ 焼成したヤシ殻炭 Kurare2 をそれぞれ 50mg 用いたクロロホルム吸着除去率を未処理のものと比較して Fig. 8 に示した。未処理のものにくらべ吸着性能が向上した。700℃ 焼成では、活性炭投入直後のクロロホルム吸着除去率は約 70% を示し、吸着速度の向上が認められた。また、実験開始から 2 時間後には 95% 以上の除去率を示し、未処理のものとは比べると、平衡に達するまでの時間も 2~3 時間短縮できた。

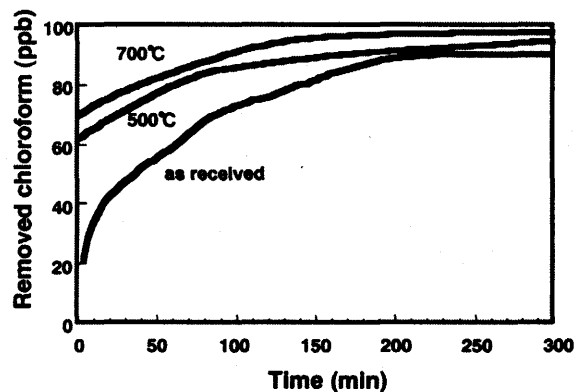


Fig. 8 The effects of preheat-treatment of Kurare2 for the removal of chloroform

樹脂炭 Kanebou とそれを 400℃ 焼成した Kanebou/H400 をそれぞれ 50mg、25mg 用いたクロロホルム吸着除去率を Fig. 9 に示した。活性炭量 50mg では、400℃ 焼成により活性炭投入直後の吸着除去率、吸着平衡に達するまでの吸着速度、平衡吸着量がわずか

に向上した。活性炭量を 25mg とすれば、その差は明確となった。400℃焼成することで 5 時間後、50mg では 100%、25mg でも 90%以上吸着除去することがわかった。

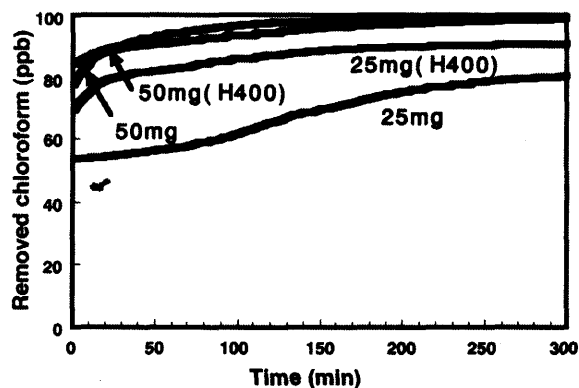


Fig. 9 The effects of preheat-treatment of Kanebou for the removal of chloroform

### (3) 超音波処理効果

Kurare2 および Kurare2/H400 に対して、超音波で 3 時間前処理した試料のクロロホルム吸着除去率を Fig. 10 に示した。活性炭投入直後のクロロホルム吸着除去率は超音波処理を施すことにより、未処理で 46%、400℃焼成したものでは 60%を示し、吸着速度の向上が認められた。

超音波処理を施したものは、いずれも吸着開始から 2 時間後には 90%以上の除去率を示し、超音波前処理を施さないものと比べると、平衡に達するまでの時間も 2~3 時間短縮できた。400℃焼成後 3 時間超音波前処理したヤシ殻炭は、活性炭投入直後の吸着除去率は 84%、さらに 4 時間後にはクロロホルムを 100%完全除去することができた。

### (4) 表面酸化処理効果

Fig. 11 にヤシ殻炭 Kurare2、それを H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 表面酸化前処理した Kurare2/O のクロロホルム吸着除去率を示した。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 表面酸化前処理したものは、未処理のものに比べて吸着速度は早い、吸着容量はほとんど変わらなかった。熱処理、超音波処理(Kurare2/H400/U)のものに比べると、吸着性能が劣った。これは表面酸化により表面が親水性、つまり水を受け入れやすい状態になったため、吸着速度が上がったことと、表面積が小さくな

り、吸着サイトが減少したためであると考えられる。

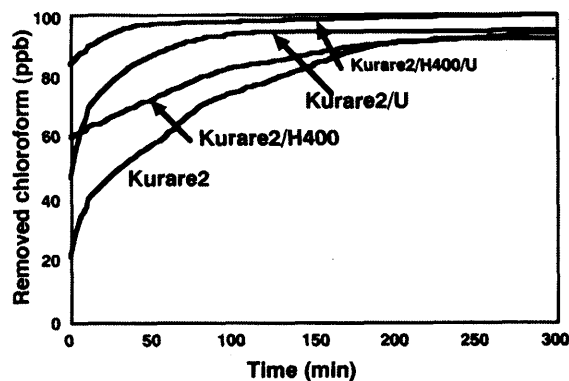


Fig. 10 The effects of ultrasonic pretreatment of Kurare2 for the removal of chloroform

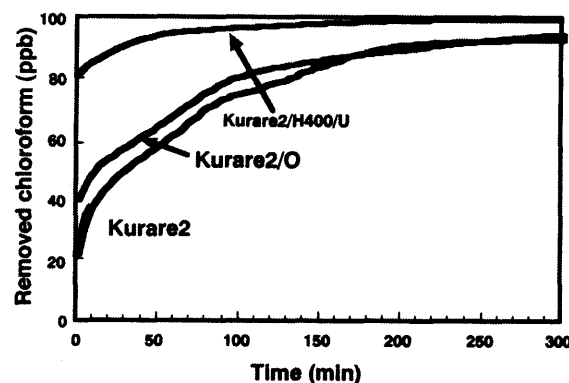


Fig. 11 The effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pretreatment of Kurare2 for the removal of chloroform

## 4. 考察

水中クロロホルムの吸着除去は、クロロホルムを含む水が細孔内に浸透して、水中のクロロホルムが活性炭側に蒸発して吸着する 2 ステップで進むと考えられる。従って、クロロホルムを含む水の浸透を支配する細孔径、表面濡れ性、さらにクロロホルムが水中から炭素壁へ移るために炭素表面に要求される性質を考察することで高吸着能を有する活性炭の性能因子が規定できよう。

本研究により、水中クロロホルムを 100ppb として容器の密閉度を高めることにより、クロロホルム揮散を抑制し、静的吸着法により活性炭の吸着除去能が測定できた。活性炭の一次選択に有用な評価法といえる。本法によって樹脂炭(Kanebou)とヤシ殻炭(Kurare)を比較したところ、流通法によって明らかにされているように樹脂炭

が優れていることが再現できた。このことから簡便なクロロホルム吸着評価が可能となったといえる。

活性炭の吸着能は吸着速度と吸着容量に分類できる。両者が本吸着法によって各々測定、評価できた。

水中クロロホルムの活性炭への吸着は

(1)クロロホルムを含む水の活性炭細孔内への浸透

(2)細孔内におけるクロロホルムが水から炭素壁への移動と吸着

の2ステップからなる。水の細孔内への拡散には、活性炭表面の濡れ性、細孔の十分な大きさによる小さな拡散抵抗であることが必要となる。細孔内ではクロロホルムは水と競争して炭素壁に吸着するためには炭素壁は疎水性であることが望ましい。

ヤシ殻炭を焼成すると、焼成温度の上昇に伴い、吸着能は向上した。焼成により、炭素壁がより疎水性になったことと、細孔径がやや大きくなったことが原因であろう。焼成した樹脂炭では、吸着平衡に達するまでの吸着速度、平衡吸着量がそれぞれ大きく向上した。また、樹脂炭では少量でも初期吸着速度が大きく向上した。このことから、細孔内でクロロホルムが水と競争して炭素壁に吸着するためには炭素壁は疎水性であることが望ましいといえる。

使用したメソポーラス活性炭(MGC)は、40Å付近のメソポアの発達とマイクロポアの未発達が特徴である。一方ヤシ殻炭の Kurare2 を焼成後、超音波照射することより表面積がやや小さくなったが、吸着速度、吸着容量ともに向上した。樹脂炭、メソポーラス活性炭より高吸着能が達成できた。これは焼成による、含酸素官能基の減少と、これに伴い、クロロホルム拡散、吸着に有利な細孔構造となったと推定できる。細孔径の拡大は超音波照射によるマイクロポアの減少が効いており、構造的にも樹脂炭、メソポーラス活性炭に類似したことが原因といえよう。

水中のクロロホルムを高速でしかも大量に吸着させるには、高表面積と同時に最適な細孔径がある。本研究より、最適細孔径は10~40Åと推定できる。一方、炭素壁

の最適化は容易でない。活性炭外表面の親水性は水との濡れによって細孔内への浸透に有利であるが、クロロホルムの吸着量増大のためには、細孔壁は疎水性であることが望ましい。こうした相反する要求を勘案し、最適構造を活性炭に与えることによって、クロロホルム除去能が最適化できよう。

安価なヤシ殻炭を適切な酸化によって細孔を拡大し、焼成によって炭素壁の酸素基を除去し、次いで活性炭表面を酸化して酸素基を導入して、濡れ性を向上する。さらに超音波処理によりヤシ殻炭細孔内に水を浸透させておく。このような一連の処理によって、ヤシ殻炭の除去能が向上できよう。

#### 4. 結 言

- (1) 樹脂炭、汚泥炭は5時間後には100%クロロホルム吸着除去が可能であった。
- (2) クロロホルム吸着には細孔径10Å以上の大きさの部分が関与する。
- (3) 活性炭の超音波照射により吸着能が向上する。
- (4) 活性炭細孔壁は疎水性であるほどクロロホルム吸着能は向上する。
- (5) 活性炭表面酸化により吸着速度が増大する。

#### 参考文献

- (1) 中野重和、小泉 清、吸着ハンドブック、(1993) p. 484
- (2) 酒井 馨、坂田 衛、高田芳矩、環境分析のための機器分析 (1995) p.328

#### 謝 辞

本研究は、九州大学教育研究プログラム・研究拠点形成プロジェクト (Kyushu University Interdisciplinary Programs in Education and Projects in Research Development) の助成金の一部を使用しおこなわれたものである。ここに謝意を表します。