



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	微粉化活性炭と遊離塩素を用いた溶解性2価マンガンの除去〔論文内容及び審査の要旨〕
Author(s)	齋藤, 俊
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15233号
Issue Date	2022-12-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87745
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	SAITO_Shun_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 齋藤 俊

学 位 論 文 題 名

微粉化活性炭と遊離塩素を用いた溶解性 2 価マンガンの除去

(Removal of soluble divalent manganese by superfine powdered activated carbon and free chlorine)

水道水供給事業において、マンガン (Mn) 由来の水道水の着色は利用者からの苦情の主要な原因の一つである。Mn による着色は、浄水処理工程で残存した黒色の Mn 酸化物もしくは無色の溶解性 2 価 Mn イオン (Mn^{2+}) が配水管内で遊離塩素と共に存在する状況で徐々に酸化され Mn 酸化物が生じることによる。そのため、浄水処理工程において Mn を除去することが求められている。しかしながら、近年普及が進む浄水処理システムである膜ろ過法では Mn^{2+} を除去することはできず、別途 Mn^{2+} 除去の工程を設けることが必要となり、遊離塩素を添加し粒状ろ材を充填した接触層で Mn^{2+} を触媒酸化によって除去する方法が一般的に用いられている。しかしながら、接触層は土木躯体を伴うことから、膜ろ過法の利点である省スペース性や設備のシンプルさを損なうことが課題となっていた。

そこで、本研究では、土木躯体を必要としない新しい Mn^{2+} 除去方法として、粒径 $1\ \mu\text{m}$ 程度の微粉化活性炭 (微粉炭) と遊離塩素を膜ろ過工程の前に添加する方法を検討した。微粉炭は粉末活性炭 (粒径 $15\text{--}30\ \mu\text{m}$) を粉砕することで作製され、吸着速度に優れるという特長から新しい吸着剤として実用化されている。一方、これまで微粉炭および活性炭による Mn^{2+} の触媒酸化は認知されておらず、浄水処理における Mn^{2+} 除去法としての適用性は検討されていなかった。そこで、微粉炭と遊離塩素による Mn^{2+} 除去の実用化に必要な知見の集積を目的として、微粉炭と遊離塩素の併用効果の検証、実用環境を想定した際の Mn^{2+} 除去性能への影響因子の抽出とそれらの定量影響の検証、および反応速度モデルの構築による Mn^{2+} 除去に適した処理方法の確立に取り組んだ。

まず、膜ろ過実証実験プラントにおいて、微粉炭と遊離塩素を添加した条件では水道原水 (環境水) 中の Mn が膜ろ過水で十分に除去されたことから、本法の実用適用が望めることを示した。次に、 Mn^{2+} を添加した人工調整水を用いた回分式実験により、プラントで確認された Mn 除去は微粉炭の存在により遊離塩素による Mn^{2+} の酸化が触媒的に促進されたためであることを明らかにした。また、回分式実験で得られた Mn^{2+} 濃度推移は 1 次反応速度様式によく適合し、 Mn^{2+} 除去性能の評価に 1 次反応速度係数が有効であることがわかった。反応速度係数は初期 Mn^{2+} 濃度が高くない場合には濃度に影響されず、高い場合には微粉炭表面への多量の Mn 酸化物の析出により低下した。粒径 $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ 以下の微粉炭は粒子同士が自己凝集して真の粒径よりも大きな粒子として存在しており、真の粒径にかかわらず同程度の凝集粒子径だった。反応速度は微粉炭の真の粒径ではなく自己凝集状態の粒径に反比例したため、 Mn^{2+} 除去には $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ の微粉炭が適していた。

次に、実用条件下の Mn 除去性能を評価するため、MF 膜ろ過プラント実験における Mn 濃度変化を調査した。その結果、プラント実験と人工調整水を用いた回分式実験では Mn 濃度推移は大きく異なっていた。両者の条件比較により影響因子の候補を抽出し、それらの影響を回分式実験により検証することで、Mn の形態、 Ca^{2+} 等の競合吸着成分、水温、攪拌強度、凝集プロセスが影響因子であることを明らかにした。環境水中の溶解性区分 (孔径 $0.2\ \mu\text{m}$ 膜を通過) の Mn には、溶解性

の Mn^{2+} に加えて Mn 酸化物の微粒子であるコロイド態 Mn が存在していた。コロイド態 Mn は Mn^{2+} とは異なり、微粉炭・遊離塩素・MF 膜 (孔径 $0.2\ \mu\text{m}$) ろ過の組み合わせでは除去されなかった。ただし、MF 膜ろ過の前段にポリ塩化アルミニウム (PACl) による凝集を行うことでコロイド態 Mn は除去された。すなわち、微粉炭・遊離塩素・凝集・MF 膜ろ過処理は環境水から Mn を除去する有力な選択肢であることが確かめられた。一方で、 Mn^{2+} 除去反応中に PACl を添加すると、微粉炭の凝集による物質移動速度の低下、および酸性溶液である PACl による Mn 酸化物の再溶解により除去性能は大きく低下した。再溶解は低水温で促進したが、攪拌強度を上げて局所的な酸性を防ぐか Mn^{2+} 除去反応が十分に進行してから PACl を添加することで抑制された。また、Mn 除去性能は Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、天然有機物質 (NOM) によっても低下した。さらに、水温と攪拌強度も反応速度に影響し、水温が $20\ ^\circ\text{C}$ から $4\ ^\circ\text{C}$ に低下することで約 $1/2$ に、攪拌強度 G 値が $1440\ \text{s}^{-1}$ から $23\ \text{s}^{-1}$ に低下することで約 $1/4$ に減少した。反応速度係数実験値と水温および G 値の関係は、物性値と既往研究の相関式から求めた境膜物質移動係数の水温および G 値との関係と類似していた。すなわち、 Mn^{2+} の物質移動が反応速度の決定に大きく寄与していることが示唆された。しかしながら、物質移動が律速であると仮定した場合の算出値に比べて実験値は小さく、また、物質移動律速の場合には Ca^{2+} などの競合吸着成分の影響を説明できないことから、反応速度の決定に物質移動以外の過程 (吸着や酸化) も寄与していることが示唆された。

以上の結果を受けて、新しい Mn^{2+} の除去モデルの構築を試み、境膜物質移動、Eley-Rideal 機構の表面吸脱着と酸化反応、および疑似定常状態仮説を導入し、さらに酸化対象物質 (Mn^{2+}) が酸化剤 (遊離塩素) に比べて非常に低い濃度であることを仮定することにより、触媒 (微粉炭) 表面酸化による微量物質除去の反応速度モデルを誘導した。誘導した反応速度モデルでは、酸化対象物質の境膜物質移動、吸着、酸化/脱着の 3 つの速度抵抗の線形結合により総括 1 次反応速度係数が表された。また、反応速度係数の実験値と競合吸着成分、遊離塩素濃度、攪拌強度、水温、活性炭粒径の関係のすべてが定量的に表現されることを確かめ、反応速度モデルの妥当性を示した。

次に、得られた反応速度モデルを用いて Mn^{2+} 除去速度への境膜物質移動、吸着、脱着と酸化反応の寄与を評価した。実用で想定される遊離塩素濃度、攪拌強度、水温条件において、競合吸着成分を含まない人工調整水では境膜物質移動の寄与が大部分であり、競合吸着成分を含む環境水では 3 つの速度抵抗が同程度に寄与していた。また、反応速度への水温の影響は、競合吸着成分を含まない場合には粘度変化に由来する物質移動抵抗の変化から説明された。一方、競合吸着成分である Ca^{2+} を含む場合には、低水温時に物質移動に加えて吸着と酸化/脱着の抵抗も増加することにより反応速度が大きく低下していた。これは低水温で Ca^{2+} の吸着が促進することで Mn^{2+} の吸着容量が減少したためと思われる。 Mn^{2+} の除去速度は活性炭の種類によって異なるが、粉末活性炭 (粒径 $15\text{--}30\ \mu\text{m}$) を $2\ \mu\text{m}$ 未満まで微粉化することで反応速度が粒径に概ね反比例して 10 倍以上に上昇することから、活性炭の粒径が Mn^{2+} 除去性能に重要な因子であった。

最後に、まとめとして微粉炭と遊離塩素による Mn^{2+} 除去を凝集 MF 膜ろ過の前段に配置するシステムが環境水中 Mn の除去に有力な選択肢になりうることを、および Mn^{2+} 除去性能には様々な因子が影響するが、粒径 $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ の微粉炭の適用と反応速度モデルの活用により安定的な Mn^{2+} 除去が期待できることを提示した。