



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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k15233
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/90866
Type	doctoral thesis
File Information	SAITO_Shun.pdf



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

齋 藤 俊

2022 年 11 月

北海道大学大学院工学院 環境創生工学専攻

目次

<u>第1章 序論</u>	1
<u>1.1 はじめに</u>	2
1.1.1 Mnの特徴と飲用水処理への影響	2
1.1.2 浄水処理における主要なMn除去方法	2
1.1.3 膜ろ過におけるMn除去	3
1.1.4 活性炭と微粉化活性炭	3
1.1.5 パイロットスケールセラミック膜ろ過実験プラントにおけるMn除去	3
<u>1.2 本研究の目的と構成</u>	4
1.2.1 本研究の目的	4
1.2.2 本研究の構成	4
<u>参考文献</u>	5
<u>第2章 微粉化活性炭と遊離塩素(SPAC-chlorine)によるMn除去</u>	9
<u>2.1 本章の目的</u>	10
<u>2.2 実験方法</u>	10
2.2.1 活性炭	10
2.2.2 パイロットプラント膜ろ過実証実験	11
2.2.2.1 パイロット膜ろ過システム	11
2.2.2.2 原水水質	11
2.2.3 回分式実験	12
2.2.4 活性炭の表面観察	13
<u>2.3 結果と考察</u>	14
2.3.1 パイロットプラントにおけるMn除去	14
2.3.2 SPACによるMn酸化の触媒効果	14
2.3.3 擬似の反応速度と反応速度係数へのMn濃度および遊離塩素濃度の影響	15
2.3.4 Mn除去速度への活性炭粒径の影響	19
<u>2.4 本章のまとめ</u>	21
<u>参考文献</u>	22

<u>第3章 SPAC-chlorine 法による Mn 除去の実用環境における性能および影響因子</u>	23
<u>3.1 本章の目的</u>	24
<u>3.2 実験方法</u>	24
3.2.1 実験原水	24
3.2.2 SPAC	25
3.2.3 パイロットスケール膜ろ過装置を用いた Mn 除去の調査	25
3.2.4 回分式実験	26
<u>3.3 結果と考察</u>	29
3.3.1 パイロットプラントと回分式実験の Mn 除去性能の比較	29
3.3.2 触媒酸化で除去されない溶解性区分の Mn	31
3.3.3 環境水中の共存物質の影響	33
3.3.4 水温、攪拌強度、pH、および遊離塩素添加タイミングの影響	35
3.3.5 凝集処理の影響	38
<u>3.4 本章のまとめ</u>	40
<u>参考文献</u>	41
<u>第4章 反応速度モデルの構築</u>	43
<u>4.1 本章の目的</u>	44
<u>命名法</u>	44
<u>4.2 反応速度論のこれまでの知見とモデルの構築</u>	45
4.2.1 不均一相触媒反応における反応速度論についてのこれまでの知見	45
4.2.2 触媒表面における微量物質酸化の総括反応速度モデルの構築	47
4.2.3 回分式反応槽における酸化反応	49
<u>4.3 実験方法</u>	50
4.3.1 活性炭と木炭	50
4.3.2 実験原水	50
4.3.3 回分式実験における Mn の触媒酸化除去	51
<u>4.4 結果と考察</u>	55
4.4.1 遊離塩素と共存物質の影響	55
4.4.2 攪拌強度の影響	58
4.4.3 水温の影響	60
4.4.4 活性炭粒径の影響	61
4.4.5 活性炭の種類および木炭の影響	62
<u>4.5 本章のまとめ</u>	63

<u>参考文献</u>	64
<u>第5章 結論</u>	67
<u>5.1 本研究で得られた知見</u>	68
<u>5.2 実用的な視点と今後の展望</u>	69
<u>付録</u>	71
<u>A.1 物質移動速度の予測</u>	72
<u>A.2 最小二乗法におけるパラメーターの決定</u>	74
<u>A.3 実験データ:回分式実験における Mn および遊離塩素濃度の推移</u>	75
<u>A.4 実験データ:実験に使用した活性炭の粒度分布</u>	87
<u>参考文献</u>	91
<u>謝辞</u>	93

第 1 章

序論

1.1 はじめに

1.1.1 Mnの特徴と飲用水処理への影響

マンガン(以降、Mn)は地殻中に広く分布する金属元素であり、嫌気性(還元)雰囲気ではイオン状態の2価Mn(以降、 Mn^{2+})として水中に溶解して存在する。 Mn^{2+} は好気性雰囲気もしくは酸化剤などにより酸化されて黒色固体のMn酸化物(3価や4価のMnが一般的)となる。 Mn^{2+} は水道原水である地表水や地下水にも広く一般的に存在し、浄水処理の工程で適切に処理されなかった場合にはそのまま配水される。そのような Mn^{2+} は、配水の過程で消毒用の遊離塩素との長い接触時間を経て徐々にMn酸化物となり、配水管壁などに付着あるいは析出蓄積する。これらの蓄積したMn酸化物が流速の変化などによって流出することで生じる水道水の着色障害を「黒水」と呼ぶ。このようなMn酸化物の蓄積を解消する方法として、配水設備の定期的なフラッシング洗浄が行われているが、この洗浄作業は、作業的、経済的な面から負担が大きい。

そのため、Mnに起因する水道障害の抑制を目的に、多くの場合に処理水中のMn濃度には基準が設定されている(0.02 mg/L [Health Canada, 2019]および0.05 mg/L [厚生労働省、2002; USEPA, 2004]など)。それに加えて、日本では上乗せの値として0.01 mg/Lが快適水質項目の目標値(水質管理目標値)として設定されている。しかしながら、配水管内へのMn酸化物の蓄積の問題は、設定されている基準値より低いMn濃度でも完全には抑制されないことが報告されている(0.02 mg/L, Sly et al., 1990; 0.01 mg/L, Li et al., 2019b)。このような背景から、基準値や目標値よりもさらに厳しい独自のMn処理目標を設定して運用を行っている水道事業者も存在しており、日本のいくつかの水道事業者は0.001 mg/Lの処理目標値を公表している(釧路市上下水道部、2014; 森脇、桜井、2012; 登別市都市開発部、2019など)。

1.1.2 浄水処理における主要なMn除去方法

水道原水とともに浄水場に流入したMnのうち、 Mn^{2+} は固液分離処理では除去されない。このため、浄水処理工程において酸化処理により Mn^{2+} を懸濁性のMn酸化物にする手法が一般的に導入されている。これまでに様々な Mn^{2+} の処理方法が考案、実用化されており、代表的な方法として1) オゾン、過マンガン酸カリウム、二酸化塩素などの強力な酸化剤を用いて Mn^{2+} を酸化した後、生成したMn酸化物を固液分離する方法(Carlson et al., 1997; Gregory and Carlson, 2003)、2) 遊離塩素の存在下で Mn^{2+} を金属酸化物の表面に吸着させ、触媒的に酸化する方法(Islam et al, 2010; Knocke et al., 1991; Merkle et al., 1996)、3) イオン交換・吸着(Taffarel and Rubio, 2009)、4) ナノろ過または逆浸透膜ろ過(Tobiason et al., 2016)、5) 微生物酸化(Cerrato et al., 2010; Hoyland et al., 2014)などが挙げられる。これらの処理方法の中で、2)の働きを用いたMn接触砂ろ過法と呼ばれる方法が低コストで操作が容易であり、安定した除去効率が得られることから最も広く適用されている(Singer and Reckhow, 2011)。この方法では、 Mn^{2+} が含まれた被処理水を、遊離塩素を添加してからMn酸化物が被覆した砂層に通水することにより、 Mn^{2+} がMn酸化物の表面に吸着された後、遊離塩素によって触媒的に酸化されて新たなMn酸化物となる。また、その新しいMn酸化物が次の Mn^{2+} 吸着に有効に作用する(Knocke et al., 1991; Merkle et al., 1997)。凝集、

沈殿、砂ろ過の一連の工程から構成される急速砂ろ過システムにおいては、砂ろ過池の前段に遊離塩素を添加することで徐々にろ過砂表面に Mn 酸化物の被覆が形成され、一旦被覆が形成されてからは Mn^{2+} の酸化が触媒的に促進され、砂ろ過池において懸濁粒子と同時に Mn^{2+} も除去することができる。

1.1.3 膜ろ過における Mn 除去

精密ろ過 (MF、Microfiltration) 膜や限外ろ過 (UF、Ultrafiltration) 膜といった低圧ろ過膜を適用した膜ろ過システムは維持管理や自動運転の容易性、粒子阻止の完全性などの利点から過去 30 年間で適用が拡大している。しかしながら、これらの膜では溶解している Mn^{2+} は除去することができない。そのため、 Mn^{2+} を除去するために前オゾン処理もしくは遊離塩素と Mn 酸化物による接触酸化処理などのプロセスが追加されている。しかしながら、前オゾン処理には、(特に、高分子有機膜において) 残存したオゾンが膜を損傷する可能性があることや、オゾンの過剰添加により MF や UF で除去できない 6 価 Mn が生成される可能性があるという問題がある。このため、実用においては過剰に添加されても 6 価 Mn を生成しない遊離塩素を用いた Mn 接触酸化設備による処理が最も多く適用されている。すなわち、膜ろ過設備に加えて Mn^{2+} を除去するために Mn 酸化物を被覆した砂を充填した接触ろ過塔などの設備を付設し、上述の急速砂ろ過システムと同様に遊離塩素と Mn 酸化物の触媒作用により酸化的に除去している。

しかし、原水中の Mn^{2+} 濃度が健康に悪影響を及ぼさない水準、すなわち世界保健機構 (WHO) が提示する健康上の最大値 (0.4 mg/L [WHO, 2017]) よりも低い基準に設定されている許容レベル (0.02 mg/L や 0.05 mg/L) より高い場合、 Mn^{2+} 除去のために機械設備を設けることは経済的とは言い難い。このような状況から、低コストで非常に低い濃度まで Mn^{2+} を除去する方法が望まれている。

1.1.4 活性炭と微粉化活性炭

活性炭は、浄水処理、排水処理において天然有機化合物や有機汚染物質の吸着除去に広く適用されている。中でも、ダム湖水や表流水を水源とする浄水場において、臭気物質の発生時に流入するそれらを除去するための吸着剤として代表粒径 10–30 μm の粉末活性炭 (以降、PAC) を添加することが効果的な方法として一般的に適用されている。また、我々の研究グループの先行研究により、粉砕機を用いて PAC を粒径数 μm 未満まで微粉化した活性炭 (以降、SPAC) では、元の PAC に比べて吸着速度と吸着性能が大幅に向上することが確認されている。SPAC はその高い処理性能から、2022 年 7 月時点で日本国内において 6 か所の浄水場で新規吸着剤として使用されている (建設中と運用中の浄水場数の合算値)。また、SPAC の吸着以外の適用方法についても盛んに研究が行われている (Matsui et al., 2011; Pan et al., 2016; Takaesu et al., 2018; Ando et al., 2010; Partlin et al., 2016; He et al., 2020)。

1.1.5 節 パイロットスケールセラミック膜ろ過実験プラントにおける Mn 除去

我々はパイロットスケールの実証プラント膜ろ過実験において、遊離塩素と SPAC を添加することで流入水中の Mn が除去され、その除去能力が浄水プロセスへの適用が望める水準にあるという結果を得た。

過去の研究では、活性炭による Mn^{2+} の吸着に関する研究報告はあったが、その吸着容量は実用化には到底足りなかった (Mohan and Chander, 2001; Savova et al., 2003)。また、活性炭表面は遊離塩素によって酸化され、同時に遊離塩素が消費されるため、従来は活性炭と遊離塩素の同時使用が避けられてきた (Crittenden et al., 2012; Gillogly et al., 1998; Ohno et al., 2008; Snoeyink and Suidan, 1975; Summers et al., 2011) こともあり、この発見は科学的のみならず、実用的にも興味深い発見であると思われた。

それに加えて、この SPAC と遊離塩素によって Mn を除去する方法 (以降、SPAC-chlorine 法) は、2 種類の添加剤を処理工程の途中に添加するだけで Mn 除去が期待できることから、膜ろ過の前処理としての適用が期待できると考えられた。

1.2 本研究の目的と構成

1.2.1 本研究の目的

SPAC-chlorine 法は Mn 接触ろ過法などの大規模な機械設備が不要であり、インライン処理への適用も可能である。そのため、膜ろ過システムへの適用に利点を有する Mn 除去方法であるといえる。しかし、本法に関する先行研究は本研究開始時点では報告されておらず、参考となる知見は存在しなかった (注: 論文発表に関しては、著者らによる一連の論文 [Saito et al., 2020, 2022a, 2022b] よりも先に、他の研究グループによる PAC と遊離塩素を用いた Mn 除去に関する論文が掲載された [Li et al., 2019a])。一方で、実際に浄水処理に適用するためには、Mn 除去性能を精度良く予測し、入力条件に応じた操作因子の変更、制御による安定的な Mn 除去が求められる。すなわち、パイロットプラントで確認された高い Mn 除去性能の詳細検証をはじめ、どのようにして Mn が除去されているのか、どのような要因が定量的にどれほど Mn 除去性能に影響しているのかなど、SPAC-chlorine 法のシステム構築に必要な情報を明確にする必要がある。

そこで、本研究では SPAC-chlorine 法による Mn 除去システムの構築を目的とする。パイロットスケールの実証実験と実験室内の回分式実験を組み合わせることで、Mn 除去における SPAC の役割や諸々の影響因子を調べ、Mn 除去性能の明確化と実用的な制御方法についての提案を試みる。併せて、SPAC-chlorine 法における Mn 除去 (濃度変化、諸因子の影響) に適合する反応速度モデルの構築を行う。

1.2.2 本研究の構成

本研究の構成を以下に示す。

第 1 章では、関連する従来知見、背景、研究目的をまとめた。

第 2 章では、膜ろ過実験プラントで確認された Mn 除去への SPAC の役割を回分式実験により調べる。また、粉碎の程度の異なる活性炭を使用した回分式実験の結果より、SPAC-chlorine 法の Mn 除去の反応速度論および PAC の微粉化の反応速度への寄与を議論する。

第3章では、SPAC-chlorineを適用した膜ろ過実験プラントでMn濃度推移の詳細データを取得し、それを回分式実験の結果と比較することにより、実用においてMn除去性能に影響しうる要因の抽出を試みる。また、抽出された要因ごとに回分式実験による検証を行い、それぞれの要因の定量的な影響を明らかにし、実用における制御方法やシステムの提案を試みる。

第4章では、SPAC-chlorine法のMn除去反応速度モデルの構築を試みる。また、構築したモデルの妥当性を2、3章の回分式実験で得られた様々な要因の定量的な影響度の結果とモデル予測値の比較により評価する。

第5章では、本研究で得られた知見と今後の展望をまとめ、結論とする。

参考文献

- Ando, N., Matsui, Y., Kurotobi, R., Nakano, Y., Matsushita, T., Ohno, K., 2010. Comparison of natural organic matter adsorption capacities of super-powdered activated carbon and powdered activated Carbon. *Water Res.* 44, 4127–4136.
- Carlson, K.H., Knocke, W.R., Gertig, K.R., 1997. Optimizing treatment through Fe and Mn fractionation. *J. / Am. Water Work. Assoc.* 89, 162–171.
- Cerrato, J.M., Falkinham, J.O., Dietrich, A.M., Knocke, W.R., McKinney, C.W., Pruden, A., 2010. Manganese-oxidizing and -reducing microorganisms isolated from biofilms in chlorinated drinking water systems. *Water Res.* 44, 3935–3945.
- Crittenden, J.C., Trussell, R.R., Hand, D.W., Howe, K.J., Tchobanoglous, G., 2012. *MWH’s Water Treatment: Principles and Design*, third. ed. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
- Gillogly, T.E.T., Snoeyink, V.L., Holthouse, A., Wilson, C.M., Royal, E.P., 1998. Effect of chlorine on PAC’s ability to adsorb MIB. *J. / Am. Water Work. Assoc.* 90, 107–114.
- Gregory, D., Carlson, K., 2003. Effect of soluble Mn concentration on oxidation kinetics. *J. / Am. Water Work. Assoc.* 95, 98–108.
- He, H., Di, G., Gao, X., Fei, X., 2020. Use mechanochemical activation to enhance interfacial contaminant removal: A review of recent developments and mainstream techniques. *Chemosphere* 243, 125339.
- Health Canada, 2019. *Guidelines for Canadian Drinking Water Quality: Guideline Technical Document – Manganese*, The Federal-Provincial-Territorial Committee on Drinking Water. Ottawa, ON, Canada.
- Hoyland, V.W., Knocke, W.R., Falkinham, J.O., Pruden, A., Singh, G., 2014. Effect of drinking water treatment process parameters on biological removal of manganese from surface water. *Water Res.* 66, 31–39.
- Islam, A.A., Goodwill, J.E., Bouchard, R., Tobiason, J.E., Knocke, W.R., 2010. Characterization of filter media MnOX(S) surfaces and Mnremoval capability. *J. / Am. Water Work. Assoc.* 102, 71–83.
- Knocke, W.R., Occiano, S.C., Hungate, R., 1991. Removal of soluble manganese by oxide-coated filter media. Sorption rate and removal mechanism issues. *J. / Am. Water Work. Assoc.* 83, 64–69.

- Li, G., Ma, X., Chen, R., Yu, Y., Tao, H., Shi, B., 2019b. Field studies of manganese deposition and release in drinking water distribution systems: Insight into deposit control. *Water Res.* 163, 114897.
- Li, G., Hao, H., Zhuang, Y., Wang, Z., Shi, B., 2019a. Powdered activated carbon enhanced Manganese(II) removal by chlorine oxidation. *Water Res.* 156, 287–296.
- Matsui, Y., Ando, N., Yoshida, T., Kurotobi, R., Matsushita, T., Ohno, K., 2011. Modeling high adsorption capacity and kinetics of organic macromolecules on super-powdered activated carbon. *Water Res.* 45, 1720–1728.
- Merkle, P.B., Knocke, W., Gallagher, D., Junta-Rosso, J., Solberg, T., 1996. Characterizing filter media mineral coatings: Characterizing filter media mineral coatings using analytical techniques from geological science helps unlock fundamental filtration phenomena. *J. / Am. Water Work. Assoc.* 88, 62–73.
- Merkle, P.B., Knocke, W.R., Gallagher, D., Little, J.C., 1997. Dynamic Model for Soluble Mn²⁺ Removal by Oxide-Coated Filter Media. *J. Environ. Eng.* 123, 650–658.
- Mohan, D., Chander, S., 2001. Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 177, 183–196.
- Ohno, K., Minami, T., Matsui, Y., Magara, Y., 2008. Effects of chlorine on organophosphorus pesticides adsorbed on activated carbon: Desorption and oxon formation. *Water Res.* 42, 1753–1759.
- Pan, L., Matsui, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2016. Superiority of wet-milled over dry-milled superfine powdered activated carbon for adsorptive 2-methylisoborneol removal. *Water Res.* 102, 516–523.
- Partlan, E., Davis, K., Ren, Y., Apul, O.G., Mefford, O.T., Karanfil, T., Ladner, D.A., 2016. Effect of bead milling on chemical and physical characteristics of activated carbons pulverized to superfine sizes. *Water Res.* 89, 161–170.
- Saito, S., Matsui, Y., Shirasaki, N., Matsushita, T., 2022a. Factors affecting the catalytic oxidative removal of soluble manganese in natural water by superfine powdered activated carbon and free chlorine. *J. Water Process Eng.* 49, 103007.
- Saito, S., Matsui, Y., Shirasaki, N., Matsushita, T., 2022b. Removal of soluble divalent manganese by superfine powdered activated carbon and free chlorine: Development and application of a simple kinetic model of mass transfer–catalytic surface oxidation. *Water Res.* X 16, 100153.
- Saito, S., Matsui, Y., Yamamoto, Y., Matsushita, S., Mima, S., Shirasaki, N., Matsushita, T., 2020. Oxidative removal of soluble divalent manganese ion by chlorine in the presence of superfine powdered activated carbon. *Water Res.* 187, 116412.
- Savova, D., Petrov, N., Yardim, M., Ekinici, E., Budinova, T., Razvigorova, M., Minkova, V., 2003. The influence of the texture and surface properties of carbon adsorbents obtained from biomass products on the adsorption of manganese ions from aqueous solution. *Carbon N. Y.* 41, 1897–1903.
- Singer, P.C., Reckhow, D.A., 2011. Chapter 7 Chemical oxidation, in: Edzwald, J., Association, A.W.W. (Eds.), *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water*. McGraw-Hill.
- Sly, L.I., Hodgkinson, M.C., Arunpairojana, V., 1990. Deposition of manganese in a drinking water distribution system. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 628–39.

- Snoeyink, V.L., Suidan, M.T., 1975. Dechlorination by activated carbon and other reducing agents, in: Johnson, J.D. (Ed.), Disinfection: Water and Wastewater. Ann Arbor Science Publishers, pp. 339–358.
- Summers, R.S., Knappe, D.R.U., Snoeyink, V.L., 2011. Chapter 14 Adsorption of organic compounds by activated carbon, in: Edzwald, J.K., Association, A.W.W. (Eds.), Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water. McGraw-Hill.
- Taffarel, S.R., Rubio, J., 2009. On the removal of Mn²⁺ ions by adsorption onto natural and activated Chilean zeolites. Miner. Eng. 22, 336–343.
- Takaesu, H., Matsui, Y., Nishimura, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2019. Micro-milling super-fine powdered activated carbon decreases adsorption capacity by introducing oxygen/hydrogen-containing functional groups on carbon surface from water. Water Res. 155, 66–75.
- Tobiason, J.E., Bazilio, A., Goodwill, J., Mai, X., Nguyen, C., 2016. Manganese Removal from Drinking Water Sources. Curr. Pollut. Reports 2, 168–177.
- USEPA, 2004. Drinking Water Health Advisory for Manganese, U.nited States Environmental Protection Agency(USEPA), Office of Water, Washington DC, USA. EPA-822-R-04-003.
- 釧路市上下水道部, 2014. 愛国浄水場更新事業 業務要求水準書.
<https://www.city.kushiro.lg.jp/common/000066158.pdf>
- 厚生労働省, 2002. 水道法第4条に基づく水質基準. <https://www.mhlw.go.jp/shingi/2002/09/dl/s0904-4f2.pdf>
- 桜井、森脇, 2012. 釧路市愛国浄水場浄水処理実証実験報告(II). 第63回水道研究発表会(全国会議)講演要旨集. 日本水道協会. pp. 244-245.
- 登別市都市開発部, 2019. 登別温泉浄水場更新事業(水処理プラント) 業務要求水準書.
https://www.city.noboribetsu.lg.jp/docs/2019040400020/file_contents/02.pdf
- 森脇、桜井, 2012. 釧路市愛国浄水場浄水処理実証実験報告(I). 第63回水道研究発表会(全国会議)講演要旨集. 日本水道協会. pp. 242-243.

第 2 章

微粉化活性炭と遊離塩素 (SPAC-chlorine) による Mn 除去

2.1 本章の目的

本章では、パイロットスケールの膜ろ過実証実験で確認された SPAC-chlorine 法による Mn 除去の結果を報告する。そのうえで、実証実験で確認された Mn 除去における活性炭の作用と Mn 除去の反応速度論を示すことを目的として、回分式実験と粒子観察を実施した。

2.2 実験方法

2.2.1 活性炭

2 種類の木質原料の市販 PAC、PAC-A (PL-WPS; ダイネン株式会社) と PAC-B (Taiko W; フタムラ化学株式会社) を SPAC の原料として用いた。SPAC とサブミクロン SPAC (SSPAC) は、それぞれの PAC を湿式粉砕機で粉砕して作製した。まず、原料となる市販 PAC を超純水 (Milli-Q Advantage A10; Merck KGaA) と混合して重量濃度~15%(v/v)のスラリーを調整した。PAC-A をワンパスのビーズミル (NVM-1.5; アイメックス株式会社) と直径 0.5 mm の ZrO₂ビーズを用いて粉砕することで SPAC-A を作製した。作製した SPAC-A スラリーは使用時までパイロットプラント内で保管した。PAC-B は、ボールミル (ニッカトー株式会社) とボール (直径 5 mm と 10 mm)、および循環式ビーズミル (LMZ015; アシザワ・ファインテック株式会社) と直径 0.3 mm の ZrO₂ビーズを用いて粉砕し、粉砕工程の途中でスラリーの一部の引き抜くことで粒径の異なる SPAC-B1-5 および SSPAC-B1-3 を作製した。PAC-B から作製された SPAC および SSPAC (1-2%w/v スラリー) は、真空脱気した後、4 °C で保存した。

活性炭の粒径はレーザー光回折 (LD, Laserlight diffraction) 法 (Microtrac MT3300EXII; マイクロトラックベル株式会社) により測定した。分散状態の (真の) 粒度分布は、分散剤 (Triton X-100; 関東化学株式会社) 添加および 1 分間の超音波分散処理 (150 W, 19.5 kHz; US-300E; 日本精機会社) を行った後、2-10 mg を測定装置に付属した循環システム (Microtrac Sample Delivery Controller; マイクロトラックベル株式会社) に添加することで測定した。また、保管中のボトルから分散処理を行わず直接循環システムに添加することで、使用環境における活性炭の (見かけの) 粒度分布も同様に測定した。活性炭の真の粒度分布の中央粒径 (D50) を表 2.1 に示す。

表 2.1 活性炭の真の粒径

表記	真の中央粒径 D50 (μm)	
PAC-A	PAC-A	15.4
	SPAC-A	1.24
PAC-B	PAC-B	29.3
	SPAC-B1	10.1
	SPAC-B2	4.85
	SPAC-B3	2.68
	SPAC-B4	1.51
	SPAC-B5	0.79
	SSPAC-B1	0.43
	SSPAC-B2	0.17
	SSPAC-B3	0.16

2.2.2 パイロットプラント膜ろ過実証実験

2.2.2.1 パイロット膜ろ過システム

実証実験は、札幌市水道局白川浄水場に設置されたパイロットプラントで行った(図 2.1)。膜ろ過システムはA系列とB系列、2つの密閉式(インライン)処理系列から構成される。A系列はpH調整(H_2SO_4)、凝集、および膜ろ過のみを行う処理フローで、実験原水は凝集剤を添加されてから配管滞留時間約5秒後に膜モジュールに到達し、膜ろ過された。一方、B系列はpH調整(H_2SO_4)、SPAC添加、遊離塩素添加、凝集剤添加、および膜ろ過から構成される。SPACと遊離塩素は、滞留時間で凝集剤添加の1分手前の地点にはほぼ同時(滞留時間にして1秒程度の差)に添加された。また、凝集剤の添加後4.4分の滞留時間の後に膜モジュールに到達、膜ろ過された。凝集剤にはポリ塩化アルミニウム(PACl、塩基度50%;北海道曹達株式会社)、SPACにはSPAC-A、遊離塩素には次亜塩素酸ナトリウム溶液(NaOCl)を用いた。A系列の膜モジュールには実用サイズのセラミックMF膜(公称孔径0.1 μm 、ろ過面積24 m^2 、膜径180 mm、膜長1500 mm;メタウォーター株式会社)を、B系列の膜モジュールには小型実験用のセラミックMF膜(公称孔径0.1 μm 、ろ過面積0.4 m^2 、膜径30 mm、膜長1000 mm;メタウォーター株式会社)を装着した。どちらの膜もデッドエンドろ過、4.0 m/d(167 L/(m^2 h))の一定流量で運転した。ろ過時間3.0時間ごとに500 kPaに加圧した膜ろ過水による水逆洗と150 kPaの圧縮空気によるエアブローからなる逆洗工程を行った。実験中、膜モジュール直前の凝集水のpHと膜ろ過水の残留遊離塩素濃度は、 H_2SO_4 とNaOClの自動投入によるフィードバックにより一定値(それぞれpH 6.8と0.2 mg- Cl_2 /L)に制御した。実験中、流入原水と両系列の膜ろ過水を定期的に採取し、Mn濃度を測定した。

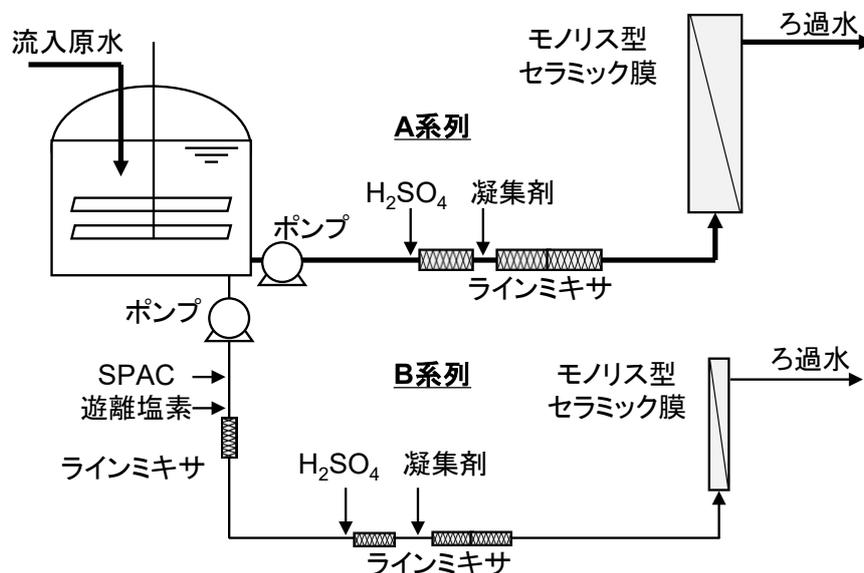


図 2.1 パイロットプラント膜ろ過システム

2.2.2.2 原水水質

パイロットプラントでは、白川浄水場が取水している豊平川河川水(札幌市)を原水とした。原水の全有機炭素(TOC)濃度は、燃焼触媒酸化法(TOC-L CPH/CPN;株式会社島津製作所)により測定した。

Mn およびアルミニウム (Al) の濃度は、誘導結合プラズマ質量分析法 (ICP-MS、HP-7800; Agilent Technologies Ltd.) を、紫外吸光度 (UV260) は紫外可視分光光度計 (U-1900; 日立ハイテクサイエンス株式会社) を用いて測定した。原水は、ICP-MS 分析の前には No. 5C ろ紙 (東洋濾紙株式会社) で、UV260 分析の前には公称孔径 0.45 μm のセルロースアセテート製メンブレンフィルター (DISMIC 25CS045AN; 東洋濾紙株式会社) でろ過を行った。パイロット膜ろ過実験は Run 1 と Run 2 の 2 回実施しており、各 Run の原水水質を表 2.2 に示す。

表 2.2 パイロット膜ろ過実験の原水の水質

	水温 °C	濁度 NTU	UV260 abs/50 mm	TOC mg/L	pH	Mn $\mu\text{g/L}$	Al mg/L
Run 1	7.1–11.6	5.1–9.9	0.11–0.13	0.8–1.0	8.7–9.3	19–26	0.17–0.24
Run 2	14.1–20.1	1.5–1.9	0.11–0.14	0.9–0.9	7.3–8.3	16–27	0.09–0.09

2.2.3 回分式実験

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Guarantee grade 試薬; 富士フィルム和光純薬株式会社) を超純水 (Milli-Q Advantage A10) で希釈した 0.1 mol/L HCl に溶解することで 200 mg-Mn/L の Mn^{2+} ストック溶液を調整した。回分式実験の前には、実験に使用するビーカー (容量 4 L、透明ポリ塩化ビニル製; 特注) とフロート式スターラー (Nalgene Suspended Magnetic Stir Bar; Thermo Fisher Scientific) を 5 % v/v 硝酸中に浸漬し、残留金属を溶解除去した。なお、フロート式スターラーは活性炭粒子がビーカーの底でこすれて実験中に粒径が小さくなるのを防ぐために使用した。回分式実験では、0.4 mmol の炭酸緩衝剤 (NaHCO_3) を含む 2000 mL の超純水に Mn 濃度がそれぞれ 10、50、500 $\mu\text{g/L}$ となるように Mn^{2+} ストック溶液を添加した人工調整水 1–3 を用いた。3 つの実験原水いずれかを 400 rpm で攪拌しながら HCl および NaOH 溶液を用いて pH を 7.0–7.1 に調整した後、PAC、SPAC、SSPAC のいずれかを 1.0 mg/L となるようにビーカーに添加した。活性炭添加 5 分後、遊離塩素 (NaOCl) を 0.2、0.3、1.0、2.0 mg- Cl_2/L で添加し、得られた懸濁液をさらに 15 分間攪拌した。なお、活性炭や遊離塩素を添加しない対照実験も併せて実施した。攪拌中、pH 計 (HM-20P; 東亜 DKK 株式会社) を用いて pH を連続的に測定し、必要に応じて HCl または NaOH 溶液を加えて pH を 7.0–7.1 に維持した。反応中、定期的に試料を 40 mL 採水し、速やかに公称孔径 0.2 μm PTFE 製メンブレンフィルター (以降、0.2 μm 膜、DISMIC 25HP020AN; 東洋濾紙株式会社) でろ過した。ろ過した試料中に含まれる溶解性区分の Mn 濃度および残留遊離塩素濃度を ICP-MS (HP-7700; Agilent Technologies Ltd.) および N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン比色法 (DR 900; Hach company) により定量した。回分式実験の条件を表 2.3 に示した。

2.2.4 活性炭の表面観察

観察対象の SPAC 粒子を 100 nm の金蒸着処理を施した孔径 0.2 μm の酸化アルミニウム製メンブレンフィルター (Anopore; Cytiva) に捕捉したものを観察試料とした。その試料を電界放出型走査電子顕微鏡

(FE-SEM: Field-Emission Scanning Electron Microscope、加速電圧 5kV、倍率 7500、シグナル LEI、ワーキングディスタンス 8.0mm、JSM-7400F; 日本電子株式会社) およびエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS、Energy dispersive X-ray spectroscopy、JED-2300 Analysis Station; 日本電子株式会社) により観察した。

表 2.3 回分式実験の実験条件

実験 番号	遊離塩素 添加濃度 mg-Cl ₂ /L	活性炭種類 ※	実験原水	図
1	1.0	なし	人工調整水 1 (Mn 10 µg/L)	2.3
2	0.0, 1.0 (2 条件)	SPAC-B3	人工調整水 1 (Mn 10 µg/L)	2.3
3	1.0	PAC-B	人工調整水 1, 2, 3 (Mn 10, 50, 500 µg/L) (3 条件)	2.6A
4	1.0	SPAC-B3	人工調整水 1, 2, 3 (Mn 10, 50, 500 µg/L) (3 条件)	2.6B
5	1.0	SPAC-B4	人工調整水 1, 2, 3 (Mn 10, 50, 500 µg/L) (3 条件)	2.6C
6	0.2, 0.3, 1.0 (3 条件)	SPAC-B3	人工調整水 1 (Mn 10 µg/L)	2.7
7	0.2, 0.3, 1.0, 2.0 (4 条件)	SPAC-B3	人工調整水 2 (Mn 50 µg/L)	2.7
8	1.0	PAC-B, SPAC-B1-5, SSPAC-B1-3 (9 条件)	人工調整水 1 (Mn 10 µg/L)	2.8, 2.10
9	1.0	PAC-B, SPAC-B1-5, SSPAC-B2 (7 条件)	人工調整水 2 (Mn 50 µg/L)	2.8, 2.10

※ 活性炭添加濃度はすべて 1.0 mg/L

2.3 結果と考察

2.3.1 パイロットプラントにおける Mn 除去

パイロット膜ろ過実験は Run 1 と Run 2 の 2 回実施した。A 系は凝集膜ろ過処理で、B 系はそれに SPAC と遊離塩素による前処理が加わっているという違いがある。B 系の SPAC 注入率は Run 1 で 1 mg/L、Run 2 で 3 mg/L だった。実験中の原水および両系の膜ろ過水 Mn 濃度を図 2.2 に示す。原水と A 系膜ろ過水の Mn 濃度は実験を通して同程度であり、15–30 µg/L の範囲で推移した。このことから、凝集 MF 膜ろ過処理では Mn は除去されないことが確認された。一方、B 系膜ろ過水の Mn 濃度は、原水および A 系膜ろ過水と比較してはるかに低く、2 回の Run の最大値は 4 µg/L (Run 1) だった。Run 1 の Mn 除去率は 74–88% であり高いとは言えないものの、この除去率は 1 mg/L の SPAC と 5.4 分の接触時間で達成されていた。また、Run 2 では SPAC 注入率を 3 mg/L に増やすことで膜ろ過水中 Mn 濃度はすべて定量下限 (1 µg/L) を下回り、少なくとも 95% を上回る除去率が達成された。

これらの結果は、SPAC と遊離塩素の添加によって Mn が除去されることを示しているが、これだけでは遊離塩素による Mn^{2+} の酸化 (Civardi and Tompeck, 2015) なのか、SPAC による吸着 (Akl et al., 2013; Jusoh et al., 2005) なのか、それとも SPAC と遊離塩素の組み合わせによる (SPAC-chlorine) 働きなのかは判断できなかった。そこで、この Mn 除去の必要因子および除去の反応速度論を議論するため、2.3.2 節以降では回分式実験による検証を行った。

2.3.2 SPAC による Mn 酸化の触媒効果

2.3.1 節で確認された Mn の除去が SPAC 単独、遊離塩素単独、SPAC-chlorine の効果のいずれであるかを検証するため、NaOCl 単独、SPAC-B3 単独、SPAC-B3 と NaOCl の両方 (SPAC-chlorine) という 3 条件の回分式実験を行い Mn 濃度の推移を比較した。実験原水には人工調整水 1 (Mn^{2+} 濃度 10 µg/L) を使用し、SPAC と遊離塩素の添加濃度はそれぞれ 1.0 mg/L と 1.0 mg- Cl_2 /L とした。図 2.3 に示す通り、SPAC と遊離塩素はそれぞれ単独では 15 分後にも初期の 99% 以上の Mn が 0.2 µm 膜を通過する溶解性区分に残存した。このことから、1.0 mg- Cl_2 /L の遊離塩素では Mn^{2+} の酸化には十分ではなく、1.0 mg/L の SPAC では Mn^{2+} の吸着能力は不十分であった。一方、SPAC と遊離塩素の両方を添加した SPAC-chlorine 条件では遊離塩素添加直後から Mn 濃度が著しく減少し、10 分以内に初期 Mn の 90% 以上が除去された。このことから、2.3.1 節で発見された Mn の除去は、SPAC-chlorine の組み合わせによる効果であることがわかった。

これらの結果から、我々は SPAC が Mn 酸化物 (1.1.2 節に記載) と同様にその表面で遊離塩素による Mn^{2+} の酸化を触媒的に促進しているという仮説を立てた。この仮説を検証するために、回分式実験後の SPAC 粒子を採取し、その粒子状態を FE-SEM により観察した。図 2.4 に FE-SEM 観察の際に撮影した SPAC 粒子の代表画像を示した。実験原水に Mn^{2+} を含まない条件と初期 Mn^{2+} 濃度が低い条件 (50 µg/L、人工調整水 2) では SPAC 粒子の外観には変化が見られなかった (図 2.4A および B)。一方、初期 Mn^{2+} 濃度が高い条件 (500 µg/L、人工調整水 3) では SPAC 粒子が突起状の物質に覆われていた (図 2.4C)。

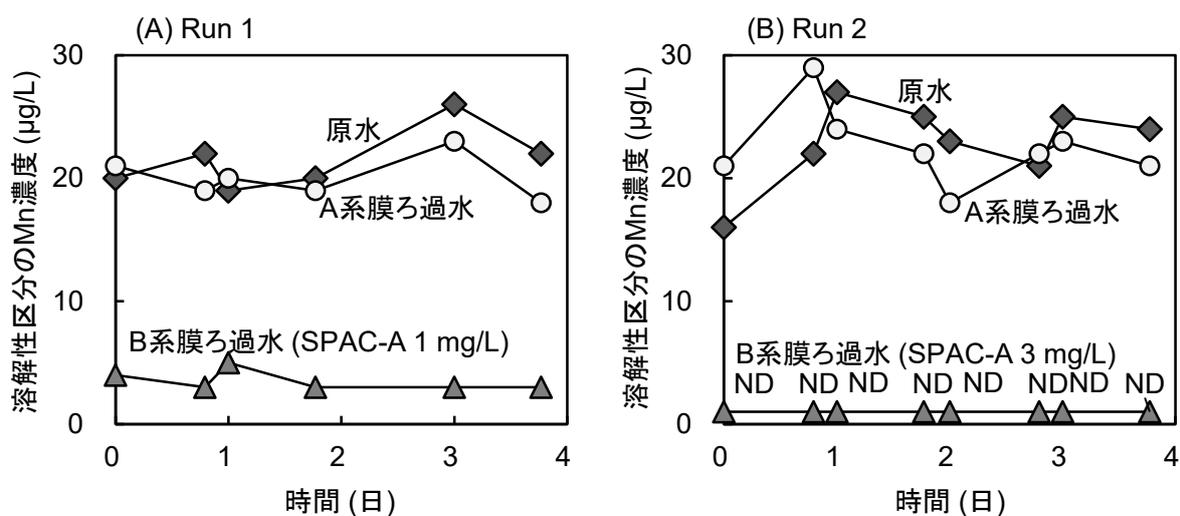


図 2.2 パイロットプラント実験の原水および膜ろ過水中 Mn 濃度の経日変化
ND は定量下限値 (1 µg/L) 未満を示す。

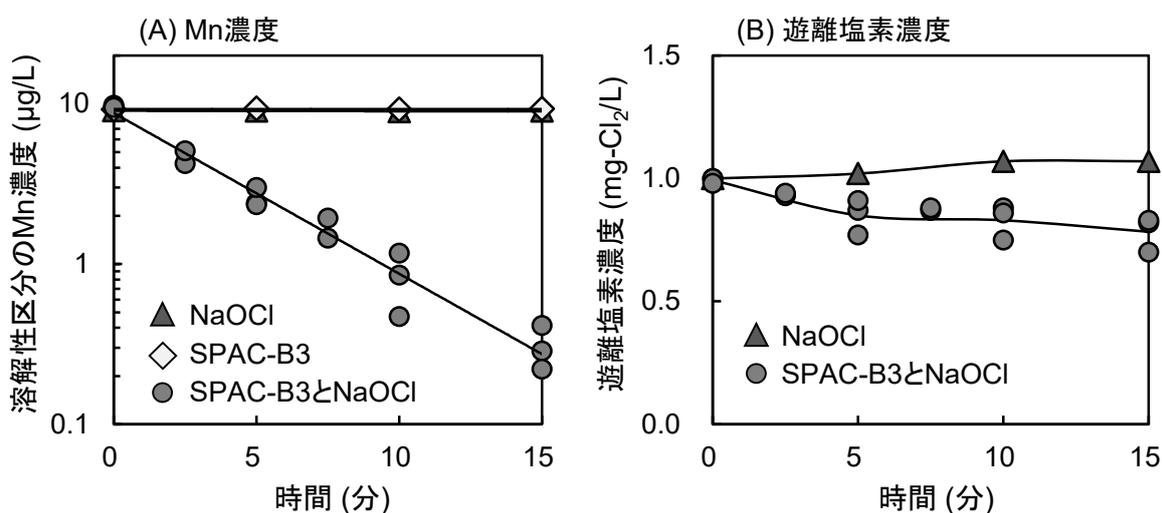


図 2.3 回分式実験における (A) Mn 濃度および (B) 遊離塩素濃度の推移

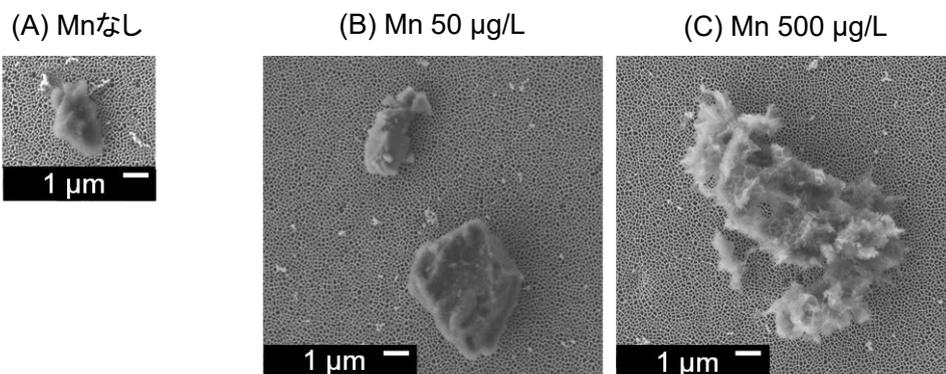


図 2.4 異なる初期 Mn 濃度の回分式実験により得られた SPAC の電子顕微鏡 (FE-SEM) 画像
SPAC-B3 注入率 1 mg/L、遊離塩素添加濃度 1.0 mg-Cl₂/L、反応時間 60 分

次に、EDS により高い初期 Mn^{2+} 濃度条件で得られた突起状の被覆物の構成元素を観察した(図 2.5)。図 2.5A は、観察した粒子の FE-SEM モードの代表画像である。Mn のシグナルは粒子本体よりも突起部で高く(図 2.5B)、炭素のシグナルは突起部よりも粒子本体で高くなっていた(図 2.5C)。酸素のシグナルは粒子本体よりも突起部の方がわずかに高かったが、その差は分析では明確には現れなかった(図 2.5D)。

これらの結果を整理すると、SPAC-chlorine による Mn^{2+} 除去により SPAC 粒子の表面には明らかに Mn 酸化物が析出していた。さらに、析出が突起状に形成していたことから、析出した Mn 酸化物が自己触媒的に Mn^{2+} のさらなる酸化を引き起こしたことが示唆された。

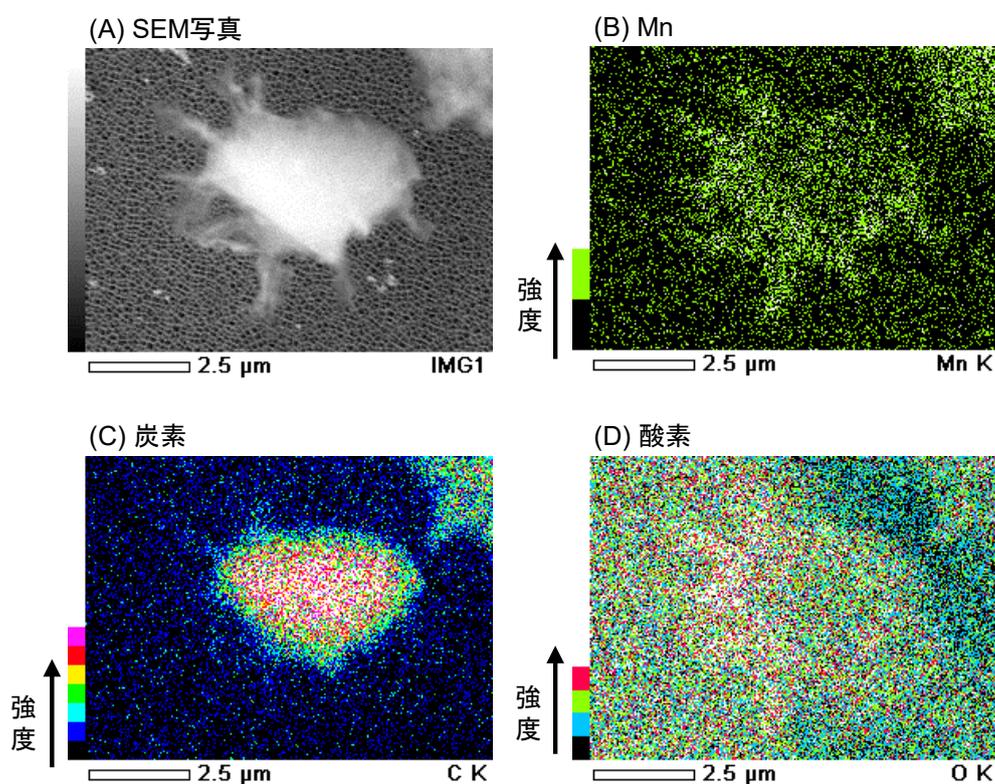


図 2.5 高い初期 Mn 濃度における回分式実験で得られた SPAC 粒子の(A) 電子顕微鏡 (SEM) 画像および(B-D) エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) による元素マッピングの結果。
初期 Mn 500 $\mu\text{g/L}$ 、SPAC-B3 1 mg/L 、遊離塩素添加濃度 1.0 $\text{mg-Cl}_2/\text{L}$ 、反応時間 120 分

2.3.3 擬似の反応速度と反応速度係数への Mn 濃度および遊離塩素濃度の影響

回分式実験で確認された SPAC-chlorine 法による Mn 除去では Mn 濃度の対数値は時間の推移に伴い直線的に減少した(図 2.3A)ことから、この反応は擬似的に式 2.1 に示す 1 次反応速度様式で表現可能であると考えられた。

$$r = -k C_{\text{Mn}^{2+}} \quad (2.1)$$

ここで、 r は Mn^{2+} の除去速度 [mmol/(L s)]、 k は擬似の1次反応の速度係数(s^{-1})、 $C_{Mn^{2+}}$ は液相の Mn^{2+} 濃度(mmol/L)を表す。

遊離塩素存在下でのMn酸化物による Mn^{2+} の吸着、触媒酸化では、境膜物質移動モデルが広く報告されている(Bierlein et al., 2015; Dashtban Kenari et al., 2019; Merkle et al., 1997)。そのため、我々はまずこのモデルを適用することとした。過去の研究では、反応速度は除去動態の形で記述されているが、その基本形は以下のように書くことができる。

$$r = -k_F \frac{A C_S}{\rho} (C_{Mn^{2+}} - C_{E,Mn^{2+}}) \quad (2.2)$$

$$C_{E,Mn^{2+}} = fun(q_{Mn^{2+}}) \quad (2.3)$$

$$\frac{dq_{Mn^{2+}}}{dt} = k_F (C_{Mn^{2+}} - C_{E,Mn^{2+}}) - k_{Cl_2} q_{Mn^{2+}} C_{Cl_2} \quad (2.4)$$

ここで、 k_F は境膜物質移動係数(m/s)、 A は酸化触媒の比表面積(m^2/m^3)、 C_S は酸化触媒の濃度(g/m^3)、 ρ は酸化触媒の密度(g/m^3)、 $C_{E,Mn^{2+}}$ は吸着相 Mn^{2+} と平衡状態にある Mn^{2+} の濃度(mmol/L)、 $q_{Mn^{2+}}$ は単位ろ材表面積あたりの吸着相 Mn^{2+} の物質質量(mol/ m^2)、 $C_{E,Mn^{2+}} = fun(q_{Mn^{2+}})$ は液相と吸着相 Mn^{2+} 濃度の平衡関係、 t は時間(s)、 k_{Cl_2} は酸化反応速度係数[$m^3/(mol s)$]、 C_{Cl_2} は遊離塩素濃度(mol/ m^3)を表す。

式 2.2-4 と同様のモデルが SPAC-chlorine 法による Mn^{2+} 除去に適用されるならば、Mn濃度の対数値の時間に対する直線的な減少は $C_{Mn^{2+}} \gg C_{E,Mn^{2+}}$ の条件を示唆する。すなわち、 $C_{Mn^{2+}}$ が C_{Cl_2} に対して小さい場合、式 2.3 と式 2.4 で $q_{Mn^{2+}}$ と $C_{E,Mn^{2+}}$ が小さく保たれる。この条件で式 2.1 が成り立つとすると、

$$r \cong -k_F \frac{A C_S}{\rho} C_{Mn^{2+}} = -k_C C_S C_{Mn^{2+}} = -k C_{Mn^{2+}} \quad (2.5)$$

ここで、 k_C は単位触媒濃度あたりの擬似の1次反応速度係数[L/(mg s)]を表す。

0.2 μm 膜を通過するMn濃度の時間変化が1次反応で表現されるという回分式実験の結果(図 2.3A)から、我々はこの反応の律速段階が境膜物質移動であるという仮説を立てた。この仮説に従うならば、Mn除去速度は初期 Mn^{2+} 濃度や遊離塩素濃度などの時間経過に伴い変化する要因には影響されないはずである。そこで、Mn除去速度への初期 Mn^{2+} 濃度および遊離塩素濃度の影響を回分式実験により検証した。

まず、初期 Mn^{2+} 濃度の異なる 3 つの原水 (人工調整水 1-3、初期濃度はそれぞれ 10、50、500 $\mu\text{g/L}$) と 3 種類の活性炭 (PAC-B、SPAC-3B、SPAC-4B) を用いて、Mn 除去速度に対する初期 Mn^{2+} 濃度の影響を調べた (図 2.6)。初期 Mn^{2+} 濃度が比較的低い (10 および 50 $\mu\text{g/L}$) 条件では 0.2 μm 膜を通過する Mn の残存率の推移は同程度であり、1 次反応速度係数 k も同程度の値が得られた。一方で、初期 Mn^{2+} 濃度が高い 500 $\mu\text{g/L}$ の条件では低い場合よりも Mn が残存し、1 次反応速度係数 k も低い値だった。これらの結果から、上述の条件は初期 Mn^{2+} 濃度が低いときには保持されるが、高いときには保持されないことがわかった。この理由として、 Mn^{2+} 濃度が高いときには $q_{\text{Mn}^{2+}}$ が大きくなり条件 $C_{\text{Mn}^{2+}} \gg C_{\text{E,Mn}^{2+}}$ が成立せず全体反応速度が低下、もしくは多量の Mn 酸化物が活性炭の表面に析出して短時間で表面を覆うことで活性炭ではなく析出した Mn 酸化物によって Mn^{2+} が除去されたことが考えられた。実際に、活

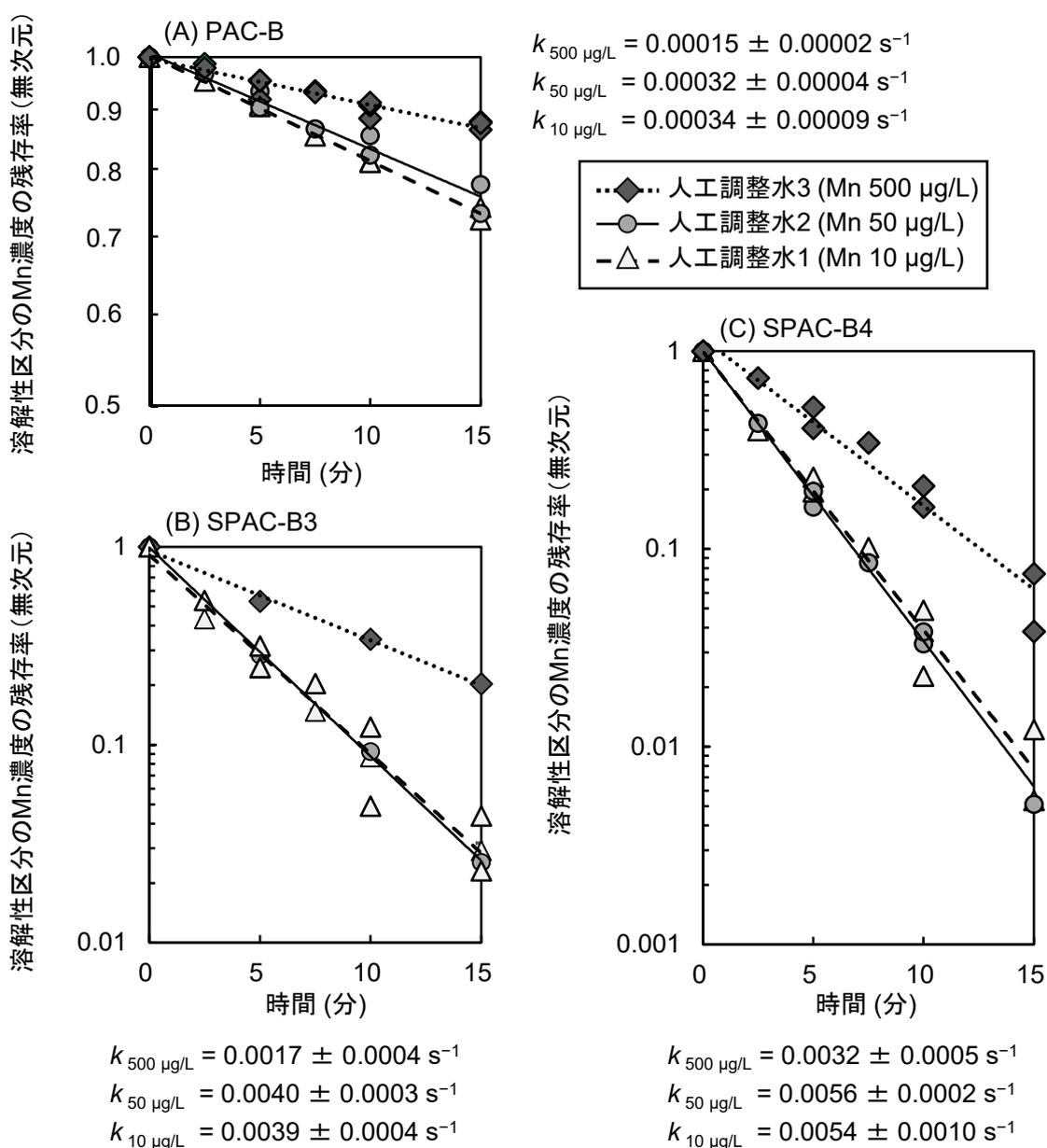


図 2.6 初期 Mn^{2+} 濃度の異なる回分式実験における遊離塩素共存下での Mn 残存率の推移と 1 次反応速度係数 (A) PAC-B、(B) SPAC-B3、(C) SPAC-B4

性炭粒子を撮影した FE-SEM 画像では、初期 Mn^{2+} 濃度が高い条件では明らかな析出物が確認された(図 2.4C)が、低い条件では確認されなかった(図 2.4B)。

次に、Mn 除去速度に対する遊離塩素濃度の影響を検討した(図 2.7)。ここでは 1 次反応速度係数 k を除去速度の指標とした。遊離塩素は SPAC により還元・消費されて時間とともに徐々に減少する(図 2.2B)ことから、残留遊離塩素濃度の時間変化も測定した(付録 A.3、図 A.4)。初期 Mn^{2+} 濃度が $10 \mu\text{g/L}$ (人工調整水 1)の場合には、遊離塩素添加濃度 $0.2\text{--}1.0 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ の範囲で Mn 除去速度は変わらなかった。一方、初期 Mn^{2+} 濃度が $50 \mu\text{g/L}$ (人工調整水 2)の場合には、 $0.3\text{--}2.0 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ の範囲で遊離塩素濃度の増加に伴い Mn 除去速度が緩やかに上昇する傾向が確認された。しかしながら、初期 Mn^{2+} 濃度が $50 \mu\text{g/L}$ の場合でも遊離塩素濃度の違いによる Mn 濃度推移の差はわずかだった(付録 A.3、図 A.4)。したがって、Mn 除去性能の遊離塩素濃度の影響は小さく、実験結果は上述の仮説と矛盾しないものと結論付けた。Bierlein et al. (2015)と Knocke et al. (2010)は、Mn 酸化物による Mn^{2+} の除去に対する遊離塩素濃度の影響について同様の報告している。しかしながら、SPAC 単独条件では Mn は除去されない(図 2.3A)ため、Mn 除去に遊離塩素は必要である。このことから、活性炭による Mn の除去における必要遊離塩素濃度には下限値が存在すると推測されるが、これについては更なる検討が必要である。

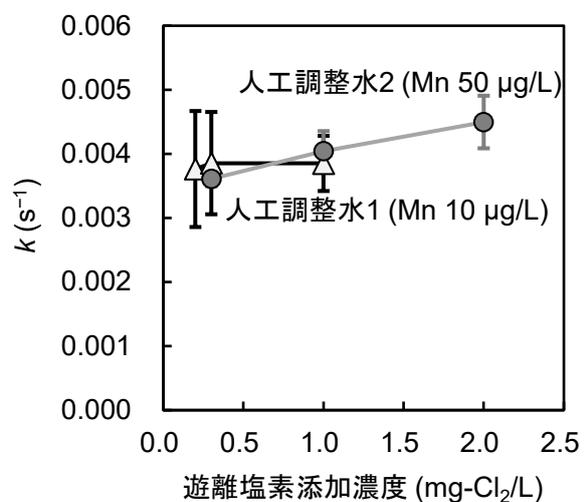


図 2.7 1 次反応速度と遊離塩素濃度の関係

2.3.4 Mn 除去速度への活性炭粒径の影響

図 2.6 に示すように、原料が同じ PAC でも粒径が異なると Mn 残存率の推移および 1 次反応速度係数 k は大きく異なっていたことから、活性炭の粒径が Mn 除去性能に大きく影響していることが示唆された。また、実処理への適用に適したレベルの Mn 除去性能(例えば、10 分以内に 95%以上の除去など)は SPAC では 1 mg/L で達成できるが、PAC では多量注入しなければ達成できないと思われた。そこで、活性炭粒径が Mn 除去性能に及ぼす影響をさらに検討するため、PAC-B を原料とする粒径の異なる 9 種類の活性炭(表 2.1)を 2 つの実験原水(人工調整水 1、2、初期 Mn 濃度はそれ

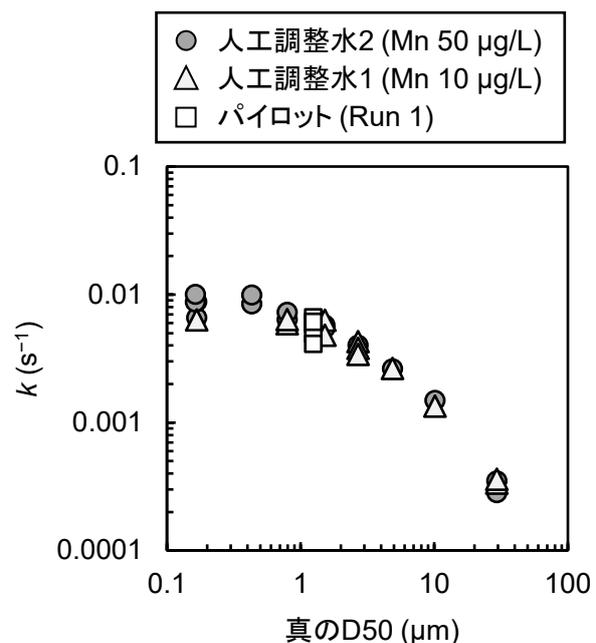


図 2.8 1 次反応速度と真の粒径の関係

それ 10、50 $\mu\text{g/L}$ で回分式実験を行い、Mn 除去速度と活性炭粒径の関係を調べた。各実験における Mn 濃度の経時変化は付録に示した(付録 A.3、図 A.5)。図 2.8 には分散処理を行った後の活性炭の中央粒径(真の D50)に対する 1 次反応速度係数 k の結果を示した。その結果、真の D50 が小さくなるにつれて Mn 除去速度が顕著に増加し、両者に負の相関関係が得られた。真の D50 を 30 μm から 1 μm に減少させることで、Mn 除去速度は約 20 倍に増加した。次に、2.3.1 節で述べたパイロットプラントのデータを式 2.5 に当てはめ、得られた 1 次反応速度係数 k を図 2.8 に追加したところ、パイロットプラントの Mn 除去速度は回分式実験と同程度であった。境膜物質移動が律速段階であると仮定した式 2.5 より Mn 除去速度は攪拌などの反応条件の違いにより実験間で大きく異なることも想定されたにもかかわらず、得られた Mn 除去速度は近い値だった。回分式実験とパイロット実験の攪拌強度が偶然にも近い値だったのかもしれない。それ以上に重要な結果として、活性炭を微粉化することで Mn 除去性能が劇的に向上することが明確に示された。

しかしながら、真の D50 を 30 μm から 1 μm に減少させるにつれて微粉化に伴う Mn 除去速度の増加率が徐々に減少する傾向を示した。さらに、真の D50 が 1 μm 未満では微粉化による Mn 除去速度の上昇は見られなかった。Bonvin et al. (2016) と Pan et al. (2016) はスラリー中の活性炭粒子は常に分散状態ではなく凝集体としても存在することを報告している。そこで、回分式実験で使用した SPAC が自己凝集しているという仮説を立て、分散処理を行わずに粒度分布を測定した。図 2.9 に分散処理なしの粒度分布の中央粒径(見かけの D50)と真の D50 の比較を示した。その結果、大きな活性炭 4 種では 2 つの粒径は概ね同じだったが、それより小さな活性炭では見かけの D50 は真の D50 よりもはるかに大きくなっていった。すなわち、粉砕により個々の粒子は 1 μm もしくはそれ未満まで微粉化されていても、自己凝集により数 μm の粒子として存在することがわかった。そこで、1 次反応速度係数 k と見かけの D50 の関係を図 2.10 にプロットしたところ、両者に非常に高い相関関係 ($r^2 = 0.93$) が得られた。このことから、真の D50 が 1 μm 未満では Mn 除去速度は変わらなかった理由は SPAC 粒子の自己凝集であることが示

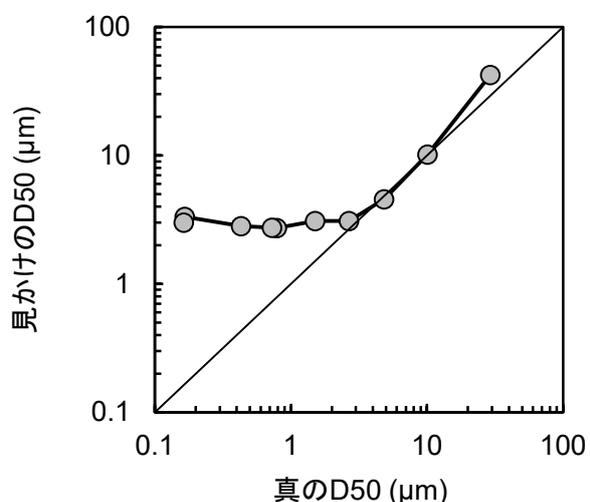


図 2.9 真の粒径と見かけの粒径の関係

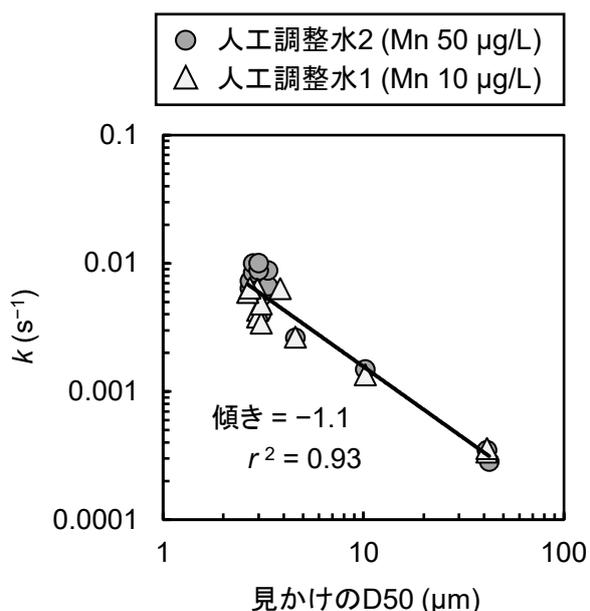


図 2.10 1 次反応速度と見かけの粒径の関係

された。さらに、両者はべき乗の関係、かつ反比例を意味するべき指数-1に近い-1.1だった(図中の傾きがべき指数)。なお、1次反応速度則(2.3.3節)の根拠となる境膜物質移動モデルは、全体的なMn除去反応の律速段階が液相から活性炭粒子外表面への物質移動であることを想定している。このことは、1次反応速度係数 k と見かけのD50の反比例の高い相関関係という結果と整合する。すなわち、もし境膜物質移動が律速段階であるならば、全体のMn除去速度は、見かけの粒径に反比例、より正確には粒子外表面積に比例するのに対し、活性炭細孔表面での化学的な酸化反応が律速段階である場合、Mn除去速度は見かけ粒径には対応しないはずである。実験結果の1次反応速度係数 k と見かけのD50との高い相関、それも反比例の関係に近いべき指数-1.1の関係(図2.10)が得られたことから、化学酸化反応ではなく境膜物質移動が律速段階であることが示された。

上記の結果を実用的な観点から解釈すると、真の粒径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の活性炭粒子は自己凝集により本来の粒径に比べて除去効率が低下するためSPAC-chlorineによるMn除去には真のD50 $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ 程度のSPACが最も適していると考えられる(図2.8–10)。また、本研究では湿式粉砕プロセスを使用したが、乾式粉砕プロセスでは活性炭粒子の自己凝集がより深刻になることが報告されている(Pan et al., 2016)。そのため、最適な真のD50は適用した粉砕システムや条件によって異なる可能性が考えられる。一方で、もし使用時にSPACを分散させる方法が確立できれば、これらSPACやSSPACを用いることで今回得られた結果よりもはるかに大きなMn除去速度が達成できる可能性がある。したがって、浄水処理の可能性を検討するためのSPACの粉砕および分散に関する今後の検討も必要であると考えられる。

2.4 本章のまとめ

(1) 遊離塩素とSPACの両者が存在すること(SPAC-chlorine法)により実用適用が望める性能で Mn^{2+} が除去された。パイロットスケールの膜ろ過実験では、 $3\ \text{mg/L}$ のSPACにより原水中の溶解性区分のMnおよそ $20\ \mu\text{g/L}$ が5.4分以内に定量下限($1\ \mu\text{g/L}$)未満まで除去され、95%以上の除去率が得られた。回分式実験により、活性炭はMn酸化物と同様に遊離塩素による Mn^{2+} の酸化を触媒的に促進する効果があることがわかった。

(2) SPAC-chlorine法による Mn^{2+} の除去反応は、境膜物質移動モデルを用いた1次反応速度様式で表現された。Mn除去速度は $500\ \mu\text{g/L}$ などの高濃度の場合を除き初期 Mn^{2+} 濃度および遊離塩素濃度の影響を無視できることがわかった。

(3) SPAC-chlorine法における Mn^{2+} 除去反応の律速段階は Mn^{2+} の境膜物質移動であり、Mn除去の1次反応速度係数は分散処理を行った後に測定した活性炭粒径(真の粒径)には対応せず、分散処理を行わずに測定した活性炭粒径(見かけ粒径)に反比例した。すなわち、活性炭細孔面積ではなく粒子外表面積に比例して増加した。

(4) 真の粒径が 1–2 μm より小さな活性炭では粒子同士の自己凝集により水中では見かけ上中央粒径 3 μm 程度で存在していたため、この領域では粉碎、微粉化による Mn 除去速度の増加は見られなかった。このことから、SPAC-chlorine 法による Mn^{2+} の除去には真の粒径 1–2 μm 程度の SPAC が最も適しているといえる。一方で、実用において凝集粒子の効果的な分散処理を行うことでさらなる除去効率の向上が期待できる。

参考文献

- Akl, M.A., Yousef, A.M., AbdElnasser, S., 2013. Removal of Iron and Manganese in Water Samples Using Activated Carbon Derived from Local Agro-Residues. *J. Chem. Eng. Process Technol.* 04.
- Bierlein, K.A., Knocke, W.R., Tobiason, J.E., Subramaniam, A., Pham, M., Little, J.C., 2015. Modeling manganese removal in a pilot-scale postfiltration contactor. *J. Am. Water Works Assoc.* 107, E109–E119.
- Bonvin, F., Jost, L., Randin, L., Bonvin, E., Kohn, T., 2016. Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent. *Water Res.* 90, 90–99.
- Civardi, J., Tompeck, M., 2015. Iron and manganese removal handbook, American Water Works Association. Denver, CO, USA.
- Dashtban Kenari, S.L., Shabani, J., Barbeau, B., 2019. Dynamic modeling of manganese removal in a pyrolusite fluidized bed contactor. *Water Res.* 154, 125–135.
- Jusoh, A., Cheng, W.H., Low, W.M., Nora'aini, A., Megat Mohd Noor, M.J., 2005. Study on the removal of iron and manganese in groundwater by granular activated carbon. *Desalination* 182, 347–353.
- Knocke, W.R., Zuravnsky, L., Little, J.C., Tobiason, J.E., 2010. Adsorptive contactors for removal of soluble manganese during drinking water treatment. *J. / Am. Water Work. Assoc.* 102, 64–75.
- Merkle, P.B., Knocke, W.R., Gallagher, D., Little, J.C., 1997. Dynamic Model for Soluble Mn^{2+} Removal by Oxide-Coated Filter Media. *J. Environ. Eng.* 123, 650–658.
- Pan, L., Matsui, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2016. Superiority of wet-milled over dry-milled superfine powdered activated carbon for adsorptive 2-methylisoborneol removal. *Water Res.* 102, 516–523.

第 3 章

SPAC-chlorine 法による Mn 除去の 実用環境における性能および影響因子

3.1 本章の目的

2章において、活性炭が遊離塩素による Mn^{2+} の酸化不溶化を触媒的に促進すること、および触媒反応は活性炭粒子外表面で起こっており、Mn 除去の反応速度は境膜物質移動に基づく 1 次反応速度様式に適合したことを示した。

一方で、実用の浄水処理では Mn 除去は様々な成分が共存する中で進行するが、2章の回分式実験では超純水に炭酸緩衝剤 (NaHCO_3) を添加した人工調整水を使用していた。SPAC-chlorine 法による Mn^{2+} の酸化不溶化は Mn 酸化物と同様に SPAC への Mn^{2+} の吸着過程を含む可能性を踏まえると、SPAC は有機物等の溶解性成分の吸着除去も期待されていることから、 Mn^{2+} の除去は他の吸着対象物質の共存に影響を受けることが考えられる。さらに、膜ろ過の前処理として実施されることが一般的な凝集処理についてもその影響の明確化が必要である。

本章では、パイロットプラントで取得した実用条件下での SPAC-chlorine 法による Mn 除去の濃度変化を回分式実験と比較することにより、Mn 除去性能に影響を及ぼす因子の抽出を試みた。さらに、それら因子の定量的な影響および実用における主要な影響因子を明らかにすることを目的として、回分式実験により各因子の影響を個別に検証した。

3.2 実験方法

3.2.1 実験原水

実験の原水として 4 種類の環境水と 19 種類の人工調整水を使用した。表 3.1 にそれぞれの原水の水質を示した。環境水は北海道札幌市を流れる豊平川の河川水を用いた。環境水には溶解性区分(公称孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の PTFE 製メンブレンフィルターを通過)の Mn が含まれていることを実験に先立ち確認しており、環境水を使用した実験は保管中の溶解性区分の Mn の酸化除去(溶存酸素によるものと推測)の影響を防ぐために採水後 12 時間以内に完了した(採水後 24 時間で溶解性区分の Mn 濃度は 15%減少した:データ未掲載)。

人工調整水は検証内容に応じて Mn^{2+} ストック溶液、炭酸緩衝剤 (NaHCO_3)、 NaCl 、 KCl 、 MgCl_2 、 CaCl_2 、 Na_2SO_4 、 HNO_3 (Guarantee grade 試薬;富士フィルム和光純薬株式会社)、およびスワニー川由来天然有機物 (SRNOM, Suwanee River Natural Organic Matter) ストック溶液を超純水に添加することで調整した。 Mn^{2+} ストック溶液は、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 試薬と H_2SO_4 をそれぞれ 100 mg-Mn/L と 0.05 mmol/L となるように超純水に添加することで調整した (H_2SO_4 は溶液中の Mn 形態を溶解性の 2 価に保つため)。SRNOM ストック溶液は、SRNOM 粉末 (1R101N; 国際腐食学会) を溶解性有機態炭素濃度 (DOC, Dissolved Organic Carbon) が 200 mg-C/L となるように超純水に添加した後、公称孔径 $0.2 \mu\text{m}$ の PTFE 製メンブレンフィルター(以降、 $0.2 \mu\text{m}$ 膜; DISMIC 25HP020AN; 東洋濾紙会社)でろ過することにより調整した。

環境水の濁度は比濁定量法(2100Q ポータブル濁度計;HACH company)により定量し、環境水と人工調整水のアルカリ度は 0.01 mol/L H₂SO₄に対する滴定法により測定した。イオンと溶解性区分の Mn 濃度はそれぞれイオンクロマトグラフィーシステム(ICS-1000 と ICS-1100;Thermo Fisher Scientific)と誘導結合プラズマ質量分析計(ICP-MS;HP-7700;Agilent Technology Ltd.)で定量した。NOM 濃度の代替指標として、DOC 濃度と波長 260 nm の紫外線吸光度(以降、UV260)を TOC 分析計(TOC 900 型;Sievers)と分光光度計(UV-1800 と 5 cm セル;堀場アドバンスドテクノ株式会社)によりそれぞれ測定した。イオン濃度、溶解性区分の Mn 濃度、DOC 濃度、および E260 の分析は 0.2 μm 膜を通水したろ過試料を測定した。

3.2.2 SPAC

実験には、市販の木質粉末活性炭 PAC-C(太閤 W;フタムラ化学株式会社)を湿式粉碎することで作製した SPAC-C1 を使用した。粉碎にはボールミルと循環式のビーズミル(LMZ015;アシザワ・ファインテック株式会社)を用いた。作製した SPAC は、純水中の重量濃度 1~2%(w/v)のスラリー状態で12時間真空脱気を行ったのち、2 g/L に超純水で希釈、調整したものを SPAC ストック溶液とした。ストック溶液は実験時以外には 4 °C で保管した。SPAC の粒度分布は 2.2.1 と同様の方法で測定した。分散処理ありの分散粒子および分散処理無しの見かけ粒子の粒度分布を図 3.1 に示した。

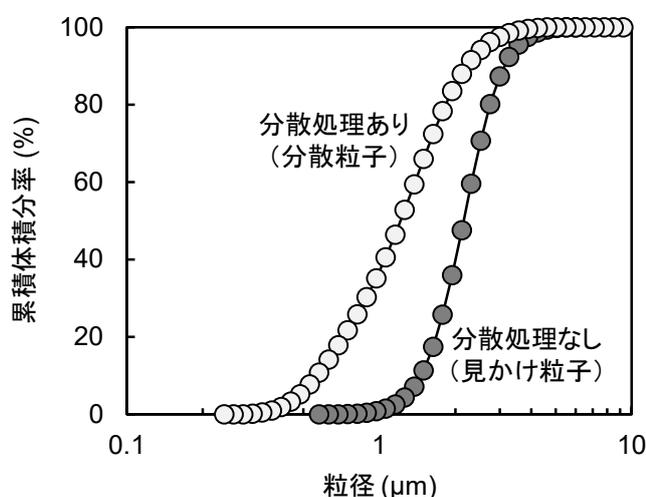


図 3.1 SPAC の粒度分布

3.2.3 パイロットスケール膜ろ過装置を用いた Mn 除去の調査

2.2.2 節に示した白川浄水場(札幌市水道局)に設置したパイロットスケールの膜ろ過実験装置を用いた。本章の処理性調査には 2.2.2.1 節に記載した B 系列の小型系列装置を使用した(図 3.2)。装置の構成は 2.2.2.1 節と同様であり、最終工程を小型実験用セラミック MF 膜(公称孔径 0.1 μm、ろ過面積 0.4 m²、直径 30 mm、長さ 1000 mm;メタウォーター株式会社)とし、前処理として pH 調整用の H₂SO₄、SPAC、遊離塩素、凝集剤の注入設備を備える。処理ラインは原水タンクから膜モジュールまで、薬品の注入、混合を含めすべてインラインで処理を行った。遊離塩素には 10%次亜塩素酸ナトリウム溶液(NaOCl)を、凝集剤には水道用ポリ塩化アルミニウム(PACl、塩基度 50%;北海道曹達株式会社)を使用した。SPAC、遊離塩素、PACl の添加濃度はそれぞれ 1.0 mg/L、1.0 mg-Cl₂/L、1.08 mg-Al/L とした。H₂SO₄ の添加量は凝集後の pH が 6.8 になるようにフィードバック制御により調整された。SPAC、遊離塩素、PACl の注入

点とセラミック膜までの水理的滞留時間(HRT)はそれぞれ 7.32、7.30、4.40 分とした。実験中は定期的にプラントの 5 か所の採水ポートから採水を行った。これらのポートは SPAC 添加直前、PACl 添加直前、PACl 添加後のインラインミキサの直後、膜モジュール直前、および膜ろ過後に位置し、遊離塩素注入点 (Mn 除去反応開始)からの HRT はそれぞれ 0.00、2.87、3.07、7.26、7.30 分である。膜ろ過後(ポート番号 5、セラミック MF 膜ろ過水)以外の試料は採水後速やかに 0.2 μm 膜でろ過することで懸濁物質を除去した。

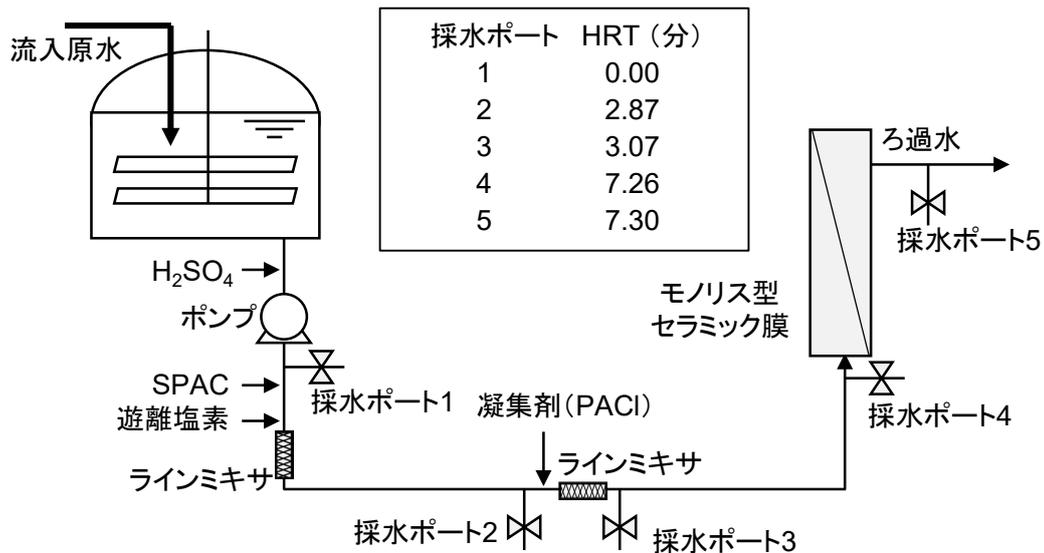


図 3.2 パイロットプラント膜ろ過システム

3.2.4 回分式実験

1 L の透明塩ビ製の角型ビーカー(特注)の中に実験原水 1000 mL を入れ、フロート式スターラー (Nalgene Suspended Magnetic Stir Bar; Thermo Fisher Scientific)を用いて一定速度で攪拌、一定水温、一定 pH の条件下で回分式実験を行った。実験では 0.05 mmol/L H₂SO₄を用いて pH を調整した後、SPACと遊離塩素を添加することで反応を開始した。反応中は pH 計 (HP-41; 東亜 DKK 株式会社)で pH と水温をモニタリングし、pH が大きく変化しないように 0.05 mmol/L H₂SO₄を添加した。また、経時的にビーカーから試料を採水し、懸濁成分除去のために速やかにフィルターに通水した。

回分式実験の基本条件は、水温 19–20 °C、攪拌条件 400 rpm (G 値 509 s⁻¹)、pH 6.9–7.1、SPAC 添加濃度 1.0 mg/L、遊離塩素添加濃度 1.0 mg-Cl₂/L、SPAC と遊離塩素の添加時間は SPAC 添加の 5 分後に遊離塩素添加、懸濁成分の除去は 0.2 μm 膜としたが、検証目的に応じてこれらの条件の一つ以上を変更した。詳細の実験条件を表 3.2 に示す。

表 3.1 原水水質

原水タイプ	濁度	UV260 *	DOC *	Mn *	アルカリ度	Na ⁺ *	K ⁺ *	Mg ²⁺ *	Ca ²⁺ *	Cl ⁻ *	NO ₃ ⁻ *	SO ₄ ²⁻ *	
	NTU	abs/50 mm	mg/L	μg/L	mmol/L as CaCO ₃	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	mmol/L	
環境水	1	NM	0.110	0.80	33	0.18	0.56	0.05	0.11	0.27	0.54	0.02	0.26
	2	0.7	0.106	0.72	18	0.17	0.39	0.04	0.08	0.22	0.33	0.01	0.18
	3	0.6	0.101	0.73	15	0.17	0.37	0.03	0.09	0.22	0.33	0.01	0.15
	4	0.5	0.125	0.87	10	0.18	0.52	0.05	0.09	0.26	0.50	0.02	0.18
人工原水	4	NM	0.000	0.03	10	0.10	0.20	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02
	5	NM	0.000	0.04	10	0.18	0.60	0.05	0.09	0.26	0.57	0.03	0.20
	6	NM	NM	NM	10	0.10	0.46	0.00	0.00	0.00	0.17	0.00	0.00
	7	NM	NM	NM	10	0.10	0.77	0.00	0.00	0.00	0.32	0.00	0.00
	8	NM	NM	NM	10	0.10	1.41	0.00	0.00	0.00	0.62	0.00	0.00
	9	NM	NM	NM	10	0.10	0.20	0.53	0.00	0.00	0.57	0.02	0.00
	10	NM	NM	NM	10	0.10	0.19	0.00	0.25	0.00	0.70	0.01	0.00
	11	NM	NM	NM	10	0.10	0.18	0.00	0.51	0.00	1.20	0.00	0.00
	12	NM	NM	NM	10	0.10	0.18	0.00	1.00	0.00	0.08	0.00	0.00
	13	NM	NM	NM	10	0.10	0.19	0.00	0.00	0.25	0.56	0.01	0.00
	14	NM	NM	NM	10	0.10	0.18	0.00	0.00	0.50	1.16	0.02	0.00
	15	NM	NM	NM	10	0.10	0.19	0.00	0.00	1.01	2.47	0.02	0.00
	16	NM	NM	NM	10	0.10	1.26	0.00	0.00	0.00	0.05	0.02	0.50
	17	NM	NM	NM	10	0.10	0.39	0.00	0.00	0.00	0.01	0.26	0.00
	18	NM	0.036	0.29	10	0.18	0.61	0.05	0.09	0.26	0.63	0.04	0.19
	19	NM	0.176	0.80	10	0.18	0.61	0.05	0.09	0.26	0.63	0.04	0.19
	20	NM	0.315	1.47	10	0.18	0.61	0.05	0.09	0.26	0.61	0.04	0.18
	21	NM	0.460	2.22	10	0.18	0.61	0.05	0.09	0.25	0.63	0.04	0.19
	22	NM	0.625	3.11	10	0.18	0.61	0.05	0.09	0.26	0.63	0.04	0.19
23	NM	NM	NM	35	0.18	0.60	0.05	0.09	0.26	0.57	0.03	0.20	

* 0.2 μm 膜ろ過後に定量;NM、測定未実施;UV260、紫外線波長 260 nm の吸光度;DOC、溶解性有機態炭素

表 2.2 実験条件

実験種類	Run	実験原水	水温	攪拌条件	SPAC	SPAC 添加濃度	遊離塩素 添加濃度	pH 調整剤	pH	SPACと塩素の インターバル時間	ろ過膜	凝集剤 添加濃度	図
			°C			mg/L	mg-Cl ₂ /L	min	mg-Al/L				
パイロット	P1	環境水 1	3-4	In-line	SPAC-C1	1.0	1.0	H ₂ SO ₄	6.8***	0.02	MF 膜*	1.08	3.3, 3.4
	P2	環境水 1	3-4	In-line	SPAC-C1	未添加	1.0	H ₂ SO ₄	6.8***	SPAC 未添加	MF 膜*	1.08	3.3, 3.4
回分式	B1	環境水 1	19-20	400 rpm	SPAC-C1	1.0	1.0	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*	未添加	3.4
	B2	環境水 2	19-20	400 rpm	SPAC-C1	1.0	1.0	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*, MF 膜*と UF 膜** (2 条件)	未添加	3.5
	B3	環境水 3	19-20	400 rpm	SPAC-C1	1.0	1.0	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*	未添加, 1.08 (2 条件)	3.6
	B4	環境水 4	19-20	400 rpm	SPAC-C1	1.0	0.0-1.5 (6 条件)	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*	未添加	3.7
	B5	人工原水 4	19-20	400 rpm	SPAC-C1	1.0	0.0-1.5 (8 条件)	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*	未添加	3.4, 3.7
	B6	人工原水 4	4-23 (6 条件)	400 rpm	SPAC-C1	1.0	1.0	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*	未添加	3.10A
	B7	人工原水 5	19-20	400 rpm	SPAC-C1	1.0	0.0-1.5 (7 条件)	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*	未添加	3.7
	B8	人工原水 5	3-20 (4 条件)	400 rpm	SPAC-C1	1.0	1.0	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*	未添加	3.10A
	B9	人工原水 5	19-20	50-800 rpm (8 条件)	SPAC-C1	1.0	1.0	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*	未添加	3.10B
	B10	人工原水 5	19-20	400 rpm	SPAC-C1	1.0	1.0	H ₂ SO ₄	7.0	0.0-5.0 (3 条件)	MF 膜*	未添加	3.11A
	B11	人工原水 6- 17 (12 原水)	19-20	400 rpm	SPAC-C1	1.0	1.0	HCl	7.0	5.0	MF 膜*	未添加	3.8
	B12	人工原水 18- 22 (5 原水)	19-20	400 rpm	SPAC-C1	1.0	1.0	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*	未添加	3.9A
	B13	人工原水 18- 22 (5 原水)	19-20	400 rpm	SPAC-C1	1.0	1.2-1.8	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*	未添加	3.9B
	B14	人工原水 23	3-4, 19-20 (2 条件)	400 rpm	SPAC-C1	1.0	1.0	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*	1.08	3.12
	B15	人工原水 23	3-4	100-800 rpm (7 条件)	SPAC-C1	1.0	1.0	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*	1.08	3.13
	B16	人工原水 23	3-4	100 rpm	SPAC-C1	1.0	1.0	H ₂ SO ₄	7.0	5.0	MF 膜*	1.08	3.14
	B17	人工原水 4	19-20	400 rpm	SPAC-B3	1.0	1.0	HCl	6.8-7.8 (4 条件)	5.0	MF 膜*	未添加	3.11B

* 公称孔径 0.2 μm の親水性 PTFE 製メンブレンフィルター (DISMIC 25HP020AN; 東洋濾紙会社)

** 分画分子量 10,000 Da の再生セルロース製 UF 膜 (PLGC04310; Merck KgaA)

*** パイロットプラント凝集剤添加後 pH の制御値

3.3 結果と考察

3.3.1 パイロットプラントと回分式実験の Mn 除去性能の比較

図 3.3 にパイロットプラント調査で得られた Mn 濃度の時間変化を示す。流入原水中の Mn 濃度は 33 $\mu\text{g/L}$ だった。SPACと遊離塩素を添加した条件 (SPAC-chlorine) では、凝集剤添加の直前 (HRT 2.87 分) で Mn 濃度が 14 $\mu\text{g/L}$ に減少した。しかしながら、PACl 添加 (HRT 2.90 分) の直後には Mn 濃度が 20 $\mu\text{g/L}$ に上昇した。SPAC を添加していない条件 (遊離塩素のみを添加) では Mn 濃度の上昇は見られなかった。また、SPAC-chlorine 条件の Mn 濃度の減少速度が PACl 添加前 (HRT 0.00 から 2.87 分) に比べて PACl 添加後 (HRT 3.07 から 7.26 分) では低下していたことから、Mn の触媒酸化反応中に凝集処理を行うと Mn 除去速度が低下することが示唆された。一方で、セラミック膜モジュール直前 (HRT 7.26 分) の Mn 濃度は 14 $\mu\text{g/L}$ であったが、セラミック膜ろ過水 (HRT 7.30 分) では 9.2 $\mu\text{g/L}$ に減少していた。これは、セラミック膜 (孔径 0.1 μm) における高い分離性能によるもの、もしくはセラミック膜モジュール内で何らかの反応、例えば長時間の膜ろ過中にモジュール内に蓄積した Mn 酸化物や SPAC による吸着や触媒的酸化など、が起こったものと考えられる。

図 3.3 の白塗りのプロットは前述のとおり遊離塩素のみの条件であり、SPAC は添加していない。パイロットプラントでは、SPAC が無く遊離塩素のみでも Mn 濃度が 30% 程度減少した。遊離塩素による Mn 酸化速度は触媒がない場合には非常に小さいため (図 2.3; Hao et al., 1991; Li et

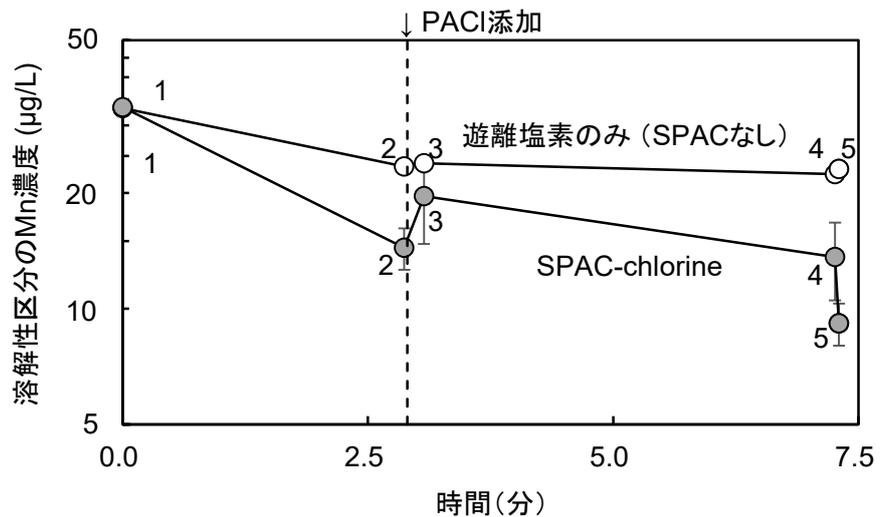


図 3.3 パイロットプラントにおける Mn 濃度の変化

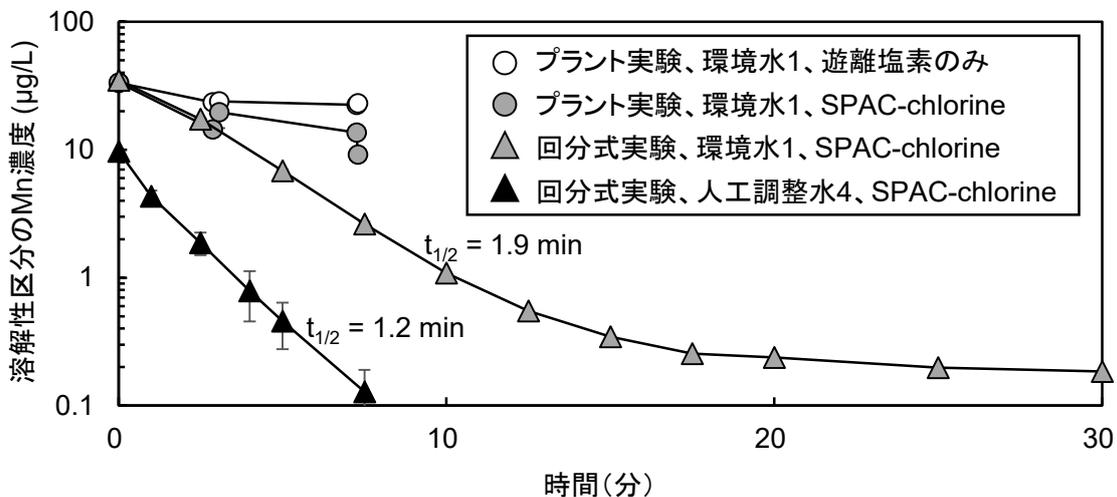


図 3.4 プラントプラントと回分式実験の Mn 濃度変化の比較

al., 2020)、数分の接触時間では遊離塩素のみではほとんど Mn 濃度は減少しないと推定される。したがって、パイロットプラントでは遊離塩素のみの条件でも何らかの触媒作用が働いたはずであり、パイロットプラントの配管内壁に蓄積した Mn 酸化物や SPAC によるものであると考えられた。

図 3.4 に回分式実験とパイロットプラントの両方の結果を示す。パイロットプラントでは、セラミック膜直前(灰色○プロット、HRT 7.26 分)の Mn 濃度は 14 $\mu\text{g/L}$ であり、これは、同じ原水を回分式実験で同程度の時間(7.5 分)処理したときの Mn 濃度(2.6 $\mu\text{g/L}$)の約 5 倍だった。一方、PACl 添加前の Mn 濃度(HRT および反応時間約 3 分)に着目すると、パイロットプラントの SPAC-chlorine 条件と回分式実験の Mn 濃度は類似していた。しかしながら、パイロットプラントでは SPAC 無しでも何らかの触媒作用と推測される Mn 濃度減少があったことから、この Mn 濃度の類似は回分式実験とパイロットプラントの Mn 除去性能の類似の根拠にはならない。Mn 濃度の時間変化から擬似の 1 次反応速度係数(式 2.1、2 章)を算出すると、パイロットプラントにおいては、SPAC 添加時は 0.0046 s^{-1} 、SPAC 無しでは 0.0020 s^{-1} となり、反応速度係数の相加性を仮定すると SPAC 添加による濃度低下の速度係数は 0.0026 s^{-1} となった。これに対し回分式実験では SPAC 添加時は 0.0054 s^{-1} だった。前述の通り SPAC 無しではほぼゼロとすると、SPAC 添加による濃度低下の速度係数は 0.0054 s^{-1} となった。同一原水であるにもかかわらず、回分式実験よりもパイロットプラントでは Mn 除去速度が小さかったと言える。パイロットプラントと回分式実験の条件の比較より、SPAC-chlorine 法の Mn 除去性能に影響を及ぼす条件として、水温(パイロットプラントでは 3.0–4.0 $^{\circ}\text{C}$ 、回分式実験では 19–20 $^{\circ}\text{C}$)、pH(パイロットプラントでは 6.8 よりも若干高い値と推定、回分式実験では 6.9–7.1 に調整)、攪拌強度(パイロットプラントではインライン、回分式実験ではスターラー攪拌 400 rpm; G 値 509 s^{-1})、SPAC と遊離塩素の添加時間(パイロットプラントでは SPAC 添加の 0.02 分後に遊離塩素添加、回分式実験では 5 分後)が凝集処理以外の要因として挙げられた。

環境水 1 を用いた回分式実験では、反応時間 0 分から 10 分では 1 次反応速度則に従い Mn 濃度が減少しているように見えるが、反応時間 15 分以降には明確に減少が鈍化し、最終的(ここでは反応時間 30 分)には 0.2 $\mu\text{g/L}$ に漸近した。一方で、 Mn^{2+} を添加した人工調整水を使用した 2 章の回分式実験では、Mn 濃度は 1 次反応速度則に従って定量下限値(0.1 $\mu\text{g/L}$)未満まで減少しており(付録 A.3、図 A.3、5)、図 3.4 の人工調整水 4 を使用した回分式実験においても同様に定量下限値未満まで減少した(図 3.4 の黒塗り△)。これらのことから、環境水中には 0.2 μm 膜を通過する溶解性区分でありながら SPAC-chlorine 法により除去されない Mn が存在することが示唆された。また、人工調整水 4 に比べて環境水 1 では初期でも Mn 濃度の低下が遅く、濃度半減期はそれぞれ 1.2 分と 1.9 分だった。環境水中には SPAC-chlorine 法で除去される Mn の除去反応の速度低下をもたらす成分も存在することが示唆された。

図 3.3 および 3.4 により抽出された要因を以下にまとめる。SPAC-chlorine による Mn 除去の性能には共存物質や反応条件など、様々な因子が影響している可能性が示唆された。以降では、これらの要因を回分式実験によりそれぞれ詳細に検討する。

- (1) 環境水中の触媒酸化で除去されない溶解性区分の Mn
- (2) 共存物質の Mn 除去速度への影響

(3) 水温、pH、攪拌強度、SPACと遊離塩素添加タイミングの影響

(4) 凝集処理の影響

3.3.2 触媒酸化で除去されない溶解性区分の Mn

前節で、SPAC-chlorine 法で除去されない溶解性区分の Mn が環境水中には存在していることが示唆された。Carlson et al. (1997)は、環境水中には懸濁性、コロイド性、溶解性(注:0.2 μm 膜を通過する溶解性区分の Mn ではなくイオン状態の Mn^{2+} を指す)の3つの形態の Mn が存在することを報告している。懸濁性 Mn は MF 膜 (孔径 0.20 μm または 0.45 μm の使用が一般的)によって除去される画分であり、残りの2つ(溶解性とコロイド性)はどちらも MF 膜を通過する。Mn 除去を適切に評価するためにコロイド性 Mn と溶解性 Mn^{2+} を区別することの重要性は複数の研究で報告されている (Carlson et al., 1997; De Vitre et al., 1988; Perez-Benito et al., 1989; Li et al., 2019)。これらの既往研究を踏まえると、環境水を用いた回分式実験で残存した溶解性区分の Mn は MnO_2 (Perez-Benito et al., 1989) (以下、 $\text{MnO}_x(\text{s})$ コロイド)やフミン酸(以降、HA)-Mn(III)コロイド (Huangfu et al., 2019; Li et al., 2019) であると考えられた。SPAC-chlorine の溶解性 Mn^{2+} の除去メカニズムが SPAC 表面での Mn^{2+} の酸化と析出であるとすれば、既に酸化されているか HA と結合している Mn は除去プロセスの対象とはならないことが考えられる。

Carlson et al. (1997)は、コロイド性 Mn を含む試料水を分画分子量(MWCO、Molecular Weight Cut Off)の異なる UF 膜でろ過したときのろ過水中 Mn 濃度の違いを検討している。ここでは、MWCO 3,000、10,000、30,000 Da の膜ではろ過水中の Mn 濃度は同等であるが、MWCO 100,000 Da の膜ではそれらと比べてろ過水の Mn 濃度は高いという実験結果から、コロイド性 Mn は分子量 30,000 Da 以上のサイズで存在すると報告している。そこで、今回の検討では 3,000–30,000 の中間値である MWCO 10,000 Da の膜と 0.2 μm 膜を使用し、さらにコロイド性 Mn 濃度を2つのろ過水中に残存した Mn 濃度の差と定義することでその濃度を算出した。環境水 2 を用いた回分式実験の結果を図 3.5 に示す。0.2 μm 膜ろ過水中の

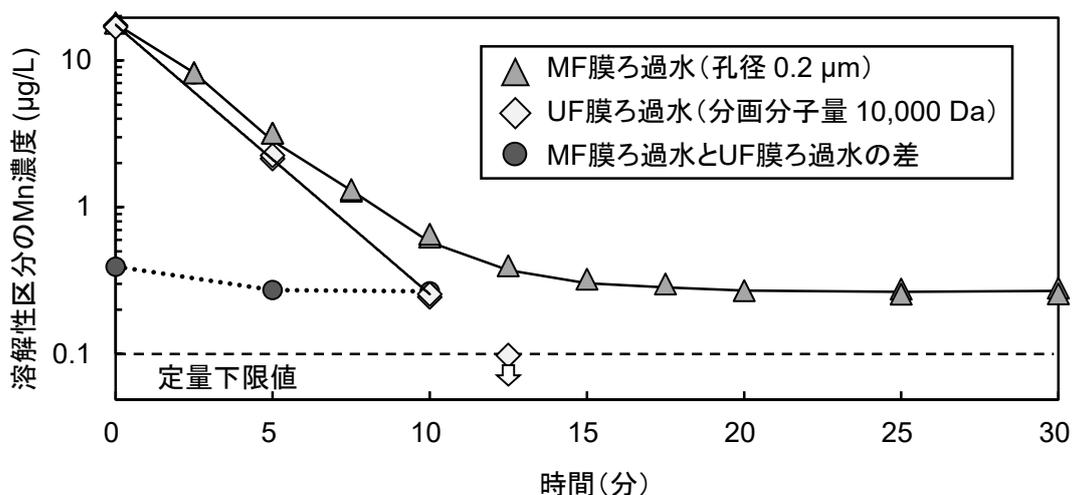


図 3.5 MF 膜および UF 膜を通過する Mn 濃度の時間変化
下矢印は定量下限値未満を示す

Mn 濃度は時間とともに減少するも、図 3.4 と同様にその減少速度は徐々に低下した。反応時間 20 分以降はほとんど濃度が減少せず、30 分後にも 0.3 $\mu\text{g/L}$ の Mn が残存した。一方、10,000 Da 膜ろ過水中の Mn 濃度は、定量下限値(0.1 $\mu\text{g/L}$)未満まで 1 次反応速度則に従って減少した。加えて、0.2 μm 膜ろ過水と 10,000 Da 膜ろ過水の Mn 濃度差で定義したコロイド性 Mn 濃度は、処理前($t=0$)の時点で 0.3 $\mu\text{g/L}$ 程度であり、反応開始後の時間 5 分、10 分でも 0.3 $\mu\text{g/L}$ 程度と一定だった。反応時間 12.5 分では 10,000 Da 膜ろ過水の Mn 濃度が定量下限値未満であったため正確には算出できないが、0.2 μm 膜ろ過水中 Mn 濃度が 0.4 $\mu\text{g/L}$ であることからその 75–100%である 0.3–0.4 $\mu\text{g/L}$ であると考えられた。さらに、このコロイド性 Mn 濃度は最終的に残存した溶解性区分の Mn 濃度(反応時間 30 分の 0.2 μm 膜ろ過水中 Mn 濃度)と一致していた。これらの結果は、溶解性区分中の除去できない Mn はコロイド性 Mn であることを示している。つまり、環境水中のコロイド性 Mn は、SPAC への吸着や SPAC 表面での遊離塩素による触媒酸化では除去されないことが示された。加えて、このコロイド性 Mn は活性炭に吸着しうる HA-Mn(III)コロイドではなく、 $\text{MnO}_x(\text{s})$ コロイドであることが示唆された。今回使用した環境水中のコロイド性 Mn 濃度は 0.3 $\mu\text{g/L}$ 程度と低かったが、Mn 除去の観点からコロイド性 Mn の存在は無視できないことが示唆された。

ただし、実処理において SPAC を用いる際には膜ろ過の前に凝集剤を用いることがほとんどである。そこで、凝集処理における $\text{MnO}_x(\text{s})$ コロイドの挙動を検証した(図 3.6)。SPAC-chlorine 処理により溶解性区分の Mn 濃度が 0.3 $\mu\text{g/L}$ 程度に漸近した後に凝集剤 PACI を添加したところ、速やかに Mn 濃度は定量下限値(0.1 $\mu\text{g/L}$)未満に低下した。すなわち、 $\text{MnO}_x(\text{s})$ コロイドは Mn 酸化物であるため SPAC-chlorine と MF 膜では除去できないが、SPAC-chlorine の後段に凝集 MF 膜ろ過を行うことで除去できることを示している。このことは、除去対象の Mn 濃度レベルは大きく異なるものの、強力な酸化剤(過マンガン酸、二酸化塩素、もしくはオゾン)により生成した $\text{MnO}_x(\text{s})$ コロイドは凝集、沈殿、砂ろ過処理により不安定化し、除去されるという既往研究の知見と一致する(Brandhuber et al., 2013)。また、凝集処理を行わずとも、MF 膜の代わりに UF 膜($\text{MWCO} < 30,000 \text{ Da}$)を用いることによってもコロイド性 Mn の除去が可能である。

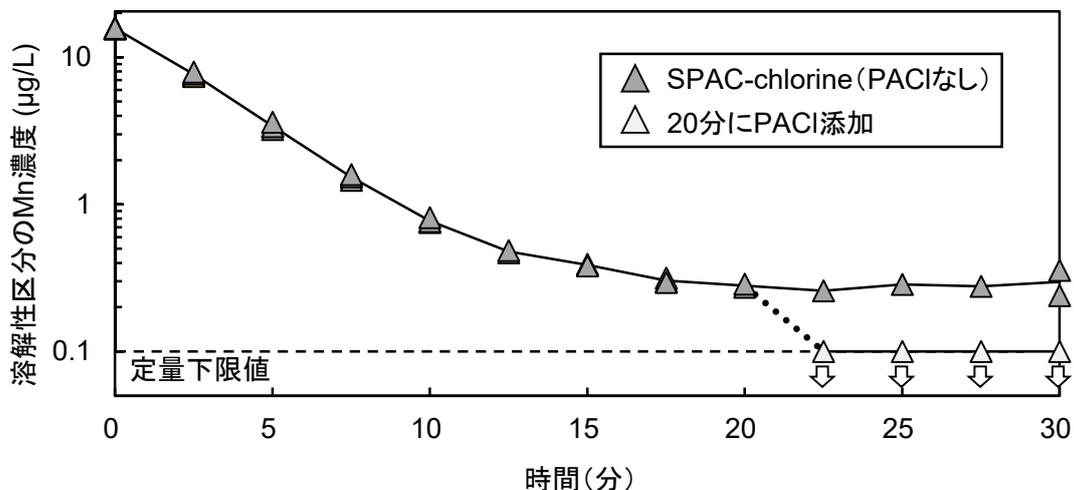


図 3.6 凝集剤 (PACI) 添加有無による Mn 濃度変化の比較
下矢印は定量下限値未満を示す

3.3.3 環境水中の共存物質の影響

3.3.1 節で説明した通り、溶解性区分の Mn 濃度の減少は環境水では人工調整水よりも遅かった。この現象を詳しく調べるため、溶解性 Mn^{2+} 濃度 (前節の結果を踏まえ、 $0.2 \mu\text{m}$ 膜ろ過水中 Mn 濃度とコロイド性 Mn 濃度の差と定義) の時間変化を式 2.1 (2.3.2 節) に当てはめることで、回分式実験における擬似の 1 次反応速度係数を算出した。その結果、環境水 1 の速度係数 0.0061 s^{-1} は人工調整水 4 の 0.0098 s^{-1} よりも明らかに小さかった。原水以外の実験条件が同じであることから、環境水 1 に含まれる共存物質が Mn 除去速度を低下させたことが考えられた。

そこで、Mn 除去速度の低下にどのような成分が主に影響するのかを絞り込むため、環境水 4、環境水 4 と同程度のイオン濃度に調整した人工調整水 5 (イオン調整水)、および人工調整水 4 (炭酸緩衝水) の 3 種類の原水を使用し、それぞれ複数の遊離塩素添加濃度で回分式実験を行った。実験原水ごとに遊離塩素添加濃度に対して Mn 濃度の推移から算出した 1 次反応速度係数をプロットした結果を図 3.7 に示した。1 次反応速度係数は小さい順に環境水 4、人工調整水 5、人工調整水 4 だった。人工調整水 5 (イオン調整水) < 人工調整水 4 (炭酸緩衝水) であることから、共存イオンが環境水における Mn 除去速度の低下に寄与していることが示された。

次に、Mn 除去速度の低下に影響を及ぼすイオン種を特定するために、新たに人工調整水を使用した回分式実験を実施した。具体的には、人工調整水 4 (炭酸緩衝水) に 1 対の陽、陰イオンを添加した 12 種類の人工調整水 (6-17) を用いて同一反応条件で回分式実験を実施した。このとき、遊離塩素添加濃度は $1.0 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ とした。1 次反応速度係数への共存イオンの影響を図 3.8 に示した。全体として陽イオンは陰イオンと比較してより大きな Mn 除去速度の低下を引き起こした。その中でも、 Ca^{2+} の存在下で Mn 除去速度は最も低下し、次いで Mg^{2+} の存在下だった。一方で、 K^+ や Na^+ の存在下では速度低下は見られなかった。環境水 4 と人工調整水 5 には Ca^{2+} と Mg^{2+} が含まれていたが、 Ca^{2+} の濃度 (0.26 mmol/L) は Mg^{2+} の濃度 (0.09 mmol/L) よりも高かった。このことから、人工調整水 5 (イオン調整水) の Mn 除去速度の低下は主に Ca^{2+} の共存によるものと考えられた。加えて、人工調整水 4 (炭酸緩衝水) に Ca^{2+} を 0.25

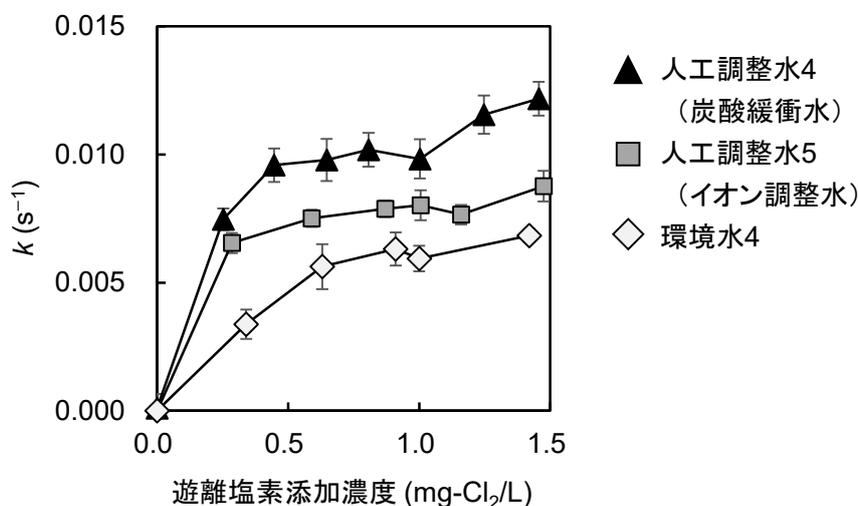


図 3.7 3つの原水の 1 次反応速度の比較

mmol/L 添加した人工調整水 10 では人工調整水 5 (イオン調整水; Ca^{2+} 0.26 mmol/L, Mg^{2+} 0.09 mmol/L, Na^+ 0.60 mmol/L, K^+ 0.05 mmol/L) に近い 1 次反応速度係数が得られた。このことから、 Ca^{2+} は SPAC-chlorine による Mn 除去の性能に最も影響するイオンであることが示された。Mn の触媒酸化のプロセスは、2 価 Mn イオン (Mn^{2+}) の触媒表面への吸着から始まると仮定すると (Davis and Morgan, 1989; Pourahmad et al., 2019; Cerrato et al., 2011)、 Ca^{2+} は Mn と活性炭への吸着の競合因子として作用し (Rolence, 2014)、Mn 除去性能を低下させると考えられる。

また、浄水処理における活性炭の使用目的の一つは天然有機物 (NOM; Natural organic matter) の吸着除去である (Summers et al., 2011; Sontheimer et al., 1988)。そこで、Mn 除去速度への NOM の影響を調べるため、イオン調整水である人工調整水 5 に NOM を添加した人工調整水 18–22 を用いて回分式実験を行った。ここでは、遊離塩素添加濃度を 1.0 mg- Cl_2 /L とした場合と、遊離塩素添加 5 分後における残留遊離塩素濃度が 1.0 mg- Cl_2 /L とする 2 つの条件で実験を行った。図 3.9 は DOC 濃度 (NOM の一般的な代替指標) に対して Mn 除去の 1 次反応速度係数の結果をプロットした。DOC の上昇に伴い 1 次反応速度係数が低下したことから、NOM が Mn 除去性能に影響することがわかった。ここで、図 3.7 より遊離塩素添加濃度 1.0 mg- Cl_2 /L の環境水 4 (DOC 0.87 mg/L) の結果を図 3.9A にプロットしたところ、人工調整水 19 (DOC 0.80 mg/L) の 1 次反応速度係数と概ね一致した。NOM の性質により Mn 触媒酸化への影響度は異なることが考えられるので、この結果は偶然の一致かも知れない。しかしながら、純水に環境水 4 と同程度のイオン濃度となるようにイオン試薬を、同程度の DOC となるように SRNOM を添加することで同程度の Mn 除去速度が得られたことから、Mn 除去性能の低下の主要成分はイオン (主に Ca^{2+}) と NOM であることが示された。

以上の結果より、SPAC-chlorine 法による Mn 除去の性能低下に寄与している主要な共存成分は Ca^{2+} と NOM であることがわかった。これは、 Mn^{2+} の活性炭吸着の段階における Ca^{2+} と NOM による競合が原因であると考えられた。また、これら成分が SPAC-chlorine による Mn 除去時に共存することで、1 次反応速度係数が半分近くまで低下することがわかった。

Tobiason (2008) は、Mn 酸化物の Mn 吸着容量 (遊離塩素なしの条件) は共存 NOM 量の増加とともに低下するが、Mn 酸化物と遊離塩素による触媒酸化では Mn 除去性能は NOM 濃度にかかわらず良好に維持されると報告している。今回の結果は、Tobiason (2008) の結果とは一致しなかった。すなわち、Mn 酸化物による触媒酸化は共存する NOM の影響を受けなかったが、SPAC による触媒酸化は影響を受けた。この不一致は触媒の種類の違い、すなわち NOM に対する SPAC の親和力が NOM に対する Mn 酸化物の親和力よりも強かったことに起因するものだと考えられる。活性炭と Mn 酸化物の触媒活性の違いは興味深いテーマであるが、今回の研究の対象範囲を超えており、今後の研究が望まれる。

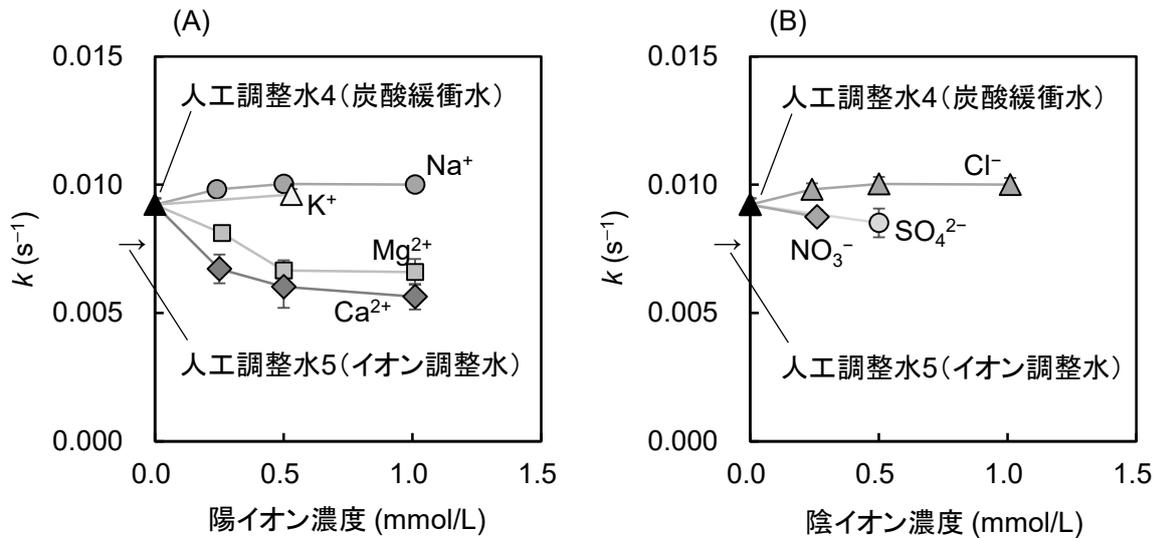


図 3.8 1次反応速度係数への(A) 陽イオンおよび(B) 陰イオンの影響

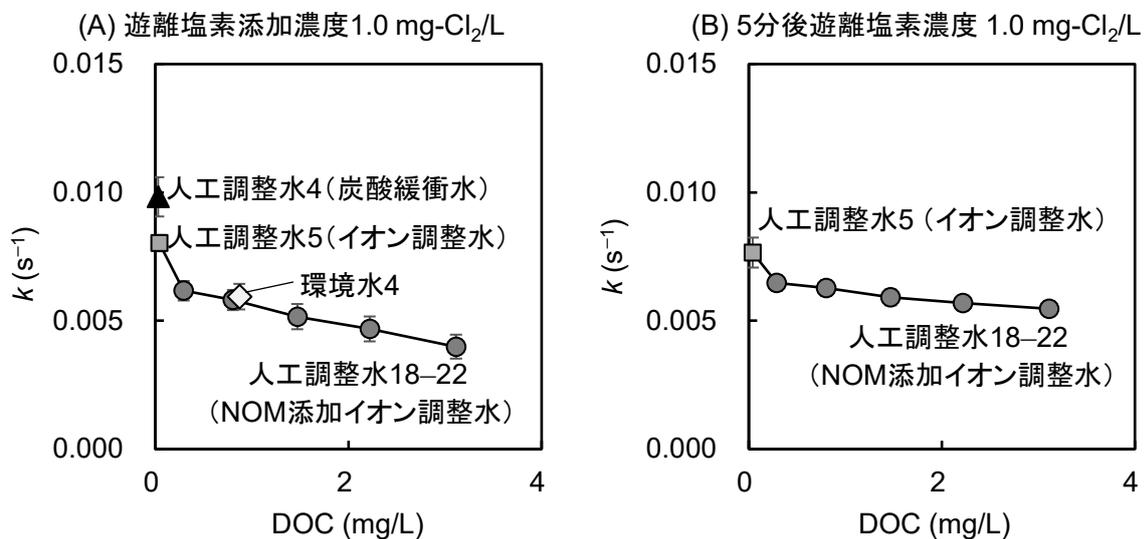


図 3.9 1次反応速度への共存有機物の影響

3.3.4 水温、攪拌強度、pH、および遊離塩素添加タイミングの影響

図 3.10A に水温を変化させた回分式実験の結果(1次反応速度係数)を示した。実験に用いた2つの原水ともに水温の低下に伴い Mn 除去速度が大幅に低下したことから、水温は Mn 除去性能に影響することがわかった。どちらの原水でも水温が 20 °C から 4 °C に低下することで半分近くまで1次反応速度係数が低下した。さらに、3.3.1 で述べた環境水 1 を用いた際の1次反応速度係数はパイロットプラントと回分式実験はそれぞれ1つずつの水温条件のみではあるが(図 3.10A の丸とひし形のプロット)、これらの水温依存性の傾向は2つの人工調整水と類似していた。このことから、水温がパイロットプラントと回分式実験の Mn 除去性能の違いに大きく寄与していたことがわかった。実際の浄水場では季節変動により 0 °C から 30 °C 近くの幅広い水温で処理を行うことが想定されるため、Mn 除去性能への水温の影響は実用において考慮しなければならない重要な要因であることが示された。

次に、攪拌条件がMn除去性能に与える影響を検証するため、人工調整水5を用いて9種類の攪拌条件で回分式実験を行った。図3.10Bに攪拌強度の指標 G 値に対するMn除去速度(1次反応速度係数)の変化を示す。 G 値の増加に伴いMn除去速度も緩やかに増加したことから、攪拌条件もMn除去性能に影響していることがわかった。しかしながら、 G 値を 23 s^{-1} から 1440 s^{-1} まで60倍以上に増加させても1次反応速度係数の変化は 0.0077 s^{-1} から 0.0102 s^{-1} と1.3倍程度だった。このことから、攪拌条件のMn除去性能への影響は水温や前節の共存物質に比べると小さいことがわかった。パイロットプラントではMn除去はラインミキサと配管内で進行しており、実験時の水温である 4°C における G 値はそれぞれ 9000 s^{-1} と 400 s^{-1} と算出された。ラインミキサ部分の G 値は非常に大きいですが、滞留時間はわずか 0.1 秒程度であり、配管部分の 2.9 分に比べて極めて短い時間である(図3.10Bの外挿予測値としてラインミキサ部分の反応速度が配管部分の2倍と仮定しても、全体のMn除去速度に与える影響は1%以下)。したがって、パイロットプラントにおけるMn除去は実質 G 値 400 s^{-1} の条件下で生じていたと考えられる。一方で、これまでに述べてきた回分式実験の攪拌強度は G 値 509 s^{-1} である(但し、 G 値は水温により変化するため図3.10Aは除く)。すなわち、攪拌強度は3.3.1節で確認された回分式実験とパイロットプラントのMn除去性能の差の主な原因ではないことがわかった。

Mn酸化物によるMn除去は、 Mn^{2+} の液相からMn酸化物表面への物質移動、Mn酸化物表面の活性サイトにおける局所的な平衡吸着、吸着した Mn^{2+} の遊離塩素による酸化の3つの連続プロセスから成り立つと考えられている(Bierlein et al., 2015; Dashtban Kenari et al., 2019; Merkle et al., 1997)。このモデルをSPAC-chlorine法に適用すると、Mn濃度の推移が擬似的に1次反応で表現されていることから、Mnの境膜物質移動が速度決定ステップであることが示唆される。しかしながら、 Ca^{2+} やNOMが共存すると

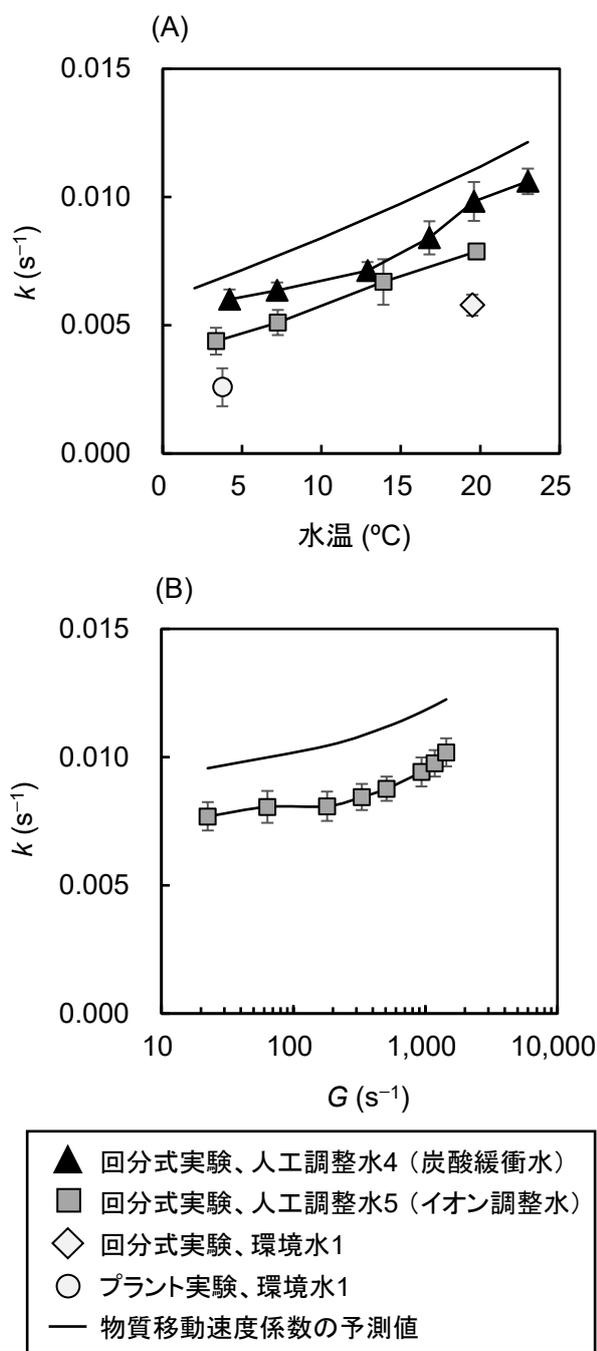


図3.10 1次反応速度への(A)水温および(B)攪拌強度 G 値の影響

Mn 除去速度が低下したことから、吸着と酸化も速度決定に関わっていることが示唆される。そこで、SPAC-chlorine 法における Mn 除去性能への攪拌強度と水温の影響が境膜物質移動速度で説明できるかどうかを検討した。境膜物質移動律速モデル(付録 A.1 で詳述)から計算した速度係数予測値を 図 3.10A と B に実線で示した。回分式実験の結果で見られた依存性(水温と攪拌強度の上昇に伴い速度係数も上昇)は、モデル予測値でも確認された。しかし、速度係数の値そのものは常に実験値より予測値の方が大きくなっていった。このことから、共存するイオンと NOM の影響を調べた実験結果(3.3.3 に記載)から推測されたように、Mn 除去速度の決定には粒子外境膜の物質移動速度だけでなく、吸着と酸化の速度も寄与しているものと考えられた。

次に、Mn 除去性能への SPAC と遊離塩素の添加時間の影響を回分式実験で検証した。その結果、SPAC 添加から遊離塩素添加までの時間が 0.0 から 5.0 分の範囲では Mn 除去速度に有意な差は見られなかった(図 3.11A)。この時間範囲はパイロットプラント(0.02 分)と図 3.4 の回分式実験(5 分)の条件を含むことから、遊離塩素の添加タイミングはパイロットプラントと回分式実験で異なるものの、Mn 除去性能には影響していなかったことがわかった。反応中の pH(pH 6.8–7.8 の範囲)についても同様に Mn 除去性能には影響しなかった(図 3.11B)。

以上の結果より、SPAC-chlorine 法の Mn 除去性能に水温は大きく影響すること、攪拌強度は影響するがその程度は小さいこと、および添加時間と反応時 pH はほとんど影響しないことがわかった。回分式実験に比べてパイロットプラントでは Mn 除去性能が低かったのは、水温が 4 °C 程度と低かったことが主要な原因だった。

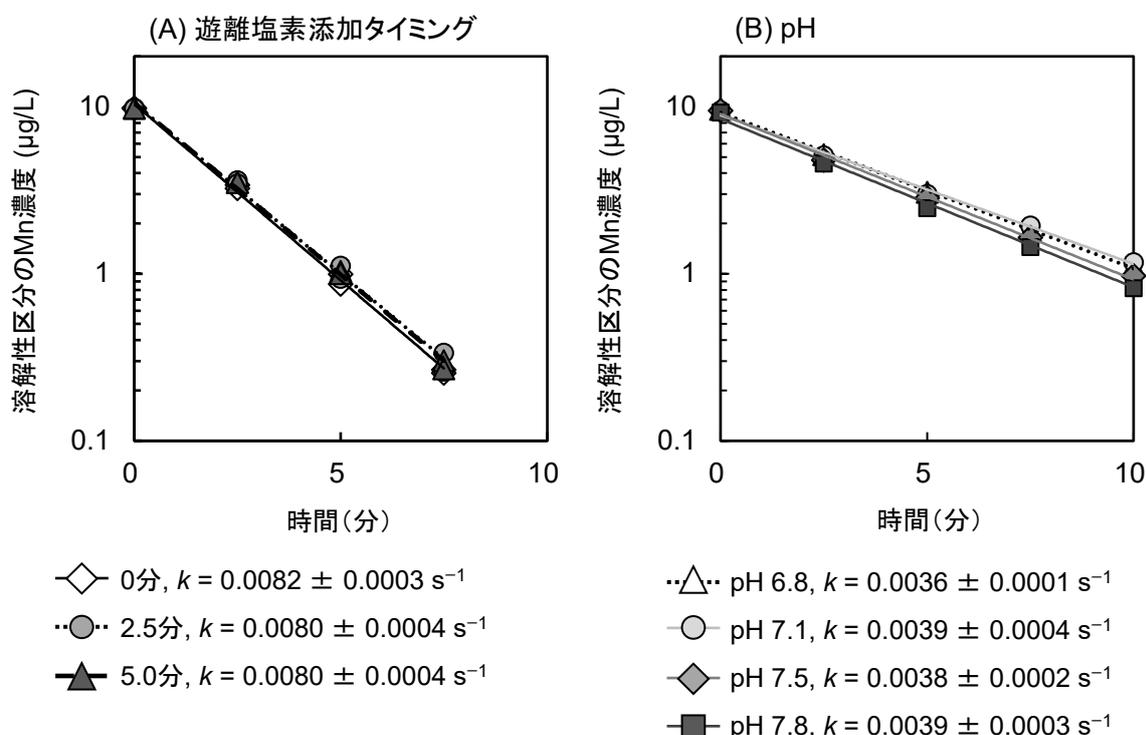


図 3.11 Mn 除去性能への(A) 遊離塩素添加タイミングおよび(B) pH の影響

3.3.5 凝集処理の影響

パイロットプラントでは、膜ろ過の前に PACl を添加することで、SPAC-chlorine による Mn 除去に対して、1) 添加後すぐに溶解性区分の Mn 濃度の上昇、2) Mn 除去速度の低下、という 2 つの影響が確認された。Mn 濃度の上昇は酸性 PACl 溶液 (pH 4 程度) と SPAC 表面に析出した Mn 酸化物の接触により Mn 酸化物の一部が再溶解したためと推測された。また、Mn 除去速度の低下は活性炭による有機微量汚染物質の吸着除去の研究で報告されているように、SPAC 粒子の凝集に伴う境膜面積の減少による Mn^{2+} の境膜物質移動の阻害、または PACl から生成する水酸化アルミニウムの付着による SPAC 表面の活性サイトの閉塞によるものと推測された (Cook et al., 2001; Ho and Newcombe, 2005; Sidney et al., 2013; Bratby, 2016)。

この 2 つの効果を詳しく調べるために、PACl を添加する回分式実験を行った。2 種類の水温条件 (3–4 °C と 19–20 °C) における Mn 濃度推移への PACl 添加の影響を図 3.12 に示した。PACl 添加時間はパイロットプラントと同じ遊離塩素添加から 2.9 分後とした (図の破線)。どちらの水温においても、PACl の添加後に Mn 濃度の減少が鈍化した。特に低水温 (3–4 °C、灰色のプロット) では PACl 添加直後から Mn 濃度の減少速度が著しく低下し、Mn 濃度は PACl 添加直前に対して、添加 4.6 分後でも 95% 以上が残存した (PACl 添加直前の 18.8 $\mu\text{g/L}$ から反応時間 7.5 分の 17.9 $\mu\text{g/L}$)。さらに、低水温条件では PACl 添加直後にわずかではあるが Mn 濃度が上昇した。すなわち、パイロットプラント調査で得られた 2 つの凝集影響が回分式実験でも確認された。

次に、パイロットプラント調査時の水温 (3–4 °C) で PACl 添加箇所の配管 G 値を含む攪拌条件 (G 値 50–1135 s^{-1}) において PACl 添加による Mn 濃度の上昇をさらに検証した (図 3.13)。パイロットプラントで見られたような大きな上昇は得られなかったものの、PACl 添加による Mn 濃度上昇は G 値が最も低い条件 (50 s^{-1}) で最も大きかった (1.1 $\mu\text{g/L}$)。これらの結果より、PACl 添加による Mn 濃度の上昇は、水温が低く攪拌強度が小さい条件で大きくなることがわかった。PACl は pH 4 前後の液体であり、低温においては緩やかに加水分解が進行する (Letterman and Yiaccoumi, 2011)。弱攪拌条件では PACl が攪拌希釈される前に SPAC 表面に蓄積した Mn 酸化物と接触することができ、Mn 酸化物の一部を再溶解させたものと考えられる。パイロットプラントでは 70 s^{-1} という低い G 値の配管部分に PACl を注入していた (直後のラインミキサ部分の G 値は 9,000 s^{-1} と高いがその HRT は 0.1 s 以下と極めて短い)。このことから、パイロットプラントにおける Mn 濃度の大きな上昇には、低水温と PACl 添加箇所 (配管) の小さな攪拌強度の両方が寄与していたと考えられた。

PACl 添加による Mn 濃度上昇が Mn 酸化物の再溶解によるものであれば、Mn の除去が進行し、SPAC 上に多くの Mn 酸化物が蓄積した状態で PACl が添加されると Mn 濃度の再上昇が大きくなることが推測された。そこで、PACl 添加時間を遊離塩素添加後 2.9 分、4.4 分、9.4 分、14.4 分の 4 条件で回分式実験を実施することでこの仮説の検証を試みた。結果を図 3.14 に示した。遊離塩素添加から 2.9 分後の PACl 添加 (最短条件) では Mn 濃度の上昇が確認されたが、それよりも遅く (遊離塩素添加からそれぞれ 4.4 分、9.4 分、14.4 分後) PACl を添加した場合には Mn 濃度の上昇は確認されなかった。この結果は我々

の仮説とは対照的に、酸化反応が進むほど SPAC 表面の Mn 酸化物が再溶解しにくくなることを示唆している。もう一つの凝集影響である PACl 添加後の Mn 除去速度の低下は PACl 添加時間に関わらず顕著

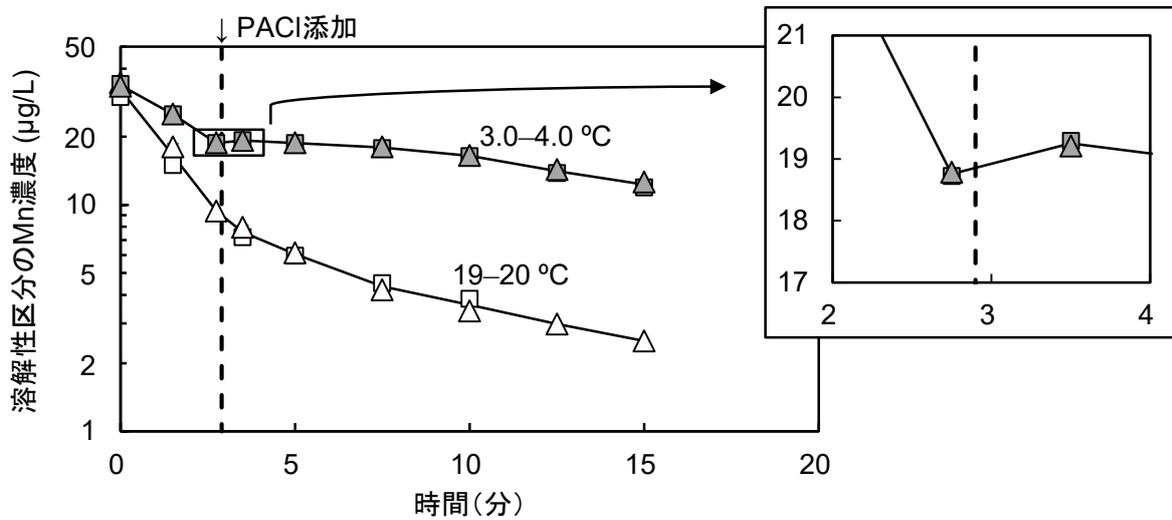


図 3.12 Mn 濃度推移への凝集剤 (PACl) 添加の影響

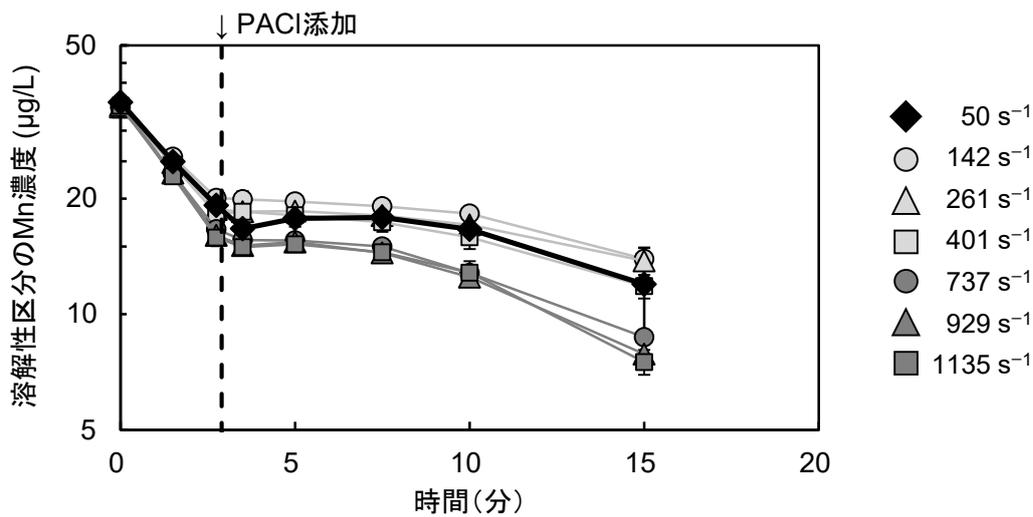


図 3.13 水温における凝集剤 (PACl) 添加による Mn 濃度変化への攪拌強度 G 値の影響

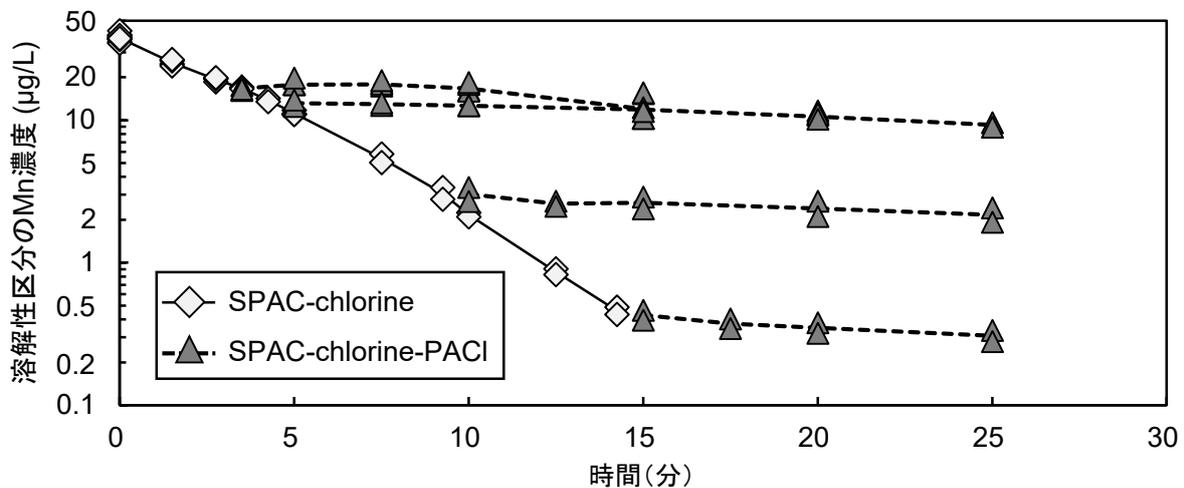


図 3.14 Mn 濃度推移への凝集剤 (PACl) 添加タイミングの影響

だったが、この結果より、PACl 添加前に SPAC-chlorine による Mn^{2+} 酸化反応を十分に進行させることが低水温、弱撹拌における PACl 添加による Mn 濃度変化への影響の抑制に有効であることが示された。

PACl による凝集処理により SPAC-chlorine 法の Mn 除去速度が低下すること、および低水温かつ弱撹拌においては PACl 添加時に Mn が溶出することが確認された。ただし、低水温における Mn の溶出は、PACl 添加部分の撹拌強度を大きくするか、Mn の除去が十分に進行してから PACl を添加することにより抑制可能であった。また、PACl はコロイド性 Mn の除去に有効であり、SPAC と遊離塩素による溶解性 Mn^{2+} の除去、固液分離処理による懸濁性 Mn の除去との組み合わせにより、水道原水（環境水）中の全 Mn の除去が可能であることが示された。

3.4 本章のまとめ

水道原水である環境水を処理するパイロットプラントで得られた SPAC-chlorine による Mn 除去の性能は人工調整水を用いた回分式実験と大きく異なっていた。この違いには、溶解性区分の Mn の形態、共存イオン、共存 NOM、水温、撹拌条件、および凝集プロセスが寄与していた。以下にそれぞれの影響をまとめる。

(1) 10,000 Da 膜を通過する 2 価の Mn イオンは SPAC-chlorine により除去された。しかし、環境水中の溶解性区分(0.2 μm 膜を通過)の Mn の一部はコロイド性 Mn として存在していた。コロイド性 Mn は 10,000 Da 膜を通過できない Mn 酸化物の微粒子であり、SPAC-chlorine- MF 膜の組み合わせでは除去されなかった。しかし、このコロイド性 Mn は凝集と MF 膜ろ過を組み合わせることで除去できたことから、SPAC-chlorine-凝集剤 PACl による前処理後に MF 膜ろ過を行うことが、Mn 除去のための有力な選択肢になることが示された。

(2) 一方で、SPAC-chlorine による Mn の除去反応中に PACl を添加すると、SPAC の集塊化による物質移動の阻害と SPAC 表面の Mn 酸化物の再溶解により Mn 除去性能が大きく低下した。後者の影響は低水温で大きくなったが、撹拌強度を高める(局所的な酸性化を防ぐ)、もしくは反応が進行して Mn が十分に酸化されてから PACl を添加することで抑制することができた。

(3) SPAC と遊離塩素による Mn 除去では、水中の共存成分、特に Ca^{2+} と NOM により除去性能が低下した。 Mg^{2+} にも同様の影響が確認されたが、物質量あたりの影響は Ca^{2+} に比べると小さかった。これらの共存成分は Mn^{2+} の SPAC 表面への吸着段階において競合しているものと考えられた。

(4) 水温と撹拌強度は Mn 除去性能に影響する要因だった。水温は特に顕著に影響を及ぼし、20 °C から 4 °C に低下することで Mn 除去の 1 次反応速度係数は約 50%減少した。撹拌強度の影響は小さく、G 値を 1440 s^{-1} から 23 s^{-1} に低下することで反応速度係数は約 25%減少した。水温の変化に対して Mn 除

去性能を維持するためには、低水温時に SPAC の添加量を増やすことが現実的な解決策であると考えられる。

(5) SPAC-chlorine による Mn 除去の 1 次反応速度係数の水温および攪拌強度依存性は、相関式から計算した境膜物質移動速度係数と類似の傾向を示した。しかし、反応速度係数の実験値は、境膜物質移動が律速であるとするモデルで計算された予測値よりも小さかった。Ca²⁺や NOM の共存による Mn 除去性能の低下は境膜物質移動の観点からは説明することができないことから、物質移動以外の反応過程（吸着や酸化）も Mn 除去速度の決定に寄与していると考えられた。

参考文献

- Bierlein, K.A., Knocke, W.R., Tobiason, J.E., Subramaniam, A., Pham, M., Little, J.C., 2015. Modeling manganese removal in a pilot-scale postfiltration contactor. *J. Am. Water Works Assoc.* 107, E109–E119.
- Brandhuber, P., Clark, S., Knocke, W.R., Tobiason, J.E., 2013. *Guidance for the Treatment of Manganese*, Water Research Foundation. The Water Research Foundation, Denver, CO, USA.
- Bratby, J., 2016. *Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment - Third Edition*, 3rd. ed. IWA Publishing, London, UK.
- Carlson, K.H., Knocke, W.R., Gertig, K.R., 1997. Optimizing treatment through Fe and Mn fractionation. *J. / Am. Water Work. Assoc.* 89, 162–171.
- Cook, D., Newcombe, G., Sztajn bok, P., 2001. The application of powdered activated carbon for MIB and geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters. *Water Res.* 35, 1325–1333.
- Dashtban Kenari, S.L., Shabani an, J., Barbeau, B., 2019. Dynamic modeling of manganese removal in a pyrolusite fluidized bed contactor. *Water Res.* 154, 125–135.
- De Vitre, R.R., Buffle, J., Perret, D., Baudat, R., 1988. A study of iron and manganese transformations at the O₂ S(-II) transition layer in a eutrophic lake (Lake Bret, Switzerland): A multimethod approach. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1601–1613.
- Ho, L., Newcombe, G., 2005. Effect of NOM, turbidity and floc size on the PAC adsorption of MIB during alum coagulation. *Water Res.* 39, 3668–3674.
- Huangfu, X., Ma, C., Huang, R., He, Q., Liu, C., Zhou, J., Jiang, J., Ma, J., Zhu, Y., Huang, M., 2019. Deposition Kinetics of Colloidal Manganese Dioxide onto Representative Surfaces in Aquatic Environments: The Role of Humic Acid and Biomacromolecules. *Environ. Sci. Technol.* 53, 146–156.
- Letterman, R.D., Yiacoumi, S., 2011. Chapter 8. Coagulation and flocculation, in: James k. Edzwald (Ed.), *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water*. McGraw-Hill, New York, NY, USA.
- Li, Q., Xie, L., Jiang, Y., Fortner, J.D., Yu, K., Liao, P., Liu, C., 2019. Formation and stability of NOM-Mn(III) colloids in aquatic environments. *Water Res.* 149, 190–201.

- Merkle, P.B., Knocke, W.R., Gallagher, D., Little, J.C., 1997. Dynamic Model for Soluble Mn²⁺ Removal by Oxide-Coated Filter Media. *J. Environ. Eng.* 123, 650–658.
- Perez-Benito, J.F., Brillas, E., Pouplana, R., 1989. Identification of a soluble form of colloidal manganese (IV). *Inorg. Chem.* 28, 390–392.
- Pourahmad, H., Haddad, M., Claveau-Mallet, D., Barbeau, B., 2019. Impact of media coating on simultaneous manganese removal and remineralization of soft water via calcite contactor. *Water Res.* 161, 601–609.
- Rolence, C., 2014. Water Hardness Removal by Coconut Shell Activated Carbon. *Int. J. Sci. Technol. Soc.* 2, 97.
- SIDNEY SECKLER, F.F., MARGARIDA, M., ROSEMEIRE, A.L., 2013. Interference of iron as a coagulant on MIB removal by powdered activated carbon adsorption for low turbidity waters. *J. Environ. Sci.* 25, 1575–1582.
- Sontheimer, H., Crittenden, J.C., Summers, R.S., 1988. *Activated Carbon for Water Treatment*, First. ed. DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe (TH), Karlsruhe, Germany.
- Summers, R.S., Knappe, D.R.U., Snoeyink, V.L., 2011. Chapter 14 Adsorption of organic compounds by activated carbon, in: Edzwald, J. k. (Ed.), *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water*. McGraw-Hill, New York, NY, USA.
- Tobiason, J.E., Knocke, W.R., Goodwill, J., Hargette, P., Bouchard, R., Zuravnsky, L., 2008. *Characterization and performance of filter media for manganese control*. The Wate Research Foundation, Denver, CO, USA.

第4章

反応速度モデルの構築

4.1 本章の目的

2章と3章では、SPAC-chlorineによるMn除去は1次反応速度則に従うこと、擬似の1次反応速度定数は見かけの粒径(活性炭粒子外表面積)に概ね比例し、Ca²⁺やNOMなどの共存によって低下すること、水温や攪拌強度に応じて境膜物質移動速度と同様の傾向で変化するものの、その絶対値は境膜物質移動が律速である場合の予測値に比べて小さいことがわかった。本章では、これらの知見を包括的に説明できる新しい反応速度モデルを構築し、構築したモデルを用いてSPAC-chlorineによるMn²⁺除去の反応速度を定量的に解析することを目的とする。

命名法

A	単位水量当たりの触媒の外境膜面積 (m^2/m^3)	D_W	酸化対象物質の水中拡散係数 (m^2/s)
$C_{E,M}$	酸化対象物質の触媒表面直上における濃度 (mol/m^3)	$f_{un}(q_M)$	吸着等温式における酸化対象物質の吸着相濃度の関数 (mol/m^3)
$C_{E,Oxid}$	酸化剤の触媒表面直上における濃度 (mol/m^3)	G	動力損失を流体粘度で割った値の平方根として定義される攪拌強度 (s^{-1})
C_M	酸化対象物質の液相濃度 (mol/m^3)	k	擬似の1次反応速度係数 (s^{-1})
C_{Oxid}	酸化剤の液相濃度 (mol/m^3)	k_A	吸着速度係数 [$\text{m}^3/(\text{mol s})$]
C_S	触媒添加濃度 (g/m^3)	k_D	脱着速度係数 (s^{-1})
C_{Site}	触媒の反応サイト濃度 (mol/m^2)	k_F	境膜物質移動速度係数 (m/s)
$C_{0,M}$	初期の液相中酸化対象物質濃度 (mol/m^3)	k_{Oxid}	酸化反応速度係数 [$\text{m}^3/(\text{mol s})$]
d_L	レーザー光回折法から定義される粒子径 (m)	K_R	総括反応速度係数 (m/s)
d_V	等体積球相当径 (m)	q_{Max}	単位媒体表面あたりの吸着相酸化対象物質の最大物質量 (mol/m^2)

$D_{L3,2}$	レーザー光回折法から定義される ザウター平均径 (m)	q_M	単位媒体表面あたりの吸着相酸化 対象物質の物質量 (mol/m ²)
D_S	比表面積平均径 (m)	R_A	吸着速度 [mol/(m ² s)]
R_D	脱着速度 [mol/(m ² s)]	ε	単位水量当たりの動力消費量 (m ² /s ³)
R_F	境膜物質移動速度 [mol/(m ² s)]	θ_C	酸化対象物質以外の共存物質に よるサイト被覆率 (無次元)
R_{Oxid}	酸化反応速度 [mol/(m ² s)]	θ_M	酸化対象物質によるサイト被覆率 (無次元)
R_R	総括反応速度 [mol/(m ³ s)]	ρ	触媒粒子の密度 (g/m ³)
s_P	粒子外表面積 (m ²)	σ	水の動粘度 (m ² /s)
Sh	シャーウッド数 (無次元)	φ	Wadell's の球形度 (無次元)
t	反応時間 (s)	\emptyset	d_L と d_V の比 (無次元)
v_P	粒子体積 (m ³)		

4.2 反応速度論のこれまでの知見と新しいモデルの構築

4.2.1 不均一相触媒反応における反応速度論についてのこれまでの知見

2章において、活性炭を触媒とした遊離塩素による Mn^{2+} の酸化除去 (SPAC-chlorine 法) は擬似的に 1 次反応速度則 (式 2.1 および 4.1) に従って減少することを報告した。しかしながら 3 章において、境膜物質移動だけでは諸因子の Mn 除去速度への影響を説明することができないことが明らかとなった。また、先行研究においても活性炭の触媒反応における 1 次反応速度則の理論的根拠や除去速度論的解析は行われていない (Li et al., 2019)。

$$\ln(C_M/C_{0,M}) = -k t \quad (4.1)$$

活性炭とは対照的に、Mn 酸化物 (MnO_x) を触媒とした遊離塩素による Mn^{2+} の酸化は 1967 年の中西の取り組み (Nakanishi, 1967) から、これまでいくつもの研究例が報告されている。中西が提案したモデルは、最初に Mn^{2+} が MnO_x 表面に吸着し、その後吸着した Mn^{2+} が遊離塩素によって触媒的に酸化される

というものであった。中西モデルにおける MnO_x 表面の Mn^{2+} 除去速度と吸着相 Mn^{2+} の物質収支は以下の通りである。

$$R_R = k_A C_M (q_{\text{Max}} - q_M) - k_D q_M \quad (4.2)$$

$$\frac{dq_M}{dt} = k_A C_M (q_{\text{Max}} - q_M) - k_D q_M - k_{\text{Oxid}} q_M C_{\text{Oxid}} \quad (4.3)$$

その後、Merkle et al. (1997) は中西モデルを参照した上で MnO_x 表面への Mn^{2+} の境膜物質移動を考慮した動的モデルを提案した (式 4.4)。彼らは Mn^{2+} 吸着過程において Freundlich 型吸着の局所的な平衡を仮定した。Merkle モデルの仮定はその後の研究でも踏襲されている (Bierlein et al., 2015; Kenari et al., 2019)。

全体の除去反応速度は次のように示される。

$$R_R = -k_F (C_M - C_{E,M}) \quad (4.4)$$

MnO_x 表面への Mn^{2+} 吸着の局所的な平衡は次のように表す。

$$C_{E,M} = \text{fun}(q_M) \quad (4.5)$$

MnO_x 表面に吸着した Mn^{2+} の物質収支式は次のようになる。

$$\frac{dq_M}{dt} = k_F (C_M - C_{E,M}) - k_{\text{Oxid}} q_M C_{\text{Oxid}} \quad (4.6)$$

Merkle モデルは Mn 除去速度の攪拌条件による変化を表現しようという点において中西モデルよりも優れているといえる。しかし、吸着平衡を仮定しているため、活性炭を触媒として用いた場合に確認された 1 次反応速度様式が成立するには物質移動または酸化反応が律速段階である必要がある。一方、活性炭による Mn^{2+} 除去の速度係数は、特に高濃度域では遊離塩素濃度の影響は少なく、共存物質の有無および反応時の攪拌強度に影響された (3 章で詳述)。これらの反応速度への影響は、いずれかの律速段階を必要とする Merkle モデルでは説明することはできない。したがって、 MnO_x を対象とした既往のモデルは SPAC-chlorine 法による Mn^{2+} 除去に適用できないと考えられた。

固体触媒を用いた不均一相触媒反応の研究では、Langmuir 型吸着による速度論解析が広く行われている (Baxter and Hu, 2002; Boudart and Djega-Mariadassou, 2014; Chorkendorff and Niemantsverdriet, 2007)。二つの物質が反応に関与する触媒反応において、両物質が吸着サイトに吸着した状態で反応するものを Langmuir-Hinshelwood 機構、吸着サイトに吸着した固相の物質と、気相もしくは液相のもう一方

の物質が直接反応するものを Eley-Rideal (ER) 機構と呼び (Misono, 2013; Prins et al., 2016; Ross, 2012a)、これらの 2 つの形で非常に多くの触媒反応の説明が試みられている。物質移動の速度も全体の反応速度に影響を与えるが、気相-固相触媒反応を扱う研究では、物質移動速度が化学反応速度よりもはるかに速いとして触媒表面での化学反応に焦点を当てた速度解析が行われてきた (Gómez-Marín and Hernández-Ortiz, 2014; Ross, 2012b)。

一方で、本研究で対象とする Mn^{2+} の酸化除去は液相-固相触媒反応であり、液体は気体に比べて粘度が高い。拡散による境膜物質移動は気相-固相反応よりもはるかに遅くなるため、反応速度の解析では物質移動の影響を無視できないものと思われる。しかしながら、先行研究では、液相-固相触媒反応であっても定性的な議論によって境膜物質移動の影響は無視できると結論付けて気相-固相触媒反応と同様に化学反応に焦点を当てる速度論解析が一般的だった (Al-Sakkari et al., 2017; Chantrasa et al., 2011; Dhawane et al., 2021)。反応速度への境膜物質移動の寄与を考慮した先行研究も存在したが (Ercan et al., 1998; Hatziantoniou et al., 1986; Satterfield, 1969)、1 次反応速度様式の反応速度は導出されていなかった。

このように、SPAC-chlorine 法による Mn^{2+} の触媒酸化が 1 次反応速度則に従ったことに適合する反応速度論研究は発見することができなかった。そこで、次節では、SPAC-chlorine 法による Mn^{2+} の酸化反応を対象とした液相中における微量物質の触媒酸化反応について、境膜物質移動と ER 機構を組み込んだ 1 次反応速度様式の総括反応速度モデルの構築を試みた。

4.2.2 触媒表面における微量物質酸化の総括反応速度モデルの構築

分子拡散による酸化対象物質 (SPAC-chlorine 法では Mn^{2+}) の境膜を通過する物質移動速度は式 4.7 で表される。

$$R_F = k_F(C_M - C_{E,M}) \quad (4.7)$$

ここで、触媒表面における酸化反応の速度論を議論するために ER 機構を適用した (Ross, 2012a)。吸着速度は式 4.8、脱着速度は式 4.9、酸化速度は式 4.10 でそれぞれ示される。

$$R_A = k_A C_{E,M} C_{\text{Site}} (1 - \theta_M - \theta_C) \quad (4.8)$$

$$R_D = k_D C_{\text{Site}} \theta_M \quad (4.9)$$

$$R_{\text{Oxid}} = k_{\text{Oxid}} C_{E,\text{Oxid}} C_{\text{Site}} \theta_M \quad (4.10)$$

正味の吸着、脱着速度 ($R_A - R_D$) は酸化速度 (R_{Oxid}) と等しいと仮定して、吸着、脱着、酸化に擬似定常状態仮説を適用した (式 4.11)。この仮定は、触媒表面の吸着サイト濃度 (C_{Site}) が低いために反応中間

体(吸着対象物質、 $C_{\text{Site}}\theta_M$)の量が $C_{E,M}$ に依存して瞬時に変化するという場合に成り立つ。

$$k_A C_{E,M} C_{\text{Site}} (1 - \theta_M - \theta_C) - k_D C_{\text{Site}} \theta_M = k_{\text{Oxid}} C_{E,\text{Oxid}} C_{\text{Site}} \theta_M \quad (4.11)$$

SPAC 単独の吸着による Mn^{2+} 濃度の低下は明確には確認されなかった(図 2.3、2 章)ことから、活性炭(触媒)の Mn^{2+} (酸化対象物質)に対する吸着容量(C_{Site})が非常に小さく、擬似定常状態仮説を支持することが示唆される。なお、2 章で述べたように活性炭の粒子外表面で Mn^{2+} の触媒酸化が進行することから、活性炭粒子内の Mn^{2+} の内部拡散は考慮しなかった。

また、境膜物質移動と正味の吸脱着にも擬似定常状態仮説を適用すると($R_F = R_A - R_D$)、

$$k_F (C_M - C_{E,M}) = k_A C_{E,M} C_{\text{Site}} (1 - \theta_M - \theta_C) - k_D C_{\text{Site}} \theta_M \quad (4.12)$$

式 4.10 と 4.11 より、全体の反応速度($R_R \equiv R_F = R_A - R_D = R_{\text{Oxid}}$)は式 4.13 で与えられる

$$R_R = \frac{k_A k_{\text{Oxid}} C_{E,\text{Oxid}} C_{E,M} C_{\text{Site}} (1 - \theta_C)}{k_A C_{E,M} + k_{\text{Oxid}} C_{E,\text{Oxid}} + k_D} \quad (4.13)$$

酸化剤の濃度(遊離塩素、 $C_{E,\text{Oxid}}$)に比べて酸化対象物の濃度(Mn^{2+} 、 $C_{E,M}$)が低い場合、 $k_A C_{E,M} \ll k_{\text{Oxid}} C_{E,\text{Oxid}} + k_D$ であると仮定することができる。その場合には、式 4.13 は式 4.14 となる。

$$R_R = \frac{k_A k_{\text{Oxid}} C_{E,\text{Oxid}} C_{E,M} C_{\text{Site}} (1 - \theta_C)}{k_{\text{Oxid}} C_{E,\text{Oxid}} + k_D} \quad (4.14)$$

式 4.12 と 4.14 を組み合わせた上で変形すると、結果として式 4.15 が得られる。

$$C_{E,M} = C_M \frac{1}{1 + \frac{k_A k_{\text{Oxid}} C_{E,\text{Oxid}} C_{\text{Site}} (1 - \theta_C)}{k_F (k_{\text{Oxid}} C_{E,\text{Oxid}} + k_D)}} \quad (4.15)$$

式 4.15 を式 4.7 に代入することで、式 4.16 の総括反応速度(R_R)が得られる。

$$R_R = K_R C_M \quad (4.16)$$

式 4.16 において、 K_R は式 4.17 で定義される総括 1 次反応速度係数である。

$$\frac{1}{K_R} \equiv \frac{1}{k_F} + \frac{1}{k_A C_{\text{Site}} (1 - \theta_C)} + \frac{k_D}{k_A k_{\text{Oxid}} C_{\text{Site}} (1 - \theta_C)} \frac{1}{C_{E,\text{Oxid}}} \quad (4.17)$$

$C_M \ll C_{Oxid}$ の条件下では、酸化対象物質(Mn^{2+})との反応による酸化剤(遊離塩素)の消費量が非常に少ないため、 C_{Oxid} の減少量は非常に小さい。また、酸化剤は酸化対象物質よりも高濃度であるため、境膜物質移動速度は酸化対象物質よりも大きくなる。したがって、酸化剤の移動速度は総括反応速度に影響を与える律速段階にはならないはずである。すなわち、 $C_{E,Oxid} \cong C_{Oxid}$ となるので式 4.17 は式 4.18 となる。

$$\frac{1}{K_R} \equiv \frac{1}{k_F} + \frac{1}{k_A C_{Site}(1 - \theta_C)} + \frac{k_D}{k_A k_{Oxid} C_{Site}(1 - \theta_C)} \frac{1}{C_{Oxid}} \quad (4.18)$$

結果として、実験的に得られていた 1 次反応速度様式で表される総括反応速度モデルが理論的に導かれ、総括 1 次反応速度係数は、境膜物質移動、吸着、酸化/脱着による 3 つの速度抵抗の線形結合で表すことができた。

4.2.3 回分式反応槽における酸化反応

反応槽内における Mn^{2+} の物質収支は式 4.19 となる。

$$\frac{dC_M}{dt} = -AR_F = -AK_R C_M \quad (4.19)$$

ここで、 A は単位体積当たりの活性炭の境膜面積である。境膜厚さが活性炭の大きさに対して十分に薄い場合、 A は単位液相体積当たりの活性炭の粒子外表面積として式 4.20 で定義される。

$$A \equiv \frac{C_S}{\rho} \frac{6}{D_S} \quad (4.20)$$

D_S は活性炭粒子の体積表面積平均径であり、粒子の等価体積径(d_V)と Wadell の真球度(ϕ)により以下のように求められる。

$$D_S = \frac{6 \sum v_P}{\sum s_P} = \frac{\sum d_V^3}{\sum d_V^2 / \phi} \quad (4.21)$$

活性炭の粒径はレーザー光回折(LD)法を用いて測定した(2.2.1 節で説明)。ここでは、LD 法の直径(d_L)と d_V の差を考慮するために比率 ϕ を導入している(Eshel et al., 2004)。

$$\phi = d_V / d_L \quad (4.22)$$

式 4.22 を式 4.21 に代入することで、式 4.23 が得られる。

$$D_S = \varphi \phi D_{L3,2} \quad (4.23)$$

ここで、 $D_{L3,2}$ は式 4.24 のように LD 法の測定結果から算出される。

$$D_{L3,2} \equiv \frac{\sum d_L^3}{\sum d_L^2} \quad (4.24)$$

式 4.19 を積分し、回分式実験における境界条件として $t = 0$ 、 $C_M = C_{0,M}$ を代入すると、回分式反応槽内の Mn^{2+} 濃度の時間変化は式 4.25 のように粒子外表面積と総括反応速度係数によって表現できる。

$$\ln(C_M/C_{0,M}) = -AK_R t \quad (4.25)$$

4.3 実験方法

4.3.1 活性炭と木炭

市販の木質系 PAC 5 種、石炭系 PAC 2 種、ヤシ殻系 PAC 1 種、および木炭(備長炭) 1 種を用意した。SPAC とサブミクロン SPAC (SSPAC) は、それぞれの原料 PAC または木炭を微粉砕することによって作製した。粉砕方法および粒度分布測定方法の詳細は 2.2.1 節もしくは先行研究 (Takaesu et al., 2019; Zhao et al., 2020) に示している。表 4.1 に本章の検討に使用した活性炭を示す。

4.3.2 実験原水

実験に使用した原水の水質を表 4.2 にまとめた。環境水 4 と 5 は、札幌市を流れる豊平川から取水している藻岩浄水場(札幌市水道局)で採水した。残る原水は超純水 (Milli-Q Advantage A10; Merck KGaA) に 1 つまたは複数の試薬を添加した人工調整水である。 Mn^{2+} ストック溶液は $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (Guarantee grade 試薬; 富士フィルム和光純薬株式会社) を濃度 100 mg-Mn/L (1.82 mol-Mn/m³) で 0.1 mEq/L の H_2SO_4 もしくは HCl に溶解させることにより作製した。 $CaCl_2$ ストック溶液は、 $CaCl_2$ 試薬 (Guarantee grade 試薬; 富士フィルム和光純薬株式会社) を 250 mol-Ca/m³ となるように超純水に溶解させたのち、孔径 0.2 μm の PTFE 製メンブレンフィルター(以降、0.2 μm 膜、DISMIC 25HP020AN; 東洋濾紙株式会社)に通水することで作製した。また、スワニー川由来天然有機物 (SRNOM、Suwanee River Natural Organic Matter) 粉末 (1R101N; 国際腐食学会) を超純水に溶解性有機態炭素 (DOC、Dissolved Organic Carbon、代表的な天然有機物指標の一つ) 濃度 200 mg/L となるように添加したのちに孔径 0.2 μm のメンブレンフィルターに通水することで SRNOM ストック溶液を作製した。

人工調整水 1, 2, 4 は炭酸緩衝剤添加純水（以降、炭酸緩衝水）であり、超純水に Mn^{2+} ストック溶液と炭酸緩衝剤 (NaHCO_3) のみを添加した。人工調整水 5 はイオン調整水であり、 Mn^{2+} ストック溶液、炭酸緩衝剤、 CaCl_2 、 MgCl_2 、 NaCl 、 KCl 、 Na_2SO_4 、 HNO_3 (Guarantee grade 試薬; 富士フィルム和光純薬株式会社) を超純水に添加することで調整した。人工調整水 10–12 は CaCl_2 添加純水であり、人工調整水 4 (炭酸緩衝水) に CaCl_2 ストック溶液を添加した。人工調整水 18–22 は SRNOM 添加イオン調整水であり、人工調整水 5 (イオン調整水) に SRNOM ストック溶液を添加した。

環境水の濁度は比濁定量法 (2100Q ポータブル濁度計; HACH company) により定量し、環境水と人工調整水のアルカリ度は $0.01 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ に対する滴定法により測定した。イオンと溶解性区分の Mn 濃度はそれぞれイオンクロマトグラフィシステム (ICS-1000 と ICS-1100; Thermo Fisher Scientific) と誘導結合プラズマ質量分析計 (ICP-MS; HP-7700; Agilent Technology Ltd.) により定量した。NOM 濃度の代替指標として、DOC 濃度と波長 260 nm の紫外線吸光度（以降、E260）を TOC 分析計 (TOC 900 型; Sievers) と分光光度計 (UV-1800 と 5 cm セル; 堀場アドバンスドテクノ株式会社) によりそれぞれ測定した。イオン濃度、溶解性区分の Mn 濃度、DOC、および E260 の測定は、 $0.2 \mu\text{m}$ 膜でろ過した試料を分析した。

4.3.3 回分式実験における Mn の触媒酸化除去

容量 1 L もしくは 4 L の透明塩化ビニル製の角形ビーカー（特注）とフロート式スターラー (Nalgene suspended magnetic stir bar; Thermo Fisher Scientific) を用いて回分式実験を行った。回分式実験では、1000 mL もしくは 2000 mL の実験原水をそれぞれ 1 L もしくは 4 L のビーカーに添加し、回転数 50–800 rpm で攪拌した。なお、攪拌強度 (G 値) は攪拌速度、スターラーの回転方向投影面積、水量、粘度から式 A.7 (付録 A.1) により算出した。回分式実験における G 値は $23\text{--}1440 \text{ s}^{-1}$ だった。実験時の水温は実験目的に応じて $3\text{--}23 \text{ }^\circ\text{C}$ にそれぞれ調整した。実験においては、実験原水の pH を中性 ($6.9\text{--}7.1$) に調整した後、活性炭もしくは木炭の 1 種類を 1.0 mg/L の濃度でビーカーに添加した。その 5 分後に遊離塩素を濃度 $0.00\text{--}4.85 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ ($0.00\text{--}68.4 \text{ mmol/m}^3$) で添加することで Mn^{2+} の酸化除去反応を開始させた。 Mn^{2+} 除去反応中、溶液の pH は $0.05 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ もしくは 0.10 mol/L HCl を添加することで中性付近 ($6.9\text{--}7.1$) に調整した。遊離塩素として、10% 次亜塩素酸ナトリウム溶液 (NaOCl) を遊離塩素濃度 $600\text{--}1000 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ ($8.46\text{--}14.1 \text{ mol/m}^3$) となるように超純水で希釈したストック溶液を使用した。反応中、2.5 分おきに反応時間 7.5 分まで、もしくは反応時間 1.0、2.5、4.0、5.0、7.5 分にそれぞれ 40 mL をビーカーから採水し、速やかに $0.2 \mu\text{m}$ 膜でろ過した。ろ過水中の Mn 濃度および遊離塩素濃度を ICP-MS (HP-7700; Agilent Technology Ltd.) および N,N-ジエチル-p-フェニレンジアミン比色法 (DR 900; HACH company) で測定した。詳細の実験条件および結果を示した図の番号を表 4.3 に示した。

表 4.1 活性炭および木炭

略称	保管状態の $D_{L3,2}$ (μm)	分散状態の $D_{L3,2}$ (μm)	原材料	製品名	関連する実験番号 (Run)
SPAC-A	1.82	1.00	木質	LP-WPS ³	4-10
PAC-B	30.1	21.8	木質	太閤 W	4-9, 10
SPAC-B1	8.79	8.77	木質	太閤 W	4-9, 10
SPAC-B2	4.51	4.45	木質	太閤 W	4-9, 10
SPAC-B3	3.10	2.14	木質	太閤 W	4-9, 10
SPAC-B4	3.14	1.14	木質	太閤 W	4-9, 10
SPAC-B5	2.75	0.71	木質	太閤 W	4-9, 10
SSPAC-B1	2.87	0.39	木質	太閤 W	4-9
SSPAC-B2	3.41	0.16	木質	太閤 W	4-9
SSPAC-B3	3.04	0.16	木質	太閤 W	4-9
SPAC-C1	2.21	1.07	木質	太閤 W ¹	4-1-4, 5A, 6-8, 10
SPAC-C2	3.15	3.01	木質	太閤 W	4-5B
SPAC-D	1.27	0.74	木質	太閤 W	4-10
SPAC-E	2.13	0.95	木質	白鷺 C-1 ²	4-10
SPAC-F	1.65	1.36	石炭	6D ⁴	4-10
SPAC-G	2.97	0.95	石炭	ダイアホープ XPS ⁴	4-10
SPAC-H	2.12	0.92	ヤシ殻	太閤 HW ¹	4-10
木炭	2.01	0.82	櫨	名称なし	4-10

¹フタムラ化学株式会社

²大阪ガスケミカル株式会社

³ダイネン株式会社

⁴カルゴンカーボン株式会社(株式会社クラレ経由)

表 4.2 実験原水の水質

原水	原水種類	濁度	UV260	DOC	Mn ²⁺	アルカリ度	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
		NTU	AU/50 mm	mg/L	µg/L (mmol/m ³)	mol/m ³	mol/m ³						
環境水 4	藻岩浄水場原水	0.5	0.125	0.87	9.8 (0.179) ¹	0.18	0.52	0.05	0.09	0.26	0.50	0.02	0.18
環境水 5	藻岩浄水場原水	1.9	0.118	0.85	7.7 (0.140) ¹	0.16	0.35	0.03	0.08	0.21	0.29	0.02	0.13
人工調整水 1	炭酸緩衝純水	NM	0.000	0.03	10 (0.182)	0.10	0.20	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00
人工調整水 2	炭酸緩衝純水	NM	0.000	0.03	50 (0.910)	0.10	0.20	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00
人工調整水 4	炭酸緩衝純水	NM	0.000	0.03	10 (0.182)	0.10	0.20	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.02
人工調整水 5	イオン調整水	NM	0.000	0.04	10 (0.182)	0.18	0.60	0.05	0.09	0.26	0.57	0.03	0.20
人工調整水 10	CaCl ₂ 添加純水	NM	NM	NM	10 (0.182)	0.10	0.19	0.00	0.00	0.25	0.56	0.01	0.00
人工調整水 11	CaCl ₂ 添加純水	NM	NM	NM	10 (0.182)	0.10	0.18	0.00	0.00	0.50	1.16	0.02	0.00
人工調整水 12	CaCl ₂ 添加純水	NM	NM	NM	10 (0.182)	0.10	0.19	0.00	0.00	1.01	2.47	0.02	0.00
人工調整水 18	SRNOM 添加イオン調整水	NM	0.036	0.29	10 (0.182)	0.18	0.61	0.05	0.09	0.26	0.63	0.04	0.19
人工調整水 19	SRNOM 添加イオン調整水	NM	0.176	0.80	10 (0.182)	0.18	0.61	0.05	0.09	0.26	0.63	0.04	0.19
人工調整水 20	SRNOM 添加イオン調整水	NM	0.315	1.47	10 (0.182)	0.18	0.61	0.05	0.09	0.26	0.61	0.04	0.18
人工調整水 21	SRNOM 添加イオン調整水	NM	0.460	2.22	10 (0.182)	0.18	0.61	0.05	0.09	0.25	0.63	0.04	0.19
人工調整水 22	SRNOM 添加イオン調整水	NM	0.625	3.11	10 (0.182)	0.18	0.61	0.05	0.09	0.26	0.63	0.04	0.19

濁度とアルカリ度を除き、0.2 µm 膜ろ過後のサンプルを測定

NM, 未測定; UV260, 50 mm における紫外線波長 260 nm の吸光度; AU, 吸光度の単位; DOC, 溶解性有機態炭素 (dissolved organic carbon); SRNOM, スワニー川由来天然有機物 (Suwanee River natural organic matter)

¹ 環境水の Mn²⁺濃度は全溶解性区分の(0.2 µm 膜を通過した) Mn 濃度から酸化状態と考えられるコロイド態 Mn 濃度を差し引くことで算出した(詳細は 3.3.2 節に記載)

表 4.3 実験条件

実験 番号	実験原水	水量 mL	水温 °C	攪拌速度 rpm	G 値 s ⁻¹	活性炭、木炭 ¹	遊離塩素添加濃度 mg-Cl ₂ /L (mmol/m ³)	pH 調整剤	図 (4 章)	図 (2、3 章)
4-1	環境水 5	1000	19-20	400	509	SPAC-C1	0.00-1.48 (0.0-20.9) (6 条件)	H ₂ SO ₄	4.1, 4.3	参照なし
4-2	環境水 4	1000	19-20	400	509	SPAC-C1	0.00-1.47 (0.0-20.7) (6 条件)	H ₂ SO ₄	4.1, 4.3	3.7
4-3	人工調整水 5	1000	19-20	400	509	SPAC-C1	0.00-4.85 (0.0-68.4) (8 条件)	H ₂ SO ₄	4.1, 4.3	3.7
4-4	人工調整水 4	1000	19-20	400	509	SPAC-C1	0.00-4.85 (0.0-68.4) (9 条件)	H ₂ SO ₄	4.1, 4.3	3.7
4-5	人工調整水 10-12 (3 原水)	1000	19-20	400	509	SPAC-C1	1.00 (14.1)	HCl	4.4	3.8A
4-6	人工調整水 5, 18-22 (6 原水)	1000	19-20	400	509	SPAC-C1	1.00 (14.1)	H ₂ SO ₄	4.4	3.9A
4-7	人工調整水 5	1000	19-20	50-800 (8 条件)	23-1440	SPAC-C1	1.00 (14.1)	H ₂ SO ₄	4.5A, 4.6C	3.10B
4-8	人工調整水 5	1000	19-20	50-800 (6 条件)	23-1440	SPAC-C2	1.00 (14.1)	H ₂ SO ₄	4.5B	Not referred
4-9	人工調整水 5	1000	3-20 (4 条件)	400	401-509	SPAC-C1	1.00 (14.1)	H ₂ SO ₄	4.7, 4.8	3.10A
4-10	人工調整水 4	1000	4-23 (6 条件)	400	408-528	SPAC-C1	1.00 (14.1)	H ₂ SO ₄	4.7, 4.8	3.10A
4-11	人工調整水 1	2000	19-20	400	509	PAC-B, SPAC-B1- B5 (6 carbons)	1.00 (14.1)	HCl	4.9, 4.10	2.8, 2.10
4-12	人工調整水 2	2000	19-20	400	509	PAC-B, SPAC-B1- B5, SSPAC-B1-B3 (9 carbons)	1.00 (14.1)	HCl	4.9	2.8, 2.10
4-13	人工調整水 4	1000	19-20	400	509	SPAC-A, D-H, Charcoal (7 carbons)	1.00 (14.1)	H ₂ SO ₄	4.10	参照なし

¹活性炭および木炭の添加濃度はすべての実験で 1.0 mg/L に統一

4.4 結果と考察

4.4.1 遊離塩素と共存物質の影響

式 4.1、4.18、および 4.25 より、実験結果から算出される Mn 除去の 1 次反応速度係数 k は、遊離塩素濃度 (C_{Oxid}) の関数として式 4.26 のように表される。

$$\left(\frac{1}{k}\right) = \frac{1}{A} \left(\frac{1}{k_F}\right) + \frac{1}{A} \left(\frac{1}{k_A C_{\text{Site}}(1 - \theta_C)}\right) + \frac{1}{A} \left(\frac{k_D}{k_{\text{Oxid}} k_A C_{\text{Site}}(1 - \theta_C)}\right) \left(\frac{1}{C_{\text{Oxid}}}\right) \quad (4.26)$$

式 4.26 より、1) 1 次反応速度係数の逆数 ($1/k$ 、反応速度抵抗とする) は遊離塩素濃度の逆数 ($1/C_{\text{Oxid}}$) の一次関数であり、2) 吸着競合する共存物質によって θ_C (共存物質による吸着サイトの被覆率) の値が変わるため、その一次関数における切片と傾きはともに水質によって変化することが想定された。

式 4.26 の妥当性は、SPAC、水温、攪拌の条件は同じで実験原水のみが異なる一連の Mn^{2+} 除去の回分式実験の結果に基づいて評価した。図 4.1 に示すとおり、実験結果においても $1/k$ は $1/C_{\text{Oxid}}$ の増加に伴い直線的に増加することが確認された。さらに、線形関係の傾きと切片はどちらも実験原水によって異なっており、炭酸緩衝水である人工調整水 4 で最も小さく、次いで Ca^{2+} と他のイオンを含む人工調整水 5、環境水 4 と 5 ではそれらよりも大きな値を示した。

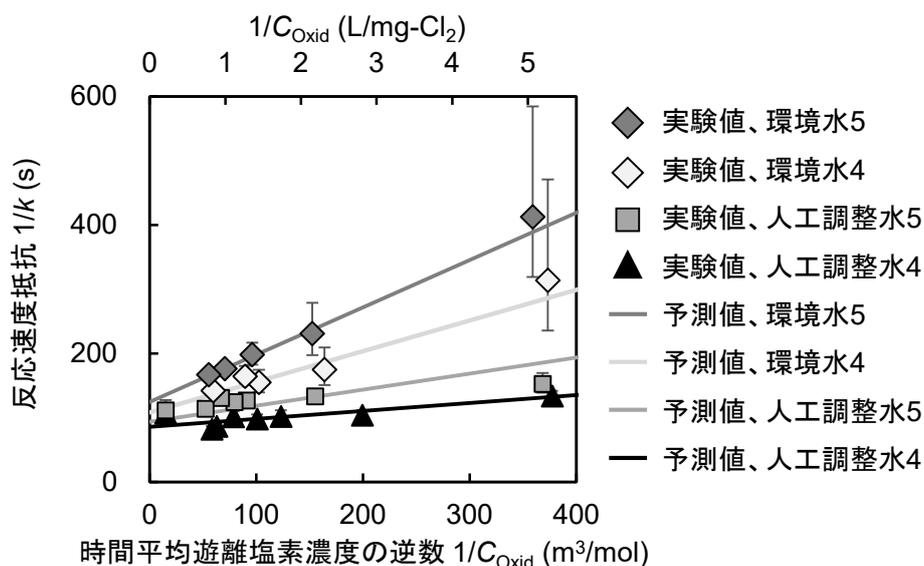


図 4.1 SPAC-chlorine の Mn 除去における遊離塩素濃度と反応速度抵抗の関係

表 4.4 反応速度モデルにより決定されたパラメータ値

$\frac{1}{Ak_F}$ (s)	$\frac{1}{Ak_A C_{\text{Site}}}$ (s)	$\frac{k_D}{k_{\text{Oxid}}}$ (mol/m ³)	θ_C (無次元)			
			環境水 5	環境水 4	人工調整水 5	人工調整水 4
77.7	7.85	0.0158	0.831	0.740	0.503	0.000*

* 反応速度モデルからの仮定値

次に、これら4つの原水の実験結果から、最小二乗法により式4.26の各パラメータを算出した(表4.4)。ここで、各パラメータ値は計算と実験結果の $1/k$ の差の二乗和が最小化されるようにパラメータ値を最適化した。同じ活性炭を使用した場合には A 、 k_A 、 C_{Site} 、 k_D 、 k_{Oxid} の5つのパラメータ値はそれぞれ一つの値を取り、水温と攪拌条件が同じ場合には k_F も同じ値であるはずである。一方で、 θ_C は原水によって異なり、人工調整水4(炭酸緩衝水)では吸着競合成分を含まないためゼロである。以上を踏まえると、表4.4に示したパラメータ値をそれぞれ独立に決定することができた。なお、計算結果の一意性は理論的な考察からも妥当であることを確認している。考察の詳細は付録A.2に示した。次に、表4.4のパラメータ値を式4.26に代入することで算出した原水ごとの $1/k$ の計算値を図4.1に実線で示した。4本の実線は実験結果のすべてのプロットに近接しており、実験結果と計算値の $1/k$ の間には高い相関係数($r^2 = 0.97$)が得られた(図4.2)。すなわち、SPAC-chlorine法における Mn^{2+} 除去への4種類の原水および遊離塩素濃度の影響が式4.26の反応速度モデルにより定量的に表現された。

式4.26に基づくと、反応速度係数はそれぞれが境膜物質移動(式4.26の右辺第1項)、吸着(第2項)、酸化/脱着(第3項)の速度抵抗として表現されている3つのパラメータグループから構成される。図4.3には、式4.26の右辺の各項に表4.4のパラメータを代入して算出した反応速度抵抗の各グループの内訳を時間平均遊離塩素濃度に対して表示した。酸化/脱着の速度抵抗は遊離塩素濃度の減少に伴い増加し、結果的に反応速度係数が減少していた。このことは、遊離塩素によって Mn^{2+} が酸化されることを考えると非常に理に適っていると思われた。環境水5(図4.3A)の遊離塩素濃度 1.0 mg/L (14.1 mmol/m^3)における反応速度抵抗の内訳は、物質移動、吸着、酸化/脱着がそれぞれ77.7、46.6、58.0 sであり、物質移動による寄与が最も大きいものの、3つの抵抗すべてが同程度に全体の反応速度に寄与していた。環境水4(図4.3B)では77.7、30.2、37.7 sであった。一方で人工調整水4(炭酸緩衝水)ではそれぞれ77.7、7.9、9.8 sであり、物質移動抵抗が全体の反応速度を決定する上で支配的だった(図4.3D)。これは、炭酸緩衝水を用いた場合の1次反応速度係数が、境膜物質移動が速度決定ステップであると仮定した場合の計算値と近い傾向を示した2、3章の考察と一致するものである。炭酸緩衝水(人工調整水4)に

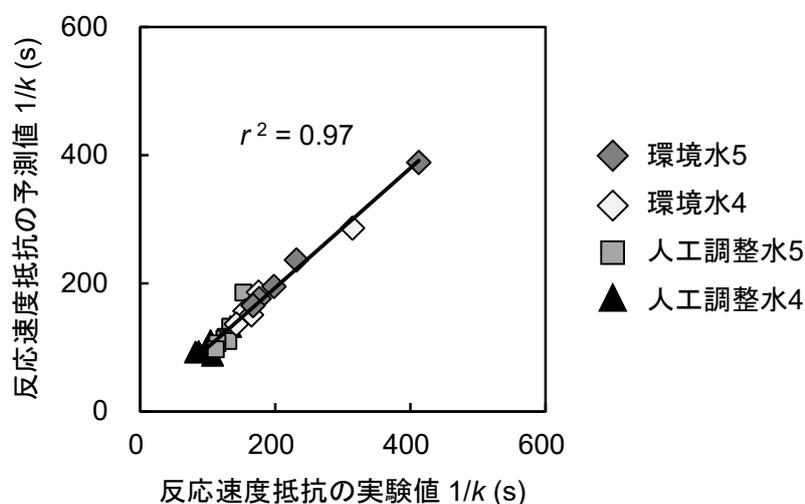


図4.2 反応速度抵抗の実験値と計算値の比較

は競合吸着成分が存在していないことから、 θ_c (競合成分による吸着サイトの占有率) の値はゼロとしている。環境水 4、5 では、 θ_c はそれぞれ 83.1% と 74.0% であり、イオン組成のみを環境水と揃えた人工調整水 5 では 50.3% だった。SPAC-chlorine 法における Mn^{2+} 除去に影響を与える主要なイオンは Ca^{2+} であるという 3 章の結果を考慮すると、環境水における Mn^{2+} 除去に有効な吸着サイトの減少は、そのほとんどが Ca^{2+} によるものと推察される。また、環境水 4、5 と人工調整水 5 (イオン調整水) の θ_c 値の差から、もう一つの主要な競合吸着物質である天然有機物 (NOM、Natural organic matter) も有効な吸着サイトを $\sim 30\%$ 減少させたことが示唆された。環境水 4 と 5 では、 θ_c は環境水 5 のほうが大きかった。二つの環境水で DOC は同程度だったことから、NOM の性質もしくは濁度などのそれ以外の成分もまた Mn^{2+} の除去に影響していることが考えられた。

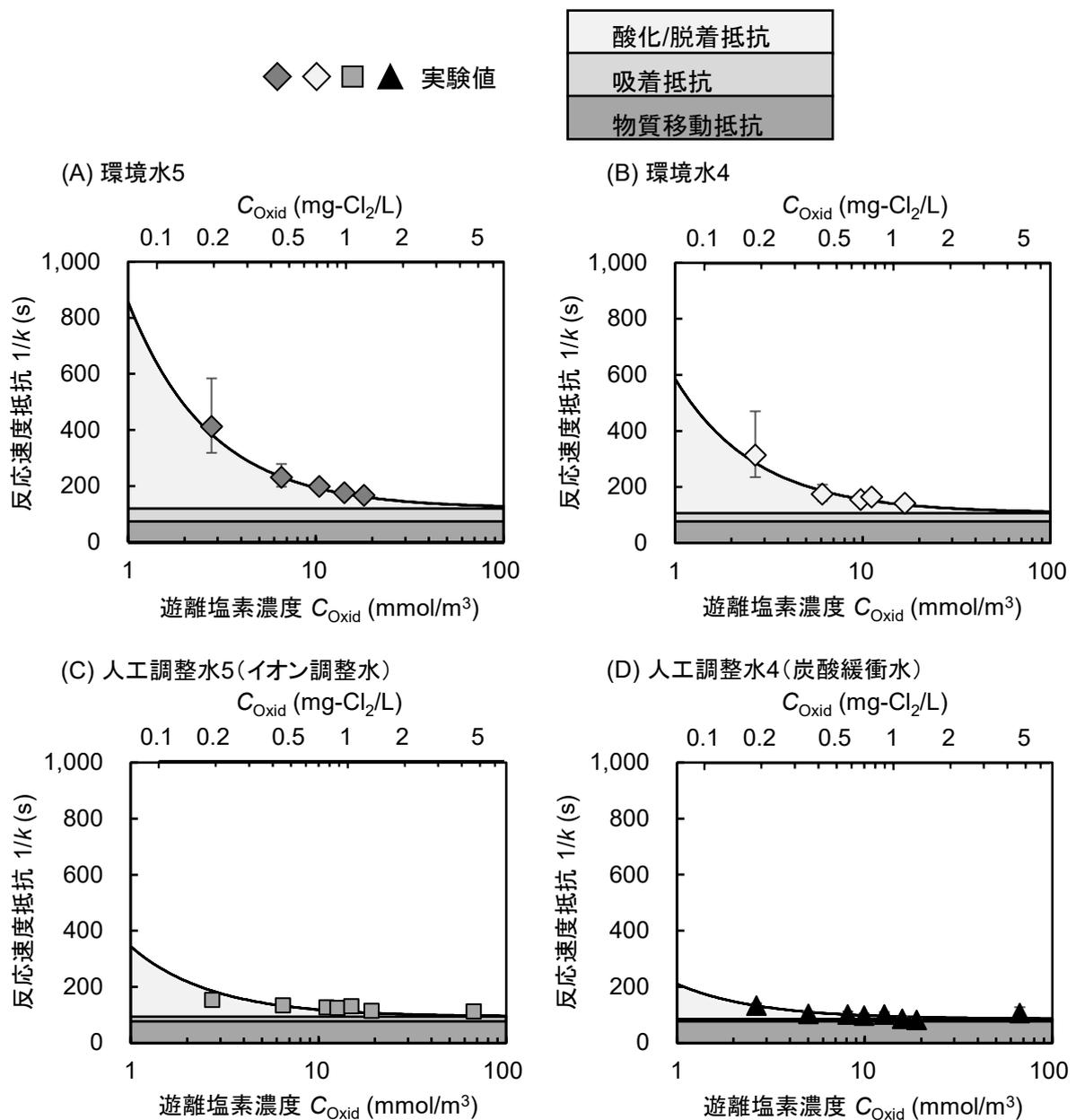


図 4.3 反応速度抵抗とその内訳への遊離塩素濃度の影響

一方、同じ質の NOM (SRNOM) を用いてその濃度を変えた実験では、 Mn^{2+} 除去の 1 次反応速度係数は Ca^{2+} 濃度と同様、DOC 濃度の増加とともに減少していた (図 3.8、3.9、3 章)。それらのデータを式 4.26 に適用すると、残存した吸着サイトの割合 ($1 - \theta_C$) は Ca^{2+} 濃度および SRNOM 濃度の増加とともに減少したことを明確に確認することができた (図 4.4)。この結果は、式 4.26 が Mn^{2+} 除去現象の解析に優れていることを示すもう一つの証拠である。先行研究において、粒状 MnO_x 触媒を用いた Mn^{2+} 除去の速度論解析では物質移動と酸化速度を組み込んだ 2 抵抗モデルが適用されている (Bierlein et al., 2015; Kenari et al., 2019; Merkle et al., 1997)。 MnO_x は活性炭よりも Mn^{2+} に対する吸着容量が大きいいため吸着の速度抵抗が小さく、また、 MnO_x の粒径は SPAC や PAC よりもはるかに大きいので物質移動抵抗が大きくなると考えられる。したがって、先行研究における 2 抵抗モデルの適用はおそらく妥当であり、我々の研究と矛盾するものではないと思われる。それでも、触媒活性や粒子径が大きく異なる MnO_x と活性炭、両方を用いた場合の Mn^{2+} 除去の速度論を同時に記述する普遍的なモデルができれば、非常に有益であると考えられる。

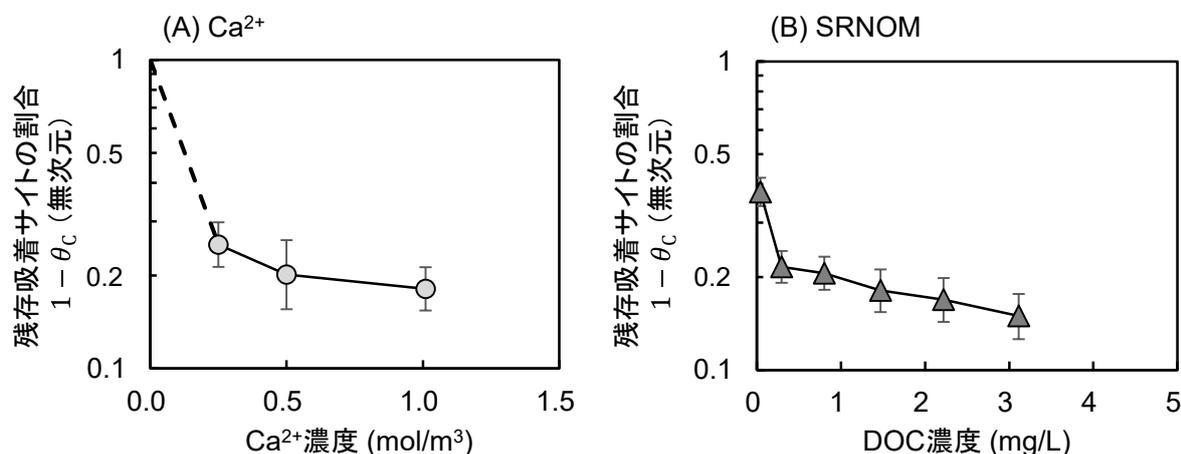


図 4.4 Mn 除去に有効な吸着サイトの割合への競合物質の影響

4.4.2 攪拌強度の影響

反応速度係数 (k) への攪拌強度の影響を図 4.5 に示した。実験データは図 4.5 中にプロットし、境膜物質移動係数の相関式 (式 A.6) から計算した k_F (詳細は付録 A.1)、それぞれ式 4.20 と表 4.4 から代入した A とそれ以外のパラメータ ($Ak_A C_{Site}$ 、 θ_C 、 k_D/k_{Oxid}) の値から式 4.26 を計算した k の予測値を実線で示した。実験値と予測値は良く一致しており、このことは、式 4.26 の妥当性をさらに立証している。実験結果、予測結果ともに、反応速度係数は攪拌強度とともに増加したが、SPAC-C1 を用いた場合 (図 4.5A) は、 $G > 1000 \text{ s}^{-1}$ の領域では予測結果に比べて実験結果が急勾配となり、速度係数の予測値から乖離していた。ここで、乖離の背景にある実験値の急激な増加は、添加時に自己凝集していた活性炭粒子が高い攪拌力によって分散したためであると仮説を立てた。なお、反応中の活性炭粒径を実際に測定することはできないため、反応速度係数の予測値は SPAC のストックスラリー中で部分的に凝集している活性炭粒子の状態が添加後にも維持されているという前提に基づいて算出している。もし仮説が正しければ、添加時にすでに分散状態にある活性炭粒子では、高 G 値領域での攪拌強度による反応速度係数の急な上昇は

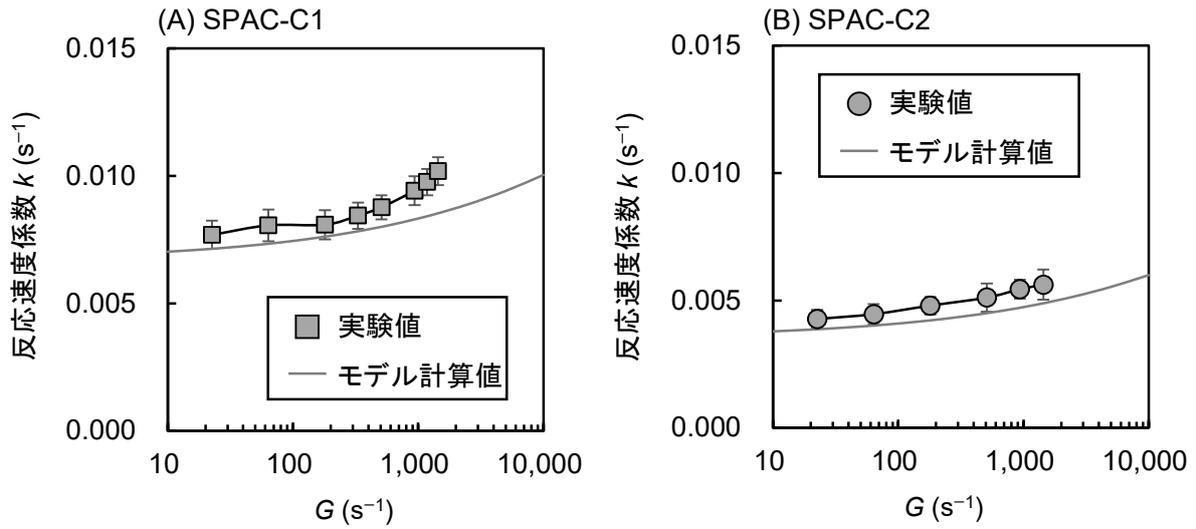


図 4.5 反応速度への攪拌強度の影響

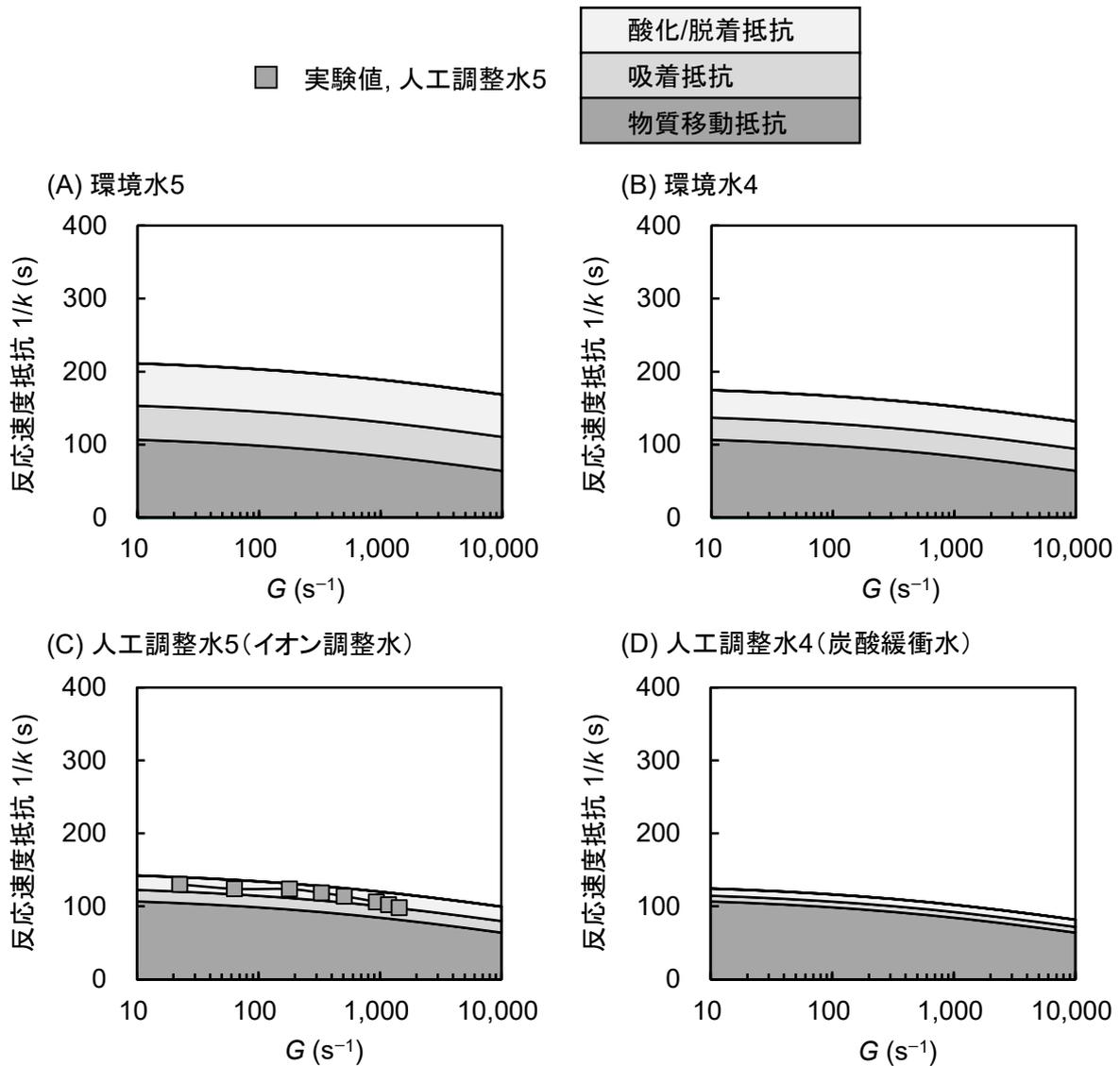


図 4.6 反応速度抵抗とその内訳への攪拌強度の影響

見られないはずである。そこで、この仮説を検証するため、分散処理前後で粒径が変わらない SPAC (SPAC-C2; 3.15 vs. 3.01 μm) を用い、攪拌強度を変化させて Mn 除去の回分式実験を行った。その結果、推測した通り SPAC-C2 では攪拌強度の増加に伴う反応速度係数実験値の急な上昇は見られなかった (図 4.5B)。このことから、SPAC-C1 の実験値で見られた急な上昇増加は、高い攪拌条件による凝集粒子の分散によるものであることが強く示唆された。

攪拌強度に対する反応速度抵抗 ($1/k$) の 3 つの抵抗成分 (境膜物質移動、吸着、酸化/脱着による速度抵抗) の内訳を図 4.6 に示した。Mn²⁺ 除去速度に対する攪拌強度の影響は炭酸緩衝水では大きかった (図 4.6D) が、環境水では物質移動抵抗が支配的でないことから小さかった (図 4.6A, B)。すなわち、膜ろ過工程の前段に設置される流通式接触槽における流量変化に伴う G 値 (乱流攪拌強度) 変動の影響は小さく、実処理における Mn 除去性能に対する流量の影響は水理的滞留時間の変化として評価できることが示唆された。

4.4.3 水温の影響

図 4.7 に、反応速度抵抗 ($1/k$) に対する水温の影響を示した。また、4.4.2 節で妥当性を検証した物質移動係数相関式 (付録 A.1 を参照) により算出した物質移動抵抗 (反応速度抵抗の 1 成分) の予測値も並べて表示した。吸着抵抗および酸化/脱着抵抗については、水温の影響が予測できなかったため図示していない。水温が上昇すると粘度が低下するため、物質移動抵抗が低下する。一方で、物質移動抵抗を構成要素の一つとする反応速度抵抗も減少した。したがって、反応速度抵抗の水温依存性は、物質移動抵抗に起因するものと考えられた。

次に、各実験水温における実験値と境膜物質移動の速度抵抗の予測値の差 (吸着と酸化/脱着の速度抵抗の和、表面反応抵抗) を水温に対してプロットした (図 4.8)。人工調整水 4 (炭酸緩衝水) では表面反応抵抗は 12–31 s の範囲であり、水温に対して明確な依存性が確認されなかった。一方で、人工調整水 5 (イオン調整水) では水温の低下に対応して明確に表面反応抵抗が増加した。式 4.26 において、表面反応抵抗に関するパラ

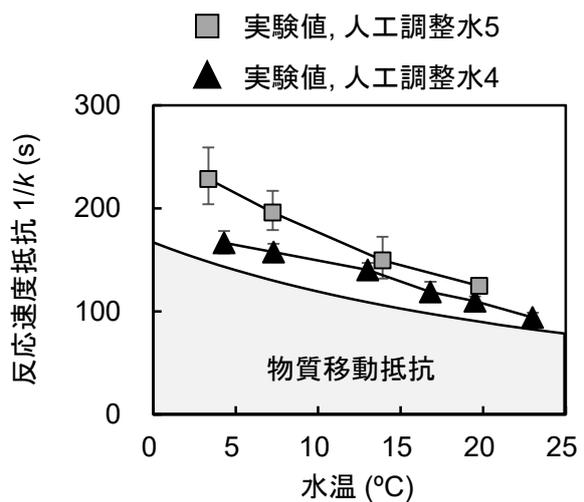


図 4.7 反応速度抵抗の水温影響

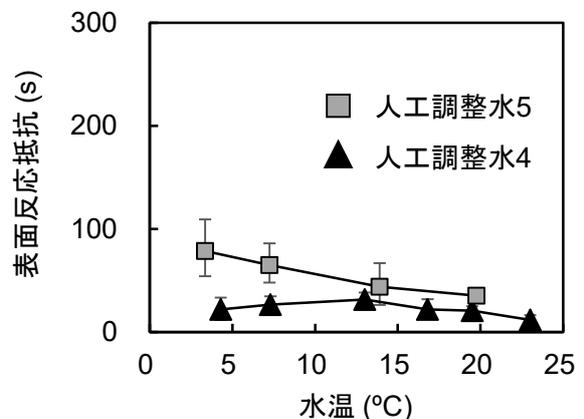


図 4.8 表面反応抵抗の水温影響

メータは $k_A C_{\text{Site}}$ 、 k_D/k_{Oxid} 、および θ_C である。人工調整水 4 (炭酸緩衝水)においては θ_C はゼロであり(4.4.1 に記載)、表面反応抵抗の水温依存性も確認されなかった。このことから、 $k_A C_{\text{Site}}$ と k_D/k_{Oxid} の水温影響は無視できるものと考えられた。そのため、人工調整水 5 (イオン調整水)で確認された表面反応抵抗の水温依存性は θ_C (共存する物質、主に Ca^{2+} 、が占める吸着サイトの割合、4.4.1 で詳述)が水温の低下に伴い増加したためであることが示唆された。

このことは、水温の低下に伴い Ca^{2+} の吸着が促進されるというゼオライトやカオリナイトを用いた吸着の研究 (Aragaw and Ayalew 2019)と一致する。ただし、水温の上昇により Ca^{2+} の吸着が促進されたことを報告している他の研究 (Borhade and Kankrej; 2017; Wang et al., 2021; Xue et al., 2014)もあることも付記する。したがって、人工調整水 5 における水温による表面反応抵抗の変化は、低水温で Ca^{2+} の吸着が促進され、 θ_C が増加することによるものと考えられる。人工調整水 4 ではすべての水温で θ_C はゼロであり、表面反応抵抗の水温依存的な変化は見られなかった。すなわち、水温の低下に伴う Mn^{2+} 除去速度の低下には粘度の上昇による物質移動速度の低下だけでなく、活性炭への共存物質 (主に Ca^{2+})の吸着が促進されたことによる Mn^{2+} の有効吸着サイトの減少も関係していると考えられた。

4.4.4 活性炭粒径の影響

図 4.9 において、活性炭粒径に対する Mn^{2+} 除去の反応速度係数 (k)の実験値と予測値の比較を試みた。式 4.26 から算出した予測値との比較のため、活性炭 PAC-B を粉砕して作製した 9 種類の活性炭を用いた回分式実験の結果 (反応速度係数) を粒径 ($D_{L3,2}$) に対してプロットした。

実験値と予測値はおおむね一致しており、どちらも両対数グラフ上で直線的な関係 (べき乗関係) を示していた。さらに詳しく見ると、予測値は実験値よりも急な傾きを持ち、大きな粒子の範囲では実験値が予測値よりも大きいことがわかる。これは粒子の形状や表面特性の違いによるものと考えられる。すなわち、予測値の算出において粒子の球形度などの一連のパラメータ値は粒子径に依存しない (Armenante and Kirwan, 1989) ことを前提としているが、実際の活性炭ではこれらの値は粒子径によって異なった可能性がある。全体の傾向としては、実験値と予測値ともに活性炭の粒子径が Mn^{2+} 除去性能に強く影響していることがわかる。

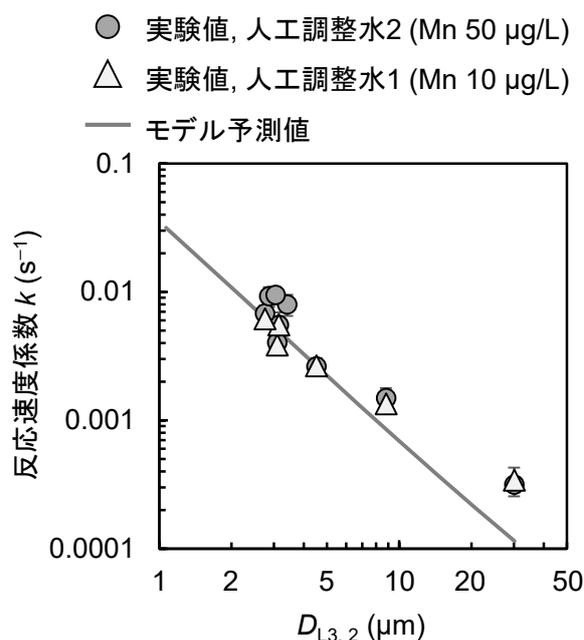


図 4.9 反応速度係数と粒径の関係

4.4.5. 活性炭の種類および木炭の影響

11種類の活性炭と活性化処理をしていない木炭の反応速度係数(k)の実験値を粒子径に対してプロットした(図 4.10)。種類は異なるが、粒径が大きくなると反応速度が減少するおおよその傾向が見られ、これは 4.4.4 節で原料が同じ活性炭を対象とする実験で確認された実験結果および予測値と同様であった。

複数の活性炭と木炭の個々の違いに着目すると、粒径の近い 2 種類の木質系活性炭 (SPAC-C1、 $D_{L3,2} = 2.21 \mu\text{m}$; SPAC-E、 $D_{L3,2} = 2.13 \mu\text{m}$) の反応速度係数はそれぞれ 0.0091 s^{-1} と 0.0044 s^{-1} であり、2.1 倍の差があった。また、木炭と活性炭 (SPAC-C1) では、粒径は同じでも 2.2 倍の差があった。これらの個体差が吸着サイト濃度(C_{Site})のみに起因すると仮定し、式 4.26、4.20、A.6 (付録 A.1) を適用することで C_{Site} の比較を行ったところ、活性炭と木炭で 8 倍も異なっていることがわかった。細孔内に大きな表面積を有する活性炭 ($\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) (Matsui et al., 2015) では、活性化処理前の木炭 ($< 400 \text{ m}^2/\text{g}$) (Hitomi et al., 1993; Sontheimer et al., 1988) よりも Mn^{2+} 除去速度が明らかに高いという傾向は見られなかったが、これは活性炭粒子の外表面で Mn^{2+} 除去反応が起こるといふ 2 章で考察された結果と一致するものである。また、ヤシ殻系および石炭系活性炭は、木質系活性炭に比べ酸素含有量が少なく極性が低いことが報告されている (Matsui et al., 2015; Pan et al., 2017; Partlan et al., 2016; Pendleton et al., 2002)。しかし、 Mn^{2+} 除去に関しては活性炭原料による優劣の明確な傾向は見られなかった。活性炭の特性と Mn^{2+} 除去性能の関係、特に Mn^{2+} の競合吸着についてはさらなる研究が必要であるが、これらの知見は、調達段階に適切な原料を選択し、製造時の活性化条件を最適化することで Mn^{2+} 除去性能を向上させることができることを示唆している。ただし、活性炭の特性以上にその粒径の影響が大きく、粒径 $2 \mu\text{m}$ の場合の反応速度は粒径 $30 \mu\text{m}$ の 12–27 倍であった。

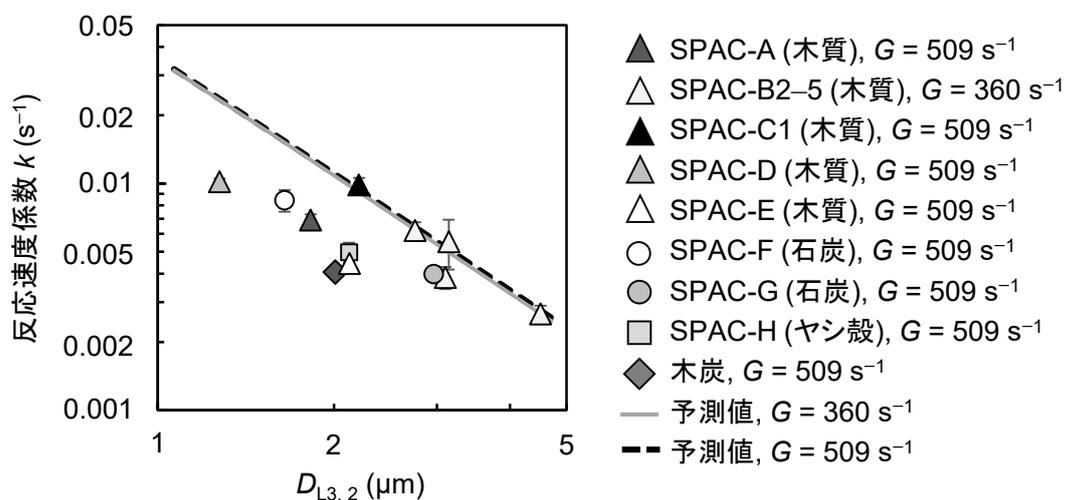


図 4.10 活性炭と木炭の種類と粒径が反応速度に与える影響

4.5 本章のまとめ

本章では、SPAC-chlorine 法による Mn^{2+} 除去の検討において、2、3 章で得られてきた知見に基づいて微量濃度物質の触媒表面酸化による除去の速度式を誘導した。そのうえで、誘導した式をこれまで得られてきた一連の実験結果との比較解析に適用することで、SPAC-chlorine 法による微量濃度の Mn の触媒酸化除去速度を定量的に解析した。

(1) 境膜物質移動抵抗モデル、Eley-Rideal 機構の表面反応モデル、擬似定常状態仮説を導入し、酸化対象物質が酸化剤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、結果として境膜物質移動、吸着、酸化脱着の 3 つの速度抵抗の線形結合で表される 1 次反応の総括除去速度モデルを導出することができた。また、誘導したモデル式により各抵抗の寄与の評価を容易に行うことができた。回分式反応における反応速度式は以下の通りである。

$$\frac{dC_M}{dt} = -K_R A C_M$$

$$\frac{1}{K_R} \equiv \frac{1}{k_F} + \frac{1}{k_A C_{\text{Site}}(1 - \theta_C)} + \frac{k_D}{k_A k_{\text{Oxid}} C_{\text{Site}}(1 - \theta_C) C_{\text{Oxid}}}$$

(2) このモデルは、水質、遊離塩素濃度、攪拌強度、水温、活性炭粒径を変化させた場合の Mn^{2+} 除去速度係数について、すべての実験結果によく適合した。

(3) Mn^{2+} を $10 \mu\text{g/L}$ 含む環境水、遊離塩素濃度 $1.0 \text{ mg-Cl}_2/\text{L}$ 、攪拌強度 509 s^{-1} 、水温 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ の実用的な条件において、境膜物質移動、吸着、および酸化/脱着の除去速度抵抗はそれぞれ 77.7 、 46.6 、 58.0 s であり、除去速度に対するこれらの寄与はおおむね等しいことが確認できた。

(4) 競合物質のない原水では、水温が Mn^{2+} 除去速度に与える影響は、粘度の変化に伴う物質移動係数の変化で説明できる。上式では、吸着・脱着・酸化に関する $k_A C_{\text{Site}}$ と k_D/k_{Oxid} は温度の影響を受けないと考えられる。競合陽イオンによる吸着サイトの減少は、水温が低いほど大きくなると考えられる。したがって、低水温では、粘度上昇による物質移動速度の低下に加え、競合陽イオンによる吸着が促進されるため、 Mn^{2+} の除去速度が大きく低下することがわかった。

(5) 活性炭と木炭では、粒子表面の吸着サイト濃度に 8 倍の差があり、その結果として得られた除去速度係数には 2.2 倍の差があった。しかし、除去速度係数にとってより重要な要因は、反応中の活性炭の粒径である。

参考文献

- Al-Sakkari, E.G., El-Sheltawy, S.T., Attia, N.K., Mostafa, S.R., 2017. Kinetic study of soybean oil methanolysis using cement kiln dust as a heterogeneous catalyst for biodiesel production. *Appl. Catal. B Environ.* 206, 146–157.
- Aragaw, T.A., Ayalew, A.A., 2019. Removal of water hardness using zeolite synthesized from Ethiopian kaolin by hydrothermal method. *Water Pract. Technol.* 14, 145–159.
- Armenante, P.M., Kirwan, D.J., 1989. Mass transfer to microparticles in agitated systems. *Chem. Eng. Sci.* 44, 2781–2796.
- Baxter, R.J., Hu, P., 2002. Insight into why the Langmuir-Hinshelwood mechanism is generally preferred. *J. Chem. Phys.* 116, 4379–4381.
- Bierlein, K.A., Knocke, W.R., Tobiason, J.E., Subramaniam, A., Pham, M., Little, J.C., 2015. Modeling manganese removal in a pilot-scale postfiltration contactor. *J. Am. Water Works Assoc.* 107, E109–E119.
- Borhade, A. V., Kankrej, S.R., 2017. An Efficient Cost-Effective Removal of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Cu^{2+} Ions from Aqueous Medium Using Chlorosodalite Synthesized from Coal Fly Ash. *J. Chem. Eng.* 62, 596–607.
- Boudart, M., Djega-Mariadassou, G., 2014. *Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*. Princeton University Press, Princeton, NJ, USA.
- Carlson, K.H., Knocke, W.R., Gertig, K.R., 1997. Optimizing treatment through Fe and Mn fractionation. *J. / Am. Water Work. Assoc.* 89, 162–171.
- Chantrasa, A., Phlernjai, N., Goodwin, J.G., 2011. Kinetics of hydrotalcite catalyzed transesterification of tricaprilyn and methanol for biodiesel synthesis. *Chem. Eng. J.* 168, 333–340.
- Chorkendorff, I. (Ed.), Niemantsverdriet, J.W., 2007. *Concepts of modern catalysis and kinetics*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Dhawane, S.H., Al-Sakkari, E.G., Kumar, T., Halder, G., 2021. Comprehensive elucidation of the apparent kinetics and mass transfer resistances for biodiesel production via in-house developed carbonaceous catalyst. *Chem. Eng. Res. Des.* 165, 192–206.
- Ercan, C., Dautzenberg, F.M., Yeh, C.Y., Barner, H.E., 1998. Mass-transfer effects in liquid-phase alkylation of benzene with zeolite catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 1724–1728.
- Gómez-Marín, A.M., Hernández-Ortiz, J.P., 2014. Langmuir-Hinshelwood mechanism including lateral interactions and species diffusion for CO electro-oxidation on metallic surfaces. *J. Phys. Chem. C* 118, 2475–2486.
- Hatziantoniou, V., Andersson, B., Schöön, N.H., 1986. Mass Transfer and Selectivity in Liquid-Phase Hydrogenation of Nitro Compounds in a Monolithic Catalyst Reactor with Segmented Gas-Liquid Flow. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25, 964–970.
- Hitomi, M., Kera, Y., Tatsumoto, H., Ikuta, N., Kawafune, I., Abe, I., 1993. Evaluation of Adsorption Property of Porous Carbon Materials (II). *TANSO* 156, 22-28. (in Japanese).

- Kenari, S.L.D., Shabaniyan, J., Barbeau, B., 2019. Dynamic modeling of manganese removal in a pyrolusite fluidized bed contactor. *Water Res.* 154, 125–135.
- Li, G., Hao, H., Zhuang, Y., Wang, Z., Shi, B., 2019. Powdered activated carbon enhanced Manganese(II) removal by chlorine oxidation. *Water Res.* 156, 287–296.
- Matsui, Y., Nakao, S., Sakamoto, A., Taniguchi, T., Pan, L., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2015. Adsorption capacities of activated carbons for geosmin and 2-methylisoborneol vary with activated carbon particle size: Effects of adsorbent and adsorbate characteristics. *Water Res.* 85, 95–102.
- Merkle, P.B., Knocke, W.R., Gallagher, D., Little, J.C., 1997. Dynamic Model for Soluble Mn²⁺ Removal by Oxide-Coated Filter Media. *J. Environ. Eng.* 123, 650–658.
- Misono, M., 2013. *Heterogeneous catalysis of mixed oxides : perovskite and heteropoly catalysts*, 1st ed. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.
- Nakanishi, H., 1967. Kinetics of Continuous Removal of Manganese in a MnO₂- Coated Sand Bed. *Kogyo Kagaku Zasshi (Journal Chem. Soc. Japan)* 70(4) (in Japanese).
- Pan, L., Nishimura, Y., Takaesu, H., Matsui, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2017. Effects of decreasing activated carbon particle diameter from 30 Mm to 140 nm on equilibrium adsorption capacity. *Water Res.* 124, 425–434.
- Partlan, E., Davis, K., Ren, Y., Apul, O.G., Mefford, O.T., Karanfil, T., Ladner, D.A., 2016. Effect of bead milling on chemical and physical characteristics of activated carbons pulverized to superfine sizes. *Water Res.* 89, 161–170.
- Pendleton, P., Wu, S.H., Badalyan, A., 2002. Activated carbon oxygen content influence on water and surfactant adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 246, 235–240.
- Prins, R., Wang, A., Li, X., 2016. *Introduction to Heterogeneous Catalysis, Advanced Textbooks in Chemistry*. World Scientific Publishing, Singapore.
- Ross, J.R.H., 2012a. The Kinetics and Mechanisms of Catalytic Reactions, in: *Heterogeneous Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 123–142.
- Ross, J.R.H., 2012b. Large-Scale Catalytic Reactors, in: *Heterogeneous Catalysis*. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 143–169.
- Satterfield, C.N., 1969. *Mass transfer in heterogeneous catalysis*. M.I.T. Press, Cambridge, MA, USA.
- Sontheimer, H., Crittenden, J.C., Summers, R.S., 1988. *Activated Carbon for Water Treatment*, First. ed. DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universitat Karlsruhe (TH), Karlsruhe, Germany.
- Takaesu, H., Matsui, Y., Nishimura, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2019. Micro-milling super-fine powdered activated carbon decreases adsorption capacity by introducing oxygen/hydrogen-containing functional groups on carbon surface from water. *Water Res.* 155, 66–75.
- Wang, Z., Feng, Z., Yang, L., Wang, M., 2021. Effective removal of calcium and magnesium ions from water by a novel alginate–citrate composite aerogel. *Gels* 7(3), 125.
- Xue, Z., Li, Z., Ma, J., Bai, X., Kang, Y., Hao, W., Li, R., 2014. Effective removal of Mg²⁺ and Ca²⁺ ions by mesoporous LTA zeolite. *Desalination* 341, 10–18.

Zhao, Y., Kitajima, R., Shirasaki, N., Matsui, Y., Matsushita, T., 2020. Precoating membranes with submicron super-fine powdered activated carbon after coagulation prevents transmembrane pressure rise: Straining and high adsorption capacity effects. *Water Res.* 177, 115757.

第 5 章

結論

5.1 本研究で得られた知見

本研究では、微粉化活性炭 (SPAC) と遊離塩素を用いた Mn^{2+} 除去方法 (SPAC-chlorine 法) を研究対象として、 Mn^{2+} 除去性能とシステム構成の 2 つの視点から浄水処理への適用性の評価を行った。研究の成果を以下に示す。

第 2 章では、はじめに本研究の経緯となる SPAC-chlorine 法が発見された膜ろ過実証プラントの結果を紹介した。プラントで得られた結果では SPAC と遊離塩素を添加した条件では水道原水 (環境水) 中の Mn 濃度 (23 $\mu\text{g/L}$) が膜ろ過水では 1 $\mu\text{g/L}$ 未満まで除去されており、実用適用が期待できる Mn 除去効果だった。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 SPAC が存在することで遊離塩素の Mn^{2+} 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、回分式実験において、Mn 濃度は 1 次反応速度様式に適合して極低濃度 (0.1 $\mu\text{g/L}$ 未満) まで除去された。SPAC-chlorine 法による Mn 除去の反応速度は初期 Mn^{2+} 濃度が高くない場合には同程度だったが、高い場合には SPAC 表面への多量の Mn 酸化物の析出により低下した。また、粒径 10–30 μm の粉末活性炭を粉砕、微粉化することで反応速度は大幅に向上した。ただし、粒径 1–2 μm 以下の SPAC 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、かつ反応速度は凝集状態の SPAC の粒径に反比例した。すなわち、粒径 1–2 μm 以下の SPAC では反応速度はあまり変わらず、最低限の投入エネルギーで高い Mn^{2+} 除去性能が望める 1–2 μm の SPAC が Mn 除去には適していた。

第 3 章では実用条件下の Mn 除去性能を評価するため、膜ろ過実証プラントに SPAC-chlorine を適用し、実用想定フローにおける Mn 濃度推移の実態調査を行った。その結果、プラント実験では回分式実験とは Mn 濃度推移が大きく異なっていた。両実験の条件から影響因子の候補を抽出し、それらを 1 つずつ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 μm 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性 Mn が存在していた。コロイド性 Mn は Mn^{2+} とは異なり、SPAC・遊離塩素・MF 膜 (孔径 0.2 μm) ろ過の組み合わせでは除去されなかった。ただし、コロイド性 Mn は MF 膜ろ過の前段にポリ塩化アルミニウム (PACl) による凝集を行うか、ろ過膜として分画分子量 10 kDa 以下の UF 膜を適用することで除去された。すなわち、SPAC-chlorine・凝集・MF 膜ろ過処理もしくは SPAC-chlorine・UF 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を示した。一方で、 Mn^{2+} 除去反応中に PACl を添加すると、SPAC 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。再溶解は低水温かつ弱い攪拌条件で促進した。一方、低水温でも攪拌強度を上げて局所的な酸性を防ぐ、もしくは Mn^{2+} 除去反応が十分に進行してから PACl を添加することにより再溶解は抑制が可能だった。PACl 添加による Mn 除去性能の低下および条件次第での Mn 濃度の上昇を踏まえると、SPAC-chlorine によって Mn^{2+} を十分に除去した後に PACl を添加することが望ましいプロセス構成であるといえる。また、Mn 除去性能は Ca^{2+} 、

Mg²⁺、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 °C から 4 °C に低下することで約 50%、攪拌強度 G 値が 1440 s⁻¹ から 23 s⁻¹ に低下することで約 25% 減少した。1 次反応速度係数実験値と水温および G 値の関係は、既往研究の相関式と物性値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、Mn²⁺ 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予測値に比べて実験値は小さく、また、物質移動が律速である場合には反応速度は Ca²⁺ などの競合吸着成分の影響を受けないことから、反応速度の決定には物質移動に加えて吸着や酸化の過程も寄与していることが示唆された。

第 4 章では、2、3 章で確認された SPAC-chlorine 法の Mn²⁺ 除去性能への諸影響と定量的に整合する触媒 (SPAC) 表面酸化による微量物質除去の反応速度モデルの構築を試みた。境膜物質移動、Eley-Rideal 機構の表面吸脱着と酸化反応、および擬似定常状態仮説を導入し、さらに酸化対象物質 (Mn²⁺) 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、1 次反応速度様式の総括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、総括 1 次反応速度係数が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で表現された。また、実験で得られた反応速度係数の競合吸着成分、遊離塩素濃度、攪拌強度、水温、活性炭粒径の影響のすべてが誘導した反応速度モデルの計算結果で定量的に表現されることを確認し、その妥当性を示した。次に、得られた反応速度モデルを用いて Mn²⁺ 除去速度への境膜物質移動、吸着、脱着と酸化反応の寄与の評価を行った。その結果、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を占めること、および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することを示した。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 Mn²⁺ の拡散係数 (流体の粘度) の水温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 Ca²⁺ 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た。これは、低水温で競合吸着成分 (Ca²⁺) の吸着が促進することで Mn²⁺ の吸着容量が減少したためであると考えられた。Mn²⁺ の除去速度は粒径が同程度であっても活性炭の種類により最大 2 倍程度の差が確認されたが、粉末活性炭 (粒径 15–30 μm) を < 2 μm まで微粉化することで概ね粒径に反比例して反応速度は 10 倍以上に上昇することから、活性炭の粒径が SPAC-chlorine による Mn²⁺ 除去の性能の決定に最も重要な因子であることを示した。

5.2 実用的な視点と今後の展望

本論文では、SPAC-chlorine による Mn²⁺ 除去を凝集 MF 膜ろ過の前段に配置するシステム (SPAC-chlorine・凝集・MF 膜ろ過) は環境水中 Mn の除去に有力な選択肢として期待できることを示した。実用において、Mn²⁺ 除去性能が様々な因子に影響されることは運用面での懸念点であるが、高い除去性能

が望める粒径 1–2 μm の SPAC を適用し、さらに 4 章で構築した反応速度モデルを設計時の設備条件、および日々の運転条件の決定に活用することで安定的な Mn の除去が期待できる。特に、流入 Mn 濃度の変動に対して SPAC 注入率の調整による対応が可能であることは条件変更のできない接触設備を用いる従来法には無い大きな利点となる。

しかしながら、反応速度モデルのパラメータの中には、本論文の中の検討では影響因子に対する定量的な情報が得られなかった項目がある。具体的には、1) 活性炭表面の触媒作用に有効な吸着サイト濃度(C_{Site})の評価方法、2) 未評価の競合吸着成分の吸着サイトへの影響(θ_c)の定量的な影響度の 2 点であり、実用への適用のためにはこれらのデータの拡充が必要となる。

コスト面での適用性評価もまた、本研究の中で取り組むことができなかった項目である。SPAC-chlorine 法の従来法と異なる点として、接触設備を伴わないこと、および開放水面を必要としないことが挙げられる。これらのコストへの影響として、イニシャルコストは接触設備一式が不要であるため大幅な削減が見込まれる。一方でランニングコストに関しては、開放水面が必要ないことから水頭差利用によりポンプ動力の削減は見込めるものの、粉砕機の動力と活性炭費用が増えるため正味では増加するものと考えられる。詳細のコスト試算および適用条件は今後精査していきたい。

また、本研究では Mn 除去への SPAC の適用について検証を進めてきたが、浄水処理において SPAC の本来の用途は臭気物質や有機物の吸着除去である。SPAC-chlorine 法では遊離塩素の添加を構成要素とするが、一方で、微量化学物質や臭気の原因物質の活性炭への吸着が遊離塩素の共存下では阻害されるという研究も報告されている。遊離塩素に影響を受ける吸着対象成分の調査、および吸着と酸化を組み込んだ SPAC・膜ろ過システム構成の検討は実用化への最大の課題であり、今後取り組んでいきたい。

付録

A.1 境膜物質移動係数の推定式および境膜物質移動が律速段階であると仮定した場合の 1 次反応速度係数の式

Armenante and Kirwan (1989) は、微粒子を用いた実験から、以下の物質移動係数の相関式を報告している。

$$Sh \equiv \frac{k_F D_S}{D_W} = 2 + 0.52 \left(\frac{D_S^{4/3} \varepsilon^{1/3}}{\sigma} \right)^{0.52} \left(\frac{\sigma}{D_W} \right)^{1/3} \quad (\text{A.1})$$

D_S は活性炭粒子の体積表面積平均径で、粒子の等価体積径(d_V)と Wadell の真球度(ϕ)により、以下のように求められる。

$$D_S = \frac{6 \sum v_P}{\sum s_P} = \frac{\sum d_V^3}{\sum d_V^2 / \phi} \quad (\text{A.2})$$

活性炭の粒径は、レーザー光回折(LD)法を用いて測定しているため、LD法の直径(d_L)と d_V の差を考慮し、比率 ϕ を導入している(Eshel et al., 2004)。

$$\phi = d_V / d_L \quad (\text{A.3})$$

式 A.3 を式 A.2 に代入することで、式 A.4 が得られる。

$$D_S = \phi \phi D_{L3,2} \quad (\text{A.4})$$

ここで、 $D_{L3,2}$ は式 A.5 のように LD 法の測定結果から算出される。

$$D_{L3,2} \equiv \frac{\sum d_L^3}{\sum d_L^2} \quad (\text{A.5})$$

式 A.5 を式 A.1 に代入することにより、境膜物質移動係数を表す以下の式が得られる。

$$k_F = \frac{D_W}{\phi \phi D_{L3,2}} \left[2 + 0.52 \left(\frac{(\phi \phi D_{L3,2})^{4/3} G^{2/3}}{\sigma^{2/3}} \right)^{0.52} \left(\frac{\sigma}{D_W} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{A.6})$$

ここで、 ε と G の関係は以下のように表される。

$$G = \sqrt{\frac{\varepsilon}{\sigma}} \quad (\text{A.7})$$

ここで、さらに境膜物質移動が律速過程であると仮定した場合には、擬似の 1 次反応速度係数は境膜物質移動係数(k_F , 式 A.6)を用いて以下のように表される。

$$k = \frac{6C_S k_F}{\rho_S D_S} \quad (\text{A.8})$$

結果として、境膜物質移動が律速過程である場合には、1次反応速度係数は式 A.9 で表される。

$$k = \frac{6C_S D_W}{\rho_S (\varphi \emptyset)^2} \left[2 + 0.52 \left(\frac{(\varphi \emptyset D_{L3,2})^{4/3} G^{2/3}}{\sigma^{2/3}} \right)^{0.52} \left(\frac{\sigma}{D_W} \right)^{1/3} \right] \frac{1}{(D_{L3,2})^2} \quad (\text{A.9})$$

表 A.1 式 A.6 および A.9 の予測値の算出に適用したパラメータ値

活性炭の粒子状態	ρ (kg/m ³)	φ (無次元)	\emptyset (無次元)	
分散	850	0.8	0.9	
凝集	425	0.7	0.9	
$\sigma \times 10^6$ (m ² /s)				
0 °C	5 °C	10 °C	20 °C	25 °C
1.793	1.521	1.307	1.004	0.891
$D_W \times 10^{12}$ (m ² /s)				
0 °C	5 °C	10 °C	20 °C	25 °C
313	403	469	612	688

分散状態の活性炭の密度(ρ)は Pan et al. (2016)の研究によって報告されており、850 kg/m³であった。一方、本研究では活性炭粒子は凝集状態で反応に寄与していたことから、分散状態の仮定に加えて、密度の半分である 425 kg/m³を凝集粒子の密度として適用した。活性炭の Wadell's の球形度(φ)には、分散状態では Luckos and Koekemoer (2014)の報告にある範囲(0.7–0.9) の中央値を、凝集状態では球形に対する不均一性が増加していると考え低い値を採用した。LD 法による粒径の測定は、粒子体積に対して感度があり(Erdoğan et al., 2007; Varga et al., 2019)、不均一形の粒子の場合には同じの体積を持つ球形粒子に比べて同等かもしくはやや大きな LD 粒径となる可能性がある(Davis et al., 2018; de Boer et al., 2002; Eshel et al., 2004)。そのため、LD 粒径から体積均等粒径への補正係数(\emptyset)として、1.0 に近いがやや小さい値として 0.9 を採用した。水の動粘度(σ)は、AWWA and Edzwald (2011)より引用した。また、Mn²⁺の拡散係数(D_W)の温度依存性には、Li and Gregory (1974)が報告している相関式を適用した。

A.2 最小二乗法におけるパラメータ決定の理論的根拠

式 4.26 を改めて表示すると、

$$\left(\frac{1}{k}\right) = \left(\frac{1}{k_F} + \frac{1}{k_A C_{\text{Site}}(1 - \theta_C)}\right) \frac{1}{A} + \left(\frac{k_D}{k_{\text{Oxid}} k_A C_{\text{Site}}(1 - \theta_C)}\right) \frac{1}{A} \left(\frac{1}{C_{\text{Oxid}}}\right) \quad (\text{A.10})$$

式 A.10 より、 $1/k$ と $1/C_{\text{Oxid}}$ が線形相関関係にあることがわかる。この直線関係を実験的に求めると、次の式で定義される I と S の値は、それぞれ切片と傾きで与えられる(図 A.1 を参照)。

$$I \equiv \left(\frac{1}{k_F} + \frac{1}{k_A C_{\text{Site}}(1 - \theta_C)}\right) \frac{1}{A} \quad (\text{A.11})$$

$$S \equiv \left(\frac{1}{k_A C_{\text{Site}}(1 - \theta_C)} \frac{k_D}{k_{\text{Oxid}}}\right) \frac{1}{A} \quad (\text{A.12})$$

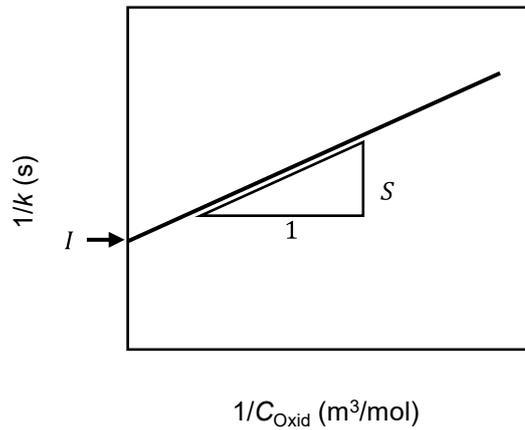


図 A.1 $1/k$ と $1/C_{\text{Oxid}}$ の線形関係の理想的なイメージ図

パラメータ k_F , A , $k_A C_{\text{Site}}$, k_D/k_{Oxid} は、同じ活性炭で同じ水温と混合条件ではそれぞれ同じ値を持つはずである。一方、競合吸着物質 (Ca^{2+} , Mg^{2+} , NOM) 濃度がゼロを含む 3 種類の水を用いて実験を行うことにより、 I と S についてそれぞれ 3 値、合計 6 値が得られる。 k_F , $k_A C_{\text{Site}}$, k_D/k_{Oxid} , 2 つの θ_C 値 (2 つの水でそれぞれ θ_{C1} と θ_{C2} , 残るもう一つの原水では Ca^{2+} , Mg^{2+} , NOM 濃度がゼロなので $\theta_C = 0$) である。説明変数は 5 つあり、その決定に用いるサンプルは 6 つ (I 値 3 つ、 S 値 3 つ) であり、自由度は 1 となる。さらに、 I と S の値は実験によって異なる(図 4.1 を参照)。したがって、説明変数であるパラメータ値を $1/k$ の誤差が最小となるように最小二乗法で決定されることは妥当である。

A.3 基礎データ 1: 回分式実験における Mn および遊離塩素濃度の時間変化

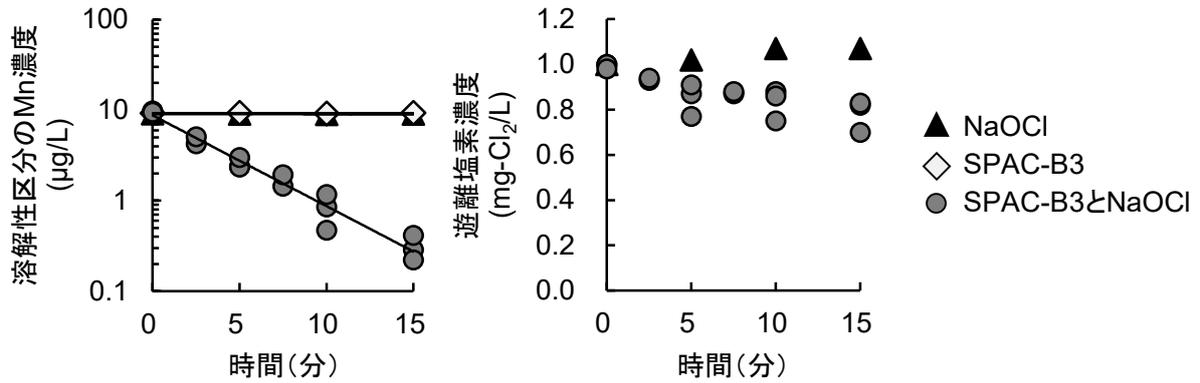


図 A.2 実験番号 1, 2 (2 章)

実験原水: 人工調整水 1

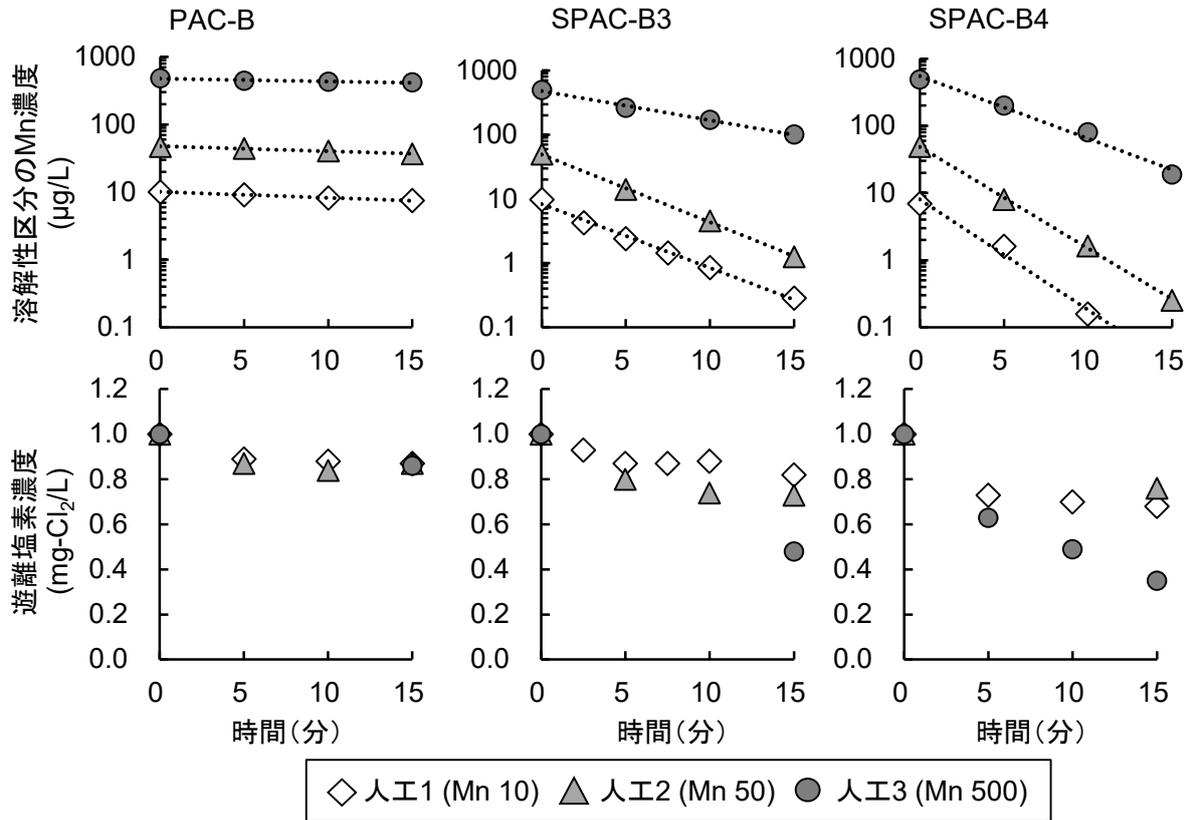


図 A.3 実験番号 3-5 (2 章)

実験原水: 人工調整水 1-3

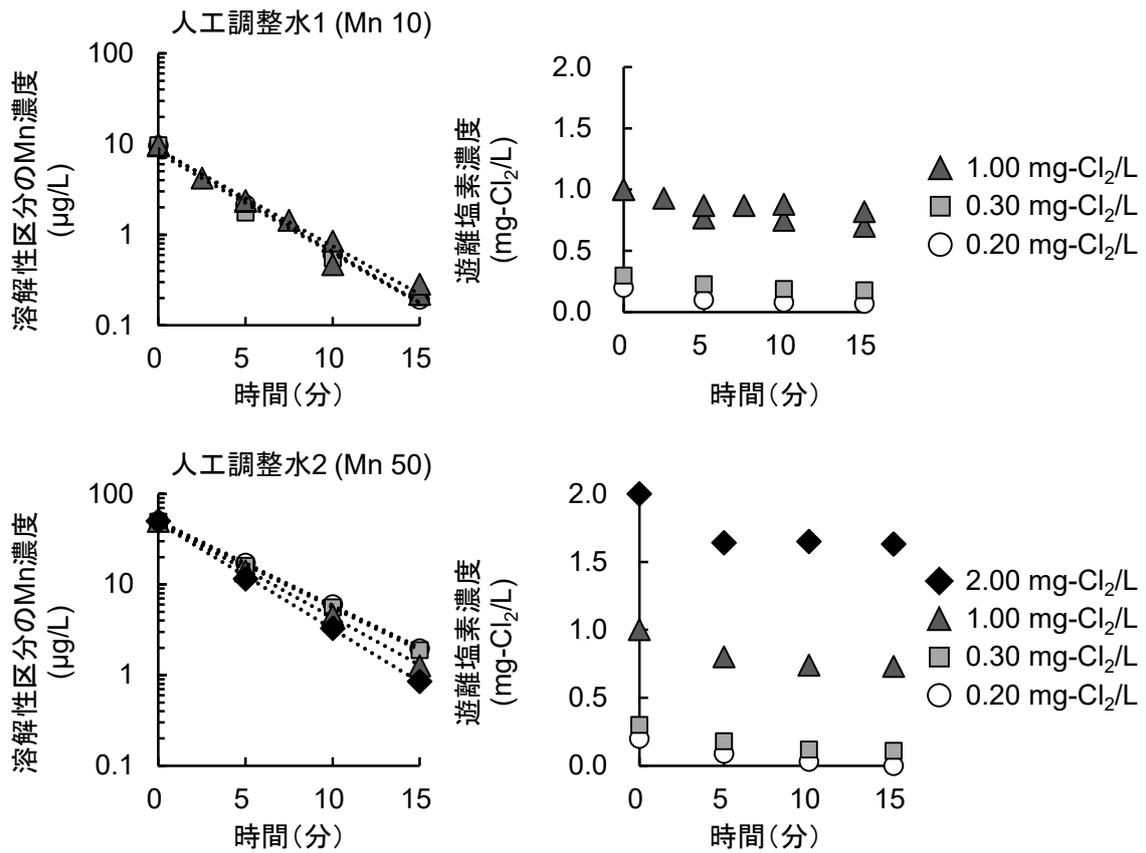


図 A.4 実験番号 6, 7(2章)

実験原水:人工調整水 1, 2

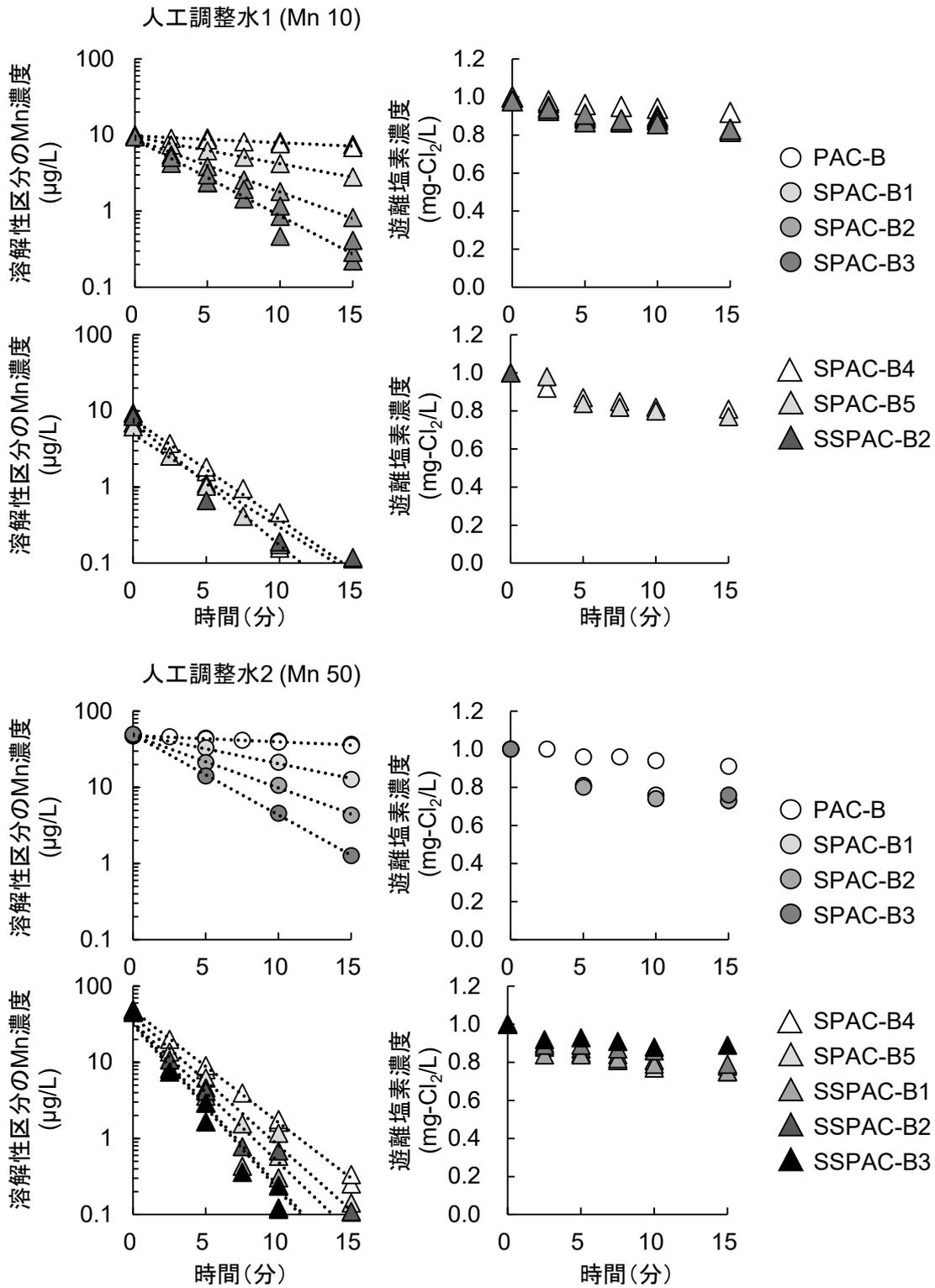


図 A.5 実験番号 8, 9(2章), 4-11, 12(4章)

実験原水: 人工調整水 1, 2

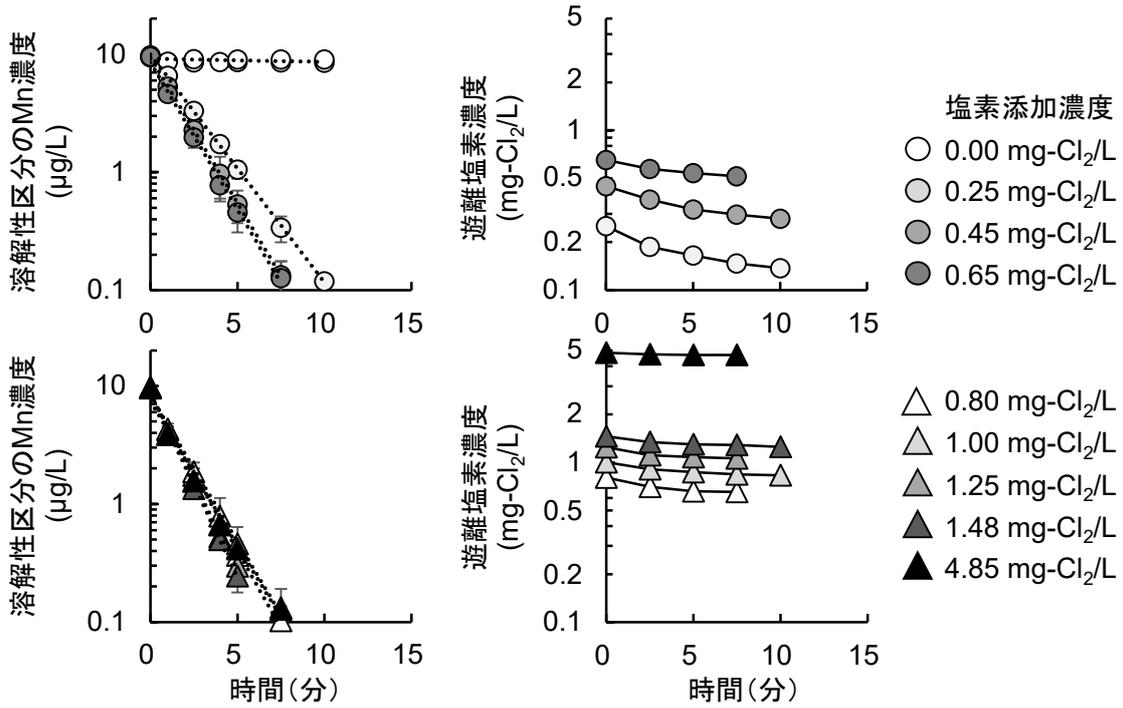


図 A.6 実験番号 B5(3章), 4-4(4章)

実験原水:人工調整水 4

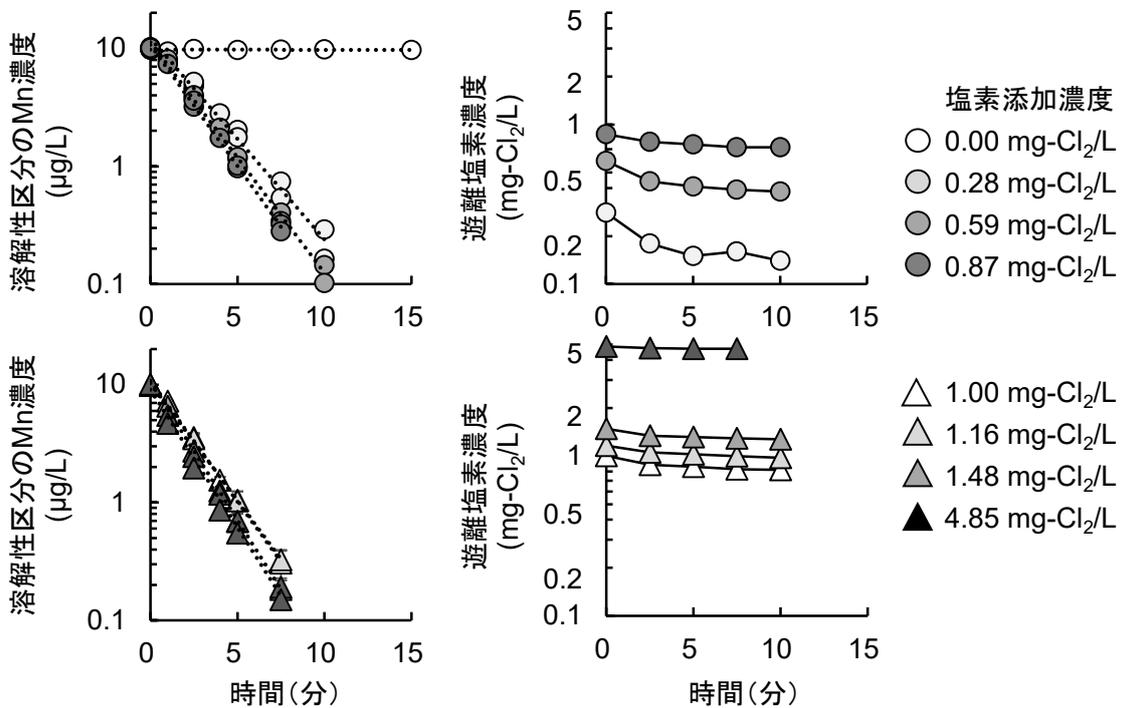


図 A.7 実験番号 B7(3章), 4-3(4章)

実験原水:人工調整水 5

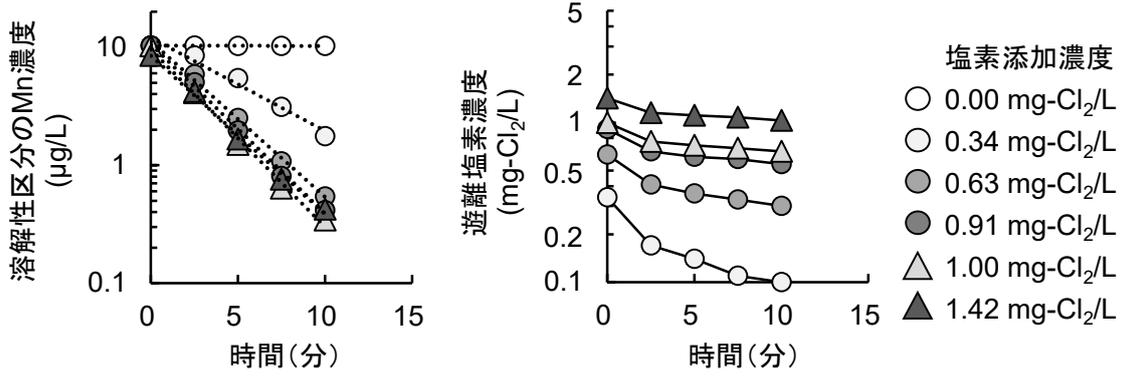


図 A.8 実験番号 B4(3章), 4-2(4章)

実験原水: 環境水 4

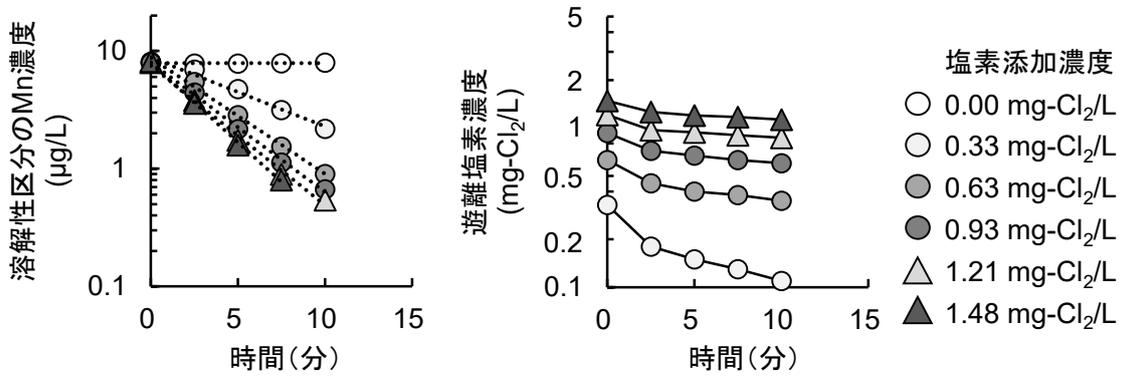


図 A.9 実験番号 4-1(4章)

実験原水: 環境水 5

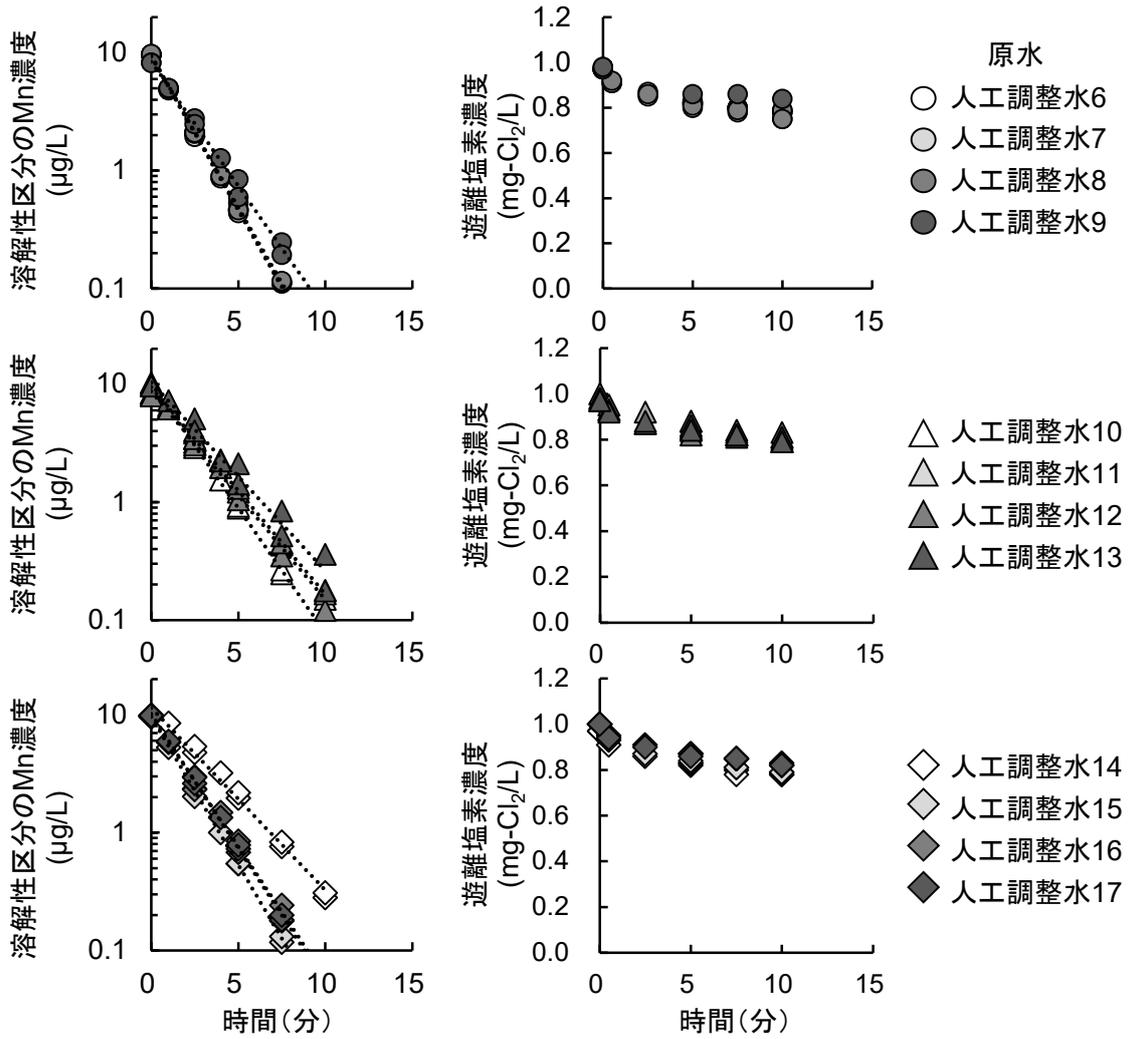


図 A.10 実験番号 B11(3章), 4-5(4章)

人工調整水 6-17

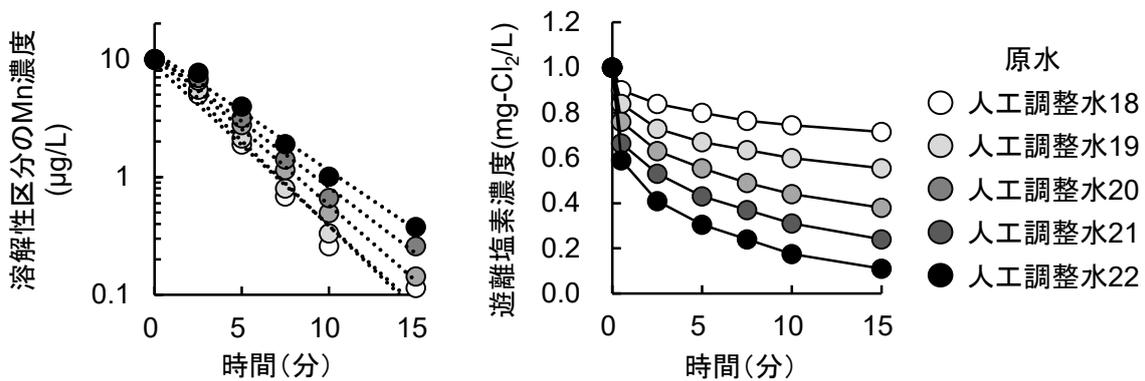


図 A.11 実験番号 B12(3章), 4-6(4章)

人工調整水 18-22

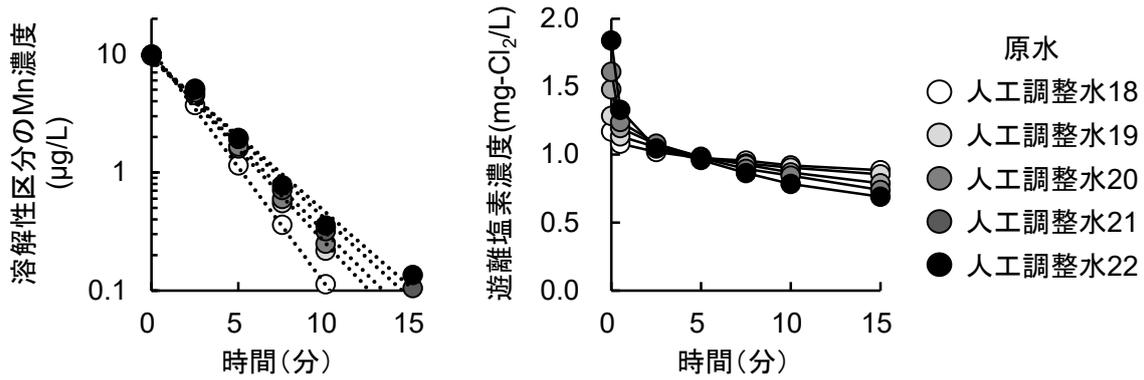


図 A.12 実験番号 B13(3章)

人工調整水 18-22

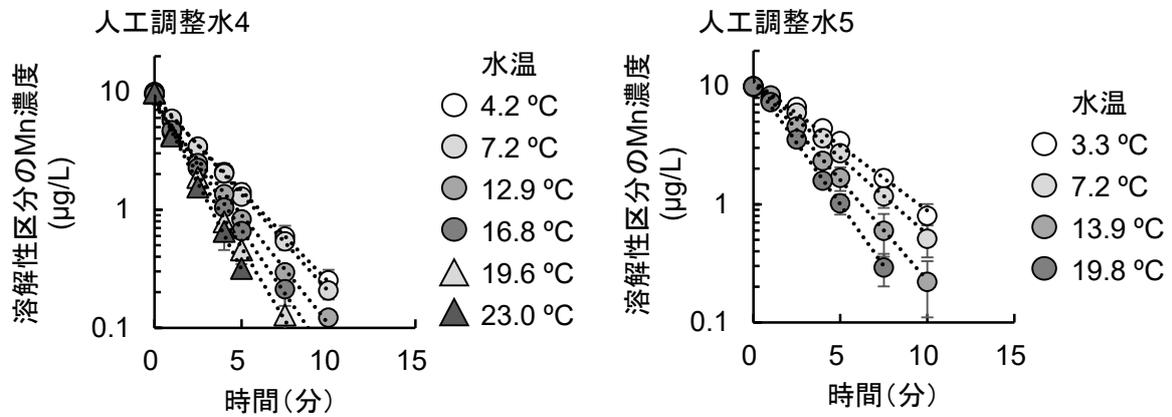


図 A.13 実験番号 B6, 8(3章), 4-9,10(4章)

人工調整水 4, 5, 水温影響

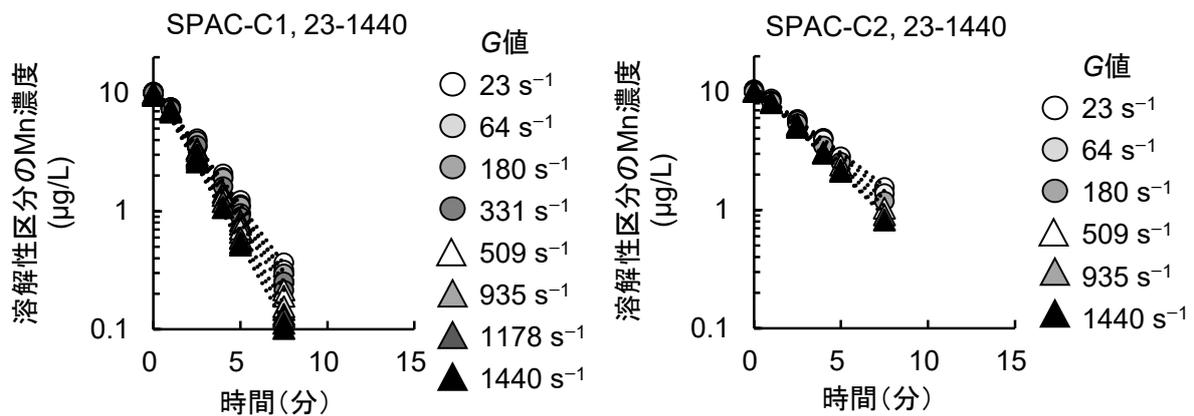


図 A.14 実験番号 B9(3章), 4-7(4章), 4-8(4章)

人工調整水 5, SPAC-C1, C2, 攪拌強度影響

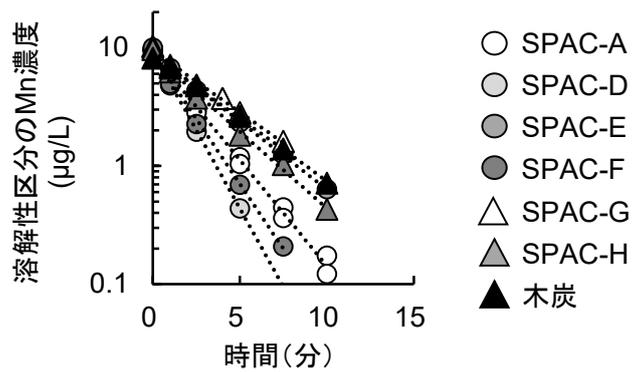


図 A.15 実験番号 4-13 (4 章)

人工調整水 5, SPAC-A, D-H, Charcoal

表 A.2 PAC-B 系を使用した回分式実験の 1 反応速度係数(図 A.2-5)

関連図	実験 番号	活性炭	実験原水	遊離塩素添加濃度 (mg-Cl ₂ /L)	1 反応速度係数 k (s ⁻¹)
A.2	1	なし	人工 1	1.00	0.0039
	2	SPAC-B1	人工 1	なし	
			人工 1	1.00	
A.3	3	PAC-B	人工 1	1.00	0.00034
			人工 2	1.00	0.00032
			人工 3	1.00	0.00015
	4	SPAC-B3	人工 1	1.00	0.0039
			人工 2	1.00	0.0040
			人工 3	1.00	0.0017
	5	SPAC-B4	人工 1	1.00	0.0054
			人工 2	1.00	0.0056
			人工 3	1.00	0.0032
A.4	6	SPAC-B3	人工 1	0.20	0.0043
				0.30	0.0042
				1.00	0.0039
	7	人工 2	0.20	0.0036	
			0.30	0.0036	
			1.00	0.0040	
			2.00	0.0045	
A.5	8 (4-11)	PAC-B	人工 1	1.00	0.00034
		SPAC-B1			0.0013
		SPAC-B2			0.0027
		SPAC-B3			0.0039
		SPAC-B4			0.0054
		SPAC-B5			0.0062
	9 (4-12)	SSPAC-B1	人工 2	1.00	0.0093
		SSPAC-B2			0.0063
		SSPAC-B3			0.0095
		PAC-B			0.00032
		SPAC-B1			0.0015
		SPAC-B2			0.0026
		SPAC-B3			0.0040
		SPAC-B4			0.0056
		SPAC-B5			0.0068
SSPAC-B2	0.0080				

表 A.3 SPAC-C1 を使用した回分式実験の 1 反応速度係数 (図 A.6-12)

関連図	実験 番号	実験 原水	遊離塩素		
			添加濃度 (mg-Cl ₂ /L)	時間平均濃度 C _{Oxid} (mg-Cl ₂ /L)	1 反応速度係数 k (s ⁻¹)
A.6	B5 (4-4)	人工 4	0.00	0.00	0.0001
			0.25	0.19	0.0075
			0.45	0.36	0.0096
			0.65	0.58	0.0098
			0.80	0.70	0.0102
			1.00	0.90	0.0098
			1.25	1.13	0.0116
			1.48	1.34	0.0122
			4.85	4.75	0.0094
A.7	B7 (4-3)	人工 5	0.00	0.00	0.0000
			0.28	0.19	0.0065
			0.59	0.46	0.0075
			0.87	0.78	0.0079
			1.00	0.89	0.0080
			1.16	1.06	0.0077
			1.48	1.36	0.0088
			4.85	4.75	0.0090
A.8	B4 (4-2)	環境水 4	0.00	0.00	0.0000
			0.34	0.19	0.0034
			0.63	0.43	0.0056
			0.91	0.69	0.0063
			1.00	0.79	0.0059
			1.42	1.19	0.0068
A.9	4-1	環境水 5	0.00	0.00	0.0001
			0.33	0.20	0.0024
			0.63	0.47	0.0043
			0.93	0.74	0.0050
			1.21	1.01	0.0057
			1.48	1.28	0.0060

次頁につづく

表 A.3 SPAC-C1 を使用した回分式実験の 1 反応速度係数 (図 A.6-12) (つづき)

関連図	実験 番号	実験 原水	遊離塩素		
			添加濃度 (mg-Cl ₂ /L)	時間平均濃度 C _{Oxid} (mg-Cl ₂ /L)	1 反応速度係数 k (s ⁻¹)
A.10	B11 (4-5)	人工 6	1.00	0.86	0.0098
		人工 7	1.00	0.87	0.0100
		人工 8	1.00	0.87	0.0100
		人工 9	1.00	0.88	0.0081
		人工 10	1.00	0.88	0.0067
		人工 11	1.00	0.88	0.0066
		人工 12	1.00	0.87	0.0067
		人工 13	1.00	0.88	0.0060
		人工 14	1.00	0.86	0.0056
		人工 15	1.00	0.88	0.0096
		人工 16	1.00	0.91	0.0085
		人工 17	1.00	0.91	0.0087
		A.11	B12 (4-6)	人工 18	1.00
人工 19	1.00			0.76	0.0058
人工 20	1.00			0.67	0.0052
人工 21	1.00			0.58	0.0047
人工 22	1.00			0.49	0.0040
A.12	B13	人工 18	1.17	1.03	0.0065
		人工 19	1.29	1.06	0.0063
		人工 20	1.48	1.12	0.0059
		人工 21	1.61	1.14	0.0057
		人工 22	1.84	1.18	0.0055

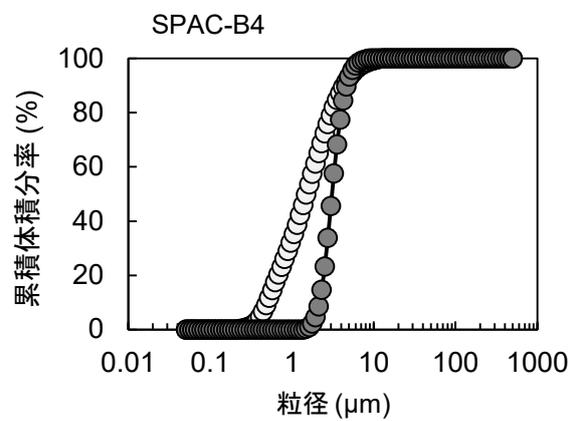
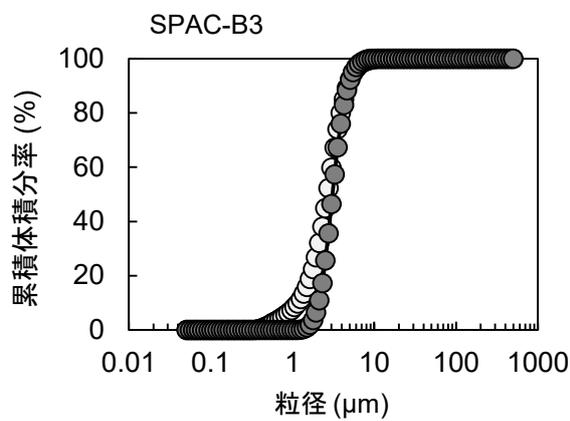
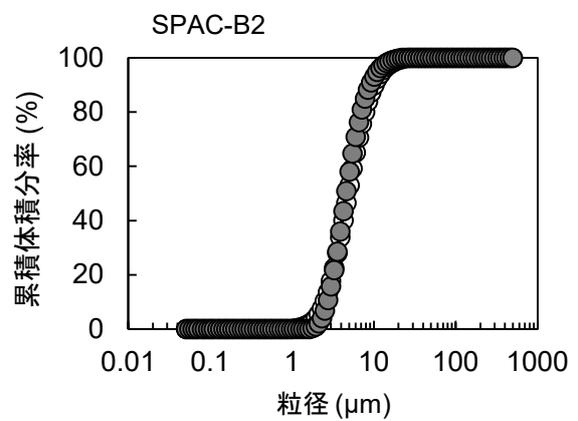
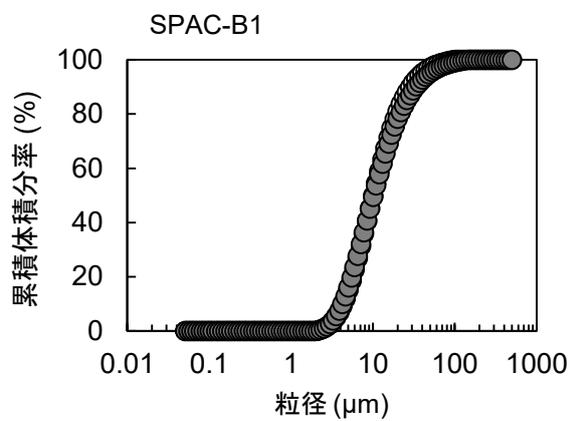
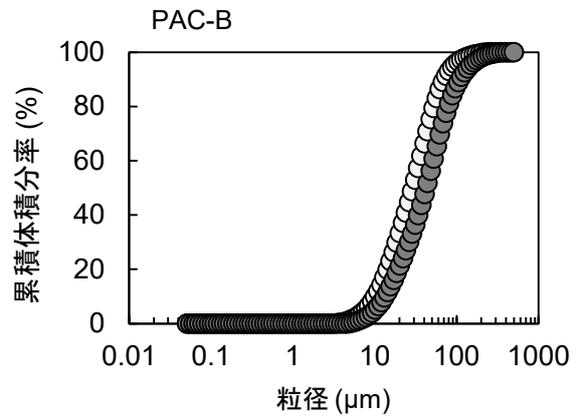
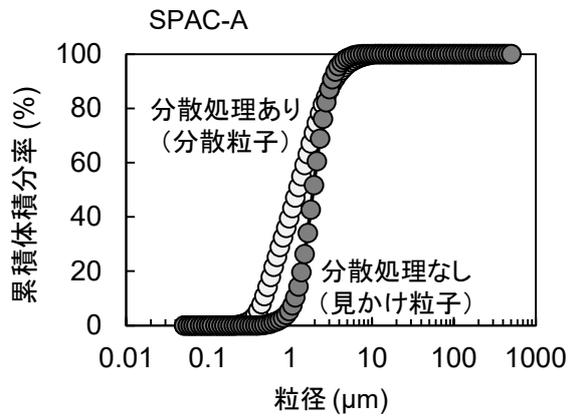
表 A.4 SPAC-Cを使用した回分式実験の1反応速度係数(図 A.13, 14)

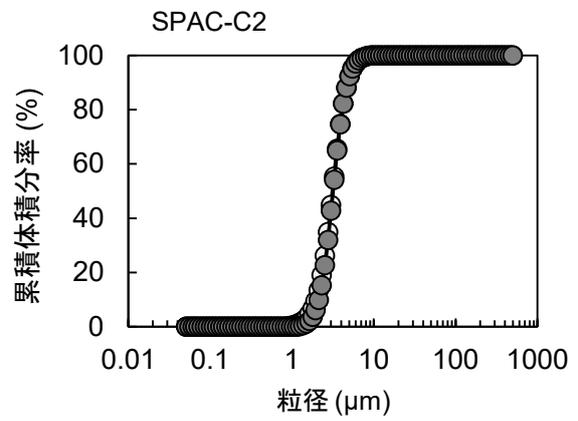
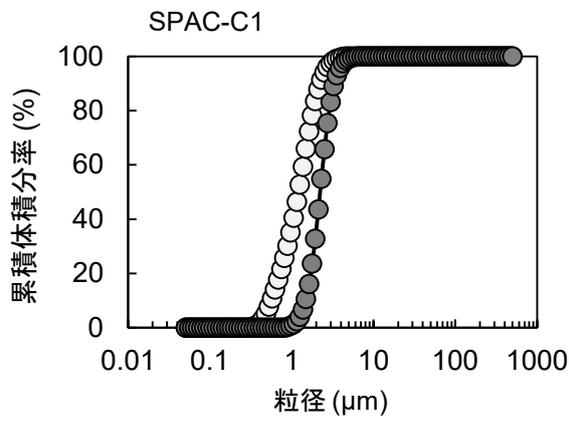
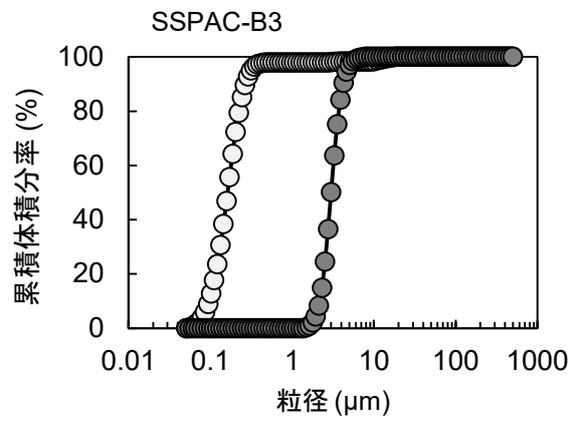
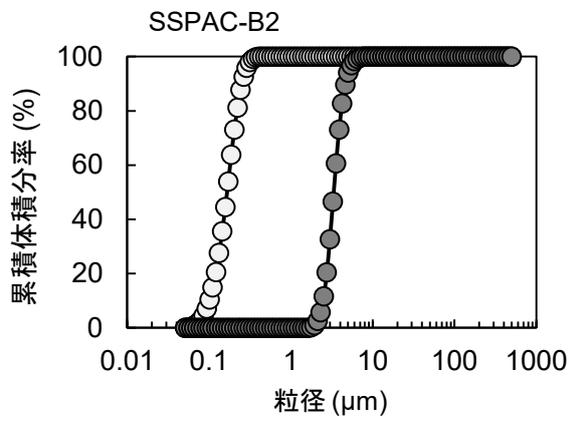
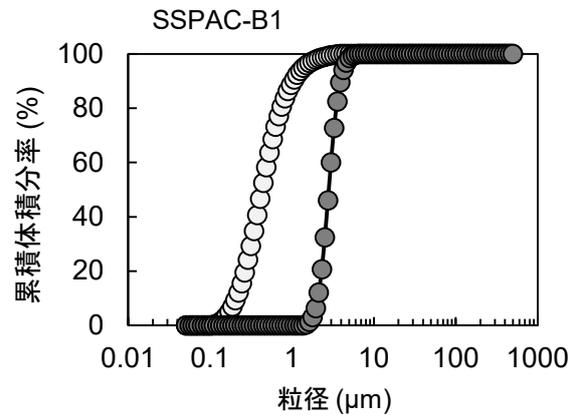
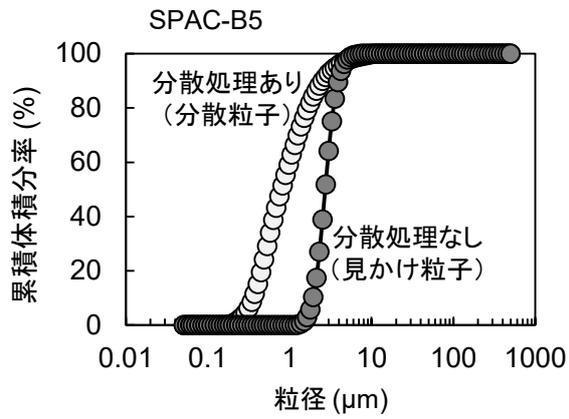
関連図	実験番号	活性炭	実験原水	水温 or G 値 (°C or s ⁻¹)	遊離塩素 添加濃度 (mg-Cl ₂ /L)	1 反応速度係 数 <i>k</i> (s ⁻¹)
A.13	B6 (4-9)	SPAC-C1	人工 4	4.2 °C	1.00	0.0060
		SPAC-C1		7.2 °C		0.0064
		SPAC-C1		12.9 °C		0.0071
		SPAC-C1		16.8 °C		0.0084
		SPAC-C1		19.6 °C		0.0098
		SPAC-C1		23.0 °C		0.0106
	B8 (4-10)	SPAC-C1	人工 5	3.3 °C	1.00	0.0044
		SPAC-C1		7.2 °C		0.0051
		SPAC-C1		13.9 °C		0.0067
		SPAC-C1		19.8 °C		0.0080
A.14	B9 (4-7)	SPAC-C1	人工 5	23 s ⁻¹	1.00	0.0077
		SPAC-C1		64 s ⁻¹		0.0081
		SPAC-C1		180 s ⁻¹		0.0081
		SPAC-C1		331 s ⁻¹		0.0084
		SPAC-C1		509 s ⁻¹		0.0088
		SPAC-C1		935 s ⁻¹		0.0094
		SPAC-C1		1178 s ⁻¹		0.0098
		SPAC-C1		1440 s ⁻¹		0.0102
	4-8	SPAC-C2	人工 5	23 s ⁻¹	1.00	0.0043
		SPAC-C2		64 s ⁻¹		0.0045
		SPAC-C2		180 s ⁻¹		0.0048
		SPAC-C2		509 s ⁻¹		0.0051
		SPAC-C2		935 s ⁻¹		0.0054
		SPAC-C2		1440 s ⁻¹		0.0056

表 A.5 種々の活性炭と木炭を使用した回分式実験の1反応速度係数(図 A.15)

関連図	実験番号	実験原水	活性炭・木炭	遊離塩素添加濃度 (mg-Cl ₂ /L)	1 反応速度係数 <i>k</i> (s ⁻¹)
A.15	4-13	人工 4	SPAC-A	1.00	0.0044
			SPAC-D	1.00	0.0102
			SPAC-E	1.00	0.0069
			SPAC-F	1.00	0.0084
			SPAC-G	1.00	0.0040
			SPAC-H	1.00	0.0050
			木炭	1.00	0.0041

A.4 基礎データ 2: 活性炭の粒径分布





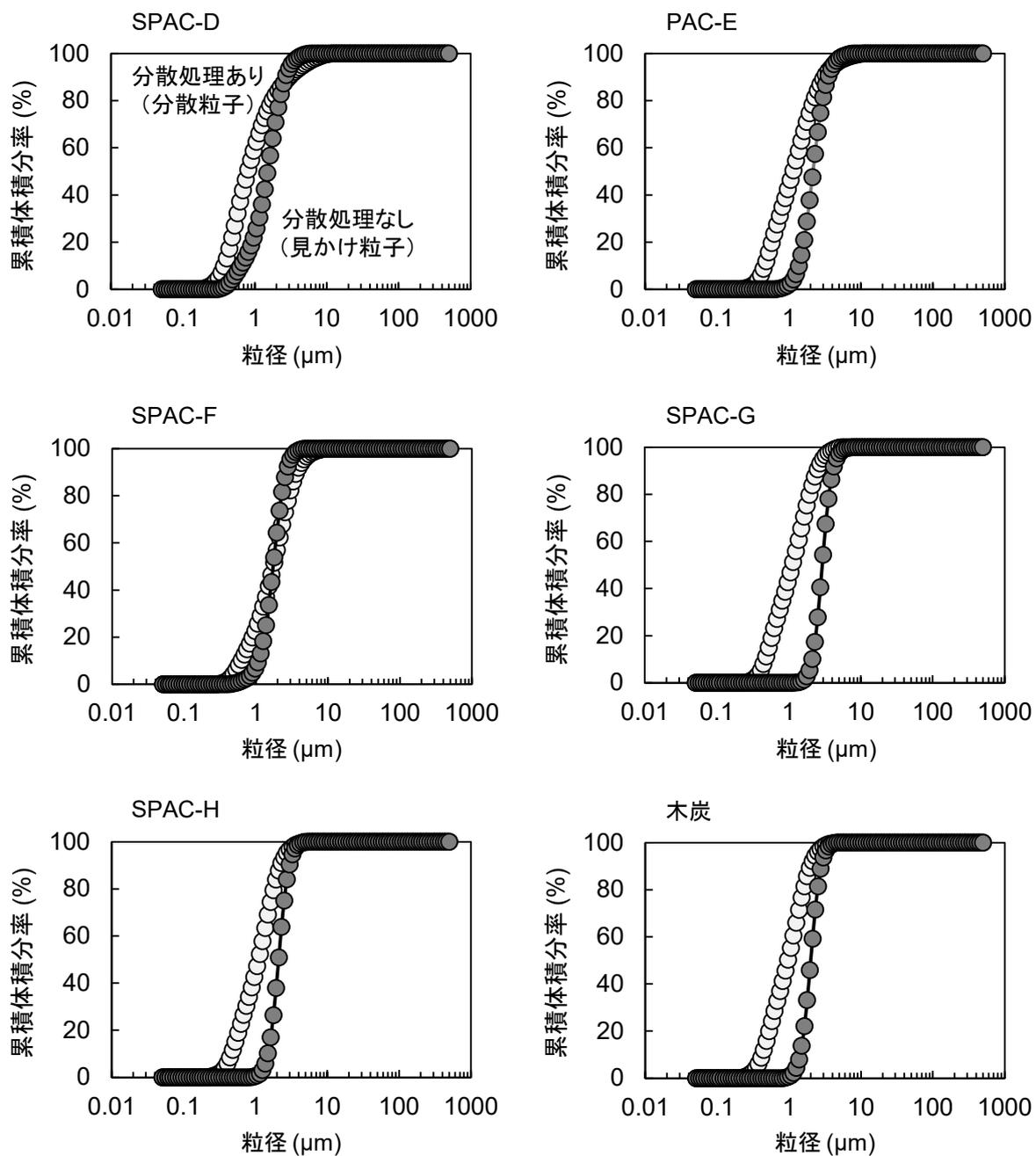


図 A.16 研究で使用了した活性炭と木炭(計 18 種)の粒度分布

表 A.7 活性炭の代表粒径

活性炭	保管状態の $D_{L3,2}$ (μm)	分散状態の $D_{L3,2}$ (μm)	保管状態の中央 粒径 (μm)	分散状態の中央 粒径 (μm)
SPAC-A	1.82	1.00	1.92	1.24
PAC-B	30.1	21.8	42.4	29.3
SPAC-B1	8.79	8.77	10.2	10.1
SPAC-B2	4.51	4.45	4.58	4.85
SPAC-B3	3.10	2.14	3.09	2.68
SPAC-B4	3.14	1.14	3.10	1.51
SPAC-B5	2.75	0.71	2.72	0.79
SSPAC-B1	2.87	0.39	2.82	0.43
SSPAC-B2	3.41	0.16	3.34	0.17
SSPAC-B3	3.04	0.16	3.00	0.16
SPAC-C1	2.21	1.07	2.23	1.21
SPAC-C2	3.15	3.01	3.17	3.13
SPAC-D	1.27	0.74	1.51	0.71
SPAC-E	2.13	0.95	2.17	1.15
SPAC-F	1.65	1.36	1.73	0.88
SPAC-G	2.97	0.95	2.92	1.13
SPAC-H	2.12	0.92	2.11	1.11
木炭	2.01	0.82	2.00	0.97

参考文献

- American Water Works Association [AWWA], James Edzwald (Ed.), 2011. PROPERTIES OF WATER AND GASES, in: *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*, Sixth Edition, McGraw-Hill, New York, NY, USA.
- Davis, C.R., Kelly, S.L., Erk, K.A., 2018. Comparing laser diffraction and optical microscopy for characterizing superabsorbent polymer particle morphology, size, and swelling capacity. *J. Appl. Polym. Sci.* 135, 46055.
- de Boer, A., Gjaltema, D., Hagedoorn, P., Frijlink, H., 2002. Characterization of inhalation aerosols: a critical evaluation of cascade impactor analysis and laser diffraction technique. *Int. J. Pharm.* 249, 219–231.
- Erdoğan, S.T., Garboczi, E.J., Fowler, D.W., 2007. Shape and size of microfine aggregates: X-ray microcomputed tomography vs. laser diffraction. *Powder Technol.* 177, 53–63.
- Eshel, G., Levy, G.J., Mingelgrin, U., Singer, M.J., 2004. Critical Evaluation of the Use of Laser Diffraction for Particle-Size Distribution Analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68, 736–743.
- Li, Y.H., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta. Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 703–714.
- Luckos, A., Koekemoer, A., 2014. On the sphericity of coal and char particles. *South African Journal of Chemical Engineering.* 19(3): 62–71.
- Pan, L., Matsui, Y., Matsushita, T., Shirasaki, N., 2016. Superiority of wet-milled over dry-milled superfine powdered activated carbon for adsorptive 2-methylisoborneol removal. *Water Res.* 102, 516–523.
- Varga, G., Gresina, F., Újvári, G., Kovács, J., Szalai, Z., 2019. On the reliability and comparability of laser diffraction grain size measurements of paleosols in loess records. *Sediment. Geol.* 389, 42–53.

謝辞

私が博士後期課程に入学して本研究を遂行するにあたり、非常に多くの方々のお力添えを賜りました。本論文の結びに、その方々への心からの感謝の意を表します。

学士課程4学年の研究室配属から今に至るまで、多大なるご指導をいただきました北海道大学大学院工学研究院環境創生工学専攻環境リスク工学研究室教授 松井佳彦先生に心より感謝申し上げます。2013年4月の研究室配属から数えて10年、ご指導いただきました実期間にして6年、非常に多くのことを学ばせていただきました。その中でも、折々にご教授いただきました自ら考え、知り、学ぶことを通して自分の世界を広げていくことの面白さは、今では私の価値観の中核となっており、今後の人生でもそう在り続けるものと確信しています。誠にありがとうございました。

同研究室の松下拓准教授と白崎伸隆准教授には、毎週のゼミナール、論文執筆時、およびイベントごとの発表練習の際に多角的な視点からの沢山のご指導をいただきました。深く感謝申し上げます。学士、修士課程では厳しさ、辛さを感じる機会のほうが多かった記憶がありますが、企業で業務を遂行する中でお二人にご指導いただいたことの重要性を深く実感し、出戻り後の博士課程では変わらぬご指導をいただけることを有難く感じ、後進の指導の際にはお二人を指針とさせていただきます。

同院環境循環システム専攻教授 佐藤努先生、および同院環境創生工学専攻教授 佐藤久先生には学位論文審査の副査をお引き受けいただき、本論文をまとめる際にご指導をいただきました。誠にありがとうございました。

所属企業であるメタウォーター株式会社の皆様に深く感謝申し上げます。企業に在籍しながらも課程博士として3年間大学で研究に従事して学位を取得するという、日本ではおよそ例を見ない事例にご理解、および多大なるご支援をいただきました。その中でも、山本康彦氏には研究テーマのきっかけとなる知見のご紹介、および技術者としての豊富な経験に裏打ちされた実用面でのご助言を数多くいただきました。深く感謝申し上げます。

本研究テーマに携わり、新しい知見をいくつも発見してくれた松下周平君、ありがとうございました。松下君の貢献のお陰で論文投稿までのプロセスを迅速に進めることができました。

環境リスク工学研究室在籍生の皆様、4年以上前に修士課程を修了した社会人を温かく受け入れてくださいまして誠にありがとうございました。お陰様で再び充実し、研究に没頭した大学生生活を送ることができました。その中でも、博士後期課程で同期となりました白川大樹氏には特に感謝申し上げます。白川氏の研究に対する姿勢は見習うべき部分が多く、いつも刺激をいただきました。

学位論文の審議委員として沢山のご質問、ご助言をいただきました岡部聡教授、木村克己教授、長野克則教授、松井利仁教授、石井一英教授、押木守准教授、北島正章准教授に深く感謝申し上げます。

ここで全員の名前を挙げることは叶いませんが、これまで関わっていただいたすべての皆様に心から感謝しております。誠にありがとうございました。

2022年11月 齋藤 俊

研究業績目録

氏名 齋藤 俊

1. 論文（学位論文関係）

- (1) Shun Saito, Yoshihiko Matsui, Yasuhiko Yamamoto, Shuhei Matsushita, Satoru Mima, Nobutaka Shirasaki, Taku Matsushita, “Oxidative removal of soluble divalent manganese ion by chlorine in the presence of superfine powdered activated carbon” *Water Research*, Vol. 187, 116412 (2020)
- (2) Shun Saito, Yoshihiko Matsui, Nobutaka Shirasaki, Taku Matsushita, “Factors affecting the catalytic oxidative removal of soluble manganese in natural water by superfine powdered activated carbon and free chlorine” *Journal of Water Process Engineering*, Vol 49, 103007 (2022)
- (3) Shun Saito, Yoshihiko Matsui, Nobutaka Shirasaki, Taku Matsushita, “Removal of soluble divalent manganese by superfine powdered activated carbon and free chlorine: development and application of a simple kinetic model of mass transfer–catalytic surface oxidation” *Water Research X*, Vol. 16, 100153 (2022)

2. 論文（その他）

- (1) Masaoki Kimura, Yoshihiko Matsui, Shun Saito, Tomoya Takahashi, Midori Nakagawa, Nobutaka Shirasaki, Taku Matsushita, “Hydraulically irreversible membrane fouling during coagulation-microfiltration and its control by using high-basicity polyaluminum chloride” *Journal of Membrane Science*, Vol. 477, pp. 115-122 (2015)
- (2) Yuanjun Zhao, Yoshihiko Matsui, Shun Saito, Nobutaka Shirasaki, Taku Matsushita, “Effectiveness of pulse dosing of submicron super-fine powdered activated carbon in preventing transmembrane pressure rise in outside-in-type tubular and inside-out-type monolithic ceramic membrane microfiltrations” *Separation and Purification Technology*, Vol. 296, 121403 (2022)

3. 講演（学位論文関係）

- (1) 齋藤俊, 山本康彦, 村田直樹: 「微粉炭と次亜塩素酸ナトリウムによる溶解性マンガンの除去に関する研究」日本水環境学会, 第 54 回日本水環境学会年会 (2020 年)
- (2) 齋藤俊, 松井佳彦, 松下周平, 山本康彦: 「活性炭と次亜塩素酸ナトリウムを用いたマンガンの除去-微粉化による除去速度の向上-」日本水道協会, 令和 3 年度全国会議 (水道研究発表会)(2021 年)
- (3) 齋藤俊, 松井佳彦, 白崎伸隆, 松下拓: 「微粉炭と次亜塩素酸ナトリウムによるマンガン除去の反応速度への共存イオンおよび有機物の影響」日本水道協会, 令和 4 年度全国会議 (水道研究発表会)(2022 年)

4. 講演（その他）

- (1) 齋藤俊, 高橋知也, 中川翠, 松井佳彦, 白崎伸隆, 松下拓: 「凝集 MF 膜処理における膜ファウ

- リングの要因と抑制」日本水道協会,平成26年度全国会議(水道研究発表会)(2014年)
- (2) 瀬口開進,中川翠,齋藤俊,松井佳彦,白崎伸隆,松下拓:「凝集-セラミック膜ろ過処理における高塩基度 PACI 間の性能比較」日本水道協会,平成27年度全国会議(水道研究発表会)(2015年)
- (3) 齋藤俊,松井佳彦,高橋知也,瀬口開進,白崎伸隆,松下拓:「セラミック膜ろ過における膜間差圧に及ぼす膜表面・分離層・支持層ファウリングの影響」日本水環境学会,第50回日本水環境学会年会(2016年)
- (4) Shun Saito, Hideki Kozono, Hirokazu Goto, Naoki Murata, Dabide Yamaguchi, “Application of Sulfuric Acid CEB to Ceramic Membrane MF System” International Water Association (IWA), IWA World Water Congress and Exhibition 2018 (2018)
- (5) 齋藤俊,村田直樹,美馬智,青木伸浩,本山信行:「活性炭の微粉化による消毒副生成物生成能低減効果の検討」日本水道協会,令和元年度全国会議(水道研究発表会)(2019年)

5. 特許

なし

以上