

令和 6 年 6 月 20 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18736

研究課題名（和文）酸化性微粉炭の創出と二価マンガン等の新規酸化処理

研究課題名（英文）Novel manganese treatment process by oxidative superfine activated carbon

研究代表者

松井 佳彦（Matsui, Yoshihiko）

北海道大学・工学研究院・名誉教授

研究者番号：00173790

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、新しい水中マンガンイオン（ Mn^{2+} ）の除去方法として、粒径 $1\mu m$ 程度の微粉化活性炭（微粉炭）と遊離塩素を膜ろ過工程の前に添加する触媒酸化法を検討した。活性炭によるマンガンの塩素触媒酸化とその除去速度機構を解明し、除去速度式を定式化し、除去速度に影響を及ぼす因子を明らかにした。さらに、塩素などの酸化剤が共存の必要性の有無や、活性炭を吸着剤として併用する場合の問題点とその解決策を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

マンガン（Mn）由来の水道水の着色は利用者からの苦情の主要な原因の一つであり、Mnは重要な処理対象物質の一つである。しかしながら、近年普及が進む浄水処理法である膜ろ過では水道原水中の溶解性の二価マンガンイオン（ Mn^{2+} ）を除去することはできないなか、本研究では膜ろ過浄水法に適したMn除去法を提案できた。さらに、これまで微粉炭や活性炭による Mn^{2+} の触媒酸化は知られておらず、浄水処理における Mn^{2+} 除去法としての適用性も検討されておらず、それらの点においても意義がある。

研究成果の概要（英文）：In this study, as a new Mn^{2+} removal method, a catalytic oxidation method in which pulverized activated carbon (pulverized charcoal) with a particle size of about $1\mu m$ and free chlorine are added prior to the membrane filtration process was investigated. The chlorine catalytic oxidation of manganese by activated carbon and its removal rate mechanism were elucidated, the removal rate equation was formulated, and the factors affecting the removal rate were clarified. Furthermore, the necessity of coexistence of an oxidant such as chlorine, and the problems and their solutions when activated carbon is used together as an adsorbent were presented.

研究分野：水環境工学

キーワード：環境技術 環境材料 土木環境工学 反応・分離工学 水資源

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

マンガン(Mn)由来の水道水の着色は水道水利用者からの苦情の主要な原因の一つであり、Mnは浄水処理において除去すべき重要な物質の1つである。しかしながら、近年普及が進む浄水処理法である膜ろ過では水道原水中の溶解性の2価マンガンイオン(Mn^{2+})を除去することはできないことから、 Mn^{2+} 除去のために除去プロセスを別途設けることが必要となっている。 Mn^{2+} 除去プロセスとしては遊離塩素を添加し粒状ろ材を充填した接触層で触媒酸化する方法が一般的に用いられているが、新たな接触層の設置は膜ろ過法の利点である省スペース性や設備のシンプルさを損なうことが課題となっている。

2. 研究の目的

本研究では、新しい Mn^{2+} 除去方法として、粒径1 μm 程度の微粉化活性炭(微粉炭)と遊離塩素を膜ろ過工程の前に添加する方法を検討した。微粉炭は粉末活性炭(粒径15-30 μm)を粉砕することで作製され、吸着速度に優れるという特長から新しい吸着剤として実用化されている。一方、これまで微粉炭や活性炭による Mn^{2+} の触媒酸化は知られておらず、浄水処理における Mn^{2+} 除去法としての適用性も検討されていなかった。さらに、この研究では活性炭によるマンガンの塩素触媒酸化とその除去速度機構を解明するとともに、塩素などの酸化剤が共存しない状態におけるマンガン除去も検討した。

3. 研究の方法

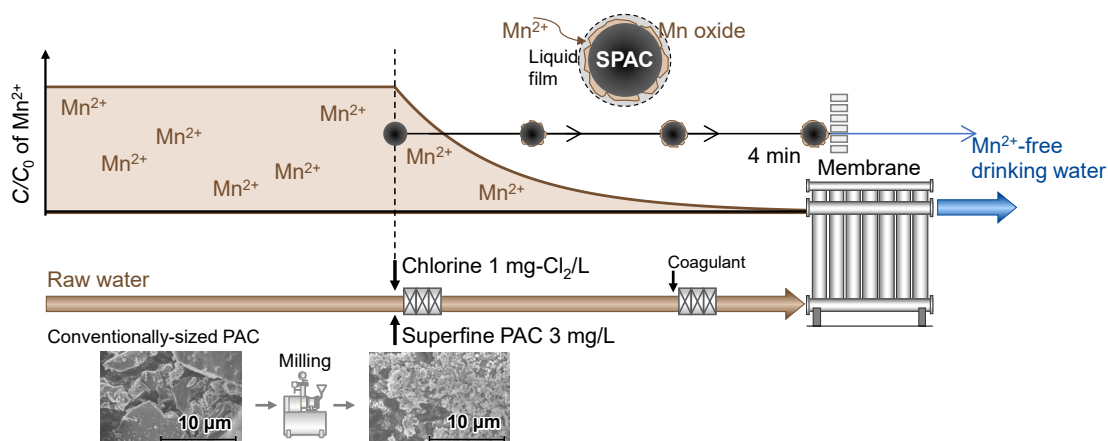
膜ろ過実証実験プラントにおいて微粉炭と遊離塩素による Mn^{2+} 除去とその実用性を確認し、回分式実験によりMn除去が微粉炭を触媒とした遊離塩素による Mn^{2+} の酸化不溶化であることを明らかにするとともに、活性炭粒径を変化した実験を行い、微粉炭がマンガン除去に必須であることを確認した。2価マンガンイオンの触媒酸化が活性炭への吸着から始まる一連の反応で除去されているとすれば、その除去反応は共存イオン、特にカルシウムなどの2価の陽イオン、さらには天然有機物質(NOM)により影響を受けると想定される。そこで、自然の河川水のみならず、様々なイオン構成やNOM濃度の水溶液の2価Mnイオンを添加した試料水を調整して、無機イオンの影響を調査する。さらに、水温を変えた実験や、微粉炭と塩素の注入後、凝集剤としてポリ塩化アルミニウムを添加した回分実験を行い、水温や凝集操作がマンガン除去に及ぼす影響を調べた。

4. 研究成果

遊離塩素と微粉炭(SPAC)の両者が存在すること(SPAC-chlorine法)により、実用適用が望める速度で 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、3mg/LのSPACにより原水中の溶解性区分のMnおよそ20 $\mu g/L$ が5.4分以内に定量下限(1 $\mu g/L$)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、活性炭は酸化Mn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。SPAC-chlorine法による Mn^{2+} の除去反応は、1次反応速度形式で表現され、1次反応速度係数は、500 $\mu g/L$ などの高濃度の場合を除き初期Mn濃度、および一定濃度以上では遊離塩素濃度に依存しないことがわかった。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)ではなく、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、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。SPAC の真の粒径が 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・微粉化による反応速度係数の増加は見られなかった。このことから、SPAC-chlorine 法によるには、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。

活性炭による触媒酸化は酸化マンガンと同じ原理であれば、酸化状態の活性炭による Mn^{2+} の吸着除去も期待されたが、塩素がない状態では Mn^{2+} は除去されるなかった。塩素の投入タイミング、接触時間、塩素以外の酸化剤など様々な条件を検討したが、酸化剤（塩素）が共存しない状態では Mn^{2+} は除去されなかった。



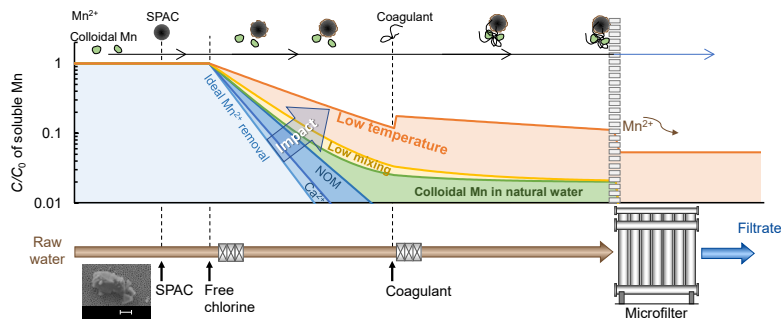
環境水中の溶解性区分（0.2 μm 膜を通過）の Mn の一部はコロイド性 Mn として存在していた。このコロイド性 Mn は 10,000 Da 膜を通過できない Mn 酸化物の微粒子であり、SPAC・遊離塩素・MF 膜の組み合わせでは除去されなかった。しかし、このコロイド性 Mn は凝集と MF 膜ろ過を組み合わせることで除去できたことから、SPAC・遊離塩素・凝集剤（ポリ塩化アルミニウム、PACl）による前処理後に MF 膜ろ過を行うことが、Mn 除去のための有力な選択肢になることが示された。

しかし、SPAC と遊離塩素による Mn^{2+} の除去反応中に凝集剤 PACl を添加すると、SPAC の集塊化による物質移動阻害と SPAC 表面の Mn 酸化物の再溶解により Mn^{2+} 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、攪拌強度を高める（局所的な酸性化を防ぐ）、もしくは反応が進行して Mn^{2+} 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。

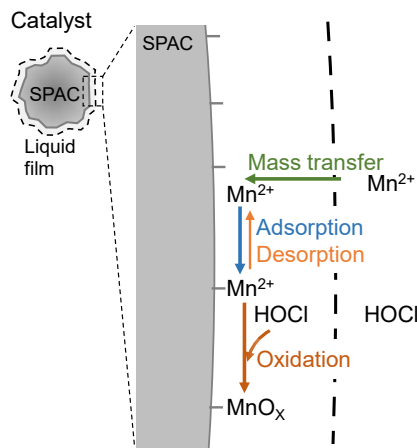
SPAC と遊離塩素による Mn 除去では、水中の共存成分、特に Ca^{2+} と NOM により除去性能が低下した。 Mg^{2+} にも同様の影響が確認されたが、物質あたりの影響は Ca^{2+} に比べると小さかった。これらの共存成分は Mn^{2+} の SPAC 表面への吸着段階において競合しているものと考えられた。

水温と攪拌強度も Mn^{2+} 除去性能に影響する要因であった。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 除去の擬 1 次反応速度係数は約 50% 減少した。攪拌強度の影響は小さく、G 値を 1440 s^{-1} から 23 s^{-1} に低下することで速度係数は約 25% 減少した。

水温の変化に対して Mn^{2+} 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。



Mn^{2+} の触媒表面酸化による除去速度式を誘導し、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^{2+} の触媒酸化除去速度を定量的に解析した。境膜物質移動抵抗モデル、Eley-Rideal 機構の表面反応モデル、擬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。

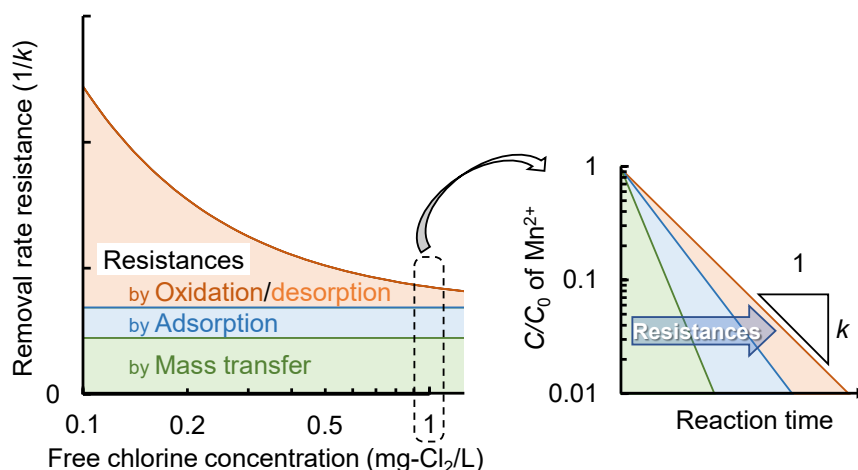


$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_F} + \frac{1}{k_A C_{Site} (1 - \theta_C)} + \frac{k_D}{k_A k_{Oxid} C_{Site} (1 - \theta_C) C_{Oxid}} \frac{1}{C_{Oxid}}$$

Mass transfer
Adsorption
Oxidation/desorption

k	総括除去速度係数 (m/s)	k_F	外境膜物質移動係数 (m/s)
k_A	吸着速度係数 [$m^3/(mol \cdot s)$]	k_D	脱着速度係数 (s^{-1})
k_{Oxid}	酸化反応速度係数 [$m^3/(mol \cdot s)$]	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)
C_{Site}	触媒の反応サイト濃度 (mol/m^2)	C_{Oxid}	酸化剤の液相濃度 (mol/m^3)

このモデル式は、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。このモデル式を使うとある遊離塩素濃度、攪拌強度、水温の条件において、境膜物質移動、吸着、および酸化/脱着の除去速度抵抗がそれぞれの程度、除去速度抵抗に寄与しているかが議論できる。



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おおよそ水の粘度の変化に伴う物質移動係数の変化で説明できる。一方で、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推定された。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。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。しかしながら、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。

さらに、実用的側面より、微粉炭による Mn 酸化と従来用途である吸着を同時に達成する処理システムを検討した。処理フロー1として、微粉炭と遊離塩素を添加して先に Mn 除去を十分に進行させ、かつ遊離塩素が消費された時点で吸着のために再度微粉炭を添加する方法を検討した。しかし、遊離塩素が消費されると Mn 濃度が再上昇することがわかり、処理フロー2の検討に移った。フロー2は、微粉炭による吸着後、凝集と簡易沈殿処理を行うことで微粉炭を分離し、越流した上澄水に Mn 酸化を適用するフローである。2-MIB を吸着した微粉炭を簡易沈殿することで 2-MIB の脱着を抑制することができたが、一方で、簡易沈殿水では残留フロックの影響により遊離塩素と微粉炭による Mn 除去速度は遅かった。しかし、微粉炭を回収し、再添加することで微粉炭濃度を高め、除去率が向上できる可能性も見いだされた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Saito Shun、Matsui Yoshihiko、Shirasaki Nobutaka、Matsushita Taku	4. 巻 16
2. 論文標題 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	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Water Research X	6. 最初と最後の頁 100153 ~ 100153
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.wroa.2022.100153	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Saito Shun、Matsui Yoshihiko、Shirasaki Nobutaka、Matsushita Taku	4. 巻 49
2. 論文標題 Factors affecting the catalytic oxidative removal of soluble manganese in natural water by superfine powdered activated carbon and free chlorine	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Water Process Engineering	6. 最初と最後の頁 103007 ~ 103007
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jwpe.2022.103007	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 齋藤俊, 松井佳彦, 白崎伸隆, 松下拓
2. 発表標題 活性炭を触媒とするマンガンの酸化処理における 攪拌強度、水温、および凝集操作の影響
3. 学会等名 日本水道協会令和5年度全国会議（水道研究発表会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 齋藤俊, 松井佳彦, 白崎伸隆, 松下拓
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本水道協会令和4年度全国会議（水道研究発表会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 齋藤俊、松井佳彦、松下周平、山本康彦
2. 発表標題 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 -
3. 学会等名 令和3年度全国会議（水道研究発表会）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	松下 拓 (Matsushita Taku) (30283401)	北海道大学・工学研究院・教授 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------