

# 修士学位論文

## もみ殻磁性活性炭と磁気分離 による水質浄化の研究

指導教員 三浦大介 教授

平成 29年 2月 17日 提出

首都大学東京大学院

理工学研究科 電気電子工学専攻

学修番号 15882301

氏名 安齋達貴

## 学位論文要旨 (修士 (工学))

論文著者名 安齋 達貴

論文題名：もみ殻磁性活性炭と磁気分離による水質浄化の研究

### 本文

近年、難分解性溶存有機物や有害金属などによる水質汚染が世界的に問題視されている。難分解性溶存有機物は塩素消毒中に発ガン性物質であるトリハロメタンの生成能として作用し、また有害金属による環境汚染も発展途上国を中心に国際的な問題になっており、水道水による健康への影響が懸念されている。日本の水道局ではこれらの物質を、高度浄水処理を含めた浄水処理により除去している。しかし、対象物質に合わせて多くの処理工程を必要とすることや、トリハロメタン生成能の除去率が未だ 60%程度に留まっているなどの問題があり、浄水処理技術においても更なる発展が必要である。

また、本研究で着目する活性炭には有効な吸着作用があることが知られており、主に木炭、ヤシ殻炭、石炭を原料として作られているが、その他の炭素系廃棄物からも同様に効果的な活性炭を作製できる可能性がある。日本では毎年約 207 万 t ものもみ殻が発生しているが、その多くが利用されずに処分されている。もみ殻は 75%程度の炭素含有率を持ち、これを原料に活性炭を作製できる可能性がある。さらに、もみ殻は豊富なシリカ成分を含んでおり、これにより従来の活性炭では吸着できない物質の吸着効果も期待できる。

そこで、本研究では現状廃棄物であるもみ殻の有効利用法を確立するとともに、新たな浄水処理システムの提案を目的として、もみ殻に担磁処理と熱賦活処理を施すことで、もみ殻磁性活性炭 (RH-MAC = Rice Hull Magnetic Activated Carbon) を新規作製し、水中からの有害物質除去及び高勾配磁気分離 (HGMS = High Gradient Magnetic Separation) 処理による固液分離を行った。本論文は、研究内容と結果に基づいて 8 章で構成する。

第 1 章では、序論として本研究における背景や目的、及び内容について記述する。これに伴い、現状の高度浄水処理を含めた浄水処理技術や、近年の水質汚染の原因である有害物質として難分解性溶存有機物や鉛、ヒ素などについて説明する。また、RH-MAC の原料であるもみ殻の特徴についても記述する。

第 2 章では、高勾配磁気分離技術による固液分離の原理や特徴を説明するとともに、常磁性物質や反磁性物質に強磁性を付与する磁気シーディング法について記述する。

第 3 章では、炭素系廃棄物であるもみ殻から新規開発した RH-MAC の作製方法及びその物性評価について記述する。RH-MAC は、硝酸鉄を含浸させたもみ殻を窒素及び二酸化炭素雰囲気中で熱賦活処理をすることで作製できる。この際の吸着能力の付与原理と磁性付与原理を説明する。RH-MAC の物性評価については、SQUID 磁化測定、SEM 観察、TEM

観察, EDS による元素マッピング, X 線回折による構成化合物の同定, 粒度分布測定により行った。各種測定により, RH-MAC の磁化は作製時の硝酸鉄濃度により調整可能であり, 表面には多数のメソ孔を含む細孔が確認でき, 内部にはマグネタイトが均一分布することが判明した。質量磁化は 2 T 磁界中で最大  $22.9 \text{ Am}^2/\text{kg}$  を達成した。

第 4 章では, RH-MAC のフミン酸, 鉛, ヒ素, 水銀, カドミウムに対する吸着性能の評価について記述する。実験方法は, 対象物質が含まれる溶液に RH-MAC を添加し攪拌吸着させた後, RH-MAC を溶液から磁気分離及び濾過し, 溶液中の残留物質濃度を分光光度計または ICP-OES により測定した。各対象物質に関して吸着等温線をつくり, それぞれ Langmuir や Freundlich の吸着等温式へのフィッティングを行った。実験結果より, RH-MAC は各物質に対して有効な吸着能力を持ち, フミン酸, 鉛, ヒ素の吸着量は RH-MAC の磁化とトレードオフの関係にあり, 水銀, カドミウムの吸着量は RH-MAC の磁化に対する依存度は非常に小さいことがわかった。鉛, ヒ素, 水銀, カドミウムにおいて, それぞれ  $2.19 \text{ mg/g}$ ,  $2.61 \text{ mg/g}$ ,  $22.0 \text{ mg/g}$ ,  $1.67 \text{ mg/g}$  の最大吸着量が得られた。

第 5 章では, 磁気分離実験を行う上で必要な条件を確認するためのシミュレーションについて記述する。シミュレーションには FEM ベースのソフトウェア COMSOL Multiphysics を用い, 磁界, 流速, 粒子追跡の 3 次元解析を行った。計算結果から, RH-MAC は 0.5 T の永久磁石を用いた HGMS では流速  $0.1 \text{ m/s}$  以下, 超電導マグネットを用いた 2 T の HGMS では  $1 \text{ m/s}$  での高速磁気分離が可能であると推測できた。

第 6 章では, RH-MAC の磁気分離実験による評価について記述する。磁気装置には, 新開発した永久磁石のマグネットドラムと超電導マグネットを用いた。実験方法は, RH-MAC を添加した試料水をポンプで磁気装置へ流入させ, 排水中に残留した RH-MAC の質量を精密測定することで回収率を求めた。永久磁石による実験結果から, 通常磁気分離より磁性線フィルタを用いた HGMS の方が効率的に回収でき, 流量  $230 \text{ mL/min.}$  で最大 99.4% の回収率を達成した。また, 超電導マグネットを用いた HGMS では磁界 2 T, 流速  $1 \text{ m/s}$  で最大 99.9% の高い回収率を達成した。また, これらの結果は第 5 章のシミュレーション結果と半定量的に一致することを確認した。

第 7 章では, 浄水処理における磁気分離システムの検討について記載する。吸着実験及び磁気分離実験の結果から, RH-MAC と HGMS を組み合わせた浄水処理における, 最適な有害物質除去システムの仕様を検討した。

第 8 章では, 総括として本研究のまとめ及び今後の課題について記述する。本研究を通じた実験結果により, RH-MAC と HGMS による新浄水処理システムの適用可能性が十分に示唆された。

# 目次

目次 .....	3
<b>第 1 章 序論 .....</b>	<b>8</b>
1.1 研究背景 .....	8
1.2 本研究の目的と内容 .....	9
1.3 日本の浄水処理技術 .....	10
1.3.1 急速濾過方式 .....	12
1.3.2 緩速濾過方式 .....	12
1.3.3 膜濾過方式 .....	12
1.3.4 消毒のみの処理 .....	13
1.4 高度浄水処理 .....	13
1.4.1 オゾン処理 .....	14
1.4.2 生物活性炭処理 .....	14
1.5 トリハロメタン生成能 .....	14
1.5.1 トリハロメタン .....	15
1.5.2 難分解性溶存有機物 .....	16
1.6 水中の有害元素 .....	17
1.6.1 鉛 .....	17
1.6.2 カドミウム .....	17
1.6.3 ヒ素 .....	18
1.6.4 水銀 .....	18
1.7 もみ殻 .....	18
<b>第 2 章 磁気分離の原理と特徴 .....</b>	<b>20</b>
2.1 磁気分離の特徴 .....	20
2.2 磁気分離の原理 .....	21
2.3 高勾配磁気分離 .....	22



---

2.4 磁気シーディング .....	24
<b>第3章 もみ殻磁性活性炭の作製と物性評価.....</b>	<b>25</b>
3.1 はじめに .....	25
3.2 もみ殻磁性活性炭の作製.....	25
3.2.1 作製方法 .....	25
3.2.2 活性炭への高分子物質に対する吸着性能の付与 .....	28
3.2.3 磁気シーディングプロセス .....	28
3.3 SQUID による質量磁化測定.....	29
3.3.1 SQUID の測定原理.....	29
3.3.2 測定方法 .....	30
3.3.3 質量磁化の測定結果.....	31
3.4 SEM による表面形状観察.....	32
3.4.1 SEM の測定原理.....	32
3.4.2 測定方法 .....	33
3.4.3 表面形状観察の測定結果.....	33
3.5 STEM による内部構造観察及び EDS による元素マッピング .....	34
3.5.1 STEM の測定原理 .....	35
3.5.2 EDS の測定原理 .....	35
3.5.3 測定方法 .....	36
3.5.4 内部構造観察及び元素マッピングの測定結果.....	36
3.6 X 線回折による構成化合物の同定 (XRD 測定).....	38
3.6.1 XRD の測定原理.....	38
3.6.2 測定方法 .....	39
3.6.3 XRD の測定結果.....	39
3.7 超音波方式による粒度分布測定 .....	40
3.7.1 超音波方式粒度分布測定の原理.....	40

---

3.7.2 測定方法 .....	41
3.7.3 粒度分布の測定結果.....	41
<b>第4章 吸着性能の評価 .....</b>	<b>43</b>
4.1 はじめに .....	43
4.2 吸着原理 .....	43
4.2.1 Van der Waals 力.....	43
4.2.2 London 分散力.....	43
4.2.3 双極子相互作用及び四重極子相互作用 .....	44
4.2.4 イオン結合.....	44
4.2.5 水素結合 .....	44
4.2.6 物理吸着と化学吸着.....	44
4.3 吸着等温線.....	45
4.3.1 Langmuir の吸着等温式.....	46
4.3.2 Freundlich の吸着等温式 .....	47
4.4 吸光光度法による溶液の濃度測定.....	47
4.4.1 吸光光度法による濃度測定の原理 .....	48
4.4.2 測定方法 .....	49
4.5 ICP 発光分析法 (ICP-OES) .....	50
4.5.1 ICP-OES による濃度測定の原理.....	50
4.5.2 測定方法 .....	51
4.6 実験方法 .....	52
4.7 フミン酸吸着実験 .....	53
4.7.1 フミン酸溶液の調製.....	53
4.7.2 検量線の測定 .....	54
4.7.3 吸着等温線の確認 .....	55
4.7.4 吸着時間依存性及び投入量依存性確認 .....	57

---

4.8	フミン酸吸着能力再生実験 .....	58
4.8.1	実験方法 .....	58
4.8.2	実験結果 .....	59
4.9	鉛吸着実験 .....	59
4.9.1	吸着等温線の確認 .....	59
4.9.2	吸着時間依存性及び投入量依存性確認 .....	61
4.10	ヒ素吸着実験 .....	62
4.10.1	吸着等温線の確認 .....	62
4.10.2	吸着時間依存性及び投入量依存性確認 .....	64
4.11	水銀吸着実験 .....	65
4.11.1	吸着等温線の確認 .....	65
4.11.2	吸着時間依存性及び投入量依存性確認 .....	67
4.12	カドミウム吸着実験 .....	68
4.12.1	吸着等温線の確認 .....	68
4.12.2	吸着時間依存性及び投入量依存性確認 .....	70
<b>第5章</b>	<b>磁気分離シミュレーション .....</b>	<b>71</b>
5.1	はじめに .....	71
5.2	磁気分離可能速度の計算 .....	71
5.3	COMSOL Multiphysics による磁性粒子の追跡 .....	73
5.3.1	磁性線近傍の磁性粒子の運動に関する 2次元解析 .....	74
5.3.2	永久磁石近傍における磁性粒子の運動に関する 3次元解析 .....	76
5.3.3	永久磁石付近の磁性線近傍における磁性粒子の運動に関する 3次元解析 ..	79
5.3.4	均一磁界中の磁性線近傍における磁性粒子の運動に関する 3次元解析(1)..	84
5.3.5	均一磁界中の磁性線近傍における磁性粒子の運動に関する 3次元解析(2)..	89
5.3.6	均一磁界中の磁性線近傍における磁性粒子の運動に関する 3次元解析(3)..	91
5.3.7	均一磁界中の磁性線近傍における磁性粒子の運動に関する 3次元解析(4)..	97

---

<b>第 6 章 磁気分離実験による評価</b> .....	<b>102</b>
6.1 はじめに .....	102
6.2 永久磁石を用いた高勾配磁気分離実験.....	102
6.2.1 実験装置 .....	102
6.2.2 実験方法 .....	104
6.2.3 実験結果 .....	104
6.3 超電導マグネットを用いた高勾配磁気分離実験.....	105
6.3.1 実験装置 .....	105
6.3.2 実験方法 .....	106
6.3.3 実験結果 .....	107
<b>第 7 章 磁気分離を用いた浄水処理の検討</b> .....	<b>108</b>
7.1 はじめに .....	108
7.2 永久磁石を用いた浄水処理システム .....	108
7.2.1 仕様設定 .....	108
7.2.2 システムの構想.....	109
7.3 超電導マグネットを用いた浄水処理システム .....	110
7.3.1 仕様設定 .....	110
7.3.2 システムの構想.....	111
<b>第 8 章 総括</b> .....	<b>113</b>
8.1 まとめ.....	113
8.2 今後の課題.....	114
<b>引用文献</b> .....	<b>116</b>
<b>謝辞</b> .....	<b>119</b>
<b>本研究における外部発表及び投稿論文</b> .....	<b>120</b>

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

国際連合教育科学文化機関 (UNESCO) の「世界人口白書 2016」 [1] によると、現在の世界の総人口は約 73 億 5,000 万人であり、2050 年には 97 億人を超えると予測されている。これに伴い水の使用量も増加すると考えられ、水資源の枯渇が発展途上国を中心として世界的に問題視されている。さらに、東南アジア諸国においては潜在的な水資源量が日本以上に多い国が存在するものの、上水インフラの普及率は低く、安全な生活用水の確保が困難な現状である。

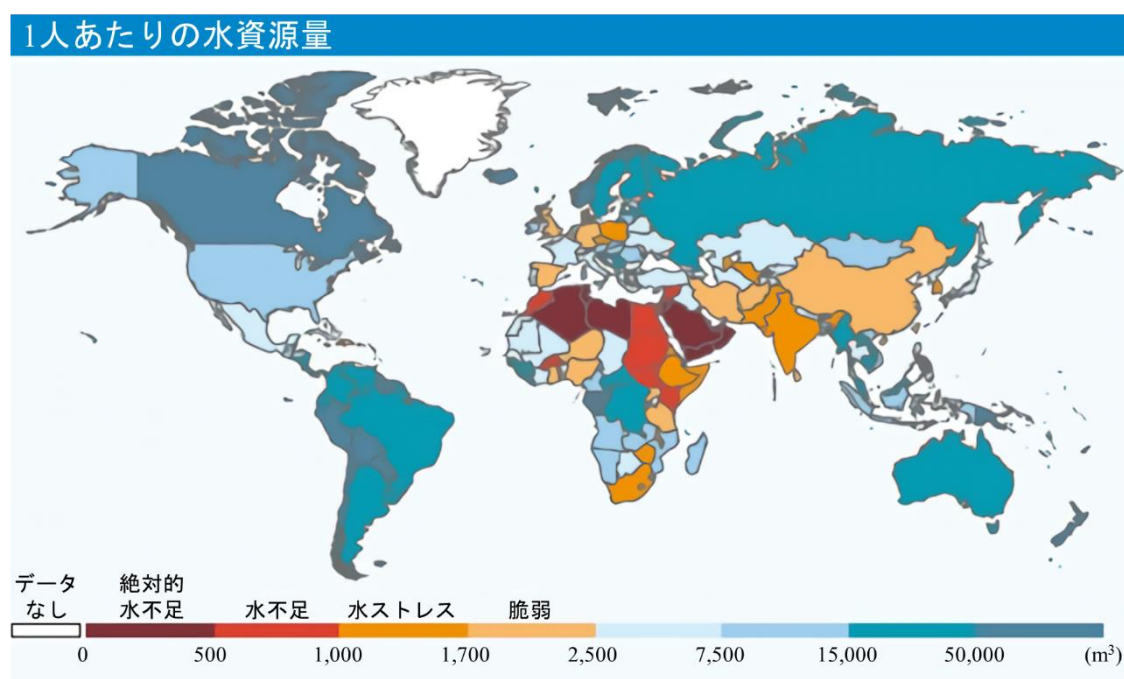


Fig. 1.1.1 世界の水資源量と水ストレス [2]

また、近年日本でも河川や湖沼、内湾の水質汚染が深刻化しており、その原因として溶存有機物や有害金属が挙げられる。特に難分解性溶存有機物は、上下水道処理の塩素消毒工程により、発ガン性物質であるトリハロメタンの前駆体として作用し、上水処理では水道水による健康への影響が懸念されている。また、有害金属は大気中距離移動や生物への蓄積、製品の貿易に伴う移動などにより、環境汚染が国際的な問題になっており、水質汚染にも繋がっている。2005年にUNEP重金属プログラム<sup>1</sup>において、その対象範囲が拡大し、鉛やカ

<sup>1</sup> UNEP 重金属プログラム：国連環境計画 (UNEP) では、2001年より「地球規模での水銀汚染に関連する活動 (UNEP 水銀プログラム)」を開始し、2005年から対象物質に鉛、カドミウムを加えた。

ドミウムが追加されるなど、有害金属に対する取り組みが活発化している。特に人体や環境への影響のある物質への対処は優先的に行われており、水道局ではこれらの物質を、高度浄水処理を含めた上水処理により除去している。しかし、対象物質に合わせて多くの処理工程を必要とすることや、トリハロメタン生成能の除去率が未だ 60%程度に留まっているなどの問題があり、浄水処理技術においても更なる発展が必要である。

一方、活性炭には有効な吸着作用があり、主に木炭、ヤシ殻炭、石炭を原料として作られている。これらの原料は一般的に製品化されているが、その他の炭素系廃棄物からも同様に効果的な活性炭を作製できる可能性がある。世界の米生産量は毎年約 6 億 7,000 万 t であり、その残渣として年間約 1 億 6,000 万 t ものもみ殻が大量に発生している。もみ殻には堆肥、畜舎敷料などへの利用法はあるものの、実際はその多くが処分されており、その有効な利用方法が模索されている。もみ殻の炭素含有率は 75%程度であり、これを原料に活性炭を作製できる可能性がある。さらに、もみ殻は豊富なシリカ ( $\text{SiO}_2$  など) を含んでおり、これにより従来の活性炭では吸着できない物質の吸着効果が期待できる。

## 1.2 本研究の目的と内容

本研究では、もみ殻の有効利用法と新たな浄水システムの検討を目的に、廃棄物としてのもみ殻を現地調達可能かつ持続的な材料とみなし、これを原料とした吸着剤としてもみ殻磁性活性炭 (RH-MAC = Rice Hull Magnetic Activated Carbon) を新規作製し、水中の有害物質を吸着除去と磁気分離による効率的な分離回収を試みた。これに関連して、RH-MAC の物性、水中からの有害物質に対する吸着特性、及び被磁気分離特性を調査した。有害物質としては、環境水中に含まれ、水質基準により除去または低減対象であるものとして、難分解性溶存有機物の中で代表的なものとしてフミン酸を、有害元素の中で代表的なものとして鉛、ヒ素、水銀、カドミウムを対象とした。

RH-MAC は、もみ殻に炭化及びガス賦活処理を施すことにより活性炭の表面にメソ孔 (直径 2 – 50 nm の細孔) を与え、担磁処理により内部に強磁性体であるマグネタイトを生成して磁性を持たせた。従来活性炭は、細孔がマイクロ孔 (直径 2 nm 以下の細孔) であるために、高分子物質であるフミン酸に対しての大きな吸着能力を持たない。一方、活性炭にメソ孔を与えると脆化してしまい、通常の粒状活性炭のように使用すると活性炭が粉碎されることで微細化し、水中からの分離が困難になる。そこで、担磁処理により磁性を付与した RH-MAC は磁気分離による回収が可能であり、さらに超電導マグネットと磁性線フィルタを用いた高勾配磁気分離により、大きな磁界勾配を発生させることで分離対象物質の粒径が小さくても磁性により分離性能を補い、かつ高速分離ができる。

### 1.3 日本の浄水処理技術

浄水処理とは、前の河川水や地下水を飲用可能な水道水にするための処理であり、水道法や水質基準 (Table 1.3.2) を満たすために様々な処理技術が用いられている。処理方式には、Fig. 1.3.2のように、急速濾過、緩速濾過、膜濾過、消毒のみの処理などがあり、地域や原水の水質により処理方式が異なる。ただし、いずれの処理方式を採用する場合においても、塩素剤による消毒を行うことが義務付けられている。また、原水の水質によってはより安全な水道水をつくるため、浄水処理工程の一部に高度浄水処理を含む浄水処理施設が増えてきている。Fig. 1.3.1, Table 1.3.1 その浄水処理施設の一例 (東京都三園浄水場) である。

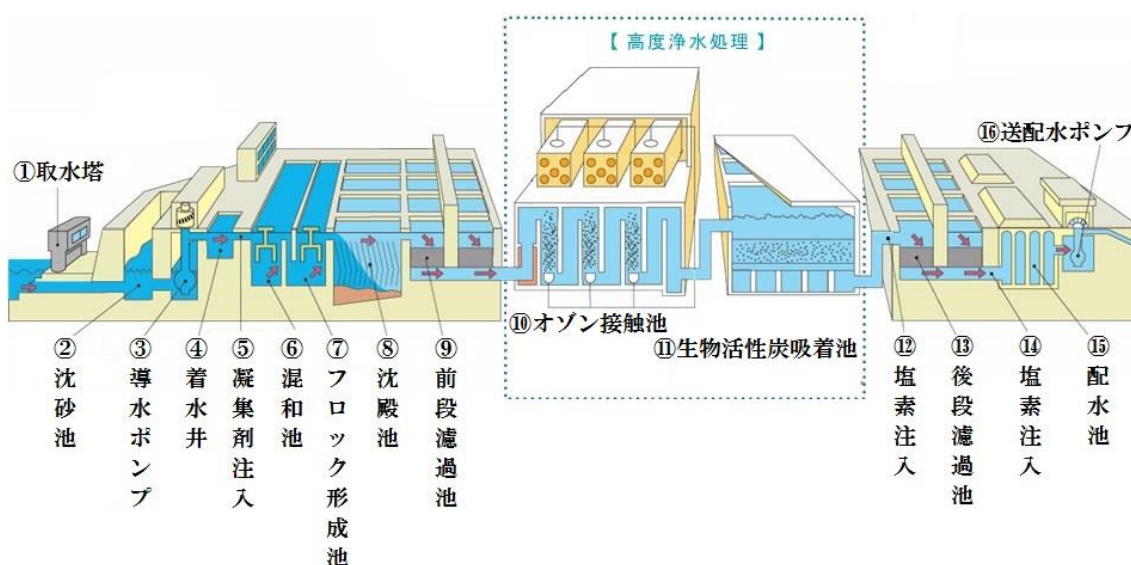


Fig. 1.3.1 高度浄水処理を含む浄水処理施設の一例 [3]

Table 1.3.1 高度浄水処理を含む浄水処理施設の一例の詳細 [3]

① 取水塔	川やダムからの原水を浄水場に取り入れる。	⑨ 前段濾過池	細かい粒子などを除去する。
② 沈砂池	大きな砂や土などを沈める。	⑩ オゾン接触池	カビ臭原因物質やトリハロメタンのもととなる物質などをオゾンにより分解する。
③ 導水ポンプ	着水井に水を汲み上げる。	⑪ 生物活性炭吸着池	活性炭の吸着作用と活性炭に繁殖した微生物の分解作用により、アンモニア態窒素などを除去する。
④ 着水井	水位や水量を調節し、水を混和池へ導く。	⑫ 塩素注入	鉄やマンガンを除去する。(通常の浄水処理ではアンモニア態窒素も除去)
⑤ 凝集剤注入	水に混ざっている細かい砂や土などを沈めるために凝集剤を入れる。	⑬ 後段濾過池	わずかに残った濁質を除去する。
⑥ 混和池	水と凝集剤を混ぜる。	⑭ 塩素注入	消毒用に塩素を入れる。
⑦ フロック形成池	砂や土などを沈みやすいフロックにする。	⑮ 配水池	浄化した水を溜める。
⑧ 沈殿池	フロックを沈める。	⑯ 送配水ポンプ	溜めた水を給水所に送り出す。

Table 1.3.2 水質基準項目と基準値 (51 項目) [4]

項目	基準
一般細菌	1 ml の検水で形成される集落数が100以下
大腸菌	検出されないこと
カドミウム及びその化合物	カドミウムの量に関して、0.003 mg/L以下
水銀及びその化合物	水銀の量に関して、0.0005 mg/L以下
セレン及びその化合物	セレンの量に関して、0.01 mg/L以下
鉛及びその化合物	鉛の量に関して、0.01 mg/L以下
ヒ素及びその化合物	ヒ素の量に関して、0.01 mg/L以下
六価クロム化合物	六価クロムの量に関して、0.05 mg/L以下
亜硝酸態窒素	0.04 mg/L以下
シアン化物イオン及び塩化シアン	シアンの量に関して、0.01 mg/L以下
硝酸態窒素及び亜硝酸態窒素	10 mg/L以下
フッ素及びその化合物	フッ素の量に関して、0.8 mg/L以下
ホウ素及びその化合物	ホウ素の量に関して、1.0 mg/L以下
四塩化炭素	0.002 mg/L以下
1,4-ジオキサン	0.05 mg/L以下
シス-1,2-ジクロロエチレン及びトランス-1,2-ジクロロエチレン	0.04 mg/L以下
ジクロロメタン	0.02 mg/L以下
テトラクロロエチレン	0.01 mg/L以下
トリクロロエチレン	0.01 mg/L以下
ベンゼン	0.01 mg/L以下
塩素酸	0.6 mg/L以下
クロロ酢酸	0.02 mg/L以下
クロロホルム	0.06 mg/L以下
ジクロロ酢酸	0.03 mg/L以下
ジブロモクロロメタン	0.1 mg/L以下
臭素酸	0.01 mg/L以下
総トリハロメタン	0.1 mg/L以下
トリクロロ酢酸	0.03 mg/L以下
ブロモジクロロメタン	0.03 mg/L以下
ブロモホルム	0.09 mg/L以下
ホルムアルデヒド	0.08 mg/L以下
亜鉛及びその化合物	亜鉛の量に関して、1.0 mg/L以下
アルミニウム及びその化合物	アルミニウムの量に関して、0.2 mg/L以下
鉄及びその化合物	鉄の量に関して、0.3 mg/L以下
銅及びその化合物	銅の量に関して、1.0 mg/L以下
ナトリウム及びその化合物	ナトリウムの量に関して、200 mg/L以下
マンガン及びその化合物	マンガンの量に関して、0.05 mg/L以下
塩化物イオン	200 mg/L以下
カルシウム、マグネシウム等(硬度)	300 mg/L以下
蒸発残留物	500 mg/L以下
陰イオン界面活性剤	0.2 mg/L以下
ジオスミン	0.00001 mg/L以下
2-メチルイソボルネオール	0.00001 mg/L以下
非イオン界面活性剤	0.02 mg/L以下
フェノール類	フェノールの量に換算して、0.005 mg/L以下
有機物(全有機炭素(TOC)の量)	3 mg/L以下
pH値	5.8以上8.6以下
味	異常でないこと
臭気	異常でないこと
色度	5度以下
濁度	2度以下



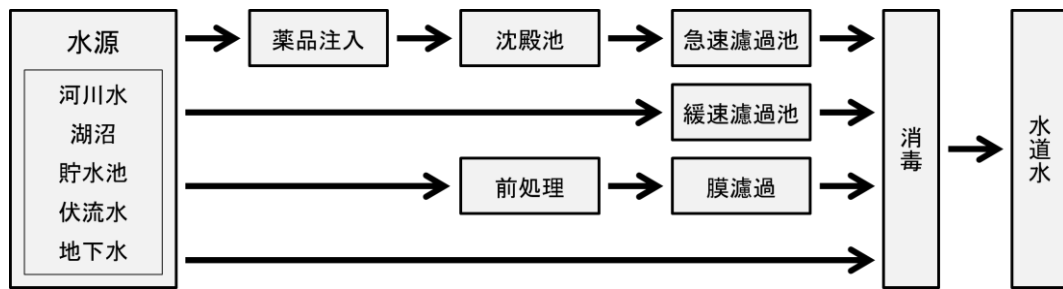


Fig. 1.3.2 浄水処理の種類 [5]

### 1.3.1 急速濾過方式

急速濾過方式は、硫酸アルミニウムやポリ塩化アルミニウムなどの凝集剤で水中の濁りや細菌類などの不純物を凝集・沈殿させ、上澄みを濾過池の砂層で濾過する方式である。

原水が濁りの多い場合に適しており、現在最も広く採用されている。急速濾過方式では流速  $120-150 \text{ m/day}$  で処理量が1日に  $15-20 \text{ 万 L/m}^3$  と、小さい敷地面積でも多量の水を処理でき、濁度などの水質が大きく変化する場合でも対応できるという利点がある。一方、管理コストの高さや、大量のヘドロが廃棄物として生じるなどの欠点があり、カビ臭原因物質のような溶存物質に対する除去性能がほとんどないため、一般的に後処理として粉末活性炭やオゾン、生物活性炭処理などが行われる。 [5]

### 1.3.2 緩速濾過方式

緩速濾過方式は、濾過池の砂層に水を流速  $4-5 \text{ m/day}$  と緩やかな速度で流し、砂層の表層部に繁殖させた微生物の浄化作用で浄水する方式である。水を濾過池に流す速度が急速濾過方式に対して小さいため、緩速濾過方式と呼ばれている。

原水の水質が良好で、水質の変化が小さい場合に適しており、特別な薬品を使用しない、管理が比較的容易である、カビ臭原因物質のような溶存物質を分解除去できるなどの利点がある。一方、施設面積の大きさや処理時間に欠点があり、生物濾過膜の目詰りが起きるため、定期的に砂層を削り取り濾過機能を回復させる必要がある。 [5]

### 1.3.3 膜濾過方式

膜濾過方式は、水を濾過膜に圧力をかけて通し、水中の濁りや微生物などを取り除く方式である。使用する膜は孔径により、精密濾過膜、限外濾過膜、ナノ濾過膜、逆浸透膜に分けられ、Fig. 1.3.3 に示すように、対象物質に応じて使い分けられる。

精密濾過膜と限外濾過膜は主に水中の濁りを除去でき、ナノ濾過膜と逆浸透膜はそれに加えて溶存成分も除去可能である。孔径が最も小さい逆浸透膜は、溶存成分をほとんど除去できるため、海水から淡水を生成する装置などに利用されている。孔径が小さい膜ほど大きい水圧が必要であり、目詰りを起こしやすい。そのため、ナノ濾過や逆浸透を行うときは、一般的に前処理として精密濾過や限外濾過が行われる。また、目詰り防止のため定期的に膜の洗浄が行われる。 [5] [6]

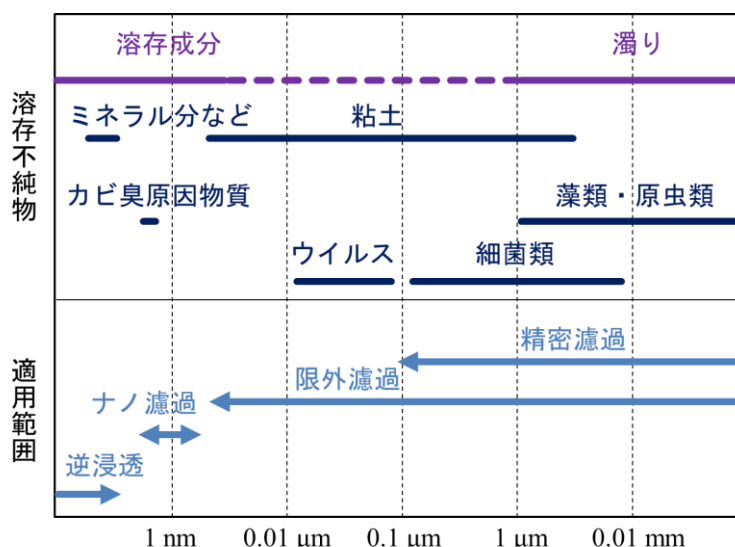


Fig. 1.3.3 溶存不純物と膜濾過の適用範囲 [7]

### 1.3.4 消毒のみの処理

原水の水質が極めて良好な場合は、塩素剤による消毒のみで浄水処理される。比較的小規模な浄水処理施設で多く採用されている。

## 1.4 高度浄水処理

高度浄水処理とは、通常の浄水処理工程では十分に除去しきれないアンモニア態窒素やトリハロメタン等の除去や低減を行う処理方式である。高度浄水処理工程は、多くの場合 Fig. 1.3.1 の⑩, ⑪にあたるオゾン処理と生物活性炭処理を組み合わせたものである。現在の多くの施設で導入が進んでいる。

一方、高度浄水処理には高い除去性能があるが、Table 1.4.1 に示すようにトリハロメタン生成能の除去率が 60%程度に留まっていること、使用済み生物活性炭等の二次廃棄物の発生、広大な処理用地が必要な点、オゾン生成時の膨大な消費エネルギーの発生、これらによるランニングコストの問題など、現状として多くの課題が残っている。

Table 1.4.1 高度浄水処理における対象物質の除去率 [8]

対象物質	除去率
2-メチルイソボルネオール(カビ臭原因物質)	100%
アンモニア態窒素	100%
陰イオン界面活性剤	80%
トリハロメタン生成能	60%

### 1.4.1 オゾン処理

オゾン処理は、Fig. 1.3.1 の⑩にあたる工程であり、オゾン $O_3$ を処理対象水に接触させ、その強力な酸化力により高分子有機物を低分子化することで、異臭味や色度の除去やトリハロメタン前駆物質の低減を図る方法である。オゾンの酸化力は塩素等の他の消毒剤と比べて格段に強いが、残留オゾンの持続性がないために日本では最終消毒用としての使用は認められていない。また、オゾン処理では有機物との反応によりアルデヒド等の副生成物が生じるため、その後段に日本では活性炭または生物活性炭による処理を導入することが義務付けられている。

一般に、オゾンは乾燥した空気または酸素を高電圧の放電空間に通すことにより生成し、散気管・散気板などのオゾン注入設備によって細かな気泡にして水中に放たれ、オゾン接触槽において沈殿水または濾過水と接触する。オゾンの注入濃度は1–2 mg/L、接触時間は5–15分とするのが一般的である。オゾンは光化学オキシダントであり毒性が強いため、オゾン接触槽から排出される空気に含まれるオゾンは分解する必要があるため、活性炭吸着分解、二酸化マンガンなどによる触媒分解などの方法がとられる。[9]

オゾン処理を行うことによって、難分解性の有機物は分子状で酸化し、アルデヒド、カルボン酸等の官能基を分子内に導入して親水性が高まり、微生物の養分となる酸化生成物になる。さらにオゾン酸化が進行すると大きな分子が切断されて分子量も低下するため、後段の処理において微生物が分解しやすくなるようになるというメリットがある。[10]

### 1.4.2 生物活性炭処理

生物活性炭 (BAC = Biological Activated Carbon)とは、表面に微生物が繁殖した状態の粒状活性炭のことを指す。活性炭の持つ吸着作用と微生物による生物分解作用が組み合わさっており、この活性炭を充填した吸着池に通水することで、通常の浄水処理では除去できないアンモニア態窒素や溶存有機物の除去が可能である。[11]

塩素処理を施していない水道原水を粒状活性炭吸着池に通水し続けると、水中に含まれる細菌類などの微生物が活性炭に付着・馴化し、活性炭が BAC 化する。この微生物によってアンモニア態窒素の分解が行われる。微生物の付着・馴化には水温が大きく関係しており、東京都水道局金町浄水場の例を挙げると、水温 16.5–21.5 °C の条件下において約 2 週間で BAC 化 (アンモニア態窒素の除去率が 100 % となった時点を目指す) したのに対し、水温 10.2–18.4 °C と低温条件の下では BAC 化に約 6 週間を要したことが報告されている。[12]

## 1.5 トリハロメタン生成能

トリハロメタン生成能 (THMFP = Trihalomethane Formation Potential) とは、一定の条件下で水がもつトリハロメタンの潜在的な生成量であり、具体的には pH 7±0.2、温度 20 °C の条件下で、水に塩素を添加して 24 時間後に生成されるトリハロメタンの量である。トリハロメタンの生成量は有機物と塩素の量に比例する。

### 1.5.1 トリハロメタン

トリハロメタン (THM = Trihalomethane) とは、メタンを構成する4つの水素原子のうち3つが塩素、ヨウ素、臭素等のハロゲン原子に置換されたものである。(Fig. 1.5.1) トリハロメタンは、自然界に存在する水中のフミン質等の難分解性溶存有機物を前駆物質として、浄水処理工程の塩素処理や消毒用の塩素添加により水道水中に発現する。中でも、クロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ ) が最も多く発現し、次いでブロモジクロロメタン ( $\text{CHBrCl}_2$ )、ジブロモクロロメタン ( $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ )、ブロモホルム ( $\text{CHBr}_3$ ) が多く検出される。

1957年、水道法により日本のすべての水道には殺菌目的で塩素を注入することが義務付けられた。これにより水道に起因する消化器系伝染病の発生が激減したが、その後の分析機器の発達により、塩素処理によってトリハロメタン等の健康に影響を及ぼす恐れのある副生成物が発生することが明らかになった。日本におけるトリハロメタンに関する水質基準値は Table 1.5.1 のようになっており、これは WHO のガイドラインよりも厳しいものになっている。トリハロメタンが健康に及ぼす影響に関する研究は数多く行われており、クロロホルムを中心に発ガン性が疑われている。それ以外にも、変異原性、催奇形性、急性毒性、慢性毒性に関する研究が行われている。[13]

生成したトリハロメタンを直接活性炭で除去する方式は、活性炭の寿命が短く再生頻度が高いためにランニングコストがかかり、トリハロメタンの低減化には適さないことが報告されている。[12][14] したがって、トリハロメタンの低減化対策としては、その前駆物質である溶存有機物の除去を行うことが多く、本研究でもこの方式を採用した。

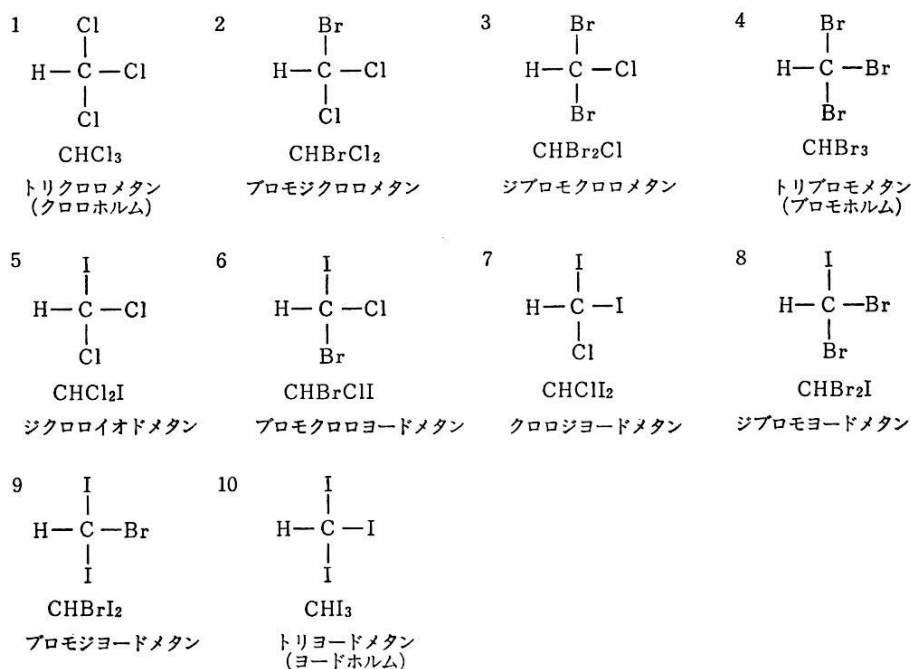


Fig. 1.5.1 トリハロメタンの種類と構造 [13]

Table 1.5.1 浄水におけるトリハロメタンの基準値 [15]

名称	組成式	基準値
クロロホルム	CHCl <sub>3</sub>	0.06 mg/L以下
ブロモジクロロメタン	CHCl <sub>2</sub> Br	0.03 mg/L以下
ジブロモクロロメタン	CHBr <sub>2</sub> Cl	0.1 mg/L以下
ブromoホルム	CHBr <sub>3</sub>	0.09 mg/L以下
総トリハロメタン		0.1 mg/L以下

### 1.5.2 難分解性溶存有機物

難分解性溶存有機物とは、水に溶けており微生物による分解がされにくい有機物の総称である。溶存とは孔径 0.2 – 1.0 μmのフィルタを通過するものを指し、難分解性とは水温 20 °C、酸素が十分にある暗所の条件下で 100 日間微生物による分解を経た(= 生分解試験)後に分解されずに残る有機物を指す。[16] 難分解性溶存有機物は **Table 1.5.2** のように分画でき、中でも典型とされているのが、天然水中の溶存有機物の 30 – 80%を占めているといわれる色度成分のフミン物質であり、これは天然水中のトリハロメタン前駆物質の主体であると考えられている。フミン物質は、植物や動物の死骸が微生物によって分解・縮合することで生成する疎水性の有機酸であり、特定の化学構造をもつ単一の化学物質ではない。構造的に非常に安定なため、極めて長い期間にわたり水中に存在し続けるといわれ、酸・塩基処理の溶解度によって高分子のフミン酸、低分子のフルボ酸、これらの間の分子量を持つヒマトメラニン酸に分類される。[13]

単一の化学物質ではないため、トリハロメタン前駆物質として定量化することは困難であり、トリハロメタン生成能 (pH 7.0±0.2, 温度 200 °C, 24 時間後の遊離塩素が 1 – 2 mg/Lの条件で生成したトリハロメタン量 [14]) として評価することが多い。**Fig. 1.5.2** にフミン質の分子構造モデルを示す。これらの難分解性溶存有機物は生物による分解を受けづらいため、難分解性溶存有機物の除去には、活性炭による物理吸着や逆浸透膜による除去などが有効とされる。[13]

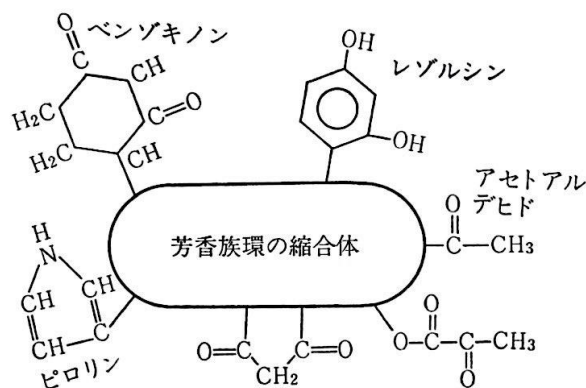


Fig. 1.5.2 フミン酸の分子構造モデル [13]

Table 1.5.2 溶存有機物の分類 [16]

分画名	対応すると考えられる有機化合物
フミン物質	フミン酸, フルボ酸
疎水性中性物質	炭化水素, オキソ化合物, 鎖上アルキルスルホン酸エステル (LAS, 洗剤) など
塩基物質	芳香族アミン, タンパク質, アミノ酸, アミノ糖など
親水性酸	糖酸, 脂肪酸, ヒドロキシ酸, アミノ酸など
親水性中性物質	オリゴ糖類, 多糖類など

## 1.6 水中の有害元素

### 1.6.1 鉛

鉛 (Pb) とは、原子番号 82, 原子量 207.2, 密度 11.34 g/cm<sup>3</sup>, 融点 327.46 °C, 沸点 1749 °C, 第 14 族の金属元素である。自然界では、地殻に約 8 mg/L の割合で存在する。比較的柔らかく、容易に加工ができるため、鉛蓄電池の電極や鉛ガラス、はんだなど広く利用されている。また、比較的酸化されやすいが、表面に酸化皮膜が形成されることで内部が腐食されづらく、水中でも使用可能であるという特性があるため、1980 年代後半まで鉛製給水管が使用されていた。しかし、鉛の蓄積性により神経、免疫、消化器系などへの中毒症状が起ることが明らかになった。これにより、給水管については鉛溶出の恐れがない給水管に置き換えられ、他の分野においても無鉛化が進められている。

現在、日本における鉛に関する水質基準値は 0.01 ppm<sup>2</sup> であり、WHO のガイドラインに従った値になっている。それ以前の基準値は 0.05 ppm であったが、鉛の毒性は蓄積性のものと考えられ、現在の水質基準値である 0.01 ppm が長期目標値として設定された。その後、2004 年に現行水質基準値が施行された。[17] また、排水基準値は 0.1 ppm となっている。

### 1.6.2 カドミウム

カドミウム (Cd) とは、原子番号 48, 原子量 112.4, 密度 8.65 g/cm<sup>3</sup>, 融点 321.07 °C, 沸点 767 °C, 第 12 族の金属元素である。自然界では希少元素であり、性質の近い亜鉛鉱物に不純物として含まれ、亜鉛鉱物が風化した際に二次鉱物としてカドミウム鉱物が産出する。ニッカド電池の電極や、メッキ材料、顔料、原子炉の制御用材料など、工業的に広く利用されている。

カドミウムは人体に有害であり、富山県神通川流域で多発したイタイイタイ病の原因物質となった。慢性中毒では、骨軟化症や肝臓障害などを引き起こす。この他、発ガン性物質であることも知られており、欧州を中心に脱カドミウムが働きかけられている。これに伴い、2011 年に水質基準値が 0.01 ppm から 0.003 ppm に、2014 年に排水基準値が 0.1 ppm から 0.03 ppm にそれぞれ改正された。

<sup>2</sup> [ppm] = [mg/L] (本論文では、溶液の濃度と吸着剤の濃度を混同しないよう、液体濃度は必要に応じて ppm と表記する。)

### 1.6.3 ヒ素

ヒ素 (As, 砒素) とは, 原子番号 33, 原子量 74.92, 密度 5.727 g/cm<sup>3</sup>, 昇華点 615 °C, 第 15 族の半金属元素である。灰色ヒ素, 黄色ヒ素, 黒色ヒ素の 3 つの同素体が存在する。自然界では自然砒, 輝砒鉱など単体鉱石として存在するほか, 多くの鉱石の一部に存在する。毒性が強いため, 農薬や防腐剤に利用されている。また, ガリウム (Ga) との化合物であるヒ化ガリウム (GaAs, ガリウムヒ素) は, III-V 族半導体として発光ダイオード (LED) やトランジスタなどに利用されている。

単体ヒ素及びその化合物の多くには有毒性があり, 中毒症状では胃腸や神経系など多くの障害を引き起こす。1955 年の森永ヒ素ミルク中毒事件や 1998 年の和歌山毒物カレー事件の原因物質になった。また, 発ガン性リスクが高い物質としても分類されている。WHO の水質基準ガイドラインでは 0.01 ppm 以下となっており, 日本の現行水質基準値もこの値が設定されている。また, 排水基準値は 0.1 ppm となっている。

### 1.6.4 水銀

水銀 (Hg) とは, 原子番号 80, 原子量 200.59, 密度 13.534 g/cm<sup>3</sup>, 融点-38.83 °C, 沸点 356.73 °C, 第 12 族の金属元素である。常温, 常圧下で液体である唯一の金属元素である。自然界では, 自然水銀や辰砂などの鉱物として存在しており, その沸点の低さから採掘時の機材の熱で気化し, 有毒な蒸気が発生する。他の金属と合金をつくりやすい性質を持ち, これらはアマルガムと呼ばれる。この際, 水銀の割合により固体だけでなく液体の合金も存在する。ただし, 白金 (Pt), マンガン (Mn), 鉄 (Fe), コバルト (Co), ニッケル (Ni), タングステン (W)とは合金を形成しないことが知られている。この他, 常温で液体という性質から温度計や圧力計, 水銀スイッチ, 蛍光灯など広く利用されている。また, 1911 年にオランダの物理学者 Heike Kamerlingh Onnes (ヘイケ・カメルリン・オンネス) により, 世界で初めて超伝導現象が発見された物質である。

水銀及びその化合物には有毒性があり, 化合物は無機水銀と有機水銀に分けられる。有機水銀は無機水銀に比べて非常に毒性が高く, 特にメチル水銀は強い中枢神経障害を引き起こし, 熊本県水俣市で起きた水俣病, 新潟県阿賀野川流域で起きた第二水俣病の原因物質となった。このような毒性から, 多くの製品で使用が規制されており, 総水銀の水質基準値は 0.0005 ppm, 排水基準値は 0.005 ppm となっている。

## 1.7 もみ殻

もみ殻とは, 米を包む外皮であり米を収穫する際に籾すりの工程で副産物として発生する。もみ殻の主成分はセルロース, リグニン, ヘミセルロース, シリカであり, 約 75 wt% が有機質である。

世界の米の年間生産量は約 6 億 7,000 万 t であり, そのうちの 90%以上がアジア地域で生産されている。(Fig. 1.7.2) この要因としては ODA (= Official Development Assistance,

政府開発援助)の協力により東南アジア諸国で二期作が可能になったことなどが挙げられる。もみ殻は米の約24wt%を占めるため、毎年約1億6,000万tが定量的に副産していることになる。日本では米が年間約860万7,000t生産されており、約206万6,000tがもみ殻として発生している。[18]もみ殻の一部はFig. 1.7.3のように堆肥、畜舎敷料などに利用されるが、利用時に手間のかかる工程があることがあり、残りの大部分は焼却や投棄処分されているのが現状である。また、発展途上国においては山積み放置されることが多く、メタンガスの発生源となることや、腐敗汚水による河川や地下水の汚染を招くなどの問題を引き起こしている。[19]

近年、もみ殻の新たな利用法として、バイオマス燃料への応用や、含有するケイ素に着目した鉱物資源としての活用などが検討されているものの、現段階ではその多くが実用化に至っていない。その中、東南アジア諸国ではもみ殻を燃料とした火力発電プラントが稼働しており、膨大な量のもみ殻灰が焼却灰として排出され、このもみ殻灰の有効利用法も模索されている。



Fig. 1.7.1 もみ殻

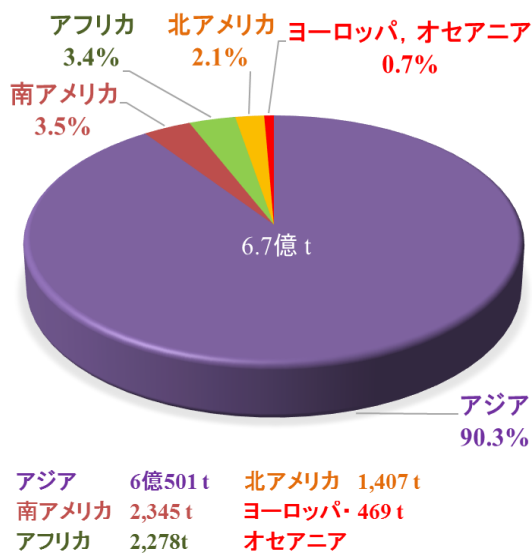


Fig. 1.7.2 世界のもみ殻の生産割合

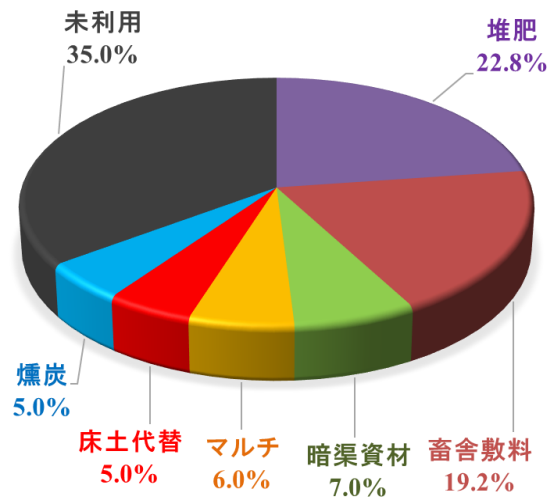


Fig. 1.7.3 もみ殻の利用状況 [20]



## 第2章 磁気分離の原理と特徴

### 2.1 磁気分離の特徴

磁気分離とは、磁気力を用いて対象物質を液体や気体などの分散媒から分離する技術である。磁気分離技術では、駆動力である磁気力を容易に操作できる、高速処理が可能、2次廃棄物が発生しないなど、従来の分離技術と比べて多くの利点を持つ。

分離法を原理により分類すると、平衡関係に基づく組成の差を利用する方法（蒸留、吸着分離等）と移動速度の差を利用する方法（重力分離、膜分離等）に大別され、磁気分離は後者に分類される。(Table 2.1.1) [21]

Table 2.1.1 移動速度の差を利用した分離法

均一相において 駆動力の差を利用	電気泳動法
	熱拡散法
	重力分離法 (重力沈降法)
	磁気分離法
分離媒体を利用	クロマトグラフィー分離法
	膜分離法
	高勾配磁気分離法

磁気分離と比較的近い技術と考えられるのは、重力分離と膜分離である。ただし、駆動力の差の発生方法や分離媒体の役割に大きな違いがある。通常磁気分離は、磁気力を駆動力とし、均一相において駆動力の差として利用しているのに対し、高勾配磁気分離は磁気フィルタを利用していることから、分離媒体を利用しているとみなすことができる。

まず、重力分離と磁気分離を比較する。重力分離における駆動力は重力であり、重力加速度は地球上において一定のため、重力の大きさは分離対象物質の質量に依存する。磁気分離においては、対象物質の磁化率が大きい場合に限定すると、磁界の強さが直接駆動力に作用することが大きな利点である。磁界を大きくする、または磁界勾配を大きくすることで重力よりも格段に大きい駆動力を対象物質に与えることができる。

次に、膜分離と高勾配磁気分離を比較する。(Fig. 2.1.1) 膜分離は、対象物質の大きさによって様々な物質を分離できる。その駆動力は主に圧力であり、移動速度差を拡大するために分離媒体である膜材料に工夫が施されてきた。粒子を分離する場合、膜の孔径よりも小さな粒子を通過させ、大きい粒子は通過が妨げられる。膜が所謂ふるいに相当している。しかし、膜に一定以上の粒子が付着すると、その分離能力が格段に劣化してしまうという欠点がある。一方、高勾配磁気分離において、対象物質は磁気フィルタ近傍に発生した強力な磁気力により、磁気フィルタ上に堆積する。このとき、ふるいとは異なり対象物質の大きさは磁気フィルタの目開きより小さく、粒子の堆積が進行しても磁気フィルタの目を粒子が塞がないため、膜分離のような圧力損失は発生しない。また、外部磁界がなくなれば、磁気力に

よって捕捉されていた粒子は直ちに流出する。したがって、磁気フィルタは半永久的に使用できる。

磁気分離技術は分離対象物質に対する物理的操作であることから、環境に低負荷、分離前後で物質への化学変化が少ない、分離による資源再利用の可能性がある、などの特徴を有する。

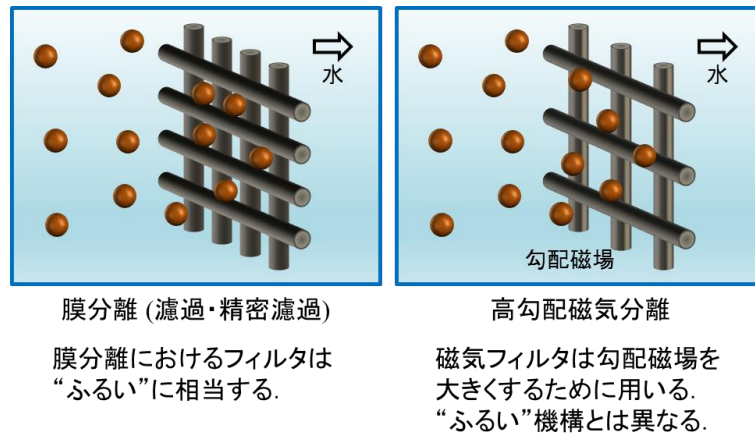


Fig. 2.1.1 膜分離と高勾配磁気分離におけるフィルタの役割

## 2.2 磁気分離の原理

磁気分離の要となる要素は磁気力であり、磁性を持つ物質（磁性体）に作用する磁気力  $F_m$  は、磁性体のポテンシャルエネルギー  $U_m$  の勾配を求めることで得られる。 [22]

$$F_m = -\text{grad}U_m \tag{2.1}$$

分散媒中の磁性粒子に働く磁気力について考える。分散媒と粒子の磁化率を  $\chi_f$ ,  $\chi_p$ , 磁化を  $M_f$ ,  $M_p$ , 磁気エネルギーを  $U_f$ ,  $U_p$ , 粒子の体積を  $V_p$  とする。ここで、磁束密度  $B$ , 磁界  $H$ , 磁化  $M$  には、真空の透磁率  $\mu_0$  を用いて以下のような関係が存在する。

$$B = \mu_0(H + M) \tag{2.2}$$

このとき、各磁気エネルギー  $U_f$ ,  $U_p$  はそれぞれ以下ようになる。

$$U_f = V_p \cdot \frac{1}{2} B \cdot H = \frac{1}{2} \mu_0 V_p (H \cdot H + M_f \cdot H) \tag{2.3}$$

$$U_p = V_p \cdot \frac{1}{2} B' \cdot H = \frac{1}{2} \mu_0 V_p (H \cdot H + M_p \cdot H) \tag{2.4}$$

分散媒及び粒子の内部が均一に磁化されているとすると、 $M_f$ ,  $M_p$  は次式で表される。

$$M_f = \frac{3\chi_f}{3 + \chi_f} H, \quad M_p = \frac{3\chi_p}{3 + \chi_p} H \tag{2.5}$$

よって、分散媒中の粒子がもつ磁気エネルギー  $U_m$  は次式のようなになる。

$$U_m = U_f - U_p = \frac{1}{2} \mu_0 V_p \frac{-9(\chi_p - \chi_f)}{(3 + \chi_f)(3 + \chi_p)} \mathbf{H} \cdot \mathbf{H} \quad (2.6)$$

したがって、(2.1)式、(2.6)式より分散媒中の粒子に働く磁気力 $\mathbf{F}_m$ は次式のようにになる。

$$\mathbf{F}_m = -\text{grad} \left\{ \frac{1}{2} \mu_0 V_p \frac{-9(\chi_p - \chi_f)}{(3 + \chi_f)(3 + \chi_p)} \mathbf{H} \cdot \mathbf{H} \right\} \quad (2.7)$$

ここで、ベクトル解析の公式  $\text{grad}(f \cdot g) = f \cdot \text{grad}g + g \cdot \text{grad}f$  を用いると次式のようになる。

$$\mathbf{F}_m = \mu_0 V_p \frac{9(\chi_p - \chi_f)}{(3 + \chi_f)(3 + \chi_p)} \mathbf{H} \cdot \text{grad} \mathbf{H} \quad (2.8)$$

強磁界中では $\chi_f, \chi_p \ll 1$  となるため、この場合近似的に以下の式で表される。 [23] [24]

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_m &= \mu_0 V_p \cdot (\chi_p - \chi_f) \mathbf{H} \cdot \text{grad} \mathbf{H} \\ &= \mu_0 \cdot V_p \cdot \mathbf{M}^* \cdot \text{grad} \mathbf{H} \end{aligned} \quad (2.9)$$

ただし、 $\mathbf{M}^*$ は有効磁化である。(2.9)式より、磁気力 $\mathbf{F}_m$ は、体積 $V_p$ 、相対磁化率 $(\chi_p - \chi_f)$ 、磁界 $\mathbf{H}$ 、磁界勾配 $\nabla \mathbf{H}$ に依存することがわかる。したがって、磁気力向上には、対象物質の体積や磁化率を大きくする、装置の磁界と磁界勾配を大きくする、などの対策が必要となる。このような背景から、磁気シーディング法、高磁界磁石、高勾配磁界発生装置が開発された。特に近年、扱いが煩雑な液体ヘリウムを使用しない冷却型の超電導マグネットが普及したことにより、比較的容易に高磁界を発生させることが可能となった。

## 2.3 高勾配磁気分離

高勾配磁気分離 (HGMS = High Gradient Magnetic Separation) とは、磁場空間内に磁性線フィルタのような強磁性体を配置するなどの方法により、極端な不均一磁界を発生させることで磁界勾配を拡大させて行う磁気分離である。強磁性体を用いない開放勾配磁気分離 (OGMS = Open Gradient Magnetic Separation) と比較して大きな磁気力を発生させることができる。対象物質が吸着剤の場合、吸着性能との兼ね合いで体積がある程度小さい必要があり、従来の磁気分離では十分な磁気力を得ることが難しかった。これに対し、磁界勾配は磁気力に関する他の要素と比較して格段に大きくすることができるため、HGMSでは従来の方法と比較して磁性の小さい粒子に対しても分離が可能であり、対象物質をより細かくできるようになった。更に、磁気分離を適用し得る限界が、従来は強い常磁性物質までであったのが、この方法によって弱い常磁性物質にまで拡大されるようになった。 [25]

Kolmらが考案した大きな不均一磁場の発生法 [26] を、Fig. 2.3.1に示す。これは、線径10–100  $\mu\text{m}$ 程度のステンレス強磁性線に外部磁場を垂直に印加する方法である。強磁性線周囲には極端な磁場歪みが形成され、磁性粒子はこの磁場の坂を転がるように動いて磁性線表面に吸着される。ただし、粒子の磁性が負 (反磁性) では坂を下り、正 (常磁性、強磁性) ではFig. 2.3.1 (a) のように坂を上る。高勾配磁気分離の主なメリットは以下の3つである。

- ① 磁性線近傍に流れる粒子の磁性に起因する選択的な分離力が、直接その粒子に加わるため、高速処理が可能となる。
- ② 磁性線フィルタの占積率が極めて小さく、流体の圧力損失が極めて小さくなる。
- ③ 磁場を除けば吸着力が消失するため、磁性線フィルタの洗浄・再生が容易である。

特に、③に関しては従来のふるいやフィルタなどの標準閉塞系濾過とは大きく異なる点であり、分離力である磁気力の発生と消去が外部から容易に制御できるため、磁性線フィルタの耐久性が許す限りシステムの繰り返し利用ができる。これにより、濾過フィルタ使用に伴う2次廃棄物の大幅な低減が可能であり、環境保全への貢献が期待できる。 [27]

Fig. 2.3.1 (b)は、磁性線1本により発生する磁界勾配を示しており、長手方向に対して垂直な磁界を印加したときの磁性線表面の最大磁界勾配は以下の式で与えられる。

$$\{\text{grad}(\mu_0 H)\}_{\text{max}} = \frac{\mu_0 M_s}{a} \quad [\text{T/m}] \quad (2.10)$$

ただし、 $M_s$ は磁性線の磁化 [A/m]、 $a$ は磁性線の半径 [m]である。例として、半径  $50 \mu\text{m}$  の標準的な SUS430 磁性細線 (飽和磁化 1 T) において、表面では  $2.0 \times 10^4 \text{ T/m}$  の非常に大きな磁界勾配が発生する。

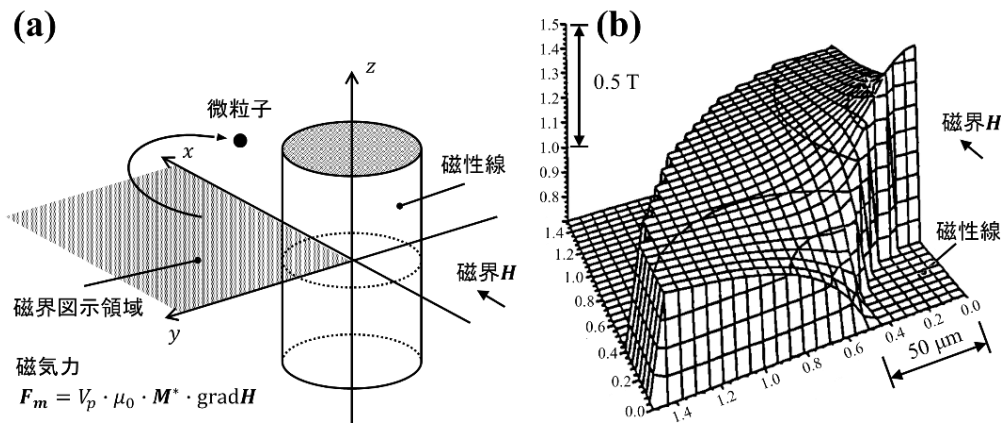


Fig. 2.3.1 高勾配磁気分離における粒子捕獲の概念 (a)強磁性細線と外部磁場，粒子運動 (b)強磁性細線周辺の磁場分布 [28]

超電導マグネットは、広い空間に強磁界を発生できる特徴がある。更に、無冷媒冷却型超電導マグネットでは、永久電流モード時の消費電力は冷却にかかる電力のみのため、省エネルギーかつメンテナンスが容易である。したがって、超電導マグネットを用いた HGMS には非常に大きなメリットがあると期待されている。

## 2.4 磁気シーディング

磁気シーディング（磁氣的種付け，担磁処理）とは，本来磁性を持たない，あるいは磁性が弱い物質に強磁性を付与する処理である。[29] 分離対象物質磁性が弱い場合，分散媒と対象物質間の磁化率の差が小さいために磁気分離による回収が困難であるが，非磁性物質や弱磁性物質に強磁性を付与することで効率的に磁気分離をすることが可能となる。

磁気シーディング法には，**Fig. 2.4.1**に示すように様々な方法があり，本研究では多孔質材包括法を用いた。適切な鉄イオンを含む溶液を活性炭に含浸し，中和後に熱処理をすることで，**Fig. 2.4.2**のように活性炭内部にマグネタイト粒子を成長させ，磁性活性炭を作製できる。[21]

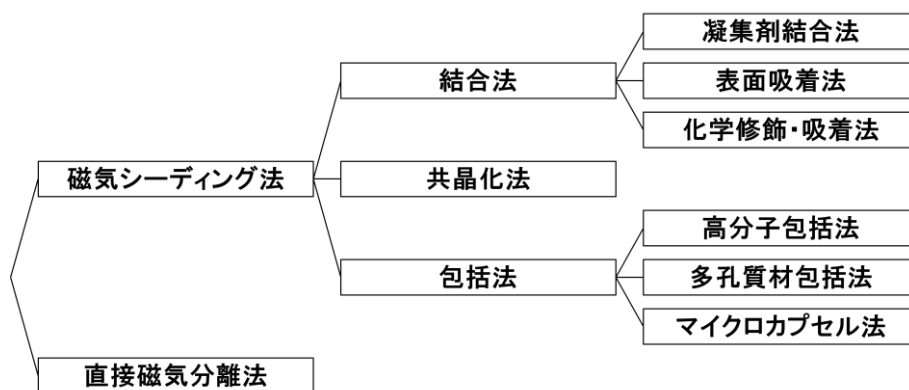


Fig. 2.4.1 磁気シーディング法の分類 [21]

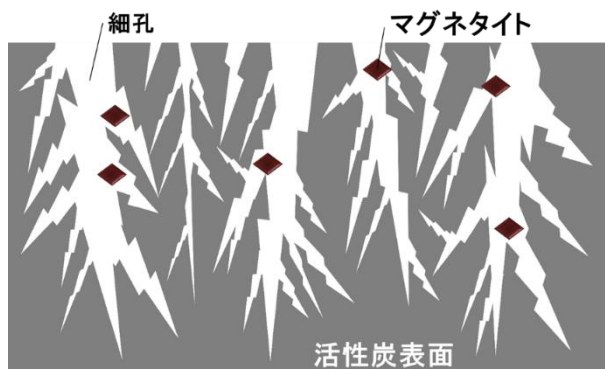


Fig. 2.4.2 活性炭への磁気シーディング

## 第3章 もみ殻磁性活性炭の作製と物性評価

### 3.1 はじめに

本章では、磁性活性炭の作製方法、各物性の評価方法及び測定結果を示す。磁性吸着剤の性能評価は大きく分けて2つ存在する。1つ目は吸着性能であり、これは対象物質によって評価方法が異なるが、主に吸着剤の粒径、物質構造、細孔分布によって評価できる。2つ目は被磁気分離性能であり、これは主に吸着剤の磁化によって評価できる。

### 3.2 もみ殻磁性活性炭の作製

#### 3.2.1 作製方法

本研究では、一般的なもみ殻を原料に RH-MAC (= Rice Hull Magnetic Activated Carbon, もみ殻磁性活性炭)を作製した。標準 RH-MAC の作製工程を以下に示す。また、恒温槽は東京硝子器械製の FO-45N, 電気炉はシリコニット製の TSH-530, 温度コントローラは理化学工業 REX-P200, 窒素 (N<sub>2</sub>) 及び二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) ガス管は日酸 TANAKA 製を用いた。

- ① もみ殻を恒温槽にて 40 °C, 24 時間乾燥させる。
- ② 硝酸鉄(III)九水和物 4.04 g をイオン交換水に溶かし, 0.4 mol/Lの硝酸鉄(III)水溶液 25 mL を作製する。(作製条件により, 8.08 g (0.8 mol/L), 16.16 g (1.6 mol/L)とする。)
- ③ 硝酸鉄(III)水溶液に, もみ殻 2.0 g を投入し, ガラス棒で攪拌する。
- ④ ロータリー真空ポンプでデシケータ内を 60 Torr 程度の低真空にし, もみ殻に硝酸鉄(III)水溶液を 3 時間含浸させる。
- ⑤ 濾紙 (ADVANTEC #2, 保留粒子径 5 μm) を使って活性炭の水気を切り, 恒温槽にて 40 °C, 24 時間, 十分に乾燥させる。
- ⑥ 電気炉内にもみ殻を置き, 窒素ガスを 40 cm<sup>3</sup>/min. 以上の流量で流しながら電気炉で 800 °C, 60 分の熱処理を行い, 常温まで冷やす。
- ⑦ 電気炉内にもみ殻を置き, 二酸化炭素ガスを 40 cm<sup>3</sup>/min. 以上の流量で流しながら電気炉で 850 °C, 90 分の熱処理を行い, 常温まで冷やし, すり鉢で 5 分間すり潰して粉状にする。

また, ②における硝酸鉄濃度を **Table 3.2.1** のように変化させ, 3 種類の RH-MAC を作製した。

Table 3.2.1 RH-MAC の作製条件

	Concentration of iron nitrate solution (mol/L)
RH-MAC1	0.4
RH-MAC2	0.8
RH-MAC3	1.6

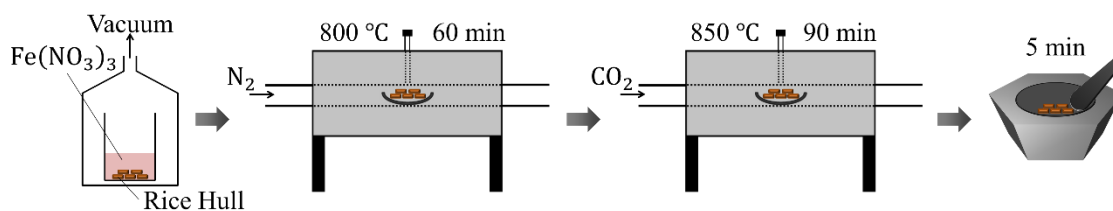


Fig. 3.2.1 RH-MAC 作製のフローチャート

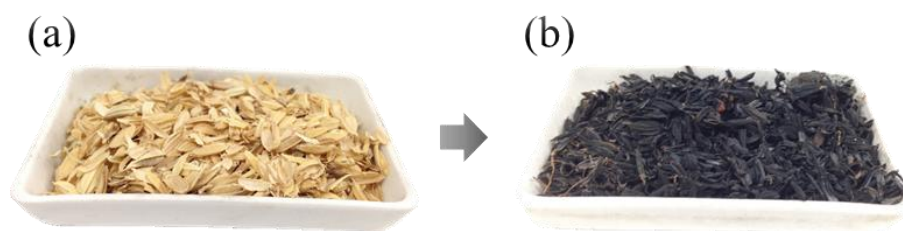


Fig. 3.2.2 RH-MAC のサンプル (a)原料のもみ殻 (b) CO<sub>2</sub>処理後の RH-MAC



Fig. 3.2.3 電気炉 シリコニット TSH-530 (左), 窒素及び二酸化炭素ガス管 (右)



Fig. 3.2.4 温度コントローラ 理化工業 REX-P200





Fig. 3.2.5 ロータリー真空ポンプ(左) 真空デシケーター (右)



Fig. 3.2.6 電子天秤 Sartoris CPA225D



Fig. 3.2.7 恒温槽 東京硝子器械 FO-45N

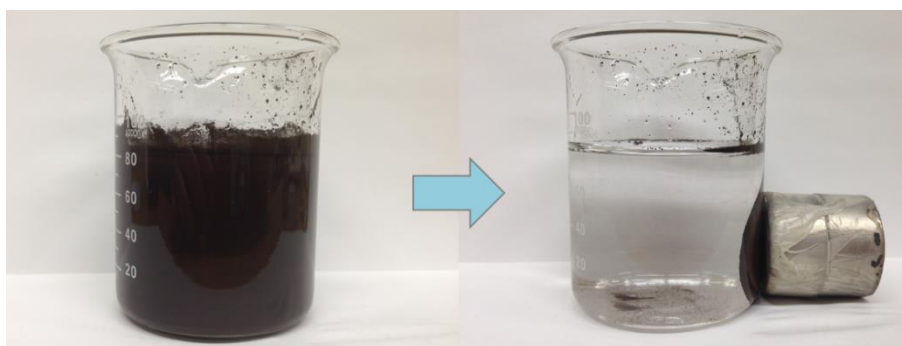


Fig. 3.2.8 永久磁石による RH-MAC の固液分離



### 3.2.2 活性炭への高分子物質に対する吸着性能の付与

従来活性炭は、細孔がマイクロ孔であり、フミン酸のような高分子物質に対する吸着能力を持たないため、賦活処理によりメソ孔を与える必要がある。本研究では、活性炭を二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) 雰囲気中で高温熱処理することで、細孔周辺の炭素 (C) が二酸化炭素と反応しガス化し孔径が拡大する。これにより、孔径を対象の高分子物質の分子サイズと同程度の大きさに拡大することで、活性炭は高分子物質を物理吸着することが可能になる。

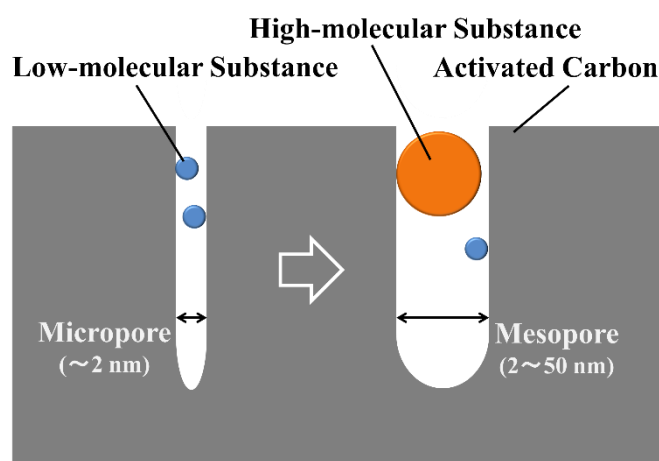


Fig. 3.2.9 吸着能力付与の概略図

### 3.2.3 磁気シーディングプロセス

本研究では、もみ殻を硝酸鉄(III)水溶液に含浸させた後、窒素 (N<sub>2</sub>)、二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の順に高温熱処理をし、もみ殻が活性炭に変化する際に内部にマグネタイトを生成させることで、活性炭に磁性を持たせた。

以下に、そのメカニズムを示す。

- ① もみ殻に含浸した硝酸鉄(III) (Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) が窒素雰囲気中で加熱されると硝酸が発生、さらに赤熱することで、活性炭内部にヘマタイト (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が残留する。



- ② 二酸化炭素雰囲気中で強熱すると活性炭が持つ炭素が二酸化炭素と反応し、一酸化炭素 (CO) として離脱する。離脱した一酸化炭素によってヘマタイトが還元され、強磁性体であるマグネタイト (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) に変化する。



### 3.3 SQUID による質量磁化測定

RH-MAC の磁化測定を Quantum Design 製の SQUID MPMS3 により行った。

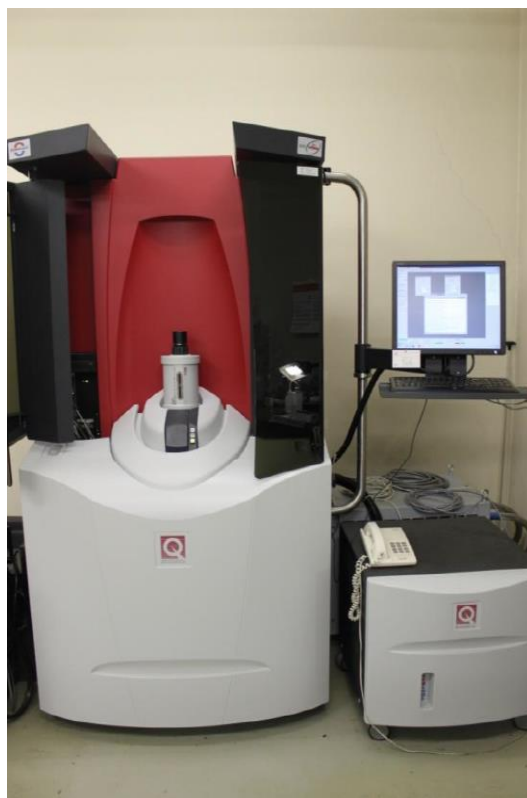


Fig. 3.3.1 SQUID Quantum Design MPMS3

#### 3.3.1 SQUID の測定原理

SQUID (Superconducting Quantum Interference Device, 超伝導量子干渉素子)は、超伝導体で観測される磁束の量子化を利用した非常に高感度な磁気センサである。超伝導ループとジョセフソン接合によって構成され、 $10^{-8}$  emu の感度で磁気モーメントを検出できる唯一のセンサである。ジョセフソン接合を1個用いるものを rf SQUID, 2個用いるものを dc SQUID といい、それぞれ磁束の検出方法が異なるが、ここでは本実験で用いる Quantum Design SQUID MPMS3 で採用されている dc SQUID 測定回路について述べる。

Fig. 3.3.2 は dc SQUID を用いた測定回路の模式図である。測定サンプルをピックアップコイル内で動かし、発生させた磁束  $\Phi_x$  を超伝導ループ内に侵入させる。磁場が SQUID 内に侵入するとき磁場は量子化され、量子化磁束 ( $\phi_0 = h/2e = 2.0678 \times 10^{-15}$  Wb) の単位でジョセフソン接合を通過する。

その際、フラクソイドの量子化は次式で与えられる。

$$\Phi_x - L_s J + \frac{\phi_0}{2\pi}(\theta_1 - \theta_2) = n\phi_0 \tag{3.4}$$

$$I_0 \sin\theta_1 + \frac{1}{R_s} \frac{\phi_0}{2\pi} \frac{d\theta_1}{dt} + C_J \frac{\phi_0}{2\pi} \frac{d^2\theta_1}{dt^2} = \frac{I_B}{2} - J \tag{3.5}$$

$$I_0 \sin\theta_2 + \frac{1}{R_s} \frac{\phi_0}{2\pi} \frac{d\theta_2}{dt} + C_J \frac{\phi_0}{2\pi} \frac{d^2\theta_2}{dt^2} = \frac{I_B}{2} + J \tag{3.6}$$

ただし、 $L_s$ は超伝導ループのインダクタンス、 $R_s$ は抵抗であり、 $L_s J$ は周回電流による自己磁束を表す。 $\theta_1, \theta_2$ は2つのジョセフソン接合の位相差である。

(3.5)式、(3.6)式から dc SQUID に流せる最大電流 $I_{max}$ を考えると、 $I_{max}$ は外部磁場 $\Phi_x$ に依存する。したがって、バイアス電流 $I_B$ を一定にすると発生電圧 $V$ も $\Phi_x$ により変化し、Fig. 3.3.3 に示すように $\phi_0$ を周期として周期的に変化する。この特性を利用し、高感度の磁気センサとして作用する。

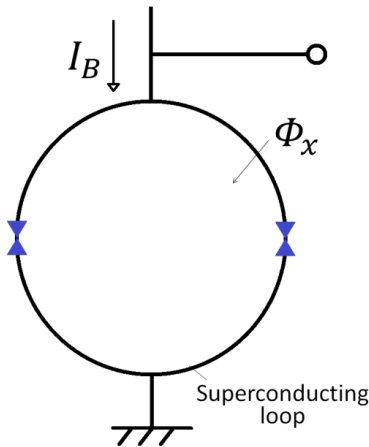


Fig. 3.3.2 dc SQUID 磁化測定回路

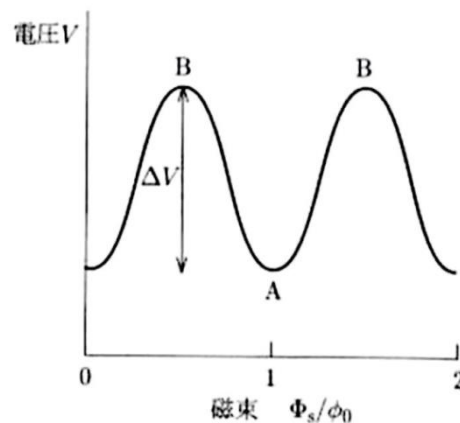


Fig. 3.3.3 周期的に変化する電圧 [30]

### 3.3.2 測定方法

SQUID の測定方法を以下に示す。

- ① 試料を 2–5 mg 程度量り、サンプルホルダーに詰める。(Fig. 3.3.4) この際、ホルダーの外側に試料が付着しないように注意する。
- ② 測定試料入りのホルダーはガラスの端から 66 mm の位置にくるように装着する。その際、ガラスが湾曲していないか確認する。
- ③ ガラスをロッドに装着した後、ロッドを SQUID に充填する。ただし、SQUID にガラスが擦れないように注意し、静かに充填する。
- ④ SQUID の真空引きを行った後、293 K で 100 Oe の磁場をかける。その後、サンプルの位置出しを行う。この待機時間の内に、測定プログラムの決定を行う。
- ⑤ SQUID を作動させて、試料の磁化を測定する。



Fig. 3.3.4 試料を入れたサンプルホルダー

### 3.3.3 質量磁化の測定結果

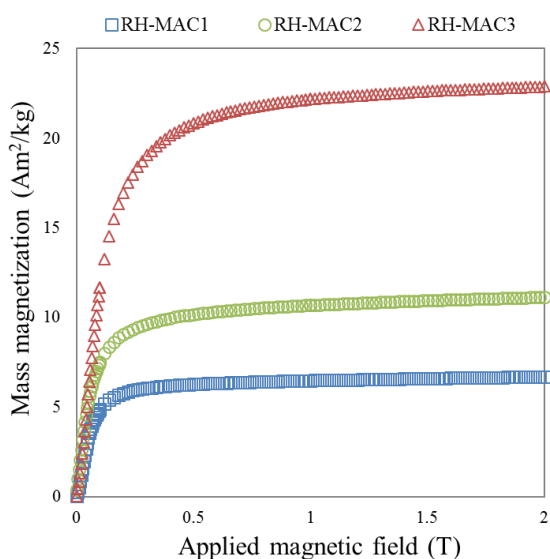


Fig. 3.3.5 RH-MAC の質量磁化特性

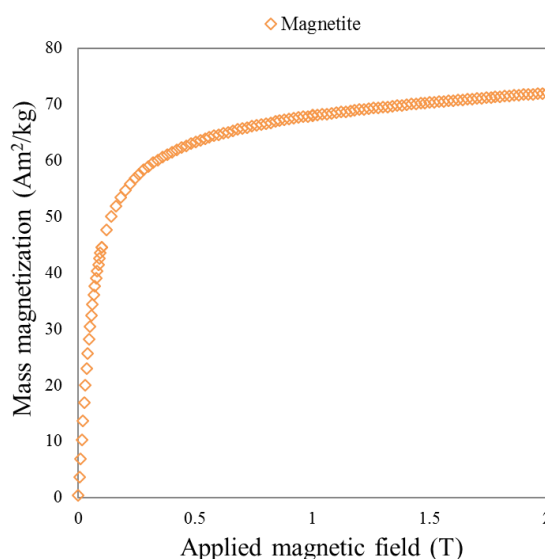


Fig. 3.3.6 マグネタイトの質量磁化特性

Table 3.3.1 RH-MAC 作製時の硝酸鉄濃度と質量磁化の関係

	Concentration of iron nitrate solution (mol/L)	Mass magnetization ( $\text{Am}^2/\text{kg}$ )		
		at 0.5 T	at 1.0 T	at 2.0 T
RH-MAC1	0.4	6.27	6.48	6.69
RH-MAC2	0.8	10.17	10.69	11.14
RH-MAC3	1.6	20.83	22.20	22.88

Table 3.3.2 RH-MAC の密度とマグネタイトの割合

	Density ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	Weight percentage of magnetite (wt%)	Volume percentage of magnetite (vol%)
RH-MAC1	934	9.29	0.981
RH-MAC2	1223	15.47	1.739
RH-MAC3	1985	31.79	4.313

**Fig. 3.3.5**, **Table 3.3.1** は RH-MAC1 – RH-MAC3 における質量磁化測定の結果である。これにより, RH-MAC の磁化は作製時の硝酸鉄(III)水溶液の濃度に依存することを確認できた。また, 硝酸鉄濃度と飽和磁化の倍率はほぼ等しく, 比例関係にあるといえる。これは, 硝酸鉄濃度を高くして含浸させることで, 活性炭内で反応する硝酸鉄の量が多くなり, 生成されるマグネタイトの量が多くなったためであると考えられる。

**Fig. 3.3.6** に本プロセスで作製されるマグネタイトの質量磁化特性を示す。マグネタイトは 2 T の磁界中で  $72 \text{ Am}^2/\text{kg}$  の磁化を持ち, これを RH-MAC の磁化と比較することで RH-MAC 内部に存在するマグネタイトの割合を計算できる。また, マグネタイトの密度は  $5170 \text{ kg/m}^3 (=5.17 \text{ g/cm}^3)$  であり, 活性炭の密度を  $500 \text{ kg/m}^3 (=0.5 \text{ g/cm}^3)$  とすると, RH-MAC の密度を算出できる。**Table 3.3.2** に計算した各 RH-MAC の密度と内部のマグネタイトの割合 (質量パーセントと体積パーセント) を示す。RH-MAC の体積磁化  $[\text{A/m}]$  を求める場合には, 質量磁化  $[\text{Am}^2/\text{kg}]$  に密度  $[\text{kg/m}^3]$  を乗じることで計算できる。

### 3.4 SEM による表面形状観察

RH-MACの表面形状観察を, JEOL製のSEM JSM-7100Fにより行った。



**Fig. 3.4.1 SEM JEOL JSM-7100F**

#### 3.4.1 SEM の測定原理

SEM (Scanning Electron Microscope, 走査電子顕微鏡)は, 電子レンズにより電子ビームを光では不可能な微小径に収束し, このスポットビームをプローブとして試料に照射することで得られる信号から像を形成する顕微鏡である。光学顕微鏡と比較すると, 非常に焦点深度が深く広い領域で焦点が合うため, より立体的な像が得られるのが特徴である。

SEM装置の模式図を**Fig. 3.4.2**に示す。電子源から放出された電子(1次電子)ビームを陽極で加速した後, 電子レンズで試料上に微小径に収束させた電子プローブを2次元走査する。その結果試料から放出される2次電子 (電子ビームにより励起した試料中の電子) を検出し,

像を形成する。反射電子(試料に反射した電子)も多少は検出されるが、SEM画像には主に2次電子が用いられる。 [31] [32]

### 3.4.2 測定方法

SEMの測定方法を以下に示す。

- ① 窒素ガスの圧力、冷却水やSEM本体、PCの電源がONになっていることを確認する。
- ②ホルダーを組み立て、カーボンテープを貼り付ける。
- ③ カーボンテープに試料を乗せる。この際、試料が落ちないようにしっかりと固定する。
- ④ 試料導入室部分を大気開放し、試料を導入する。この際、開放時間はなるべく短くするように手早く行う。
- ⑤ 試料導入室の真空度を $10^{-4}$  Pa 台にし、試料ホルダーを観察位置まで導入する。
- ⑥ SEMのソフトを操作し、試料を観察する。

ただし、磁性を持つ試料を使用するとSEM本体の故障の原因になるので注意が必要である。RH-MACの観察をする場合は、硝酸鉄水溶液での含浸をせず、磁性を持たないように作製した試料を使用する必要がある。

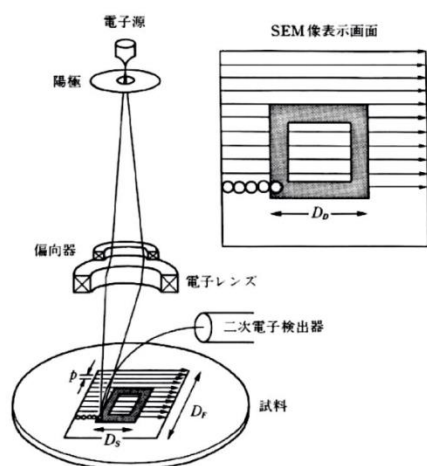


Fig. 3.4.2 SEM装置の模式図 [31]

### 3.4.3 表面形状観察の測定結果

Fig. 3.4.3にもみ殻活性炭(窒素、二酸化炭素処理のみ)のSEM画像を示す。数 $\mu\text{m}$  - 数十 $\mu\text{m}$ の粒子が存在し、その多くが角ばった形状をしていることがわかる。また、表面には数十nm程度の細孔が存在することを確認できた。



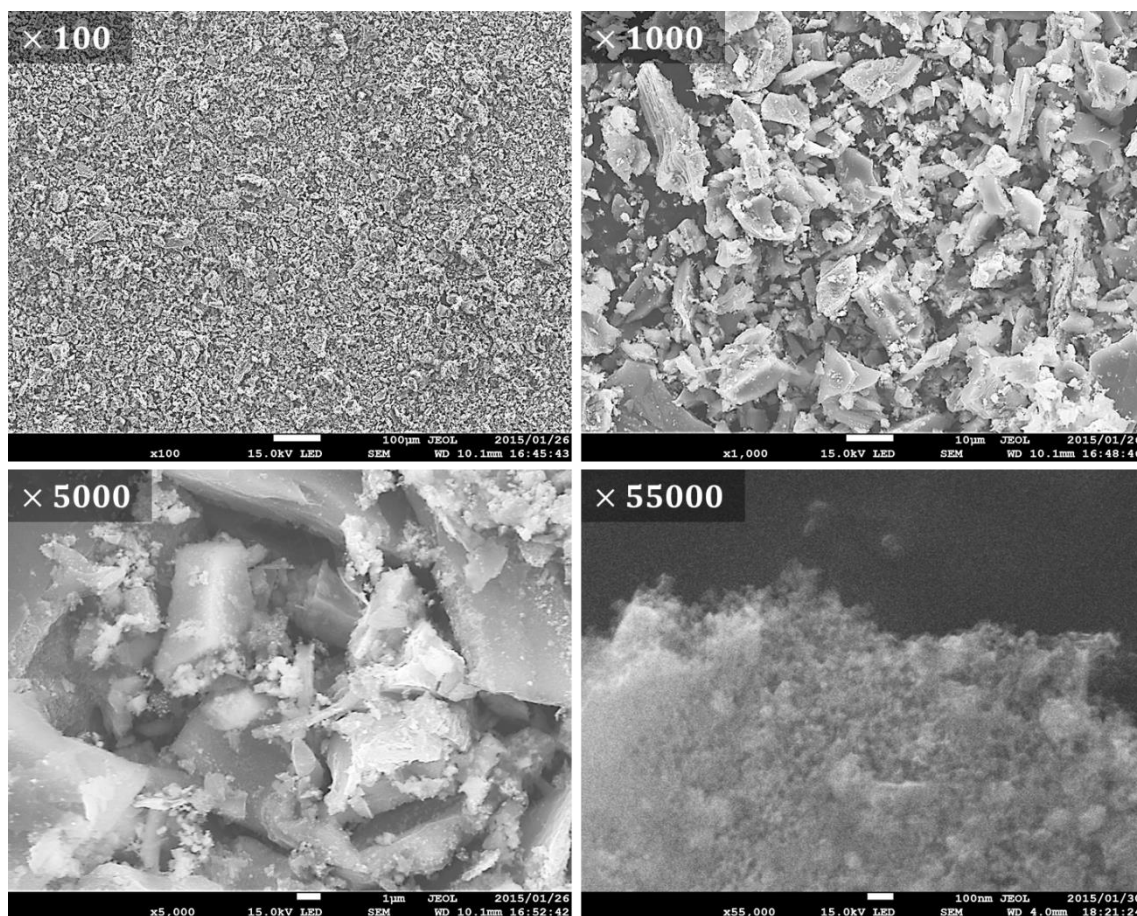


Fig. 3.4.3 RH-MAC の表面形状

### 3.5 STEM による内部構造観察及び EDS による元素マッピング

RH-MACの内部構造観察及び元素マッピングを、JEOL製のTEM JEM-3200FSにより行った。



Fig. 3.5.1 TEM JEOL JEM-3200FS

### 3.5.1 STEM の測定原理

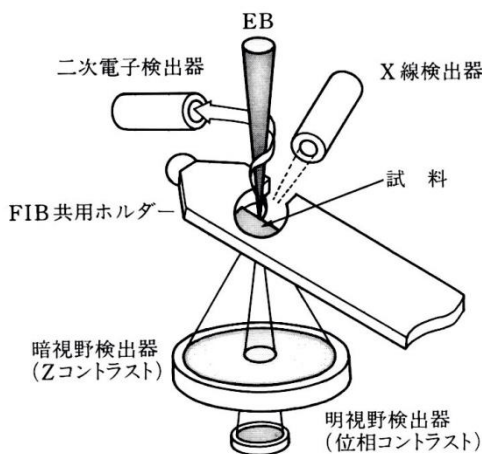
STEM (Scanning Transmission Electron Microscope, 走査透過電子顕微鏡)は, SEM と同様に電子ビームを走査し, 試料を透過した電子を検出して像を形成する顕微鏡である。観察できる像は TEM (Transmission Electron Microscope, 透過電子顕微鏡)と同様のものがあるが, STEM には厚い試料の観察が可能であることや, 高いコントラストで像を観察できるなどの利点がある。

**Fig. 3.5.2** に STEM の基本構成を示す。試料は対物レンズのギャップ内に装着される。細く絞った一次電子ビームで試料上を走査し, 試料を透過した電子を明視野と暗視野の検出器で検出して像を形成する。 [31]

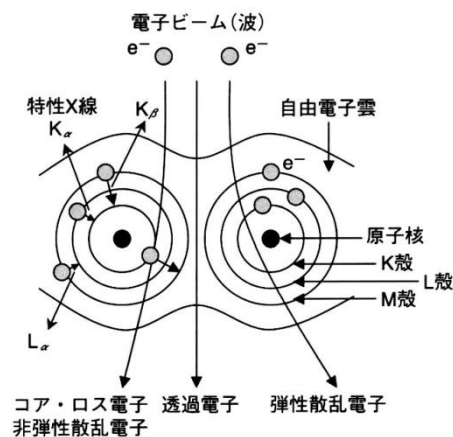
### 3.5.2 EDS の測定原理

EDS (Energy Dispersive x-ray Spectroscopy, エネルギー分散型 X 線分光法, EDX)とは, 観察領域から放出される特性 X 線のエネルギーを測定して, 元素の同定や組成分析を行う方法である。

電子ビームを試料中の原子に照射すると, ビーム中のいくつかの電子は試料原子のもつ電子核中の電子をはじき出し, エネルギーを失う。このとき, はじき出された内殻電子の位置は空孔になり, 外側の軌道から電子が落ち込んでくる。その際に余分なエネルギーが特性 X 線として放出されるが(**Fig. 3.5.3** の  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,  $L\alpha$  など), この特性 X 線はそれぞれの元素により特定のエネルギー値を示すため, これを測定することで元素が同定できる。 [32]



**Fig. 3.5.2** STEM の基本構成 [31]



**Fig. 3.5.3** 電子ビームが原子に照射した際に放出される電子及び X 線の模式図 [32]



### 3.5.3 測定方法

水簸法による STEM の測定サンプル作製方法を以下に示す。

- ① 測定試料が粒径 5  $\mu\text{m}$  以上の場合、10 分程度すり鉢で粉砕を行う。
- ② 使用する器具をアルコールで洗浄する。
- ③ イオン交換水 50 mL に試料を 2 mg 程度投入し、ガラス棒で攪拌する。
- ④ 10 分程度ビーカーを静置して、懸濁した試料をある程度沈殿させる。
- ⑤ ピペットで懸濁液を吸い上げ、銅メッシュの面に一滴おとす。この際、銅メッシュの裏表に注意する。
- ⑥ 作製した試料を恒温槽にて 40  $^{\circ}\text{C}$ 、24 時間乾燥させる。
- ⑦ 光学顕微鏡で観察し、銅メッシュ上に試料がなければ、再度懸濁液を一滴おとす。
- ⑧ 作製した試料を恒温槽にて 40  $^{\circ}\text{C}$ 、24 時間乾燥させ、試料中の水分を完全に飛ばす。

使用する試料は十分に細かくする必要がある。これは、厚い試料では試料中を電子が透過できず、像が潰れてしまうためである。また、SEM サンプル作製時以上に埃やゴミなどの侵入に注意しなくてはならない。



Fig. 3.5.4 TEM 測定試料

### 3.5.4 内部構造観察及び元素マッピングの測定結果

Fig. 3.5.5, Fig. 3.5.6 に RH-MAC3 の TEM 画像及び元素マッピングを示す。TEM 画像の灰色部分に C が広く分布しており、この部分は活性炭の炭素であることがわかる。また、TEM 画像の黒い部分には Fe と O が密に重なり分布していることから、この部分は鉄と酸素の化合物であるマグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であると推定した。さらに、一部 Si と O の重なりも分布しており、この部分にはもみ殻の成分であるシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) が残留していると考えられる。

これにより、活性炭内部に数十 nm のマグネタイトがある程度均一に分散しており、これにより RH-MAC に磁性が付与されたと考えられる。

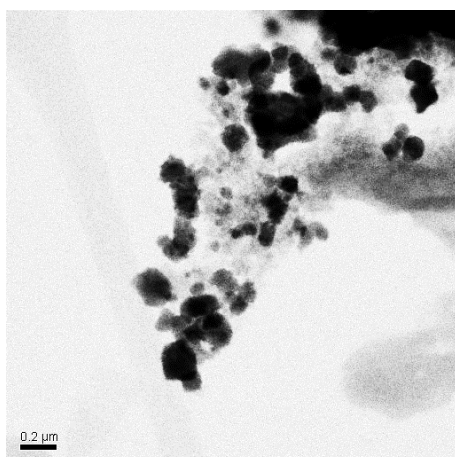


Fig. 3.5.5 RH-MAC の TEM 画像

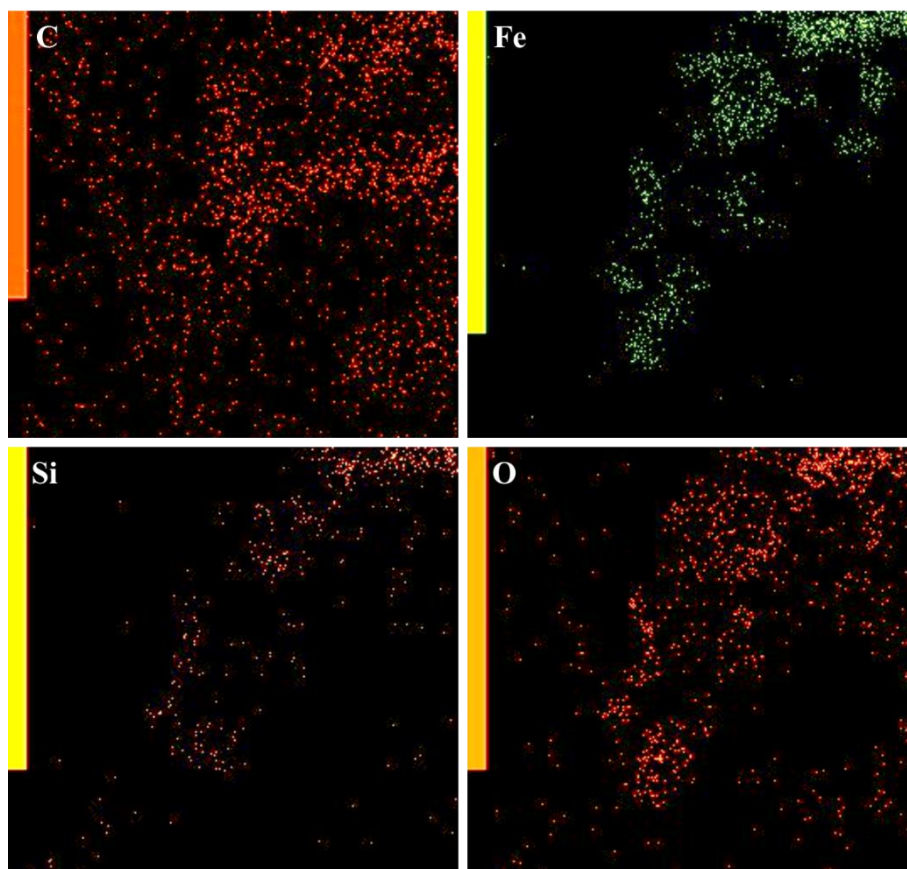


Fig. 3.5.6 RH-MAC の元素マッピング

### 3.6 X線回折による構成化合物の同定 (XRD 測定)

RH-MACの化合物同定を，Rigaku製のX線回折装置 MiniFlex IIにより行った。



Fig. 3.6.1 X線回折装置 Rigaku MiniFlex II

#### 3.6.1 XRD の測定原理

結晶では原子または原子の集団が周期的に配列して空間格子をつくっており，その間隔は $10^{-10}$  m オーダーである。この格子間隔と同程度あるいはそれ以下の波長を持つ X 線が結晶に入射すると，結晶格子が回折格子の役目を担い特定方向へ散乱される波が互いに強め合う。

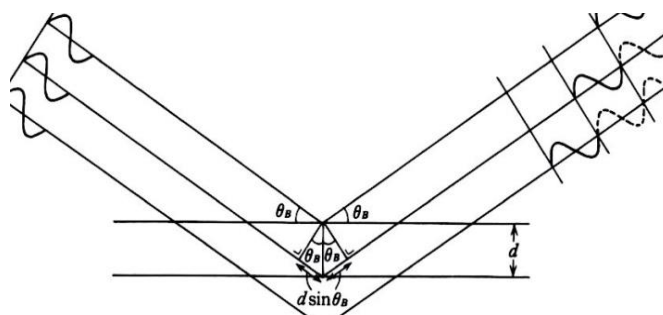


Fig. 3.6.2 X線回折 [33]

Fig. 3.6.2 のように，面間隔 $d$ の格子面に波長 $\lambda$ の X 線が入射するとする。異なる格子面により等角の反射を受けた散乱波の干渉を考えると，ある面からの散乱波と隣接する面からの散乱波の間の光路差 $2d \sin \theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に対して，(3.7)式のようになるとき，各散乱光の位相がそろって波が強め合い，回折が起こる (X-Ray Diffraction, XRD)。また，この(3.7)式をブラッグ条件という。したがって，格子面に対する入射光の角度を連続的に変化させて回折線スペクトルを観測し，そのピークと位置を解析することで結晶構造がわかり，試料に含まれる物質が同定できる。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.7)$$

### 3.6.2 測定方法

XRD の測定方法を以下に示す。

- ① 専用のプレパレートアルコールで洗浄する。
- ② プレパレートにある溝に測定試料を、溝の縁の高さと平行になるように均一に乗せる。

(Fig. 3.6.3)

- ③ 装置に完成した試料を設置し、測定する。

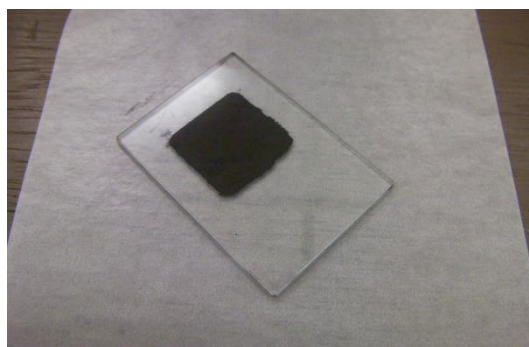


Fig. 3.6.3 XRD 測定試料

### 3.6.3 XRD の測定結果

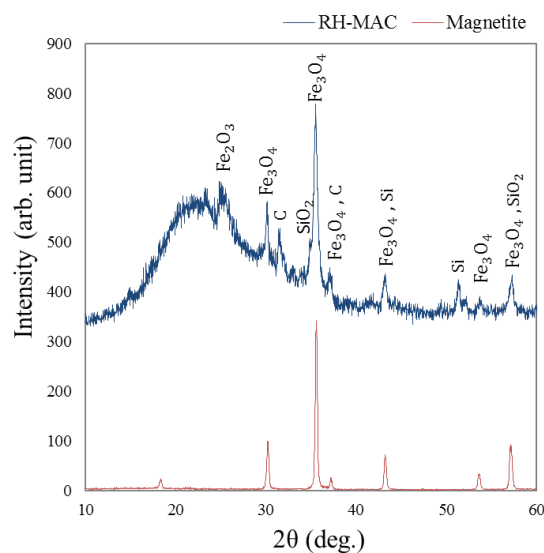


Fig. 3.6.4 RH-MAC の XRD スペクトル測定

Fig. 3.6.4 に RH-MAC1 の XRD 測定結果を示す。RH-MAC に現れているピークの一部がマグネタイトのものと一致しており、それに加えてもみ殻の成分である炭素やケイ素のピークも確認できた。これにより、活性炭作製時にマグネタイトを生成できたと考えられる。

### 3.7 超音波方式による粒度分布測定

RH-MAC の粒度分布(PSD = particle size distribution)測定を、理工学研究科電気電子工学専攻渡部研究室が所有する、RUFUTO 製の超音波方式粒度分布・ゼータ電位測定装置 DT1200 によって行った。

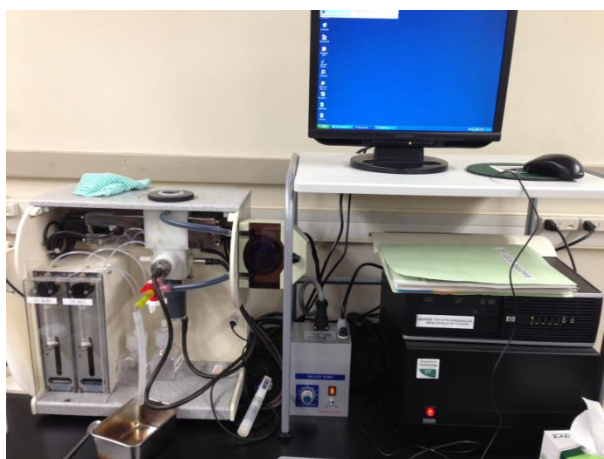


Fig. 3.7.1 粒度分布測定装置 RUFUTO DT1200

#### 3.7.1 超音波方式粒度分布測定の原理

超音波は、懸濁液中を伝搬する際に粒子と超音波の相互作用により音波のエネルギーが減衰する。その減衰率 $\alpha$ は次式で与えられる。

$$\alpha = \frac{20}{f[\text{MHz}]L[\text{cm}]} \log \frac{I_{in}}{I_{out}} \quad (3.8)$$

ただし、 $L$ は発振子と受振子の距離[cm]、 $I_{in}$ は超音波照射エネルギー、 $I_{out}$ は超音波受振エネルギーである。超音波エネルギーの減衰は、Table 3.7.1 に示す6つの相互作用によって起きることが知られている。[34]

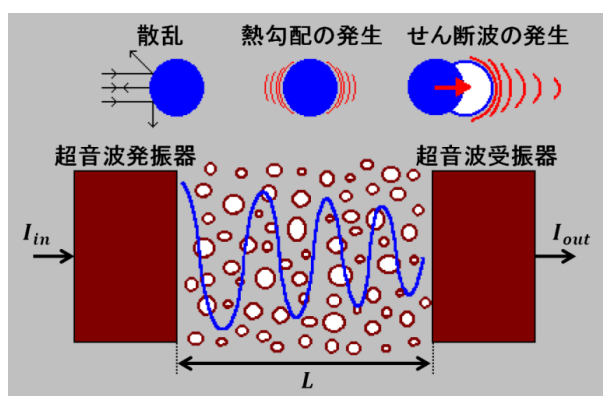


Fig. 3.7.2 超音波の伝搬と分散粒子の相互作用による音波の減衰 [34]

Table 3.7.1 超音波のエネルギー減衰に関する相互作用 [34]

① 粘性損失 (Viscous Loss)	粒子と溶媒の密度差により粒子が振動し、せん断波が発生し粒子表面から減衰する。柔らかい粒子の場合、これは非常に小さい。これを解析することでサブミクロン以下の粒子を解析できる。
② 熱的損失 (Thermal Loss)	柔らかい粒子は、超音波により熱膨張と断熱圧縮が繰り返され、粒子表面近傍で生じる温度勾配となり減衰する。これを解析することで、エマルションやラテックスの粒子を解析できる。
③ 散乱損失 (Scattering Loss)	粒径が大きい場合、粘性損失以外に粒子表面で超音波が散乱する現象が起きる。これを解析することで、数ミクロン以上の粒子を解析できる。
④ 物質固有の損失 (Intrinsic Loss)	粒子以外の液相部分の超音波減衰のことで、粒子や溶媒の物質そのものが音波と相互作用することにより超音波が減衰する。
⑤ 構造損失 (Structure Loss)	全体あるいは部分的に粒子が網目のように繋がったような状態が起きる場合があり、これにより一部が減衰する。これを考慮して解析することで、より正確な粒度分布を解析できる。
⑥ 動電氣的損失 (Electrokinetic Loss)	電荷を持った粒子に超音波を照射すると、粒子が振動することで一部が電気エネルギーに変換され減衰する。ただし、これは①～④に比べて非常に小さく無視でき、解析時には使用されない。

### 3.7.2 測定方法

粒度分布の測定方法を以下に示す。

- ① イオン交換水(水道水でも可)130 mL に RH-MAC を 1 – 40% の割合で添加する。
- ② 装置、PC の順に電源を入れ、ソフトを起動する。
- ③ 装置に水を投入し、ポンプを回して洗浄し、排水する。
- ④ 装置に懸濁液を投入し、ポンプを回して測定を開始する。

### 3.7.3 粒度分布の測定結果

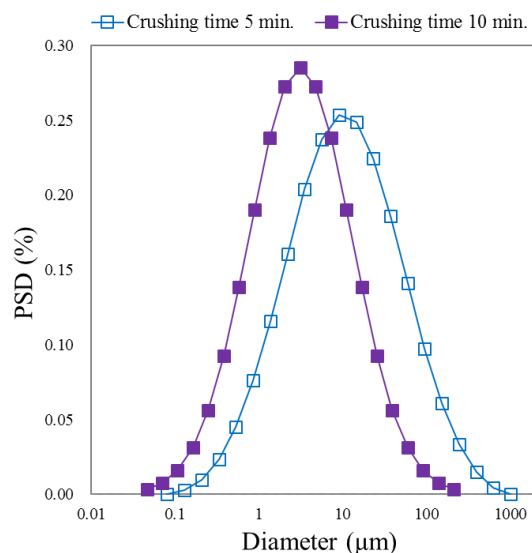


Fig. 3.7.3 RH-MAC の粒度分布

Fig. 3.7.3 に RH-MAC1 の粒度分布測定結果を示す。これは、RH-MAC の粒径を  $d$  [ $\mu\text{m}$ ] としたときに、 $d$  の対数  $\ln(d)$  が正規分布に従う、すなわち  $d$  が対数正規分布に従うと考えられる。そこで、測定データを  $x = \ln(d)$  として次式の正規分布における確率密度関数で近似した。



$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left\{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\} \quad (3.9)$$

ただし、 $\mu$  は母数平均、 $\sigma$  は標準偏差である。この、 $\mu$ 、 $\sigma$  に適当な値を代入することで近似できる。また、**Fig. 3.7.5** のように $\mu$ 、 $\sigma$ により、ある粒径以上の粒子の存在割合を計算できる。測定データを正規分布に当てはめた結果を、**Fig. 3.7.4** に示す。これにより、5分間すり潰した RH-MAC は粒径約  $10 \mu\text{m}$  の粒子が多く存在し、約  $4.6 \mu\text{m}$  以上の粒子が全体の 69% を占めることを確認できた。また、10分すり潰すと粒径約  $3.1 \mu\text{m}$  の粒子が多く存在し、約  $1.5 \mu\text{m}$  以上の粒子が全体の 69% を占めることを確認できた。

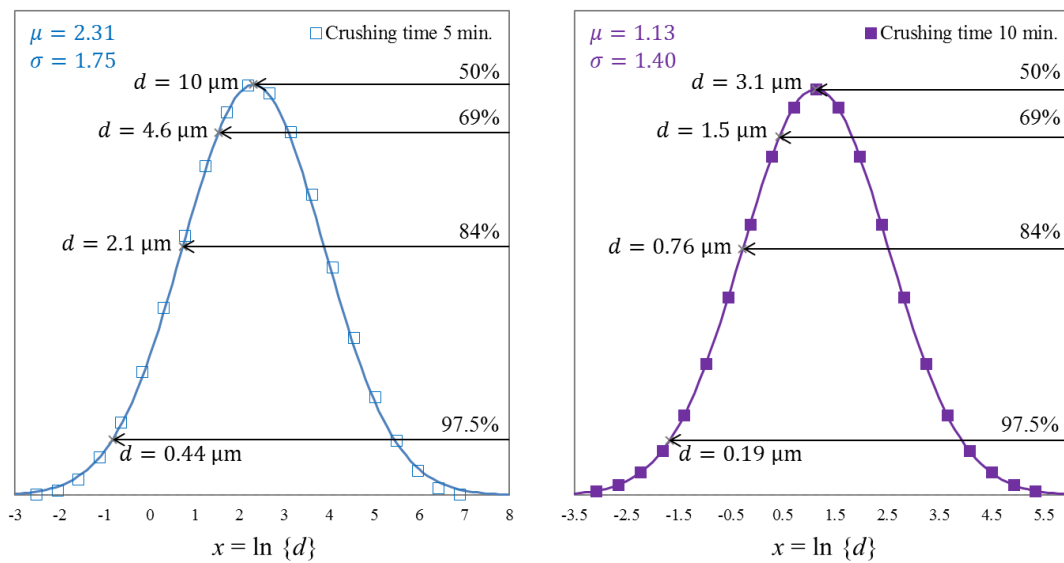


Fig. 3.7.4 RH-MAC の粒度分布における正規分布近似

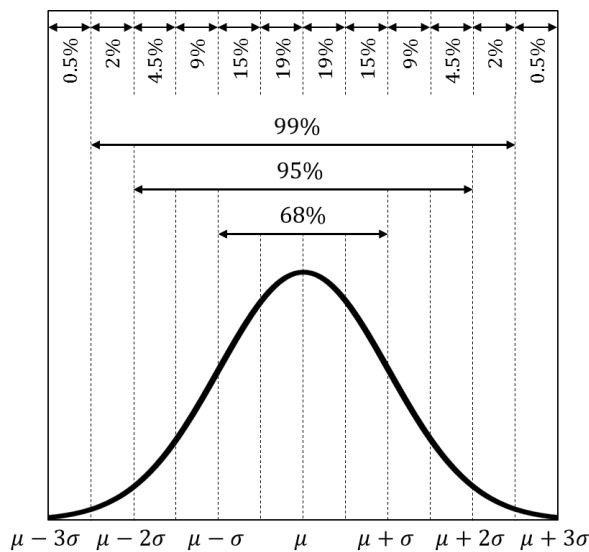


Fig. 3.7.5 正規分布の相対度数に対する平均 $\mu$ と標準偏差 $\sigma$ の関係

## 第4章 吸着性能の評価

### 4.1 はじめに

本章では、作製した RH-MAC の液相吸着におけるフミン酸や水中の有害物質（鉛、ヒ素、水銀、カドミウム）に対する吸着性能を、吸着等温線及び除去率の時間依存性と投入量依存性から評価した。

### 4.2 吸着原理

吸着とは、相と相が接する界面においていずれかの相の物質の密度が、バルク相と界面で異なる場合をいう。このとき、吸着される物質を吸着質、吸着する物質を吸着媒または吸着剤と呼ぶ。一般的に吸着質は原子や分子またはイオンであり、吸着剤に比べて遥かに小さいことが多いが、吸着質が高分子物質などの場合には吸着剤と同程度の大きさである場合もある。また、吸着質が界面を離れ、吸着量が減少する場合を脱着という。界面では吸着と脱着が同時に起きており、吸着速度と脱着速度が等しい状態、または吸着量が時間変化しない状態を吸着平衡という。

吸着現象は、吸着剤と吸着質間のエネルギー相互作用によるものである。吸着剤表面と吸着質分子には、異なる性質の多数の種類があり、吸着相互作用は二者の組み合わせによって決まる。 [35]

#### 4.2.1 Van der Waals 力

Van der Waals (ファンデルワールス) 力とは、無極性分子（中性分子）を含む全ての分子間に働く弱い相互作用の総称である。Van der Waals 力は分子量が大きい物質ほど大きく作用するし、London 分散力、双極子相互作用、四重極子相互作用に大別される。

#### 4.2.2 London 分散力

無極性分子の場合、マクロ的に見ると電荷の偏りはないが、電子の絶え間ない動きにより瞬間的に電気分極が起きる。これが他の分子に分極をもたらし、 $10^4$  J/mol 程度の弱い電気相互作用で引き合う。これを London (ロンドン) 分散力と呼び、原子間距離を  $r$  に対しておよそ  $r^{-6}$  に比例する。原子量が大きく核外電子数が大きい原子や分子ほど分散力が大きくなる。あらゆる物質はこの相互作用を持ち、そのポテンシャル  $U(r)$  は Lenard-Jones 式により、次式のように表される。

$$U(r) = -ar^{-6} + br^{-12} \quad (4.1)$$

ただし、 $r$  は原子同士の核間距離、 $a$ 、 $b$  はそれぞれ分散力及び物質同士の重なる斥力の係数である。 [35]



### 4.2.3 双極子相互作用及び四重極子相互作用

何かしらの理由で分極した双極子同士が互いに作用することを、双極子相互作用と呼ぶ。表面では、電気陰性度の異なる原子が化学結合しているとき、電気陰性度の大きい原子の方に電子分布が偏る。偏った電化量を $-e$ ,  $+e$ , その重心間の距離を $r$ とすると、結合電子の間に電気モーメント $u = er$ が現れ、これを双極子モーメントという。このような表面双極子または有機性表面官能基のもつ結合モーメントは、 $r^{-3}$ に比例する弱い吸着相互作用を持つ。

また、表面に逆向きの双極子が2個接近した状態では、四重極子モーメントを持つ。これと同様な四重極子モーメントをもつ吸着分子は、表面四重極子サイトと四重極子同士の吸着相互作用が発生する。これは双極子相互作用よりさらに弱い作用力である。 [35]

### 4.2.4 イオン結合

イオン結合とは、陽イオンと陰イオンが静電引力により結びついてできる化学結合である。吸着剤表面に酸または塩基のサイトがあるとき、吸着剤表面はそれぞれ正、負に帯電し、これがイオン吸着サイトになる。電解質水溶液中では、その電解質イオンがクーロン力により表面電荷に引き寄せられて吸着する。また、吸着剤表面のイオン結合原子と溶質イオンとの入れ替わりをイオン交換といい、これは化学結合の変化であるため吸着の定義とは厳密には異なるが、広義の意味で吸着現象に含まれることが多い。 [35]

### 4.2.5 水素結合

水素結合とは、酸素 (O), 窒素 (N), リン (P), 硫黄 (S), ハロゲンなどの電気陰性度の大きい原子が水素原子を介して弱く結びつく結合である。結びつく原子は非結合電子対をもつ。固体表面には酸性または塩基性の、ヒドロキシル基 ( $-OH$ ), チオール基 ( $-SH$ ), カルボキシル基 ( $-COOH$ ), スルホン酸基 ( $-SO_3H$ ), アミノ基 ( $-NH_2$ )などの水素原子をもつ極性官能基が存在することが多く、これらの官能基の水素原子とその水素に結合する原子は水分子などと水素結合する。水素結合はVan der Waals 力の約5–10倍強く、イオン結合より弱い。 [35]

### 4.2.6 物理吸着と化学吸着

吸着現象は、吸着剤と吸着質の相互作用の大きさにより物理吸着と化学吸着に分類できる。相互作用の強弱に明確な定義はないものの、一般的にVan der Waals 力によるものを物理吸着、化学結合によるものを化学吸着と呼ぶ。

物理吸着と化学吸着の比較をTable 4.2.1に示す。化学吸着では相互作用が化学結合によるものであり、吸着熱は化学反応熱と同程度になる。物理吸着が可逆的なのに対し、化学吸着は吸着後に化学反応を起こすために不可逆的な場合がある。また、化学吸着では活性化エネルギーを必要とすることが多く、吸着速度が物理吸着に比べて長くなる。

ただし、活性炭への物理吸着において、対象物質の分子サイズによっては吸着サイトが細孔の奥側にあることがあり、この場合には吸着現象が起こるまでの時間が長くなる。 [36]

Table 4.2.1 物理吸着と化学吸着の比較

	物理吸着	化学吸着
相互作用 (吸着力)	弱 (van der Waals 力)	強 (化学結合)
選択性	非選択的	選択的
吸着様式	単分子層吸着以上 (多分子層形成)	単分子層吸着以下
吸着熱	小 (<40 kJ/mol)	大 (≥40 kJ/mol)
吸着速度	高	低
脱着 (可逆性)	可逆	可逆または不可逆
温度依存性	低温で吸着量大	比較的高い温度で大 (活性化エネルギーあり)

### 4.3 吸着等温線

液相吸着において、吸着剤の基本性質として吸着量は溶質の濃度と温度に依存する。吸着等温線とは、一定温度で吸着平衡状態にあるときの溶質の濃度と吸着量の関係を表したものであり、一般的に吸着挙動の評価を行う際によく用いられる。吸着等温線は吸着剤と吸着質の種類により様々な形の曲線となり、これが吸着剤と吸着質の間の物理化学的相互作用をよく表す。

吸着剤単位質量あたりの平衡吸着量  $W_i$  [mg/g] は、次式で計算できる。

$$W_i = \frac{V(C_0 - C_i)}{M_i} \quad (4.2)$$

ただし、 $V$  は溶液の容積 [L]、 $C_0$  は溶質の初期濃度 [ppm]、 $C_i$  は溶質の平衡濃度 [ppm]、 $M_i$  は吸着剤の投入量 [mg]である。

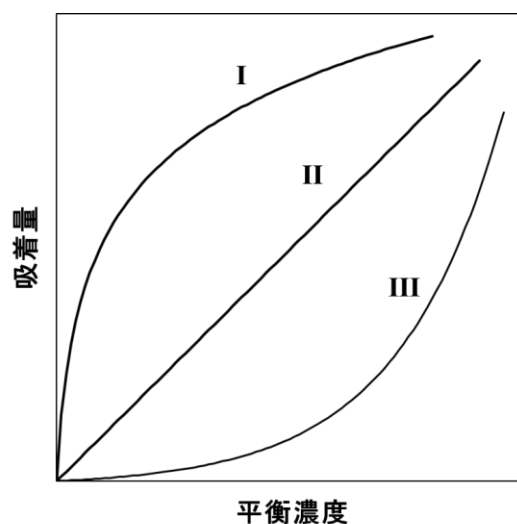


Fig. 4.3.1 液相吸着における吸着等温線の型 [35]

横軸  $C_i$ 、縦軸  $W_i$  でグラフにプロットすると、Fig. 4.3.1 のような吸着等温線が得られる。I 型 は最も一般的に見られる吸着等温線であり、吸着剤表面と吸着質の間に吸着を促

進させる引力が作用している。II型はごく希薄な溶液からの吸着や、吸着量が少なく吸着剤表面の被覆率が小さいときに見られる。III型は吸着剤表面と吸着質の間の引力が非常に小さい場合に見られる。

実験的に求めた吸着等温線を、吸着機構のモデルを仮定して適当な関数で近似的に表現できる。この関数から吸着機構に関する情報が得られるほか、測定外の濃度における吸着量を内挿法または外挿法により推定できる。液相吸着での測定データは、一般的に Langmuir (ラングミュア) または Freundlich (フロインドリッヒ) の吸着等温式で評価されることが多い。[35]

### 4.3.1 Langmuir の吸着等温式

Langmuir 式は、均一表面への吸着に対して導かれた理論式であり、以下の仮定をもつ。

- ① 吸着剤の表面上には均質な吸着サイトが存在し、そのサイトと吸着質の相互作用により吸着現象が起こる。
- ② 1つの吸着サイトには1つの吸着質のみが吸着できる。(多重吸着は起こらない)
- ③ 吸着サイト同士の相互作用はない。(吸着の有無が周囲のサイトの吸着に影響しない)

溶媒の吸着が無視でき、吸着剤表面の吸着サイトに吸着質分子が単分子層吸着するとき、次式の Langmuir 式が成り立つ。

$$W = \frac{aW_S C}{1 + aC} \quad (4.3)$$

ただし、 $W$ は吸着剤単位質量あたりの吸着量 [mg/g]、 $W_S$ は吸着剤単位質量あたりの飽和吸着量 [mg/g]、 $C$ は溶質の平衡濃度 [ppm (= mg/L)]、 $a$ は吸着平衡定数 [(mg/L)<sup>-1</sup>] である。測定データが Langmuir 式に当てはまるかどうかの判定をする際は、(4.3)式を変形し、以下の直線式に当てはめて行う。

$$\frac{1}{W} = \frac{1}{aW_S C} + \frac{1}{W_S} \quad (4.4)$$

$$\frac{C}{W} = \frac{1}{W_S} C + \frac{1}{aW_S} \quad (4.5)$$

$$\frac{W}{C} = -aW + aW_S \quad (4.6)$$

したがって、(4.4)式では横軸  $1/C$  と縦軸  $1/W$ 、(4.5)式では横軸  $C$  と縦軸  $C/W$ 、(4.6)式では横軸  $W$  と縦軸  $W/C$  でグラフをとり線形近似することで、その傾きと切片から  $W_S$ 、 $a$  が算出できる。

ただし、測定データが Langmuir 式に当てはまる場合でも、必ずしも測定データが Langmuir の吸着モデルが成立しているとはいえない。実際、液相吸着において厳密に Langmuir モデルに従う系は少ない。活性炭やシリカゲルへの吸着現象では、吸着サイトが

等価でない不均一表面であり、Langmuir モデルに適用できない場合が多い。このような場合には、吸着定数の物理的意味について議論することは避け、測定外のデータを補間する数式として利用するのが望ましい。 [35]

### 4.3.2 Freundlich の吸着等温式

Freundlich 式は実験式であり、次式で表される。

$$W = K_F C^{\frac{1}{n}} \quad (4.7)$$

ただし、 $K_F$ 、 $n$  は吸着定数である。(単位はそれぞれ  $[(\text{g/L})^{-1}]$ ,  $[-]$ ) (4.7)式の両辺の対数を取り、整理すると次式のようにになる。

$$\log W = \frac{1}{n} \log C + \log K_F \quad (4.8)$$

したがって、横軸  $\log C$  と縦軸  $\log W$  でグラフをとり線形近似することで、その傾きと切片から  $n$ 、 $K_F$  が算出できる。ただし、累乗近似が可能な場合は横軸  $C$ 、縦軸  $W$  でグラフをとり、直接(4.7)式に当て求めることもできる。

Freundlich 式の特徴として、濃度が高くなっても吸着量が飽和しないという一部熱力学的に反するところがある。吸着等温線の形は  $n$  の値に依存し、 $n > 1$  のとき Fig. 4.3.1 の I 型、 $n = 1$  のとき II 型、 $n < 1$  のとき III 型のようにになる。Freundlich 式には低濃度から高濃度の広い濃度領域で測定データを当てはめようとするとき乖離率が高くなる傾向がある一方、比較的狭い濃度領域では多くの吸着系で適合する。また、Langmuir 式に適合する測定データであっても、低高濃度範囲を除くと Freundlich 式で近似できることが多い。 [35]

## 4.4 吸光度法による溶液の濃度測定

フミン酸溶液の濃度測定を HITACH 製の分光光度計 U-5100 により行った。



Fig. 4.4.1 分光光度計 HITACHI U-5100

#### 4.4.1 吸光光度法による濃度測定の実理

吸光光度法とは、対象溶液に特定波長の光を当て、透過光を測定することで目的の成分を定量する方法である。抵触した半透明な物質は、特定波長の光を吸収する特徴があり、色度の大きさに比例して吸収する量が大きくなる。この光の吸収度合いを測定することで、対象溶液の濃度を同定できる。この方法には、操作が容易かつ短時間での定量が可能である、測定感度及び精度が高いため微量測定に適する、などの利点がある。[37]

無色透明の溶液を測定する場合は、インドフェノール青法のように測定対象の溶液を適当な試薬(呈色試薬)と反応させ、化学変化により発色させる必要がある。一方、元から呈色している溶液を測定する場合には、この工程を省いて直接測定できる。

**Fig. 4.4.2**のように、強さ $I_0$ の特定波長の光が、濃度 $c$ 、厚さ $L$ の溶液を通過した後、強さ $I$ に弱まるとき、 $I / I_0 = t$ を透過度、 $(I / I_0) \times 100 = T$ を透過パーセントと呼ぶ。透過度の逆数の対数 $\log(1 / t) = E$ を吸光度と定義すると、以下の関係が成立する。

$$E = \log \frac{1}{t} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon c L \quad (4.9)$$

ただし、 $\epsilon$ は吸光係数であり、 $c = 1 \text{ mol/L}$ 、 $L = 1 \text{ cm}$ のときの $\epsilon$ を特にモル吸光係数と呼ぶ。**(4.9)式**の関係を Lambert-Beer の法則といい、吸光度は溶液の濃度と液層の厚さに比例することを示している。

**(4.9)式**において、液層の厚 $L$ さを一定としたとき、吸光度 $E$ と溶液の濃度 $c$ は比例関係になることがわかる。異なる濃度の標準液を作製し、その吸光度を測定することで、吸光度と濃度の関係を直線で表したグラフ(検量線)を作製できる。これにより近似一次式を求め、未知の濃度の溶液の吸光度を測定し、その式に代入することで溶液の濃度を求めることができる。

また、吸光度を求めるためには入射光と透過光の強度の比 $I / I_0$ を測定しなければならないが、現状は不可能である。そこで、本実験の測定では **Fig. 4.4.2**のように、同一形状のセルに対照溶液(例：イオン交換水)と試料溶液を入れ、はじめに対照溶液に強度 $I_0$ の光を入射させたときの透過光の強度 $I'$ を測定する。その後に対照溶液に強度 $I_0$ の光を入射させたときの透過光の強度 $I$ を測定することで、 $I / I'$ を定量化する。したがって、 $E = \log(I' / I)$ を吸光度として扱うことになる。Lambert-Beer の法則が成立するとき、 $\log(I' / I)$ と $c$ の間に比例関係があり、検量線は直線になる。

Lambert-Beer の法則は、液層の厚さ $L$ を一定の値とし、試料水の吸光度を $A$ 、吸着質濃度を $C$ 、比例定数 $a$ とすると、以下の式で書き換えられる。

$$A = aC \quad (4.10)$$

また、単位質量あたりの吸着剤に対する対象物質の吸着量 $W$ は以下の式で表される。

$$W = \frac{M_{init} - M_{term}}{m_{ads}} \quad (4.11)$$

ただし、 $M_{init}$ は吸着剤投入前の溶液中の吸着質の質量[g]、 $M_{term}$ は吸着剤投入後の溶液中

の吸着質の質量[g],  $m_{ads}$ は吸着剤の質量[mg]である。

さらに、試料中の吸着質の質量 $M$ は、溶液の体積を $V$ とすると次式で与えられる。

$$M = VC \quad (4.12)$$

これを考慮すると、(4.11)式は以下の式のように変換できる。

$$W = V \frac{C_{init} - C_{term}}{m_{ads}} \quad (4.13)$$

ただし、 $C_{init}$ は吸着剤投入前の溶液の濃度 [ppm],  $C_{term}$ は吸着剤投入後の溶液の濃度 [ppm]である。

(4.10)式、(4.13)式より、以下の式のが成立する。

$$Q = \frac{V}{a} \frac{A_{init} - A_{term}}{m_{ads}} \quad (4.14)$$

ただし、 $A_{init}$ は吸着剤投入前の溶液の吸光度、 $A_{term}$ は吸着剤投入後の溶液の吸光度である。

(4.14)式に実測値を代入する事で、吸着剤の対象吸着質の吸着量[mg]を算出できる。

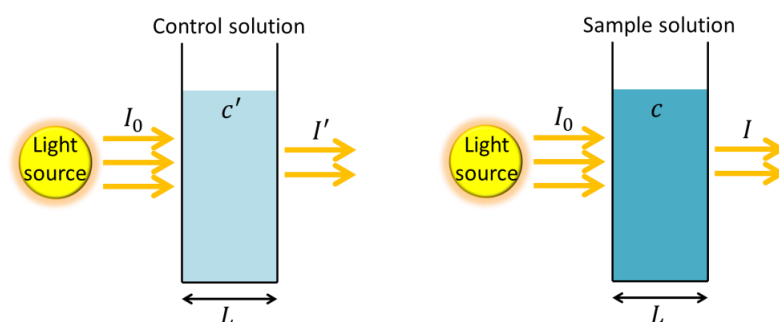


Fig. 4.4.2 溶液による光の吸収

#### 4.4.2 測定方法

分光光度計の測定方法を以下に示す。

- ① 装置の電源を入れ、安定するまで待つ。
- ② 波長やサンプル数などの測定条件を設定する。
- ③ 測定濃度の範囲で検量線を引くため、既知濃度の溶液を測定する。このとき、精度を高めるため、4点以上測定するのが好ましい。ただし、検量線を測定済みの場合は、データを読み出す。
- ④ 対象溶液の強度を測定し、算出された濃度を確認する。一度に5サンプルまで測定可能であり、6サンプル以上測定する場合は、数回に分けて測定する。

## 4.5 ICP 発光分析法 (ICP-OES)

溶液中の元素分析を Thermo 製の ICP 発光分析装置 iCAP 7200 により行った。



Fig. 4.5.1 ICP 発光分析装置 iCAP 7200

### 4.5.1 ICP-OES による濃度測定の原理

ICP (Inductively Coupled Plasma, 誘導結合プラズマ) を利用した分析方法には、ICP-OES (ICP - Optical Emission Spectrometry, 誘導結合プラズマ発光分析, ICP-AES) と ICP-MS (ICP - Mass Spectrometry, 誘導結合プラズマ質量分析) がある。ICP-MS では ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) 以下の低濃度領域の測定や同位体分析が可能であり、ICP-OES は原子量の小さい元素の分析や ppm ( $\text{mg/L}$ ) 以上の高濃度領域での安定した測定が可能である。また、どちらも液体試料中の約 70 種類もの多元素同時分析が可能であり、固体試料の場合は分解や抽出により水溶液にすることで測定が可能になる。

ICP-OES は、高周波の誘導結合プラズマで生成した励起原子や励起イオンからの共鳴発光線を観測することで、元素を定性及び定量する分析方法である。ICP-OES の基本構成は Fig. 4.5.2 のようになっている。霧状にした試料溶液を、約 6,000–10,000 K の高温になるアルゴン (Ar) プラズマ (Fig. 4.5.3) に導入すると、試料中の原子はプラズマのエネルギーを受けて励起する。この励起した原子が基底状態に戻る際に原子発光を生じる。原子発光の発光線 (スペクトル線) は各元素で固有の波長を持つため、波長から成分元素の特定 (定性) ができ、また発光強度から成分元素の含有量測定 (定量) ができる。ICP-OES は検出方法によりシーケンシャル型とマルチチャンネル型がある。シーケンシャル型は、回折格子を回転させ、一つの検出器で光の検出をする方式であり、一元素ずつの測定が可能のため高分解能を持つ。一方、マルチチャンネル型は Fig. 4.5.4 のように、回折格子を固定して複数の検出器で光を検出する方式であり、多元素同時測定が可能である。現在ではマルチチャンネル型がより一般的に使用されている。 [38] [39]

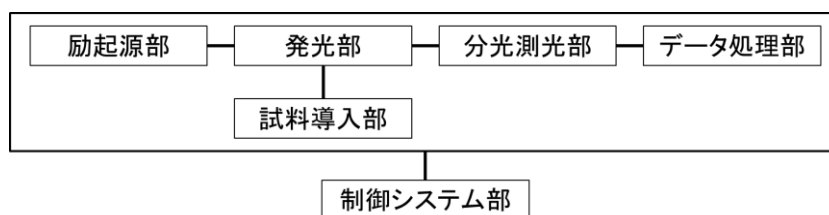


Fig. 4.5.2 ICP-OES の基本構成 [40]

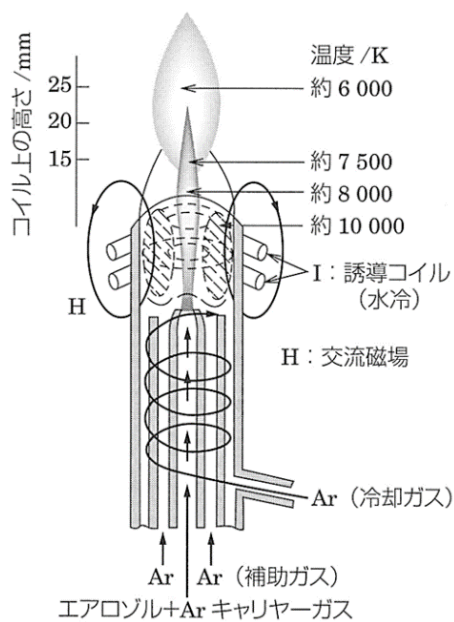


Fig. 4.5.3 アルゴン ICP の点灯状態と温度分布 [38]

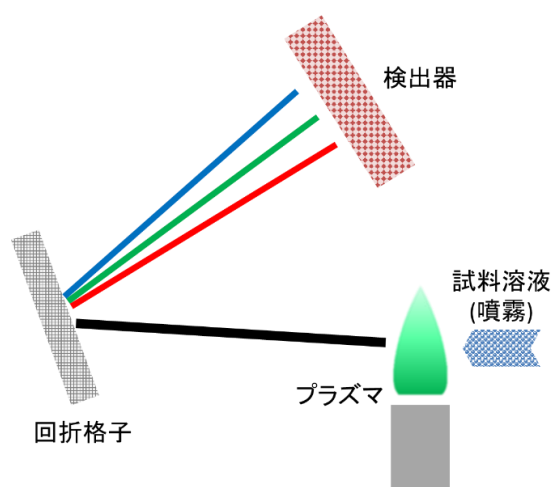


Fig. 4.5.4 マルチチャンネル型 ICP-OES 装置の概念図 [39]

#### 4.5.2 測定方法

ICP-OES の測定方法を以下に示す。

- ① ICP-OES 装置の電源を入れ、安定するまで 2 時間以上待つ。
- ② アルゴンガスを 0.56 MPa で流し、1 時間以上ガスパージを行う。
- ③ 冷却器のスイッチを入れる。
- ④ 排気バルブを開け、排気スイッチを入れる。
- ⑤ PC 上でソフト「Qtegra」を起動し、「ダッシュボード」のチェック欄が全て緑色になっていることを確認する。
- ⑥ ポンプチューブをセットし、ポンプランプを適切に締める。
- ⑦ ソフト上で「Get Ready」をクリックし、プラズマを点灯させて安定まで 15 分以上待つ。
- ⑧ 「Labbook」を作成し、試料や測定回数などのデータを入力し、検量線用及び未知試料の測定を行う。



測定試料には約1%の割合で硝酸を加えると、発光線の強度が出やすくなり分析しやすくなる。また、測定試料の量は10 mL程度が望ましい。

## 4.6 実験方法

本研究では、フミン酸、鉛、カドミウム、ヒ素、及び水銀の吸着実験として、吸着等温線、吸着時間及び投入量依存性の評価をした。吸着実験はバッチ法により行った。以下にその手順を示す。

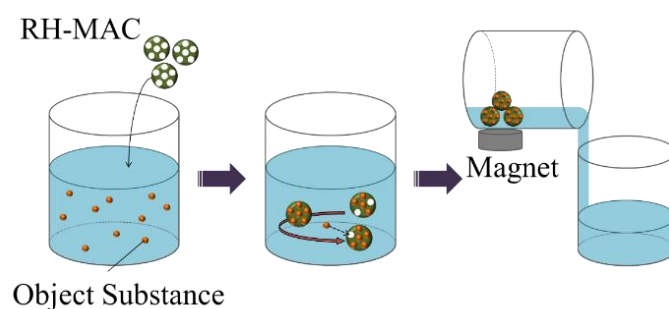


Fig. 4.6.1 吸着実験のフローチャート

- ① 吸着質溶液に RH-MAC を添加する。吸着等温線の評価の際は、RH-MAC の投入量を一定とし、溶液の濃度を変化させる。投入量依存性を評価の際は、溶液の濃度を一定とし、RH-MAC の投入量を変化させる。また、時間依存性の評価の際は、RH-MAC の投入量と溶液の濃度を一定とする。
- ② 溶液を攪拌させ、RH-MAC に吸着質を接触させる。時間依存性の評価の際は、この攪拌時間を変化させる。また、吸着等温線、投入量依存性の評価の際は十分な時間攪拌する。
- ③ 永久磁石による磁気分離により溶液と RH-MAC を分離する。ただし、分離に時間を要するとき、十分に分離できないときは濾過をする。
- ④ 吸着質の残留濃度を測定する。フミン酸の場合は分光光度計を、その他の元素の場合は ICP-OES により濃度を求める。



Fig. 4.6.2 マグネティックスターラー AS ONE RS-60DR

一般に吸着剤の吸着力は温度に依存するため、測定間で著しく温度差があるとデータの整合性が取れないので注意が必要である。また、攪拌にはAS ONE製のマグネティックスターラー RS-60DRを使用した。

## 4.7 フミン酸吸着実験

### 4.7.1 フミン酸溶液の調製

以下にフミン酸溶液の調製手順を示す。作製には、和光純薬工業フミン酸試薬を用いた。

- ① イオン交換水 1 L に水酸化ナトリウム 40 g を溶かし、1 mol/L水酸化ナトリウム水溶液 1 L を作製する。
- ② 作製した水酸化ナトリウム水溶液に、フミン酸試薬 600 mg を投入し、2分程度攪拌する。
- ③ イオン交換水 475 mL に 95%濃硫酸 25 mL を投入し、1 mol/L硫酸 500 mL を作製する。
- ④ 作製した硫酸を、フミン酸を投入後の水酸化ナトリウム水溶液に投入する。
- ⑤ 硫酸及び水酸化ナトリウムを用いて、フミン酸水溶液が pH6.5–7.0 となるように微調整する。
- ⑥ 濾紙を用いて、懸濁成分を濾過除去する。
- ⑦ イオン交換水を 1.5 L 追加し、総量を 3 L とする。

ただし、フミン酸を水酸化ナトリウム水溶液に溶かしても、大部分は液中にコロイド粒子として懸濁する。したがって、⑥において濾過により懸濁粒子を除去する必要があるが、これにより液中のフミン酸の量が初期投入量から変化するため、作製したフミン酸濃度がわからなくなる。故に、JIS 工業用水試験方法 [41] に基づき、以下の手順で懸濁粒子の量を測定した。

- (a) 濾紙を吸引濾過器 (Fig. 4.7.1) に取り付け、イオン交換水 100 mL 程度で吸引洗浄する。
- (b) 洗浄した濾紙を 300 mL ビーカーに入れ、恒温槽にて 110 °C で 1 時間乾燥させる。
- (c) 濾紙を十分にデシケータ内で放冷し、質量(A)を測定する。
- (d) 濾紙を再度吸引濾過器に取り付け、試料水 1.5 L を吸引濾過する。このとき、100–150 mL 程度濾過する度に濾紙を交換する。
- (e) ビーカー及び上部濾過管に付着した試料水を、イオン交換水 500 mL で洗い流し、吸引濾過する。
- (f) 濾紙を恒温槽にて 110 °C で 2 時間乾燥させる。
- (g) 濾紙を十分にデシケータ内で放冷し、質量(B)を測定する。
- (h) 懸濁物質の質量を計算する。(質量 B–質量 A)

今回調製したフミン酸溶液は 54 ppm であった。また、調製したフミン酸溶液は Fig. 4.7.2 のように赤褐色を示しており、吸光度測定の際に発色操作を行わなくてよいことが確認できた。

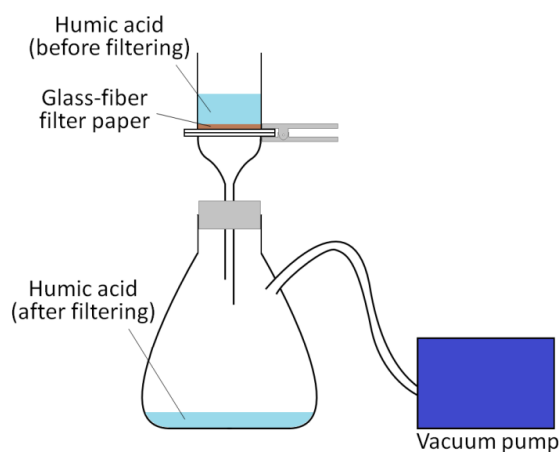


Fig. 4.7.1 吸引濾過器



Fig. 4.7.2 フミン酸溶液

#### 4.7.2 検量線の測定

調製したフミン酸溶液の、濃度と吸光度の関係を調べるために検量線を作製した。検量線の作製方法を以下に示す

- ① フミン酸溶液 10 mL を試験管に入れる。
- ② 原液に対する相対濃度が 0.75–0.0005 となるようにいくつか溶液を希釈し、試験管に入れる。
- ③ 波長 340 nm で吸光度を測定する。

作製した検量線を Fig. 4.7.3 に示す。測定点に対して、原点通過で線形近似を行った。ただし、吸光度 0.066 以下の領域では測定精度が急激に劣化するために記載していない。

相対濃度が高い領域では近似直線と測定点はほぼ一致しており、吸光度 0.066–0.514 の範囲では最大乖離率 3.57%と誤差は非常に小さかった。一方、吸光度 0.030 での乖離率は 15.65%であり、それ以下の領域では濃度が低いほど乖離率は上昇する。このため、相対濃度が低い領域では正確な濃度を測定できないと判断した。これは、吸光度が小さい(透過度が高い)領域ではホルダーのキズによる吸光度の増加、分光光度計の測定精度などの影響が顕著になるためであると考えられる。

以上より、吸光度 0.066 以上の領域では Lambert-Beer の法則に従うが、それ以下の領域では徐々に成り立たなくなると判断した。

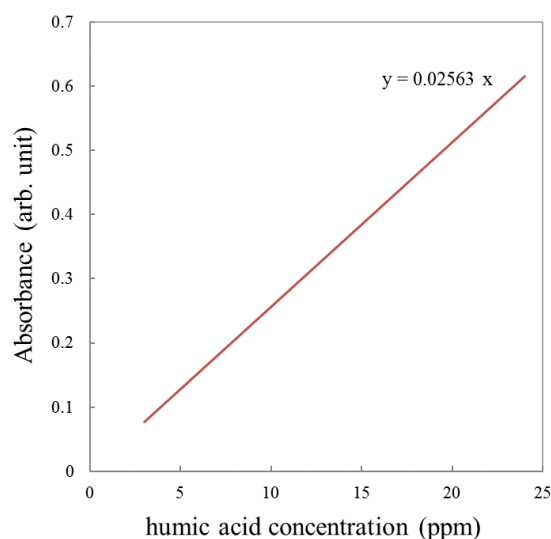


Fig. 4.7.3 フミン酸の検量線

### 4.7.3 吸着等温線の確認

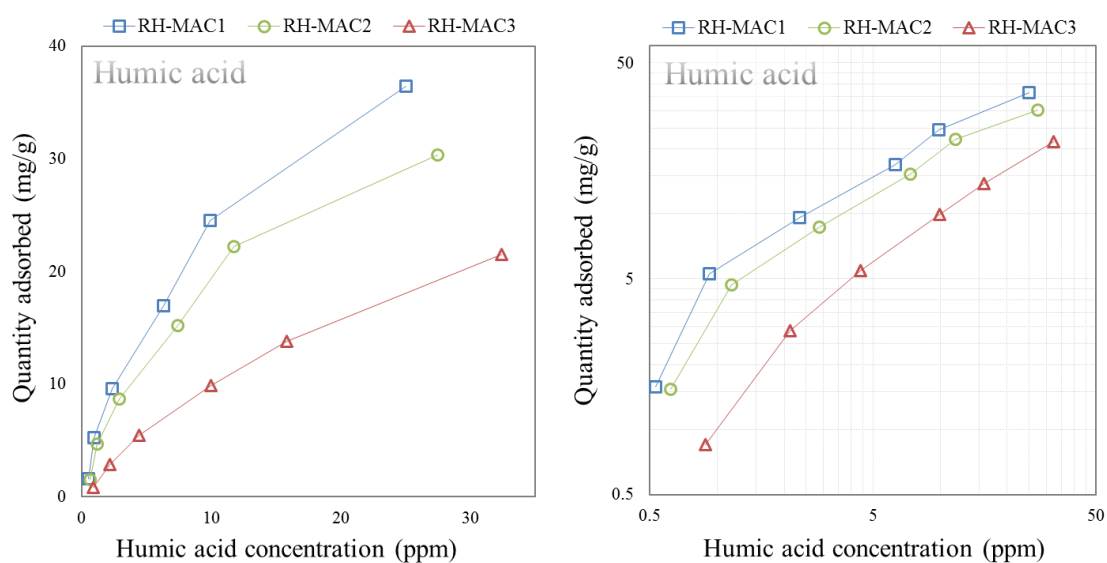


Fig. 4.7.4 RH-MAC のフミン酸に対する吸着等温線 (右: 両対数グラフ)

吸着等温線の結果を Fig. 4.7.4 に示す。0.5 – 50 ppm のフミン酸溶液に対して RH-MAC を 500 mg/L の割合で添加し、24 時間十分に攪拌することで吸着等温線の確認をした。磁化の低い RH-MAC ほどフミン酸の吸着能力が高いことを確認した。実験で得られた最大吸着量は RH-MAC1 が 36.48 mg/g, RH-MAC2 が 30.37 mg/g, RH-MAC3 が 21.54 mg/g であり、50 ppm 以上の高濃度範囲では更に高い吸着量が得られると予測できる。

ここで、RH-MAC のフミン酸吸着能力に対するマグネタイトの影響を考察するため、Fig. 4.7.4 の吸着等温線の縦軸を、Table 3.3.2 の結果を用いてマグネタイトの質量を除いた分の RH-MAC の質量で規格化する。結果を Fig. 4.7.5 に示す。規格化前と比較して各 RH-MAC

の差は小さくなっているものの、磁化と吸着量のトレードオフの関係が確認できる。ここから、磁化が高い RH-MAC はフミン酸吸着サイトである細孔を塞ぐマグネタイトが多いため、吸着量が低下したと考えられる。このため、RH-MAC のフミン酸吸着は活性炭表面の細孔への物理吸着の要因が大きいといえる。

Fig. 4.7.4 の測定データを Langmuir 式 ((4.4)式) 及び Freundlich 式 ((4.7)式) に当てはめた結果を Fig. 4.7.6 に、吸着定数を Table 4.7.1 に示す。Langmuir 式には平衡濃度約 2.3 – 32 ppm, Freundlich 式には平衡濃度約 0.92 – 16 ppm の範囲でよく適合した。Langmuir 式から得られた最大吸着量は RH-MAC1 が 44.76 mg/g, RH-MAC2 が 40.16 mg/g, RH-MAC3 が 34.53 mg/g であった。

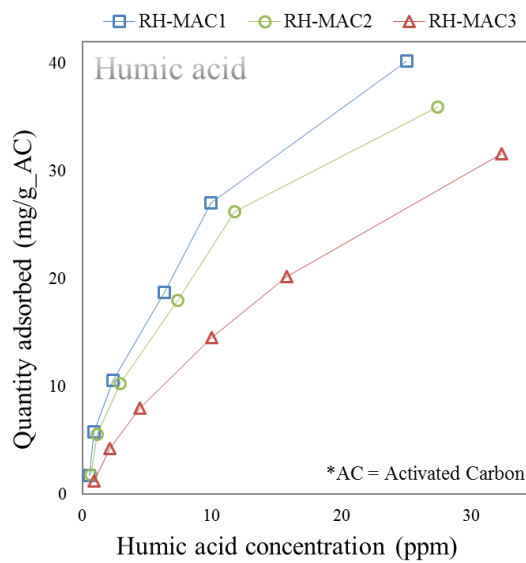


Fig. 4.7.5 RH-MAC 中の活性炭の質量で規格化したフミン酸に対する吸着等温線

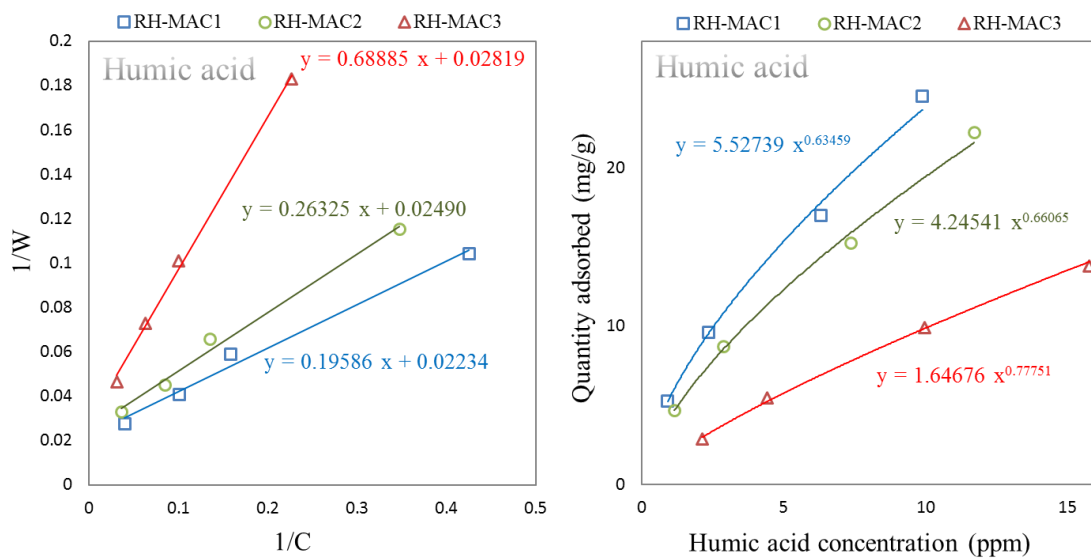


Fig. 4.7.6 RH-MAC のフミン酸吸着に関する吸着等温式 (左: Langmuir, 右: Freundlich)

Table 4.7.1 RH-MAC のフミン酸吸着に関する Langmuir 及び Freundlich の定数

Adsorbent	Langmuir constants		Freundlich constants	
	$W_s$	$a$	$K_F$	$n$
RH-MAC1	44.76	0.1141	5.527	1.576
RH-MAC2	40.16	0.09459	4.245	1.514
RH-MAC3	34.53	0.04204	1.647	1.286

4.7.4 吸着時間依存性及び投入量依存性確認

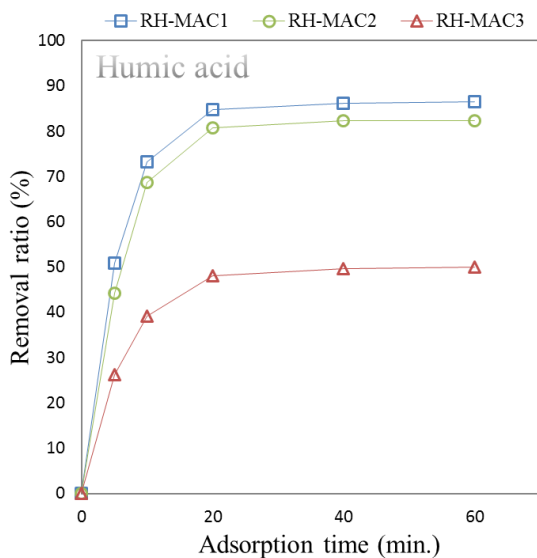


Fig. 4.7.7 RH-MAC によるフミン酸除去率の吸着時間依存性

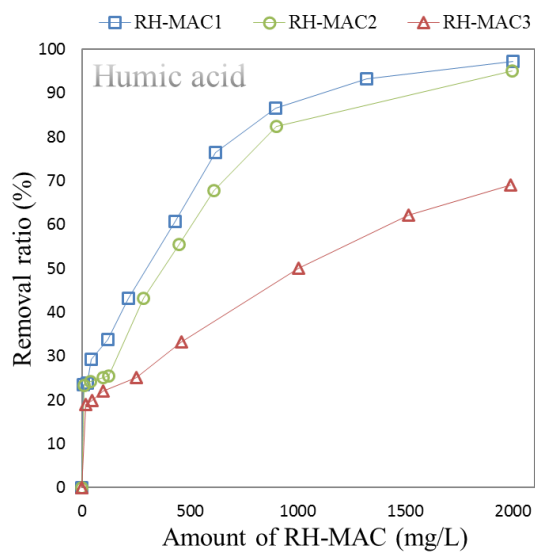


Fig. 4.7.8 RH-MAC によるフミン酸除去率の投入量依存性

浄水処理における RH-MAC の利用を考えるため、フミン酸吸着性能に関して吸着時間依存性と投入量依存性について調査した。天然水中の難分解性溶存有機物の濃度は原水によって大きく異なるため、高濃度フミン酸の処理を想定して 25 ppm のフミン酸溶液を用いた。

吸着時間依存性の結果を Fig. 4.7.7 に示す。フミン酸溶液に対して RH-MAC を 1000 mg/L の割合で添加し、5–60 分間攪拌することで吸着時間依存性の確認をした。これにより、すべての RH-MAC は 20 分以内で吸着量が飽和し、溶液の濃度が平衡状態になることが確認できた。これは、現在の高度浄水処理におけるオゾン処理と活性炭処理の主な処理時間 75 分と比較して十分に早いといえる。[42]

投入量依存性の結果を Fig. 4.7.8 に示す。フミン酸溶液に対して RH-MAC を 10–2000 mg/L の割合で添加し、120 分間十分に攪拌することで、投入量依存性の確認をした。これにより、RH-MAC は水中のフミン酸を効果的に除去でき、RH-MAC の添加量が多くなるに従い除去率が上がることが確認できた。また、RH-MAC1 において投入量 2000 mg/L で 97.2% の高い除去率を示した。それぞれの RH-MAC は投入量を増やすことでより高い除去率を示す可能性があり、高度浄水処理への応用が期待できる。

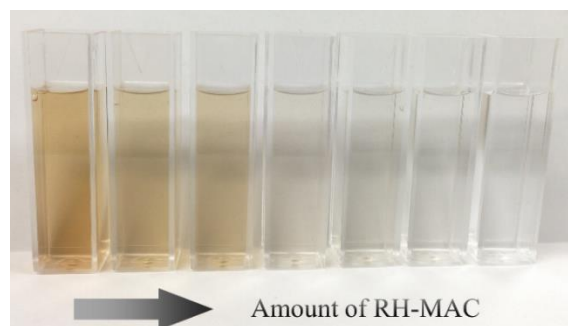


Fig. 4.7.9 RH-MAC によるフミン酸の除去の様子

## 4.8 フミン酸吸着能力再生実験

フミン酸吸着後の RH-MAC は、適切な温度で熱処理し、RH-MAC 内のフミン酸のみをガス離脱させることで再使用できる。先行研究 [43]より、活性炭、フミン酸のガス化温度はそれぞれ 350 °C、250 °Cであり、フミン酸のみをガス化できる温度として 300 °C 程度で熱処理をすることが望ましい。

### 4.8.1 実験方法

以下に RH-MAC のフミン酸吸着能力再生実験の手順を示す。

- ① 25 ppm のフミン酸溶液に 1000 mg/Lの割合で RH-MAC を添加し、120 分間十分に攪拌する。
- ② 永久磁石による磁気分離により溶液と RH-MAC を分離する。ただし、分離に時間を要するとき、十分に分離できないときは濾過をする。
- ③ 分光光度計により溶液の吸光度を測定し、検量線から残留フミン酸濃度を求める。
- ④ フミン酸吸着後の RH-MAC を恒温槽にて 40 °C、24 時間、十分に乾燥させる。
- ⑤ RH-MAC を 300 °C、15 時間の熱処理を行い、常温まで冷やす。
- ⑥ 再生 RH-MAC を用いて① – ③の工程を繰り返す。

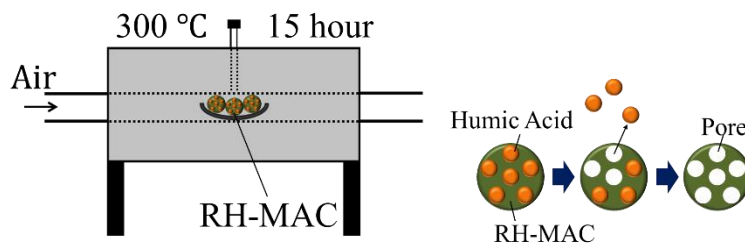


Fig. 4.8.1 再生実験のフローチャート

このとき、RH-MAC にフミン酸を十分に吸着させるため、投入量依存性確認実験の結果 (Fig. 4.7.8) を参考にして除去率が飽和しない範囲の RH-MAC 投入量を選択する。今回は RH-MAC 投入量を 1000 mg/Lとした。



## 4.8.2 実験結果

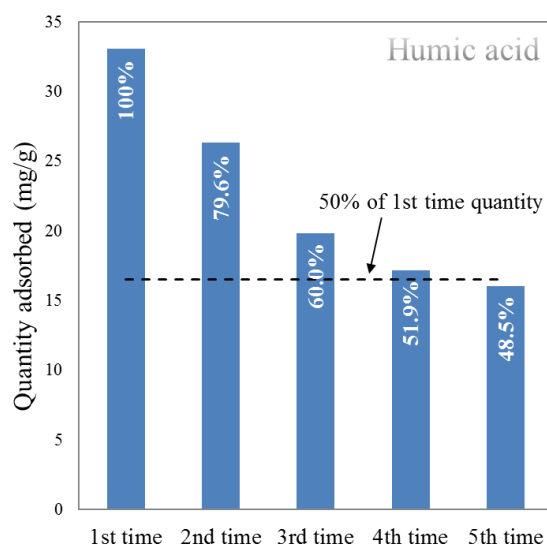


Fig. 4.8.2 RH-MAC の使用回数によるフミン酸吸着能力の変化

RH-MAC1 のフミン酸吸着性能に関して、25 ppm に希釈したフミン酸溶液に対して RH-MAC を 1000 mg/L の割合で添加し、120 分間十分に攪拌することで使用回数によるフミン酸吸着量の変化の確認をした。

結果を Fig. 4.8.2 に示す。これより、再生処理をした RH-MAC は使用回数毎に約 80% のフミン酸吸着能力を回復し、吸着能力が半減するまでに 4 回の使用が可能であるといえる。再生処理毎に吸着能力が低下する原因としては、活性炭の気相吸着能力が考えられる。活性炭のフミン酸吸着は、気相吸着と液相吸着があり、本実験では液相吸着によりフミン酸を吸着している。しかし、活性炭は優れた気相吸着能力を併せ持つため、再生処理中にガス化したフミン酸を気相吸着により再吸着した可能性がある。これにより、RH-MAC の細孔の一部にフミン酸が残り、吸着能力が低下したと考えられる。

## 4.9 鉛吸着実験

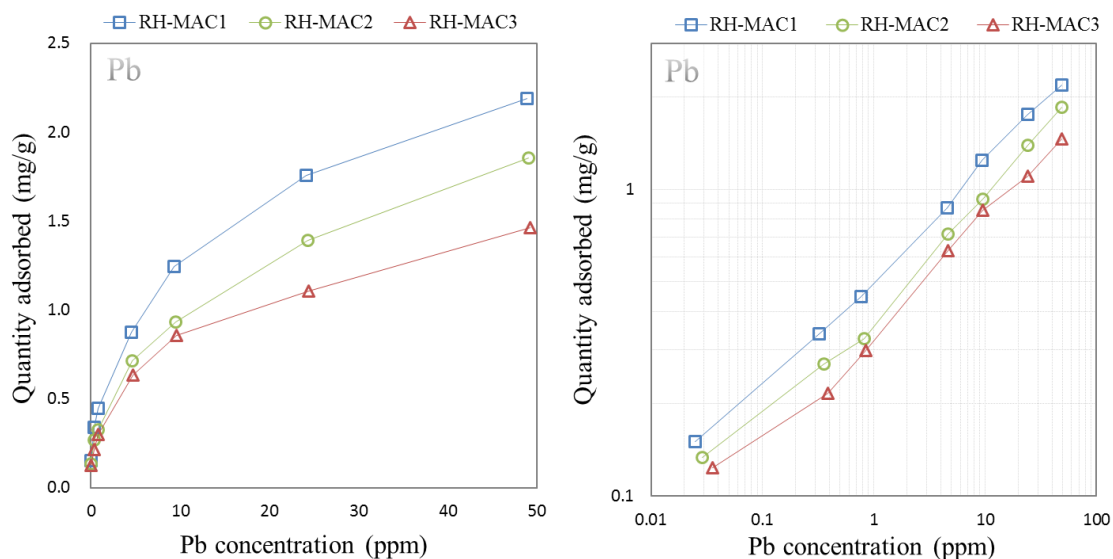
### 4.9.1 吸着等温線の確認

RH-MAC の鉛に対する吸着等温線の結果を Fig. 4.9.1 に示す。0.5 – 50 ppm の鉛溶液に対して RH-MAC を 500 mg/L の割合で添加し、24 時間十分に攪拌することで吸着等温線の確認をした。磁化の低い RH-MAC ほど鉛の吸着能力が高いことを確認した。実験で得られた最大吸着量は RH-MAC1 が 2.19 mg/g, RH-MAC2 が 1.85 mg/g, RH-MAC3 が 1.46 mg/g であり、50 ppm 以上の高濃度範囲では更に高い吸着量が得られると予測できる。

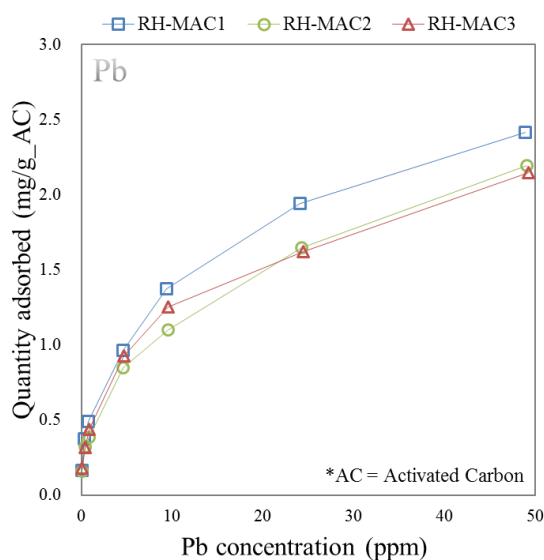
ここで、RH-MAC の鉛吸着能力に対するマグネタイトの影響を考察するため、Fig. 4.9.1 の吸着等温線の縦軸を、Table 3.3.2 の結果を用いてマグネタイトの質量を除いた分の RH-



MAC の質量で規格化する。結果を **Fig. 4.9.2** に示す。規格化前と比較して各 RH-MAC の差は小さくなり,特に RH-MAC2 と RH-MAC3 の吸着量はほぼ等しくなることを確認した。ここから,磁化が高い RH-MAC の鉛吸着量が低下した原因は,マグネタイトの含有量が多いため単位質量あたりの活性炭の質量が低下し,さらに鉛吸着サイトを塞ぐマグネタイトの量が増加したためであると考えられる。このため, RH-MAC の鉛吸着は活性炭表面の細孔への物理吸着の要因が大きいといえる。



**Fig. 4.9.1** RH-MAC の鉛に対する吸着等温線 (右: 両対数グラフ)



**Fig. 4.9.2** RH-MAC 中の活性炭の質量で規格化した鉛に対する吸着等温線

Fig. 4.9.1 の測定データを Langmuir 式 ((4.4)式) 及び Freundlich 式 ((4.7)式) に当てはめた結果を Fig. 4.9.3 に、吸着定数を Table 4.9.1 に示す。鉛において、Langmuir 式には平衡濃度約 4.5 – 24 ppm, Freundlich 式には平衡濃度約 0.32 – 24 ppm の範囲でよく適合し、Langmuir 式から得られた最大吸着量は RH-MAC1 が 2.25 mg/g, RH-MAC2 が 1.65 mg/g, RH-MAC3 が 1.33 mg/g であった。

Table 4.9.1 RH-MAC の鉛吸着に関する Langmuir 及び Freundlich の定数

Adsorbent	Langmuir constants		Freundlich constants	
	$W_s$	$a$	$K_F$	$n$
RH-MAC1	2.253	0.1375	0.5067	2.577
RH-MAC2	1.646	0.1608	0.3807	2.491
RH-MAC3	1.330	0.1930	0.3231	2.463

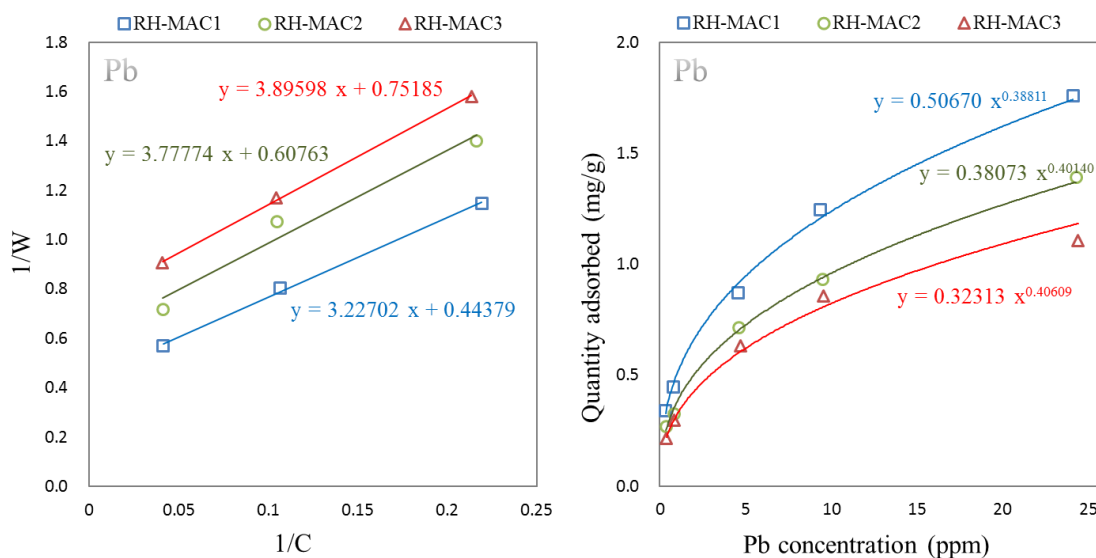


Fig. 4.9.3 RH-MAC の鉛吸着に関する吸着等温式 (左: Langmuir, 右: Freundlich)

#### 4.9.2 吸着時間依存性及び投入量依存性確認

浄水処理における RH-MAC の利用を考えるため、鉛に対する吸着性能に関して吸着時間依存性と投入量依存性について調査した。環境水中の鉛の濃度は原水によって異なるため、排水基準値の濃度 (0.1 ppm) からの処理を想定した。

鉛に対する吸着時間依存性の結果を Fig. 4.9.4 に示す。鉛溶液に対して RH-MAC を 1000 mg/L の割合で添加し、1 – 60 分間攪拌することで吸着時間依存性の確認をした。これにより、吸着量は 40 分以内で溶液の濃度が平衡状態になることが確認でき、5 分で十分な吸着量が得られるといえる。

また、鉛に対する投入量依存性の結果を Fig. 4.9.5 に示す。鉛溶液に対して RH-MAC を 10 – 2000 mg/L の割合で添加し、120 分間十分に攪拌することで、投入量依存性の確認を

した。これにより、RH-MACの添加量が多くなるに従い除去率が上がり、RH-MAC1において投入量2000 mg/Lで98.3%除去率を達成した。

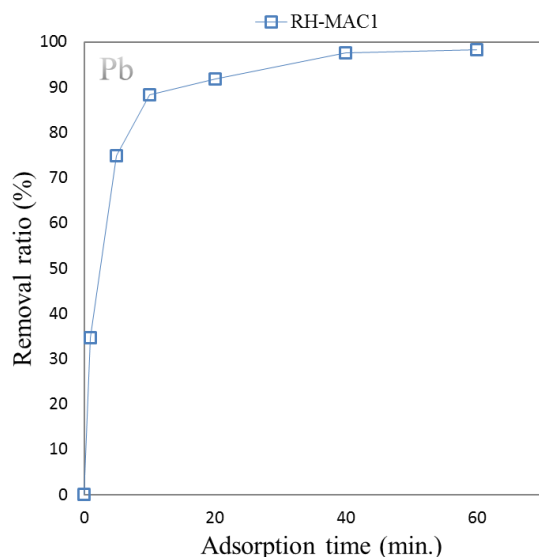


Fig. 4.9.4 RH-MACによる鉛除去率の吸着時間依存性

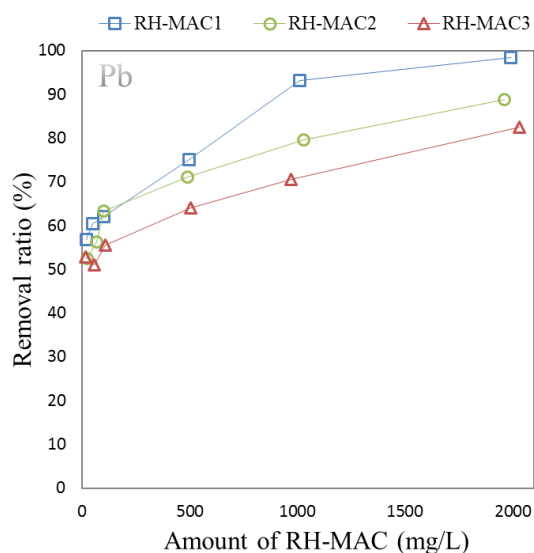


Fig. 4.9.5 RH-MACによる鉛除去率の投入量依存性

## 4.10 ヒ素吸着実験

### 4.10.1 吸着等温線の確認

RH-MACのヒ素に対する吸着等温線の結果をFig. 4.10.1に示す。0.5 – 50 ppmのヒ素溶液に対してRH-MACを500 mg/Lの割合で添加し、24時間十分に攪拌することで吸着等温線の確認をした。磁化の低いRH-MACほどヒ素の吸着能力が高いことを確認した。実験で得られた最大吸着量はRH-MAC1が2.61 mg/g, RH-MAC2が1.98 mg/g, RH-MAC3が1.70 mg/gであり、50 ppm以上の高濃度範囲では更に高い吸着量が得られると予測できる。

ここで、RH-MACのヒ素吸着能力に対するマグネタイトの影響を考察するため、Fig. 4.10.1の吸着等温線の縦軸を、Table 3.3.2の結果を用いてマグネタイトの質量を除いた分のRH-MACの質量で規格化する。結果をFig. 4.10.2に示す。規格化前と比較して各RH-MACの差は小さくなり、特にRH-MAC2とRH-MAC3の吸着量はほぼ等しくなることを確認した。ここから、磁化が高いRH-MACのヒ素吸着量が低下した原因は、マグネタイトの含有量が多いために単位質量あたりの活性炭の質量が低下し、さらにヒ素吸着サイトを塞ぐマグネタイトの量が増加したためであると考えられる。このため、RH-MACのヒ素吸着は活性炭表面の細孔への物理吸着の要因が大きいといえる。

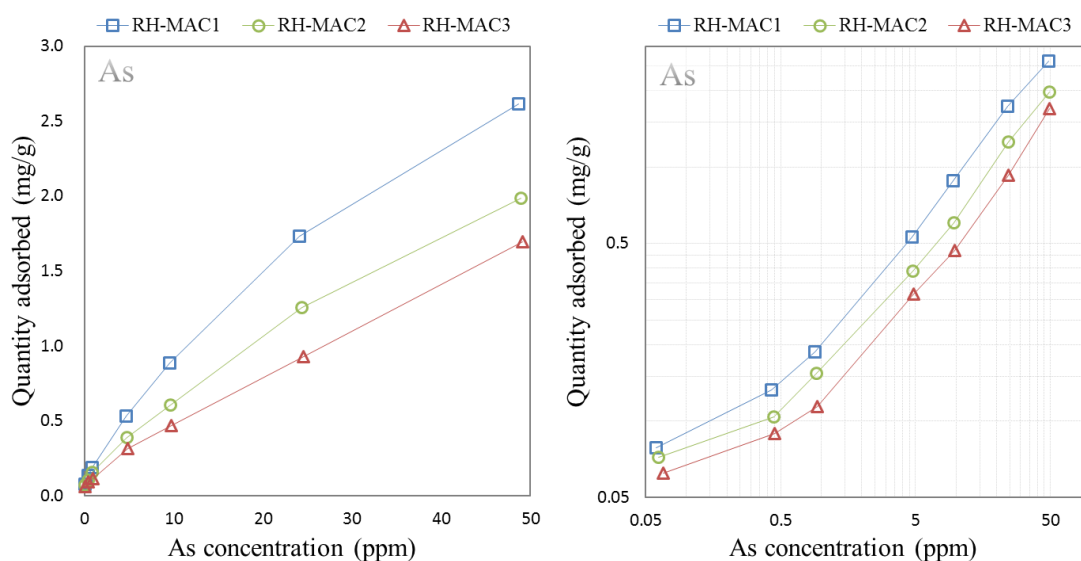


Fig. 4.10.1 RH-MAC のヒ素に対する吸着等温線 (右: 両対数グラフ)

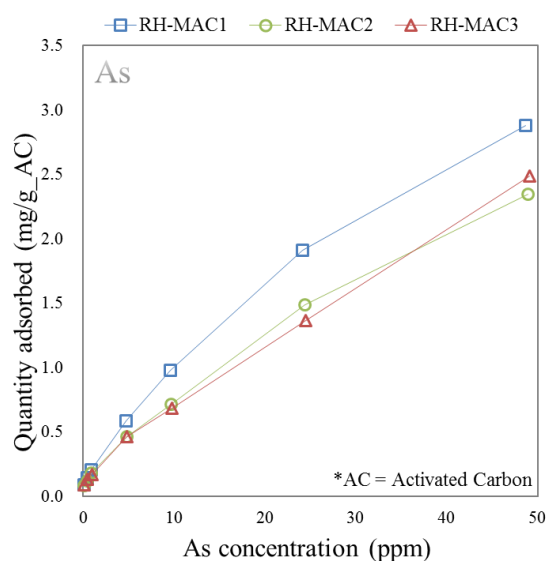


Fig. 4.10.2 RH-MAC 中の活性炭の質量で規格化したヒ素に対する吸着等温線

Table 4.10.1 RH-MAC のヒ素吸着に関する Langmuir 及び Freundlich の定数

Adsorbent	Langmuir constants		Freundlich constants	
	$W_s$	$a$	$K_F$	$n$
RH-MAC1	4.861	0.02333	0.2115	1.625
RH-MAC2	4.496	0.01600	0.1624	1.754
RH-MAC3	3.836	0.01413	0.1297	1.795

Fig. 4.10.1 の測定データを Langmuir 式 ((4.4)式) 及び Freundlich 式 ((4.7)式) に当てはめた結果を Fig. 4.10.3 に、吸着定数を Table 4.10.1 に示す。Langmuir 式には平衡濃度

約 9.5 – 49 ppm, Freundlich 式には平衡濃度約 0.43 – 9.8 ppm の範囲でよく適合し, Langmuir 式から得られた最大吸着量は RH-MAC1 が 4.86 mg/g, RH-MAC2 が 4.50 mg/g, RH-MAC3 が 3.84 mg/g であった。

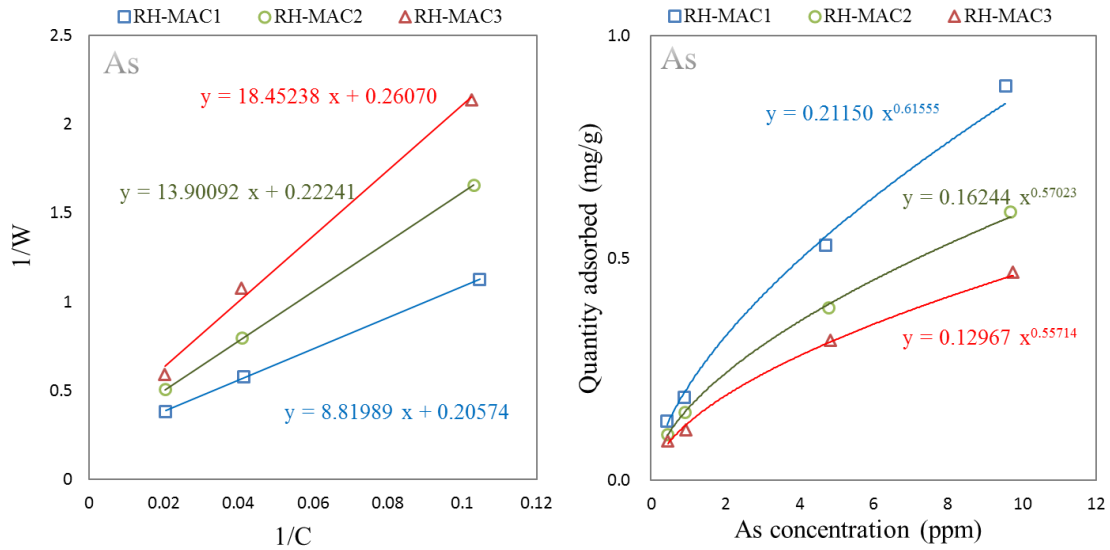


Fig. 4.10.3 RH-MAC のヒ素吸着に関する吸着等温式 (左: Langmuir, 右: Freundlich)

#### 4.10.2 吸着時間依存性及び投入量依存性確認

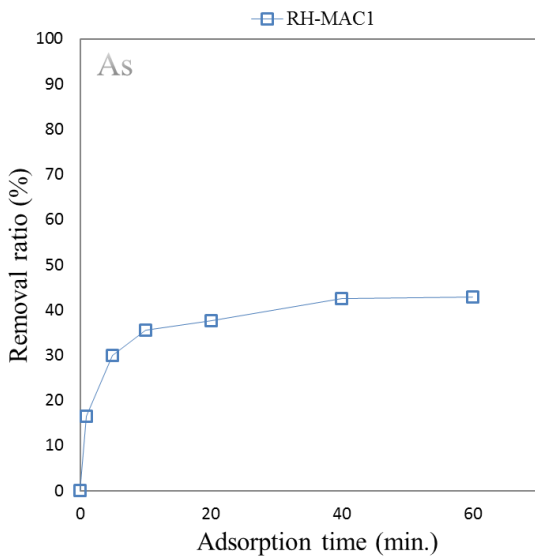


Fig. 4.10.4 RH-MAC によるヒ素除去率の吸着時間依存性

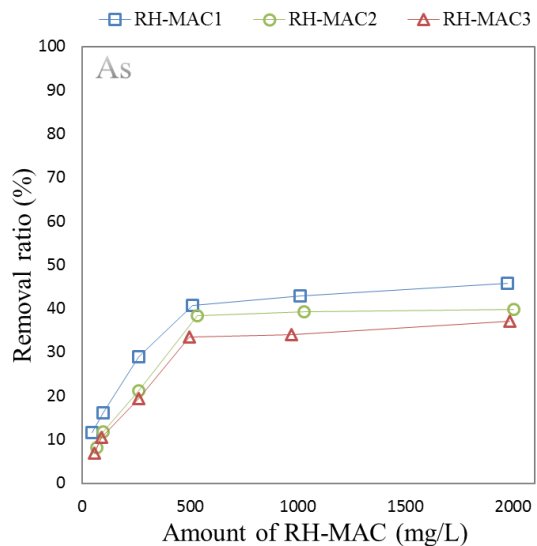


Fig. 4.10.5 RH-MAC によるヒ素除去率の投入量依存性

浄水処理における RH-MAC の利用を考えるため, ヒ素に対する吸着性能に関して吸着時間依存性と投入量依存性について調査した。環境水中のヒ素の濃度は原水によって異なる

ため、排水基準値の濃度 (0.1 ppm) からの処理を想定した。

吸着時間依存性の結果を Fig. 4.10.4 に示す。ヒ素溶液に対して RH-MAC を 1000 mg/L の割合で添加し、1–60 分間攪拌することで吸着時間依存性の確認をした。これにより、吸着量は 40 分以内で溶液の濃度が平衡状態になることが確認でき、5 分で飽和吸着量に対して十分な吸着量が得られるといえる。

また、投入量依存性の結果を Fig. 4.10.5 に示す。ヒ素溶液に対して RH-MAC を 10–2000 mg/L の割合で添加し、120 分間十分に攪拌することで、投入量依存性の確認をした。これにより、RH-MAC の添加量が多くなるに従い除去率が上がり、RH-MAC1 において投入量 2000 mg/L で 45.8% の除去率を達成した。

## 4.11 水銀吸着実験

### 4.11.1 吸着等温線の確認

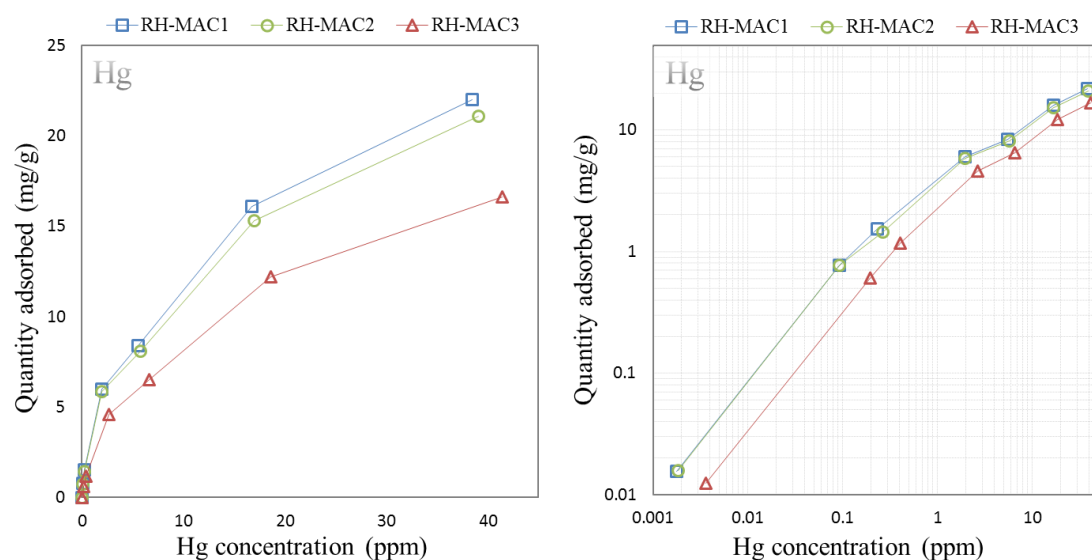


Fig. 4.11.1 RH-MAC の水銀に対する吸着等温線 (右: 両対数グラフ)

RH-MAC の水銀に対する吸着等温線の結果を Fig. 4.11.1 に示す。0.5–50 ppm の水銀溶液に対して RH-MAC を 500 mg/L の割合で添加し、24 時間十分に攪拌することで吸着等温線の確認をした。磁化の低い RH-MAC ほど水銀の吸着能力が高いことを確認した。実験で得られた最大吸着量は RH-MAC1 が 2.61 mg/g, RH-MAC2 が 1.98 mg/g, RH-MAC3 が 1.70 mg/g であり、50 ppm 以上の高濃度範囲では更に高い吸着量が得られると予測できる。

ここで、RH-MAC の水銀吸着能力に対するマグネタイトの影響を考察するため、Fig. 4.11.1 の吸着等温線の縦軸を、Table 3.3.2 の結果を用いてマグネタイトの質量を除いた分の RH-MAC の質量で規格化する。結果を Fig. 4.11.2 に示す。規格化前と比較して各 RH-MAC の差は小さくなり、各 RH-MAC の吸着量はほぼ等しくなることを確認した。ここか

ら、マグネタイトは RH-MAC の水銀吸着サイトに大きな影響を与えず、磁化が高い RH-MAC の水銀吸着量が低下した原因は、マグネタイトの含有量が多いため単位質量あたりの活性炭の質量が低下したことが大きいと考えられる。このため、RH-MAC の水銀吸着は活性炭表面の細孔への物理吸着だけでなく、もみ殻の成分であるシリカの影響や化学吸着の要因も考えられる。

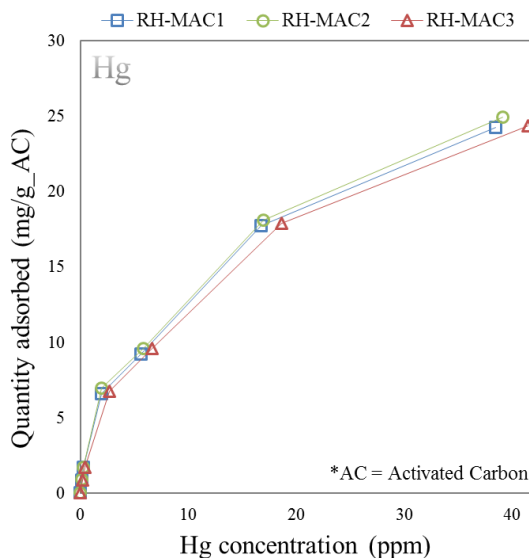


Fig. 4.11.2 RH-MAC 中の活性炭の質量で規格化した水銀に対する吸着等温線

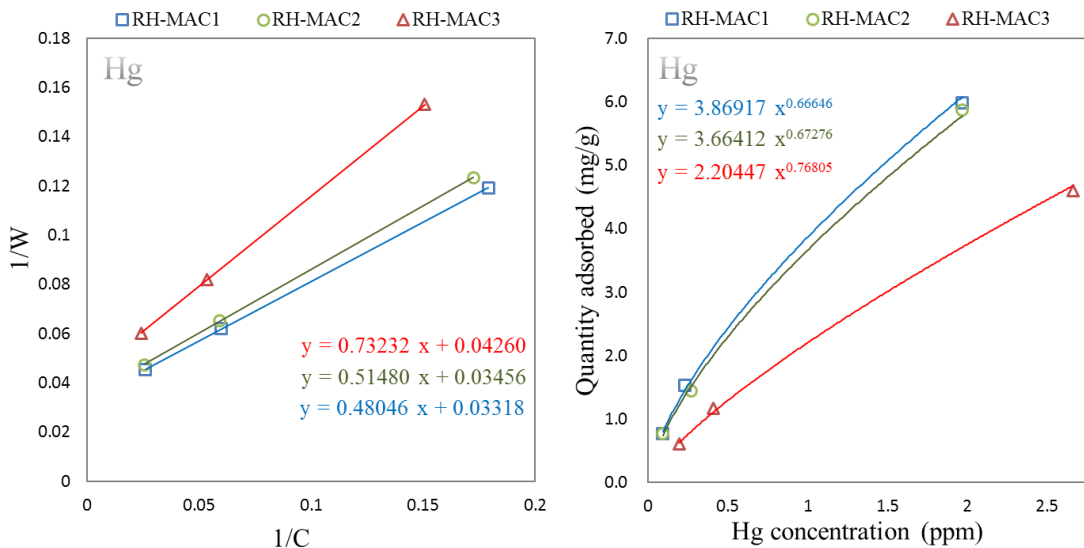


Fig. 4.11.3 RH-MAC の水銀吸着に関する吸着等温式 (左: Langmuir, 右: Freundlich)

Fig. 4.11.1 の測定データを Langmuir 式 ((4.4)式) 及び Freundlich 式 ((4.7)式) に当てはめた結果を Fig. 4.11.3 に、吸着定数を Table 4.11.1 に示す。Langmuir 式には平衡濃度約 5.5 – 39 ppm, Freundlich 式には平衡濃度約 0.093 – 2.1 ppm の範囲でよく適合し、Langmuir 式から得られた最大吸着量は RH-MAC1 が 30.1 mg/g, RH-MAC2 が 28.9 mg/g,

RH-MAC3 が 23.5 mg/gであった。

Table 4.11.1 RH-MAC の水銀吸着に関する Langmuir 及び Freundlich の定数

Adsorbent	Langmuir constants		Freundlich constants	
	$W_s$	$a$	$K_F$	$n$
RH-MAC1	30.14	0.06906	3.869	1.5005
RH-MAC2	28.94	0.06713	3.664	1.4864
RH-MAC3	23.47	0.05817	2.204	1.3020

#### 4.11.2 吸着時間依存性及び投入量依存性確認

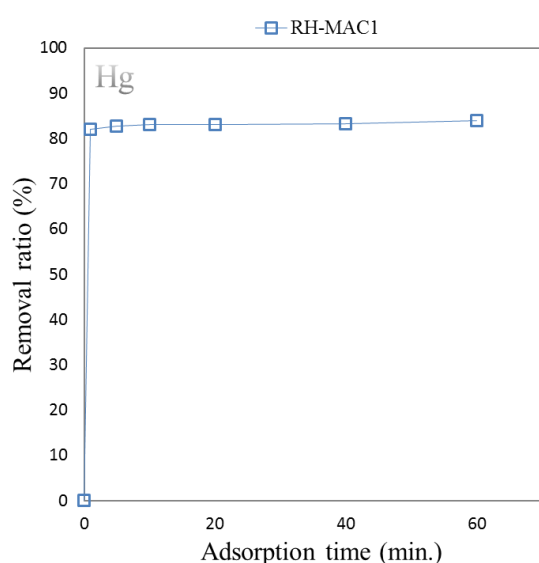


Fig. 4.11.4 RH-MAC による水銀除去率の吸着時間依存性

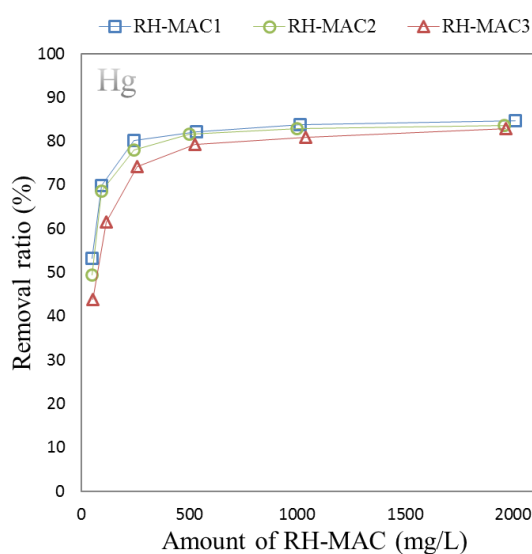


Fig. 4.11.5 RH-MAC による水銀除去率の投入量依存性

浄水処理における RH-MAC の利用を考えるため、水銀に対する吸着性能に関して吸着時間依存性と投入量依存性について調査した。環境水中の水銀の濃度は原水によって異なるため、排水基準値の濃度 (0.005 ppm) からの処理を想定した。ただし、0.005 ppm の水銀溶液では吸着実験後の濃度が ICP-OES の検出下限値を下回る可能性があるため、0.01 ppm とした。

吸着時間依存性の結果を Fig. 4.11.4 に示す。水銀溶液に対して RH-MAC を 1000 mg/L の割合で添加し、1–60 分間攪拌することで吸着時間依存性の確認をした。これにより、吸着量は 1 分以内で飽和し、溶液の濃度が平衡状態になることが確認できた。

また、投入量依存性の結果を、それぞれ Fig. 4.11.5 に示す。水銀溶液に対して RH-MAC を 10–2000 mg/L の割合で添加し、120 分間十分に攪拌することで、投入量依存性の確認をした。これにより、RH-MAC の添加量が多くなるに従い除去率が上がり、RH-MAC1 において投入量 2000 mg/L で 84.7% の除去率を達成した。



## 4.12 カドミウム吸着実験

### 4.12.1 吸着等温線の確認

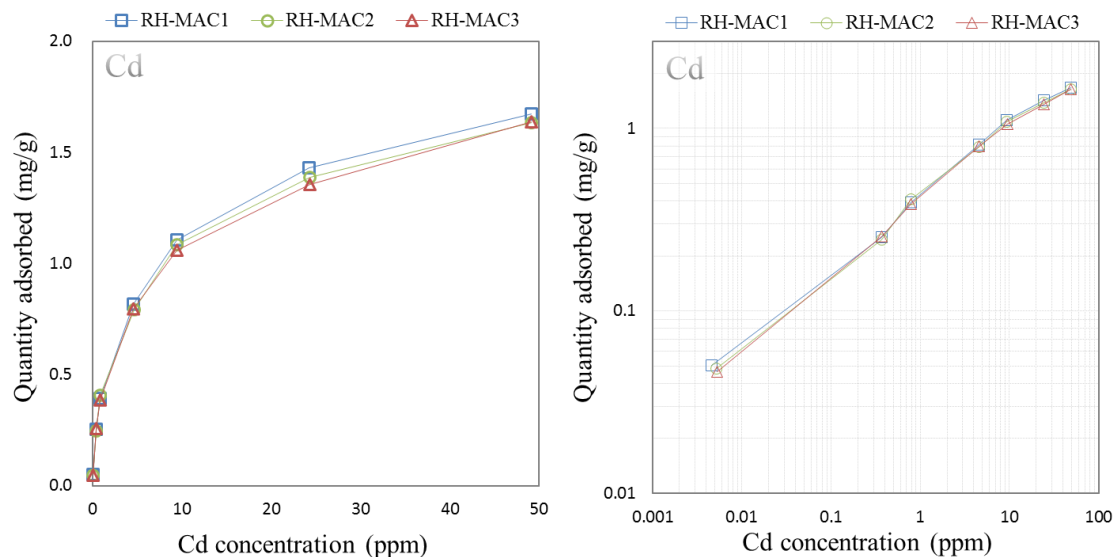


Fig. 4.12.1 RH-MAC のカドミウムに対する吸着等温線 (右: 両対数グラフ)

RH-MAC のカドミウムに対する吸着等温線の結果を Fig. 4.12.1 に示す。0.5 – 50 ppm のカドミウム溶液に対して RH-MAC を 500 mg/L の割合で添加し、24 時間十分に攪拌することで吸着等温線の確認をした。RH-MAC のカドミウム吸着能力は磁化にほとんど依存しないことを確認した。実験で得られた最大吸着量は、RH-MAC1 が 1.67 mg/g、RH-MAC2 が 1.63 mg/g、RH-MAC3 が 1.64 mg/g であり、50 ppm 以上の高濃度範囲では更に高い吸着量が得られると予測できる。

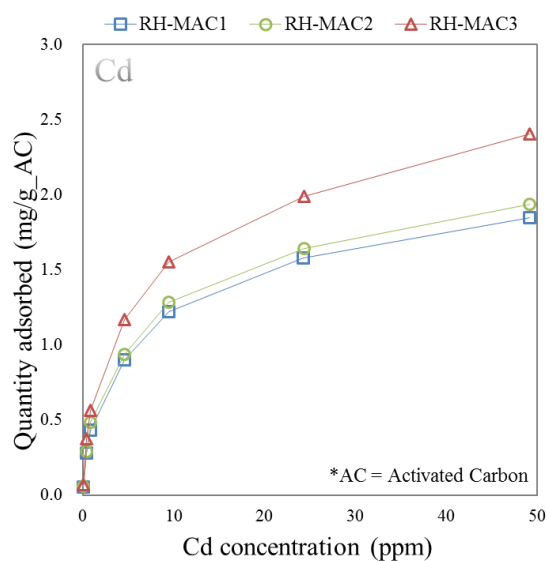


Fig. 4.12.2 RH-MAC 中の活性炭の質量で規格化したカドミウムに対する吸着等温線

ここで、RH-MAC のカドミウム吸着能力に対するマグネタイトの影響を考察するため、Fig. 4.12.1 の吸着等温線の縦軸を、Table 3.3.2 の結果を用いてマグネタイトの質量を除いた分の RH-MAC の質量で規格化する。結果を Fig. 4.12.2 に示す。規格化後は磁化の高い RH-MAC ほどカドミウムの吸着量が大いことを確認した。ここから、RH-MAC のカドミウム吸着サイトは活性炭表面上だけでなく、マグネタイト上にも存在する可能性がある。

Fig. 4.12.1 の測定データを Langmuir 式 ((4.4)式) 及び Freundlich 式 ((4.7)式) に当てはめた結果を Fig. 4.12.3 に、吸着定数を Table 4.12.1 に示す。Langmuir 式には平衡濃度約 4.5 – 49 ppm、Freundlich 式には平衡濃度約 0.0046 – 9.5 ppm の範囲でよく適合し、Langmuir 式から得られた最大吸着量は RH-MAC1 が 1.79 mg/g , RH-MAC2 が 1.76 mg/g , RH-MAC3 が 1.71 mg/g であった。

Table 4.12.1 RH-MAC のカドミウム吸着に関する Langmuir 及び Freundlich の定数

Adsorbent	Langmuir constants		Freundlich constants	
	$W_s$	$a$	$K_F$	$n$
RH-MAC1	1.792	0.1801	0.4281	2.459
RH-MAC2	1.756	0.1765	0.4181	2.402
RH-MAC3	1.713	0.1858	0.4127	2.386

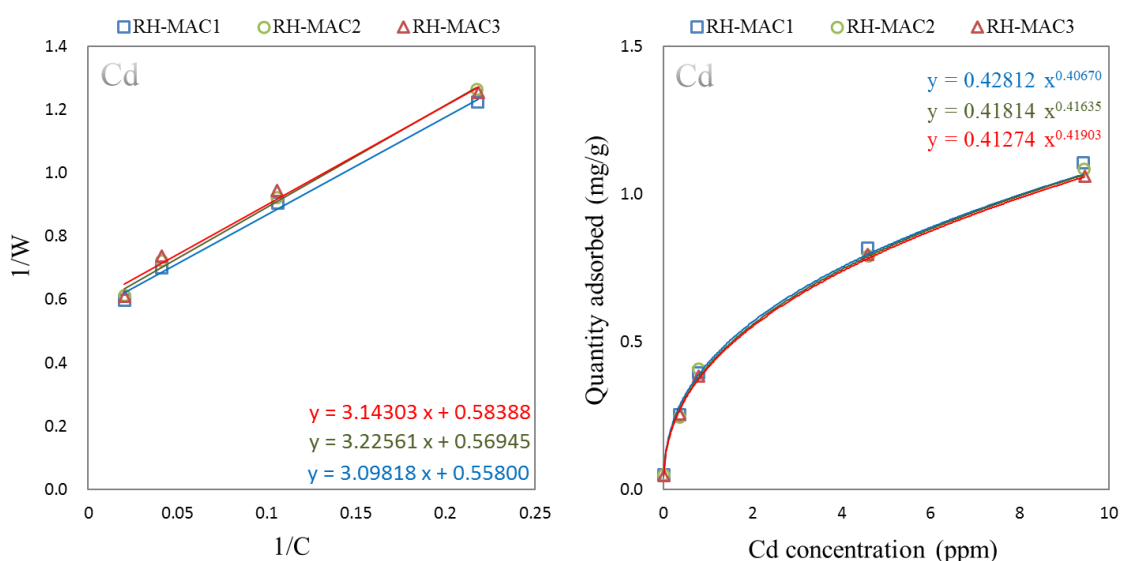


Fig. 4.12.3 RH-MAC のカドミウム吸着に関する吸着等温式  
(左: Langmuir, 右: Freundlich)

## 4.12.2 吸着時間依存性及び投入量依存性確認

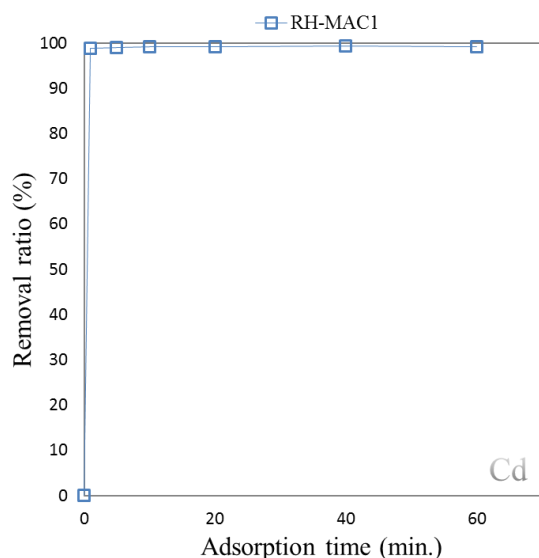


Fig. 4.12.4 RH-MAC によるカドミウム除去率の吸着時間依存性

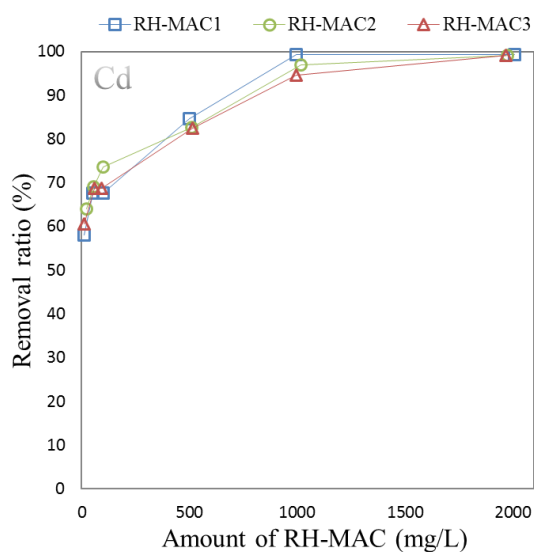


Fig. 4.12.5 RH-MAC によるカドミウム除去率の投入量依存性

浄水処理における RH-MAC の利用を考えるため、カドミウムに対する吸着性能に関して吸着時間依存性と投入量依存性について調査した。環境水中のカドミウムの濃度は原水によって異なるため、排水基準値の濃度 (0.03 ppm) からの処理を想定した。

吸着時間依存性の結果を Fig. 4.12.4 に示す。カドミウム溶液に対して RH-MAC を 1000 mg/L の割合で添加し、1–60 分間攪拌することで吸着時間依存性の確認をした。これにより、吸着量は 1 分以内で飽和し、溶液の濃度が平衡状態になることが確認できた。

また、投入量依存性の結果を Fig. 4.12.5 に示す。カドミウム溶液に対して RH-MAC を 10–2000 mg/L の割合で添加し、120 分間十分に攪拌することで、投入量依存性の確認をした。これにより、RH-MAC の添加量が多くなるに従い除去率が上がり、RH-MAC1 において投入量 2000 mg/L で 99.3% の除去率を達成した。

## 第5章 磁気分離シミュレーション

### 5.1 はじめに

本章では、磁気装置を用いた RH-MAC の磁気分離実験を行う上で必要な条件を求めるため、磁界及び流速の計算を用いて解析した磁性粒子の磁気分離シミュレーションについて示す。

### 5.2 磁気分離可能速度の計算

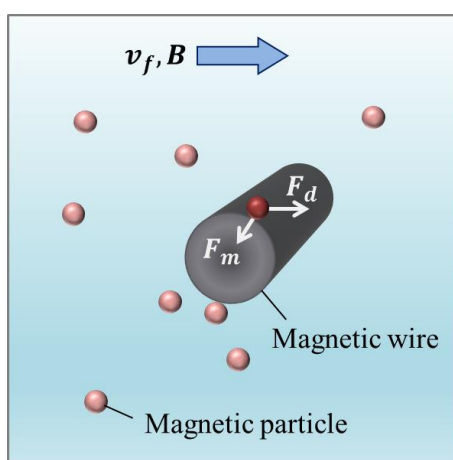


Fig. 5.2.1 高勾配磁気分離のイメージ

磁界中の磁性線フィルタを用いた高勾配磁気分離において、磁性粒子の磁気分離可能な流速限界を計算する。磁気分離は、ノイズなどの不確定要素を考慮しなければ、磁気力と抗力（粘性抵抗力、ドラッグ力）の釣り合いによって、その振る舞いを推測できる。

磁性粒子を半径  $r_p$  [m] の球体とみなすと、(2.9)式より磁気力  $F_m$  は(5.1)式、抗力  $F_d$  はストークスの法則から(5.2)式で表され、これらによる運動方程式は(5.3)式のようになる。

$$F_m = \frac{4}{3} r_p^3 \cdot \mu_0 \cdot M^* \cdot \text{grad}H \quad (5.1)$$

$$F_d = 6\pi\eta r_p (v_f - v_p) \quad (5.2)$$

$$ma = F_m + F_d \quad (5.3)$$

ただし、 $\eta$  は水の粘性係数 [Pa·s],  $v_f$  は流体速度 [m/s],  $v_p$  は粒子速度 [m/s] である。

磁気分離は磁気力がドラッグ力を上回ることで可能になるため、(5.3)式の  $F_m$  と  $F_d$  のつり合いを解くことで磁気分離速度の限界値を求めることができる。以下に流速限界  $V_m$  の式を示す。 [23]

$$V_m = \frac{2\mu_0 r_p^2 M_w m_p}{9\eta R_w} \tag{5.4}$$

ただし、 $\mu_0$ は真空の透磁率 [H/m]、 $M_w$ は磁性線の磁化 [A/m]、 $m_p$ は磁性粒子の磁化 [A/m]、 $R_w$ は磁性線の半径 [m]である。

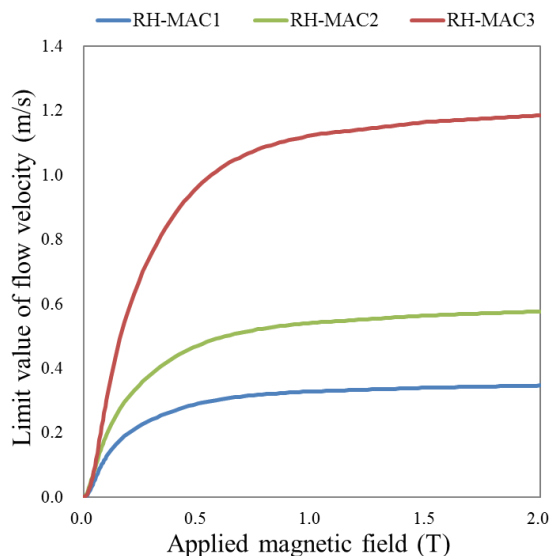


Fig. 5.2.2 RH-MAC の磁界による磁気分離可能な流速の計算結果

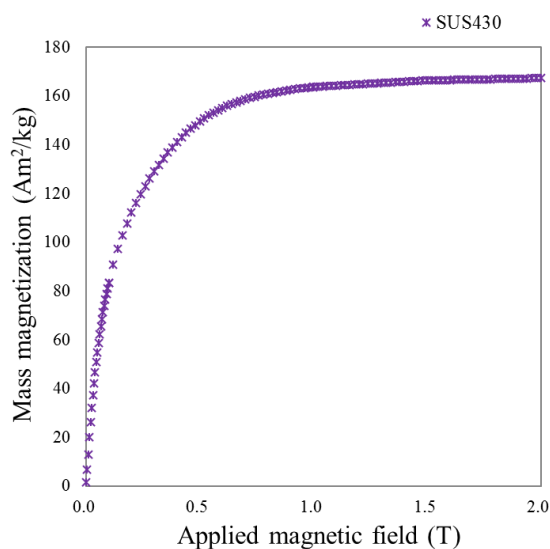


Fig. 5.2.3 SUS430 の質量磁化特性

Table 5.2.1 流速計算に使用した各パラメータ

物理量	値
$\mu_0$ 真空の透磁率 [H/m]	$1.26 \times 10^{-6}$
$R_w$ 磁性細線の半径 [m]	$5.00 \times 10^{-5}$
$r_p$ 磁性粒子の半径 [m]	$2.00 \times 10^{-6}$
$\eta$ 流体の粘性係数 [Pa·s]	$1.00 \times 10^{-3}$

Fig. 5.2.2 に RH-MAC1 – RH-MAC3 における磁気分離可能な流速の計算結果を示す。磁性線の磁化は Fig. 5.2.3, RH-MAC の磁化は Fig. 3.3.5, その他の値は Table 5.2.1 に示したものをを用いた。ただし、磁化の単位に注意が必要である。また、粒径はすり潰し時間 5 分における粒度分布測定結果から、粒子全体の 70%以上を考慮するため、4  $\mu\text{m}$ を用いた。これは、粒度分布の最頻値や平均値を計算に使用すると、粒径の小さい粒子を考慮できないためである。これにより、限界流速は印加磁場 1 T 付近から飽和傾向にあることがわかる。これは、磁界の上昇により磁性線や RH-MAC の磁化が飽和状態になったためであるといえる。また、RH-MAC3 は流速 1 m/s での高速処理が十分に可能であると見積もることができた。

### 5.3 COMSOL Multiphysics による磁性粒子の追跡

磁気装置と磁性線フィルタを用いた高勾配磁気分離において、磁界や流速、磁性粒子の磁化や粒径による粒子の捕捉範囲の変化を確認するため、有限要素法 (FEM= Finite Element Method) ベースの汎用物理シミュレーションソフトウェア COMSOL Multiphysics ver.5.1 を用いて計算を行った。ただし、実装置規模での解析は計算機の記憶領域や計算時間の制約上困難であるため、マイクロな領域での解析を行った。

磁気力、抗力はそれぞれ(5.1)式、(5.2)式をもとに計算されるが、COMSOL Multiphysics 上では磁性粒子の磁化は比透磁率により設定する必要がある。そこで、各 RH-MAC と磁性細線の比透磁率  $\mu_r$  を、磁化測定の結果を用いて次式により計算した。

$$\mu_r = 1 + \chi_m = 1 + \frac{M}{H} \quad (5.5)$$

ただし、 $\chi_m$ は磁化率 [-],  $M$ は磁化 [A/m],  $H$ は磁界 [A/m]である。これを含めた、シミュレーションに使用したパラメータを Table 5.3.1 に示す。

Table 5.3.1 シミュレーションに使用した各パラメータ

物理量	値		
流速 [m/s]	0.1 - 1		
磁界 [T]	0.5	1	2
比透磁率 [-]			
・磁性線 (SUS430)	3.893296	2.583121	1.809252
・磁性粒子1 (RH-MAC1)	1.022191	1.011419	1.005865
・磁性粒子2 (RH-MAC2)	1.046029	1.024180	1.012596
・磁性粒子3 (RH-MAC3)	1.094244	1.050209	1.025879
・流体 (水)			0.999992
磁性粒子の密度 [kg/m <sup>3</sup> ]			
・磁性粒子1 (RH-MAC1)			934
・磁性粒子2 (RH-MAC2)			1223
・磁性粒子3 (RH-MAC3)			1985
磁性線の線径 (直径) [m]			100×10 <sup>-6</sup>
磁性粒子の粒径 (直径) [m]			1×10 <sup>-6</sup> - 10×10 <sup>-6</sup>

実際には磁性線付近で磁界強度が上下し、これに伴い磁性粒子の比透磁率が変化するため、本来比透磁率にはこれを考慮した変数を設定するべきである。しかし、現状ソフトウェアにおける設定の都合上これが困難であるため、比透磁率には初期磁界による一定の値を設定することにする。これにより、例えばある条件の下で磁性線周囲のある範囲で磁界強度が小さくなり、磁性粒子の比透磁率が本来大きくなるはずが変化しないことにより、実際よ

り磁気力が小さくなることで粒子を捕捉できない、などが起きる可能性があるため注意が必要である。

モデルは2次元及び3次元にて作製し、フィジックスは「磁場 (電流なし)」, 「層流」, 「流体流れに関する粒子トレーシング」を使用した。

### 5.3.1 磁性線近傍の磁性粒子の運動に関する2次元解析

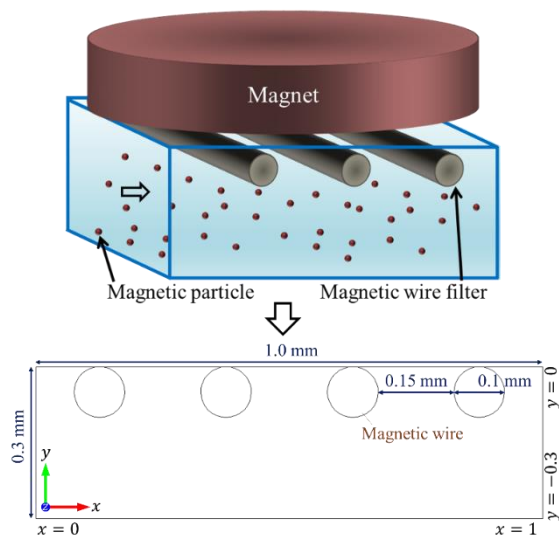


Fig. 5.3.1 2次元解析モデル

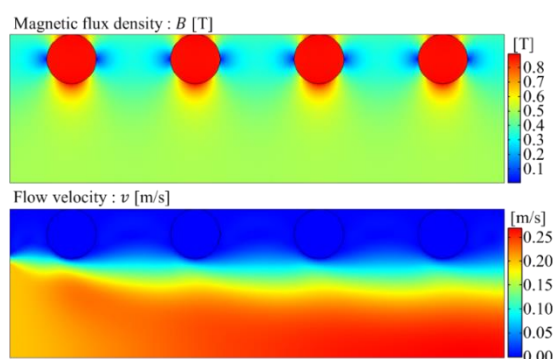


Fig. 5.3.2 2次元解析モデルにおける磁界分布及び流速分布の結果

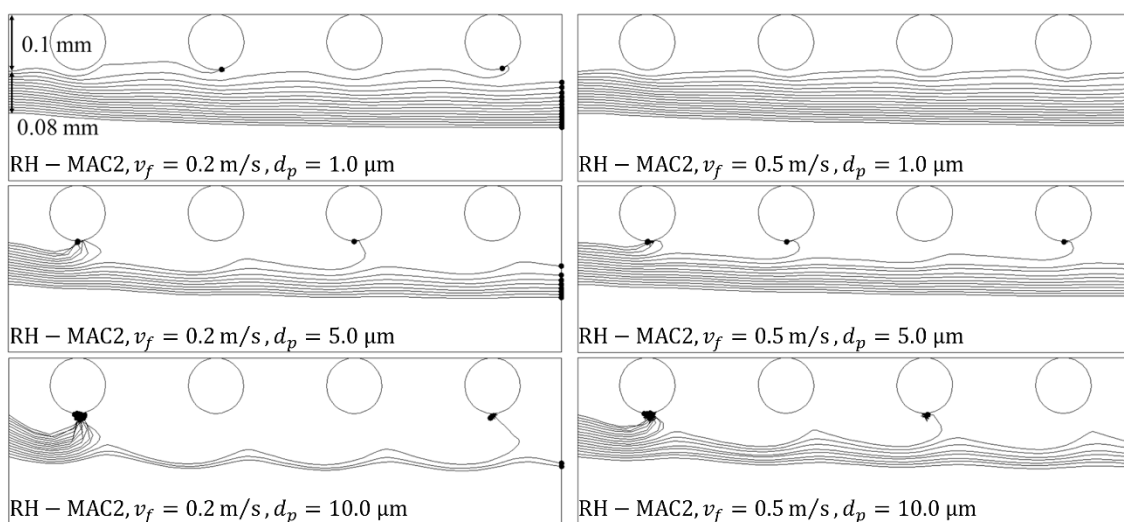


Fig. 5.3.3 2次元解析モデルにおける粒子軌跡の結果



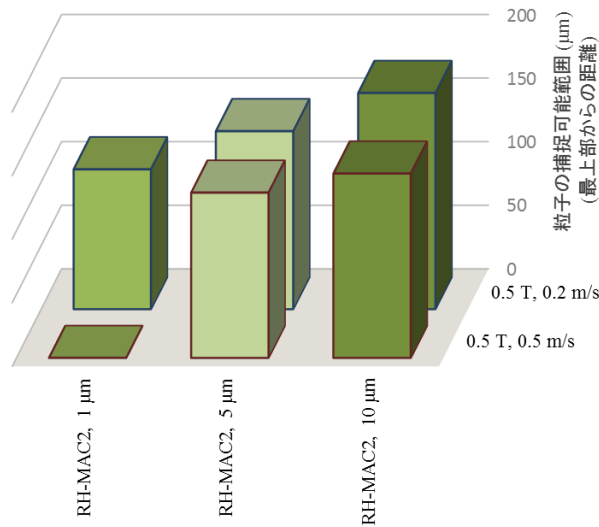


Fig. 5.3.4 2次元解析モデルにおける磁性粒子の最大捕捉可能範囲 (グラフ)

Table 5.3.2 2次元解析モデルにおける磁性粒子の最大捕捉可能範囲 (表)

粒子の捕捉可能範囲 [ $\mu\text{m}$ ] (最上部からの距離)						
		$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]				
		1	5	10		
$v_f$ [m/s]	0.2	110 - 115	140 - 145	170 - 175		
	0.5	0 - 100	130 - 135	145 - 150		

解析モデルを Fig. 5.3.1 に示す。磁性線の間隔は 150  $\mu\text{m}$ とした。これは、実際に磁気分離実験で使用する磁性線フィルタの目開きに対応している。また、2次元でモデル作成するにあたり、z軸方向の磁性線のみを考える。初期磁界はy軸負方向に 0.5 T の均一磁界、初期流速はx軸正方向に 0.2 m/sとした。このときの磁界分布及び流速分布の結果を Fig. 5.3.2 に示す。磁性線近傍において不均一な磁界が発生し、磁界勾配は最大 20290 T/m になり、流速は上部、磁性線に近いほど小さくなることを確認した。

この状態で、 $x = 0$  を流入口として磁性粒子を流すことを考える。磁性粒子は RH-MAC2、粒径は 1, 5, 10  $\mu\text{m}$ とし、 $0.1 \leq x \leq 0.18$ の範囲に 5  $\mu\text{m}$ 間隔 (16 個) で流出させた。また、流速は 0.2, 0.5 m/sとした。このときの粒子軌跡の結果を Fig. 5.3.3 に示す。磁性粒子の粒径が大きいほど、また流速が小さいほど広範囲の粒子を回収でき、1 本目の磁性線で回収できなかった粒子もその後方の磁性線で回収できる可能性があることを解析した。この解析範囲における、磁性粒子の最大捕捉可能範囲を Fig. 5.3.4, Table 5.3.2 に示す。流速 0.2 m/s において、粒径 10  $\mu\text{m}$ の RH-MAC2 を、上部から最大 170  $\mu\text{m}$ の範囲で回収できると計算された。

### 5.3.2 永久磁石近傍における磁性粒子の運動に関する3次元解析

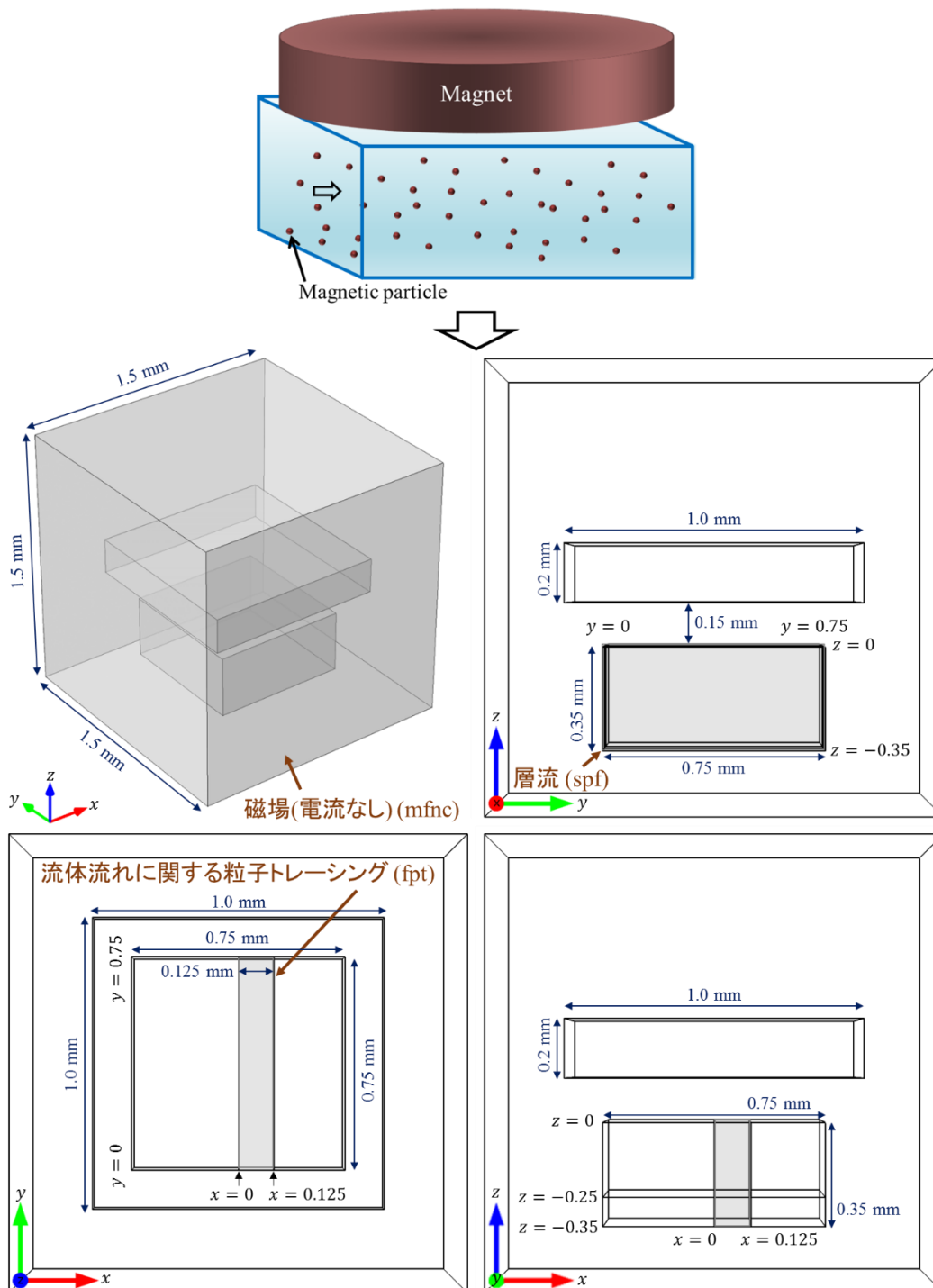


Fig. 5.3.5 3次元解析モデル1

解析モデルを Fig. 5.3.5 に示す。3次元でモデル作成するにあたり、より実際の磁気装置に近い磁界分布を再現するため、初期磁界をz軸負方向に 0.472 T とし、 $0.125 \times 1.0 \times 0.2$  mm の直方体に  $-4.1 \times 10^5$  A/m の磁化を設定することで磁界勾配を発生させた。また、初期流速はy軸正方向に 0.5 m/s とした。このときの磁界分布及び流速分布の結果を Fig. 5.3.6

に示す。 $x = 0, -0.35$  の位置にそれぞれ  $0.519\text{ T}$ ,  $0.484\text{ T}$  の磁界が発生し、 $0.5\text{ T}$  の永久磁石近傍の磁界分布に近い磁界勾配を再現できた。

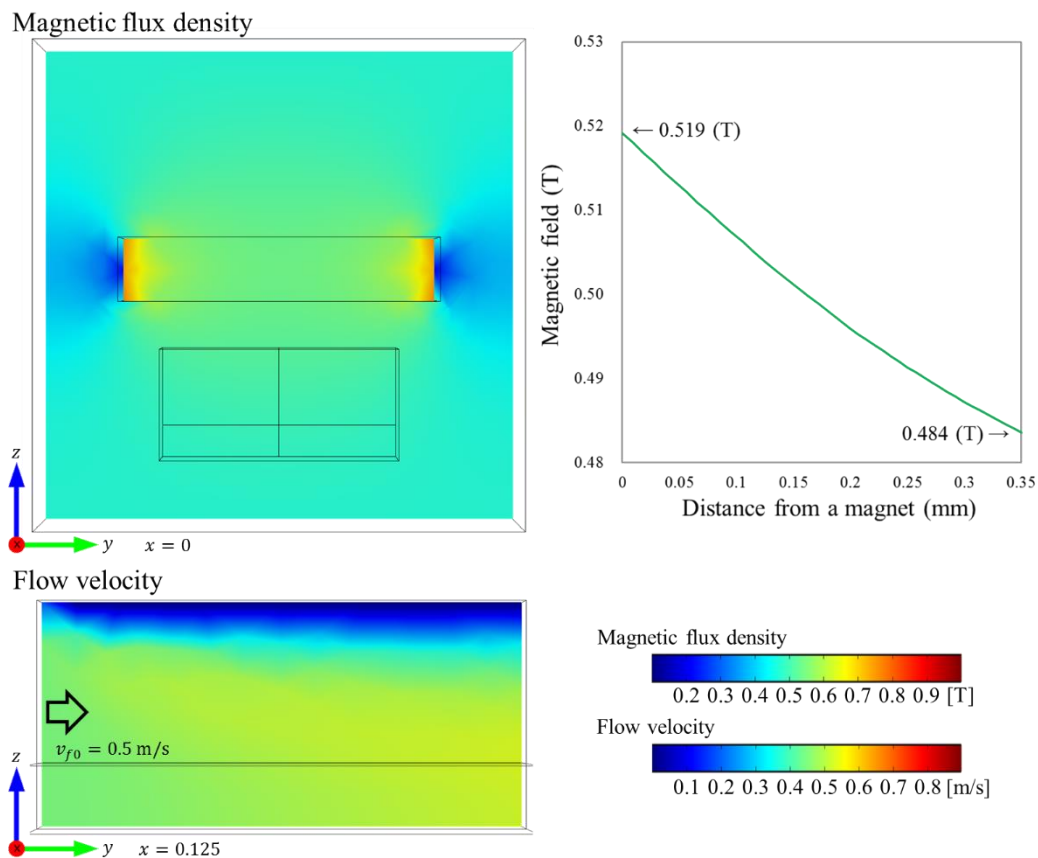


Fig. 5.3.6 3次元解析モデル1における磁界分布及び流速分布の結果

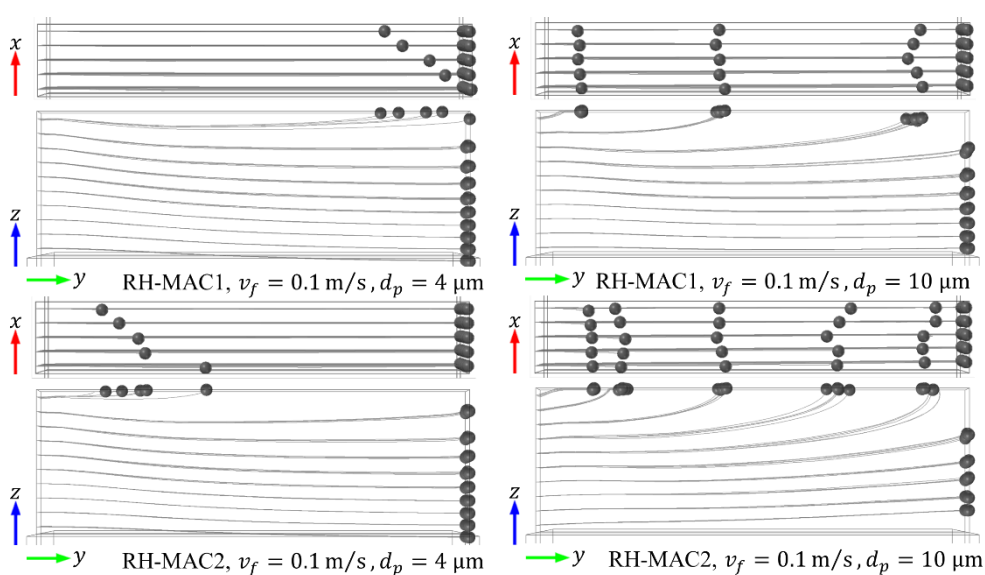


Fig. 5.3.7 3次元解析モデル1における粒子軌跡の結果A

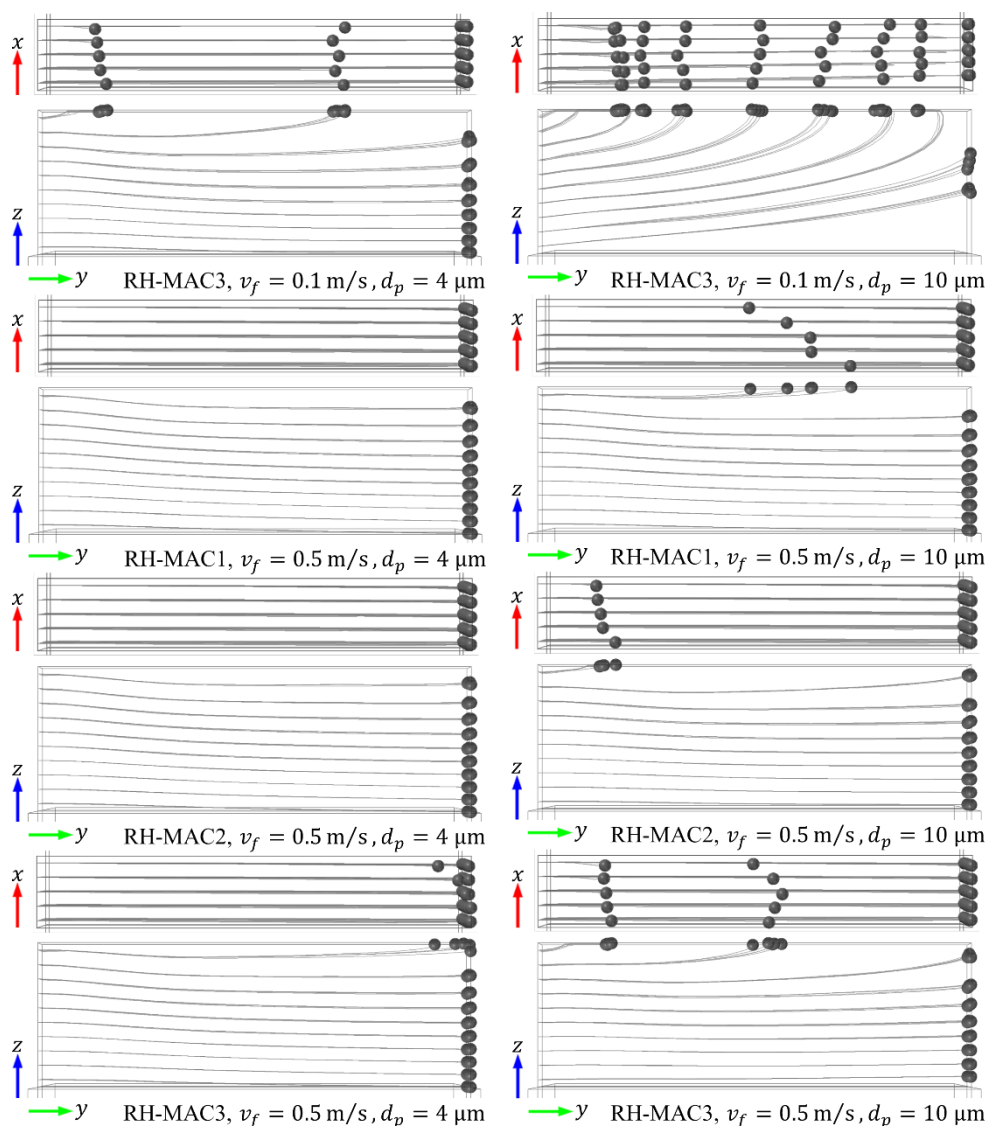


Fig. 5.3.8 3次元解析モデル1における粒子軌跡の結果B

Table 5.3.3 3次元解析モデル1における磁性粒子の最大捕捉可能範囲 (表)

粒子の捕捉可能範囲 [ $\mu\text{m}$ ] (最上部からの距離)											
		$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]		RH-MAC2				RH-MAC3			
		RH-MAC1		4		10		4		10	
$v_f$ [m/s]	0.1	25 - 50	75 - 100	25 - 50	125 - 150	50 - 75	200 - 225				
	0.5	0 - 25	25 - 50	0 - 25	25 - 50	25 - 50	50 - 75				

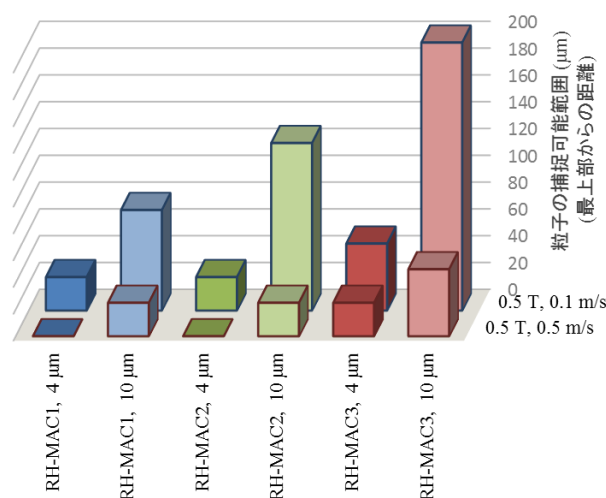


Fig. 5.3.9 3次元解析モデル1における磁性粒子の最大捕捉可能範囲 (グラフ)

この状態で、 $y = 0$  を流入口として磁性粒子を流すことを考える。磁性粒子は RH-MAC1 –RH-MAC3, 粒径は 4, 10  $\mu\text{m}$  とし,  $0 \leq x \leq 0.125$  かつ  $-0.25 \leq z \leq 0$  の  $zx$  平面に 25  $\mu\text{m}$  間隔 (50 個) で流出させた。また, 流速は 0.1, 0.5  $\text{m/s}$  とした。このときの粒子軌跡の結果を Fig. 5.3.7, Fig. 5.3.8 に示す。これより, この解析範囲における磁性粒子の最大捕捉可能範囲を Fig. 5.3.9, Table 5.3.3 に示す。流速 0.1  $\text{m/s}$  において, 粒径 10  $\mu\text{m}$  の RH-MAC3 を, 上部から最大 200  $\mu\text{m}$  の範囲で回収できると計算された。

### 5.3.3 永久磁石付近の磁性線近傍における磁性粒子の運動に関する 3次元解析

解析モデルを Fig. 5.3.10 に示す。Fig. 5.3.5 のモデルに磁性線を  $x$  軸方向,  $y$  軸方向にそれぞれ配置することでモデルを作成した。このとき, 磁性線端部の影響を小さくするため, 流速及び粒子追跡の解析範囲の外側まで伸ばした。また, 初期流速は  $y$  軸正方向に 0.5  $\text{m/s}$  とした。このときの磁界分布及び流速分布の結果を Fig. 5.3.11 に示す。磁性線周囲で磁界分布が変化し, 特に 2 つの磁性線が接している付近で特に極端に変化しており, 磁性線を使用しないときと比較して大きな磁界勾配が発生することが確認できる。

この状態で、 $y = 0$  を流入口として磁性粒子を流すことを考える。磁性粒子は RH-MAC1 –RH-MAC3, 粒径は 4, 10  $\mu\text{m}$  とし,  $0 \leq x \leq 0.125$  かつ  $-0.35 \leq z \leq -0.1$  の  $zx$  平面に 25  $\mu\text{m}$  間隔 (50 個) で流出させた。また, 流速は 0.1, 0.5  $\text{m/s}$  とした。このときの粒子軌跡の結果を Fig. 5.3.12, Fig. 5.3.13 に示す。これより, この解析範囲における磁性粒子の最大捕捉可能範囲を Fig. 5.3.14, Table 5.3.4 に示す。磁性線を使用しないときと比較して, より広範囲の磁性粒子を捕捉できることが確認できる。流速 0.1  $\text{m/s}$  において, 粒径 10  $\mu\text{m}$  の RH-MAC3 を, 上部から最大 350  $\mu\text{m}$  の範囲で回収できると計算された。

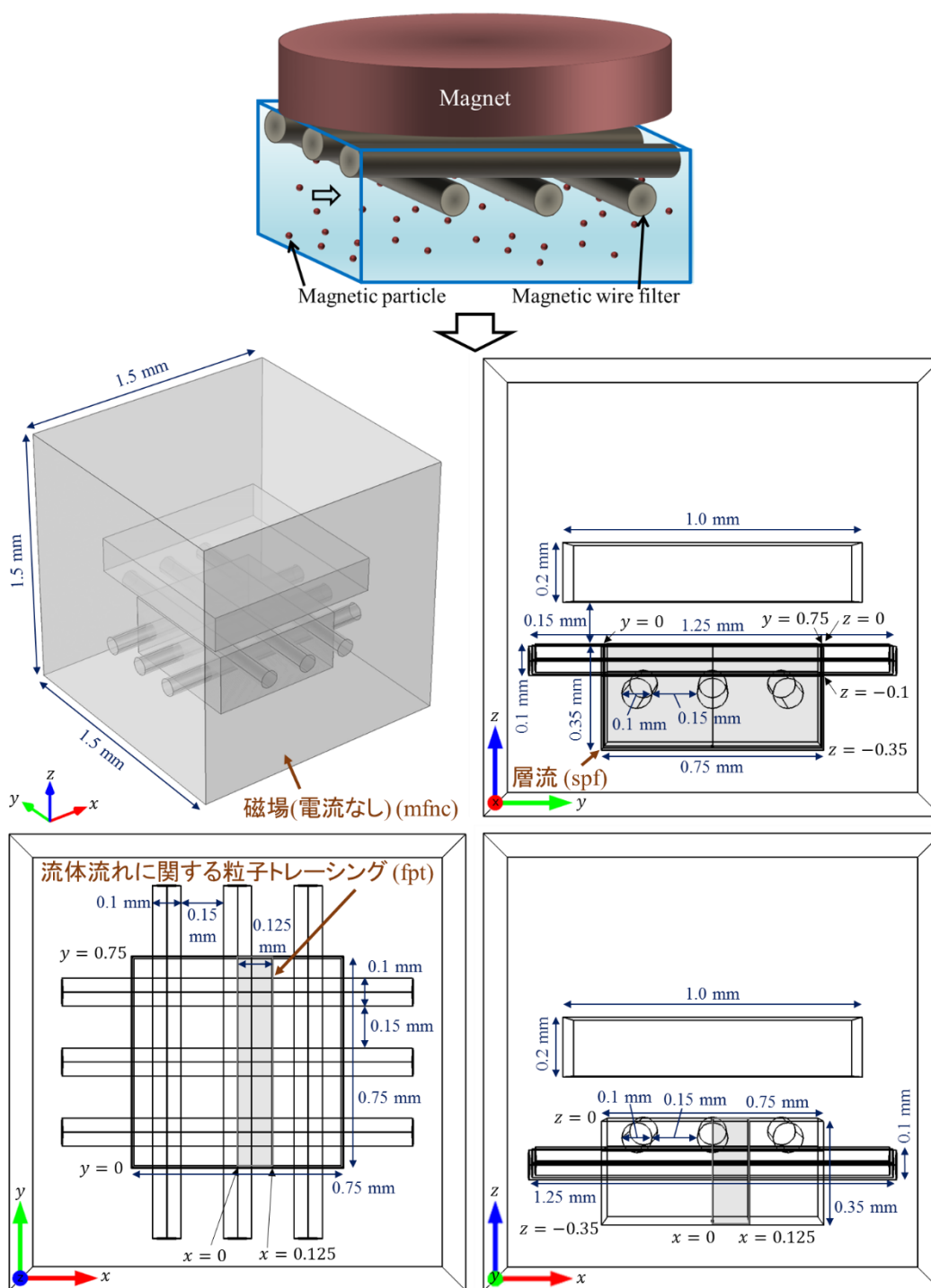


Fig. 5.3.10 3次元解析モデル 2

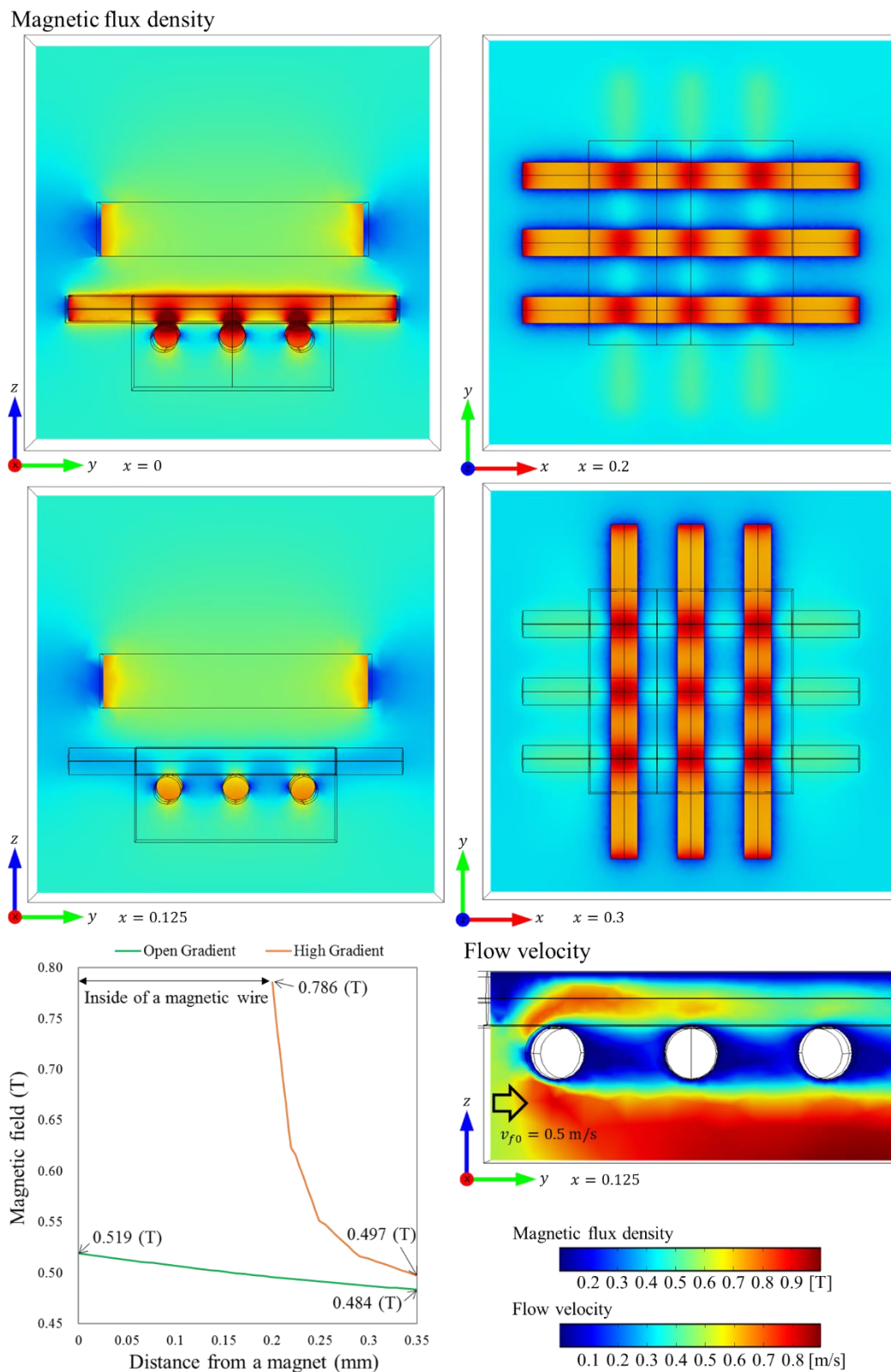


Fig. 5.3.11 3次元解析モデル2における磁界分布及び流速分布の結果



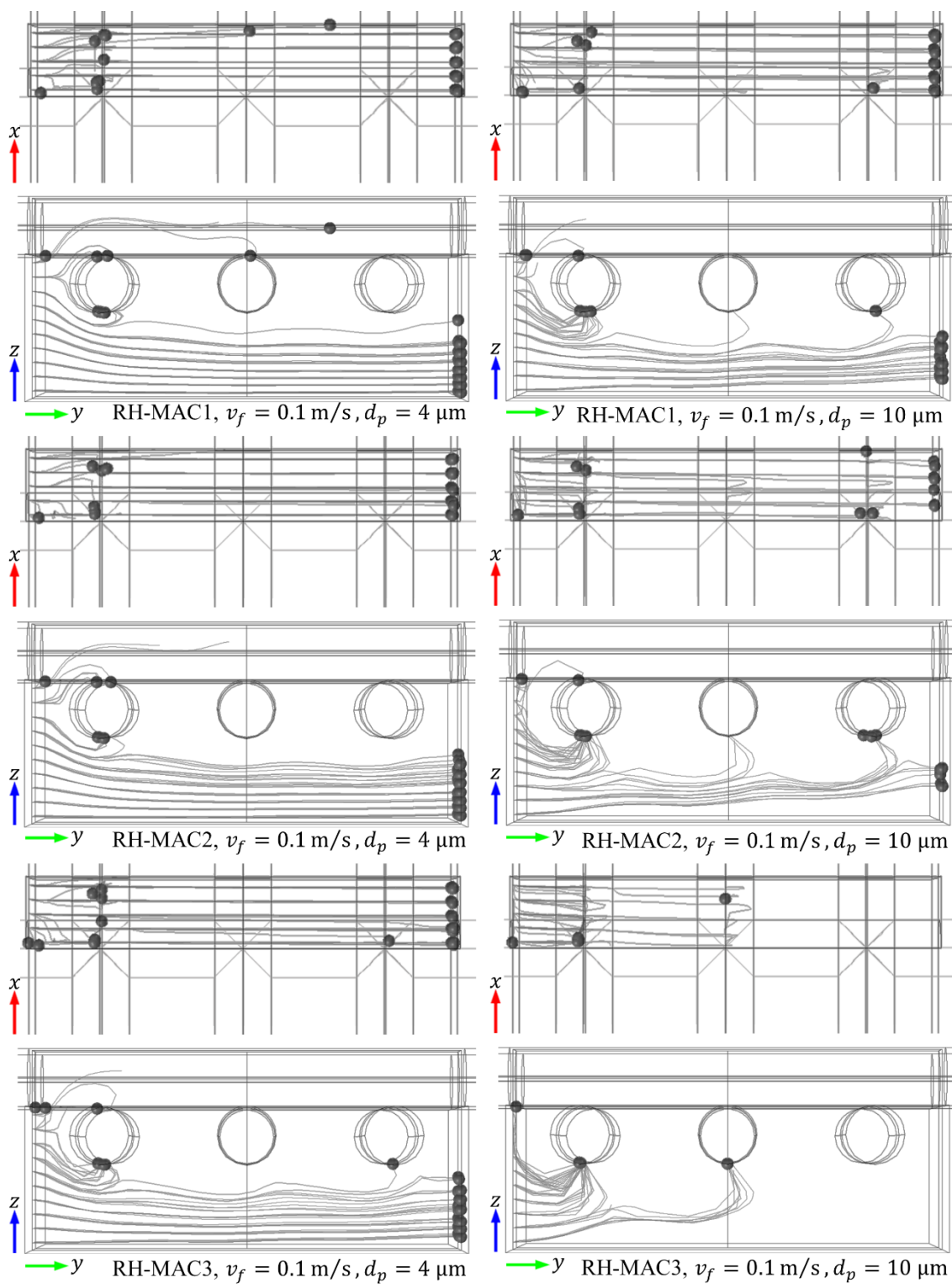


Fig. 5.3.12 3次元解析モデル2における粒子軌跡の結果A

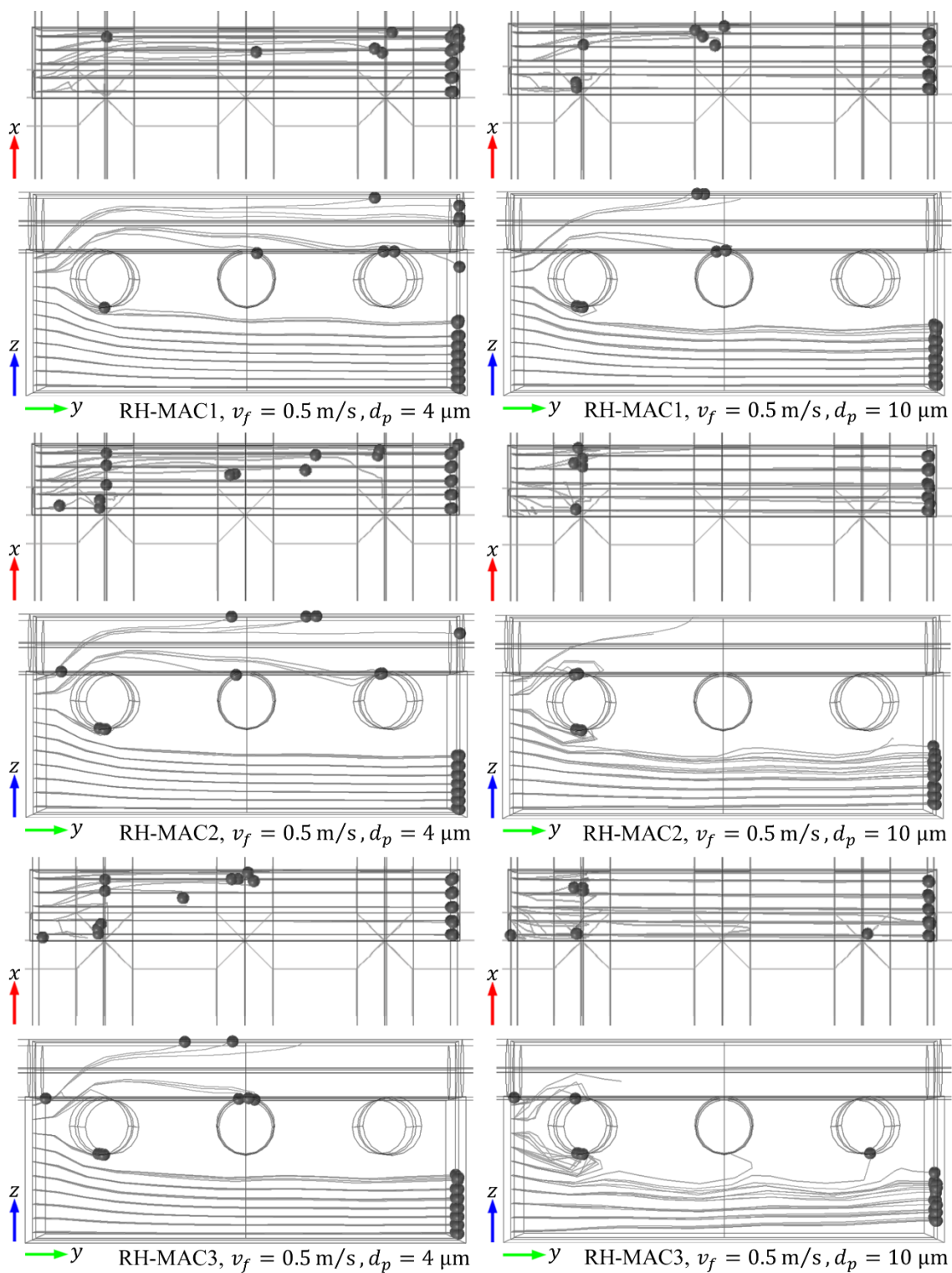


Fig. 5.3.13 3次元解析モデル2における粒子軌跡の結果B

Table 5.3.4 3次元解析モデル2における磁性粒子の最大捕捉可能範囲 (表)

粒子の捕捉可能範囲 [μm] (最上部からの距離)								
$d_p$ [μm]		RH-MAC1		RH-MAC2		RH-MAC3		
		4	10	4	10	4	10	
$v_f$ [m/s]	0.1	175 - 200	250 - 275	200 - 225	300 - 325	225 - 250	350 -	
	0.5	150 - 175	175 - 200	175 - 200	200 - 225	175 - 200	250 - 275	

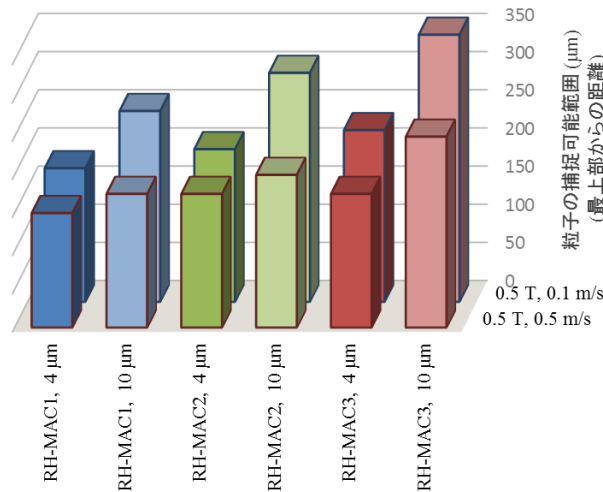


Fig. 5.3.14 3次元解析モデル2における磁性粒子の最大捕捉可能範囲 (グラフ)

### 5.3.4 均一磁界中の磁性線近傍における磁性粒子の運動に関する3次元解析(1)

解析モデルを Fig. 5.3.15 に示す。超電導マグネットのボア中の磁界空間内に磁性線を配置することを考えた。超電導マグネットのボアの高さ方向の中心では磁界勾配は0になり、1 mm 程度のミクロな領域での磁界の変化は非常に小さいため、初期磁界はz軸正方向に 2 T の均一磁界とした。この磁界空間内に磁性線をy軸方向 (磁界に垂直な向き) に配置することでモデルを作成した。このとき、磁性線端部の影響を小さくするため、流速及び粒子追跡の解析範囲の外側まで伸ばした。また、初期流速はz軸正方向に 1 m/sとした。このときの磁界分布及び流速分布の結果を Fig. 5.3.16 に示す。磁性線周囲で磁界分布が極端に変化していることが確認できる。

この状態で、 $z = 0$  を流入口として磁性粒子を流すことを考える。磁性粒子は RH-MAC1 - RH-MAC3, 粒径は 4, 10 μmとし、 $0 \leq x, y \leq 0.125$ のxy平面に 12.5 μm間隔 (100 個) で流出させた。また、磁界は 1, 2 T, 流速は 0.5, 1 m/sとした。このときの粒子軌跡の結果を Fig. 5.3.17 - Fig. 5.3.19 に示す。これより、この解析範囲における磁性粒子の最大捕捉可能範囲を Fig. 5.3.20, Table 5.3.5 に示す。磁性粒子の磁化や粒径が大きいほど、磁界が大きいほど、また流速が小さいほど広範囲の粒子を回収でき、磁界 2 T, 流速 0.5 m/sにおい

て、粒径  $10\ \mu\text{m}$  の RH-MAC3 を、磁性線中心部から最大  $112.5\ \mu\text{m}$  の範囲で回収できると計算された。

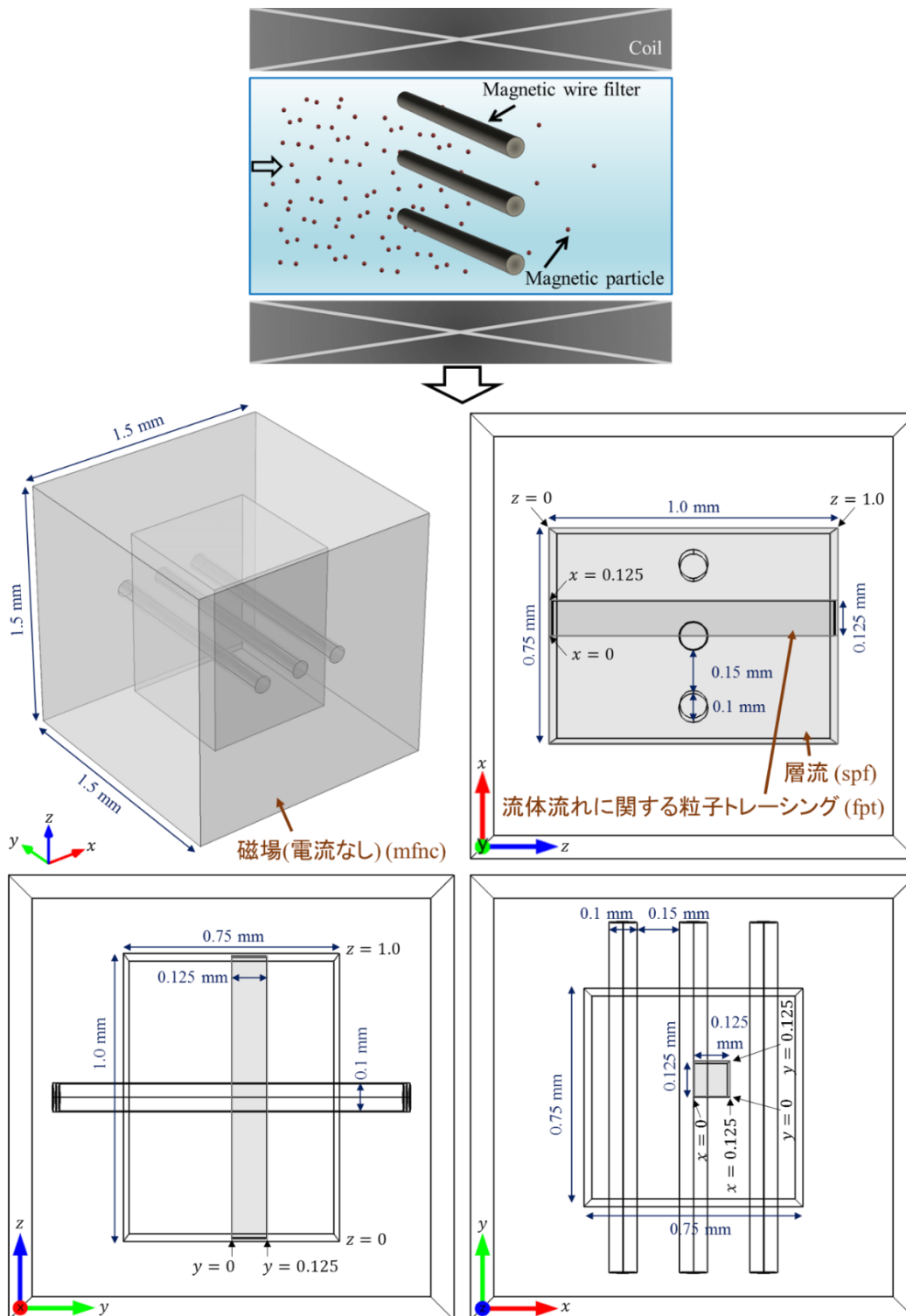


Fig. 5.3.15 3次元解析モデル3

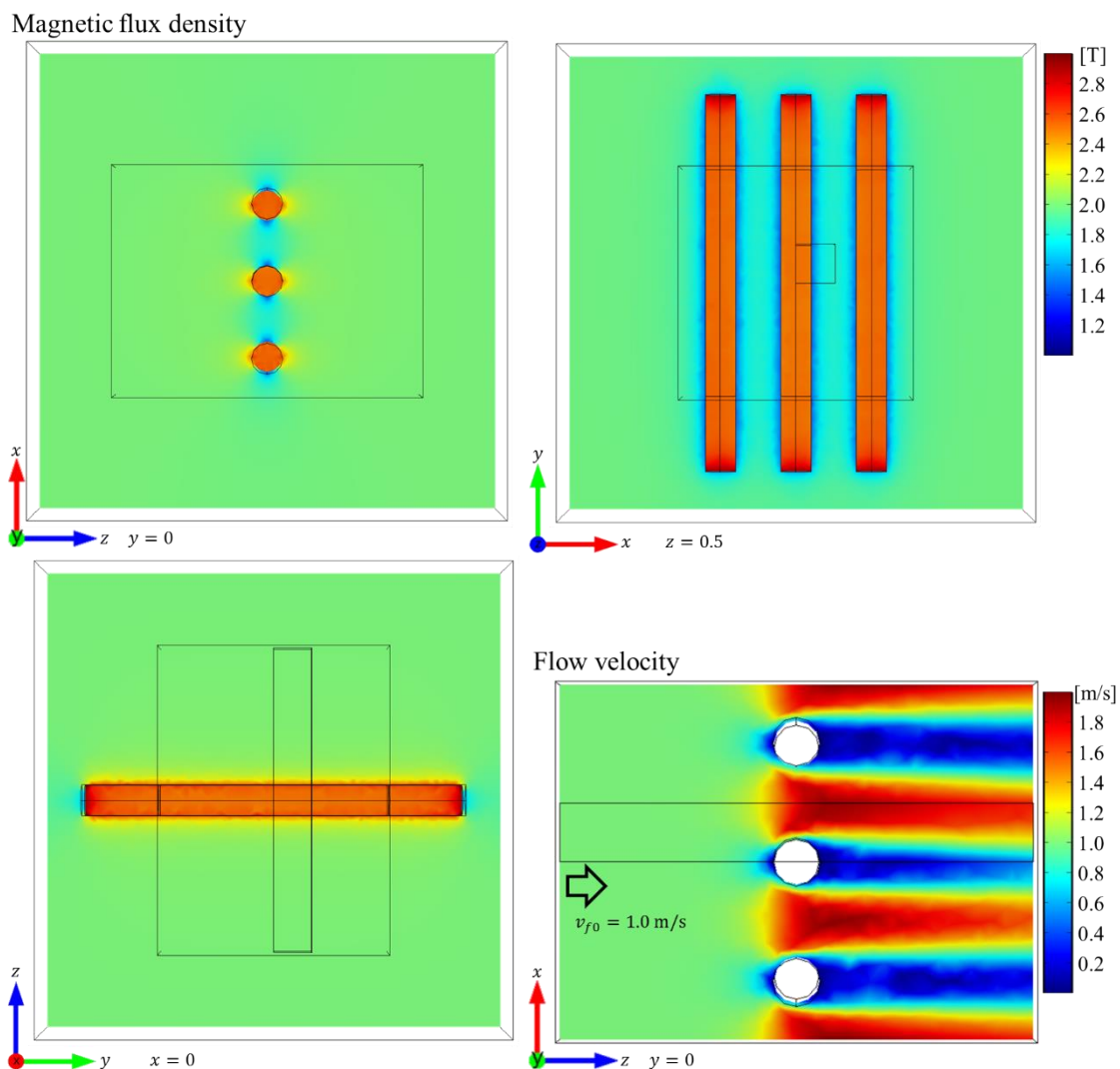


Fig. 5.3.16 3次元解析モデル3における磁界分布及び流速分布の結果

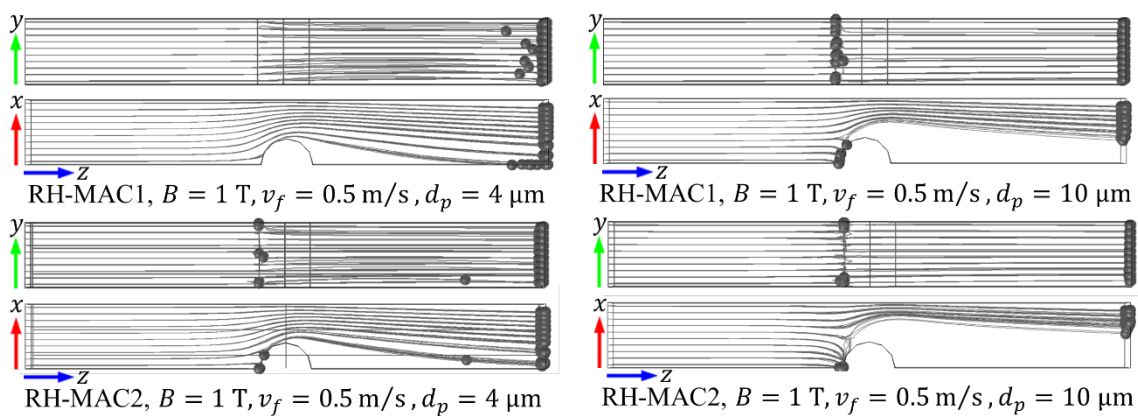


Fig. 5.3.17 3次元解析モデル3における粒子軌跡の結果A

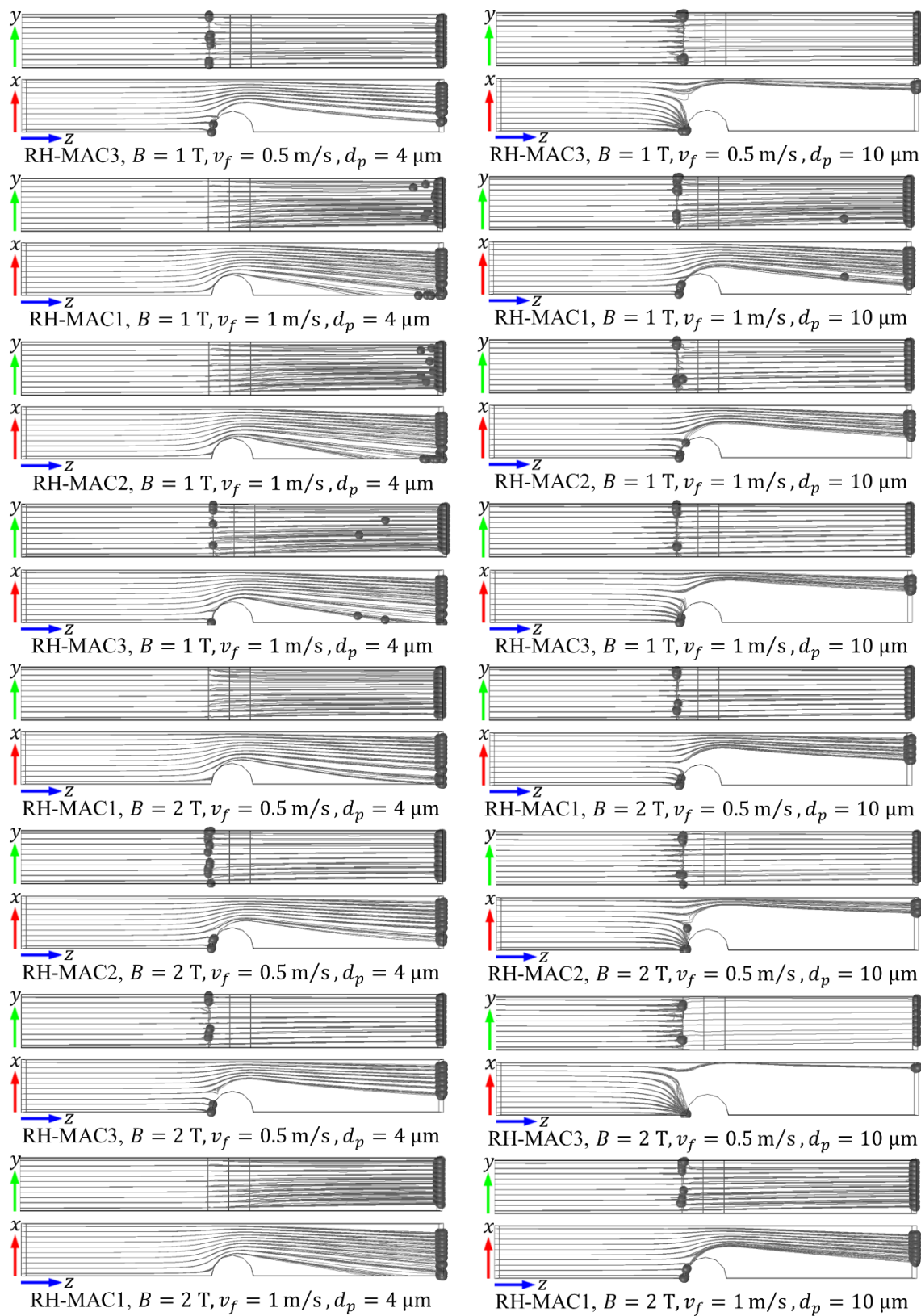


Fig. 5.3.18 3次元解析モデル3における粒子軌跡の結果B

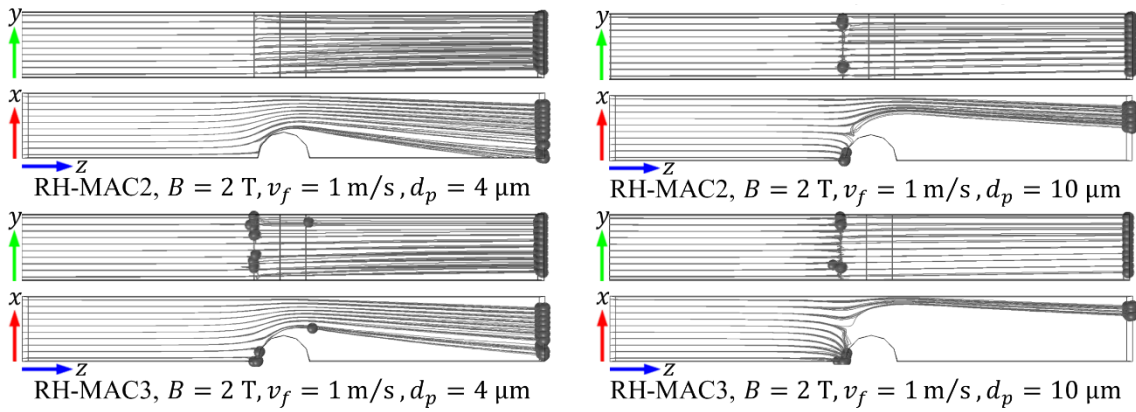


Fig. 5.3.19 3次元解析モデル3における粒子軌跡の結果C

Table 5.3.5 3次元解析モデル3における磁性粒子の最大捕捉可能範囲 (表)

粒子の捕捉可能範囲 [ $\mu\text{m}$ ] (磁性線の中心からの距離)								
		$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]		RH-MAC2		RH-MAC3		
		RH-MAC1						
		4	10	4	10	4	10	
1 [T]								
$v_f$ [m/s]	0.5	0.0 - 12.5	50.0 - 62.5	25.0 - 37.5	75.0 - 87.5	37.5 - 50.0	100.0 - 112.5	
	1	0.0 - 12.5	25.0 - 37.5	0.0 - 12.5	50.0 - 62.5	25.0 - 37.5	75.0 - 87.5	
2 [T]								
$v_f$ [m/s]	0.5	0.0 - 12.5	50.0 - 62.5	25.0 - 37.5	87.5 - 100.0	50.0 - 62.5	112.5 - 125.0	
	1	0.0 - 12.5	25.0 - 37.5	0.0 - 12.5	62.5 - 75.0	25.0 - 37.5	87.5 - 100.0	

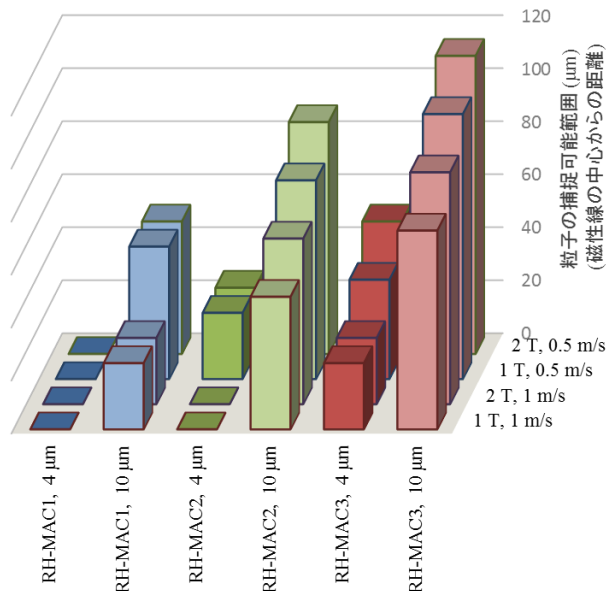


Fig. 5.3.20 3次元解析モデル3における磁性粒子の最大捕捉可能範囲 (グラフ)



5.3.5 均一磁界中の磁性線近傍における磁性粒子の運動に関する3次元解析(2)

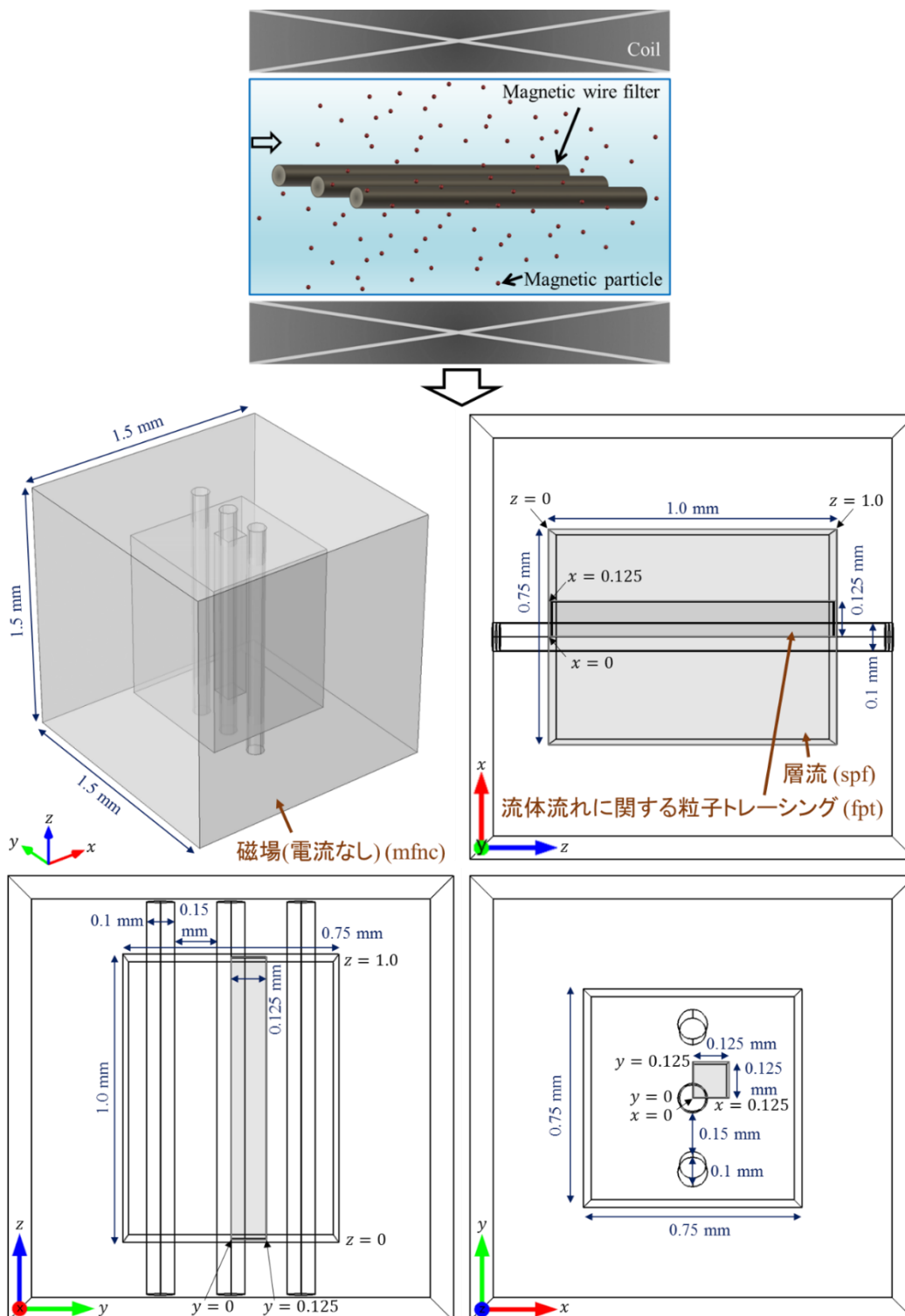


Fig. 5.3.21 3次元解析モデル4

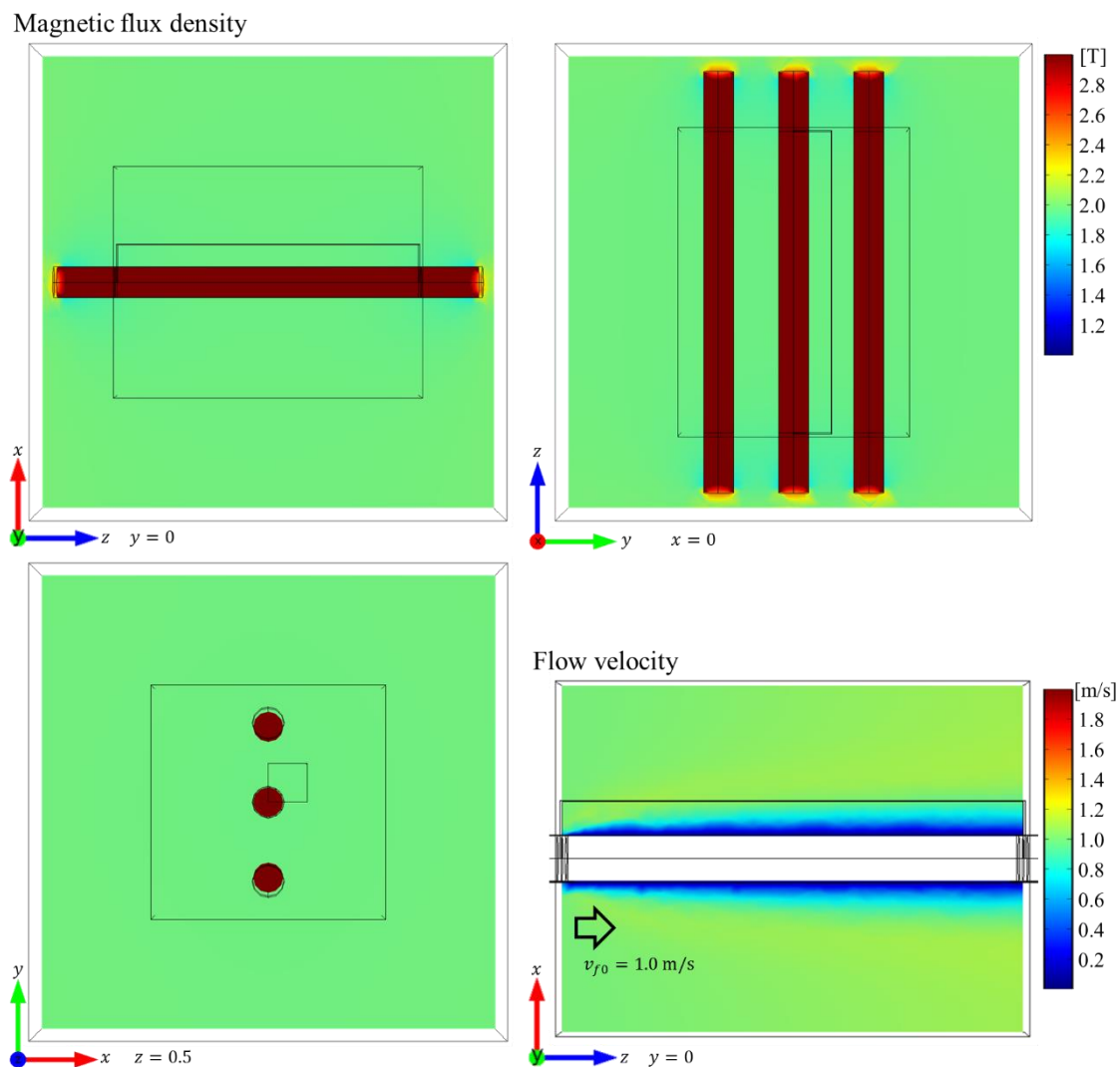


Fig. 5.3.22 3次元解析モデル4における磁界分布及び流速分布の結果

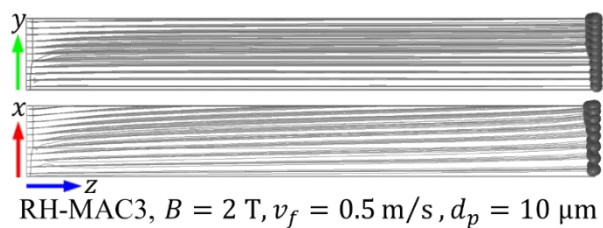


Fig. 5.3.23 3次元解析モデル4における粒子軌跡の結果

解析モデルを **Fig. 5.3.21** に示す。「3次元解析モデル3」と同様に初期磁界はz軸正方向に 2 T の均一磁界とした。この磁界空間内に磁性線をz軸方向（磁界に平行な向き）に配置することでモデルを作成した。このとき、磁性線端部の影響を小さくするため、流速及び粒子追跡の解析範囲の外側まで伸ばした。また、初期流速はz軸正方向に 1 m/sとした。このときの磁界分布及び流速分布の結果を **Fig. 5.3.22** に示す。磁性線内部では 3 T 以上の磁界が発生しているが、その周囲の磁界分布は初期磁界と同様に 2 T の均一磁界となっている。したがって、磁界に平行な向きの十分に長い磁性線は周囲の磁界分布に影響を与えないことがわかる。

この状態で、 $z = 0$  を流入口として磁性粒子を流すことを考える。磁性粒子は RH-MAC1 - RH-MAC3, 粒径は 4, 10  $\mu\text{m}$ とし、 $0 \leq x, y \leq 0.125$ のxy平面に 12.5  $\mu\text{m}$ 間隔 (100 個) で流出させた。また、磁界は 2 T, 流速は 0.5 m/sとした。このときの粒子軌跡の結果を **Fig. 5.3.23** に示す。磁界勾配がないため、このモデルでは磁性粒子の回収はできないことが確認できた。

### 5.3.6 均一磁界中の磁性線近傍における磁性粒子の運動に関する 3次元解析(3)

解析モデルを **Fig. 5.3.24** に示す。「3次元解析モデル3」と同様に初期磁界はz軸正方向に 2 T の均一磁界とした。この磁界空間内に磁性線をy軸方向（磁界に垂直な向き）及びz軸方向（磁界に平行な向き）に配置することでモデルを作成した。これは、超電導マグネットを用いた磁気分離実験をする際に実現しやすい磁性線フィルタの向きを模擬している。このとき、磁性線端部の影響を小さくするため、流速及び粒子追跡の解析範囲の外側まで伸ばした。また、初期流速はz軸正方向に 1 m/sとした。このときの磁界分布及び流速分布の結果をそれぞれ **Fig. 5.3.25**, **Fig. 5.3.26** に示す。磁界に垂直な向きの磁性線周囲で磁界分布が極端に変化していることが確認できる。

この状態で、 $z = 0$  を流入口として磁性粒子を流すことを考える。磁性粒子は RH-MAC1 - RH-MAC3, 粒径は 4, 10  $\mu\text{m}$ とし、 $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.125$ のxy平面にx軸方向に 20  $\mu\text{m}$ 間隔, y軸方向に 12.5  $\mu\text{m}$ 間隔 (100 個) で流出させた。また、磁界は 1, 2 T, 流速は 0.5, 1 m/sとした。このときの粒子軌跡の結果を **Fig. 5.3.27 - Fig. 5.3.29** に示す。これより、この解析範囲における磁性粒子の最大捕捉可能範囲を **Fig. 5.3.30**, **Table 5.3.6** に示す。磁性粒子の磁化や粒径が大きいほど、磁界が大きいほど、また流速が小さいほど広範囲の粒子を回収でき、磁界 2 T, 流速 0.5 m/sにおいて、粒径 10  $\mu\text{m}$ の RH-MAC3 を、磁性線中心部から最大 100  $\mu\text{m}$ の範囲で回収できると計算された。この結果は「3次元解析モデル3」と比較すると捕捉可能範囲が小さくなっており、これは磁界に平行な向きの磁性線は粒子を捕捉できず、またこれにより周囲の流速を増加させてしまったためであると考えられる。

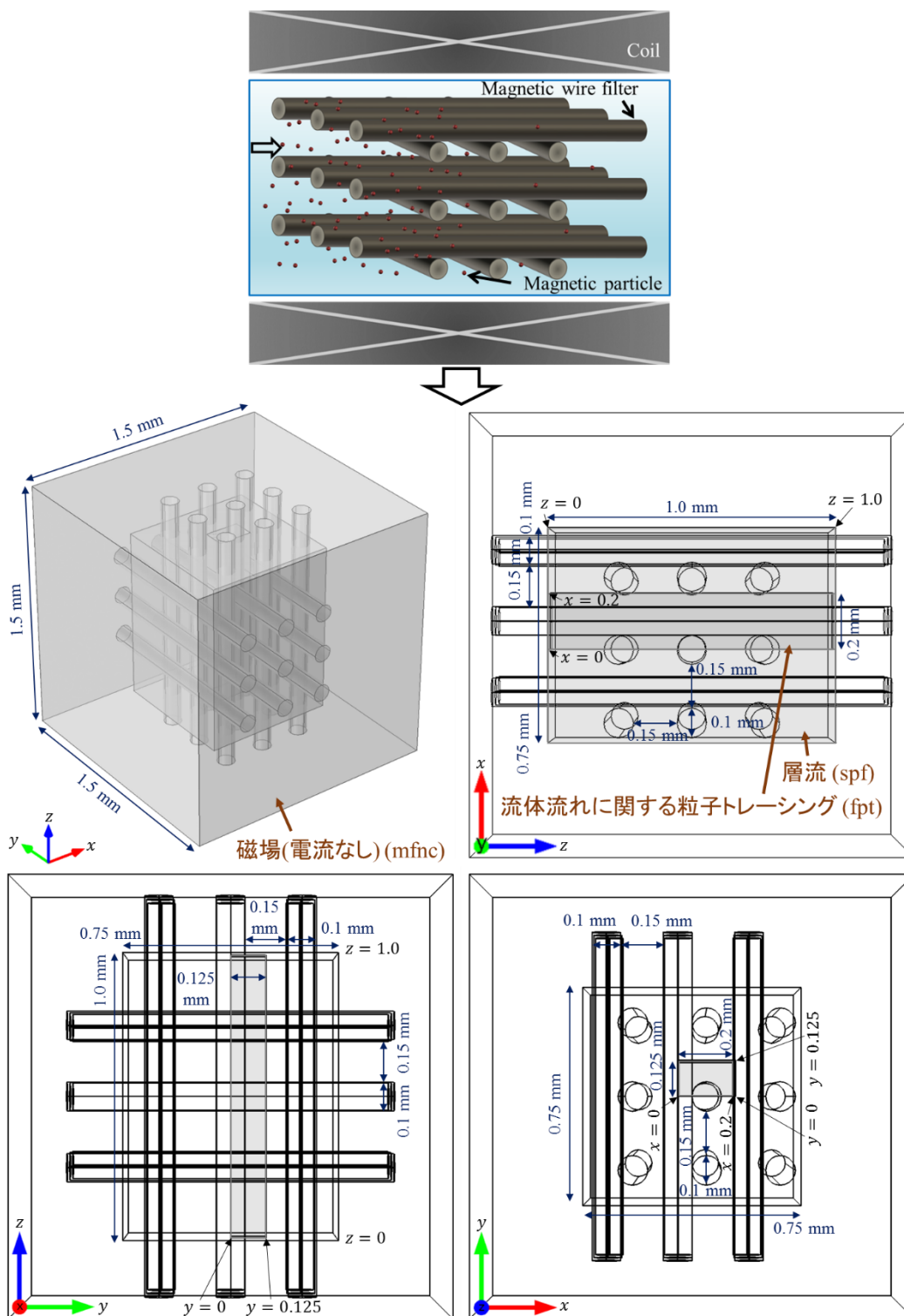


Fig. 5.3.24 3次元解析モデル5

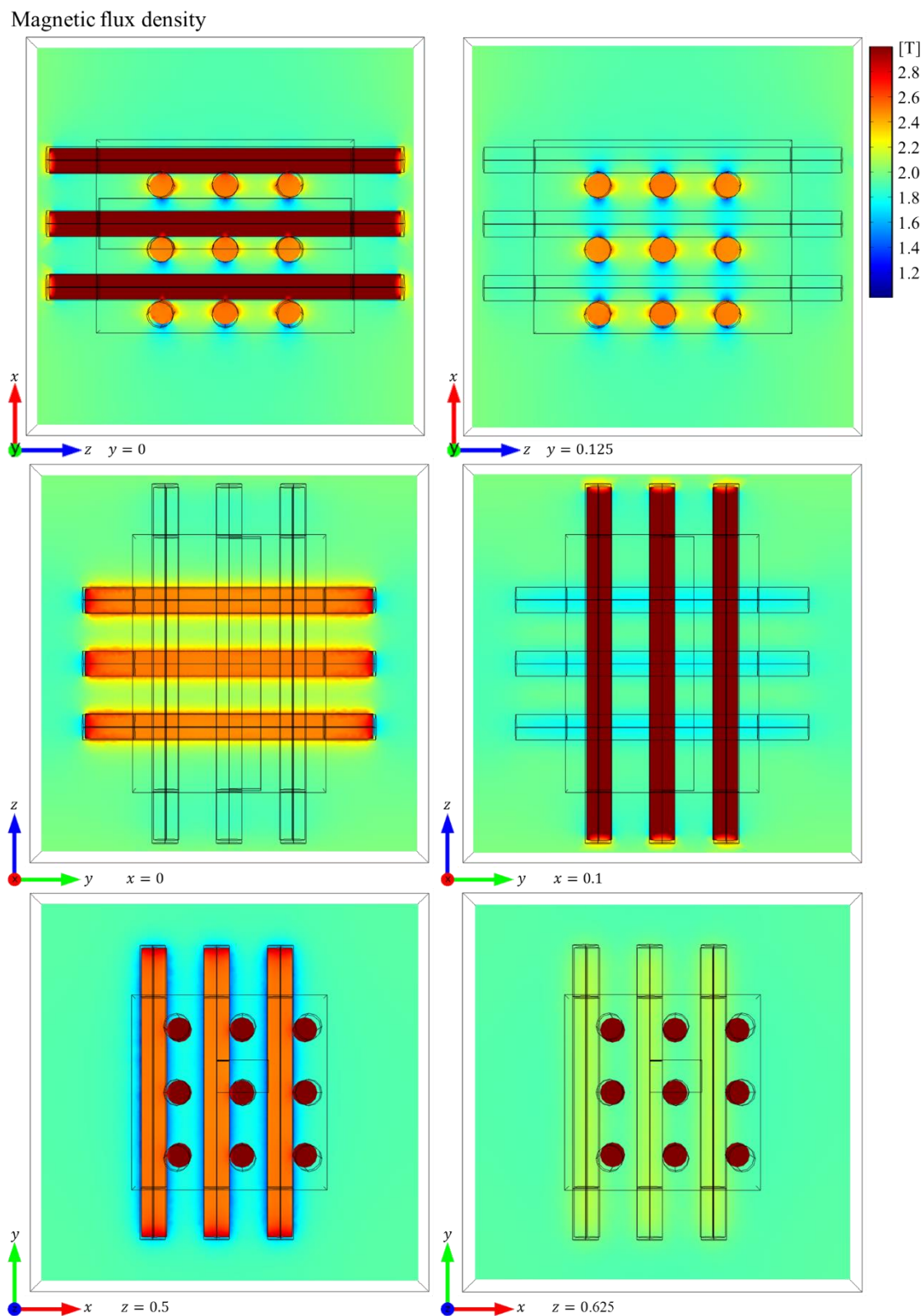


Fig. 5.3.25 3次元解析モデル5における磁界分布の結果

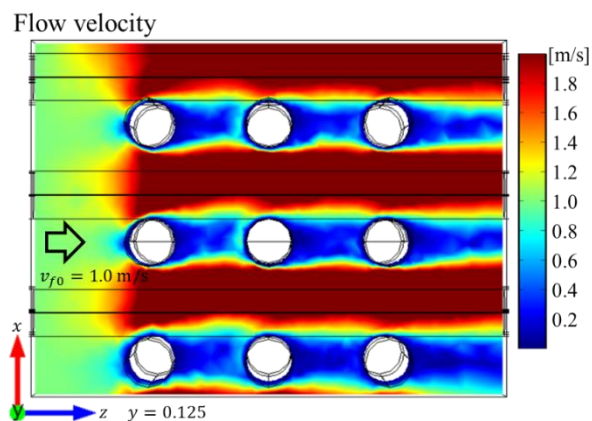


Fig. 5.3.26 3次元解析モデル5における流速分布の結果

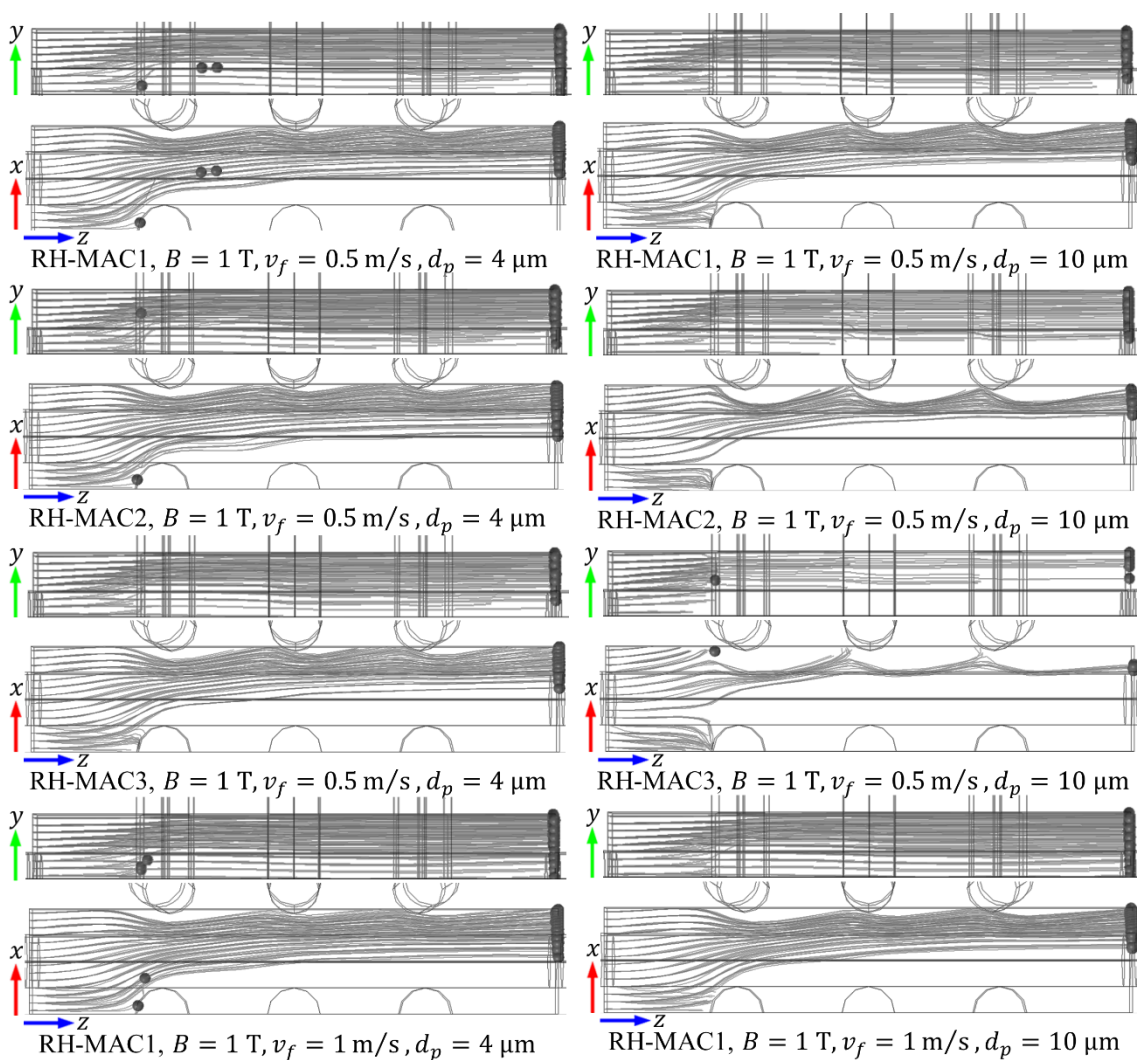


Fig. 5.3.27 3次元解析モデル5における粒子軌跡の結果A



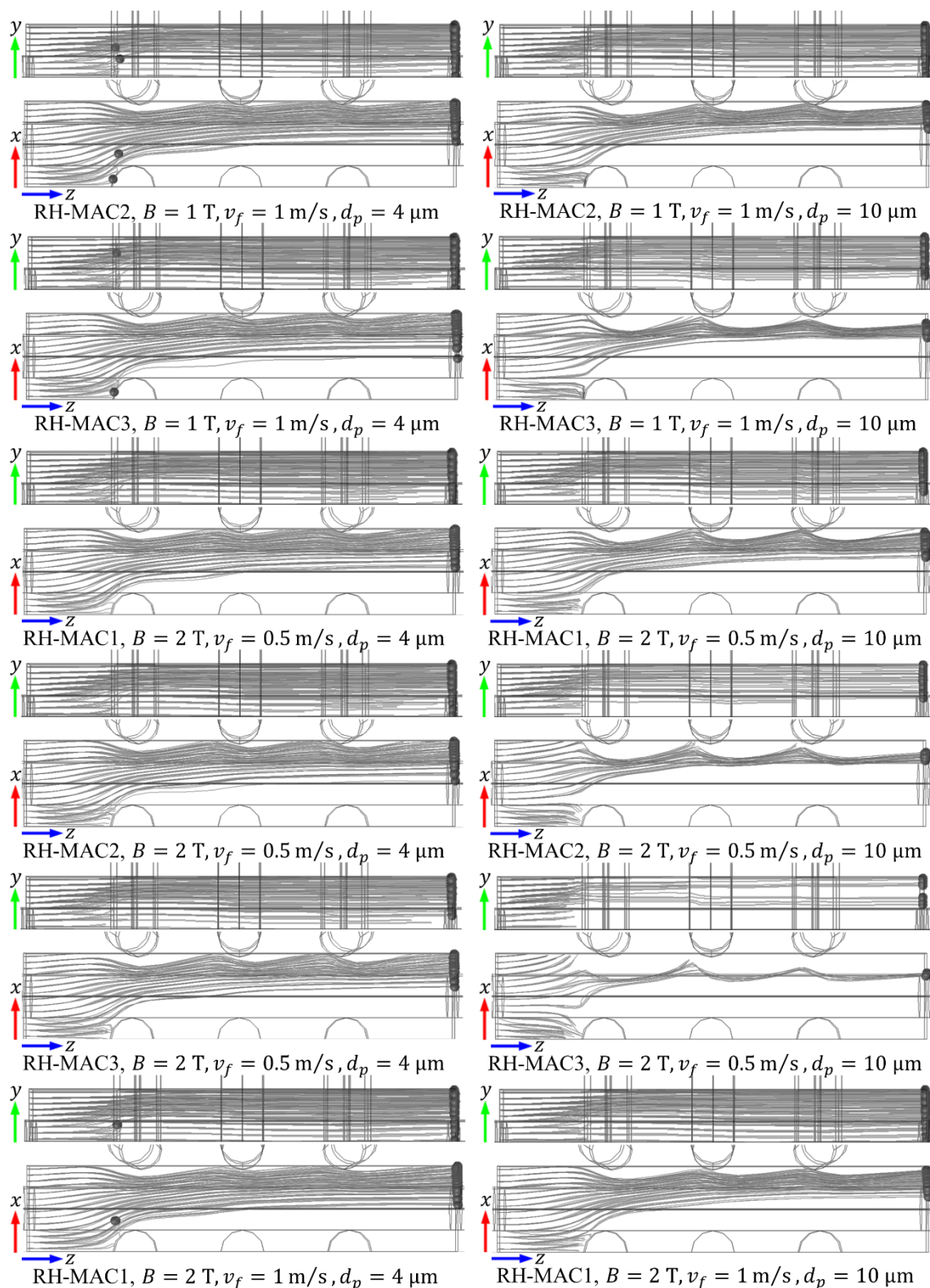


Fig. 5.3.28 3次元解析モデル5における粒子軌跡の結果B

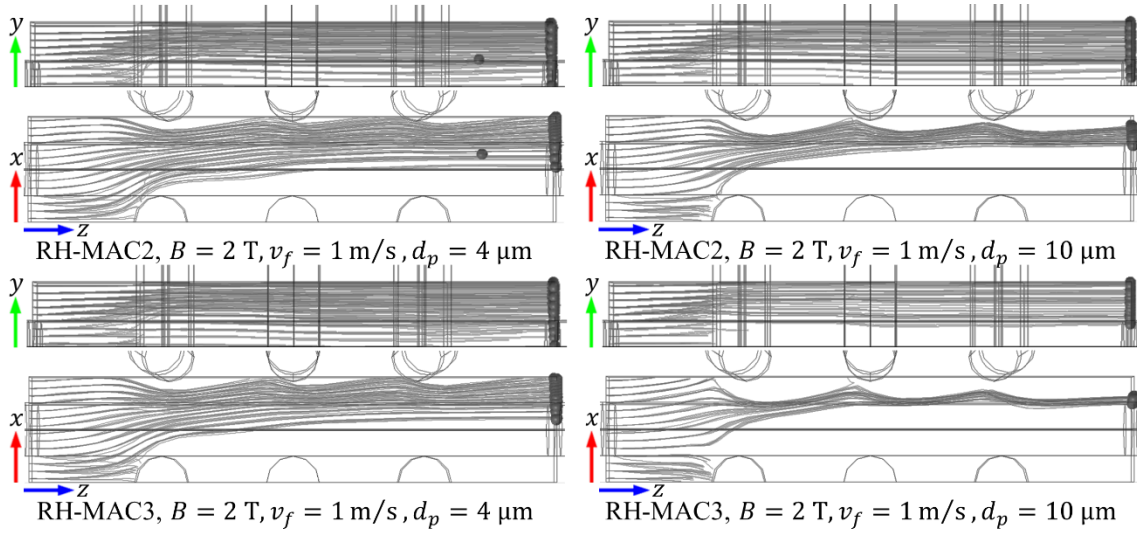


Fig. 5.3.29 3次元解析モデル5における粒子軌跡の結果C

Table 5.3.6 3次元解析モデル5における磁性粒子の最大捕捉可能範囲 (表)

粒子の捕捉可能範囲 [μm] (磁性線の中心からの距離)								
		$d_p$ [μm]		RH-MAC2		RH-MAC3		
		RH-MAC1		4	10	4	10	
1 [T]								
$v_f$ [m/s]	0.5	20.0 - 40.0	60.0 - 80.0	20.0 - 40.0	60.0 - 80.0	60.0 - 80.0	100.0 - 120.0	
	1	20.0 - 40.0	60.0 - 80.0	20.0 - 40.0	60.0 - 80.0	40.0 - 60.0	60.0 - 80.0	
2 [T]								
$v_f$ [m/s]	0.5	20.0 - 40.0	60.0 - 80.0	40.0 - 60.0	80.0 - 100.0	60.0 - 80.0	100.0 - 120.0	
	1	20.0 - 40.0	60.0 - 80.0	40.0 - 60.0	60.0 - 80.0	60.0 - 80.0	80.0 - 100.0	

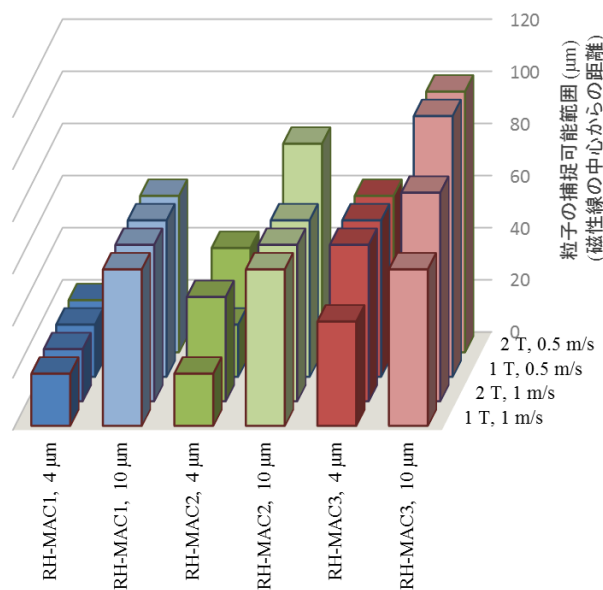


Fig. 5.3.30 3次元解析モデル5における磁性粒子の最大捕捉可能範囲 (グラフ)



5.3.7 均一磁界中の磁性線近傍における磁性粒子の運動に関する3次元解析(4)

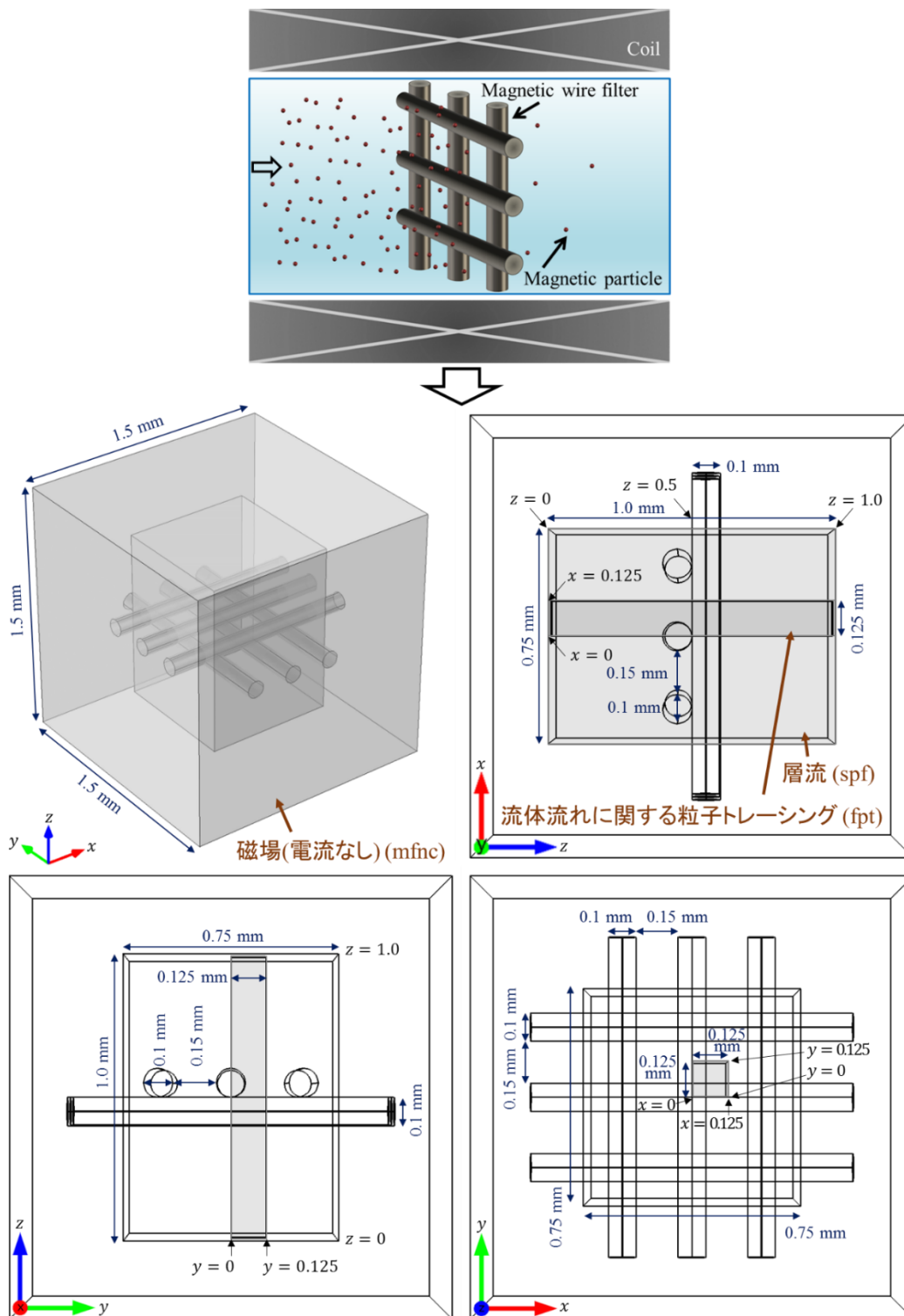


Fig. 5.3.31 3次元解析モデル6

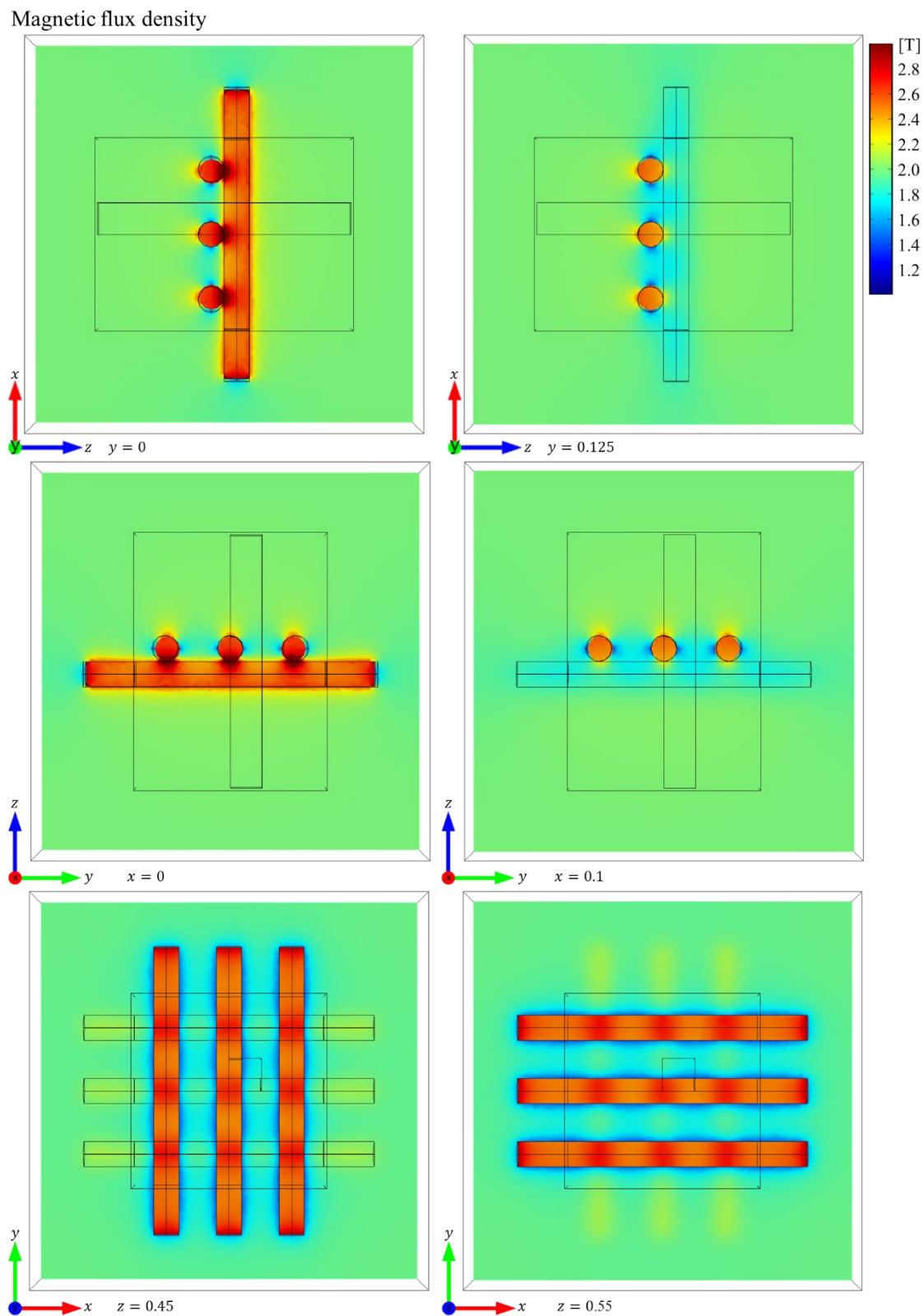


Fig. 5.3.32 3次元解析モデル6における磁界分布の結果

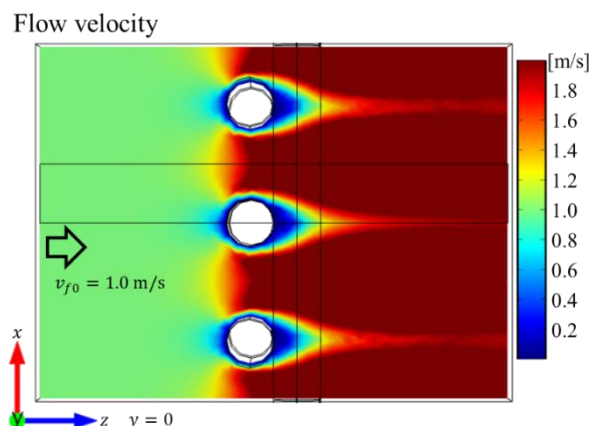


Fig. 5.3.33 3次元解析モデル6における流速分布の結果

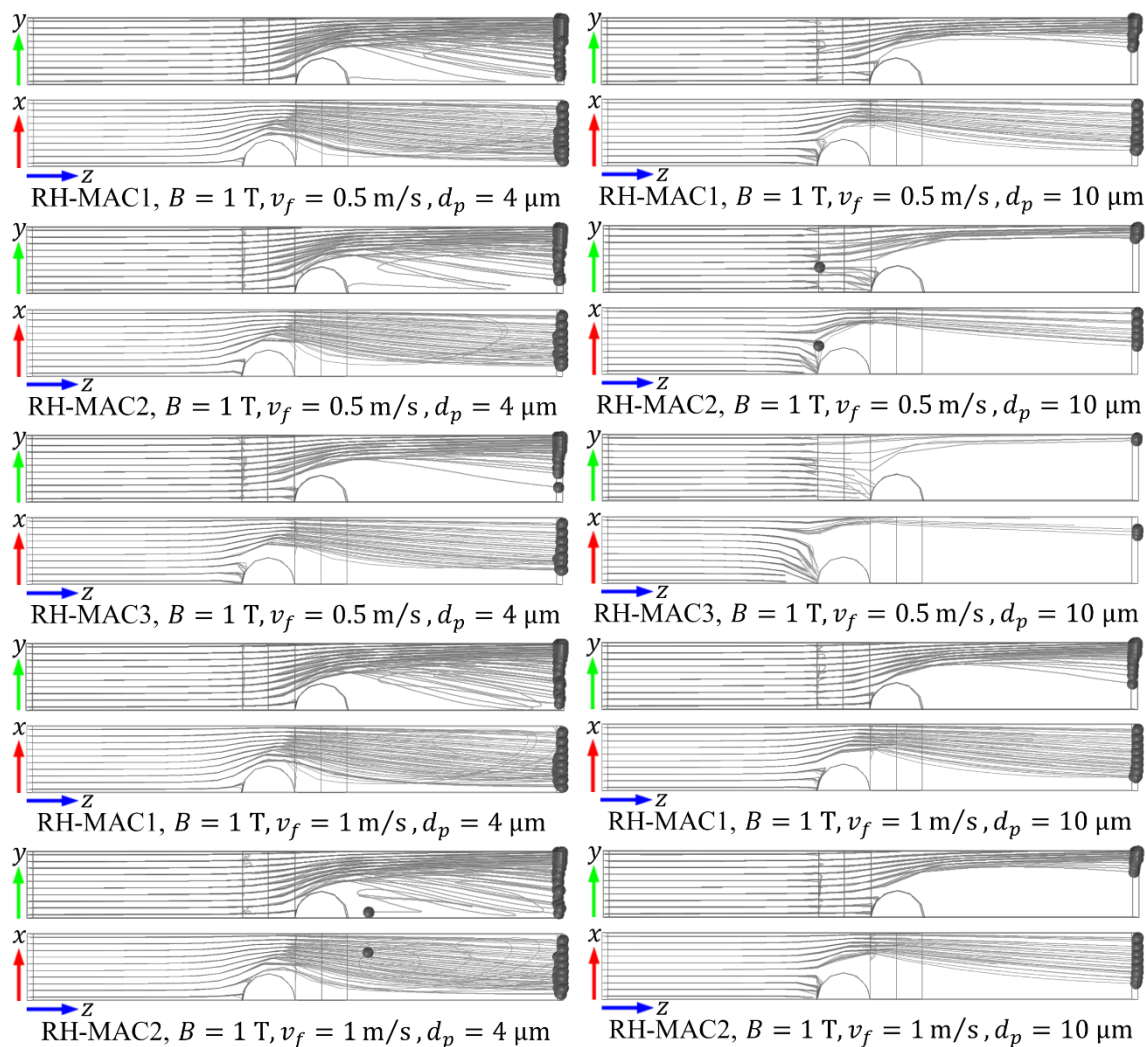


Fig. 5.3.34 3次元解析モデル6における粒子軌跡の結果A

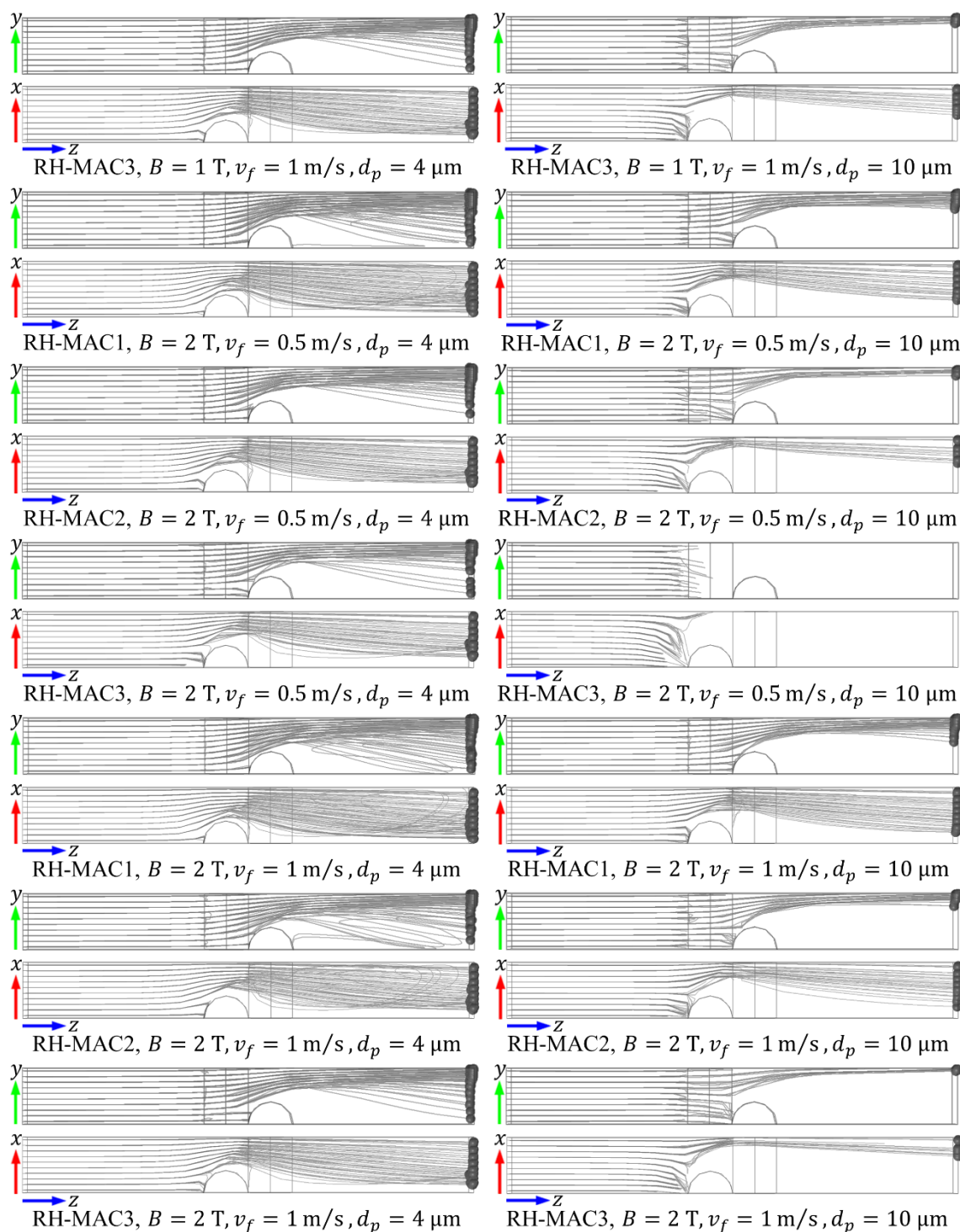


Fig. 5.3.35 3次元解析モデル6における粒子軌跡の結果B

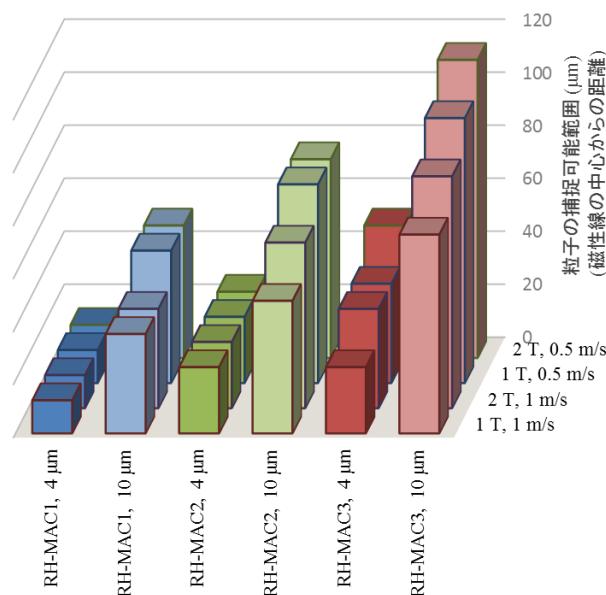
解析モデルを Fig. 5.3.31 に示す。「3次元解析モデル3」と同様に初期磁界はz軸正方向に2 Tの均一磁界とした。この磁界空間内に磁性線をx軸方向及びy軸方向（共に磁界に垂直な向き）に配置することでモデルを作成した。このとき、磁性線端部の影響を小さくするため、流速及び粒子追跡の解析範囲の外側まで伸ばした。また、初期流速はz軸正方向に1 m/sと

した。このときの磁界分布及び流速分布の結果をそれぞれ **Fig. 5.3.32**, **Fig. 5.3.33** に示す。磁性線周囲で磁界分布が変化しており，特に 2 つの磁性線が接している付近で特に極端に変化していることが確認できる。

この状態で， $z = 0$  を流入口として磁性粒子を流すことを考える。磁性粒子は RH-MAC1 - RH-MAC3，粒径は 4, 10  $\mu\text{m}$  とし， $0 \leq x, y \leq 0.125$  の  $xy$  平面に 12.5  $\mu\text{m}$  間隔 (100 個) で流出させた。また，磁界は 1, 2 T，流速は 0.5, 1 m/s とした。このときの粒子軌跡の結果を **Fig. 5.3.34**, **Fig. 5.3.35** に示す。これより，この解析範囲における磁性粒子の最大捕捉可能範囲を **Fig. 5.3.36**, **Table 5.3.7** に示す。磁性粒子の磁化や粒径が大きいほど，磁界が大きいほど，また流速が小さいほど広範囲の粒子を回収でき，磁界 2 T，流速 0.5 m/s において，粒径 10  $\mu\text{m}$  の RH-MAC3 を，磁性線中心部から最大 112.5  $\mu\text{m}$  の範囲で回収できると計算された。この結果は「3次元解析モデル 3」と比較すると，条件によっては捕捉可能範囲が大きくなっており，これは 2 方向の磁性線がどちらも粒子を捕捉可能なためであるといえる。

**Table 5.3.7** 3次元解析モデル 6 における磁性粒子の最大捕捉可能範囲 (表)

粒子の捕捉可能範囲 [ $\mu\text{m}$ ] (磁性線の中心からの距離)								
$d_p$ [ $\mu\text{m}$ ]		RH-MAC1		RH-MAC2		RH-MAC3		
		4	10	4	10	4	10	
1 [T]								
$v_f$ [m/s]	0.5	12.5 - 25.0	50.0 - 62.5	25.0 - 37.5	75.0 - 87.5	37.5 - 50.0	100.0 - 112.5	
	1	12.5 - 25.0	37.5 - 50.0	25.0 - 37.5	50.0 - 62.5	25.0 - 37.5	75.0 - 87.5	
2 [T]								
$v_f$ [m/s]	0.5	12.5 - 25.0	50.0 - 62.5	25.0 - 37.5	75.0 - 87.5	50.0 - 62.5	112.5 - 125.0	
	1	12.5 - 25.0	37.5 - 50.0	25.0 - 37.5	62.5 - 75.0	37.5 - 50.0	87.5 - 100.0	



**Fig. 5.3.36** 3次元解析モデル 6 における磁性粒子の最大捕捉可能範囲 (グラフ)

## 第6章 磁気分離実験による評価

### 6.1 はじめに

本章では、RH-MAC の被磁気分離特性を、永久磁石及び超電導マグネットを用いた高勾配磁気分離により評価するとともに、計算値と実測値の比較を行った。

### 6.2 永久磁石を用いた高勾配磁気分離実験

本研究では、RH-MAC の被磁気分離性能を、永久磁石を用いた高勾配磁気分離により調査した。

#### 6.2.1 実験装置

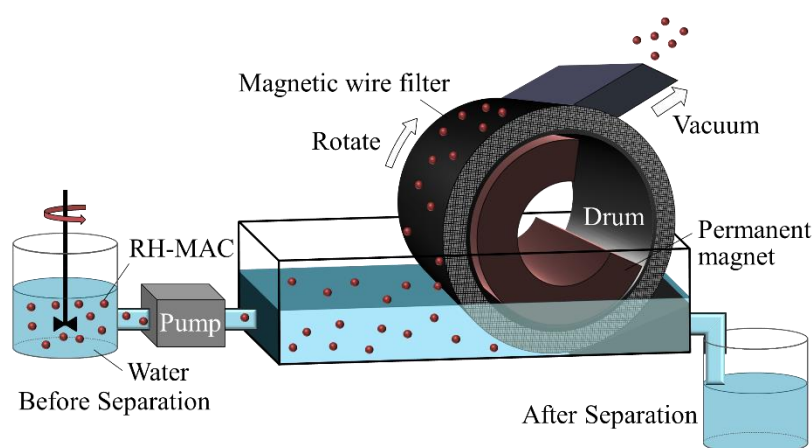


Fig. 6.2.1 回転ドラム型高勾配磁気分離装置の概略

回転ドラム型磁石装置，ポンプ，磁性線フィルタなどを Fig. 6.2.1 のように組み合わせた装置を準備した。マグネットドラムの周囲には磁性線フィルタが巻かれており，内部には 0.5 T の永久磁石がある領域とそうでない領域がある。また，永久磁石は固定されており，その周囲のドラムのみが回転する仕組みとなっている。この装置に送られた懸濁液中の磁性粒子は，永久磁石がある領域では磁気力により磁性線フィルタに捕捉され，ドラムの回転とともに上部に運ばれ，永久磁石がない領域では磁気力がなくなることにより磁性線フィルタから解放され，吸引機により回収される。

回転ドラム型磁気装置は NEOMAX エンジニアリング製の特注品，吸引機は藤原産業製の E-Value EVC-100P，ポンプは Masterflex 製の L/S 07523-60，磁性線フィルタには Fig. 6.2.7 のような線径 100  $\mu\text{m}$ ，目開き 150  $\mu\text{m}$  の SUS430 磁性線メッシュを使用した。

断面積  $S$  [ $\text{mm}^2$ ] の流路を流れる流体の流速  $v_f$  [ $\text{m/s}$ ] とポンプの流量を  $Q$  [ $\text{mL/min.}$ ] の関係は次式のようになる。(ただし， $1[\text{mL}] = 1[\text{cm}^3]$ )



$$Q[\text{mL}/\text{min.}] = \frac{S}{100} [\text{cm}^2] \times v_f [\text{m}/\text{s}] \times \frac{100[\text{cm}]}{1[\text{m}]} \times \frac{60[\text{s}]}{1[\text{min.}]} = 60Sv_f \quad (6.1)$$

回転ドラム型磁気装置の流路幅は 85 mm，流路高さは可変となっている。このとき，流路高さを  $h$  [mm] とすると，これらの関係は次式のようなになる。

$$Q = 60 \times 85h v_f = 5100h v_f \quad (6.2)$$

$$v_f = \frac{Q}{5100h} \quad (6.3)$$



Fig. 6.2.2 回転ドラム型磁気装置



Fig. 6.2.3 吸引機 E-Value EVC-100P

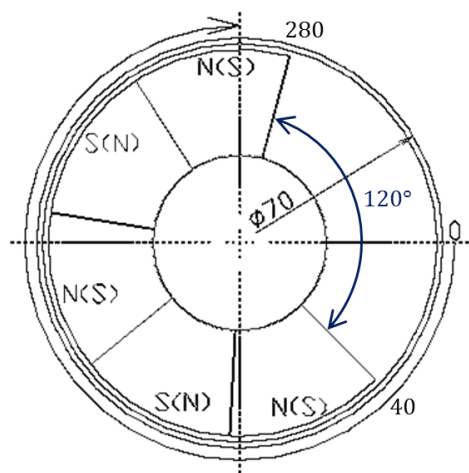


Fig. 6.2.4 ドラム内の永久磁石の配置

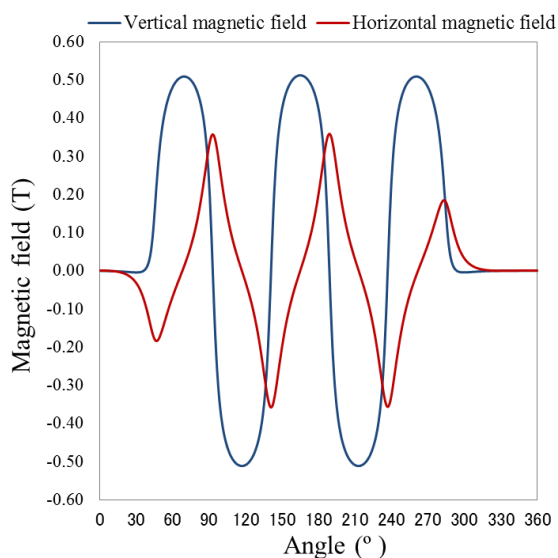


Fig. 6.2.5 ドラム周囲の磁界分布





Fig. 6.2.6 ポンプ Masterflex L/S 07523-60

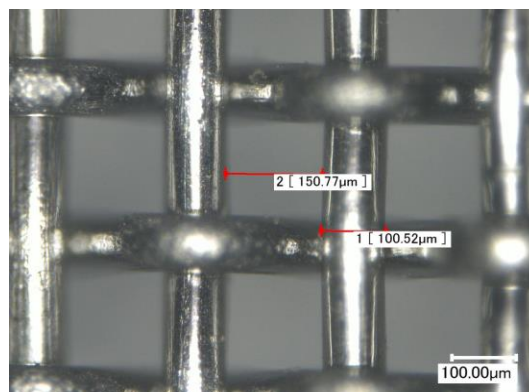


Fig. 6.2.7 SUS430 メッシュ

## 6.2.2 実験方法

以下に、永久磁石を用いたマグネットドラムによる高勾配磁気分離実験の手順を示す。

- ① 磁気装置のドラム部に磁性線フィルタを巻く。
- ② 流路高さを 0.3 mm に調節する。(メモリは 1 mm 単位なので注意)
- ③ 水道水 2 L に RH-MAC を 200 g 投入する。(RH-MAC 濃度 100 mg/L)
- ④ RH-MAC を投入した試料水を攪拌機で攪拌し、RH-MAC を十分に分散させる。
- ⑤ 吸引機をセットし、電源を入れる。
- ⑥ 磁気装置のスイッチを入れ、ドラム部を回転させる。
- ⑦ ポンプによって、流量 230 – 1150 mL/min. で試料水を装置に流し込み、磁気分離を行う。
- ⑧ 磁気分離後の試料水を 24 時間静置することで、破過した RH-MAC を十分に沈降させる。
- ⑨ 沈降した RH-MAC を永久磁石で回収し、恒温槽にて 100 °C, 24 時間乾燥させ、RH-MAC の水分を完全に飛ばす。
- ⑩ 電子天秤により RH-MAC の破過質量を測定する。

## 6.2.3 実験結果

シミュレーションの結果から、実規模では多くの磁性線が存在するためより広範囲の磁性粒子の回収が可能であると判断し、流路高さは 0.3 mm とした。Fig. 6.2.8 に RH-MAC1 – RH-MAC3 における永久磁石による磁気分離実験の結果を示す。マグネットドラムに磁性線フィルタを用いることで回収率が向上し、また磁化が高い RH-MAC ほど、流量が小さいほど回収率が高いことを確認した。RH-MAC3 において、流量 230 mL/min. (流速 0.15 m/s) で磁性線フィルタを用いたときに最大 99.4% の回収率を達成した。また、この結果は磁気分離シミュレーションの結果に対して半定量的に一致することが確認できる。

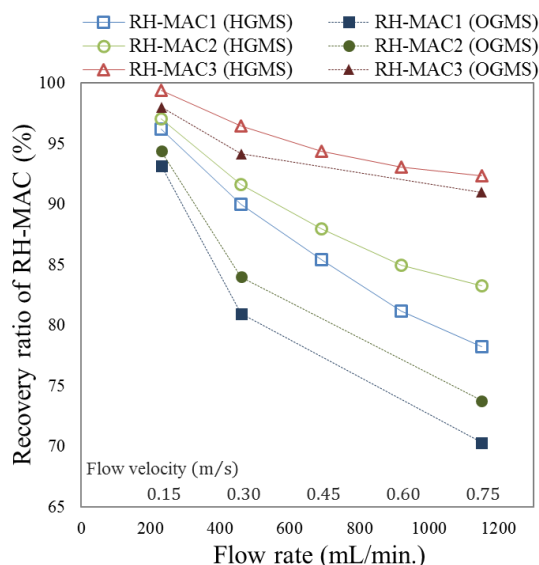


Fig. 6.2.8 流量による回収率の変化

(HGMS: 磁性線フィルタあり, OGMS: 磁性線フィルタなし)

### 6.3 超電導マグネットを用いた高勾配磁気分離実験

本研究では, RH-MAC の被磁気分離性能を, 超電導マグネットを用いた高勾配磁気分離により調査した。

#### 6.3.1 実験装置

超電導マグネット, ポンプ, 磁性線フィルタなどを Fig. 6.3.1 のように組み合わせた装置を準備した。超電導マグネットは JASTEC 製の JMTD-10T100SS, ポンプは Masterflex 製の L/S 07523-60, 磁性線フィルタには Fig. 6.2.7 のような線径 100  $\mu\text{m}$ , 目開き 150  $\mu\text{m}$  の SUS430 磁性線メッシュを使用した。

キャニスタの内径は 7 mm であるため, キャニスタ内の流路を流れる流体の流速  $v_f$  [m/s] とポンプの流量を  $Q$  [mL/min.] の関係は(6.1)式より次式のようにになる。

$$Q = 60 \times \pi \left(\frac{7}{2}\right)^2 v_f = 735\pi v_f \quad (6.4)$$

$$v_f = \frac{Q}{735\pi} \quad (6.5)$$

また, 本研究で用いるポンプの最大流量は 2300 mL/min. であるため, 本実験で実現可能な最大流速  $v_{f\_Max}$  は以下のようにになる。

$$v_f = \frac{2300}{735\pi} = 0.996 \quad (6.6)$$

したがって, これらを組み合わせることにより最大流速約 1 m/s での運転が可能になる。磁性線フィルタを 600 mm  $\times$  75 mm の大きさにカットし, Fig. 6.3.4 のように円筒状に丸め

てキャニスタ内部に装填した。このとき、キャニスタ内の磁性線フィルタの占積率 $\lambda$ は以下のようになる。

$$\lambda = \frac{V}{V'} = \frac{m}{V'd} = \frac{14.376[\text{g}](\text{実測})}{(\pi \times 0.35^2 \times 60)[\text{cm}^3] \times 7.70[\text{g}/\text{cm}^3]} = 0.0809 \quad (6.7)$$

ただし、 $V$ はフィルタの体積、 $m$ はフィルタの質量、 $d$ はフィルタの密度 ( $7.70 \text{ g}/\text{cm}^3$ )、 $V'$ はキャニスタの体積である。これにより、占積率は 8.09%であることが判明した。なお、先行研究 [44] より占積率は 8%程度が効率的とわかっており、本研究ではそれと近い値に設定した。

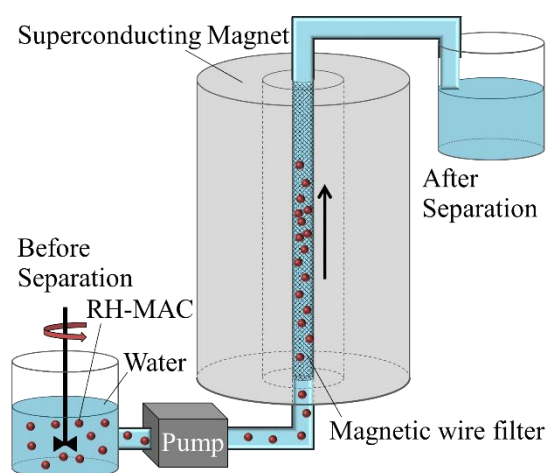


Fig. 6.3.1 超電導高勾配磁気分離装置の概略



Fig. 6.3.2 無冷媒型超電導マグネット  
JASTEC JMTC-10T100SS

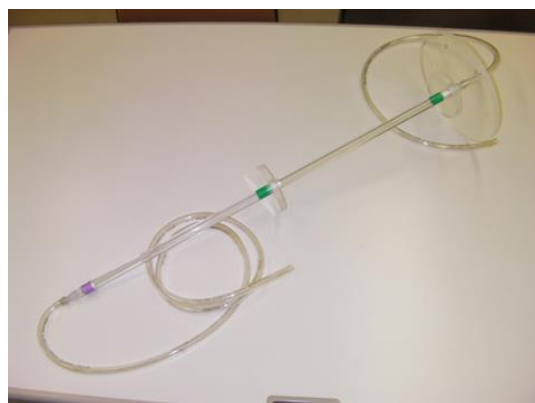


Fig. 6.3.3 キャニスタ



Fig. 6.3.4 磁性線フィルタ

### 6.3.2 実験方法

本研究では、超電導マグネットを用いた高勾配磁気分離実験により RH-MAC の被磁気分離性能を評価した。以下にその手順を示す。

- ① 水道水 11 L に RH-MAC を 550 g 投入する。(RH-MAC 濃度 50 mg/L)
- ② RH-MAC を投入した試料水を攪拌機で攪拌し、RH-MAC を十分に分散させる。
- ③ 超電導マグネットのスイッチを入れ、装置に 1 T – 2 T の磁場を発生させる。
- ④ ポンプによって、流速 0.5 – 1.0 m/s で試料水を装置に流し込み、磁気分離を行う。
- ⑤ 磁気分離後の試料水を 1 L ごとに取り分け、24 時間静置することで、破過した RH-MAC を十分に沈降させる。
- ⑥ 沈降した RH-MAC を永久磁石で回収し、恒温槽にて 100 °C、24 時間乾燥させ、RH-MAC の水分を完全に飛ばす。
- ⑦ 電子天秤により 1 L ごとの破過質量を測定する。

ただし、実験中の空気の流入などによる影響を防ぐために、試料水 11 L 中 10 L を測定に使用する。

### 6.3.3 実験結果

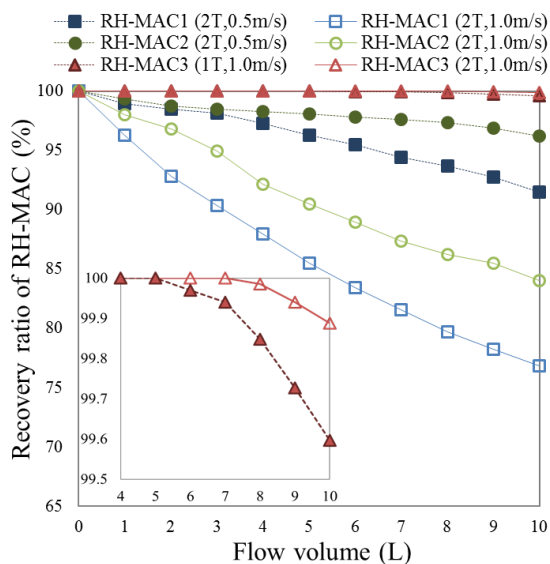


Fig. 6.3.5 流量による回収率の変化

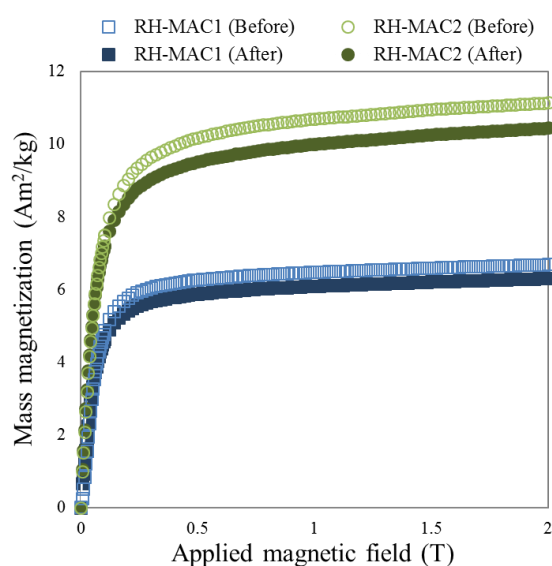


Fig. 6.3.6 磁気分離前後の平均磁化の変化

Fig. 6.3.5 に RH-MAC1 – RH-MAC3 における超電導マグネットによる磁気分離実験の結果を示す。印加磁場、流速が同条件では磁化が高い RH-MAC ほど回収率が高く、同一の RH-MAC では磁場が高いほど、流速が遅いほど回収率が高くなることを確認できた。RH-MAC3 において、印加磁場 2 T、流速 1.0 m/s で 99.89% の高い回収率を達成した。これにより、磁化の高い RH-MAC は高勾配磁気分離による高速大量処理が可能であるといえる。この結果は磁気分離シミュレーションの結果に対して半定量的に一致することが確認できる。また、Fig. 6.3.6 に磁気分離前後の RH-MAC1、RH-MAC2 の磁化の変化を示す。磁気分離前後で磁化の変化が小さいことがわかる。これにより、RH-MAC の磁化は均一であることがわかり、RH-MAC が破過した原因は粒径の大きさによるものと考えられる。

## 第7章 磁気分離を用いた浄水処理の検討

### 7.1 はじめに

本章では、これまでに得た RH-MAC の吸着性能及び高勾配磁気分離による被磁気分離性能の結果を用いて、RH-MAC と高勾配磁気分離による浄水処理システムの検討を行う。

### 7.2 永久磁石を用いた浄水処理システム

上水インフラが未整備な地域や被災地などにおける飲料水の確保を想定した、RH-MAC と磁気分離による浄水処理システムの検討を行う。特に災害時には電源の確保が困難であることが多いため、磁界の発生に電源を必要としない永久磁石を用いた磁気装置を用いることとする。(Fig. 6.2.1) ただし、ドラムの回転や吸引には電力が必要なため、太陽光発電や風力発電などの自然エネルギーの利用や、手動でも運用可能にすることが望ましい。

#### 7.2.1 仕様設定

Table 7.2.1 永久磁石を用いた高勾配磁気分離システムの適用条件

条件	値
RH-MAC3 投入濃度	1000 mg/L
吸着時間	60 min.
流量	300 L/day
	12.5 L/h
	208 mL/min.
	3.47 mL/s
流速	0.136 m/s
永久磁石の磁界	0.5 T

システム運用に必要な RH-MAC の投入量や吸着時間などのパラメータを決定する。永久磁石による磁気分離実験の結果 (Fig. 6.2.8) から、RH-MAC は十分に磁気分離可能な RH-MAC3 を使用することとする。本システムでは、人間に必要な最低限の飲料水を確保することを考える。人間 1 人 1 日あたりに必要な飲料水は 3 L とされており、これは市町村等で防災上必要な備蓄量の目安とされる値になっている。ここでは 100 人分を目安に、1 日 300 L の処理を検討する。

本システムの適用条件を Table 7.2.1 に示す。吸着実験の結果から、RH-MAC3 の投入濃

度は 1000 mg/L とした。十分な吸着除去のために吸着時間は 1 時間とした。この仕様において、1 時間に処理する水の量は 12.5 L (0.0125 m<sup>3</sup>) となり、RH-MAC の初期投入量は 12.5 g となる。また、この流量 (208 mL/min.) は永久磁石を用いたマグネットドラムによる磁気分離実験の結果 (Fig. 6.2.8) における流速 0.15 m/s での適用時の流量 (230 mL/min.) 以下であるため、実験で使用した実装置 1 台での運転が可能である。

## 7.2.2 システムの構想

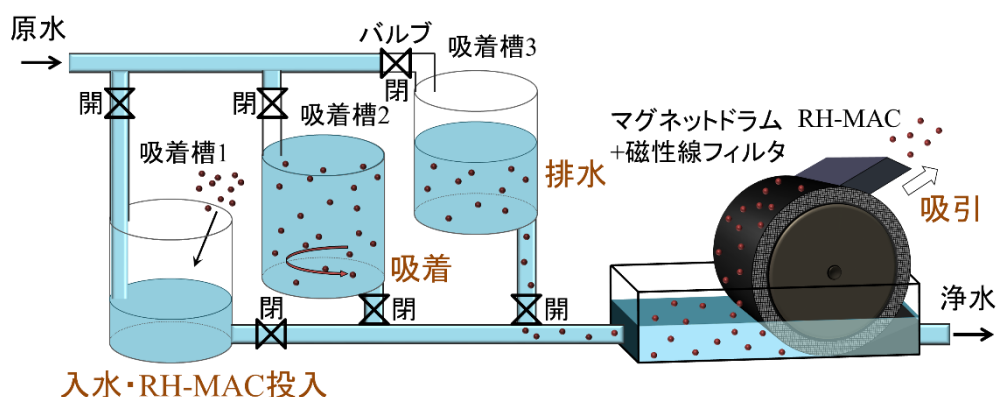


Fig. 7.2.1 RH-MAC と永久磁石を用いた高勾配磁気分離による浄水処理システム

RH-MAC と永久磁石を用いた高勾配磁気分離による浄水処理システムの構想図を Fig. 7.2.1 に示す。効率的な水処理を行うためには、連続運転が求められ、入水、吸着、排水を同時に行うために吸着槽は少なくとも 3 槽必要である。また、フィルタの洗浄は吸引による RH-MAC と同時に行われるため、磁気分離工程は常に連続的に運転できる。本システムの浄水手順を以下に示す。

- ① 吸着槽に原水と RH-MAC を投入する。
- ② 一定時間対象除去物質を攪拌吸着させる。
- ③ 吸着工程を終えた処理水を吸着槽から排水し、永久磁石を用いたマグネットドラムにて磁気分離により処理水から使用済み RH-MAC を回収する。
- ④ 上記の① - ③の手順を繰り返す。

このとき、① - ③の吸着工程を 3 つの吸着槽にて交互に行うことで連続処理が可能になる。

メンテナンス等を除き、システム運用には RH-MAC が必要である。定常運転状態での RH-MAC の必要量は 1 時間毎に 12.5 g となる。また、吸着槽 1 槽分の必要容量は 12.5 L であるため、一般的な 18 L の灯油缶で十分に代用可能である。吸着槽の必要最小容積は 1 槽で 0.0125 m<sup>3</sup> であり、高さを 40 cm (0.4 m) とすると、1 槽分の底面積は 312.5 cm<sup>2</sup> (0.03125

m<sup>2</sup>), 3槽で 937.5 cm<sup>2</sup> (0.09375 m<sup>2</sup>)となる。さらに, 磁気分離装置の専有面積は約 450 cm<sup>2</sup> (0.045 m<sup>2</sup>)であり, 本システム全体での専有面積は約 1400 cm<sup>2</sup> (0.14 m<sup>2</sup>)となる。一般的な軽トラックの荷台面積は約 2.74 m<sup>2</sup>であるため, 安易に移動可能である。軽トラック 1台で本システム最大 19基積載可能であるため, 1900人分の飲料水を確保できる。

### 7.3 超電導マグネットを用いた浄水処理システム

実際の高度浄水処理への, RH-MAC と磁気分離による浄水処理システムの検討を行う。現状の高度浄水処理施設に対して省スペースかつ高速大量処理のシステム検討のため, 磁気装置には広範囲に強磁界を発生させることが可能な超電導マグネットを用いることとする。

#### 7.3.1 仕様設定

システム運用に必要な RH-MAC の投入量や吸着時間などのパラメータを決定する。超電導マグネットによる磁気分離実験の結果 (Fig. 6.3.5) から, RH-MAC は高速処理で十分に適応可能な RH-MAC3 を使用することとする。実際に高度浄水処理を適用している, 東京都水道局の浄水場の処理能力の例を Table 7.3.1 に示す。この中で最も処理量の大きい朝霞浄水場を例に考察する。朝霞浄水場では利根川と荒川を原水としており, その TOC (= Total Organic Carbon, 全有機炭素) 濃度は約 2.0 ppm である。[45] ここで, TOC 濃度 [ppm] とフミン酸濃度 HA [ppm] の関係は次式ようになる。[46]

$$\text{TOC} = -0.076 + 0.321 \text{ HA} \quad (7.1)$$

$$\text{HA} = 0.237 + 3.115 \text{ TOC} \quad (7.2)$$

これにより, 朝霞浄水場の原水のフミン酸濃度は約 6.5 ppm と計算できる。また, 総トリハロメタンの基準値 0.1 ppm に相当する TOC 濃度は 1.5 – 2.72 ppm であり, (7.2)式よりフミン酸濃度の基準値を 4.9 ppm とする。

本システムの適用条件を Table 7.3.2 に示す。フミン酸に対する吸着等温線 (Fig. 4.7.4) から, この濃度のフミン酸に対して RH-MAC3 を 227 mg/Lの割合で投入すると基準値以下に低減できるといえる。フミン酸に対する吸着時間依存性の結果 (Fig. 4.7.7) から, 25 ppm での吸着飽和時間は 20分であり, これよりも低濃度での適用のため, より短時間で吸着量が飽和する可能性があるが, 十分な吸着をさせるためこの値を用いることとする。この仕様において, 20分で約 2360万 L (23600 m<sup>3</sup>) の水を処理する必要があり, RH-MAC の初期投入量は約 5.36 t となる。

また, 超電導マグネットを用いた磁気分離実験の結果 (Fig. 6.3.5) から, 流速 1.0 m/s, 磁界 2T での適用とする。この流速で運転を行うとき, 超電導マグネットのボア面積は(6.1)式より約 19.7 m<sup>2</sup>が要求される。すなわち, 約 5.0 m のボア径が必要となる。メートル級ボアの超電導マグネットの開発がされているため, 実現可能な大きさではあるが, 場合によっ



では数台の超電導マグネットを同時に運転させる必要がある。

Table 7.3.1 高度浄水処理を適用した浄水場の処理能力の一例 [47]

浄水場	処理能力 (m <sup>3</sup> /day)
朝霞	1,700,000
金町	1,500,000
三郷	1,100,000
東村山	880,000
三園	300,000

Table 7.3.2 超電導マグネタイトを用いた高勾配磁気分離システムの適用条件

条件	値
RH-MAC3 投入濃度	227 mg/L
吸着時間	20 min.
流量	1.70×10 <sup>9</sup> L/day
	7.08×10 <sup>7</sup> L/h
	1.18×10 <sup>6</sup> L/min.
	1.97×10 <sup>4</sup> L/s
流速	1.0 m/s
超電導マグネットの磁界	2.0 T

### 7.3.2 システムの構想

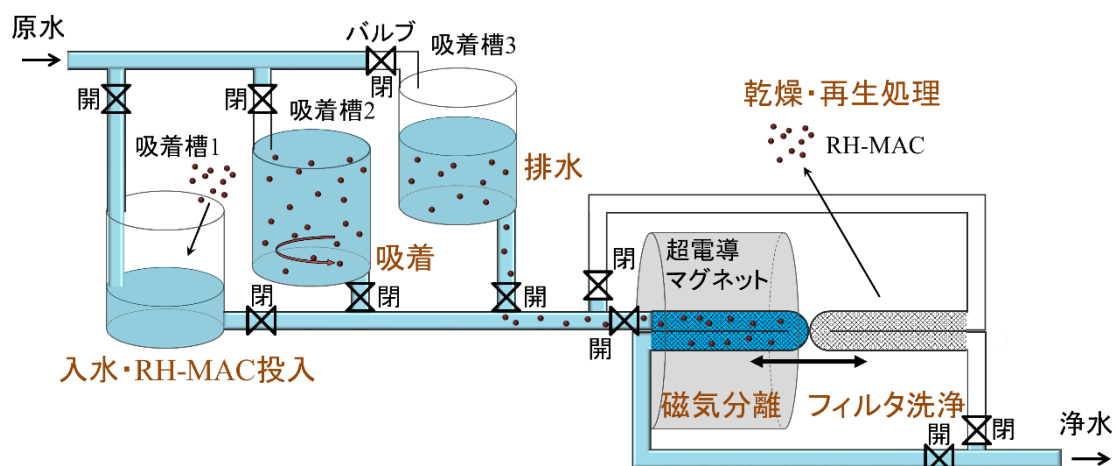


Fig. 7.3.1 RH-MAC と超電導マグネットを用いた高勾配磁気分離による浄水処理システム

RH-MAC と超電導マグネットを用いた高勾配磁気分離による浄水処理システムの構想図を Fig. 7.3.1 に示す。浄水処理場では常に原水が流入しており、連続運転を行うことが求め

られ、入水、吸着、排水を同時に行うために吸着槽は少なくとも3槽必要である。また、定期的に磁気フィルタの洗浄が必要となるため、先行研究 [44] にて設計されたレシプロタイプキャニスタを使用する。本システムの浄水手順を以下に示す。

- ① 吸着槽に原水と RH-MAC を投入する。
- ② 一定時間対象除去物質を攪拌吸着させる。
- ③ 吸着工程を終えた処理水を吸着槽から排水し、超電導マグネットにて磁気分離により処理水から使用済み RH-MAC を回収する。
- ④ 磁気フィルタ入りのキャニスタを入れ替え、フィルタに捕獲された使用済み RH-MAC を逆洗により回収する。
- ⑤ 回収した使用済み RH-MAC を乾燥させ、再生処理により RH-MAC の吸着能力を回復させる。
- ⑥ 再生 RH-MAC を①の工程において新しい RH-MAC とともに投入する。
- ⑦ 上記の① - ⑥の手順を繰り返す。

このとき、① - ③の吸着工程を3つの吸着槽にて交互に、また③、④の磁気分離工程を2つの磁気フィルタにて交互に行うことで連続処理が可能になる。磁気分離工程では、2つの磁気フィルタのどちらか一方が磁界のかかった領域内にあり、この磁気フィルタにて磁気分離を行う。このとき、もう一方の磁気フィルタには磁界がかかっていないため、逆洗することで磁気フィルタから RH-MAC を回収できる。

メンテナンス等を除き、システム運用には RH-MAC が必要である。RH-MAC のフミン酸に対する吸着性能は、15時間の熱処理により80%程度再生できる。(Fig. 4.8.2) 実際には RH-MAC の投入は20分ごとであるが、考察しやすくするために1時間毎の投入量で計算を行う。システム運用開始から1時間で使用された16.1tのRH-MACは回収後15時間の再生処理の後、開始から16時間後に再び投入される。したがって、運用開始から15時間は新規のRH-MACを使用する。このとき必要な量は、241tとなる。運用から16時間後は再生RH-MACが使用されるが、吸着能力が20%低下しているため、それを補うために新規のRH-MACを3.32t投入する必要がある。RH-MACは再生処理ごとに吸着能力が20%低下するため、定常運転状態でのRH-MACの必要量は1時間毎に3.22tとなる。

また、吸着槽は1槽で23600 m<sup>3</sup>の大きさが必要となる。本研究における吸着槽は高さ方向を有効に利用でき、高さを20mとすると、1槽分の敷地面積は約1180 m<sup>2</sup>、3槽で約3540 m<sup>2</sup>となる。朝霞浄水場における高度浄水処理施設の専有面積約14000 m<sup>2</sup>と比較して非常に省スペース化を図ることができる。 [48]

## 第8章 総括

### 8.1 まとめ

本研究では現状廃棄物であるもみ殻の有効利用法を確立するとともに、新たな浄水処理システムの提案を目的として、もみ殻に担磁処理と熱賦活処理を施すことで、もみ殻磁性活性炭 (RH-MAC) を新規作製し、水中からの有害物質除去及び高勾配磁気分離処理による固液分離を行った。以下に詳細な結論を述べる。

第1章では、研究背景及び目的、それに関連して現状の高度浄水処理を含めた浄水処理技術や、近年の水質汚染の原因である有害物質として難分解性溶存有機物や鉛、ヒ素などについて説明するとともに RH-MAC の原料であるもみ殻の特徴についても記述した。

第2章では、高勾配磁気分離 (HGMS) 技術による固液分離の原理や特徴を説明するとともに、常磁性物質や反磁性物質に強磁性を付与する磁気シーディング法について記述した。

第3章では、もみ殻からの RH-MAC の作製方法及びその物性評価について記述した。RH-MAC は、硝酸鉄水溶液を含浸したもみ殻を、窒素及び二酸化炭素雰囲気中にて熱賦活処理することで容易に作製できる。この際の吸着能力の付与原理と磁性付与原理を説明した。また、SQUID による質量磁化解析により、作製時の硝酸鉄水溶液の濃度と飽和磁化は比例関係になることがわかり、1.6 mol/L硝酸鉄水溶液を用いて作製した RH-MAC は 2 T の磁界中で  $22.9 \text{ A}^2/\text{kg}$  の磁化を持った。SEM による表面形状観察により RH-MAC 表面に多数のメソ孔が確認でき、X 線回折による構成化合物同定、STEM による内部構造観察及び EDS による元素マッピングにより RH-MAC 内部に数十 nm のマグネタイトがある程度均一に生成できていることが確認できた。さらに、粒度分布測定により 5 分間すり潰した RH-MAC の平均粒径は  $10 \mu\text{m}$  程度になることを確認した。

第4章では、作製した RH-MAC のフミン酸、鉛、ヒ素、水銀、カドミウムに対する吸着性能の評価について記述した。吸着実験はバッチ法により行い、実験後の溶液中の残留物質濃度を分光光度計または ICP-OES により測定した。各対象物質に関して吸着等温線をつくり、それぞれ Langmuir や Freundlich の吸着等温式へのフィッティングを行った。実験結果より、RH-MAC は各物質に対して有効な吸着能力を持ち、フミン酸、鉛、ヒ素、水銀の吸着量は RH-MAC の磁化とトレードオフの関係にあり、カドミウムの吸着量は RH-MAC の磁化に対する依存度は非常に小さいことがわかった。フミン酸、鉛、ヒ素、水銀、カドミウムにおいて、それぞれ  $36.5 \text{ mg/g}$ ,  $2.19 \text{ mg/g}$ ,  $2.61 \text{ mg/g}$ ,  $22.0 \text{ mg/g}$ ,  $1.67 \text{ mg/g}$  の最大吸着量が得られた。さらに、RH-MAC 中のマグネタイトの質量を除いた分の質量で規格化した場合の吸着等温線を作成することにより、RH-MAC 上の各物質に対する吸着サイト特定の可能性を見出した。

第5章では、磁気分離実験を行う上で必要な条件を確認するためのシミュレーションについて記述した。シミュレーションには FEM ベースのソフトウェア COMSOL

Multiphysics を用い、磁界、流速、粒子追跡の 3 次元解析を行った。計算結果から、RH-MAC は 0.5 T の永久磁石を用いた HGMS では流速 0.1 m/s、超電導マグネットを用いた 2 T の HGMS では 1 m/s での高速磁気分離が可能であると推測できた。

第 6 章では、RH-MAC の磁気分離実験による評価について記述した。磁気装置には、新開発した永久磁石のマグネットドラムと超電導マグネットを用いた。実験方法は、RH-MAC を添加した試料水をポンプで磁気装置へ流入させ、排水中に残留した RH-MAC の質量を精密測定することで回収率を求めた。永久磁石による HGMS の実験結果から、通常の磁気分離より磁性線フィルタを用いた HGMS の方が効率的に回収でき、流量 230 mL/min. (流速 0.15 m/s) で最大 99.4% の回収率を達成した。また、超電導マグネットを用いた HGMS では磁界 2 T、流速 1 m/s で最大 99.9% の高い回収率を達成した。このとき、破過した RH-MAC の磁化は磁気分離前の試料の磁化とほぼ等しく、これにより破過した原因が粒径の大きさによるものであると特定した。これらの結果は第 5 章のシミュレーション結果と半定量的に一致することを確認した。

第 7 章では、浄水処理における磁気分離システムの検討について記載した。吸着実験及び磁気分離実験の結果から、RH-MAC と HGMS を組み合わせた浄水処理における、最適な有害物質除去システムの仕様を検討した。永久磁石を用いた磁気分離システムでは、上水インフラが未整備の地域や被災地などでの最低限の飲料水確保を目的とした。本システムでは、一般的な軽トラックの荷台に収まる規模の装置で、1 人あたり 1 日 3 L の飲料水を 1900 人分確保できると算出した。また、超電導マグネットを用いた磁気分離システムでは、我が国における高度浄水処理への適用を目的とした。実際の高度浄水処理を本システムで置き換えると、二次廃棄物が発生せず、従来よりも省スペース運用が可能であると算出した。

以上の結果から、RH-MAC と HGMS による浄水処理システム運用の可能性を示唆できた。

## 8.2 今後の課題

本研究における今後の課題を以下に示す。

### ① 他の様々な物質に対する吸着実験

本研究では、RH-MAC のフミン酸、鉛、ヒ素、水銀、カドミウムに対する吸着実験を行ったが、他の物質または元素に対しても同様に行うことで、浄水処理システムへの実用可能性が高まるとともに、RH-MAC の吸着現象解明にも繋がる可能性がある。ただし、分光光度計や ICP-OES などの分析装置が十分に適用可能かを検討する必要がある。

### ② 混合溶液や環境水からの吸着実験

本研究ではフミン酸、鉛、ヒ素、水銀、カドミウムに対してそれぞれ個別に吸着実験を行ったが、これらの混合溶液を用いた吸着実験は行っていない。溶液中に複数の

物質が存在する場合、それぞれが影響し合い吸着現象に変化を及ぼす可能性がある。これに関連して、実際の環境水からの吸着実験も試みるのが望ましい。ただし、①と同様に分光光度計や ICP-OES などの分析装置が十分に適用可能かを検討する必要がある。

③ RH-MAC の吸着能力再生処理の検討

フミン酸を吸着した RH-MAC は、適切な熱処理を施すことでその吸着能力を回復できることを実験により確認した。その他の物質においても、物理化学的処理により再生処理が可能かどうか、可能である場合にはどのような処理を、どのような条件で行うのが適切か検討することが望ましい。これにより、浄水処理システムへの実用可能性がさらに高まると考えられる。

④ BET 比表面積・細孔分布測定

RH-MAC の単位質量あたりの細孔表面積や細孔分布を測定することで、対象物質に対して適切な大きさの細孔が効率よくできているかを確認することが望ましい。

⑤ 永久磁石を用いた磁気分離装置における適切な磁気フィルタの検討

本研究では磁気フィルタに SUS430 の磁性線フィルタを使用している。これは磁気工学において最も有力な磁性材料の 1 つとしてよく利用されているが、その形状や大きさによって作用が大きく異なる。超電導マグネットを用いた磁気分離においては、先行研究により使用する磁気フィルタの条件（線径や目開きなど）の検討が行われた。一方、本研究から開始した、永久磁石を用いたロータリー式磁気分離においては、超電導マグネットで使用したものと同様の磁気フィルタをドラム周囲に 1 周巻くことでのみ実験を行った。また、本研究から COMSOL Multiphysics による 3 次元シミュレーションになり、より現実に近いモデルでの解析が可能になった。これを用いて、磁気フィルタの最適化に向けて設計の検討を行う必要がある。

## 引用文献

- [1] 国連人口基金, “10歳の少女の今が私たちの未来を決める,” 世界人口白書, 2016.
- [2] 国連水関連機関調整委員会(UN-Water), “世界水発展報告書(The United Nations World Water Development Report) 世界水アセスメント計画(WWAP),” 2015.
- [3] 東京都水道局, “水道事業紹介 高度浄水処理とは” .
- [4] 厚生労働省健康局水道課, “水道水質基準について,” 2015.
- [5] 東京都水道局, “水源・水質 トピック第26回 浄水処理” .
- [6] 東京都水道局, “水源・水質 トピック第11回 膜ろ過” .
- [7] 日本水道新聞社, “よくわかる水道技術” .
- [8] 東京都水道局, “第26回東京都水道事業経営問題研究会 資料” .
- [9] 川北和徳ほか, “上水道工学,” 森北出版 第4版, 2005.
- [10] 海賀信好, “オゾンと水処理,” 技報堂出版, 2008.
- [11] 東京都水道局, “朝霞浄水場概要,” 2006.
- [12] 竹内雍, “最新吸着技術便覧—プロセス・材料・設計—,” エヌ・ティー・エス, 1999.
- [13] 丹保憲仁, “水道とトリハロメタン,” 技報堂出版, 1983.
- [14] 日本水道協会, “上水試験方法,” 2001.
- [15] 厚生労働省健康局水道課, “水道法関連法規等,” 2006.
- [16] 国立環境研究所編集委員会(編), “環境儀,” 国立環境研究所 Vol.13, 2004.
- [17] 厚生労働省, “鉛製給水管布設替えに関する手引き 平成24年3月” .
- [18] 農林水産省, “平成26年産水陸稲の収穫量,” 大臣官房統計部 農林水産省農林水産統計.
- [19] 本郷照久, 山崎淳司, 山崎章弘, “米もみ殻灰からの高機能性 VOC 吸着材の開発,” *Review of Asian and Pacific Studies*, Vol.37, pp.183-194, 2012.
- [20] 農林水産省生産局農産振興課, “資料,” 2004.
- [21] 物質の磁気特性を利用した精密磁気制御応用技術調査専門委員会, “物資の磁気特性を活用した精密磁気制御応用技術の現状と動向,” 電気学会技術報告第1198号, 2010.
- [22] 太田恵造, “磁気工学の基礎,” 共立全書, 2007.
- [23] J.H.P. Watson, “Magnetic Filtration,” *J Appl.Phys.* 44 4209-4213, 1973.
- [24] 小原健司, “電子技術総合研究所研究報告,” 1985.
- [25] 八嶋三郎ほか, “高こう配磁気分離法(HGMS)について,” 粉体工学会誌, Vol.18, No.1,

- p.29, 1981.
- [26] H.H.Kolm , et al, “Workshop at notchingam In England,” 1969.
- [27] 小原健司, “磁気分離研究開発の経緯—超伝導マグネット応用の視点から—,” 低温工学, Vol. 37, No.7, pp.303-314, 2002.
- [28] 小原健司, “磁気分離の基礎,” Proceeding of The First Meeting of Symposium on New MAGNETIC SCIENCE’ 97, p.1, 1997.
- [29] 武田真一, “磁気分離のための担磁法,” 低温工学, Vol.37, No.7, p.315, 2002.
- [30] 松下照男ほか, “超電導応用の基礎,” 米田出版, 2004.
- [31] 日本電子顕微鏡学会関東支部(編), “走査電子顕微鏡,” 共立出版, 2000.
- [32] 奥健夫, “これならわかる電子顕微鏡—マテリアルサイエンスへの応用—,” 化学同人, 2004.
- [33] 菊田惺志, “物理工学実験 15 X 線回折・散乱技術上,” 東京大学出版会, 1992.
- [34] 日本ルフト株式会社, “超音波方式 粒度分布・ゼータ電位測定装置 測定原理 <http://www.nihon-rufuto.com/science/science-items/s-item1-2.html#genri>,” 2017年1月現在.
- [35] 近藤精一ほか, “吸着の科学,” 丸善, 第2版, 2003.
- [36] 安部郁夫, “炭の吸着のひみつ” .
- [37] 日本分析化学会北海道支部(編), “水の分析,” 化学同人 第5版, 2005.
- [38] 原口紘丞, 久保田正明, 森田昌敏, 宮崎章, 不破敬一郎, 古田直紀, “ICP 発光分析法, 機器分析実技シリーズ,” 共立出版, 1988.
- [39] 東レリサーチセンター株式会社, “ICP 発光分光分析法” .
- [40] JIS K 0116:2003, “発光分光分析通則” .
- [41] 日本工業標準調査会, “16-1 懸濁物質,” JIS K0101 工業用水試験方法, 1998.
- [42] 厚生労働省健康局水道課, “水道事業における高度浄水処理の導入実態及び導入検討等に関する技術資料 第3章,” 2009.
- [43] 山口真弘, “平成 23 年度首都大学東京大学院 修士論文” .
- [44] 清水克哉, “平成 23 年度首都大学東京大学院 修士論文,” 2011.
- [45] 高橋保雄, 小野寺祐夫, “河川水(水道原水)中の TOC 濃度が 1960 年代前半に戻っていない,” 環境化学 (Journal of Environmental Chemistry) Vol.22, No.2, pp.73-75, 2012.
- [46] 厚生労働省, “水道水質調査結果 参考 4 我が国におけるフミン酸試験濃度の設定について” .



- 
- [47] 東京都水道局, “浄水施設の紹介” .
- [48] 東京都水道局, “朝霞浄水場 高度浄水処理施設における設備システム,” 2003.
- [49] 近藤慶, “平成 21 年度首都大学東京大学院 修士論文,” 2009.
- [50] 緒方崇亮, “平成 25 年度首都大学東京大学院 修士論文,” 2013.
- [51] 環境省, “水・土壌・地盤・海洋環境の保全 一律排水基準” .
- [52] K.Kondo, T.Jin , O.Miura, “Removal of less biodegradable dissolved organic matters in water by superconducting magnetic separation with magnetic mesoporous carbon,” *Physica C - Superconductivity and Its Applications* Vol.470, pp.1808-1811, 2010.
- [53] T.Ogata , O.Miura, “Removal of Humic Substances and Ammonia Nitrogen in Water by Superconducting Magnetic Separation and Magnetic Activated Carbon,” *Applied Superconductivity IEEE Transactions on* Vol.24, Issue.3, pp.1-4, 2013.

## 謝辞

本研究に際し、学部1年間、修士2年間の計3年間、多大なるご指導を頂きました、理工学研究科電気電子工学専攻三浦大介教授に深く感謝致します。

粒度分布測定において、装置の扱い方を説明していただき、快く使用させて頂きました、理工学研究科電気電子工学専攻佐藤隆幸助教に感謝致します。

本研究に協力して下さった、超電導応用工学研究室の水口佳一助教をはじめとした研究室一同、特に同研究テーマに関連して共に研究を行い、多大な協力をして下さった松浦優也氏、佐藤健太氏、菅原剛氏、石田佳佑氏、庄司直幸氏に深く感謝致します。

## 本研究における外部発表及び投稿論文

### 研究発表

- ① Authors : 安齋 達貴, 松浦 優也, 佐藤 健太, 三浦 大介  
Title : 炭素系廃棄物からの磁性活性炭の調製と磁気分離応用  
Conference : 磁気力制御・磁場応用 夏の学校 (Sep. 2014)
- ② Authors : 安齋 達貴, 松浦 優也, 佐藤 健太, 三浦 大介  
Title : 炭素系廃棄物からの磁性活性炭の調製と磁気分離応用  
Conference : 第 90 回 低温工学・超電導学会研究発表会 (Nov. 2014)
- ③ Authors : 安齋 達貴, 松浦 優也, 佐藤 健太, 三浦 大介  
Title : 炭素系廃棄物からの磁性活性炭の調製と磁気分離応用  
Conference : 第 49 回 日本水環境学会年会 (Mar. 2015)
- ④ Authors : ANZAI Tatsuki, MATSUURA Yuya, SUGAWARA Tsuyoshi, MIURA Osuke  
Title : Removal of persistent organic matter in water by rice hull magnetic activated carbon and magnetic separation  
Conference : Water and Environment Technology Conference (Aug. 2015)
- ⑤ Authors : 安齋 達貴, 松浦 優也, 菅原 剛, 三浦 大介  
Title : もみ殻磁性活性炭と磁気分離による水中のフミン酸除去  
Conference : 磁気力制御・磁場応用 夏の学校 (Sep. 2015)
- ⑥ Authors : Tatsuki Anzai, Yuya Matsuura, Tsuyoshi Sugawara, Osuke Miura  
Title : Removal of persistent organic matter in water by rice hull magnetic activated carbon and magnetic separation  
Conference : Magnet Technology Conference (Oct. 2015)
- ⑦ Authors : ANZAI Tatsuki, SUGAWARA Tsuyoshi, MIURA Osuke  
Title : Removal of Hazardous Materials in Water Environment by Rice Hull Magnetic Activated Carbon and Magnetic Separation  
Conference : Water and Environment Technology Conference (Aug. 2016)
- ⑧ Authors : 安齋 達貴, 菅原 剛, 石田 佳佑, 庄司 直幸, 三浦 大介  
Title : もみ殻磁性活性炭と磁気分離による水中の有害物質の除去  
Conference : 磁気力制御・磁場応用 夏の学校 (Sep. 2016)

## 投稿論文

- ① Authors : T. Anzai, Y. Matsuura, T. Sugawara, O. Miura  
Title : Removal of Humic Acid in Water by Rice Hull Magnetic Activated Carbon and  
Magnetic Separation  
Published in : IEEE Transactions on Applied Superconductivity (Volume: 26, Issue:  
4, June 2016)

## 特許出願

- ① もみ殻磁性活性炭 (RH-MAC) に関して特許出願済み