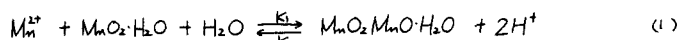


北海道大学 工学部 ・松井佳彦 丹保寛仁 築地原康夫 藤村 功

1. はじめに

マンガンイオンは、鉱山、工場、下水、温泉排水等が混入する河川水を原水とする浄水過程において、幅広い濃度で出現する環境汚染成分である。マンガンイオンの除去法の一つである接触汚濁法は、マンガン酸化物の存在下において、塩素による酸化反応が容易に進行する事を利用した方法である。多くの浄水場で実用され、中西¹⁾や高井²⁾の研究がある。この反応は式(1)(2)のように、二価のマンガンイオンの砂表面の活性二酸化マンガンへ吸着する反応と、それに続くその結果不活性化した二酸化マンガンの塩素による再生反応で表現される。¹⁾



従来の研究では、これら諸反応の係数決定が必ずしも各機構毎に明確でないらみがある。そこで筆者等は、反応速度定数をそれぞれの反応毎に独立の実験的検討により定め、結果を用いて、回分式および連続式の脱マンガン処理実験の結果をモデルにより予測し、実測と対比して、理論と係数の妥当性を証した。

2. 除去速度式

個々の反応を一次と仮定すると、式(1)より Mn^{2+} の吸着速度 $\frac{\partial S_1}{\partial t}$ は式(3)のように示される。同様に塩素による再生酸化速度は式(4)で示される。

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = K_1 M(S_0 - S') - K_2 S' \quad (3) \quad \frac{\partial S_2}{\partial t} = K_3 C S' \quad (4)$$

ここで S_1 : 除去されたマンガンイオン量, S_0 : マンガン砂の飽和吸着量, S' : 汚床単位体積当りの不活性酸化マンガン量, S_2 : 再生された二酸化マンガン量, M, C : マンガンイオンと塩素濃度, K_1, K_2, K_3 : 反応速度定数式(3), (4)より不活性二酸化マンガンの増加速度は式(5)で示される。

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = K_1 M(S_0 - S') - K_2 S' - K_3 C S' \quad (5)$$

マンガン、塩素の汚層中での収支は式(6), (7)のように書かれる。

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} + V \frac{\partial M}{\partial x} = 0 \quad (6) \quad \frac{\partial S_2}{\partial t} + V \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (7)$$

これらの式中の反応速度定数を求めれば、連立微分方程式を解いて、接触汚濁によるマンガンの除去過程を定量的に表現出来る。

3. 反応速度定数の決定

a. マンガン砂の Mn^{2+} 吸着等温線: 再生酸化反応を伴わない場合、除去過程は式(3)(4)の吸着速度式のみで示される。式(3)において $\frac{\partial S_1}{\partial t} = 0$ とすると、平衡吸着に関するラングミュア型の吸着等温線が得られる。

$$S'_0 = \frac{S_0 \cdot K_1 M'}{1 + K_1 M'} = \frac{S_0 \cdot K M'}{1 + K M'} \quad (8) \quad \text{ここで } S'_0, M': \text{平衡吸着量, 平衡濃度}$$

回分式、連続式のマンガン砂のマンガンイオンの吸着実験より図1の吸着等温線が得られた。図1より、このマンガン砂の飽和吸着量 $S_0 = 0.6 \text{ (mg/g-sand)}$ 、吸着速度 K_1 と脱着速度 K_2 の比 $K = 10 \text{ (}\%/\text{mg)}$ が得られた。

b. 吸着速度定数 K_1 と脱着速度定数 K_2 : 新しいマンガン砂を充填した汚床に、 Mn^{2+} を種々の濃度で流下させ、初期の Mn^{2+} 濃度の砂層深さ方向の変化を測定したところ、片対数紙上で直線関係が得られた(図2)。式(3)(6)より Mn^{2+} 濃度の初期の深さ方向の変化は式(9)で示され、図2の直線の傾きより、 $K_1 = 360 \text{ (}\%/\text{mol}\cdot\text{min)}$ と決定した。 $K = K_1/K_2 = 10 \text{ (}\%/\text{mg}) = 5.5 \times 10^5 \text{ (}\%/\text{mol)}$ より、

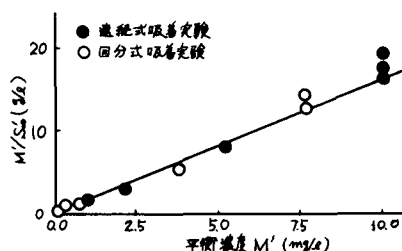


図1. ラングミュアプロット

$K_2 = 0.00066 \text{ (1/min)}$ となった。

C. 再生酸化速度定数 K_3 : 吸着飽和したマンガン砂に塩素を流下させ、塩素濃度の深さ方向分布を測定したところ、図3のようであった。式(4)(7)より、浄化初期の浄化層深さ方向の濃度変化は式(10)で表現されることから図の傾きより $K_3 = 18 \text{ (l/mol·min)}$ が得られた。

$$\ln \frac{M}{M_0} = K_1 S_0 \frac{X}{V} \quad (9)$$

$$\ln \frac{C}{C_0} = K_3 S \frac{X}{V} \quad (10)$$

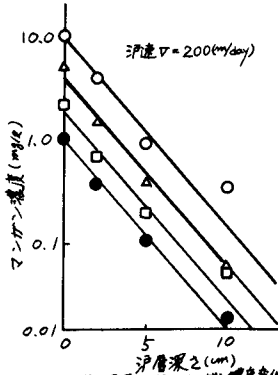


図2. 浄化初期のマンガン濃度変化

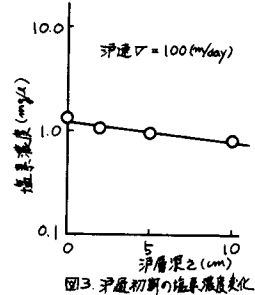


図3. 浄化初期の塩素濃度変化

4. 除去過程のシミュレーションとその精度の確認

マンガン砂に対しての Mn^{2+} の固相吸着の際の濃度の時間変化は、式(3)および、液濃度と吸着量間の物質収支より、式(11)で計算される。浄床を用いた連続式吸着のブレイクスルーカーブは式(3)(6)を解いて、式(12)で与えられる。

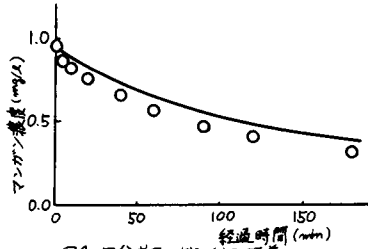


図4. 回分式マンガンイオン吸着

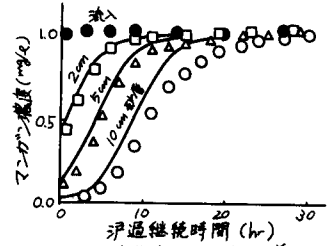


図5. 連続式マンガンイオン吸着

$$M = - \frac{\lambda_1 - \lambda_2 \frac{M_0 + \lambda_1}{M_0 + \lambda_2} \exp((\lambda_1 - \lambda_2)K_1 t)}{1 - \frac{M_0 + \lambda_1}{M_0 + \lambda_2} \exp((\lambda_1 - \lambda_2)K_1 t)} \quad (11)$$

ここで $\lambda_1, \lambda_2 = \{S_0 m/V + K_1 - M_0 \pm \sqrt{(S_0 m/V + K_1 - M_0)^2 - 4KM_0}\}/2$

M_0 : 初期濃度, m : マンガン砂添加量, V : マンガン溶液量

$$\frac{M}{M_0} = \frac{I_0(2\sqrt{rw}) + \varphi(r, rw)}{I_0(2\sqrt{rw}) + \varphi(r, rw) + \varphi(w, rL)} \quad (12)$$

ここで $I_0(x)$: 第1種変形Bessel関数, $\varphi(x, y) = e^x \int_0^x e^{-t} I_0(\sqrt{ty}) dt$
 $L = (KM_0 + K_2)t$, $r = K_2/(KM_0 + K_2)$, $w = S_0 K_1 x/V$

図4, 5にそれぞれ、回分式と連続式の実験結果、および、さきに決定した反応速度定数を用いた計算結果を示す。両者はよく一致している。マンガンイオンが吸着平衡に達したマンガン砂を充填した浄床に塩素を流下させ、流出塩素濃度の時間変化を測定した。図6より、計算値は実験値とよく一致している。マンガン砂を浄床に充填し、マンガンイオンと塩素を同時に流入させて、連続的に Mn^{2+} の吸着除去と、その結果生じた不活性マンガン砂の再生を行なう実験の結果を図7に示す。図中の実線は上記の反応速度定数を用いて式(3)~(7)を差分法で解いた解であり、実験値と計算値はよく一致している。

5. まとめ

以上の結果より、塩素-マンガン砂法によるマンガンの除去過程は、吸着と再生酸化に分けられ、各々別個に解析が可能で、個々に速度定数と正確に求められる。吸着の速度定数 K_1 は酸化の速度定数 K_2 に比較して大きく、酸化速度が律速となる操作である。

参考文献 1) 中西: 接触酸化法によるマンガン除去の研究(I)(II), 水道協会雑誌, 昭和42年1月, 2月

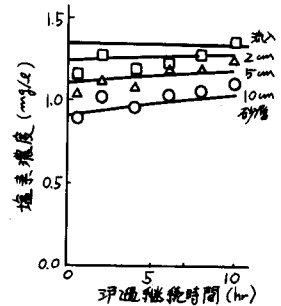


図6. 連続式再生酸化

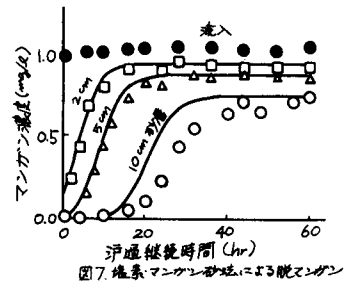


図7. 塩素マンガン砂法による脱マンガン