

北海道大学工学部 正会員 ○松井佳彦 丹保憲仁
日立プラント建設 佐藤昌之 ユニチカ 杉沢 滋

1. はじめに 接触ろ過法は、マンガン酸化物の存在下に於いて、塩素によるマンガンイオンの酸化反応が容易に進行することを利用した、マンガン除去法で、現在広く、浄水プロセスとして用いられている。この除去反応は、二価のマンガンイオンの表面の活性二酸化マンガンへの吸着反応と、その結果として生じた不活性酸化マンガンの塩素による再生酸化反応の二段の反応で表現される¹⁾。更に、これらの反応速度定数は、その反応ごとに分けて定量可能であり、その個別に得られた反応速度定数群を用いて、塩素マンガン砂法によるマンガン除去の動力学過程を表現し得ることを、先に明らかにした。²⁾

これらの研究に続き、従来迄、不明であった砂に付着した酸化マンガン量とマンガンイオンの除去速度の関係について新たに検討を加えた。

2. 実験方法 実験に供したマンガン砂は、粒径 0.84-1.00mm の珪砂を0.5%塩化マンガン水溶液と過マンガン酸カリウム水溶液に交互に浸して製造した。その浸液サイクルを増すことにより、珪砂へ活性付着した酸化マンガンは図-1のように増加する。このようにして実験室で製造したマンガン砂と、札幌市、東京都、大阪市の浄水場にて、浄水過程中に長時間にわたって前塩素処理で生成したマンガン砂を用いて、前報と同じ手順でピーカーによる回分式とカラムろ過塔を用いたマンガンイオンのマンガン砂への吸着実験、連続式によるマンガンイオンを吸着し不活性化したマンガン砂の塩素による再生酸化実験、マンガンイオンと塩素が同時に水中に存在する場合のいわゆる通常の接触ろ過実験を行なった。連続式ろ過実験は図-2に示す装置を用いた。

3. 結果と考察

a. 付着酸化マンガンとマンガンイオンの飽和吸着量 マンガンイオンの回分式吸着実験と連続式吸着実験より得られた吸着等温線をラングミュア型として求めた飽和吸着量と、その砂に付着していた酸化マンガンの全量を6N塩酸で溶解し測定した付着酸化マンガン量の関係を図-3に示す。種々の由来の異なる粒径の砂について、その飽和吸着量は砂に付着した酸化マンガン量に一次比例することより、砂に付着した酸化マンガンは、その内部まで均一にマンガンイオンの吸着容量を持っていると考えられる。

b. マンガンイオンのマンガン砂への吸着速度 マンガン砂を充填したろ床に、 Mn^{2+} を種々の濃度で流下させる過開始時のマンガン濃度の砂層方向の変化が指数的減少を示すことを確かめてその一次反応速度定数 K_1 を求めた。図-4より、吸着の反応速度定数 K_1 は砂に付着した酸化マンガン量に依存せず吸着は反応は表面で専ら進行していると考えられ、同時に図-5よりこの反応速度定数がろ速と両対数

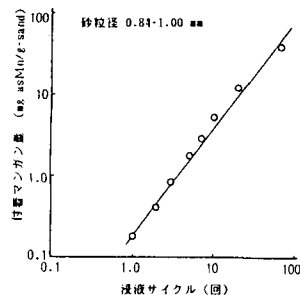


図-1 付着マンガン量と浸液サイクル

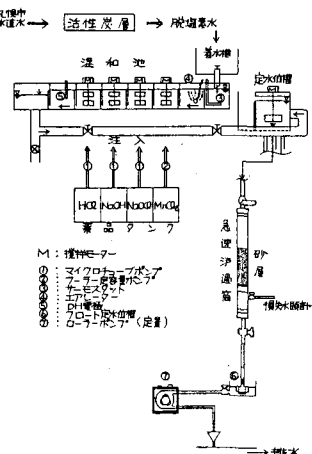


図-2 連続式ろ過実験装置

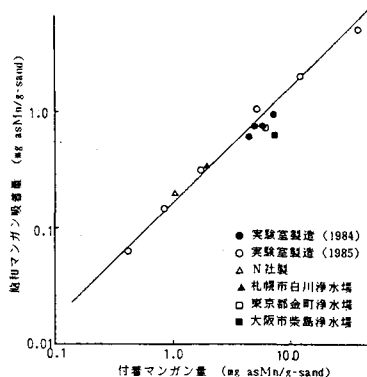


図-3 飽和マンガン吸着量と付着マンガン量

紙上で $-2/3$ の傾きを持つことより液境膜の物質移動が反応を律する因子の一つであることが示唆される。³⁾

c. 塩素による不活性酸化マンガンの酸化 吸着飽和したマンガン砂を充填したろ床に、塩素添加水を通水し、塩素濃度のろ層方向での指数減衰の一次反応速度定数 K_2 を求めた。図-6より、反応速度定数 K_2 が付着マンガン量に依存せず酸化反応も吸着反応と同様に表面で生じていると思われる。また図-7より、酸化反応速度定数はろ速に逆比例することよりその反応は表面の化学反応律速と類推される

d. マンガンと塩素を同時に添加した接触ろ過のマンガン除去速度 マンガン砂をろ床に充填しマンガンイオンと塩素を同時に流入させ、除去率が一定になった定常時の除去速度を砂層の縦方向のマンガンイオンの一次反応として表現した際の速度定数を求めた。図-7はその速度定数と付着マンガン量の関係を示しており、付着マンガン量の変化に比較して速度定数はほぼ一定値となる。図中のRun1とRun3の右上がりの部分は付着量が多いと定常値に達する時間が長くその為大きな損失水頭を発生し、従って砂層内部表面積増大の為見掛け上の速度定数が大きくなった為と考えられる。また図-9のように速度定数 K はろ速に逆比例した。このことはマンガンイオンの吸着過程と塩素による酸化過程の2段の反応により表現される接触ろ過は反応は、ろ速と逆比例関係にある反応速度定数を持つ後者の酸化過程が律速となるプロセスであることを示唆している。この結果は前報で定量化した酸化と吸着の速度定数の大きさを比較することによっても明確である。

4. まとめ

以上の結果よりマンガン砂を酸化触媒としたマンガンの塩素による接触酸化反応に於いてマンガン砂の評価はその吸着容量とマンガンイオン除去速度の二つに分けて議論することが必要である。吸着容量としては付着したマンガンの内部まで有効に働くが、除去反応は表面で生じている。従って、定常状態の除去率はマンガン砂の付着マンガン量に関与せず砂層の表面積に支配される。内部の付着マンガンは非定常状態の運転に影響を与える。また、マンガン砂のマンガンイオン飽和吸着量は砂に付着している酸化マンガン量を測定することにより推定可能である。

(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)、水道協会雑誌、昭和42年1月、2月
- 2) 松井、丹保、築地原、藤村：接触ろ過法によるマンガン除去、土木学会84年講
- 3) 湯浅、丹保：固定層吸着プロセスの動力学(II)、水道協会雑誌 584号、昭和58年5月

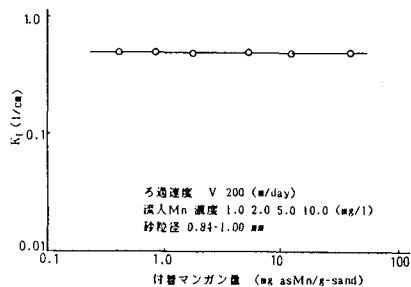


図-4 吸着の1次反応速度定数 K_1 と付着マンガン量

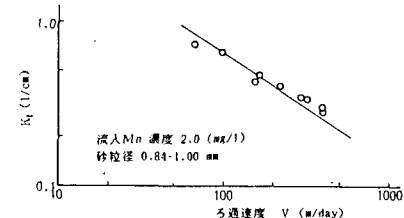


図-5 吸着の1次反応速度定数 K_1 とろ過速度 V

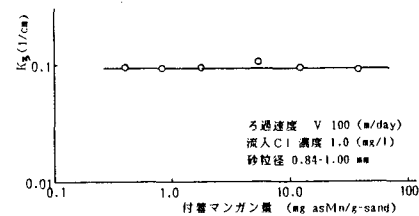


図-6 酸化の1次反応速度定数 K_2 と付着マンガン量

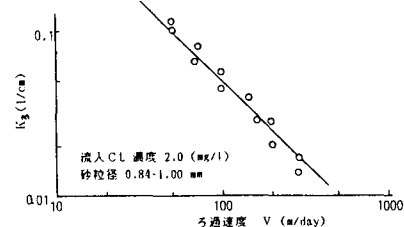


図-7 酸化の1次反応速度定数 K_2 とろ過速度 V

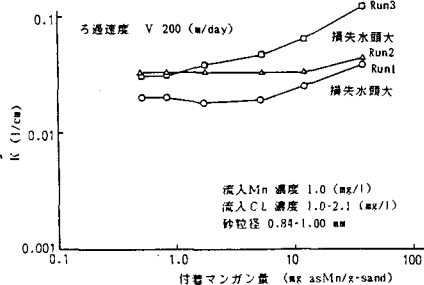


図-8 1次反応速度定数 K と付着マンガン量

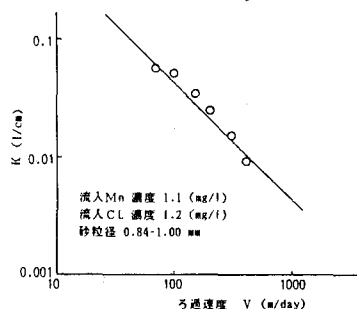


図-9 1次反応速度定数 K とろ過速度 V