

II-597

廃水中の重金属の処理に関する実験的研究
（マンガン为例として）

北海道工業大学工学部 正会員 宇土澤 光賢

1. まえがき

従来、産業廃水や鉱山排水中の比較的濃度の高い金属イオンはアリカリ凝析等により水酸化物として沈殿処理されている。これらの沈殿した水酸化物は水をたくさん含んでおり、容積が大きく、脱水性もよくない。本研究は重金属イオンをペレット状の炭酸塩の形で除去する方法である。この方法は重金属イオンがペレット状に処理されるので沈殿池の必要がない。

2. 実験概要 一般に溶液は溶解度積の式によって表されるようにイオン濃度が増加し、その積が溶解度積を越えると、その越えた分析出が起こる。図-1で示すように平衡まで達していない状態を準安定状態（metastable）といい、濃度が十分高いと過飽和状態（oversaturated）になり、結晶化が自発的に速やかに進む。また、安定状態（stable）ではすべてイオン状態で存在し結晶は生じない。準安定領域処理はこの準安定状態にある溶液に核となる物質が存在すると結晶化が比較的速く起こる事を利用するものである。溶解・凝析反応は時間も含んだ動的な反応としてとらえられるが、限られた時間内では溶解度積を越えるとすぐに結晶化が完結するのではなく、イオンと結晶の間には、別の炭酸マンガンの形態（中間生成物）が存在し、次のように考えられる。

イオン → 中間生成物 → 核 → 結晶

したがって中間生成物はマンガニオンと炭酸イオン同士が反応してできた炭酸マンガンの最小単位と考えられ既成の核の上に成長する。核はさらに成長し結晶になる。

3. 供試砂、実験装置及び操作方法 3-1 砂：本学のコンクリート実験用骨材をふるいにかけて、径0.84~1.19mmにそろ

えたもの。マンガ砂：上記の砂を塩化マンガと過マンガン酸カリウム溶液に交互に浸しマンガ砂を作成した。図-2に浸液回数と付着マンガ量の関係を示している。このマンガ砂を2%塩化マンガ溶液に浸し活性炭処理水で洗ったものを飽和マンガ砂とした。

3-2 結晶核の存在と水中マンガンの減少速度の違いについて

（回分式実験） 使用する砂は60gであらかじめ水酸化ナトリウム溶液中で脱気して使用直前に蒸留水で洗い、図-3のようにステンレス網の上に砂を置く。水溶液のpHはあらかじめ9.5、10.5に調整しておきスターラーで500rpmで攪拌して、定時サンプリングを行った。

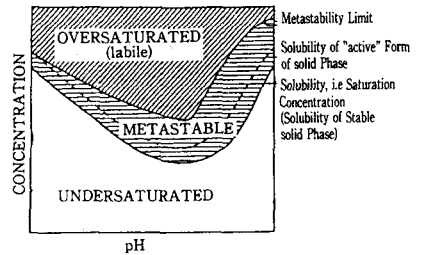


図-1 Solubility and saturation

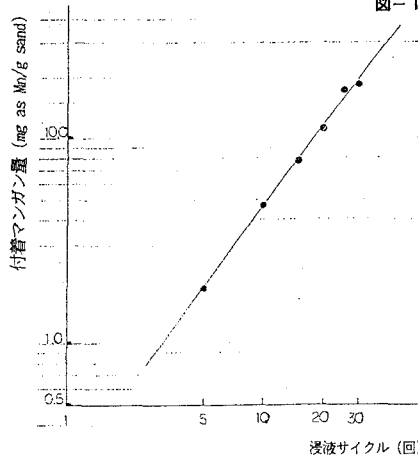


図-2 マンガ砂のマンガ付着量

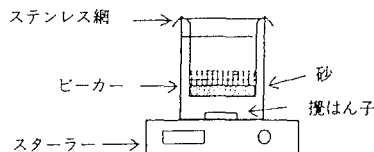


図-3 回分式実験装置

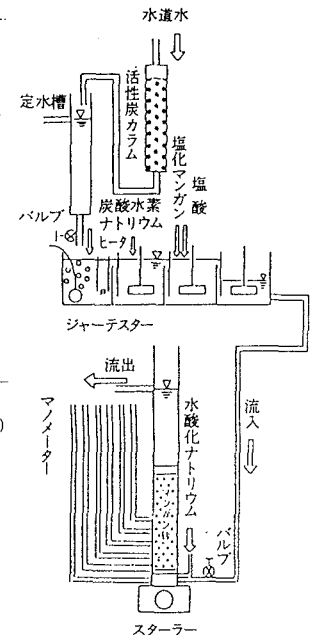


図-4 連続式実験装置

3-3 上向流ろ過(連続実験) 砂は前出のものを使用した。図-4のような装置で炭酸とマンガン濃度は0.5 mg/l、pHは9.5、10.5とし、また流速は流動層では1200m/day、固定層では300m/dayで運転した。

なおカラムの内径は39.4mmで砂層高60 cmとした。

4. 実験結果と考察

図-5の回分式実験のpHの大小による除去速度の比較からpHが高い程除去され難い事を示している。このことはpHが高いと、中間生成物が大きくなり過ぎマンガン砂に固着され難いと思われる。また、図-6、7は前もって結晶核となる物質が存在すると除去速度が大きい事を示している。

流速1200m/dayの流動層でpH=9.5では流出水のマンガン濃度が0.1mg/l程度である(図-8)。pH=10.52になると処理水の濃度は変わらないが、損失水頭が運転時間とともに少しずつ上昇している。これは流速が大きいとはいえ、pHが高いので金網に中間生成物が付着し始めている事を示している(図9)。流速300m/dayの固定層でpH=9.5では処理水は流動層に比較して非常によいが、損失水頭の上昇が短時間で生じている。pH=10.5になるとその傾向はさらに顕著になる。

図-9 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

このことは固定層でのマンガン除去が砂層内部での中間生成物の抑留作用である事を示している(図-10、11)。また、マンガン砂でない砂を用いた連続実験結果(図-12)は長時間運転しても約15%の除去率で推移し、結晶核の生成は認められない事を示して

図-11 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

(参考文献) 宇土澤,他: マンガン砂を用いたマンガン除去に関する実験,土木学会北海道支部論文報告集,第45号, pp. 397-400, (1989.2), 第46号, pp. 415-420 (1990.2), 第47号, pp. 509-514 (1991.2), 第20号, pp. 113-120 (1992)

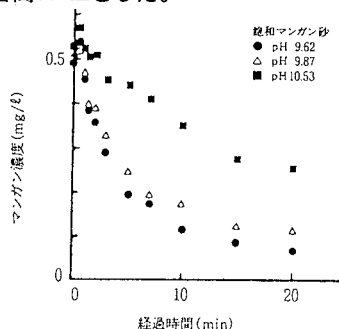


図-5 pHによるマンガン除去速度の比較

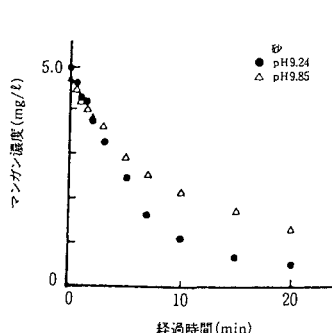


図-6 pHによるマンガン除去速度の比較

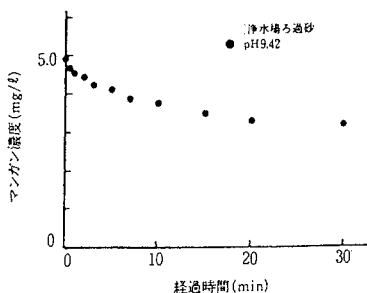


図-7 pHによるマンガン除去速度の比較

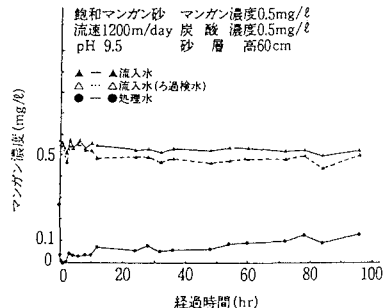


図-8 マンガン濃度の経時変化

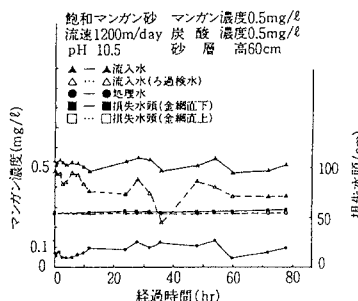


図-9 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

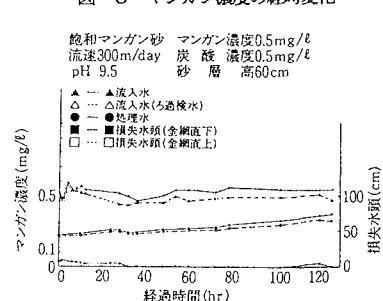


図-10 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

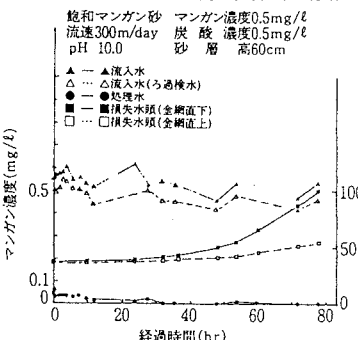


図-11 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

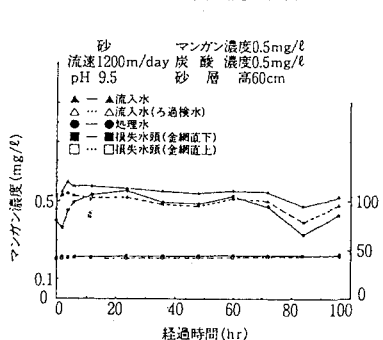


図-12 マンガン濃度と損失水頭の経時変化