

II-36

マンガン砂を用いたマンガン除去に

に関する実験—過マンガン酸カリウム再生法—

北海道工業大学工学部 正員 宇土澤 光 賢
小 原 勝 哉
佐々木 里 嗣
佐 藤 秀 徳

1. まえがき

用水中に含まれるマンガンが問題となるのは、1) 飲料水や工業製品に不純物として障害を与える場合、2) 浄水施設や給排水施設等などに沈積・スライム等をつくり害を与える場合である。水道水中では飲用した場合の生理学的な問題より上記2) で生じた物が断水等による流量、流速の変化時に剝離し、これが用水中に混入し、その色度を高めいわゆる「黒い水」を生じさせ洗濯などの用途に害を及ぼし使用者に不快の念を与えるためである。

マンガンは通常溶解性の2価のマンガン Mn^{2+} として存在するか、あるいはこれが酸化された形の二酸化マンガン（水和物）として存在する。このうち不溶化している懸濁性の水和二酸化マンガンは自然系または浄水場の固液分離プロセスで除去されて、浄水中に現われてこない。問題となるのは原水中の Mn^{2+} （マンガニオン）が滅菌の目的で投与された塩素により徐々に酸化されて水和二酸化マンガンを生じ、これが自触媒となってマンガンの酸化と沈積を起こしてしまうことである。

マンガンの除去方法には通常のpHではマンガンは空気中の酸素では酸化されにくいので塩素を酸化剤とし、水和二酸化マンガンを自触媒とする接触ろ過法、過マンガン酸カリウムを酸化剤とする凝集沈澱法とそれに古典的なマンガンゼオライト法がある。これらのうち接触ろ過法でのマンガン除去が最も広く用いられている。近年、塩素の添加により水中の有機物と反応して発ガン性があるといわれているトリハロメタンの生成が問題になってきている。このため塩素の使用を滅菌のみにし他の目的には極力抑えるようになってきている。そこで塩素の代わりに過マンガン酸カリウムを酸化剤とした接触ろ過法について実験を行なったので報告する。

2. 実験方法

2-1 供試マンガン砂：実験に用いたマンガン砂の作成は松井らの方法¹⁾と同様に急速砂ろ過用の珪砂をベースとして、その表面に塩化マンガンを過マンガン酸カリウムで酸化させて生じた二酸化マンガンを付着させて行なった。図-1はマンガンコーティングのサイクル数と付着

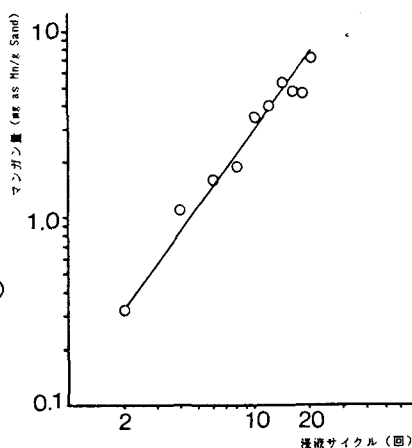


図 - 1 マンガン砂のマンガン付着量

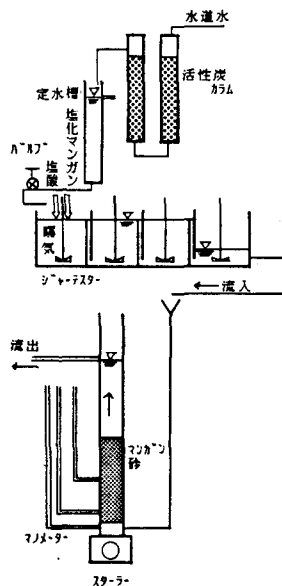


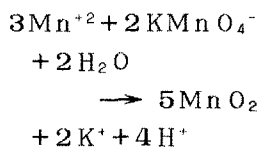
図 - 2 実験装置

マンガン量との関係で浸液サイクル回数を増すに従って付着マンガン量が増加することを示している。

2-2 装置及び運転方法：図-2は実験装置で内径39.4mmの上向流カラムにマンガン砂を55cmの高さに詰め、活性炭で脱塩素処理した水に MnCl_2 溶液をマンガン濃度として1.0mg/lとなるようマイクログループポンプでジャーテスターに注入、混合して流した。空塔速度は120m/日、1180m/日である。なお、pHは塩酸でpH=7.0に、また水温は20℃に設定した。マンガンイオンの測定はホルムアルドキシム法で行った。

2-3 過マンガン酸カリウム連続及び回分注入実験

① 連続注入：マンガン砂カラムを通した流入水と流出水のマンガンイオン濃度がほぼ同じ（マンガン砂がマンガンを吸着できなくなった状態）になったらカラム下方から過マンガン酸カリウムを次式に従った濃度で注入混和した。



② 回分注入：カラムからの流出マンガン濃度が流入のそれとほぼ同じになったらジャーテスターからの流入を止める。次にマンガン砂カラムの水を抜き、下方から1.0, 2.0%の過マンガン酸カリウム溶液を砂層の上約5cmまで入れる。5, 10, 20分間保持した後、下から過マンガン酸カリウム液を引き抜き、脱イオン水で（上向流）洗浄して過マンガン酸カリウムを洗い流した。洗浄時の流速は約2200m/日である。

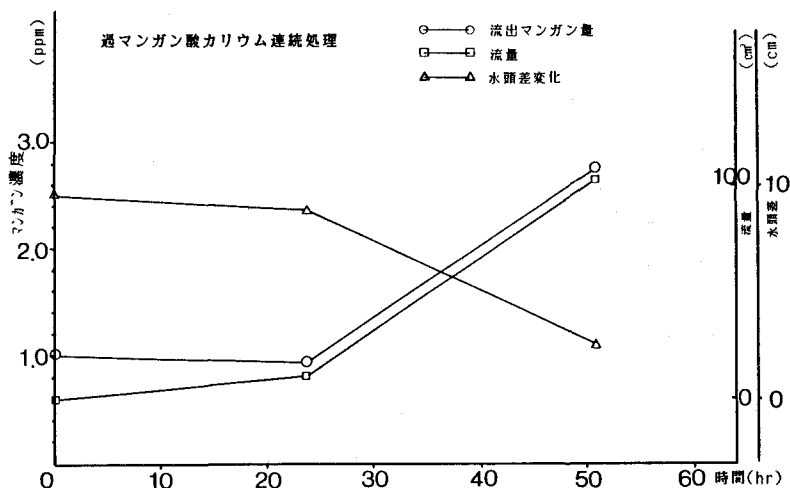


図 - 3

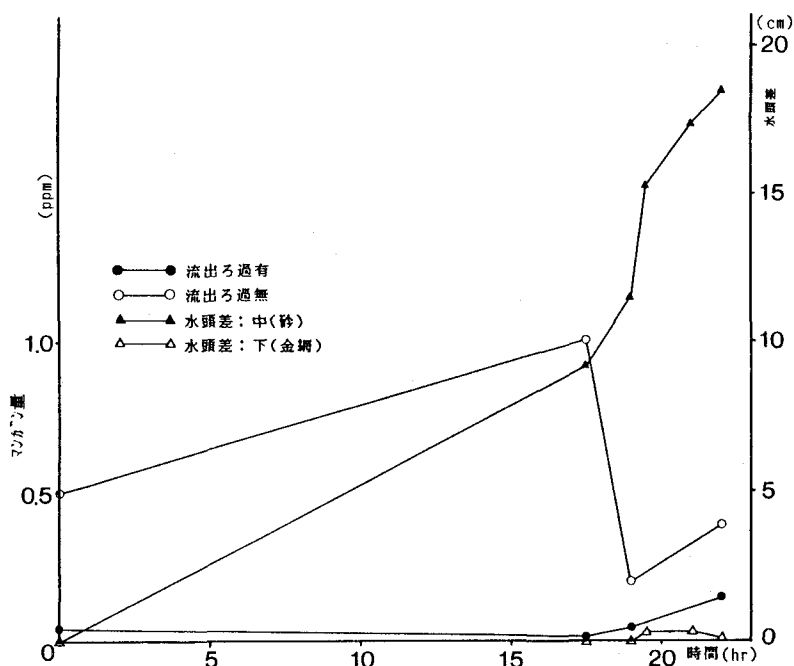
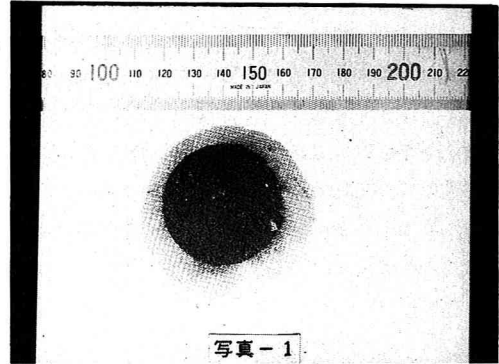


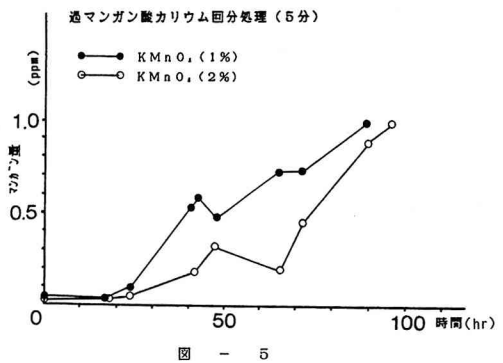
図 - 4

3. 実験結果と考察

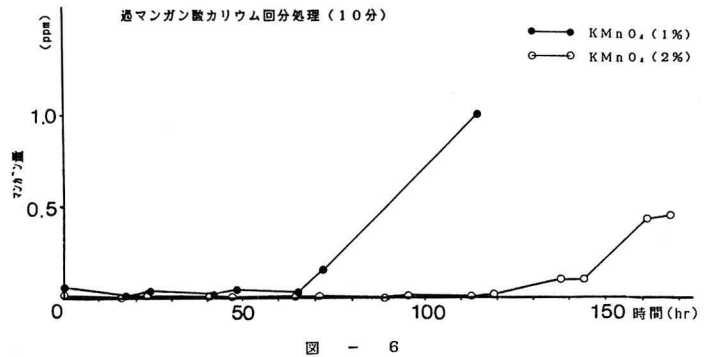
①連続：図-3は流速（空塔速度）120m/日の時、過マンガン酸カリウムを下方から連続注入した場合でマンガン砂での吸着・再生はほとんど見られない。この実験は損失水頭が大きくなりすぎて中止した。これらは過マンガン酸カリウムと塩化マンガンとの反応が早くて水酸化物が生じ、それが砂層下の金網への付着（写真-1）及び砂層内に抑留したためである。なお一部が小さなフロックとなって流出している。



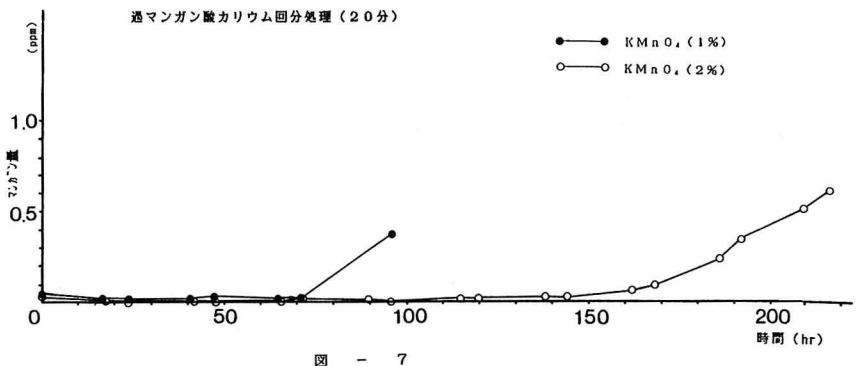
次に流速を1180m/日に上げ過マンガン酸カリウムとマンガンイオンの生成物が不溶化して十分な寸法を持った水酸化物になる前にマンガン砂表面に吸着・不溶化を期待した実験結果が図-4である。溶解性のマンガンは初期にはあまり大きくないがカラム流出水は最初から着色している。これは準安定域処理⁵⁾が一部行なわれてはいるが生じた水酸化物は流速が大きいので微小な粒子となって流出しているものと思われる。また、マンガン砂からの剝離も考えられる。水酸化物を生じさせない速さ（反応速度より早い流速）で流すためには圧力をかけた下降流が一つの方法として考えられる。



②回分：図-5, 6, 7は回分過マンガン酸カリウム酸化処理の場合である。初期にマンガンイオンの流出がみられるがこれは洗浄の不徹底（バルブ、マノメータの取り付け部分等での過マンガン酸カリウムの残液）による物であると思われる。図はマンガン砂の酸化（再生）処理時間が長いほどマンガンイオンの吸着処理能力（ブレイクスルーまでの時間）が大き



いことを示している。マンガンイオンと過マンガン酸カリウムの反応は非常に速いのに、マンガン砂の表面（水和二酸化マンガン）に交換吸着されて生じた



3価のマンガン $MnO_2 \cdot MnO$ の水和二酸化マンガンへの再生酸化反応は時間の関数になっている。図-8は洗浄排水のマンガニオン濃度の変化で減少は初期に大きく、洗浄水量20ℓ程度でほぼ0.03ppm以下となった。表-1はこの洗浄水量とカラムの総処理水量（図-5、6、7でマンガニオン濃度が0.05ppm以下までの水量）を表わしている。装置及び洗浄方法を改良すればさらに洗浄水量は減少できる。今回、洗浄排水（20ℓ）の平均マンガニオン濃度は約7.5ppm程度であった。

4. まとめ

過マンガニオン酸カリウム連続注入で流速120m/日程度は不溶化したマンガニオン（水酸化物）は砂粒間隙で抑止し得る程の懸濁性粒子にまで成長する。

1000m/日程度では一部、準安定領域で処理されるが微小粒子となって流出する。

回分式注入ではマンガニオン砂の処理水量は過マンガニオン酸カリウム浸液時間に大きく関係する。

最後に助言を与えてくれました北大の丹保教授に感謝致します。

参考文献

- 1) 松井佳彦、丹保憲仁、築地原康志、藤村功：塩素-マンガニオン砂法によるマンガニオン除去の動力学（I）-マンガニオン砂の基礎的性質-、水道協会雑誌、No.621、P.15（1986）
- 2) 松井佳彦、丹保憲仁、佐藤昌之、杉沢滋：同上（II）、-除去過程の速度論的研究-、同上、No.622、P.31（1986）
- 3) 高井雄、中西弘：用水の除鉄・除マンガニオン処理、産業用水調査会（1987）
- 4) 市川倫明、一戸基章、川崎克徳、笹原拓己：用水中のマンガニオン処理に関する実験、昭和62年度北海道工業大学土木工学科卒業研究 1988
- 5) 丹保憲仁、松井佳彦、游観栄：過マンガニオン酸カリウムマンガニオン砂法によるマンガイオン除去-マンガニオンの準安定領域処理-、第39年全国水道研究発表会講演集、P.227、1988

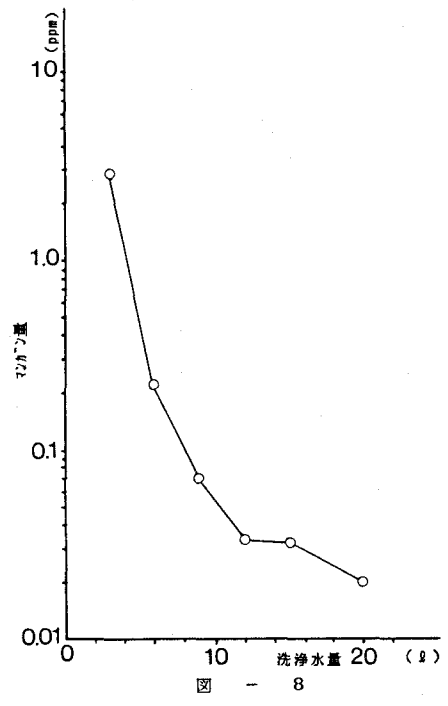


表 - 1 総処理水量に占める洗浄水量の割合

	再生時間 (分)	洗浄に用いた 水量 (ℓ) A	総処理水量 (ℓ) B	C=B/A* 100 (%)
KMnO ₄ 1%	5	20	107.3	18.6
	10	27	403.0	6.7
	20	20	445.4	4.5
KMnO ₄ 2%	5	14	125.4	11.2
	10	15	763.7	2.0
	20	18	945.4	1.9

B：マンガニオンが0.05ppm検出されるまでの処理水量