

II-44

マンガン砂を用いたマンガン除去に関する実験 (2)

北海道工業大学工学部 正員 宇土澤 光 賢
小 原 勝 哉
岡 本 武 士
牧 野 淳 志
山 本 直 司

1. まえがき

現在上水道において浄水場での浄水処理を完了した水は滅菌のために塩素を注入して給水されるが、この水の中に完全には取り除けなかった2価のマンガン Mn^{2+} が残存していると塩素の注入後に配水池内または給水管内において Mn^{2+} が塩素によってゆっくりと酸化され、水和2酸化マンガンを生成し、この水に着色障害を引き起こす、あるいは配水、給水管内に黒色の沈積物が発生する。その他、処理水中のマンガン濃度が、約0.5mg/l以上になると独特の臭いや味等の味覚上の問題と洗濯用水などの生活用水とした場合にいろいろな器物を汚染してしまうなど美的観点の問題が上げられる。また極めて微量のマンガンは鉄等のように人体にとって生理元素として必要なものであるが食物から容易に摂取できるので飲料水では少ない方が好ましいものである。それにマンガンは生理的有害度が鉄より高く、骨の育成を止めたりする。水道中のマンガン濃度の許容限界の基準値としては、0.3mg/lであるが、沈積障害、着色障害を考慮してみると少なくとも0.05mg/lで、好ましい値としては、

0.03mg/l以下である。マンガンの除去法としては、塩素を酸化剤とし、水和2酸化マンガンを自触媒とする接触ろ過法と、過マンガン酸カリウムを酸化剤とする凝集沈澱法などがある。最近では、トリハロメタン生成の問題があり、前塩素処理のような塩素の使用方法を差し控える方向にある。ここでは、過マンガン酸カリウムを酸化剤とした接触ろ過法(流速2239m/day、流速3343m/dayの圧力式連続実験)、回分処理方法での過マンガン酸カリウム2%10分間再生時における改良カラムの逆洗水中のマンガン濃度の測定について報告する。

2. 実験方法

2-1 供試マンガン砂：実験に使った砂は、急速砂ろ過用の珪砂

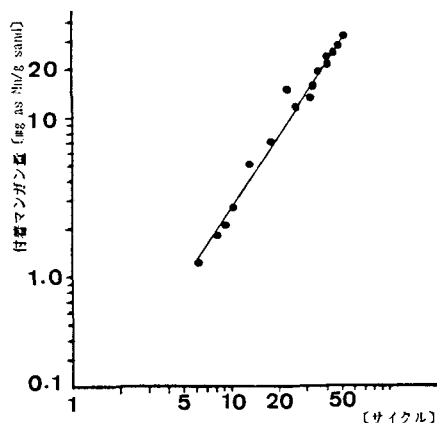


図-1 マンガン砂のマンガン付着量

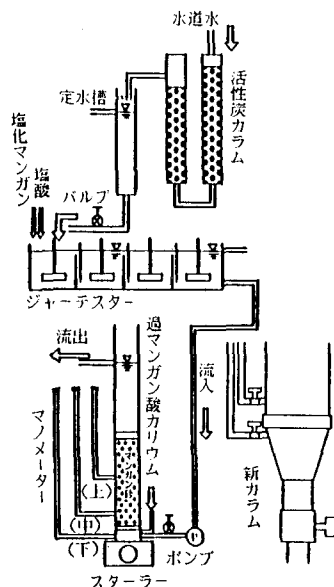


図-2 実験装置

Experimental Study (II) on Manganese Removal using Mn-sand from water by Kohken UTOSAWA, Katsuya OBARA, Takeshi OKAMOTO, Atsushi MAKINO and Naoji YAMAMOTO

を使い松井等¹⁾の方法で作成した。今回は、塩化マンガン、過マンガン酸カリウム溶液を1サイクルごとに新しい物に換え、浸液回数を50回を目安に行った。図-1は、マンガコーティングのサイクル数と付着マンガ量との関係で浸液回数と、マンガ付着量は比例しているのがわかる。

2-2装置及び運転方法：

① 過マンガン酸カリウム回分処理実験：今回はカラムの下部を図-2の右側の様に円柱から円錐状にし、さらに水頭計取り付け口も個数を減らす工夫をした装置を用いた。実験方法は前回³⁾と同じで、過マンガン酸カリウム2%の溶液で砂層を満たし、10分後下部から抜き取る。その後活性炭処理水(脱塩素水)で上向流で洗浄(100ml/min.)を行ない、洗浄水中のマンガ濃度を測定した。

② 連続実験(上向流)：図-2は実験装置で内径39.4mmのアクリルのカラムにマンガ砂を40cm(流速3543m/day)、60cm(流速2362m/day)の高さに充填したもので流動化するのを防ぐため砂層上部を金網で押さえた。活性炭で脱塩素処理した水にMnCl₂溶液をマンガ濃度として0.5mg/lとなるようにマイクロチューブポンプでジャーテスターに注入し、pHは塩酸で6.0に調整した。水温はほぼ12℃に制御した。マンガイオンの測定はホルムアルドキシム法⁴⁾でおこなった。

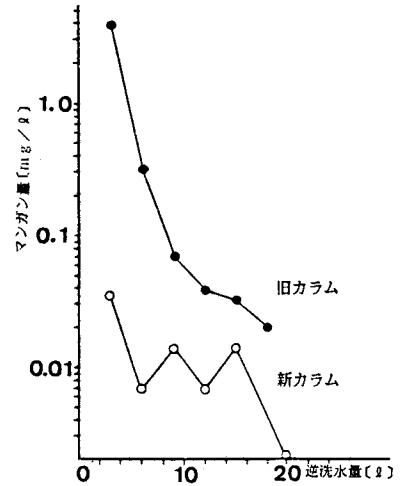


図-3 洗浄水中のマンガ濃度

表-1 実験条件

図の 番号	Mn ²⁺ 濃度 (mg/l)	KMnO ₄ 濃度 (mg/l)	流 速 (m/day)	pH	砂 高 (cm)	砂の 状態
5	0.5	0.960	2362	6.0	60.0	A*
6	0.5	0.768	2362	6.0	60.0	A
7	0.5	0.576	2362	6.0	60.0	A
8	0.5	0.960	2362	6.0	60.0	B*
9	0.5	0.768	2362	6.0	60.0	B
10	0.5	0.576	2362	6.0	60.0	B
11	0.5	0.768	3543	6.0	40.0	A
12	0.5	0.576	3543	6.0	40.0	A
13	0.5	0.960	3543	6.0	40.0	B
14	0.5	0.576	3543	6.0	40.0	B

*A：飽和マンガ砂
*B：不飽和マンガ砂

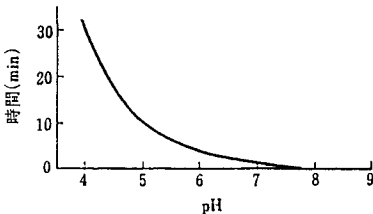


図-4 25℃の水溶液中で、2ppmのMn(II)を3.84ppmの過マンガン酸カリウムで酸化したときの反応時間とpHの関係(Tambo, 1964)

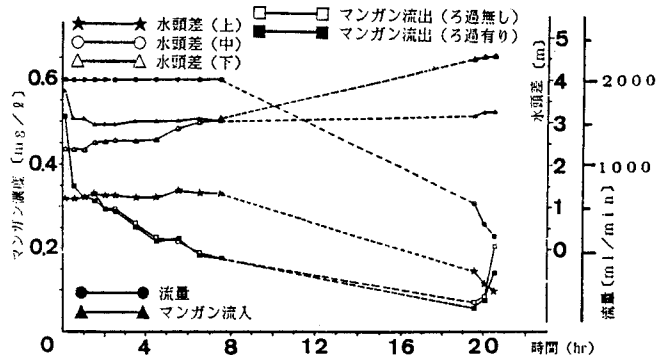


図-5 ろ過時間とマンガ濃度、水頭差及流量

3. 実験結果と考察

① 過マンガン酸カリウム回分処理の洗浄水のマンガン濃度

図-3より前年度に比べて格段に差が出ていることがわかる。旧カラムには10cmごとにマノメータの取り付け口が付いていたが、改良カラムはそれを少なくしたこと、下部の洗浄水の流入口を円柱から円錐に変えたことで目標である0.05ppmを3ℓの洗浄水でクリアする結果につながった。

② 連続実験：前回³⁾の実験(pH=7.0, Mn濃度5mg/l, 流速1200m/day)では過マンガン酸カリウムとマンガンイオンとの反応がマンガン砂にマンガンイオンが輸送されるよりも非常に速く、水酸化物が生成し、損失水頭が大きくなり、ろ過を短時間で中止せざるを得なかった。今回はpHを6.0に下げて過マンガン酸カリウムの反応速度を落とし(図-4)⁵⁾、さらに流速を2362

m/day(2000ml/分)、3543 m/day(3000ml/分)に上げて行なった。一連の実験条件を表-1に示してある。図-5以降の図中での流量は初期設定の値をある時間までバルブ調整によって保ったが全開しても設定流量が得られない時はそのままの値を示してある。

前もってMnCl₂溶液で吸着飽和させたマンガン砂(以下、飽和マンガン砂とする)はどの条件の場合でも時間とともに指数的に流出水のマンガン濃度は減少している(図-5, 6, 7, 11, 12)。図-5, 6より前もってKMnO₄溶液で酸化再生したマンガン砂(以下、不飽和マンガン砂とする)は初期吸着がみられ、飽和マンガン砂は初期吸着がみられなく水酸化物生成による除去が主で損失水頭が初期から大きい値で流量を保持できる時間も4hrで終わっている。しかし、10時間後の流出マンガン濃度、損失水頭、

流量ともにほぼ差なく同じ値に近づいている。また、図-5, 6, 7あるいは8, 9, 10より過マンガン酸カリウム濃度が大きいと流量保持時間が短く、初期マンガン流出が大で損失水頭も大きくなっているのがわかる。これは過マンガン酸カリウム濃度が大きいと水酸化物が生じやすいと思われる。

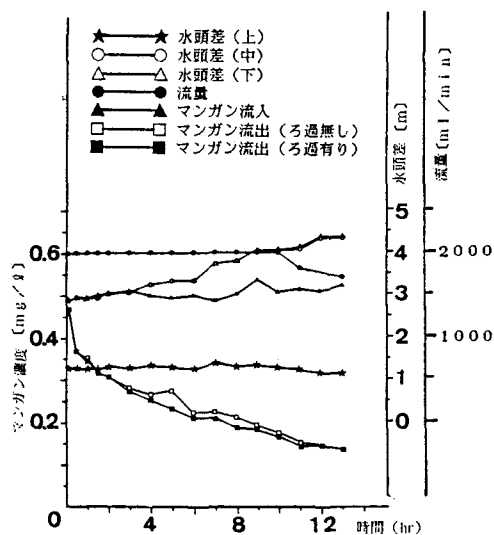


図-6 ろ過時間とマンガン濃度、水頭差及流量

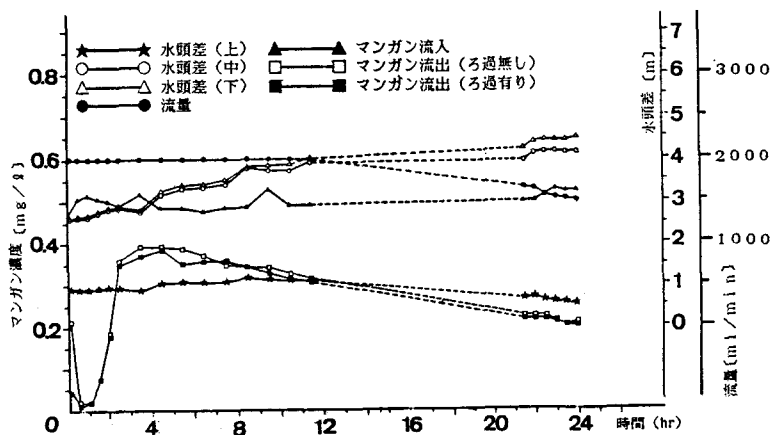


図-7 ろ過時間とマンガン濃度、水頭差及流量

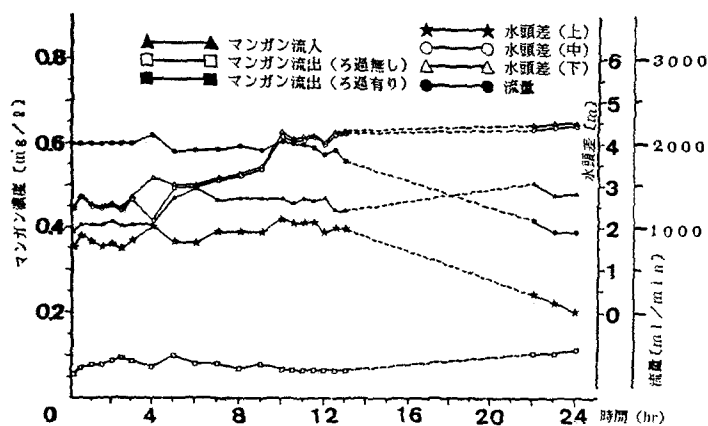


図-8 ろ過時間とマンガン濃度、水頭差及流量

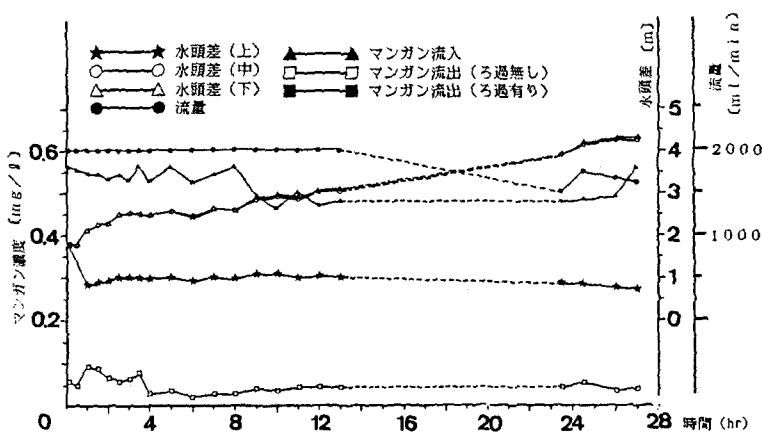


図-9 ろ過時間とマンガン濃度、水頭差及流量

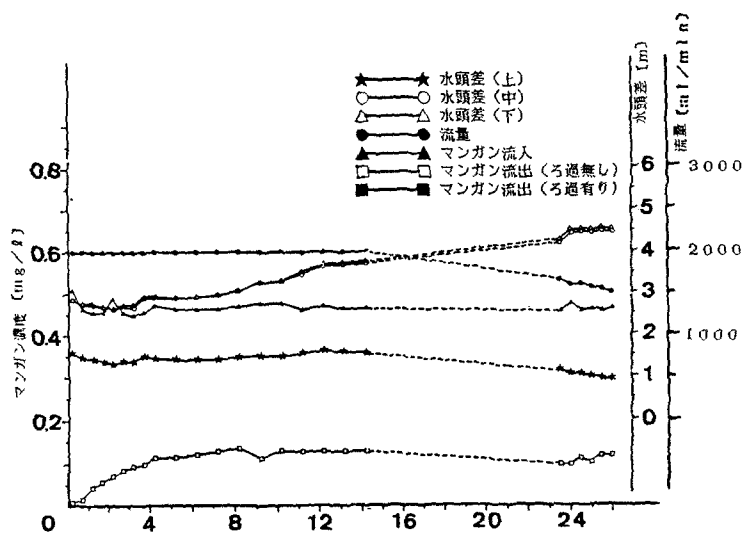


図-10 ろ過時間とマンガン濃度、水頭差及流量

流速の違いは不飽和マンガン砂の場合、図-8、13あるいは図-10、14を見ると流速の大きい方が明らかに流出マンガン量が多い。また、損失水頭の昇り方も大きく、逆に流量保持時間は短くなっている。これは流速の違いが一部とはいえマンガン砂への吸着によって除去されていると思われる。また、

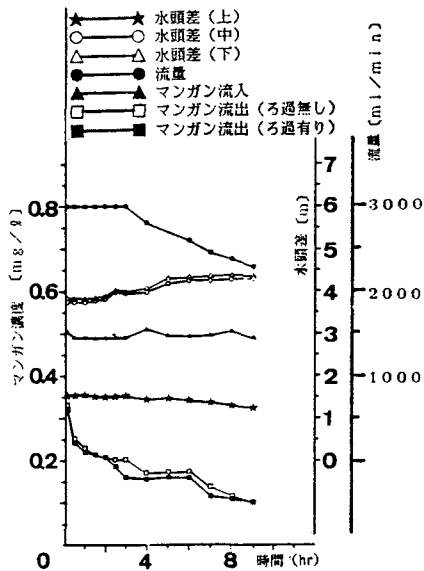


図-1 1 ろ過時間とマンガン濃度、
水頭差及流量

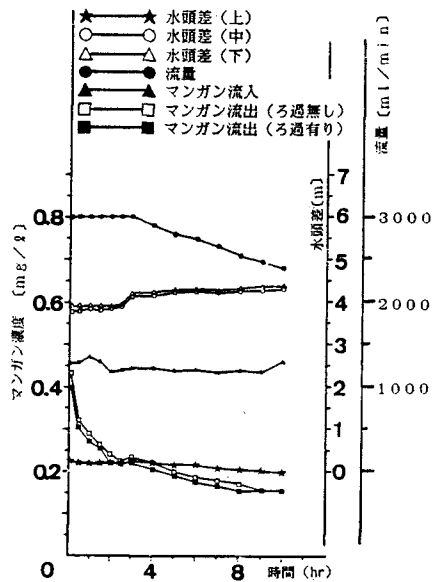


図-1 2 ろ過時間とマンガン濃度、
水頭差及流量

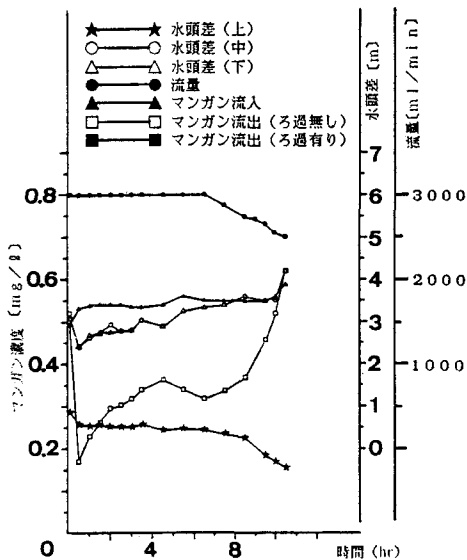


図-1 3 ろ過時間とマンガン濃度、
水頭差及流量

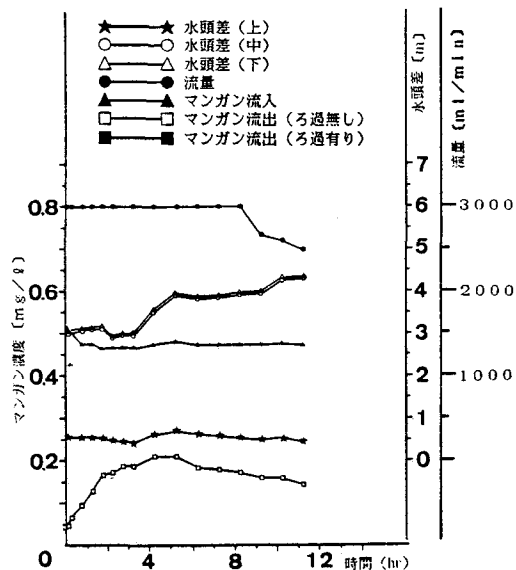


図-1 4 ろ過時間とマンガン濃度、
水頭差及流量

マンガンイオンのマンガン砂への吸着速度より流速が速くて一部が流出していると思われる。飽和マンガン砂の場合、図-6, 11あるいは図-7, 12をみると流速が大きい方が流出マンガン量が少ない。

図-14はマンガン砂に吸着されたマンガン量(実験開始前のマンガン砂-終了後のマンガン砂)を測定したもので終了後は増加していることがわかる。また、不飽和の場合でも増加していることは KMnO_4 で酸化再生も行われていることを示している。

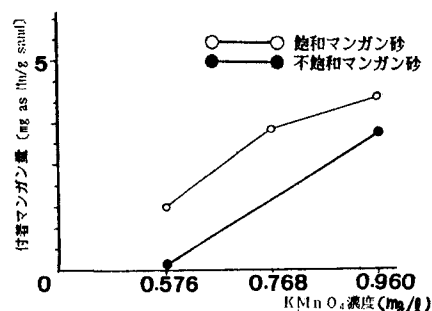


図-15 実験前後のマンガンの変化量

4. まとめ

① 過マンガン酸カリウム回分式酸化(再生)処理実験ではカラム内の凹凸を出来るだけ少なくすることにより、過マンガン酸カリウムの残留を防ぎ少ない逆洗水量での洗浄を可能にできた。

② 過マンガン酸カリウム連続式酸化(再生)処理実験: 僅かではあるがの酸化再生との吸着が並行して行われている。また、pHを6.0に下げても水酸化物の生成がみられる。この圧力式上向流で水酸化物が生成した場合、ろ層の洗浄に問題が残る。

参考文献

- 1) 松井佳彦、丹保憲仁、築地原康志、藤村功: 塩素-マンガン砂法によるマンガン除去の動力学(I) -マンガン砂の基礎的性質-, 水道協会雑誌、No.621、PP.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、PP.31 (1986)
- 3) 宇土澤光賢、小原勝哉、佐々木里嗣、佐藤秀徳: マンガン砂を用いたマンガン除去に関する実験-過マンガン酸カリウム再生法-, 土木学会北海道支部論文報告集、第45号、1989.2.
- 4) 日本水道協会編: 上水試験方法 1985年版、pp.273
- 5) ウーバー: 水質制御の物理化学的プロセス、朝倉書店、PP.339 (1981)
- 6) 高井雄、中西弘: 用水の除鉄・除マンガン処理、産業用水調査会 (1987)
- 7) 市川倫明、一戸基章、川崎克徳、笹原拓己: 用水中のマンガ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
- 8) 丹保憲仁、松井佳彦、游観栄: 過マンガン酸カリウムマンガン砂法によるマンガイオン除去-マンガ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