

II-56

マンガン砂を用いたマンガン除去に関する実験(3)

北海道工業大学工学部 正員 宇土澤 光 賢
内 川 隆 男
橘 内 明
富 江 明 男
和 田 義
小 原 勝 哉

1. まえがき

現在の上水道において浄水処理の最終段階で塩素及びその化合物により滅菌・消毒が行われている。しかし、原水中の Mn^{2+} (マンガンイオン)が上記目的で投与された塩素によって、配水池内または給水管内で徐々に酸化され水和二酸化マンガンを生成し、配水、給水管で黒色に着色された沈積物を発生する。この酸化物は、酸化反応の自触媒となるために後から流入してくる Mn^{2+} と次々と反応し、配水管内へ沈積し洗掘、剝離し給水栓からの流出するという問題を生じた。

ここで、マンガン処理に用いる方法はオランダで1970年来、浄水場で硬水処理に開発・使用されているペレット流動床法である。この方法はペレット(小粒径粒子、例えば砂)の流動床を用い炭酸塩、あるいは硫化物のフロックを粒子上に固着(結晶化)させるものである。この方法は、上記の硬水処理ばかりでなく排水からリン酸塩の除去、工場廃水から重金属(Zn 、 Ni 、 Cu 、 Co 、 Cd 、 Hg 、 Cr 、 Te 、 Ag 、 Mn 等)の回収等の応用も可能である。さらにこの方法は廃汚泥が生成しないので汚泥処理の必要がなく、その上純粋な固形粒子が得られ、それを再利用することで資源の有効利用や環境保全にもなる。たとえば、得られたカルシウムペレットは土壌改良剤や酸性廃水の中和剤、家畜の飼料の原料等。リン酸塩は肥料やリン酸製造工業の原料。重金属は各種製造工業の原料として再利用される。

著者等も以前からペレット流動床法で水中のカルシウムやリンの処理の研究¹⁾をしてきた。ここでは、昨年まで行っていた過マンガン酸カリウムを酸化剤とした接触ろ過法²⁾に代わり炭酸水素ナトリウムを用いた準安定領域処理について報告する。

準安定領域処理³⁾とは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。しかし、この析出反応は十分に反応時間を経た後の平衡状態を表しているもので、ある瞬間には溶液の中でイオンのままか凝析(析出)するか判断できない過度的状態も存在している。つまり溶解・凝析反応は溶解度積のみで表現される現象ではなく時間の因子をも含む反応としてと

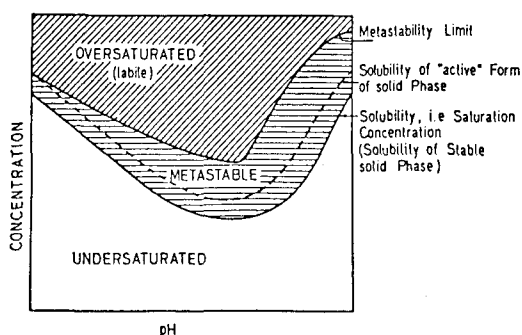


図-1 Solubility and saturation [文献4]より引用]

Experimental Study (III) on Manganese Removal using sand coated with $MnO(OH)_2$ from water by Kohken UTOSAWA, Takao UCHIKAWA, Akira KITSUNAI, Akio TOMIE, Tadashi WADA and Katsuya OBARA

らえなくてはならない。図-1⁴⁾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)、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部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⁴⁾。

2. 実験方法と装置

2-1 概論

溶解・凝析反応では、水中の炭酸種はpHにより存在比が変化することから、マンガンイオンと対になる炭酸イオンの存在量もpHにより変化する。この場合についてのマンガンの溶解度曲線を求めると図-2のようになる。この図によるとマンガンの溶解度はpHによって大きく変化することがわかる。

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が存在すると考えられる。

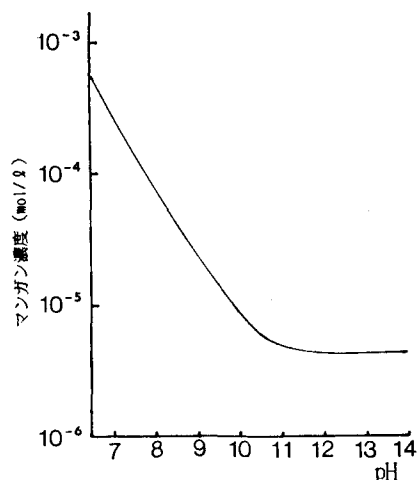


図-2 マンガンの溶解度曲線

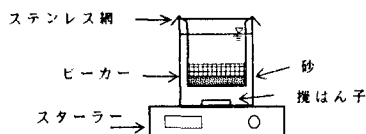
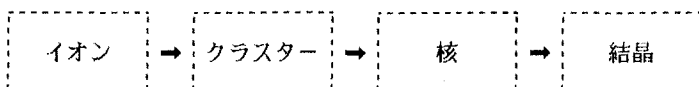


図-3 回分式実験装置



したがってマンガンイオンと クラスターは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。核とクラスターの違いは核は核生成の中心となり得るがクラスターは中心になる働きがないことである。

2-2 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)

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。

供試マンガン砂: 上記の砂を使用し前回と同様の方法⁵⁾によりマンガン砂を作成した。今回は塩化マンガン、過マンガン酸カリウム溶液を2サイクルごとに新しいものに取り替え、浸液回数を30回とした。この砂は2%塩化マンガン溶液に浸し活性炭処理水で洗った。

②条件・手順

炭酸とマンガン濃度が0.5mg/Lの水溶液を1L用意する。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った。pHは9.5、10.0、10.5にして図-3のように網の上に砂を置いて、スターラーで500rpmで攪拌して、定時サンプリングを行った。

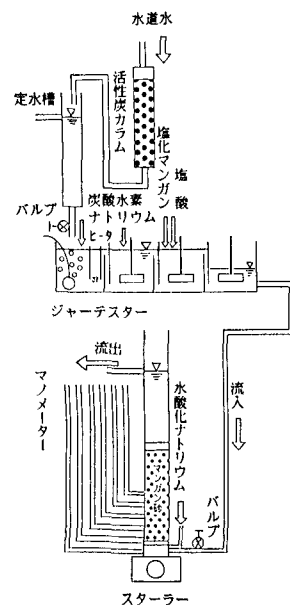


図-4 連続式実験装置

2-3 上向流ろ過（連続式実験）

砂は前出のもの

を使用した。

図-4のように札幌市水を活性炭カラムに通し、バルブにより所定の流量に調節し、薬品混和池に流入させた。

第1池内でエアレーションを行い脱気する。また、ヒーターにより水温15℃を保持した。第2池で炭酸水素ナトリウム、第3池で塩化マンガンをマイクロチューブポンプにより注入した。

また第3池ではpHを7付近になるように塩酸で調整した。カラム下部に水酸化ナトリウム溶液をマイクロチューブポンプにより注入して所定のpHに調整した。

炭酸とマンガンの濃度は0.5mg/l、pHは9.5、10.0、10.5、また流速は流動層で1200m/day固定層で600m/day、300m/dayで運転した。なおカラムの内径は39.4mmで砂層高60cmとした。

2-4 測定の方法

試料水のマンガンの濃度の測定は、全てホルムアルドキシム法⁷⁾（5cmセルを使用）で行った。

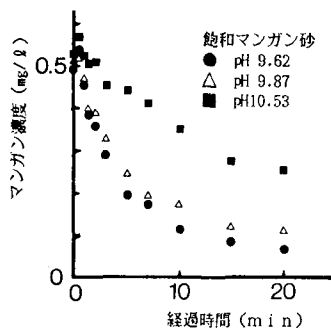


図-5 pHによるマンガンの除去速度の比較

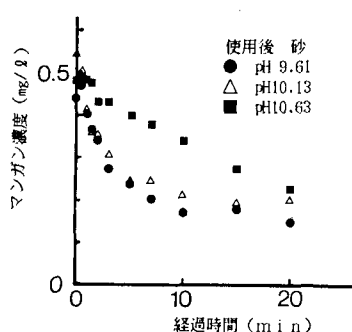


図-6 pHによるマンガンの除去速度の比較

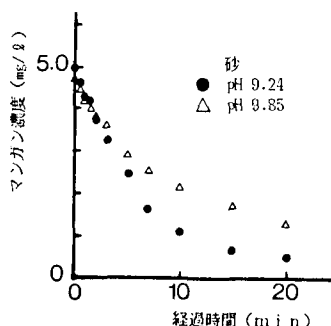


図-7 pHによるマンガンの除去速度の比較

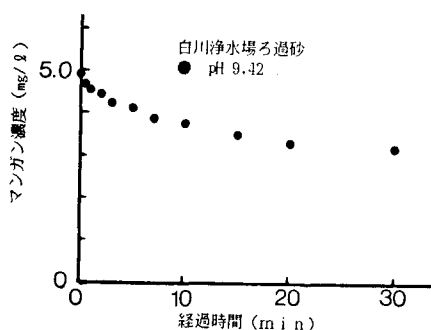


図-8 pHによるマンガンの濃度の経時変化

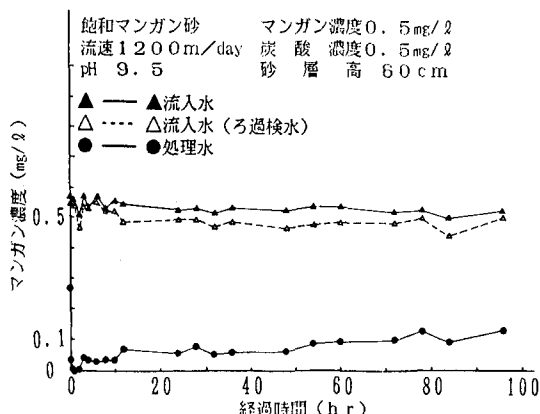


図-9 マンガンの濃度の経時変化

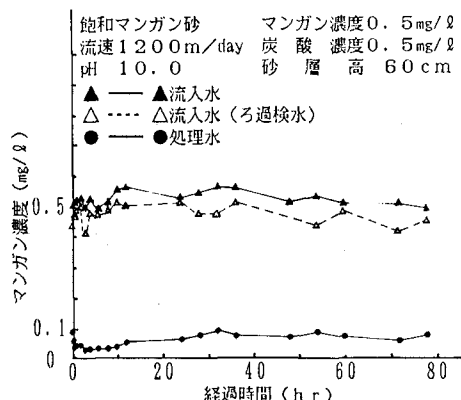


図-10 マンガンの濃度の経時変化

3. 実験結果と考察

図-5, 6, 7, 8からpHが高いとマイクロフロックがpHが低い場合より大きくなり砂の表面に着され難いと思われる。また核の有無による除去の程度はマンガン砂の方が良いが砂にも核となる物質があるいは吸着能力が少し存在する事を示している。このことは図-7と8(浄水場の砂を塩酸で洗浄したもの)を比較するとその差ははっきりしている。

連続流動層の場合(流速 1200m/day)流入水ではpHの上昇に伴い炭酸マンガンのマイクロフロックの生成が大きくなっている。pHの違いによる流出水のマンガンの濃度に大きな差はない。初期に0.05mg/l以下になり後半わずかに上昇してくる。

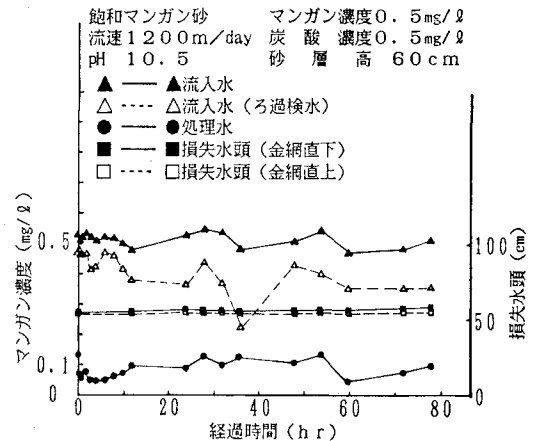


図-11 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

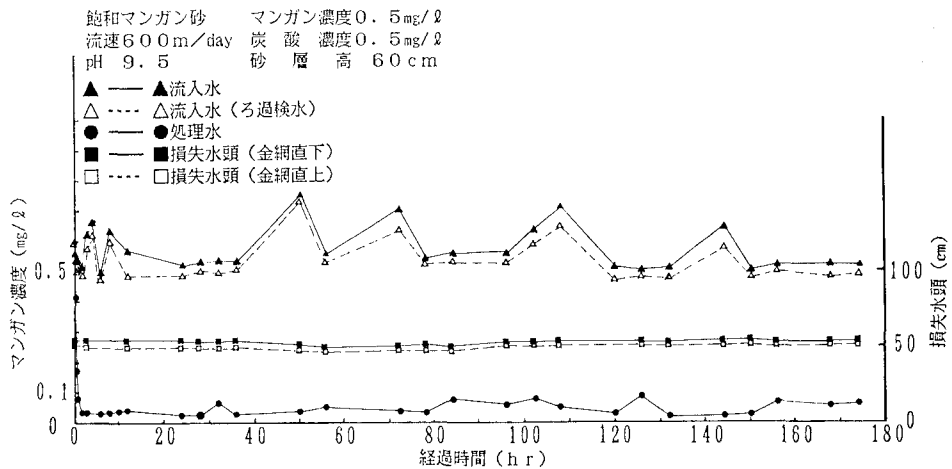


図-12 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

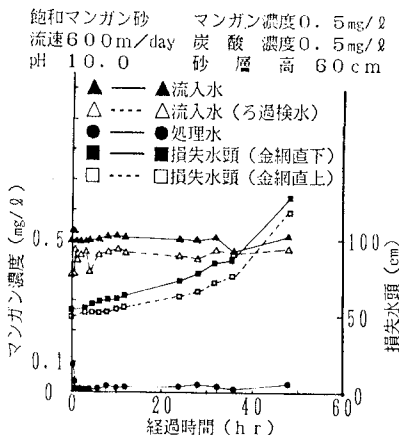


図-13 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

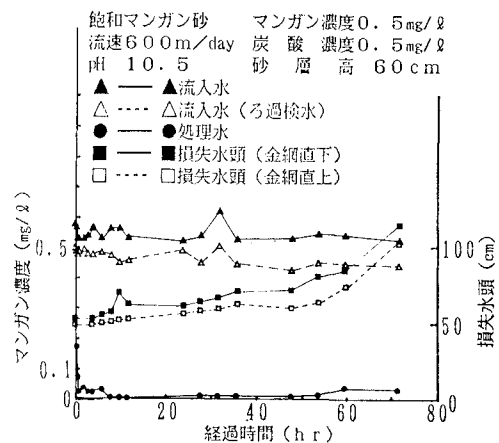


図-14 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

初期の低下は回分式実験の場合と同様であり、後半の上昇傾向はいったんマンガン砂に固着したマンガンが、流動化しているので離れるものと思われる。

マンガン砂と砂の違いすなわち、核となる物質の存在の有無による違いは図-9と図-18よりあきらかである。回分式実験でも観察された初期の低下があるが、平均して約15%程度の除去でしかない。また、ろ過を継続しても核となるマンガン砂の生成がないように思われる。この砂

にはわずかではあるが核としての働きもあるので、別の全くない砂で実験したならば初期からマンガン除去は期待出来ないと思われる。固定層（流速300、600m/day）では流入水のマイクロブロックの生

成は流動層の時と同じで、pHの上昇に伴い大きくなっている。流出水のマンガン濃度は流動層に比べて非常に低いが、これはpHの上昇に伴う不溶性金属のフロックが砂層内に抑留されて除去されているにすぎない。したがって、損失水頭の上昇もpHに比例して大きくなり、ろ過継続時間はそれに反して短くなっている。流動層の場合は砂表面に固着して除去されるのに対し、固定層では砂表面への輸送速度より反応速度が大きいためである。図-15、17と図-19、20を比較すると砂とMn砂との違いは明かでない。これは上記と同じ不溶化金属が単に砂層中の抑留によって除去されているからである。

4. まとめ

この研究から得られた成果を要約するとつぎのようである。

- (1)マンガン砂即ち核がある場合は流動層（流速1200m/day）で0.5mg/ℓが0.1mg/ℓ程度まで低下する。
- (2)流動層でpHを変化させた場合（pH=9.5～10.5）、この範囲では除去率に差はない。
- (3)核の内砂を用いて流動層で運転の場合、初期に多少の除去がみられるが後半は約15%位の除去率で、今回の実験では核の生成は確認できなかった。
- (4)固定層の場合は核の有無にかかわらず不溶化金属のフロックの砂層への抑留作用によってマンガンが除去されている。

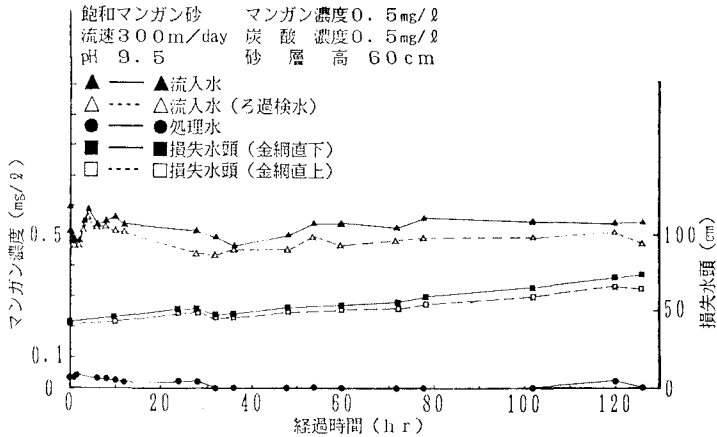


図-15 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

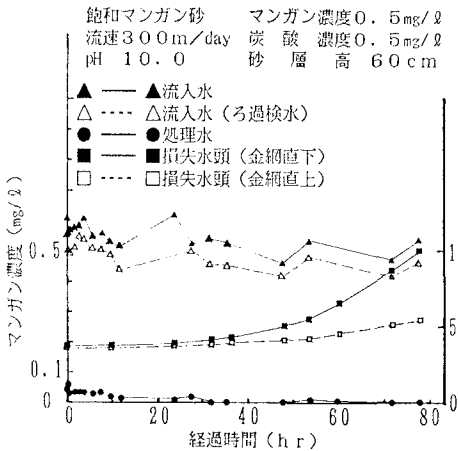


図-16 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

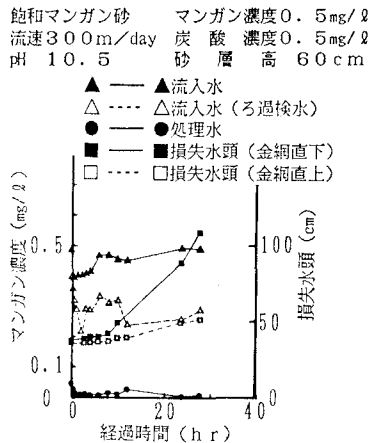


図-17 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

(5)固定層でpHを変化させた場合、上記(4)の理由でpHが高い程、損失水頭の増加が大きくなり、運転時間が短くなる。

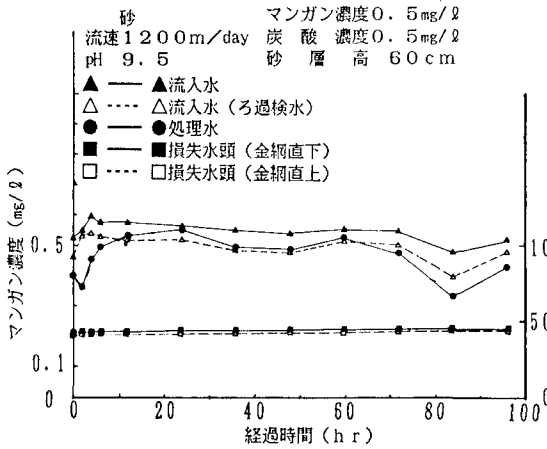


図-18 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

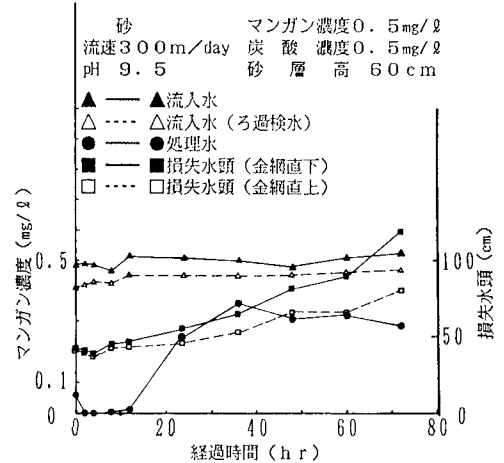


図-19 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

最後に助言を与えてくれました北大丹保教授に感謝いたします。

参考文献

- 1) 小山内清、川中英明、佐々木勤、里深裕喜：ベレットによるカルシウムとリンの除去に関する実験、北海道工業大学工学部土木工学科卒業研究、1987
- 2) 宇土澤光賢、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)
- 3) 牧谷邦昭：ベレット流動床による硬水軟化法の研究、昭和59年度北大工学部修士論文 (衛生工学科、上水工学講座)
- 4) W.Stumm and J.J.Morgan: AQUATIC CHEMISTRY 2nd Ed. p.235, 1981, Wiley-Interscience
- 5) 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.15-22 (1986)
- 6) 松井佳彦、丹保憲仁、佐藤昌之、杉沢滋：塩素-マンガン砂法によるマンガン除去の動力学同 (II) -除去過程の速度論的研究-、水道協会雑誌、No.622、pp.31-43 (1986)
- 7) 日本水道協会編：上水試験方法 1985年版、p.273
- 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、pp.227-229、1988

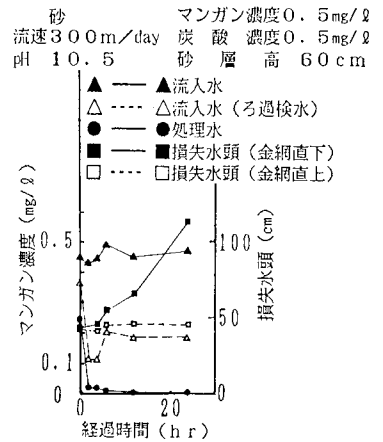


図-20 マンガン濃度と損失水頭の経時変化