

II-56

マンガン砂法によるマンガンイオン除去

-----マンガンの準安定領域処理-----

北海道工業大学工学部 正員 宇土澤 光 賢
 学 三 浦 敦 禎
 晒 谷 顕 次
 三 浦 弘 嗣
 横 田 修
 小 原 勝 哉

1. まえがき

水中に含まれるマンガンはおもに地質が原因となり、用水中ではその水源が地下水である場合が多い。また、湖沼・貯水池・河川などの底層水の溶存酸素が少なくなると底質から溶出してくることもある。さらに、鉱山排水・工場排水などの混入が原因となる場合もある。マンガンは微量摂取では人体にとって生理元素として必要な物質であるが、マンガンは鉄より生理学的有害度が高く人体に必要な微量のマンガンは食べ物から容易に摂取できるので飲料水では少ないほど好ましい。また、 0.5mg/l 以上になると独特の臭いや味が感じられるという味覚上の問題と、消毒の目的で注入された塩素によって配水及び給水施設に生じた沈積物が剝離した「黒い水」による美的観点としての問題がある¹⁾。そして、ある種の工業用水中ではマンガンは検出限界以下であることが望まれるなどの理由から用水中のマンガン除去が問題となる。また、マンガンは国からレアメタルとして指定されている希少な金属であり将来その再利用も問題となると思われる。前報²⁾では準安定領域処理が行われたかがはっきりしなかったので今回は濃度を上げて実験を行った結果を報告する。

2. 実験概論

マンガンの除去方法としては、マンガンゼオライト法、過マンガン酸カリウム酸化凝集沈殿法、接触ろ過法、バレット流動床法などがある。本研究ではバレット流動床法をもとに炭酸水素ナトリウムを用いた準安定領域処理によりマンガンの除去を行った。バレット流動床法は、バレット（小粒径粒子）の流動床を用い、炭酸塩あるいは硫化物を粒子上に結晶化させるものである。この方法の利点は、

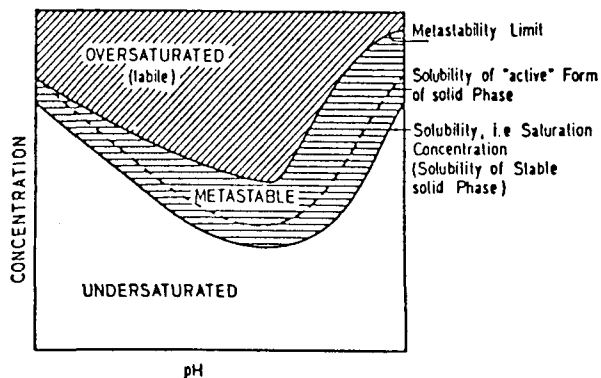


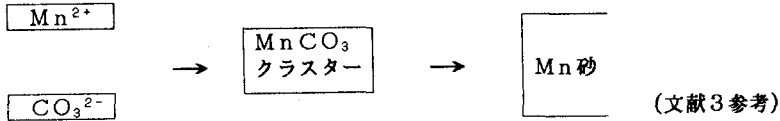
図-1 Solubility and saturation [文献4)より引用]

連続使用が可能で汚泥処理の必要がなく、成長したバレットは原料として再利用が出来ることである。

準安定領域処理³⁾とは図-1における平衡状態に達していない準安定状態の溶液に核となる物質が存在すると結晶化が比較的速く進むことを利用する方法である。クラスターはマンガンイオンと炭酸イオンとが反応して出来た炭酸マンガンの最小単位と考えられる。そしてクラスターは既存の核の上に成長する。

Experimental Study on Manganese Removal from water using sand coated with $\text{MnO}(\text{OH})_2$
 by Kohken UTOSAWA, Atuyosi MIURA, Kenji SARASHIYA, Hirotsugu MIURA, Osamu YOKOTA and
 Katsuya OBARA

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。マンガンの溶解度曲線を求めると図-2のようになる。溶解・凝析反応では時間も含んだ反応としてとらえられる。限られた時間内では溶解度積を越えた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（クラスター）が存在すると考えられる。

3. 実験方法

3-1 供試マンガン砂

供試マンガン砂は、径0.84~1.19mmの砂を塩化マンガン0.5%溶液と過マンガン酸カリウム0.5%溶液に交互に浸漬させ、両溶液を2サイクルごとに新しいものに取り替え、浸漬回数を30回として作成したものである。

飽和マンガン砂とは、実験前に2%塩化マンガン溶液に浸し、活性炭処理水で洗浄したものである。

3-2 溶存マンガンを平衡濃度

の関係について（回分式実験）^{5,6)}

クラスターはイオンが不溶化したものであるが0.45 μ mのメンブレンフィルターを通過するので、便宜上溶解性成分として取り扱えるので以下に示すような吸着実験を行った。

マンガン濃度及び炭酸濃度が各1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0mg/lの水溶液を2 ℓ 用意する。使用するマンガン砂は5.0, 15.0, 30.0, 60.0gとし、あらかじめ蒸留水中で脱気してから用いた。pHは9.5とし水酸化ナトリウム溶液を用いて調整した。図-3のようにステンレスの網の上に砂を置いて、スターラで攪拌し定時サンプリングを行った。

3-3 上向流ろ過（連続式実験）

図-4のように装置を設計・作成し、マンガン砂は前出（3-1）のものを使用した。札幌市水道水を活性炭カラムを通した後、一定の流量を得

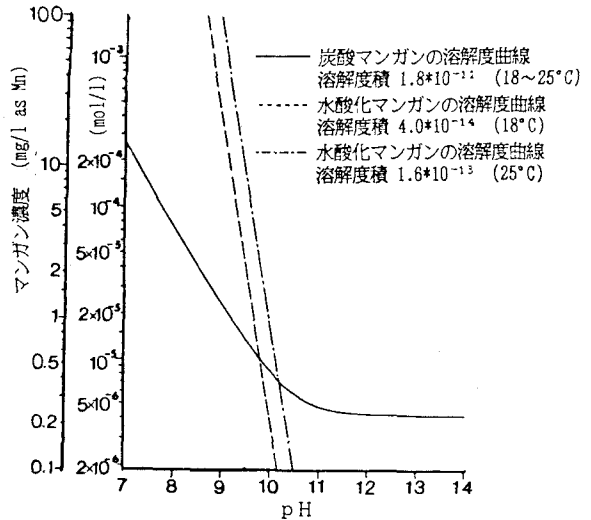


図-2 マンガンの溶解度曲線

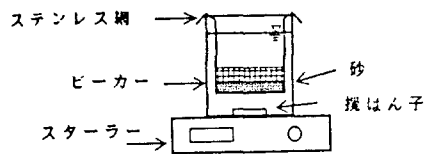


図-3 回分式実験装置

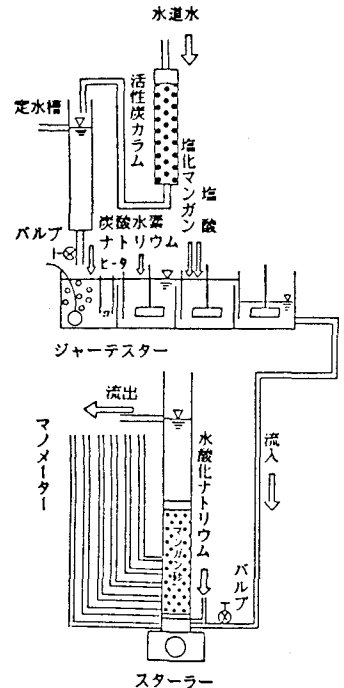


図-4 連続式実験装置

るために定水槽を経由して、バルブにより調整し、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した。また、ヒーターにより水温を20℃に保持し、第2池内で炭酸水素ナトリウム、第3池内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て所定の濃度にした。さらに第3池ではpHを7付近になるよう薄い塩酸で調整した。カラム下部において水酸化ナトリウム溶液をマイクロチューブポンプによって所定のpHになるように注入した（なお、水酸化ナトリウム溶液を砂層下部に直接注入出来るようにもした）。マンガンの濃度及び炭酸濃度は各3.0mg/ℓ、pHは9.5,10.5とし、流速は1200,800,600m/dayで行った。なお、カラム内径は39.4mmであり砂層高60cm（砂重量1.1kg）である。

3-4 マンガン濃度の測定方法

本実験のマンガンの濃度の測定は、すべてホルムアルドキシム法⁷⁾（5cmセル使用）により行った。

4 実験結果と考察

4-1 回分式実験（ビーカーテスト）

単成分の固液系吸着についてよく用いられるのは、ラングミュア型とフロイントリッヒ型である^{8,9)}。ラングミュア型吸着等温線は次式で与えられる。

$$q_e = \frac{K \cdot q_{max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$$

ただし、 C_e ；平衡濃度（mg/ℓ）、 q_e ；平衡吸着量（mg/g-sand）、 q_{max} ；飽和吸着量（mg/g-sand）、 K ；定数（ℓ/mg）

フロイントリッヒ型吸着等温線は次式で与えられる。

$$q_e = a \cdot C_e^n$$

または $\log q_e = n \cdot \log C_e + \log a$

ただし、 a と n は定数。

実験結果（図5、6）より吸着等温線を図-7に、

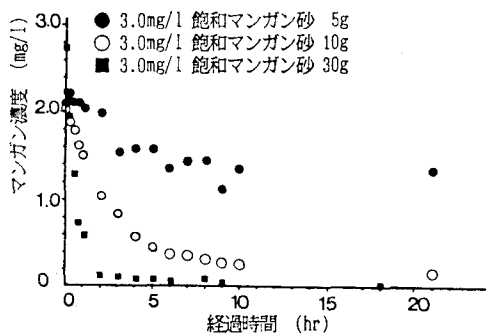


図-5 砂の重さによるマンガンの除去速度の変化

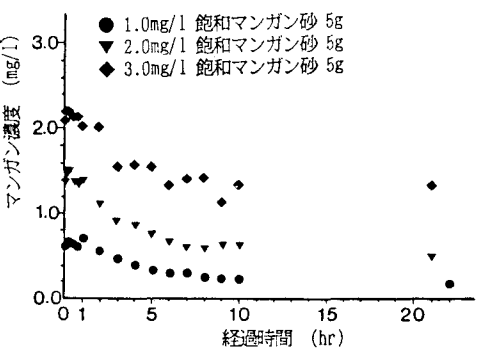


図-6 マンガン濃度によるマンガンの除去速度の変化

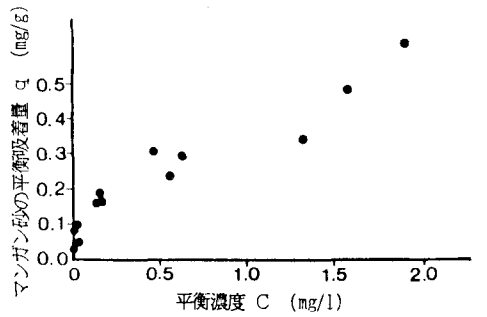


図-7 吸着等温線

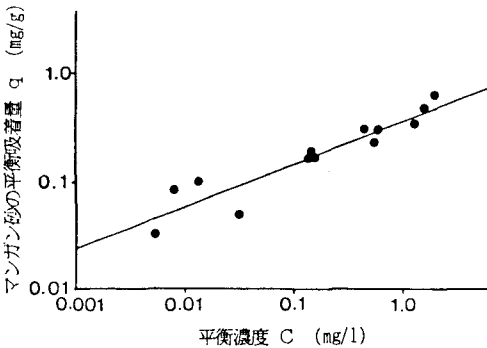


図-8 フロイントリッヒ型の吸着等温線

フロイントリッヒプロットとして q_e と C_e の関係を図-8に示してある。二つの型の吸着等温式への適合性を判断すると実験結果はフロイントリッヒ型で表現する事が出来ると考えられる。なお、フロイントリッヒプロット(両対数プロット)の直線の傾きから $n=0.399$ 、切片から $a=0.362$ と算出した。

4-2 連続式実験

まずはじめに実験方法3-3で述べたように水酸化ナトリウムの注入口の切り替えについて述べる。図-9は運転開始後0時間、図-10は91時間、図-11は10時間、図-12は1時間以降水酸化ナトリウムを砂層下部に直接注入した。

図-9は炭酸マンガククラスターによる準安定領域における処理と思われるが、クラスターが晶析しきるには流速が早いため溶解度積を越えた濃度で流出していると思われる。

図-10は42時間程度までは主にマンガニオンの吸着による処理で42時間から約91時間までは水酸化マンガ生成による処理と思われる。91時間以降(NaOH注入口を変更した)は、準安定領域における炭酸マンガンの処理であるが、マンガン砂上に結晶化した炭酸マンガククラスターが剝離したものと水酸化マンガンが流出していると思われる。マンガン砂にクラスターが付着はするがその強度

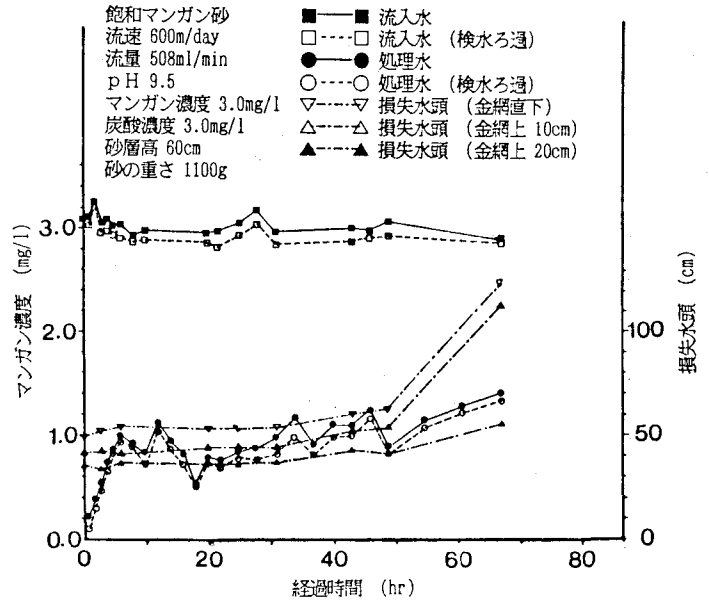


図-9 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

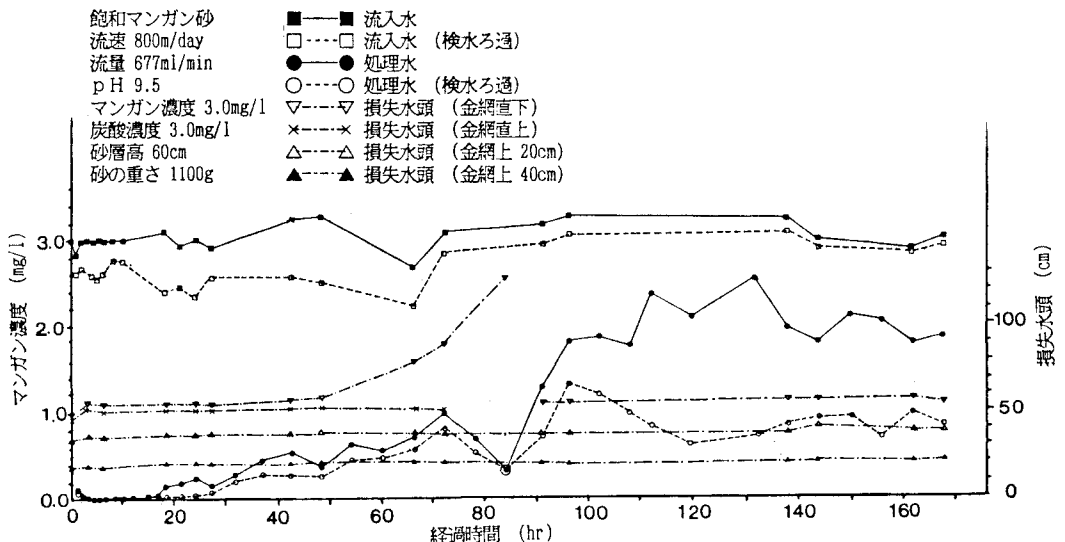
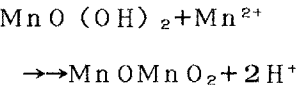


図-10 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

は弱いので、ある量が付着すると流れの剪断応力に耐えきれず剥離していると思われる。これは砂層中に抑留されるならば損失水頭の増加が見られるはずであるが、それが観察できなかった。図-11は10時間まで準安定領域におけるマンガンの処理だと思われるが、炭酸マンガンクラスターの晶析速度よりも上向流速が大きいので処理しきれないと思われる。図-12はpHが高いので溶解度曲線からも判断できるように、マンガンは大部分が水酸化マンガンをあり、流出しているマンガンの形態も水酸化マンガのである。しかし前半は、砂層中で水酸化マンガからマンガンイオンが解離しマンガン砂に吸着していると思われる。そして後半は、炭酸マンガンクラスターの晶析も行われているが、前述の理由で剥離している。カラム内では次の二つの反応が起きている事が考えられる。



これよりpHの低下とマンガンイオンの除去は同時に起こっていると考えられる。
 図-13から7時間と76時間の縦方向によるマンガン濃度の変化に違いがあるが、これは、7時間での除去が、マンガンイオンの吸着による除去であると思われるのに対し、76時間の除去は、炭酸マンガンの付着による除去との違いと思われる。
 pHの変化は、吸着によるマンガンの除去反応が、



により、 $[\text{H}^+]$ が発生し、pHの低下が見られるのに対し、炭酸マンガによる付着は前述の反応によるpHの低下である。

5. まとめ

- (1) 今回の実験では、準安定領域における炭酸マンガンクラスターにおける吸着等温線はフロイントリッヒ型に適合した。
- (2) マンガン除去とpH低下は同時に行われている。
- (3) 今回の連続式において、

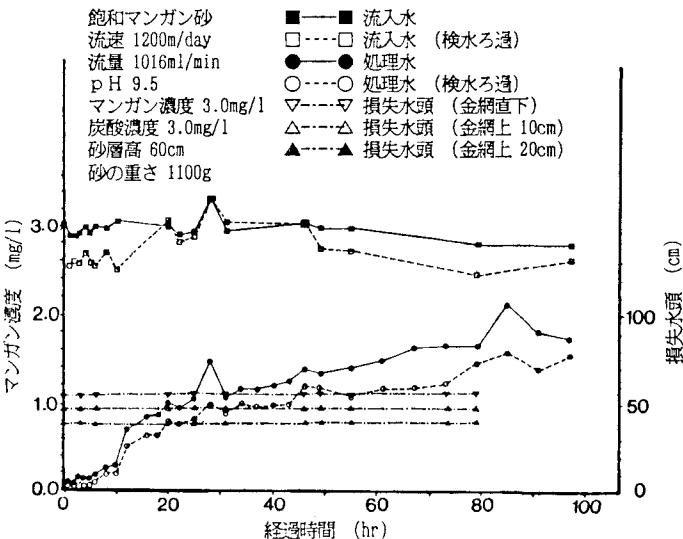


図-11 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

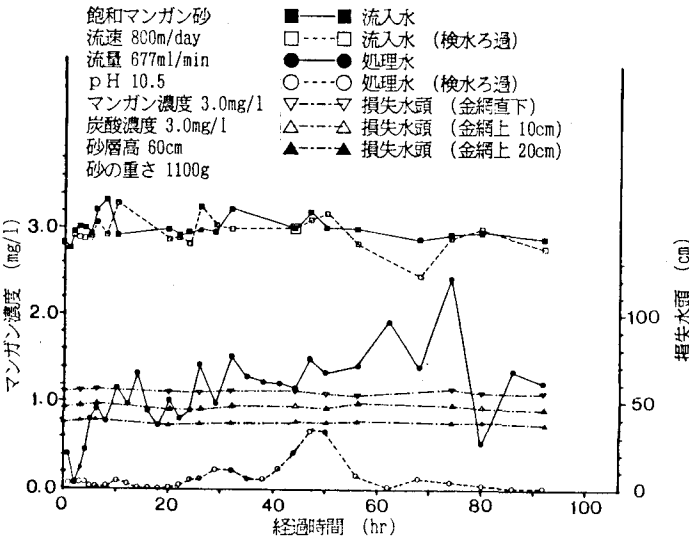


図-12 マンガン濃度と損失水頭の経時変化

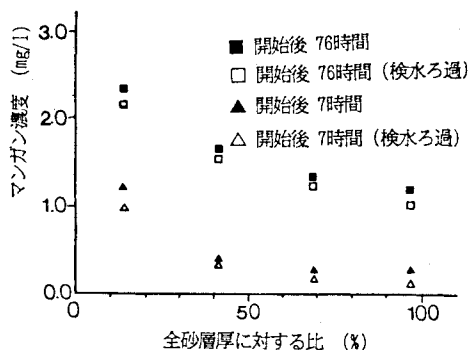


図-1.3 (a) 縦方向濃度変化
流速 1200m/day pH 9.5

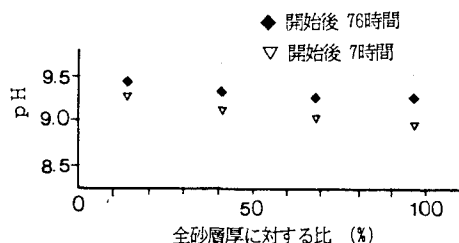


図-1.3 (b) 縦方向pH変化
流速 1200m/day pH 9.5

pH9.5では、前半は主にマンガニイオンの吸着による除去で、後半は炭酸マンガンクラスターが晶析してでの除去である。

また、pH10.5では、前半は水酸化マンガンからマンガニイオンの解離による吸着で、後半は準安定処理によるものと思われる。

溶解度曲線を考えるとき一本の線としてではなくある幅を持った線として考えるべきである。また、液中での反応生成物は炭酸マンガン、炭酸水素マンガン、水酸化マンガンの何れかあるいはそれらの混合（複合）物と考えられるが今回はまだ不明で今後の研究課題にしたい。

参考文献

- 1) 高井雄、中西弘：用水の除鉄・除マンガ処理、産業用水調査会（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）、第47号、pp.509-514（1991.2）
- 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（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、pp.393-399
- 8) 土木学会：衛生工学実験指導書【プロセス編】、PP.36-41（1986）
- 9) 丹保憲仁、小笠原紘一：浄水の技術-安全な飲み水をつくるために-、技報堂、pp.307-315（1986）