

II-5

流動層を用いたマンガン処理に関する研究

-----凝集処理の前処理としての可能性-----

北海道工業大学工学部 正員 宇土澤 光 賢
 学 久保田 雅 仁
 小 田 智 子

1. はじめに

マンガンは代表的な金属元素であり、鉄に次いで地殻の主要構成成分として最も広く存在し、よく似た性質を持つ重金属である。酸化しやすく無色のイオン状態で水中に溶存している。そして、土壌により地下水に含まれることが多く、湖沼・貯水池・河川等の低層水の溶存酸素が少なくなると低泥からマンガンが還元され溶出することがある。つまり、水中のマンガンは環境条件に応じて容易にしかも速やかに形態を変える性質がある。イオンや固体として析出し、それらの種類の多くはイオン状態から肉眼的な微粒子まで広範囲に存在している。

生体には微量摂取が必要不可欠な元素ではあるが、一方で鉄よりも有害度が高い。人体に必要な量は食物で補われているので飲料水としては少ない方が望ましい。厚生省が定める水質基準も0.3mg/lより0.05mg/l以下に厳しく改正され、より水質の高い水道水の目標値(快適水質項目)は0.01mg/lである。

マンガン濃度が0.5mg/l以上になると独特の味を感じられるといった味覚上の問題と、食器洗浄・洗濯あるいは植物への散水等の使用に器物・植物に着色してしまい美的観点から使用者に不快の念を与える。また、冷却用水・原料用水・製品処理用水として洗浄用水等の工業用水としてもマンガンは害を及ぼす。

2. 実験概論

マンガンイオンを炭酸塩の形にして流動層で除去する場合、その原理(溶解度曲線)及び運転操作からしてその濃度を快適水質項目の条件(0.01mg/l以下)を満たすことは困難である¹⁾。この流動層を一つの水質変換装置としての位置づけ、すなわち溶解性のマンガンをも不溶性の形に変えられるのではないか。そうすればその後の凝集沈殿処理でさらに水質濃度を低下させる事が期待できる。

3. マンガン除去方法

ペレット流動層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除去を行い、検討したものである。つまり、水和二酸化マンガンを被着させた砂の充填層を流動化させ、不溶性金属塩(炭酸マンガンの)フロック等を準安定領域で

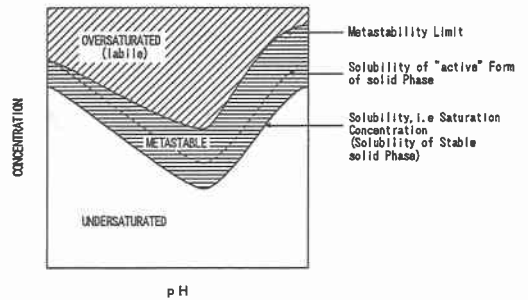


図-1 Solubility and saturation

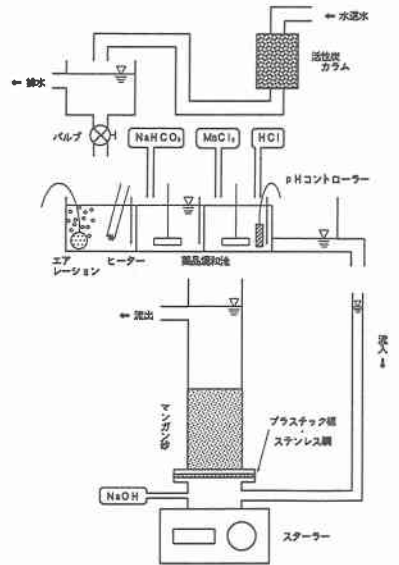


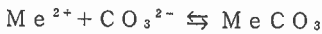
図-2 連続式実験装置

A Study on Manganese Removal from the Wastewater using Fluidized bed --- a possibility regard to pretreatment of coagulation --- by Kohken UTOSAWA, Masahito KUBOTA and Tomoko ODA

付着させる方法である。不溶性炭酸塩を沈殿させないところに大きな特色がある。それはペレット上に付着させることでより速く除去できる。

流動化とは、下から吹き上げる流体中に固体粒子を浮遊懸濁させた状態に保つことである。この流動化を用いた充填層を流動層という。従来の固定層より固体粒子の接触する全表面積が有効に利用できる。したがって、流動層を採用する理由は、マンガン砂同士の固着を防ぎ、処理率、処理速度がかなり向上することである。

一般に溶液は溶解度積の式によって表される。



$$[Me^{2+}] [CO_3^{2-}] = K_{sp}$$

上式によればイオン濃度が増加し、その積が溶解度積を越えた析出反応が起こる。しかし、この析出反応は十分に反応時間を経過した後の平衡状態を示したもので、瞬間的には溶液中でイオンが溶解したままかあるいは業績（析出）が進むか判断できない。ある時間の長さを考えるとその中間的な状態も存在しうるからである。つまり溶解・凝析反応は溶解度積のみで表される現象ではなく、時間の因子をも含む動的な反応としてとらえなければならない。

図-1²⁾に示すように平行まで達していない状態を準安定状態 (metastable) といい、濃度が十分に高いと過飽和状態 (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、全てイオン状態で存在しているので結晶は生じない。準安定領域処理ではこの準安定領域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行われることを利用するものである。

4. 実験装置

水道水を固定床活性炭吸着により残留塩素や微量のコロイド成分などを除去し、一定流量を得るために定水槽を經由させバルブにより流出流量を調整し薬品混和池に流入させる。

薬品混和池の第1池ではエアレーションを行い脱気し、ヒーターにより水温を20℃に保持する。

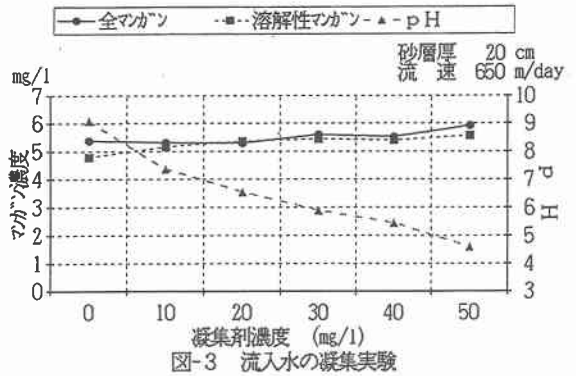


図-3 流入水の凝集実験

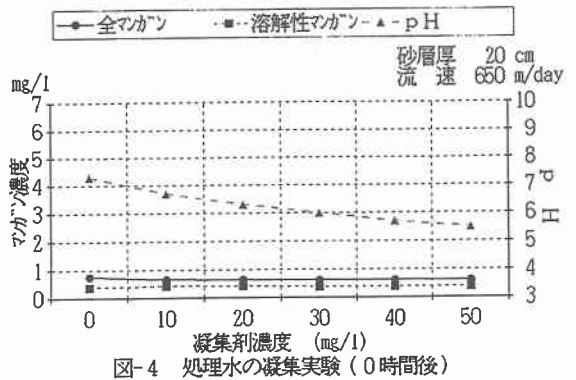


図-4 処理水の凝集実験 (0時間後)

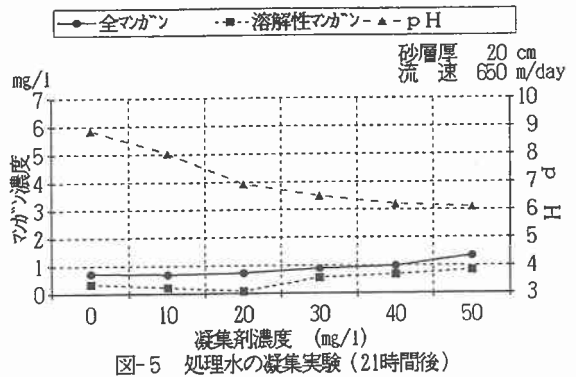


図-5 処理水の凝集実験 (21時間後)

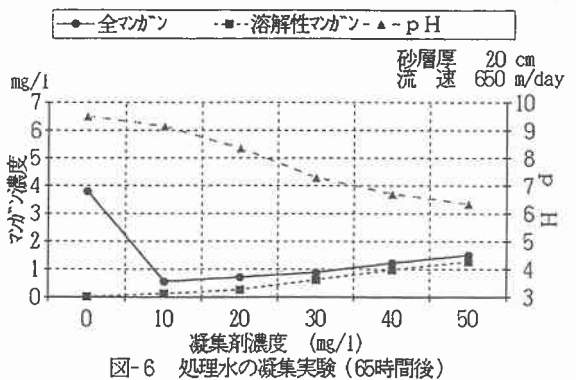


図-6 処理水の凝集実験 (65時間後)

第2, 3池では薬品注入と急速攪拌を行う。薬品はマイクロチューブポンプを用いて第2池では炭酸水素ナトリウム, 第3池では塩化マンガンを所定の濃度に調整し注入する。同時に第3池にpHコントローラーにより1/10N塩酸を用いてpHを7.00に制御する。第4池から導管に流出させる。

カラム下部(攪拌室)でpHを9.50にするためにマイクロチューブポンプで1/3N水酸化ナトリウムを注入し、スターラーで攪拌する。攪拌室上部に、流動化を起こしやすくするために流出穴を5個開けたプラスチック板とその上部にマンガ砂の攪拌室への落下防止にステンレス網を敷く(図-2)。カラムの内径は3.94cmで、砂層厚20cm、流速650m/dayでエアを注入した場合と砂層厚60cm、流速2360m/dayでエアの注入なしの場合について実験を行った。

5. 実験方法

1/3N水酸化ナトリウムをカラム下部より注入しpH9.50に調整確認後0時間とする。その後1日に1回の割合で15ℓ程度採水し、凝集実験を行う。

ジャーテスターのビーカに処理水を均一になるように攪拌しながら1ℓづつ取り分ける。つぎにジャーテスターにて攪拌しながら採取して初期全マンガとして測定する。その後硫酸アルミニウム溶液を0.10, 20, 30, 40, 50mg/lそれぞれのビーカに同時に添加し急速攪拌を行いその後、緩速攪拌に切り換える。攪拌終了後静置する。各ビーカの上み液を一定水深から採取する。その中から20ml採取したものを全マンガ、0.45μmのメンブレンフィルタを用いて吸引ろ過したものを溶解性マンガとして測定する。

全マンガには濃硝酸を2mlを、また溶解性マンガには6N塩酸を1滴を添加した後、原子吸光光度計を使用してマンガ濃度を測定する。

6. 実験結果と考察

図-3は流動層カラム流入直前の水に対して凝集実験を行ったものであり、溶解性成分が主なので凝集効果が現れていない。図-4~6は図-3と同じ条件下でのカラム通過後の経時での凝集実

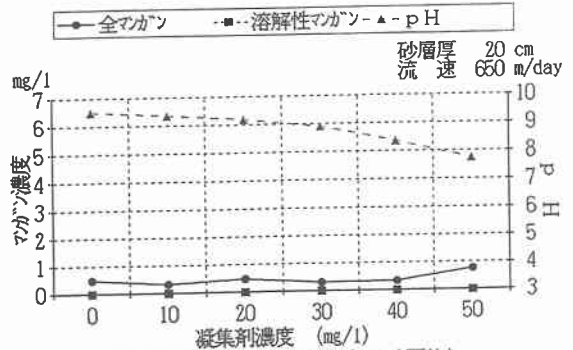


図-7 処理水の凝集実験 (138時間後)

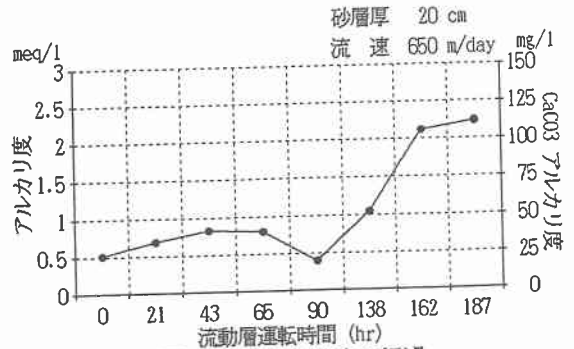


図-8 アルカリ度の経過

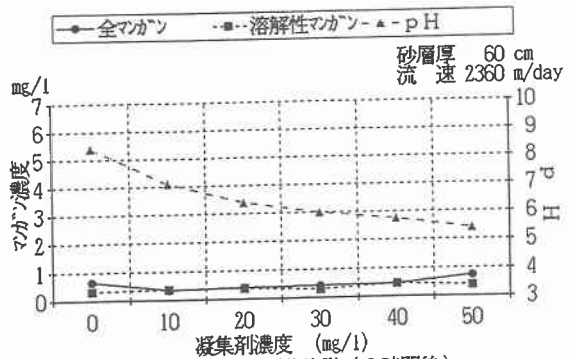


図-9 処理水の凝集実験 (0時間後)

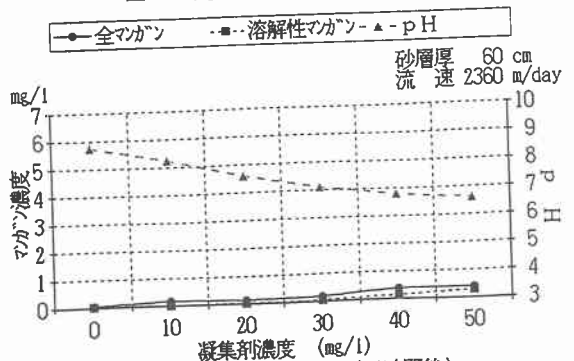


図-10 処理水の凝集実験 (12時間後)

験の結果である。これによると0時間後(図-4)ではほぼマンガ砂に付着除去されており剥離したものは少なく、溶解性成分が少ないので凝集剤の添加量に影響されない。図-5, 6の用に長時間運転してくるといったんマンガ砂に吸着(付着)したものが流速や気泡の上昇によるせん断力によって剥離してくる。この剥離したマンガを凝集処理して処理水のマンガン濃度の低下を期待したのが図-5, 6であったが凝集剤を添加しない方がよい結果であった。これは凝集剤添加に伴うpHの低下による剥離したマンガ化合物からのマンガンイオンの再溶出によるものと思われる。また、剥離したマンガ化合物は凝集剤の添加無しで攪拌のみでフロックを形成する事が観察された。僅かの凝集剤添加は大きなフロックを形成し、その後の沈降作用を早めることもあった(図-6)これらのことからこの流動層はマンガンイオンを不溶解性のマンガ化合物に変える装置といえる。図-7は運転時間とともにアルカリ度が徐々に上昇していくことを示している。図-8~13は砂層厚を60cm、流速を2360m/dayに大きくして運転した場合、気泡は注入していない。この場合も砂層厚20cm、流速650m/dayの時と比べて大きな変化は見られない。凝集剤の添加量に応じてマンガ化合物からのマンガンイオンの再溶出が見られる。図-13はカラム流出水をビーカに採り一方は緩速攪拌(30RPM)、他方は静置したもののマンガン濃度を調べたものである。なお、図の採水直後と0分のあいだには二つのビーカに均一に試料水を分配するために十数分のスターラでの攪拌時間がある。これによると攪拌した方は大きなフロックが形成されてバラバラに沈降し、攪拌しないで静置した方は一様な細かいフロック(粒子)で沈降した。

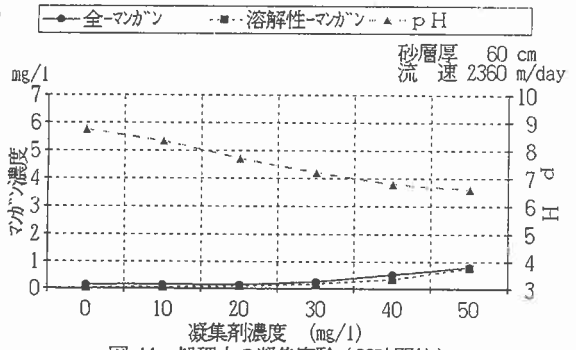


図-11 処理水の凝集実験(36時間後)

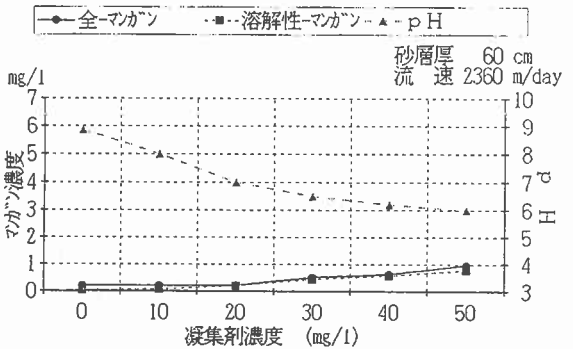


図-12 処理水の凝集実験(60時間後)

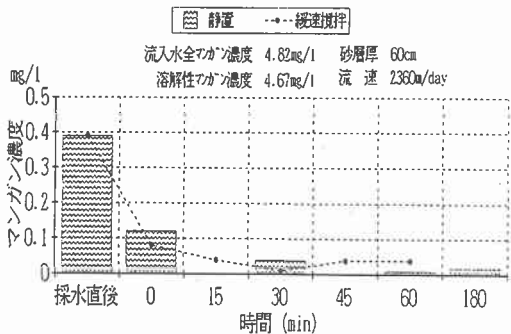


図-13 溶解性マンガンの経過(66時間後)

7. まとめ

以上の実験研究から得られた知見を要約すると次のようである。

- (1) マンガン砂流動層はマンガンイオンを不溶解性のマンガ化合物に変換することが出来る。
- (2) 流動層から流出したマンガ化合物は凝集剤無しでフロックを形成し、速やかに沈降する。

参考文献

- 1) 宇土澤光賢、他：マンガ砂を用いたマンガ除去に関する実験、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)
- 2) W. Stumm and J. J. Morgan: AQUATIC CHEMISTRY 2nd Ed. p. 235, 1981, Wiley-Interscience