

Ⅶ-7 廃水中のマンガン処理に関する研究

北海道工業大学工学部 学 佐藤 耕治
 正 宇土澤 光賢
 学 大越 安吾
 北村 修二

1. まえがき

水中に含まれるマンガンは主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きることもある。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を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剥離した「黒い水」による美的観点としての問題がある。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備蓄対象鉱種に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¹⁾。

ここで、マンガン処理に用いる方法は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。この準安定領域処理方法は、浄水場での硬水処理、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。マンガン砂を用いた流動層でマンガン処理を研究してきた著者等は前報²⁾でこの流動層カラムは水質変換装置として作用する事を示した。今回はさらに長期運転した場合を報告する。

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渡的状态も存在している。凝析反応は溶解度積のみで表現

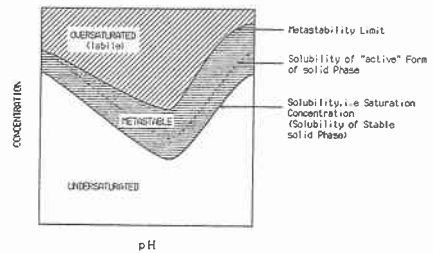


図-1 Solubility and saturation

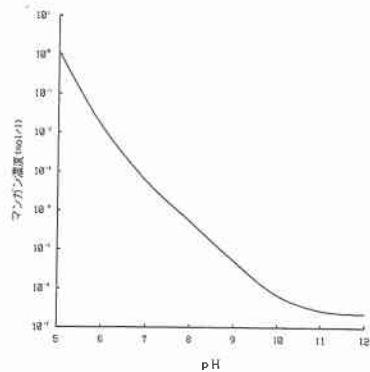


図-2 炭酸マンガンの溶解度曲線

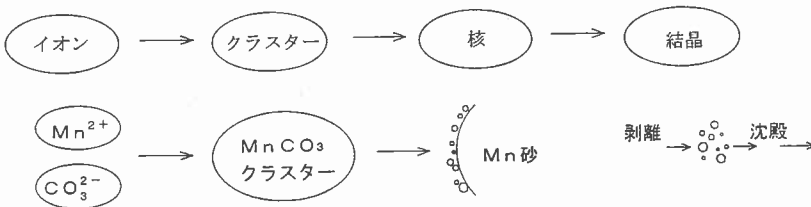
A Study on Manganese Removal from the Wastewater
 by Kohji SATO, Kohken UTOSAWA, Ango OHKOSHI and Syuji KITAMURA

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らえなくてはならない。

図-1³⁾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物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。

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、図-2の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。したがって、ここではこの流動層を一つの水質変換装置としての位置づけ、すなわちマンガン砂を触媒として溶解性のマンガンをも溶解性の形に変え、マンガン砂表面に付着したマンガンを流動によるせん断力で剥離させ、それを (凝集) 沈殿により処理するものである。模式図は次のようである。



3. 実験装置及び実験方法

実験装置は図-3に示す。水道水を活性炭カラムを通し残留塩素や微量のコロイド成分を除去し、定位水槽を経由し、バルブで流量を調節する。炭酸ガスを除去するため薬品混和池で曝気し、ヒータにより水温を20℃に保持した。炭酸水素ナトリウム、塩化マンガンを注入・混合し、さらに弱い塩酸でpHを7.0に制御した。この水をマンガン砂を60cm充填したカラム

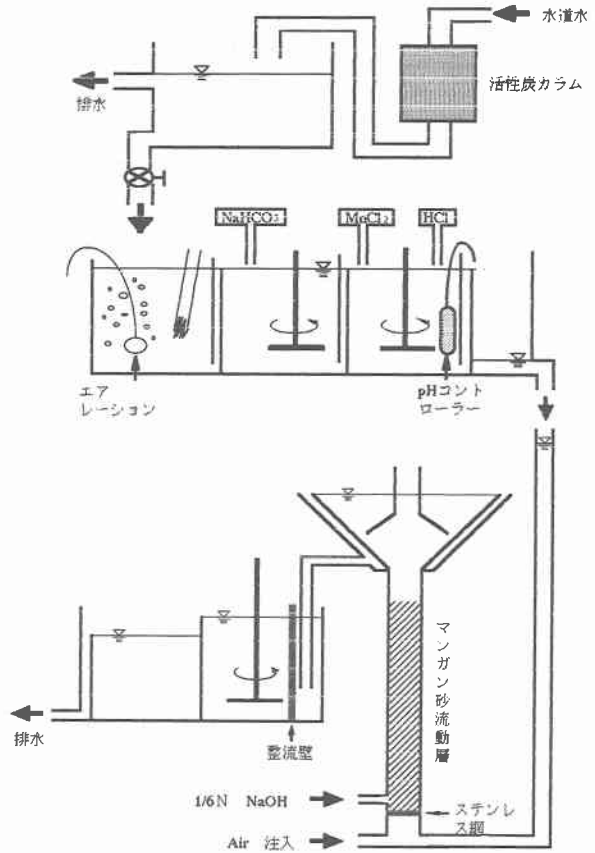


図-3 実験装置

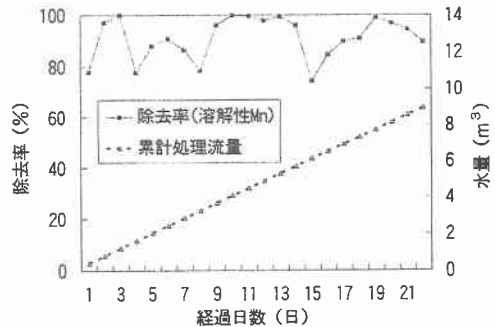


図-4 マンガンの除去率と累計処理水量
(流入マンガンの濃度 5mg/l, 流速 1300m/日)

の下部から入れ、その直後に水酸化ナトリウムを注入し、pHを9.5に設定した。流動層内の流速は910 m/dayである。カラム上部は円錐状の沈殿帯にしてあり、マンガンスから剥離した炭酸マンガンのフロックブランケットを形成させる目的である。さらに、後段には長方形の水平流沈殿池を設け、その沈殿池前半に緩速攪拌装置を設置した。この沈殿池の滞留時間は緩速攪拌部分を含めて約2時間である。マンガンスからの炭酸マンガ化合物の剥離を推進するためにカラム下部から空気を注入した実験も行った。凝集実験はカラム流入水と沈殿池流出水について3種類の凝集剤を用いた。

4. 結果と考察

図-4は流動層連続実験(流速1300 m/day)の結果である。除去率は平均90%以上を越えてはいるが、この運転時は未だ空気を下部から注入していない時で12~24時間で損失水頭が増大して連続運転を一時中断しなければならなかった。これは円錐下部にマンガンスが上昇して砂が互いに付着固化して流量の減少を招き、これによりカラム内の流速が減少してマンガンスの固着を生じ損失水頭が増加したものである。

図-5はこれらの点を反省して流速を910 m/dayに減少させ、カラム下部より運転17日まで約80秒に1回(約2~3秒間)、少量の空気を入れて連続実験したものである。マンガンス除去率は最初は高かったが徐々に低下し始めた。これは前述の模式図でマンガンスに付着した炭酸マンガが剥離しないのではないかと考え17日から空気量を増やし、さらに手動で1日に3回程度激しく空気を入れ流動層内を混合攪拌した。しかし、空気量を増加させるとカラム内の接触時間が減少してマンガンス除去はかえって悪くなったので前の少ない空気量に戻して運転した。少ない空気量で運転するとマンガンス除去率は少しは回復したがまた悪くなる傾向であった。これは触媒と考えていたマンガンスが劣化したためと考えられ運転を中止してカラム内のマンガンスを取り出して調べてみた。その結果、マンガンスの表面に炭酸マンガ(あるいは炭酸水素マンガ)が強固に付着して砂の色が茶褐色に変化し、粒径も大きくなっていた。新しい活性のあるマンガンスは黒色である。この茶褐色に変化したマンガンスをカラムで10分間空気を入れ激しく攪拌混合しても水が僅かに濁るだけで砂表面の茶褐色の化

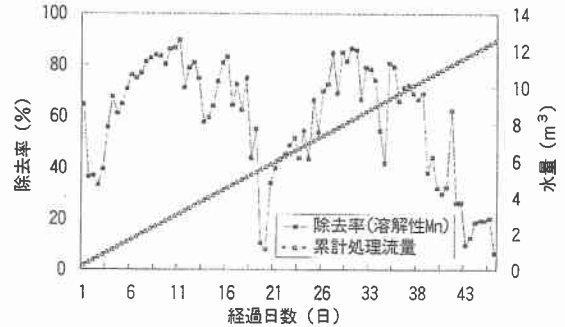


図-5 マンガンスの除去率と累計処理水量
(流入マンガンス濃度 5mg/l, 流速 910m/day)

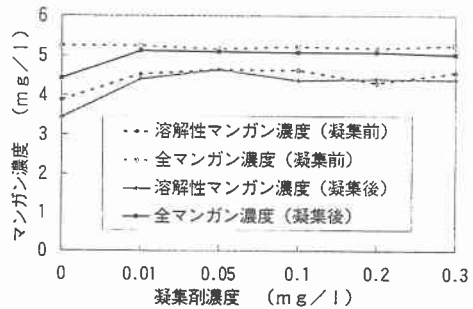


図-6 凝集剤Aを用いたカラム流入水の凝集実験

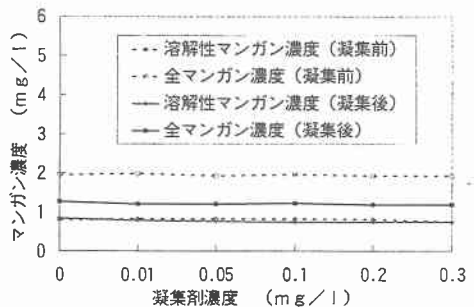


図-7 凝集剤Aを用いたカラム流出水の凝集実験

化合物は剥がれなかった。したがって攪拌だけでは表面を更新し、活性のあるマンガ砂に復活させる事は無理と思われる。今後は連続運転する場合、カラム下部から常に少量の活性のあるマンガ砂を供給し、上部から劣化したマンガ砂を取り出す方法あるいは酸化剤等を用いて連続的に砂を活性化させる方法が考えられる。

凝集実験についての結果は図-6から9に示してある。カラム流入水はpH=9.5に水酸化ナトリウムで調整してから用いた。鉄粉法排水処理装置用の凝集剤A(高分子系)を使用したのが図-6,7で前報²⁾の硫酸アルミニウムを用いた場合と同様な結果である。溶解性マンガには作用しないのは勿論の事で凝集剤の添加量にも関係なく無添加で緩速攪拌程度(20から30RPM)で処理した場合と同じである。また、カラム流入水に関しては溶解性マンガが主であり凝集効果が無く、カラム流出水は不溶解性のマンガ化合物の占める割合が高くなっている。このことからマンガ砂カラムは溶解性マンガから不溶解性マンガ化合物に変換する装置とみなせる。図-8,9は有機高分子凝集剤アルギン酸ナトリウム(陰イオン性ポリマー、20°C、1%W/V、300~400cp)とポリエチレンイミン(陽イオン性ポリマー、(-CH₂CH₂NH)_n、

平均分子量70,000)を用いた場合である。この凝集実験に用いた水は実験装置の水平流沈殿池に攪拌装置は未だ取り付けられていない時の流出水である。初期の濃度が異なるので、単純には比較検討できないがこの濃度範囲では凝集剤を使用しなくても緩速攪拌と沈殿で十分対応できると思われる。

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) 長期運転の場合、マンガ砂の劣化が見られその再活性化を考える必要がある。
- (2) マング砂流動層はマンガ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。
- (3) 流動層から流出したマンガ化合物は凝集剤無しでも緩速攪拌程度でフロックを形成し、速やかに沈降する。

参考文献

- 1) 金子秀夫、大町良治、北村健二、吉松史朗編：レアメタル、pp.13、森北出版、1990
- 2) 宇土澤光賢、久保田雅仁、小田智子：流動層を用いたマンガ処理に関する研究——凝集処理の前処理としての可能性——、土木学会北海道支部論文報告集、第52号、pp.16-19、1996
- 3) W. Stumm and J. J. Morgan: AQUATIC CHEMISTRY 2nd Ed. p. 235, 1981, Wiley-Interscience

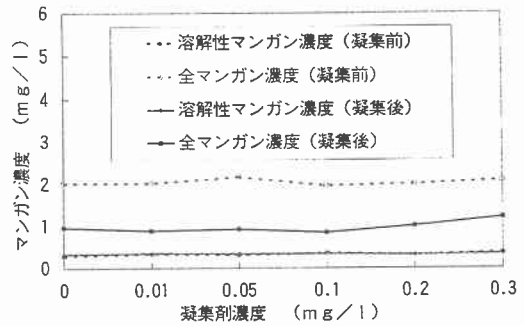


図-8 アルギン酸ナトリウム凝集剤を用いた凝集実験

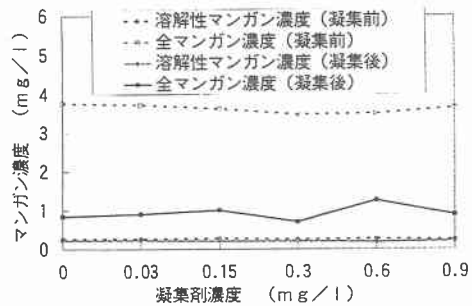


図-9 ポリエチレンイミン凝集剤を用いた凝集実験