

Mn₂O₃によるマンガンの除去に関する研究

山形県衛生研究所 公審科 堀 岡 正 和

1. 概 要

本研究はマンガ、鉄を含む水を処理する際、従来使用されているマンガンの高次酸化物(MnO₂)の代りに、天然産のマンガン鉱物(酸化マンガン鉱、含水酸化マンガン鉱、炭酸マンガン鉱、珪酸マンガン鉱)を焼成処理した、マンガンの低次酸化物(主としてMn₂O₃)を除去剤として使用することによって、除去剤自身の持つアルカリ性と酸化能によって、水溶液中のマンガンを除去する方法についての基礎的研究である。

実験に用いた除去剤は、従来技術にみられるようなマンガンの酸化を促進させるための、アルカリ剤による原水のpH調整、空気または酸化剤による酸化、接触ろ過法による接触酸化除去を一種の除去剤で行なうことのできるマンガンの除去方法であり、これによると従来の処理方法に比較して、処理経費を多分に低減できる可能性がある。

天然産マンガン鉱物は、文献¹⁾にも示されているように、空气中で加熱焼成処理することにより温度の上昇に伴って低次の酸化物に変る。たとえば、炭酸マンガン鉱は、空气中で加熱した場合、300~500℃で炭酸塩は分解して一たん無定形状態となるが、この過程でMnO₂がみとめられ、600℃前後でMnO₂から変じてMn₂O₃が現われ、1000℃前後ではMn₃O₄となる。

一例として、600~1000℃で1時間焼成した炭酸マンガンの一定量を蒸留水中に入れると、中性であった蒸留水のpHはだんだん上昇してアルカリ性反応を示すようになる。一方、同じ試料の一定量をマンガ(Mn²⁺)を含む原水中に加えると、速やかに酸化反応が行なわれ、二酸化マンガンの安定な沈殿物が生成される。次いで、この沈殿物を遠心分離したのちの溶液のマンガンを定量したところ、この溶液中にはマンガンは検出されず、完全に除去されていることがわかった。さらに、この溶液のpHを測定したところ、マンガン鉱の焼成温度によって違っても大体9以上のpHを示していることがわかった。

以上の結果から考察して、次のような結論を得た。すなわち、この焼成マンガン鉱は、一般に言われているマンガンの除去の二つの重要な条件をそなえていることである。その一つは、マンガンのpH 9以上において酸化されやすい性質があるため、従来技術ではアルカリ剤を添加してpHを9以上にして酸化処理しているが、この除去剤は、それ自身アルカリ性であるために、別途にアルカリ剤の添加を必要としないことである。もう一つは、マンガンは水中にあらかじめ高次のマンガン酸化物が存在すると除去されやすいということである。

次に、従来技術では、マンガン砂、マンガンゼオライトと称する二酸化マンガンの微細な材料による接触酸化による除去方法が行なわれているが、この除去剤は、自身がマンガン酸化物であるため接触酸化能が十分であり、したがって、酸化あるいは除去ににくいマンガンを定量的に除去することができる。

一方、この除去剤は、緩速ろ過砂または急速ろ過砂としての現行水道施設基準にも適合して

おり、ろ過砂としての性能も十分あるので、従来使用しているろ過砂の代りにこれを使用することによって、ろ過砂としての効果とマンガンの除去にも役立つ。さらに、この性質は動的液（カラム液）の処理の場合、次のような理由によって非常に有効である。すなわち、前述のように、マンガンを含む原水にこの除去剤を添加すると、pH の調整ならびにマンガンの酸化反応が起り、二酸化マンガンの安定な沈殿物が生成することである。このような現象はカラムの充填層中においても同様に行なわれているわけであって、むしろカラム液の場合は、pH 調整、接触酸化、生成二酸化マンガンのろ過を同時に行なっていることになり、従来技術よりもはるかにすぐれた効果を有するマンガンの除去手段であるといえる。

なお、この除去剤によるマンガン除去法は、水溶液中のマンガン除去の目的のみならず、マンガンの回収の目的にも十分利用できる。したがって、上水道、工業用水中のマンガンの除去、あるいは廃水中のマンガンの回収も可能である。また、この除去剤は、あらかじめ原水に塩素または過マンガン酸カリウムなどの酸化剤を添加して除去効果を一層向上させることもでき、使用後の除去剤は塩素過マンガン酸カリウムなどの酸化剤により再生酸化が可能であり、再生物を使用して処理水の水質は、新しい除去剤を用いた場合に比べ何等遜色がない。原水の水質によっては凝集沈殿、イオン交換などとの組合わせによつて、より一層処理上の完璧をますることも十分可能である。

2. 実験結果

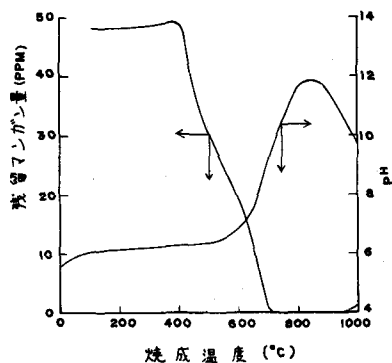
1) バッチ法

(1) マンガン除去におよぼす焼成温度の影響

この実験は、天然産の炭酸マンガン鉱を、20～50メッシュ（0.833～0.290 mm）に破碎したものを0～1000℃の間の各温度で電気炉を用いて1時間焼成し、これを試料として用いる。

この試料 2.0 g を Mn^{2+} として 49.4 ppm 含む原水 700 ml に添加し、適時振とうしながら 48 時間後の上澄水を 3000 rpm で 5 分間遠心分離したのち、この溶液中の残留 Mn^{2+} を過硫酸アンモニウム法で定量し、第1図のような結果を得た。

オ 1 図



この結果によると、原鉱（未焼成）および 400℃ までの焼成試料は、ほとんど Mn^{2+} を除去する能力のないことがわかる。400℃ 以上になると急激にしかも直線的に除去効果が現われ、700～900℃までの間は完全に除去されている。しかし、900℃ 以上になると除去効果は次第に減少していく傾向がある。一方、pH の変化をみると、0～400℃までの間はほぼ水平で変化がなく、400℃ 以上になると次第に上昇し、600℃ からは急激に上昇し、800～900℃の間に最大値があることがわかる。その後は次第に減少しており、 Mn^{2+} 除去に pH がおよぼす影響の大きいことがわかる。マンガンが完全に除去されている範囲の pH 値は 9～12 の間であり、このことは、前記したように Mn^{2+} が pH 9 以上において酸化されやすく、しかも除去されやすいことを証明している。

以上の実験結果から考察して、マンガン鉱の焼成温度は、焼成時間1時間の場合 700～900℃で

焼成するのが適当であることがわかる。

(2) マンガン除去におよぼす焼成時間の影響

実験(1)において、最適焼成温度条件が決った。
この実験は、焼成温度 700°C で焼成時間を $0 \sim 120$ 分の間での焼成試料について、 Mn^{2+} の除去効果について試験したものである。

それぞれの試料 2.0g 、母液は Mn^{2+} として 49.4 ppm の濃度のものを 100 ml 使用した。以後の試験操作は(1)と同じ要領で実施した。この試験結果を第2図に示す。

第2図の結果によると、 $0 \sim 60$ 分のところまでは曲線は急激に下り、約 60 分以上で Mn^{2+} は完全に除去されている。pH の変化をみると Mn^{2+} が完全に除去されている領域の pH 値は、試験(1)と同様に約 9 以上である。したがって、この実験による場合の焼成条件は 700°C で 1 時間焼成するのが最適であることが結論される。以下に示す実験に使用した試料はこの条件で焼成したものをを用いた。

(3) マンガン除去におよぼす浸漬時間(反応速度)の影響

マンガンを除く場合、処理能率から考えて反応速度は重要な要因である。この実験は、バッチ法により通時振とうした場合の浸漬時間によるマンガンの除去効果を試験したものである。浸漬時間は $0 \sim 70$ 時間の間で、液温 10.0°C の場合について行った。試験条件は実験(1)、(2)と同じ要領で実施した。その結果を第3図に示す。

これによると、6時間後において約 50% 、10時間後には約 73% 、28時間後においては約 94% 、48時間以上においては完全に除去されていることがわかる。

2) カラム法

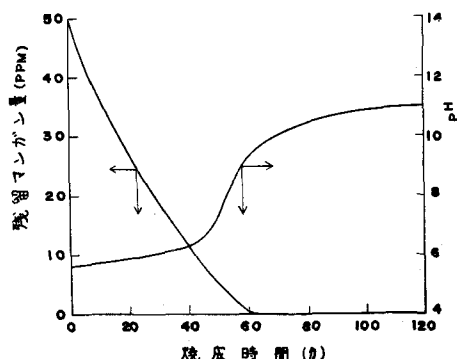
(1) 各種除去法によるマンガン除去効果

従来最も一般的に使用されている、マンガン砂、マンガンゼオライトの加工方法に基づいて処理した川砂と天然産の粒状ゼオライトと、本実験に使用した除去法を用いて比較試験を行った。

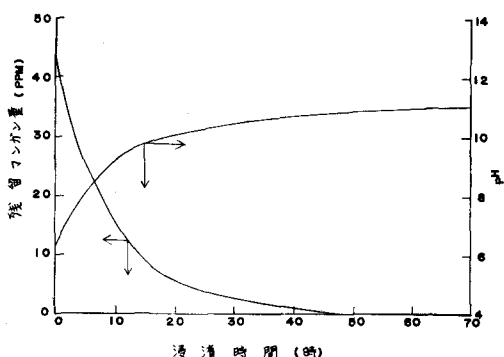
a. 川砂および天然産ゼオライト $10 \sim 50$ メッシュ ($1.651 \sim 0.290\text{ mm}$) のものを 1 m^3 に対して、 $3\% - \text{MnCl}_2 / 50\text{ l}$ 、 $3\% - \text{KMnO}_4 / 75\text{ l}$ の割合で交互に2回処理し、二酸化マンガンで被かくされた除去法。

b. 本実験に使用した天然産炭酸マンガン鉱 $20 \sim 50$ メッシュ ($0.833 \sim 0.290\text{ mm}$) のものを 700

第 2 図



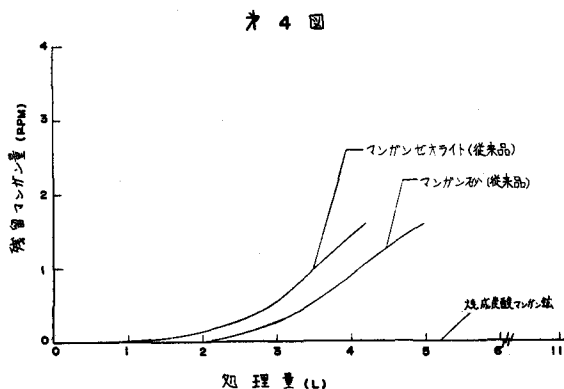
第 3 図



℃で1時間焼成した除去材。

これら a、b の試料について、原水濃度は Mn^{2+} として 2.47 ppm、カラムサイズ 15 mmφ、長さ 350 mm、層厚 100 mm、SV 5、平均流速 1.5 ml/min、液温 10.0℃で行なった試験結果を第4図に示す。

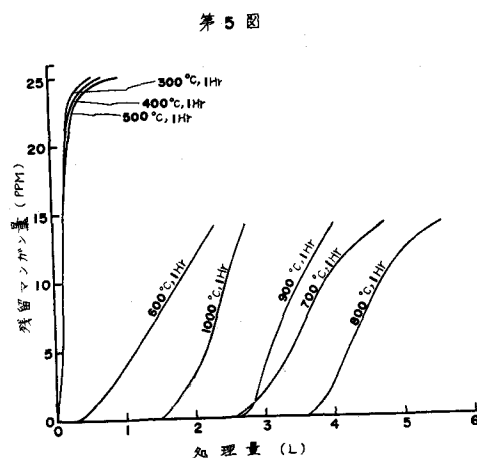
この結果によると、許容値の 0.3 ppm 漏出点における処理量をそれぞれの試料について比較すると、マンガン砂 3.03 l、マンガンゼオライト 2.54 l、焼成炭酸マンガン鉱は 11.1 l 処理後においても Mn^{2+} の漏出を出じなかった。



(2) マンガン除去におよぼす焼成温度の影響

マンガン除去効果におよぼす焼成温度の影響の大きいことは、バッチ法による試験において記述した通りであるが、ここではカラム法により 300～1000℃のそれぞれの温度で1時間焼成した、炭酸マンガン鉱 20～50 メッシュのものを 26.0 g 用い原水は Mn^{2+} として 25 ppm、液温 10.0℃で行なった試験結果を第5図に示す。

この結果からは 800℃で焼成したものが最も良い結果を示しており、それぞれの試料について 0.3 ppm 漏出点における処理量は、300℃ 0.40 l、400℃ 0.40 l、500℃ 0.40 l、600℃ 0.40 l、700℃ 2.63 l、800℃ 3.65 l、900℃ 2.70 l、1000℃ 1.55 l である。この結果はバッチ法での結果と一致しており、700℃ないし 900℃で1時間焼成するのが、除去効果と焼成費用を考慮して適当であると考えられる。



(3) マンガン除去効果におよぼす原水温度の影響

マンガン除去の際の原水の温度は、マンガンの酸化反応速度および除去効果にも大いに影響するものと考えられる。この実験は、1.0～40℃のそれぞれの温度条件で、炭酸マンガン鉱 20～50 メッシュのものを 700℃で1時間焼成したもの 26.0 g 使用し、原水濃度は Mn^{2+} として 25.0 ppm、カラムサイズは 22 mmφ、層厚 52.5 mm、平均流速 1.5 ml/min で行なった。この結果を第6図に示す。

第6図によると、マンガン除去におよぼす原水温度の影響の非常に大きいことがわかる。ちなみに 0.3 ppm 漏出点における処理量を比較すると、1.0℃ 1.95 l、5.0℃ 2.0 l、10℃ 2.24 l、20℃ 2.8 l、30℃ 3.93 l、40℃ 5.05 l であり、40℃までの試験結果では温度の高い場合が断然処

理量は大きい値を示している。

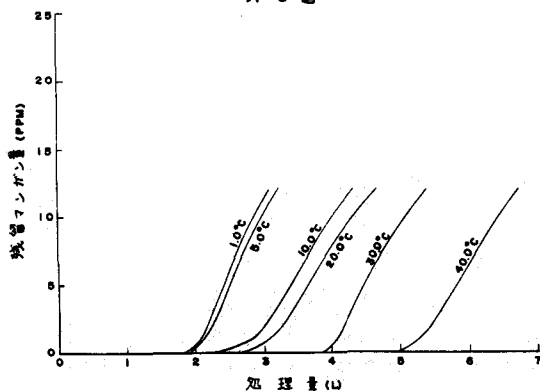
(4) マンガン除去効果におよぼす原水濃度の影響

従来使用されているマンガン砂およびマンガゼオライトは、原水濃度の低い場合には効果があるが、濃度が高くなると除去効果は非常に悪くなることが知られている。そこで、ここでは低濃度から高濃度の原水を用いて試験した。実験の要領は(3)に準じて行なった。

この結果によると、原水濃度 24.7 ppm の場合、0.3 ppm 漏出点における処理量は、マンガン砂 3.03 l、マンガゼオライト 2.54 l であるのに対して焼成炭酸マンガネは 11.1 l 通水後においても漏出しなかった。

次に、原水濃度 10.6 ppm の場合の試験結果は、マンガン砂およびマンガゼオライトではほとんど除去されなかったのに対して、焼成炭酸マンガネは 5.6 l 処理することができた。また、原水濃度 25.0 ppm の場合でも 0.3 ppm 漏出点における処理量は 2.24 l であった。ただし、実験時の原水温度はいずれも 10.0℃ で行なった。

オ 6 図



(5) スケールアップした場合のマンガン除去効果

これまでの実験は、割合は小規模の装置での試験結果であったが、ここではカラムサイズ 22 mm 中、長さ 1000 mm のガラス管に、焼成炭酸マンガネ 20~50 × シュのものを 137.2 g (100 ml、層厚 300 mm) を充填し、原水温度 10.0℃ で水深 100 mm を保ちながら 60 ml/日 (16.0 ml/min) の速度で、 Mn^{2+} を 29.9 ppm 含む原水について、マンガンの除去効果を試験した。結果を第 7 図に示す。

この結果から、水質基準の 0.3 ppm 漏出点における処理量は 9.35 l であり、この値から Mn^{2+} の除去容量を計算すると、従来使用されている除去材が 0.9~1.5 (g/l-マンガゼオライト) であるのに対して、焼成炭酸マンガネは 2.8 (g/l-焼成炭酸マンガネ) であり、すぐれた除去作用のあることが認められる。

参考文献

- 1) 吉木文平、“鉄物工学”、昭和 34 年 1 月 15 日発行、技報堂
- 2) 堀岡正和、“水溶液中のマンガン除去に関する基礎的研究(I)”、水道協会雑誌、No. 414

オ 7 図

