



Title	マンガン砂を用いたヒ素の吸着除去に関する研究
Author(s)	林, 健司; 古川, 明彦; 大野, 浩一 他
Description	第10回衛生工学シンポジウム (平成14年10月31日 (木) -11月1日 (金) 北海道大学学術交流会館) . 1 水処理 . 1-5
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 10, 17-20
Issue Date	2002-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7090
Type	departmental bulletin paper
File Information	10-1-5_p17-20.pdf



1-5 マンガン砂を用いたヒ素の吸着除去に関する研究

○林 健司、古川明彦、大野浩一、亀井 翼、眞柄泰基（北海道大学大学院）

1. はじめに

ヒ素は古くからその毒性の強さが知られている。これまでにバングラデシュや西ベンガル、台湾など、世界各地で様々な規模のヒ素汚染および健康影響が報告されており、今なお解決されていない事例も少なくない。特に水系のヒ素汚染の場合、人為的汚染のほかに汚染源が地殻からの溶出や温泉といった自然由来である場合も多く、日本においても原水にヒ素を含む浄水場は存在している。

札幌市の水道水源の大部分を担う豊平川には、上流域にて高濃度のヒ素を含む定山溪温泉水が流入しており、そのため河川水には飲料水の水質基準値（ $10\mu\text{g/L}$ ）を超える濃度のヒ素が含まれている。一方、温泉の下流に位置する浄水場では、原水に含まれる鉄やマンガン酸化除去するため中間塩素処理が行われており、そのためろ過砂は二酸化マンガンで覆われマンガン砂ろ過層を形成している。また浄水過程において、ヒ素は基準値以下に低減されている¹⁾ことが本研究のこれまでの調査からわかっている。粒状二酸化マンガンのヒ素吸着能力は古くからの研究によって明らかにされていることから、浄水過程においてマンガン砂ろ過がヒ素の吸着除去に寄与している可能性が考えられるが、マンガン砂としてのヒ素吸着能力についての研究例は少なく、明らかになっていない点が多い。

そこで本研究では、マンガン砂のヒ素吸着除去能力を明らかにすべく、回分実験と固定床を用いた連続実験を行い、そのヒ素除去に対する有用性を検討した。

2. 実験方法

2-1 マンガン砂について

マンガン砂とは、けい砂やゼオライトなどを支持材として、そのまわりを二酸化マンガンでコーティングしたものである。塩素や過マンガン酸カリウムなどの酸化剤の存在下で酸化触媒として働き、鉄やマンガンの除去に優れている。

本研究では、平均粒径 0.5mm 、単位質量あたりのマンガン含有量約 10%のマンガン砂を、純水にて洗浄後、オーブンで乾燥させて使用した。

2-2 回分実験

試料水には純水にヒ素を添加したものをを用いた。炭酸水素ナトリウムを加えアルカリ度を約 30 度に調整した純水 250mL

をビーカーに入れ、塩酸、水酸化ナトリウムを用いて所定の pH に調整した後、マンガン砂を各量加え、振とう培養器を用いて 100rpm にて攪拌を始める。pH を再調整した後、5 価ヒ素（ヒ酸二ナトリウム七水和物）を $200\mu\text{g/L}$ になるよう添加し、吸着が平衡状態に達するまで攪拌を続け、適宜採水、測定を行った。なお、pH は攪拌中に適宜測定、調整した。

2-3 固定床を用いた連続実験

ろ過原水には、回分実験と同様にして、アルカリ度約 30 度、5 価ヒ素濃度 $100\mu\text{g/L}$ 、pH7 に調整した純水を用いた。ガラスカラム（ $\phi=20\text{mm}$ ）にマンガン砂を 85cm^3 （ろ層高さ約 27cm 、マンガン砂密度約 1.28g/cm^3 ）詰め、ローラーポンプにて流量 1.0L/h （空塔速度： 76m/day 、

空間速度：13.8/h、EBCT=5.1min) で通水し、適宜採水、測定を行った。

2-4 測定

採水したサンプルは 0.45 μ m フィルターを用いてろ過をした後、純水にて希釈し、懸濁物を溶かすために硝酸 (1%v/v) を加え、ICP/MS を用いてヒ素濃度とマンガンの濃度を測定した。検量線にも同様に硝酸を加えた。また、採水後にろ過を行っているため、ここで言うヒ素濃度とは溶解性ヒ素の濃度を指す。

3. 結果と考察

3-1 pH の影響

pH がマンガンのヒ素吸着能力に与える影響を把握することを目的として、pH を変化させて回分実験を行った。図 1 に、マンガンス 3.0g/L 添加時の、pH によるヒ素平衡吸着量の変化を示す。

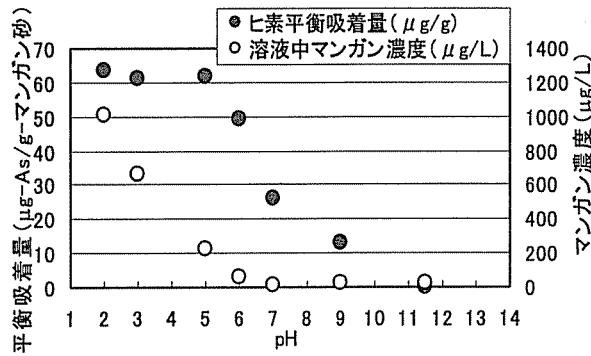


図 1. pH とヒ素平衡吸着量、マンガンの関係

これより、pH2~5 の範囲でヒ素の平衡吸着量は約 60 μ g/g であり、その値は pH が高くなるにつれて減少し、pH11 以上ではヒ素の吸着はほとんど起こっていないことがわかる。一方、水中マンガンの濃度の変化を見ると、pH5 以下では 200~1,000 μ g/L であったが、pH6 以上ではほとんど見られなかった。試料水は純水にヒ素のみを添加したものであることから、これは酸性域でマンガンスからマンガンが溶け出したためと思われる。飲

料水のマンガンの水質基準は 50 μ g/L であることを考えると、ヒ素吸着にはマンガンの溶出が少なくヒ素の吸着も起こっている pH6 前後が適していると言える。

3-2 吸着等温線

マンガンス単位質量当りのヒ素吸着量と平衡濃度の関係を知ることを目的として、回分実験を行った。図 2~4 に、pH7 においてマンガンス添加量を変化させて得られた吸着等温線を示す。

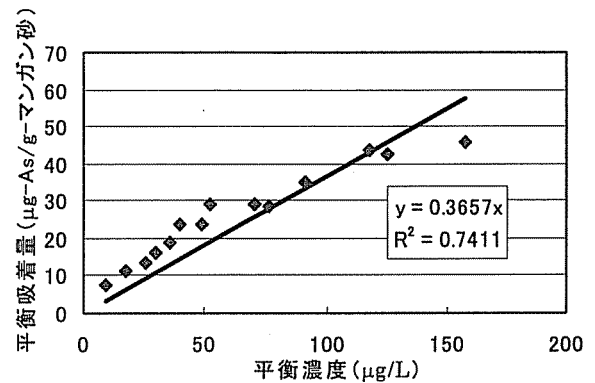


図 2. Henry plot

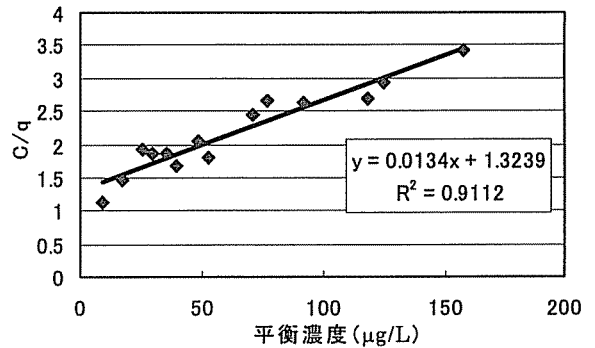


図 3. Langmuir plot

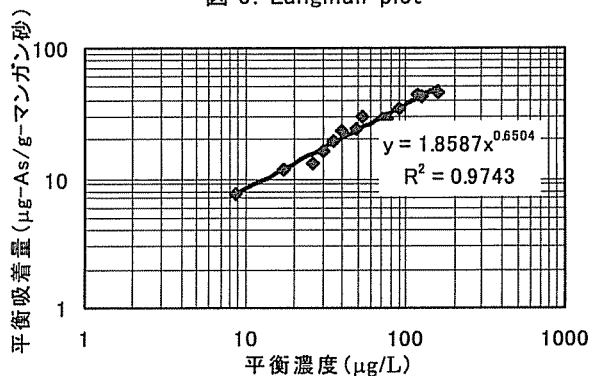


図 4. Freundlich plot

図 2~4 の相関係数を見ると、マンガンスによるヒ素の吸着は Freundlich 式で

もっとも当てはまりがよく表されると言える。これからマンガン砂にはヒ素吸着能力があり、平衡濃度が $10\mu\text{g/L}$ から $200\mu\text{g/L}$ の範囲では、平衡吸着量は約 $10\mu\text{g}\cdot\text{As/g}$ から $50\mu\text{g}\cdot\text{As/g}$ 程度であることがわかる。しかしこの値は、粒状二酸化マンガン（上記の平衡濃度で $200\mu\text{g}\cdot\text{As/g}$ から $1000\mu\text{g}\cdot\text{As/g}$ 程度）やセリウム系吸着剤（同 $10\text{g}\cdot\text{As/L}$ 程度）といった、他のヒ素吸着能力を持つ吸着剤と比較すると小さいものである^{2) 3)}。

3-3 固定床を用いた連続実験

マンガン砂を用いたろ過によりヒ素を除去しようとした場合の長期的有効性（破過時間）を検討するために、実験室にて小カラムを用いた連続実験を行った。

図 5 に、連続実験の結果と図 4 の Freundlich 式を用いて、カーブフィッティングから求められた総括物質移動係数を使って算出した破過曲線を示す。

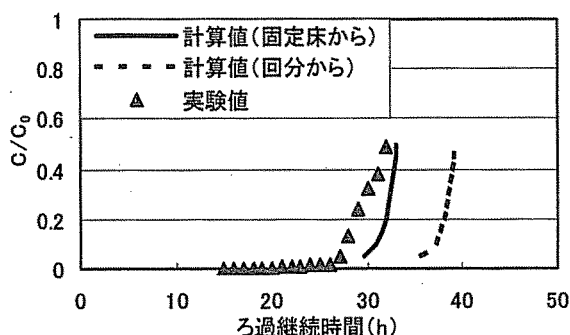


図 5. 破過曲線

これによると、実験値と計算値（点線）には 10 時間近くのずれがあり、これは回分実験槽と固定床の平衡状態の違いによるものと考えられる。そこで、固定床実験から得られた吸着量と濃度の関係をもとに Freundlich 式の係数を回帰分析で求めたところ、

$$q=23.4C^{0.059} \quad (1)$$

となった。

$$\left[\begin{array}{l} \text{ただし、} q : \text{平衡吸着量 } (\mu\text{g/g}) \\ C : \text{平衡濃度 } (\mu\text{g/L}) \end{array} \right]$$

(1) 式を用いて総括物質移動係数を求め、破過寿命を計算したところ、比較的实验値に近い破過曲線が得られた（図 5 の実線）。そこでこの総括物質移動係数を用いて、実際に規模の大きいマンガン砂ろ過によりヒ素除去を行うことを想定（ろ過池への流入水ヒ素濃度 $10\mu\text{g/L}$ 、ろ層の長さ 2.0m 、空塔速度： 150m/day とした）し、破過曲線を計算したところ、原水からの継続的なマンガンの供給、及び塩素の注入がない条件では、およそ 44 日で破過が起ると計算された。

本研究室のこれまでの調査によると、豊平川上流域のある浄水場では、原水の総ヒ素濃度が $15\mu\text{g/L}$ 前後、凝集沈殿処理水の総ヒ素濃度は $10\mu\text{g/L}$ 前後、そしてマンガン砂ろ過後の総ヒ素濃度は $5\mu\text{g/L}$ 程度であり、浄水処理過程においてヒ素は水質基準値以下に低減されていることがわかっている¹⁾。また砂ろ過で除去されたのは懸濁性のヒ素のみであり、処理水中に含まれるヒ素はほとんどが溶解性 5 価であった。マンガン砂に溶解性のヒ素を吸着する能力があるにもかかわらず、処理水に溶解性ヒ素が残存しているのは、マンガン砂がすでに吸着飽和に達していることが理由ではないかと思われる。原水に含まれるマンガンは塩素によって酸化され、二酸化マンガンとなってろ過砂の表面に付着し、それが新たな吸着ろ床となってヒ素の吸着が持続することが考えられる。

そこで、吸着破過が起こっている理由としては、この浄水場の原水マンガン濃度ではヒ素を吸着するに十分なマンガンろ床が形成されていないこと、またマンガン砂はヒ素を選択的に吸着するものではないことなどが考えられ、マンガン砂の吸着能力を利用したヒ素の除去は難しいのではないかということが言える。以上のことから、マンガン砂ろ過の吸着

能力にてヒ素を除去するには、ろ床の形成のために原水にマンガンを添加し、中間塩素添加量も増やすといった方法も考えられるが、消毒副生成物の発生の問題やコスト面から見てそれらは現実的ではない。凝集剤を適切に注入することで溶解性のヒ素を懸濁態とし、ろ過により物理的に除去することが最も効率的ではないかと考えられる。

4. まとめ

マンガン砂にはヒ素を吸着する能力があることが明らかになった。また酸性域でその吸着能力は高かったが、マンガン砂からのマンガンの溶出を考慮すると、pH6 前後が処理に適していることが明らかになった。また、マンガン砂単位質量当たりの吸着量と平衡濃度の関係は、**Freundlich** の吸着等温式で表すことができた。しかし、他の吸着剤と比較すると、その吸着量は pH7 では約 10 μ g/g から 50 μ g/g 程度と微少であり、回分実験と連続実験の結果に基づいた実施規模の破過予測も、十分な長期性を示すものではなかった。これより原水中マンガンの酸化によるろ床の形成が十分でない条件下で、マンガン砂により溶解性ヒ素を継続的に吸着除去することは難しいということが考えられる。

参考文献

- 1) 佐藤裕子：豊平川におけるヒ素及びホウ素の挙動と水道水質管理への影響、水道協会雑誌 第 811 号、2002 年 4 月
- 2) 小川正俊：二酸化マンガン吸着法によるヒ素除去、資源環境対策 Vol.37 No.14、2001 年 11 月
- 3) 白土雅孝：セリウム系吸着剤によるヒ素除去、資源環境対策 Vol.37 No.14、2001 年 11 月