



Title	空気再生-接触濾過除マンガンの可能性に関する考察
Author(s)	石川, 嘉一
Description	第1回衛生工学シンポジウム (平成5年11月17日 (水) -18日 (木) 北海道大学学術交流会館) . 6 水処理 . P6-11
Citation	衛生工学シンポジウム論文集, 1, 238-243
Issue Date	1993-11-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/7458
Type	departmental bulletin paper
File Information	1-6-11_p238-243.pdf



空気再生-接触濾過除マンガンの可能性に関する考察

石川 嘉一 (K P E)

1. まえがき

現在、接触濾過除鉄については、空気による再生法が実用化されている。接触濾過除マンガンについては、塩素による再生法が実用化され、空気による再生法は、反応速度が遅くて確実性に乏しく、実用的でないと考えられている。反応速度を早めて確実にを行う方法はないかどうか、実用化のための考察を行うこととする。

2. 除鉄、除マンガンと硬水軟化

石灰-ソーダ灰法で硬水軟化を行うと、硬度成分のほかにマンガンも除かれる。鉄、マンガン、マグネシウム及びカルシウムのイオン化傾向、化合物の溶解度などから考えると当然であり、その値は、表-1に示される。マンガンはイオン化傾向が小さく、水酸塩化合物の溶解度も少なく、Mgより析出し易い。

表-1 鉄、マンガン、マグネシウム、カルシウムの諸比較

金属のイオン化傾向	Fe	<	Mn	<	Mg	<	Ca
水酸塩化合物 その溶解度 (g/t-水)	Fe(OH) ₂ ≒0		Fe(OH) ₃ ≒0		Mn(OH) ₂ 0.2		MnO(OH) ₂ 0.4
炭酸塩化合物 その溶解度 (g/t-水)	FeCO ₃ 720				MgCO ₃ 15,800		CaCO ₃ 13
金属化合物が析出する順序	Fe(OH) ₂ → Fe(OH) ₃ → Mn(OH) ₂ → MnO(OH) ₂ →						Mg(OH) ₂
	(二価) (三価) (二価) (四価)						CaCO ₃

註) 石灰-ソーダ灰による軟水軟化では、Mg(OH)₂とCaCO₃同時にフロック化し、沈降分離される。

3. 空気再生-接触濾過除マンガンの実用化を裏付ける資料

曝気によってマンガンを酸化する場合には、必ずPHを10程度に調整しなければならない。しかしマンガンは、酸化マンガンの存在下において、その触媒作用によって酸化されやすいという特性がある。触媒作用を利用すると、水のPHは8でもよいことを表-3は示している。但し、反応時間が長すぎて、実用的とは言えない。

表-3 マンガンの触媒効果

原 水		濾過後のマンガン量 (ppm)		
P H	M n (ppm)	15分後	30分後	60分後
7.5	10			3.0
8.0	10			0.3
8.5	10	<0.1	<0.1	<0.1
9.0	10	<0.1	<0.1	<0.1

“WATER TREATMENT FOR INDUSTRIAL AND OTHER USES” より

4. 空気再生—接触濾過除マンガン実用化のための条件

- 1) 弱酸性の水は、スプレーなどによって過剰な遊離炭酸を除くこと。
- 2) アルカリ剤を注入して水のPHを弱アルカリ性に調整し、遊離炭酸を微少にすること。
- 3) エアレーションを充分行い、溶存酸素のモル数を遊離炭酸のモル数の数倍に保つこと。
- 4) 接触濾過除マンガン層の洗浄には空気洗浄を取入れ、洗浄の度に濾床に充分な酸素を供給し、マンガン砂の再生を行うこと。

5. 溶解性HCO₃⁻と遊離炭酸とのモル比と水質例

マンガンを含む水として、Ca硬度25mg/l、Mアルカリ度50mg/lと仮定し、溶解性HCO₃⁻と遊離炭酸とのモル比の変化が、PH、ランゲリア指数、その他に及ぼす影響を考察する。

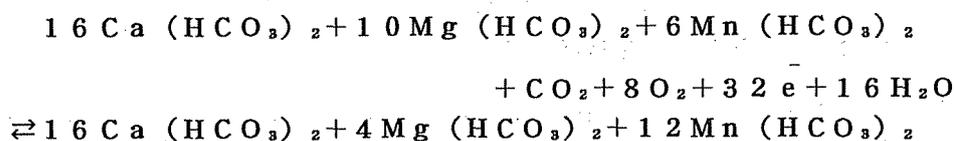
表-2 溶解性HCO₃⁻と遊離炭酸とのモル比と水質例

水質項目など	水質-1	水質-2	水質-3	水質-4
溶解性HCO ₃ ⁻ モル比	8	16	32	64
遊離炭酸	1	1	1	1
Mアルカリ度	400	800	1,600	3,200
遊離炭酸	44	44	44	44
PH	≒7.2	≒7.5	≒7.8	≒8.1
Ca硬度(mg/l as CaCO ₃)	25	25	25	25
Mアルカリ度(mg/l as CaCO ₃)	50	50	50	50
炭酸水素塩化合物と遊離炭酸とのモル比構成の表示例その1	16Ca(HCO ₃) ₂ 10Mg(HCO ₃) ₂ 6Mn(HCO ₃) ₂ 8CO ₂	16Ca(HCO ₃) ₂ 10Mg(HCO ₃) ₂ 6Mn(HCO ₃) ₂ 4CO ₂	16Ca(HCO ₃) ₂ 10Mg(HCO ₃) ₂ 6Mn(HCO ₃) ₂ 2CO ₂	16Ca(HCO ₃) ₂ 10Mg(HCO ₃) ₂ 6Mn(HCO ₃) ₂ CO ₂
マンガン(mg/l as Mn= $\frac{330}{64}$)	5.2	5.2	5.2	5.2
遊離炭酸(mg/l as CO ₂)	5.5	2.75	1.375	0.688
A値(蒸発残渣50~300mg/l)	0.1	0.1	0.1	0.1
B値(水温10℃として)	2.3	2.3	2.3	2.3
C値	1.0	1.0	1.0	1.0
D値	1.7	1.7	1.7	1.7
ランゲリア指数	-1.8	-1.5	-1.2	-0.9
酸化用として加えられる溶存酸素のモル数 mg/l as O ₂	8 4	8 4	8 4	8 4

6. 溶存酸素によるMnの酸化反応でのモル比思考

表-2の炭酸水素塩化合物と遊離炭酸とのモル比構成と、Mnの酸化用に加えられる溶存酸素のモル比を包含するモル比反応は、下記で表される。

$$\text{水質-4} \quad \frac{\text{Mアルカリ度}}{\text{遊離炭酸}} = \frac{50}{0.688} = 72.7 \quad \text{PH} \approx 8.1$$





モル比 $\text{Mn} : \text{溶解性HCO}_3^- : \text{CO}_2 : \text{O}_2 = 6 : 64 : 1 : 8$

mg/l比 $15 \text{ Mn} : 15 \text{ CaCO}_3 : 15 \text{ CO}_2 : 15 \text{ O}_2 = \frac{660}{64} : \frac{3200}{64} : \frac{44}{64} : \frac{256}{64}$

$= 5.2 : 50 : 0.688 : 4$

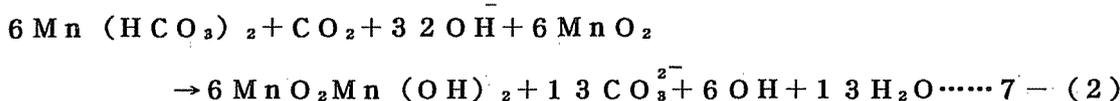
7. 接触濾過除マンガンとマンガンの酸化析出

1) 接触濾過除マンガンが行われる条件

条件-1 $\text{Mn}(\text{HCO}_3)_2$ として溶解するMnのモル数と CO_2 のモル数の和を上廻るモル数の O_2 があること。

条件-2 接触濾過材として MnO_2 があること。

モル比反応式



2) マンガンの酸化析出が行われる条件

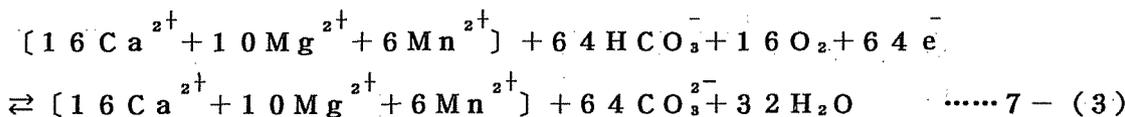
条件-1 HCO_3^- のモル数： O_2 のモル数 = 4 : 1を満たす O_2 があること。

条件-2 Mnと CO_2 のモル数の和を上廻るモル数の O_2 があること。

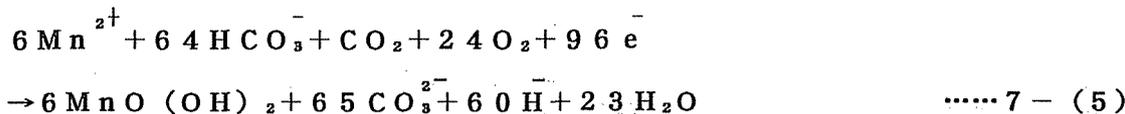
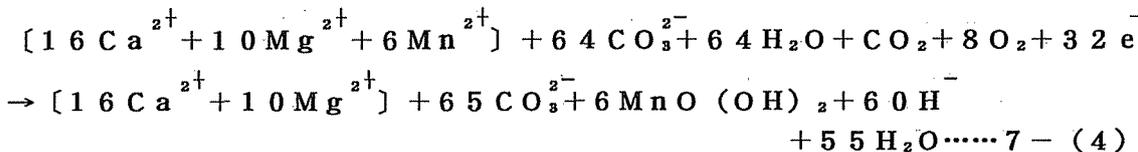
2条件が満たされると、 Ca^{2+} と、 Mg^{2+} は CaCO_3 及び $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として析出されるほどになり、その前に Mn^{2+} は酸化析出されて $\text{MnO}(\text{OH})_2$ となる。

$\text{MnO}(\text{OH})_2$ になることは、連続的空気再生-接触濾過除マンガンが行われることを意味する。

モル比反応式



(Mn + CO_2) : O_2 のモル比 = 7 : 8

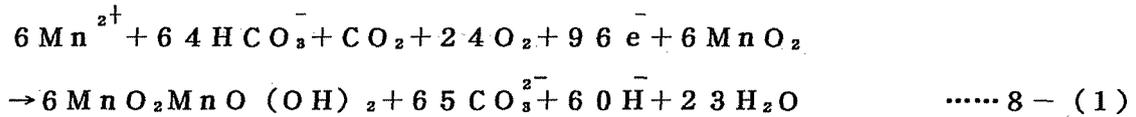


8. 接触濾過除マンガンの空気による再生は連続とすべきか否か？

非連続的空気再生-接触濾過除マンガンのモル比思考

1) 接触濾過除マンガンの連続的空気再生のモル比思考

Mn^{2+} を4価に酸化して $\text{MnO}(\text{OH})_2$ にするほどの O_2 があると、接触濾過が行われ、かつ、連続的にマンガン砂が再生される。そのモル比反応は、8-(1)式に表される。

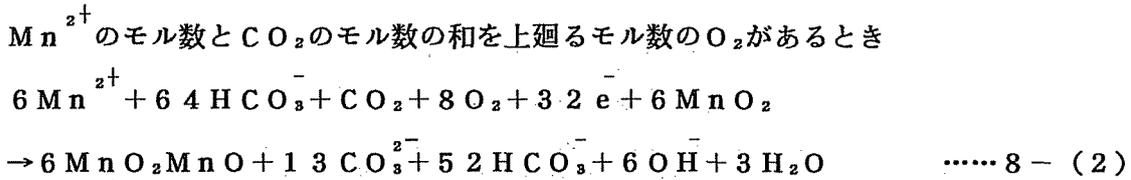


モル比 $\text{Mn} : \text{HCO}_3^- : \text{CO}_2 : \text{O}_2 = 6 : 64 : 1 : 24$

mg/l比 $\text{asMn} : \text{asCaCO}_3 : \text{asCO}_2 : \text{asO}_2 = \frac{330}{64} : \frac{3,200}{64} : \frac{44}{64} : \frac{768}{64}$
 $= 5.2 : 50 : 0.688 : 12$

常時溶存酸素を12mg/lに保つことは至難であり、かつ、不経済で実用的でない。

2) 接触濾過除マンガンのモル比思考



モル比 $\text{Mn} : \text{HCO}_3^- : \text{CO}_2 : \text{O}_2 = 6 : 64 : 1 : 8$

mg/l比 $\text{asMn} : \text{asCaCO}_3 : \text{asCO}_2 : \text{asO}_2 = \frac{330}{64} : \frac{3,200}{64} : \frac{44}{64} : \frac{256}{64}$
 $= 5.2 : 50 : 0.688 : 4$

常時溶存酸素を4mg/lに保つことは容易であり、実用的である。

マンガンの含有量が少ないとき、

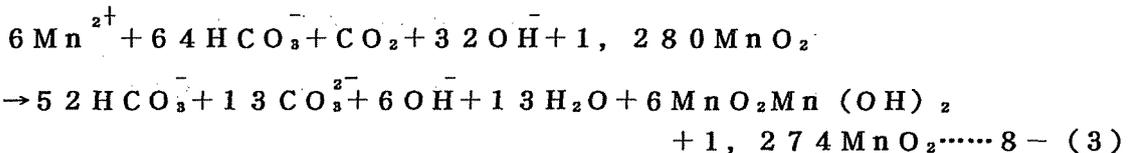
モル比 $(\text{Mn} + \text{CO}_2) : \text{O}_2$ を1 : (2~3)にすれば、反応時間はかなり短縮できる。

3) 接触濾過除マンガンの濾過ワンサイクルのモル比思考

濾過工程ワンサイクル	濾過速度128m ³ /m ² /サイクル
濾過材の成分と量	付着する酸化マンガン量1,740g-MnO ₂ /m ³ -濾材
	付着する酸化マンガンのモル数 1,280/m ³ -濾材
	マンガン砂の厚さ 1,000mm

以上の条件で、接触濾過のワンサイクルを行うと、濾過終了時の水質と濾過材は、以下の式で表される。

最初の1m³/m²の接触濾過



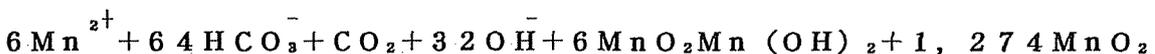
Mn^{2+} は、 $\text{MnO}_2 \text{Mn}(\text{OH})_2$ の形でマンガン砂に接触濾過され、濾過材中に蓄積されていくが、他は通過する。

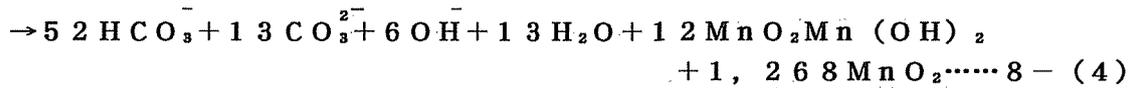
← 原水中の → 濾過材

モル比 $\text{Mn} : \text{HCO}_3^- : \text{CO}_2 : \text{O}_2 : \text{MnO}_2 = 6 : 64 : 1 : 8 : 1,280$

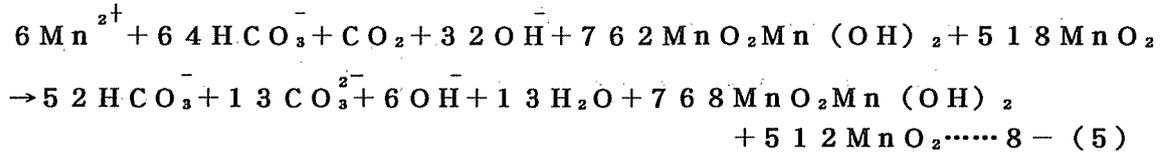
g/m³比 $\text{asMn} : \text{asCaCO}_3 : \text{asCO}_2 : \text{asO}_2 : \text{MnO}_2 = \frac{330}{64} : \frac{3,200}{64} : \frac{44}{64} : \frac{256}{64} : \frac{111,360}{64}$
 $= 5.2 : 50 : 0.688 : 4 : 1,740$

次の1m³/m²の接触濾過





最後、128番目の1m³/m²の接触濾過



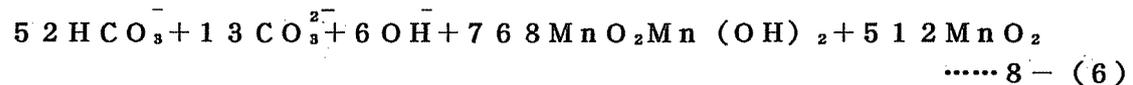
モル比 濾過されたMn²⁺ : Mn²⁺を捕捉したMnO₂ : 残ったMnO₂
= 768 : 768 : 512

g/m³比 asMn²⁺ : asMnO₂ = 660 : 1,044 : 696

4) 空気洗浄によって再生を行う接触濾過除マンガンのモル比思考

接触濾過除マンガンの工程を終え、洗浄工程直前の濾過槽内の水質と濾過材の構成は、10- (5) 式で表される。洗浄工程に空気洗浄を取入れ、大量の溶存酸素を供給し、MnO₂Mn(OH)₂を酸化してMnO₂MnO(OH)₂にする形で、マンガンスの再生をするためのモル比思考を行う。

洗浄直前の槽内の水質と濾過材の成分構成



空気洗浄 0.8m³/m²分×10分間の間に供給される溶存酸素; O_xは

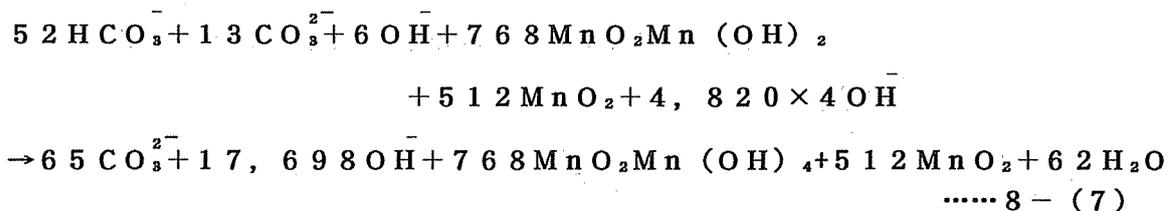
空気の密度=1.293kg/Nm³

空気中の酸素含有量=0.233 O₂kg/空気kg

O_x=0.233×1.293×8

=2.41 O₂kg空気洗浄工程

空気洗浄工程中のモル比思考



モル比 MnO₂Mn(OH)₂ : MnO₂ : O₂ = 768 : 512 : 4,820

g/m³比 asMnO₂ : asMnO₂ : O₂ = $\frac{768 \times 87}{64}$: $\frac{512 \times 87}{64}$: $\frac{4,820 \times 32}{64}$
= 1,044 : 696 : 2,410

OH⁻ イオンの反応寄与率 = $\frac{52 + 768 \times 2}{6 + 19,280} \times 100 = 8.2 (\%)$

濾過槽1m²当り1,044g asMnO₂のMnO₂Mn(OH)₂に対して

空気洗浄中に2,410g asO₂の溶存酸素が供給されてマンガンスが再生されるとすると、反応の進行に寄与したO₂は約8.2%であり、通常のエアレーションの酸素吸収効率を下廻るので反応の進行は確実と考える。

9. まとめ

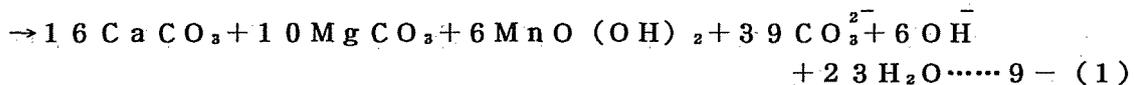
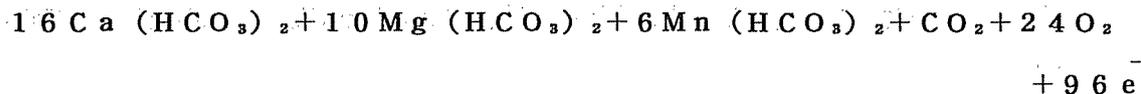
1) イオン化傾向の小さい順序; Fe < Mn < Mg < Ca と、水酸塩化合物の溶解度の少ない

順序； $Fe(OH)_3 < MnO(OH)_2 < Mg(OH)_2$ から、 $CaCO_3$ が析出し易くなるPH領域（ランゲリア指数が負から正に転ずるPHで、表-3の水質-4の場合には、PH 9.2）で $Mn(OH)_2$ は $MnO(OH)_2$ に酸化され易くなる。

2) モル比 $HCO_3^- : O_2 = 4 : 1$ を満たす O_2 があり、

モル比 $(Mn + CO_2) : O_2 < 1 : 1$ を満たす O_2 があるとき、

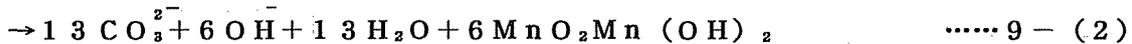
Ca^{2+} は $CaCO_3$ として析出し易くなり、 Mg^{2+} は $Mg(OH)_2$ として析出し易くなるが、イオン化傾向の小さい Mn^{2+} が先に酸化され、 $MnO(OH)_2$ から $MnO_2 \cdot H_2O$ に変わって析出する。即ち、マンガン砂は再生される。



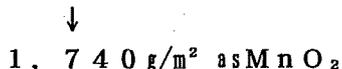
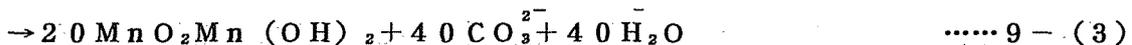
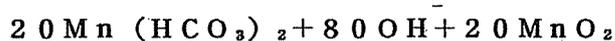
3) マンガン砂があり、

モル比 $(Mn + CO_2) : O_2 < 1 : 1$ を満たす O_2 があるとき、

Ca^{2+} と Mg^{2+} は、 HCO_3^- と結付いて安定的に溶解する。 Mn^{2+} は、 OH^- と結付き、マンガン砂に接触濾過されて除かれる。

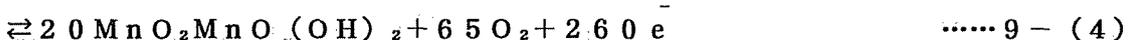
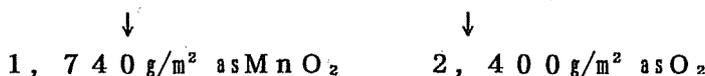
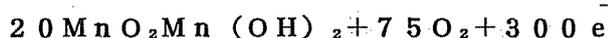


4) 充填厚さ1,000mmのマンガン砂に酸化マンガンの付着量が $1,740g/m^2$ as MnO_2 あるとき、接触濾過除マンガンの1濾過工程（安全率を考えない）の最大マンガン除去量は、 $1,100g$ asMnとなる。



$2g/m^3$ のマンガンを含む水の最大濾過量は、 $550m^3/m^2$ /サイクルである。

5) 空気洗浄 $0.8m^3/m^2$ 分 $\times 10$ 分間の間に供給される溶存酸素は $2,410g/m^2$ であり、その値は、 $1,740g/m^2$ as MnO_2 の酸化マンガン付着量を有するマンガン砂を、 $MnO_2 \cdot Mn(OH)_2$ から MnO_2 に再生することができる量である。



6) 空気洗浄によってマンガン砂の再生が可能であると、マンガン砂の酸化マンガン量に応じた Mn^{2+} 分を、接触濾過除マンガンすることは可能であり、遊離炭酸の減量、PH制御と溶存酸素の増量によって、短時間内に確実なる反応が促され、実用化できると考える。