(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3921695号
(P3921695)
(45)発行日　平成19年5月30日(2007.5.30)　(24)登録日　平成19年3月2日(2007.3.2)

(51)Int.Cl.　F I
C02F 1/64 (2006.01)　C02F 1/64 Z

請求項の数 5　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平7-187065
(22)出願日　平成7年7月24日(1995.7.24)
(65)公開番号　特開平9-29267
(43)公開日　平成9年2月4日(1997.2.4)
審査請求日　平成14年7月3日(2002.7.3)

(73)特許権者　000222037
東北電力株式会社
宮城県仙台市青葉区本町一丁目７番１号
(73)特許権者　000001063
栗田工業株式会社
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号
(74)代理人　100086911
弁理士　重野　剛
(72)発明者　石山　一弘
宮城県仙台市青葉区一番町三丁目７番１号
東北電力株式会社内
(72)発明者　佐々木　湧
宮城県宮城郡七ヶ浜町代ヶ崎浜字前島１番地　東北電力株式会社仙台火力発電所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】マンガン含有排水の処理方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

マンガン含有排水にアルカリを添加してｐＨを８．０～９．５に調整して空気曝気し、その後、過マンガン酸塩を添加してマンガンを不溶化した後、硫黄含有化合物を添加して残留する過マンガン酸塩を不溶化し、次いで、不溶化物を固液分離することを特徴とするマンガン含有排水の処理方法。

【請求項２】

過マンガン酸塩及び硫黄含有化合物の添加量を前記排水の酸化還元電位に基いて制御することを特徴とする請求項１に記載のマンガン含有排水の処理方法。

【請求項３】

前記不溶化物を膜分離装置で固液分離し、膜分離装置の濃縮水を過マンガン酸塩添加工程に循環することを特徴とする請求項１又は２に記載のマンガン含有排水の処理方法。

【請求項４】

前記空気曝気後、マンガン含有排水に過マンガン酸塩を添加してマンガンを不溶化すると共に、アルミニウム化合物とアルカリを添加してフッ素を不溶化した後、硫黄含有化合物として高分子硫黄化合物を添加することを特徴とする請求項１ないし３のいずれか１項に記載のマンガン含有排水の処理方法。

【請求項５】

前記アルミニウム化合物とアルカリを添加してｐＨを６．０～７．５に調整してフッ素を不溶化することを特徴とする請求項４に記載のマンガン含有排水の処理方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明はマンガン含有排水の処理方法に係り、特に、排煙脱硫排水等の、高濃度で濃度変動の激しいマンガン含有排水に、過マンガン酸塩によるマンガンの不溶化処理法を適用して安定かつ効率的な処理を行う方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
排煙脱硫排水中のマンガンは燃料とする石炭や重油に由来するものであり、その濃度は炭種や水の使用量の影響を受けて大きく変動する。特に、最近では水需要の逼迫から、排ガス処理において塩分は高濃縮化傾向となっており、排煙脱硫排水中のマンガン濃度も増加しつつある。
【０００３】
排煙脱硫排水中のマンガン等の重金属処理技術としては、従来、鉄塩や水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムを用いたアルカリ凝集沈殿法や、硫化物による不溶化法が採用されてきた。
【０００４】
一方、地下水等の低濃度マンガン含有水の処理法としては、$KMnO_4$（過マンガン酸カリウム）法、塩素法、マンガンゼオライト法などがある。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
上記従来の処理法のうち、アルカリ凝集沈殿法では、アルカリ剤やその処理水を中和するための多量の薬剤を使用するため、処理コストの面で問題がある上に、共存するマグネシウムも不溶化し、多量の汚泥を発生するという不都合がある。また、硫化物法ではマンガン除去には効果が悪いなどの問題があった。
【０００６】
$KMnO_4$法は地下水等の低濃度に安定した用水の処理技術であるが、マンガン含有量が低濃度でかつ安定している場合でも$KMnO_4$の適正注入量を管理するのは難しく、注入量不足のときは原水中のマンガンが、逆に、注入量が過剰なときは過剰分の$KMnO_4$由来のマンガンが、それぞれ処理水中に検出され、安定処理が難しい。従って、$KMnO_4$法は、排煙脱硫排水のように高濃度で濃度変動の激しい排水に対しては、$KMnO_4$注入量の制御が特に難しく、適用困難である。
【０００７】
また、塩素法は、アンモニアを含む水に対しては注入量が多くなり、適正注入量管理が困難であり、また、マンガンゼオライト法は高濃度排水系では発生濁質量が多いため、濾材の目詰りが起こり易く、その再生に多大な労力を必要とする欠点があり、高濃度系排水に対しては実用化に至っていない。
【０００８】
本発明は上記従来の問題点を解決し、排煙脱硫排水等の、高濃度で濃度変動の激しいマンガン含有排水を$KMnO_4$法により安定かつ効率的に処理して、高水質処理水を得る方法を提供することを目的とする。
【０００９】
【課題を解決するための手段】
請求項１のマンガン含有排水の処理方法は、マンガン含有排水にアルカリを添加してｐＨを８．０～９．５に調整して空気曝気し、その後、過マンガン酸塩を添加してマンガンを不溶化した後、硫黄含有化合物を添加して残留する過マンガン酸塩を不溶化し、次いで、不溶化物を固液分離することを特徴とする。
【００１０】
排煙脱硫排水中のマンガン濃度は数ｍｇ／ｌから数１０ｍｇ／ｌの範囲で大きく変動し、その大部分はMn^{2+}として存在する。本発明においては、排水中のMn^{2+}を、$KMnO$

$_4$等の過マンガン酸塩で下記反応によりMnO_2まで酸化して不溶化する。

【００１１】

$$3MnSO_4+2KMnO_4+2H_2O \rightarrow 5MnO_2+K_2SO_4+2H_2SO_4$$

上記反応においては、Mn^{2+}に対して、約１．９２重量倍の$KMnO_4$が必要となる。

【００１２】

しかしながら、Mn^{2+}濃度が変動する場合において、必要量の過マンガン酸塩、例えば、Mn^{2+}に対して約１．９２重量倍の$KMnO_4$の添加量制御を行うことは困難である。

【００１３】

請求項１の方法においては、排水中のMn^{2+}濃度に対して過剰量の過マンガン酸塩を添加して排水中のMn^{2+}をほぼ完全にMnO_2に酸化した後、過剰量の過マンガン酸塩を硫黄含有化合物で還元してMnO_2として不溶化する。

【００１４】

これにより、過マンガン酸塩の過少添加によるMn^{2+}の残留、及び、過マンガン酸塩の過剰添加による残留過マンガン酸塩由来のＭｎ濃度の増大を防止して、安定な処理を行える。

【００１５】

請求項２のマンガン含有排水の処理方法は、請求項１の方法において、過マンガン酸塩及び硫黄含有化合物の添加量を前記排水の酸化還元電位に基いて制御することを特徴とする。

【００１６】

このように排水に過マンガン酸塩を添加した後、硫黄含有化合物を添加する方法において、過マンガン酸塩添加量及び硫黄含有化合物添加量は系内のＯＲＰ測定値に基いて容易かつ適正に制御することが可能である。

【００１７】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明をより具体的に説明する。

【００１８】

図１，２は本発明のマンガン含有排水の処理方法の一実施例方法を示す系統図である。

【００１９】

図１に示す方法においては、原水、即ち、排煙脱硫排水等のマンガン含有排水をまず配管１１より調整槽１に導入して、配管１２よりＮａＯＨ等のアルカリを添加して液ｐＨを８．０～９．５、好ましくは８．５～９．０に調整すると共に、散気管１３より空気曝気を行う。この空気曝気により、液中のMn^{2+}を空気酸化し、Mn^{2+}濃度を低減してＭｎ濃度変動の影響を小さくすることができる。この空気曝気に当り、液ｐＨが８．０より低いと空気酸化が円滑に進行せず、逆に、ｐＨが９．５を超えると共存イオン、例えばマグネシウムイオンが$Mg(OH)_2$となり、酸化を阻害する。このため、調整槽１におけるｐＨは上記範囲に調整する。

【００２０】

この調整槽１における曝気時間は１～６時間、特に２～４時間行うのが好ましく、これにより、Ｍｎ濃度５０ｍｇ／ｌの原水であれば、Ｍｎ濃度を１０～２０ｍｇ／ｌにまで低減することができ、後工程における$KMnO_4$等の過マンガン酸塩添加量を低減することができる。

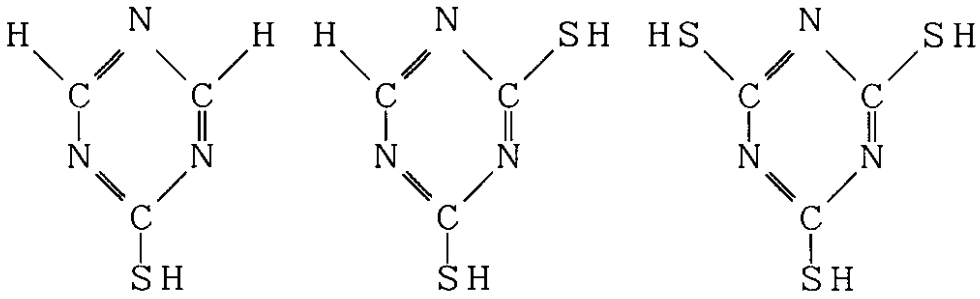
【００２１】

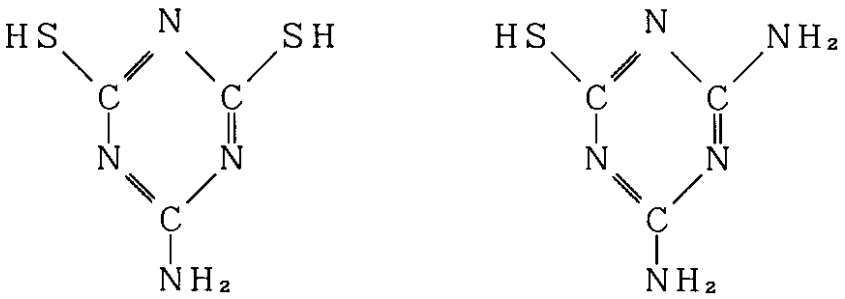
調整槽１の流出水は配管１４より第１反応槽２に導入され、配管１５より$KMnO_4$等の過マンガン酸塩、更に必要に応じてアルミニウム化合物、アルカリが添加される。

【００２２】

即ち、通常、排煙脱硫排水はフッ素も含有するため、硫酸バンド（硫酸アルミニウム）、ポリ塩化アルミニウム（ＰＡＣ）等のＡｌ化合物を添加すると共に、ｐＨを６．０～７．５に調整してフッ素を不溶化する。

【００２３】
Ａｌ化合物の添加量は、通常の場合、除去すべきフッ素重量に対してＡｌとして１～１０倍重量程度とするのが好ましい。
【００２４】
この第１反応槽２においては、$KMnO_4$等の過マンガン酸塩を、処理する可溶性マンガン含有量、即ち、Ｍｎ濃度に対して好ましくは２倍量（重量比）以上の過剰添加とすることができ、これにより、原水中のMn^{2+}をほぼ完全に酸化して不溶化することができる。
【００２５】
添加する過マンガン酸塩としては、$KMnO_4$、過マンガン酸ナトリウム（$NaMnO_4$）、過マンガン酸アンモニウム（NH_4MnO_4）等を用いることができる。
【００２６】
なお、第１反応槽２には、後段の膜分離装置５の濃縮水が配管１６，１７を経て循環されているが、このように濃縮水を循環することにより、第１反応槽２における酸化反応は効果的に促進される。
【００２７】
第１反応槽２の流出液は、次いで配管１８より第２反応槽３に導入され、配管１９より硫黄含有化合物が添加される。
【００２８】
本発明において、硫黄含有化合物としては、$KMnO_4$の還元と共に、ＣｄやＨｇ等の重金属の固定も可能で、水中に共存するアルミニウム、鉄又は凝集剤として添加した水酸化アルミニウムと共に不溶化することにより、処理水中への流出の問題がないことから、高分子硫黄化合物、硫化ナトリウム（Na_2S）、硫化水素ナトリウム（ＮａＨＳ）等、とりわけ高分子硫黄化合物を用いるのが好ましい。即ち、排煙脱硫排水を処理する場合、排煙脱硫排水中には鉄分含有量が少なく、上記硫黄含有化合物の不溶化が十分に進行しない場合があるが、高分子硫黄化合物であればフッ素の凝集剤として添加したアルミニウム化合物から生成した水酸化アルミニウムにより効率的に不溶化される。
【００２９】
高分子硫黄化合物は過剰の$KMnO_4$等の過マンガン酸塩とほぼ当量（重量比）で反応し、過剰の高分子硫黄化合物はＣｄやＨｇ等の重金属類と化合すると共に、水酸化アルミニウムと共沈して不溶化される。従って、高分子硫黄化合物は、過剰の$KMnO_4$等の過マンガン酸塩の同量（重量比）以上を添加するのが好ましい。
【００３０】
高分子硫黄化合物としては、窒素に結合する活性水素を少なくとも１個と少なくとも１個の＝Ｃ＝Ｓ基を有する硫黄含有化合物、少なくとも１個のチオール基（－ＳＨ）を有する硫黄含有化合物、或いは、窒素に結合する活性水素を少なくとも１個と少なくとも１個のジチオカルバミン酸もしくはその塩類を有する硫黄含有化合物などが挙げられる。このうち、窒素に結合する活性水素を少なくとも１個及び少なくとも１個の＝Ｃ＝Ｓ基を有する硫黄含有化合物としては、チオアセトアミド、チオ尿素、ジチオオキサミド、ジフェニルチオ尿素、ジメチルチオ尿素、ベンゾイルチオ尿素、チオセミカルバジドなどが挙げられる。
【００３１】
少なくとも１個のチオール基（－ＳＨ）を有する硫黄含有化合物としては、システアミン、システイン、エタンジチオール、ヘキサメチレンジチオール、もしくは下記構造式のものなどが挙げられる。
【００３２】
【化１】





【００３３】

窒素に結合する活性水素を少なくとも１個及び少なくとも１個のジチオカルバミン酸もしくはその塩類（アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩）を有する硫黄含有化合物としては、Ｎ－（ジチオカルボキシ）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ′－ビス（ジチオカルボキシ）エチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′－トリ（ジチオカルボキシ）エチレンジアミン、Ｎ－（ジチオカルボキシ）プロピレンジアミン、Ｎ，Ｎ′－ビス（ジチオカルボキシ）プロピレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′－トリ（ジチオカルボキシ）プロピレンジアミン、Ｎ－（ジチオカルボキシ）ヘキサメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ′－ビス（ジチオカルボキシ）ヘキサメチレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′－トリ（ジチオカルボキシ）ヘキサメチレンジアミン、Ｎ－（ジチオカルボキシ）フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ′－ビス（ジチオカルボキシ）フェニレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′－トリ（ジチオカルボキシ）フェニレンジアミン、Ｎ－（ジチオカルボキシ）キシレンジアミン、Ｎ，Ｎ′－ビス（ジチオカルボキシ）キシレンジアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′－トリ（ジチオカルボキシ）キシレンジアミン、Ｎ－（ジチオカルボキシ）ジエチレントリアミン、Ｎ，Ｎ″－ビス（ジチオカルボキシ）ジエチレントリアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ″－トリ（ジチオカルボキシ）ジエチレントリアミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ″，Ｎ″－テトラ（ジチオカルボキシ）ジエチレントリアミン、Ｎ－（ジチオカルボキシ）トリエチレンテトラミン、Ｎ，Ｎ′″－ビス（ジチオカルボキシ）トリエチレンテトラミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′″－トリ（ジチオカルボキシ）トリエチレンテトラミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ′″，Ｎ′″－テトラ（ジチオカルボキシ）トリエチレンテトラミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ′″，Ｎ′″－ペンタ（ジチオカルボキシ）トリエチレンテトラミン、Ｎ－（ジチオカルボキシ）テトラエチレンペンタミン、Ｎ，Ｎ″″－ビス（ジチオカルボキシ）テトラエチレンペンタミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ″″－トリ（ジチオカルボキシ）テトラエチレンペンタミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ″″，Ｎ″″－テトラ（ジチオカルボキシ）テトラエチレンペンタミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ″″，Ｎ″″－ペンタ（ジチオカルボキシ）テトラエチレンペンタミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′，Ｎ″，Ｎ″″，Ｎ″″－ヘキサ（ジチオカルボキシ）テトラエチレンペンタミン、Ｎ－（ジチオカルボキシ）ペンタエチレンヘキサミン、Ｎ，Ｎ′″″－ビス（ジチオカルボキシ）ペンタエチレンヘキサミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′″″－トリ（ジチオカルボキシ）ペンタエチレンヘキサミン、Ｎ，Ｎ，Ｎ′″″，Ｎ′″″－テトラ（ジチオカルボキ

シ）ペンタエチレンヘキサミン、及びエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、キシレンジアミン、１，３－ビス（アミノメチル）シクロヘキサン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、メラミン、アミノエチルピペラミン、ピペラジン、Ｎ－アルキルエチレンジアミン、Ｎ－アルキルプロピレンジアミン、Ｎ－アルキルヘキサメチレンジアミン、Ｎ－アルキルフェニレンジアミン、Ｎ－アルキルキシレンジアミン、Ｎ－アルキルジエチレントリアミン、Ｎ－アルキルトリエチレンテトラミン、Ｎ－アルキルテトラエチレンペンタミン、Ｎ－アルキルペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミンなどのポリアミン類に二硫化炭素（CS_2）を付加して得られるポリアミノポリチオ酸もしくはこれらの塩類が挙げられる。

【００３４】

特に、好適な高分子硫黄化合物としては、ジチオカルバミン酸基（－ＮＨ－CS_2Na）とチオール基（－ＳＮａ）をキレート形成基として持つ平均分子量８～１２万の高分子重金属捕集剤「ウエルクリン」（栗田工業（株）製）を用いることができる。

【００３５】

このような高分子硫黄化合物であれば、液中のアルミニウム、鉄、或いはフッ素の除去のために添加したＡｌ化合物に吸着して不溶化することにより処理水中への流出が防止され、後工程への添加物の影響がなく極めて有利である。

【００３６】

第２反応槽３の流出水は次いで配管２０、循環槽４、ポンプＰを備える配管２１を経て膜分離装置５に導入され、不溶化物が分離除去される。膜分離装置５の濃縮水は、配管１６より抜き出され、一部は配管１７より第１反応槽２に、また、残部は配管２２より循環槽４にそれぞれ循環される。膜分離装置５の透過水は、原水中のマンガンの空気酸化及び過マンガン酸塩による酸化で生成した不溶化物、及び、過剰の過マンガン酸塩の硫黄含有化合物による還元で生成した不溶化物が膜分離除去されたものであり、配管２３より処理水として系外へ排出される。

【００３７】

この膜分離装置５の分離膜としては、ＭＦ（精密濾過）膜又はＵＦ（限外濾過）膜が望ましい。膜材質には特に制限はなく、有機質、無機質のいずれも適用可能である。

【００３８】

図２は、本発明の請求項２の方法の一実施例方法を示し、図１に示す部材と同一機能を奏する部材には同一符号が付してある。

【００３９】

本実施例においては、第１反応槽２及び第２反応槽３に各々ＯＲＰ（酸化還元電位）計２Ａ，３Ａが設けられており、ＯＲＰ計２Ａ，３Ａの測定値に基いて、各々、$KMnO_4$導入配管１５に設けられたポンプ１５Ａ、硫黄含有化合物導入配管１９に設けられたポンプ１９Ａの作動を制御するように構成されている。６は$KMnO_4$貯槽、７は硫黄含有化合物貯槽である。

【００４０】

本実施例の方法においては、調整槽を設けず、原水を直接第１反応槽２及び第２反応槽３で処理すること以外は、図１に示す方法と同様に処理を行うが、その際、第１反応槽２への$KMnO_4$添加量及び第２反応槽３への硫黄含有化合物添加量を、各々反応槽のＯＲＰ測定値に基いて制御する。

【００４１】

具体的には、第１反応槽２のＯＲＰが４５０～５５０ｍＶ、特に５００ｍＶ程度となるように$KMnO_4$の添加量を調整する。

【００４２】

また、第２反応槽３のＯＲＰが３００～４００ｍＶ、特に３５０ｍＶ程度となるように硫黄含有化合物の添加量を調整する。

【００４３】

なお、ＯＲＰはｐＨの影響を受けるため、上記ＯＲＰによる添加量制御に当っては、第１反応槽２のｐＨを６．０～７．５の範囲の一定値に保持する必要がある。また、第２反応槽３においても、ｐＨを６．０～７．５の範囲の一定値に保持する必要がある。

【００４４】

図１，２に示す方法は本発明の実施例方法であって、本発明はその要旨を超えない限り、何ら図示の方法に限定されるものではない。

【００４５】

例えば、図２に示す方法においても、図１と同様、調整槽を設けて、原水を予め空気酸化しても良い。

【００４６】

また、第１反応槽において、フッ素の除去のためには、Ａｌ化合物の他、水酸化カルシウムを添加しても良い。

【００４７】

図１，２においては、不溶化物を膜分離処理して除去しているが、不溶化物の除去は、沈殿又は浮上処理によるものであっても良く、その場合、アニオン系、ノニオン系、カチオン系等の高分子凝集助剤を添加してフロック粒径を大きくすることにより、分離効率を高めることができる。

【００４８】

このような本発明の方法は、特にマンガン濃度が高く、その濃度変動の激しい排煙脱硫排水の処理に極めて有効である。

【００４９】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。

【００５０】

実施例１

図１に示す方法に従って、各々、下記水質の排煙脱硫排水Ａ，Ｂの連続通水処理を行った。

【００５１】

排煙脱硫排水Ａ

ｐＨ：６．０Ｍｎ：２０ｍｇ／ｌ

Ｆ：３０ｍｇ／ｌ

排煙脱硫排水Ｂ

ｐＨ：６．０Ｍｎ：４０ｍｇ／ｌ

Ｆ：２００ｍｇ／ｌ

各槽の容量は２０リットル、排水供給量は２００リットル／日とし、膜分離装置には膜面積０．０３６m^2のＭＦ膜を用いた。

【００５２】

調整槽においては、アルカリを添加すると共に、空気曝気を行い又は行わず、表１に示す流出水を得た。

【００５３】

第１反応槽においては、表１に示す量の$KMnO_4$を添加すると共に、ＰＡＣ（ポリ塩化アルミニウム）を排水Ａに対しては２０００ｍｇ／ｌ、排水Ｂに対しては５０００ｍｇ／ｌ添加し、更にアルカリによりいずれの場合もｐＨ６．３に調整した。

【００５４】

第２反応槽においては、表１に示す量のウエルクリン（栗田工業（株）製商品）を添加した。

【００５５】

得られた処理水のＭｎ濃度を表１に示す。なお、処理水のｐＨはいずれも６．４であり、Ｆ濃度は排水Ａの処理では３．０ｍｇ／ｌ、排水Ｂの処理では７．４ｍｇ／ｌであった。

【００５６】
【表１】

No.	排水		調整槽			第１反応槽	第２反応槽	処理水	備考
	種類	Mn濃度 (mg/l)	空気曝気の有無	流出水 pH	流出水 Mn濃度 (mg/l)	$KMnO_4$ 添加量 (mg/l)	ウエルクリン 添加量(mg/l)	Mn濃度 (mg/l)	
1	A	20	有	7.0	20	30	30	10	比較例
2				8.0	16	30	30	1.0	実施例
3				9.0	10	30	30	0.1	実施例
4				10.0	10	30	30	0.5	比較例
5				9.0	10	0	30	9.0	比較例
6				9.0	10	30	0	3.5	比較例
7			無	8.0	20	30	30	5.0	比較例
8				8.0	20	50	30	0.1	比較例
9				9.0	20	0	30	20	比較例
10	B	40	有	7.0	40	30	30	24	比較例
11				8.0	16	30	30	0.7	実施例
12				9.0	12	30	30	0.1	実施例
13				10.0	11	30	30	0.5	比較例
14				9.0	12	0	30	12	比較例
15				9.0	12	30	0	2.4	比較例
16			無	8.0	40	30	30	25	比較例
17				8.0	40	90	30	0.1	比較例
18				9.0	40	0	30	40	比較例

【００５７】
表１より、本発明の方法によれば、マンガン含有量が異なる被処理水に対して、同じＫＭｎO_4 添加量及びウエルクリン（栗田工業（株）製商品）添加量で、マンガンを効果的に除去できることが明らかである。
【００５８】
即ち、調整槽の流出水のＭｎ濃度は、No.１～１８の場合において１０～４０ｍｇ／ｌ

の範囲の様々な値であるが、$KMnO_4$とウエルクリン（栗田工業（株）製商品）との併用で、良好な処理結果が得られている。これに対して、ウエルクリン（栗田工業（株）製商品）のみの添加ではマンガン除去効果は得られず（No.５，９，１４，１８）、$KMnO_4$のみの添加ではＭｎ濃度１０ｍｇ／ｌの場合（No.６）と１２ｍｇ／ｌの場合（No.１５）とで処理水Ｍｎ濃度は異なるものとなり、Ｍｎ濃度が低いNo.６の場合の方が、処理水Ｍｎ濃度が高い。これは、処理水中に過剰の$KMnO_4$が混入することによるものと思われる。因みに、本発明に従って、$KMnO_4$
とウエルクリン（栗田工業（株）製商品）とを併用した場合には、Ｍｎ濃度１０～１６ｍｇ／ｌの範囲（No.２～４及びNo.１１～１３）で処理水のＭｎ濃度はいずれも１．０ｍｇ／ｌに低く抑えられている。

【００５９】

しかして、本発明によれば、特に、Ｍｎ濃度が高い場合において、$KMnO_4$添加量を多くして、高度処理を行うことも可能である（No.８，１７）。なお、No.１，７，１０，１６において処理水のＭｎ濃度が高いのは、$KMnO_4$添加量が必要量よりも少ないことによる。

【００６０】

実施例２

ｐＨ：６．０，Ｍｎ：５０ｍｇ／ｌ，Ｆ：５０ｍｇ／ｌの排煙脱硫排水に液体バンド（硫酸アルミニウム）２０００ｍｇ／ｌを加え、ＮａＯＨでｐＨ６．５とした時のＯＲＰは２２０ｍＶであった。この排水（液体バンドを添加したもの）に、ｐＨを６．５に保持しつつ、$KMnO_4$を１００ｍｇ／ｌ添加した時の液のＯＲＰは４９０ｍＶに上昇した。この液を濾紙で濾過したところ、濾液は、わずかにピンク色を呈し、そのＭｎ濃度は２．５ｍｇ／ｌであった。

【００６１】

上記$KMnO_4$１００ｍｇ／ｌ添加液に、ｐＨを６．５に保持しつつ、ウエルクリン（栗田工業（株）製商品）を液のＯＲＰが３５０ｍＶになるまで添加した。この液を濾紙で濾過したところ、得られた濾液のＭｎ濃度は０．１ｍｇ／ｌであった。

【００６２】

以上の結果から、$KMnO_4$添加量及びウエルクリン（栗田工業（株）製商品）添加量をＯＲＰに基いて制御することができることが明らかである。

【００６３】

【発明の効果】

以上詳述した通り、請求項１のマンガン含有排水の処理方法によれば、Ｍｎ濃度が変動する排水の処理においても、過マンガン酸塩の過少添加及び過剰添加による処理水質の悪化を防止して、安定かつ効率的な処理を行って、高水質処理水を得ることができる。

【００６４】

請求項２の方法によれば、このような処理において、過マンガン酸塩及び硫黄含有化合物の適正添加量をＯＲＰ測定値に基いて容易に制御することができ、過マンガン酸塩及び硫黄含有化合物の過剰添加を防止して、処理水質の安定化及び処理コストの低減並びに省力化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明のマンガン含有排水の処理方法の一実施例方法を示す系統図である。

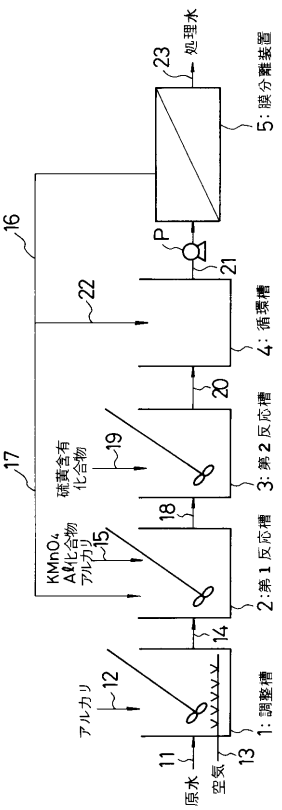
【図２】本発明の請求項２に係るマンガン含有排水の処理方法の一実施例方法を示す系統図である。

【符号の説明】

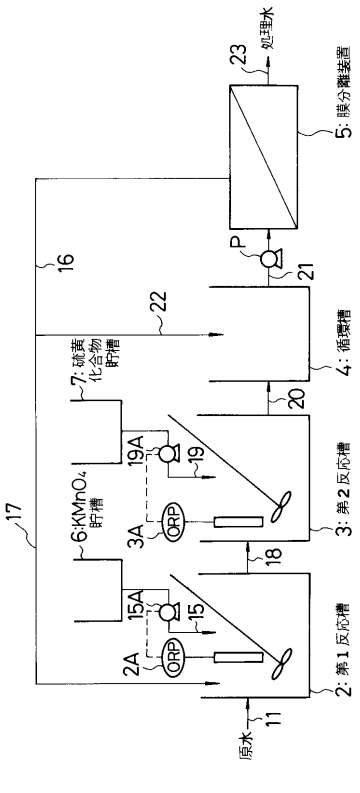
１　調整槽
２　第１反応槽
３　第２反応槽
４　循環槽
５　膜分離装置

6　$KMnO_4$貯槽
7　硫黄化合物貯槽
2A，3A　ORP計

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　高土居　忠
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号　栗田工業株式会社内
(72)発明者　近沢　清仁
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号　栗田工業株式会社内
(72)発明者　三田　匡一郎
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号　栗田工業株式会社内
(72)発明者　佐藤　武
東京都新宿区西新宿３丁目４番７号　栗田工業株式会社内

審査官　櫛引　明佳

(56)参考文献　特開平０７－１０８２８１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５２－０７３５４４（ＪＰ，Ａ）
特開昭５４－０７０６４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－０６８２７３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－０９４６７９（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２２９５９３（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１１７３８５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C02F 1/58-1/64