(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3729365号
(P3729365)
(45)発行日　平成17年12月21日(2005.12.21)　(24)登録日　平成17年10月14日(2005.10.14)

(51)Int.Cl.[7]　F I
C02F 1/64　C02F 1/64 A
B01D 9/02　B01D 9/02 601A
B01D 9/02 602E
B01D 9/02 603C
B01D 9/02 604
請求項の数 5　(全 8 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平8-295250
(22)出願日　平成8年11月7日(1996.11.7)
(65)公開番号　特開平10-137772
(43)公開日　平成10年5月26日(1998.5.26)
審査請求日　平成13年9月20日(2001.9.20)

(73)特許権者　000000239
株式会社荏原製作所
東京都大田区羽田旭町１１番１号
(74)代理人　100105647
弁理士　小栗　昌平
(74)代理人　100105474
弁理士　本多　弘徳
(74)代理人　100108589
弁理士　市川　利光
(74)代理人　100115107
弁理士　高松　猛
(74)代理人　100090343
弁理士　濱田　百合子
(74)代理人　100073874
弁理士　萩野　平
最終頁に続く

(54)【発明の名称】マンガン含有水の処理方法及び装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

マンガン砂を流動媒体とする流動床式マンガン晶析により水中の溶解性マンガンを除去するマンガン含有水の処理方法において、該流動媒体を支持床なしに保持すると共に、アルカリ剤を前記流動床の流入近辺および流動床内の鉛直方向の複数ケ所よりマンガンと共に炭酸イオンを含有する被処理水中に注入し、該流動床内の上部かつ流動界面より上の処理水をｐＨ８～１０に調整することを特徴とするマンガン含有水の処理方法。

【請求項２】

前記流動床に炭酸イオンを付加した被処理水を導入することを特徴とする請求項１に記載のマンガン含有水の処理方法。

【請求項３】

支持床を有さずマンガン砂の流動媒体を保持する流動床を有すると共に該床の流入近辺および該床の鉛直方向に複数ケ所のアルカリ剤注入口を備えた反応槽と、該床内上部に位置する処理水中かつ流動界面より上に配備されたｐＨ測定器と、該ｐＨ測定器の出力信号によりアルカリ剤供給ポンプの吐出量を加減する流量調整手段とを、少なくとも配備したことを特徴とするマンガン含有水の処理装置。

【請求項４】

前記アルカリ剤注入口を前記流動床の流入近辺および下半分区間と上半分区間に少なくとも１ケ所以上配備したことを特徴とする請求項３に記載のマンガン含有水の処理装置。

【請求項５】

前記支持床を有さない流動床の下方に、前記流動媒体のドレーン排出口を配備したことを特徴とする請求項３または４に記載のマンガン含有水の処理装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は用水、工業排水、特に上水汚泥処理排水等の高濃度の溶解性マンガンを含む水の処理方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

マンガン含有水の処理方法には、従来、以下のものがある。

アルカリ凝析法は廃水処理で多く用いられ、水酸化ナトリウムなどのアルカリ剤を被処理水に添加し、溶解性マンガンをｐＨ１０以上でフロック状の水酸化マンガン水和物とし、凝集沈殿する方法である。

また、接触ろ過法は浄水・用水処理で多く用いられ、次亜塩素酸ナトリウム等の塩素系酸化剤を被処理水に添加し、溶解性マンガンをマンガン砂ろ過槽で吸着除去する方法である。

また、図２で示されるマンガン砂流動床２による晶析方法は、炭酸塩を含む被処理水にアルカリ剤の添加によるｐＨの調節後に、支持床１０のあるマンガン砂流動床２に通水し、溶解性マンガンをマンガン砂表面に炭酸マンガンとして晶析除去する方法である。（参考文献；土木学会北海道支部論文集　第４５号ｐｐ３９７－４００（１９８９，２）、第４６号ｐｐ４１５－４２０（１９９０，２）、第４７号ｐｐ５０９－５１４（１９９１，２））

【０００３】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、現在までに知られているマンガン含有水の処理方法には以下の問題点がある。

アルカリ凝析法は水酸化マンガン水和物のフロックが生成し、その沈降性が悪いために凝集沈殿やろ過等の後処理が必要であり、ろ過槽の閉塞が生じ易い等の問題点があった。

接触ろ過法は塩素系酸化剤を使用するため多量のトリハロメタンが生成し、処理水の放流に残留塩素の管理が必要であり、主に下向流でろ過するためにろ過層の閉塞が生じやすい等の問題点があった。

マンガン砂流動床による晶析方法は被処理水とマンガン砂をｐＨの調節後に接触させるため水酸化マンガンが生成し易く、被処理水のＳＳや水酸化マンガンのフロックにより支持床１０が閉塞しやすく、炭酸マンガンの晶析反応が長時間持続しない等の問題点があった。

【０００４】

本発明は、上記従来の技術の問題点を解決し、より少量のアルカリ剤でｐＨ調節を行い、凝集沈殿やろ過等の後処理を必要とせず、トリハロメタンが生成せず、反応槽の閉塞がせず、マンガン晶析反応が長期間持続するマンガン含有水の処理方法及び装置を提供するものである。

【０００５】

【課題を解決するための手段】

本発明は、敢えて支持床を配置せず、ｐＨ調節用のアルカリ剤注入点を流動床流入近辺および流動床内に複数ケ所設けた流動床反応槽において、炭酸イオン含有または炭酸イオンを添加した被処理水を通水し、処理水のｐＨが８～１０になるように反応槽内にアルカリ剤を注入し、かつ各注入点毎の注入量を制御することにより、上記問題を解決したものである。

【０００６】

即ち、本発明は以下の構成よりなる。

（１）マンガン砂を流動媒体とする流動床式マンガン晶析により水中の溶解性マンガンを

除去するマンガン含有水の処理方法において、該流動媒体を支持床なしに保持すると共に、アルカリ剤を前記流動床の流入近辺および流動床内の鉛直方向の複数ケ所よりマンガンと共に炭酸イオンを含有する被処理水中に注入し、該流動床内の上部かつ流動界面より上の処理水をｐＨ８～１０に調整することを特徴とするマンガン含有水の処理方法。
（２）前記流動床に炭酸イオンを付加した被処理水を導入することを特徴とする前記（１）に記載のマンガン含有水の処理方法。
【０００７】
（３）支持床を有さずマンガン砂の流動媒体を保持する流動床を有すると共に該床の流入近辺および該床の鉛直方向に複数ケ所のアルカリ剤注入口を備えた反応槽と、該床内上部に位置する処理水中かつ流動界面より上に配備されたｐＨ測定器と、該ｐＨ測定器の出力信号によりアルカリ剤供給ポンプの吐出量を加減する流量調整手段とを、少なくとも配備したことを特徴とするマンガン含有水の処理装置。
（４）前記アルカリ剤注入口を前記流動床の流入近辺および下半分区間と上半分区間に少なくとも１ケ所以上配備したことを特徴とする前記（３）に記載のマンガン含有水の処理装置。
（５）前記支持床を有さない流動床の下方に、前記流動媒体のドレーン排出口を配備したことを特徴とする前記（３）または（４）に記載のマンガン含有水の処理装置。
【０００８】
以下、本発明について詳しく説明する。
マンガンは中性付近の水中において２価態の場合は$Mn(HCO_3)$や$MnSO_4$、４価態の場合は$MnO_2 \cdot mH_2O$の形態で存在する。本発明において晶析除去の対象となるのはイオン状である２価態のマンガンである。
２価態のマンガンは炭酸イオンと(1) 式のように反応し炭酸マンガンとなる。
【０００９】
【化１】

$$Mn^{2+} + HCO_3^- + OH^- \rightarrow MnCO_3 \downarrow + H_2O \quad \cdots (1)$$

【００１０】
被処理水中の炭酸マンガンはｐＨの上昇に従って溶解度が減少し、準安定状態を経て結晶化する。この時、準安定状態の炭酸マンガンと晶析用媒体が接触すると、媒体表面に炭酸マンガンが晶析する。
しかし、アルカリ剤の添加によるｐＨ調節で炭酸マンガンを晶析させる場合、ｐＨが低いと晶析が起こらず、ｐＨが高すぎると炭酸マンガンよりも水酸化マンガンが多く生成する。また、適当なｐＨ範囲においても炭酸マンガンの準安定状態は短時間のため、晶析用媒体との速やかな接触が望まれる。
しかしながら、本発明の方法および装置によれば、ｐＨ計を流動床内の処理水中に設置し、アルカリ剤供給ポンプの吐出量を調節することにより、ｐＨの急激な上昇による水酸化マンガンの生成がなく、かつ流動床のために晶析用媒体との速やかな接触が可能である。
【００１１】
【発明の実施の形態】
本発明の装置の１例を図１に示し、この図に基づいて本発明をより具体的に説明する。
図１に示す装置は、支持床を有さずマンガン砂の流動媒体を保持する流動床２を有すると共に流動床２の流入近辺および鉛直方向に複数ケ所のアルカリ剤注入口を備えた反応槽１と、流動床内の処理水中に配備されたｐＨ測定器３とを少なくとも配備し、該ｐＨ測定器３の出力信号によりアルカリ剤供給ポンプ４の吐出量を加減するものである。
また、同時に被処理水（原水ともいう）を供給するための原水ポンプ５、原水流入管６、通水停止時に炭酸マンガン晶析用媒体の逆流を防止するための逆止弁７、アルカリ剤を供給するためのアルカリ剤槽８、ならびに処理水を排出するための処理水管９を適宜備えて

なる。

【００１２】

本発明でいう、炭酸マンガンの晶析用媒体であるマンガン砂としては、マンガン砂そのもの以外に、粒径０．１～５．０ｍｍの粒状物質を使用することができる。粒状物質としては砂、アンスラサイト、活性炭、炭化物、樹脂等が使用できる。粒状物質の材質、粒径、形状、表面状態、充填密度等は処理装置の形状、被処理水の性質に合わせて選定することができる。また、マンガン晶析反応を早期に安定化させるために、炭酸マンガン晶析用媒体としてマンガン砂やマンガンを付着させた上記媒体を使用しても良い。

粒状物質表面にマンガンを付着させるには過マンガンカリウム水溶液や過飽和の炭酸マンガン水溶液を噴霧したり浸漬させる方法等がある。また、粒状物質を流動床２の反応槽１に充填し、マンガンを含む水溶液を通水してもよい。

晶析用媒体の流動床２の充填層高は１～３ｍが好ましく、被処理水の水質、通水速度、目標の処理水質により任意の高さに充填する。

【００１３】

本発明の反応槽１は支持床のない流動床２であり、通常は洗浄操作を必要としない。しかし、被処理水に有機性のＳＳや当該媒体を汚染するもの等が含まれる場合、洗浄操作を行っても良い。また、必要とされる処理水質により、砂ろ過等の後処理を行っても良い。

また、支持床を敢えて設けないので、支持床の閉塞等に伴う媒体の流動異常がなく、被処理水の導入方向、反応槽１の底部形状の最適化により効果的な媒体の流動、ひいては効果的なマンガン晶析反応を行うことができる。

【００１４】

ｐＨ調節用のアルカリ剤として、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等が使用できる。アルカリ剤注入口は流動床２の流入近辺および流動床２に複数ケ所設ける。アルカリ剤注入口の高さ方向の位置は反応槽１下部の原水流入管付近とそこから０．５ｍ置きに１ケ所以上設置することが好ましい。流動床２の流入近辺にアルカリ剤注入口を設ける場合は、被処理水と炭酸マンガン晶析用媒体とが２分以内に接触する位置が好ましい。また、水平位置方向の注入点は反応槽壁面と各注入点の間および各注入点同志の間の距離が１００ｍｍ以下であることが好ましい。流動床２に１ヵ所のみアルカリ剤を注入する場合は、流動床２低部または原水流入管６の流動床２流入近辺が好ましい。また、被処理水に含まれる炭酸イオンが少なく、流動床２内のｐＨ変化が大きい場合、媒体の充填層高が高い場合はアルカリ剤の注入を複数カ所から行う。

【００１５】

処理水のｐＨは８．０～１０に調節することが好ましい。ｐＨ８以下では晶析反応は起こらず、ｐＨ１０以上では晶析反応は起こるものの、水酸化マンガン等のＳＳが発生し、本発明の効果が十分に発揮されない。

アルカリ剤の注入量は全体量の５０～８０％を反応槽下部の注入点から媒体充填高さの半分の位置までに、残りの２０～５０％を媒体充填高さの半分の位置以降に注入することが好ましい。さらに、経過日数に従い反応槽１下部の晶析反応速度は低下するため、反応槽１下部へのアルカリ剤の注入を停止し、反応槽１下部以降の注入点から媒体充填高さの半分の位置までに全体量の５０～８０％を注入することにより晶析反応速度を維持してもよい。

【００１６】

また、本発明においては、支持床を用いないため上記晶析反応速度が低下し、晶析したマンガンにより肥厚した反応槽１下部の媒体を下端よりドレーンにより選択的に排出することができる。本発明では水酸化マンガン、水和物のフロックが生成し難いので、ここで新しい媒体を槽１上部より追加すれば、半連続的に装置を運転することができる。この場合、装置としては、反応槽１の下部に媒体排出管１２が設けられるものである。

通水速度はＬＶで２００～２０００ｍ／日が好ましいが、当該媒体が流動し目標とする処理水質が得られる流速であれば特に規定するものではない。

被処理水は、マンガンイオン１ｍｇに対して１．１ｍｇ以上、好ましくは２．２ｍｇ以上

の炭酸イオンを含有するか、炭酸イオンを添加する必要がある。炭酸イオンの添加は炭酸ナトリウム、炭酸ガス等を添加することにより行う。しかし、通常の用水・排水は炭酸マンガンの生成に十分な炭酸イオンを含むため、特に存在量を規定するものではない。炭酸イオンの添加は炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ガス等を添加することにより行う。

【００１７】

本発明は、溶解性マンガンを支持床のない流動床２を有する反応槽１で晶析除去することにより、処理水中にトリハロメタンが発生せず、処理水中に水酸化マンガン水和物のフロックが発生せず、処理水のろ過や凝集沈殿は不必要であり、被処理水中の濁質による支持床や充填層の閉塞が生じないマンガン処理方法を提供するものである。

さらに、晶析反応のｐＨ範囲は８．０～１０．０であり、アルカリ凝析法よりもアルカリ剤の使用を低減することができた。

また、マンガンの晶析により粒径の増加した媒体を選択的に引き抜くことにより、長時間安定した晶析反応を実現できた。

【００１８】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例により、その効果を明らかにする。ただし、以下に示す本発明の実施例により本発明は制限されるものではない。

図１、図２に示す装置を用い、連続通水実験による炭酸マンガン晶析反応の実廃水への適用を検討した。

炭酸マンガン晶析用媒体は平均粒径０．４ｍｍのマンガン砂を使用した。

媒体１６リットルを直径１００ｍｍの流動床反応槽に充填し、原水を通水速度ＬＶ６００ｍ／日で通水した。図１に示す装置１ではアルカリ剤を流動床２低部から注入し、流動床２内の処理水ｐＨが９．５になるように調節した。図２に示す装置２ではアルカリ剤の注入量を支持床１０流入前のｐＨが９．５になるように調節した。各時間の処理水質は以下のようになった。

なお、図１に示す装置１は、本発明のマンガン含有水の処理方法における支持床のない流動床であり、流動床流入付近あるいは流動床内にアルカリ剤を注入し、処理水のｐＨを測定することでアルカリ剤の注入量を制御するものであり、一方、図２に示す装置２は、従来から知られている支持床のあるマンガン砂流動床であり、支持床流入前にアルカリ剤の注入とｐＨ測定を行うものである。

【００１９】

【表１】

経過日数（日）	1	4	8	11	18	25	30
原水水質							
溶解性マンガン（mg／ℓ）	8.5	6.6	11.0	12.0	9.3	8.8	8.0
SS （mg／ℓ）	11.0	9.0	14.0	15.0	8.2	7.2	6.3
ｐＨ	7.2	7.0	7.1	7.2	7.3	7.5	7.3
装置１処理水質							
溶解性マンガン（mg／ℓ）	0.5	0.4	0.3	0.7	0.8	0.9	0.7
SS （mg／ℓ）	9.0	8.0	15.0	15.3	8.6	7.0	6.4
ｐＨ	9.5	9.6	9.5	9.4	9.5	9.6	9.5
装置２処理水質							
溶解性マンガン（mg／ℓ）	0.4	0.5	0.5	1.0	1.5	2.0	3.2
SS （mg／ℓ）	1.0	2.0	5.0	5.0	2.3	1.8	1.5
ｐＨ	9.1	9.2	9.1	9.0	9.1	9.2	9.3

ただし、装置２は支持床が閉塞し易く、１日１回の逆洗を必要とした。

【００２０】

【発明の効果】

実施例に示したように、マンガンを含む被処理水を炭酸マンガン晶析用媒体を充填した流動床を有する反応槽に通水し、アルカリ剤を流動床に注入することにより、フロックが発生せず凝集沈殿やろ過等の後処理が不必要であり、塩素系酸化剤を使用しないためにトリハロメタンが生成せず、支持床の無い流動床のために反応槽の閉塞がせず、マンガン晶析反応が長期間持続するマンガン含有水の処理を行うことができた。

さらに、晶析反応のｐＨ範囲は８．０～１０．０とアルカリ凝析法よりも低く、アルカリ剤の注入を複数箇所で行い効果的に流動床内のｐＨを調整できるため、アルカリ剤の使用を大幅に低減することができた。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の装置の１例の概略を示す図。

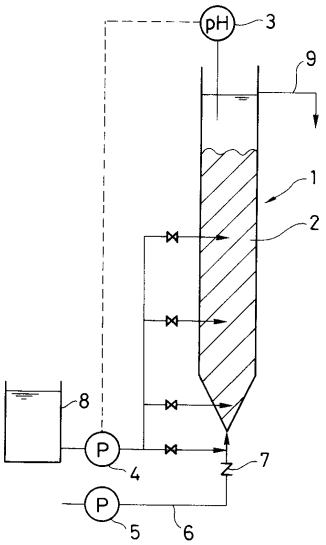
【図２】支持床を有する従来の装置の概略を示す図。

【符号の説明】

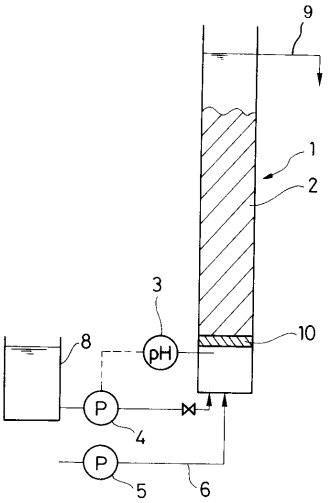
１　反応槽
２　流動床
３　ｐＨ測定器
４　アルカリ剤供給ポンプ
５　原水ポンプ
６　原水流入管
７　逆止弁

８　アルカリ剤槽
９　処理水管
１０　支持床

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]　　ＦＩ
　　Ｂ０１Ｄ　9/02　　６０８Ａ

(74)代理人　100081075
　　弁理士　佐々木　清隆
(74)代理人　100066429
　　弁理士　深沢　敏男
(74)代理人　100093573
　　弁理士　添田　全一
(72)発明者　野村　淳一
　　東京都大田区羽田旭町１１－１　株式会社荏原製作所内
(72)発明者　杉田　芳子
　　東京都大田区羽田旭町１１－１　株式会社荏原製作所内
(72)発明者　葛　甬生
　　東京都大田区羽田旭町１１－１　株式会社荏原製作所内
(72)発明者　江川　眞一郎
　　東京都大田区羽田旭町１１－１　株式会社荏原製作所内

審査官　富永　正史

(56)参考文献　特開昭６１－１７８０９０（ＪＰ，Ａ）
　　特開昭６０－１９０２８８（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０７－１１２１９０（ＪＰ，Ａ）
　　特開平０４－１９７４９３（ＪＰ，Ａ）
　　宇土澤光賢ほか，マンガン砂を用いたマンガン除去に関する実験（３），土木学会北海道支部論文報告集，１９９０年，第４７号，ｐ５０９－５１４

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
　　C02F 1/58-1/64
　　B01D 9/02