

地下水色度処理用新規ろ材の開発

浅野 孝幸, 三津橋浩行, 鎌田 樹志, 佐々木雄真, 中野 和茂*

Development of New Filter Media for Underground Water Decolorization

Takayuki ASANO, Hiroyuki MITSUHASHI, Tatsuyuki KAMATA,
Takema SASAKI, Kazushige NAKANO*

キーワード：色度, 二酸化マンガンを, コバルト酸化物, ろ材, 地下水

1. はじめに

地下水に含まれるフミン質による色度を処理する方法として、次亜塩素酸ナトリウムを添加後、二酸化マンガンを担持したろ材（二酸化マンガろ材：Mnろ材）に通水する方法が知られており、実用化されている。このろ材による色度処理機構は、二酸化マンガンの触媒作用によって次亜塩素酸あるいは次亜塩素酸イオンから生じた酸素ラジカルがフミン質を酸化分解するろ材メーカーにより説明されている。

酸素ラジカルによる酸化分解であれば、連続的に処理を継続しても処理効率は一定であり、得られる処理水の色度は変化しないと考えられる。しかしながら、連続処理実験を行った結果、徐々に処理水の色度が高くなったという報告例がある¹⁾。そこで市販二酸化マンガろ材を用いて連続処理実験を行ったところ、同様の結果が得られた。このことから、二酸化マンガろ材による色度処理機構は、酸素ラジカルによる酸化分解ではなくフミン質の吸着除去が主と推定される。

このろ材による処理水の色度が使用目的に適合しない状態になれば、一旦処理を中断してろ材を高濃度の次亜塩素酸ナトリウム液中に1日程度浸漬する再生操作が必要となる。酸素ラジカルによる酸化分解が可能な色度処理用ろ材であればそのような再生操作は不要であり、維持管理上好都合である。

一方、コバルト酸化物が次亜塩素酸あるいは次亜塩素酸イオンに作用し酸素ラジカルが生じることが知られている²⁾。そこで、コバルト酸化物を担持したろ材（コバルト酸化物ろ材：Coろ材）による色度処理について検討を行い、二酸化マンガと複合化した新規ろ材（二酸化マンガ・コバルト酸化物ろ材：MnCoろ材）を試作したのでその色度処理特性を報告する。

2. 試験方法

2.1 フミン酸溶液の調製

フミン酸試薬約0.2gを0.1mol/LのNaOH溶液20mLに溶解後、水で約0.8Lに希釈してから2N硫酸でpH 8に中和し1Lとして色度約6500度の溶液を得た。この溶液をフミン質を含む地下水の模擬水として実験を行った。

2.2 色度測定

HACH社製吸光光度計DR/2000を用い、測定波長455nmでの白金コバルト標準法によった。

2.3 ろ材の調製

Mnろ材については、既報³⁾を参考として、電解二酸化マンガ微粉末を湿条件下において加熱しながら粒径約0.5mmのセラミック破砕物に転動コーティングして調製した。このほか市販のMnろ材も使用した。

Coろ材については、粒径0.5~1mmの貝化石を1wt%の塩化コバルト六水和物溶液に浸漬しておき、そこに攪拌しながら遊離塩素濃度1000mg/Lの次亜塩素酸ナトリウム溶液を加え、コバルト酸化物を析出、表面に担持させ調製した。

MnCoろ材については以下のようにして調製した。市販Mnろ材をカラムに充填し、1wt%塩化コバルト六水和物溶液をカラムに循環通水してコバルトイオンをMnろ材表面に吸着させる。次に純水をカラムに通水して吸着されていないコバルトイオンを洗い流した後、ろ材を容器に取り出し、遊離塩素濃度1000mg/Lの次亜塩素酸ナトリウム溶液を容器に加えて攪拌し、コバルトイオンを酸化物としてMnろ材表面に担持する。この操作を繰り返すことで担持するコバルト酸化物の量を増やすことができる。

* オフィスナカノ * OFFICE NAKANO

事業名：経常研究

課題名：良質な産業用水確保のための地下水処理技術の開発

2.4 ろ材のMnおよびCo担持量の測定

適量の乾燥ろ材を採り、硫酸酸性下で3%過酸化水素を添加して二酸化マンガン、コバルト酸化物を還元溶解した後一定容量とし、HACH社製吸光光度計DR/2000を用いPAN法によりMn、Co濃度を定量した。担持量は乾燥ろ材1gあたりに担持されたマンガンあるいはコバルトのmg数で表示した。

2.5 ろ材による色度処理試験

φ20mmのコック付きクロマトカラムにろ材を充填し層高を200mmとした。色度を約20度に希釈したフミン酸溶液を1Lずつ調製し、有効塩素濃度が約20mg/Lとなるよう次亜塩素酸ナトリウムを試験に供する直前に添加し、SV=10/hでカラムに通水した。

2.6 促進酸化による色度処理試験

色度を約20度に希釈したフミン酸溶液430mLを500mLシリンダーに取り、次亜塩素酸ナトリウム溶液を適量添加して紫外線ランプ(15w, λ=254nm)を挿入し照射した。照射中は攪拌のため軽くバブリングした。

3. 結果と考察

3.1 次亜塩素酸ナトリウム添加の影響

色度約20度のフミン酸溶液に遊離塩素濃度0~50mg/Lとなるよう次亜塩素酸ナトリウムを添加し、時間経過による色度の変化を調べた結果を図1に示す。次亜塩素酸ナトリウムの添加により色度が下がっているが、1時間後では5~10%、3時間後でも20%程度の低下であった。図1には示していないが、遊離塩素濃度500mg/Lにおいても30分後で5%、2時間後で30%の低下であった。これらの結果から、次亜塩素酸ナトリウムの添加だけでは短時間のうちに色度を大幅に下げ処理はできないことがわかる。

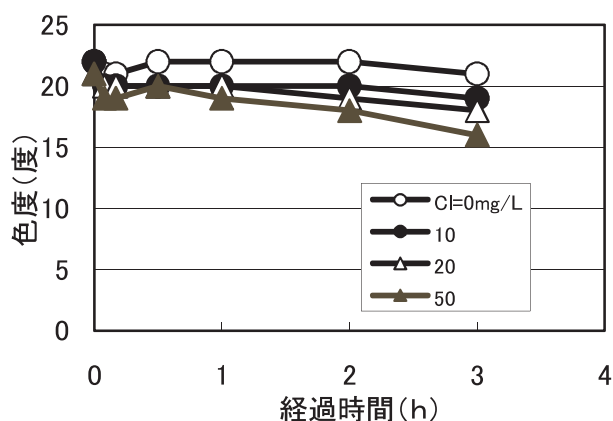


図1 次亜塩素酸ナトリウム添加の影響

3.2 促進酸化による色度処理試験

紫外線照射を開始後、30分間経過まで適宜溶液を採取して色度と遊離塩素濃度(カッコ内数値)を測定した結果を図2に示す。また、図2には純水に次亜塩素酸ナトリウムのみを添加して紫外線照射した時の遊離塩素濃度の経時変化についても示す。

次亜塩素酸ナトリウムを添加しない場合(Cl 0 mg/L)は、紫外線を照射しても色度に変化は見られない。遊離塩素濃度5 mg/L、10mg/L、20mg/Lでは色度が時間経過とともに下がっており、それぞれ、9分後に10度、13分後に7度、21分後に3度となり、以降は変化がなかった。いずれにおいても遊離塩素濃度も減少しており、色度低下が見られなくなった時点では遊離塩素がほとんど検出されなかった。

純水に次亜塩素酸ナトリウムのみを添加し紫外線照射した場合も遊離塩素は速やかに消失している。これは光反応により分解するためであり、この際、酸素ラジカルが発生するとされている⁴⁾。この酸素ラジカルはフミン酸が共存していると二重結合部などと反応し発色機能を失わせるので、このような色度低下が生じたと考えられる。

以上の結果からフミン酸による色度が約20度のとき、酸素ラジカルを発生させて色度を2~3度程度まで下げるには、遊離塩素濃度がおよそ20mg/Lとなるよう次亜塩素酸ナトリウムを添加する必要があると考えられる。

3.3 Mnろ材の色度処理特性

調製Mnろ材と市販Mnろ材による色度処理試験の結果を図3に示す。Mn担持量はそれぞれ67mgMn/gろ材、20mgMn/gろ材であった。遊離塩素濃度が約20mg/Lとなるよう次亜塩素酸ナトリウムを添加した。通水倍率は総通水量をろ材充填量(約60mL)で除した値である。図から明らかのように通水倍率が高くなるに従い処理水の色度も徐々に高くなっている。両ろ材間の比較ではMn担持量が多い調製Mnろ材のほうが処理水色度が全体に低い結果となっている。処理水中の遊離塩素濃度はいずれも1~2 mg/L程度の減少しか見られなかった。遊離塩素濃度5 mg/Lの促進酸化による処理結果では、遊離塩素をすべて消費しても処理水色度が10度までしか下がらなかった。Mnろ材による色度処理において酸素ラジカルの生成が色度低下をもたらすのであれば、1~2 mg/L程度の遊離塩素消費では処理水色度が10度以下になるとは考え難い。このことからMnろ材による色度処理の機構は、促進酸化のような酸素ラジカルによるフミン酸の分解ではなく、吸着除去によるものが主であると推定される。

次亜塩素酸ナトリウムを添加せずに市販Mnろ材による色度処理試験を行った結果を図4に示す。対比のため図3の遊離塩素濃度20mg/Lの結果を再掲してある。通水倍率400までの結果であるが、次亜塩素酸ナトリウム添加の効果がほとんど認められない。この結果も吸着除去が主な色度処理機構であることを示唆している。

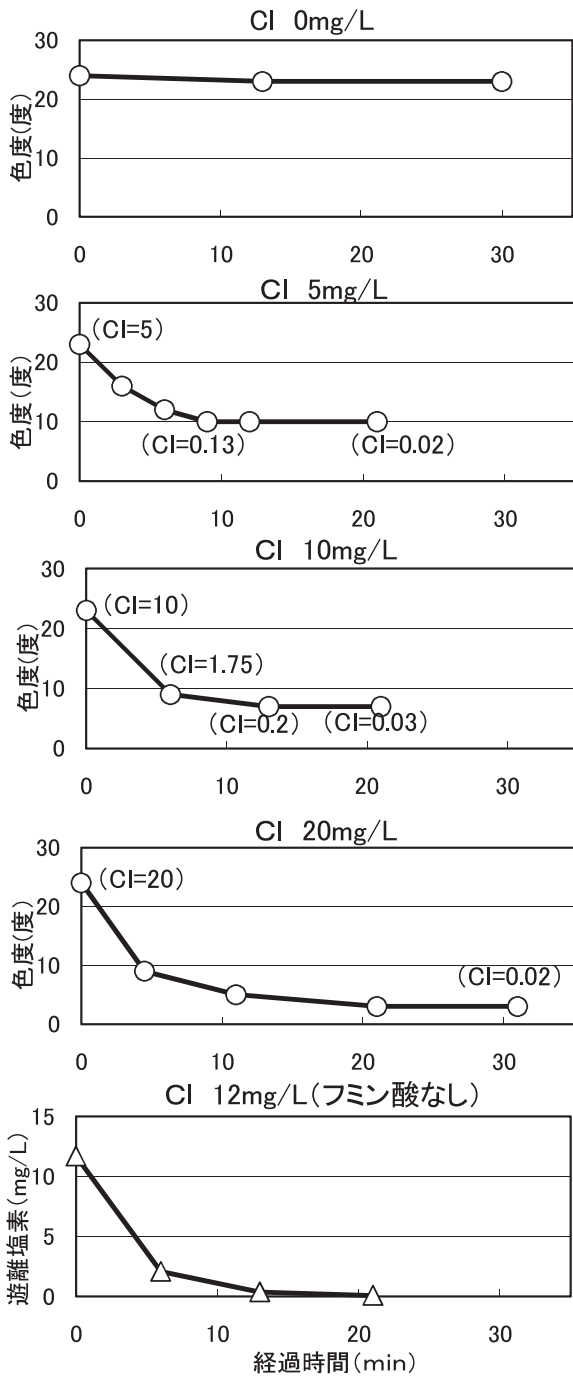


図2 促進酸化による色度処理試験結果

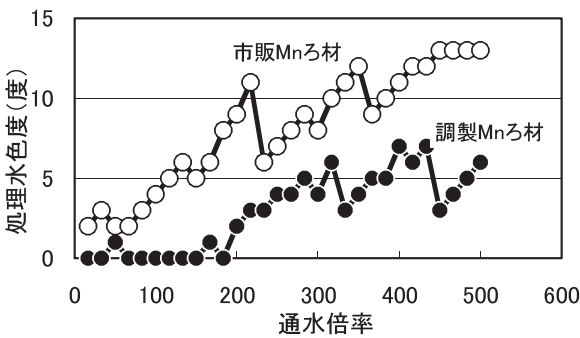


図3 Mnろ材による色度処理試験結果

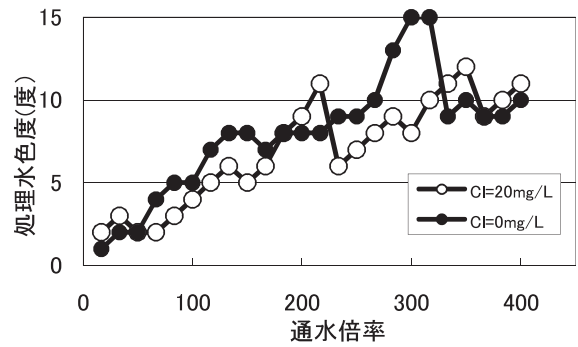


図4 Mnろ材における次亜塩素酸ナトリウム添加の効果

3.4 Coろ材の色度処理特性

Coろ材による色度処理試験の結果を図5に示す。Co担持量は2.5mgCo/gろ材でありMnろ材に比べ少量である。遊離塩素濃度が約20mg/Lとなるよう次亜塩素酸ナトリウムを添加した場合と無添加の場合を示したが、いずれもほぼ同様の処理水色度であり、通水倍率が高くなるに従い処理水の色度も徐々に高くなっている。次亜塩素酸ナトリウムを添加した試験では、処理水中の遊離塩素濃度がMnろ材とは対照的に1mg/L以下になっており、ほとんど分解されていた。しかし、次亜塩素酸ナトリウムの添加効果は認められず、Coろ材の色度処理機構も主として吸着除去と考えられる。

処理水中の遊離塩素がほとんど分解されているので、促進酸化と同様に酸素ラジカルが生成していると考えられるにもかかわらず、なぜ処理水色度の低下に寄与していないのかは不明であり今後の検討を要する。

Mn担持量20mgMn/gろ材である市販Mnろ材と比較すると、Coろ材では少量のCo担持量であるにもかかわらず処理水色度はMnろ材とほぼ同じである。コバルト酸化物の担持量を増すことでより吸着能を高めることができそうであるが、コバルトイオンのろ材への吸着、酸化を繰り返す調製操作には時間を要する。

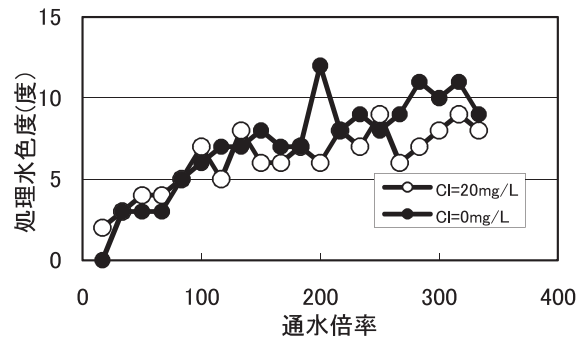


図5 Coろ材による色度処理試験結果

3.5 MnCoろ材の色度処理特性

MnCoろ材による色度処理試験の結果を図6に示す。このろ材は前出の市販Mnろ材にコバルト酸化物を担持したもの

である。Mn担持量はいずれも20mgMn/gろ材であり、Co担持量は1mgCo/gろ材と3.6mgCo/gろ材である。遊離塩素濃度が約20mg/Lとなるよう次亜塩素酸ナトリウムを添加した。通水初期の処理水色度は0度であり、通水倍率100を超えたあたりからはわずかに高くなるが、ほぼ色度2～3度の範囲で一定となっている。処理水中の遊離塩素濃度についてはCoろ材と同様、1mg/L以下でほとんど分解されており、二酸化マンガンを複合化しても影響がないことが確認された。これらの結果はいずれのCo担持量においてもほぼ同様であり、1mgCo/gろ材で十分な効果が得られることがわかる。このように、MnCoろ材による色度処理においては、Mnろ材あるいはCoろ材による処理と比べはるかに良好な結果が得られた。Mn担持量が3倍以上の67mgMn/gろ材である図3の調製Mnろ材の結果と比較しても劣っていない。

同じMnCoろ材による色度処理試験を次亜塩素酸ナトリウムを添加せずに行った結果も図6に示してある。Co担持量は1mgCo/gろ材である。次亜塩素酸ナトリウムを添加しない場合の処理水色度は、通水とともに徐々に高くなっており、この結果はMnろ材やCoろ材とほぼ同じである。すなわち、これまでのろ材においては次亜塩素酸ナトリウムを添加する効果は認められなかったが、二酸化マンガンをコバルト酸化物を複合担持することによって、大きな効果が確認された。

これはコバルト酸化物によって生成された酸素ラジカルが二酸化マンガんに吸着されたフミン酸の分解に有効に作用し、二酸化マンガンの吸着能が逐次再生されることによって長時間にわたって低い処理水色度が保たれるものと考えられる。しかし、なぜCoろ材では同様の効果が得られず、MnCoろ材においてのみこのような結果となったのかについては明らかではない。いずれにしてもMnCoろ材は、フミン酸を吸着するのみではなく、次亜塩素酸に作用して酸素ラジカルを発生させ、それによって吸着したフミン酸を分解するなど、Mnろ材、Coろ材とは異なる色度処理特性を有している。

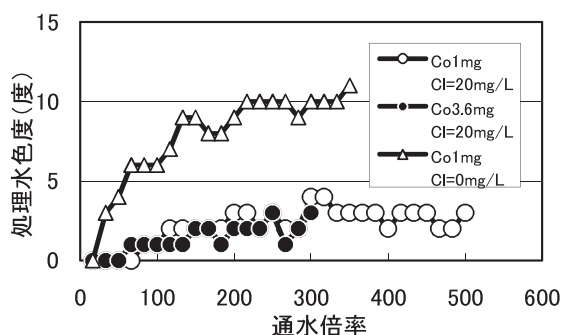


図6 MnCoろ材による色度処理試験結果

4. まとめ

地下水色度処理を目的として二酸化マンガンを、コバルト酸化物を担持したろ材を試作し、次亜塩素酸ナトリウムを添加したフミン酸溶液の色度処理特性について検討し、二酸化マンガンをコバルト酸化物を複合化した新規ろ材を開発した。以下に要約する。

- (1) 二酸化マンガンのろ材による色度処理では、次亜塩素酸ナトリウム添加の効果が認められず、遊離塩素の消費も僅かであった。このため、処理機構は酸素ラジカルによる酸化分解ではなく吸着除去が主と考えられる。
- (2) コバルト酸化物ろ材による色度処理では、遊離塩素はほとんど消費されていたが、次亜塩素酸ナトリウム添加の効果が認められなかった。このため、処理機構は酸素ラジカルによる酸化分解ではなく吸着除去が主と考えられる。
- (3) 二酸化マンガンのろ材に少量のコバルト酸化物を担持した新規ろ材による色度処理では、次亜塩素酸ナトリウム添加の顕著な効果が得られ、遊離塩素もほとんど消費されていた。二酸化マンガンの吸着と酸素ラジカルによる酸化分解により、二酸化マンガンのろ材あるいはコバルト酸化物ろ材による処理に比べ極めて良好な結果が得られたものと考えられる。

謝辞

本研究で使用した純水製造システムは財団法人JKAの機械振興補助事業により整備されました。記して感謝いたします。

引用文献

- 1) 日本原料株式会社：カラーカッターLight技術資料
- 2) 例えば特開昭54-91961号公報「廃水の処理方法」
- 3) 特開昭60-84124号公報「浄水用濾材」
- 4) セン特殊光源㈱ ホームページ：URL <http://www.senlights.co.jp/gijyutsu/uvsokusin/uvsokusin.html>