

(13) 膜によるマンガンの除去とその前処理に関する研究

STUDIES ON MEMBRANE FILTRATION AND PRE-TREATMENT FOR MANGANESE.

神保吉次^{*} , 後藤光亀^{**}

Yoshitsugu Jimbo, Koki Goto

ABSTRACT; The dissolved manganese after mixing with manganese slurry was filtrated by MF membrane and the water quality of filtrate was investigated. The Dissolved manganese removal ratio by manganese slurry was 0.02 ~ 0.1. The coagulation state of manganese slurry is according to the increase of manganese concentration. The coagulation strength of manganese slurry is weak, and the total surface area of each deposited particle doesn't decrease. Fe slurry is not effective to remove the dissolved manganese, but the Fe-Mn coexisted slurry is more effective than the Mn slurry only. This is considered to be because that the Fe-Mn coexisted slurry increases the surface area of deposited manganese. From these results, two types of membrane filtration system for removing manganese was proposed. One of them was operated actually for long time and we got the perfect and stable removal of manganese.

KEYWORDS; Manganese, Slurry, Membrane filtration.

1. はじめに

膜ろ過による浄水処理施設が全国各地で稼働しはじめた。多くの場合は表流水の除濁・除菌を目的にしているが、膜処理が適するとされている小規模水道の原水としては地下水も多く、これらの場合鉄・マンガンの除去は避けて通れない。著者は高濃度の溶解性鉄・マンガンを含有する地下水を用いた膜ろ過実験の結果を報告してきた^{1) 2) 3)}。溶解性鉄・マンガンを含有する原水も、これらを酸化析出した後に膜ろ過すれば膜ではほぼ完全に除去できることがわかっている。また、酸化方法としては、触媒となる二酸化マンガンスラリー存在下で塩素によって酸化させる方法を検討してきた。しかし、この方法を実際の設備設計に適用する時、接触酸化槽の所要滞留時間が重要を設計諸元となる。当然、接触酸化槽内の二酸化マンガンの濃度や原水の溶解性マンガンの濃度も大きな因子となってくる。各種二酸化マンガンのマンガンイオン最大吸着量については、過去にいくつかの研究がなされており、松井らの研究によると最大吸着量についてはスラリーでは0.296mol/mol、付着マンガンの場合は0.167mol/molとされている⁴⁾。また、膜ろ過の前段処理としてのマンガン酸化の場合、酸化析出粒子の大きさとしては1 μ m以下であってもよい。しかし、膜処理の前段処理としてのマンガンイオン酸化のための接触酸化槽としては、できるかぎり小さな容量(滞留時間)が望まし

^{*} 水道機工株式会社 第2技術部
(Engineering Dept. SUIDO KIKO Co., LTD.)

^{**} 東北大学 大学院 工学研究科 土木工学専攻
(Dep. of Civil Eng., Graduate school of Eng., TOHOKU Univ.)

く、この場合二酸化マンガンスラリー（以下「Mnスラリー」と表す）による溶解性マンガ（以下「D-Mn」と表す）の酸化速度、もしくはMnスラリー量と酸化可能なD-Mn量との関係が重要な要素となってくる。本研究においては、実験室レベルのバッチ実験により実設備設計に必要な設計諸元を求めると共に、実設備への適用を行いその妥当性を検証した。

2. 実験方法

2. 1 実験概要

実験に用いる原水は、中性領域で遊離残留塩素を含有しかつ二酸化マンガンを除去したD-Mnのみのものを使用した。これは、過去の実験¹⁾において中性領域のD-Mnも塩素添加によってかなりの部分が酸化析出することがあり、これらを排除して添加するMnスラリーの酸化効果を正しく測定するためである。なお、原水中のD-Mn濃度は実設備において遭遇しやすい1 mg-Mn/ℓ以下の3種類とした。添加するMnスラリーは、塩素と過マンガン酸カリウムにより酸化生成させ、D-Mn酸化の効果を失わないために生成後においても遊離残留塩素を保持するようにした。なお、「溶解性マンガ」の判断基準として、0.1 μm精密ろ過膜にてろ過し、通過したものを「溶解性」とした。

2. 2 実験用原水

実験に用いた原水は、所定濃度の塩化マンガンを0.1, 0.5, 1.0 mg-Mn/ℓの3種類の濃度で蒸留水に溶解させ、さらにpHを7±0.5に調整するため1/100Nの水酸化ナトリウムを、また遊離残留塩素で約1.0mg/ℓとなるように次亜塩素酸ナトリウムを添加後3分間攪拌したのち、0.1 μm精密ろ過膜でろ過したものを実験に用いた。原水の溶解性マンガ濃度はその都度若干異なるが代表的な値をTable-1に示す。本表からもわかるように、原水の溶解性マンガ濃度は最初に添加した塩化マンガに含まれるT-Mn濃度の約60～80%であった。

Table-1 D-Mn Concentration in Raw Water

MnCl ₂ (mg-Mn/ℓ)	0.1	0.5	1.0
D-Mn in Raw Water (mg-Mn/ℓ)	0.063	0.32	0.77

2. 3 実験装置

上記原水およびMnスラリーを所定の比率で混合し、3分、10分、60分間スターラーで攪拌した後、Fig-1の膜ろ過装置で膜ろ過し、膜ろ過水のT-Mnを測定した。使用した膜は東洋濾紙(株)のφ90ニトロセルロース製、公称孔径：0.1 μmの精密ろ過膜であり、各膜ろ過の都度新膜に交換した。なお、本精密ろ過膜を通過したT-Mnは全てD-Mnと判断し、逆に膜により阻止されたT-Mnは全て酸化析出した二酸化マンガと判断した。また、スラリーの粒子状況の確認のため、各種スラリーをメスシリンダーに分取し24時間静置したものと、遠心分離装置にて分離した上澄水のT-Mnも測定した。

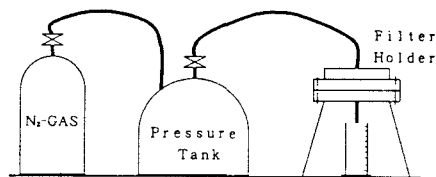


Fig-1 Membrane filtration device

2. 4 分析方法

各種水質分析は原則として上水試験方法に従った。なお、マンガ濃度が0.1mg/ℓ以上についてはフレイムー原子吸光光度法、0.1mg/ℓ未満の場合はICP発光分光分析法によった。pHおよび溶存酸素量の測定には東亜電波工業(株)製HM-11P、DO-11Pを使用した。残留塩素は水道機工(株)製残塩チェッカー（オルトリジン法）を用いた。また、スラリーの粒子状態の観察には(株)日立製作所製電界放射型走査顕微鏡S-800を用いた。

3. 実験結果および考察

3. 1 二酸化マンガンスラリーの作成

実験用原水と同様に、蒸留水に塩化マンガンを1, 2, 3, 5, 10, 30mg-Mn/ℓの濃度となるように溶解させ、更に1/100Nの水酸化ナトリウムを添加し、pHを7.0±0.5に調整して原液とした。この原液に次亜塩素酸ナトリウムと過マンガン酸カリウムを反応させてMnスラリーを作成した。なお、本スラリーは遊離残留塩素が0.5～2.0mg/ℓ以内であり、添加した過マンガン酸カリウムが残留しておらず、また原則としてD-Mnが0.01mg-Mn/ℓ以下であることを確認したものを用いた。ただし、1.0mg-Mn/ℓの塩化マンガン溶液から作成したMnスラリーは、過マンガン酸カリウムや次亜塩素酸ナトリウムの注入率を変化させても0.06mg-Mn/ℓ程度のD-Mnが残留したままであったが、そのまま使用した。また、過マンガン酸カリウムの過剰注入を防止し、作成された二酸化マンガンの活性が低下することを防ぐため、過マンガン酸カリウムと同時に次亜塩素酸ナトリウムを注入することとした。注入したKMnO₄が未反応で残留しないよう膜ろ過水をテトラベース⁵⁾の着色有無によって監視した。

本実験方法で作成されたスラリーはpHが低く、実際のMnスラリーとは異なるため、スラリー作成後に水酸化ナトリウムを添加し、pHを7±0.5に調整した。これら、各種濃度Mnスラリー性状をTable-2に示す。なお、添加した過マンガン酸カリウムに含まれるマンガン成分も酸化析出するため、スラリー中の二酸化マンガン濃度は原液中のマンガン濃度の1.5倍程度となる。

Table-2 Characteristics of Slurry

MnCl ₂	Mn in Slurry	Mn in Filtrate	pH	DO
1.0 mg-Mn/ℓ	1.6 mg-Mn/ℓ	0.058 mg-Mn/ℓ	6.8	8.2 mg/ℓ
2.0 mg-Mn/ℓ	3.2 mg-Mn/ℓ	0.003 mg-Mn/ℓ	6.7	9.1 mg/ℓ
3.0 mg-Mn/ℓ	4.7 mg-Mn/ℓ	<0.001 mg-Mn/ℓ	6.8	9.0 mg/ℓ
5.0 mg-Mn/ℓ	7.8 mg-Mn/ℓ	0.001 mg-Mn/ℓ	7.1	7.3 mg/ℓ
10.0 mg-Mn/ℓ	15.6 mg-Mn/ℓ	<0.001 mg-Mn/ℓ	7.4	8.6 mg/ℓ
30.0 mg-Mn/ℓ	45.1 mg-Mn/ℓ	<0.001 mg-Mn/ℓ	6.6	8.6 mg/ℓ

3. 2 スラリー添加実験

実設備を設計するとき必要な設計諸元は、必要なMnスラリー濃度と酸化接触槽の容量である。この諸元決定のため、添加Mnスラリーに含まれる二酸化マンガンのD-Mn酸化接触能力を知る必要がある。この知見を得るため、前述3. 1で作成した6種類の濃度のMnスラリーを、2. 2で作成した3種類の濃度の原水に添加し、膜ろ過水に残留するT-Mn濃度を測定した。

まず初めに原水のD-Mnおよび添加するMnスラリー濃度を固定し、Mnスラリーの添加量を変化させて実験した。ここでは、1.0mg-Mn/ℓのMnCl₂から作成した原水（D-Mn濃度0.77mg-Mn/ℓ）とMn濃度15.6mg-Mn/ℓのMnスラリーを使用した。2ℓビーカーに原水を1ℓづつ分取し、これにMnスラリーを0～1,000mlまで10段階の量を添加し、添加3分、10分、60分後に膜ろ過し、膜ろ過水のT-Mnを測定した。また、特に反応時間3分間の実験においては、ビーカー内攪拌後膜ろ過までの間に反応が進むことをできるかぎり排除するために、所定時間攪拌後できるかぎり素早く膜ろ過した。攪拌後膜ろ過完了までの時間は5～10分であった。実験結果をFig-2に示す。原水と膜ろ過水中の全Mn量の差が、添加Mnスラリーを触媒として塩素により酸化され膜で除去されたものと判断し、添加したMnスラリー中の全二酸化マンガン量に対する除去された全溶解性マンガン量の比（以下「Mn酸化除去比率：R₀」とする）を計算し、Fig-3に示す。この結果、Mn酸化除去比率は0.05～0.09の範囲にあった。これらの値は、松井らの研究による水和二酸化マンガンスラリーの最大吸着量：0.296mol/molと大きく異なるが、松井らの実験でも実際の浄水場で使用しているマンガン砂でのマンガニオン吸着実験では、原水中のD-Mnを完全に吸着するためには接触時間が6時間以上必要で、接

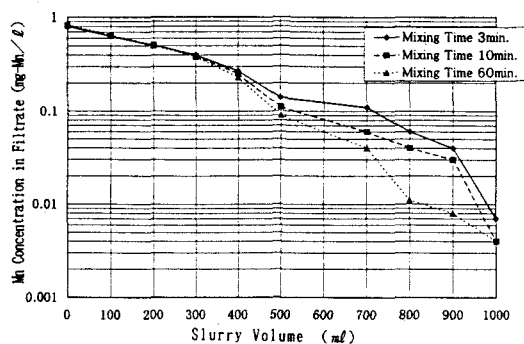


Fig-2 Change of D-Mn by Mn Slurry

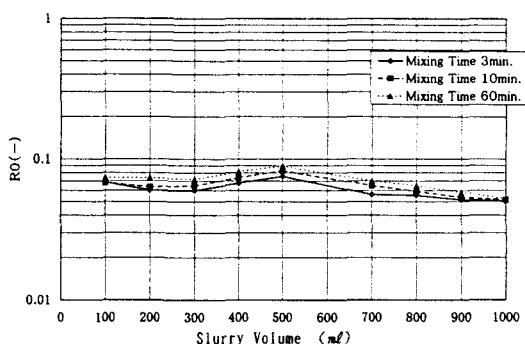


Fig-3 Ratio of Removal D-Mn by Mn Slurry

触時間60分程度では原水中のD-Mnの半分、10分程度では10%程度しか吸着していないことを示している。本研究の値もこの値に近い。また、酸化接触時間を経過するほどD-Mn酸化除去比率が改善されるもののその差は小さく、0.77mg-Mn/l以下のD-Mn濃度の原水と15.6mg-Mn/lのMnスラリーとの関係においては、Mnスラリー添加後3分以上接触させても大差はないことを示している。

Table-3 Mn Concentration in Filtrate after Slurry Dosing (mg-Mn/l)

		Mn in Slurry (mg-Mn/l)					
		1.6	3.2	4.7	7.8	15.6	45.1
D-Mn in	0.063	0.058	0.050	0.040	0.025	0.014	0.008
Raw Water	0.32	0.28	0.28	0.26	0.24	0.18	0.005
(mg-Mn/l)	0.77	0.67	0.67	0.65	0.63	0.56	0.25

次に、原水とMnスラリーの濃度の組み合わせを変えて実験を行った。本実験においては、Mnスラリー混合による原水中のD-Mnの希釈効果を同一にするために、3種類の濃度の原水900mlに6段階の濃度のスラリー100mlを添加し3分間攪拌後膜ろ過した。この結果をTable-3に示す。Table-3よりD-Mn酸化除去比率を算出しFig-4に示す。膜ろ過水のD-Mn濃度が0.01mg-Mn/l以下で、ほとんどD-Mnが残っていない場合を除き、D-Mn酸化除去比率は上記原水とMnスラリー濃度を固定し、スラリー添加量をパラメータとした実験と概ね同程度の0.02~0.15の範囲であった。D-Mn酸化除去比率： R_0 の計算式は、

$$R_0 = \frac{\text{原水中のD-Mn濃度} \times \text{原水量} - \text{膜ろ過水中のD-Mn濃度} \times (\text{原水量} + \text{Mn添加スラリー量})}{\text{添加Mnスラリー中の二酸化マンガン量}}$$

であり、計算式の分子の項にD-Mn量の差があるため、D-Mn濃度の差が小さい場合、測定誤差の R_0 に及ぼす影響は大きい。Mnスラリー濃度を固定した時、Mnスラリー量を変化させた時、原水濃度を変化させた時、いずれも0.02~0.1程度であり、実用的には使用できると思われる。

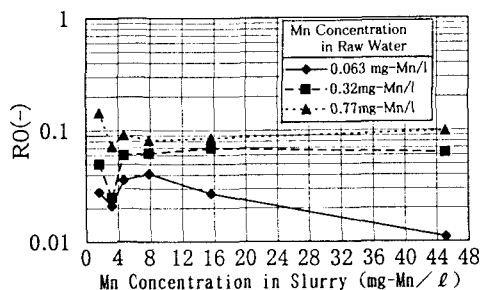


Fig-4 Ratio of Removal D-Mn by Mn slurry

3. 3 水中の溶存酸素の影響

前項までの実験はすべて溶存酸素の存在下での実験である。もちろん、通常の実設備は溶存酸素下での反応であるが溶存酸素の量が本実験に大きな影響がないか否か調べた。実験方法は前述と同じであるが、原水

の作成、スラリーの作成・添加反応時間中、全て窒素ガス吹き込みによって水中のDOを0.1mg/ℓ以下に保った状態で実験した。本実験に用いた原水は、当初添加したMnCl₂濃度で0.1、0.5、1.0、mg-Mn/ℓの3種類である。原水の実際のD-Mn濃度をTable-4に示す。

Table-4 Mn Concentration in Filtrate under Non-DO

MnCl ₂ (mg-Mn/ℓ)		0.1	0.5	1.0
D-Mn in Raw Water (mg-Mn/ℓ)	Under DO Existence	0.063	0.32	0.77
	Under Non-DO	0.080	0.37	0.83

それぞれ溶存酸素がある場合 (Table-1) に比べD-Mnが若干高いが大きな差はないことがわかる。Mnスラリーの実T-Mn濃度は15.6mg/ℓである。スラリー添加後攪拌時間は3分とした。本実験の結果を3.2で行ったDO存在下での同濃度のMnスラリーを添加した実験結果と合わせてFig-5に示す。この結果より、膜ろ過水のMn濃度、D-Mn除去比率ともDO含有時と大きな差はなかった。高井らは、溶存マンガンの酸化反応に水中のDOはほとんど寄与しないことを指摘していた⁶⁾が、本実験結果から二酸化マンガンスラリー存在下においても、DOの影響はほとんどないことが確認された。

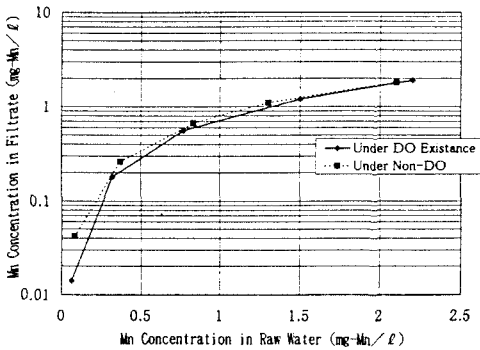


Fig-5 Change of D-Mn by Mn slurry under Non-DO

3.4 添加スラリーの状態

本実験のような状態におけるマンガンイオンの酸化速度は「速度論的にはマンガンイオンの吸着および塩素による酸化再生は表面の化学反応速度が律速となっている」と考えられている⁴⁾。この場合、Mnスラリーの表面積即ちMnスラリーの粒径や凝集状態が重要なファクターとなる。D-Mnの除去比率を上げるためには、添加Mnスラリーの濃度を上げれば良いことは当然であるが、高濃度のMnスラリーは凝集・団塊化によりその比表面積の減少が起こり、結果としてD-Mn酸化除去比率を低下させる可能性がある。しかし、3.2の実験結果では必ずしもMnスラリー濃度が高いほどD-Mn酸化除去比率が低いとは言えなかった。

この現象の解明のため、今までに使用した6種類のMnスラリーがどのような粒子状態をしているのか電子顕微鏡で観察した。代表的な1.6、7.8、15.6、45.1mg-Mn/ℓの電子顕微鏡写真をFig-6に示す。濃度が上がると析出した二酸化マンガ粒子が凝集したような状態となり、ついには団塊状態となっていることがわかる。参考までに、3.3の実験で用いたDOを含まないMnスラリーも観察したが、ほとんど同じ状態であった。

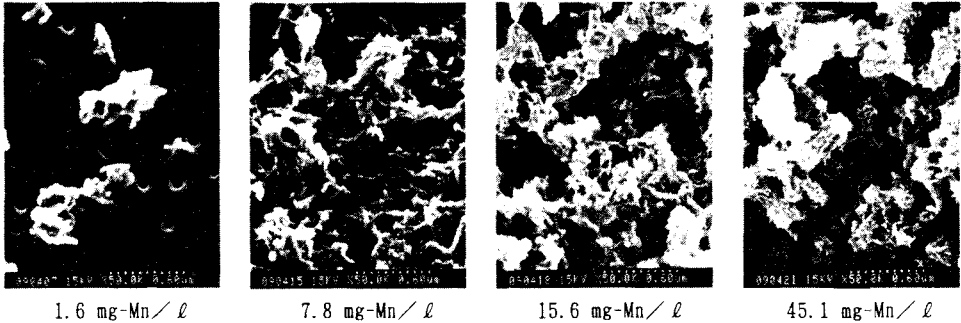


Fig-6 SEM of Mn Slurry

次に、Mnスラリーを100mlメスシリンダーに分取して24時間静置した上澄水と、50mlの遠沈管（内径：31mm）に入れて3,000rpmで60分間遠心分離した上澄水のT-Mnを測定した。上澄水のT-MnをTable-5に示す。まず24時間重力沈降の結果からMnスラリーの粒子は極めて軽く、少なくとも7.8mg-Mn/l程度までは、ほとんど同程度の沈降分離を示すことがわかった。遠心分離の結果からも、Mnスラリー濃度が4.7mg-Mn/l程度までは同程度の粒子状態であることがわかった。3.2の実験結果から10mg-Mn/l以上のマンガン濃度のスラリーにおいても酸化速度に大差がないとすれば、本実験に用いられた濃度のスラリーにおいては、外見上団塊状態になってもほぼ同じ大きさの析出粒子が緩い凝集状態で集合しており、個々の粒子の表面積を減少させるほどの強い結合をしていないものと推定された。

Table-5 T-Mn in Supernatant water (mg-Mn/l)

T-Mn in Slurry	1.6	3.2	4.7	7.8	15.6	45.1
Sedimentation(after 24hrs.)	0.92	1.3	2.1	4.0	2.6	10.0
centrifuge	0.86	1.2	1.9	1.4	0.37	0.70

3.5 鉄・マンガンスラリーによる酸化実験

MnスラリーがD-Mnの酸化に大きな影響を及ぼしていることは当然であるが、筆者らは鉄が共存している原水を酸化した時、析出した鉄の粒子がマンガンの捕捉に何らかの寄与をしていることを報告している¹⁾。一般的には、マンガン含有水には鉄も混在することが多く、酸化析出した鉄がD-Mn酸化にどのような影響を及ぼすのか実験した。

まず、Mnマンガンスラリーと同様に、塩化鉄を蒸留水に希釈し、NaOHを添加してpHを中性（7.0±0.5）に調整し、更に遊離残留塩素で1.0±0.5mg/lとなるように次亜塩素酸ナトリウムを添加した。これを前述MF膜でろ過し、全てが酸化鉄になっていることを確認した後、実験に供した。10mg-Fe/lの鉄スラリーをMnCl₂:1mg-Mn/lより生成した原水（本実Mn²⁺濃度0.7mg-Mn/l）に添加し、3分間攪拌後膜ろ過し、膜ろ過水のT-Mnを測定した。本実験においては、添加Mnスラリーに含まれる水が原水のマンガン濃度を希釈するため、実験原水中と膜ろ過水中の全D-Mn量を計算により求め、比較した。計算結果をTable-6に示す。

Table-6 Total D-Mn in Filtrate after Fe Slurry Dosing (mg)

本表より、水中の全D-Mn量の变化に大差はなく、Feスラリーは水中のD-Mnの酸化に寄与していないものと考えられる。

Fe Slurry (ml)		0	100	200	300	500	1,000
Mixing Time	3 min.	0.63	0.64	0.68	0.67	0.70	0.78
	10 min.	0.62	0.65	0.66	0.67	0.69	0.76
	60 min.	0.61	0.66	0.66	0.67	0.66	0.68

次に、鉄とマンガンが共存しているスラリーの影響について調べるため、10mg-Fe/l、10mg-Mn/lの鉄・マンガンが共存するスラリーを作成した。塩化鉄10mg-Fe/lと塩化マンガン10mg-Mn/lを蒸留水に希釈しNaOHで中性に調整後、次亜塩素酸ナトリウムと過マンガン酸カリウムを添加し、pH7.0±0.5のFe-Mn共存スラリーを作成した。鉄・マンガン共存スラリーの性状はTable-7に示す。本スラリーの膜ろ過水のT-Mnは0.004mg-Mn/lであり、マンガンがほぼ完全に析出していることも確認している。本スラリーをD-Mn濃度0.78mg-Mn/lの原水に添加し、3分間攪拌後膜ろ過しT-Mnを測定した。この結果を、同濃度のMnのみのスラリーを添加した実験結果（Fig-2）と合わせてFig-7に示す。両者を比較すると、鉄・マンガン共存のスラリーはマンガンのみのスラリーよりもD-Mn酸化能力が高いことがわかる。その原因としては、鉄との混在スラリーはスラリー粒子の大きさがほぼ同じであれば、粒子表面に混在する二酸化マンガン量（表面積）を増大させるためと考えられ、確認のためこれらのスラリーを電子顕微鏡で観察し、同程度のマンガンを含むマンガンのみのスラリーと比較した。鉄スラリーおよび鉄・マンガン共存スラリーの電子顕微鏡写真をFig-8に示す。鉄・マンガン共存スラリーは3.4で観察したマンガンのみのスラリーと比較して、

その二酸化マンガン粒子の大きさ・凝集状態に大差はなく、一部は鉄スラリーと混在している。このことからスラリー粒子の表面に露出する二酸化マンガン量（表面積）が増大するものと考察された。したがって、実験的にマンガンのみのスラリーでD-Mn酸化実験し、その結果に基づいて実設備を設計すれば、実際に鉄・マンガンが共存する原水に対してより安全な設計ができるものと考えられる。

Table-7 Characteristics of Fe-Mn Slurry

Fe in Slurry	Mn in Slurry	pH	DO
10.0 mg-Fe/ℓ	16.3 mg-Mn/ℓ	7.4	6.8 mg/ℓ

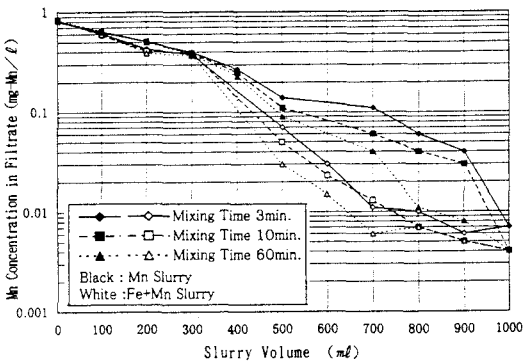


Fig-7 Change of D-Mn by Fe-Mn Slurry



Fe Slurry



Fe-Mn Slurry

Fig-8 SEM of Fe-Mn Slurry

4. 実設備への応用

4. 1 実設備の設計

以上の実験より、実設備設計に必要な設計諸元が求められる。実験結果より安全を見込んでD-Mn酸化除去比率は0.02、接触酸化槽の実滞留時間3～10分程度の値が求まった。一方、実装置の設計としてはどのような接触酸化槽とするかが問題となる。既報告³⁾ではクロスフロー型膜ろ過装置の循環水槽を利用して、スラリーと原水の反応をさせてきた。本方式による多賀城市での実際の鉄・マンガン含有地下水の実験において、膜間差圧が150kPaに上昇するまで、膜ろ過速度1m/dで3ヶ月間の連続運転ができた。しかし、フラックスの低下防止や物理的強度低下を考慮すると、膜への流入水に含まれる鉄やマンガン濃度が低い方がよいことは容易に想像できる。この対応策として、Fig-9のように膜ろ過装置前段に接触酸化槽を兼ねた高速沈澱池状の沈澱槽を設け、スラリーとの混和と沈澱分離を行う方法が考えられる。一方、Table-5からもわかるように、MnスラリーはT-Mnで5～10mg/ℓ以下程度の場合沈降性が悪く、24時間静置しても20～50%程度が浮遊していることがわかる。このことから、単に酸化接触槽を設けてMnスラリーと原水を混和しても、よほど原水のマンガン濃度が高くない限り、酸化接触槽からMnスラリーが流出し、槽内のMnスラリー濃度が低下することが予測できる。この解決策として、Fig-10の如くマンガン砂を敷いた水槽内に上向流で原水（次亜塩素酸ナトリウム添加）を流す方法が考えられる。本処理フローでは、接触酸化槽の構造は通常のマンガン

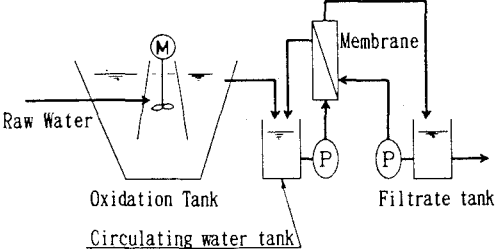


Fig-9 Membrane Filtration System (I)

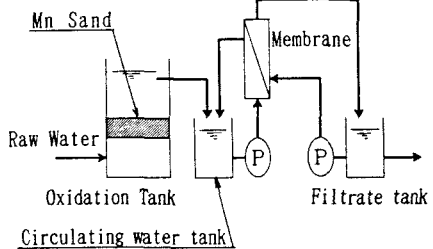


Fig-10 Membrane Filtration System (II)

砂ろ過槽に似ているが、処理機能として砂表面でのD-Mn吸着を必要とせず、砂粒子間へのMnスラリーの蓄積および蓄積されたマンガンスラリーによるD-Mnの酸化のみを期待するため、酸化析出さえしていれば砂層から一部が流出しても膜で完全に除去されるので問題ない。したがって、原則として逆洗や空洗を必要としない。上記考察に基づき、Fig-10に示されるフローに基づいて実設備を設計・設置することとした。実設備は山形県下のM町において、最上川近くの地下水（井戸深さ30m）を原水とした濁質・鉄・マンガン除去を主とした膜ろ過設備である。本原水は、若干の濁度（5度以下）と鉄・マンガン含有し、更に浄水池水位による間欠運転であることも原因の一つとして鉄・マンガン濃度が時間変動することに特徴がある。本原水の水質をTable-8に示す。実設備の膜ろ過装置の設計仕様をTable-9に、処理フローをFig-11に示す。

原水は井戸より膜ろ過設備に直送される。接触酸化槽は、1,065mmφ×900mm^H、砂層厚：300mmとした。マンガンス砂は、有効径0.6mm、均等係数1.5以下、である。

また接触酸化槽の空筒速度は25.8m/dであり、砂は運転時の上昇流速により膨張や流動化は起こらない。砂層の空隙率を0.4とすると、スラリー蓄積可能体積は0.11m³であり接触時間は7分となる。膜の種類は、孔径が0.1μm以下であればMF膜でもUF膜でもMn除去率に差はないことが既報告¹⁾でも明らかにされている。一方、薬品洗浄による回復率においてUF膜の方が優れていることも既報告³⁾で明らかになっているため、UF膜を選定した。

Table-8 Raw water quality

Turbidity	0.1 ~ 5.0°
Color	1 ~ 5°
pH	6.1 ~ 6.5
KMnO ₄ consumption	1.0 ~ 3.0mg/ℓ
T-Fe	0.02 ~ 4.5mg/ℓ
T-Mn	0.014 ~ 0.155mg/ℓ

Table-9 Specification of Membrane

Filtration Plant

Capacity	23 m ³ /d
Membrane	UF、50,000 Da.
Flux	0.62 m ³ /m ² day
Flow control	Constant flow rate
Flow type	Cross flow filtration
Back Wash	20 sec./20 min.×200kPa

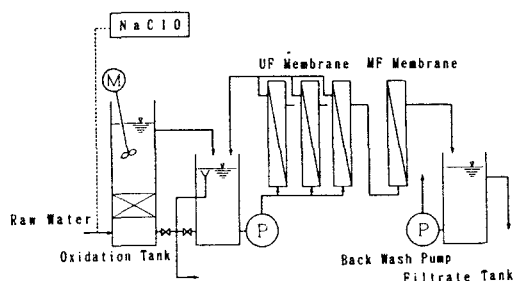


Fig-11 Flowchart of Membrane Filtration Plant

Mnスラリーは運転と共に蓄積されていくが、本設備のように原水中のD-Mn濃度が0.05~0.1mg-Mn/ℓの場合、D-Mn酸化除去比率0.02で計算された所要二酸化マンガ量Q_sは、

$$Q_s = \frac{23\text{m}^3/\text{d}}{1,440\text{min.}/\text{d}} \times 7\text{min.} \times \frac{0.1\text{g}/\text{m}^3}{0.02} = 0.56\text{ g-Mn}$$

となり、これは1日に流入するD-Mn量以下である。運転当初は流入するD-Mn全てを捕捉できないが、実際にはマンガンス砂表面におけるD-Mn吸着も作用するため短期間に馴致できるものと考えた。

4. 2 実設備の運転結果³⁾

本膜ろ過施設は常に0.96m³/hの定量運転で、浄水池水位に連動してON-OFF制御をした。平均稼働時間は約12時間/日であった。注入薬品は次亜塩素酸ナトリウムのみで、装置と連動して約3mg/ℓ as-Cl₂注入した。原水中の鉄・マンガンの時間変動はあったが、その多くは装置（井戸ポンプ）起動後数十分間で落ちつき、また接触酸化槽が緩衝の役目を果たすため、膜ろ過水の残留塩素は常に0.2~0.6mg/ℓであった。

本膜ろ過施設を9ヶ月間運転した時の原水・接触酸化槽処理水・膜ろ過水の鉄・マンガン濃度（毎週1回

定時に採水)をFig-12に示す。実際には、運転開始2日後から膜ろ過水へのマンガン流出は測定限界以下となり、その後は全く漏出しなかった。本施設は小規模水道特有の起動・停止が繰り返され、起動時には目で見てわかるようなスラリーが接触酸化槽より流出するものの、膜ろ過水に鉄・マンガンが現れないことから、原水中の鉄・マンガンイオンは接触酸化槽内で完全に酸化され、ほとんどが槽内に蓄積されたことがわかる。また、膜間差圧においても運転開始時は20kPaであり、9ヶ月間稼働中、接触酸化槽を一度も逆流洗浄や空気洗浄しなかったが、膜間差圧の上昇は20kPa以下と極めて小さく問題はなかった。このことから、本研究に基づく設計諸元の妥当性が確認できた。

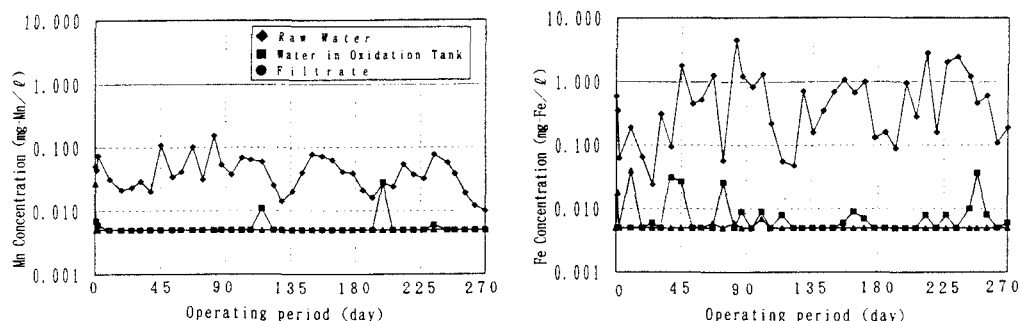


Fig-12 Operating Result in Membrane Filtration Plant

5. まとめ

溶解性マンガンを含む地下水を、二酸化マンガン存在下で塩素酸化し膜ろ過する方法の設計諸元を求めるべく、人工的に二酸化マンガンスラリーを作成し溶解性マンガン含有水と混合攪拌し膜ろ過試験を行った。実験結果に基づいて設計諸元を求め、実設備を設計し実際に運転した。実験結果は下記の通りである。

- 1) 原水中の溶解性マンガン濃度 $0.063 \sim 0.77 \text{ mg/l}$ 、二酸化マンガン濃度 $1.6 \sim 45.1 \text{ mg-Mn/l}$ の二酸化マンガンスラリーを各割合で添加し膜ろ過した実験において、二酸化マンガンスラリー中の単位マンガン量当たりの溶解性マンガン除去比率は $0.02 \sim 0.1 \text{ mg-Mn/mg-Mn Slurry}$ であった。
- 2) 二酸化マンガンスラリー存在下における溶解性マンガン酸化においても、DOの影響はほとんどない。
- 3) 本実験で用いた $1.6 \sim 45.1 \text{ mg-Mn/l}$ の濃度の二酸化マンガンスラリーにおいては、スラリー粒子はマンガン濃度が上昇すると凝集・団塊化するが、その凝集状態は緩やかであり、個々の粒子の表面積を減少させるほどの強い結合はしていない。
- 4) 鉄のみでは溶解性マンガンの酸化・除去にはほとんど影響しないが、マンガンと共存しているスラリーの場合、Mn単体スラリーよりも溶解性マンガンの酸化を促進させる。
その原因としては、スラリー粒子の表面に露出する二酸化マンガン量(表面積)を増大させる作用によるものと推定される。
- 5) 二酸化マンガンスラリーは濃度が低い場合沈降性が悪く、原水中の溶解性マンガンのみを酸化後分離して膜ろ過装置に流出させることは難しい。この解決策として、マンガン砂を敷いた酸化接触槽に塩素を添加した原水を上向流で通過させる方法がある。この方法を用いた実設備において、9ヶ月間の運転結果からもこのシステムの妥当性が立証された。

[参考文献]

- 1) 後藤光亀, 神保吉次: 高濃度鉄・マンガン含有地下水の膜ろ過処理に関する基礎研究,
環境工学論文集, Vol 30, pp311~319 (1993)
- 2) 後藤光亀, 神保吉次: 高濃度鉄・マンガン含有地下水の連続膜ろ過に関する実験的研究,
環境工学論文集, Vol 31, pp161~169 (1994)
- 3) 神保吉次, 後藤光亀: 高濃度鉄・マンガン含有地下水の連続膜ろ過および薬品洗浄特性,
環境工学論文集, Vol 32, pp49~58 (1995)
- 4) 松井佳彦, 丹保憲仁他: 塩素-マンガン砂法によるマンガン除去の動力学 (I),
水道協会雑誌, Vol 55, No6, pp15~22 (1986, 6)
- 5) 水道維持管理指針 (1982年版), 日本水道協会, pp131
- 6) 高井雄, 中西弘: 用水の除鉄・除マンガン処理産業用水調査会, pp205~207 (1987)
- 7) 松井佳彦, 丹保憲仁他: 塩素-マンガン砂法によるマンガン除去の動力学 (II),
水道協会雑誌, Vol 55, No7, pp31~43 (1986, 7)
- 8) 奥山重勝, 後藤光亀, 玉江正威, 神保吉次: UF中空糸膜による鉄・マンガン除去
第48回全国水道協会研究発表会講演集, pp212~213 (1997, 6)