

(27) 膜ろ過によるマンガン除去における酸化剤の影響と

前処理の設計諸元

EFFECTS OF OXIDANTS AND DESIGN FACTORS OF PRE-TREATMENT
ON MANGANESE REMOVAL BY MEMBRANE FILTRATION

神保吉次* , 後藤光亀**

Yoshitsugu Jimbo, Koki Goto

ABSTRACT; The dissolved manganese was oxidized by four kinds of oxidants and filtrated by five kinds of membranes. Oxidants used in experiments were Air, Cl_2 , ClO_2 and KMnO_4 . The dissolved manganese was not removed perfectly except by KMnO_4 . The deposited particle size oxidized by KMnO_4 was larger than the deposited particle size of ClO_2 , but it was less than $0.45\mu\text{m}$. It was not removed perfectly by the $0.45\mu\text{m}$ pore size MF membrane filtration. The reaction time of removal for the dissolved manganese under the presence of MnO_2 was less than 10 seconds.

Next, the dissolved manganese in raw water was filtrated by membranes after the manganese sand column. The difference of the removal ratio between up-flow and down-flow by membrane filtration after the manganese sand column was very little under 500 m/d filtration rate.

KEYWORDS; Manganese, Manganese slurry, Membrane filtration, Oxidant.

1. はじめに

膜による浄水処理施設は、我が国でも数十個所の施設が稼働している。しかし、その多くは表流水の濁質や細菌を除去対象としたもので、地下水のように高濃度の鉄やマンガンを膜で安定して完全に除去している施設は極めて少なく、公表されている実施例は国内外を通じて数例にとどまる^{1) 2)}。また、地下水の膜処理に関する論文としては何点かある^{3) 4)}が、いずれもマンガンは極めて低濃度の原水を対象としている。溶解性マンガンを膜で除去した研究は、長時間運転後に浸漬槽もしくは循環水中に生成された二酸化マンガンによる溶解性マンガン除去などが報告されている^{5) 6)}が、いずれも溶解性マンガンを膜で安定して完全に除去しているとは言えない。溶解性マンガンを膜で完全に除去するシステムに関しては、水道浄水プロセス協会によるMAC 21 関連実験結果報告書⁷⁾、および生物酸化や二酸化マンガンを利用した浸漬型膜処理に関する研究^{8) 9)}などの数点にとどまっている。著者は、実際に鉄・マンガンを含有する地下水の膜ろ過に関する実験結果や実設備運転結果、また塩素と二酸化マンガンを利用した溶解性マンガン酸化に関する実験結果を

* 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.)

報告してきた^{10) 11) 12) 13)}。しかし、一般に水道に用いられる酸化剤としては、空気や塩素の他に二酸化塩素や過マンガン酸カリウムなども考えられる。これらの酸化剤により溶解性マンガンを酸化させた場合、析出物はどのような形状になるのか、膜孔径による除去率はどのように異なるのか調査した。また、溶解性マンガン酸化には、二酸化マンガンが触媒として有効であることが知られている。著者は前報¹¹⁾で、溶解性マンガン酸化の触媒となる二酸化マンガンスラリーは沈降速度が遅いため、この貯留システムとしてマンガン砂を充填した接触酸化槽に塩素添加後の原水を上向流で通水させる方法を提案している。しかし、実設備を設計するにあたって、二酸化マンガンスラリーへの吸着速度や最適ろ層厚・最大通水速度といった設計諸元を知る必要がある。本研究では、各種酸化剤による溶解性マンガン酸化特性を調べると共に、マンガン砂充填酸化槽を利用した溶解性マンガン酸化特性について実験し、最適設計諸元を求めた。

2. 実験方法

2. 1 各種酸化剤による溶解性マンガン酸化実験

2. 1. 1 実験用原水

本実験に用いた原水は、溶解性マンガンのみ含有しているもの（以下、「マンガン水」と言う）と、通常の地下水のように溶解性鉄と溶解性マンガンが共存しているもの（以下、「鉄・マンガン共存水」と言う）の2種類を使用した。マンガン水は、約1 mg-Mn/ℓの塩化マンガンを蒸留水に溶解させ、さらにpHを7.0±1.0に調整するため1/100Nの水酸化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使用した。鉄・マンガン共存水は、上記に塩化鉄を添加し、再度1/100Nの水酸化ナトリウムによりpHを7.0±1.0に調整したものを使用した。一般に我が国での地下水での鉄含有量は1~20 mg-Fe/ℓであり、マンガンは鉄のほぼ10分の1程度である¹⁴⁾ことを考慮し、実験原水への塩化鉄添加量は添加マンガン量の10倍の10 mg-Fe/ℓとした。本実験においては、溶存酸素の影響を除外するため、蒸留水は窒素ガスの吹き込みにより水中の溶存酸素を0.1 mg/ℓ以下にしたものを用い、塩化マンガン・水酸化ナトリウム添加攪拌時も窒素ガスを吹き込みながら行い、溶存酸素が0.1 mg/ℓ以下のものを用いた。原水の溶解性マンガン濃度はその都度若干異なるが概ね0.70~0.80 mg-Mn/ℓであった。なお、「溶解性マンガン」の判断基準として、0.1 μm精密ろ過膜を通過したものを「溶解性」とした。

2. 1. 2 実験装置と実験方法

上記原水に各種酸化剤を添加し、酸化剤単独による溶解性マンガン（以下、「D-Mn」と言う）酸化能力を調べた。使用した酸化剤は、空気（曝気）・塩素（次亜塩素酸ナトリウム）・二酸化塩素・過マンガン酸カリウムである。一般に、水道で用いられる酸化剤としては、空気・塩素・二酸化塩素・過マンガン酸カリウム・オゾンなどが考えられる。しかし、膜処理が適用されると予想される小規模水道においては、その取り扱いの難しさからオゾンが用いられる可能性が低いので、オゾンを除く4種類の酸化剤によって実験した。二酸化塩素は、硫酸（17.3% W/V, 30 ml）と亜塩素酸ナトリウム水溶液（8% W/V, 30 ml）を混合し、発生する二酸化塩素ガスを蒸留水に吸収させて生成した約750 mg-ClO₂/ℓの濃度のものを使用した。実験装置及び実験方法については前報¹³⁾と同じである。各酸化剤の注入量は、添加攪拌後に塩素は遊離残留塩素で0.1~0.5 mg/ℓ程度、二酸化塩素では残留二酸化塩素で0.2~0.4 mg/ℓ程度、過マンガン酸カリウムではテトラベース¹⁵⁾により残留過マンガン酸カリウムが検出される限界の0.2 mg/ℓ減とした。また、溶性ケイ酸や有機物が混在する実際の地下水を、空気と塩素で酸化後各種孔径の膜により膜ろ過した実験結果¹⁰⁾と、今次実験のように蒸留水に鉄・マンガンを溶解させた原水との酸化・膜ろ過実験との比較をするために、既実験と同様に孔径の異なる5種類の膜（東洋濾紙(株)製φ90ニトロセルロース製、公称孔径5, 1, 0.45, 0.1 μm MF膜、公称分画分子量200,000 DaのUF膜）を用いた。各膜ろ過の都度新膜に交換した。さらに、酸化析出物の形状・寸法確認のため、酸化後水を0.1 μm ニュークリポア MF膜に乗せ、電子顕微鏡で観察す

ると共にエネルギー分散分析を行い、析出物がマンガンであるか否かを確認した。

2. 1. 3 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、総マンガン（以下、「T-Mn」と言う）が $0.1\text{mg-Mn}/\ell$ 以上についてはフレイム原子吸光光度法、 $0.1\text{mg-Mn}/\ell$ 未満の場合はICP発光分光分析法によった。溶存酸素計、ORP計はそれぞれ東亜電波工業㈱製D0-14P、RM-10Pを、二酸化塩素濃度の測定にはロビボンド製残留塩素計（3/40）を用いてDPD法により測定した。残留塩素は水道機工㈱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㈱日立製作所製電界放射型走査顕微鏡S-800を用いた。

2. 2 二酸化マンガンスラリーと塩素による溶解性マンガ酸化反応時間の実験

2. 2. 1 実験原水および二酸化マンガンスラリー

本実験にも、2. 1. 1で用いたものと同じ原水を用い、窒素ガス曝気下で生成させた。二酸化マンガンスラリーは、蒸留水に塩化マンガンを $10\text{mg-Mn}/\ell$ 溶解させた溶液に、過マンガン酸カリウムと塩素を添加・攪拌して生成させた。生成したスラリーの一部を $0.1\mu\text{mMF}$ 膜で膜ろ過し、膜ろ過水中にD-Mnが $0.01\text{mg-Mn}/\ell$ 以上残留していないことを確認した後に実験に用いた。なお、生成した二酸化マンガンスラリーのT-Mnは $16.0\text{mg-Mn}/\ell$ であった。

2. 2. 2 実験装置と実験方法

Fig.1に示すような膜ろ過装置に原水を入れ、二酸化マンガンスラリーをインジェクターにより瞬時に添加後攪拌し、所定時間経過毎に膜ろ過水を採取し、膜ろ過水に漏出するT-Mnを測定した。原水と添加二酸化マンガンスラリーの混合比は、 $480\text{ml}:20\text{ml}$ 、 $400\text{ml}:100\text{ml}$ 、 $250\text{ml}:250\text{ml}$ の3種類である。なお、使用した膜は2. 1の実験で用いた $0.1\mu\text{mMF}$ 膜と同じものであり、膜ろ過によりタンク内残留水のスラリー濃度が上昇するのを防ぐため、膜ろ過採取量は $20\sim30\text{ml}$ とした。また、膜ろ過継続による膜面に付着する二酸化マンガンの影響を排除するため、膜ろ過3回毎に膜・原水・スラリーを新しいものと交換した。更に、原水に鉄が共存する場合の影響を比較するため、鉄・マンガ共存原水に対しても同様の実験を行った。スラリー添加後の採水時間は、10、20、30、40、50、60秒、2.5、10分の9種類である。

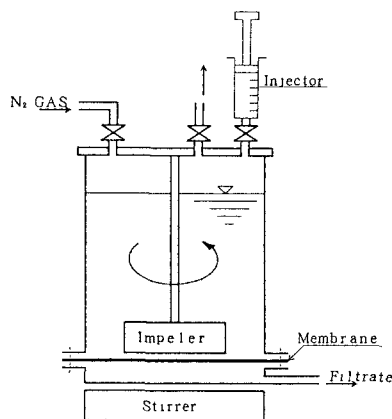


Fig.1 Membrane filtration device

2. 3 マンガン砂カラムによる溶解性マンガ酸化反応時間の実験

2. 3. 1 実験装置と実験方法

Fig.2に示すような 50ϕ 透明カラムにマンガ砂を充填し、原水に次亜塩素酸ナトリウムを注入後、上向流および下降流で通水させ、カラム通過水を $0.1\mu\text{mMF}$ 膜で膜ろ過し、膜ろ過水に漏出するT-Mnを測定した。原水は、水道水を活性炭処理した脱塩素水に塩化マンガ溶液をT-Mnで $0.7\sim0.8\text{mg-Mn}/\ell$ の一定値（実際には $0.72\text{mg-Mn}/\ell$ ）となるよう添加したものを用いた。砂層以外での二酸化マンガ蓄積の影響を避けるため、マンガ砂の支持は微細網のみとし、砂利を用いず直接マンガ砂を充填した。マンガ砂の充填高さは、50、100、300mmの3種類とし、通水速度は100、200、300、400、500 m/d の5種類とした。塩素注入量はカラム流出水で遊離残留塩素が $0.1\sim1.0\text{mg}/\ell$ となるように調整した。

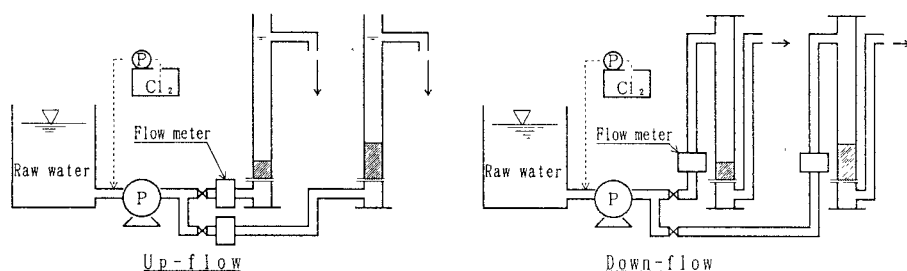


Fig. 2 Mn-sand column device

3. 実験結果および考察

3. 1 酸化剤の相違による溶解性マンガ酸化実験

3. 1. 1 酸化前後の状態

各種酸化剤による酸化前後のDO、ORP、pHをTable 1に示す。なお、実験期間中の水温は20～24℃であった。また、ORPはORP計の指示値をそのまま採用した。DOが実験開始時でも0.1mg/ℓ以下でないのは、原水生成後各ビーカーに分取する時に空気が混入するためである。過マンガン酸カリウムの場合、酸化力が最も高いはずなのに、添加後ORPが塩素や二酸化塩素の場合に比べて低いのは、残留過マンガン酸カリウムを出さないように注入するため、添加した過マンガン酸カリウムが全て消費されたのに対し、塩素や二酸化塩素の場合は添加酸化剤が残留しているためであると考えられる。

3. 1. 2 膜ろ過試験結果

マンガ水、鉄・マンガ共存水各々に各種酸化剤を添加後5種類の膜でろ過し、膜ろ過水のT-Mnを測定した。結果をTable 2およびFig. 3に示す。マンガ水においては、空気および塩素の場合いずれの膜でもほとんど除去されない。二酸化塩素の場合、0.1μm MF膜では10%、UF膜では30%除去できた。過マンガン酸カリウムの場合、後述原因により5μm

Table 1 Condition of Water (DO:mg/ℓ, ORP:mV, pH:-)

Oxidant	water	Mn only			Fe-Mn coexistent		
		DO	ORP	pH	DO	ORP	pH
Air	Raw water	1.9	304	6.0	1.6	240	6.4
	Treated water	8.3	304	5.8	8.4	256	6.1
Cl ₂	Raw water	0.2	284	6.3	1.9	262	6.4
	Treated water	1.2	557	7.0	2.6	563	6.5
ClO ₂	Raw water	1.1	287	6.2	1.9	284	6.2
	Treated water	3.0	617	5.2	2.8	680	4.7
KMnO ₄	Raw water	1.3	295	6.4	0.8	317	6.5
	Treated water	2.0	361	4.8	1.6	343	5.1

MF膜では原水より高いT-Mnとなり、0.1μm MF膜およびUF膜ではほぼ完全に除去できた。鉄・マンガ共存水においても、マンガ水と同様の傾向にあるが、いずれの酸化剤でも除去率はマンガ水の場合より高いことがわかる。これらの析出物を電子顕微鏡で観察した結果をFig. 4に示す。また、析出物が存在する場合、その析出物のエネルギー分散分析（以下「EDX」という）を測定しFig. 5に示す。

Table 2およびFig. 3より、下記のことがわかる。

(1)マンガ水

- ①空気・塩素いずれでも、D-Mnはほとんど除去できない。
- ②二酸化塩素は、D-Mnを10～30%程度酸化でき、MF膜よりUF膜の方が除去率が高い。
- ③過マンガン酸カリウムは、0.1μm MF膜もしくはUF膜でD-Mnを90%以上除去できる。

マンガ析出物の粒径はほとんどが0.45～0.1μmの間にあると考えられ、0.45μm以上の孔径の膜では除去できない。

Table 2 T-Mn of Filtrate

(mg-Mn/ℓ)

Oxidant	Mn only water						Fe-Mn coexistent water					
	Raw Water	MF (μm)				UF	Raw Water	MF (μm)				UF
		5	1	0.45	0.1			5	1	0.45	0.1	
Air	0.76	0.75	0.73	0.76	0.75	0.75	0.77	0.77	0.77	0.76	0.76	0.73
Cl ₂	0.77	0.75	0.74	0.73	0.75	0.74	0.76	0.74	0.73	0.73	0.67	0.64
ClO ₂	0.74	0.73	0.74	0.70	0.66	0.53	0.80	0.43	0.40	0.41	0.32	0.31
KMnO ₄	0.80	1.14	0.79	0.76	0.06	0.04	0.80	1.45	1.28	1.11	0.03	0.03

#1 (200, 000 Da.)

析出物の大きさは、酸化剤の酸化力や反応時間に影響されることも考えられるが、Fig. 4上段のマンガンの酸化におけるSEM写真では、マンガンの酸化析出物の形状・寸法は過マンガン酸カリウムと二酸化塩素ではほとんど同じであった。また、過マンガン酸カリウムおよび二酸化塩素によるD-Mn酸化に関しては、W. R. Knokeらの研究により、反応時間は20秒以内といわれている¹⁷⁾。筆者の、別の実験で3 mg-Mn/ℓのマンガンを次亜塩素酸ナトリウムと過マンガン酸カリウムで酸化析出させ、酸化直後、1日経過後、7日経過後の析出物状態をSEM写真観察したが、析出物形状・寸法に変化は見られなかった。これらのことから、少なくとも本実験に用いた程度の濃度のマンガンを含有水を過マンガン酸カリウムもしくは二酸化塩素で酸化析出させる場合、析出物の形状・寸法は、時間によりほとんど変化しないものと考えられる。なお、二酸化塩素でD-Mnを完全酸化するには理論量の1.7~1.8倍の注入量が必要との報告⁷⁾もあり、本実験における注入量のように残留二酸化塩素量がかすかに残る程度では、完全酸化ができないものと考えられる。更に、過マンガン酸カリウムの場合は理論的にはD-Mnを完全に酸化することができるはずであるが、本実験でD-Mnが僅かではあるが残留した。過マンガン酸カリウムによるD-Mnの酸化に関しては、生成された二酸化マンガンのD-Mn吸着作用により、理論上必要な過マンガン酸カリウム量より少ない量で酸化できることが、丹保らの研究¹⁸⁾によりわかっている。本実験においては、実際の浄水場での過マンガン酸カリウム注入量管理に用いられる可能性の高いテトラベースにより過マンガン酸カリウム注入率決定を行ったが、膜ろ過水中にD-Mnが残留した。この原因としては、テトラベースの発色精度や発色に至る時間的な関係が考えられるが明確ではない。

(2)鉄・マンガ共存水

①空気では、D-Mnはほとんど除去できない。

②塩素の場合、0.1 μm MF膜もしくはUF膜により、D-Mnは若干（10%程度）除去できる。

鉄が共存する場合、D-Mn単独の原水よりD-Mnの除去率が良くなる。この現象は過去の実験^{10) 13)}でも確認されている。

③二酸化塩素および過マンガン酸カリウムの場合、マンガ水よりもD-Mnの除去率が高い。

④過マンガン酸カリウムによる酸化の場合、0.45 μm以上の孔径の膜においては、酸化析出物が膜を通過

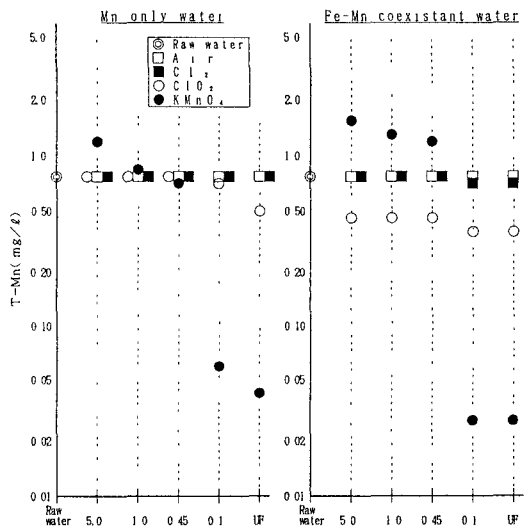


Fig. 3 T-Mn of Filtrate

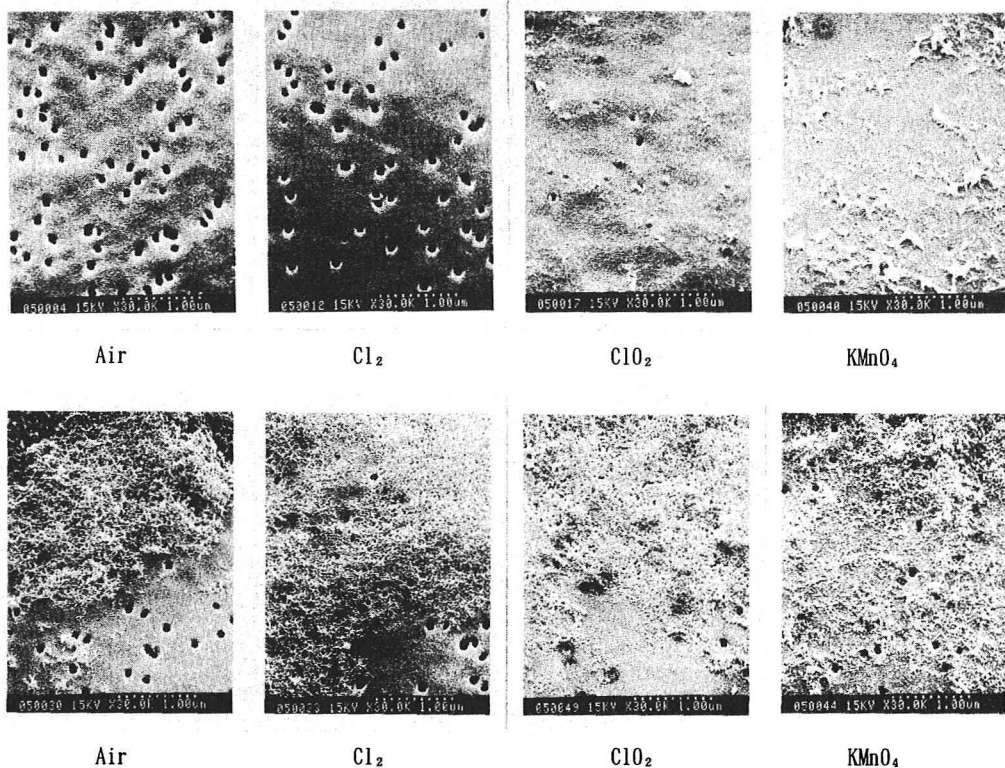


Fig.4 SEM of Mn and Fe oxide (Upper:Mn only water, Down:Fe-Mn coexistent water)

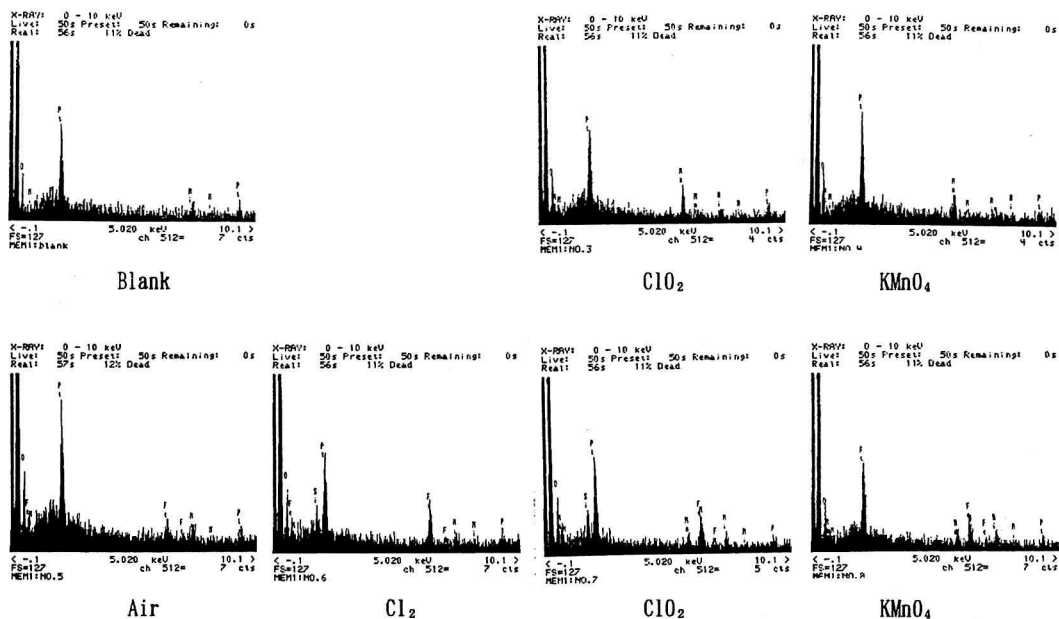


Fig.5 EDX of Mn and Fe oxide (Upper:Mn only water, Down:Fe-Mn coexistent water)

し、このため添加した過マンガン酸カリウムの生成物も通過するため、原水より膜ろ過水の方が高いマンガン濃度となる。

なお、いずれの原水でも過マンガン酸カリウムの適量注入が難しく、特に鉄・マンガン共存水においては、鉄の一部がD Oにより酸化するため、理論値通り注入すると過マンガン酸カリウムが残留し、D-Mnが漏出する。本原水（鉄・マンガン共存水）において、原水中の鉄・マンガンが全てイオン状態であると仮定すれば、必要過マンガン酸カリウム注入率は $10\text{mg}/\ell$ を超えるが、実際には $2.3\text{mg}/\ell$ から過マンガン酸カリウムが残留しはじめた。また、W.R. Knockeらの研究によると、過マンガン酸カリウムによる溶存鉄の酸化はフミン酸などの有機物にも影響され、特に Fe^{2+} とフルボ酸との錯体が存在すると、1時間以上の接触時間と理論注入率以上の過マンガン酸カリウムが必要となる¹⁷⁾。このような場合、当然D-Mnの酸化にも影響するものと考えられる。これらのことから、過マンガン酸カリウムの最適注入率管理の難しさが伺え、D-Mnに比べ高倍率の溶存鉄が共存する原水に対しては、過マンガン酸カリウムによる運転管理は適用しにくいものと考えられた。

次に、電子顕微鏡写真およびEDX観察結果から以下のことがわかる。

(1)マンガン水

- ①空気および塩素で酸化した場合、析出物は発見できなかった。
(したがって、EDX観察はしなかった。)
- ②過マンガン酸カリウムで酸化した場合、析出物は最大でも $1\mu\text{m}$ 以下、多くは $0.45\mu\text{m}$ 以下である。
- ③二酸化塩素で酸化した場合、析出物は過マンガン酸カリウムの場合よりやや小さい。

(2)マンガン・鉄共存水

- ①空気・塩素・二酸化塩素・過マンガン酸カリウムいずれの酸化剤でも、鉄の析出物は極めて小さな粒子の集合体となり結果として大集塊物となっている。過去の実験¹⁰⁾でも、鉄の析出物が $0.1\mu\text{m}$ MF膜でもほぼ完全に除去できたのは、これが原因と考えられる。
- ②二酸化塩素で酸化した場合、マンガン析出物は鉄の単独析出物と見分けがつかなかった。電子顕微鏡写真撮影用試料作成時に蒸着した可能性も考えられたが、空気や塩素酸化のEDXにはマンガンが現れないことから、マンガン水の場合とは異なった形状となって酸化析出している可能性がある。
- ③過マンガン酸カリウムで酸化した場合、二酸化塩素と同様にマンガン析出物は鉄単独析出物とハッキリ区別できなかった。しかし、二酸化塩素同様にEDXによりマンガンの存在が確認できた。

各種孔径の膜による膜ろ過結果と、電子顕微鏡写真による観察結果をとりまとめると次のようになる。

- (1)二酸化塩素でのマンガン析出物は $0.1\mu\text{m}$ 以下のものが多いため、MF膜よりUF膜の方が除去率が高くなるが、UF膜でも完全除去できない。この原因としては、このような条件（濃度・時間・pHなど）下では、D-Mnを全て酸化するには酸化力不足もしくはUF膜をも通過してしまうような微細析出物にしかできないためであると考えられる。
- (2)過マンガン酸カリウムによるマンガン酸化の場合、ほぼ全てのD-Mnは酸化できるが、ほとんどの析出物の大きさが $0.45\mu\text{m}$ 以下であるため、 $0.45\mu\text{m}$ 以上の孔径の膜では除去できない。実際の膜ろ過運転では、長期運転により膜面に二酸化マンガンが付着し、接触ろ過効果により孔径の大きな膜でもD-Mn除去率が向上する可能性があるが、完全除去をねらうためにはUF膜が望ましい。なお、 $5\mu\text{m}$ の膜においては原水より膜ろ過水の方がT-Mnが高くなっているが、これはマンガン析出物のサイズが膜孔径より小さく通過するため、添加した過マンガン酸カリウムの一部が析出物として漏出するためである。
- (3)鉄・マンガン共存原水の場合、共存鉄の析出物の影響でマンガン析出物の捕捉性が向上する。鉄・マンガ

ン共存水の場合、 $0.1\mu\text{mMF}$ 膜でもマンガンをはほぼ完全除去できる。

以上の結果は、高濃度の鉄・マンガンを含む実際の地下水での実験結果¹⁰⁾ともほぼ一致する。鉄が共存する場合、酸化析出したD-Mnの形状がマンガン単独水のそれと異なり、またD-Mnの除去率が改善されるのは、下記の原因と推定される。

丹保らの研究¹⁶⁾により、第1鉄とD-Mnが共存する原水を過マンガン酸カリウムで酸化する場合、まず第1鉄を全て酸化した後にD-Mnを酸化することがわかっている。したがって、鉄・マンガン共存水においては、少なくとも鉄とマンガンが析出物生成時に一体化するのではないと考えられる。これらのことから、D-Mn酸化析出時に、先に酸化析出している鉄析出物にマンガンが吸着（外周部への酸化析出マンガン付着を含む）される作用があるものと推察される。いずれにせよ、過マンガン酸カリウム以外の酸化剤では完全除去が難しく、また過マンガン酸カリウムは注入率管理が難しいことから、二酸化マンガンスラリーと塩素を用いてD-Mnを酸化析出し膜で除去する方法が最適と思われる。

3. 2 二酸化マンガンスラリーと塩素による溶解性マンガン酸化反応時間の実験

3. 2. 1 塩素添加後の反応時間の影響

マンガン含有原水に塩素と二酸化マンガンスラリーを添加して膜ろ過する過去の研究でも、反応時間は3分、10分、60分で大きな差がなく、反応は3分以内で行われると考えられていた¹³⁾。今回、更に10秒～10分について詳細に実験してみた。反応時間については、水質分析に必要な膜ろ過水を得るための膜ろ過時間に数秒要することから、最低を10秒とした。なお、スラリー添加により原水は希釈され、実質的にD-Mn濃度はそれぞれ0.74、0.64、0.39mg/ℓとなる。実験結果をFig. 6に示す。

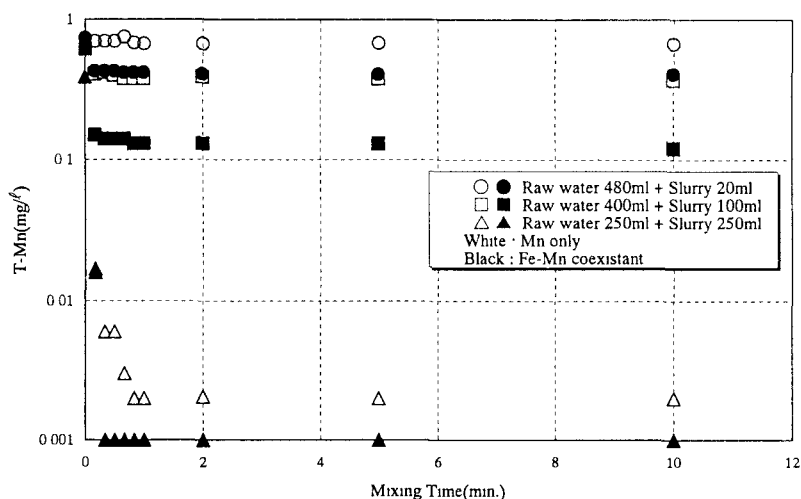


Fig.6 Change of D-Mn by addition of Mn slurry

本実験結果から、いずれのスラリー添加比率においても、添加後10秒以内に急速に反応し、10秒以上経過してもほとんど変化がないことがわかる。中西や松井らの研究により、塩素と二酸化マンガン存在下でのマンガニオン吸着・酸化においては、第一段階で二酸化マンガンへの吸着が起り、第二段階として吸着後塩素存在下でゆっくりと酸化が進み二酸化マンガニオンに変化していくことが確認されている^{18) 19) 20)}。本実験に用いた二酸化マンガンスラリーはマンガニオンを吸着していない新鮮な二酸化マンガンであり、吸着反応によりD-Mnが除去されたものと考えられる。筆者は、D-Mnのみの原水よりも鉄が共存する原水の方が除

去しやすいことを報告している¹³⁾が、本実験結果からも同じ傾向が確認された。前述松井らの研究によれば、吸着されたマンガンイオンが二酸化マンガンを酸化していく速度は、吸着されたマンガンの濃度や塩素濃度、さらに吸着した二酸化マンガンの表面状態（表面積など）によるとされている¹⁹⁾。しかし、実際の装置設計においては、吸着現象と酸化現象を区別できず、また生成された二酸化マンガンスラリーの状況も原水により変化することが考えられる。したがって、ここではD-Mnの二酸化マンガンへの吸着速度が10秒以下で完了するという知見を基に、実際の二酸化マンガンスラリーを蓄積させた連続通水実験により、最適設計諸元を求めることとした。

3. 3 前処理酸化槽の設計諸元

3. 3. 1 酸化反応槽の状態

マンガンス砂は、新マンガンス砂（有効径：0.61mm、均等係数：1.52）を0.72mg-Mn/ℓのD-Mn含有水に塩素添加後通水速度500m/dで数日間通水し、十分に二酸化マンガンを付着させたものを用いた。層内に存在する二酸化マンガンを全てがマンガニオン吸着～酸化の定常状態にするため、所定高さ充填後1回逆洗を行い砂層の安定化を図った後、実験しようとする通水方向の通水速度100m/dで24時間連続通水した。その後、休止することなく直ちに本実験を開始した。通水速度（空筒速度）は100m/dから順次500m/dに上げ、各々筒内水（筒高さ2m）が少なくとも2回以上入れ替わる時間経過後に採水した。上向流においては、通水速度300m/dからろ材表面でかすかな流動化が起こったが、500m/dでも上層数cmが若干流動化する程度で全層が移動するような流動化は起こらなかった。これは、実験筒の直径が50mmと小さく、壁面の影響が寄与していたものと考えられる。実験終了後、マンガンス砂を採取し測定したところ、マンガンスラリーを含んだ状態で5.5mg-Mn/g-sand、水道水でマンガンスラリーを洗浄排出後のマンガンス砂のみで5.2mg-Mn/g-sandであり、砂層内に蓄積されたマンガンスラリーは0.3mg-Mn/g-sandと少量であった。なお、実設備においては、砂層厚300mmの接触酸化槽で9ヶ月間の運転後、砂層間に蓄積された二酸化マンガンスラリーが10mg-Mn/g-sand以上となったこともある。

3. 3. 2 通水方向・通水速度との関係

D-Mn濃度0.72mg/ℓの原水を上向流・下降流それぞれの種類の通水速度でカラムに通水させ、その流出水を0.1μmMF膜でろ過した。実験結果をFig. 7に示す。

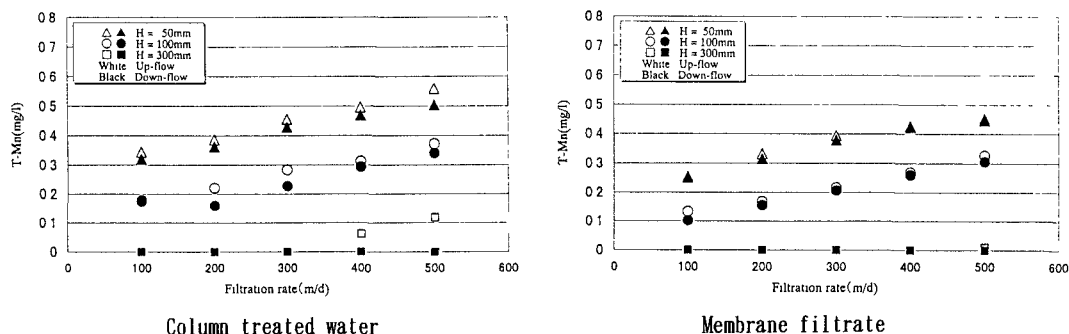


Fig. 7 Results of Mn oxidation-membrane filtration test

まず、ろ層厚50mmおよび100mmの場合、いずれのろ過速度においてもカラム流出水では下降流の方が良い結果を示した。これは、3. 1の結果からもわかるように、二酸化マンガンスラリーの粒径が極めて小さく、凝集剤も添加されていないため、上向流で砂層の薄い場合は、一部が砂層で抑留しきれず流出することによるものと考えられる。上向流でも砂層が300mmと厚い場合、ほとんどの流入D-Mnは砂層下部で捕捉され、こ

のスラリーは、流動化が激しくならない限り砂層内に抑留されるものと考えられる。ただし、通水速度が400m/dと速くなり流動化が進むと、一部のスラリーが流出しはじめる。一方、膜ろ過水では、下降流の方が若干良い場合があるが、全体的には大差はない。即ち、カラム流出水の差は二酸化マンガンスラリーの流出大小の問題であって、通水方向は酸化反応への影響が少ない。もちろん、スラリーの流出により砂層内抑留スラリー量が減少するので、吸着・酸化量においても能力低下するが、層内の全二酸化マンガンの量に比べて流出二酸化マンガンの量が小さいうちは、吸着・酸化量においても大差ないものと考えられる。ろ層厚300mmの場合いずれの通水速度でも膜ろ過水ではD-Mnをほぼ完全に除去できた。本実験では通水開始からの期間が数日間で砂層間のスラリー蓄積量が0.3mg-Mn/g-sandと少なかったが、この程度の原水D-Mn濃度においては安定して十分酸化析出できることを示している。なお、本実験では通水速度500m/dまでしかできなかったが、実際の地下水での同様の実験では、砂層厚：300mm、原水T-Mn≒0.5mg-Mn/ℓ、T-Fe≒5.0mg-Fe/ℓに対して上向流通水速度1,500m/dで砂層膨張率約200%の場合、カラム流出水でT-Mn=0.2mg-Mn/ℓ、膜ろ過水でT-Mn=0.09mg-Mn/ℓとなり、吸着・酸化はできるものの完全除去はできなかった。これは、単に砂層内抑留二酸化マンガンの問題だけでなく、膨張により砂層内を通過する原水と二酸化マンガンスラリーとの遭遇確率を低下させる影響もあるものと考えられた。いずれにせよ、大幅な砂層膨張がなければ、ろ層内に徐々に二酸化マンガンスラリーが蓄積され、D-Mn吸着・酸化効果が向上する。そして、ある程度蓄積された段階で、スラリーの蓄積量と流出量が均衡し定常状態になると予想される。一方、下降流の場合スラリーが砂層内に蓄積されるに従い、通水抵抗が急上昇し数日間で逆洗などの操作が必要となる。本実験においても、上向流の場合いずれの通水速度でもカラム内通水損失水頭は20kPa以下であったのに対して、下降流の場合その数倍の損失水頭を要した。ろ層内での期待操作をD-Mnの酸化析出のみにとどめ、捕捉は後段の膜で行うこととすれば、上向流で問題はなく、実設備においても9ヶ月以上逆洗せずに運転できたことは前報¹³⁾でも述べた通りである。

以上の実験結果から、本実験で用いた0.7~0.8mg-Mn/ℓ以下の場合、酸化槽としてのマンガンスラリー槽は、砂層厚300mmあれば十分であり、通水速度は上向流で大幅流動化しない速度(500m/d程度以下)であれば良いことがわかった。我が国の地下水のマンガンの濃度はほとんどが0.7mg-Mn/ℓ以下であるので、本実験結果は普遍的に用いることができるものと考察される。

4. まとめ

溶解性マンガンを含む原水を、膜ろ過により除去する方法を模索すべく、溶解性マンガ含有水に各種酸化剤を添加して析出物の形状を調べ、膜孔径による除去率がどのように異なるのか調査した。次に、二酸化マンガ存在下で塩素酸化し膜ろ過する場合、実際の設備としてはマンガンを充填した酸化槽に二酸化マンガンスラリーを蓄積させ、塩素を添加した原水を通水させて酸化させる方法が取られるものと想定されるが、この場合の最適設計諸元を求めるべく実験を行った。実験結果は下記の通りである。

- 1)マンガンスラリー単独水でも鉄・マンガ共存水でも、酸化剤単独で溶解性マンガンを完全に酸化するのは、過マンガン酸カリウム以外の酸化剤では難しい。また、過マンガン酸カリウムは鉄・マンガ含有水に対しては最適注入率の管理が難しく、共存鉄の多い小規模浄水場には適さない。
- 2)過マンガン酸カリウムによるマンガンの酸化析出物は、二酸化塩素によるそれよりも大きい。いずれも0.45μm以下のものが多い。したがって、少なくとも新膜のように膜面に二酸化マンガンの付着がない場合においては、0.45μm以上の孔径の膜では完全除去できない。
- 3)新鮮な触媒となる二酸化マンガンスラリー存在下で、溶解性マンガ含有水に塩素注入後溶解性マンガンを除去する場合の反応時間は10秒以下である。
- 4)二酸化マンガンスラリーを砂層間に蓄積させ、原水に塩素注入後この砂層を通過させ、溶解性マンガンを酸化析出させる方法の場合、少なくとも通水速度500m/d以下においては、砂層の通水方向によって酸

化力に大差はない。上向流の場合、スラリーの一部が流出するが通水抵抗の上昇がなく、膜ろ過の前段における溶解性マンガン酸化装置としては適する。この場合、砂層厚は300mm、通水速度500m/d以下であれば良い。

〔参考文献〕

- 1) 奥山重勝, 玉江正威他: U F 中空糸膜による鉄・マンガン除去,
第48回全国水道研究発表会講演集, pp212~213 (1997)
- 2) MAC 2 1 計画 海外膜ろ過浄水処理施設調査報告書 (フランス, イギリス, スイス, マカオ編)
財水道浄水プロセス協会, pp20~23 (1993)
- 3) Bersillon J.L., Anselme C.他: Ultrafiltration applied to drinking water treatment
(Case of a small system), Proc. ASPAC IWSA, WATER NAGOYA '89, pp209~219 (1989)
- 4) C.Moulin, A.Tazi Pain : Turbidity removal by crossflow filtration on mineral membranes:
Proc. AESTHETIC ASPECTS OF WATER QUALITY, IWSA SWEDEN (1992)
- 5) 山田寛之, 鈴木辰彦他: ハイブリッド浸漬型中空糸吸引式膜処理システムに関する研究
環境工学論文集, Vol 33, pp59~67 (1995)
- 6) 卞如林, 渡辺義公他: 凝集・U F 膜処理における有機色度成分及び鉄・マンガンの除去性
水道協会雑誌, Vol 66, No4, pp24~33 (1997, 4)
- 7) MAC 2 1 計画 マンガン除去実験 実験報告書, 財水道浄水プロセス協会, (1994)
- 8) 丸山悦男, 鈴木辰彦他: 浸漬型MF膜装置における生物学的マンガン除去特性
第48回全国水道研究発表会講演集, pp214~215 (1997)
- 9) 池田啓一, 渡辺義公他: 自触媒Mn 除去機能を含む浸漬型MF膜処理
第34回環境工学研究フォーラム講演集, pp144~146 (1995)
- 10) 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)
- 11) 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)
- 12) 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)
- 13) 神保吉次, 後藤光亀: 膜によるマンガン除去とその前処理に関する研究,
環境工学論文集, Vol 34, pp101~110 (1997)
- 14) 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, pp9~10 (1987)
- 15) 水道維持管理指針 (1982年版), 日本水道協会, pp131
- 16) 丹保憲仁, 松本孝子: 過マンガン酸カリウムによる水道原水中のマンガン処理
水道協会雑誌, Vol 342, pp43~56 (1963, 3)
- 17) W.R.Knocke, J.e.Van Benshoten, M.J.Kearney
Kinetics of Manganese and Iron Oxidation by Potassium Permanganate and Chlorine Dioxide
JOURNAL AWWA, June 1991, pp80~87
- 18) 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)
- 19) 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)
- 20) 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, pp242~256 (1987)