

生物と膜ろ過による井水中の高濃度、 鉄、マンガン処理

Removal Treatment of High Concentration Fe and Mn in
Well Water by Treatment of Biology and Membrane.



(環)技術部第3技術室
去来川 辰 彦
Tatsuhiko Isagawa
(環)工務部 三重出張所
山 地 洋 樹
Hiroki Yamaji

生物処理および膜ろ過法を用いて、井戸水に含まれる高濃度の鉄、マンガンの除去を行った。その結果、高濃度の鉄は生物処理によって安定して除去されることが確認できた。また、高濃度マンガンは、低流速とし接触時間を長くすることによって除去が可能であった。

生物処理を利用した、高濃度の鉄およびマンガンの除去処理は、酸化剤を使用しないため、自然に優しい処理であるため、飲料水としての処理に適している。なお、膜ろ過については種々の検討・試験を実施中であり、その成果は次回報告する。

High concentration Fe and Mn included in well water were removed by using the biological treatment and the membrane filtration method. As a result, it was confirmed that high concentration Fe was stably removed by the biological treatment. And, high concentration Mn could be removed under low flow velocity and long contact time.

The method of removing high concentration Fe and Mn which the biological treatment was used is gentle to the earth and suitable as the drinking water. Various examinations are being executed about the membrane filtration now, and the result will be reported to the next time.

Key Words :

生 物 処 理
鉄 バクテリア
除 鉄
除 マンガン
膜

Biological treatment
Iron bacteria
Removal of iron
Removal of manganese
Membrane filter

まえがき

近年、工業化が急激に進み、その結果工業用水使用量も増加し井戸水も生活用水や工業用水として利用されるようになってきた。

一般に井戸水に含まれる鉄、マンガンはイオン状として存在しており、これらの物質は各用水として地上で使用する際に酸化物となり、使用目的により

種々の障害を引き起こす事が分かっている。このため、鉄、マンガンの除去技術は重要性が増しており、これまでその処理に多量の薬品や大規模な設備を必要とし、また操作も煩雑であった。本稿では、操作性と装置のコンパクト化および飲料水として強く要求されている“おいしい水”を念頭に生物による自然的な処理と、膜による高度処理を組み合わせ

たプロセスの検討と実証確認結果を次に報告する。なお、生物処理による鉄、マンガン除去に関する報告を行い、膜による高度処理に関しては成果がまとまり次第報告する。

1. 井戸水の用水化処理

第1図に水中の鉄、マンガンの除去技術を示す。井戸水を含む地下水の用水化処理において、溶存している鉄、マンガンを除去する技術は、物理化学的処理方法と生物学的処理方法に大別される。また、一般に除去対象物として問題となってくる項目として、鉄、マンガン以外に、SS、生菌などが挙げられる。

1.1 井戸水の除鉄除マンガン処理¹⁾

1) 物理化学的処理法

物理化学的処理方法は、鉄の場合、塩素などの酸化剤を利用し酸化反応によって固形物として析出させた後、凝集剤を添加し粗大フロック化させ、ろ過によって除去する方法である。また、一般にマンガンは容易には酸化されないため、触媒作用のあるマンガン砂などのろ材と酸化剤を併用した接触酸化による効率的な除去を行う。原水中の鉄、マンガンが多量にある場合または酸化反応が遅くコロイダル状である場合には、凝集槽や沈殿槽を必要とする場合もある。本手法の最大の問題点は、酸化剤・凝集剤などの薬品を大量に使用する事と

高濃度の場合、設備が大型化する事である。

2) 生物学的処理方法

生物学的処理方法は、鉄バクテリアによって水中に溶存する鉄、マンガンを除去する方法で、古くから緩速ろ過法においてなされたメカニズムである。この自然界に生息する鉄バクテリアを利用した除鉄除マンガンのメカニズムの詳細は、水中の鉄、マンガンが菌体中に取り込まれ、固定されることによって除去が可能と考えられている。

本手法は、薬品を使用しないため、環境に優しい処理方法として近年注目されている。

1.2 除濁・除菌処理

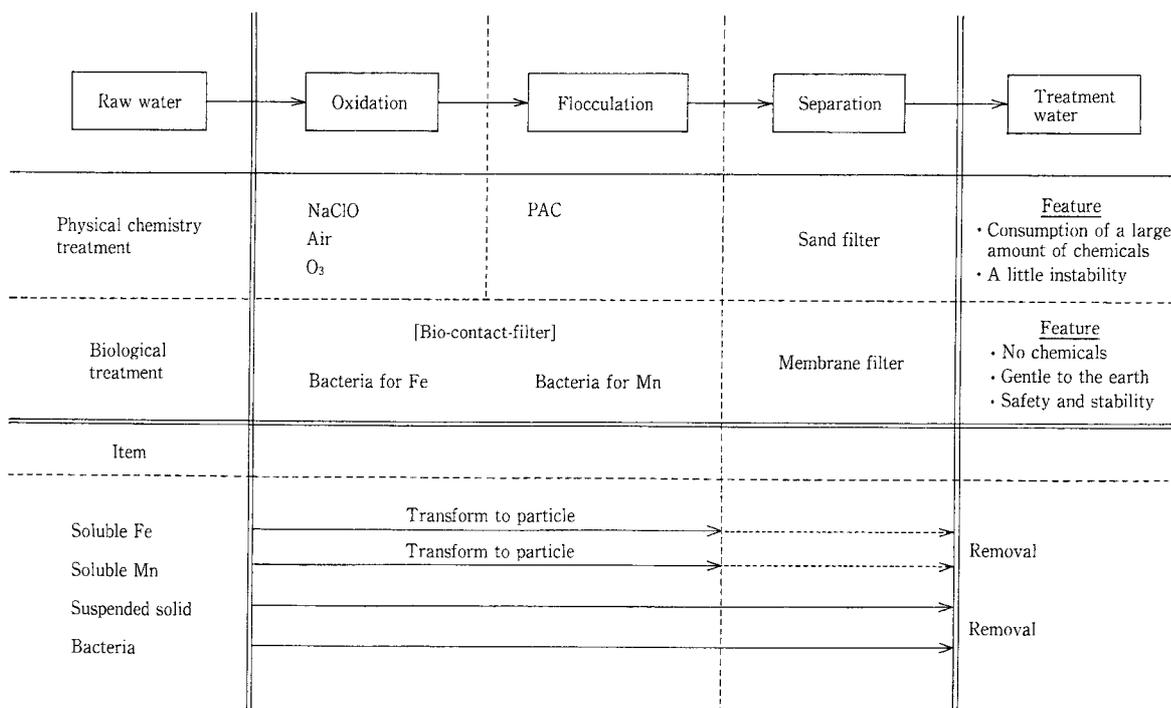
精密ろ過膜、限外ろ過膜などによる膜ろ過法は、わが国において小規模水道における高度浄水処理の新浄水技術として、厚生省によって認可され、最近では浄水設備の新設のみならず、更新の場合でも膜ろ過法を採用するケースが、簡易水道施設として急速に増加してきている²⁾。

精密ろ過や限外ろ過法の特徴は、溶解性有機物などは除去できないが、濁度で表されるような生菌を含む懸濁物質を確実にかつ安定して除去することが出来ることである。

2. 実験

1) 実験目的

除鉄、除マンガン処理方法として、生物を利用



第1図 水中の鉄、マンガン除去技術

Fig. 1 Removal technique of Fe and Mn from water

する方法は既報³⁾により報告されている。既報では、原水中の鉄、マンガンが共に低い濃度状態において鉄バクテリアによって安定して除去出来たことを確認している。

本報では、原水中の鉄、マンガン濃度が高濃度の場合において、薬品を使用しない生物処理による除鉄除マンガンが可能かの検討を行った。

2) 予備実験方法

高濃度鉄、マンガンを含む井水の処理では、従来法の凝集沈殿ろ過法を用いた場合大量の酸化剤が必要となってくる。そこで、今回の原水における酸化剤の必要量を予備実験として確認した。酸化剤として次亜塩素酸ナトリウムを用い、ピーカーテストにより行った。塩素酸化法による除鉄除マンガンテストでの塩素注入量は次の式より算出し設定した。

$$\text{理論塩素要求量} = 10.0 \times \text{NH}_3\text{N} + 0.64 \times \text{Fe} + 1.3 \times \text{Mn}$$

次亜塩素酸の添加量は、

- ① 60 ppm (鉄の理論塩素要求量+マンガンの理論塩素要求量×0)
- ② 80 ppm (鉄の理論塩素要求量+マンガンの理論塩素要求量)
- ③ 100 ppm (鉄の理論塩素要求量+マンガンの理論塩素要求量×2.6) とした。

3) BCF 実験フロー

第2図に実験フローを示す。今回の実験では、原水中の鉄、マンガン濃度が高いため2段階による除鉄・除マンガン処理を試みた。井水原水は原水槽で鉄バクテリアの生息のため曝気をし、水中への酸素供給を行い、原水ポンプを経由して鉄除去目的のBCF-1カラムへ給水する。BCF-1の処理水は、マンガン除去目的のBCF-2、BCF-3へ

並行して供給され、各々のカラムで処理される。ここで、BCF-2、BCF-3は充填材を変更し、除マンガン能力を比較した。BCF 処理水は、膜装置でろ過実験を行うため水槽に一旦受け、一定量保有した後にバッチ処理にて膜ろ過を行う。なお、BCFは当社登録商標名で、ろ材に球状・多孔質の無機質焼成品を用いた生物膜ろ過装置であり、このBCFは微生物保持能力が高く、空隙率が大きいことから高効率の処理が可能な装置である。

4) テスト装置

第3図に使用したBCFカラムの概要を示す。今回の実験では、BCF-1ろ材として多孔質セラミック(粒径7~8mm)、BCF-2ろ材として同じく多孔質セラミック(粒径5~6mm)、BCF-3ろ材として、アンスラサイト(1.5mm)+砂(0.6mm)を使用した。また、膜装置は、自動空気逆洗が可能な、0.2μm孔径のPP製膜のMF膜ユニット⁴⁾を使用した。

5) 実験条件

原水水質の分析結果を第1表に示す。今回の処理対象水には高濃度の鉄、マンガンを溶存している。また、シリカ濃度も高いことから、酸化反応が進むには不利な条件であることが分かる。

一方、BCFを用い原水を処理した時の処理水質は、次に示すように水道水質基準に合致するものとした。

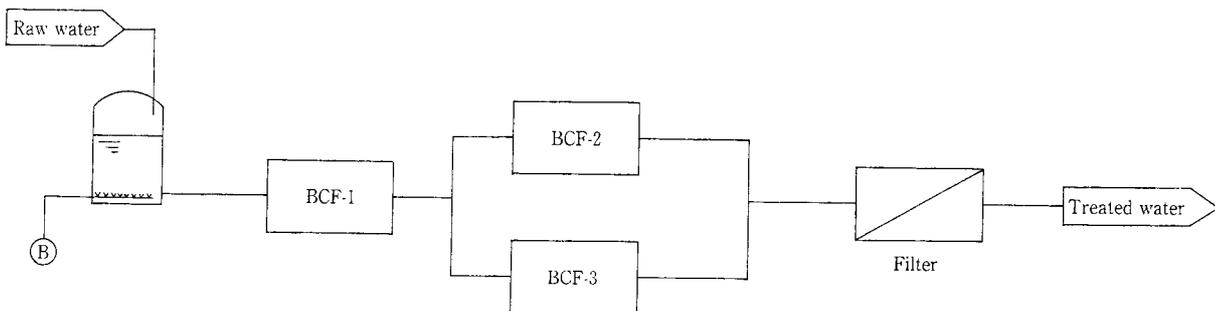
水質 全鉄 < 0.3 ppm
全マンガン < 0.05 ppm

また、処理流量は、通水LV=150 m/日を目標としたが、鉄、マンガンの除去能力に応じ随時変更した。

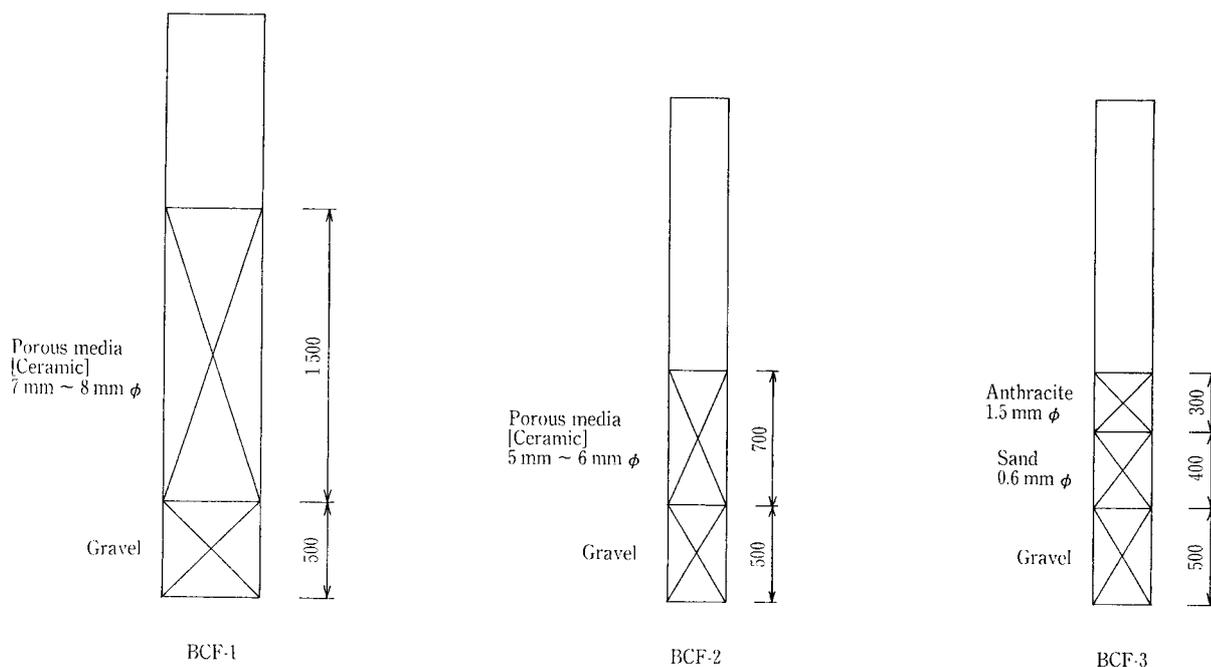
3. 実験結果

3.1 塩素酸化法による除鉄、除マンガン処理 (予備実験)

結果を第4図に示す。次亜塩素酸の添加量が理論



第2図 テスト装置のブロックフロー
Fig. 2 Block flow of test unit



第3図 テストカラムの概略図
Fig. 3 Schematic diagram of test columns

第1表 原水水質
Table 1 Quality of raw water

Sample name	Unit	Sample-1	Sample-2	Average
Temperature	℃	22.5	22.4	22.5
Turbidity	ppm	33.8	14.7	24.3
Color	—	150	60	105.0
pH	—	6.8	6.6	6.7
Conductivity	μS/cm	183	200	191.5
M-Alkalinity	mg/l as CaCO ₃	60.6	59.5	60.1
P-Alkalinity	mg/l as CaCO ₃	0	0	0
Total hardness	mg/l as CaCO ₃	61.6	61.4	61.5
Ca hardness	mg/l as CaCO ₃	27.8	29.8	28.8
Ma hardness	mg/l as CaCO ₃	33.8	31.6	32.7
COD Mn	mg/l	0.5	1.0	0.8
Free carbonic acid	mg/l	18.9	29.7	24.3
Chloride ion	mg/l	3.02	3.52	3.3
Sulfuric acid ion	mg/l	22.9	23.5	23.2
Nitrate ion	mg/l	<0.1	<0.1	<0.1
Phosphate ion	mg/l	<0.1	<0.1	<0.1
Silica	mg/l	63	66.1	64.6
Ammonium ion	mg/l	0.02	0.16	0.09
Iron	mg/l	8.2	6.56	7.4
Manganese	mg/l	1.13	1.04	1.1
TOC	mg/l	<0.5	<0.5	<0.5

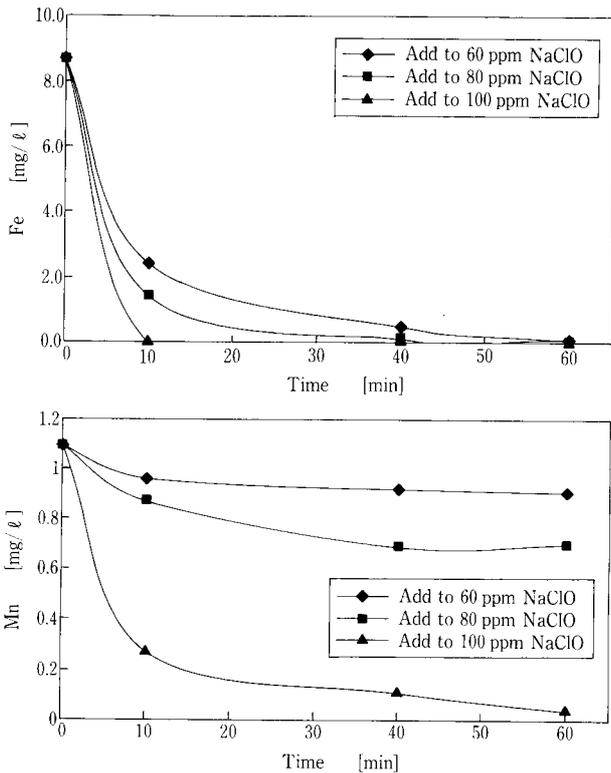
等量以下の場合、鉄の酸化が時間経過と共に進んでいくのに対し、マンガンは酸化はほとんど進行していない。鉄の酸化はマンガンに対して優先的に行われている。また、鉄を完全に除去するための塩素要求量は、鉄濃度に対して等量以上であれば、60分以内に除去が可能であった。一方、鉄と同時にマンガン完全に除去するためには、マンガンの理論塩素要

求量に対し2.6倍の塩素量を注入し60分の反応時間が必要である事が分かった。

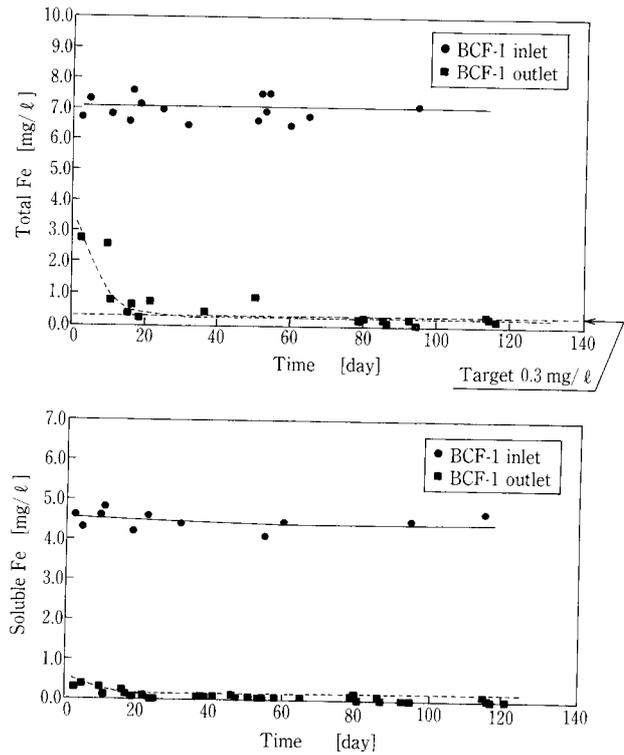
この結果より、塩素酸化法による、高濃度の鉄、マンガン除去処理は、過剰な薬品の使用と長い反応時間が必要である事が確認された。

3.2 BCFによる除鉄、除マンガン処理

予備実験で明らかかなように、酸化剤による除鉄除



第4図 次亜塩素酸添加による鉄、マンガン除去能力
Fig. 4 Removal ability of Fe and Mn by NaClO addition



第5図 BCF-1 カラムの除鉄性能
Fig. 5 Removal efficiency of Fe by BCF-1

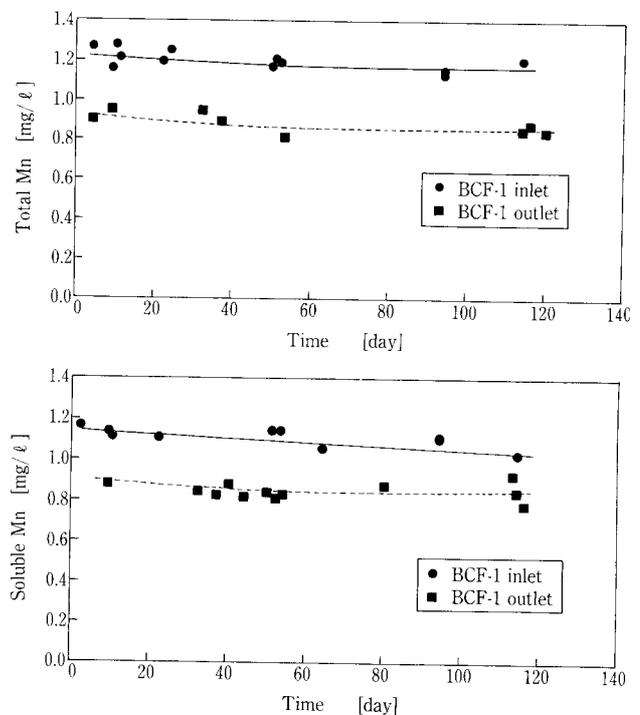
マンガン処理は、過剰の酸化剤と長い反応時間が必要であるのに対し、次に示す生物処理では、薬品を全く使用しないため自然に優しい処理方法である。

1) 1段処理 (除鉄)

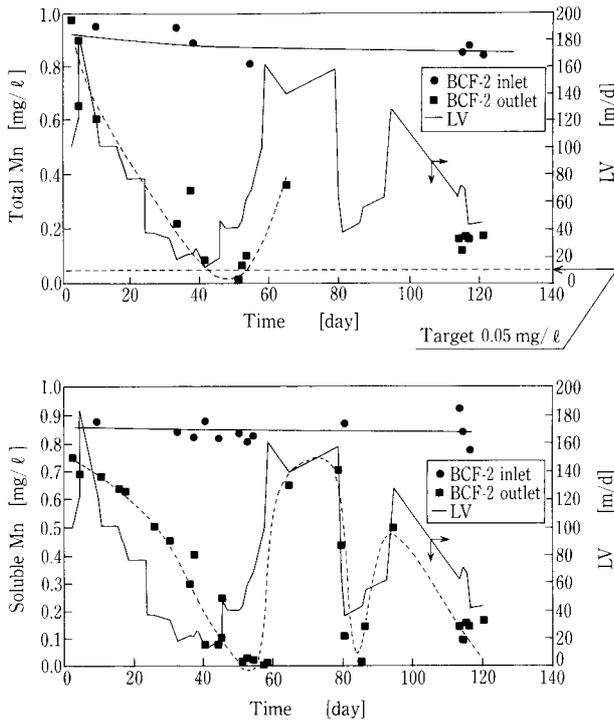
第5図にBCF-1の鉄除去性能を示す。濃度測定は、鉄、マンガン共、溶存鉄濃度と全鉄濃度(固形物鉄+溶存物鉄)を測定した。なお、今回の実験の鉄バクテリアは、他の処理設備より植菌を行なった。

BCF-1入口の鉄濃度は、原水槽での曝気の影響で幾分低下し、全鉄が6.5~7.5 ppm、溶存鉄が4~5 ppmであった。また、通水流量はLV=150 m/dで開始した。その結果、処理水中の溶存鉄濃度は、実験開始初期から優れ、実験開始後20日経過時点で低濃度領域で安定した。一方、全鉄の除去能力は、実験開始から性能が悪く、暫く継続して高い値が見られ、安定した処理が可能となるまでに50日程度必要であった。

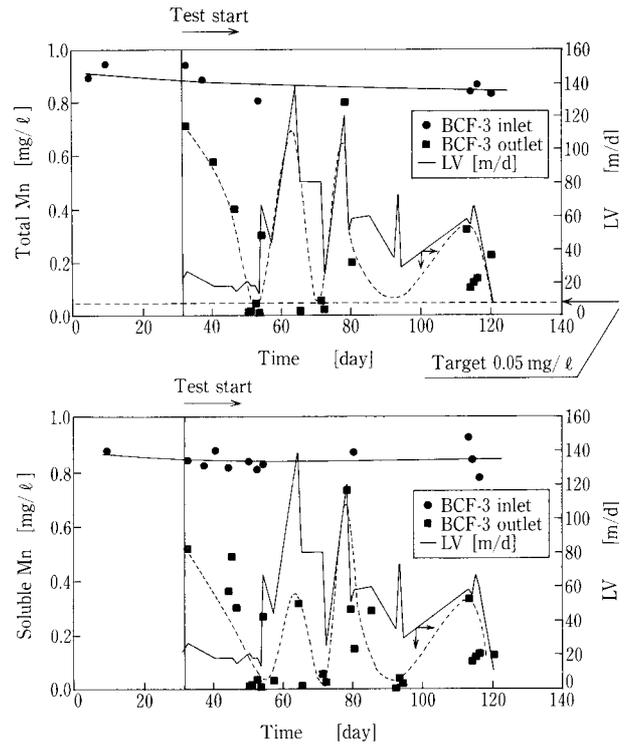
これらの現象は、鉄バクテリアの特性である水中の第1鉄を水酸化第2鉄として菌体内部あるいは外部に沈積する性質が最初に現れたため、まず溶存鉄が除去されたと判断できる。また、全鉄のリークは、その大部分が酸化物状態であり、実験



第6図 BCF-1 カラムの除マンガン性能
Fig. 6 Removal efficiency of Mn by BCF-1



第7図 BCF-2 カラムの除マンガン性能
Fig. 7 Removal efficiency of Mn by BCF-2



第8図 BCF-3 カラムの除マンガン性能
Fig. 8 Removal efficiency of Mn by BCF-3

開始から BCF ろ材のろ過能力が機能するまでの間、安定処理が出来なかったと考えられる。

2) 2段処理 (除マンガン)

第6図に BCF-1 のマンガンの除去性能を示す。図からも分かるように、BCF 1 段ではマンガンは僅かしか除去されずに、BCF-1 処理水中にリークしてくる。全マンガン、溶存マンガンともにリーク濃度が同等であることから、マンガンは BCF-1 では酸化されずイオン状のままリークしていることが分かった。

次に BCF 2 段による除マンガンの検討を行った。BCF-2 の充填ろ材は、BCF-1 と同種とし粒径を小さくし接触効率を向上させた。また、並列設置の BCF-3 はさらに接触効率向上のために充填ろ材をアンスサイト・砂の組合せとした。

その結果を第7, 8 図に示す。BCF-2 は運転開始直後は LV=150 m/日としたが、処理性能が良くないため、LV を低くした。また BCF-3 は運転開始直後から通水 LV ≒ 20 m/日程度で馴養期間を設けた。

通水 LV を低下させる事で、マンガンの除去性能は向上している。特に接触効率を向上させた BCF-3 では、実験開始後50日を経過し、通水

LV ≒ 20 m/日の条件で、全マンガン濃度 < 0.05 ppm を達成する事が可能であった。

3. 3 逆洗後の影響

1) 水逆洗

第9図の A に BCF-1 カラムの水逆洗後の差圧の上昇および鉄の除去性能を示す。図では、洗浄直後の差圧を「0 cm」として表記した。また逆洗は LV=30 m/h で10分間行った。逆洗終了直後から差圧の上昇が始まり、短時間で差圧が上昇し5~6時間後に40 cm を越えその後も急激に上昇している。また、洗浄後の鉄の除去性能は、処理目標値の < 0.3 ppm を達成するまでに、4時間程度必要であった。

逆洗後の差圧の上昇が早いことから、逆洗間隔が短くなる事が予想される。水逆洗 LV=30 m/h では洗浄が不十分であると考えられる。一方、逆洗後の鉄の除去性能は、約4時間後に < 0.3 ppm を達成した。

2) 気水逆洗

第9図の B に BCF-1 カラムの逆洗法として、前記、水逆洗方法に対して洗浄効果向上のために気水洗浄法を採用した時の差圧上昇および鉄の除去性能を示す。図の表記は、前記と同様に逆洗直

後の差圧を「0 cm」とした。洗浄方法は、逆洗 LV=30 m/h で通水し、同時に短時間で大量のエアを送り込み数回繰り返す洗浄方法を採用した。その結果、逆洗後6時間を経過した時点での差圧の上昇は5 cm 以下と非常に小さい。これは、間欠曝気逆洗方法によって、充填材の内部まで洗浄が行き届き、生物によって補足された鉄成分が十分に洗浄されたためと考えられる。また、逆洗によって心配された処理性能の低下も、水逆洗と同等以下で洗浄後3時間程度で処理目標値の<0.3 ppm を達成し、回復能力として違いがない事を確認した。

4. まとめ

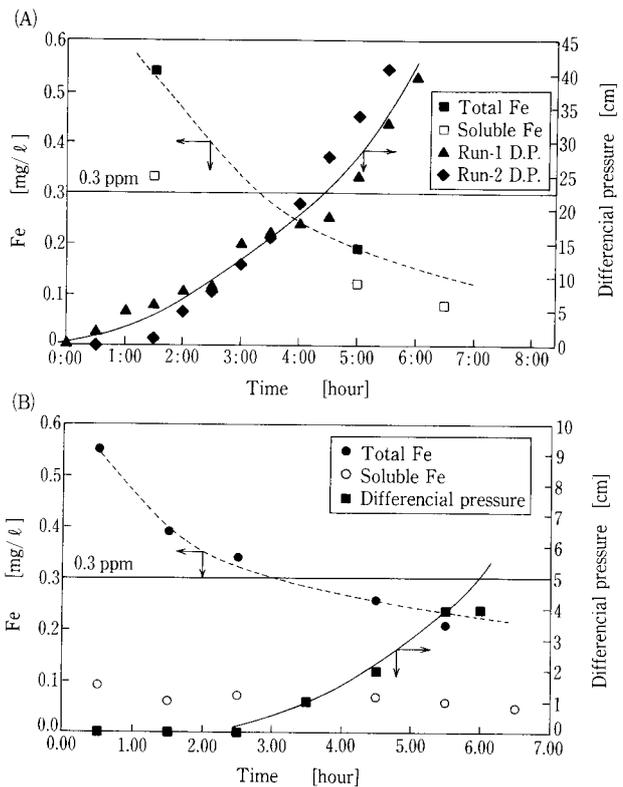
井水中の高濃度鉄、マンガン除去処理において、生物処理の適用を検討した。その結果次の事が明らかとなった。

- 1) BCF 1 段処理において LV=150 m/d の条件で、高濃度鉄は、処理水質<0.3 mg/l の処理が可能であった。
- 2) BCF 2 段処理において LV=20 m/d の条件で、高濃度マンガンは、処理水質<0.05 mg/l の処理が可能であった。しかし、設備化にあたっての経済性能など問題もあるため今後の検討課題とする。
- 3) 逆洗方法としては、充填材内を十分に洗浄するための、気水洗浄が必要であった。逆洗後の、鉄の除去能力の回復は、約3時間程度であった。

むすび

生物処理を利用した BCF による除鉄除マンガン装置は、現在既に実用化されており順調に運転を行っている⁵⁾。このプロセスの特長として、

- ① ランニングコストの低減（薬品使用量の低減）が可能。
 - ② 薬品を使用しないため、天然水であり、トリハロメタンなどの副生成物がなく自然に優しい処理方法である。
 - ③ メンテナンスが容易。
- などがある。



第9図 BCF-1 カラムの逆洗後の処理性能

Fig. 9 Treatment performance after backwash of BCF-1

当社では、既報により低濃度の鉄、マンガンを生生物処理によって除去が可能であることを確認している。今回の報告で高濃度の鉄、マンガンへの適用を検討した結果、鉄、マンガンの処理能力に差があるものの、水道法基準を満足する水質を得ることが出来た。今後、高濃度マンガンの処理能力の向上、及びその運転条件を確立することが必要である。

【参考文献】

- 1) 高井雄ほか：用水の除鉄・除マンガン処理，産業用水調査会
- 2) 土屋悦輝ほか：水のリスクマネジメント実務指針
- 3) 松下滋ほか：神鋼パンテック技報 Vol.37, No.3 (1993), p.24.
- 4) SP メムコア
- 5) 自然ろ過施設：京都府城陽市上下水道部

連絡先

去来川 辰彦 環境装置事業部
技術部
第3技術室
TEL 078-232-8098
FAX 078-232-8056
E-mail t.isagawa@pantec.co.jp