망간모래여과를 이용한 강변여과수의 망간제거

김충환† · 김학철 · 김한승 · 김범수 · 안효원

한국수자원공사 수자원연구원

Manganese Removal of Bank Filtrate using Manganese Sand Filtration

Chung-Hwan Kim† · Hak-Chul Kim · Han-Seung Kim · Berm-Soo Kim · Hyo-Won Ahn

Korea Institute of Water and Environment, Korea Water Resources Corporation

(Received 2 March 2004, Accepted 25 August 2004)

Abstract : Pilot-scale experiments were performed for the treatment of bank filtrate containing high manganese concentration around 2 mg/L using rapid manganese sand filtration to investigate effects of oxidant dose and pH control on the removal efficiency of manganese. For theoretical dose ranges of oxidant (sodium hypochlorite) between 3 and 4 mg/L, the manganese concentration of effluent was 0.57 mg/L, which corresponded to 72.5% removal and was higher than drinking water quality standards of 0.3 mg/L. For excess dose ranges of oxidant between 4 and 8 mg/L, the manganese concentration of effluent was reduced to 0.14 mg/L, which corresponded to 94.5% removal, but the residual chlorine concentration was over 1.0 mg/L. On the other hand, manganese removal efficiency drastically increased up to the value of 98.0%, which is equivalent to the effluent concentration of 0.03 mg/L by controling pH to the range between 7 and 8 for the theoretical dose of oxidant. Consequently, these results indicated that appropriate dose of chemicals, such as oxidant and alkali, and continuous monitoring of manganese should be necessary to obtain efficient removal of manganese and to optimize the maintenance of treatment facilities for the treatment of bank filtrate with high concentration of manganese.

keywords : Bank filtration, Manganese removal, Manganese sand, Chlorination, pH control

1. 서 론

강변을 따라 대수층을 통과한 강변여과수는 물리적, 화학적 및 생물학적으로 자연정화되어 있어, 수질오염이 진척되어 있는 하천의 중·하류와 같은 지역에서 수도원수로 취수하는 경우가 많다. 강변여과의 장점으로는 흡착에 의한 탁도 유발물질 제거, 균등한 수질의 여과수 확보, 병원성 미생물 제거, 생분해 가능한 유기물 분해 등으로 인해 안정적인 수원을 확보할 수 있다는 점이다(Kuehn, 2000). 이와 더불어 장시간의 여과로 인해 수질오염사고 발생에 대한 완충작용도 기대할 수 있다. 반면, 단점으로는 배후 농지에 존재하는 오염물질이 자연 지하수를 통하여 강변여과수에 혼입되어 수질오염을 일으킬 수 있다는 점이다. 또한 토양에 존재하는 높은 농도의 철(Fe)과 망간(Mn)이 강변여과수중으로 녹아들어 여러 문제들을 유발시킬 수 있는 점을 들 수 있다(Williams et al., 1986). 망간은 지구상에 12번째로 많이 존재하는 원소로 철 다음으로 널리 분포하는 금속이다. 수중에서 용존망간의 존재는 이산화탄소의 작용에 의한 것으로, 혐기성조건에서 미생물활동으로 유기물질이 분해되면서 생성된 이산화탄소가 불용성으로 존재하는 망간을 환원시켜 용존상태로 만드는 것이다(O'Conner, 1971). 일반적으로 담수에서 망간은 지표수보다는 지하수에 많이 포함되어 있다(Sommerfeld, 1999).

수중에서의 망간의 농도는 우리나라의 경우 먹는물 수질기준에 0.3 mg/L로 규정하고 있으나, 미국수도협회(AWWA)에서는 0.01 mg/L 이하로 유지하도록 제시하고 있으며, 일본의 경우 감시항목으로 0.01 mg/L이하로 규정하고 있다(Williams et al., 1986; 김, 1999). 먹는물 중에 망간이 0.02 mg/L이상 존재할 경우 철박테리아(*Clonothrix, Crenothrix*)에 의한 이취미 발생과 더불어 수산화물, 산화망간 등이 급배수관에 피복되어 통수능의 감소를 유발한다고 보고되었다(정, 2001).

수중에서의 용존망간의 제거 방법으로는 크게 산화법, 접촉산화법, 생물처리법으로 나눌 수 있다(Mouchet, 1992). 산화법으로는 공기폭기에 의한 산화, 염소산화, 과망간산칼륨산화, 오존산화와 같이 산화제를 이용하여 용존망간을 석출시켜 생성된 수화이산화망간($MnO_2 \cdot nH_2O$)의 콜로이드를 응집침전·급속여과 등으로 고액분리해서 제거하는 방법이다. 그러나 망간은 중성단계에서는 공기로 산화되는 속도가 매우 느리고 염소산화에도 촉매물질이 없는 한 산화속도는 매우 느리다(淺田, 1958). pH를 9.6 이상으로 하면 공기폭기와 안트라사이트의 여과지로 여과속도 100 m/일에서 완전여과할 수 있다는 보고(趙, 1993)가 있지만, pH의 무리한 제어가 필요하여 정수처리로서는 경제적으로 무리가 있다.

† To whom correspondence should be addressed.
chkim@kowaco.or.kr

과망간산칼륨산화의 경우는 염소를 사용한 경우보다 적은 당량에서 망간이 제거되지만(한 et al., 2003), 산화된 고형물에 의한 손실수두의 증가가 예상된다. 접촉산화법으로는 촉매로서 이산화망간이 코팅된 망간모래를 이용하고 산화제로서는 염소를 이용하여 망간모래 표면에서 빠른 산화가 일어나도록 하는 망간모래여과법이 일반적이다. 일반모래를 이용하는 공정에서도 Mn^{2+}을 함유한 물에 염소를 첨가하고 모래여과를 계속해 가면 여과사의 표면이 망간산화물로 피복되어 망간모래가 된다. 망간산화여재의 전단에서 염소의 첨가에 의해 망간의 산화가 일어나고, pH 6.0과 그 이상에서 효과적이고(Knocke et al., 1988), 망간산화여재에서 산화제가 없을때에는 망간은 흡착에 의해서만 제거된다고 보고하고 있다(Knocke et al., 1991). 이외에 허니컴튜브나 회전원판을 이용한 생물처리법이 있으나, 제거율이 32~93 %로 완전제거가 어렵고, 특히 동절기에는 그 효과가 떨어져 안정성이 결여되는 것으로 알려져 있다(神保 et al., 1999).

본 연구에서 사용한 낙동강 중류지역의 강변여과수는 고농도의 망간을 함유하는 것으로 나타나, 여러 가지 망간 제거법 중 실제공정에의 적용성이 높고 고농도의 망간을 제거하는 장기간의 운전에 적합한 공정으로 망간모래여과법을 선정하여 파일롯트 플랜트 실험을 실시하였다. 따라서 본 연구에서는 망간모래공정의 적용에 따른 고농도의 망간을 함유하는 원수의 효율적인 제거공정을 위한 염소의 주입농도 및 pH의 영향을 검토하였다.

2. 이론적 고찰(망간모래의 접촉산화작용)

망간에는 Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ, Ⅵ, Ⅶ가가 존재하지만 자연계에서는 통상 Ⅱ와 Ⅳ의 2종류 외에는 존재하지 않는다. 수중에는 일반적으로 Ⅱ의 이온상태로 존재하며 Ⅶ의 망간은 오존 등의 특별히 강력한 산화력을 갖는 산화제로 산화하지 않는 한 생성되지 않으므로 자연수중에서는 대체로 존재하지 않는다. 망간은 철과 함께 무색의 이온상태로 수중에 용해되어 있다. 아울러 중성부근의 수중에서 망간의 형태는 Table 1과 같다.

Table 1에서 제거대상이 되는 것은 용존 상태의 Mn^{2+}이온으로 $Mn(HCO_3)_2$의 형태로 존재하게 된다. +4가로 산화된 Mn^{4+}이온의 망간에는 이산화망간(MnO_2), 수화이산화망간($MnO_2 \cdot nH_2O$)이 있는데, 이들은 이온상태가 아닌 고체상태로 수중에 존재하므로 현탁물질로서 고액분리로 제거할 수 있다. 그러나 용존산소만으로 Mn^{2+}를 Mn^{4+}로 산화하는 것은 사실상 불가능하여, 일반적으로 산화제를 사용하게 된다. 각 산화제에 따른 망간의 산화반응식과 주입량은 Table 2와 같다.

염소를 이용한 경우의 망간 산화는 촉매가 없으면 매우 느리게 수 시간부터 수십 시간에 이르지만 촉매가 존재하면 산화속도는 현저하게 커지고 몇 분 이내에 완료된다(月保 et al., 1994). 접촉산화작용에 의한 망간제거는 망간의 흡착에 의한 제거와 촉매재생의 두 반응으로 표현할 수 있다.

Table 1. Forms of manganese under neutral condition

	(1) Ox↔Red (2) Ox↔Red(3)		
Oxidation number	+2	+4	+7
Typical form	$Mn(HCO_3)_2$ $MnSO_4$	$MnO_2 \cdot nH_2O$	$KMnO_4$

Table 2. Oxidation reaction equation of manganese by various oxidants

Oxidant	Oxidation Reaction	Theoretical addition rate
Cl2	$Mn^{2+}+Cl_2+2H_2O \rightarrow MnO_2(s)+2Cl^-+4H^+$	1.29 mg/mg
ClO2	$Mn^{2+}+ClO_2+2H_2O \rightarrow MnO_2(s)+ClO_2^-+4H^+$	2.46 mg/mg
KMnO4	$3Mn^{2+}+2KMnO_4+2H_2O \rightarrow 5MnO_2(s)+2K^++4H^+$	1.92 mg/mg
O3	$Mn^{2-}+O_3+H_2O \rightarrow MnO_2(s)+O_2+2H^-$	0.88 mg/mg
NaOCl	$Mn^{2+}+NaOCl+H_2O \rightarrow MnO_2(s)+Na^-+Cl^-+2H^+$	1.36 mg/mg

[망간제거반응(흡착반응)]

Mn^{2+}를 함유한 원수에 필요량의 염소를 가하고 수화이산화망간($MnO_2 \cdot H_2O$)을 코팅시킨 망간모래층을 통과시키면 Mn^{2+}는 $MnO_2 \cdot H_2O$의 표면에 흡착되어 제거된다.

$$Mn(HCO_3)_2 + MnO_2 \cdot H_2O \rightarrow MnO_2 \cdot MnO + 2H_2O + 2CO_2$$

[재생반응(산화반응)]

흡착된 +2가 망간은 이산화망간의 촉매작용과 염소에 의해 산화되어 $MnO_2 \cdot H_2O$가 되고 기존 $MnO_2 \cdot H_2O$표면에 결합한다.

$$MnO_2 \cdot MnO + H_2O + Cl_2 \rightarrow 2MnO_2 + 2HCl$$

여기서 새롭게 생성된 $MnO_2 \cdot H_2O$는 같은 형태의 촉매작용을 갖고 다음의 Mn^{2+} 이온산화의 촉매로서 작용한다(和田, 1996). 위의 두 반응은 전체 반응식으로서 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$Mn(HCO_3)_2 + MnO_2 \cdot H_2O + Cl_2 \rightarrow 2MnO_2 + H_2O + 2HCl + 2CO_2$$

3. 실험장치 및 방법

3.1. 실험장치

원수는 낙동강 중류 K지역에 위치한 취수정으로부터 강변여과수를 인입하여 원수탱크에 저장 후 분배조를 통해 망간접촉여과 칼럼내부로 유입되게 하였다(Fig. 1). 본 공정의 시설용량은 15 m^3/일이며, 망간접촉여과지의 장치구성 및 운전사양은 Table 3과 같다. 망간접촉여과지 내에서의 여과속도는 120 m/일로 일반 급속여과 조건 120~160 m/일과 유사하게 운전하였으며, 여과지 역세척은 물과 공기를 병용하여 실시하였다. 본 공정에 사용된 망간모래는 일본원료주식회사 제품으로 일본수도협회 규격 (JWWA A103-1988)에 부합하였으며(Table 4), 유효경 1.0 mm의 망간모래를 여과지 내에 1.2 m 높이로 충진하였다(日本水道協會, 1998; 2000).

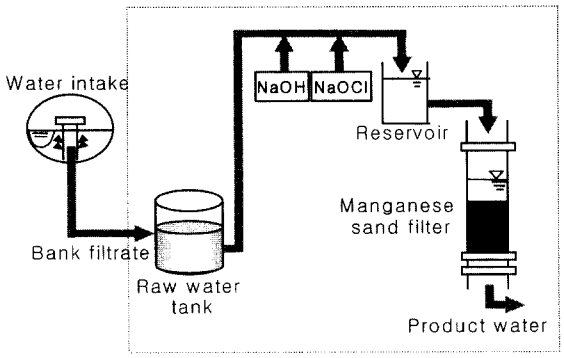

Fig. 1. Schematic diagram of pilot plant.

Table 3. Specifications of maganese contact filtration process

Item	Specification of system
Capacity	15m^3/day
Type	Filtration
Size	D400㎜(A=0.126㎡), H=1.2m
Linear velocity	120m/day
EBCT	14.5min
Space velocity	4.13/hr
Sand	Effective size≤1.0㎜, Uniformity coefficient≤1.7
Method of backwashing	Water + Air back washing

Table 4. Specifications of manganese sand used in the process of manganese contact filtration

Item	JWWA	Sand
Specific gravity	2.57~2.67	2.5
Manganese adsorbed(mg/g)	〉0.3	0.49
Effective size(mm)	0.45~0.70	0.983
Uniformity coefficient	≤ 1.7	1.376
Maximum diameter(mm)	≤ 2.0	2.243
Minimum diameter(mm)	≥ 0.3	0.365

3.2. 실험방법

본 파일롯트 플랜트 공정에서는 강변여과수 원수 내 용존망간(Mn^{2+})의 적절한 처리를 위해 수화이산화망간($MnO_2 \cdot H_2O$)을 코팅시킨 여과사(망간모래)를 이용한 망간접촉여과 공정을 적용하였다.

운전초기 망간제거를 위해 원수에 산화제로 염소(NaOCl)를 주입하였으며, 주입염소농도는 망간모래 유출수에 잔류염소농도가 0.5~1.0 mg/L 유지되도록 하였다. 이 때 염소주입농도의 변화가 망간제거에 미치는 영향을 파악하기 위하여 시기에 따라서는 이론적인 염소농도보다 1~2배정도 높은 염소를 주입하였다. 이후 고농도의 망간을 보다 효과적으로 제거하기 위해 pH를 조절하였는데, pH가 평균 6.5인 원수에 알칼리제(NaOH)를 주입하여 원수의 pH가 7~8정도가 되도록 조정하였다. 모든 약품의 최적주입량은 자테스트(Jar test)를 통해 결정하였으며, 주입된 약품은 배관 내 라인믹서(line mixer)를 통해 충분히 혼합되도록 하였다. 파일롯트 플랜트 실험에서의 주요 분석항목들은 HACH사제 potable 분석계로 측정하였으며, 특히 망간, 철, 잔류염소는 분광광도계(DR 890, HACH사)로 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 원수 수질

파일롯트 플랜트 운전기간(2002. 4~2003. 4)동안 유입원수의 수온은 14.9~23.2(평균 18.7)℃, pH가 6.30~7.25(평균 6.54)로 계절적으로 큰 편차는 보이지 않았다.

또한 일정기간(2001. 8~2002. 5) 동안 원수의 알칼리도를 측정한 결과 50.8~65.2(평균 58.5) mg/L로 나타났다. 탁도는 0.10~1.67(평균 0.24) NTU, 철의 농도는 0.00~0.50(평균 0.04) mg/L로 먹는물 수질기준의 탁도 0.5 NTU, 철 0.3 mg/L보다 낮게 유입되었다. 반면 망간의 경우 0.80~3.40(평균1.97) mg/L로 먹는물 수질기준 0.3 mg/L보다 높게 유입되었다(Fig. 2).

플랜트 운전기간 동안 유입 원수의 망간 농도는 운전초기에 최고 3.40 mg/L, 평균 2.23 mg/L로 유입되었으나, 2002년 12월 이후에는 최고 1.90 mg/L, 평균 1.53 mg/L정도로 낮아지는 경향을 나타냈다. 실제 운전기간 중 유입원수의 망간농도가 최고였던 시기는 10월경이었고, 동절기에 접어들면서 다소 낮아지는 경향을 나타냈지만, 원수 수질의 망간농도 변화와 계절적 요인의 직접적인 연관성에 대해서는 지속적인 플랜트의 장기운전에 따른 원수 수질 데이터의 확보를 통하여 판단할 수 있다.

4.2. 염소주입농도의 영향

일반적으로 염소주입량은 원수 중에 존재하는 철, 망간 및 유기물질(본 연구에서 사용한 원수의 암모니아성질소농도는 0.01~0.56 mg/L 및 TOC는 0.5~1.04 mg/L로 농도는 매우 낮음)의 농도를 고려하여 주입하나, 본 연구에서는 망간의 염소산화시의 이론적 주입량과 여과지의 망간모래 관리를 위하여 유출수중의 잔류염소농도가 0.5~1.0 mg/L

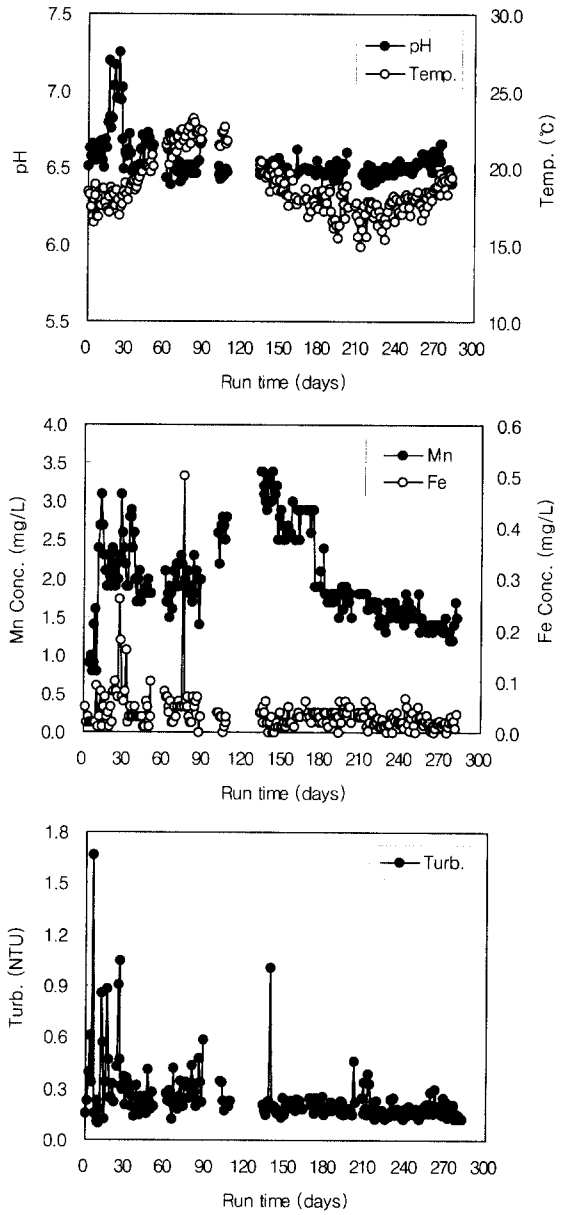

Fig. 2. Temperature, pH, Fe, Mn and turbidity in Raw Water (2002. 4. 8～2003. 4. 2).

가 유지되도록 염소주입농도를 조절하였다. 우선 운전 초기에 염소를 단독으로 주입한 기간인 2002. 4. 8～2002. 12. 16중에 염소주입농도가 3～4 mg/L이었을 경우, 생산수 망간농도는 0.05～1.70(평균 0.57) mg/L로 먹는물 수질기준을 만족하지 못하였다. 이 때 생산수 잔류염소농도는 0.10～3.63(평균 1.56) mg/L이었다. 또한 일시적으로 염소주입농도가 망간제거에 미치는 영향을 파악하기 위해 염소주입농도를 1～2배정도 높여 약 4～8 mg/L로 주입하였으며, 그 결과 생산수 망간농도는 0.01～0.57(평균 0.14) mg/L로 염소주입농도 3～4 mg/L일 때의 생산수 평균 망간농도 0.57 mg/L보다 낮았다. 이 때 생산수 잔류염소농도는 0.30～5.52(평균 2.60) mg/L이었다. 본 실험을 통해 Fig. 3～4에 나타낸 것과 같이 망간접촉여과공정에서 원수의 망간농도에 대해 염소산화의 이론적 염소주입량 2.6 mg/L에 근접한

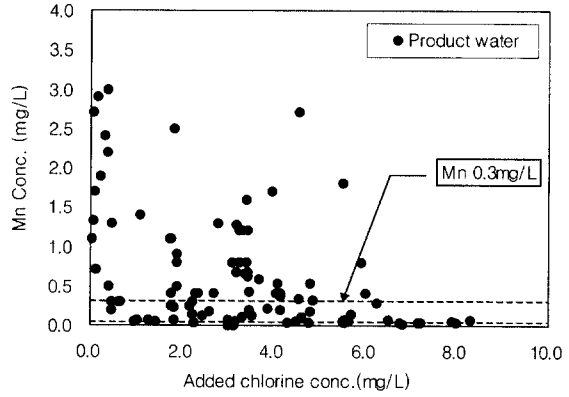

Fig. 3. Manganese concentrations of product water as a function of chlorine dose (before filtration) (2002. 4. 8～2002. 12. 16).

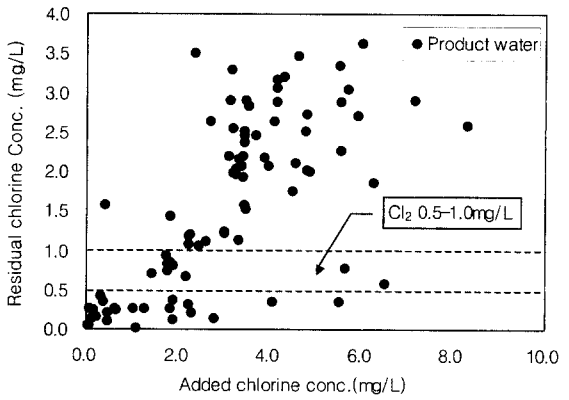

Fig. 4. Residual chlorine concentration of product water as a function of chlorine dose (2002. 4. 8～2002. 12. 16).

염소주입농도에서의 망간제거율은 낮았으며, 이론주입량의 2배의 염소주입량에서 망간제거 효율은 향상되는 것으로 나타났지만 처리수의 망간농도는 먹는물 수질기준 농도를 만족하지는 못하였다. 이는 촉매존재하에서의 염소처리에 있어서 염소농도의 증가에 대한 망간제거효율은 효과적이지 못하다는 것을 의미한다. 또한 고농도의 염소주입시 생산수 잔류염소농가 1.0 mg/L를 초과하여, 실제 공정에서는 생산수 잔류염소농도 제어가 필요함을 시사하였다.

4.3. pH의 영향

일반적으로 망간의 산화환원전위가 높아 산화제를 이용한 처리에서는 알칼리영역에서의 처리효율이 높고(趙, 1993), 염소와 망간산화여재를 이용한 실험에서도 알칼리에서의 망간제거율이 높다는 보고가 있다(和田, 1996). 4.2의 결과와 같이 고농도의 망간을 함유하는 강변여과수의 망간접촉여과공정에서 염소처리만으로는 망간이 충분히 제거되지 않아, 고농도의 망간을 보다 효과적으로 제거하기 위해서 원수의 pH를 조정하여 실험을 실시하였다.

우선 pH를 조정하지 않은 상태에서 망간 제거를 위해 원수에 산화제로 염소(NaOCl)를 약 3～4 mg/L정도 주입하였다. 그 결과 Fig. 5와 같이 이 시기의 원수 망간농도 2.07 mg/L에서 망간모래를 통과한 생산수의 망간농도는 0.05～

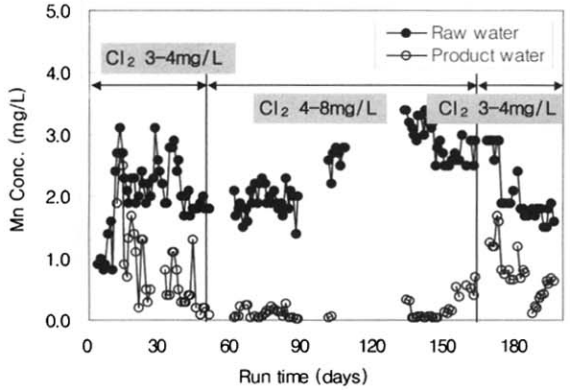

Fig. 5. Manganese concentration of raw and product water as a function of chlorine dose without pH control (2002. 4. 8～2002. 12. 16).

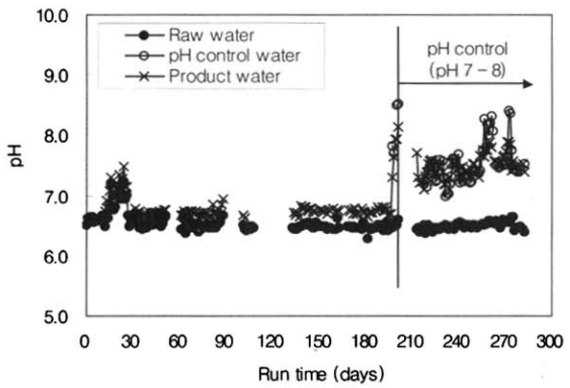

Fig. 6. pH in raw and product water before and after pH control (2002. 4. 8～2003. 4. 2).

1.70(평균 0.57) mg/L로 먹는물 수질기준 0.3 mg/L를 초과하였고, 망간의 평균 제거율은 72.5 %이었다. pH가 평균 6.54인 원수에 알칼리제 (NaOH)를 주입하여 Fig. 6과 같이 원수 pH가 7～8이 되도록 상향조정한 후 전염소 처리한 원수를 망간모래에 접촉시켰으며, pH 조정 결과 생산수 망간농도는 0.02～0.06(평균 0.03) mg/L이였고, 평균 제거율은 98.0 %로 망간의 충분한 제거 및 망간모래에 의한 망간의 안정적인 처리가 가능하였다. 이 때 생산수 잔류염소농도는 Fig. 7과 같이 0.53～2.23(평균 1.37) mg/L이였으며, pH 조정 전, 후의 원수 및 망간의 생산수 전체 수질은 Fig. 8과 같다. 따라서 강변여과수 원수 중 탁도 및 철의 농도가 낮은 반면 망간의 농도가 매우 높은 원수의 경우 망간의 제어를 위해 망간접촉여과공정의 도입이 가능하며, 고농도의 망간을 효과적으로 제거하기 위해서는 전염소 주입뿐만 아니라 pH가 중성이하인 경우 알칼리제를 주입하여 원수 pH를 조정함으로써 망간모래에 의한 망간의 제거효율을 높일 수 있는 것으로 나타났다.

이와 같은 고농도의 망간을 함유하는 강변여과수에 대한 망간모래여과의 실험결과는 망간산화여재를 이용한 망간제거실험에서 산화제로서 염소의 존재하에서 pH가 높을수록 처리효율이 높다는 다른 결과(Knocke et al., 1988; 1991)와 일치하며, 향후 pH, 여과유속, 장기간의 운전에 따른 망간

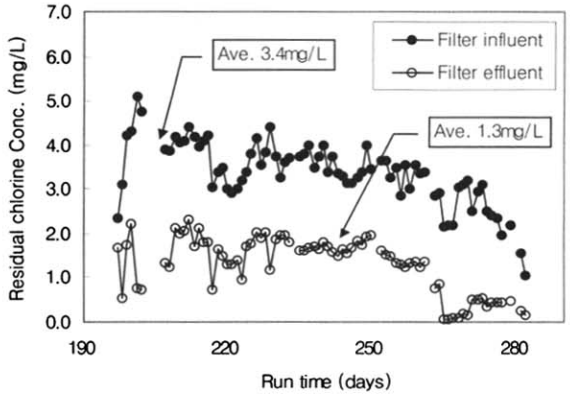

Fig. 7. Residual chlorine concentration before and after filtration with pH control (2002. 12. 17～2003. 4. 2).

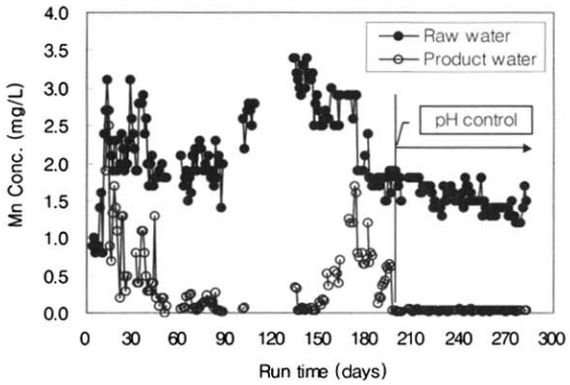

Fig. 8. Manganese concentration of raw and product water with pH control (2002. 4. 8～2003. 4. 2).

모래에의 망간부착량과 망간모래의 최적 운전을 위한 전염소 주입량의 검토를 통한 최적 운전관리 인자의 확보가 필요할 것으로 사료된다.

5. 결 론

망간농도가 0.80～3.40(평균 1.97) mg/L, pH가 6.30～7.25(평균 6.54)의 범위인 원수에 대해 여과속도 120 m/일의 망간모래여과 장치를 이용하여 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 생산수 잔류염소농도를 0.5～1.0 mg/L로 유지하기 위해 염소(NaOCl)를 3～4 mg/L로 주입하였다. 이 때 생산수의 망간농도는 0.05～1.70(평균 0.57) mg/L이였으며, 망간의 제거율은 약 70%로 먹는물 수질기준에 적합할 정도의 충분한 제거가 이루어지지 않았다.
2. 염소의 주입농도 4～8 mg/L의 조건에서 운전한 결과 생산수의 망간농도는 0.01～0.57(평균 0.14) mg/L이였으며, 망간의 제거율은 약 94%로 염소주입농도 3～4 mg/L일 때의 생산수 평균 망간농도 0.57 mg/L 보다 낮았다. 그러나 생산수의 잔류염소농도가 0.30～5.52(평균 2.60) mg/L로 0.5～1.0 mg/L를 초과하게 되어, 후처리로서 잔류염소농도 제어가 필요한 것으로 나타났다.

3. NaOH를 첨가하여 원수의 pH가 7~8이 되도록 조정한 조건에서는, 염소주입농도 3~4 mg/L에서 생산수의 망간농도가 0.02~0.06(평균 0.03) mg/L이였으며, 망간의 제거율은 약 98%로 원수의 pH 조정에 따라 망간의 충분한 제거가 가능하였다. 이 때 생산수의 잔류염소농도는 0.53~2.23(평균 1.37) mg/L이였다.

참고문헌

김준환, 먹는물수질기준, 환경자료집, 국립환경연구원(1999).

정성욱, 이진필, 김학성, "정수공정에서 산화 및 여과에 의한 망간 제거", *대한환경공학회지* **23**(4), pp. 661-669 (2001).

한정욱, 신진수, 최성철, 이철희, 박영규, MnO_2 슬러리와 $KMnO_4$ 산화를 이용한 강변여과수의 Mn^{2+}제거에 대한 기초연구, 대한환경공학회 학술발표, pp. 343-346 (2003).

淺田日出夫：汚染原水のマンガン處理に關する研究, *水道水質雜誌*, 第293號, pp. 26-29 (1958).

神保吉次, 限外ろ過膜による鐵・マンガン含有水の淨水處理に關する研究, *日本東北大學 博士學位論文*, pp. 10-17 (1999).

丹保憲仁, 小笠原紘一, *淨水の技術*, 技報堂出版, pp. 90-94 (1994).

趙奉行, 藤田賢二：曝氣ろ過池によるマンガンの除去, *水道協會雜誌*, 第703號, pp. 31-39 (1993).

日本水道協會 衛生常設調査委員會審議, *水道用礎材試驗方法*, JWWA A 103 (1998).

日本水道協會, *水道施設設計指針*, pp. 285-375 (2000).

和田洋六, *造水の技術*, 地人書館, pp. 145-157 (1996).

Knocke, W. R., Hamon, J. R. and Thompson, C. P., Soluble Manganese Removal on Oxide-Coated Filter Media, *Jour. AWWA*, **80**(12), pp. 65-70 (1988).

Knocke, W. R., Occiano, S. C. and Hungate, R., Removal of Soluble Manganese by Oxide-coated Filter Media: Sorption Rate and Removal Mechanism Issues, *Jour. AWWA*, **83**(6), pp. 64-69 (1991).

Kuehn, W., "Riverbank Filtration an Overview," *Jour. AWWA*, pp. 60-69 (2000).

Mouchet, P., "From Conventional to Biological Removal of Iron and Manganese in France," *Jour. AWWA*, **84**(4), pp. 158-167 (1992).

O' Connor, J. T., Iron and Manganese, *Water Quality and Treatment*, Mcgraw-Hill book Co., New york(3rd. ed.), pp. 378-396 (1971).

Sommerfeld, E. O., *Iron and Manganese Removal Handbook*, American Water Works Association, pp. 3-5 (1999).

Williams, R. B., Culp, G. L., *Handbook of Public Water System*, Culp/Wesner, pp. 633-644 (1986).