

### (33) 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

#### STUDIES ON MEMBRANE FILTRATION TREATMENT OF GROUND WATER INCLUDED HIGH CONCENTRATION OF Fe AND Mn.

後藤光亀\*, 神保吉次\*\*

Koki GOTO, Yoshitsugu JIMBO

ABSTRACT; Membrane filtration of ground water, which included high concentration of Fe, Mn and dissolved-SiO<sub>2</sub>, was investigated using 5 kinds of membrane. In the case of air oxidation, particle size of oxide was 0.03~0.1 $\mu$ m, and its coagulation state was poor. So, perfect removal of Fe by MF membrane was difficult without Alum dose.

In the case of chlorine oxidation, particle size of oxide was 0.01~0.03 $\mu$ m, and the removal of Fe by membrane (pore size below 0.1 $\mu$ m) is perfect because of high coagulation state of oxide. The removal of Mn by MF and UF membrane after chlorine oxidation was 80~90% but concentration of Mn was not below 0.01mg /  $\ell$ . The concentration of Mn by the combination of Mn-sand filtration after membrane filtration reaches below 0.01mg /  $\ell$ . The increase of filtration resistance of UF and MF membrane depends on the pore size and the coagulation state of oxide by the difference of oxidation method.

KEYWORDS; Membrane filtration, Ground water, Aeration, Chlorination.

#### 1. はじめに

膜ろ過による浄水処理は、維持管理の容易化・設備規模のコンパクト化・浄水水質の向上などのメリットが考えられるが、まだ完全に技術解明されたとは言いがたい。現在、膜ろ過による浄水処理の研究および実証実験は、厚生省・国立公衆衛生院・(株)水道浄水プロセス協会共同のMAC21計画により急速に進んでいる。しかし、従来の研究対象はいずれも表流水系の原水であり、地下水系原水に対する研究はほとんどなされていない。一方、膜ろ過による浄水処理の当面の対象となるであろう簡易水道等の小規模浄水場においては、地下水を原水としているところが半数近くある。地下水を原水とする場合、一般に鉄・マンガンを多量に含むことが多く、これらの除去は避けて通れない。一般に地下水中の鉄・マンガンは大部分が溶存状態にあることが多く、そのままでは膜ろ過で捕捉できないと考えられる。鉄やマンガンは酸化の方法や酸化後の経過時間により粒子状態が異なると考えられる。地下水のように溶存マンガンを含む原水に対しては、過マンガン酸カリウムにより酸化析出させ膜ろ過する方法も考えられるが、過マンガン酸カリウムは取り扱いや注入量制御が難しく、過剰注入するとかえって着色の原因となる。したがって、維持管理が十分とはいえない。

---

\* 東北大学 工学部 土木工学科

(Dep. of Civil Eng., Faculty of Eng., TOHOKU Univ.)

\*\* 水道機工株式会社 膜処理プロジェクトチーム

(Membrane Separation Project Team, SUIDO KIKO KAISHA, LTD.)

い小規模水道に適用するには問題がある。小規模浄水場で用いられている酸化方法は曝気および塩素酸化が一般的である。

本研究では、実際に鉄・マンガンおよび溶性シリカを多量に含む地下水を原水としている宮城県T市の浄水場原水を使用して、原水中の溶存鉄を曝気により酸化した場合と塩素酸化した場合の粒子径を、酸化後の経過時間ごとに孔径の異なる透過膜で膜ろ過することにより、その除去状況を評価した。さらに、これらの物質を膜ろ過する場合のろ過抵抗を測定した。これらにより、鉄・マンガン・溶性シリカを多量に含む原水を膜ろ過する場合の酸化方法と所要孔径の関係、および析出粒子の形状と膜ろ過抵抗の関係を明らかにし、膜の孔径による鉄・マンガン除去特性を知るための資料を得ることを目的とした基礎的研究を行った。

2. 実験方法

2.1 原水

当浄水場は海岸に近い位置にあり、約150mの深井戸5本を原水として用いている。このうち特定の2本の井戸水を汲み上げ、実験に供した。実験に用いた原水は年間を通じてほぼ安定した水質であり、Table-1に示すような水質である。

なお、当原水は汲み上げ直後かすかに硫化水素臭が感じられるが、測定した結果は0.1mg/ℓ以下であった。

2.2 実験装置

空気および塩素で酸化した場合の粒子径分画は、孔径の異なる一連の市販の膜を用い、Fig-1に示すように、試験水（原水を酸化後所定時間経過させたもの）を3ℓ加圧タンクに入れ、窒素ガスにて100～200kPaで加圧して行った。透過膜は東洋ろ紙（糊製φ90精密ろ過（MF）膜4種類（公称孔径：5, 1, 0.45, 0.1μm）・限外ろ過（UF）膜1種類（公称分画分子量：200, 000）を用いた。

実験は、試験水をそれぞれの膜でろ過開始後約50ml捨水した後約250ml採水し分析した。なお、実験装置の有効膜面積は5.94×10<sup>-3</sup>㎡であり、300mlのろ過量は、膜ろ過速度1m/Dの場合の約72分（ろ過長さで約5cm）に相当する。また、原水の酸化時や時間経過時に、紫外線による酸化促進の影響を排除するため、原水採水後の曝気時は厚い布で覆い、静置・攪拌時にはPhoto-1に示すように筒状の覆いをかぶせた。

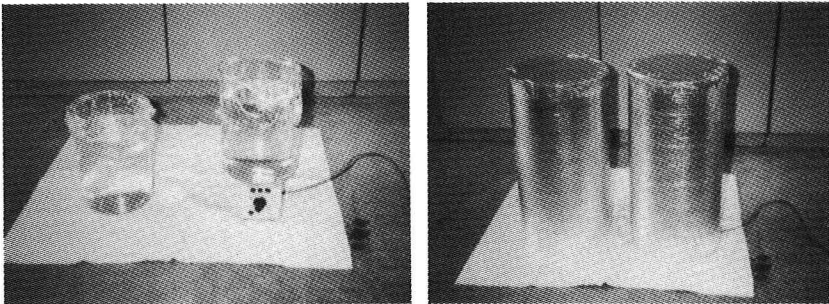


Photo-1 Beaker and cover

2.3 空気酸化

着水井の原水流入管内に挿入した採水管により、できるだけ空気を巻き込まないようにサイフォンで原水を採水した。15ℓ容器に採水した原水12ℓを0.8Nℓ/分でゆっくり曝気し、10分ごとに簡易残留

第一鉄イオン測定方法（後述）により簡易的に残留第一鉄イオンを測定した。また、同時に酸化還元電位（ORP）を測定した。残留第一鉄イオンがほぼ  $0\text{ mg/l}$  付近に漸近しかつ ORP が - から + に推移し、定常になった時点で膜ろ過実験に供した。

## 2.4 塩素酸化

空気酸化と同様に採水した原水に、次亜塩素酸ナトリウムを遊離残留塩素で  $2\text{ mg/l}$  程度になるよう注入し数秒間攪拌し、その後の酸化状況を観察した。なお、当原水のブレイクポイントは  $7\text{ mg/l}$  付近にあり遊離残留塩素  $2\text{ mg/l}$  程度とするには  $10\text{ mg/l}$  の注入率が必要であることを予備実験で確認している。予備実験にて求めた所要塩素量実験の結果を Fig-2 に示す。

## 2.5 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。ただし、硫化水素は酢酸塩試験紙法（共立理科学研究所製：WS- $\text{H}_2\text{S}$ ）によった。また、濁度はボイック積分球式濁度計（日本精密光学(株)製：SEP-PT-205D）で、DO（溶存酸素量）、EC（電気伝導度）、ORP（酸化還元電位）、pH は東亜電波工業(株)製 P シリーズ（DO-11P, CM-11P, HM-11P）によった。残留第一鉄イオンは、上水試験方法の第一鉄イオン測定方法に準ずるが、30分の静置を行わず試薬添加混合後すぐに分光光度計にて分析を行う方法によるものである。

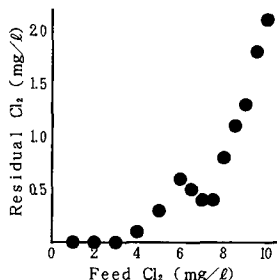


Fig-2 Break point test

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 酸化前後の状態

曝気および塩素による酸化時、および酸化後の DO、EC、ORP、pH、水温（WT）、 $\text{Fe}^{2+}$  の変化状況を Fig-3~6 に示す。

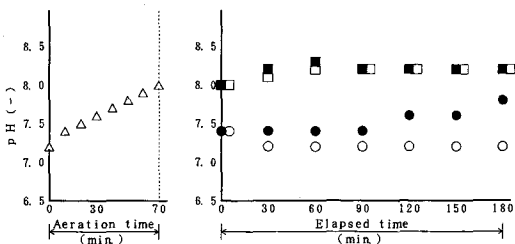


Fig-3 Relation between pH and time

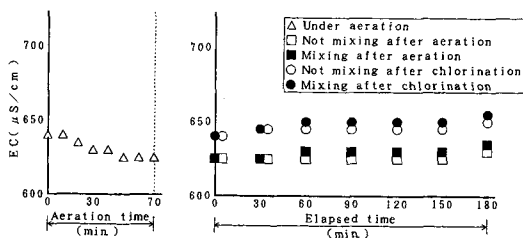


Fig-4 Relation between EC and time

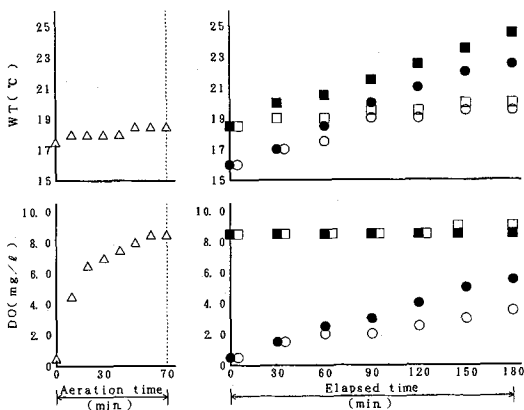


Fig-5 Relation between DO, WT and time

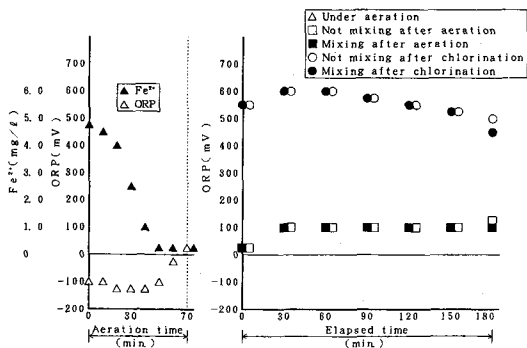


Fig-6 Relation between ORP,  $\text{Fe}^{2+}$  and time

これらの図で空気酸化では70分バブリングした後に曝気を止め、静置およびマグネットスターラーで攪拌して酸化状況の変化を観察した。塩素酸化では原水を塩素酸化した後、直ちに静置およびスターラーによる攪拌を行った。空気酸化では、遊離炭酸が水中より追い出されるためpHが上昇する。空気酸化では、ECは曝気時に $\text{Fe}^{2+}$ の減少と同様の減少傾向を示す。DOは、原水汲み上げ時0.2mg/lであったものが曝気70分ではほぼ飽和に達している。また、塩素酸化でも水面からの溶解でDOは直線的に増加する。曝気により $\text{Fe}^{2+}$ を酸化析出させる時、曝気開始後暫くはORPが若干低下もしくは水平に推移したのち上昇し、一から+に変化している。残留第一鉄との関係でみると、第一鉄が急速に減少している時にはORPはあまり変化せず、第一鉄がほぼ析出完了した時点より立ち上がる。

なお、空気酸化の場合、酸化完了付近で第一鉄が0付近に漸近するものの容易に0にならないことは高井らの研究<sup>1)</sup>からも確認されている。

ORPの変化において、空気酸化の場合最終的にも100mV程度にしか上昇しないが、塩素酸化の場合は瞬時に500mV以上になり、その酸化力の強さを示している。しかし、500~600mVの酸化力では、中性付近のpH領域でのマンガ単独酸化（触媒のない状態での酸化）は難しいとされている<sup>2)</sup>。

### 3.2 孔径の異なる各種膜による除鉄特性

酸化後の析出粒子成長の状況を調査するため、空気酸化（70分間曝気）および塩素酸化直後、30分、3時間経過後の試水を孔径の異なる膜で膜ろ過した。また、経過時間中も静置したものとスターラーで攪拌したものも、同様な操作をし比較した。これらの膜ろ過水に含まれる全鉄を測定し、その結果をFig-7に示す。

空気酸化の場合、0.45 $\mu\text{m}$ 以上の孔径ではいずれも検出限界（0.01mg/l）以下にはできない。0.1 $\mu\text{m}$ の場合、酸化直後には検出限界まで除去できるが、3時間経過すると静置・攪拌いずれも除去効果が若干悪化している。UF膜の場合、静置・攪拌いずれも検出限界以下となる。塩素酸化の場合も、空気酸化に比べ全ての透過膜で勝ってはいるものの、0.45 $\mu\text{m}$ 以上の孔径では検出限界以下にできなかった。一方、0.1 $\mu\text{m}$ の孔径であれば経過時間に関係なく、いずれも検出限界以下もしくはほぼ検出限界まで除去できた。当原水のように溶性ケイ酸の多い水は空気酸化すると白濁し、通常の凝集沈澱ろ過では鉄の完全除去はできなくなることが知られている。このような場合、鉄の析出粒子が小さく凝集しにくいものと考えられている<sup>3)</sup>。

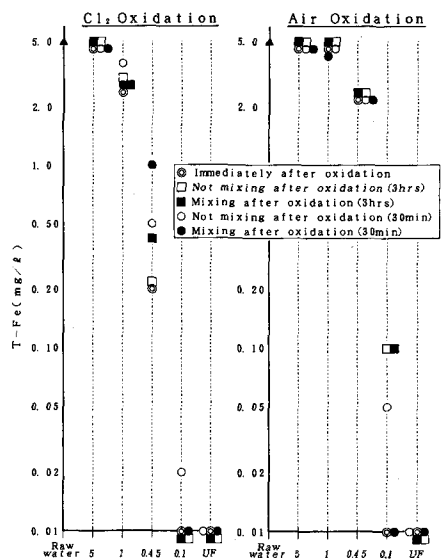


Fig-7 Relation between Fe and pore size

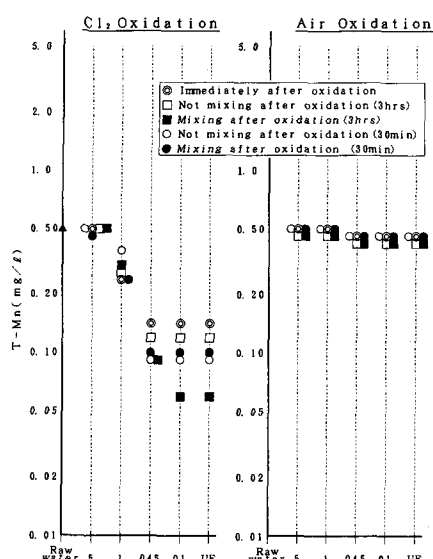


Fig-8 Relation between Mn and pore size

### 3.3 孔径の異なる各種膜による除マンガン特性

除鉄実験と同様に、空気および塩素酸化直後、30分、3時間経過後の試水を孔径の異なる膜で膜ろ過した。また、経過時間中も静置したものとスターラーで攪拌したものも、同様な操作をし比較した。これらの膜ろ過水に含まれる全マンガンを測定し、その結果をFig-8に示す。

$Mn^{2+}$ の空気酸化は著しく遅い速度であり、ほとんど除去できない。塩素酸化の場合、孔径0.1  $\mu m$ もしくはUF膜では0.1  $mg/\ell$ 程度まで除去でき、特に酸化後の経過時間の長い場合は0.05  $mg/\ell$ 付近まで除去できており、除去率も80～90%となっている。3.1でも述べたとおり、マンガンは中性付近における塩素酸化では触媒なしにはほとんど酸化できないはずであり<sup>2)</sup>、今回の塩素酸化による実験結果は鉄の析出粒子、もしくは膜面上に捕捉された酸化物群が何らかの作用で短時間にマンガン进行酸化させ、それが自己触媒となって水中の溶存マンガン进行酸化析出させ、膜面上で捕捉したものと考えられる。

### 3.4 ジャーテスト

当原水のように溶性ケイ酸を40～50  $mg/\ell$ 以上含む水は、空気酸化すると白濁し微細コロイド化して、従来の凝集沈澱砂ろ過方式では鉄の除去効果を阻害すると言われている<sup>3)</sup>。この現象の確認のため、ジャーテストおよび上水試験方法で懸濁物質を分離するための手法として規定されている0.45  $\mu m$  MF膜にてろ過した。ジャーテストは、前述曝気および塩素酸化直後の水をそれぞれ1  $\ell$  ビーカーにとり、PACを30  $mg/\ell$  注入後ジャーテスターにより急速攪拌(100 rpm)2分、中速攪拌(50 rpm)10分、緩速攪拌(20 rpm)10分、静置30分とした。この上澄水、および上澄水を0.45  $\mu m$ のMF膜でろ過したもの分の析結果をTable-2に示す。

Table-2 Result of jar test

|                                 | Turb. | Color | T-Fe | T-Mn |
|---------------------------------|-------|-------|------|------|
| ①Supernatant (air)              | 0.94  | 40    | 3.6  | 0.37 |
| ②Filtrate (air)                 | 0.01  | 10    | 0.14 | 0.35 |
| ③Supernatant (Cl <sub>2</sub> ) | 0.34  | 26    | 1.3  | 0.20 |
| ④Filtrate (Cl <sub>2</sub> )    | 0.04  | 3     | 0.07 | 0.11 |

※ Turbidity, Color : deg.、T-Fe, T-Mn :  $mg/\ell$

凝集剤を用いずに空気もしくは塩素酸化後0.45  $\mu m$  MF膜でろ過したもの(Fig-7～Fig-8)とTable-2を比べると、凝集剤による効果は大きいものの、空気酸化の場合は凝集剤を用いても全鉄は0.14  $mg/\ell$ までしか除去できず、色度も10度残っている。一方、塩素酸化の場合、全鉄は0.07  $mg/\ell$ まで除去できており、色度も3度まで除去できている。さらにマンガンも70%以上除去できている。このように、溶性ケイ酸を多く含む原水においては、空気酸化は塩素酸化に比べ鉄や色度が十分除去できないことがわかる。

### 3.5 比較試験水による膜ろ過実験

前述3.3で考察した、マンガン除去に水中の鉄が寄与しているか否か調べるため、蒸留水に鉄のみを溶解したもの、マンガンのみを溶解したもの、鉄およびマンガンを溶解したものを作成し、3.2と同じ方法により酸化後膜ろ過実験をした。鉄およびマンガンの濃度は、上記実験とほぼ同様の値に調整した。鉄およびマンガンを溶存状態で作るため、以下の方法をとった。上水試験方法に記載された鉄標準液およびマンガン標準液を、前述濃度となるよう所定量蒸留水に溶かし原水とした。すなわち、溶存鉄試験水は鉄標準原液25  $ml$ を5  $\ell$ の蒸留水にて希釈、溶存マンガン試験水はマンガン標準原液2.5  $ml$ を5  $\ell$ の蒸留水にて希釈、溶存鉄・マンガン試験水は上記を混合して試験水とした。しかしこのままではpHが3～4付近であるため、炭酸水素ナトリ

Table-3 Result of membrane filtration test

|                     |                                | T-Fe  | T-Mn |
|---------------------|--------------------------------|-------|------|
| Sample① (Fe・Mn)     |                                | 5.1   | 0.50 |
| Sample② (Fe)        |                                | 4.9   | —    |
| Sample③ (Mn)        |                                | —     | 0.50 |
| Sample①<br>(Fe, Mn) | MF Filtrate (air)              | <0.01 | 0.38 |
|                     | UF Filtrate (air)              | <0.01 | 0.40 |
|                     | MF Filtrate (Cl <sub>2</sub> ) | 0.01  | 0.17 |
|                     | UF Filtrate (Cl <sub>2</sub> ) | 0.01  | 0.16 |
| Sample②<br>(Fe)     | MF Filtrate (air)              | 0.04  | —    |
|                     | UF Filtrate (air)              | 0.05  | —    |
|                     | MF Filtrate (Cl <sub>2</sub> ) | 0.04  | —    |
|                     | UF Filtrate (Cl <sub>2</sub> ) | 0.01  | —    |
| Sample③<br>(Mn)     | UF Filtrate (Cl <sub>2</sub> ) | —     | 0.31 |

T-Fe, T-Mn :  $mg/\ell$

MF : 0.1  $\mu m$ , UF : 200, 000 Dalton

ウム溶液を注入しpHを7付近（少なくとも6以上）にすると同時に、曝気開始もしくは次亜塩素酸ナトリウムを注入し、酸化後試水とした。中和には、上記溶液各5ℓに対し炭酸水素ナトリウムの1%溶液を75ml注入した。この試験水を、0.1μmのMF膜および前述UF膜で膜ろ過した。

なお、pHを7付近に調整すると、溶存鉄が水中の溶存酸素と結合し酸化・析出が始まる。この析出量は時間と共に増加する。この影響をできるかぎり小さくするために、塩素酸化系ではpH調整と同時に次亜塩素酸ナトリウムを注入し極めて短時間に酸化させた。一方、空気酸化系でもpH調整と同時に多量の曝気を行い水中のDOを上昇させ、pH調整による析出の影響をできるかぎり排除するように努めた。

比較水試験の膜ろ過実験結果をTable-3に示す。鉄およびマンガンの除去性能が実際の水より若干悪いのは、比較試験水pH調整時に注入した炭酸水素ナトリウムの量が若干足りなく、pHが6.5～6.6程度であったことに起因していると思われる。いずれにせよ、鉄・マンガンが共存している水のマンガン除去率は67%でマンガン単独の38%に比較して高く、塩素酸化時に多量に形成される鉄の析出粒子がマンガンの捕捉に何らかの寄与をしていることが示唆される。

### 3.6 析出粒子状況

水中に溶存している鉄・マンガンを経過膜で除去することにより、鉄・マンガンの粒子サイズを想定できるが、実際に連続的に膜ろ過してみると鉄などの除去率がFig-7の実験結果より良いことが多い。これらの原因として考えられることは、透過膜面にて捕捉された鉄を主成分とする各種物質が堆積層を形成し、この層を透過する時にさらなる酸化・凝集・別れるためと想定される。そこで、本来の析出粒子のサイズと粒子捕捉状況を調べるため、実際の原水を空気および塩素で酸化したものを膜ろ過し、膜面上に捕捉された粒子を電子顕微鏡で観察した。また、当原水には硫化水素ほか様々な物質が溶解しているので、3.5の実験に用いた比較試験水の一部も同様にろ過し、膜面上に捕捉された物質の形状を観察した。電子顕微鏡観察の試料は、MF膜（ニュークリポア、φ25、公称孔径0.1μm）を使用し、上記観察対象水をシリンジにて5mlのみろ過し、自然乾燥後試料とした。使用した電子顕微鏡は、走査電子顕微鏡：HITACHI S-800である。電子顕微鏡での観察結果をPhoto-2～4に示す。

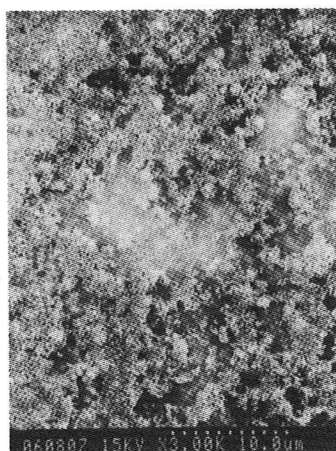
Photo-2は、原水を空気酸化直後にMF膜にて膜ろ過したものである。(1)の写真は除去されたフロック状の粒子群である。この粒子群を拡大したものが(2)である。粒子群は0.03～0.1μm程度の細かな粒子で形成されており、粒子の大きさはかなり均一である。この粒子をさらに拡大したものが(3)である。捕捉粒子は、実はさらに細かな粒子の集合体であり、最終的に0.1μm程度よりは大きくなれなかったことが知られる。また、この大きさ0.1μm程度の捕捉粒子相互の集塊状況は弱いように見受けられる。

Photo-3は、原水を塩素酸化直後にMF膜にてろ過したものである。(1)の写真は除去されたフロック状の粒子群である。(2)は膜面上に単独で捕捉された粒子である。捕捉粒子はいずれも0.01～0.03μm程度の細かな粒子で形成されており、その大きさは均一である。前述の空気酸化のものと比較して、粒子サイズは細かいが集塊性が空気酸化に比較して著しく認められるのが特徴である。

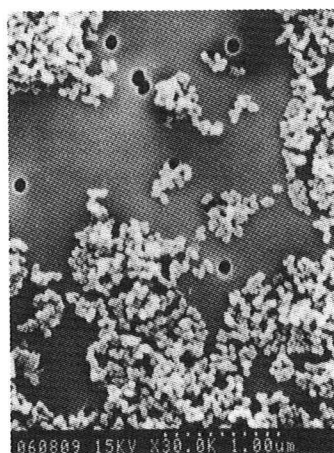
なお、酸化直後と3時間経過後の変化を見るために、原水を空気酸化および塩素酸化後3時間静置しろ過したものも電子顕微鏡で観察し比較してみたが、時間による変化は認められなかった。

Photo-4は、比較対象のために鉄のみを蒸留水に溶解させ、空気酸化直後に前述のUF膜にて50mlろ過後自然乾燥したものを撮影したものである。空気酸化であるにもかかわらず、塩素酸化のPhoto-3に近い形態を示している。粒子径は原水を塩素酸化したものとはほぼ同じ大きさであり、集塊性の特徴を示している。

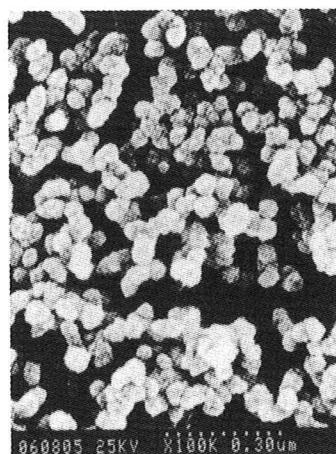
以上のことから、原水の酸化方法（空気・塩素）によって形成される粒子の大きさ・集塊性に差があり、このことが鉄およびマンガンの除去率に影響していることが推定される。鉄だけの溶液の空気酸化の場合では塩素酸化と同様な粒子形態をなしていることから、鉄以外の物質が析出粒子の形態に大きな影響を及ぼしていることが考えられる。当原水は、溶性ケイ酸が高いことも考え合わせ、主な原因は溶性ケイ酸であると推定されるが、今後さらに検討が必要である。



2-(1)

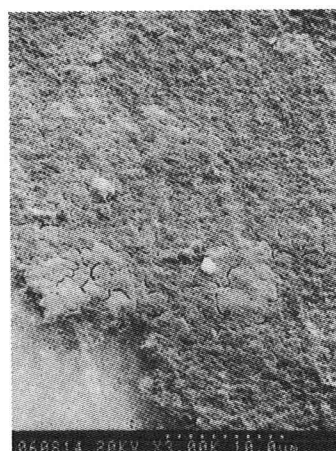


2-(2)

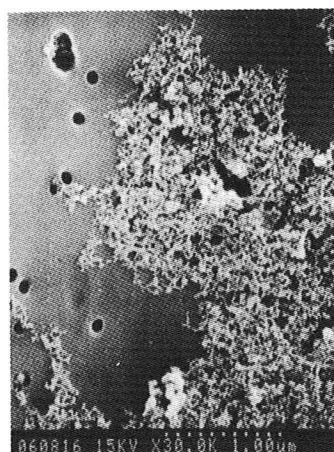


2-(3)

Photo-2 SEM of oxide by aeration

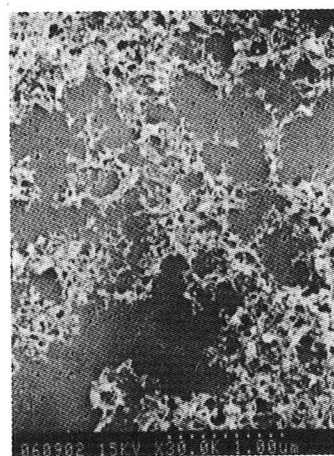


3-(1)



3-(2)

Photo-3 SEM of oxide by Chlorination



(Test water: only Fe)

Photo-4 SEM of oxide by aeration

### 3.7 膜ろ過抵抗

溶存鉄・溶存マンガン・溶性ケイ酸を多量に含む地下水において、空気酸化と塩素酸化で鉄・マンガンの除去性能と析出粒子状態に差があることがわかった。そこで、この両者の差がろ過抵抗でどのような差をもたらすのか比較してみた。

前述 Fig-1の実験装置を用いて、実験に用いた5種類の透過膜で空気酸化水と塩素酸化水を膜ろ過した。この時のろ過抵抗曲線をFig-9(1)に示す。なお、実験中の加圧圧力は100kPa、水温は19.8~22.5℃である。また、膜のみの初期ろ過抵抗 $R_m$ は清浄水（蒸留水を分画分子量50,000のUF膜でろ過したもの）でのろ過抵抗実験を行い求めた。清浄水によるろ過抵抗曲線をFig-9(2)に示す。

ろ過抵抗は、Ruthのろ過速度式にて次式のように表される。

$$\frac{dV}{A \cdot dt} = \frac{P_m}{\mu \cdot R_m} = \frac{P_m + P_c}{\mu \cdot (R_m + R_c)} \dots\dots (1)$$

V : ろ液量

t : ろ過時間

A : ろ過面積 (  $5.94 \times 10^{-3} \text{ m}^2$  )

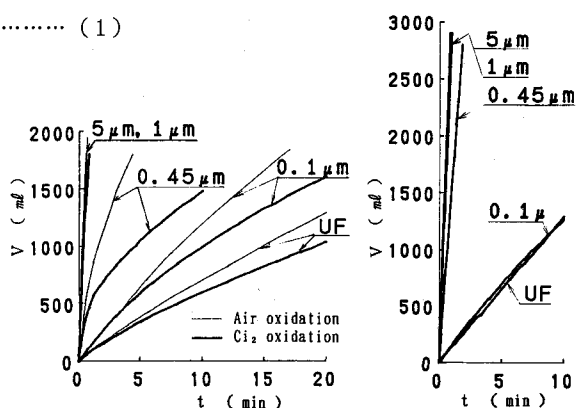
$\mu$  : ろ液の粘性係数

$P_m$  : ろ材による圧力損失

$P_c$  : ろ過面での捕捉物質による圧力損失

$R_m$  : ろ材のろ過抵抗

$R_c$  : ろ過面での捕捉物質によるろ過抵抗



(1) Water after oxidation (2) Clean water

Fig-9 Filtration curve

(1) 式にて、清浄水透過時のろ過抵抗 $R_m$ が既知であれば、ろ過対象液中の捕捉物質によるろ過抵抗 $R_c$ が算出できる。Fig-9-(1)、(2)のグラフよりそれぞれ5 0 0 mlおよび1 ℓろ過時の捕捉物質によるろ過抵抗 $R_c$ を計算し、 $R_c$ とろ過速度 $q$  (  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{hr}$  )との関係をFig-10に示す。いずれも空気酸化に比べ塩素酸化の方が酸化力が大きく粘性も強いので、同じ流量ろ過時のろ過抵抗としては塩素酸化の方が大きな値を示す。前述の電子顕微鏡写真で示したとおり、酸化方式で析出粒子の集塊状況が異なるので、そのろ過抵抗の発現には特徴があると考えられる。今回用いた各種の膜はその孔径ごとに開孔率や製造方法が異なるので一概には言えないが、Fig-10に示すように酸化方法や膜孔径によって抵抗発現の差が大きく異なることがわかる。

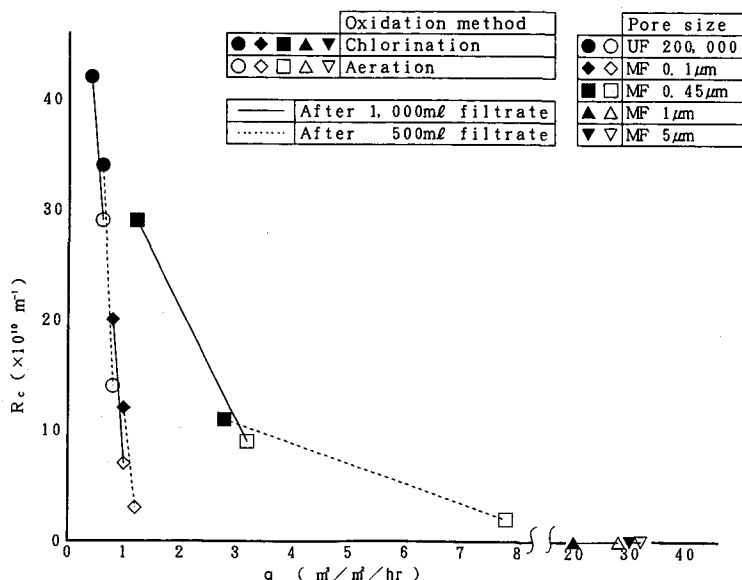


Fig-10 Relation between  $R_c$  and  $q$

特に、0. 1  $\mu\text{m}$  MF膜およびUF膜は、空気酸化・塩素酸化いずれの場合も析出物をほぼ完全に捕捉しているにもかかわらず、

空気酸化と塩素酸化でろ過抵抗が異なっている。このことから、酸化・析出方法の違いにより膜ろ過におけるろ過抵抗が異なってくることがわかる。これは、3. 1で判明した析出粒子の集塊性の差に起因するものと考察される。

また、0. 45  $\mu\text{m}$  MF膜は他の孔径の膜と抵抗発現のパターンが異なっており、興味深い。3. 2の実験結果からわかるように、1  $\mu\text{m}$ ・5  $\mu\text{m}$  MF膜は析出物をほとんど捕捉しておらず、逆に0. 1  $\mu\text{m}$  MF膜およびUF膜はほぼ完全に捕捉している。0. 45  $\mu\text{m}$  MF膜はその中間に位置しており、析出物が膜表面のみならず膜内部にも進入捕捉されるために、総ろ過流量の増加と共にろ過抵抗を大きく変化させている

可能性があるが、さらに詳しい検討が必要である。

### 3.8 膜ろ過とマンガン砂との組み合わせ

3. 3の実験で、溶存鉄・溶存マンガンが多量に共存する原水に対しては、塩素酸化後一定時間経過した後孔径の小さな透過膜にて膜ろ過すれば80～90%除去できることがわかったが、この場合でも新水質基準の快適項目である「マンガン：0.01mg/ℓ以下」には到達できない。この対策の一つとして、原水を塩素酸化後膜ろ過し、その膜ろ過水をマンガン砂でろ過した。実験には、分画分子量50,000のUF膜を装着した処理水量24m<sup>3</sup>/D規模の膜処理装置を用い、膜ろ過速度1m/D、塩素注入率10mg/ℓとして運転した。また、マンガン砂ろ過装置のろ過速度は1,000m/Dとした。マンガン砂は当浄水場のマンガン砂ろ過池より採取した。このマンガン砂の仕様は、有効径：0.62mm、均等係数：1.40、付着マンガン量：5.1mg/gである。

膜ろ過水の水質は当然のことながら濁度・鉄が完全に除去されているため、マンガン砂ろ過のろ過抵抗は極めて小さく、ろ過抵抗の上昇も小さい。上記実験による、ろ過水水質をTable-4に示す。

したがって、Table-4の結果より、

1,000m/Dのろ速によりマン Table-4 Filtrate water quality by membrane and Mn-sand filter  
ガン砂ろ過でマンガンを検出限界以下に除去することができる。透過膜

|           | Filtrate of membrane | Filtrate of Mn-sand filter |
|-----------|----------------------|----------------------------|
| Turbidity | 0.0 deg.             | 0.0 deg.                   |
| color     | 5 deg.               | 2 deg.                     |
| T-Fe      | < 0.01mg/ℓ           | < 0.01mg/ℓ                 |
| T-Mn      | 0.23mg/ℓ             | < 0.005mg/ℓ                |

でマンガン以外の懸濁物質を完全除去し、またある程度マンガンを除去した後に、本実験に用いたような非常

に大きなろ過速度でマンガン砂ろ過層を通過させる方法も一つの選択肢になるのではないと思われる。

### 4. まとめ

鉄、マンガンおよび溶性シリカを多量に含む地下水を対象に、一般の浄水場で使用している酸化剤である空気もしくは塩素で酸化析出させ、凝集剤を用いずに膜ろ過した場合、析出粒子の特性および固液分離特性に関する基礎的な知見を得た。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

1)鉄を空気で酸化した場合、0.03～0.1μm程度の粒子となって析出し、この粒子は集塊性が低い。

したがって、0.1μm以上の孔径で膜ろ過する場合、凝集剤なしでは完全除去が難しい。

2)鉄を塩素で酸化した場合、粒子は空気酸化の場合より小さく、0.01～0.03μm程度の粒子となって析出するが、粒子の集塊性が高く、鉄の除去率は高い。この場合も0.45μm程度の孔径では完全除去できないが、少なくとも0.1μm以下の膜であれば完全除去が可能である。

3)マンガンは、鉄がある程度共存する原水の場合、塩素酸化後一定時間経過させてから0.1μm以下の孔径の膜で膜ろ過することにより80～90%除去できる。ただし、新水質基準快適項目の0.01mg/ℓ以下は達成できないが、膜ろ過後段にマンガン砂ろ過で除去するのも一つの方法である。

4)膜面上への堆積物によるろ過抵抗の発現は、塩素酸化や空気酸化により析出する粒子の粒径や集塊特性が異なるため、膜ろ材の特性により変化するものと考えられる。

#### 〔参考文献〕

- 1)高井 雄：用水の除鉄・除マンガン，産業用水調査会，PP43～44
- 2)高井 雄：用水の除鉄・除マンガン，産業用水調査会，PP297～300
- 3)高井 雄：用水の除鉄・除マンガン，産業用水調査会，PP54～55