

(17) 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

STUDIES ON CONTINUOUS MEMBRANE FILTRATION OF GROUNDWATER  
CONTAINING IRON AND MANGANESE IN HIGH CONCENTRATION.

後藤光亀\* , 神保吉次\*\*  
Koki Goto , Yoshitsugu Jimbo

ABSTRACT ; Membrane filtration of groundwater, which containing iron, manganese and dissolved silica in high concentration, was investigated under continuous filtration. It is considered that the manganese in this raw water does not form the complex compound with organic matter. The membrane filtration after aeration or chlorination is able to remove the iron perfectly. The membrane filtration after chlorination is able to remove the manganese perfectly under high concentrated circulating water. The transmembrane pressure difference depends on the oxidation methods and the flux level. The fouling of membrane depends on the oxide stuck on the surface of membrane. It is able to filtrate more than 70 days within 50 kPa after chlorination under flux of  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ .

KEYWORDS ; Membrane filtration, Groundwater, Aeration, Chlorination

1. はじめに

精密ろ過膜 (MF膜) もしくは限外ろ過膜 (UF膜) を使用した浄水処理はいよいよ実用化の段階に入り、国内でも本格的な膜モジュールを使用した設備が稼働し始めている<sup>1)</sup>。膜ろ過 (MF膜、UF膜) による浄水処理に関する研究の多くは表流水を原水としており、鉄・マンガンを含有する地下水の膜処理については、文献も極めて少ない<sup>2)</sup>。特に、マンガンは酸化析出しにくいいため、膜ろ過では処理しにくい物質と考えられる。また、一般的に有機物や鉄・マンガンのような金属を含む原水の膜処理は、膜のファウリングを促進させる恐れがあると言われている<sup>3)</sup>。しかし、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。膜利用型浄水設備は当面小規模水道に適用されると考えられるが、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。「水道統計」によれば地下水を水源とする浄水場の原水水質データ (年間最高値) において鉄・マンガンの含有量を濃度別に11区分に分類すると、含有量が水質基準 (マンガンにおいては快適項目) を越すものが鉄で2,785ヶ所中296ヶ所、マンガンを2,779ヶ所中670ヶ所ある<sup>4)</sup>。特に、最高濃度区分である鉄:  $0.91 \text{ mg}/\ell$  以上、マンガンを  $0.451 \text{ mg}/\ell$  以上の所がそれぞれ146ヶ所、80ヶ所ある。本研究においては、上記最高濃度区分の鉄やマンガンを含有している地下水を「高濃度鉄・マンガン含有地下水」と定義し、これらの地下水を原水としている浄水場にとって、もし鉄・マンガンを含む地下水を膜ろ過で除去できるとす

\* 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 Co., LTD.)

れば、大きな技術革新であると考えられる。

著者らは高濃度の鉄・マンガンおよび溶性ケイ酸を含有する地下水の膜処理に関するバッチ実験の結果を報告した<sup>5)</sup>が、このような原水を実際に膜処理装置で連続運転した場合、最も問題となるのは溶解性金属類の除去性能と膜間差圧の上昇速度である。そこで、実際に空気および塩素で酸化後連続的に膜ろ過を行い、それぞれの膜間差圧の上昇特性や処理水質について実験した。さらに、このような溶解性金属を含む地下水を連続的に膜ろ過した場合、膜を詰まらせる物質を推定するために、中空糸内部の状況を電子顕微鏡で観察すると共に捕捉物質を分析し、酸化方法や膜ろ過速度の差により膜のファウリング形態に差があるのか否かを検討した。

また、バッチ実験においては原水に塩素添加後3時間経過してもUF膜を通過してしまうマンガンが10%以上存在することが確認できた。触媒(二酸化マンガン)がない状態においては、塩素単体ではマンガンの酸化に必要な酸化力が足りないとされている<sup>6)</sup>が、本原水はTOC、E<sub>250</sub>とも高くマンガンが有機物との錯体を形成していることも考えられ、これがマンガンをより酸化させづらくなっている可能性もあると考えられた。この点を解明するために、地下水中に存在するマンガンの形態についても検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2. 1 原水

実験に用いた原水は、約100mの深井戸より取水している宮城県多賀城市新田浄水場の着水井流入管より分岐し、空気に触れないように導水し実験に供した。本実験期間中の原水水質をTable-1に示す。

Table-1 Water quality of raw water

Temperature	12.9 ~ 15.6 °C	Hardness-as CaCO <sub>3</sub>	58 ~ 100 mg/ℓ
Turbidity	0.1 ~ 1.0 deg.	Total dissolved solid	428 ~ 460 mg/ℓ
Color	3 ~ 10 deg.	NH <sub>4</sub> -N	0.29 ~ 0.50 mg/ℓ
T-Fe	3.0 ~ 6.3 mg/ℓ	NO <sub>2</sub> -N + NO <sub>3</sub> -N	<0.02 ~ 0.02 mg/ℓ
T-Mn	0.25 ~ 0.56 mg/ℓ	Dissolved-SiO <sub>2</sub>	61.6 ~ 70.0 mg/ℓ
Ca <sup>2+</sup>	8.7 ~ 12.3 mg/ℓ	KMnO <sub>4</sub> consumption	4.4 ~ 7.9 mg/ℓ
Mg <sup>2+</sup>	8.7 ~ 16.9 mg/ℓ	H <sub>2</sub> S	<0.1 mg/ℓ
TOC	2.6 ~ 2.9 mg/ℓ	E <sub>250</sub> (50 mm cell)	0.52 ~ 0.59

### 2. 2 実験装置

連続実験に用いた膜処理装置のフローをFig. -1に示す。実験装置は同じ設備を2台並列に運転し、それぞれ同じ酸化条件(空気曝気もしくは塩素酸化)の下で、膜ろ過速度を1 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・dおよび2 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>・dの定流量ろ過方式で運転した。膜は中空糸限外ろ過膜(旭化成工業(株)製、材質:PAN)を用い、内圧クロスフローろ過方式を採用し膜面流速を0.5 m/sec.とした。また、

洗浄は透過水による逆流洗浄のみとし、逆洗圧力200kPaで20分毎に20秒間行った。なお、実験機は直射日光が当たらないように注意し、室内照明もほとんどつけることのない室内で行った。さらに、モジュール内微生物繁殖を防ぐために膜モジュールはアルミホイールで覆い、紫外線による酸化を排除するために循環水槽は黒色ダイライトタンクとし上部は蓋で覆った。実験装置および使用した膜の仕様をTable-2に示す。

Table-2 Specification and conditions

Kind of membrane	UF: Hollow fiber membrane
Molecular weight cutoff	50,000
Membrane surface area	0.2 m <sup>2</sup>
Flow control	Constant flow rate
Flux	1.0 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・d and 2.0 m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> ・d
Flow type	Cross flow filtration
Cross flow velocity	0.5 m/sec
Back wash	20 sec/20 min (pressure:200 kPa)

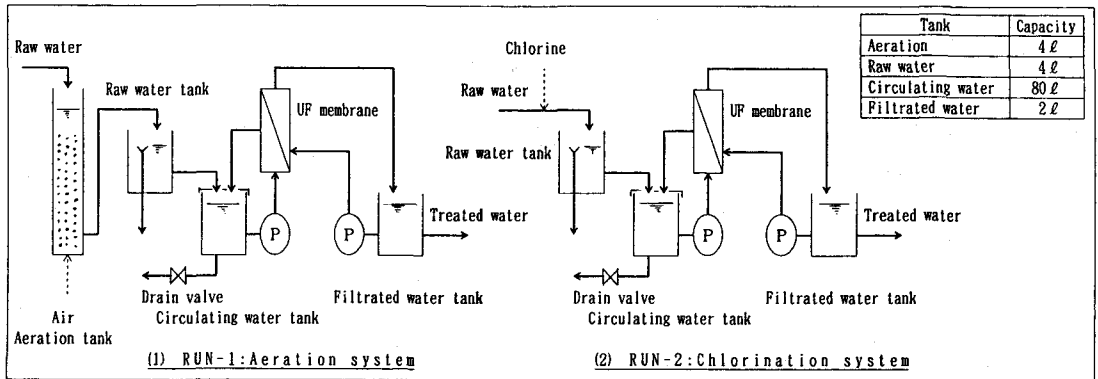


Fig. -1 Flowchart of continuous membrane filtration system

### 2. 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。また、原水中のマンガンが有機物との錯体を形成しているか否か調べるため、イオンクロマトグラフィおよび高速液体クロマトグラフィで分析した。さらに、原水中のマンガンがどの程度の分子量で存在しているか調べるため、原水を低圧逆浸透膜でろ過してみた。

イオンクロマトグラフィにおいて、カラムは横河ICS-C35、プレカラムは横河ICS-C35G、溶離液は 4mM BDA/ 3mM Citric/ 9mM Malic、除去液は0.2mM PAR/ 2M NH<sub>4</sub>OH/ 1M CH<sub>3</sub>COONM、検出には520 nmの吸光度を用いた。なお、試水は0.45 μmメンブレンフィルターでろ過後50 μlを希釈せずに注入した。一方、液体クロマトグラフィは、水系GFCカラム(Shodex OHpac SB-802 ×2 + 803)を用い、カラム温度は40℃とした。移動層にはリン酸緩衝液(20mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>+Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, pH6.8)を用い、流量1 ml/minで測定した。また、検出には紫外吸光度検出器(UV-970)により、210~260 nmまでの波長を用いてクロマトグラムを作成した。なお、試水は0.45 μmメンブレンフィルターでろ過後100 μlを希釈せずに注入した。

さらに、捕捉物質の抑制状態や膜のファウリング原因を分析するために、実験に用いた中空糸膜をそれぞれ電子顕微鏡で観察した。使用した電子顕微鏡は(株)日立製作所製電界放射型走査顕微鏡 S-800である。

低圧逆浸透膜でのろ過実験は、日東電工(株)の薄層流式平膜テストセルC10-T および低圧逆浸透膜NT-7250を用い、供給圧力600kPaでろ過し、最初の50mlを捨水した後250 ml採水し分析した。

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1 マンガンの存在形態

地下水中のマンガンは一般的には還元状態にあり、例えばMn(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のようにMn<sup>2+</sup>の状態で存在していると言われている<sup>1)</sup>。もし原水中の溶解性マンガンが有機物との錯体を形成していたとすると、上水試験方法のT-Mnでは検出されるが、2価のマンガンの状態ではなくなっている可能性があり、この点を確認するためまずイオンクロマトグラフィ法により分析を行った。イオンクロマトグラフィ法によるマンガンの分析結果は、2価のマンガンが0.43mg/lであった。用いた原水中のT-Mnは0.48mg/l、0.45 μmメンブレンフィルターろ過後は0.45mg/lであったので、この結果からは原水中のマンガンのほとんどが2価のマンガンであり、有機物との錯体が形成されている可能性の低いことが示唆された。

次に、液体クロマトグラフィでの分析結果について報告する。原水中のマンガンの分子量分画にあたっては、まずポリエチレングリコールおよびエチレングリコール標準試料にてキャリブレーションを行った。この結果をFig. -2に示す。次に、試水を210~260 nmの6波長のUV吸光度で分析した。この分析結果をFig. -3に示す。同図からわかるように、本原水は260 nmの波長で17分程度、ポリエチレングリコール換算分子量で2,700付近にピークがあることが分かった。

ここで、UV260 吸収のピーク部分付近の成分分析を行うため、リテンションタイム17分付近のフラクションを2分間(約2 ml)回収した。回収したフラクションを分析するため、この操作を12回繰り返して20ml以上の分取試料を回収した。回収したフラクションのT-Mnを誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析法にて分析したが、いずれも測定限界(0.005 mg/l)以下であった。もし、原水中のマンガが特定の分画に全量抽出したとすると、約20倍に希釈されたことになり、概ね0.02mg/l程度の濃度になるはずである。原水中のマンガが有機物との錯体を形成しているとすれば、分子量2,700付近の錯体であると推定されるが、上記液体クロマトグラフィの分析結果より、この部分にはマンガがほとんど存在していないことから、分子量2,700付近の物質がマンガと有機物の錯体である可能性は低いことが示唆された。

原水中のマンガが有機物との錯体を形成しているとすれば、分子量2,700付近の錯体であると考えられるが、その場合原水を分画分子量数百の低圧逆浸透膜(ナノフィルター: NF)でろ過すれば、除去できるはずである。この確認のため、日東電工(株)の低圧逆浸透膜NTR-7250を用いてろ過した。実験にあたっては、まず原水を空気酸化させた後0.1 μm MF膜でろ過し、水酸化鉄を含む水中の懸濁物質を除去したものを膜供給水とした。NTR-7250の阻止性能は、既存の研究より分子量100~300以上の物質をほぼ完全に分離できるとされている<sup>8)</sup>。低圧逆浸透膜でのろ過実験結果、膜供給水のT-Mnが0.48mg/l、膜ろ過水のT-Mnが0.40mg/lと、マンガは大部分が膜を通過していることが分かった。このことから、大部分のマンガは少なくとも分子量300程度以下であると想定される。このことは、原水中のマンガの大部分は有機物との錯体を形成していないと推定された。

以上、イオンクロマトグラフィ、液体クロマトグラフィおよび低圧逆浸透膜での実験結果から、マンガが有機物との錯体を形成している可能性は低く、塩素単体で本原水のマンガを完全に酸化しきれないのは、塩素の酸化力がマンガの酸化に必要なレベルに達していないことが主な原因であると考えられる。

### 3. 2 連続運転結果

著者らは、バッチ式膜ろ過試験による鉄・マンガンの除去率について報告した<sup>5)</sup>が、実際に空気および塩素で酸化した後にFig. -1に示すような実験装置により連続的に膜ろ過し、鉄・マンガンの除去率と膜間差圧の変化を測定した。

空気酸化においては、φ50mm×2mのカラムに原水を約25 l/hで導入し、カラム下部より空気を80N l/hで散気した後、原水槽を經由して膜処理実験装置の循環水槽に導水した。この実験諸元による有効散気時間(散気筒滞留時間)は約9分であり、散気筒流出水は1,10-オルトフェナントロリンが着色しないことにより、散気により原水中のFe<sup>2+</sup>が完全に酸化析出していることを確認している。

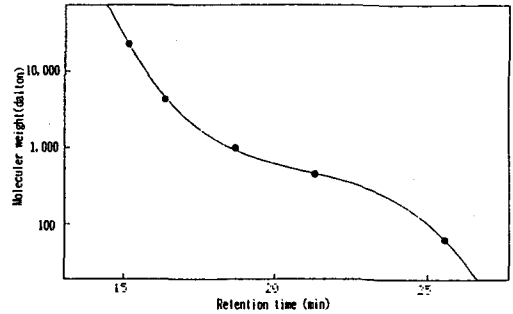


Fig. -2 Calibration curve

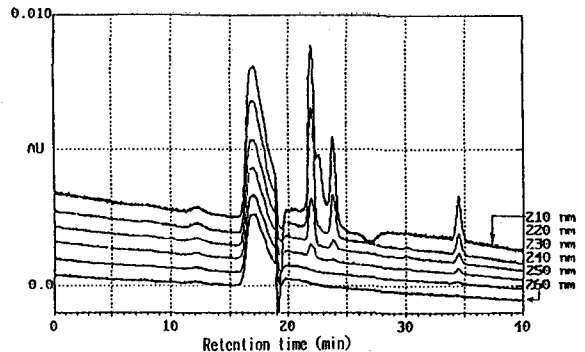


Fig. -3 Chromatogram of raw water  
(6 wavelength, 210~260nm)

一方、塩素酸化においては、同様の原水流入量に対し約10mg/ℓの塩素注入率となるように次亜塩素酸ナトリウムを注入し、原水槽において原水中のFe<sup>2+</sup>を完全に酸化析出させた後、膜処理実験装置の循環水槽に導水した。この時、残留遊離塩素濃度は循環水槽において約1~2mg/ℓであった。なお、本原水はアンモニア性窒素を含んでおり、そのブレイクポイントは7mg/ℓ程度である<sup>9)</sup>。

循環水槽への導水は循環水槽の水位によりON・OFFした。ON・OFF制御幅は循環水槽の有効容量で70~80ℓである。また、膜ろ過装置からの排水は、定期的に循環水槽より自動排水弁で排水する方法をとり、約2時間毎に1ℓ程度系外に排水した。したがって、循環水濃度は正確には排水直後と2時間経過後では若干異なる。また、循環水槽内で酸化物が沈降することもあり、循環水の濃度は時として大きく低下することがある。

空気酸化・塩素酸化後連続膜ろ過による膜ろ過水質および膜ろ過速度1m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/dの時の循環水水質をTable-3に示す。鉄についてはバッチ実験と同様に空気酸化・塩素酸化ともほぼ完全に除去できており、いずれの酸化方法でも実用に耐える処理水質が得られることがわかった。本原水のように60mg/ℓ以上の高濃度溶性ケイ酸を含む原水では、空気酸化により形成される水酸化鉄粒子が細かく、従来の凝集・沈澱・砂ろ過法では鉄を完全に除去することは不可能であるとされていた<sup>10)</sup>が、UF膜による膜ろ過であれば空気酸化であっても凝集剤も用いずに鉄を連続的に完全に除去できることがわかった。

Table-3 Water quality in continuous membrane filtration

Oxidation method	Circulating water		Filtrate of membrane	
	Aeration	Chlorination	Aeration	Chlorination
T-Fe (mg/ℓ)	3.1 ~ 30.0	9.6 ~ 26.0	<0.01 ~ 0.03	<0.01
T-Mn (mg/ℓ)	0.20 ~ 0.55	0.78 ~ 3.6	0.40 ~ 0.44	<0.005 ~ 0.23

一方、マンガンについては塩素酸化の場合、時としてバッチ実験とは異なる膜ろ過水質が得られ、特に連続実験を継続していると徐々にマンガンの除去率が向上し、実質的には膜のみでマンガンも完全に除去できた。従来の知見でも、触媒となる二酸化マンガが存在する中においては、溶存マンガンも塩素で酸化可能とされている。膜ろ過において、この現象がどのような具体的状況を作り出すのかを確認するため、塩素酸化系で高濃度になった循環水槽内の循環水を、バッチ式膜ろ過実験装置を用いて公称孔径0.1μmのMF膜で膜ろ過した。この結果をTable-4に示す。連続運転時には原水を塩素混合直後に膜ろ過したバッチ実験結果<sup>9)</sup>とは異なり、マンガンも完全に除去できた。この原因としては、マンガンの酸化に関する従来の知見<sup>11)</sup>から、循環水槽内で鉄のスラリーと共に、塩素により酸化析出し膜で除去された二酸化マンガンのスラリー濃度が上昇し、これらの二酸化マンガンスラリーが触媒となって、原水中の溶解性マンガンを完全に酸化析出させ、この結果として酸化析出したマンガが、膜面で完全に除去されたものと推定される。

Table-4 Water quality in batch membrane filtration  
(Concentrated water in circulating tank)

	Circulating water	Filtrate of membrane
T-Fe (mg/ℓ)	25.6	0.04
T-Mn (mg/ℓ)	2.26	<0.005
SS (mg/ℓ)	85	—
Turbidity (deg.)	59	0.0
Color (deg.)	1,000	2

また、このことから塩素酸化の場合、少なくとも循環水槽の二酸化マンガ濃度2~3mg/ℓ、滞留時間8時間で、原水に含まれる溶解性マンガも循環水槽内で酸化析出が完了していることが推定できる。以上のことから、多量の溶存マンガを含む地下水においても、膜ろ過の前段にて塩素を注入し、酸化接触槽を設けある程度の濃度と滞留時間を持たせた後に膜ろ過すれば、鉄・マンガン共完全に除去可能であることが示唆される。これらの具体的な所要濃度と所要滞留時間については、今後の検討課題である。

鉄・マンガンを長期にわたって膜ろ過した場合、膜細孔を酸化析出物により詰まらせ、その結果として膜

間差圧の上昇を速めることが心配される。今回の連続運転における膜間差圧の変化をFig. -4に示す。いずれも膜ろ過速度が $2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ の場合は、膜ろ過開始後20日前後で膜間差圧が100kPaを越え、その後急速に上昇している。一方、膜ろ過速度が $1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ の場合は、膜ろ過開始後40日を経過しても膜間差圧が50kPa以下であり、膜間差圧の上昇は必ずしも総ろ過水量に比例しないことがわかった。なお、塩素酸化系で膜ろ過速度 $1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ についてはその後も膜ろ過を継続したところ、70日を経過してもなお膜間差圧が50kPaに達せず、85日経過後によく100kPaに達し、その後急速に上昇し始めたので90日経過後に停止させた。

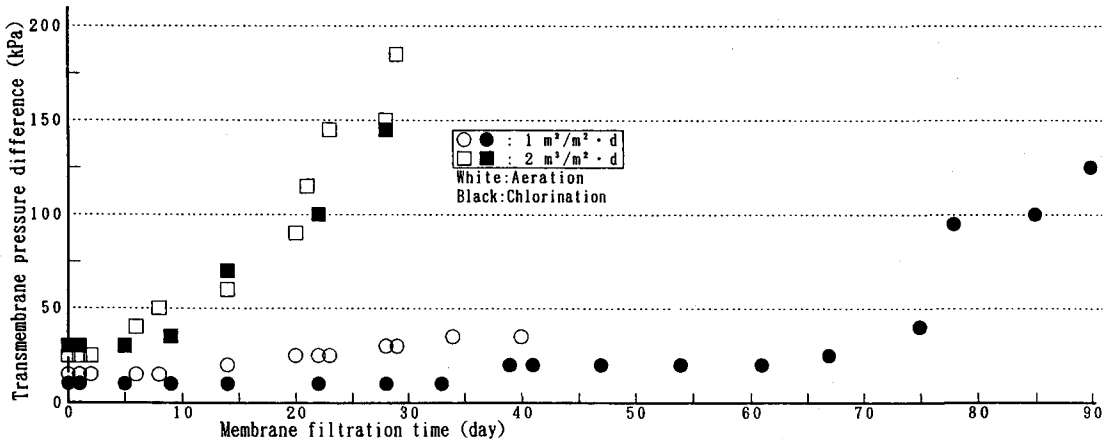


Fig. -4 Transmembrane pressure difference

また、膜ろ過速度 $2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ の場合は、塩素酸化・空気酸化で膜間差圧の上昇特性にあまり大きな差は見られなかった。しかし、膜ろ過速度 $1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ の場合は、塩素酸化の方が膜間差圧の上昇が緩やかであり、著者らが報告したバッチテストの結果とは異なる推移を示した。この原因としては、捕捉物質の逆洗による剝離性の差、もしくは逆洗水に含まれる塩素の効果などが考えられるが、今後さらに詳しい検討が必要である。

膜間差圧は100kPaを越えると急速に上昇し、供給圧力が上限圧力(300kPa)に近づく。また、このような状態で運転を継続することは、循環ポンプ動力の上昇を招き、ランニングコストを押し上げると共に、膜に過大な負荷を強いることになる。このように、鉄・マンガンで膜面閉塞の起こった膜は、酸とアルカリを用いた薬品洗浄で回復させることができる。薬品洗浄の頻度としては、Fig. -4の結果より約90日毎に洗浄を要するが、この間の造水量は回収率を90%としても $81 \text{ m}^3/\text{m}^2$ であり、この値は河川水(江戸川)を使用した膜ろ過のデータ<sup>12)</sup>と比較しても遜色ない。

本実験を基に具体的な膜処理システムを構築するにはまだデータが不足であるが、本実験は原水をそのままクロスフロー方式で膜ろ過しているために、膜面には原水より高濃度の鉄・マンガンが接しており、膜面閉塞に悪影響を及ぼしていると考えられる。したがって、膜の前段で接触槽を設けマンガン触媒と共に原水を反応させ、ここで酸化成長した一部の鉄フロックやマンガンを沈降分離させた後に膜ろ過する方法もひとつの具体案として考えられる。本実験を基にした最良の実設備化および薬品洗浄による具体的な回復率や膜の寿命、さらに経済性比較については目下研究中である。

### 3. 3 膜のファウリング物質

このように高濃度の鉄・マンガンを含む原水を膜ろ過した場合、膜の細孔を詰まらせる物質としてはこれらの酸化物が考えられる。そこで、3. 2 に用いた膜を電子顕微鏡にて解析した。ほぼ同様の膜ろ過継続時間（約30日）で同様の膜間差圧（約150kPa）になった、膜ろ過速度  $2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$  の中空糸内部の電子顕微鏡写真をPhoto-1 に示す。

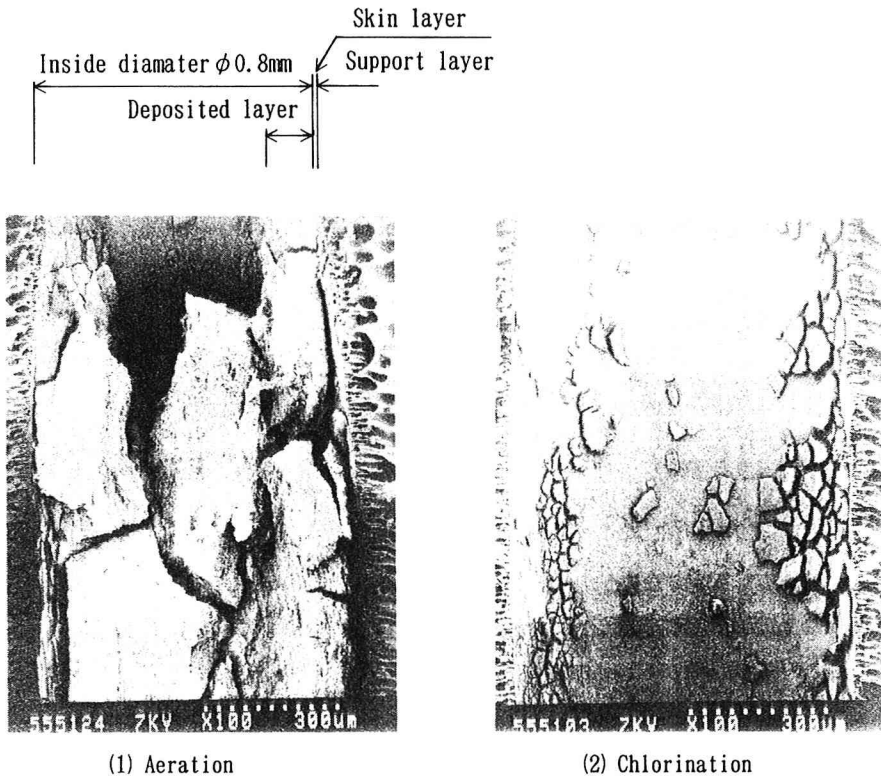
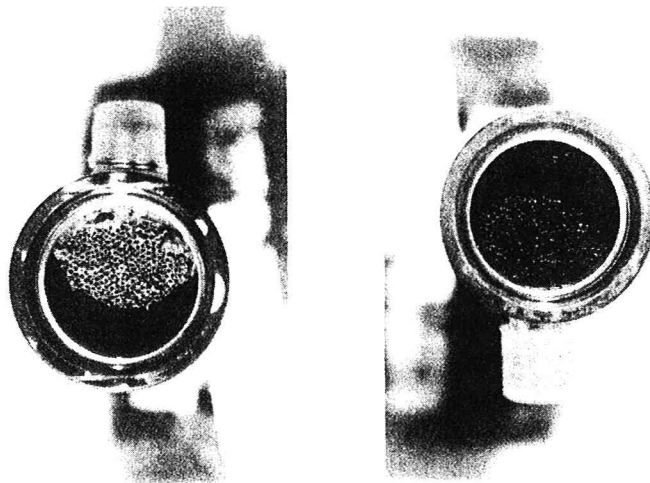


Photo-1 Inside of capillary

Photo-1 は中空糸 1 本を縦断面で切断した断面写真である。中空糸の内径は  $0.8 \text{ mm}$ 、外径は  $1.4 \text{ mm}$  である。いずれも乾燥後であるので捕捉物質が膜面より剝離しているが、膜ろ過中は膜面でのろ過よりむしろ捕捉された物質がかなりの厚さで堆積層を形成していたことがうかがえる。また、少なくとも中空糸膜の支持層には捕捉物質が侵入していないことが分かる。

次に、膜モジュール入口部端面の写真をPhoto-2 に示す。いずれも完全に流路が確保されており、最後までクロスフロー流速も確保されていたことから、ほぼ全ての中空糸によってろ過されていたことが分かる。なお、中空糸内部は膜ろ過速度  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$  でも同様の状態であった。このことから、本実験に用いた膜面流速  $0.5 \text{ m/s}$  程度では、付着形成した堆積物質を完全には剝離できないことが分かった。しかし、膜ろ過速度  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$  において40日以上ほとんど膜間差圧の上昇もなく膜ろ過可能であったことを考えると、必ずしもそれが膜間差圧上昇の主原因とはなっていないことがうかがえる。このことから、膜面直下もしくは膜面直上の極めて薄い部分での膜面閉塞がファウリングの主原因であると推定された。



(1) Aeration

(2) Chlorination

Photo-2 Entrance of module

さらに、これらの実験にて使用した膜を薬品洗浄し洗浄排水に含まれる鉄・マンガンを検査した。薬品洗浄は2%シュウ酸で行った。空気酸化系で膜ろ過速度  $1 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$  以外の膜は、いずれも膜間差圧約150kPa程度になった膜である。分析結果をTable-5

Table-5 Water quality of chemical cleaning drainage

	Aeration		Chlorination	
	1	2	1	2
Flux ( $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ )	40	29	90	28
Filtrated period (day)	1.116	2.496	406	334
T-Fe ( $\text{mg}/\text{modul}$ )	24	67	134	142
T-Mn ( $\text{mg}/\text{modul}$ )				

に示す。本表より空気酸化系では鉄の付着量が塩素酸化系より多い一方、マンガンの付着量は逆に少ないことが分かる。空気酸化系において鉄の付着量が多い原因としては、空気酸化による鉄スラリーが塩素酸化のそれよりも粘着力が強いこと、逆洗水に塩素が入っていないことなどが考えられるが、詳細は不明である。また、空気酸化系の方がマンガン付着量が少ない原因としては、空気酸化系ではマンガンをほとんど酸化されず、膜面を通過してしまうことによるものと思われる。

また、空気酸化系・塩素酸化系で付着している鉄・マンガン絶対量も比率も大きく異なっている。このことから、膜への付着堆積物は酸化方法によって異なり、膜のファウリングは膜面上に残留した捕捉物質の差により異なるものと思われる。

#### 4 まとめ

鉄・マンガンを多量に含む地下水を対象に、空気および塩素で酸化後UF膜で連続的に膜ろ過し、膜ろ過水質および膜間差圧の変化を調べた。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

- 1) 鉄：約  $5 \text{ mg}/\ell$ 、マンガン：約  $0.5 \text{ mg}/\ell$ 、TOC：約  $3 \text{ mg}/\ell$  を含む本原水においてマンガンが有機物との錯体を形成している可能性は低い。
- 2) 空気・塩素いずれの酸化方法をとっても、鉄は膜でほとんど完全に除去できる。
- 3) 塩素酸化系の場合、循環水槽での二酸化マンガン濃度が上昇し、少なくとも析出した二酸化マンガンスラ－濃度が  $2 \sim 3 \text{ mg}/\ell$ 、滞留時間8時間でマンガンはほぼ完全に酸化析出し、膜での除去が可能となる。



- 4) 膜ろ過速度  $1 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{d}$  の場合、塩素酸化系では70日以上膜ろ過を継続しても、膜間差圧の上昇は50kPa以下と極めて小さく、実用に耐える。
- 5) このように鉄・マンガンを主な除去対象物とする地下水の膜ろ過においては、膜のファウリングは酸化方法によっても異なる。膜のファウリングは膜面上に残留した捕捉物質の差により異なるものと思われる。

なお、今後このような高濃度鉄・マンガンを含む地下水の膜処理について、膜処理のメリットである維持管理の容易化・設備規模のコンパクト化・浄水水質の向上を実現する処理システムを構築すべく、酸化方法による酸化物の特性比較、主なファウリング物質の解明、膜間差圧上昇を小さくするための膜ろ過システム、薬品洗浄によるフラックス回復率や膜の寿命、従来処理方式との経済性比較などについて、現在研究中である。

〔謝辞〕本研究を行うにあたって、実験に協力頂いた宮城県多賀城市水道事業所、旭化成工業(株)、(財)千葉県薬剤師会検査センターの方々に感謝致します。

〔参考文献〕

- 1) 日本水道新聞：平成6年2月17日号
- 2) J. L. Bersillon, C. Anselme, J. Mallevalle, P. Aptel, F. Fiessinger : Ultrafiltration Applied to Drinking water Treatment: Case of Small System, Proc. ASPAC-WATER NAGOYA' 89 (1989)  
TAZI-PAIN A, FAIVRE M, BOURBIGTO M-M, MOULIN C, RUMBAU M : Deferrisation des eaux souterraines par micro ou ultrafiltration tangentielle, Mines Carr, Vol. 73, No. July, pp115-120 (1991)
- 3) 大矢晴彦：膜利用技術ハンドブック，幸書房，pp25～26 (1983)
- 4) 平成3年度水道統計（水質編），(社)日本水道協会発行，pp14
- 5) 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，環境工学研究論文集，Vol130，pp311～319 (1993)
- 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，pp297～300 (1987)
- 7) 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)
- 8) 池田健一：低圧逆浸透膜の開発と実用化，日本膜学会刊，膜 (MEMBRANE)，Vol. 16，pp225 (1991)
- 9) 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，環境工学研究論文集，Vol130，pp313 (1993)
- 10) 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，pp 57～58 (1987)
- 11) 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，pp270～271 (1987)
- 12) Shoichi Kunikane, Yasumoto Magara, Masaki Itoh, Osamu Tanaka :  
Comparative study on application of membrane technology to public water supply,  
Engineering of Membrane Processes II, Il Cicco Italy, (1994)