

(6) 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

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

神保吉次* , 後藤光亀**

Yoshitsugu Jimbo, Koki Goto

ABSTRACT; The groundwater which contained iron, manganese and dissolved silica in high concentrations, was oxidized to be deposited under the presence of manganese dioxide. It was filtered through two types of UF membranes and an MF membrane at a membrane filtration flux of 1~3 m/d. The change of transmembrane pressure difference and the quality of the filtrate were investigated. After the continuous filtration experiment, the chemical cleaning effect was investigated. It is considered that the slower membrane filtration flux gives larger quantity of filtrate. When the membrane filtration flux decreases to a certain level, the effect of the membrane filtration flux becomes insignificant. The UF membrane having a smaller molecular weight cutoff will suppress the increase of transmembrane pressure difference after a long period of operation. If the detention time is 30 minutes or more, the concentration of manganese dioxide becomes a factor rather than the detention time of the reaction tank. In chemical cleaning, the flux of UF membrane is almost perfectly recovered by acid cleaning, but the flux of MF membrane shows a poor recovery. A presumable cause of MF membrane is the direct invasion of manganese beneath the membrane.

KEYWORDS; Membrane filtration, Groundwater, Iron, Manganese, Chemical cleaning

1. はじめに

上水道分野における精密ろ過膜(MF膜)もしくは限外ろ過膜(UF膜)による膜ろ過技術は、ここ数年数多くの研究成果が公表されてきた。特に、河川表流水などの除濁を始めとする懸濁物質の除去性能や、膜の目詰まりの原因推定などについては、かなりの部分が解明されてきた。原水中に含まれる物質のサイズと膜の目詰まり状況、膜の孔径と膜ろ過継続可能特性など、実用的な部分についても解明が進んでいる¹⁾。一方、鉄・マンガンを含む地下水の場合については、表流水と同様の膜ろ過特性があるのか否か未解明である。特に、マンガンは中性付近では酸化させづらい物質であるため膜で除去しにくく、このため膜ろ過とマンガン砂ろ過のコンビネーションなども検討されているが、コストアップの原因となるばかりでなく、その長期信頼性にも疑問がある²⁾。著者らは、これら高濃度鉄・マンガン含有地下水の膜ろ過に関し、パッチ実験による除去特性および連続膜ろ過における鉄・マンガン除去の基礎的実験結果を報告してきた^{3) 4)}。この結果、膜ろ過前段で塩素処理すれば鉄はほぼ完全に除去でき、マンガンも二酸化マンガンスラリーの存在

* 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.)

** 東北大学 工学部 土木工学科

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

下で塩素による酸化析出処理をさせれば、ほぼ完全に除去できることがわかった。しかし、これら基礎的な実験結果を実設備に適用するに当たっては、膜の最適孔径や最適膜ろ過速度などの選択や酸化反応槽の必要容量などの問題を解明しなければならない。今回、一般に膜ろ過に用いられると考えられる3種類の孔径を有する膜による長期連続膜ろ過運転を通じ、これら高濃度鉄・マンガン含有地下水の膜ろ過における膜孔径や膜ろ過速度と膜ろ過継続時間との関係、酸化反応槽における所要二酸化マンガンの濃度について検討した。また、薬品洗浄効果についても検討した。

2. 実験装置と実験方法

2. 1 原水

実験に用いた原水は、150m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。本原水は地下水であり年間を通じて大

Table-1 Raw water quality

Temperature	12.9 ~15.6 °C	Hardness-as CaCO ₃	58 ~100 mg/ℓ
Turbidity	0.1 ~ 1.0 deg.	Total dissolved solid	428 ~460 mg/ℓ
Color	3 ~10 deg.	NH ₄ -N	0.29 ~0.50 mg/ℓ
T-Fe	2.4 ~ 6.3 mg/ℓ	NO ₂ -N + NO ₃ -N	<0.02 ~ 0.02 mg/ℓ
T-Mn	0.25 ~0.64 mg/ℓ	Dissolved-SiO ₂	61.6 ~70.0 mg/ℓ
Ca ²⁺	8.7 ~12.3 mg/ℓ	KMnO ₄ consumption	4.4 ~ 7.9 mg/ℓ
Mg ²⁺	8.7 ~16.9 mg/ℓ	H ₂ S	<0.1 mg/ℓ
TOC	2.6 ~ 2.9 mg/ℓ	E ₂₅₄₀ (50 mm cell)	0.52 ~0.59

きな水質変動はない。本実験期間中の原水水質をTable-1に示す。本原水の特徴は、鉄・マンガンおよび溶性ケイ酸が多量に含まれている点である。本原水のように60mg/ℓ以上の溶性ケイ酸を含む原水は、空気で曝気すると形成される鉄粒子が細かく、従来の凝集・沈澱・砂ろ過法では完全除去することが不可能であるとされている⁵⁾。なお、本原水に含まれる鉄・マンガンはポンプアップ時、ほぼ100%溶解性である。

2. 2 実験装置

連続実験はFig.1に示す処理フローの実験装置を用い、膜の種類および膜ろ過速度を変えて実験をおこなった。膜は、内圧型中空糸膜を用い、原則として膜面流速0.5m/secのクロスフロー過方式とした。ただし、MF膜の場合、後述する理由で0.3~0.4m/secの膜面流速であった。酸化剤は、次亜塩素酸ナトリウムを用い、注入率は10mg/ℓ-as Cl₂とした。

これによる遊離残留塩素は循環水槽入口で約1~2mg/ℓ程度である。膜の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。また、実験機は直射日光や蛍光灯による紫外線の影響を排除するために、できるかぎり遮光した。使用した膜の仕様および実験装置の運転条件をTable-2に示す。

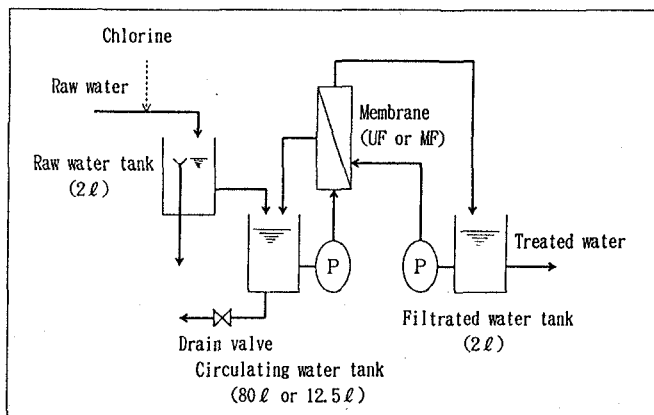


Fig.1 Flowchart of experiment

Table-2 Specifications of experiment

Kind of membrane	UF	MF
	Hollow fiber membrane	
Pore size	0.1 μm	
Molecular weight cutoff	50,000, 13,000Dalton	
Material	Polyacrylonitrile	Polyolefin
Membrane surface area	0.2 m ²	
Flow control	Constant flow rate	
Flow type	Cross flow filtration	
Back wash	20 sec/20 min (pressure:200 kPa)	

2. 3 実験方法

まず、膜ろ過速度*の差による膜間差圧の上昇傾向の差、および酸化反応時間の差による膜ろ過水水質の差を調べるため、同一のUF膜（分画分子量50,000）を用いて4種類の膜ろ過速度、2種類の循環水槽滞留時間を組み合わせて、連続膜ろ過実験を行った。具体的な操作条件をTable-3に示す。本実験において、排泥頻度を調整することにより循環水槽の二酸化マンガンの濃度を変化させて、膜ろ過水の水質との関連も調べた。本実験期間中、原則として毎週1回、原水・循環水・膜ろ過水の総鉄・総マンガンの濃度を測定した。次に、膜の孔径差による膜間差圧の上昇傾向の違いを調べるため、上記実験とは異なる分画分子量のUF膜（分画分子量13,000）およびMF膜（公称孔径0.1 μ m）を用いて同様に膜間差圧の変化を調べた。なお、膜はいずれも新品を用いた。

一方、上記実験に用いたUF膜およびMF膜モジュールを切断し中空糸内のスケール付着状況を電子顕微鏡で観察すると共に膜面直下への汚染物質侵入の有無をエネルギー分散分析（EDX解析）により調べた。

また、このように長期使用により目詰まりした膜を薬品洗浄した場合の効果を調べるため、各種薬品で洗浄しフラックスの回復傾向を調べた。使用した薬品は、次亜塩素酸ナトリウム、酸（シュウ酸）、アルカリ（水酸化ナトリウム）である。

Table-3 Operating conditions

Flux (m/d)	Circulating water tank	
	Capacity	Detention time
1	80 ℓ	9.6 hour
1.5	80 ℓ	6.4 hour
2	80 ℓ	4.8 hour
1	12.5 ℓ	1.5 hour
1.5	12.5 ℓ	1.0 hour
3	12.5 ℓ	0.5 hour

2. 4 分析方法

各種水質分析は上水試験方法に従った。さらに、中空糸内のスケール付着状態や膜面直下におけるマンガンの侵入状態を調査するために、実験に用いた中空糸膜を電子顕微鏡（エネルギー分散型X線マイクロアナライザー具備）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およびエネルギー分散型X線マイクロアナライザー（HORIBA EMAX-2700）である。

3. 実験結果および考察

3. 1 膜ろ過速度による膜間差圧の動向

同じ膜を用いて膜ろ過した場合、その膜ろ過速度により膜間差圧の上昇傾向が異なり、このような原水を塩素処理した後に膜ろ過速度1m/dと2m/dで膜ろ過した場合、膜ろ過速度の小さい方が総膜ろ過水量は大きいことが筆者らの実験結果⁴⁾よりわかっている。この傾向が他の膜ろ過速度でも同様であるのか否か実験した。運転結果を Fig. 2に示す。なお、膜ろ過速度1m/d、1.5m/d、2m/dについては循環水槽容量80 ℓ の場合、膜ろ過速度3m/dについては12.5 ℓ の場合の実験結果である。膜間差圧が急に立ち上がる50kPaまでの到達日数をみると、3m/d : 9日、2m/d : 30日、1.5m/d : 58日、1m/d : 75日であり、膜間差圧が200kPaを越えるまでの継続日数は、3m/d : 21日、2m/d : 46日、1.5m/d : 78日、1m/d : >90日となっている。2m/dの膜については前回の実験結果より膜間差圧の上昇傾向がゆるやかであったが、それでも約1ヶ月しかもたなかった。本実験から膜間差圧200kPaを運転上限圧力としての総ろ過水量を計算すると、3m/d : 12.6 m^3 (=63 m^3/m^2)、2m/d : 18.4 m^3 (=92 m^3/m^2)、1.5m/d : 23.4 m^3 (=117 m^3/m^2)となる。なお、膜ろ過速度1m/dについては、膜間差圧50kPaまでおよび100kPaまでの総膜ろ過水量が、膜ろ過速度1.5m/dの場合より若干少ないことを考え合わせると、膜間差圧上限到達までの総膜ろ過水量も膜ろ過速度1.5m/dと同程度もしくはやや少ない総膜ろ過水量と想

*本論文においては、膜ろ過速度の単位を特に「m/d」で表した。

本論文における「膜ろ過速度」とは、水温・運転圧力による補正をせずに実際のろ過速度を指す。

定される。河川水を処理したMAC 2 1計画による35種類の膜ろ過実験における運転継続時間は、1,000時間（42日）～2,000時間（83日）程度が平均的な値であり、平均浄水量（総ろ過水量から洗浄水量を除いたもの＝総ろ過水量の90％程度）は、50～100m³/m²が平均的な値であった⁶⁾。このことから上記実験結果は十分に満足されるものと思われた。

本実験結果より、膜ろ過速度が小さくなると総膜ろ過水量が大きくなる傾向があるものの、膜ろ過速度がある程度小さくなるとその差は顕著ではなくなることが示唆された。特に、膜ろ過速度をあまり小さくすると、実設備化する時に必要な膜面積が大きくなりイニシャルコストが大きくなったり、設置スペースの増大など、膜ろ過のメリットを失うことが予想される。実設備化における最適膜ろ過速度の選定は、建設費・薬品洗浄費・膜の交換費などの経済性をも考慮しなければならない。

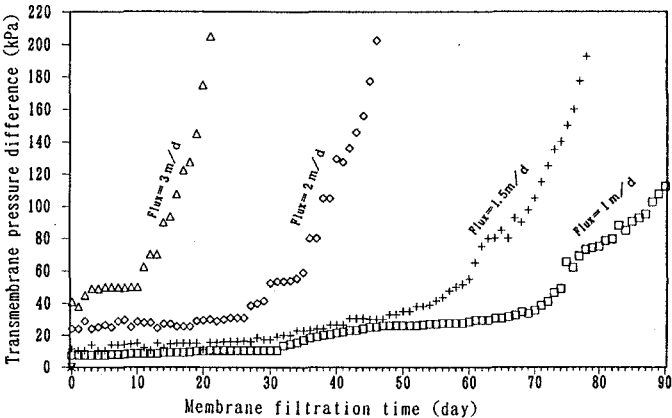


Fig.2 Relationship between transmembrane pressure difference and membrane filtration flux (UF 50,000)

3. 2 膜の孔径による膜間差圧の動向

初めに、分画分子量の異なるUF膜でろ過した場合、どのような傾向になるか比較実験した。用いた膜はUF膜（分画分子量13,000）である。清浄河川表流水における膜ろ過実験においては、凝集剤を添加しない場合、少なくともこの程度に分画分子量の差があっても、長期運転後は同程度のフラックスとなるとの報告がなされている⁷⁾が、今回のように除去対象物が鉄・マンガンのような金属物質の場合も同様であるか実験した。UF膜（分画分子量13,000）を膜ろ過速度1 m/dで運転した結果を、比較のため分画分子量50,000の結果と合わせてFig. 3に示す。同図より、このような高濃度の金属酸化物を含む原水の場合であっても、表流水と同様に長期運転期間中に両者のトレンドは接近し、今次実験においては最終的に分画分子量の小さな膜の方が若干低いトレンドとなった。このことから、本原水のように鉄・マンガン除去対象とする地下水処理においても、この程度に分画分子量の差があるUF膜においては、長期運転後にはほとんど同じフラックスになるか、むしろ分画分子量の小さな膜の方が長持ちする可能性のあることが示された。

次に、更に孔径の大きなMF膜との比較をした。使用した膜は孔径0.1μmのMF膜である。膜ろ過速度はクロスフローによる膜面流速をできるだけUF膜と同一に維持するため1.5m/dとした。なお、膜ろ

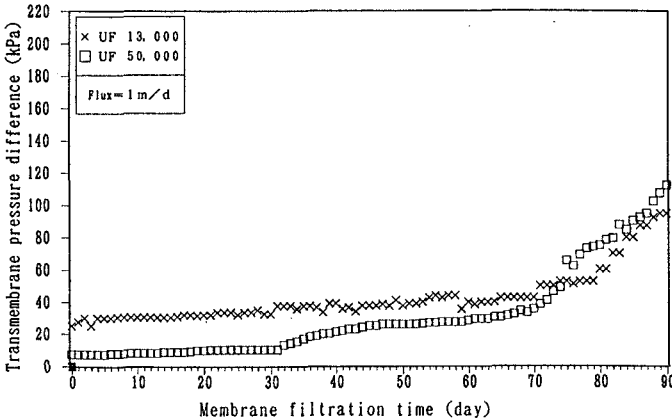


Fig.3 Relationship between transmembrane pressure difference and molecular weight cutoff (UF 50,000 and UF 13,000)

過速度 1.5m/d であっても運転初期には膜面流速 0.3m/sec で所定流量を得られてしまい、膜間差圧が上昇しても 0.4m/sec にしかならなかった。このことは、MF膜はフラックスが大きいため、膜モジュール通過差圧（膜モジュール入口圧力－膜モジュール出口圧力）による膜モジュール入口圧力の上昇で所定フラックスが出てしまい、膜面流速を大きくすることができなかったことによるものである。この膜間差圧の推移を比較のため前述の分画分子量50,000、膜ろ過速度 1.5m/d の結果と合わせてFig. 4に示す。また、この実験における操作圧力（膜モジュール入口圧力）をFig. 5に示す。Fig. 4より、MF膜の場合、UF膜にはなかった傾向を示すことがわかった。すなわち、膜間差圧の上昇が緩やかなカーブを描いて上昇するのではなく、少なくともある程度膜間差圧が上昇した後に、急速に膜間差圧が上昇したり、ほとんど上昇しない期間があらわれた。そして、最終的に膜間差圧 50kPa 以降は孔径はるかに小さなUF膜より低い膜間差圧であった。一方、操作圧力においては、MF膜は大きな変動があるものの最終的にはUF膜とほぼ同一の値となった。

次に、3. 1の実験に用いた膜を含め全ての膜のモジュール内通過差圧をFig. 6に示す。同図よりUF膜では、いずれの膜ろ過速度であっても、運転開始から運転終了まで膜間差圧が上昇してもほとんど膜モジュール内通過差圧が変化しないことがわかる。この傾向は分画分子量異なってもあまり変わらない。一方、MF膜は運転期間と共に膜モジュール内通過差圧が大きく上昇している

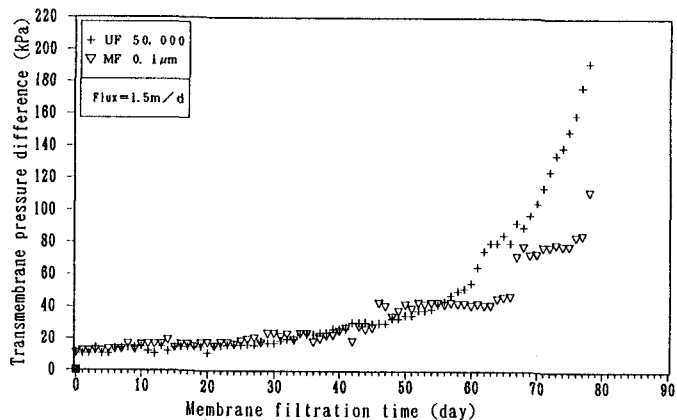


Fig. 4 Relationship between transmembrane pressure difference and pore size (UF 50,000 and MF $0.1\mu\text{m}$)

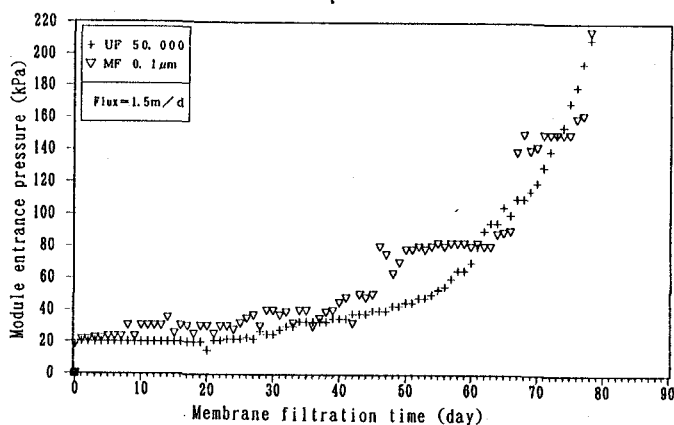


Fig. 5 Relationship between operating pressure and pore size (UF 50,000 and MF $0.1\mu\text{m}$)

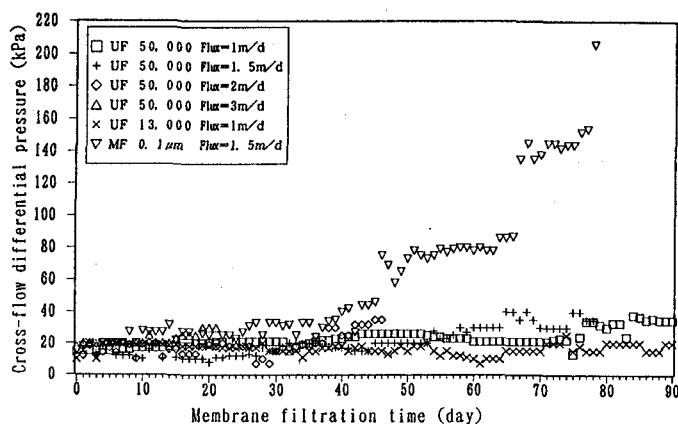


Fig. 6 Relationship between cross-flow differential pressure and operating condition

ことがわかる。

この原因を確認するために、この実験に用いたUF膜とMF膜の膜モジュール入口写真をPhoto-1に、その中空糸を切断し内部を顕微鏡で撮影したものをPhoto-2に示す。一方、切り出した中空糸単条の残りを薬品洗浄し、その洗浄廃液中の鉄・マンガン含有量より膜モジュール1本あたりの付着量を換算した結果をTable-4に示す。Photo-1より、MFの場合膜入口部にスケールが多量に付着し約半分の中空糸を閉塞させていることがわかる。一方Photo-2およびTable-4よりMF膜中空糸内部はUF膜の場合に比べ付着量の差は余り大きくないことがわかる。前回報告した⁴⁾空気酸化後膜ろ過した場合のUF膜における付着量（膜ろ過速度2 m/d、運転時間約30日の場合、Fe:2,496mg、Mn:67mg）と比較しても極めて小さく、中空糸内部にはあまり多量のスケールが付着していなかったことがうかがえる。これらのことから、膜通過差圧の急上昇は主に膜モジュール入口部に付着したスケールの影響であることがわかる。

膜モジュール入口部のスケール付着の原因としては、次の原因が考えられる。MF膜の場合、膜面流速が小さいため膜モジュール入口部にスケールが付着し易く、一部の中空糸への原水流入を阻害する。このことにより、実際に稼働している中空糸が少なくなり、ますます膜モジュール入口圧力と出口圧力との差が大きくなる。時々、このモジュール入口部付着物が剥離することにより、それまで閉塞していた中空糸が通水し、その結果膜モジュール通過差圧が回復したり、膜間差圧が回復したりするものと考えられる。このことからMF膜を更に効率良く使用するためには、逆洗排水を膜モジュール流入側に排出する、膜モジュールへの原水流入方向を定期的に逆転させる、運転初期に膜ろ過水側に抵抗を付けるなどして、膜モジュール内中空糸の一部が閉塞しないよう工夫することが必要であると思われる。

Table-4 Chemical cleaning drainage

	UF	MF
Flux (m/d)	1.5	1.5
Filtrated period (day)	78	78
T-Fe (mg/module)	122	526
T-Mn (mg/module)	34	113

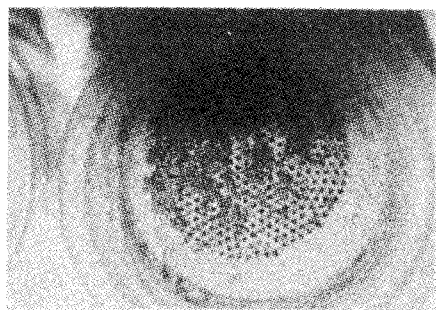
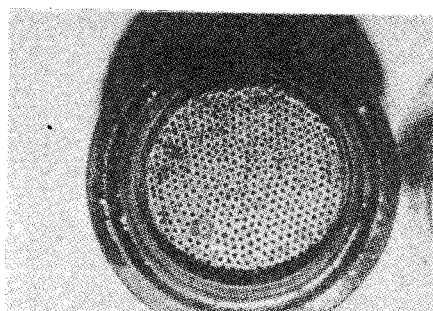


Photo-1 Entrance of module
(Upper: UF、Down: MF)

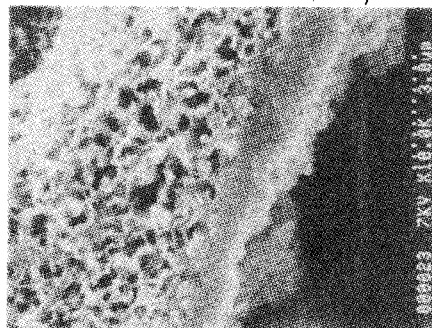
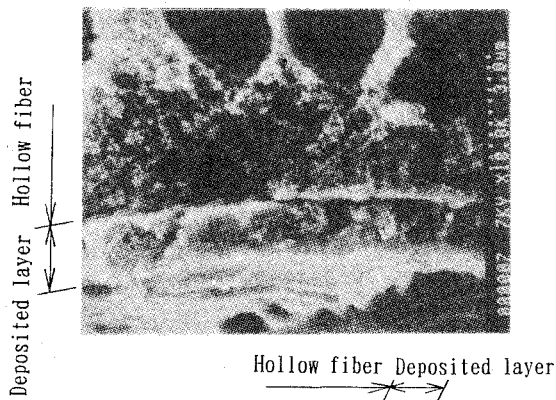


Photo-2 SEM of hollow fiber
(Upper: UF、Down: MF)

3. 3 酸化反応条件と膜ろ過水水質

3. 2の実験により、各種膜および各種膜ろ過速度における、膜ろ過継続時間が知れた。しかし、鉄・マンガン除去においてはそれらの酸化析出物の粒径は極めて小さく、長期運転時にMF膜などで完全に阻止できるか不明なところがある。一方、マンガンは二酸化マンガンスラリーの触媒下で塩素と反応して酸化析出することがわかっており⁷⁾、その酸化反応速度は触媒の粒径(表面積)や濃度によっても異なるものと想定される。このことから、本実験における実質的な反応槽である循環水槽内二酸化マンガンの濃度が上昇することにより、短時間でマンガンイオンを酸化できるものと考えられる。実際の装置設計において必要な酸化槽滞留時間や酸化槽内二酸化マンガンの濃度を推定するために、前述Table-3に示すように、同一UF膜(分分子量50,000)を用いて、循環水槽での滞留時間を30分~約10時間まで変化させ、膜ろ過水および循環水の水質を測定した。また、排泥頻度を変えることにより循環水槽内マンガンの濃度も変化させた。

Table-5 Mn concentration of circulating water and filtrate

1) Capacity of circulating water tank = 80 ℓ

(Flux: m/d, Concentration: mg/ℓ)

Flux	Circulating water	0.44	0.49	21.7	1.61	0.6	0.51	10.5	66.3	10.6	1.9	1.0
1	Filtrate	0.23	0.20	0.006	0.05	0.14	0.10	0.005	0.005	0.005	0.01	0.005

Flux	Circulating water	10.5	2.98	1.23	0.75	0.51	0.49	3.99	1.93	2.77	3.06	1.40	3.77	0.87
1.5	Filtrate	0.005	0.005	0.10	0.14	0.10	0.20	0.005	0.01	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005

Flux	Circulating water	1.55	1.86	1.49	0.47	0.62	0.49	1.49	0.46
2	Filtrate	0.10	0.043	0.06	0.19	0.13	0.005	0.075	0.005

2) Capacity of circulating water tank = 12.5 ℓ

(Flux: m/d, Concentration: mg/ℓ)

Flux	Circulating water	6.0	7.49	6.85	1.61
1	Filtrate	0.008	0.016	0.007	0.01

Flux	Circulating water	0.87	3.29	1.27
1.5	Filtrate	0.14	0.005	0.045

Flux	Circulating water	7.88	6.27	21.0
3	Filtrate	0.017	0.033	0.005

鉄は、いずれの条件下(循環水濃度、滞留時間)でも、膜ろ過水で0.01mg/ℓ以下とほぼ完全に除去でき、従来のバッチ実験の結果とも一致した。マンガンについての測定結果を各実験毎の採水順にTable-5に示す。またこの全データをFig. 7に表示した。なお、0.005mg/ℓ以下の分析値については全て0.005mg/ℓとした。Fig. 7から、いずれも滞留時間には相関性が見られない。循環水マンガンの濃度と膜ろ過水マンガンの濃度との関係では、循環水マンガンの濃度と無関係に良好な処理がなされているAグループと、循環水マンガ

ン濃度と有意な相関性を示唆するBグループに大別できる。Table-5より、Aグループは主に実験後期に多数出現していることから、膜モジュール内や実験装置配管内に付着したマンガンスケールにより酸化し捕捉

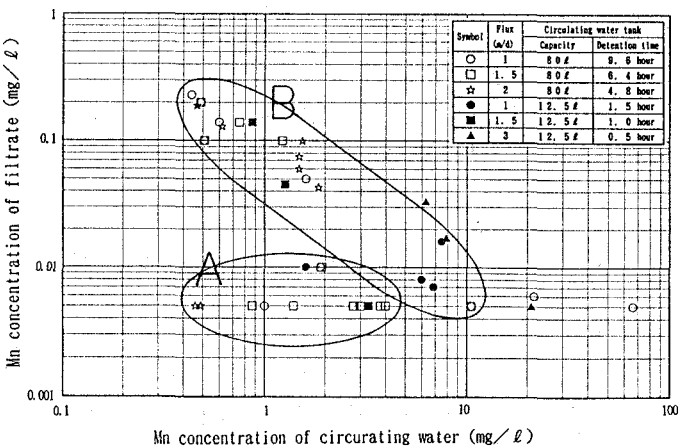


Fig.7 Relationship of Mn concentration between circulating water and filtrate

したことも考えられる。松井らの研究によると、マンガ砂によるマンガン吸着実験において、速度論的にはマンガニオンの吸着及び塩素による酸化・再生反応はマンガ砂表面の化学反応速度がマンガ除去操作全体の律速となっており、最大吸着量は砂に付着している二酸化マンガ量に比例する^{8) 9)}と報告している。このことから、本実験における実質的な反応槽である循環水槽内二酸化マンガ濃度が上昇することにより、マンガニオンを全て酸化できるものと考えられ、逆に循環水槽内二酸化マンガ濃度が低くなると酸化能力が低下し、膜ろ過水へのマンガニオン漏出が始まるものと思われる。

Fig. 7より、本原水においては循環水槽での二酸化マンガ濃度を5~10mg/ℓ以上に保持すれば、30分~1時間程度の滞留時間で膜ろ過水のマンガ濃度を0.01mg/ℓ以下にできることがわかる。逆に、滞留時間を10時間程度とっても、二酸化マンガ濃度が2mg/ℓ程度以下の場合は水質基準をクリアできないこともあった。循環水をバッチろ過した実験では、二酸化マンガ濃度2~3mg/ℓの場合でもマンガを測定限界以下に除去できた⁴⁾が、バッチ実験の場合、膜ろ過継続時間的には膜ろ過速度1m/dで1時間以上逆洗なしで膜ろ過した場合と同じ状況であり、膜面上に堆積したマンガスケールが本実験におけるAグループと同じ状況を形成したことも考えられる。いずれにせよ、今次実験から酸化槽の設計ファクターとしては、滞留時間よりも酸化槽内二酸化マンガ濃度の方が大きな影響を与えていることが示唆された。

本実験結果からは、酸化槽は30分~1時間程度の滞留時間、二酸化マンガ濃度5~10mg/ℓ程度あれば十分との結論が得られるが、その他のファクター（例えば、析出している二酸化マンガ粒子径や共存する鉄や有機物の影響など）については更に検討を要する。

3. 4 薬品洗浄効果

これら長期運転後の膜を薬品洗浄した場合、どのような回復性能を示すのか実験した。3. 1で実験したUF膜（分画分子量：50,000、膜ろ過速度1m/dおよび2m/d）、および前述実験と同様に膜ろ過速度1.5m/dで操作圧力200kPaまで運転したMF膜（孔径：0.1μm）モジュールを下記①~⑤の順に連続して薬品洗浄し、工程毎にフラックス（25℃、100kPa換算）の回復度を測定した。また、同様に目詰まりした膜ろ過速度3m/dのUF膜を③第1回シュウ酸洗浄と④水酸化ナトリウム洗浄の洗浄順番を逆にして洗浄した場合についても実験した。なお、各薬品での洗浄は当該薬品をモジュール内に充填し24時間放置後、水道水でフラッシングおよび逆洗し、フラックスを測定した。

- ①水洗浄（水道水でフラッシング）
- ②次亜塩素酸ナトリウム洗浄（濃度1000mg/ℓ-as Cl₂）
- ③第1回シュウ酸洗浄（濃度2%）
- ④水酸化ナトリウム洗浄（濃度0.4%）
- ⑤第2回シュウ酸洗浄（濃度2%）

取り外し時および上記各工程後のフラックスの回復率をTable-6に示す。この結果より、このような鉄・マンガ含有地下水の薬品洗浄には、次亜塩素酸ナトリウムやアルカリよりも酸が大きな効果を発揮することが確認された。

UF膜はいずれのろ過速度で使用した膜も、薬品洗浄によりほぼ完全に回復することがわかる。なお、シュウ酸の洗浄1回では完全回復しなかった原因は、薬品洗浄をモジュール内充填方式としたために、溶出金属（鉄・マンガ）濃度が上がったためと想定される。一方、MF膜はUF膜に比べ回復率が悪い。

Table-6 Recovery ratio of flux by chemical cleaning

Membrane	UF			Membrane	UF
Flux	2 m/d	1 m/d	1.5 m/d	Flux	3 m/d
Befor cleaning	3 %	4 %	8 %	Befor cleaning	6 %
① Water	5 %	8 %	9 %	① Water	10 %
② NaClO	6 %	9 %	20 %	② NaClO	15 %
③ C ₂ O ₄	83 %	90 %	80 %	③ NaOH	21 %
④ NaOH	93 %	96 %	85 %	④ C ₂ O ₄	85 %
⑤ C ₂ O ₄	99 %	99 %	88 %	⑤ C ₂ O ₄	96 %

この原因を探るため、Photo-2で観察したUF膜およびMF膜の内膜面から5 μ mの深度部分のエネルギー分散分析(EDX解析)を行った。この結果をFig.7に示す。この結果、UF膜では鉄・マンガンが検出されないにも係わらず、MF膜では微かではあるがマンガンが検出されている。このことから、MF膜では膜面内部までマンガン侵入の可能性があり、これが薬品洗浄の回復率を低下させている原因の一つと考えられた。

MAC21計画において、河川水に溶解性マンガンをも0.5mg/l添加し、過マンガン酸カリウムで酸化させた後に膜ろ過した実験結果¹⁰⁾からも、薬品洗浄での回復率がUF膜98.9%に対しMF膜は88.9%と悪く、本実験結果も同様な傾向を示した。このことから、高濃度鉄・マンガン含有水の膜ろ過においては、UF膜の方が適するものと思われた。

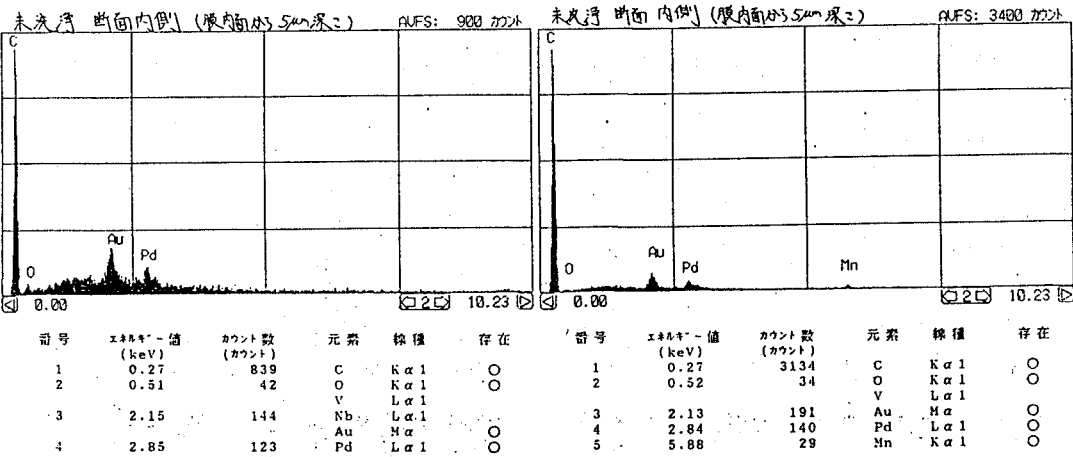


Fig.7 Results of EDX (left : UF、right : MF)

4 結論

高濃度鉄・マンガン・溶性ケイ酸含有地下水を、二酸化マンガ存在下で酸化析出させた後に、2種類のUF膜(分画分子量: 50,000、13,000)、MF膜(孔径: 0.1 μ m)を用いて、膜ろ過速度1~3 m/dで膜ろ過し、膜間差圧の上昇傾向および膜ろ過水水質を評価した。また、これらの実験後の膜を薬品洗浄し、その回復率を測定した。得られた結果を要約すると以下の通りである。

- 1)膜ろ過速度と総膜ろ過水量との関係では、膜ろ過速度の小さい方が、大きな総膜ろ過水量を得られる傾向がある。ただし、膜ろ過速度がある程度小さくなるとその差は顕著ではなくなる。
- 2)このような原水の場合でも、同じUF膜であれば分画分子量の小さい方が長期運転後の膜間差圧の上昇を抑えられる可能性がある。MF膜の場合、クロスフローによる膜面流速を確保することができれば、UF膜より膜間差圧の上昇を抑えられる可能性がある。
- 3)析出二酸化マンガと塩素によるマンガ酸化析出操作においては、少なくとも30分以上の滞留時間があれば、滞留時間よりも二酸化マンガ濃度が大きなファクターになる。本実験においては、5~10mg/l以上の二酸化マンガ濃度で、UF膜・MF膜のいずれでも0.01mg/l以下の膜ろ過水を得られた。
- 4)薬品洗浄において、UF膜は酸によりフラックスをほぼ完全に回復することができるが、MF膜は回復率が悪い。MF膜の場合、膜面直下へのマンガン侵入がその原因のひとつと思われる。

〔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)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) 丹保憲仁他：分離寸法を異にするMF膜とUF膜システムの処理評価，水道協会雑誌，Vol 63，No7，pp16～28（1994，7）
- 2) 澤徹，後藤光亀，神保吉次：鉄・マンガン含有地下水の連続膜ろ過実験，第46回全国水道研究発表会講演集，pp248～249（1995）
- 3) 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，Vol 30，pp311～319（1993）
- 4) 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処理に関する実験的研究，環境工学研究論文集，Vol 31，pp161～169（1994）
- 5) 高井雄，中西弘：用水の除鉄・除マンガン処理，産業調査会，pp57～58（1987）
- 6) 国包章一他：膜ろ過実証プラント実験における膜ろ過流束と浄水能力の関係，第46回全国水道研究発表会講演集，pp206～207（1995）
- 7) 中西弘：接触沈殿によるマンガン除去，工業用水，Vol 42，pp17～23（1962，3）
- 8) 松井佳彦他：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）
- 9) 松井佳彦他：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）
- 10) MAC21計画 マンガン除去実験 実験結果報告書，(株)水道浄水プロセス協会，pp28（1994）