高濃度鉄・マンガン含有地下水からの 生活用水の高速製造システムの開発

保坂 一晃¹・岸本 宙仁²・小松 俊哉³・姫野 修司³

¹長岡技術科学大学大学院環境システム工学専攻（〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1）

²学生会員 長岡技術科学大学大学院環境システム工学専攻（〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1）

E-mail: kishimoto@stn.nagaokaut.ac.jp

³正会員 長岡技術科学大学環境・建設系（〒940-2188 新潟県長岡市上富岡町1603-1）

本研究では、先の東日本大震災などの災害時において安定した給水を保つため、地下水を高速処理する災害時生活用水の製造技術を開発することを目的としている。

用いた学内井戸地下水は鉄やマンガンを多く含有していた。この地下水を用いたカラム通水実験では、弱酸性イオン交換樹脂で長時間に渡り水道水質基準値を満たす鉄・マンガン除去能と処理水pHを維持することができた。この結果を踏まえ、弱酸性樹脂にUF膜を組み合わせた実験装置により中SV（空間速度）条件、高SV条件の2条件で間欠通水実験を行った。その結果、中SV条件では総ろ過水量は目標を17%下回ったが、樹脂のみで許容レベルの水質を満たし、膜透過水では連続的に水道水質基準値を満たす水質が得られた。高SV条件では総ろ過水量は目標を34%下回り、水質は樹脂のみでは許容レベルの水質を超えたが、膜透過水は連続的に水道水質基準値を満たす水質が得られた。

Key Words : disaster, domestic water, ion-exchange resin, ultrafiltration, iron-manganese removal

1. はじめに

日本は地震等の災害が頻発する世界有数の自然災害多発国である。地震などの災害発生時において水道による安定した給水が保てるよう、基幹的な水道施設の安全性確保や重要施設等への給水確保が必要であり、また、被災した際には速やかに復旧し、基本的な給水サービスが維持できる体制作りが必要とされている。しかし、日本の水道施設の耐震化は未だ十分であるとは言えない状況である。

すなわち、災害時には水道施設が停止していることは困難であると考えられる。このようなことから、地震などの災害発生時において民間施設からのバックアップによる避難所への安定した給水とエネルギーの確保、独立した発電機等の電源や水処理装置の確立をすることが重要と考えられる。そこで本研究では、先の東日本大震災においても被害を受けにくかったことが実証されている²⁾井戸水(地下水)に注目した。地下水は、既存の井戸を利用できる分散型の水インフラであることから、その有効利用により災害時の避難施設における水源確保が可能ではないかと考えた。

しかし、地下水には鉄やマンガン、硝酸態窒素、大腸菌などが水道水質基準値以上に含まれている場合があり、

そのままでは衛生上、生活用水として用いることができない恐れがある。特に長岡市内の地下水は鉄・マンガン濃度が高いことが知られており、システムを構築する上ではその除去が必要不可欠である。鉄・マンガンの除去方法としては電気凝集法や薬液・気曝による酸化、イオン交換法、石灰軟水法、活性炭吸着法、膜分離法などがある³⁾。

これらの中で、水中の濁度成分や大腸菌の除去などの水質安全性の面から膜分離プロセスを後段に組み込むことは有用であると考えられる。一方、地下水中で通常イオン状態で存在している鉄・マンガンは膜分離のみでは除去が困難であることから、既往の浄水システムの研究では、膜分離の前段に塩素等による酸化プロセスを設けている例が多い⁴⁾。しかし、災害時への適用にはシンプルな経路を持ち出来る限り制御を行わないシステムであることが望まれる。そのため、システム前段にイオン類をほぼ除去可能なイオン交換樹脂⁵⁾を組み込むこととした。

本研究では、このシステムを用いて災害時において高濃度の鉄・マンガン含有地下水から高速で生活用水を製造する技術を開発することを目的とし、実際の高濃度鉄・マンガン含有地下水を用いた検討を行った。

2. 実験方法

(1) 水質測定

平常時、水道水は水道法第4条の規定に基づき、「水質基準に関する省令」で規定する水質基準に適合することが必要である。水道水質基準項目は、人の健康の保護の観点から設定された項目と、生活利用上障害が生ずるおそれの有無の観点から設定された項目からなる。しかし、災害時は緊急を要するため、平常時と同様の水質基準を満足することや全ての項目について測定することは極めて困難であると考えられる。

日本水道協会による「震災等の非常時における水質試験方法(2012)」¹⁰⁾では、井戸水由来の飲料水として表-1に示す判断基準を提唱している。そこで、本研究では、表-1の項目である①臭気、②濁度、③大腸菌、④pH、⑤電気伝導度(EC)、⑥硝酸性窒素、⑦全マンガン、の他に、外観と関連する⑧色度、一般的に地下水中に多く含まれる⑨全鉄、⑩硬度、硝酸性窒素と関連する⑪亜硝酸性窒素、大腸菌と関連する⑫一般細菌、汚染指標として重要な⑬全有機炭素(TOC)、地下水の状態を把握する⑭酸化還元電位(ORP)、⑮溶存酸素量(DO)の合計15項目を選出し、水質測定を行った。表-2に各水質測定項目に使用した測定機器一覧表を示す。

(2) イオン交換樹脂カラム間欠通水実験

- 本研究では、災害時の水処理装置運転条件設定として
- ・収容人数 2000 人の避難所を想定
 - ・給水車が到着するまでの5日間稼働
 - ・1日当たりの稼働時間は6時間
 - ・非常時の生活用水として1人当たり1日 20L¹¹⁾

を仮定している。このことから、回分実験で鉄・マンガン除去能が良好である結果を得ているイオン交換樹脂において、実際の装置を考慮し、カラム通水実験でも6時間通水、18時間停止という工程で5日間を目標として試験を行うことにより、高流量下での鉄・マンガンの除去能や停止している間のイオン交換樹脂の劣化の有無などを確認することを目的とし実験を行った。

原水として長岡技術科学大学内9号井戸地下水を用いた。実装置を想定し、酸化の進行が少ない地下水による通水実験を行うため1時間に1回地下水の採水を行った。

各樹脂はコンディショニングとして3%塩酸を空間速度（以下SV）2-3[1/hr]で1時間程度イオン交換樹脂の反応塔に流した後、処理水のpHが5.8-8.6以内に収まるまで蒸留水を流し続けた。

コンディショニングを行った強酸性樹脂(三菱化学㈱強酸性陽イオン交換樹脂UBK12)と強塩基性樹脂(三菱化学㈱強塩基性陰イオン交換樹脂UBA120)それぞれ10mLに、高速運転になるようSV200[1/hr]で通水させた。また、別

の通水実験として、コンディショニングを行った弱酸性樹脂(三菱化学㈱弱酸性陽イオン交換樹脂WK40L)を強酸性、強塩基性を組み合わせた実験と同量(20mL)充填し、SV100[1/hr]で通水させた。両実験ともに通水した液を1時間毎に採取し、各分画中の全鉄、全マンガン、pH、電気伝導度を測定し樹脂の除去性能を調べた。運転フローは既報¹²⁾を参考にした。図-1にカラム通水実験フローを示す。

表-1 井戸水由来の飲料水の判断基準

重要度	項目	判断基準
◎	外観	無色透明であること 沈殿物がないこと 泡立ちがないこと
	臭気	異常でないこと
◎	濁度	2度以下
◎	大腸菌	検出されないこと
○	pH	5.8以上8.6以下
	電気伝導率	<10mS/m:良好 <40mS/m:概ね良好 >40mS/m:不可
	水温	異常でないこと
△	硝酸性窒素	10mg/L以下
	マンガン	0.05mg/L以下
◎	味	異常でないこと

表-2 各水質項目に使用した測定機器一覧

測定項目	測定機器
濁度	HANNAinstruments HI93703
色度	HACH DR2800
pH	CUSTOM PH Meter PH-6011
全鉄	HACH DR2800
全マンガン	HACH DR2800
硬度	HACH DR2800
硝酸性窒素	HACH DR2800
亜硝酸性窒素	HACH DR2800
全有機炭素(TOC)	SHIMADZU TOC-V CSH
電気伝導度(EC)	TOA-DKK CM-31P
酸化還元電位(ORP)	TOA-DKK RM-30P
溶存酸素量(DO)	LTLutron PDO-519

図-1 カラム通水実験フロー (a:強酸性と強塩基性樹脂を組み合わせた通水実験、b:弱酸性陽イオン交換樹脂による通水実験)

(3) 鉄濃度変化による着色評価実験

表-1 に示した井戸水由来の飲料水の判断基準では、マンガン濃度は水道水質基準値と同様の 0.05mg/L 以下と定めている一方、鉄濃度は基準値が定められていない。そこで、処理水を 24 時間放置しても色度や濁度、外観が問題ないときの鉄濃度を求めることによって、鉄濃度と着色の関係性を明らかにし、今後の評価に取り入れていくことを目的とし実験を行った。

実験方法として、上記のカラム間欠通水実験で通水した液の中から各鉄濃度の処理水をピーカーに採取し、25℃(室温)で24時間放置し、着色状態を確認するため色度、濁度を測定した。同時に目視での着色を確認した。

(4) 弱酸性イオン交換樹脂とUF膜を組み合わせた実験装置による間欠通水実験

実際の適用を考えた場合、非溶存の鉄・マンガンや有機物、大腸菌なども除去する必要があるため、システムに膜分離を付加して、弱酸性陽イオン交換樹脂と UF 膜を組み合わせた地下水の高速処理実験を 2 条件(SV100[1/hr]を想定した中 SV 条件, SV200[1/hr]を想定した高 SV 条件)について、全ろ過水量 2000 L の達成を主な目標として行った。

実験装置フローを図-2 に示す。原水は同様に大学内井戸地下水であり、同様に 1 時間に 1 回地下水の採水を行った。陽イオン交換樹脂は中 SV 条件では 1L 充填、高 SV 条件では 0.5L 充填(残り 0.5L は硅砂を充填)し、定流量ポンプで水処理 UF 膜(旭化成(株)AHP-1010 膜面積 0.19m²)に膜面への初期圧力 0.20MPa になるよう注水し、全量ろ過(デッドエンド)方式で運転した。実験は、途中圧力調整は行わず 1 日に 6 時間間欠通水し、5 日間(合計 30 時間)行った。

水質測定はイオン交換樹脂通過後とUF膜通過後の処理水をそれぞれ1時間毎に採取し、全鉄、全マンガン、

pH、電気伝導度(EC)、全有機炭素(TOC)、色度、濁度を1時間毎に、硬度、酸化還元電位(ORP)、臭気を3時間毎に測定し、弱酸性陽イオン交換樹脂とUF膜の除去性能を調べた。また、10分毎に原水の水温、樹脂供給流量、膜供給圧力、膜透過流量を測定し、その値から空間速度、膜透過流束を算出した。

3. 結果と考察

(1) 大学内9号井戸地下水の水質測定結果

最初に地下水の性状を確認するため、長岡技術科学大学内の 9 号井戸地下水の水質測定を行った。表-3 に水質測定結果を示す。全 13 項目についての測定は 2012 年 7 月、10 月、12 月の計 3 回行った。太字は水道水質基準値以上の項目を示している。測定は採水後 1 時間以内に行った。

3 回の水質測定の全てで濁度、色度、全鉄、全マンガン、TOC の 5 項目について水道水質基準値を超えていることがわかった。特に、色度、全鉄、全マンガンについては水道水質基準値を大きく上回っており、色度では基準値の 5 倍以上、全鉄では 11 倍以上、全マンガンは 3 倍以上超過している。一般的に新潟県中越地区の地下水には、消雪パイプの存在する道路では多くの路面が赤茶色に変色していることから、鉄が多く含まれていると言われており、今回の水質測定から実際に高いことが確認された。なお、農林水産省、北海道開発局による

図-2 実験装置フロー

表-3 学内9号井戸地下水の水質測定結果

	測定項目	水道水質基準値	水質		
			2012年 7月	2012年 10月	2012年 11月
1	濁度[度]	2度以下	16.6	11.1	3.25
2	色度[度]	5度以下	47	26	59
3	臭気[-]	異常でない	無臭	無臭	無臭
4	pH[-]	5.8以上8.6以下	7.11	7.06	7.20
5	全鉄[mg/L]	0.3mg/L以下	3.90	3.50	3.75
6	全マンガン[mg/L]	0.05mg/L以下	0.196	0.165	0.169
7	硬度[mg/L]	300mg/L以下	63.8	35.8	46.0
8	一般細菌[unit/mL]	100unit/mL以下	0	5	4
9	大腸菌群[unit/mL]	不検出	0	9	5
10	TOC[mg/L]	3mg/L以下	7.80	5.91	7.23
11	硝酸性窒素[mg/L]	合計 10mg/L以下	0.01未満	0.01未満	0.01未満
12	亜硝酸性窒素[mg/L]		0.001未満	0.001未満	0.001未満
13	電気伝導度[mS/m]	なし	14.6	16.3	15.3

太字は水質基準値以上

北海道内の地下水の網羅的な水質調査では、約4割の井戸で鉄分が水道水質基準値を超えており、10mg/Lを超える高い値を示す井戸も約2,300件中60件見られると報告されている¹³⁾。

水道水質基準値を超えていない項目について、臭気は揚水後では無臭であるが、地下水が空気酸化し鉄分が不溶体に変化すると鉄臭がするようになった。硬度は、水道原水に用いられている地下水では40～60mg/Lの範囲の比率が最も高いが¹⁴⁾、9号井戸地下水はその範囲にあった。硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素は3回とも0.01mg/L未満となったことから、窒素肥料等による影響は受けていないと考えられる。また2014年2月に4種類の重金属(全クロム、カドミウム、鉛、砒素)についてICP発光分析装置によって1回測定を行ったが、全クロム0.01mg/L未満、カドミウム0.0003mg/L未満、鉛0.001mg/L未満、砒素0.008mg/Lと、全て水道水質基準値を下回っていた。

(2) カラム通水実験結果

a) 強酸性と強塩基性樹脂を組み合わせた間欠通水実験

予備実験で行った短時間でのカラム通水実験結果から、除去能が良好であり、且つpHが水道水質基準値以内に抑えられた強酸性と強塩基性樹脂を組み合わせた方式と弱酸性陽イオン交換樹脂による方式の2つの方式について間欠通水実験を行った。最初に強酸性と強塩基性樹脂を組み合わせた間欠通水実験結果について述べる。

表-4に9回採水した際の原水水質の平均値、図-3に間欠通水実験における全鉄及び全マンガン濃度変化、pH及び電気伝導度変化を示す。フレッシュな地下水を用いたところ、12時間まで全鉄、全マンガン共に水道水質基準値以下に抑えることができた。また、運転後1日停止した際にも全鉄、全マンガン濃度の急激な増加などは見られなかったため、放置によるイオン交換樹脂の劣化は無いと考えられる。しかし、14時間から急激に全鉄、全マンガン濃度が増加した(貫流点)ことから、イオン交換樹脂の破過が起きていることがわかる。樹脂通水後のpHは18時間の間、中性(6.2～7.2)で安定しており、水道水質基準値内になっている。電気伝導度は、初期は低い値となっており、運転後1日停止した際に16mS/mまで上昇した。イオン交換樹脂が破過に至ったので、今回の実験は3日間(18時間)で終了させた。14時間までの強酸性陽イオン交換樹脂のみの有効イオン吸着量を算出したところ、全鉄8.5g/L-Resin、全マンガン0.43g/L-Resinという結果となった。以下に1時間での有効イオン吸着量の算出式を示す。同様に各時間帯での有効イオン吸着量を算出し、14時間までの累積値として求めた。

1時間当たりの有効イオン吸着量[g/L-R]=(1時間の通水量

[L]×(流入濃度[g/L]－流出濃度[g/L])÷樹脂充填体積[L-Resin]

b) 弱酸性陽イオン交換樹脂による間欠通水実験

上述の実験では14時間で破過が起ってしまった。予備的な短時間でのカラム通水実験で、弱酸性陽イオン交換樹脂を用いれば、鉄やマンガンが強酸性イオン交換樹脂とほぼ同等に除去でき、且つpHも中性に抑えられるという結果が出ており、1種類の樹脂で済むため処理装置の小型化・シンプル化が可能となる。そこで、弱酸性樹脂充填量を強酸性と強塩基性樹脂を組み合わせた実験と同量(20mL)とし、カラム間欠通水実験を行った。樹脂量が20mLであるのでSV100[1/hr]となる。

表-5に9回採水した際の原水水質の平均値、図-4に弱酸性陽イオン交換樹脂による間欠通水実験における全鉄及び全マンガン濃度変化、pH及び電気伝導度変化を示す。30時間通水させても全マンガンは低く抑えられており、水道水質基準値内となっている(平均濃度:0.018mg/L、平均除去率:90%)。しかし、全鉄に関しては、通水初期から水道水質基準値である0.3mg/Lを超えたが、30時間0.4mg/L前後の範囲で推移しており、比較的低く抑えられている(平均濃度:0.41mg/L、平均除去率:88%)。

表-4 原水水質(平均値)

測定項目	平均値
全鉄[mg/L]	3.38
全マンガン[mg/L]	0.174
pH[-]	6.6
電気伝導度[mS/m]	15.6

図-3 強酸性と強塩基性樹脂を組み合わせた間欠通水結果
(a:全鉄、全マンガン濃度変化、b:pH、電気伝導度変化)

30 時間経過しても破過が見られなかったため、時間を 7 日間(42 時間)に延長し運転を行った。42 時間経過しても全マンガンは依然として水道水質基準値以下に抑えられており(平均濃度:0.024mg/L, 平均除去率:86%), 全鉄も 0.4mg/L 前後を維持していた(平均濃度:0.44mg/L, 平均除去率:87%)。また、この実験でも 1 日停止した際の鉄・マンガン濃度の増加などは見られなかったため、放置によるイオン交換樹脂の劣化は無いと考えられる。42 時間までの有効イオン吸着量を算出したところ、全鉄 12.3g/L-Resin, 全マンガン 0.62g/L-Resin という結果となり、強酸性と強塩基性樹脂を組み合わせた間欠通水実験の際の有効イオン交換量と比較すると約 1.5 倍の有効イオン交換量となった。

電気伝導度は初期は低く、その後多少の増加が見られたものの概ね一定であったが、pH が通水初期に数時間は 4.5 程度と酸性側に傾いてしまった。酸性側に傾いた原因としては、SV100[1/hr]としたことにより、より多くの鉄やマンガン、硬度成分などが吸着されるのと同時に多くのプロトンが放出されたことが考えられる。

弱酸性陽イオン交換樹脂の方が強酸性と強塩基性樹脂を組み合わせた方式より除去能が良好であった理由は、SV100[1/hr]にしたことにより、地下水と樹脂の接触時間が増加し、より鉄やマンガンの除去が促進されたためであることも考えられる。しかし、同一 SV 条件において、マンガンの破過が弱酸性陽イオン交換樹脂よりも強酸性陽イオン交換樹脂において早く起こったという報告もあり⁹⁾、必ずしも強酸性樹脂の方が長期的な性能が優れているわけではなく、本研究で用いた樹脂の特性による影響が大きいと考えられる。

以上の結果から、弱酸性陽イオン交換樹脂を用いて SV100[1/hr]とすれば5日間(30時間)使用可能な装置が作成可能であることが示唆された。

(3) 鉄濃度変化による着色評価

表-6に鉄濃度による着色評価実験結果を示す。色度、濁度、目視での結果、0.53mg/Lまでは水道水質基準値(色度:5度以下、濁度:2度以下)以内に抑えることができる。また、表-1の外観の観点から見ると0.80mg/Lまでは無色透明であるため判断基準内になっており、色度も一般的には15度までは消費者に受容されると言われており¹⁵⁾、それ以下となっている。よって、処理水的全鉄濃度 0.80mg/Lまでは非常時の水質としては許容範囲と見なせると考えられる。

(4) 弱酸性イオン交換樹脂とUF膜を組み合わせた間欠通水実験結果

a) 中SV条件による間欠通水実験

カラム間欠通水実験で良好な除去性能が得られた弱酸性陽イオン交換樹脂において、実際の装置化のためにUF膜と組み合わせて地下水の高速処理実験を行った。

運転時の原水水温は 11~13℃であり、イオン交換樹脂に対する空間速度は実験開始から終了まで SV138~90[1/hr](平均 SV112[1/hr])の範囲で推移した。

図-5 に全鉄の濃度変化、全マンガンの濃度変化を示す。全鉄はイオン交換樹脂のみでは 0.46~1.00mg/L となり(平均濃度 0.72 mg/L)、水道水質基準値を超過したが概ね許容レベルとなった。さらに UF 膜による除去も大きく、膜透過後は 0.05mg/L 以下で安定しており(平均濃度 0.02 mg/L)、水道水質基準値よりもかなり低い濃度を達成した。全マンガンは樹脂通水後、UF 膜透過後で共に 0.007mg/L 以下で安定しており(樹脂通水後平均濃度 0.004 mg/L, 膜透過後平均濃度 0.002 mg/L)、全てのサンプルで水道水質基準値以下だった。塩素酸化後の膜分離プロセ

表-5 原水水質(平均値)

測定項目	平均値
全鉄[mg/L]	3.37
全マンガン[mg/L]	0.173
pH[-]	6.6
電気伝導度[mS/m]	15.6

図-4 弱酸性樹脂による間欠通水結果

(a:全鉄,全マンガン濃度変化,b:pH,電気伝導度変化)

表-6 鉄濃度による着色評価

測定項目	鉄濃度[mg/L]					
	0.40	0.53	0.63	0.72	0.80	1.55
色度[°C]	3	5	10	10	12	28
濁度[°C]	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
目視	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明	若干黄色

スにおいて、全鉄は 0.02mg/L 未満、全マンガンは 0.01mg/L 未満であったという報告例があり⁷⁾、本実験においても濃度レベルが同じであったことが分かる。

30 時間までの有効イオン吸着量を算出したところ、全鉄 9.1g/L-Resin、全マンガン 0.59g/L-Resin という結果となった。

表-7 に原水、樹脂通水後、UF 膜透過後の平均水質を示す。TOC、色度、濁度など通水時間による変化は少なく全体的に安定した水質を示した。UF 膜に透過することで原水の段階で水道水質基準値を超過していた色度も基準値以下に抑えることができ、濁度も樹脂通水後、UF 膜透過後共に 0.1 未満に抑えることができた。また、イオン交換樹脂に通水したことによる臭気の発生なども無いことがわかった。

TOC も水道水質基準値である 3mg/L 以下に抑えることができた。本研究で使用した地下水中の TOC 成分はそのほとんどが 0.45 μ m フィルターを通過する溶存態であることが確認されているが、樹脂通水後でも TOC の値が下がったことから、本樹脂は溶解性有機物の除去能力も有することが分かった。

これらの結果から、弱酸性陽イオン交換樹脂のみでも、鉄濃度変化による着色評価の結論である全鉄 0.80mg/L 以下や、表-1 の全マンガン 0.05mg/L 以下、濁度 2 度以下、一般的に消費者に許容されると言われている色度 15 度以下¹⁵⁾などを満たしており、概ね許容できるレベル（以下、許容レベル）に達している。

図-6 に通水時間に対する UF 膜の透過流束変化を示す。膜透過流束は運転 1 日目では平均 12.2m³/d だったが、5 日目には平均 7.3m³/d になり、1 日目と比較すると約 40% の低下が見られた。膜透過流束の低下原因については、原水中的鉄、マンガンの内、非溶存態の鉄がイオン交換樹脂では除去できず、特に鉄の残存が多く、粒子状の鉄によって膜細孔の閉塞を起こしたことが主な原因と考えられる⁹⁾。また、5 日間運転したことによる総ろ過水量は 1666L であった。目標ろ過水量は、実験規模から 5 日間で 2000L としていたが、約 17%少ないという結果となった。

今回のような全鉄濃度が高い地下水水質の場合、ろ過水量では目標には届かなかったが、本システムにより弱酸性陽イオン交換樹脂のみで許容レベルの水質、UF 膜を組み合わせることで安定して水道水質基準値の膜透過水が得られ、本システムの有効性が示された。また、浄水システムで多く研究されている、塩素酸化後に膜分離を付加するシステムは鉄、マンガンを除去に優れた方法である。しかし、マンガンを除去するには塩素酸化の滞留時間を長時間とらなくてはならないこと⁴⁾、あるいは初期の 2 週間程度はマンガンを除去が十分に進行しないことから⁷⁾、

災害時に短時間で良質な生活用水を製造するには、イオン交換樹脂との組み合わせる本システムは有用であると考えられる。

b) 高 SV 条件による間欠通水実験

SV138~90[1/hr]での運転では UF 膜透過後の水質は良好であったため、弱酸性陽イオン交換樹脂充填量を 0.5L まで減少させ、更に SV を高くした際にも良好な水質が得られるかの検討実験を行った。

運転時の原水水温は 11~14℃であり、イオン交換樹脂に対する空間速度は実験開始から終了まで SV228~108[1/hr](平均 SV152[1/hr])の範囲で推移した。

図-7 に全鉄の濃度変化、全マンガンの濃度変化を示す。全鉄はイオン交換樹脂のみでは 0.96~1.89mg/L となり、水道水質基準値及び許容レベルを超過していた(平均濃度 1.37 mg/L)。UF 膜透過後は 0.13mg/L 以下で安定しており、水道水質基準値以下となった(平均濃度 0.08 mg/L)。全マンガンは樹脂通水後で 0.040mg/L 以下、UF 膜透過後で 0.021mg/L 以下で安定しており(樹脂通水後平

図-5 中 SV 条件での水質変化(a:全鉄, b:全マンガン)

表-7 中 SV 条件での原水、樹脂通水後、UF 膜透過後水質 (平均)

測定項目	水道水質基準値	原水	樹脂通水後	UF膜透過後
pH[-]	5.8以上8.6以下	6.6	5.9	5.8
EC[mS/m]	なし	16.2	9.11	8.75
全鉄[mg/L]	0.3mg/L以下	3.46	0.72	0.02
全マンガン[mg/L]	0.05mg/L以下	0.179	0.004	0.002
TOC[mg/L]	3mg/L以下	5.46	1.29	1.34
色度[度]	5度以下	23	15	3
濁度[度]	2度以下	2	0.4	<0.1
硬度[mg/L]	300mg/L以下	44	14	14
ORP[mV]	なし	-62	260	253
臭気[-]	異常でない	無臭	無臭	無臭

※30 時間の通水を行った際の平均水質

図-6 中 SV 条件での膜透過流束変化

図-7 高SV条件での水質変化(a:全鉄, b:全マンガン)

表-8 高SV条件での原水, 樹脂通水後, UF膜透過後水質(平均)

測定項目	水道水質基準値	原水	樹脂通水後	UF膜透過後
pH[-]	5.8以上8.6以下	6.4	6.5	6.5
EC[mS/cm]	なし	18.3	12.0	11.6
全鉄[mg/L]	0.3mg/L以下	3.46	1.37	0.08
全マンガン[mg/L]	0.05mg/L以下	0.198	0.029	0.018
TOC[mg/L]	3mg/L以下	2.48	2.20	2.02
色度[度]	5度以下	33	49	5
濁度[度]	2度以下	2	3	<0.1
硬度[mg/L]	300mg/L以下	53	26	28
ORP[mV]	なし	-61	203	207
臭気[-]	異常でない	無臭	無臭	無臭

※30時間の通水を行った際の平均水質

図-8 高SV条件での膜透過流束変化

均濃度 0.029 mg/L, 膜透過後平均濃度 0.018 mg/L), 全てのサンプルで水道水質基準値以下だった。鉄, マンガンともに, SV を高くしたことにより中 SV 条件と比較すると樹脂通水後では高い値となった。また, UF 膜による除去率も, 中 SV 条件の実験と同様に鉄の方が高かった。

30 時間までの有効イオン吸着量を算出したところ, 全鉄 4.7g/L-R, 全マンガン 0.38g/L-R という結果となり, 中 SV 条件と比較するとおおよそ 1/2 の吸着量となった。

表-8 に原水, 樹脂通水後, UF 膜透過後の平均水質を示す。膜透過液では TOC, 色度, 濁度など通水時間による変化は少なく安定した水質を示したが, 樹脂通水後の色度や濁度が原水よりも高い値となった。この原因としては, 今回の実験では容量 1L の樹脂塔に弱酸性陽イオン交換樹脂を 0.5L 充填し, 残りの 0.5L に珪砂を充填したため, 運転中に珪砂からの溶出により色度が高くなったことが考えられる。しかし, UF 膜により色度は除去できている。TOC も水道水質基準値である 3mg/L 以下に抑えることができた。なお, 中 SV 条件と比較して TOC の除去率が低く, これも珪砂充填が影響したと考えられる。今後, 珪砂充填を行わない条件での検討が必

要である。

中 SV 条件では弱酸性陽イオン交換樹脂のみでも水質が概ね許容レベルに達していたが, 高 SV 条件では全鉄, 色度, 濁度において許容レベルを超えており, 弱酸性陽イオン交換樹脂のみでは困難であることがわかった。

図-8 に通水時間に対する UF 膜の透過流束変化を示す。膜透過流束は運転 1 日目では平均 8.5m³/d と中 SV 条件と比較すると約 30%低下している。5 日目には平均 5.2m³/d になり(1 日目に対して約 39%低下), 中 SV 条件に比べて約 29%低下している。膜透過流束の低下原因については, 中 SV 条件よりも高濃度であった粒子状の鉄による膜の閉塞が主な要因と考えられる。5 日間運転したことによる総膜透過水量は 1214L であり, 目標ろ過水量の 2000L よりも約 34%低いという結果となった。

以上より, 高SV条件でもUF膜に透過させれば, イオン交換樹脂で除去しきれなかった鉄やマンガンなどを除去可能であり, 本システムにより安定して水道水質基準値レベルの膜透過水が得られることが示唆されたが, その一方で膜に対する負荷が増加したことにより膜の閉塞が進行した。今後は原水水質に応じて目標ろ過水量と良質な水質を共に達成できるような装置化を目指すことが重要である。

4. 結論

本研究では, 災害時において生活用水を高速製造するシステムの開発を目的として, イオン交換樹脂及び水処理UF膜での鉄, マンガン除去能やその他の物質の除去効果を検討した。本研究の主な結論は以下のようになる。

- (1) 用いた地下水は, 濁度, 色度, 全鉄, 全マンガン, TOC の 5 項目で水道水質基準値を超えており, 特に色度, 全鉄, 全マンガンについては基準値を大きく上回っていた。
- (2) 強酸性と強塩基性樹脂を組み合わせた間欠通水実験 (SV200[1/hr]) では, 14 時間程度で急激に鉄, マンガン濃度が上昇し, 破過に至った。
- (3) 弱酸性陽イオン交換樹脂による間欠通水実験 (SV100[1/hr]) では, 42 時間の間全マンガンを水道水質基準値以下に抑えられ, 全鉄は 0.4mg/L 前後の範囲で推移した。
- (4) 震災等の非常時における水質基準が提唱されていない全鉄濃度は, 着色評価実験により, 0.80mg/L までは非常時の水質としては許容範囲と見なせると考えた。
- (5) 中 SV 条件の UF 膜と組み合わせた間欠通水実験では, 空間速度は SV138~90[1/hr](平均 SV112[1/hr]) の範囲で推移し, 累積ろ過水量は目標を 17%下回ったが, 樹脂のみで全鉄, 色度, 濁度等において許容レ

ベルの水質を満たし、膜透過水では連続的に水道水質基準値を達成した。

- (6) 高 SV 条件の間欠通水実験では、空間速度は SV228 ~108[1/hr](平均 SV152[1/hr])の範囲で推移し、累積ろ過水量は、目標よりも 34%下回る結果となった。水質は樹脂のみでは許容レベルの水質を超えていたが、膜透過水は連続的に水道水質基準値を満たした。

参考文献

- 1) 公益社団法人 日本水道協会：東日本大震災水道施設被害等現地調査団報告書, 2012.
- 2) 社団法人 全国さく井協会：東日本大震災による井戸の被害調査報告書, 2012.
- 3) Shalini Chaturvedi, Pragnesh N.Dave : Removal of iron for safe drinking water, *Desalination*, Vol303, pp.1-11, 2012.
- 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に関する実験的研究, 環境工学研究論文集 第 31 巻, pp.161-169, 1994.
- 5) D. Ellis, C. Bouchard, G. Lantagne: Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration, *Desalination*, Vol130, pp.255-264, 2000.
- 6) Kwang-Ho Choo, Haebum Lee, Sang-June Choi : Iron and manganese removal and membrane fouling during UF in conjunction with prechlorination for drinking water treatment, *Journal of membrane science*, Vol267, pp.18-264, 2005.
- 7) Wen-Hsiang Chen, Yung-Hsu Hsieh, Chih-Chao Wu: The on-site feasibility study of iron and manganese removal from groundwater by hollow-fiber microfiltration, *Journal of water Supply*, pp.391-401, 2011.
- 8) Jr-Lin Lin, Chihpin Huang, Pan Jill Ruhsing, Yan-Shin Wang: Fouling mitigation of a dead-end microfiltration by mixing-enhanced preoxidation for Fe and Mn removal from groundwater, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol 419, pp.87-93, 2013.
- 9) Kaisa Vaaramaa, Jukka Lehto : Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange, *Desalination*, Vol155, pp.157-170, 2003.
- 10) 財団法人日本水道協会：震災等の非常時における水質試験方法, 2012.
- 11) 国土交通省土地・水資源部：渇水・震災・事故等の水危機時の水確保方策のあり方に関する検討調査報告書, 2009.
- 12) 山口明男, 野尻喜好, 稲村江里, 新井妥子：イオン交換樹脂による硝酸性窒素の除去, 埼玉県公害センター研究報告, 第 17 巻 pp.80-84, 1990.
- 13) 農林水産省 北海道開発局：地下水中の鉄分と水文地質との関係について, 2008.
http://www.maff.go.jp/j/nousin/notukan/tyotei/seika/pdf/h20seika_11.pdf
- 14) 日本水道協会 平成 23 年度 水道統計：水質分布表（原水）平均値, 2011.
<http://www.jwwa.or.jp/mizu/list.html>
- 15) 国立保健医療科学院：飲料水水質ガイドライン（日本語版）第 4 版, 2012.
http://www.niph.go.jp/soshiki/suido/pdf/h24whogdwq/WHOgdwq4thJPweb_all_20130423.pdf

(2014. 5. 23 受付)

DEVELOPMENT OF HIGH-SPEED MANUFACTURING SYSTEMS FOR DOMESTIC WATER FROM GROUNDWATER CONTAINING HIGH CONCENTRATIONS OF IRON AND MANGANESE

Kazuaki HOSAKA, Hiroto KISHIMOTO, Toshiya KOMATSU, Shuji HIMENO

In order to keep the water supply stable in disaster conditions such as the Great East Japan Earthquake, the objective of the present study was to establish a manufacturing technology for high-speed processing of groundwater for domestic use in the case of disaster.

It was possible by high-speed water flow experiments using weak acid ion-exchange resin, to maintain the treated water pH level and sufficient iron-manganese removal capability for a long period of time. Based on these results, continuous water flow experiments using a combination of weak acid ion-exchange resin and UF membrane were conducted with two space velocity (SV) conditions.; medium-SV of 100[1/hr] and high-SV of 200[1/hr].

As a result, although the total filtration water volume was lower than the target volume by 17% in the medium-SV conditions, an acceptable water quality level was obtained in the resin alone and a satisfactory quality was continuously achieved in the membrane permeate. In the high-SV conditions, total filtration water volume was lower than the target by 34%, but an acceptable water quality was continuously achieved in the membrane permeate.