

発表番号 16

製塩工程におけるイオン交換膜の汚損とその対策に関する研究

助成研究者 : 角田 出 (石巻専修大学 理工学部 生物生産工学科)
共同研究者 : 柳 明 (石巻専修大学 理工学部 生物生産工学科)
共同研究者 : 鈴木英勝 (石巻専修大学 理工学部 生物生産工学科)

【目的】 イオン交換膜の汚損軽減と原因除去に向けた基礎的知見を得ることを目的として、地域特性の異なる2箇所の製塩工場において、流入海水や砂ろ過海水、および膜付着物の成分・組成についての調査を行った。

【方法】 瀬戸内海に面するA工場と南東北太平洋沿岸に位置するB工場を対象に、経年的に、砂ろ過前の海水(原海水)、一段および二段砂ろ過後の海水(一次ろ過海水と二次ろ過海水)、および透析膜付着物を採取した。試料海水は、孔径の異なるフィルターでろ過し、そこに捕捉された浮遊懸濁物質(SS)量、有機物量、有機性窒素および多糖類の濃度、細菌を含む微生物の数や組成等を測定した。透析膜付着物については、膜付着乾物量、有機物量、有機性窒素や多糖類の含量、微生物数、無機元素の組成と量を調べた。

【結果および考察】 二段階の砂ろ過処理は、電気透析層に入る海水のSS量や有機性窒素濃度を著しく低下させた。しかし、同砂ろ過処理の多糖類除去効果は低かった。また、砂ろ過海水中には、砂ろ過槽を通過した細菌由来あるいは海水中の溶存多糖類の漏出に加えて、同ろ過槽内で発生した微小物の死骸・断片や糞、代謝産物が付加されていた可能性が強く示唆された。細菌は種々のバイオポリマーを産生し、それは微生物や各種付着生物の足場となることに加え、いろいろな物質をトラップする機能を持つと考えられるため、細菌類および生物由来の高分子物質(特に、難水溶性の高分子物質)除去は最優先事項である。今後、今回未検出の細菌の培養・同定を行うことに加え、二次ろ過海水中の多糖類の組成分析を通して、イオン交換膜に付着する細菌や多糖類の起源・醸成過程を明らかにする必要がある。

A工場とB工場の比較では、B工場でのSS量、有機性窒素濃度、微生物数等はA工場のそれらに比べかなり少なく、原海水の有機物汚濁が膜洗浄の間隔に直接関係していることは明白であった。なお、A工場では、2004年6月を中心に試料海水の汚濁指標が上昇した。特に、0.3~1.0 μ mサイズの試料中で各指標に大きな変化が認められたことから、上記時期にはプランクトンの断片や代謝産物や細菌類が直接・間接的に砂ろ過性能の低下をもたらしたものと推察された。従って、水質変動の激しい場所に設置された製塩工場では、通常の砂ろ過処理に加えて、小サイズの有機物を除去するシステムの追加稼働が必要と考えられる。

また、膜付着物の40~65%は無機成分であったことから、透析槽への無機成分、中でもAl, Si, S, Fe等の流入・付着についても、その削減・制御法を早急に確立する必要がある。

4

助成番号 0404

製塩工程におけるイオン交換膜の汚損とその対策に関する研究

助成研究者：角田 出（石巻専修大学 理工学部 生物生産工学科）

共同研究者：柳 明（石巻専修大学 理工学部 生物生産工学科）

鈴木英勝（石巻専修大学 理工学部 生物生産工学科）

1. 緒言

イオン交換膜電気透析装置を用いる製塩においては、海水中の懸濁物質や微小生物が電気透析層内のイオン交換膜やスペーサーに付着し、流路閉鎖やスケールによる膜の破壊等の原因となる。そのため、同装置を用いている製塩工場においては、定期的に装置を解体し、イオン交換膜、スペーサー等の洗浄を行う必要がある。

電気透析装置の解体洗浄は、生産効率の低下、コストの上昇はもとより、主な膜破損の原因となる。そのため、これまでも膜汚損の原因物質や発生メカニズムの解明、防損方法に関する様々な検討がなされてきたが、海水中に存在する汚損物質の種類や性質、季節変動、地域特性などに関する知見は限られており、膜の汚損と交換効率の低下を避けるための対策は未だ十分とは言えない。

そこで我々は、イオン交換膜の汚損軽減と原因除去に向けた基礎的知見を得ることを目的として、昨年度より、地域特性の大きく異なる2箇所のイオン製塩工場において、流入海水や砂ろ過後の海水、およびイオン交換膜表面上の生物・非生物由来の汚損物質の組成における年変動を調査している。ここでは、両製塩工場における、砂ろ過前後の海水中やイオン交換膜表面上の生物・非生物由来の汚損物質の組成における年変動について報告する。

2. 実験方法

瀬戸内海に面しているA工場と南東北太平洋沿岸に位置するB工場を対象に、2003年10月末あるいは11月初め、2004年の1月、3月、6月、7月、9月および11月（2003年の10-11月および2004年の1月と3月分については、昨年度の報告書¹⁾に同じ。また、7月と11月はA工場のみ対象）に、砂ろ過前の塩素処理済海水（以下、原海水という）、一段および二段砂ろ過後の海水（それぞれ、一次ろ過海水、二次ろ過海水とする）、および透析膜付着物を採取した。膜付着物の採取は、膜面を清浄なスポンジあるいは滅菌脱脂綿を用いた掻き採り法により行った。また、膜試料は一部を5~10%グルタルアルデヒドあるいは70%アルコールで固定すると共に、凍結真空乾燥後、分析まで低真空状態で保存した。

海水試料は、1.0、0.6、0.3 μm の孔径を持つグラスファイバー（GF）フィルターでろ過し、そこに捕捉された浮遊懸濁物質（SS）量、有機物量（強熱減量法）、有機性窒素（pH 10.5 以上でアンモニアをストリッピング後、ケルダール法による定量）および多糖類（アルカリ溶解後、アンスロン硫酸法による定量）の濃度、細菌の数や組成（平板培養法および海洋細菌の一般同定法）等を測定した。また、試料に最終濃度で 1% のグルタルアルデヒドを添加して海水中の微小プランクトンを固定した後、孔径 0.8 μm と 0.2 μm のフィルターでろ過し、ろ紙上に補集された微生物の種類や量を DAPI 法により染色して観察した。

透析膜付着物については、膜付着乾物量、有機物量、有機性窒素や多糖類の含量、細菌数・叢の調査に加え、荷電粒子 X 線放射化分析法により無機元素の組成と量を調べた。なお、上記分析方法の詳細は、前報の通りである¹⁾。

3. 結果

Fig. 1 に、A 工場の原海水、一次ろ過海水、および二次ろ過海水中の SS 濃度（量）について、サイズ別にそれらの年変動を示す。2004 年 6 月および 7 月を除く時期では、原海水、一次ろ過海水、二次ろ過海水と処理が進むにつれて、海水試料中における SS 量は全てのサイズで減少し、二次ろ過海水中には原海水の 1/4 ~ 1/10 程度の値となった。ただし、A 工場における 2004 年 6 月および 7 月は、二次ろ過処理による SS 量の除去率が低下し、特に、1 μm 以下のサイズの SS 量は他の時期に比べて増加した。

一方、B 工場では、全ての調査時期において、原海水、一次ろ過海水、二次ろ過海水と処理が進むにつれて海水試料中における SS 量は全てのサイズで減少し、二次ろ過海水中には原海水の 1/4 ~ 1/6 程度の値となった。また、年間を通じて、B 工場の SS 量は A 工場の 1/3 ~ 2/3 の値を示したほか、前者では後者に比べ、0.6 μm 以上のサイズの粒子が少なくなる傾向を示した。

Fig. 2 に、A 工場の原海水、一次ろ過海水、および二次ろ過海水中の SS 中の有機物比（全体に対する有機物の割合）における年変動を示す。原海水と一次ろ過海水中の SS の有機物含量比は 0.5 ~ 0.9、二次ろ過海水では 0.3 ~ 0.6 であった。なお、2004 年 6 月には、1 μm 以下のサイズにおいて、値の上昇が認められた。

一方、B 工場では原水および一次ろ過海水中の SS の有機物含量比は 0.4 ~ 0.9、二次ろ過海水では 0.2 ~ 0.5 であった。

Fig. 3 に DAPI 法によって求めた、A 工場の原海水、一次ろ過海水、および二次ろ過海水中のプランクトン数における年変動を示す。原海水中のプランクトン数は、2004 年 3 月 ~ 7 月に掛けて著しく増加した。しかし、二段階の砂ろ過処理により 0.8 あるいは 1 μm を超えるものは原海水の 0 ~ 4% に減少し、上記時期の値は多少高くなったものの、二次ろ過海水中のプランクトン数は最大でも 20 個 / mL 以下、珪藻類は不検出あるいは 1 個 / mL 以下となった。

一方、B工場における二次ろ過海水中のプランクトン数は、最大検出時でも、10個/mL以下、珪藻類は不検出あるいは1個/mL以下であった。

Fig. 4にDAPI法によって求めた、A工場の原海水、一次ろ過海水、および二次ろ過海水中の細菌数における年変動を示す。細菌数では、原海水、一次ろ過海水、二次ろ過海水と処理が進むにつれて菌数は激減し、二次ろ過海水中の菌数は原海水の1%以下から30%程度となった。ただし、2004年6月および7月では、一次ろ過処理による細菌数の減少率は著しく低下した。

一方、B工場で検出される細菌数は、調査時期によって大きく異なるものの、その値は年間を通じてA工場の1/1~1/20であり、二段ろ過処理によって海水中の細菌数はさらに激減した。

Fig. 5に、一般培養法によって求めた、A工場(2004年9月)の原海水、一次ろ過海水、および二次ろ過海水中の細菌叢を示す。細菌叢では、*Acinetobacter*、*Pseudomonas*、*Vibrio*、*Moraxella*、*Pasteurella*、*Aeromonas*、*Alteromonas*、*Alcaligenes*、*Pseudoalcaligenes*、*Flavobacterium*等の各属細菌が原海水、一次ろ過海水、二次ろ過海水に広くみられた。細菌叢には砂ろ過や調査時期に伴う顕著な変動は認められなかった。

A工場とB工場の比較では、A工場で*Acinetobacter*や*Pseudomonas*属細菌が、B工場では*Vibrio*属細菌が多かった。なお、本報により得られた細菌数は、通常、DAPI法によって求めた細菌数の60~70%であったが、2004年6月のA工場においてのみ、その値は45~55%に低下した。

Fig. 6にA工場の原海水、一次ろ過海水、および二次ろ過海水中の有機性窒素濃度における年変動を示す。原海水、一次ろ過海水、二次ろ過海水中の有機性窒素濃度では、原海水あるいは一次ろ過海水の値が高く、二次ろ過海水ではそれらの1/5~1/15となった。ただし、2004年6月には、全ての海水試料で、当該値は著しく上昇した。

一方、B工場では、海水中の有機性窒素濃度の値は、二段ろ過により、原海水の1/5~1/10に低下した。なお、B工場の値はA工場でみられた値の1/2~1/6であった。

Fig. 7にA工場の原海水、一次ろ過海水、および二次ろ過海水中の多糖類濃度(孔径100 μ mのGFCろ過液を対象とする)における年変動を示す。多糖類濃度は、通常、原海水と一次ろ過海水の値が高く、二次ろ過海水では僅かに低下する傾向にあった。但し、二段ろ過の効果はあまり顕著ではなかった。また、2004年6月には、全ての海水試料で、当該値は著しく上昇した。

一方、B工場では、その値はA工場の数分の1程度であったが、各海水中の多糖類濃度に大きな差は認められなかった。

A工場のアニオンおよびカチオン膜付着物の有機物含量比は共に0.35~0.60であり、その数値に有意な年変動は認められなかった。なお、A工場とB工場の比較では、両者の値に差は認められなかった。

A 工場のアニオンおよびカチオン膜付着物の有機性窒素含量は共に 105 ~ 140 mg/m² であり, その数値に有意な年変動は認められなかった。また, A 工場と B 工場の比較では, 前者の値は後者の 1.05 ~ 1.15 倍の値であった。

A 工場のアニオンおよびカチオン膜付着物の多糖類含量は共に 140 ~ 200 mg/m² であり, その数値に有意な年変動は認められなかった。また, A 工場と B 工場の比較では, 前者の値は後者の 1.5 ~ 3.0 倍の値であった。

一般培養法によって求めた, A 工場のアニオンおよびカチオン膜付着物中の細菌数は共に $5 \times 10^8 \sim 3 \times 10^9$ CFU/cm² であり, その数値に有意な年変動は認められなかった。なお, A 工場と B 工場の比較では, 前者の値は後者の $10 \sim 10^4$ 倍の値(B 工場では, 2003 年 3 月に, 値が他の時期の 200 分の 1 程度にまで減少したため, この時期の差は大きくなっている) であった。

Fig. 8 に A および B 工場(2004 年 9 月) のアニオン膜付着物の細菌組成を示す。A 工場, B 工場共に, 膜の種類, 時期による違いは認められず, *Acinetobacter*, *Pseudomonas*, *Vibrio*, *Moraxella*, *Pasteurella*, *Aeromonas*, *Alteromonas*, *Alcaligenes*, *Pseudoalcaligenes*, *Flavobacterium*, *Bacillus* 等の各属細菌が認められた。なお, 工場間で大きな差は認められなかったが, A 工場では *Acinetobacter* や *Moraxella* が, B 工場では *Vibrio*, *Aeromonas*, *Alteromonas*, *Alcaligenes* が, それぞれ, 多くみられた。

Fig. 9 に A および B 工場(2004 年 9 月) のアニオン膜付着物の無機成分組成を示す。A 工場, B 工場共に, 膜の種類, 時期による違いは認められず, Al, Si, P, S, Ca, K, Cl, Fe, Mn, Cu, Br 等が検出された。

4. 考 察

二段階の砂ろ過処理は, 電気透析層に入る海水の SS 量や有機性窒素濃度を著しく低下させた。しかしながら, 海水中の多糖類については, 二段砂ろ過処理の効果は低かった。砂ろ過処理に伴う海水中微小生物の数や組成の変化を考慮すると, 二次ろ過海水中には, 砂濾過槽を通過した細菌由来あるいは海水中に溶解していた多糖類の一部が漏出してきたのみでなく, 新たに砂濾過槽内で発生した微小物の死骸・断片や糞, 代謝産物が付加されていた可能性が高い。

平板培養法により検出された細菌の組成では, 二段砂ろ過処理に伴う有意な変化は認められなかった。しかし, 同法による細菌の検出率は, DAPI 法の約 60 ~ 70% であったことから, 試料海水中には今回使用した培地では検出できない種類の細菌, 例えば貧栄養性細菌や硝酸・硫酸還元菌等が生育しており, そのため, 二次ろ過海水中には原海水とは違った細菌叢が形成されていた可能性は捨てきれない。イオン交換膜に付着している成分分析の結果(付着物内の細菌数・組成や多糖類含量) を考慮すると, 今後, これらの細菌の培養法の導入を含め, 二次ろ過海水中の多糖類成分の組成分析を通して, イオン交換膜に付着

する細菌および多糖類の起源を特定する必要がある。

一般に細菌は種々のバイオポリマーを産生し、その中にはタンパク質やムコ多糖類等の高分子化合物が含まれている²⁻⁴⁾。これらは、微生物だけでなく各種の付着生物の足場となることに加え、いろいろな物質のトラップとして機能すると考えられるためである。従って、細菌類および生物由来の高分子物質(特に、難水溶性の高分子物質)除去は最優先事項である。

A工場とB工場の試料海水中の各種性状を比較すると、B工場におけるSS量、有機性窒素成分の濃度、微小生物の数などはA工場のそれらに比べかなり少なかった。それに対し、イオン交換膜付着物の各種組成に両工場間に差は認められなかった。当然のことながら、この結果は、原海水の有機物汚濁が膜洗浄の間隔に直接関係していることを示す。

ところで、A工場では、2004年6月あるいは7月に試料海水のSS量、有機性窒素濃度、多糖類の濃度、細菌数などの値が著しく上昇した。この変化が水質の年変動として通常観察される範囲のものか否かは不明であるが、 $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$ のサイズの試料中で各数値に大きな変化が認められることから、上記時期にはプランクトンの断片や代謝産物あるいは細菌類が直接・間接的に砂ろ過性能の低下をもたらしたものと推察される。従って、A工場のように、水質変動の激しい場所に設置された製塩工場では、通常の砂ろ過処理に加えて、小サイズの有機物を除去するシステムの追加稼働が必要と考えられる。

尾方ら⁵⁾は製塩における膜付着物の有機物・無機物比や無機成分組成を調査しているが、今回の結果は、有機物の割合および無機成分としてのFe, Mn, Si等の含量についてはそれほど大きな差はなかった。ただし、今回の結果では、Alについては彼らの報告した値の2分の1以下であり、Tiについては検出されなかった。付着物試料の採集方法の違いに加え、分析手法の違いはある(PIXE法ではAlは検出限界付近の元素であるため測定誤差が出やすい可能性がある)が、付着物中のAlやTi含量については再検討の必要性がある。また、膜付着物の40~65%は無機成分であったことから、透析槽への無機成分、中でもAl, Si, S, Fe等の流入・付着については、その削減・制御法を早急に確立する必要がある。

謝 辞

海水および透析膜試料の採取にいろいろとご協力頂いた関係製塩工場の皆様、ならびにPIXE装置の運転・データ収集にあたって終始ご協力頂いた独立法人放射線医学総合研究所の関係各位に厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) 角田 出, 柳 明, 鈴木英勝, 製塩および脱塩工程における膜の汚損とその対策に関する研究, 平成15年度助成研究報告書 1 理工学・農学編, ソルト・サイエンス研

- 究財団, 111-125 (2004)
- 2) 田中信彦, .付着機構と遷移 2.微生物と付着珪藻, 海産付着生物と水産増養殖(梶原 武編), 水産学シリーズ 64, 日本水産学会監修, 恒星社厚生閣, 東京, pp.19-27 (1987)
 - 3) Geesey G.G., Identification of proteins that participate in bacterial adhesion, Final Technical Report, USA (1998)
 - 4) N. Hayase, T. Sogabe, R. Itou, J. Sunamoto, Polymer film produced by a marine bacterium, J. Biosci. Bioeng., 95(1), 72-76 (2003)
 - 5) 尾方 昇, 新野 靖, 清水典子, 製塩における膜付着物分析方法および調査結果, 日本海水学会誌, 38(5), 306-313 (1985)

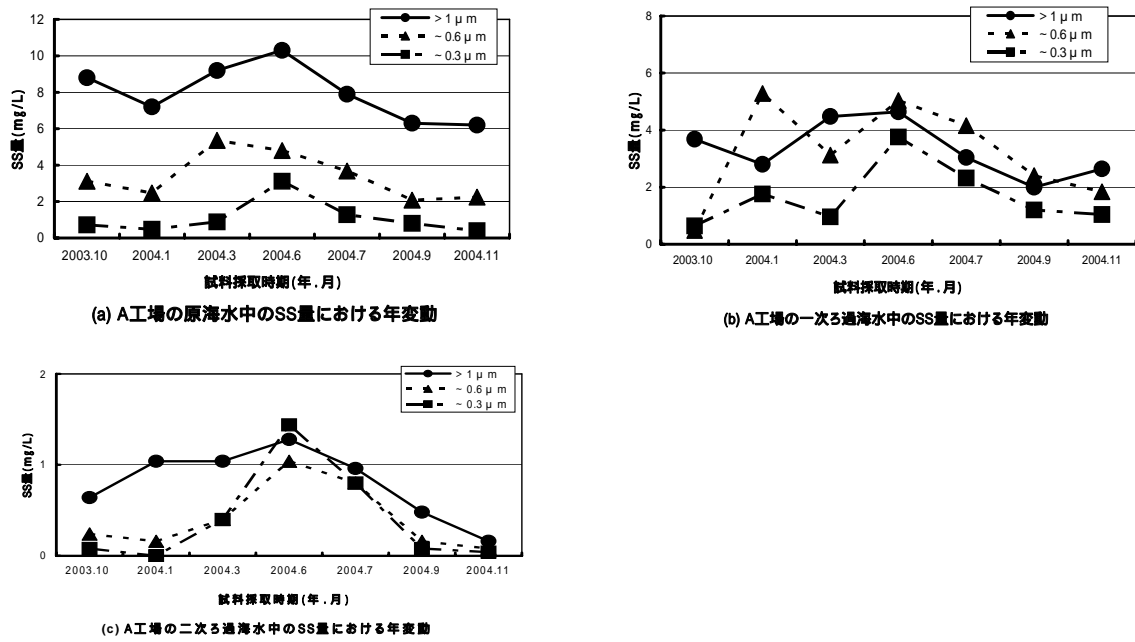


Fig. 1 Annual changes of SS contents in the raw (a), first (b) and second (c) sand-filtrated sea water from A factory ; SS trapped by the GF filter having Φ 1 μm pore (first filtration), ; SS trapped by the GF filter having Φ 0.6 μm pore in the following filtration, ; SS trapped by the GF filter having Φ 0.3 μm pore at the final filtration

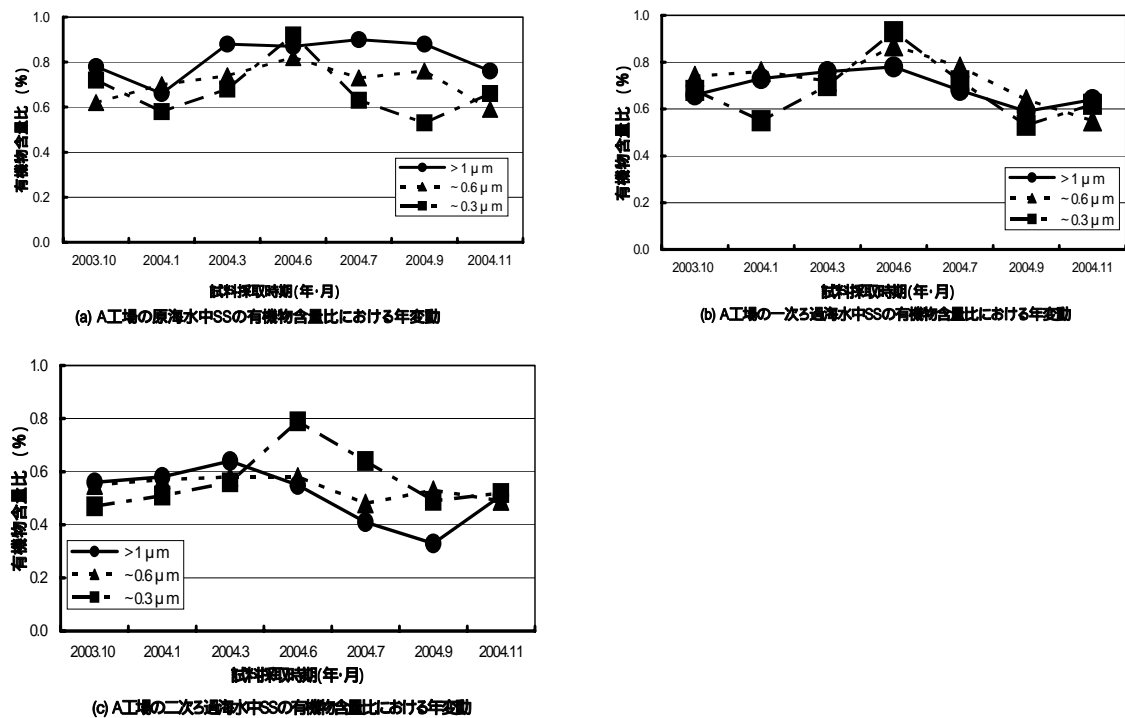


Fig. 2 Annual changes of the ratios of organic substances in the raw (a), first (b) and second (c) sand-filtrated sea water from A factory ; SS trapped by the GF filter having Φ 1 μm pore (first filtration), ; SS trapped by the GF filter having Φ 0.6 μm pore in the following filtration, ; SS trapped by the GF filter having Φ 0.3 μm pore at the final filtration

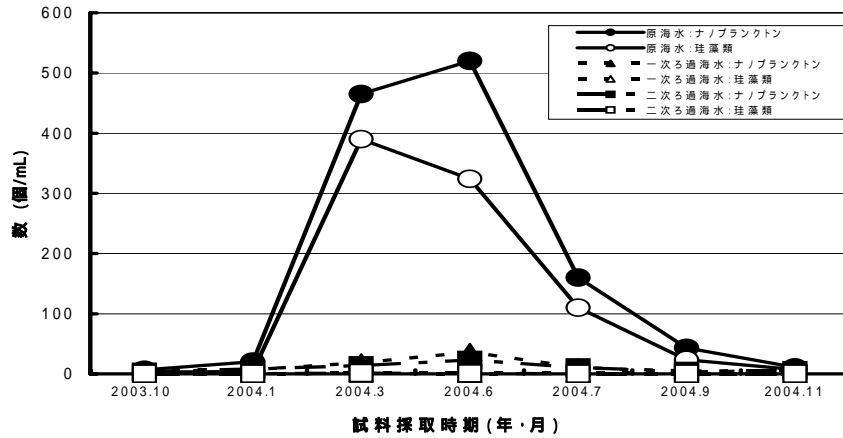


Fig. 3 Annual changes in the number of planktons (nannoplanktons and diatoms) measured by the DAPI method in the raw (●, ○), first (▲, △) and second (■, □) sand-filtrated sea water from A factory (closed symbol; nonnoplanktons, open symbol; diatoms)

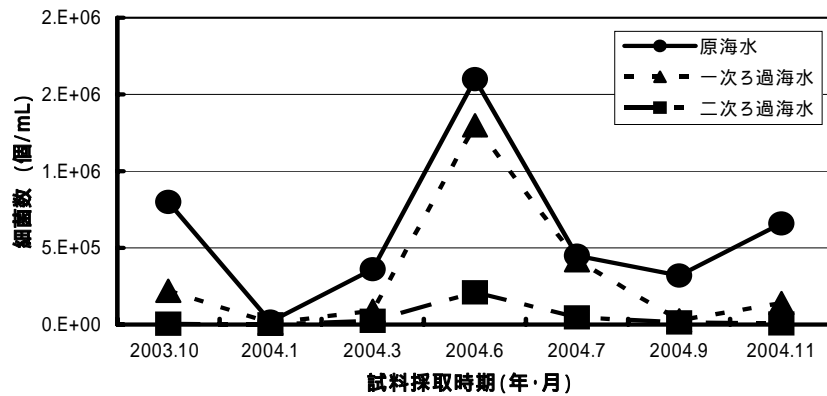


Fig. 4 Annual changes in the number of bacteria measured by the DAPI method in the raw (●), first (▲) and second (■) sand-filtrated sea water from A factory

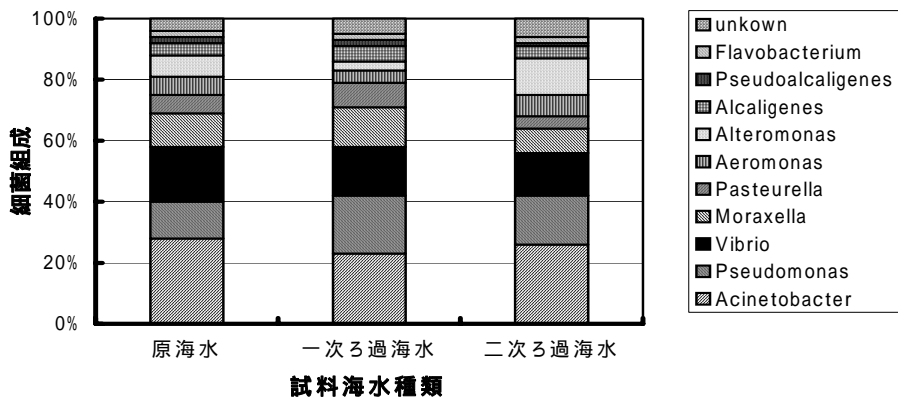


Fig. 5 Bacterail composition measured by the general plated culture method of raw (left column), first (middle column) and second (right column) sand-filtrated sea water from A factory (September, 2004)

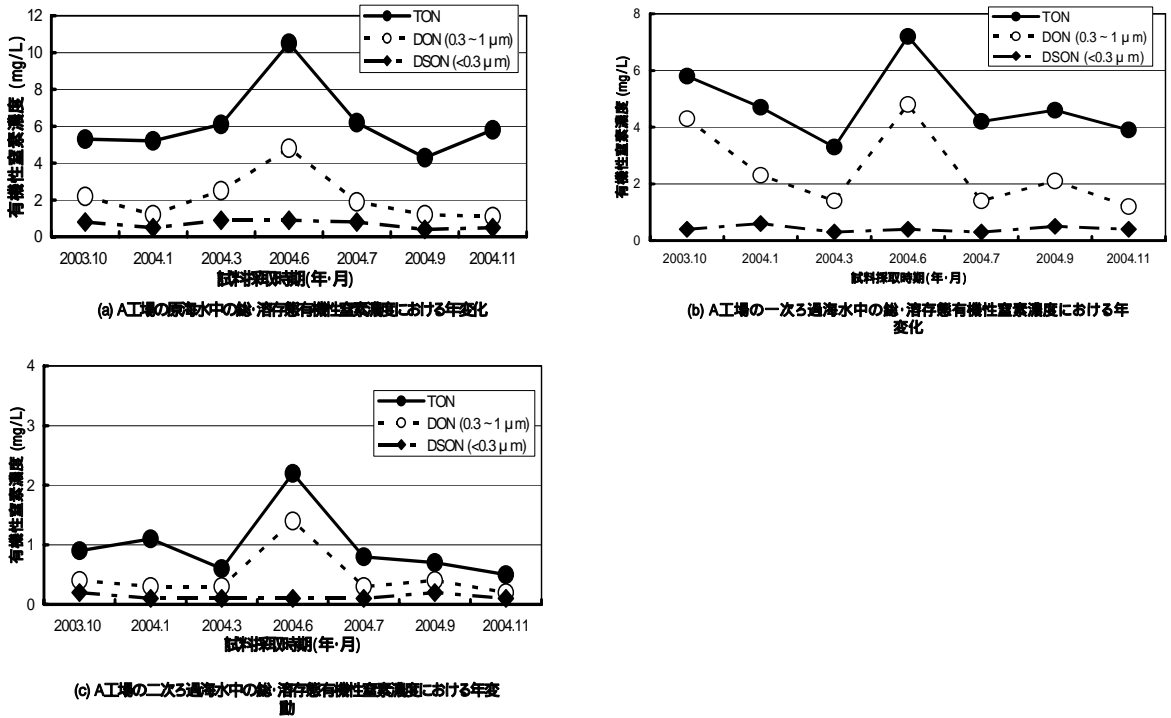


Fig. 6 Annual changes of organic nitrogenous compounds in the raw (a), first (b) and second (c) sand-filtrated sea water from A factory ; total organic nitrogenous compounds, ; organic nitrogenous compounds in the fraction adjusted by GF filters having Φ 0.3 μ m pore and Φ 1.0 μ m pore, ; organic nitrogenous compounds in the filtrate adjusted by the GF filter having Φ 0.3 μ m pore

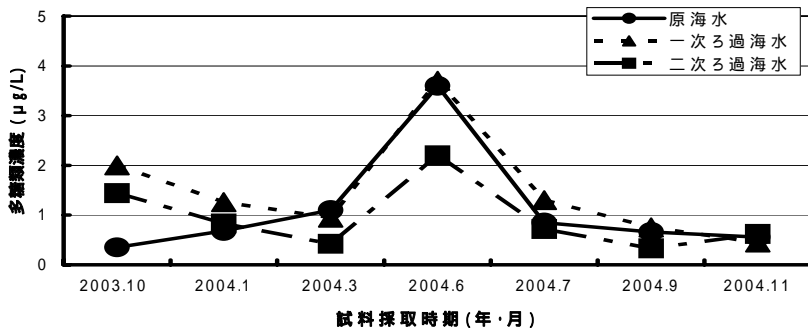


Fig. 7 Annual changes of polysaccharides in the raw (), first () and second () sand-filtrated sea water from A factory

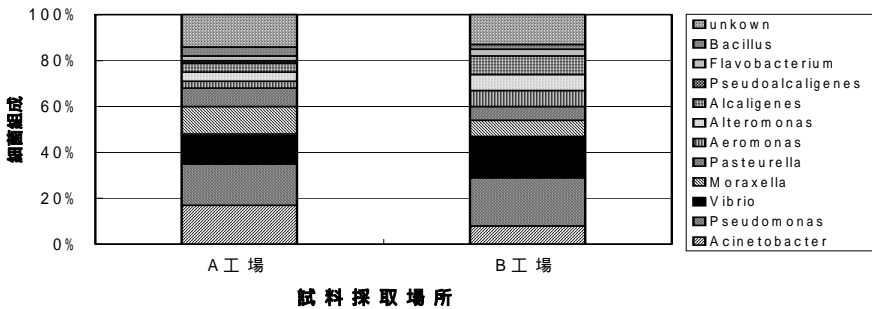


Fig. 8 Bacterial compositions of the adherent dirt on the anion membrane from A (left column) and B (right column) factories.

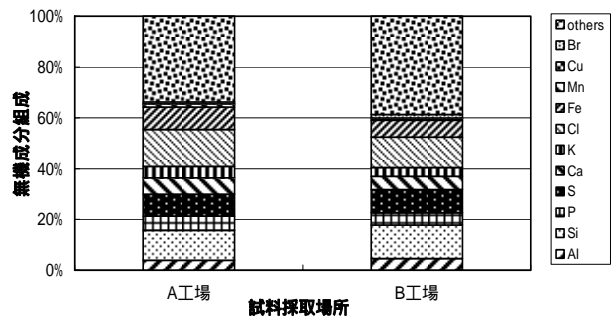


Fig. 9 The composition of Inorganic compounds of the adherent dirt on the anion membrane from A (left column) and B (right column) factories

Investigation of Fouling Mechanism and Development of Anti-fouling Processes in Ion-exchange Membrane Salt-production System

Izuru Kakuta, Akira Yanagi and Hidekatsu Suzuki

Department of Biotechnology, School of Science and Engineering,
Sunshu University of Ishinomaki

Summary

In ion-exchange membrane salt-production system, membrane fouling always degrades its performance. Therefore, the quantity and the quality of adherent dirt on the membrane as well as the qualities of the raw and the sand-filtered sea water samples were investigated at two salt-making plants (factories) located in different regions in June, July, September and November, 2004.

Sand-filtered system decreased markedly the contents of SS, organic nitrogenous compound concentrations, the number of planktons in the filtrated sea water. In particular, the number of planktons including nanoplanktons decreased to less than 4% that of the raw sea water. The number of bacteria also decreased in this process, but the level in filtered water fluctuated markedly (less than 1% to 30% that of the raw sea water). Bacterial composition (*Acinetobacter* sp., *Pseudomonas* sp., *Vibrio* sp., *Moraxella* sp, *Pasteurella* sp. etc.) was not so effected by this filtration process.

On the other hand, little polysaccharides were removed from the influent sea water by the sand-filtered system. Furthermore, it was found that the carcass and the fecal pellets of marine microorganisms, planktons and bacteria, and some kinds of their metabolites (mainly polysaccharides) were possibly loaded in the filtration process. The adherent dirt compositions on the anion and the cation exchange membranes were classified as organic substances, ferric matter, the ingredients of earth and sea water (Al, Si, Cl, P, S, Ca, K, Mn, Cu, Br and so on). Polysaccharides trap various substances such as bacteria, small particles of organic and inorganic matters. For the suppression of membrane fouling, therefore, the establishment of an effective removing system of polysaccharides derived from the influent sea water and loaded in the sand-filtration process will be required in ion-exchange membrane salt-production facilities.