

発表番号 19 (0504)

## 製塩工程における膜汚損防止対策の検討 —マイクロバブル, 強力紫外線, 吸着除去法の応用—

角田 出 (石巻専修大学理工学部)

柳 明 (石巻専修大学理工学部)

鈴木 英勝 (石巻専修大学理工学部)

本研究では、製塩過程における生物および生物由来粒子によるイオン交換膜の汚損を軽減すること（透析槽に流入する海水の清浄化を）目的として、二段砂濾過後の追加除去システムとしてのマイクロバブル法、強力紫外線照射法、吸着除去法の適用効果を検証した。加えて、従来の膜汚損防止に向けた調査は、イオン交換膜への輸液の汚損原因追及に偏っており、洗浄操作に起因する微小生物汚損の排除に関する研究が少なかったことから、膜汚損原因の再検討を行った。

その結果、以下のことが判った：(1) 透析槽に供給される海水中の細菌類や生物由来の高分子物質（特に、多糖類）の除去は、無機物汚染の排除と共に、膜汚染の軽減には必須である。(2) 砂濾過処理は直径  $0.8 \mu\text{m}$  以下の微小生物あるいは生物由来成分の除去には不十分である。(3) 砂濾過槽の下部に形成された生物（主に、細菌）相が透析膜の汚染に大きく影響するため、砂濾過後の微生物および生物由来物質の除去が必要である。(4) 透析槽に至る前に海水中の微小粒子を除去する方法として、UV 処理等による殺菌操作や吸着物による除去操作のみでは不十分である（死亡後の微生物も汚損粒子として透析膜に付着するほか、吸着除去材の流出側にも新たな微生物相が形成される）。(5) 透析槽に至る前に海水中の微小粒

子を除去する方法として、精密膜濾過やマイクロバブルを用いた泡沫分離（オゾンが使用できれば酸化分解が加わる）は有効である。(6) 透析槽への流入前に十分な脱気が出来ない場合、流入水をマイクロバブル処理するのではなく、透析槽内におかれたままの状態での透析膜をマイクロバブル水洗浄（流速；数十  $\text{mm}/\text{秒}$ 、数時間）することで、一定の洗浄効果（透析槽の解体・膜洗浄に至る期間の延長）が望める。(7) 透析膜の洗浄液の生物汚染が、洗浄後の膜表面における汚損を早める可能性があり、洗浄液の清浄性維持・管理が重要である。

以上の事から、透析膜の汚損軽減には、砂濾過後の海水の精密濾過やマイクロバブル処理が有効であることが判る。ただし、後者に関しては、通電中の透析槽内において、マイクロバブルの混入が透析操作に及ぼす影響を検討する必要がある。なお、透析槽内におかれたままの状態での透析膜をマイクロバブル水洗浄することで、一定の洗浄効果が得られたことから、同法の利用は、従来の透析槽解体・洗浄期間の延長を可能にし、それに付随する様々な問題を軽減する可能性の高いことがわかった。なお、透析槽への流入水管理のみでなく、洗浄水の清浄維持・管理も膜表面の汚損防止には重要であることが示唆された。



助成番号 0504

## 製塩工程における膜汚損防止策の検討 —マイクロバブル、強力紫外線、吸着除去法の応用—

角田 出 (石巻専修大学理工学部生物生産工学科)  
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 論

イオン交換膜製塩法では、砂ろ過器を経た海水をイオン交換膜電気透析槽に導き、電気透析工程において海水を濃縮した後、得られた濃縮海水を蒸発工程でさらに濃縮して塩を析出させる。電気透析工程では、イオン膜を介して多数の脱塩室と濃縮室を交互に並べ、海水を供給しつつ通電する。通常、透析工程に送られる前に、生海水は塩素による殺菌、脱塩素、砂濾過処理を経る。塩素処理や砂ろ過等で除去できない海水中の微小プランクトンや細菌類、多くのイオン性有機物、生物・非生物由来の懸濁微粒子等は、イオン交換膜を通過することが困難なため、イオン交換膜の表面あるいは内部の膜界面に付着し、膜の電気抵抗増大、輸液量の減少、膜の損傷等を引き起こす原因となる。従って、定期的に電気透析装置を解体し、イオン交換膜やスパーサーの洗浄を行う必要があるが、これはコストの上昇、労力の増加を招くと共に、膜損傷の原因ともなる。そのため、これら膜汚損の原因物質や発生メカニズムの解明、防損方法の検討がなされてきた<sup>1-5)</sup>。

電気透析工程におけるイオン交換膜の汚損とイオン交換効率の低下を避ける方策を検討するため、我々は過去2年間、製塩工場での海水と透析膜付着物の成分・組成を調べ、(1) 透析槽に供給される海水中の細菌類や生物由来の不溶あるいは難溶解性の高分子物質の除去は、無機物汚染の排除と共に、膜汚染の軽減には必須であること、(2) 砂濾過処理は直径0.8 μm以下の微小生物の除去には不十分であること、(3) 砂濾過槽の下部に形成された生物(主に、細菌)相が膜の汚染に大きく影響すること等を報告してきた<sup>4,5)</sup>。

それゆえ、本研究では、生物および生物由来粒子によるイオン交換膜の汚損をなくす、あるいは軽減すること(透析槽に流入する海水の清浄化)を主目的として、二段砂濾過後の追加除去システムとしてのマイクロバブル法、強力紫外線照射法、吸着除去法の適用効果を検証した。加えて、従来の膜汚損防止に向けた調査は、イオン交換膜への輸液の汚損原因追及に偏っており、洗浄

操作に起因する微小生物汚損の排除に関する研究が少なかつたことを踏まえ、イオン交換膜の汚損原因の再検討を行った。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料採取

##### 2.1.1 製塩工場における実地調査

調査対象工場は、閉鎖海域に面しているA社である。

2005年の6月および12月に、① 導水前の生海水、② 砂濾過前の海水(塩素処理済み海水:以下、原海水とする)、③ 1段砂濾過後および④ 2段砂濾過後の海水(それぞれ、一次濾過海水、二次濾過海水とする)、⑤ イオン交換膜洗浄水、⑥⑦ 陰および陽イオン交換膜付着物を採取した。膜付着物については、膜面を清浄な滅菌脱脂綿で掻きとったものを対象とした。膜試料の保存方法は、既報<sup>4,5)</sup>の通りである。

##### 2.1.2 マイクロバブル法、紫外線照射法、吸着除去法による海水中汚損物質の除去試験

下記の装置および材を用いて、砂濾過海水中の生物および生物由来成分の除去効果を経時的に追跡した。なお、本実験に用いた砂濾過海水は、石巻周辺の海水を砂およびアンスラサイトを用いて濾過したものである。

マイクロバブル発生装置:加圧式のマイクロバブル発生装置(駆出流量2.2 L/分)を用い、容量60 Lの水槽内で空気マイクロバブル(酸素濃度 約13 ppm)あるいはオゾンマイクロバブル(水中オゾン濃度 0.1 および0.5 ppm、同酸素濃度 約13 ppm)を発生させた。水槽内への流入水量(水槽からの流出量)は0.15 L/分、1.5 L/分あるいは6 L/分であった。

紫外線照射装置:低圧水銀ランプ(主に253.7 nmの紫外線を発光、25~30 mW/cm<sup>2</sup>)を用いた。紫外線照射時間は10秒間あるいは3分間であった。

吸着材:市販の粒状活性炭(粒径 約5 mm)および円柱状ハイドロタルサイト(直径4 mm x 高さ6 mm)を用いた。直径40 mmのガラス管に長さ300 mmになるように吸着材を充填し、流速10 mm/sで通水した。

### 2. 1. 3 マイクロバブル法によるイオン交換膜の直接浄化試験

上記実験で使用したマイクロバブル発生装置を用い、空気マイクロバブルを含む海水による膜の直接浄化(膜面付着物質の除去)試験を行った。すなわち、空気マイクロバブルを含む海水を、流速 20, 40, 60 mm/s で、フロッピーケース内に収納・固定したイオン交換膜面に平行に流し、経時的に取り上げた膜の表面に付着している汚損物質を調べた。

### 2. 1. 4 洗浄操作に起因する微生物汚損に関する検討

膜洗浄水の一般水質および微生物汚染度を既出の方法<sup>4,5)</sup>に従って調査した。

### 2. 2. 5 試料成分の分析

生海水、原海水、一次および二次濾過海水、膜洗浄水は、それぞれ、孔径 0.3 μm の GF フィルターでろ過し、各フィルターにより捕捉された浮遊懸濁物質(SS)量および強熱減量法による有機物量の算定を行った。なお、前者は 500 mL あるいは 1 L の試料をろ過した後、20 mL の蒸留水で 3 回緩速洗浄したものを乾燥して、乾燥前後の重量差より、後者は前者の処理を行ったフィルターを 450°C で燃焼させた前後の重量差により求めた。また、各海水中の有機性窒素および多糖類の濃度を既報<sup>4,5)</sup>に準じる方法で測定した。

海水試料中の細菌については、一般従属栄養細菌を ZoBell 2216E 培地とトリプトソーヤ寒天培地を用いて平板培養後海洋細菌の一般同定法に準じて、アンモニア酸化および亜硝酸酸化細菌(硝化細菌)を木俣らの海洋性硝化細菌用の培地を用いて、それぞれ、培養・同定し、生菌の数と組成を調べた。また、試料水中の微小プランクトンおよび全細菌は、グルタルアルデヒドで固定した後、孔径 0.8 μm(前者)あるいは 0.2 μm(後者)のフィルターでろ過し、濾紙上に捕集された微生物の数や種類、細菌数を DAPI 法により染色して観察した。

透析膜付着物については、105°C で 24 時間乾燥して膜付着乾物量を求めた後、上述の調製・分析法により、有機物量、有機性窒素、多糖類含量の測定、微生物数、ATP 量の調査を行うことに加え、荷電粒子励起 X 線放射分光分析(PIXE : Particle Induced X-ray Emission)法により無機元素の定性・定量を行った。PIXE 分析は、独立法人放射線医学総合研究所において、静電加速器 Model 4117MC Tandetron タンデトロンタイプを用い、真空下にセットした測定試料を以下の条件下で行った:ビームエネルギー;1~1.5 MeV、ビームカレント;1~20 nA、ビーム径;4 mm、測定時間;10~60 分、場合により Si(Li)

検出器の前に厚さ 500 μm のマイラー膜を装着して計測。標準試料としては、牛肝臓標準試料および膜付着物質の乾燥粉末を硝酸と過塩素酸(5:1)で湿式灰化(密閉式のテフロン容器に入れ、オートクレーブにて分解:121°C、60 分)後、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP:セイコウ SPS-7000)を用いて各種元素を定量し、値付けをしたものを用いた。

## 3. 結果

### 3. 1. 1 製塩工場における実地調査(洗浄操作に起因する微生物汚損に関する検討を含む)

Figs. 1~9 に、2005 年 6 月および 12 月に採取した、海水および膜洗浄水の成分変動を示す。生海水、原海水、一次ろ過海水、二次濾過海水と浄水過程の進行につれて、SS 値、プランクトン数、一般従属栄養細菌数は著しく減少した。しかしながら、有機物含量比(0.46~0.60)はわずかな低下に留まった(6月で 18%、12月では 4%の低下)。また、有機物由来成分(有機態窒素、多糖類等)の低下率も低く、当該成分値は一次砂濾過後に再上昇した。

6月と12月の水質を比較すると、12月は6月に比べて、各主成分濃度が低く、特に、SS、一般従属栄養細菌数、硝化細菌数には大きな差がみられた。また、6月と12月における、二次砂濾過までの浄水過程での各種汚損成分の除去率は、SSで84%と87%、多糖類で2%と-2%、有機態窒素で69%と38%、プランクトン数で83%と82%、全細菌数で99.7%と98.2%、生細菌数で99.8%と98.3%、硝化細菌数で66%と72%であった。細菌(属)組成においては、浄水過程での顕著な変動は認められず、*Acinetobacter* 属や *Pseudomonas* 属の細菌が多かった。

一方、膜洗浄水は、プランクトン数こそ少ないものの、他の殆どの項目において、生海水や一次砂濾過水と同程度の高い値を示した。また、原虫類の存在も確認された。

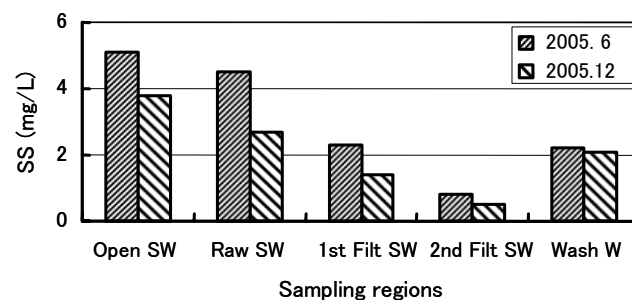


Fig. 1 Changes in SS in non-treated and treated sea water, and a membrane wash solution

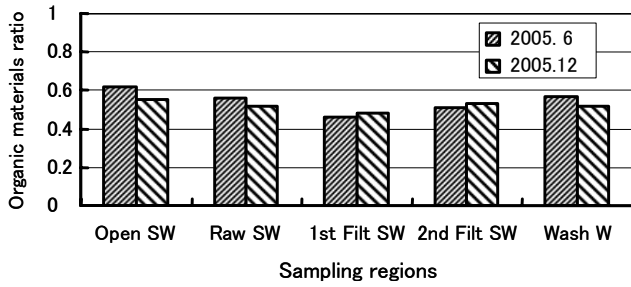


Fig. 2 Changes in organic materials ratio in non-treated and treated sea water, and a membrane wash solution

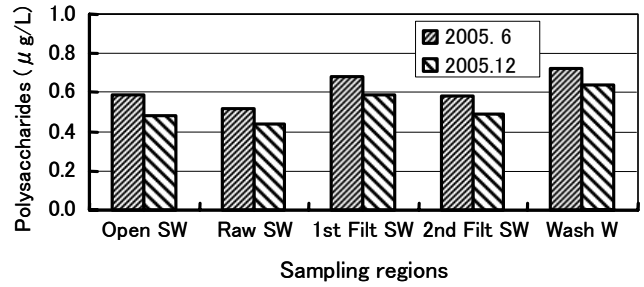


Fig. 3 Changes in polysaccharides in non-treated and treated sea water, and a membrane wash solution

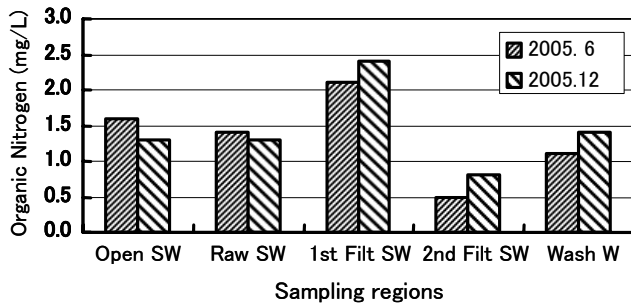


Fig. 4 Changes in organic nitrogen in non-treated and treated sea water, and a membrane wash solution

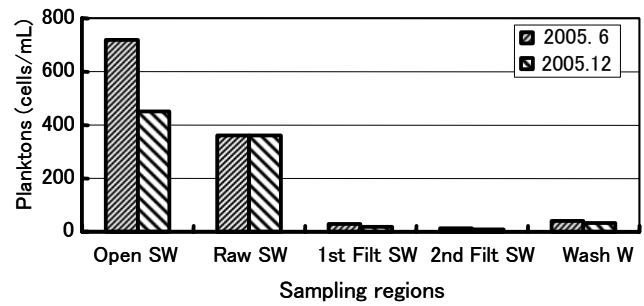


Fig. 5 Changes in the number of planktons in non-treated and treated sea water, and a membrane wash solution

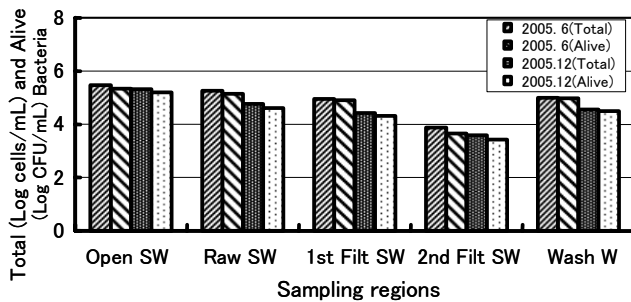


Fig. 6 Changes in the number of total and alive bacteria in non-treated and treated sea water, and a membrane wash solution

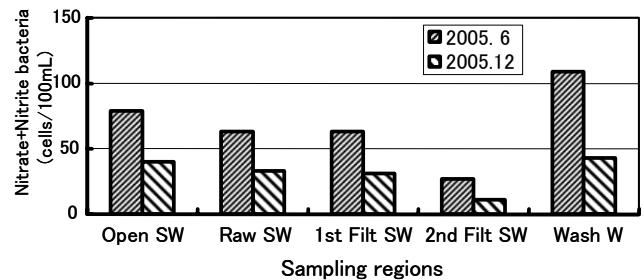


Fig. 7 Changes in the number of nitrate and nitrite bacteria in non-treated and treated sea water, and a membrane wash solution

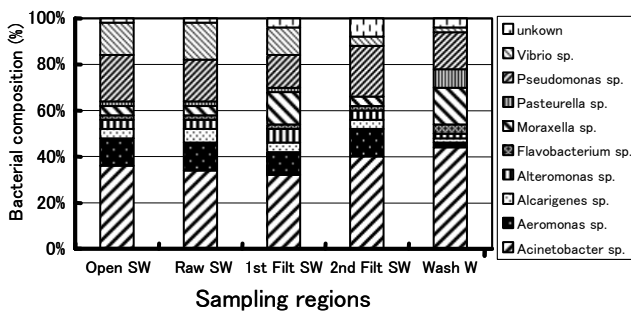


Fig. 8 Bacterial composition in non-treated and treated sea water, and a membrane wash solution at July, 2005

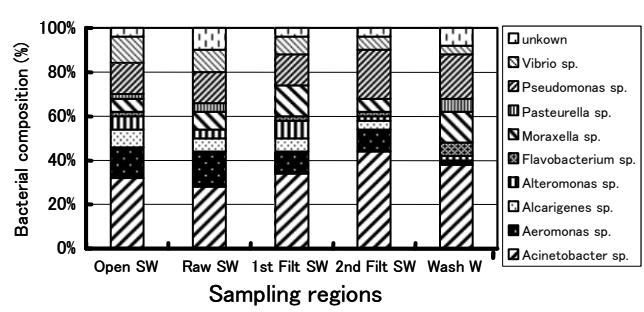


Fig. 9 Bacterial composition in non-treated and treated sea water, and a membrane wash solution at December, 2005

Figs. 10~17 に、同期に採集した膜付着物の成分変動を示す。多糖類を除いて、他の調査項目全てにおい

て、アニオン(A)膜とカチオン(C)膜の間には大きな差はみられなかった。多糖類はC膜に多く付着する傾向がみ

られた。

1日当たりの膜付着物の成長速度は、4 mg/m<sup>2</sup>強であった。付着物の有機物含量比は0.4強、付着物に占める多糖類含量や有機態窒素含量は100~150 mg/m<sup>2</sup>、細菌数は8,000万~10億個/m<sup>2</sup>程度であった。

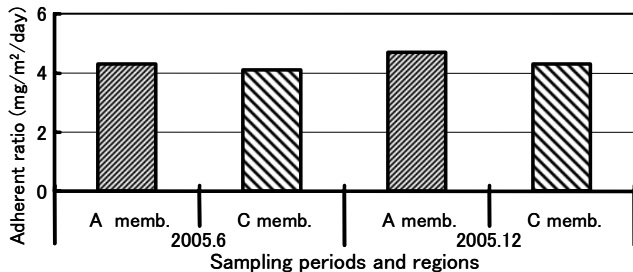


Fig. 10 Changes in dirt adherent ratio on the surface of ion exchange membrane at salt-making plant

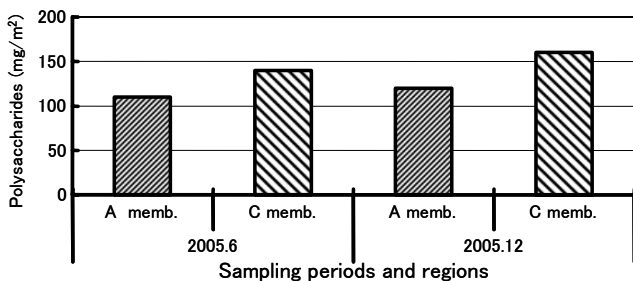


Fig. 12 Changes in polysaccharides of the adherent dirt on the membrane surface

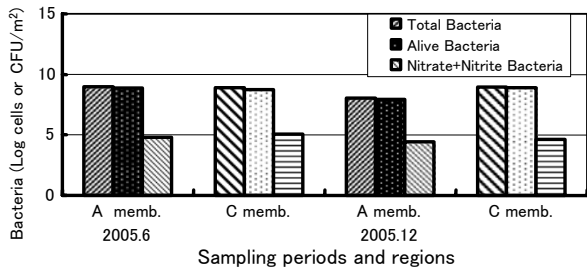


Fig. 14 Changes in the number of total and alive bacteria of the adherent dirt on the membrane surface

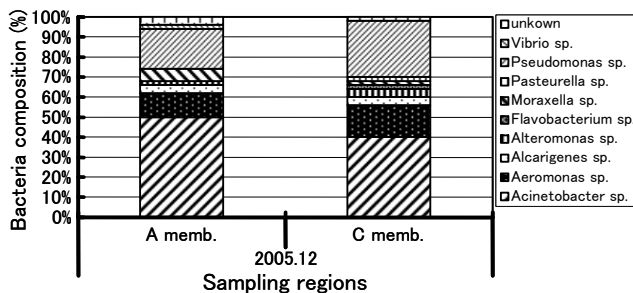


Fig. 16 Bacteria composition of the adherent dirt on the membrane surface at December, 2005

膜付着物の細菌組成では、*Acinetobacter* 属や *Pseudomonas* 属の細菌が多く、透析槽流入海水の細菌組成と類似していた。PIXE 分析により求めた元素組成比では、Si や Cl がそれぞれ全体の10~15%を占め、P、S、K、Ca、Fe 等も1.6~8.4%の幅で検出された

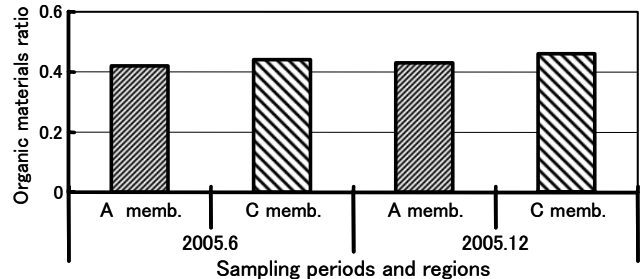


Fig. 11 Changes in organic material ratio of the adherent dirt on the membrane surface

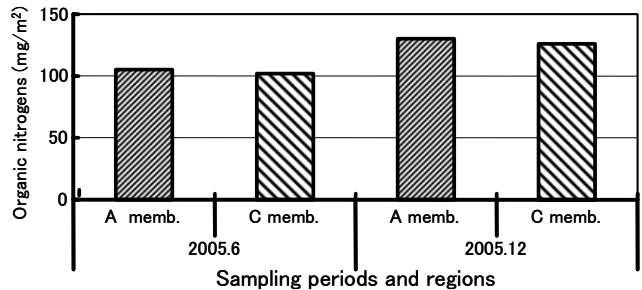


Fig. 13 Changes in organic nitrogen of the adherent dirt on the membrane surface

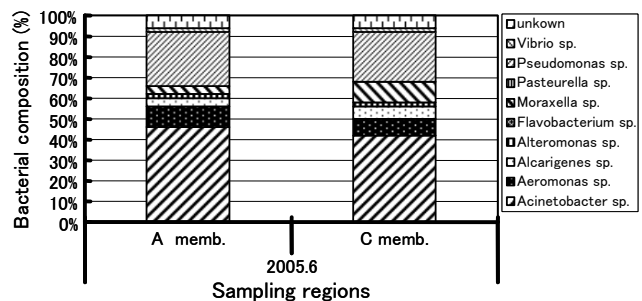


Fig. 15 Bacterial composition of the adherent dirt on the membrane surface at July, 2005

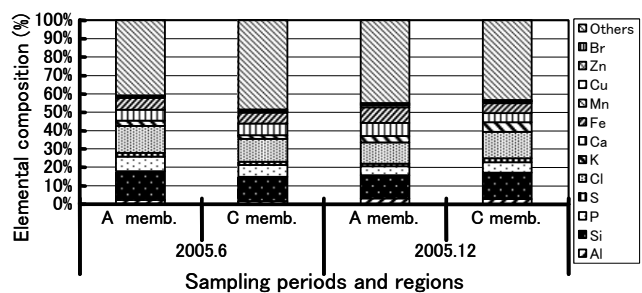


Fig. 17 Changes in elemental composition of the adherent dirt on the membrane surface

### 3. 1. 2 マイクロバブル法、紫外線照射法、吸着除去法による海水中汚損物質の除去試験

Figs. 18~21 に空気マイクロバブルあるいはオゾンマイクロバブル処理による海水中汚損物質の除去試験結果を示す。当該処理により、海水中の有機態窒素濃度や多糖類濃度は低下し、その低下率は処理時間と正の相関を示した。すなわち、10分、100分、1,000分間の処理

により、有機性窒素の除去率は前者で20%、40%、70%、後者では55%、70%、90%に、多糖類の除去率は前者で30%、40%、80%、後者では65%、80%、95%となった。ただし、プランクトンの除去率は、前者で15%、6%、13%、後者では11%、21%、35%、全細菌と生細菌の除去率は、前者で30%と24%、55%と54%、64%と65%、後者では27%と98.6%、50%と99.9%、72%とほぼ100%であった。

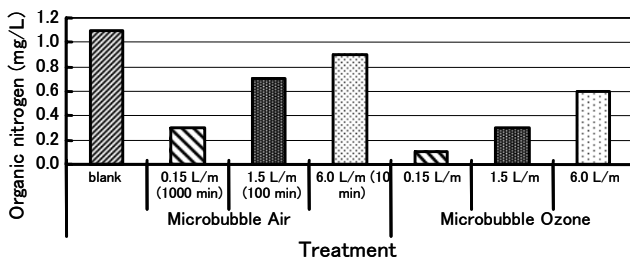


Fig. 18 Effect of microbubble air or ozone treatment on organic nitrogen concentrations in seawater

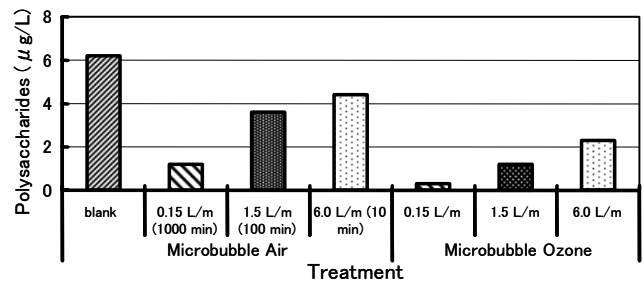


Fig. 19 Effect of microbubble air or ozone treatment on polysaccharide concentrations in seawater

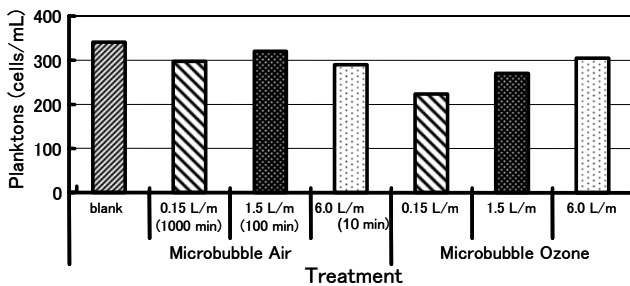


Fig. 20 Effect of microbubble air or ozone treatment on the number of planktons in seawater

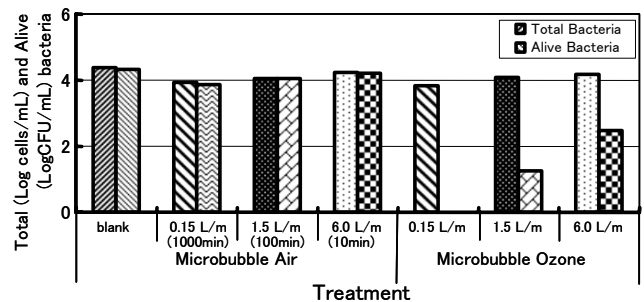


Fig. 21 Effect of microbubble air or ozone treatment on the number of total and alive bacteria in seawater

Figs. 22~25 に紫外線照射による海水中汚損物質の除去試験結果を示す。UV 処理の場合、有機態窒素や多糖類濃度、およびプランクトン数は、3分間照射下でのみ、それぞれ、25%、10%、10%の除去率となった。全細菌と生細菌の除去率は、それぞれ、10秒間の照射下では12%と78%、3分間の照射下では22%と96%であつ

た。

Figs. 26~29 にハイドロタルサイト濾過による海水中汚損物質の除去試験結果を示す。当該処理では、有機態窒素濃度、多糖類濃度、プランクトン数、全細菌数および生細菌数の除去率は、それぞれ、36%、9%、36%、18%および3%であった。

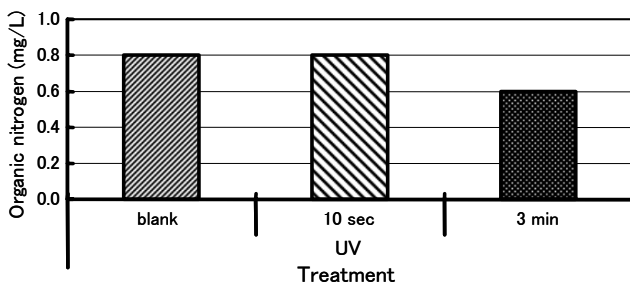


Fig. 22 Effect of UV treatment on organic nitrogen concentrations in seawater

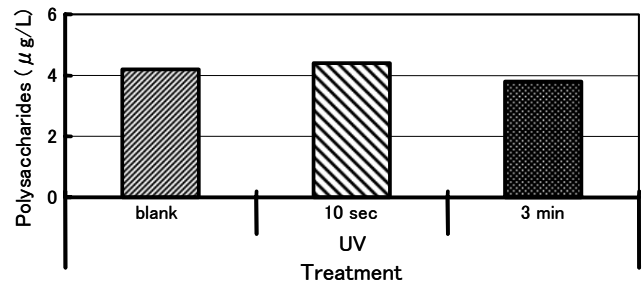


Fig. 23 Effect of UV treatment on polysaccharide concentrations in seawater

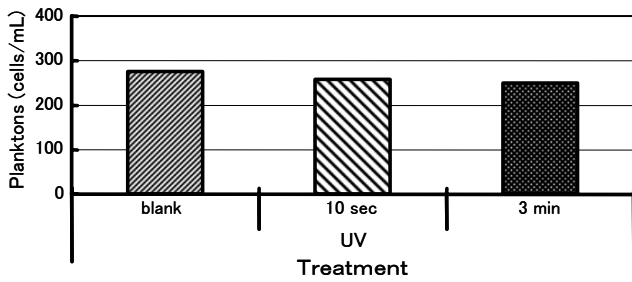


Fig. 24 Effect of UV treatment on the number of planktons in seawater

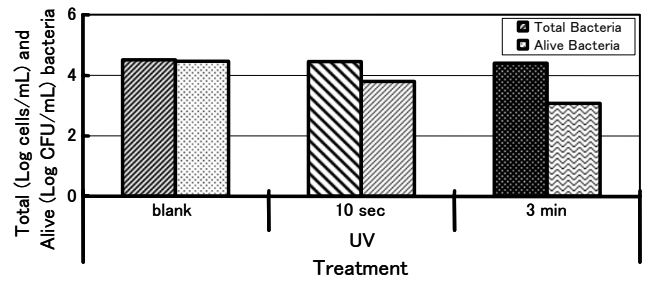


Fig. 25 Effect of UV treatment on the number of total and alive bacteria in seawater

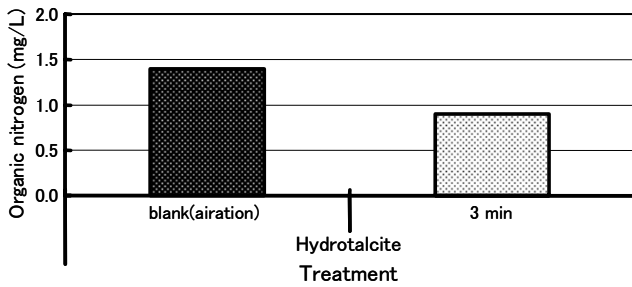


Fig. 26 Effect of hydrotalcite treatment on organic nitrogen concentrations in seawater

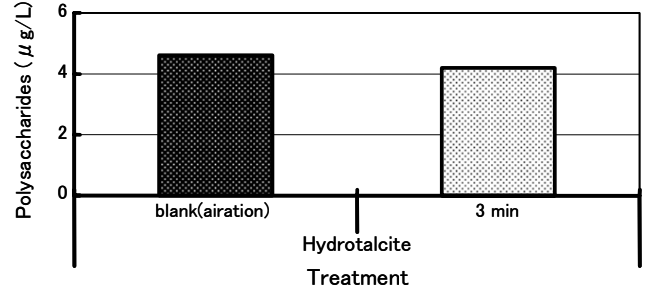


Fig. 27 Effect of hydrotalcite treatment on polysaccharide concentrations in seawater

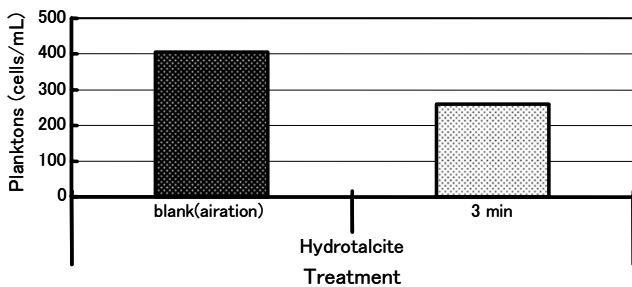


Fig. 28 Effect of hydrotalcite treatment on the number of planktons in seawater

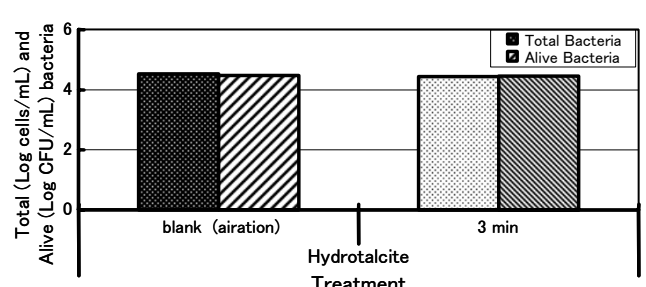


Fig. 29 Effect of hydrotalcite treatment on the number of total and alive bacteria in seawater

### 3. 1. 3 マイクロバブル法によるイオン交換膜の直接浄化試験

Figs. 30~33 に、マイクロバブル空気を曝気した海水を用いたイオン交換膜の直接浄化試験結果を示す。通常海水を用いた場合、流速 60 mm/s の時に、有機態窒素の除去率が 10%程度であった以外、他の付着成分量には大きな変化は認められなかった。一方、空気マイクロバブルを含む海水の場合、流速 40 mm/s と 60 mm/s 下での処理において、一定の除去効果が認められ(数時間以上の操作で平衡化)、有機態窒素付着量、多糖類付着量、膜付着全細菌数および生細菌数の除去率は、それぞれ、61%と 68%、61%と 60%、99.9%と 99.9%以上となった。

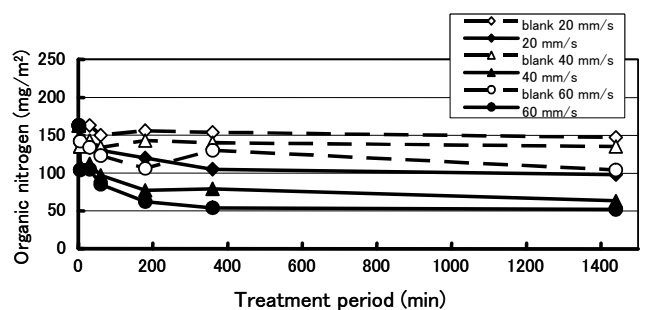


Fig. 30 Detergent effect of microbubble air treatment on the dirt adherent (organic nitrogen components) of ion exchange membrane



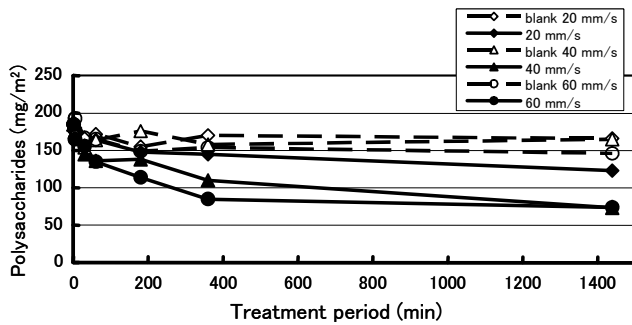


Fig. 31 Detergent effect of microbubble air treatment on the dirt adherent (polysaccharides) of ion exchange membrane

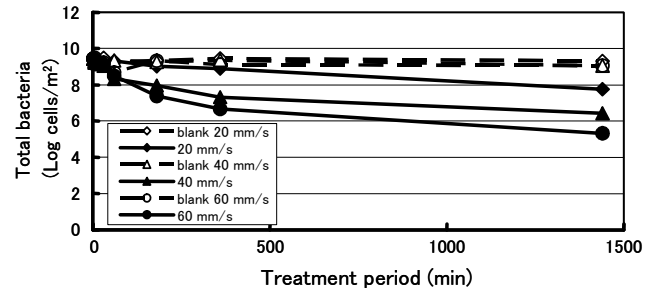


Fig. 32 Detergent effect of microbubble air treatment on the dirt adherent (total bacteria) of ion exchange membrane

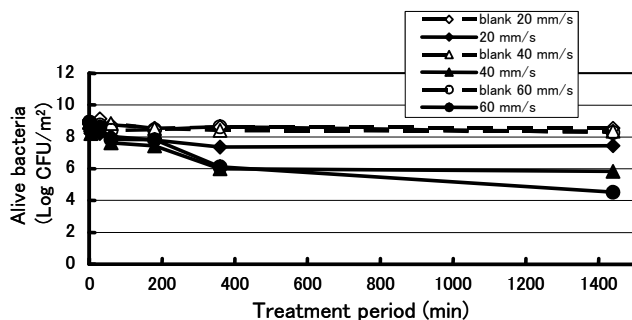


Fig. 33 Detergent effect of microbubble air treatment on the dirt adherent (alive bacteria) of ion exchange membrane

#### 4. 考察

今回の現地調査では、塩素消毒および二段階の砂濾過操作により、生海水のSSやプランクトンは80~90%程度、全細菌および一般従属栄養性の生細菌は98%以上が除去されていることがわかった。しかし、有機態窒素や硝化細菌の除去率は70%前後と低く、多糖類に至っては極めて低い除去率であった。当該項目に関しては、砂濾過過程での再負荷も考えられたため、砂濾過槽の維持管理の徹底を含め、二次砂濾過後において当該成分の除去を対象とした新たな除去(浄化)操作の必要性も浮上した。その際には、特に、微小生物あるいは当該由来の構造物に加え、多糖類の除去(生物由来の粘質物)の除去に留意すべきであろう。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<sup>6-8)</sup>。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。従って、細菌類および生物由来の高分子物質(特に水不溶性高分子物質)除去は最優先事項であると思われる。

そこで、今回、二次砂濾過海水の高度処理操作として、空気およびオゾンマイクロバブル処理、UV処理、ハイドロタルサイトによる吸着処理を試みた。マイクロバブルは、その特性から、浮上分離と共に、有機物や微小生物の不活性化や分解に直接貢献することが期待される。特に、

オゾンマイクロバブルを用いた場合、強い上記効果が認められている。今回の調査でも、空気マイクロバブルおよびオゾンマイクロバブルの使用により、海水中の有機態窒素や多糖類の濃度、および細菌数の除去率は、それぞれ、20~70%および25~100%であった。今後、当該バブル処理の時間および残存バブルが運転中の透析槽に及ぼす影響等に関する調査・検討が必要であるが、同処理法は二次砂濾過後の汚損物質除去システムとして有用であると考えられた。なお、同処理後に精密濾過膜を用いると、浄化効果は一段と強まることが期待される。

UV処理では、生細菌数にのみ有意な減少がみられたが、他の項目に関しては、その削減効果は僅かであった。すなわち、同法を単独で使用する場合、二次砂濾過後の汚損物質除去システムとしては効果不足であり、不活性化された微小生物の除去を目的とした精密濾過膜の併用や、有機物分解・除去効果を付与しようとする際には、光分解や他の酸化処理剤等との併用が必要であろう。

ハイドロタルサイトは、リンや重金属元素を吸着することが知られている。しかしながら、海水中での効果に関しては情報が少なく、また、今回の調査では、長期濾過実験を行っていないことや有機系の汚損削減を目的としたために、期待されたほどの効果は得られなかった。従って、今後、砂に代わる濾材となり得るか否かを含め、長期

運転下での浄化能の検討が必要である。

空気マイクロバブルを用いたイオン交換膜の直接浄化試験は、現時点においては、同バブルによる前処理(二次砂濾過海水の曝気操作)が運転中の透析槽に悪影響を及ぼす可能性を排除できないため、一時的に運転を停止した透析槽内に空気マイクロバブルを含む海水を流入させることによる膜付着物の洗浄効果を期待して行った。今後、実機を用いた実験を行う必要はあるが、今回の実験では、流速 40 mm/s 以上の速度で数時間以上の処理を行えば、膜付着物の洗浄にとって有効であることが判った。なお、今回は長期運転使用された膜を洗浄効果の調査に用いたため、膜付着物の汚れが落ちにくくなっている可能性が高い。従って、実際の洗浄操作に当たっては、洗浄効果を高めるために、汚れの固着が生じる前の洗浄が推奨される。

ところで、尾方<sup>1)</sup>は製塩における膜付着物を分析し、膜への重量付着速度や付着物に占める有機物の割合、付着無機成分の組成等を調査しているが、今回の結果は付着速度については同程度あるいはわずかに低めであり、また、有機物の割合(平均 61%)および無機成分としての Fe、Mn、Si 等の含量については同程度であった。付着物試料の採集方法の違いに加え、分析手法にも違いはあるが、付着物中の Al、Ti 等については大きな違いがあったことから、今後、当該成分の含量については再検討の必要性がある。なお、膜付着物の 60%弱は無機成分であったことから、透析槽への無機成分の流入・付着についても、その調査・制御法の早急な確立が必要である。

上記では、二段砂濾過後の追加除去システムとしてのマイクロバブル法、強力紫外線照射法、吸着除去法の適用効果を検証した。しかし、従来の膜汚損防止に向けた調査は、イオン交換膜への輸液の汚損原因追及に偏っており、洗浄操作に起因する微小生物汚損の排除に関する研究はほとんどない。従って、イオン交換膜の汚損原因の再検討を行ったところ、膜洗浄水に生海水や一次砂濾過海水に近い汚れが認められると共に、一般流入海水では観察されない原虫類も検出された。膜洗浄水の汚れは、イオン交換膜の表面に直接・間接的に生

物汚損を生じさせる原因となる可能性が高く、また、膜洗浄従事者の健康をも害する可能性もあることから、極力、同洗浄液の生物汚染排除に努めるべきである。

## 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、ならびに独立法人放射線医学総合研究所における PIXE 装置の運転・管理者各位に厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 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)
- 2) Lindstrand V., Jonson A-S, Sundstrom G., Organic fouling of electrodialysis membranes with and without applied voltage, *Desalination*, 130, 73-84 (2000)
- 3) 麻田拓矢、瀧脇哲司、イオン交換電気透析槽の流露閉鎖に関わる要因の検討、日本海水学会第 55 会研究技術発表会講演要旨集、61-62 (2004)
- 4) 角田 出、柳 明、鈴木英勝、製塩および製塩工程における膜の汚損とその対策、ソルト・サイエンス研究財団平成 15 年度助成研究報告書、(2003)
- 5) 角田 出、柳 明、鈴木英勝、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、ソルト・サイエンス研究財団平成 16 年度助成研究報告書、(2004)
- 6) 田中信彦、II.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)
- 7) Geesey G.G., Identification of proteins that participate in bacterial adhesion, Final Technical Report, USA (1998)
- 8) N. Hayase, T. Sogabe, R. Itou, J. Sunamoto, Polymer film produced by a marine bacterium, *J. Biosci. Bioeng.*, 95(1), 72-76 (2003)

0504

Research on Fouling Mechanism and Development of Anti-fouling Processes  
in Membrane Salt-production System  
- The Utilization of Microbubble Technology, Strong UV Radiation and  
Absorption Method -

Izuru Kakuta, Akira Yanagi and Hidekatsu Suzuki  
Department of Biological Engineering, Senshu University of Ishinomaki

Summary

In this study, the survey of the adherent dirt on membrane surfaces as well as the properties of the raw and the sand-filtered sea water, and a membrane washing solution was investigated at an ion-exchange membrane salt-production plant. Reduction effects of the air or ozone microbubble, the ultraviolet (UV) radiation and the absorption treatments on the contents of various substances and microorganisms causing membrane fouling were also examined. Furthermore, a detergent effect of air microbubble treatment on the adherent dirt of the membrane surface was investigated.

Sand-filtered system decreased remarkably the contents of SS and most organic substances including planktons and bacteria, but low removal rate of polysaccharides was revealed. Polysaccharides trap various substances such as bacteria, small particles of organic and inorganic matters. For the reduction of membrane fouling, therefore, an effective removing system of polysaccharides from the sand-filtrated sea water is required. The utilization of microbubble, in particular ozone microbubble, technique was effective for the elimination of organic substances, except for planktons, from the sand-filtrated water, though effects of the sand-filtrated water including microbubbles on the structures and the functions of ion exchange membrane and on the electro dialysis apparatus in itself are not clear. An application of UV ray decreased significantly the number of living bacteria, but it was not so effective on the removal of most other fouling substances. The removal rate of hydrotalcite-filtration was also not so high.

In this study, it was also found that the membrane washing solution used in a salt-making plant was polluted by organic substances including microorganisms. For preventing the membrane from the secondary pollution, the utilization of cleaned solution was also required.

The utilization of microbubble-treated water for membrane washing decreased significantly the amount of adherent dirt on the membrane, when the current run at a speed of 40 and 60 mm per second. This result suggests that the utilization of microbubble-treated water in the washing process of membrane being in the assembled electro dialysis apparatus in salt-making plants is very effective.