

学位請求論文

# 海洋深層水ミネラル調整システムの開発

Development of Control System of Mineral Ions in Deep Sea-Water

高知工科大学大学院

工学研究科基盤工学専攻 博士課程前期

物質・環境システム工学コース 坂輪研究室

豊田勇樹

# 目次

## 第1章 序論

1.1.はじめに	4
1.2.海洋深層水とは	5
1.2.1.海洋深層水の概要	5
1.2.2.利用用途	7
1.3.既存の技術に対する本論文の位置づけ	7
1.3.1.既存の膜処理技術とその特徴	7
1.3.1.1.膜の選択透過性	7
1.3.1.2.選択分離技術	8
1.3.1.3.逆浸透法	9
1.3.1.4.ナノろ過膜の選択性	10
1.3.2.本研究と既存の研究との差	10
1.4.本論文の各章の内容	11

## 第2章 NF膜によるイオンの選択分離

2.1.はじめに	14
2.2.実験および測定方法	14
2.2.1.試料	14
2.2.2.膜ろ過装置および測定条件	14
2.2.2.1.圧力	15
2.2.2.2.希釈倍率	16
2.2.2.3.回収率	16
2.2.3.濃度測定	16
2.3.結果および考察	17

2.3.1. NF 膜性能試験	17
2.3.2. 圧力依存性	18
2.3.3. 濃度依存性	21
2.3.4. 回収率依存性	25
2.3.5. NF 膜での硫酸イオンの除去	28
3. 結果および考察	28
4. まとめ	29
第3章 電気透析によるイオンの選択分離	
3.1. はじめに	31
3.2. 実験および測定条件	32
3.3. 結果および考察	32
3.4. まとめ	36
第4章 システム化の検討	
4.1. システム化の検討	38
4.2. 条件設定	39
4.3. 算出結果	39
4.4. まとめ	42
第5章 結論	43
参考文献	
謝辞	

## 1.1. はじめに

現在の日本は、資源のほとんどを海外からの輸入で補っており、国産資源に乏しい国とされている。しかし島国である日本には、海という多大な資源庫があり、豊富な魚介類や海藻などを食することで人々は古くからその恩恵により助けられてきた。海は魚介類や海藻だけでなく、海水そのものも無機塩類を多く含み、その中には人に有益な成分も多い。しかしながら、表層水は汚染されやすいなどのデメリットが多いこともあり、あまり利用されていないのが現状である。しかし、ここ数年、その表層水の数百m下の深海を流れる海洋深層水が手つかずの資源として注目され始めている。海洋深層水は、海面下200m程度以深にある海水を指し、幾層かに成層して地球規模で循環しているといわれる。生成した年代は数十年から数千年前のものまであるといわれ、まだ十分明らかにはなっていないのが現状である。

現在、高知県海洋深層水研究所において海面下320mから取水されている深層水は、北太平洋で中層に潜り込んだ深層水の流れが陸棚に突き当たり、湧昇流となったものを採水している。

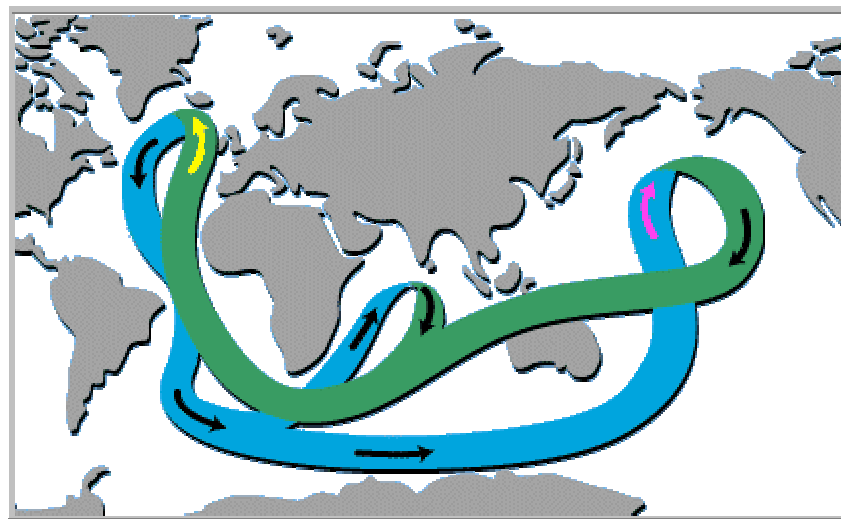


Fig.1.1 世界の海洋にまたがる循環の模式図 (W.S. Broecker, 1989)

海洋深層水は海面近くにある「表層水」とはいくつかの点で異なった性質を持っている。表層水では太陽光線が届くため、植物性プランクトンや海藻などによる光合成が活発に行われているが、海洋深層水は十分な光が届かず、光合成はほとんど行われていない。このため光合成に必要な栄養塩が消費されずに多く存在している。また有機物は堆積したままで水中には少なく、そのため病原菌なども表層水に比べて非常に少ないのが特長である。これらをまとめると、無機栄養塩が豊富であり、清浄なうえ、年間を通じて低温で安定していることが深層水の特徴だといえる。

これらは、1986年に科学技術庁研究開発局「海洋深層資源の有効利用技術の開発に関する研究」の一環として研究され始め、いままでに様々な分野で実用化・商品化が行われている。現在ではその機能があきらかになりつつあり、高知県においては清涼飲料水や発酵食品での促酵作用、練り製品での弾力増加効果としてカルシウム、マグネシウムイオンが有効であることが確認された。しかしながら、一方で深層水の過剰な利用が引き起こす影響も懸念され、貴重な資源を無駄なく効率よく利用することが求められている。そこで、本研究では、深層水中の有効成分とされるカルシウム・マグネシウムイオンを非加熱で濃縮する方法を検討した。

## 1.2. 海洋深層水とは

### 1.2.1. 海洋深層水の概要

海洋深層水は、太陽光の届かない深海をゆっくりと流れる層を形成し、表層水と異なり豊富な無機栄養塩類、清浄性、低温安定性などの特性を持ち、利用価値の高い資源的特性を有しているといえる。海洋深層水は水深海面近くにある「表層水」とはいくつかの点で異なった性質を持ち、優れたミネラルバランスやクリーンな清浄性、そして、年間を通じて低温で安定している点など、海洋深層水の持っている特徴は様々な分野での活用の可能性を秘めている。海水中の水温・光量、クロロフ

イル a , 及び栄養塩類に富み , さらに植物プランクトン ( クロロフィル ) や細菌などの生物量が少ないことも特徴としてあげられる。

これらは , 光合成に必要な太陽光の到達の限界が水深 150 ~ 200m 付近にあることと関連している。太陽からの光は水深と共に指数関数的に消費するため , 水中の光量は , 透明度の高い外洋域の場合でも , 水深 100m では表層の 1 % , 200m では表層の 0.02% で植物プランクトンの現存量は極端に減少する。表層水では太陽光線により植物性プランクトンや海藻により光合成が活発に行われているが , 海洋深層水は十分な光が届かず , 光合成はほとんど行われぬ。このため光合成に必要な栄養塩である , 窒素 , リン , 珪素 , 硝酸などが消費されずに多く残っており , そのうえ有機物が少なく , さらに病原菌なども表層水に比べて非常に少ないのが特長である。光合成に必要な光が届かない深さ , すなわち無光層のものを海洋深層水と一般に定義する。

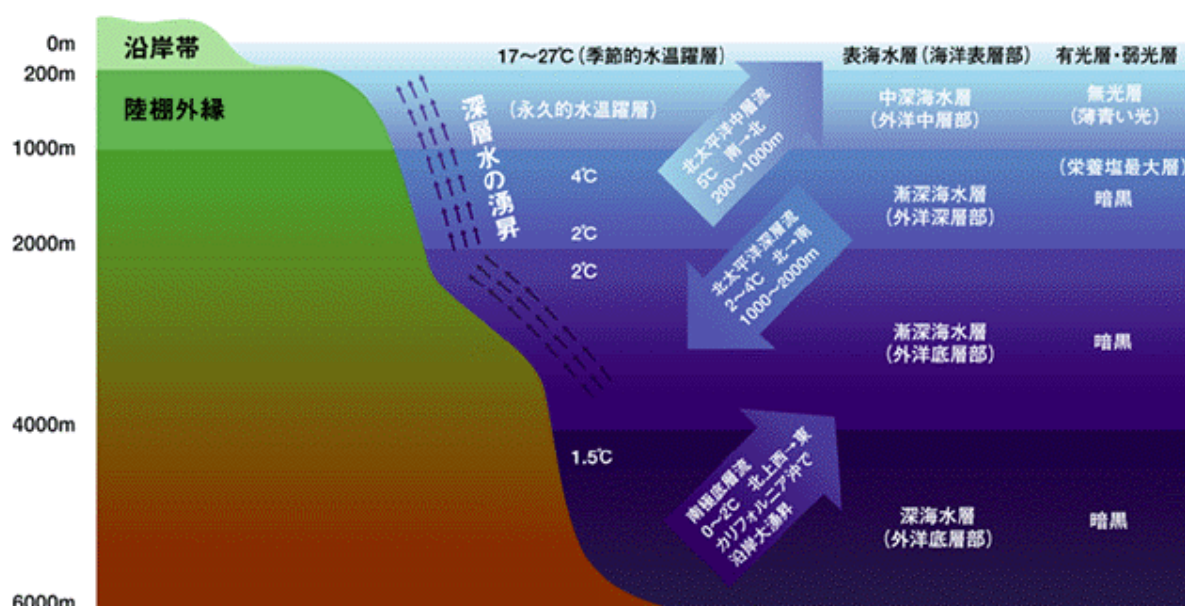


Fig.1.2. 海底断面図と深層水の湧昇

( 室戸海洋深層水アクアファームHPより抜粋 )

## 1.2.2. 利用用途

海洋深層水の利用用途は、おもにエネルギーとして利用されることが多く、電気エネルギー出力向上や冷熱の電気エネルギー代替があり、これらは海洋深層水の清浄性と低温安定性を利用している。また、資源としての有効利用では、深層水の豊富な無機栄養塩や微量な金属成分、アミノ酸等が注目され、発酵食品や練り製品、醸造をはじめ、水産分野では養殖用、医療分野ではアトピー性皮膚炎の治療などで試みられ、それぞれの分野で効果があることが報告されている。しかし、それらの効果をもたらす成分については未知の部分が多い。高知県では、すでに効果がはっきり確認されたものもあり、飲料水や化粧水などとして商品化されている製品も数多くある。海洋深層水を利用するために汲み上げる量は、現在一日当たり 30,000 以上に達しており、今後さらに増加することが予想される。海洋深層水は現在、高知県を筆頭に北海道、神奈川県、静岡県、富山県、沖縄県、海外では、韓国やパラオ、フィジーなどで取水されている。

## 1.3. 既存の技術に対する本論文の位置づけ

### 1.3.1. 既存の膜処理技術とその特徴

#### 1.3.1.1 膜の選択透過性

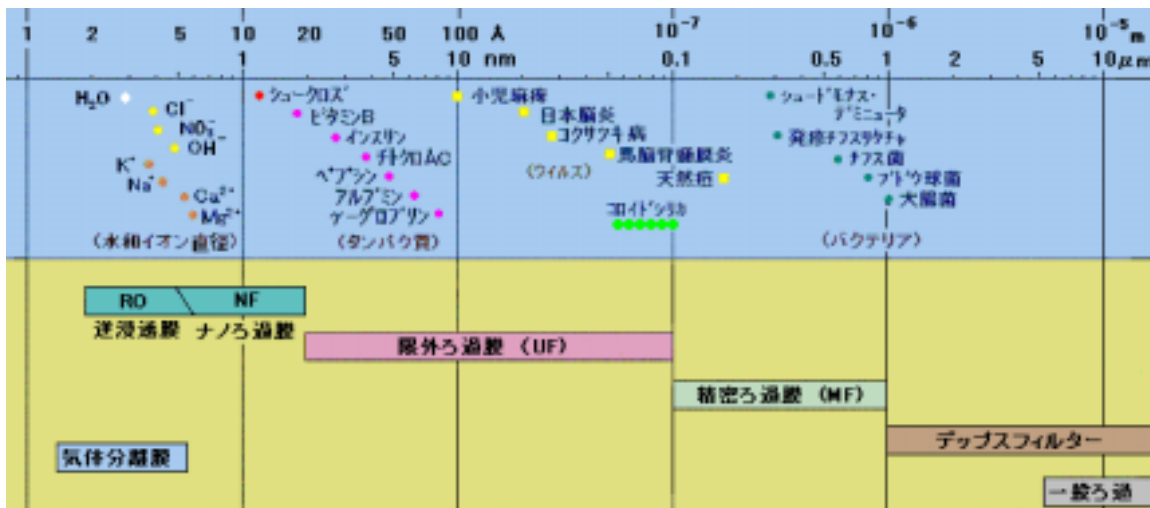
膜を透過する速度が物質によって違っていると、混合物を分離することができる。これを膜が示す選択透過性、あるいは分離機能と呼ぶ。膜の選択透過現象のうち、膜を透過する主な物質が溶媒のときを浸透現象、溶質のときを透析現象と呼ぶ。このような選択透過性は、膜と透過する物質との相互作用によっている。相互作用には大きく分けて2通り考えられる。ひとつは、膜に存在する細孔によるふるい分け作用であり、もうひとつは、膜と物質との広い意味での物理化学的な作用である。

後者の作用は、主に、物質の膜内への溶解あるいは分配と膜内での拡散ないしは移動現象である。

### 1.3.1.2 選択分離技術

膜分離は、透過速度の差を用いて分離する方法で、推進力として濃度差、電位差、圧力差、温度差がある。透析、電気透析、各種ろ過法、逆浸透法、熱透析と呼ばれる分離法がある。圧力差を用いる膜分離法として、ろ過（ろ紙、ろ布、ろ過助剤：分離粒径 1 μm ~）、精密ろ過（精密ろ過膜：分離粒径 0.01 ~ 10 μm）、限外ろ過（限外ろ過膜（セルロース、非セルロース系高分子、無機材料膜）：分画分子量 1,000 ~ 300 万）、ナノろ過（ナノろ過膜：分画分子量数百 ~ 数千）、逆浸透（逆浸透膜（酢酸セルロース膜、芳香族ポリアミド膜）：分画分子量 60 ~ 350）がある。

Table.1.3-1 各種分離膜の分離対象



ミネラル調整を行うための膜としてはナノろ過膜、逆浸透膜、イオン交換膜が対象となる。選択的分離を行うために適した膜を選定するためには膜透過現象が重要となる。水、溶質の膜透過機構を説明するモデルとしては、水素結合説、拡散 - 細



孔流説，選択吸着細孔流説，細孔説，溶解拡散説等がある。現在のところ，溶解拡散説が比較的良く実際の膜透過現象を説明できると言われている。

Table.1.3-2 分離膜の構造と分離機構

	構造	膜の種類	分離機構
非荷電膜	多孔性	精密ろ過膜	ふるい機構 ↑ 膜材料と溶媒、溶質との相互作用 ↓
	無孔性	限外ろ過膜 透析膜 逆浸透膜 バリアー膜	
荷電膜	多孔性	限外ろ過膜 透析膜 ナノろ過膜 逆浸透膜 モザイク膜	ふるい機構 + ドナン排除 ↑ ↓ ドナン排除
	無孔性	イオン交換膜 食塩電解隔膜	

### 1.3.1.3 逆浸透法

海水を淡水化する方法として多段フラッシュ法(243kW・h/1000gallon),電気透析法(136 kW・h/1000gallon),溶媒抽出法(83 kW・h/1000gallon),冷凍法(30 kW・h/1000gallon),逆浸透法(14 kW・h/1000gallon)等があるが,逆浸透法が最も所要エネルギーが小さく,理論値(3 kW・h/1000gallon)の約5倍程度である。

現在,逆浸透法は超大型の海水淡水化装置から家庭用の浄水器まで広く普及しており,海水のみならず,超純水の供給により半導体工業を支えている。また医療用でも注射液用の純水製造に使われている。逆浸透法の原理は,膜を介して高濃度の塩を含む溶液側に浸透圧以上の圧力をかけ,低濃度側に水またはその膜を透過できる分子を移動させる方法である。溶液の浸透圧はファンツホッフの式から得られる。浸透圧は溶質の濃度と温度に比例し,濃度が薄くても浸透圧はMPa台すなわち数十気圧に達する。3.5%の塩を含む表層海水の浸透圧は約2.4 MPaである。

浸透圧 :  $=C_A R T$   
(ファントホッフの式)

$C_A$  : 溶質(塩)のモル濃度  
 $R$  : 気体定数、  
 $T$  : 温度

#### 1.3.1.4 ナノろ過膜の選択性

ナノろ過膜はその荷電によって脱塩性能を有し、膜の孔径の点では逆浸透膜と限外ろ過膜の中間に位置し、分画分子量的に数百から数千程度の性能の膜である。大谷によるナノろ過膜の定義は、「操作圧力が 1.5MPa 以下、分画分子量が 200 から 1,000 で、塩化ナトリウムの阻止率 90%以下の膜」とされている。通常のナノろ過膜（孔の直径が約 1 nm 程度）で無機電解質の透過流は、スペースチャージモデルと良く一致する。ナノろ過膜は、その荷電密度、荷電が正であるか負であるか、孔径の大きさ、など多くの性能を規定する因子を持っているうえに、原水中の他の成分が注目成分の阻止率に影響を与えることから、かなり複雑な挙動を示す。そのため実用にあたっては分離機構も考慮する必要がある。

#### 1.3.2. 本研究と既存の研究との差

高知県では、室戸岬沖水深 320mから取水され、現在清涼飲料水への添加や海洋深層水発酵食品での促醸作用、練り製品での弾力増加効果などが確認されている。海洋深層水を利用するために汲み上げる量は、現在一日当たり 30,000 以上に達しており、今後さらに増加することが予想される。このため、汲み上げ可能量や海洋深層水の生成速度を見積もることが必要となり、効率よく深層水を利用することが

重要になる。そのため、有効成分の濃縮は必要な技術であるが、いまだ十分な報告はされていない。海水中の塩化ナトリウムを取り除く方法は、加熱による方法が一般的であり、非加熱での研究例は非常に少ない。加熱は、経済的にコストが高くつくという問題点を持つと共に、海洋深層水中の有効成分が熱変性を生じ、海洋深層水の利点である独自の効果を失ってしまうことが懸念される。

最近の海洋深層水はほとんどが逆浸透膜による膜処理水である。膜分離は相変換を伴わず、相変化の潜熱、加熱や冷却などの熱エネルギーを必要としない加圧だけの操作のため、省エネルギーである。しかし、逆浸透膜には選択性はほとんど見られないため、塩化ナトリウムだけでなく海洋深層水中の主成分の約90%が同時に排除されているのが現状である。これらのことからミネラル調整ができる膜処理システムの需要があるといえる。今日のように、複合材料の開発の進歩によって、材料特性の多面的な設計が可能となってきた環境の中では、用途に応じてできる限り低エネルギー消費、低環境負荷かつ低コストを実現したプロセス手段を採用すべき段階にあるものと考えられる。

#### 1.4. 本論文の各章の内容

本研究では、非加熱での処理が可能なNF膜によるイオンの選択分離と電気透析処理とを組み合わせ、そのイオン選択性を利用して、カルシウム・マグネシウムの陽イオンを濃縮する方法を検討した。

本論文は5章からなり、第1章は緒言である。第2章の「NF膜によるイオンの選択分離」では、2種類のNF膜での膜処理を行い、それぞれ操作条件である圧力、濃度、回収率に対する除去性能の依存性を比較した。第3章の「電気透析によるイオンの選択分離」では、一価選択性強酸性カチオン交換膜と強塩基性アニオン交換膜を用いた実験を行い、深層水中の塩化ナトリウムの除去を試みた。第4章の「シ

ステム化の検討」では、第2章、第3章で得られた結果からそれらを組み合わせたシステムの検討を行った。

第5章は総括で、第2章、第3章で得られた結果を総括し、結論とした。

## 第 2 章

# N F 膜によるイオンの選択分離

## 2.1.はじめに

ナノろ過膜は、逆浸透膜と限外ろ過膜の間を分離対象サイズとする膜であり、分画分子量的には数百から数千程度の性能の膜である。膜の分離性能は、その荷電密度、荷電の正負、孔径の大きさなど多くの性能を規定する因子、また原水中の他の成分から影響を受けるなど、かなり複雑な挙動を示すとされ、実用にあたっては各条件での基礎データを元に検討する必要がある。本研究では、海洋深層水に対しての非加熱でのミネラル調製の可能性を検討するため、NF膜でのイオン選択分離実験を試みた。

## 2.2.実験および測定方法

### 2.2.1.試料

試料は、高知県室戸海洋深層水を用いた。深層水は、取水口から採水したものをフィルター( TOYOROSHIKAI SHA/LTD.ADVANTEC 5 A 110mm )にて吸引ろ過し、20 L ポリタンクにて冷蔵保存しておいたものを使用する。濃度依存性についても考慮し、深層水の10倍希釈水と100倍希釈水も調製した。希釈には、イオン交換水を用いた。

### 2.2.2.膜ろ過装置および測定条件

装置は、容量40 Lのアクリル製の容器に試料を入れ、油圧ポンプにて膜に輸送する。操作圧は、バルブを開閉することで供給圧力を調節し、流入口と流出口の圧力をセンサーにて測定する。使用する膜モジュールのタイプは、分離度、流体力学的考察、耐久性、保守経費などの因子を配慮したうえで、透過水と濃縮水を分けて採水することが可能なスパイラル方式(Fig.2.2)を採用した。このモジュールは、原

水をスパイラル状に流すことによって、原水流路の断面積が小さくなり同一流量でも線速度は大きくなる。また、流路スペースが均一化され偏流が少ない特色を持っている。そのため、濃度分極が少なく、回収率が上げ易くなる。サンプリングは圧力変動時の影響を考慮し、圧力設定変更後一時間保持した後に行った。供給水・透過水・濃縮水をそれぞれ 250ml ポリ容器へ採水した。測定対象イオンは、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  の計 6 種である。それぞれの測定結果をもとに圧力・濃度・回収率それぞれに対する依存性を比較した。回収率と除去率の相関は次式にて求めた。 $Q$  は流量 (l/h)、 $C$  は濃度 (mg/l)、下添字の 0 は供給水、1 は透過水、2 は濃縮水を示す。

$$\text{回収率 (R}_c\text{)} = Q_1 / (Q_1 + Q_2) \cdots (1)$$

$$\text{除去率 (R}_j\text{)} = (C_0 - C_1) / C_0 \cdots (2)$$

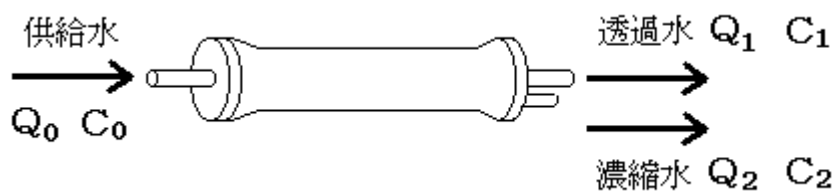


Fig.2.2 実験装置 (スパイラル方式)

### 2.2.2.1. 圧力

NF 膜による分離において圧力は、重要なパラメーターであり、具体的には供給水と透過水間の浸透圧の差以上を必要とする。それは、膜を介して高濃度の塩を含む溶液側に浸透圧以上の圧力をかけ、低濃度側に水またはその膜を透過できる分子を移動させるといった逆浸透法の理論に基づくものである。溶液の浸透圧はファントホッフの式から溶質の濃度と温度に比例するが、今回の実験では温度を一定にして行った。濃度が薄くても浸透圧は MPa 台すなわち数十気圧に達する。3.5%の塩を含む表層海水の浸透圧は約 2.4 MPa である。

操作圧力は、膜の耐圧限界が 4 MP a であることから供給圧力を 1 MP a , 2 MP a , 3 MP a とし、それぞれの条件で実験を行った。

#### 2 . 2 . 2 . 2 . 希釈倍率

溶液の浸透圧 はファントホッフの式から溶質の濃度と温度に比例する。今回の実験では、膜の各イオンに対する除去性能の濃度依存性を検証するため、温度条件を一定にして行った。また、NF 膜は原水中の他の成分が注目成分の阻止率に影響を与えることから、かなり複雑な挙動を示すとされている。深層水の成分がNF 膜での分離に及ぼす影響を明らかにするため、また供給水の濃度によりどのような挙動を示すのかを明らかにするため、深層水の原水、10 倍希釈水、100 倍希釈水を用いた実験を行った。

#### 2 . 2 . 2 . 3 . 回収率

実用のためには回収率をより高め、効率化を図ることも重要である。そのため、透過水の回収率を 25% , 50% , 75% に設定し、除去率への依存性を調べた。

#### 2 . 2 . 3 . 濃度測定

海洋深層水中の主要成分であるナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、塩化物イオン、硫酸イオンの計 6 種についてNF 膜処理後の濃度を測定した。分析方法及び分析装置は Table.2.2 に示す。測定は日本工業規格 JIS-K0101 に準拠した。陽イオンの測定においては、検量線を必要とするため、各種標準液を用いた。



主要成分の分析方法については、濃度測定における塩化ナトリウム濃度の影響が隅田ら<sup>1)</sup>により報告されていることから、最も影響を受けると報告されたカリウムSTDには0.0075%の塩化ナトリウムを添加したものをを用いた。また、測定においては分析誤差を最小とするため、使用器具、希釈倍率等の統一化を目的に隅田ら<sup>1)</sup>により作成された操作マニュアルに準拠して行った。

Table.2.2 分析方法および分析装置

項 目	分析方法	分析装置
Na <sup>+</sup>	原子吸光光度法	日立製作所 Z-8100
K <sup>+</sup>	原子吸光光度法	日立製作所 Z-8100
Ca <sup>2+</sup>	ICP発光分析法	セイコー電子工業 SPS-1500VR
Mg <sup>2+</sup>	ICP発光分析法	セイコー電子工業 SPS-1500VR
Cl <sup>-</sup>	モール法	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	イオンクロマトグラフ	DIONEX IC-20、LC-25

## 2.3. 結果および考察

### 2.3.1 NF膜性能試験

予備実験として、6種類のNF膜について膜ろ過試験を試みた (Table.2.3)。結果、6種の膜のうちA膜、B膜、C膜において二価イオンに高い除去性能を示し、選択性がみられた。D膜では、海洋深層水中の主要成分すべてに対し高い除去率を示し、選択性はみられなかった。E膜、F膜においては、ほぼ均等に除去性能を示し、これらも選択性がみられなかった。今回の実験はミネラル調整を目的とするため一価と二価の除去率に差があるものが適することから、特に高い選択性を示したA膜およびB膜の2種類を用いて圧力依存性、濃度依存性、回収率依存性について比較した。

Table.2.3 NF膜処理による各イオンに対する除去率 (%)

	A膜	B膜	C膜	D膜	E膜	F膜
Na	0.0	1.9	1.4	93.2	29.5	48.1
K	1.3	1.9	2.5	92.8	42.7	51.0
Ca	46.5	38.3	40.1	96.8	47.3	73.8
Mg	75.0	71.1	63.9	98.6	45.1	70.0
Cl	4.0	8.6	5.1	95.1	24.8	45.3
SO <sub>4</sub>	81.0	100.0	88.3	97.8	95.0	87.0

### 2.3.2. 圧力依存性

供給圧力の除去率への依存性を調べるため、3MPa、2MPa、1MPaのそれぞれ場合について実験を試みた。結果、どの条件においても圧力に比例して除去率が高くなる傾向がみられた。イオン種で比較すると、一価のイオンの除去率が0から20%程度と低いのに対し、二価のイオンの除去率が非常に高いことがわかる。A膜とB膜とを比較すると、A膜での処理の方が、二価の陽イオンの除去率がより高い傾向が見られた。

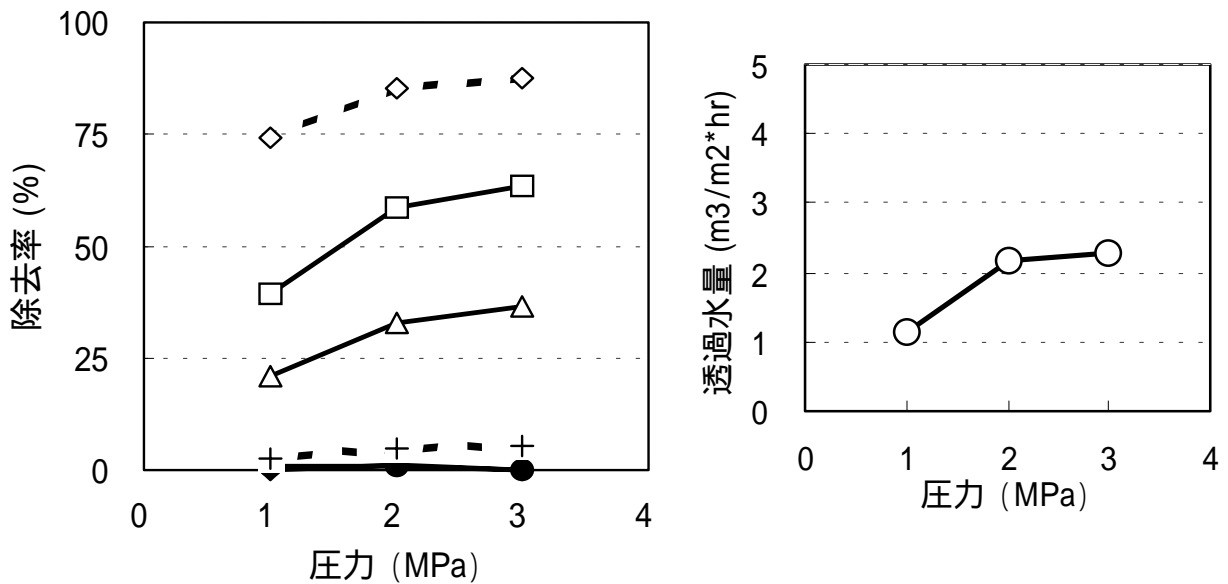


Fig.2.3.1-1 A膜の圧力依存性 (回収率50%, 希釈倍率1倍)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

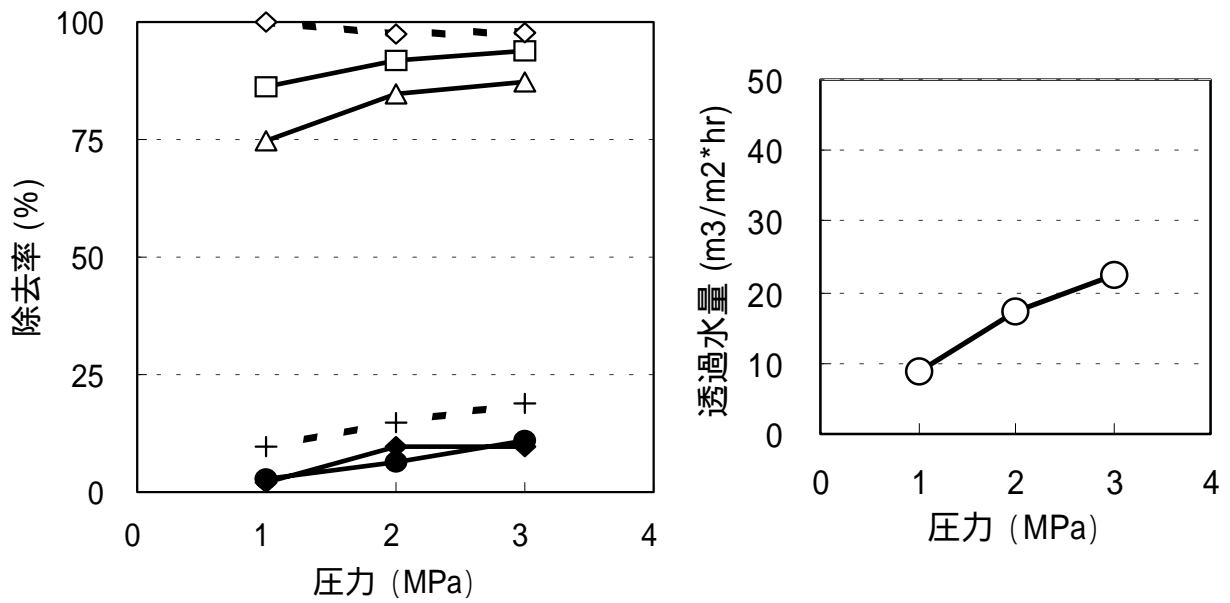


Fig.2.3.1-2 A膜の圧力依存性 (回収率50%, 希釈倍率10倍)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

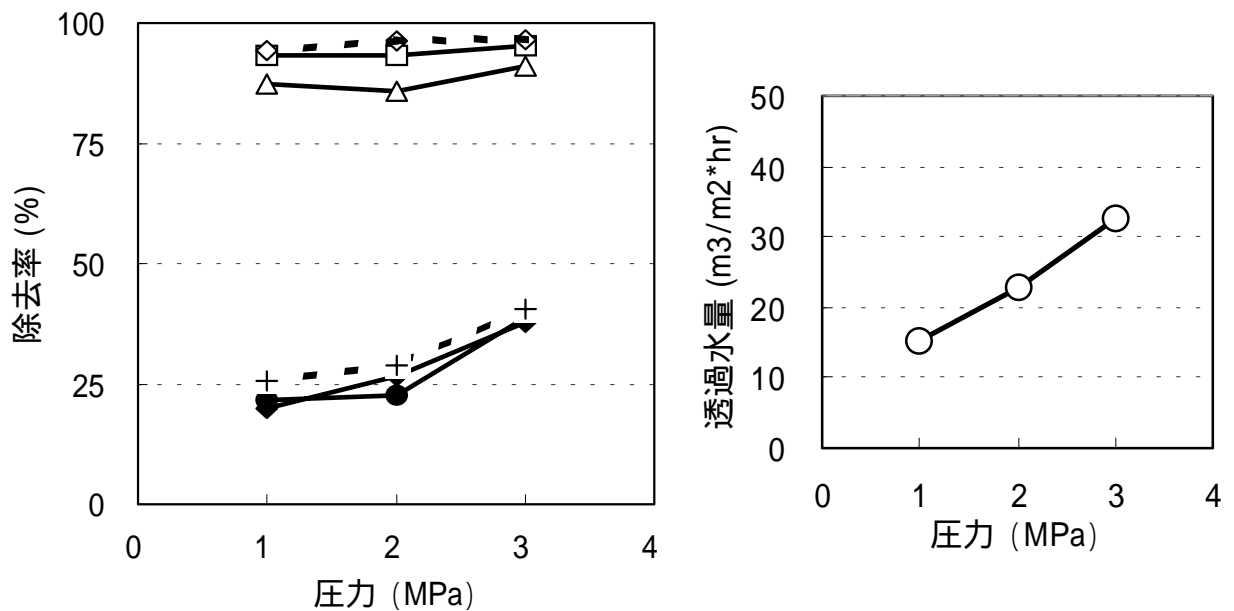


Fig.2.3.1-3 A膜の圧力依存性 (回収率50%, 希釈倍率100倍)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

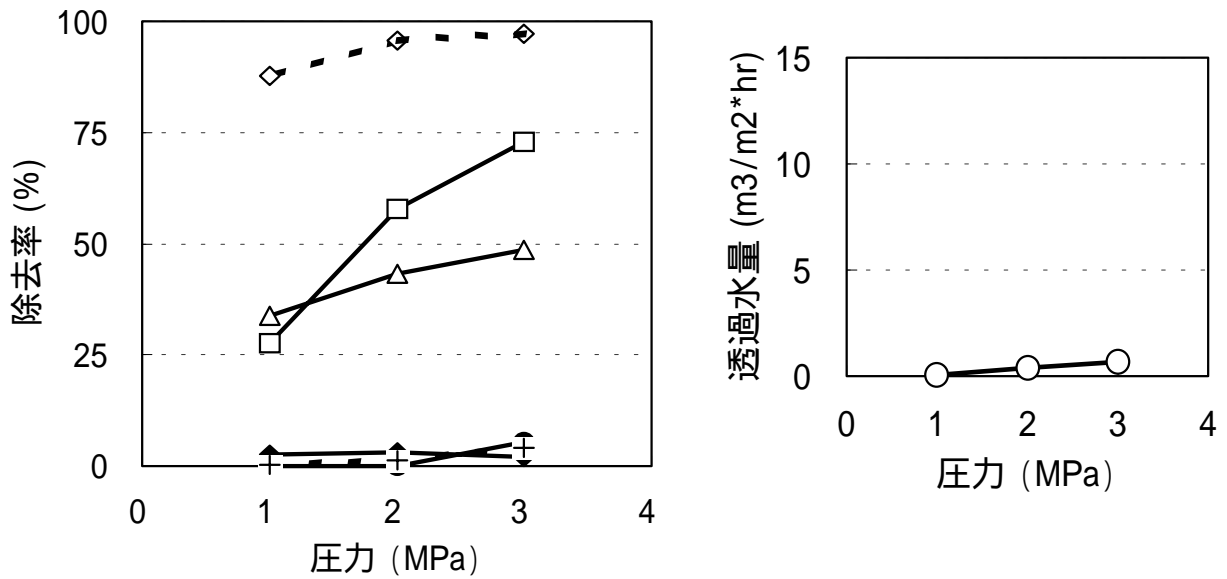


Fig.2.3.1-4 B膜の圧力依存性 (回収率50%, 希釈倍率1倍)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

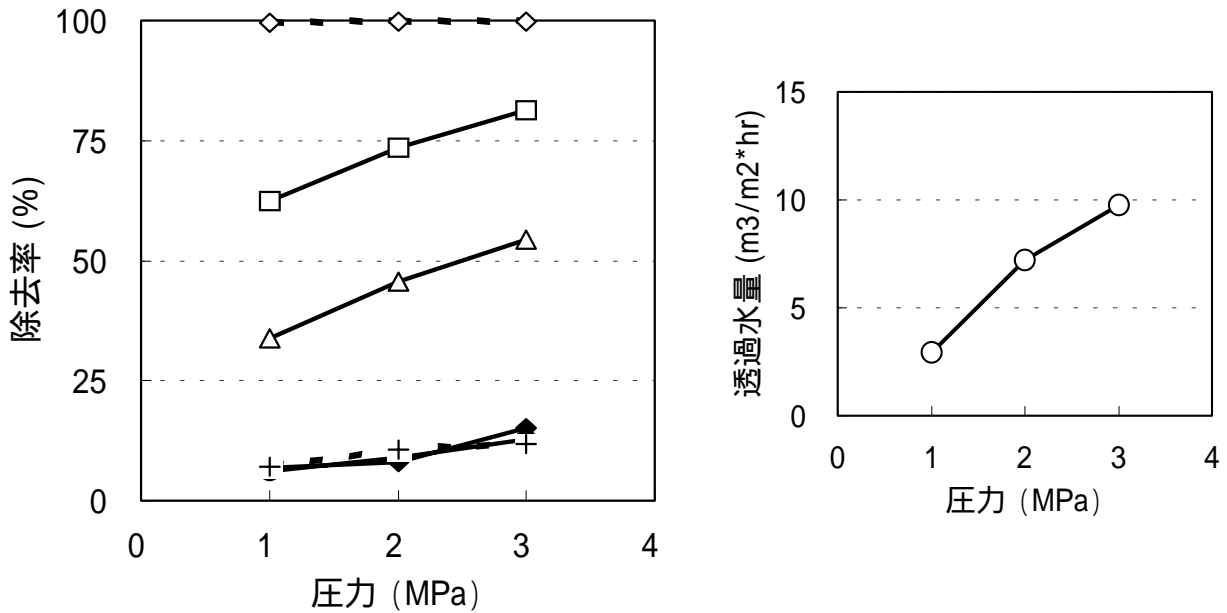


Fig.2.3.1-5 B膜の圧力依存性 (回収率50%, 希釈倍率10倍)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

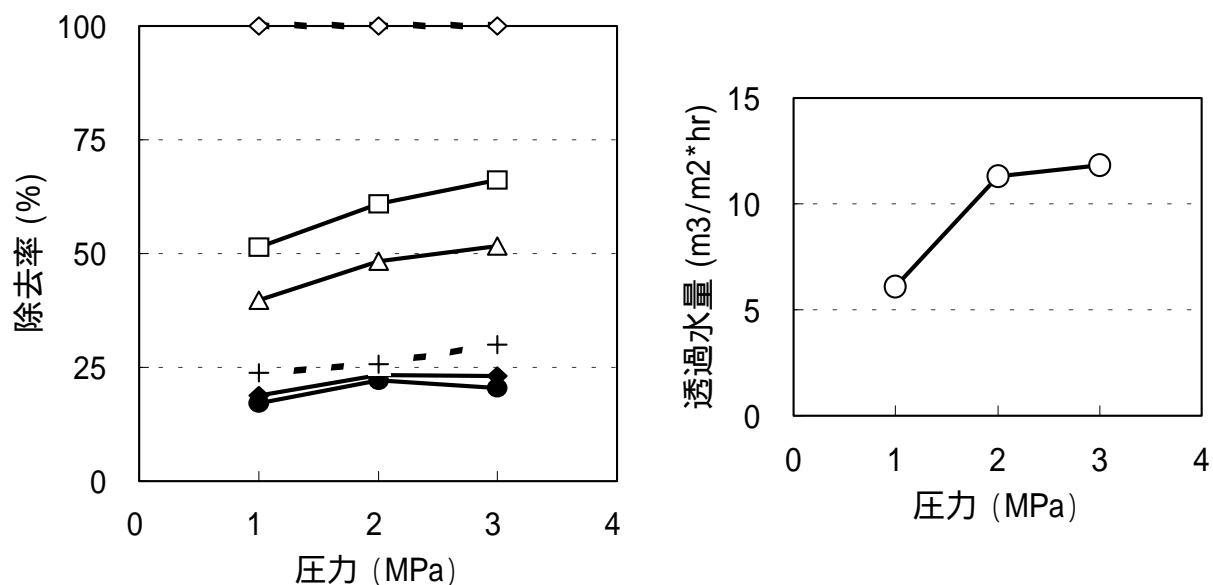


Fig.2.3.1-6 B膜の圧力依存性 (回収率 50%, 希釈倍率 100倍)

○ : Na      □ : K      △ : Ca      × : Mg      × : Cl      ○ : SO<sub>4</sub>

### 2.3.3. 濃度依存性

供給水の濃度を海洋深層水の原水, 10倍希釈水, 100倍希釈水で行った結果, A膜では全体的に濃度が低くなるにつれ, 高い除去性能を示した。特に10倍希釈時に二価の陽イオンの除去率が90%程度にまで向上し, 濃度依存性が強いと言える。それに対し, B膜では, 10倍希釈までは除去率が高くなるものの, 100倍希釈時に除去率が低下する現象が見られた。また, 海洋深層水希釈なしでのB膜による処理は, 回収率25%, 75%にて透過水, 濃縮水の水量が充分得られなかったため, 行わなかった。

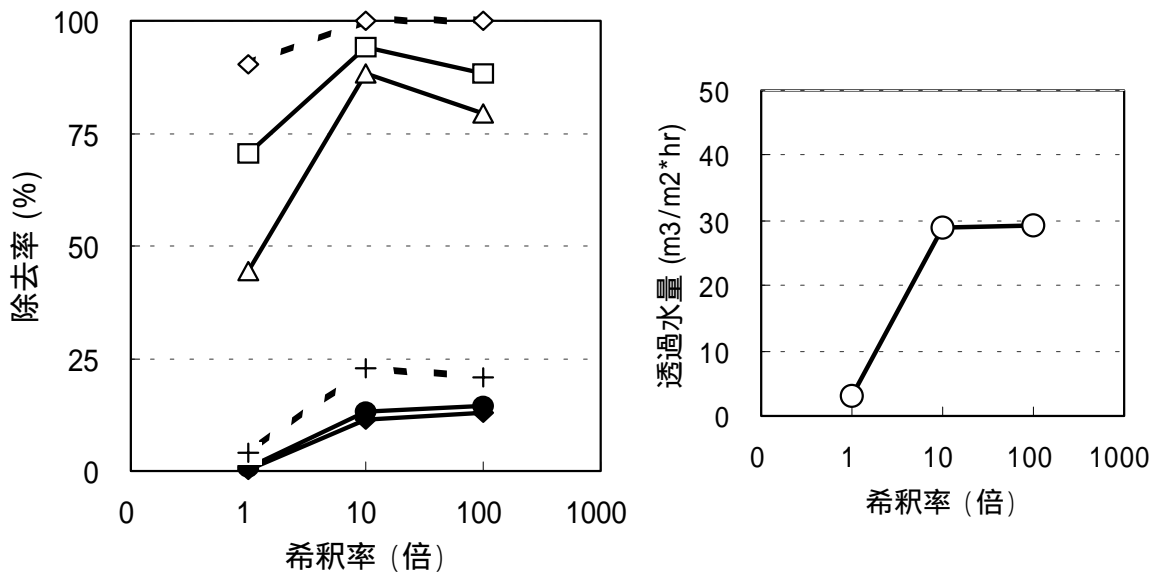


Fig.2.3.2-1 A膜の濃度依存性 (回収率 25%, 圧力 3 MPa)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

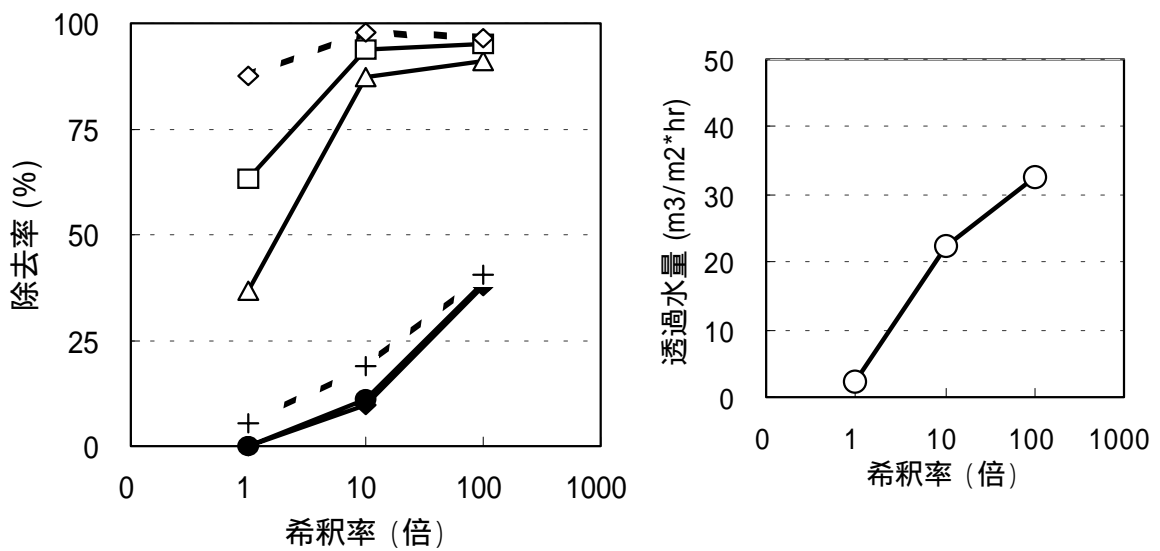


Fig.2.3.2-2 A膜の濃度依存性 (回収率 50%, 圧力 3 MPa)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

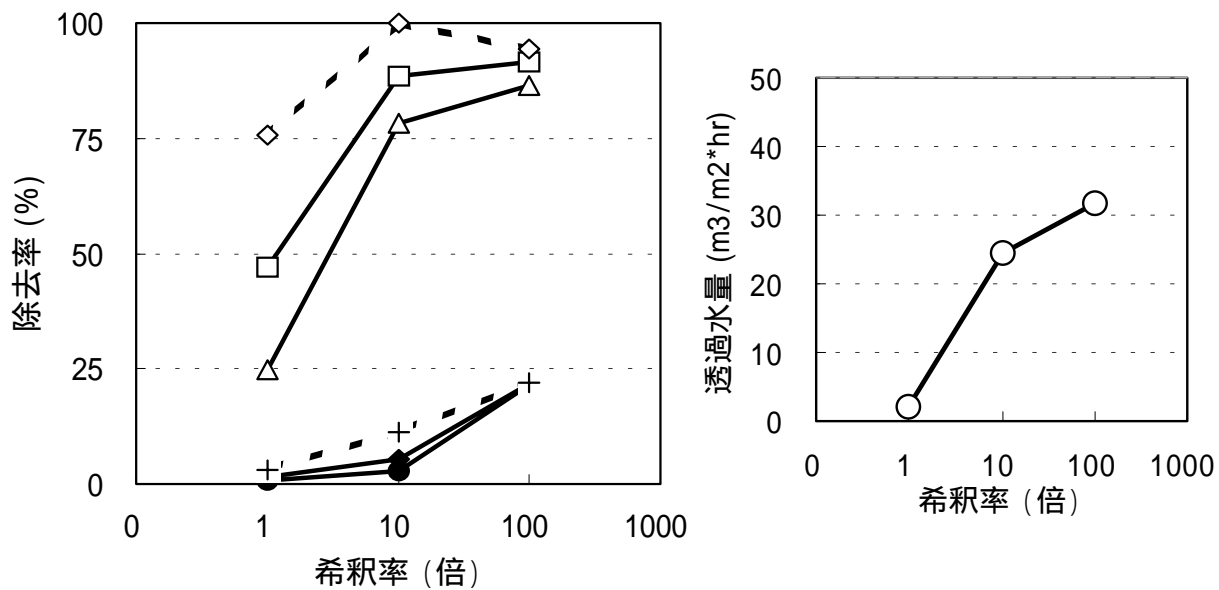


Fig.2.3.2-3 A膜の濃度依存性 (回収率 75% , 圧力 3 MPa)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

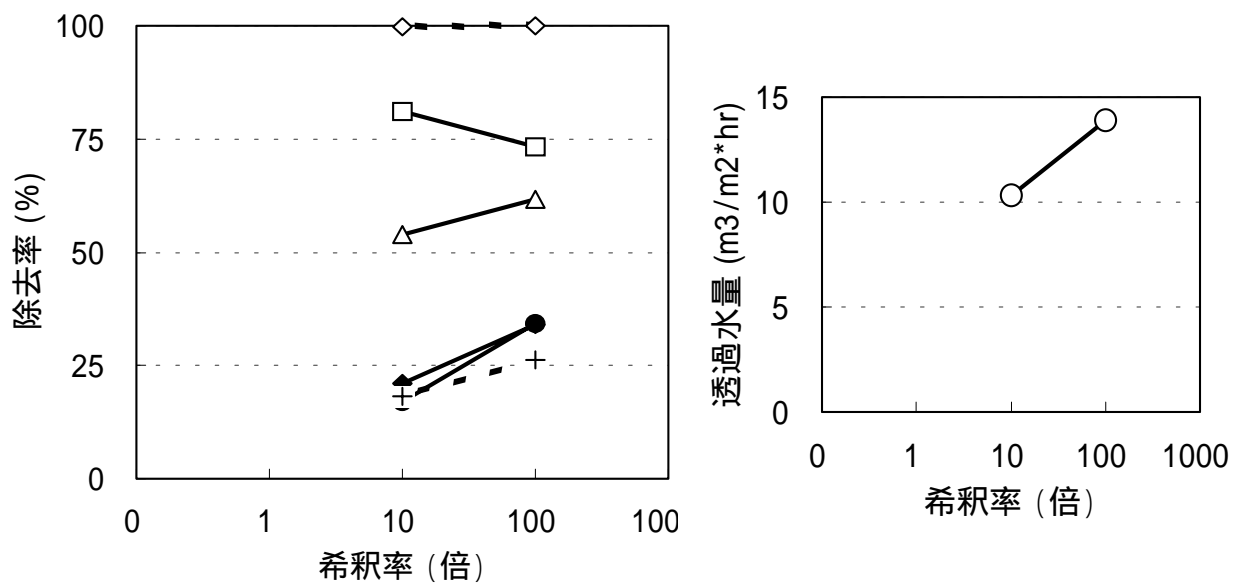


Fig.2.3.2-4 B膜の濃度依存性 (回収率 25% , 圧力 3 MPa)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

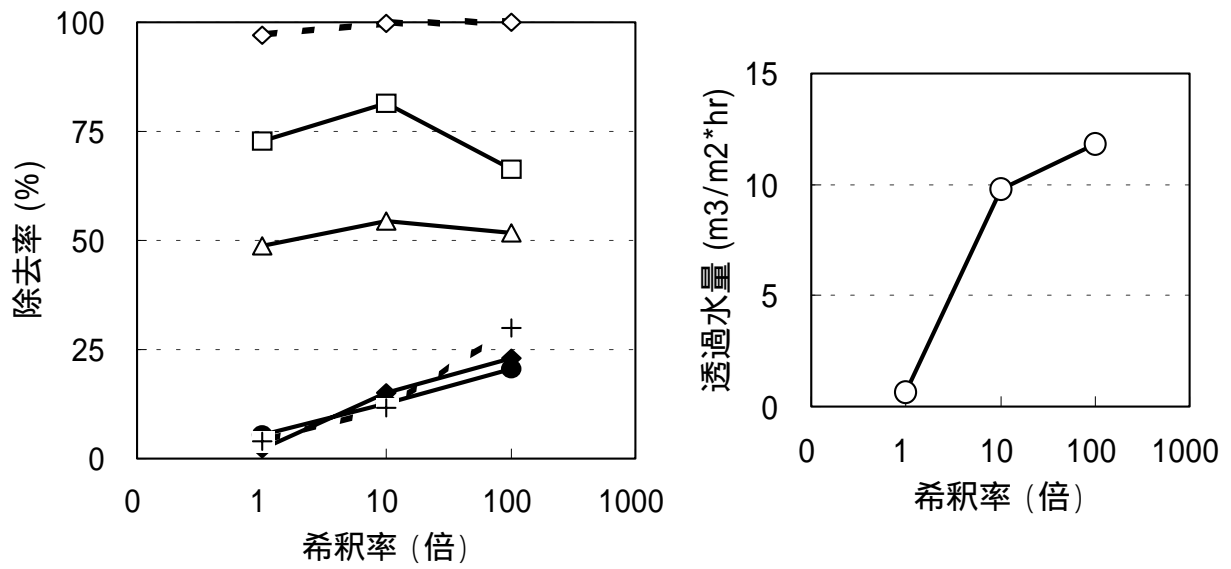


Fig.2.3.2-5 B膜の濃度依存性 (回収率 50% , 圧力 3 MPa)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

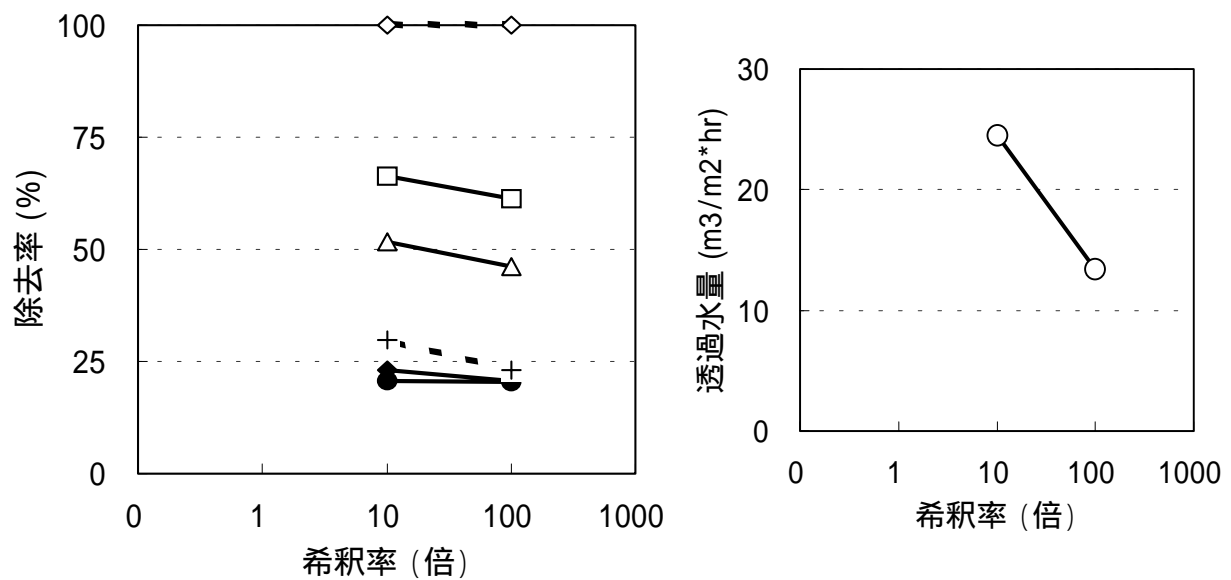


Fig.2.3.2-6 B膜の濃度依存性 (回収率 75% , 圧力 3 MPa)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>



### 2.3.4. 回収率依存性

透過水の回収率を 25%、50%、75% に設定し、除去率への依存性を調べた結果、回収率が高くなるにつれ、除去率が低下する傾向が見られた。しかし、硫酸イオンに関してはA膜B膜ともに回収率に依存することなく、特にB膜ではどの条件においてもほぼ 100% の除去率を示す結果が得られた。

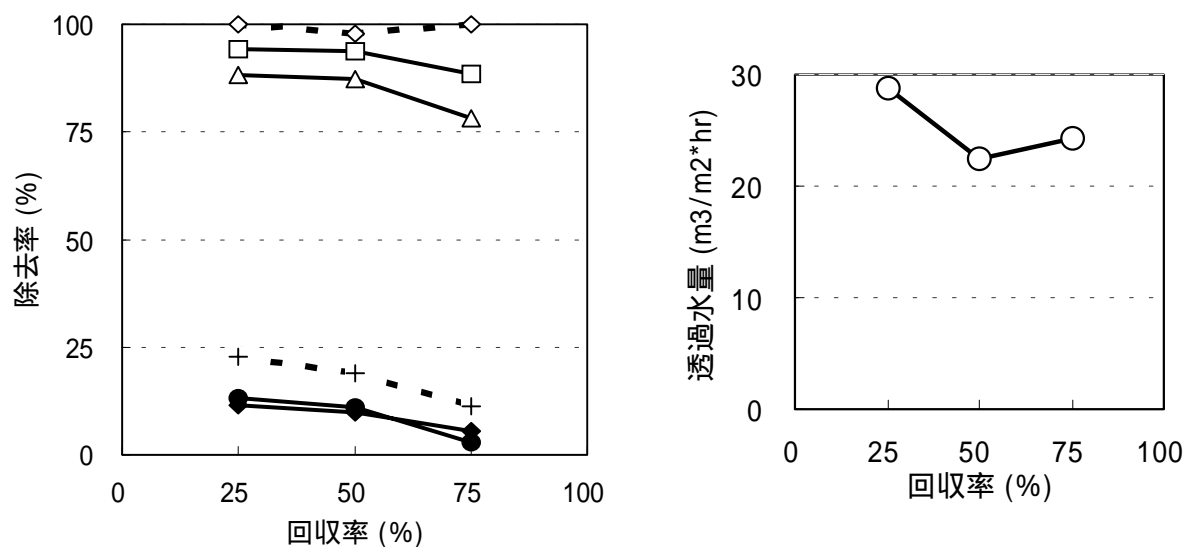


Fig.2.3.3-1 A膜の回収率依存性および透過水量 (10倍希釈, 圧力 3 MPa)

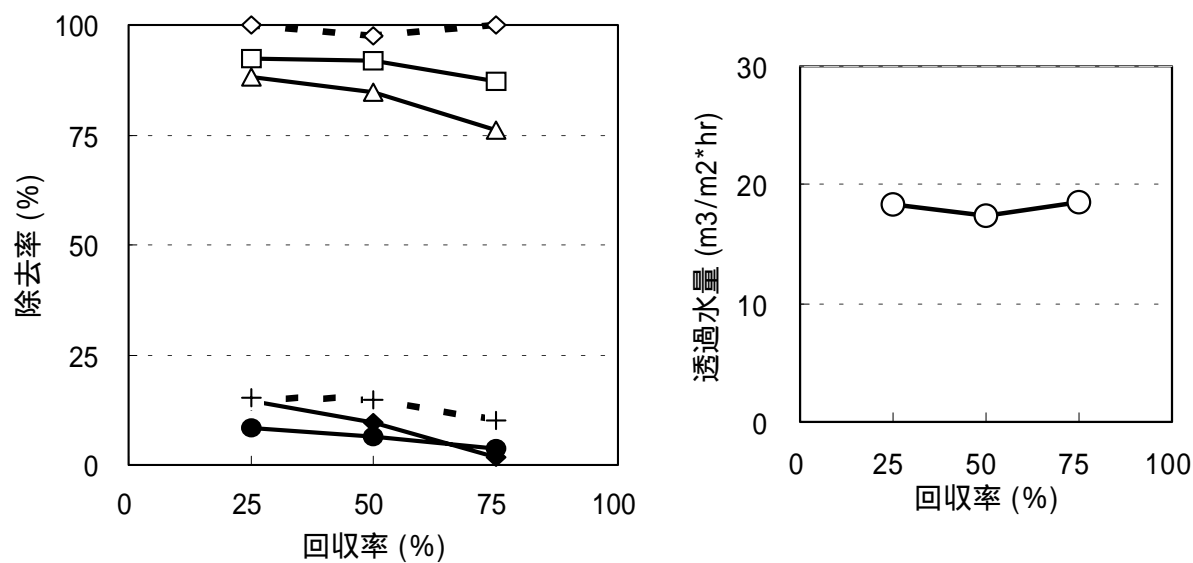


Fig.2.3.3-2 A膜の回収率依存性および透過水量 (10倍希釈, 圧力 2 MPa)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

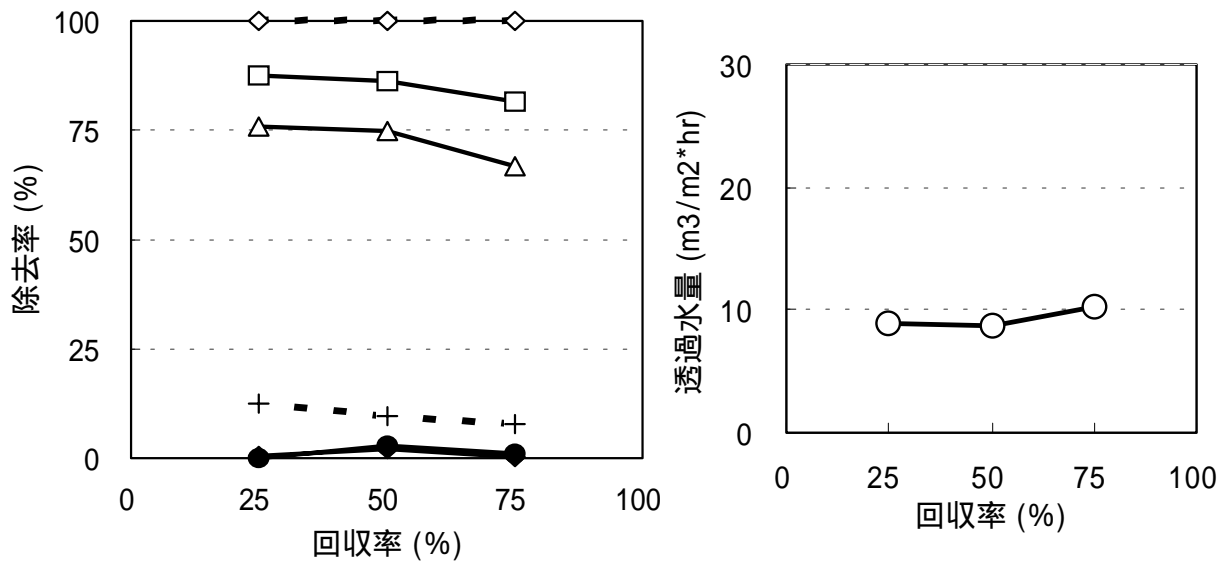


Fig.2.3.3-3 A膜の回収率依存性および透過水量 (10倍希釈, 圧力 1 MPa)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

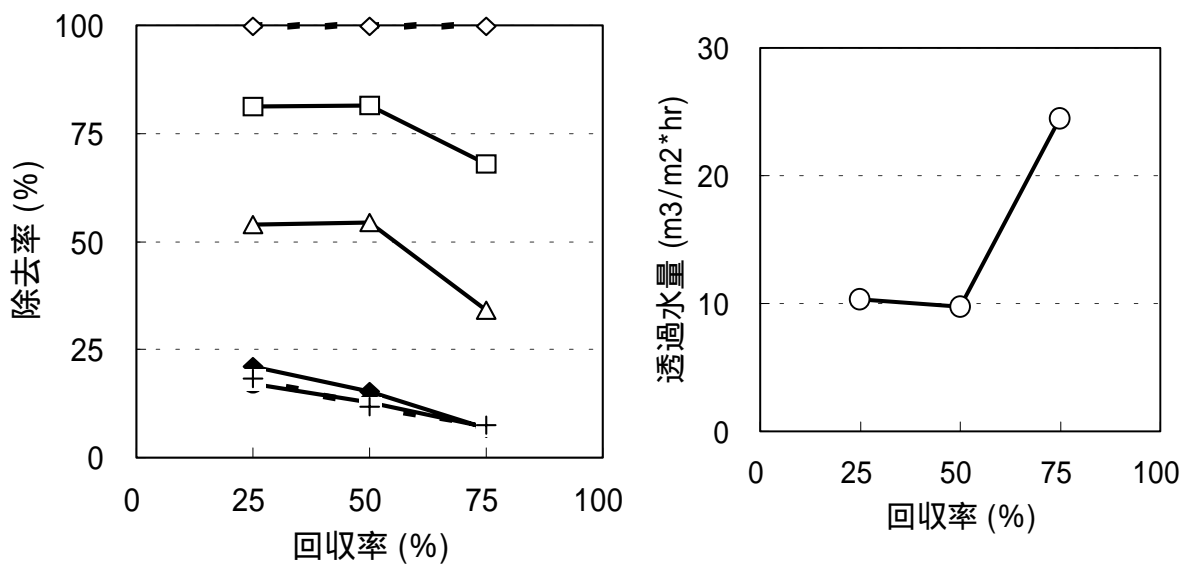


Fig.2.3.3-4 B膜の回収率依存性および透過水量 (10倍希釈, 圧力 3 MPa)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

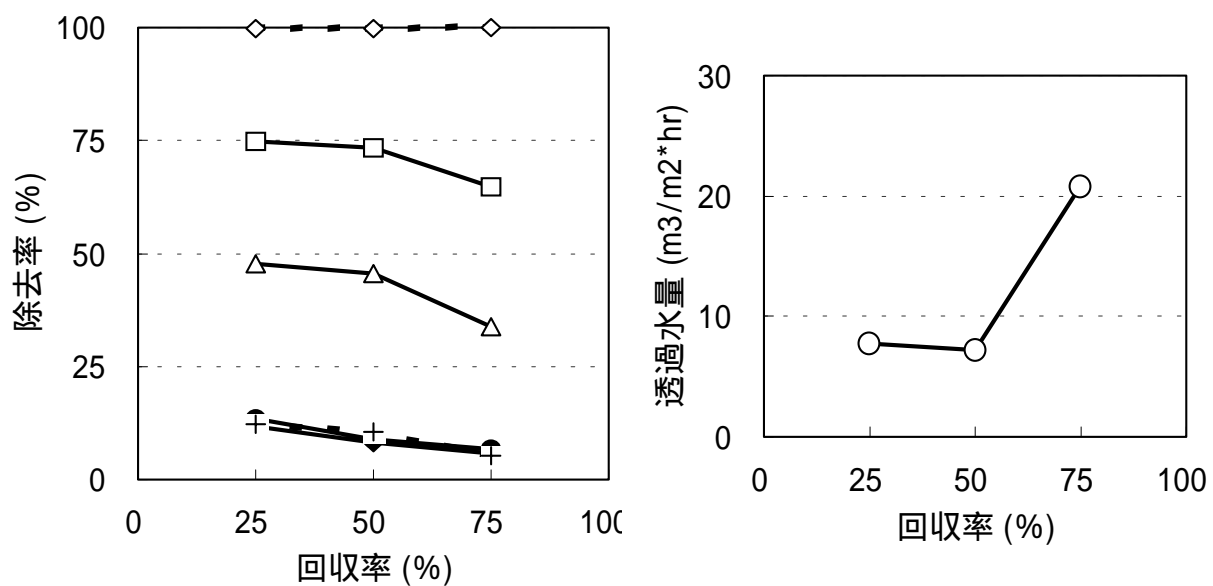


Fig.2.3.3-5 B膜の回収率依存性および透過水量 (10倍希釈, 圧力 2 MPa)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

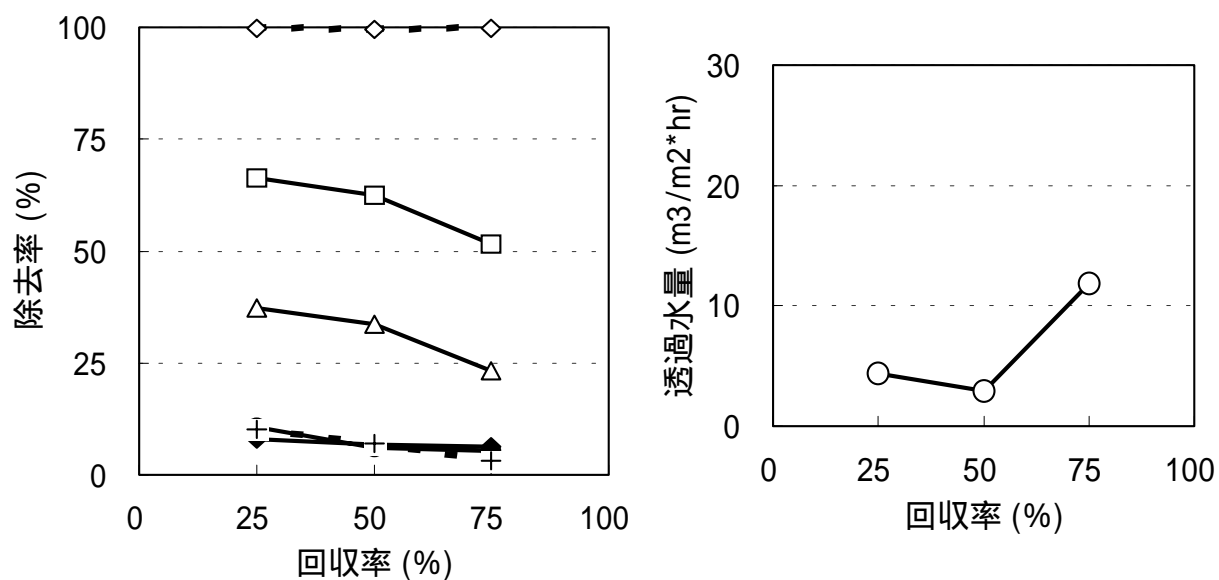


Fig.2.3.3-6 B膜の回収率依存性および透過水量 (10倍希釈, 圧力 1 MPa)

: Na : K : Ca : Mg x : Cl : SO<sub>4</sub>

### 2.3.5. NF膜での硫酸イオンの除去

硫酸イオンは、飲料水として利用する際、にがみの成分となる他、濃縮した際に高濃度存在すると濃度分極現象により膜面上でより濃縮され、海水中のカルシウムと、硫酸カルシウム（石膏）を形成し、不溶性のスケールとして膜面に析出するため、それを防ぐ方法として脱硫処理が必要となる。硫酸カルシウムの抑制は炭酸カルシウムの場合に比べ困難であり、実際のプラントでは硫酸カルシウムスケールの生じない濃度範囲（約 1.6 倍以下, Fig.2.3.4）で運転されることが多い。防止策としては、カルシウムの除去および遮蔽が一般に行われている。今回の実験により、A膜、B膜ともに硫酸イオンに対して高い除去性能を示した。特にB膜ではどの条件下においてもほぼ 100%に近い除去性能を示し、これらは脱硫処理に有効である。

Fig.2.3.4 析出倍率

	溶解度(20 )	析出倍率					
		Na	K	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>
NaCl	26.38	9.7	-	-	-	8.3	-
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16	4.8	-	-	-	-	41.6
KCl	25.5	-	337.9	-	-	6.3	-
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	-	113.5	-	-	-	14.0
CaCl <sub>2</sub>	42.7	-	-	386.6	-	14.1	-
CaSO <sub>4</sub>	0.205	-	-	1.5	-	-	0.6
MgCl <sub>2</sub>	35.3	-	-	-	70.2	13.6	-
MgSO <sub>4</sub>	25.2	-	-	-	39.7	-	77.5

### 3. 結果および考察

A膜、B膜共に一価と二価の除去率に差があり、選択分離に充分使用できる。特にA膜では、希釈倍率 10 倍以上での処理において、除去性能の差が顕著に表れ、高

い選択分離性能を示したことから濃度依存性が高いと云える。NF膜は、その荷電密度、荷電が正であるか負であるか、孔径の大きさ、など多くの性能を規定する因子を持っている上に、原水中の他の成分が注目成分の阻止率に影響を与えることから複雑な挙動を示すとされている。本実験で対象とした無機イオンについては、水和状態におけるそのイオン特有の水和数、水和イオン半径が影響し、水和イオン半径が大きなイオンほど良く除去される。一般にイオン半径の小さなイオンは水和イオン半径が大きいことから、一価と二価の除去率に差が生じたと考えられる。

また高濃縮時に硫酸カルシウム(石膏)を形成し、膜の劣化に影響を及ぼす硫酸イオンの除去に関しても、2種のNF膜で共に高い除去率を示したが、特にB膜では、圧力、希釈率、回収率に依存せず、ほぼ100%に近い除去率を示し、硫酸イオンに対する選択性が高いことがわかった。

#### 4.まとめ

これらの結果からA膜、B膜のそれぞれの特徴をまとめると、A膜は一価と二価の除去率にはっきりとした差があり、イオン選択性が見られた。また、希釈率10倍以上において高い分離性能を示した。B膜では、A膜に比べ2価の陽イオンの除去率が低いものの、硫酸イオンの除去においては圧力・濃度・回収率に関わらずほぼ100%の除去率を示した。しかしながら、NF膜一回だけの処理では、目的とする濃度にまで有効成分を濃縮することができず、繰り返し多段階的な処理が必要であることがわかった。

## 第 3 章

# 電気透析によるイオンの選択分離

### 3.1.はじめに

電気透析は、海水淡水化や脱塩では一般的な方法で、原理は、正極と負極の間に、アニオン選択透過性の膜とカチオン選択透過性の膜とを交互に配列し、各室に海水を満たし両極間を通電すると、カチオンは負極側へアニオンは正極側へそれぞれ電気泳動によって移動しようとし、膜の選択透過性に沿わないイオンは通ることができず分離される。これにより、無機塩類の濃縮、または希釈を行う。イオン交換膜電気透析法の原理図を Fig.3.1 に示す。

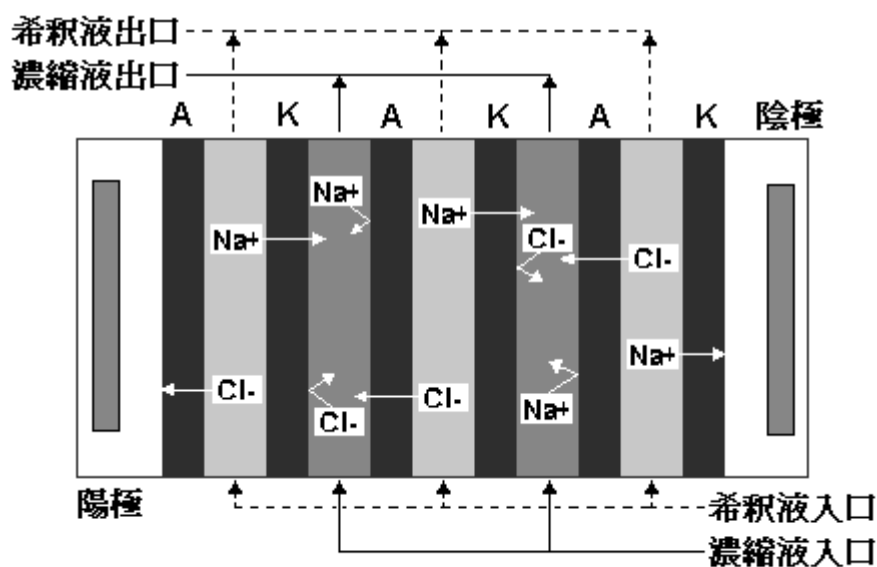


Fig.3.1 電気透析法の原理

K：カチオン交換膜，A：アニオン交換膜

電気透析は、海水濃縮による食塩の製造、かん水の脱塩、水道原水からの硝酸性窒素除去、化学物質精製工程での脱塩、低塩食品用調味液からの脱塩リサイクルなどの応用例がある。

### 3.2. 実験および測定条件

試験機は旭硝子製電気透析試験機を使用し、脱塩側に対象とするサンプルを、濃縮側には海洋深層水の原水を用いて行った。膜は、旭ガラス CS-0 型（膜面積 1.72dm<sup>2</sup>/枚）の一価選択性強酸性カチオン交換膜と強塩基性アニオン交換膜をそれぞれ 10 対用いた。対照実験として強酸性カチオン交換膜と強塩基性アニオン交換膜での実験も行った。経時変化を明らかにするため、一定時間ごとにサンプリングした。測定時間は、膜間電圧が 1.5V を越えると塩素が発生し、膜や電極を傷めるため、1.5V に到達するまでとした。サンプルは、海洋深層水の原水とミネラル調製水を用いた。測定対象イオンは、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、塩化物イオン、硫酸イオンの計 6 種とし、NF 膜処理での水質分析と同様の方法で濃度を測定した。

### 3.3. 結果および考察

強酸性カチオン交換膜 - 強塩基性アニオン交換膜を用いて海洋深層水を処理した結果を Fig.3.2-1 に示す。時間経過と共に全成分において濃度が減少する傾向がみられた。一価イオンの除去率に比べ二価イオンに対する選択性が高いように見える。これはイオン交換樹脂としての平衡によるもので、2 価イオンの輸率が大きいためと考えられる。一方、Fig.3.2-2 に示した一価選択性強酸性カチオン交換膜 - 強塩基性アニオン交換膜を用いた結果では、一価イオンの除去率が高い傾向がみられた。陽イオンだけを取り上げて比較すると、はっきりとした違いがわかり、一価選択性の膜での処理によって、カルシウム・マグネシウムイオンの濃度は比較的变化させることなく、ナトリウム・カリウムイオンだけが除去されている（Fig.3.2-3）。また、Fig.3.2-4 にミネラル調製水における電気透析処理の除去率の経時変化を、



Fig.3.2-5 に濃度の経時変化を示す。これにより，二価のイオンを選択的に濃縮することが可能であり，ミネラル調製用の処理法として有効であるといえる。しかし，旭ガラス CS-0 型（膜面積 1.72dm<sup>2</sup>/枚）の一価選択性強酸性カチオン交換膜と強塩基性アニオン交換膜 10 対で，5 L の深層水を十分除去するまでには約 6 時間かかった。このことから，大量処理するためには膜面積を大きくする必要がある。

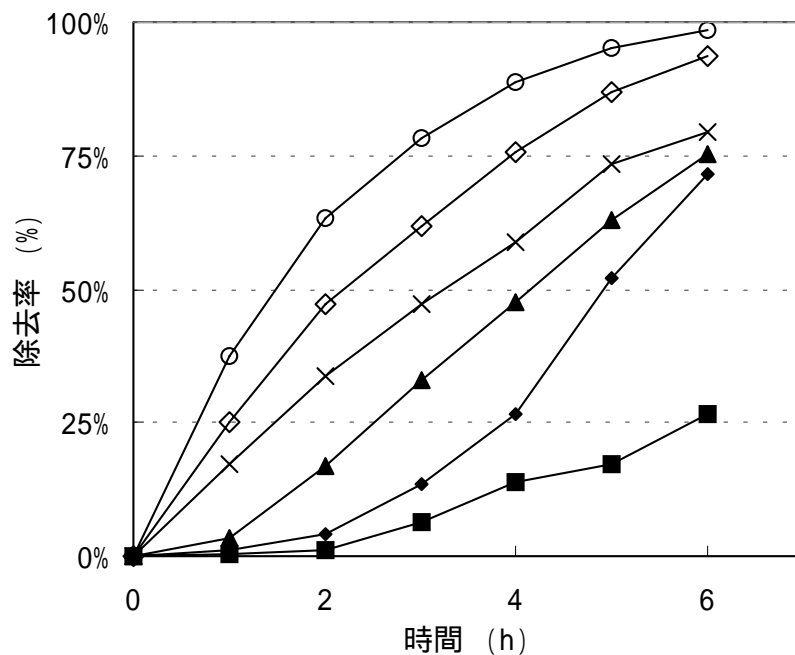


Fig.3.2-1 海洋深層水の電気透析処理結果  
 (強酸性カチオン交換膜 - 強塩基性アニオン交換膜)  
 ○ : Na      ◇ : K      × : Ca      ▲ : Mg      ● : Cl      ■ : SO<sub>4</sub>

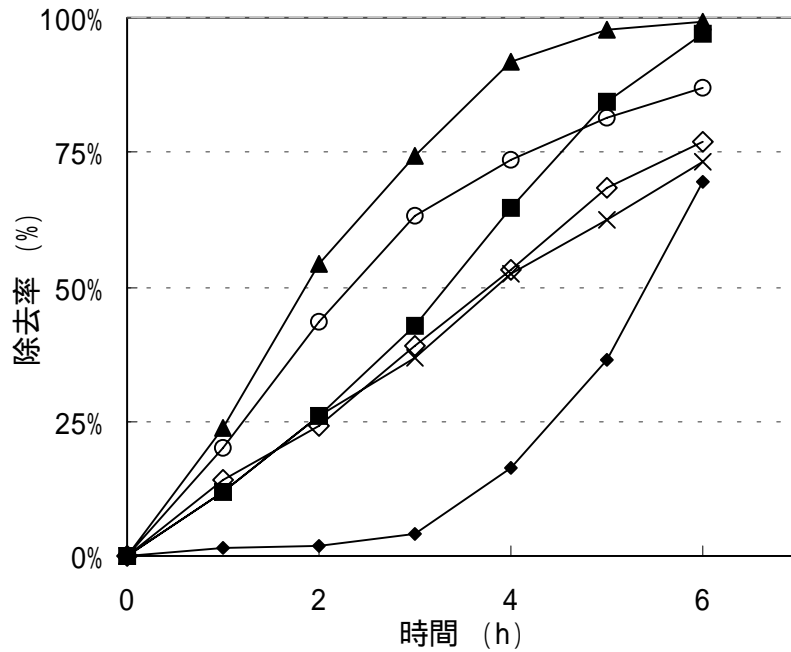


Fig.3.2-2 海洋深層水の電気透析処理結果

(一価選択性強酸性カチオン交換膜 - 強塩基性アニオン交換膜)

: Na : K : Ca : Mg × : Cl : SO<sub>4</sub>

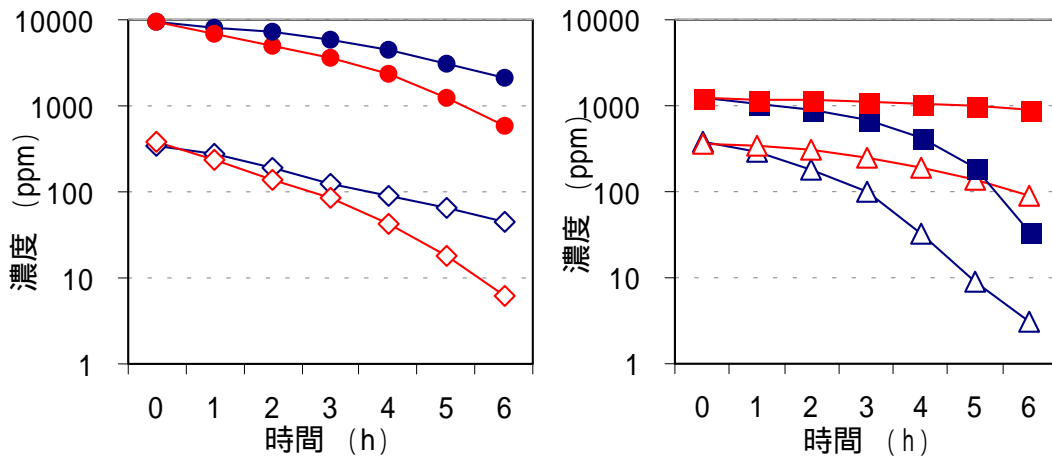


Fig.3.2-3 海洋深層水の電気透析処理による各イオンの濃度変化

: Na , : K , : Ca , : Mg

青：選択性なし 赤：一価選択性

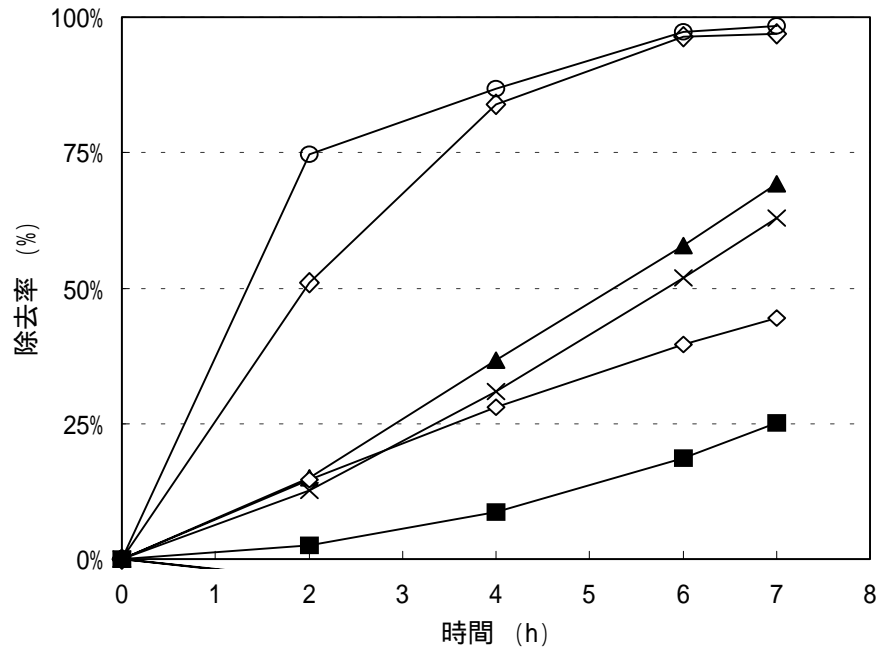


Fig.3.2-4 ミネラル調整水における電気透析処理での除去率の経時変化  
 (一価選択性強酸性カチオン交換膜 - 強塩基性アニオン交換膜)

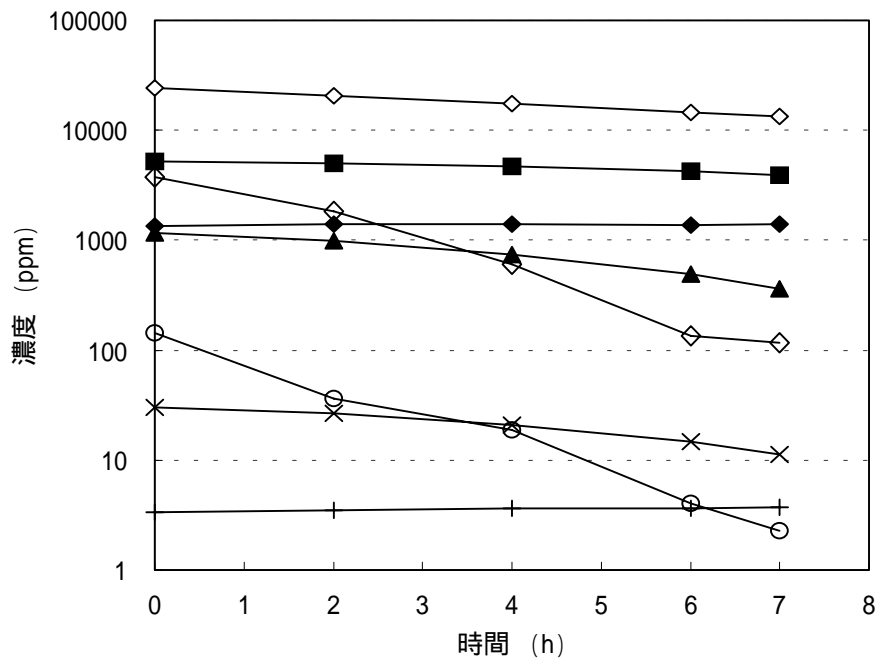


Fig.3.2-5 ミネラル調整水における電気透析処理での濃度の経時変化  
 (一価選択性強酸性カチオン交換膜 - 強塩基性アニオン交換膜)

: Na : K : Ca : Mg × : Cl : SO<sub>4</sub>

### 3.4.まとめ

電気透析処理の結果，一価選択性の膜を用いることにより，カルシウム・マグネシウムイオンの濃度を比較的变化させることなく，ナトリウム・カリウムイオンをより選択的に除去することができた。これにより，二価のイオンを選択的に濃縮することが可能であり，ミネラル調製用の処理法として有効であるといえる。しかし，5 L の深層水を旭ガラス CS- 0 型（膜面積 1.72dm<sup>2</sup>/枚）の一価選択性強酸性カチオン交換膜と強塩基性アニオン交換膜それぞれ 10 対にて十分な処理を行うには約 6 時間要した。

## 第4章

# システム化の検討

#### 4.1 システム化の検討

第2章，第3章での実験結果からシステムの概要図を Fig.4.1 に示す。

はじめに深層水の原水を精密ろ過し，粒子の大きい不純物を取り除く。その後，硫酸イオンに高い除去性能を示したB膜を用いて脱硫を目的とした膜処理を行う。硫酸イオンは，飲料水として利用する際，にがみの成分となる他，濃縮した際に高濃度存在すると海水中のカルシウムと，硫酸カルシウム（石膏）を形成し，スケールとして膜面に析出するため，それを防ぐ方法として脱硫処理が必要となる。この脱硫処理後，A膜を用いて有効成分の濃縮を行う。ナトリウムは除去されず透過水側へ，カルシウム，マグネシウムは濃縮水側へ除去され濃縮される。この濃縮水側を繰り返し多段階処理行うことで，ナトリウムに対する二価イオンの相対濃度が高いミネラル水を調整することができると考えられる。また，その際に目的の濃度に達していない場合は，電気透析法を用いることにより，さらに塩化ナトリウムを減少させたミネラル調整水を得ることが可能である。

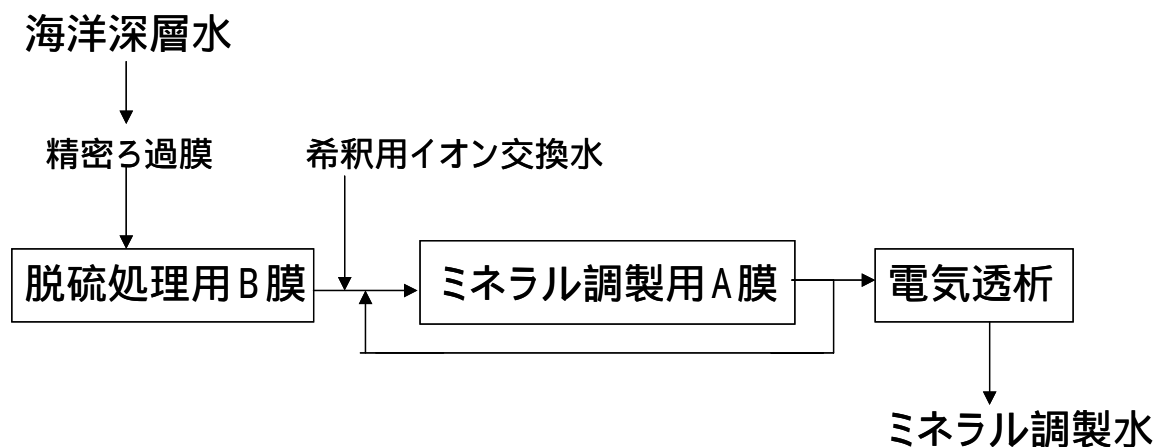


Fig.4.1 ミネラル調製システム概要図

#### 4.2. 条件設定

第2章, 第3章の結果から, これらを組み合わせたミネラル調製システムを検討した。海洋深層水のミネラル調製に必要な基礎データとしてA膜による膜処理後の濃縮水側のデータから濃縮率, B膜を用いた処理後透過水側のデータから除去率を決定した。条件は, 脱硫処理用にB膜を用い, 操作圧力3MPa, 回収率50%, 希釈なしでの除去率を用いた。それぞれの条件で行った除去率および濃縮率から近似値を用いて算出した。

#### 4.3. 算出結果

そこでいままで行ってきたナノろ過膜と電気透析の実験結果から, 製造可能なミネラル調整水を算出した。目標は, 一価と二価の陽イオン濃度が等しい水とした。多段階処理を行うとミネラル調整水の濃度が高くなり, 浸透圧が操作条件より高くなるためB膜での脱硫処理後は10倍希釈して行うものとして算出する。その結果, 各処理工程における二価陽イオンのナトリウムに対する相対濃度の変化はTable.4.2 のようになり, 濃縮処理3回目に二価イオンの濃度がナトリウムイオンの濃度を上回る結果が得られた。

Table.4.2 各処理工程における主要成分濃度の変化

	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO4
深層水	10000	400	400	1250	20000	2400
脱硫後	9455	391	205	340	19196	70
濃縮	1050	42	71	126	2523	30
濃縮	1166	45	243	464	3315	124
濃縮	1295	48	836	1713	4357	522
電気透析	80	1	206	1256	900	149

単位mg/l

	Ca/Na	Mg/Na
深層水	0.04	0.13
脱硫後	0.02	0.04
濃縮	0.07	0.12
濃縮	0.21	0.40
濃縮	0.65	1.32

Table.4.3 市販のミネラルウォーターのナトリウムに対する相対濃度

	K/Na	Ca/Na	Mg/Na
天海の水250	0.75	0.83	2.51
天海の水1000	1.05	0.89	2.85
アクアヴィーナス	0.04	0.04	0.11
ヘルシーウォーター	0.28	0.29	0.88
深海の恵み	0.03	0.03	0.10
マリンゴールド	0.05	0.03	0.08
waterwater	0.04	0.04	0.11
スーパーマリンゴールド	0.04	0.04	0.11
室戸の水	0.11	1.74	4.20
二千年の響き300	0.22	0.24	0.73
二千年の響き70	0.03	0.03	0.09
室戸海洋深層水ブレンド	0.04	0.06	0.12
クリアマリン	0.04	0.06	0.13
こんこん湧水	0.06	3.83	0.69
エビアン	0.13	12.98	4.23
六甲の水	0.01	1.30	0.27

単位はmg/L

また、ミネラル調製水中のカルシウム、マグネシウムイオンのナトリウムイオンに対する相対濃度 (Fig.4.4) について、現在市販されているミネラルウォーターのマリンゴールド (Table.4.3 に示す) と比較すると、濃縮処理 2 回目でマリンゴ



ルドを上回ったミネラル調整水が得られる。

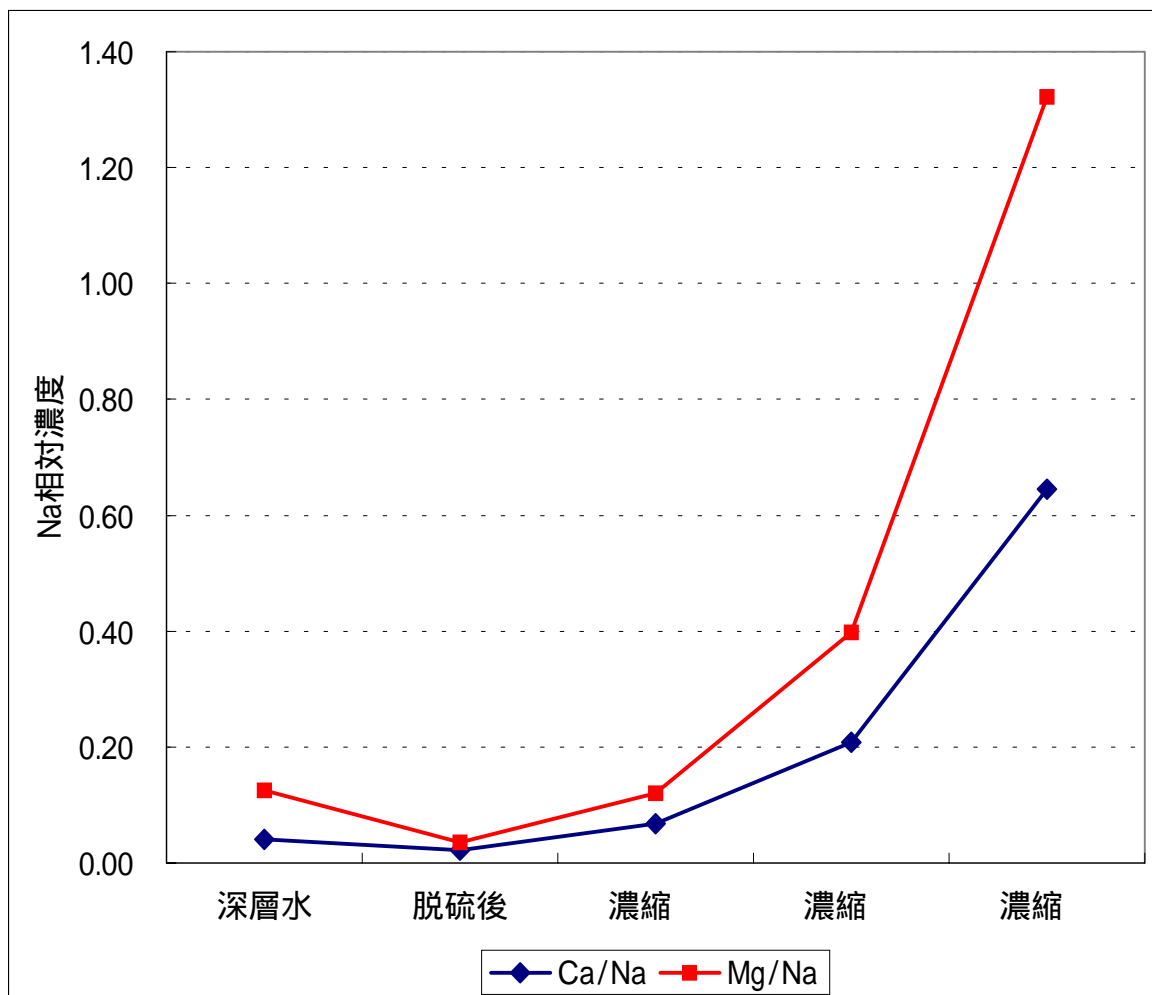


Fig.4.4 各処理工程における二価陽イオンの  
ナトリウムに対する相対濃度の変化

さらに、電気透析を行うことにより二価の陽イオンがより濃縮されたミネラル水が調製でき、さまざまな用途への利用が期待できる。

しかしながら、基礎データから算出したこれらの値は、濃縮を繰り返すことにより供給水中のカルシウム・マグネシウムイオンの濃度が高くなるため、除去性能が低下し、実際にはこれらの値よりも濃縮率が低くなることが予想される。

また、海洋深層水はいまだ未知な部分が多く、対象とする有効成分がサイズや荷電に差がない場合、NF膜では濃縮することができない。濃縮対象に合わせた分離

方法を検討する必要がある。

#### 4.5.まとめ

NF膜を用いた膜処理と一価選択性強酸性カチオン交換膜を用いた電気透析との組み合わせにより、塩化ナトリウムを選択的に排除し、かつ二価イオンが濃縮されたミネラル調製水が得られ、海洋深層水ミネラル調整システムの可能性が示唆された。

## 第5章 結論

本研究では、非加熱での処理が可能なNF膜によるイオンの選択分離と電気透析処理とを組み合わせ、そのイオン選択性を利用して、カルシウム・マグネシウムの陽イオンを濃縮する方法を検討した。各章において記述した内容および得られた知見は以下のとおりである。

第2章「NF膜によるイオンの選択分離」では、2種類のNF膜について除去性能の圧力、濃度、回収率に対する依存性を求めた。結果、A膜、B膜共に一価と二価の除去率に差があり、選択分離に充分使用できることがわかった。特にA膜では、希釈倍率10倍以上での処理において、除去性能の差が顕著に表れ、高い選択分離性を示したことから濃度依存性が高いと云える。これらのことから、NF膜での一価、二価イオンの選択分離が可能であり、これにより清涼飲料水や海洋深層水発酵食品などで有効であるカルシウム・マグネシウムの濃縮の可能性が示唆された。

また高濃縮時に硫酸カルシウム(石膏)を形成し、膜の劣化に影響を及ぼす硫酸イオンの除去に関しても、2種のNF膜で共に高い除去率を示した。特にB膜では、圧力、希釈率、回収率に依存せず、ほぼ100%に近い除去率を示し、硫酸イオンに対する選択性が高いことがわかった。

第3章の「電気透析によるイオンの選択分離」では、一価選択性強酸性カチオン交換膜と強塩基性アニオン交換膜を用いた実験を行い、深層水中の塩化ナトリウムの低減を試みた。

結果、一価選択性の膜を用いることにより、カルシウム・マグネシウムイオンの濃度を比較的变化させることなく、ナトリウム・カリウムイオンをより選択的に除去することができた。これにより、二価のイオンを選択的に濃縮することが可能であり、ミネラル調製用の処理法として有効であるといえる。しかし、5Lの深層水

を旭ガラス CS- 0 型（膜面積 1.72dm<sup>2</sup>/枚）の一価選択性強酸性カチオン交換膜と強塩基性アニオン交換膜それぞれ 10 対にて十分な処理を行うには約 6 時間要した。

第 4 章の「システム化の検討」では、第 2 章、第 3 章で得られた結果からそれらを組み合わせたシステムの検討を行った。

結果、NF 膜を用いた膜処理と一価選択性強酸性カチオン交換膜を用いた電気透析との組み合わせにより、塩化ナトリウムを選択的に排除し、かつ二価イオンが濃縮されたミネラル調製水が得られ、海洋深層水ミネラル調整システムの可能性が示唆された。NF 膜によるミネラル調製は、一度の処理では十分な濃縮結果が得られなかったが、繰り返し多段階的な処理を行うことで可能であることが示唆された。

## 参考文献

- 1) 隅田隆, 田村愛理, 川北浩久, 岡崎由佳「室戸海洋深層水の特性把握および機能解明 - 主要成分の特性把握・変動特性の把握 - 」地域先導研究研究成果報告書, 平成 13 年, P.84
- 2) A.M.Hassan, *A new approach to membrane and thermal seawater desalination processes using nanofiltration membranes. Research and Development Center, Saline Water Conversion Corporation, Kingdom of Saudi Arabia (1998).*
- 3) 財団法人造水促進センター, 「造水技術 - 水処理のすべて - 」, p.73-105 , p.340-349 ,( 1983 )
- 4) 木村尚史, 中尾真一, 「分離の技術 - 膜分離を中心として」, 社団法人日本化学会, p.60-141 , p.166-180 ,( 1997 )
- 5) 大矢晴彦, 「逆浸透法・限外ろ過法 理論」, p.2-76 , p.189-274 ( 1982 )
- 6) 木村尚史・中尾真一, 「分離の技術 膜分離を中心として」(社)日本化学会, ( 1997 )
- 7) 中島敏光, 豊田孝義, 筒井浩之, 第 2 回海洋深層水利用研究会全国集会 講演要旨集 ( 1998 )
- 8) 日本海洋学会・日本ソルト・サイエンス研究財団, 「海水の科学と工業」, 東海大学出版会 ( 1994 )

- 9) 日本工業用水協会編,「工業用水便覧」(1958), P.32
  
- 10) 隅田隆, 田村愛理, 川北浩久「室戸海洋深層水の特性」日本海水学会誌, 55  
巻3号(2001)
  
- 11) 佐藤敦久,「水処理 - その新しい展開 - 」(1995)

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり，始終温かい御指導と御鞭撻を賜りました指導教官の高知工科大学工学部物質環境システム工学科・坂輪光弘教授に厚く御礼申し上げます。

本研究を纏めるにあたり，常に貴重な御教示，御助言を賜りました高知県海洋深層水研究所・浜田和秀主任研究員に深く感謝いたします。

高知県工業技術センター技術第一部資源環境部・関田寿一部長には分析機器使用の便宜をはかっていただきました。あらためてここに深く感謝いたします。

高知県工業技術センター技術第一部資源環境部の皆様には，数々の御協力と御配慮をいただきました。特に河野敏夫主任研究員，隅田 隆主任研究員，岡崎由佳研究員，行弘 恵研究員には，実験への御助言と御協力をいただきました。ここに篤く御礼申し上げます。

最後に，高知工科大学での学生生活六年間に出会えた友人・知人，また六年間終始良き理解者であり，心の支えとなってくれた家族に深い感謝の念を捧げます。