

電気分解法による海水浄化技術に関する研究（１）＊ （海水 pH 低下と電極表面析出物の対策に関する検討）

下野 次男**、松尾秀平**、柚木 秀**、山口 柊**

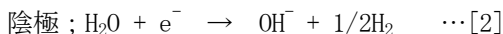
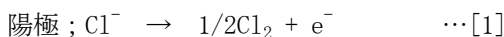
Studies on treatment of ammonia in seawater with electrolysis (1)

Tsugio SHIMONO, Shuhei MATSUO, Syuu YUNOKI, Syuu YAMAGUCHI

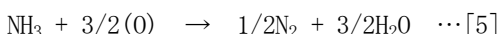
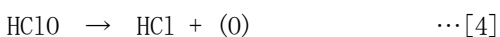
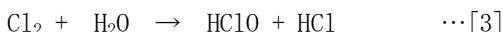
1. 緒言

活魚水槽を用いて魚類を飼育する場合、残餌の腐敗や魚の糞が原因となり、水槽内に魚毒性の高いアンモニアが蓄積する。従来は、魚類を健康な状態で飼育するため、微生物を用いた生物濾過によりアンモニアを分解処理して海水の浄化を行っていた。しかし、生物濾過を用いた海水浄化装置は装置の規模が大きく、処理速度が遅い等の欠点がある。近年、これらの欠点を改善した電気分解法を用いた海水浄化技術が報告された¹⁾。この方法では、以下の[1]式、および[3]式～[5]式に示されるように、海水の電気分解により陽極側で発生する塩素から生成される次亜塩素酸（以下、HC10）によりアンモニアは分解処理される。

＜海水の電気分解反応＞



＜アンモニア分解反応＞



一方、アンモニア分解に寄与する HC10 の魚毒性も高い。例えば、アユの場合の LC₅₀（半数致死濃度）は 0.07mg/dm³と報告されており²⁾、アンモニア分解後の HC10 の濃度管理・分解処理も重要である。

海水浄化装置の一例を図 1 に示す。本装置は魚を入れる水槽の外側に設置されており、水槽から取水された海水の一部を本装置内に導入して電解槽へ循環槽でアンモニアを分解処理した後、処理水の一部を活性炭槽に導入して HC10 を分解処理した後に水槽に戻す仕組みになっている。この海水浄化装置を実用化する

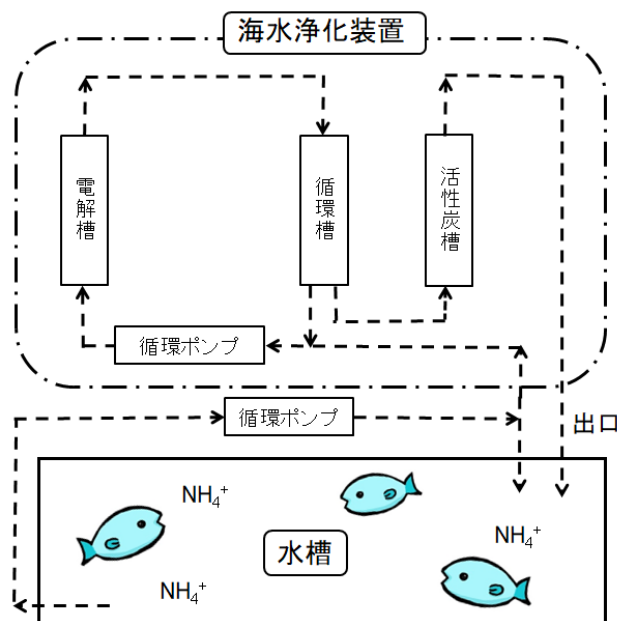


図 1. 海水浄化装置の構成図

ためには、数ヶ月単位で長期連続運転を行う必要があるが、長期間安定的に装置を運転する上で解決しなければならない幾つかの課題を抱えている。

課題の中に海水の電気分解に起因すると考えられる問題が発生している。すなわち、1ヶ月以上の海水浄化装置の連続運転において、（１）水槽海水の pH が初期の 7.5 から 6 以下まで低下し水槽の魚が死亡する、（２）電解槽の陰極表面に白色析出物が析出して連続運転を困難にしている、ことが報告された³⁾。

そこで、これらの問題の検証とその対策について検討したので報告する。

2. 実験

2.1 試料・試薬

海水（近隣の海で採取した海水）、粒状大理石（和

* 原稿受付 平成 30 年 10 月 31 日

** 佐世保工業高等専門学校 物質工学科

光純薬、粒径 5mm～10mm)、遊離残留塩素用試薬（ニココー・ハンセン）

2.2 装置

(1) 海水浄化装置；図 1（共同研究者提供品）

- ・水槽容積；約 200L
- ・電解槽；図 2 に示すように、海水出入り口を上下に設けた透明アクリル製容器（内容積；277cm³）の中に陰極板（42mm×210mm）3 枚を並べその間に陽極板（42mm×170mm）2 枚を配置している。電極板はいずれも Pt メッキした Ti 板である。

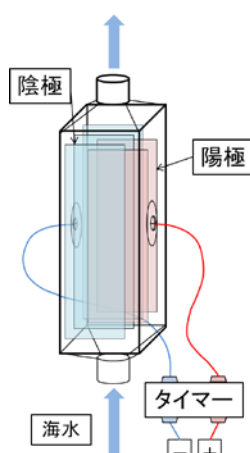


図 2. 電解槽の構造

(2) 簡易型海水電解装置；図 7（自作）

(3) pH メーター；HM-25R（DKK-TOA）

(4) 原子吸光分光光度計（以下、AAS）

島津製作所 AA-6200

(5) 残留塩素計；C-201（アズワン）

2.3 実験操作

(1) 水槽海水の pH 低下の検証

図 1 の海水浄化装置を用いて下記の条件で水槽の海水の連続循環運転を 10 日間おこない、水槽と活性炭槽出口の海水を定期的（1 回／日）に採取し pH を測定した。また、電解槽電極（陰極）の析出物の Mg 濃度を AAS で分析した。

＜運転条件＞

海水量；約 100L

流速；電解槽への海水流入；45～48 L／分

活性炭槽への海水流入；1.5～1.8 L／分

電解条件；電流 1.44～1.50 A、電圧 3.1～3.6 V

(2) 粒状大理石を用いた pH 低下防止の検討

＜バッチ法＞

海水 500mL を 1000mL ビーカーに入れて塩酸で pH 2.3 に調整した後に粒状大理石（5mm～10mm）10g を添加した。そして、スターラーで 23 時間攪拌しながら一定時間毎に海水の pH を測定するとともに AAS で Ca 濃度を分析した。

＜カラム法＞

約 700mL の粒状大理石（粒径約 5mm）をカラム（φ 45mm×500mm、塩ビパイプ製）に充填し、活性炭槽出口側に取り付けて、2.3(1) の運転条件で海水浄化装置の連続運転を 9 日間おこない、定期的（1 回／日）に水槽とカラム出口の海水を採取し pH を測定した。また、水槽の海水中の Mg と Ca の濃度を AAS で分析した。

(3) 陰極表面の白色析出物の同定

図 7 の簡易型海水電解装置の水槽に海水 20L を入れて、電解槽に流量 9L/min で循環させながら海水の電気分解（定電圧；3V、電流値；約 1.5A）を 24 時間おこなった。電気分解後、陰極に析出した白色析出物を採取し、105℃で 24 時間乾燥させた。そして、乾燥重量を測定後、その一部を希塩酸（2mol/L）で溶解し、純水で希釈した後に AAS で Mg と Ca の濃度を分析した。分析結果に基づいて白色析出物を同定した。

(4) 極性反転法による析出物対策の検討

2.3(3) と同じ条件で海水の電気分解を 24 時間おこなった。その間、5 分間隔で電解槽の電極の極性を反転させて電気分解をおこなった。電気分解後、電極を取り出して陰極の表面状態を観察した。そして、陰極に析出した白色析出物を希塩酸で溶解し、純水で希釈後、AAS で Mg 濃度を分析した。また、電解開始後 6 時間まで電解槽出口の海水を定期的に採取して pH と HClO 濃度を測定した。

比較のために極性を反転させない場合についても同様の実験をおこなった。

3. 結果と考察

3.1 水槽海水の pH 低下の検証と対策

3.1.1 水槽海水の pH 低下の検証

図 1 の水槽の海水を海水浄化装置で 10 日間連続的に循環運転させたときの水槽と活性炭槽出口の海水の pH 変化を図 3 に示す。横軸は経過日数、縦軸は pH

を示す。海水の初期 pH は 8.1 であったが、水槽および活性炭槽出口の海水の pH は若干の変動はあるが徐々に低下して 10 日後にはそれぞれ pH7.5 および pH7.2 まで低下した。このことから、装置の連続運転による水槽海水の pH 低下が実験的に検証された。また、活性炭槽出口側の pH の低下が大きいことから、海水浄化装置内で海水の pH の低下が起きてその流入により水槽の海水の pH 低下が起きたと考えられる。

ここで、海水中に溶存する主なイオン種を表 1 に示

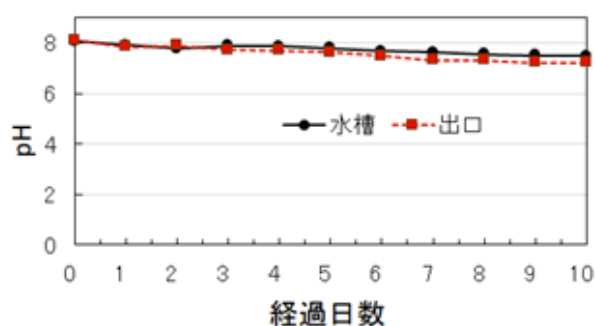


図 3. 海水の pH の経日変化

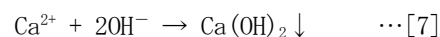
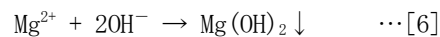
表 1. 海水の主な溶存イオン種⁴⁾

イオン種	溶存量 (g/kg海水)	イオン種	溶存量 (g/kg海水)
Na ⁺	10.56	Cl ⁻	18.98
K ⁺	0.38	Br ⁻	0.06
Mg ²⁺	1.27	HCO ₃ ⁻	0.14
Ca ²⁺	0.4	SO ₄ ²⁻	2.65

す。この表に基づいて海水の pH の低下の原因を以下に考察する。

1. 緒言で述べた海水の電気分解反応、およびアンモニア分解反応において、陽極側では[1]式により Cl₂が発生し、この Cl₂の分解により[3]式と[4]式に示されるように HCl が生成される。従って、陽極近傍は生成する酸成分(HCl, HClO)により pH の低下が起こる。一方、陰極側では[2]式により OH⁻が生成して陰極近傍は pH が上昇してアルカリ性になる。これらの酸とアルカリが反応式の通り等量であれば電解槽出口側では混合により中和されて pH の変動はないと考えられる。しかしながら、表 1 に示すように海水中にはアルカリ側で水酸化物として沈殿しやすい Mg²⁺や Ca²⁺が

比較的高い濃度で溶存している。このため陰極近傍では[6]式と[7]式に示す水酸化物沈殿反応により OH⁻が消費されて中和しきれない酸成分により電解槽出口側の海水の pH が低下すると考えられる。



海水の pH 低下の原因が以上の考察の通りであれば[6]式や[7]式の反応で生成する水酸化物沈殿が陰極表面に析出することが考えられる。実際に 10 日間連続的に循環運転させた後の陰極表面には析出物が観察された。また、析出物からは高濃度の Mg が検出され、分析結果から海水中の Mg²⁺全量の少なくとも 2.4% が陰極表面に Mg(OH)₂として析出したと推定された。

なお、析出物の同定については 3.2.1 で述べる。

3.1.2 粒状大理石を用いた pH 低下防止の検討

水槽海水の pH 低下が中和しきれない酸成分によるものと考えられることから、その対策として塩基性物質による中和を検討することにした。そこで、水槽の魚に対して悪影響が少ないと考えられる塩基性物質として粒状大理石（主成分；CaCO₃結晶）を用いて実験した。

まず、酸性の海水の中和が可能であるかバッチ法で調べた。具体的には、希塩酸で pH2.3 に調整した海水中に粒状大理石を入れて 23 時間攪拌したときの海水の pH と Ca 濃度の変化を調べた（中和試験と呼ぶ）。比較のために、通常の海水（pH8.1）に粒状大理石を入れて同様の実験を行った（溶解試験と呼ぶ）。

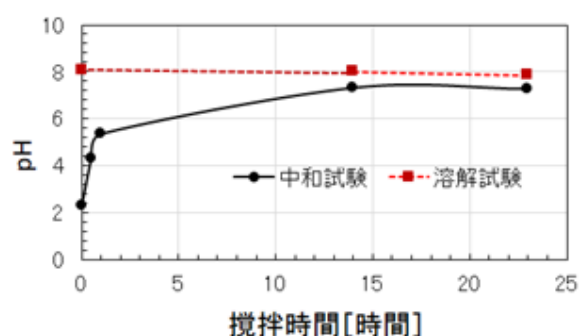


図 4. 海水の pH の経時変化

中和試験と溶解試験での海水の pH の経時変化を図 4 に、Ca 濃度の経時変化を図 5 に示す。

中和試験において、当初 pH2.3 であった海水の pH

は1時間後に pH5.4 まで急激に上昇し、その後徐々に上昇して23 時間後に pH7.3 になった。また、Ca 濃度は、当初の 403mg/dm³ から 462 mg/dm³ に増加した。これは、中和反応（次式）により Ca²⁺ が溶出したものと考えられるが、魚に影響する増加レベルではない。

$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \cdots [8]$

また、溶解試験では pH、および Ca 濃度ともにほとんど変化はなかった。これらの結果から、粒状大理石は海水の pH 低下防止に効果があり、またそれ自体が溶解して魚に影響を与えることはないと考えられた。

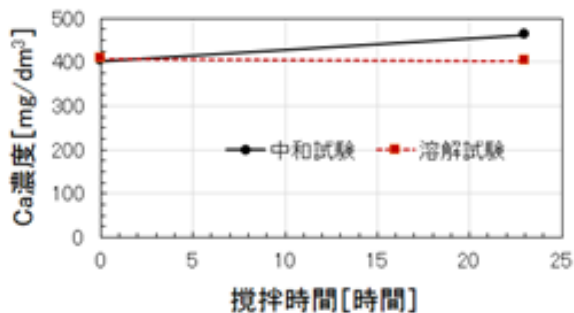


図5. 海水の Ca 濃度の変化

そこで、次にカラム法による実証実験をおこなった。粒状大理石を充填したカラムを海水浄化装置の出口側に取り付けて海水浄化装置の連続運転をおこない定期的に水槽とカラム出口の海水の pH を測定した。

結果を図6に示す。横軸は経過日数、縦軸は pH を示す。若干の変動はあるが水槽、カラム出口ともに pH の変化はほとんど観察されなかった。Ca 濃度についても同様に測定したが変化は見られなかった。

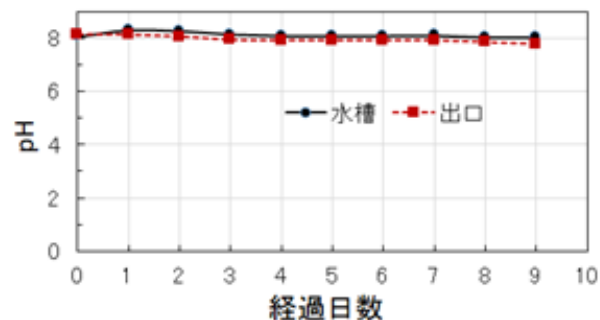


図6. 海水の pH の経日変化

以上のことから、海水の pH 低下防止には海水浄化装置の出口側に粒状大理石を充填したカラムを取り付けることが有効であることが明らかになった。

3.2 陰極表面の白色析出物の同定と析出対策

3.2.1 陰極表面の白色析出物の同定

3.1.1 で述べたように、白色析出物の析出の原因は海水の電気分解により Mg²⁺ や Ca²⁺ の水酸化物が陰極表面に析出するためと考えられた。そこで、図7に示す簡易型海水電解装置を用いて白色析出物の同定を検討した。なお、電解槽には図2に示すものを用いた。水槽に海水 20L を入れ、電解槽に流量 9 L/min で循環させながら24 時間連続的に海水の電気分解（定電圧；3 V、電流値；約 1.5A）をおこなった。

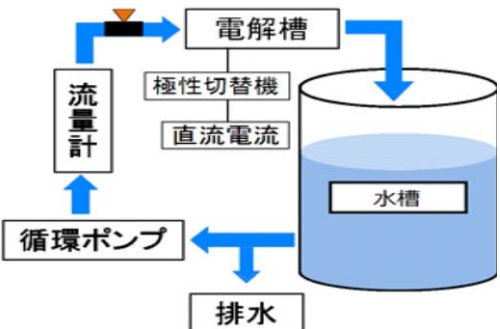


図7. 簡易型海水電解装置の構成

電気分解後、陰極表面には白色析出物が観察された（写真1 (b) 参照）。採取可能な部分から 381.5mg（乾燥重量）の析出物を採取して、その一部（100.6mg）を用いて Mg と Ca の含有量を AAS で分析した。

分析結果を表2に示す。Mg と Ca の含有量を基に算出される各水酸化物の含有率の合計が 98.5% であることから、白色析出物はほぼ Mg(OH)₂ と Ca(OH)₂ の混合物であると同定された。そして、それらの水酸化物の量論比は表1の Mg²⁺ や Ca²⁺ の溶存量にほぼ対応していることから、析出物は海水の電気分解により [6] 式と [7] 式の反応により生成したものであるといえる。

表2. 白色析出物の分析結果

元素	含有量 (mg)	水酸化物換算	
		含有量 (mg)	含有率 (%)
Mg	36.5	87.6	87.1
Ca	6.2	11.5	11.4
合計	42.7	99.1	98.5

3.2.2 析出物の析出対策

海水の電気分解にともなう陰極表面への析出物の

析出対策として、電極表面への超音波印加⁵⁾や一定間隔での電極の極性反転⁶⁾、等が報告されている。本研究では、以上に述べた析出物の析出機構、および装置の簡易さや操作の簡便さ等を考慮して、電極の極性反転による対策（以下、“極性反転法”）を図7の装置を用いて検討した。なお、図2に示すように電解槽の電極はタイマーを介して直流電源に接続されており、一定間隔で電極の±の極性を切り替えることが可能になっている。

実験では3.2.1と同じ電解条件を用いて5分間隔で電極の極性を反転させながら24時間電気分解をおこなった（以下、“極性反転あり”）。また、比較のために電極の極性を反転させない場合についても実験をおこなった（以下、“極性反転なし”）。

24時間電気分解後の“極性反転あり”と“極性反転なし”の電極表面の外観写真を写真1に示す。写真に示すように“極性反転なし”では陰極表面に白色析出物が観察されたのに対して、“極性反転あり”では目視ではほとんど観察されなかった。そこで、希塩酸で電極表面を洗浄して析出物を溶解し、溶解液中のMg濃度をAASで分析した。そして、分析結果から各電極板への $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の析出量を算出した。

(a) 極性反転あり



(b) 極性反転なし



写真1. 24時間電解後の陰極表面の外観写真

その結果、“極性反転なし”と“極性反転あり”のそれぞれの $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 析出量は690mg、112mgであった。

“極性反転あり”の場合も若干析出していることが分かったが、その量は“極性反転なし”の場合の6分の1以下であった。これらの結果から、“極性反転法”は白色析出物の析出対策として有効であることが分かった。その理由として、陰極析出物である $\text{Mg}(\text{OH})_2$

と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ は酸に溶解しやすく、電気分解により陰極表面に一旦析出しても、電極極性を反転させて陽極に切り替わった時に電極表面で生成する塩酸により溶解されるためと考えられる。

従って、“極性反転法”では水槽海水のpH低下の原因となる Mg^{2+} や Ca^{2+} の水酸化物の析出を効果的に防止できることからpH低下防止にも有効であると考えられる。また、陰極表面の析出物による電気分解反応の障害を防止でき、 HClO の生成（[1]、[3]式参照）が効率的におこなわれると考えられる。そこで、電解槽出口の海水を電解開始後6時間まで定期的に採取し、pHと HClO 濃度を測定して“極性反転なし”と“極性反転あり”を比較した。

pHと HClO 濃度の経時変化をそれぞれ図8と図9に示す。

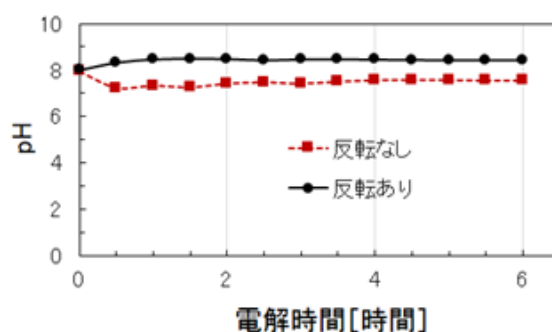


図8. 電気分解にともなうpHの経時変化

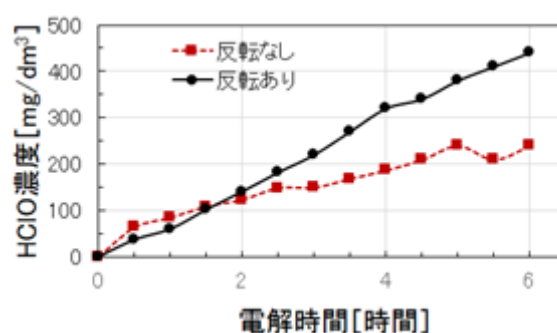


図9. 電気分解にともなう HClO 濃度の経時変化

図8に示すように、“極性反転なし”（図中、反転なし）では前述のようにpHが低下し、開始時点のpH8.0から6時間後には7.5まで低下した。一方、“極性反転あり”（図中、反転あり）ではpHは1時間後まで上昇してその後一定となり6時間後のpHは

8.4であった。pHが高くなった原因として、[1]式～[4]式の反応で生成する酸成分(HCl、HClO)とアルカリ成分(OH⁻)による中和反応が電解槽内で完結しなかったことが考えられる。すなわち、陽極で発生するCl₂が酸として作用するには海水に溶解してHClやHClOを生成する必要があるが、溶解速度が十分でなかったために電解槽内ではアルカリ成分(OH⁻)を中和しきれずに電解槽出口でのpHが高くなったと考えられる。従って、電解槽を出てから十分循環・攪拌することでCl₂の溶解と中和反応が進んで元のpHに戻る可能性があるが、今回の実験では十分な検討がなされておらず、今後の検討課題である。

HClO濃度に関しては、図9に示すように“極性反転あり”で直線的に増加するのに対して、“極性反転なし”では時間とともに増加量が減少しており、6時間後の濃度はそれぞれ440mg/dm³、240 mg/dm³で、“極性反転あり”の方が1.8倍の濃度になった。

以上のことから、“極性反転法”は析出物析出の析出対策として有効であり、また、析出物を防止するためにpH低下防止とHClOの安定的な生成にも寄与することが明らかになった。

4. 結言

海水浄化装置の実用化上の課題のうち、海水の電気分解に起因すると考えられる、1)水槽海水のpH低下、2)陰極表面への白色析出物析出、の2つの課題について原因解析と対策の検討をおこなった。

その結果、水槽海水のpH低下は海水中に溶存するMg²⁺やCa²⁺が電気分解で陰極側に生成するアルカリ成分(OH⁻)との反応により水酸化物として沈殿・析出することにより、同じく陽極側に生成する酸成分を中和しきれないために起こることが原因であること、そして、その対策として粒状大理石充填カラムを海水浄化装置出口側に取り付けて余剰の酸性分を中和することが有効であることが明らかになった。

また、陰極表面の白色析出物は、ほぼMg(OH)₂とCa(OH)₂の混合物であり、それらの化学量論比は海水中のMg²⁺やCa²⁺の溶存量にほぼ対応していることから、海水の電気分解にともなってMg²⁺やCa²⁺が水酸化物として陰極表面に析出したものであることが明らかになった。また、その析出対策として“極性反転法”が有効であり、同時にこの方法はpH低下防止とHClOの

安定的な生成にも有効であることが明らかになった。

本報告が海水浄化装置の実用化促進に少しでも役に立てば幸いである。

参考文献

- 1) 特開 2001-47050、「海水中のアンモニアの除去方法とその装置」
- 2) 青井透、「淡水魚に対する残留塩素の連続通水による毒性試験」、衛生工学シンポジウム論文集、6：71-76 (1998)
- 3) 共同研究者私信
- 4) 日本ソーダ工業会編「ソーダハンドブック」(1975)
- 5) 特開 2000-104192、「電極板の不要付着物の除去方法」
- 6) 特開 2009-55821、「魚介類を生存させるための海水浄化装置及びその海水浄化方法」