電気分解法による海水浄化技術に関する研究（２）＊
（活性炭と光触媒による次亜塩素酸の処理に関する検討）

下野　次男＊＊、ヤッパー　ジミ＊＊、松尾　秀平＊＊

Studies on treatment of ammonia in seawater with electrolysis (2)

Tsugio SHIMONO, Yapper JIMMI, Shuhei MATSUO

1. 緒言

前報で電気分解法を用いた活魚水槽の海水浄化技術の原理や課題について述べ、海水の電気分解に起因する幾つかの課題について原因解析を基に課題解決の方法を提案した[1)]。

さて、本法の海水浄化装置の概要図を図１に示すが、本装置は活魚水槽で蓄積する魚毒性の高いアンモニアを分解処理することを目的にしている。具体的には、水槽から取水した海水を本装置内に導入し、電解槽で海水を電気分解して生成する次亜塩素酸(以下、HC1O)を利用して電解槽～循環槽でアンモニアを分解処理する仕組みになっている。一方、アンモニア処理後の海水に残留するHC1Oも魚毒性が高い。例えば、アユの場合の LC_{50}（半数致死濃度）は0.07mg/dm^3と報告されている[2)]。そのために、本装置ではアンモニア処理後の海水を循環槽から水槽に戻す前に活性炭粒子(以下、活性炭）を充填した活性炭槽に通水してHC1Oを分解処理した後に水槽に戻している。

ところで、活性炭槽内に導入されたHC1Oは活性炭表面の炭素と反応し、次の二段階の反応によって塩素イオンまで分解される[3)]。

C（活性炭）＋ HC1O → CO ＋ H^+ ＋ Cl^-　　…[1]

CO ＋ HC1O → CO_2 ＋ H^+ ＋ Cl^-　　…[2]

従って、活性炭はHC1Oの分解反応により消費されて長時間のHC1O処理に伴って劣化し、これにより活性炭槽の処理能力が低下することが予想される。しかしながら、活性炭の劣化の状況、劣化に伴う問題、およびその対策に関して十分な検討は行われておらず、HC1Oを活性炭槽で長期間安定的に処理する上での課題となっている。

そこで、本研究では、先ず、活性炭によるHC1O処理の処理条件を明確にするために活性炭劣化のHC1O濃度依存性について検討した。その後、活性炭の劣化を抑制するための対策として、酸化チタン光触媒（以下、光触媒）を併用するための基礎検討とその可能性の検証を行った。本報告では、これらの検討結果について項目を分けて報告する。

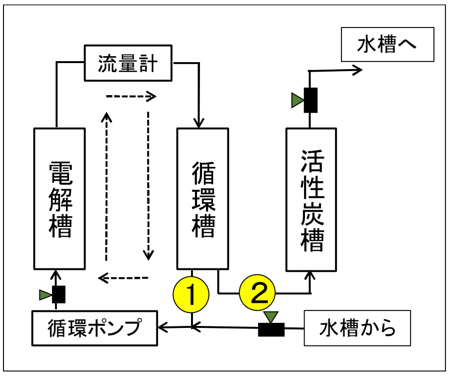

図１. 海水浄化装置概要図

2. 活性炭によるHClO処理の処理条件の検討

2.1　はじめに

HC1O処理に伴う活性炭の劣化をできるだけ抑制するためには処理条件を最適化しなければならない。その一環として、本研究では活性炭劣化のHC1O濃度依存性について検討した。

ところで、活魚水槽中のアンモニア濃度は最高で30 mg/dm^3程度である[4)]。アンモニアをN_2まで分解するためには化学量論的に２倍量のHC1Oが必要となる[5)]。従って、30 mg/dm^3のアンモニア分解に必要なHC1O濃度は185 mg/dm^3と算出される。この値を参考に、低濃度（50mg/dm^3）と高濃度（250mg/dm^3）の２種類のHC1O濃度で実験を行った。そして、その結果を基に活性炭劣化のHC1O濃度依存性を検討した。

＊　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

2.2 実験

2.2.1 試料・試薬

(1)活性炭；共同研究者提供品（顆粒状、粒径 1.5mm）
(2)塩化アンモニウム（和光純薬特級）
(3)次亜塩素酸ナトリウム溶液（濃度 5%、関東化学）
(4)遊離残留塩素用試薬（ニッコー・ハンセン）

2.2.2 装置

(1)活性炭除去能力評価装置；図２（自作）
(2)残留塩素計； C-201 （アズワン）

2.2.3 実験操作

図２の水槽に海水 20L を入れて電解槽間を流量 9 L/分で循環させながら所定の条件で電気分解を行った。水槽中の海水のHClO濃度が所定濃度(50 mg/dm^3 、250mg/dm^3）に達したところで活性炭カラム（活性炭充填量；150cm^3）にも海水を所定流量で循環させながら、50mg/dm^3 の場合には 270 時間、250mg/dm^3 の場合には 45 時間連続運転を行った。そして、一定時間毎に活性炭カラムの出口側で海水を採取して HClO 濃度を残留塩素計で測定し、次式により HClO 除去率を算出した。

除去率(%)＝{(入口濃度－測定値)／入口濃度}×100

ここで、入口濃度=活性炭カラム入口側の HClO 濃度

2.3 結果と考察

図２の装置は、水槽の外側に設置された電解槽と活性炭カラムの両方に海水を循環通水できるようになっており、電解槽から HClO を供給し、活性炭カラムで HClO を分解処理することにより水槽中の濃度を一定に保持可能である。そこで、先ず水槽の海水を各濃度（50mg/dm^3、250mg/dm^3）に保持するための電解条件と活性炭カラムへの循環流量を検討し、以下の通り決定した。

＜50mg/dm^3 の場合＞
電解条件；2.2V－0.41A、流量；93mL／分
＜250mg/dm^3 の場合＞
電解条件；2.6V－1.5A 、流量；75mL／分

各 HClO 濃度の場合について、上記の運転条件で水槽の海水を電解槽側と活性炭カラム側の両方に循環通水させて実験を行った。以下、水槽の HClO 濃度（＝活性炭カラム入口側の HClO 濃度）を入口濃度、およびカラム出口側の濃度を出口濃度と略記する。

図３に 70 時間までの出口濃度の経時変化を示す。

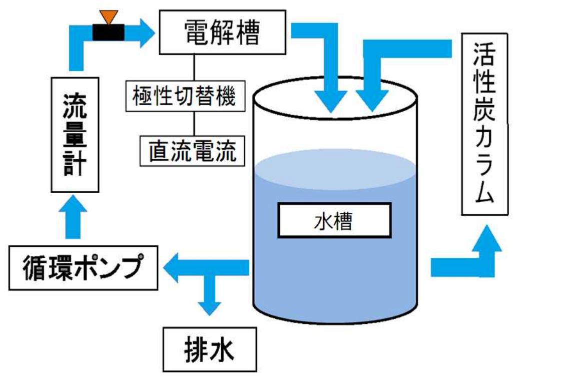

図２．活性炭除去能力評価装置

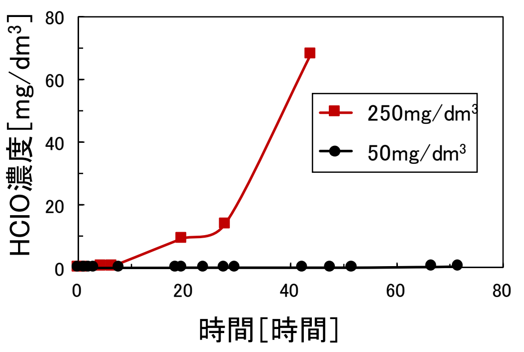

図３．HClO 濃度の経時変化

図の横軸は活性炭カラムへの通水時間を、縦軸は出口濃度を示す。HClO の入口濃度が 50mg/dm^3 の場合には 70 時間まで活性炭カラムからの HClO の流出はなく、HClO は活性炭カラムで完全に分解処理されたことが分かる。それに対して、250 mg/dm^3 では 10 時間前後から HClO の流出が始まり、それ以降は十分に分解処理できずに HClO の流出濃度は時間とともに急激に増加した。

図４に HClO の除去率の経時変化を示す。図の横軸は通水時間を、縦軸は HClO の除去率を示す。HClO の入口濃度が 50mg/dm^3 の場合には除去率は 80 時間前後から徐々に低下し始め、270 時間後の除去率は約 92%であった。従って、低濃度でも、長時間の通水により活性炭カラムの分解能力が低下し、処理しきれない HClO がカラムから流出した。一方、入口濃度が 250mg/dm^3 の場合、除去率は 20 時間前後から急激に低下して 45 時間後の除去率は約 75%まで低下した。こ

れらの結果から、活性炭カラムに流入する HClO 濃度が高いほど除去率が短時間で低下し始めて、時間とともに急激に悪化すると推測された。

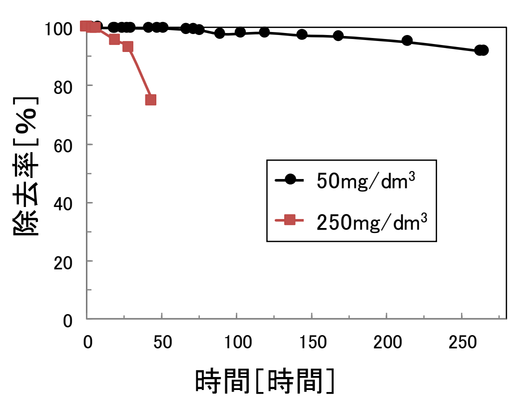

図４．HClO の除去率の経時変化

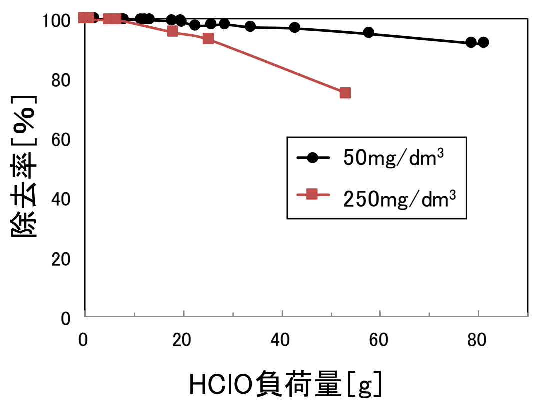

図５．HClO の除去率の経時変化

しかしながら、入口濃度が高いほど活性炭カラムへの時間当たりの HClO 負荷量（活性炭カラムに流入する HClO 濃度を質量に換算した値）が高くなることから、図４の結果では入口濃度の違いによる除去率の変化を単純に比較することはできない。そこで、図４の横軸を HClO 負荷量に変えてプロットし直したグラフを図５に示す。グラフから入口濃度の高い 250 mg/dm^3 の方が少ない HClO 負荷量で除去率の低下が始まり、HClO 負荷量に対する除去率の低下速度も速いことが確認された。

ところで、活性炭カラムでの HClO 除去率の低下は、カラム内の活性炭の劣化が原因であると考えられる。反応式[1]に示すように、HClO の分解処理に伴って活性炭表面の炭素が消費されて活性炭は劣化する。従って、HClO 負荷量が同じであれば分解反応で消費される炭素量は濃度に関係なく等しいと考えられる。しかしながら、図５から入口濃度 250 mg/dm^3 の方が 50 mg/dm^3 と比較して除去率の低下が早く始まり低下速度も速いことから、HClO 濃度が高いほど活性炭の劣化が速く進行することが分かる。

この原因について以下に考察する。図２の評価装置で長時間実験を続けると水槽が着色し、実験終了後には水槽の底部に活性炭分解生成物と思われる黒い濁りが観察される。これは、反応式[1]、[2]の反応で発生する気体（CO、CO_2）の発泡により多孔質構造で構造的に弱い活性炭が破壊されて起きたと考えられる。従って、HClO 濃度が高いほど単位時間当たりの気体発生量が多いために激しく発泡して活性炭を破壊しやすくなると推測される。このことが HClO 濃度が高いほど活性炭の劣化が速く進行する原因であると考えられる。

以上のことから、活性炭槽で HClO 処理を長期間安定的に行うためには、活性炭槽に流入する海水の HClO 濃度をできるだけ低く抑える必要がある。また、低濃度の場合でも活性炭は劣化し、長期的には処理できない HClO が流出するために、活性炭槽を多段に設置するなどの対策が必要である。

3. 光触媒の併用に関する検討

3.1 はじめに

2. の結果から HClO 処理に伴う活性炭の劣化を抑制するためには活性炭槽に流入する HClO 濃度をできるだけ低く抑える必要があることが明らかになった。そこで、その対策として、海水浄化装置に光触媒反応装置を設置することにより活性炭槽に流入する HClO 濃度を低減することが可能であるか基礎検討を行った。

ところで、海水浄化装置に光触媒反応装置を設置することで２つの効果が期待される。１つ目の効果として、図１の①の位置（循環槽－電解槽の間）に設置して光触媒と HClO を併用することによりアンモニア分解能力を向上できる可能性がある。これにより、アンモニア分解に必要な HClO の濃度を低減させ、結果的に活性炭槽に流入する HClO 濃度を下げることが可能になる。２つ目の効果として、図１の②の位置（循環槽－活性炭槽の間）に設置して HClO の分解を促進できれば、活性炭槽に流入する HClO 濃度を低減するこ

とが可能である。

1つ目の効果に関連して、光源に250～260 nmの紫外線（UV）を用いて光触媒で水中のアンモニアを分解して処理できることが報告されている[6]。この報告によると、1000 mg/dm^{3}のアンモニアを6時間で10 mg/dm^{3}まで処理可能であった。しかし、通常はUV光源としてブラックライト（波長357nm）が使用されており分解能力が大きく低下することが懸念される。一方、処理する海水には強力な酸化剤であるHClOが含まれており、HClOの共存により光触媒分解能力が向上してアンモニアを分解できる可能性がある。

2つ目の効果である光触媒反応装置の設置によるHClOの分解促進に関しては、有機物の光触媒分解反応を利用して副次的にHClOを分解できる可能性がある。活魚水槽の海水には餌の投与等で高濃度の有機物が含まれており水質悪化の原因となっているためにその対策としても有効である。ところで、光触媒による有機物の分解に関連して酸化剤のオゾンが共存すると分解を大幅に促進できることが報告されている[7]。前述の通りHClOも強力な酸化剤でありオゾンと同様に有機物の光触媒分解反応を促進し、この反応に伴ってHClO自身も分解処理されることが期待される。

以上に述べた光触媒併用による2つの効果を検証するために以下の2点を検討した。いずれについてもバッチ法とカラム法の両方で実験を行った。

(1) 光触媒－HClO併用によるアンモニア分解

(2) 光触媒－HClO併用による有機物／HClO分解

3.2 実験

3.2.1　試料・試薬

(1)光触媒；

HQC21（TiO_2－シリカゲル、新東Vセラミックス）

(2)D(+)－グルコース（関東化学特級）

(3)濃度測定用試薬；

・NH_4^+用パックテスト（WAK－NH_4^+：共立理化）

・遊離残留塩素用試薬（ニッコー・ハンセン）

・グルコースC II－テストワコー（和光純薬）

3.2.2　装置

(1) 光触媒反応装置：自作

バッチ法；図6、カラム法；図7

(2)紫外可視分光光度計；UV－mini1240（島津）

3.2.3　実験操作

3.2.3.1 光触媒－HClO併用によるアンモニア分解

(1)バッチ法

図6に示す遮光された反応装置を用いた。反応容器に海水で調製した試料溶液100mL（NH_4^+；20mg/dm^3、HClO；20mg/dm^3）と光触媒3gを入れた。そして、スターラーで撹拌しながら上方からブラックライトを照射した。一定時間毎に試料溶液5mLを採取し、アンモニア濃度を吸光分析法で測定した。そして、測定値から次式により分解率を求めた。

分解率(%)＝{(初濃度－測定値)/初濃度)}×100

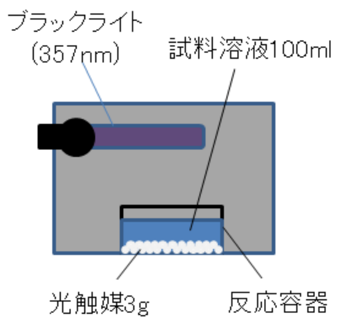

図6. 光触媒反応装置（バッチ法）

(2)カラム法

図7に示す反応装置を用いた。光触媒充填カラム（ガラス製、φ10mm×高さ30cm、内容積23.6cm^3）に15cmの高さまで光触媒（体積11.8 cm^3）を充填して両側からブラックライトを照射した。そして、海水で調製したアンモニア溶液(20 mg/dm^3)とHClO溶液(20mg/dm^3)を両側から流し(流量;各5mL/分)、カラム手前で合流させた後に下方から光触媒充填カラムに流した。そして、90分間の間、一定時間毎にカラム出口側で試料溶液を採取してアンモニア濃度を測定し、分解率を求めた。

3.2.3.2 光触媒－HClO併用による有機物／HClO分解

(1)バッチ法

図6の反応容器に海水で調製した試料溶液100 mL（グルコース；100mg/dm^3、HClO；50mg/dm^3）と光触媒3gを入れた。そして、3.2.3.1(1)と同様な実験操作を行い、一定時間毎にグルコース濃度を吸光分析法で測定した。

(2)カラム法

図7の光触媒充填カラムに流す溶液をグルコース溶液（100mg/dm^3）とHClO溶液（50mg/dm^3）に交

換して、3.2.3.1(2)と同様な実験操作を行った。

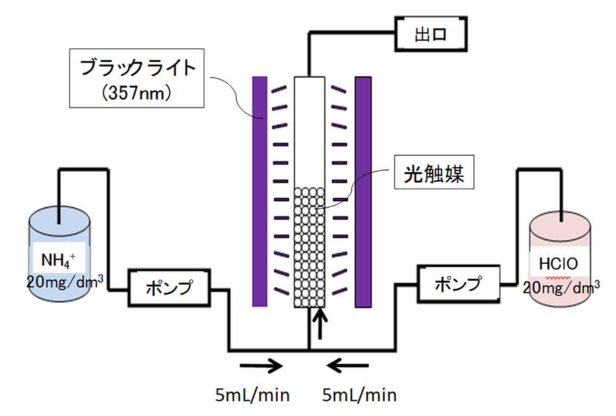

図７.光触媒反応装置（カラム法）

3.3 結果と考察

3.3.1 光触媒－HClO 併用によるアンモニア分解

バッチ法とカラム法でのアンモニア分解実験の結果を図８と図９に示す。横軸は図８が分解時間、図９が通水時間を、縦軸はいずれもアンモニアの分解率を示す。また、いずれの実験も HClO の共存下で行った。また、ブラックライト（以下、UV 光）を照射しない場合には光触媒反応は起こらない。従って、図の「光有」は UV 光を照射して処理する“光触媒－HClO 併用による分解”の結果を、「光無」は UV 光を照射しない“HClO のみでの分解”の結果を示す。

図８のバッチ法の結果では、いずれの場合も処理時間 30 分まではアンモニアの分解率は時間とともに増加したがそれ以降は変化しなかった。処理時間 45 分での分解率は、光触媒－HClO 併用の場合で 24.9%、HClO のみの場合で 19.6%になった。光触媒併用の分解率が高く併用の効果を確認することができた。

図９のカラム法の結果では、アンモニア分解率は“光触媒－HClO 併用による分解”の場合には 90 分まで 10%前後でほぼ一定で推移した。それに対して、“HClO のみによる分解”の場合にはスタート時の 10%から減少し 30 分以降は 1%前後でほぼ一定で推移した。開始後 30 分までの分解率の変化は光触媒材料によるアンモニア吸着の効果を反映しているために、吸着飽和に達する 30 分以降の分解率が HClO のみによる分解率を示しておりその値は約 1%である。従って、カラム法では光触媒－HClO 併用により HClO のみの場合に比べて分解率を 10 倍程度向上できた。

図１の海水浄化装置に設置して光触媒反応装置でアンモニア分解を行う場合にはカラム法で行うことになる。従って、光触媒反応装置を併用することによりアンモニアの分解率を大幅に向上できることが確認された。

以上の結果から、光触媒－HClO 併用によりアンモニア分解能力を大幅に向上できることから、図１の海水浄化装置の①の位置に光触媒装置を設置することによりアンモニア分解に必要な HClO の濃度を低減させ、結果的に活性炭槽に流入する HClO 濃度を下げることが可能である。

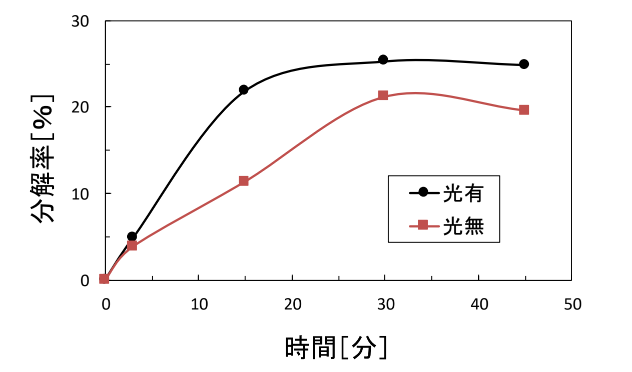

図８．アンモニアの分解率の経時変化（バッチ法）

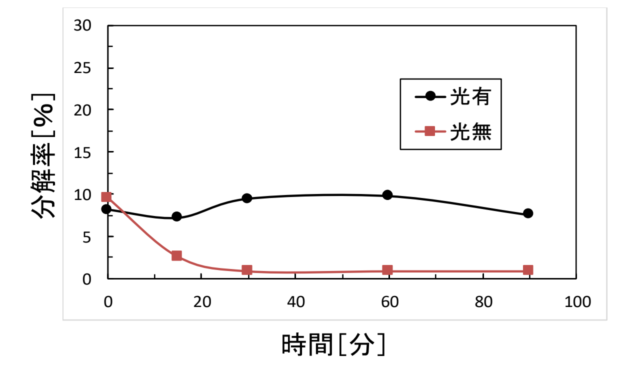

図９．アンモニアの分解率の経時変化（カラム法）

3.3.2 光触媒－HClO 併用による有機物／HClO 分解

有機物にグルコースを用いて、有機物の光触媒分解反応が HClO 共存により促進されるか実験した。なお、グルコースは餌の投与等で活魚水槽中に存在する主な有機物であり、その濃度を 50mg/dm³ 程度と想定して分解実験を行った。バッチ法でのグルコース分解実験の結果を図１０に示す。横軸は分解時間を、縦軸はグルコースの分解率を示す。実験は、UV 光の照射の

有無と HC10 の添加の有無の４種類の条件で行った。図中で、「光有,HC10 有」は、“光触媒－HC10 併用による分解”の結果を示す。同様に、「光無,HC10 有」は“HC10 のみによる分解”、「光有,HC10 無」は“光触媒のみによる分解”、および「光無,HC10 無」は“光触媒・HC10 とも無し”の結果を示す。分解率の順番は、“光触媒－HC10 併用による分解” >> “HC10 のみ での分解”＞“光触媒のみでの分解”＞“光触媒・HC10 とも無し”、となった。また、45 分後の分解率は高い方からそれぞれ、71.2%、38.1%、11.5%、ほぼ0%であった。“光触媒・HC10 とも無し”の場合に若干分解率が高くなっているが、グルコースの分解によるものではなく光触媒材料への吸着によるものである。

以上の結果から、グルコースの分解は HC10 のみ、光触媒のみでも起こるが、両者を併用することにより分解率は大幅に向上した。これは、強力な酸化剤である HC10 が光触媒によるグルコースの分解を大幅に促進するためであると考えられる。

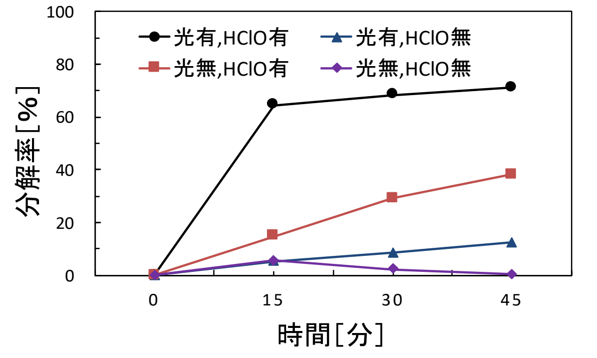

図１０．グルコースの分解率の経時変化（バッチ法）

次に、カラム法による実験結果について述べる。実験は、HC10 共存下で UV 光の照射の有無の２種類の分解条件で行った。グルコースの分解率の経時変化を図１１に、HC10 の分解率の経時変化を図１２に示す。

図１１の横軸は通水時間を、縦軸はグルコースの分解率を示す。また、「光有」は“光触媒－HC10 併用による分解”、「光無」は“HC10 のみによる分解”の結果を示す。“HC10 のみによる分解”の場合、分解開始から分解率は低下し続けて 60 分後にはほぼゼロになった。60 分までの分解率は光触媒材料へのグルコースの吸着による見かけ上の分解率であり 60 分で吸着飽和して以降の分解率が正味のグルコースの分解率になる。従って、“HC10 のみによる分解”の場合、60 分以降分解率が若干増加しているがグルコースの分解はほとんど起きていないと考えられる。それに対して、“光触媒－HC10 併用による分解”の場合も吸着の影響と 60 分以降の分解率増加による変動が見られるが、グルコースの分解率は 30%～40%で推移した。これらの結果から、バッチ法での結果と同様に、光触媒－HC10 併用により分解率を大幅に向上できることが確認された。なお、60 分以降の分解率増加については原因を十分に解析できていないが、長時間の UV 光照射により光触媒充填カラムの温度が上昇しており、そのことが影響しているとも考えられる。

次に図１２の結果について述べる。図の縦軸は

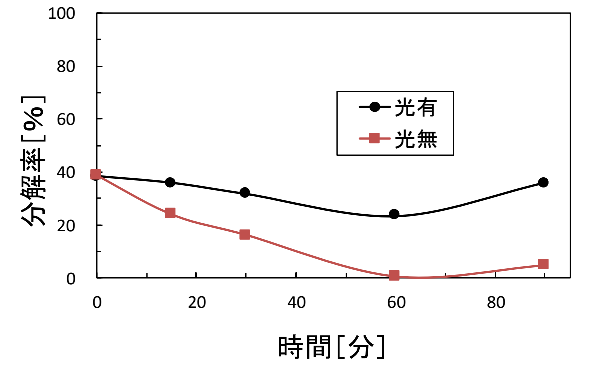

図１１．グルコースの分解率の経時変化（カラム法）

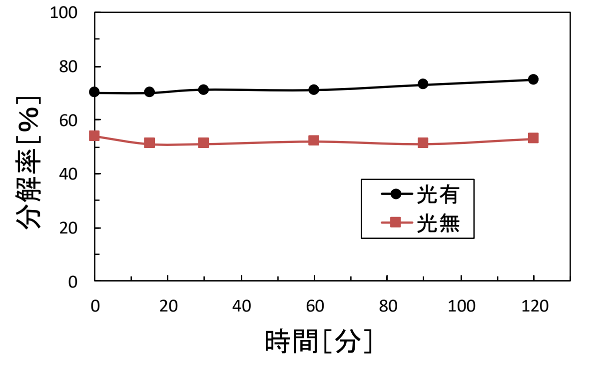

図１２．HClO の分解率の経時変化（カラム法）

HC10 の分解率を示す。HC10 の分解率は、“光触媒－HC10 併用による分解”で約 70%、“HC10 のみによる分解”で約 50%であり、両方とも通水時間に関係なく分解率はほぼ一定していた。図１１のグルコースの分解率の結果と比較すると、“光触媒－HC10 併用による分解”ではほぼ対応した結果が得られたが、“HC10 のみによる分解”では予想外に HC10 の分解率が高か

った。グルコースの分解以外にHClOの分解を促進する要因があると思われる。いずれにしても、光触媒－HClO併用の場合のHClO分解率の方が高い値を示しており、HClO はグルコースの光触媒を大幅に促進すると同時に、この反応によりHClO自身の分解も促進されることが確認された。

以上の結果から、光触媒－HClO 併用により有機物（グルコース）の光触媒による分解が大幅に促進され、それによりHClOを効率的に分解できることが明らかになった。従って、図１の海水浄化装置の②の位置に光触媒反応装置を設置することによりHClOの分解を促進し、活性炭槽に流入するHClO濃度を下げることが可能である。

4.結言

本法の海水浄化装置においては、アンモニア処理後の海水に残留するHClOを活性炭槽で分解処理している。活性炭槽内の活性炭はHClOの分解反応により消費されて長時間のHClO処理により劣化し、活性炭槽の処理能力が低下する。しかし、活性炭の劣化とその対策に関して十分な検討がなされておらず、活性炭の劣化による活性炭槽の処理能力の低下が海水浄化装置の実用化を進める上で課題となっている。

そこで、本研究では、活性炭劣化のHClO濃度依存性、および光触媒併用による対策について検討した。

そして、活性炭劣化のHClO濃度依存性に関する検討により、処理するHClOの濃度が高いほど活性炭の劣化が速く進行して活性炭槽でのHClO処理能力を低下させるために、活性炭槽に流入するHClO濃度をできるだけ低く抑える必要があることが分かった。

そして、光触媒併用による対策として、活性炭槽に流入するHClOの濃度をできるだけ低く抑える観点で、(1) 光触媒－HClO併用によるアンモニア分解、および(2) 光触媒－HClO併用による有機物／HClO分解、の２点に関して検討を行った。

その結果、光触媒－HClO 併用によりアンモニア分解能力を大幅に向上でき、これによりアンモニア分解に必要なHClOの濃度を低減させ、結果的に活性炭槽に流入するHClO濃度を下げられる可能性のあることが明らかになった。また、光触媒－HClO 併用により有機物の光触媒分解が大幅に促進され、それに伴ってHClO を効率的に分解できることが明らかになった。

これらの結果から、光触媒反応装置を使用目的に応じて海水浄化装置の適切な位置に設置することにより活性炭槽に流入するHClO濃度を下げることが可能である。従って、今回の結果に基づいて活性炭の劣化を抑制できれば、活性炭槽でHClOを長期間安定的に処理することが可能になる。

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) 下野次男、松尾秀平、柚木秀、山口柊、「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)」、佐世保工業高等専門学校研究報告、投稿中
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) 「活性炭による残留塩素除去」、http://www.tohkemy.co.jp/item/tec_p73.html 、トーケミ(株)、2011年9月14日
4) 共同研究者私信
5) 公開特許2006－297206、「アンモニア性窒素含有廃水の電解処理法及び装置」三菱重工環境・化学エンジニアリング (株)
6) 特開2011－212571、「廃水処理方法及びその処理装置」宇部興産(株)
7) 野口寛、“光触媒／オゾン併用の水処理技術”，工業材料、Vol.48、No.6(2000)