

## 8 オゾンウルトラファインバブルを活用した火力発電所主冷却水における海洋汚損対策

石原嗣生, 杉本 太

### 1 目 的

従来火力発電所主冷却水の海生生物汚損の抑制として使用されてきた海水電解式次亜塩素酸ナトリウム注入設備は副生物として極めて可燃性/引火性の高い水素ガス及び、発がん性のあるトリハロメタンが発生する。また、塩素は残留性が高く、国内の放流規定ではゼロエミッション又は、計測限界値 0.05ppm 以下と規制されている。

一方、オゾンは強い酸化力により水処理を始めとして消毒・殺菌・脱臭・脱色・医療分野で幅広く利用されており海生生物に対しても効果が期待されるが水に比較的溶けにくく水溶液を作るためには接触時間を長くとる必要があり大きな設備を要する。

これに対して、加圧溶解方式や旋回気液二相流方式のウルトラファインバブル（UFB）作製方法を用いれば小型で安価な設備でオゾンウルトラファインバブルを作ることが可能で、エアレーションなど通常の方法で作る水溶液と比較して高い濃度を実現できる。

本研究では、火力発電所主冷却水の海生生物汚染の抑制として使用されてきた海水電解式次亜塩素酸ナトリウム注入に変わる滅菌方法として、オゾン UFB 注入の可能性を検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 海水実証試験用設備の設計と設置

海水実証試験の場所として、姫路市木場の八家川河口（ヨットハーバー隣接地）を選定した。設計した実証試験用設備の模式図を図 1 に示す。試験地の栈橋に揚水ポンプを設置して、水深約 1.5m から海水を毎分約 300L 取水し、貯水槽に貯水した。その貯水槽から UFB 発生装置、拡散槽及び、対照試験区に、それぞれ毎分 100L を海水ポンプで供給するようにした。UFB 試験区には、UFB 処理海水と海水が混合した拡散槽から毎分 100L を海水ポンプで供給した。両試験区での流速は、0.15m/s とし、配管および試験区には、気泡の様子が観察できるようにアクリル管をできるだけ多く採用

した。

UFB 発生装置は、海水での使用実績があり、オゾンガスの溶解効率に優れた（株）ワイビーエムの噴流式ガス溶解装置、フォームジェットマリン（処理能力毎分約 100L）を選定した。空気中から酸素ガス発生装置（PSA 式）で 90vol% の酸素ガス（毎分 4NL）を生成し、オゾン発生器（無声放電方式）でオゾンガスとし、UFB 発生装置に供給した。最大オゾンガス供給量は 67g/m<sup>3</sup>N であるため、UFB 処理水の最大溶存オゾン濃度は 2.7mg/L（計算値）となる。また、同量のバイパス海水で希釈された UFB 試験区入口での値は、半分の 1.35mg/L となる。

発生オゾンガス濃度の測定は、荏原実業（株）製 紫外線吸収式発生オゾン濃度測定装置（EG-600S）を用い、溶存オゾン濃度は、荏原実業（株）製 気相パージ・紫外線吸収式溶存オゾンモニタ（PL-603）で計測した。

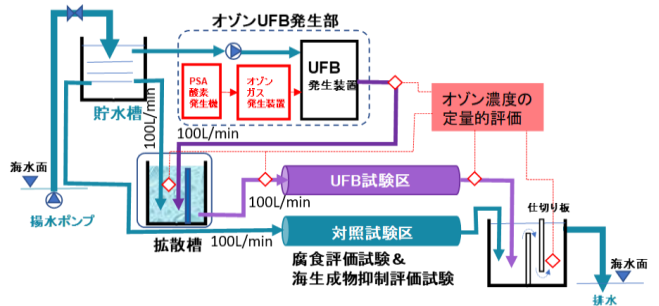


図 1 海水実証試験設備の模式図

本設備を設置後、試運転時の様子を図 2 に示す。拡散槽には、多くの気泡とともに灰汁（あく）状のものが浮上してきた。灰汁状の物質は、拡散槽で毎分約 100L オーバーフローしている処理水と共に大部分が除去できている。また、UFB 試験区では、微細気泡が浮上して大きな気泡を形成するため、UFB 試験区出入口の上部から取り除くようにした。



図2 海水実証試験用設備の設置状況

## 2.2 試験体および試験期間

試験には、発電所等の熱交換器や海水配水管で使用されている5種類の試験体を用い、試験体のオゾンに対する腐食の影響について調べた。板材として、①FPR、②チタン、③SS400（タールエポキシ塗装）、④犠牲陽極の亜鉛を取り付けたSS400（タールエポキシ塗装）を、管材として⑤アルミニウム黄銅管（以下「アルミ黄銅管」という）を用いた（図3）。



図3 5種類の試験体の外観

これらの試験体を塩化ビニル製のフレームに固定した後、アクリル管に挿入し、UFB試験区および対照試験区にそれぞれ設置した。塩化ビニル製のフレームには水流側から①FPR、②チタン、③SS400、④SS400+亜鉛、⑤アルミ黄銅管の順に取り付けている。試験期間は、2019年11月5日から2020年12月18日までとし、計算上の溶存オゾン濃度として0から0.6mg/Lになるようにオゾンガスを供給した。試験期間中は、データロガーを用いて試験地の気温と取水海水の水温を10分間隔で記録した。また、期間中の2～3週間ごとに配管類の洗浄など試験装置のメンテナンスを行うとともに、作業時の気象（天候と気温）、取水海水の水質（水温、塩分、電気伝導度、pH）を記録した。

## 3 結果と考察

### 3.1 各運転期間でのオゾン濃度と気象

表1に各運転期間でのオゾン濃度および気象条件等を示す。表中に示す溶存オゾン濃度（計算値）は、供給したオゾンガス濃度から海水中に100%溶解すると想定した場合のUFB試験区に入る前の濃度を示して

表1 各運転期間でのオゾン濃度および気象条件等

運転期間	供給オゾンガス濃度(*2) オゾン発生出力	溶存オゾン濃度 (計算値)(*)	気温 (°C)	海水温 (°C)	塩分濃度(%)	pH
第1期:80日 2019/11/5～2020/1/23	25～32g/m <sup>3</sup> N 70%出力	0.5 ～0.6mg/L	7.3 ～23.9	11.3 ～22.0	2.92 ～3.08	8.10 ～8.27
第2期:56日 2020/1/23～2020/3/18	22～23g/m <sup>3</sup> N 40%出力	0.44 ～0.46mg/L	2.0 ～14.4	10.0 ～11.4	2.87 ～3.14	8.16 ～8.29
第3期:70日 2020/3/18～2020/5/26	16～18g/m <sup>3</sup> N 30%出力	0.32 ～0.36mg/L	17.0 ～25.0	12.2 ～20.5	2.92 ～3.11	8.12 ～8.24
第4期:51日 2020/5/27～2020/7/16	7g/m <sup>3</sup> N 20%出力	0.14mg/L	22.4 ～27.6	20.5 ～24.7	1.35 ～2.97	8.03 ～8.54
第5期:32日 2020/7/17～2020/8/17	17～18g/m <sup>3</sup> N 30%出力	0.34 ～0.36mg/L	26.1 ～33.3	23.5 ～28.1	2.30 ～2.87	8.03 ～8.22
第6期:60日 2020/8/17～2020/10/15	26g/m <sup>3</sup> N 40%出力	0.52mg/L	18.8 ～35.2	23.6 ～30.6	2.86 ～3.01	7.98 ～8.36
第7期:65日 2020/10/15～2020/12/18	0g/m <sup>3</sup> N 0%出力	0mg/L	0.0 ～25.0	12.5 ～25.0	2.96 ～3.03	8.10 ～8.34

(\*) UFB試験区入口濃度 (\*2) オゾン発生出力とは、図1記載のオゾン発生器電源出力を指す。

いる。溶存オゾン濃度は、オゾン発生器の出力を調整することにより設定し、付着抑制に効果のある最低オゾン濃度の検討を行った。また、第7期は、オゾン発生器の出力を0%として、オゾンが存在しない状態でのUFB、すなわち微細酸素気泡による洗浄効果を期待し、海生生物の付着抑制効果を検討した。海水温は、気温と比較すると季節による変動は少ないが、冬期の10℃程度の低温から、夏期の30℃程度の高温まで変動している。また、第4期の梅雨時期の実験では、塩分濃度が通常3%程度であるものが、降雨により河川水量が増加し、1.5%以下を示すこともあった。

### 3.2 オゾン UFB 海水注入処理の効果

第1期の試験終了後、対照試験区、UFB試験区それぞれから取り出した試験体の観察結果をそれぞれ図4および図5に示す。

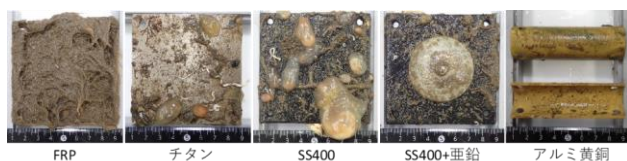


図4 第1期試験後の対照試験区の試験体の様子

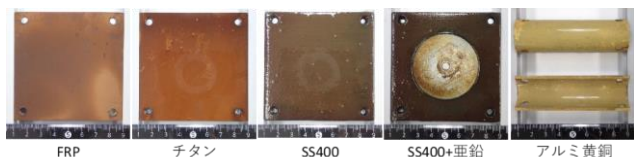


図5 第1期試験後のUFB試験区の試験体の様子

対照試験区の試験体には、フジツボ類をはじめ多様な生物が出現している。FRPではヒドロ虫類の群体がよく成長して試験体の大部分を被覆しており、ミドリイガイ、カキ類、ゴカイ類やヨコエビ類の棲息管、フジツボ類の付着が見られる。チタン及びSS400ではヒドロ虫類、ミドリイガイ、カキ類、ゴカイ類やヨコエビ類の棲息管、フジツボ類、起立性および被覆性のコケムシ類、単体性のホヤ類の付着が見られる。犠牲陽極の亜鉛表面ではヒドロ虫類とゴカイ類の棲息管が見られたが被覆度は小さい。アルミ黄銅管では、ゴカイ類やヨコエビ類の棲息管、フジツボ類がわずかに付着して

いるのみであった。

一方、UFB試験区の試験体には、フジツボ類のみが出現し、他の生物が全く見られない。UFB試験区におけるフジツボ類は亜鉛表面とアルミ黄銅管の外面を除く観察面に出現したが、小型の個体ばかりで被覆度は常に1%未満であった。

図6に各期間の試験後のUFB試験区及び対照試験区の試験体、特にFRP試験体の様子を示す。図中のオゾン濃度は、供給したオゾン濃度から海水に100%溶解すると想定した場合のUFB試験区に入る前の濃度を示している。

	第1期(11/5~1/23)	第2期(1/23~3/18)	第3期(3/18~5/26)	第4期(5/27~7/16)
O <sub>3</sub>	0.5~0.6mg/L	0.44~0.46mg/L	0.32~0.36mg/L	0.14mg/L
UFB試験区				
対照試験区				
	第5期(7/17~8/17)	第6期(8/17~10/15)	第7期(10/15~12/18)	
O <sub>3</sub>	0.32~0.36mg/L	0.52mg/L	0mg/L	
UFB試験区				
対照試験区				

図6 各期間の試験後のUFB試験区及び対照試験区のFRP試験体の様子

海生生物の季節による付着量の変動が大きく、対照試験区において、第2期の冬期では、比較的少ないが、夏期の第4期から第6期にかけては非常に多くなっている。季節によりオゾン供給量を最適化する必要があるが、春期の第3期では、計算オゾン濃度0.32mg/Lでもわずかに海生生物が付着しているのが確認される程度であるのに対して、同等のオゾン濃度でも夏期の第5期では1か月の短い試験期間であるにもかかわらず海生生物の付着が多くみられた。また、計算オゾン濃度0.14mg/Lとオゾン供給量を最も少なくした第4期では、対照試験区と比較すると付着量は少ないが多く

の海洋生物が付着しており、オゾン供給量が0.2mg/L以下になると抑制効果が弱くなることが明らかになった。

UFB試験区で海生生物の付着が抑制されている原因として、溶存オゾンに代わる殺菌成分が存在していることが考えられる。海水中には65mg/Lの臭化物イオンが含まれ、塩化物イオンよりもオゾンと反応しやすくオキシダント（臭素酸）が生成することが報告されている<sup>1)</sup>。そこで、海水中での臭素酸が測定可能な有効塩素濃度測定キットAQ-201P型（柴田科学(株)製）を用いて、第2期以降は現地でオキシダント濃度の測定を行った。

オゾンガス濃度45g/m<sup>3</sup>でUFB発生装置に供給した場合、UFB発生装置出口のオキシダント濃度は、1.37mg/Lであり、計算上の溶存オゾン濃度の76%に相当した。拡散槽では、貯水槽からの同量の海水の添加により濃度は、半分以下の0.57mg/L、UFB試験区の入口、出口でそれぞれ0.44mg/L、0.45mg/Lとなっていた。拡散槽では、オキシダントも消費され、その後のUFB試験区の入口までにおいてもさらに消費されていることが分かった。すなわち、生成したオキシダントが海生生物の付着抑制に寄与していることが考えられる。

第7期は、オゾンガスに代わり酸素ガスをUFB発生装置に供給した処理海水のみUFB試験区に導入している。図6より、オゾンガスを供給しない場合においても対照試験区と比較して、海生生物の付着が抑制されていることがわかる。海生生物が少ない時期であり、さらにUFB発生装置中で生成するキャビテーションにより海生生物が破碎されるとともに、ファインバブルの洗浄効果が寄与していると考えている。

### 3.3 オゾン UFB 海水注入処理による基材への影響

付着した海生生物や汚泥等を取り除いた後の各試験体の重量の変化を調べたところ、UFB試験区および対照試験区の試験体の内、FRP、チタン、SS400（タールエポキシ樹脂）ではほとんど変化がなかった。一方、犠牲陽極の亜鉛、アルミ黄銅管は、腐食に

よる重量の減少が見られた。図7に各期でのアルミ黄銅管の重量の減少量を示す。

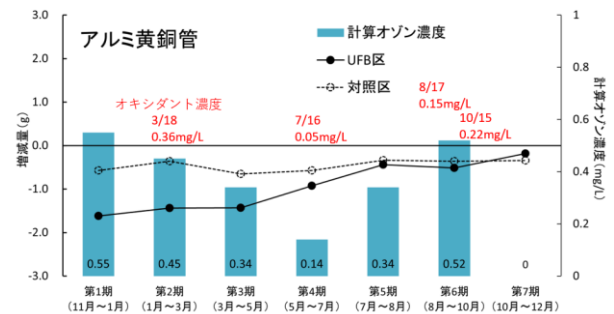


図7 各期でのアルミ黄銅管の重量減少量

対照試験区は、年間を通してほぼ同じ減少量であり、UFB試験区よりも少なく、UFB試験区は、第6期を除いて、供給オゾン量が多い方が重量の減少量は多くなった。第5期は、期間が1か月と短いため減少量は少なかった。UFB試験区の試験体では、腐食量の最も大きな第1期において約1.7wt%であり、対照試験区の約0.6wt%の3倍である。ほぼ同量の供給オゾン量の第6期では、UFB試験区の腐食量は、対照試験区の約1.4倍と第1期と比較して減少している。この違いは、生成したオキシダント濃度と海水温の違いにより生じたと考えている。

## 4 結論

海水に対して噴流式ガス溶解装置を用いると高効率にオゾン UFB の作製が可能であり、計算オゾン濃度が0.5mg/L程度あれば海生生物の付着抑制が可能であった。

供給したオゾンは、一部が迅速にオキシダント（臭素酸）に変化し、同様に海生生物の付着抑制に効果があることが明らかになった。

## 謝辞

本研究は、令和元年・2年度兵庫県COEプログラム推進事業（応用ステージ研究）により助成を受け、株式会社OKAMURA、神戸市立工業高等専門学校、姫路エコテック株式会社と共同で実施しました。関係各位に深く感謝いたします。

## 参考文献

- 1) 三村元ら, 水産増殖, 46, 579(1998)  
(問合せ先 石原嗣生)