海水電解法を用いた船用機関のCO_x 後処理システムの開発*

西 田 修 身**	細 田 茂***
藤 田 浩 嗣**	安 淑 憲***
井 原 淳**	原 野 亘**
広 井 正 男**	佐 藤 正 昭**
綾 威 男****	田 代 正 憲*****

Development of After Treatment System on CO_x with Seawater Electrolysis for Marine Diesel Engine

By O. Nishida, S. Hosoda, S. An, A. Ihara,
H. Fujita, W. Harano M. Hiroi M. Sato T. Aya and M. Tashiro

Key Words : 海水電解法, CO₂, COP3, IMO, アルカリ水, 隔膜

On the GHGs (Green-House Gases) exhausted from marine diesel engine, there are on overwhelming majority on marine CO₂ (11,6134ton-Carbon). However, the drastic system to reduce CO₂ has not been fundamentally settled ever today. This research makes a new technology to use the electrolyzed seawater for an after-treatment of marine CO₂. This method produces a large amounts of an alkaline solution (pH≒10) in the cathode room of electrolytic bath (5A,10V), and there are the soluble reaction by the bubbled CO₂ gas. The maximum removal rate of CO₂ is about 80% from the experimental results.

1. まえがき

1997年地球温暖化防止京都会議(COP3)においてCO₂の排出量を規制するための京都議定書が採択された。とくにCO₂の排出が経済問題とも絡み合い複雑である。船舶からの排出温室効果ガスのほとんどがCO₂であり、11, 6134t-Cといわれており、60%以上がC重油使用による外航船舶によるものである¹⁾。わが国の船舶からの排出削減戦略はIMOのMEPC(海洋環境保護委員会)での議論をふまえ、IMOレポートを詳細に検討することを明言している。CO₂の海洋での処理法としては溶解

法並びに貯留法が考えられている²⁾が、技術的容易性とコスト面から困難な問題があると考えられる。

本研究では航行船舶並びに沿岸域の火力発電所から排出されるCO₂を後処理法によって大幅に削減する手法を提案するものである。海水を電気分解し、陰極室で得られたアルカリ水(pH≒10)中のイオンとCO₂を反応させ、排出量を大幅削減する策である。この種の研究はほとんどなされていないため、運輸施設整備事業団の御支援をいただき、液中のCO₂濃度を測定し、基礎的実験を行い検討したので報告する。

2. 電解法によるアルカリ生成とCO₂溶解原理

電気分解(透析)槽の基本構成を図1に示す。陰陽極は液の流れを活性化するためメッシュ状とした。両極室間に隔膜を設置し、排ガスは容器下部

*原稿受付 平成14年6月14日
**正 会 員 神戸商船大学(神戸市東灘区深江南町5-1-1)
***学 生 神戸商船大学(神戸市東灘区深江南町5-1-1)
****海技研
*****資AST

図1 電気分解槽基本構成図

から供給する。電極はチタンラスに白金メッキを施したものである。各極室の出入口には、バルブが取り付けられており、通水量を調節することができる。透析膜はイオン交換能、強度、効率等を検討した結果、微細な多孔質の穴のテフロン製（合成樹脂）を採用した。隔膜の役割は、イオン伝導は行うが、陰極室と陽極室の電解液を混合させないことである。即ち、陰極でできたアルカリ（OH⁻）と陽極でできた酸（H⁺）を混合させないで、そのまま保つことである。また一般的に海水中の化合物はNaClが69%を占め、MgCl₂、Na₂SO₄、CaCl₂、KCl等が含まれている。陽イオンでは重量%でナトリウムイオンが30%を占めており、マグネシウムイオン、カルシウムイオン等が存在する。陰イオンでは塩素イオンが55%を占めて、次いで硫酸イオンが存在する。よって海水の電気分解により、陰極室のアルカリ水中にはNaOH、カルシウムイオンが生成・含有され、これらが以下のような反応を経て炭酸ガスをアルカリ水中に溶解させる。

CO₂（陰極室：アルカリ水）

3. 電気分解器（槽）および測定法

基礎的データをとるために、図2に示すような卓上型電気分解槽を作成した。材料は透明塩化ビニール板製（厚さ10.5mm）で、内容積1.5リットル2室から出来ており、電極には白金メッキをしたチタン材で、電解槽内の溶液の流れを考慮しメッシュ状のものを設置した。

主要仕様

- ①透明塩ビ製（10t, 5t）
- ②内容1.5L×2室
- ③ラス電極（75cm）
（白金メッキ、Ti材）
- ④隔膜（330×150テフロン）
- ⑤パッキング（ゴム2t）
- ⑥ノズル及びバルブ各10A塩ビ付
（給水口×2、排水口×2、試料口×2）
- ⑦センサー口×2、予備口×2、給気口×1
- ⑧排気口20A×1、電極端子×2
- ⑨使用電圧60V以下、電流5A以下
- ⑩吸気発生器（5L/min, max）1個付

図2 卓上型電気分解槽

中間にテフロン製の隔膜（330×150mm）を装着した。

水質測定には燃焼触媒酸化法（NDIR）による島津製作所（K,K）製の全有機体炭素計（TOC-VCSH）を使用した。ガス分析には（K,K）堀場製作所製ポータブルガス分析装置（PG-200シリーズ）によった。

4. 実験結果および考察

4.1 アルカリ性と電流効率 電解槽の性能評価のために電解電流（5A）、溶液（3.5% NaClと海水）並びに隔膜（孔径1μm、0.5μm）を種々変えて、電解時間に対して測定を行った。

図3 (a) (b) は隔膜の厚さ120 μ mで5A定電流のもとで、3.5% NaCl溶液と海水の場合について、NaOH生成電流効率(%)とpH値を電解時間(min)に対して示した。NaOH生成電流効率とは、ある値の電流値を流して理論的に生成されるNaOHの量に対して、実際に生成されたNaOHの量の比率を表したものである。(a)図のNaCl溶液ではpH値は電解時間10分以降において12を越えており、(b)図の海水に比べ高いが、電流効率は時間とともに減少する。海水ではNaCl溶液より高い電流効率(約100%)が得られたが、Mg(OH)₂生成の沈殿のために、pH値は10止まりであった。

〔隔膜〕 PTFE 孔径: 1 μ m, 多孔度: 80%, 厚さ: 120 μ m

図3 (a) 5A定電流3.5% NaCl溶液電解における電流効率とpHの変化

〔隔膜〕 PTFE 孔径: 0.5 μ m, 多孔度: 79%, 厚さ: 35 μ m

図4 (a) 5A定電流3.5% NaCl溶液電解における電流効率とpHの変化

〔隔膜〕 PTFE 孔径: 0.5 μ m, 多孔度: 79%, 厚さ: 35 μ m

図4 (b) 5A定電流海水電解における電流効率とpHの変化

〔隔膜〕 PTFE 孔径: 1 μ m, 多孔度: 80%, 厚さ: 120 μ m

図3 (b) 5A定電流海水溶液電解における電流効率とpHの変化

図4 (a) (b) には同様に隔膜厚さ35 μ mとした場合の結果である。両液ともpH値は厚さ120 μ mの時と変わらなかったが、(b)図の海水の場合、NaOH生

成電流効率が厚さ120 μ mに比べ約90%と若干下がるが、透析膜が有効であることがわかった。

図5には電解電流の違いによるNaOH生成電流効率を表した。5A電解の場合と比べ10A電解の場合は少し効率が低下するが、大差がなかった。

参考までに、陰極(アノード)側HCl生成電流効率をプロットしたのが図6である。塩素ガスとして大気へ放出されるため、溶液中には少なくなるため、約十数%であった。図7には隔膜の孔径(ϕ 1 μ m, ϕ 0.5 μ m)の影響による電流効率を海水により調べたが、大きな差が認められなかった。

4.2 炭酸ガス溶解量 海水および3.5% NaCl

溶液の未電解(処理)水での炭酸ガスの溶解状態を示したのが、図8 (a), (b)である。溶液中の炭酸ガス濃度(CO₂-g/L)変化及びpH値をCO₂ガスの

〔隔膜〕 PTEF 孔径：1 μ m，多孔度：80%，厚さ：120 μ m

図5 3.5%NaCl溶液電解における電流の影響

〔通気ガス〕 5%炭酸ガス，流量：1l/min

図8(a) 3.5%NaCl溶液の炭酸ガス溶解量とpHの変化

〔隔膜〕 PTEF 孔径：1 μ m，多孔度：80%，厚さ：120 μ m

図6 5A定電流海水電解における電流効率とpHの変化(アノード液)

〔通気ガス〕 5%炭酸ガス，流量：1l/min

図8(b) 海水の炭酸ガス溶解量とpHの変化

〔隔膜〕 PTEF 孔径：1 μ m，多孔度：80%，厚さ：120 μ m

〔隔膜〕 PTEF 孔径：0.5 μ m，多孔度：79%，厚さ：35 μ m

図7 海水のNaOH生成電流効率に及ぼす孔径の影響

通気時間に対して示した。炭酸ガスは濃度5%で流速1L/minとした。ここで炭酸ガス溶解量とは溶液中の炭酸ガス濃度の増加量をいう。3.5%NaCl溶液の炭酸ガスの溶解量は通気時間40分で約0.05g/Lで、pHは通気時間が10分の所で最小値を示し、その後わずかに上昇した。これは炭酸ガス溶解に伴い生成されたHCO₃⁻のpH緩衝能によるものと考えられる。海水の炭酸ガス溶解量は通気時間40分で約0.1g/Lで、pHは5.7程度に低下した。これは海水使用では重曹として溶け込み易いため、高い値を示した。

図9は5A通電(一定)での両溶液(海水及び3.5%NaCl)でのカソード液へのCO₂溶解量を電解時間に対して示した。電解時間0は未処理水である。電解時間が長くなるほど高アルカリ水になる。海

〔隔膜〕 PTFE 孔径: $1\mu\text{m}$, 多孔度: 80%, 厚さ: $120\mu\text{m}$
 〔通気ガス〕 5%炭酸ガス, 流量: 1l/min

図9 海水及び3.5%NaCl溶液の電解時間と炭酸ガスの溶解量の関係 (5A)

水と3.5%NaCl溶液では差異は認められなかった。また10分間の電解で、約10倍の炭酸ガスが溶解することがいえた。

図10には3.5%NaCl溶液で5A通電のもとで、隔膜の孔径($\phi 1\mu\text{m}$, $\phi 0.5\mu\text{m}$)による違いがCO₂溶解量への影響を調べた。図より孔径 $0.5\mu\text{m}$ の隔膜を使用した場合がわずかに炭酸ガス溶解量が高く現れたが、大差はなかった。

〔隔膜〕 PTFE 孔径: $1\mu\text{m}$, 多孔度: 80%, 厚さ: $120\mu\text{m}$
 PTFE 孔径: $0.5\mu\text{m}$, 多孔度: 79%, 厚さ: $35\mu\text{m}$
 〔通気ガス〕 5%炭酸ガス, 流量: 1l/min

図10 炭酸ガス溶解量に及ぼす孔径の影響 (3.5%NaCl溶液, 5A電解)

〔電解〕 5A-10分間

〔隔膜〕 PTFE 孔径: $0.5\mu\text{m}$, 多孔度: 79%, 厚さ: $35\mu\text{m}$
 〔通気ガス〕 99%炭酸ガス, 流量: 0.5l/min

図11 海水カソード液中の炭酸ガス濃度変化と炭酸ガス除去率

はほぼフラットである。約2分でCO₂ガスの除去率は約80%に達することがわかった。

さらに、電気分解後の種々のpH値を有するイオン水にCO₂ガスが溶解する状態を図12に示した³⁾。海水量 2dm^3 中に初期濃度4.5%のCO₂を、 4L/min で注入した後の電解槽出口のCO₂量を●でプロットした。図より、強アルカリ (pH $\approx$ 10) 状態ではCO₂溶解が著しく約56%削減された。

図12 pH値に対するCO₂溶解による削減量

4.3 炭酸ガス除去率 図11には、5Aで10分間通電のもとで、海水カソード液中の炭酸ガス濃度変化(溶解量)と気体の単位時間あたり炭酸ガス除去率(%)を通気時間に対して示した。炭酸ガス初期濃度は99Vol.%である。通気時間が約3分までは液中のCO₂濃度が急に増加しているが、4分以降

電解水を炭酸ガス処理後に海水に放流した場合を仮定し、一度処理した炭酸ガスが大気放たれる状態を調べるために、処理後の溶液を海水に入れたときの溶液中の炭酸ガスの濃度変化を放置時間に対して示したのが図13である。初期濃度が

図13 海水(炭酸ガス処理後の溶液を含む)中の炭酸ガスの濃度変化

200mg/Lの場合は時間の経過とともに炭酸ガスが大気に放出されたため海水中の炭酸ガス濃度は下がっているが、初期濃度が100mg/L、50mg/Lの場合においては、海水中の炭酸ガス濃度はほぼ一定であり、炭酸ガスの大気への放出が少ないことがわかった。

5. まとめ

海水の電気分解法のための電解槽(卓上型)の性能評価を行った後CO₂の溶液反応による削減法を基礎的立場から行った。

つぎのようなことがいえた。

- (1) 海水利用によるアルカリ(NaOH)生成のための電流効率は電解時間10分以降で約90%以上であった。また、pHは約10で一定であった。
- (2) カソード液の炭酸ガス吸収能は、5Aで10分間電解した場合、未処理の海水に比べて10倍以上の効果があった。
- (3) 炭酸ガス除去率において、5Aの通電で、2分後に最も高い80%に達することがわかった。

おわりに、本研究の遂行にあたり、芝浦工業大学大学院客員教授 平田 賢先生のご助言と、運輸施設設備事業団のご支援を得ました。深心より謝意をもうしあげます。

文献

- 1) 平田ら、他29名、平成12年度船舶排出大気汚染物質削減手法検討調査報告書(環境省委託事業)、(社)日本マリンエンジニアリング学会、(平成13年3月)、P. 35.
- 2) 綾 威男、CO₂を深海底の窪地に溜めよう、シップ・アンド・オーシャン財団Ship&Ocean Newsletter, No.34 (Jan.5,2002), P.8~9.
- 3) Sukheon An, Osami Nisida, et.al.6, Basic Research for Using Electrolyzed Seawater in Air Pollution Controlsystem Development of Large Marine Diesel Engine, Proceedings Busan Engine International Symposium 2001 Busan, Korea, (December 12~14,2001), PP.267~271.