

水で水を浄化する技術：電気分解と燃料電池を用いた 省エネルギーオゾン水質浄化装置の開発

Water purification technology by water: Development of an energy-efficient ozone-based water purification device using water electrolysis and fuel cells

○桑原拓也*

*：日本工業大学基幹工学部

論文要旨

本研究では、水で水を浄化する技術として、水の電気分解と燃料電池を用いた省エネルギーオゾン水質浄化装置の開発を行った。電気分解で得られる高純度酸素 (O_2) はオゾン (O_3) の原料として用いられ、高純度水素 (H_2) は燃料電池に供給され、消費電力回収のための発電に用いられる。実験結果より、提案した水質浄化装置の O_3 発生において、11.1%の消費電力回収を達成した。

A water purification technology by water is studied and developed. The water purification device is based on electrolysis of water to produce oxygen (O_2) and hydrogen (H_2). The O_2 produced is used to generate ozone (O_3) for sterilization, and H_2 is used in fuel cells to generate electric power. As a result, reduction in energy consumption for O_3 production is achieved with a power recovery rate of 11.1% in the present high-efficiency water sterilization device.

キーワード：殺菌、浄化処理、省エネ

1. はじめに

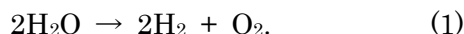
オゾン (O_3) は強い酸化力を持ち、殺菌や脱臭、化学物質の分解に利用されている。これらのオゾンの特長は水質浄化にも有効であり、さらにオゾン殺菌は耐性菌を作らない、オゾンは時間経過とともに無害な酸素 (O_2) となるという利点を有する。そのため近年研究が進み、実用化もされている。一般的なオゾン発生方法として、誘電体バリア放電や紫外線で酸素からオゾンを生成する方法が挙げられる。空気を原料としてオゾンを生成する場合、低コストで容易にオゾンを発生させることができるが、空気に含まれる窒素と酸素も反応して窒素酸化物 (NO_x) も副産物として発生するという問題がある。窒素酸化物は光化学スモッグや酸性雨の原因となる大気汚染物質である。一方、高純度の酸素を原料としてオゾンを発生させる方法もある。この方法では、大気汚染物質の発生はほとんどないものの、高純度酸素の生成にコストがかかる、または高純度酸素のボンベが必要などの問題があり容易ではない。これら2つの方法では大気汚染物質の発生とコストのトレードオフの問題があり、この問題を解決する新たなオゾン発生方法が必要となる。

本研究では、これらの問題を解決できる、水質浄化のための新たなオゾン発生方法を提案する。「水で水をキレイにする」をコンセプトに、水の電気分解と燃料電池、非熱プラズマをハイブリッド的に利用することで、省エネかつ大気汚染物質の排出が極めて少ない、オゾンによる水質浄化装置を開発した。本報では、提案した水質浄化装置の省エネ効果と水質浄化効果について報告する^[1]。

2. 実験装置および方法

2. 1 水質浄化原理

図-1に本研究で提案する「水で水をキレイにする」水質浄化原理図を示す。水(H₂O)を電気分解すると、次式の化学反応により、水素(H₂)と酸素(O₂)が得られる。

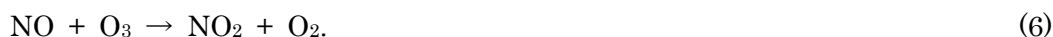


水の電気分解で得られる高純度 H₂ は燃料電池に供給され、回収電力の発電に用いられる。水の電気分

解で得られる高純度 O₂ はオゾンナイザーに供給される。オゾンナイザーでは、次の無声放電による化学反応を経てオゾン(O₃)が生成される。



一般的に空気を原料として O₃ を生成する場合、オゾンナイザーでは空気中の窒素(N₂)により、大気汚染物質である窒素酸化物(NO_x = NO + NO₂)も副産物として発生する。



本研究では、水の電気分解で得られた高純度 O₂ をオゾンナイザーに供給するため、NO_x の発生を抑えられる。また、高純度の場合、無声放電による化学反応の効率も向上する。

オゾンナイザーで発生した O₃ は水の浄化として用いられる。O₃ は水に溶け込むと次に示す化学反応により、強力な酸化力を持つ OH ラジカルが生成される。



これらの O₃ と OH ラジカルにより、細菌等の微生物の DNA やアミノ酸、タンパク質が酸化され、細胞壁や細胞膜が破壊される。これが殺菌の原理である。

2. 2 実験方法

500 mL/min の H₂ を発生することのできる固体高分子電解質(SPE)型電気分解装置(YH-500HO, TMC 製)を用いて蒸留水を電気分解することで、純度 99.9%以上の高純度 O₂ が得られる。得られた O₂ は非熱プラズマオゾンナイザー(PA-022, Alita Industries 製)に供給され、O₃ の原料として用いられる。放電電圧は 5 kV、放電周波数は 1 kHz、消費電力は 7.5 W である。結果として、オゾンナイザー高純度 O₂ の供給により、強力な殺菌が可能な 17,800 ppm の高濃度 O₃ を発生することができた。一方、電気分解で得られた純度 99.999%以上の高純度 H₂ は PEM 型燃料電池(H-30, Horizon 製)のアノードに供給され、回収電力の発電に用いられる。燃料電池のカソードは大気圧解放され、空気中の O₂ を取り込む。電気分解装置の消費電力 P_{in} は 250 W である。燃料電池の発電効率は 40% で、定格出力は 30 W である。燃料電池で発生する電力 P_{out} とすると、 P_{out} による電力回収も含めた O₂ 発生に必要な実質の消費電力 P_{cons} は次のように定義できる。

$$P_{cons} = P_{in} - P_{out}. \quad (11)$$

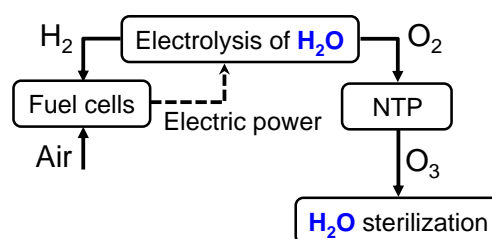


図-1 「水で水をキレイにする」
水質浄化原理図

さらに、水の電気分解で得られる O_2 の体積流量を G_{O_2} とし、 O_2 発生エネルギー効率 ϵ_{O_2} を次のように定義する。

$$\epsilon_{O_2} = G_{O_2} / P_{\text{cons.}} \quad (12)$$

また、省エネ効果を示す電力回収率を次のように定義する。

$$\eta_{\text{re}} = P_{\text{out}} / P_{\text{in}} \quad (13)$$

水質浄化は主として、ろ過と殺菌、脱臭を含む化学物質の分解である。ろ過は適切なフィルタや分離装置を用いることで可能であるが、殺菌と分解は比較的難しいため、本研究では殺菌に焦点を当てる。500 mL の容器に処理対象の水を満らし、 O_3 のバブリングにより殺菌効果を評価する。処理対象の水は風呂の残り湯と手洗いした水とする。細菌はグラム染色（外膜の有無、細胞壁の厚さ）により、グラム陽性（外膜なし、厚い細胞壁）かグラム陰性（外膜あり、薄い細胞壁）に大別できる。また、形状により、球菌か桿菌、らせん菌に大別できる。本研究ではグラム陽性とグラム陰性、球菌と桿菌に対する殺菌効果を調べるため、一般細菌と黄色ブドウ球菌（グラム陽性、球菌）、大腸菌群（グラム陰性、桿菌）、真菌（カビ・酵母）を研究対象とした。菌の測定には、一般細菌と黄色ブドウ球菌、大腸菌群、真菌を対象とする菌検出紙（No. 3, 2, 1, 7, サン化学製）を用いた。いずれの菌検出紙も 1 mL のサンプル液を吸収する。 O_3 のバブリングによる殺菌処理前後の対象の水を各菌検出紙に吸収させる。その後、菌検出紙をインキュベータに入れ、細菌は 36°C で 24 時間、真菌は 25°C で 48 時間培養する。培養後の菌試験紙のコロニー数を数えることにより、1 mL あたりのコロニー数 $NCFU/mL$ を求め、殺菌効果を検証する。

3. 実験結果および考察

実験の結果、本研究の水質浄化装置では、回収電力に値する燃料電池の最大出力電力 $P_{\text{out-max}}$ が 28.6 W であり、 O_2 の生成に対する最大電力回収率 η_{re} は 11.4% であった。このときの出力電流 I_{FC} は 3.96 A であった。また、オゾンナイザーの消費電力 7.5 W を含めた浄化装置全体の消費電力に対する最大電力回収率は 11.1% であった。図-2 に燃料電池の O_2 発生エネルギー効率 ϵ_{O_2} と出力電流 I_{FC} の関係を示す。燃料電池による電力回収がない場合、 ϵ_{O_2} は 0.09 L/Wh であるが、電力回収により $\epsilon_{O_2} = 0.10$ L/Wh で 99.9% 以上の高濃度 O_2 を生成することができる。圧力変動吸着法 (PSA) を利用した酸素発生装置と比較すると、一例として PSA 装置 (SOM500B、山陽電子工業製) では $\epsilon_{O_2} = 0.18$ L/Wh であり、水の電気分解と燃料電池を用いた本装置より高い値となる。しかし、酸素濃度が 90% 以上であり、本装置の 99.9% 以上より低くなる。 O_3 生成において NO_x の発生を抑制する点で、PSA 方式に対し、水の電気分解と燃料電池を用いた方法に優位性がある。

図-3 に殺菌時間と生存する細菌および真菌のコロニー数の結果を示す。一般細菌と黄色ブドウ球菌、大腸菌群、真菌について、殺菌処理前後の風呂の残り湯を菌検出紙でサンプリングし、培養した結果である。殺菌時間は $t=0, 1, 3, 5$ min であり、棒グラフに記載の数字はコロニー数を示す。測定したコロニー数から殺菌効率を求めた結果、一般細菌に対する殺菌効率は $t=1$ min で 64.9%、 $t=3,$

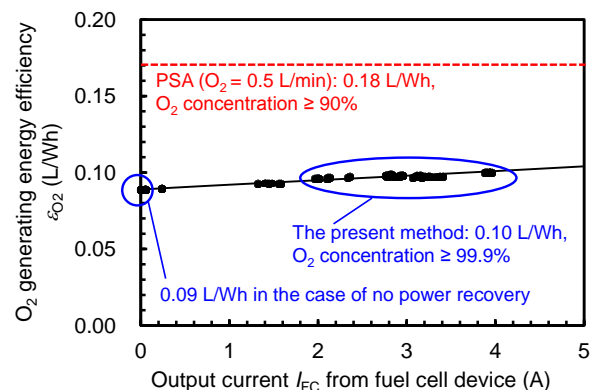


図-2 燃料電池の出力電流 I_{FC} と O_2 発生エネルギー効率 ϵ_{O_2} の関係

5 min で 99.5% であり、大腸菌群に対する殺菌効率は $t = 1$ min で 34.5%、 $t = 3$ min で 97.7%、 $t = 5$ min で 100% であった。黄色ブドウ球菌と真菌は $t = 1$ min で完全殺菌を行うことができたものの、殺菌前のコロニー数が少ないため、より正確に効果を確かめるために手洗い後の水を処理対象の水として再実験を行った。殺菌時間 $t = 0$ min では黄色ブドウ球菌が 5 CFU/mL、真菌が 30 CFU/mL であった。黄色ブドウ球菌の殺菌効率は、 $t = 1$ min で 100% を達成した。真菌の殺菌効率は、 $t = 1$ min で 53.3%、 $t = 3$ min で 96.7%、 $t = 5$ min で 100% を達成した。以上の結果から、グラム

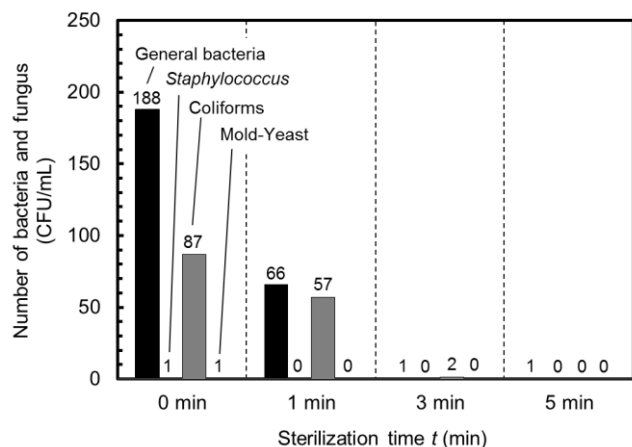


図-3 風呂の残り湯の殺菌時間と生存する細菌および真菌のコロニー数

陽性菌とグラム陰性菌、球菌と桿菌のいずれに対しても効果的に殺菌できることが分かった。また、殺菌時間 $t = 3$ min で効果的な殺菌が行うことができるという結果を得た。日本の水道法の水質基準では、公定法で一般細菌について、1 mL の検水で形成されるコロニー数が 100 以下であること、すなわち 100 CFU/mL 以下であることと定められている。また、大腸菌は検出されないことと定められている。本研究で用いた菌検出紙による測定法と公定法の相関式より求めた公定法に相当するコロニー数は、一般細菌の場合 $t = 0$ min で 245 CFU/mL、 $t = 1$ min で 103 CFU/mL、 $t = 3$ min で 27 CFU/mL であった。すなわち、殺菌時間 $t = 3$ min で水質基準を満たす殺菌効果が得られた。大腸菌については、大腸菌群として調べ、 $t = 5$ min で水質基準を満たす殺菌効果が得られた。なお、省エネ効果を算出した結果、殺菌時間 $t = 5$ min = 300 s で 8,580 J ($= P_{\text{out}} \times t = 28.6 \text{ W} \times 300 \text{ s}$) の消費エネルギーを削減することが分かった。

4. 結論

本研究で得られた水質浄化装置の省エネ効果と水質浄化効果についての結論は以下の通りである。

- (1) 本研究の水質浄化装置では、酸素 (O_2) の生成に対する最大電力回収率は 11.4% であった。また、オゾンナイザーでの消費電力を含めた浄化装置全体の消費電力に対し、最大電力回収率は 11.1% であった。
- (2) 本水質浄化装置において、水の電気分解で得られた高純度 O_2 をオゾンナイザーに供給することにより、強力な殺菌が可能な 17,800 ppm の高濃度オゾン (O_3) を発生することができた。
- (3) 一般細菌と黄色ブドウ球菌、大腸菌群、真菌について、殺菌時間 5 min で水質基準を満たす殺菌効果が得られることが分かった。また、水の電気分解と燃料電池のハイブリッド利用により、殺菌時間 5 min で 8,580 J の消費エネルギーを削減することに成功した。

参考文献

- [1] T. Kuwahara, "Reduction in Energy Consumption Using Fuel Cells in Nonthermal Plasma-Based Water Sterilization by Bubbling Ozone", IEEE Trans. Ind. Appl., Vol.56, No.6, pp. 6414-6421, Nov. 2018.