

炭酸水による無公害生物付着防止技術の開発

Development of Anti-Bio-Fouling Technology
with No Pollution by Carbonic Acid

技術本部 中村 宏^{*1} 濱崎 彰弘^{*2}
高砂製作所 辻 正^{*3} 後藤 英司^{*4}

炭酸水を用いた発電所海水系の生物付着防止技術について検討した。本手法は、CO₂の注入、溶解による海水の低pH化と麻酔効果により、フジツボやイガイ等殻を作る生物の付着を防止する。付着停止は一時的なもので、CO₂の藻類への固定とともにやがて回復する。海生物を殺さないで環境に優しい手法である。フジツボの幼生を炭酸水環境下に置くと、幼生を殺すことなしに付着防止が可能なのが確認できた。半年間の実海水を用いた通水試験で効果を実証できた。

We developed antibiofouling using carbonic acid for seawater intake lines in power plants. This prevents shelled macrofouling organisms such as barnacles or *Mitylus* from adhering due to CO₂ injection. CO₂ dissolution decreases the pH and anesthetizes organisms, making it environmentally friendly because it does not kill organisms. We found that antisticking operated without killing larvae, as was clarified in tests using seawater through vinyl chloride pipes during half a year.

1. ま え が き

発電所の冷却用の海水系統では、フジツボやイガイに代表される汚損海生物による熱交換器の性能低下や構造物の劣化を未然に防ぐため、環境面への影響を考慮しながら化学的、物理的な各種抑止対策を講じている。しかし、効果・コスト、環境保護等の面で何らかの課題を残すのが現状である⁽¹⁾。

当社では、発電所で入手が容易な炭酸水 (CO₂) を利用した、海生物を殺さない、環境に優しい生物付着防止技術の開発を行っている。

本報では、炭酸水を用いた付着生物防止法の開発状況と実用化への展望を紹介する。

2. 従来の発電所付着防止技術

発電所における付着海生物対策の現状を、既往の文献⁽¹⁾⁽²⁾をベースに新たな知見を加え比較検討、整理し表1に示す。

化学的に生育を抑制する方法は、塩素注入に代表されるように殺菌作用のある薬剤を使用するものである。付着防止の効果が高く採用している発電所もあるが、海洋環境や生態系への影響を考慮して、使用が規制・制限されつつある。

次に物理的に付着を抑制する方法は、高流速化を除いて、現在、アイデアから研究中の段階にあり、効果のあることは認められている。しかし、エネルギー効率の面で発電所の大量の海水に適用した場合は経済的に成立し難く課題を残している。

機械的除去法は、確実な方法であるが、取除いた貝をどうするかという問題がある。塗料のはつ水効果を用いたいいわゆる無公害塗料が実用化されているが、まだ、耐久性に問題が残っている。

3. 炭酸水による付着防止技術

3.1 付着防止原理について

本研究の原理となったのはハワイ大学の Hadfield 教授の論文である⁽³⁾。これによると、二枚貝類やウニのようなきよく(棘)皮動物では浮遊幼生期から殻を作って着底生活に変る変態期に、海水中

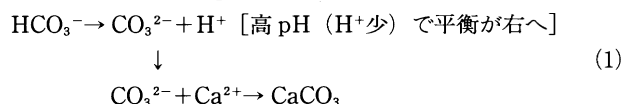
のpHを低くすると浮遊幼生は変態を停止しそのまま2週間から2箇月も死なないというのである。しかも、その後pHを正常値に戻すと、この浮遊幼生は改めて変態を始め、正常にその後の成長を続けると報告されている。

炭酸水による付着防止原理は、以下に示す殻形成反応の抑制と麻酔効果の2つの要因が挙げられる。

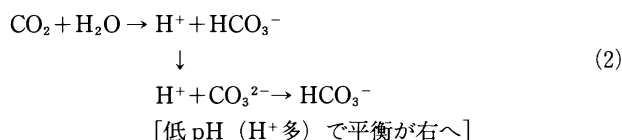
殻形成反応の抑制について説明する。通常の海水では、式(1)のように貝殻の主成分である炭酸カルシウムの形成反応が起る。

しかし、低pH条件では、式(2)のように貝殻の主成分である炭酸カルシウムの原料となる重炭酸イオン (CO₃²⁻) が減少するので、炭酸カルシウムが形成できないと考えられる。すなわち、殻形成反応が抑制されると思われるのである。

[殻形成反応 (通常海水)]



[殻形成反応の抑制 (炭酸水)]



[低pH (H⁺多) で平衡が右へ]

一方、炭酸ガス (CO₂) は、動物の代謝の抑制や麻酔作用を引起すことが知られている。動物に高濃度のCO₂を吸入させるとナルコーシスと呼ばれる一種の催眠状態に陥る⁽⁴⁾。最近、活魚輸送等に用いることが検討されるようになってきており^{(4)~(6)}、30 min程度の短期間の麻酔では全く安全で死亡例はなく、15 min程度で心電図波形、血中CO₂分圧が通常活動状態にまで復帰したと報告されている⁽⁶⁾。

貝殻は、飼料由来の有機炭素分が、呼吸により無機炭素を経て、Caと結合し形成される⁽⁹⁾。また、CO₂麻酔は、血中CO₂濃度の上昇を来し⁽⁴⁾、呼吸系に作用する。

よって、CO₂は、麻酔作用で、貝やフジツボの付着を抑制し、かつ、化学的あるいは生物化学的な作用で貝殻の形成を抑制する作

*1 高砂研究所化学研究室主席 理博
*2 高砂研究所化学研究室

*3 プラント技術部主席
*4 プラント技術部プラント機器設計課

表1 発電所取水路等の海洋生物付着防止及び除去方法の検討
Anti-fouling processes for seawater system of power plant

機能区分	名 称	概 要	効 果	問 題 点	備 考
化学的に 生育を抑制する 方法	① 塩素/次亜塩素酸等の注入	塩素等の直接注入あるいは海水電気分解による	常時適用による効果大	・環境保護上の制約あり	MHI: MGPS®
	② 防汚塗料塗布	有機すず・亜鉛等を含有する塗料を壁面に塗布	船体外板等では効果大、水路壁でも効果が認められている。	・環境保護上の制約あり ・有効時間短い	MHI: MAGFREE®
	③ 特殊銅合金ライニング	銅イオンを溶出させる	船体外板等では効果が認められている。水路壁では未確認	・環境保護上の制約あり	MHI/東工大研究報告(1) 東海大研究報告(2)
	④ 電解法 (導電塗料塗布)	導電性塗料を施工面に施工しそれに微量電流を流し海水を電解し次亜塩素酸イオンを発生させる	効果大	・細管への適用困難	MHI: MAGPET
物理的に 生育を抑制する 方法	① 音波/超音波の印加	海洋生物の忌避する振動数の音波/超音波により励振する	振動数・振幅を選べば効果あり	・エネルギー効率に難点あり	東京電力特許
	② 紫外線照射	海洋生物の忌避する紫外線を照射する	卵～幼生期に照射すれば効果あり	・エネルギー効率に難点あり	(米)HYDRO DYNAMICS 社で商品化
	③ 磁場印加	水路に強い磁場を掛け流水による起電力を利用する	未確認	・抑制メカニズムが未解明 ・装置、水路圧損増加	
	④ 温水循環	プラント停止時、水路の水温を上げて生物成長を抑制する	45°C、1 h で効果が認められている	・昇温方法、水路への影響 ・温排水処理	
	⑤ 流速増加	水路流速を増加して付着・生育しにくくする	3.5 m/s 以上で効果が認められており管路の一部では実用化されている	・高流速化のための動力費がやや増加する	
機械的に 除去する 方法	① 水中高圧ジェット水噴射	水路中の固定～移動ノズルから壁面に向けて高圧ジェット水を噴射する	卵～幼生期に照射すれば効果あり	・エネルギー効率に難点あり	
	② 回転ブラシ/回転スクレーパによる除去	水路壁面に沿ってブラシあるいはスクレーパを移動させて付着物を除去する	最も確実な除去効果あり	・ブラシ等の材質、構造 ・装置化、操縦性向上	MHI: 除貝ロボット、東京電力と共同で開発
	③ 水中衝撃波による励振	水中放電等の起振装置により衝撃波を発生、付着物を除去する	未確認	・水路、構造物への影響 ・除去効果、装置化	
	④ 大型ビグ、バルーン等の圧送方式	発泡ウレタン、スポンジ等に表面処理したビグ、またはバルーンを圧送する	熱交換管、小口径管ではビグが実用化されている	・角形断面、大型管路には不向き ・弁、分岐点通過に難点	MHI: 除貝ビグ、東電工業と共同で開発
	⑤ 無公害防汚塗料	はっ水作用、滑面による幼生付着防止	循環水管路に適用例多い	・耐久性	

用を有すると考えられるのである。

3.2 フジツボ幼生を用いた原理確認試験

Hadfield らの報告では、低 pH 化の試薬は酸を用いている。また、汚損生物であるフジツボについての試験を行っていない。

そこで、付着生物の中で飼育法が確立した生物試料であるタテジマフジツボ (*Balanus amphitrite*) を用いて、炭酸水環境下で原理確認試験を行った。タテジマフジツボはふ化したプランクトン幼生を実験室内で飼育し、変態を経て付着期のキブリス幼生まで飼育し、さらにこれを付着させ成体まで生育させることができるのである。

(1) 付着抑制効果確認試験

付着試験容器 (20 ml) の中で、23°C の暗黒 (光遮断) 環境下で、無処理の海水と炭酸水 (pH=5.4~6.7, 試験期間中 CO₂ の放散と再吹込みで変動) とでタテジマフジツボの幼生 20 個の容器壁面への付着割合がどの程度異なるかを、5 日間の付着割合で評価した。

結果を図 1 に示す。これより、無処理の海水では 100 % の幼生が付着したのに対し、炭酸水では幼生の付着が全くなかった。この結果から、炭酸水による付着抑制効果が確認できたと思われる。

(2) 成長抑制試験

次に、フジツボの成長に与える炭酸水の影響を知るための実験を行った。6 穴シャーレに付着したフジツボを入れ、無処理の海水と炭酸水 (pH=6.0~6.5, 試験期間中 CO₂ の放散と再吹込みで変動) とで、成長速度がどの程度異なるかを確認する試験を実施した。

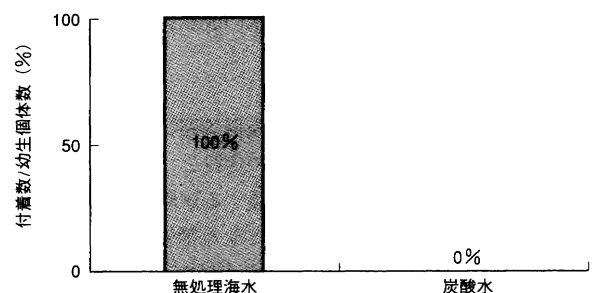


図1 炭酸水の付着効果確認試験結果 フジツボの付着率の炭酸水と無処理海水の比較を示す。
Comparison of larvae adhering rate between seawater with CO₂ injection and normal seawater

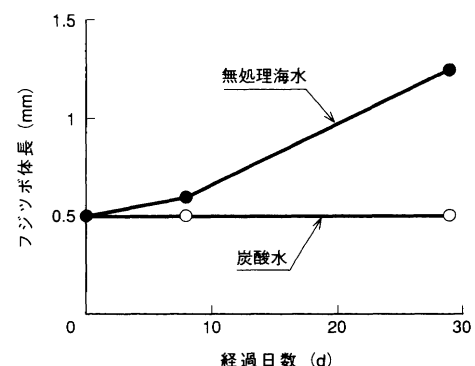


図2 フジツボの成長抑制試験結果 フジツボの成長速度の炭酸水と無処理海水の比較を示す。
Comparison of larvae growth rate between seawater with CO₂ injection and normal seawater

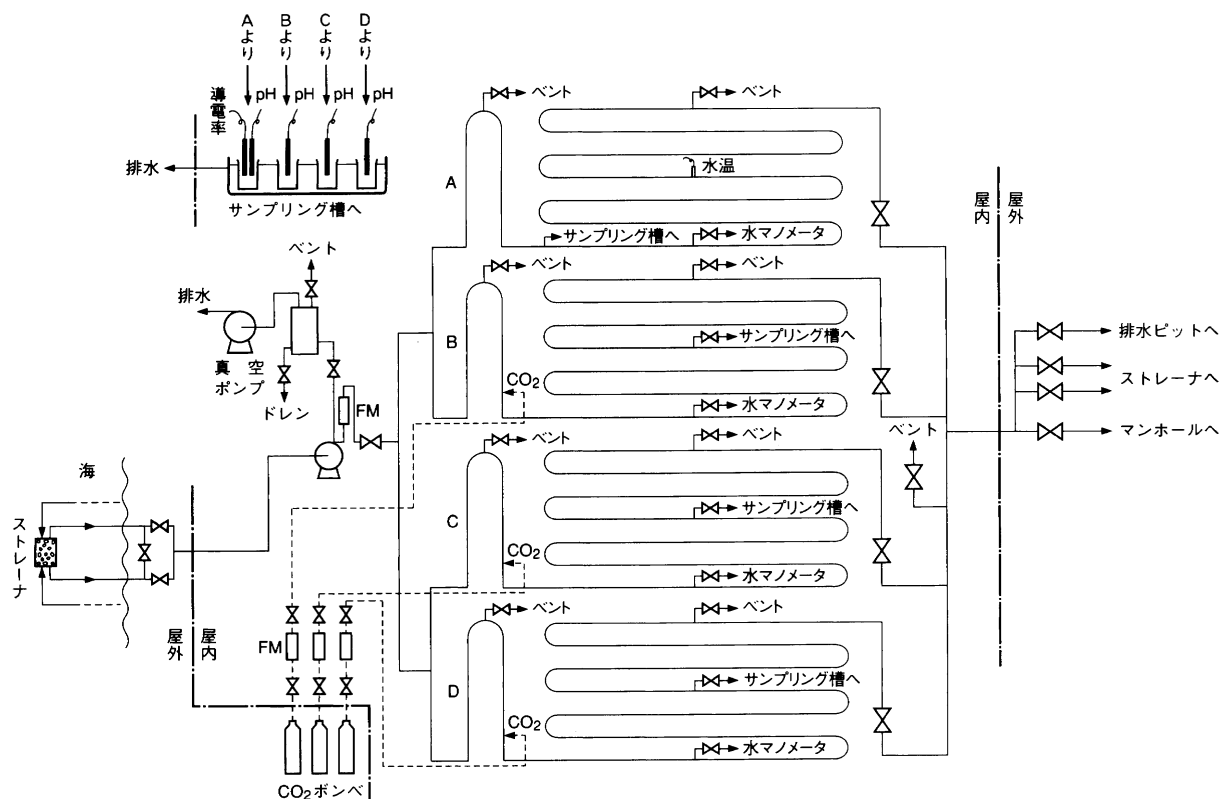


図3 試験装置フロー 実海水を用いた通水試験装置のフローシートを示す。
Flow sheet of test loop

結果を図2に示す。これより、無処理の海水では、約1箇月間に2倍以上に成長しているのに対して、炭酸水中ではほとんど成長がなかった。この結果から、炭酸水の成長抑制効果が確認できたと考えられる。

3.3 実海水を用いた通水試験

次ステップとして実海水を用いた模擬管路による連続通水試験を行い、炭酸水による付着防止効果の実証と、実用的な防止効果の条件（効果を示すpH領域）を確認する試験を実施した。

試験管路は、4系統で、比較対照となる無処理海水1条件及び炭酸水による設定pHが3条件で、海生物の付着、繁殖が最も盛んになる6月から9月の約4箇月間を選んで実施した。

(1) 試験装置及び試験条件

試験装置のフローを図3に、試験装置の外観を図4に示す。

試験装置の仕様及び試験条件を以下に示す。

- ① 試験管材質：透明又はグレー塩ビ管
- ② 試験管内径：78 mm
- ③ 試験管長さ：約10 m
- ④ 流速：0.2 m/s（付着を促すため低流速とした）
- ⑤ 試験管路の設定条件：
 - 4系統ある管路を以下の条件で運転した。

- A系：無処理海水
- B系：炭酸水（pH=6.5）
- C系：炭酸水（pH=6.0）
- D系：無処理海水→炭酸水（pH=7.0）

⑥ 試験場所：

瀬戸内海に面した兵庫県高砂市の当社研究所内

(2) 試験結果

炭酸水（pH=6.0）と無処理海水をそれぞれ110日間通水後

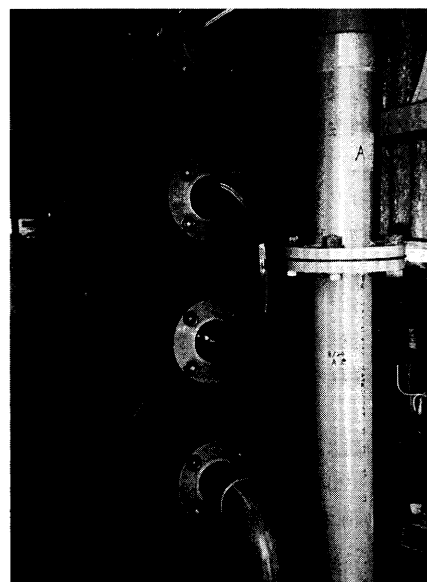


図4 試験装置 実海水を用いた通水試験装置外観を示す。
View of test loop

の試験装置配管内面の汚れ状況を図5に示す。また、代表的な付着生物であるフジツボの各系統ごとの付着個数を図6に示す。図5, 6より明らかなように、pH=6の炭酸水では生物付着が確実に抑制できることが分かる。図6から、炭酸水では無処理海水に比べて明らかにフジツボの付着抑制効果があるが、pH=6.5以上では、若干の付着があることが分かった。

ただし、無処理後に途中からpH=7.0条件でCO₂を注入したD系で付着量が減少したことは、pH=6.5以上でも何らかの抑

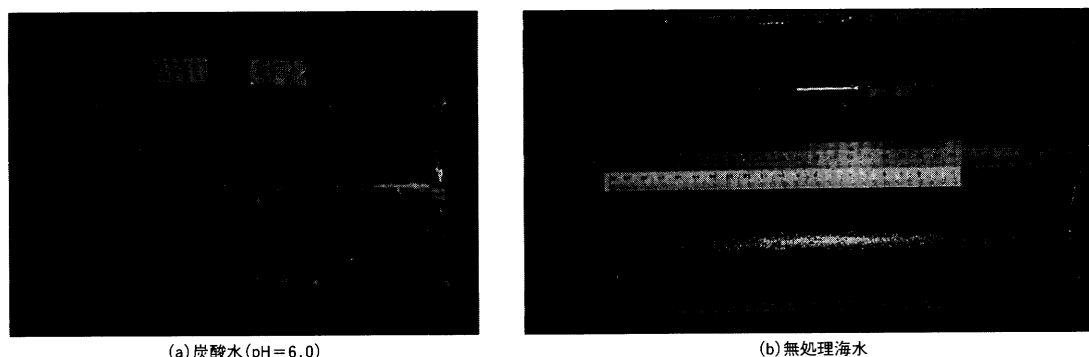


図5 炭酸水と無処理海水の配管内汚れ状況の比較（通水110日後） 通水110日後における配管内生物付着量の炭酸水と無処理海水の比較を示す。
Inner phase of pipe after 110 days test, (a) seawater with CO₂ injection adjusted pH=6.0 (b) normal seawater

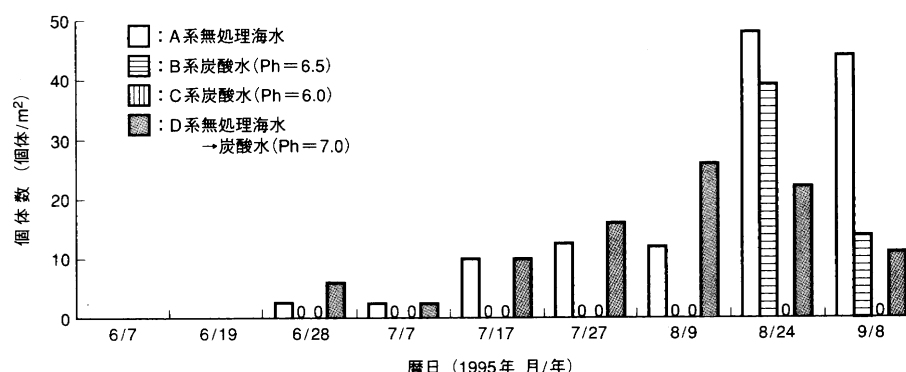


図6 フジツボの各系統ごとの付着個数 代表的な汚損生物であるフジツボの付着個数の経時変化を、A～Dまで各系統ごとに比較して示す。
Population change of adhering barnacles during test period

止効果が期待されると考えられる。

4. 今後の課題と将来展開

以上のように、生物の付着活性が高い春から夏にかけての約半年間の炭酸水通水試験により、炭酸水が生物の付着、成長抑制に非常に効果の高いことが分かった。この手法を実際に発電所に適用する場合の海水系統の候補を以下に示す。

- (1) 100 万 m³/h 規模大容量海水：取水口、放水口、循環水管
- (2) 100～1 000 m³/h 規模中容量海水：2 次系（補機等）冷却水
- (3) 1 m³/h 以下の小容量海水：CWP 循環水細管

上記海水系統へ適用する際の課題を以下に示す。

- (1) 海水系にアルミ黄銅を用いている場合、炭酸水の注入により pH が 6.5 以上になると腐食速度は海水の 10 倍以上に増大するので、Ti 等耐食性のある材料への変更などの対策が必要と考えられる。
- (2) 炭酸水を大量に継続的に注入することによる漁業問題を含む海洋環境への影響評価。
- (3) 使用した CO₂ が大気へ放出しないことの確認。
- (4) pH=7 の運転条件のランニングコストは、塩素注入法に比べて同等である。しかし、確実な付着防止を期待できる pH=6 の運転条件では、既存手法よりもコストアップになる可能性が高い。

よって、以下のようなランニングコスト低減の検討が今後の課題である。

- ① 炭酸ガス注入量適正化
- ② フジツボ、イガイ等の生物学的特性を考慮した炭酸ガスの間欠

注入法の適用

③ 発電所からの低コスト回収炭酸ガス⁽¹⁰⁾の使用

今後、生物を殺すことなく海生物の付着を防止する環境に優しい手法の実用化のために努力していきたい。

参 考 文 献

- (1) 電気化学協会海生生物汚損対策懇談会編、海生物汚損対策マニュアル、技報堂出版（1991）p.237
- (2) 平井ほか、海洋生物清掃ロボットの開発、三菱重工技報 Vol.20 No.5（1983）p.532
- (3) Phennington, J. T. et al., A Simple Nontoxic Method for the Decalcification of Living Invertebrate Larvae, J. Exp. Mar. Biol. Ecol., Vol.130（1989）p.1
- (4) 石田ほか、高濃度の炭酸ガスがコイ心電図に及ぼす影響、環境科学総合研究所年報 Vol.5（1985）p.55
- (5) 満田ほか、炭酸ガスのコイに及ぼす影響(1)；コイの生理学的諸因子の変動、環境科学総合研究所年報 Vol.1（1981）p.23
- (6) Booke, H. E. et al., Sodium Bicarbonate, An Inexpensive Fish Anaesthetic Organisms, Fish-Cult. Vol.40（1978）p.11
- (7) Post, G. Prog., Carbonic Acid Anesthesia for Aquatic Organisms, Fish-Cult. Vol.41（1979）p.142
- (8) Mitsuda, H. et al., Effects of Carbon Dioxide on Carp, J. Nutr. Sci. Vitaminol. Vol.26（1980）p.99
- (9) 山本、貝類の炭酸ガスの固定とその能力を調べる、R & D News Kansai, No.314（1993）p.25
- (10) 飯嶋、排煙脱炭技術と EOR への適用における経済性、三菱重工技報 Vol.35 No.6（1998）p.410