

## —戦略プロジェクト研究—

# 海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発

## —海水の浄化効率向上のための技術開発—

(その2：ゼオライトによるアンモニア吸着剤の開発)

環境・機能材料科 秋月俊彦・木須一正・増元秀子  
(連携機関) 総合水産試験場・工業技術センター

### 要 約

海外へ活魚を輸出するため、活魚水槽の浄化効率向上を目的として、ゼオライトによるアンモニア吸着剤の開発を行った。原料には県内で排出されるフライアッシュを用い、転動造粒とジオポリマー技術により粒状の固化体を作製した。それを90℃で24hrアルカリ水溶液処理することでゼオライト粒を作製した。人工海水中のアンモニア濃度は、ゼオライト粒充填カラムを通過させることにより、約30%低下することがわかった。さらに、活魚輸送装置にアンモニア添加の天然海水を循環させる実験においても、ゼオライト粒充填カラムを接続することにより、ゼオライト粒未充填に比べアンモニア濃度を約2.5倍減少できることがわかった。

キーワード：フライアッシュ、ジオポリマー、ゼオライト、海水中アンモニア吸着

## 1. はじめに

県産活魚を海外へ輸出するために、海上における輸送技術、特に鮮度保持技術の向上が求められている。本県では国内消費地への活魚輸送は既に実績があり、総合水産試験場と工業技術センターが活イカを国内消費地へ高密度輸送する技術も開発している。一方、中国市場への輸送には活魚を3～7日間生存させる必要があることから、輸送期間の長期化への対応が必要となる。特に魚が排泄するアンモニアは、水槽中でその濃度が上がると、魚自身を死滅させてしまうため、常に低濃度に抑えておく必要がある。

当センターではこれまで、フライアッシュから水熱処理により、人工ゼオライトを合成する研究<sup>1)</sup>や、フライアッシュからジオポリマー固化体を作製する研究<sup>2)</sup>などを行ってきた。さらに前報<sup>3)</sup>では、フライアッシュから作製したジオポリマー固化体を、適切な濃度の水酸化ナトリウムと塩化ナトリウム混合水溶液で処理することで、アンモニア吸着能に優れ

た人工ゼオライト(フォージャサイト)を選択的に合成できることも確認している。

そこで、本研究では上記技術をスケールアップしフライアッシュから、人工ゼオライト粒を作製した。さらに、実際の活魚輸送装置で、魚が排泄するアンモニアの代わりにアンモニア試薬を用いて、合成した人工ゼオライト粒による海水中のアンモニア濃度の抑制の効果について検討したので報告する。

## 2. 実験方法

### 2.1 粒状人工ゼオライトの作製

原料のフライアッシュに、水酸化ナトリウムと珪酸ソーダから調製した硬化液を加え、混合の後、転動造粒により粒状の成形体を作製した。それを80℃、相対湿度80%で24hr養生することで、ジオポリマー造粒固化体が得られた。

造粒固化体50gを、3Nの水酸化ナトリウム(NaOH)と1Nの塩化ナトリウム(NaCl)混合溶液500ml中、90℃で24hr処理を行った。室温まで

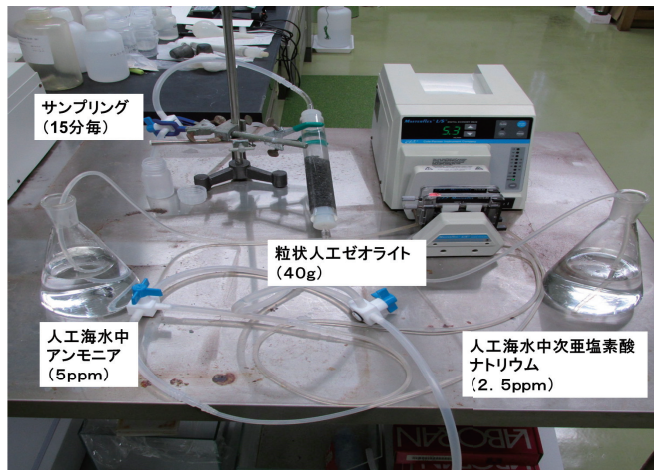


図1 アンモニア吸着試験装置

冷却後、充分水洗を行い、60℃で乾燥の後、得られた試料についてX線回折測定により生成物の同定を行った。

## 2.2 流通法による人工ゼオライトのアンモニア吸着試験

合成した粒状人工ゼオライト(以後、ゼオライト粒という)による、海水中のアンモニア濃度の影響について確認するため、図1に示す流通試験装置を用いて検討を行った。

ゼオライト粒40gを透明な樹脂パイプに入れ、そこにアンモニア5ppmの人工海水と、次亜塩素酸ナトリウム2.5ppmの人工海水を、空間速度6(hr<sup>-1</sup>)になるよう同流速で混合・通水した。樹脂パイプを通り、排出される人工海水を15min間隔でサンプリングを行い、分光光度計を用いた検量線法により、残留アンモニア濃度の測定を行った。

## 2.3 活魚輸送装置を用いたゼオライト粒のアンモニア吸着試験

活魚輸送試験装置にバイパス配管で外付けのカラムを取り付けた(図2)。

これにより、図3に示すように、水槽中の海水を循環しながら浄化を行う。まず粗ゴミを物理除去し、電解槽で次亜塩素酸を一定量ずつ発生させることで、アンモニアを無害化する、その後、バイパス配管を通り、カラムへと入り、カラムには作製したゼオライト粒を入れた場合と、入れない場合でその影響を比較した。その後、魚に有害で余分な次亜塩素酸を活性炭からなる吸着槽で吸着させ水槽へ循環さ

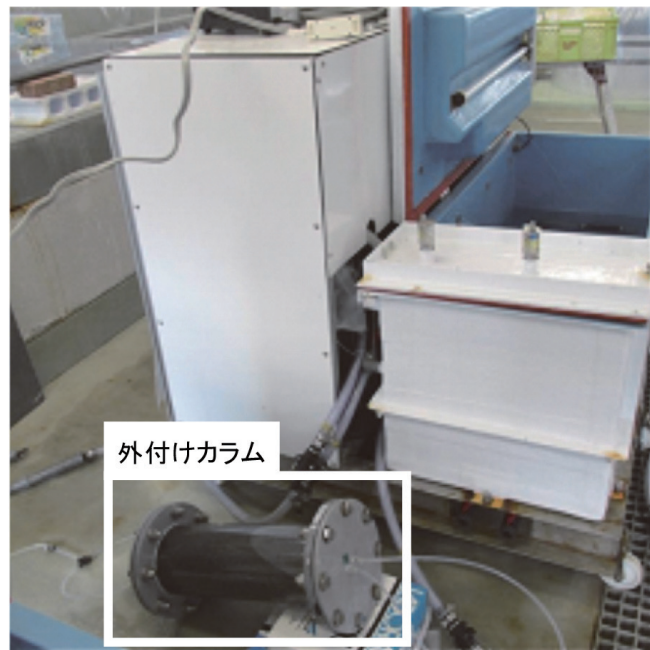


図2 活魚輸送装置に取り付けたバイパス配管と外付けカラム(ゼオライト粒充填)

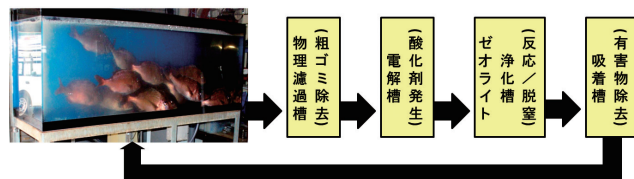


図3 水槽中の海水循環による浄化処理

せる。今回は活魚輸送試験装置の水槽に天然の海水100Lを入れ、魚が排出するアンモニアの代わりにアンモニア試薬を添加することで、アンモニア濃度5ppmの海水を調製した。その後、図3の流れで海水を循環させ、15min間隔でカラム出口と、水槽中心部の海水をサンプリングし、分光光度計を用いた検量線法により、残留アンモニア濃度の測定を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 ゼオライト粒の合成

水熱処理後、乾燥した粒状試料を粉砕して、X線回折装置により測定した結果を図4に示す。

図4より、ゼオライト(フォージャサイト)の生成が確認されたため、ジオポリマー造粒体に同様の水熱処理を施すことで、4kgのゼオライト粒を作製した。

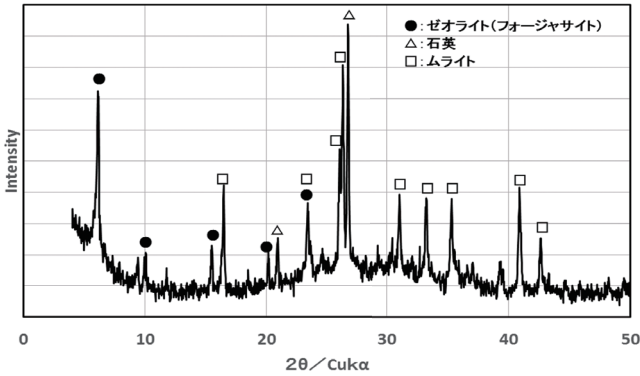


図4 水熱処理後試料のXRDパターン

### 3.2 流通法でのゼオライト粒によるアンモニア減少効果

流通法により人工海水中のアンモニアと次亜塩素酸ナトリウムの反応に及ぼすゼオライト粒の影響について検討した結果を図5に示す。

試験開始当初は、ゼオライト粒の有無による、アンモニア濃度の開きが大きい。その後、時間の経過とともに、その差は小さくなるが、100min以降でも約30%の濃度差が認められた。この濃度差が発生した要因の1つには、ゼオライト粒により吸着されたアンモニアが、次亜塩素酸ナトリウムと効率的に反応・分解することでアンモニア濃度が減少したのではないかと考えられる。

### 3.3 流活魚輸送装置を用いたゼオライト粒によるアンモニア減少効果

活魚輸送装置による実際の輸送に準じた条件で、アンモニア添加の天然海水を循環した場合の、外付

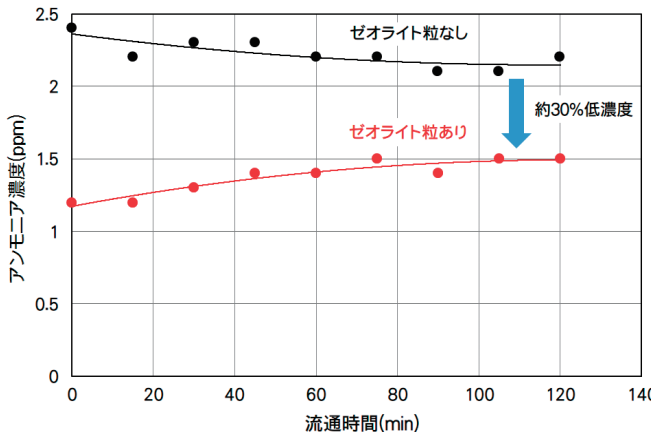


図5 流通法におけるゼオライト粒の有無によるアンモニア濃度の変化

けカラム出口におけるアンモニア濃度減少率を図6に示す。なお、電解装置から次亜塩素酸は経過時間0 minの最初のサンプリング後から、電源を入れ発生させた。その結果、ゼオライト粒なしでは、150min後も50～60%のアンモニア減少率であるのに対し、ゼオライト粒ありでは、50min後にはアンモニア減少率100%となり、アンモニアは検出されなくなった。また、活魚輸送装置の水槽内のアンモニア濃度に関して、図7に示すように、180min後にはゼオライト粒の有無で、アンモニア減少率が約2.5倍と大きく影響することがわかった。このように、実際の活魚輸送装置による天然の海水を用いた場合も、アンモニア濃度の減少に、ゼオライト粒の効果が大きいことが確認できた。

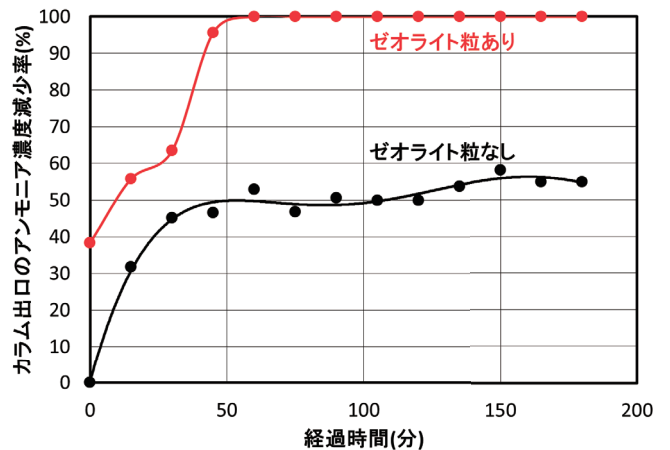


図6 ゼオライト粒の有無によるカラム出口のアンモニア濃度減少率の変化

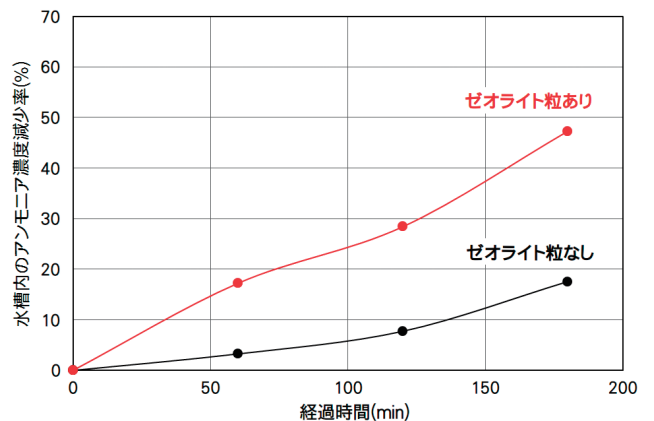


図7 ゼオライト粒の有無による水槽内のアンモニア濃度減少率の変化

## 4. まとめ

フライアッシュを原料にジオポリマー造粒固化体を作製し、その後、水熱処理することでゼオライト粒を合成した。そのゼオライト粒を用いて、本研究で得られた知見は次のとおりである。

- (1) フライアッシュから作製したジオポリマー造粒固化体に、3Nの水酸化ナトリウムと1Nの塩化ナトリウム混合溶液中、90℃で24hr水熱処理を行った結果、ゼオライト（フォージャサイト）が生成することがわかった。
- (2) 流通法により人工海水中のアンモニアと次亜塩素酸ナトリウムの反応に及ぼすゼオライト粒の影響について検討した結果、ゼオライト粒を充填することで、残留アンモニア濃度が約30%低下することがわかった。
- (3) 活魚輸送装置におけるアンモニアを添加した天然海水での試験においても、水槽中のアンモニア濃度はゼオライト粒未充填に比べ約2.5倍減少することが分かった。

## 参考文献

- 1) 永石雅基、山口典男、木須一正、池田 攻、中邑義則、「低温反応プロセスを用いた無機系廃棄物からの機能性材料の開発」、長崎県窯業技術センター研究報告、第58号、pp.1-6(2010)
- 2) 永石雅基、山口典男、「無機廃棄物を活用した機能性材料の製品開発」、長崎県窯業技術センター研究報告、第60号、pp.14-22(2012)
- 3) 秋月俊彦、木須一正、永石雅基、「海外輸出に向けた活魚輸送技術の開発」、長崎県窯業技術センター研究報告、第61号、pp.9-11(2013)