

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560512

研究課題名(和文) ハロゲン酸化物の電解還元処理に関する研究

研究課題名(英文) Research on removal of halogen oxide anions by electrochemical reduction

研究代表者

岸本 直之 (KISHIMOTO NAOYUKI)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号：00293895

研究成果の概要(和文): 水道水の消毒副生成物である臭素酸イオン等のハロゲン酸化物イオンの新たな制御法として電解還元法を開発・検討した。電極材料の選定試験を行った結果、銅が臭素酸還元用電極材料として優れていると評価された。銅メッシュ電極を用いて水道水の臭素酸処理実験を実施したところ、処理に要する直流電力量は 0.64kWh/m^3 と評価された。また、従来法では処理に数時間を要したのに対し、開発した方法では数分程度の処理時間で水道水質基準値まで処理でき、本法の有効性が示された。

研究成果の概要(英文): A new control technology for halogen oxide anions such as bromate ion were developed. This technology is based on the electrochemical reduction. Cyclic voltammetry of several electrode materials revealed that copper was suitable to cathodic material for bromate reduction. Then treatment of tap water using a two-compartment electrolytic flow cell with a copper mesh cathode was performed at the optimal condition. As the result, DC power consumption for removal of bromate ion from 100 to $10\ \mu\text{g/L}$ was estimated to be $0.64\ \text{kWh/m}^3$ and treatment time required was only 7.7 minutes, which was much shorter than biological activated carbon based techniques. Thus this method was thought to be a promising technology for bromate control.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：水質システム工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：消毒副生成物，電解還元，臭素酸，ハロゲン酸化物

1. 研究開始当初の背景

水道水に関して、これまでに塩素消毒に伴う消毒副生成物であるトリハロメタン等の発生が問題となり、各地の浄水場では、オゾン処理や活性炭処理等の高度浄水プロセス

が導入されつつある。また、市民サイドでも浄水器の普及が進み、トリハロメタン等の問題は一時期に比べれば、沈静化しつつあるように思われる。しかし、一方で、オゾン処理の導入は新たな消毒副生成物問題を引き起

こしている。すなわち臭素酸に代表されるハロゲン酸化物問題である。臭素酸はトリハロメタンの代表であるクロロホルムと同じく、IARC によりグループ 2B (人に対して発ガンの可能性がある) に分類されており、我国の水道水質基準や WHO の水道水質ガイドラインでは $10\mu\text{g/L}$ 以下という厳しい基準が定められている。臭素酸は塩素消毒によっても生成することが報告されており、その対策が要求されている。また、臭素酸と類似構造を持った塩素酸についても消毒剤である次亜塩素酸の不純物として水道水に混入し、健康影響が懸念されている。

これらハロゲン酸化物の処理技術については、活性炭処理の研究例が多い。しかし、臭素酸除去について「効果は認められない」という報告から「7~96%除去」というものまで、結果に大きな相違が認められる。臭素酸については、生物活性炭による研究も行われ、例えば 37~41%の除去率が報告されているが、これらの手法については、研究事例毎の差が大きく、その不確実性の解消と処理時間の短縮が実用上の課題として残されている。

2. 研究の目的

上記背景を踏まえ、より確実性が高く、短時間で処理可能な手法として、本研究では電解還元処理に着目した。電解還元によるハロゲン酸化物の処理は有望な処理法と目されているが、一方で、研究例がほとんど見当たらない。そこで、本研究では、サイクリックボルタンメトリーを用いたハロゲン酸化物還元電極材料の選定、人工溶液を用いた電解還元条件の検討、および水道水を用いた処理機能評価を行い、ハロゲン酸化物イオンの無害化処理における電解還元法の実現可能性を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 電極材料の選定

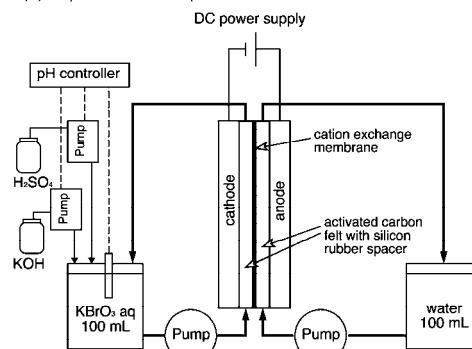
検討対象とした電極材料は真鍮、ニッケル、チタン、アルミニウム、銅、亜鉛、ステンレス (SUS304)、鉛、鉄、白金、ホウ素添加ダイヤモンドである。これらの電極を作用電極に、白金電極を対電極に、飽和 Ag^+/AgCl 電極を参照電極に用い、掃引速度は 50mV/s 、繰り返し回数は 10 回に設定してポテンショスタット (北斗電工 HSV-100) を使って電流-電位曲線を得た。使用した溶液は $0.1\text{M K}_2\text{SO}_4$, $0.1\text{M K}_2\text{SO}_4+1/300\text{M KBrO}_3$, $0.1\text{M K}_2\text{SO}_4+1/300\text{M KClO}_3$ である。

(2) 人工水を用いた電解還元条件の検討

連続式電解セルを試作し、人工水を対象と

した臭素酸イオン処理実験を実施した。還元電極には活性炭フェルト (表面積 99m^2) もしくは銅メッシュ積層電極 (0.142m^2) を用いた。活性炭フェルト電極を例として連続式電解セルの概要を図 1 に示す。図 1 は銅メッシュ積層電極を用いた場合も電極材料が異なる以外は基本的に同じ構造のものを用いた。

(a) Experimental setup



(b) Structure of electrolytic flow cell

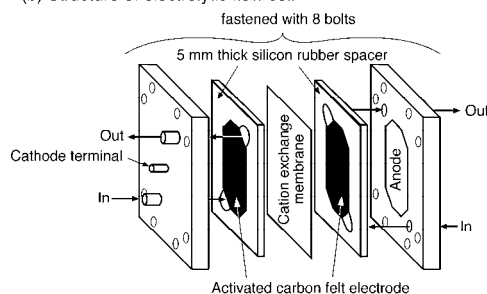


図 1. 連続式電解セルの構造 (BrO_3^- 処理実験)

被処理水には 0.100mM KBrO_3 もしくは 0.079mM KBrO_3 溶液を用いた。カソード室の有効容積は活性炭フェルト電極使用時に 8.2cm^3 、銅メッシュ積層電極使用時に 15.0cm^3 であった。

(3) 水道水を用いた処理機能評価

臭素酸カリウムを $100\mu\text{g/L}$ となるように添加した水道水を用いて試作電解セルの処理機能を評価した。活性炭フェルト電極を用いた場合は pH を 2.0 に調整し、銅メッシュ積層電極を用いた場合は pH 調整を行わなかった。

4. 研究成果

(1) 電極材料の選定

臭素酸イオンを例として、サイクリックボルタンメトリーによって得られた電流-電位曲線の一例を図 2 に示す。測定時の水温は 24°C 、pH は 5.8 であった。

白金電極は臭素酸還元反応の触媒活性がない電極材料であり、図 2 に示すように臭素酸カリウムの添加の有無で電流-電位曲線はほとんど変化しなかった。図は示さないが、チタンやアルミニウム、鉛、ホウ素添加ダイヤモンド電極も同様であった。特にホウ素添加ダイヤモンド電極はその広い電位窓から

その有効性が期待されたが、残念ながら、臭素酸還元反応には有効ではなかった。

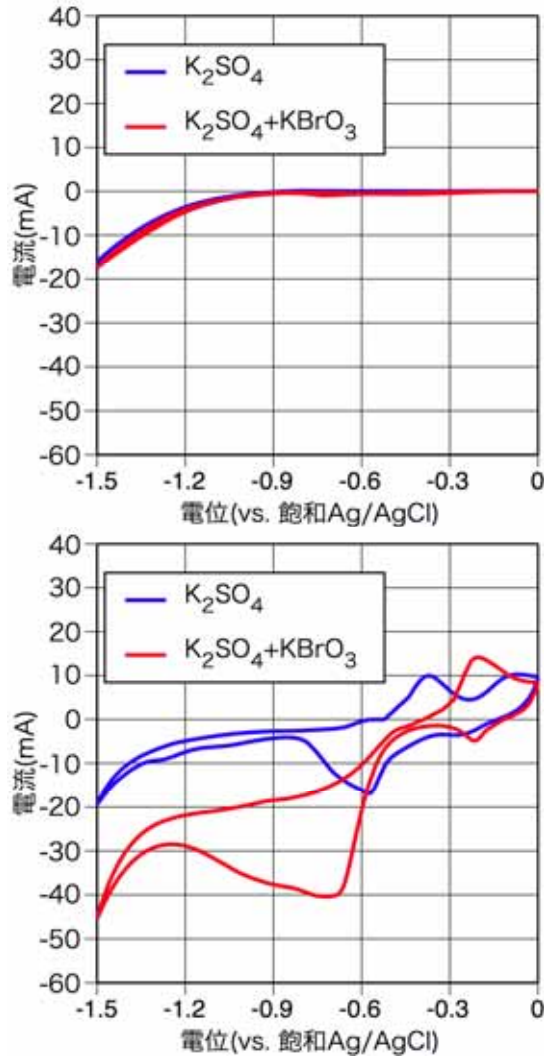


図 2. 電流-電位曲線の一例

ニッケルや鉄電極は臭素酸カリウムの添加によって全体的に還元電流が増大する傾向が見られたが、還元ピークは認められず、臭素酸還元反応の触媒効果は小さいと考えられた。

一方、銅、真鍮、亜鉛、ステンレスでは臭素酸カリウムの添加により特定の電位範囲において顕著な還元電流の増大が認められた。亜鉛は-1.4V (vs. 飽和 Ag⁺/AgCl, 以下同じ) 以下で、銅は-0.6V 以下で還元電流が増大し、真鍮は亜鉛と銅の中間的な曲線を描いた。これは真鍮が亜鉛と銅の合金であるためであると考えられた。ステンレスは-0.6V 以下で還元電流の増大が認められたが、ステンレスの材料である鉄やニッケルにはそのような効果は認められなかったことから、もう一つの材料であるクロムの影響を受けている可能性が示唆された。

これらの結果、特に還元電流の増大効果が大きかった銅を還元電極候補に選定した。な

お、塩素酸においても同様に銅電極が有望であると判断された。

(2)人工水を用いた電解還元条件の検討

図 3 に活性炭フェルト電極を用いて 100mL の 0.1mM KBrO₃ 溶液を還元処理したときの臭素酸イオン濃度と臭化物イオン濃度の経時変化を示す。コントロールとして電解を行わなかった実験結果も図示した。図 3 より、電解セルに通水するだけで電解を行わなかった場合、臭素酸イオンの除去および臭化物イオンの生成は認められず、活性炭フェルト自体に還元作用はないことが分かる。一方、電解を行った場合は、臭素酸イオンの濃度減少とそれに対応する臭化物イオンの濃度上昇が認められ、電解還元により臭素酸イオンが臭化物イオンに還元無害化されていることが分かる。

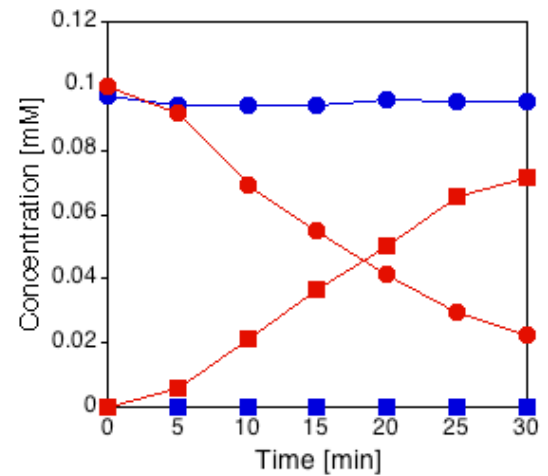
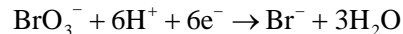


図 3. 電解還元処理に伴う臭素酸イオン・臭化物イオン濃度変化 (青：非電解時，赤：電解時，○：臭素酸，□：臭化物イオン)

図 4 に電解還元反応の電流効率の pH 依存性を示す。電解還元反応は溶液 pH の低下とともに進行しやすくなり、pH2 では 8.7%に達した。一方で、pH 中性付近では電流効率は 1%以下の非常に小さな値となり、活性炭フェルト電極は臭素酸イオンの還元電極には不向きであると考えられた。臭素酸イオンの電解還元反応は以下のように表される。



よって、酸性条件では化学平衡が右に傾き、電解還元反応が促進されると考えられた。

次に、銅メッシュ電極を用いた場合の臭素酸イオン電解還元反応の電流効率の電解電流依存性を図 5 に示す。使用した溶液の pH は 5.8 であった。図 5 より、pH5.8 と中性付近の pH であるにもかかわらず、全ての電流条件において図 4 に示した活性炭フェルト電極を中性付近で用いた場合よりも高い電流効率を示しており、銅が臭素酸イオンの還元

に関して触媒活性が高いことが分かる。一方、電流効率は電解電流に依存し、電解電流が小さいほど向上し、電解電流が0.03A以下の範囲では7~8%程度を示した。電流密度の低下に伴う水の電気分解の抑制によるものと考えられた。

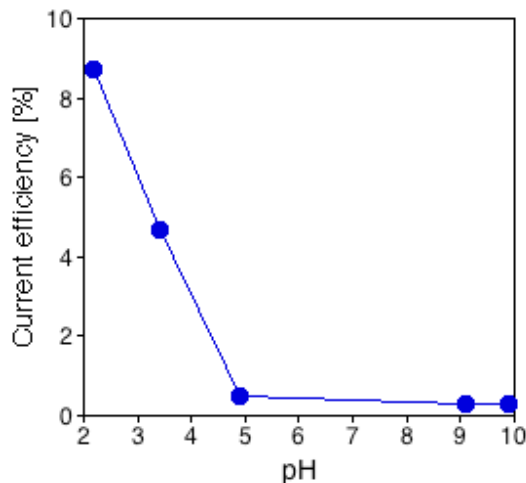


図4. 臭素酸イオン電解還元電流効率のpH依存性（活性炭フェルト電極使用）

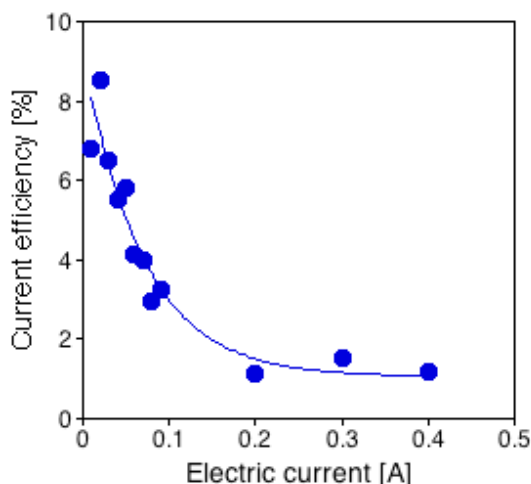


図5. 臭素酸イオン電解還元電流効率の電解電流依存性（銅メッシュ電極使用）

(3) 水道水を用いた処理機能評価

水道水の処理に電解還元法を適用する場合、可能な限り水道水への添加物は少なくする必要がある。人工水による実験の結果、活性炭フェルト電極はpH調整を必要とするため適用が難しく、中性付近で利用可能であった銅メッシュ電極の方がより適していると判断された。そこで、ここでは銅メッシュ電極を用い、水道水処理に適用した結果について報告する。

実際の浄水場でのプロセスは連続式のプロセスである。一方、本研究で試作した電解セルは小さなものであるため、十分な電解セル内滞留時間（処理時間）を確保することが

難しい。そこで、一度電解セルを通水して処理した溶液を再度電解セルに通水することで、小さな電解セルをカスケード式に連結した流通式反応器を想定した実験を実施した。初期臭素酸イオン濃度は臭素酸カリウムを水道水に添加することで100 $\mu\text{g/L}$ と水道水質基準の10倍の値に設定した。使用した電解セルは人工水の処理実験で使用したものと同じものを用い、電解電流を0.03Aに設定した。

図6に水道水を処理したときの処理時間と臭素酸イオン濃度の関係を示す。図6より処理時間の増大とともに臭素酸イオン濃度は減少した。図7に臭素酸イオン残存率の片対数プロットを示す。図6、図7より、臭素酸イオン濃度変化は臭素酸イオン濃度の0次反応であらわされるか、擬一次反応で表されるか判断が難しいが、電流効率は0.1%程度であり、人工水の場合よりも明らかに小さいことから、濃度依存性がある擬一次反応と考えることが妥当であると判断された。擬一次反応速度定数は 0.0050 s^{-1} であり、この値から100 $\mu\text{g/L}$ の臭素酸イオンを含む水道水を水道水室基準値である10 $\mu\text{g/L}$ まで低減するのに要する処理時間（電解セル内滞留時間）は461秒と推定された。本実験における電解セル有効容積は15.0 mL、電解電圧は2.5Vであったことから、水道水1 m^3 を処理するのに要する直流電力は0.64kWh/ m^3 と評価された。

従来の生物活性炭を用いる方法では、生物機能を発揮させるために電子供与体を加える必要があり、かつ長い処理時間（一般に数時間以上）が必要である。これらの条件はいずれも添加物を減らし、大量の水を短時間で処理しなければならない浄水プロセスへの適用が困難であることを示している。一方、本研究で示した電解還元処理法は数分程度の処理時間で処理が完了し、添加物も必要としないことから、従来の生物活性炭法等と比較して、優位性が高いと考えられた。

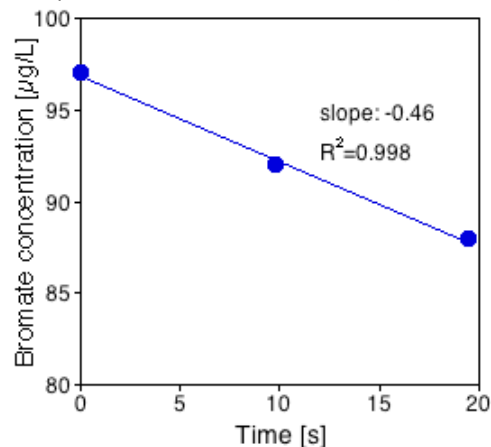


図6. 水道水添加実験における臭素酸イオン濃度と処理時間の関係（銅メッシュ電極使用）

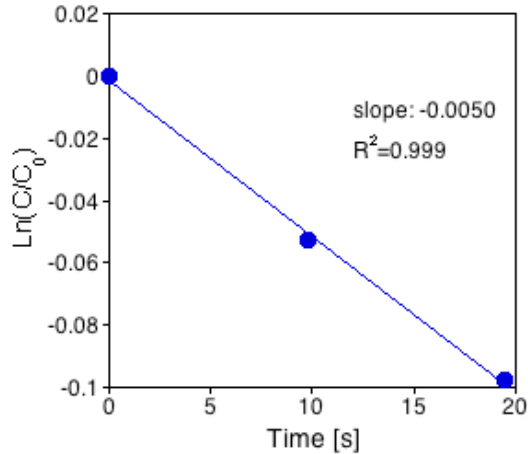


図7. 水道水添加実験における臭素酸イオン残存率と処理時間の関係 (C: 臭素酸イオン濃度, C₀: 初期臭素酸イオン濃度)(銅メッシュ電極使用)

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Naoyuki Kishimoto, Nobuaki Matsuda, Bromate ion removal by electrochemical reduction using an activated carbon felt electrode, Environmental Science & Technology, 査読有, Vol.43, No.6, 2009, 2054-2059.

[学会発表](計2件)

岸本直之, 山下真貴子, 大久保総一郎, 中山明, 水野史章, 塩素酸イオンの電解還元処理の実現可能性, 第45回日本水環境学会年会, 2011年3月20日, 北海道, 北海道大学

岸本直之, 松田伸明, 臭素酸イオンの電解還元処理に関する研究, 第43回日本水環境学会年会 2009年3月17日 山口県, 山口大学

6. 研究組織

(1)研究代表者

岸本 直之 (KISHIMOTO NAOYUKI)
龍谷大学・理工学部・教授
研究者番号: 00293895

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし