

光触媒による臭素酸イオンの分解

五ノ井浩二、野口寛、田川良彦、佐藤茂雄

株明電舎 総合研究所 環境研究部
東京都品川区大崎2-1-17

概要

光触媒による臭素酸イオン(以下 BrO_3^-)分解の基礎検討として、酸化チタン光触媒を用いた室内実験を行った。その結果、処理後に臭素イオン(以下 Br^-)が生成していることから光触媒反応により BrO_3^- は Br^- に還元されることが確認できた。またこの還元反応ではpHや共存物質が大きく影響し、特にpHは酸性環境ほど BrO_3^- の分解が早く、共存物質としての NO_2 存在下では NO_2 の酸化反応に伴い BrO_3^- 還元速度の上昇が見られた。さらに Br^- 生成の際、オゾン処理過程において Br^- から反応中間体として生成する次亜臭素酸及び次亜臭素酸イオンなどの中間生成物や副生成物の蓄積も見られなかった。

キーワード

光触媒、酸化チタン、臭素酸イオン、還元反応、pH依存

1. はじめに

近年水処理において塩素消毒による副生成物の発ガンリスクが高いことから、オゾン処理などの高度浄水処理が導入されつつある。しかしこのオゾン処理において処理原水に臭素イオン(以下 Br^-)が含まれている場合、その Br^- がオゾンによって酸化され発ガン性物質である臭素酸イオン(以下 BrO_3^-)が生成される。国際がん研究機関(IARC)はこれをグループ2B(発ガン性物質の可能性であるもの)に分類し、生涯発がんリスクを 10^{-5} 、 10^{-6} とした場合の BrO_3^- の水道中の許容濃度はそれぞれ $0.5 \mu\text{g/L}$ 、 $0.05 \mu\text{g/L}$ と見積もった。またWHOではこれらの値を基にしてリスクレベルを計算し、分析レベルを考慮した上で $25 \mu\text{g/L}$ のガイドライン値を、さらにEPAでは $10 \mu\text{g/L}$ のガイドライン値を設定した。

オゾン処理によって生成する BrO_3^- は、その挙動や生成を抑制する方法について数多くの報告がある¹⁾²⁾³⁾。しかし生成した BrO_3^- の除去方法についての報告は少ない。そこで筆者らは生成した BrO_3^- の除去方法として酸化チタン(以下 TiO_2)を用いた光触媒処理に着目し、その処理特性について検討した。さらに今回は BrO_3^- 分解のpH依存性や共存物質依存性についても検討を加え、その結果から反応メカニズムの解明を試みた。

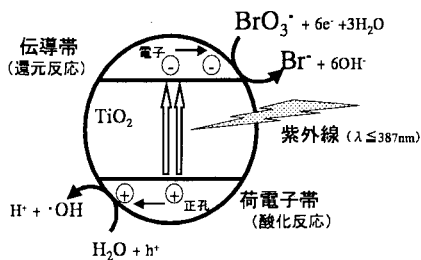


Fig.1 光触媒の反応メカニズム

2. TiO_2 の光触媒特性

光触媒固有の吸収波長以下の光を当てると、触媒内部の荷電子帯にある電子が励起されて伝導帯に移行し、その電子が抜けた跡には正孔が生成する。この電子が拡散により光触媒表面に達すると還元反応に寄与し、同様に正孔が表面に達すると酸化反応に寄与する二つの反応が進行する(Fig.1)。しかし、実際にはこれら電子と正孔の一部は表面に達するまでに欠陥など種々のトラップに捕まるか、あるいは再結合を起こすため反応効率が低下してしまう。同様のことは表面でも生じる。

TiO_2 は主としてアナターゼとルチルの二つの結晶型をもつが、光触媒活性はアナターゼのほうが大きい。アナターゼのバンドギャップは 3.2eV で、これは波長 387nm の光に相当する。すなわちアナターゼ型の TiO_2 にお

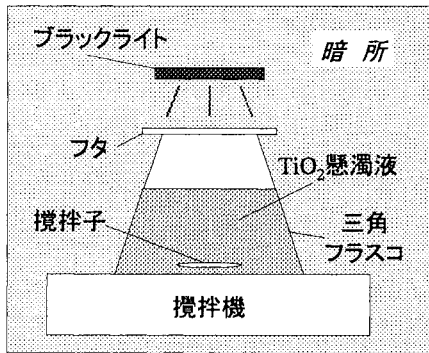


Fig. 2 実験装置概要

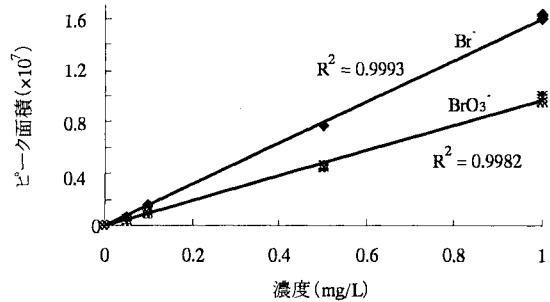


Fig. 3 イオンクロマト検量線

いて光触媒機能を得るためには387nmより短波長の光源で照射することが必要である。今回は、このアナターゼ型の光触媒を用いて BrO_3^- 分解特性評価を行った。

3. 実験方法

3-1. BrO_3^- 分解のpH依存

実験装置の概要をFig.2に示す。実験は実験系を6系統設け、反応有効容量200mL、 BrO_3^- 初期濃度0.2mg/L、 TiO_2 濃度0.2mg/mL、水温25°C、UV(ブラックライト)照射下で実施した。pHは、 H_2SO_4 溶液またはNaOH溶液を用いて $\text{pH}4 \pm 0.2 \sim \text{pH}7 \pm 0.2$ となるように調整した(Table1)。pH調整の際、 TiO_2 の馴化に伴いpHが変化するので、pH調整30分後に再度pHの確認を行った。また BrO_3^- の濃度調整には和光純薬製イオンクロマトグラフ用 BrO_3^- 標準液を、光触媒 TiO_2 は日本アエロジル製P-25を使用した。サンプリングはUV照射後0, 5, 10, 20, 40分に行い、 $0.45 \mu\text{m}$ のフィルターを用いて TiO_2 を除去後に分析を行った。

BrO_3^- と Br^- はイオンクロマトグラフ法を用いて測定した。条件は以下に示す。また定量にはFig.3の検量線を用いた。

機種: Dionex DX-AQ オートサプレッサー付
 カラム: Dionex AS9HC(ガードカラムAG9HC)
 溶離液: 57.7mM NaOH溶液
 流量: 1.0 mL/min
 検出器: 電気伝導度検出器
 注入量: 100 μL

Table1 実験条件1

反応槽	I	II	III	IV	V	VI
BrO_3^-				1mg/L		
pH ± 0.2	4	5	5.5	6	6.5	7
TiO_2				0.2mg/mL		

3-2. BrO_3^- 分解の共存物質依存

今回は特に BrO_3^- の共存物質として NO_3^- または NO_2^- を添加した実験結果について報告する。実験装置は3-1に準じ、4系統使用した。それぞれの反応槽の実験条件をTable2に示す。原水の濃度調整には和光純薬製イオンクロマトグラフ用 BrO_3^- 標準液、及び NaNO_2^- 、 NaNO_3^- をもちい、それぞれの濃度が所定の濃度になるように調整した。反応系はそれぞれの初期pHが 5 ± 0.2 となるように H_2SO_4 を用いてpH調整を行った。pH調整の際、 TiO_2 の馴化に伴いpHが変化するので、pH調整30分後に再度pHの確認を行った。

Table2 実験条件2

反応槽	I	II	III	IV
1mg BrO_3^- /L	○	○	○	○
1mg NO_2^- /L	×	○	×	○
1mg NO_3^- /L	×	×	○	○
pH	5 ± 0.2			
TiO_2	0.2 mg/mL			

またTiO₂は粉末(ST-01:石原産業製)を用いた。

原水量、TiO₂濃度そしてUV照射時間はいずれの系においても300mL、0.2mg/mL、60分とした。サンプリングは陰イオン濃度分析用試料をUV照射前とUV照射後0、5、10、15、20、30、40、60分に5mLずつ採取した。またサンプリングの際には、懸濁させたTiO₂を除去するため0.45μmのろ紙を用いて試料のろ過を行い、その後測定時まで冷蔵保存した。試料の分析は、イオンクロマトグラフ法によりBrO₃⁻、Br⁻、NO₂⁻、及びNO₃⁻の濃度を測定した。分析条件、測定に用いた検量線は3-1項に準じた。

4. 実験結果と考察

4-1. BrO₃⁻分解のpH依存

Fig.4に各pH毎のBrO₃⁻の濃度変化を示す。BrO₃⁻の分解速度はpHが酸性側ほど大きくなりpH5の時に最大となった。TiO₂の界面電位はpHによりFig.5のように変化することが知られている。すなわちアナターゼ型のTiO₂の等電点(電荷が0になる点)はおよそpH6.1なのでそれよりも低いpHではTiO₂表面は水中のH⁺に覆われてプラスに帯電することになる。よってpH5の条件では、等電点よりも低いpH環境のためTiO₂表面がプラスに帯電し、陰イオンであるBrO₃⁻がTiO₂表面に引きつけられやすくなり容易に分解されたと考えられる。

しかしpHをさらに4まで下げるとBrO₃⁻の分解速度が逆に低下してしまう。これはpHが低下することにより、さらに多くのH⁺イオンがTiO₂表面を覆い、これがBrO₃⁻とTiO₂の接触を妨げるためと考えられる。

光触媒を用いて物質の処理を行う場合、処理される物質が光触媒と接触することが反応の大前提となる。BrO₃⁻のようなイオン物質を対象とした場合、処理を行いやすくするため今回行ったようにpHを調整する方法が処理効率を向上させる有効な一方法と考えられる。

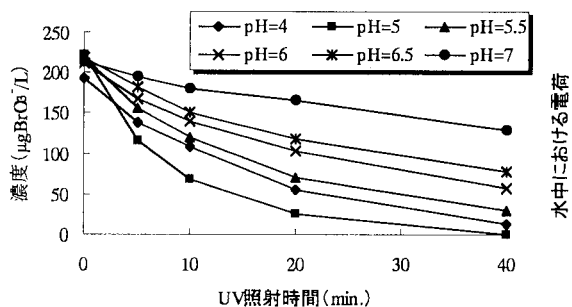


Fig.4 BrO₃⁻分解のpH依存性

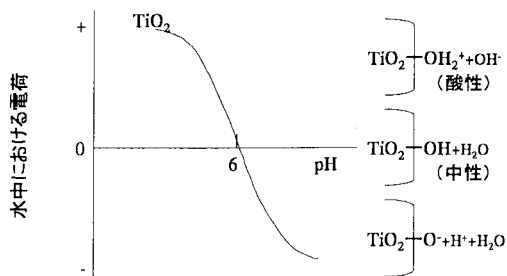


Fig.5 TiO₂の界面電位

4-2. BrO₃⁻分解の共存物質依存

共存物質は、水環境を考えたときの含有頻度の高さと、BrO₃⁻と混合させたときの分析のしやすさを考慮してNO₃⁻とNO₂⁻を選定した。Fig.6に種々の系についてBrO₃⁻の濃度変化を示す。BrO₃⁻の分解速度はBrO₃⁻+NO₂⁻系が一番大きく以下BrO₃⁻+NO₂⁻+NO₃⁻系、BrO₃⁻+NO₃⁻系、BrO₃⁻単独系の順であった。それぞれの系におけるBrO₃⁻分解速度定数をTable3に示す。処理系内にNO₂⁻が存在することによりBrO₃⁻の分解速度が単独系に比べ約2倍程度大きくなっている。NO₂⁻は光触媒によりNO₃⁻へと酸化される(Fig.7)ことから、NO₂⁻の酸化に伴いBrO₃⁻の還元分解が促進されたと考えられる。前にTiO₂光触媒処理反応の特徴として酸化/還元反応が対で起こることを述べた。今回の結果はそれを裏付け、光触媒表面で起こるそれぞれの酸化/還元反応がお互いの反応に影響を及ぼし反応効率を左右してい

Table3 BrO₃⁻分解速度定数

	I	II	III	IV
速度定数 (1/min)	0.043	0.097	0.045	0.080

ると考えることができる。

また BrO_3^- の分解について、その分解過程は、 $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{BrO}^- \rightarrow \text{Br}^-$ と考えることができ、Fig.8に示すように BrO_3^- から Br^- への分解は、理想的に進行し、新たな副生成物が生じないことも確認できた。

5. まとめ及び今後の展望

我々は、光触媒反応を促進させる操作として、4-1では光触媒と処理対象物質の接触効率を上げることを挙げた。さらに4-2では還元反応の効率を上げるために酸化反応を操作することが有効であることも明らかにした。

今回の実験で得られた知見を以下に示す。

① 光触媒による BrO_3^- の分解は、pHが下がるほど分解速度が上昇しpH5の時に最高となった。これはpHの低下により TiO_2 の表面電荷がプラスに帯電し、 BrO_3^- が TiO_2 表面に引き寄せられやすくなったためと考えられる。

② BrO_3^- 単独系と $\text{BrO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 混合系における BrO_3^- の分解速度を比較すると、混合系のほうが単独系に比べ速度定数で約2倍の大きさとなった。これは NO_2^- の酸化により生成した正孔を有効に使うことで BrO_3^- の還元が促進されたと考えられる。

③ BrO_3^- の分解に伴い同モルの Br^- 濃度が増加したことから、 BrO_3^- は分解され速やかに Br^- へと還元されることが明らかとなった。

今回ここに報告した結果は、処理環境をうまく制御することにより、光触媒反応を効率よく行うことが可能であることを示したと言える。今後は TiO_2 の表面処理または光触媒反応器の改良等により光触媒反応のさらなる高効率化を目指し、水処理分野への実用化を適えていきたい。

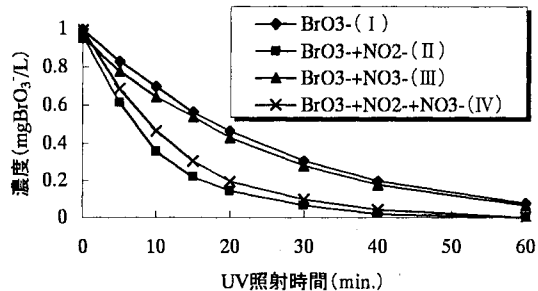


Fig.6 BrO_3^- 濃度変化

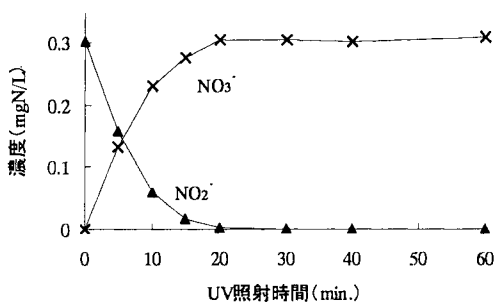


Fig.7 反応槽IIにおける NO_3^- と NO_2^- の濃度変化

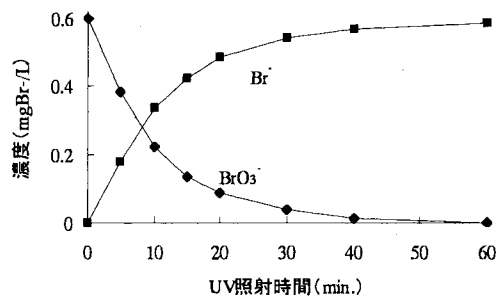


Fig.8 BrO_3^- と Br^- の濃度変化

参考文献

- 1) 宮田雅典、寺島勝彦: 高度浄水処理過程における臭素酸イオンの生成とその挙動、水道協会雑誌、第66巻第3号(第750号)、pp16-25(1997)
- 2) 浅見真理、相沢貴子、眞柄泰基: オゾン処理による臭素酸イオンの生成における共存有機物の影響、水環境学会誌、第19巻 第11号、pp930-936(1996)
- 3) 柴田信勝、茂庭竹生: 促進酸化法における臭素イオンのフミン質分解に及ぼす影響と臭素酸イオン生成の制御、水環境学会誌、第22巻 第5号、pp409-414(1999)