

## 固定化光触媒による水中臭素酸イオンの分解

日本上下水道設計(株) 正会員 黒田啓介

東京大学大学院工学系研究科 正会員 片山浩之、フェロー 大垣眞一郎

**1. はじめに** 高度浄水処理の一つであり、臭気物質の分解、マンガンの酸化、消毒効果などの多くの利点をもつオゾン処理過程において、副生成物として発癌性のある臭素酸イオン( $\text{BrO}_3^-$ )の生成が懸念されている。本報告では、固液分離工程を必要としない固定化光触媒とブラックライトを用いて臭素酸イオンを分解し、速度論的解析を行った。反応速度機構の理解のため通常浄水処理で現れる濃度の約 1000 倍の濃度レベルでの実験を行った。光触媒を用いた浄水処理には懸濁系と固定化系があるが、懸濁系での処理は固液分離の作業が必要なため実用化が難しい。そこで本研究では光触媒をガラス円板に担持させた固定化光触媒を用いた。

光触媒反応の反応速度は、多くの研究により一般に(式 1)の Langmuir-Hinshelwood の速度式(以下 L-H 式とする)に従う<sup>(1)</sup>。

$$r \equiv \frac{dC}{dt} = -k \frac{KC}{1+KC} \quad (\text{式 1})$$

C: 基質濃度、r: 反応速度、k: 反応速度定数、K: 反応物質の吸着定数

この式は、基質が高濃度るとき 0 次反応に、低濃度るとき 1 次反応に近似されることを表す。

また、試料の pH は触媒表面の電位を変え、イオンの吸着性に影響を与える。

**2. 実験方法と実験内容** 臭素酸イオンの測定にはイオンクロマトグラフィーを用いた。溶離液には炭酸ナトリウム溶液を、検出器には電気伝導度検出器を用いた。また、塩化物イオンと溶出時間が重なるため、試料中に塩化物イオンを含む場合には銀カートリッジ(Lida 社製 - 西尾工業)に通水し、塩化物イオンを除去して測定した。光触媒円板は、パイレックスガラス円板をコーティング剤(テイカ製 TKC-303 触媒)中に沈め、30mm/min で引き上げて 300 °C で 1 時間焼成したものをを用いた。なお、TKC-303 の等電点(後述)は pH5 と報告されている<sup>(2)</sup>。反応装置は、内部の直径 10cm、高さ 2cm の円筒形のガラスの上面に石英板を、下面に光触媒円板を取りつけたもの(シャーレ型反応装置)を用い、光源にはブラックライトを用いた。実験において試料体積は 100ml、スターラーの回転数は 150rpm、紫外線線量率は波長 360nm において 3000  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$  に設定した。

光触媒 TKC-303 とブラックライトを用いた明条件、光触媒のみで光を当てない暗条件、ブラックライトのみの対照条件で臭素酸イオン分解実験を行った。

$\text{HNO}_3$  と  $\text{KOH}$  を用いて試料の pH を 3, 5, 7 の 3 条件に設定し、pH と臭素酸イオン分解速度の関係を調べた。実験は pH3 において 3 回、pH5, 7 において 2 回行った。pH7 の条件においては、初期濃度を 5, 10, 25, 50, 100mg/l の 5 段階に設定してそれぞれ 2, 3 回実験を行い、初期反応速度を求めた。初期濃度と初期反応速度の関係から非線形回帰により L-H 式の各係数を求めた。

共存物質が存在する系での臭素酸イオン分解について調べるため、多摩川河川水に臭素酸イオンを添加して実験を行った。原水は 2000 年 12 月 10 日に東京都世田谷区の玉川浄水場内の着水井で採水された水を 0.45  $\mu\text{m}$  孔のろ紙でろ過し、臭素酸イオンを加えて初期濃度を 25mg/l に設定した。実験の前後で、TOC、E260 や各種陰イオンの濃度変化の測定もあわせて行った。臭素酸イオンの測定においては銀カートリッジを用いて塩化物イオンを除去した。

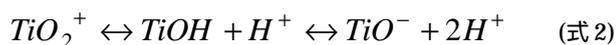
**3. 結果および考察** (1) 分解の確認 TKC-303 触媒を用いて臭素酸イオンを分解した結果を図 1 に示す。結果から、光触媒とブラックライトを用いて臭素酸イオンの分解が可能であることがわかった。また、ブラックライト照射なしの条件で濃度減少が起きていないことから、臭素酸イオンの濃度減少は吸着ではなく分解であることがわかった。

(2) pH の初期反応速度への影響 pH を変えた実験で得られたデータから直線近似を用いて初期速度を求め、図 2 に示した。結果は、pH3, 5, 7 のどの条件においても臭素酸イオンの分解が確認された。3 つの pH 条件において初期反応速度に大きな差はなかったが、pH5 の条件において最も大きかった。

キーワード: オゾン処理、固定化光触媒、臭素酸イオン

連絡先: 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1、katayama@env.t.u-tokyo.ac.jp

低 pH において反応速度が大きくなる理由には、触媒表面の帯電状態が挙げられる。触媒表面の帯電状態は、触媒の等電点の pH と溶液の pH の大小によって (式 2) のように変化する。



等電点とは、触媒表面の電位(ゼータ電位)が 0 になるときの pH であり、溶液の pH が等電点の pH より高い(低い)とき、(式 2)が右(左)に傾き、触媒表面が負(正)に帯電し、陽(陰)イオンが吸着しやすくなる。よって、陰イオンである臭素酸イオンは pH3 の条件において最も吸着性が高まる。

逆に、高 pH において反応速度が大きくなる理由には、OH ラジカル生成による正孔の消費が挙げられる。臭素酸イオンの分解は触媒表面の電子による還元反応であり、この反応がうまく進むためには正孔側の酸化反応が同時に進むことが重要である。正孔側では  $\text{h}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{OH}\cdot$  の反応が起こっており、高い pH において反応が促進される。よって、低 pH での臭素酸イオンの吸着性の向上と、高 pH での酸化反応促進による還元反応促進という、二つの要因の重ねあわせにより、pH5 において初期反応速度が最大となったことが考えられる。

(3) L-H 式の係数の算定 初期濃度を変えた実験では、L-H 式への適用から  $k=1.68(\mu\text{M}/\text{min})$ 、 $K=1.05 \times 10^{-2}(\mu\text{M}^{-1})$ を得た。それらの結果を合わせて図 3 に示す。実際のオゾン処理施設で生成する可能性のある  $10 \mu\text{g}/\text{l}(0.079 \mu\text{M}) \sim 50 \mu\text{g}/\text{l}(0.394 \mu\text{M})$ の臭素酸イオン濃度では、L-H 式において十分低濃度であり、図-3 の回帰曲線を外挿すると反応速度係数  $0.0176(1/\text{min})$ の 1 次反応に近似できる。

(4) 河川水中での反応 多摩川河川水に臭素酸イオンを添加した試料での実験結果を図 4 に示す。各条件での初期反応速度は、純水に臭素酸イオンを添加したものがもっとも初期反応速度が大きく ( $0.147(\text{mg}/\text{l}/\text{min})$  以下単位略)、多摩川河川水に臭素酸イオンを添加したものは、明条件 ( $0.035$ 、 $0.078$ )、暗条件 ( $0.031$ )の差はほとんどなく、臭素酸イオンはほとんど分解されていないといえる。これは河川水中に共存する様々な物質が光触媒反応による臭素酸イオンの分解を阻害しているといえる。他の水質指標としては、E260 が明条件で減少し、暗条件では一定であった。TOC、硝酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオンはどの条件でも一定であった。

尚、すべての各実験を通して、触媒の劣化による触媒活性の低下は見られなかった。

4.まとめ 固定化光触媒(ティカ製 TKC-303)とブラックライトを用いて臭素酸イオンの分解が可能であった。溶液の pH3, 5, 7 の条件では、pH5 において最も初期反応速度が大きかった。5~100mg/l において初期反応速度は L-H 式に従い、 $k=1.68(\mu\text{M}/\text{min})$ 、 $K=1.05 \times 10^{-2}(\mu\text{M}^{-1})$ を得た。実際の河川中に含まれるような共存物質が含まれる試料中では、臭素酸イオンの分解が阻害を受ける。

## 参考文献

- (1) Turchi, Ollis; "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants; Mechanisms involving Hydroxy Radical Attack" J. Catal., 122, 178-192(1990)
- (2) 今泉圭隆ら「固定化光触媒の表面近傍における水中有機物質の分解反応速度の解析」第 37 回環境工学フォーラム講演集 (2000)

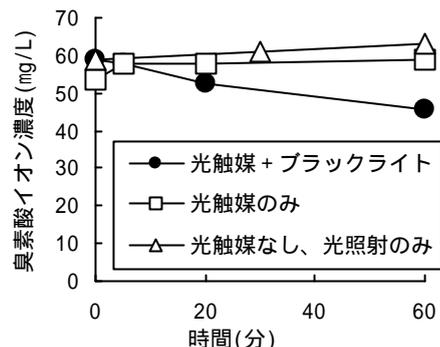


図1 光触媒による臭素酸イオンの分解実験

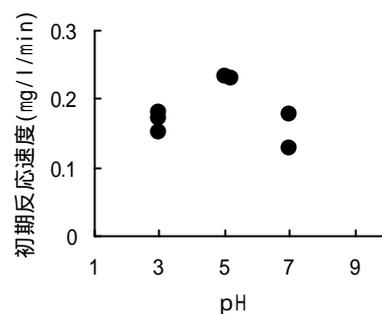


図2 pHと初期反応速度

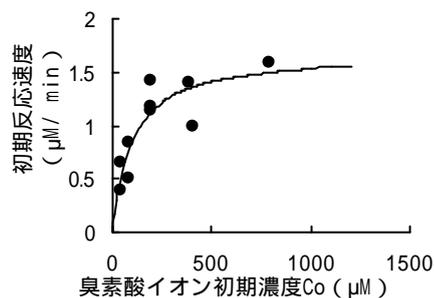


図3 初期濃度と初期反応速度、L-H式

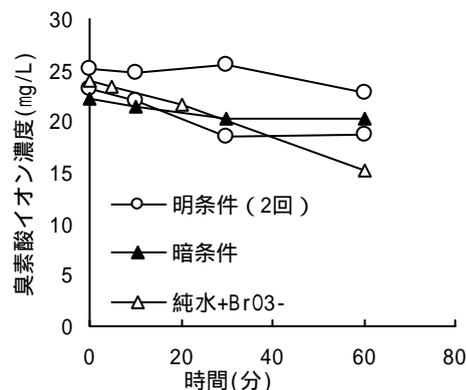


図4 多摩川河川水中での臭素酸イオンの濃度変化