

電解オゾン生成器における塩化物イオンによる オゾン生成への影響の検討

岩本卓治, 祖父江和治 (化学技術部環境エネルギーグループ)

1. はじめに

近年, 一般家庭へ普及しているポータブル型電解オゾン水生成器において, その性能評価 (溶存オゾン濃度の正確な測定) と, NaCl 添加が及ぼす影響を検証した既報¹⁾について概説する。

日本の水道水には遊離塩素が含まれるため, 正確なオゾン濃度測定には塩素の影響を受けないアシッドクロムバイオレット K (ACVK) 法²⁾が不可欠である。しかし, 実務現場では塩素の影響を受けるよう素滴定法²⁾やインジゴ法²⁾などの誤った測定法が散見され, 正しい濃度が把握されていない現状があった。一方, 一般家庭にある NaCl を添加して電気伝導度を高めることで, オゾン生成が促進されるのではないかといった相談が当所に寄せられることもあった。しかしながら, このような NaCl 添加が実際のオゾン生成特性や測定系に及ぼす影響については検証が必要であった。

これに対し既報¹⁾では, 適切な測定法 (ACVK 法) を用いた評価の重要性を示した上で, NaCl 添加時の電解による溶存オゾン濃度挙動と, それがオゾン生成に及ぼす影響を明らかにし, オゾン水生成器の的確な性能把握につながる知見を得た。本稿では, この NaCl 添加時の電解特性に関する知見を中心に報告する。

2. 実験方法

既報¹⁾における電解時の挙動評価は, 図 1 に示す実験装置を用いて行われた。110 mL スクリュー管瓶に被処理水 100 mL を入れ, 市販のペンタイプ電解オゾン水生成器を浸漬させた。電解処理は水温 23 ± 1 °C で約 40 秒間行い, 処理中は溶液を 400 rpm で撹拌した¹⁾。

なお, 既報¹⁾では 7 種類の被処理水を用いて実験を行っているが, 本報告における現象の説明においては, そのうち 5 種類の水溶液 (水道水および電気伝導度を調製した NaCl 添加水溶液) を対象とすることで最低限の解説が可能であるため, これらを抜粋して評価を行った。本実験に供したベースとなる水道水の水質特性を表 1 に, この水道水に NaCl 添加量を変化させた 5 条件の各被処理水の電気伝導率および pH を表 2 に示す。なお, 表 1 の水質データは既報¹⁾に示された 3 条件のうち本報告の評価対象となる 1 条件を抜粋したものであり, 各水質項目の測定方法については, 本報告において新たに付記した。また, これら表 2 の各数値は既報¹⁾より抜粋したものである。

電解処理後の評価項目としては, 吸収スペクトル ACVK

法による溶存オゾン濃度, 吸収スペクトルおよび DPD 吸光度法による遊離塩素濃度とした¹⁾。

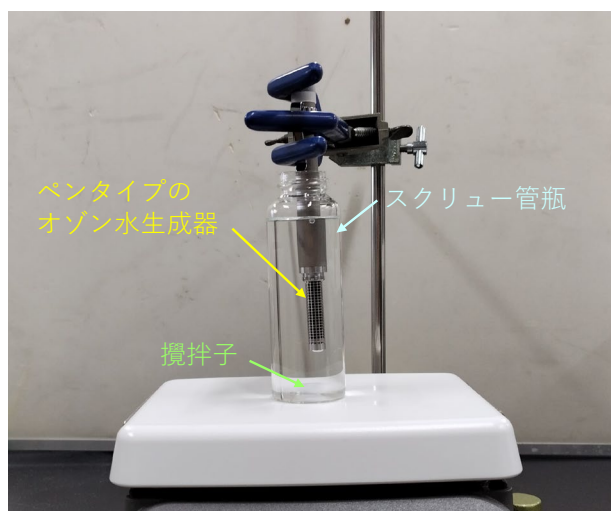


図 1 実験装置

表 1 電解に供した水道水の水質
(既報¹⁾より 1 条件を抜粋)

水質項目	測定値	測定方法
F ⁻	< 0.1 mg/L	イオンクロマトグラフ法
Cl ⁻	8.8 mg/L	イオンクロマトグラフ法
NO ₃ ⁻	3.6 mg/L	イオンクロマトグラフ法
SO ₄ ²⁻	22 mg/L	イオンクロマトグラフ法
遊離塩素	0.26 mg/L	DPD吸光度法
NPOC ^{※)}	0.41 mg/L	燃焼触媒酸化方式TOC計
pH	7.2	ガラス電極法

※) 不揮発性有機炭素濃度

表 2 水道水に NaCl を添加した被処理水の電気伝導度
および pH (既報¹⁾より 5 条件を抜粋)

	被処理水100 mL中 のNaCl添加量(g)	電気伝導度 (mS/m)	pH
Run1	0	14.4	7.2
Run2	0.01	34.0	7.2
Run3	0.05	108	7.2
Run4	0.1	197	7.2
Run5	0.2	379	7.3

3. 実験結果および考察

3.1 電解処理水の生成種評価および濃度挙動

表 2 に示す被処理水を電解した際の処理水の吸収スペクトルを図 2 に、電解処理水における溶存オゾン濃度 (ACVK 法で測定) と遊離塩素濃度 (DPD 吸光光度法で測定) の関係を図 3 に示す。なお、これらの図は既報¹⁾のデータを基に本報告の評価に必要な 5 条件 (Run1~Run5) を抜粋して再作図したものである。

(1) 吸収スペクトルによる生成種の評価

水道水のみ (NaCl 添加量 0 g, 表 2 の Run1) を電解した処理水は 258 nm 付近に吸収極大波長を示した (図 2)。これは溶存オゾンの吸収極大波長²⁾と一致していた。また、この時の溶存オゾン濃度は 0.40 mg L^{-1} であった¹⁾。

次に、水道水に NaCl を添加した被処理水 (表 2 の Run2~Run5) の電解処理水について、同様に図 2 の吸収スペクトルから変化を調べた。NaCl 添加量が増加することで、吸収極大波長が長波長側へとシフトし、特定の添加量において 292 nm 付近に吸収極大波長を示した。さらに NaCl を増加させた場合には、吸収極大波長は変化せず、吸光度のみが増加した¹⁾。

先行研究において、次亜塩素酸ナトリウム溶液の吸収スペクトルは中性付近で 236 nm と 292 nm に吸収極大を持つこと³⁾、および塩化物イオンを含む水道水を電解すると次亜塩素酸が生成すること⁴⁾が報告されている。本実験においても NaCl を添加した場合には、電解オゾン生成器によって次亜塩素酸が生成したと考えられた¹⁾。

(2) 溶存オゾン濃度と遊離塩素濃度の関係

一方、NaCl 添加量を変えた時の電解処理水中における溶存オゾン濃度と遊離塩素濃度の関係 (図 3) を見ると、NaCl 添加量が増加するにつれて溶存オゾン濃度は減少し、逆に遊離塩素濃度は増加することを確認した。また、NaCl の添加量によってはオゾンと遊離塩素が共存している領域があると考えられた¹⁾。

但し、ここで示した遊離塩素濃度は DPD 吸光光度法で測定した値であり、DPD 試薬はオゾンとも反応する。したがって、溶存オゾンが同時に検出されている NaCl 添加量の範囲においては、示された数値にオゾンによる影響が含まれていることを考慮しなければならない¹⁾。

こうした測定上の特性を踏まえても、本実験結果から、電解時のアノードではオゾン生成反応と塩素生成反応が競合していると考えられた。被処理水中の Cl^- イオン濃度が増加したことで、オゾン生成よりも塩素生成の反応が支配的になったと推測された¹⁾。

3.2 遊離塩素共存化における溶存オゾン濃度測定法の提案

前節の知見から、水中に Cl^- が存在する環境下で電解オゾン水生成器を用いた場合には遊離塩素が副生することがわかった。したがって、そのオゾン水中の溶存オゾン濃度は、遊離塩素の影響を受けない ACVK 法で測定する必要がある。

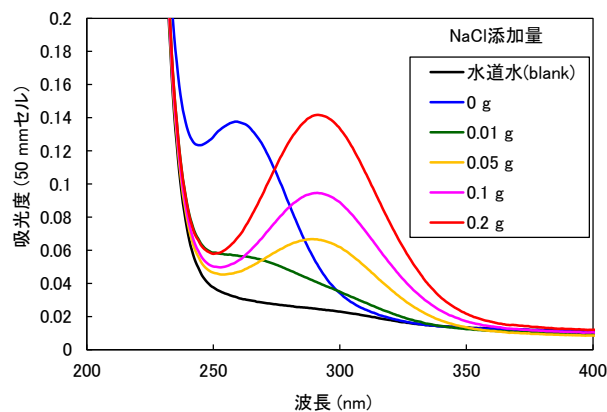


図 2 電解処理水の吸収スペクトル (既報¹⁾のデータを基に 5 条件を抽出して筆者再作図)

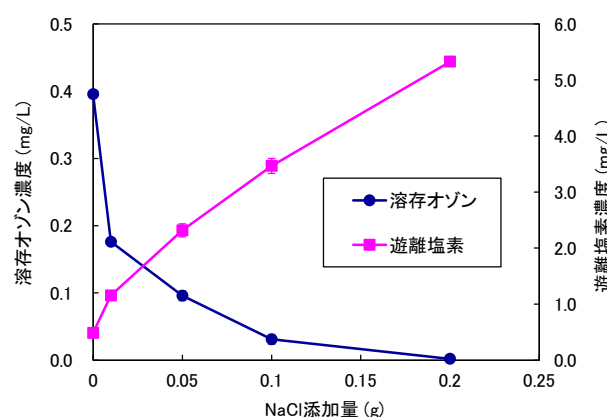


図 3 NaCl 添加量に対する各成分濃度の変化 (既報¹⁾のデータを基に 5 条件を抽出して筆者再作図)

4. おわりに

本研究では、水道水への NaCl 添加が電解生成物に及ぼす影響を検討した。その結果、水道水への NaCl 添加量の増加はオゾンの生成に寄与しないばかりか、その濃度を減少させ、結果として遊離塩素が副生するだけであることを明らかにした。

このように、遊離塩素が副生する環境下においては、よう素滴定法やインジゴ法などの塩素の干渉を受ける測定法では溶存オゾン濃度を正確に把握することが困難となる。よって、遊離塩素の影響を受けずに選択的な測定が可能な ACVK 法を適用する必要がある。

【参考文献】

1. 岩本卓治ら, 医療・環境オゾン研究, 29(4), 151-159(2022)
2. 特定非営利活動法人日本オゾン協会, オゾン濃度測定方法—改訂版, 17-29(2016).
3. S. Nakagawara et al., *Anal. Sci.*, 14, 691-698(1998)
4. 石岡久道ら, 富士時報, 76, 133-136(2003)

【外部発表】 口頭発表 2 件, 論文発表 1 件