

酸化還元電位差を用いた環境改善技術の検討*

松本英之**・岡本 拓**

キーワード ①酸化還元電位差 ②還元環境 ③硫化水素 ④環境改善 ⑤エネルギー回収

要 旨

環境中に存在する酸化還元電位差を用いて、還元環境の改善と電気エネルギーの回収を目的とした技術を確認するために、基礎的な検討を行った。硫化ナトリウム溶液等を用いた模擬還元環境の酸化実験では、得られる電流は微小であったが、電解水の循環やセルの多層化により得られる電力を上昇させることができた。また、環境中の還元状態にある河川および内港の底質を用いて還元環境解消実験を行ったところ、底質表層の酸化が確認できた。さらに、外部電力を印加することにより酸化が促進できる可能性が示唆された。

1. はじめに

環境中には閉鎖性水域や廃棄物が搬入される最終処分場など、還元的な雰囲気のある場所がある。このような還元環境においては、硫酸還元菌が硫酸イオンを還元することにより硫化水素の発生や硫化物を含んだ黒色の浸出水が発生するなどの現象が起きる¹⁻⁵⁾。このため、これらの現象が周辺環境に及ばないように、漏出防止、浸出水の処理等を行って安全を確保している。しかし、多額の費用を要するなど経済的な負担が大きいだけでなく、処分場内の汚染物質が除去されるか、あるいは還元環境が改善されるまで長期間住民の不安が続くという問題が指摘されている^{6,7)}。硫酸還元菌の生育条件は、一般的には栄養源となる有機物および硫酸塩が存在し、pH6.5~8.0の中性域で嫌気性の環境(酸化還元電位が-100mV以下)であることといわれている²⁻⁵⁾。硫化水素の発生が起きるような閉鎖性水域や最終処分場において、有機物や硫酸塩の存在およびpHを制御して硫酸還元

菌の生育を抑制することは容易ではない。そこで、嫌気性の環境を改善するために電位差に着目した。すなわち、酸化還元電位の低い還元環境をアノードとし、酸化還元電位の高い酸化環境をカソードとして、電子の移動を起こすことができれば、酸化還元電位がマイナスの環境をプラスに傾けることが可能となる。また、環境改善と同時に、酸化還元反応の化学エネルギーから変換された電気エネルギーの回収も期待できる。そこで本研究では、酸化還元電位差を用いて還元環境を改善する技術の達成可能性について検討した。

2. 酸化還元電位差利用の予備実験

図1に、酸化還元電位差を用いた環境改善技術の概念を示す。酸化還元電位の低い還元環境にある閉鎖性水域の底質や最終処分場の埋立層内に設置した電極は、アノードとなり酸化反応が起こる。酸化還元電位の高い酸化環境にある表層に設置した電極は、カソードとなり還元反応が起こ

*Studies on the Environmental Improvement Technology based on Redox Potential Differences

**Hideyuki MATSUMOTO, Taku OKAMOTO (広島県立総合技術研究所保健環境センター) Hiroshima Prefectural Technology Research Institute, Public Health and Environment Center

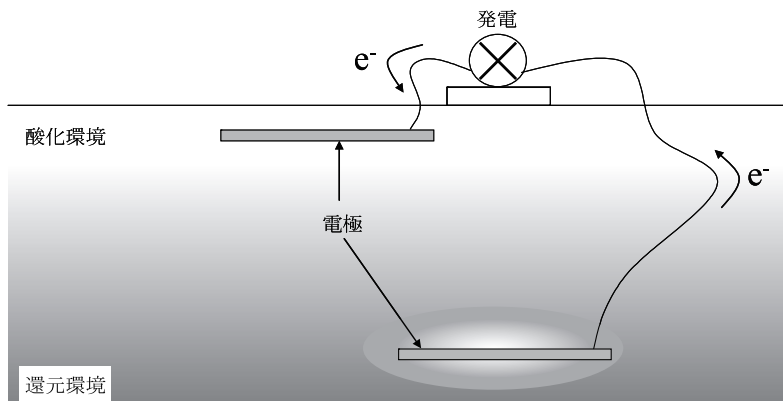


図1 酸化還元電位差を用いた環境改善技術の概念図

る。この時、両極間の電位差を解消するように電子が移動しているため、還元環境は次第に改善されていく。同時に両極間に存在する電位差によって電流が発生する。このような酸化還元電位差の存在する環境において、実際に電気が流れることを確認するため、還元剤である硫化ナトリウム(Na_2S)溶液を用いた模擬還元環境下で予備実験を行った。

2.1 電極素材の検討

2.1.1 実験方法

中央を陽イオン交換膜(旭硝子製セレミオン)で区切った、縦4.5cm、横5cm、高さ25cm、容量各500mlの亚克力製セル(図2)の一方にアノード槽電解液として0.2M硫化ナトリウム(Na_2S)溶液、もう一方にカソード槽電解液として0.2M塩化カリウム(KCl)溶液を満ちし、電極として銅、アルミニウム、白金の板および炭素繊維を挿入し、生じる電圧を測定した。電圧の測定はグラフテック(株)製サーマルアレイコーダWR1000を使用した。

2.1.2 結果および考察

電極の組合せと電圧の測定結果は表1に示すとおり、0.3~1.4V程度の電圧を観測した。しかしアノード槽側に銅板電極を用いた場合、表面に硫黄が析出したり、アルミ電極では気泡が発生するなど、電極が侵され、電極自体が反応してしまう場合があった。そこで、以後の実験では、安価で侵されにくい炭素を電極として用いることとした。実際に使ったのは三菱レイヨン(株)製PYROFIL TR50S12Lという炭素繊維で、繊維径約5 μm の

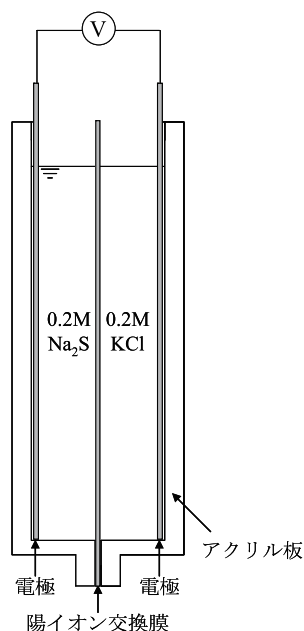


図2 電極素材の検討における予備実験装置

表1 電極の組み合わせと電圧

アノード槽側電極	カソード槽側電極	電圧(V)
Cu	Cu	0.9
Al	Cu	1.4
Al	Pt	1.3
Pt	Pt	0.3
C	C	0.3*

*アノード槽電解液0.5M Na_2SO_4 、カソード槽電解液0.5M KCl

フィラメントを推定約12,000本束にして幅5mm、厚さ0.13mmのテープ状に形成したものである。この炭素繊維をポリエチレン製の格子状支持体に3.6m(0.01 m^2)巻いたものを電極(以下、炭

素繊維電極)として、アノード槽電解液に0.5Mの亜硫酸ナトリウム(Na_2SO_3)溶液、対極のカソード槽電解液に0.5Mの塩化カリウム溶液を用いたときの電圧は約0.3Vとなった。

2.2 硫化ナトリウム溶液の酸化実験

2.2.1 実験方法

図3に実験装置を示す。500mlのビーカーにアノード槽電解液として0.5M硫化ナトリウム溶液を入れ、別の500mlのビーカーにカソード槽電解液として0.5M塩化カリウム溶液を入れて、両者を塩橋で接続した。塩橋は3M塩化カリウム溶液に寒天が1%となるように加え加熱溶解し、軟質塩化ビニルチューブに流し込んで作成した。また、還元液が電極反応以外で酸化することを防ぐため、アノード槽電解液の入ったビーカーのみシール付ポリ袋中に設置し、窒素ガスを0.1L/minの流量で流し続けた。電極は両極とも炭素繊維電極を用いた。同様の実験装置を2組準備し、1組は対照区として回路をオープンにして電流を流さず、他の1組は実験区とし、2日後から回路をクローズさせ電流を流した。電圧の測定はサーマルアレイコーダ、電流の測定は横河電機(株)製デジタルマルチメータ7531-02を使用した。電解液については、電極法により溶存酸素(DO)、pH、酸化還元電位(Eh)を測定した。DOの測定にはDOメータ(セントラル科学(株)製UD-1型)を用いた。pHの測定には東亜DKK(株)製ガラス電極GST-5211C)を校正して用いた。Ehの測定には、あら

かじめキンヒドロソル飽和溶液で指示値の確認をしたORP複合電極(東亜DKK(株)製PST-5721C)を用いて水素電極基準に換算した。

2.2.2 結果および考察

両極間の電圧はオープン状態で0.7V程度を示した。回路をクローズさせ電流が流れると電圧は1.4mV前後で推移した。この時流れている電流は平均1mAであった。電解液の色は、両極とも初めは無色であったが、アノード槽電解液の色が次第に黄色に変化した。カソード槽電解液の塩化カリウム溶液は、図4、5に示すように、DOが低下しpHが上昇した。両電解液中に存在する化学種に関する電極反応と標準電極電位を表2に示す。電子は負電荷を持っており、標準電極電位が負であるほどエネルギーの高い不安定な状態のため、電子を放出する反応が進みやすい。逆に標準電極電位が正であるほどエネルギーの低い安定な状態であるため、電子を受け取る反応が進みやすい。アノード槽電解液中には水素ガスは存在していないため、もっとも酸化されやすいのは硫化物イオン(S^{2-})である。硫化物イオンは(1)式により酸化されるが、硫化ナトリウム溶液中では(2)式により二硫化物イオン(S_2^{2-})として存在するため、溶液の色が変化したと考えられる。カソード槽電解液では電子を受け取る反応が進むが、電子の移動が自発的に起こる場合、必ず負電位から正電位方向となる。カソード槽電解液中には塩素ガスは存在せず、好気的な環境下で自然に酸素が

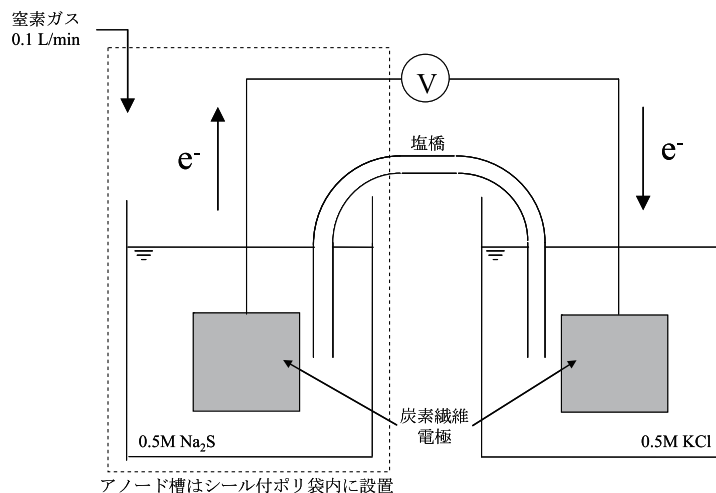


図3 硫化ナトリウム溶液の酸化実験装置

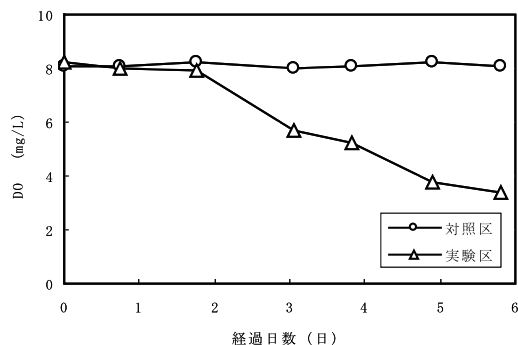


図4 カソード槽におけるDOの経時変化

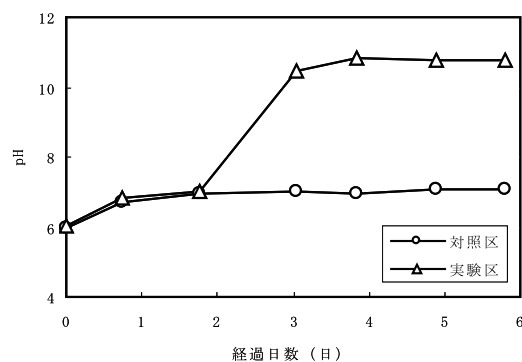


図5 カソード槽におけるpHの経時変化

表2 水溶液中における標準電極電位 E° (25°C)⁸⁾

電極反応	E°/V
$2H_2O + 2e^- = 2OH^- + H_2(g)$	-0.8281
$S + 2e^- = S^{2-}$	-0.476
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.00000
$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0.401
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	1.229
$Cl_2(g) + 2e^- = 2Cl^-(aq)$	1.3583

供給されることから、溶存酸素が還元される反応が進むと考えられる。ここで、カソード槽電解液である塩化カリウム溶液はほぼ中性で、水素イオン濃度が $10^{-7}M$ と低いため、(3)式により溶存酸素が還元され水酸化イオンが生成し、DOの低下とpHの上昇が起こったと考えられる。しかし、流れている電流は微小で、図6に示すように、アノード槽電解液のEhにはあまり変化が見られず、還元環境の解消には至っていない。

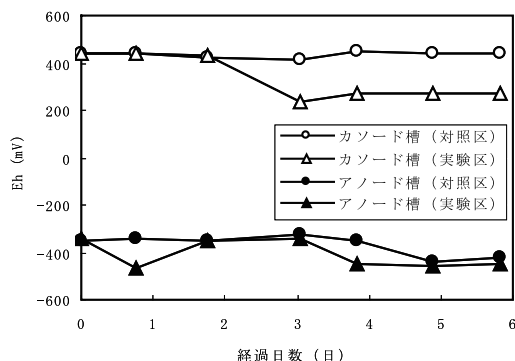
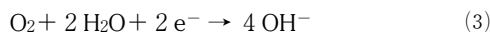


図6 硫化ナトリウム溶液の酸化実験におけるEhの経時変化



この点については、電極の抵抗や反応速度、イオンの拡散速度などの要因により内部抵抗が高くなっていると考えられ、さらなる検討が必要と思われる。

2.3 薄型フローセルを用いた還元水循環およびセル多層化の検討

実環境において、還元環境の改善と電気エネルギーの回収を実現するためには、ある程度安定した電圧を維持し、できるだけ大きな電力を取り出すことが望ましい。そこで薄型フローセルを用いて、レドックスフロー電池⁹⁻¹¹⁾のように電解液を循環させ電圧の安定化を試みた。また、実際のレドックスフロー電池ではセルを直列、並列に数多くつないだ構造になっており、実際の現場では、1組の電極だけで実用的な電力を取り出すことは難しく、何らかの方法で複数の電極を組み合わせる必要があることから、セルの多層化について検討した。

2.3.1 実験方法

アクリル樹脂で縦横10cm、厚さ1cmの薄型のフローセルを製作し、厚さ方向中央で仕切り、セル間の隔膜として陽イオン交換膜を用いた。電極は両極とも炭素繊維電極を用いた。電解液は、アノード槽電解液に0.5Mの亜硫酸ナトリウム溶液、カソード槽電解液に0.5M塩化カリウム溶液を用いて、500mlのポリタンクから各セルにペリスタリックポンプにより循環できるようにした。

また、多層化の検討には、薄型セル2個を双極板を介して、セルの厚さ方向に直列に結合させた

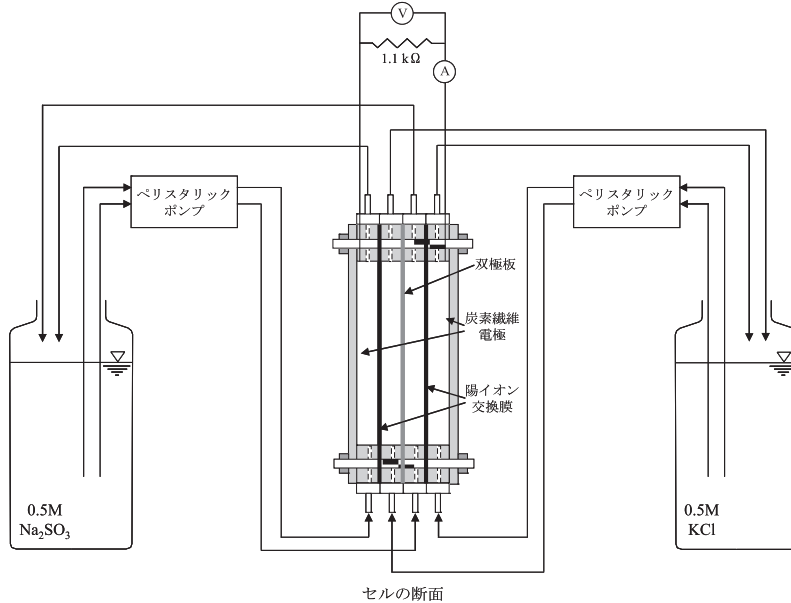


図7 薄型フローセルの構造

ものを組み立てた。セル間の双極板にはアクリル板に炭素繊維テープを巻いたものを用いた(図7)。

2.3.2 結果および考察

電解液を17ml/minの流量で循環させたところ、開放状態で0.34~0.26Vと安定した電圧を持続して示した。1.1k Ω 負荷で電力を取り出してみると、電圧0.3V、電流0.27mAで0.082mWとなり、このときのセルの内部抵抗を計算すると148 Ω 程度と計算された。また、セルを2個直列に組み合わせたところ、電圧が0.98Vに上昇し、多層化の効果が認められた。また、2組のセルに電解液をそれぞれ同じタンクから循環させても短絡により電圧が下がる現象が生じないことが確認できた。

3. 水域の還元環境解消に向けた基礎的検討

貧酸素状態で還元環境となった底質表面と表層の酸化環境のそれぞれに電極を置き、その電位差を利用して電流を流し、底質の還元環境を解消することを目的に、2通りの方法を検討した。すなわち、両電極間をクローズした時電位差により自発的に進行する酸化還元反応による方法と、両電極間に外部から電気エネルギーを供給する方法である。

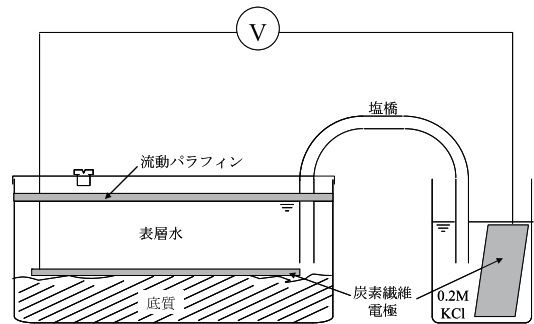


図8 底質を用いた還元環境解消実験装置

3.1 自発的な酸化還元反応による還元環境解消実験

3.1.1 実験方法

図8に実験装置を示す。県内の還元環境にある河川下流の底質500gを採取し、直径14cm、高さ9cmのプラスチック容器に入れ、上部を現場の表層水で満たした。底質上に炭素繊維電極を置いて負極とし、容器から塩橋で接続した500mlのビーカーに0.2M塩化カリウム溶液を満ちし、炭素繊維電極を入れ正極とした。なお、表層水の上に流動パラフィンを約5mm重層し、還元状態を維持できるようにした。同様の実験装置を2組準備し、1組は対照区として回路をオープンにして電気を流さず、他の1組は7日後から回路をク

ローズにして電流を流し、還元環境の解消をねらった。

3.1.2 結果および考察

対照区については、1カ月以上にわたって0.6V程度の電圧が維持され、底質は還元状態のままできく変化が見られなかった。電流を流した実験区については、次第に底質表層が酸化し、酸化鉄と思われる褐色の沈殿が生じた。表3に示したように、対照区ではEhが-14mV、pHが8.3であるのに対し、実験区ではEhが366mV、pHが6.0となり、酸化が進んでいることが確認された。図9、10に実験区の電圧と電流を示したが、1カ月間に流れた電力は積算で、2.86MWhであった。

3.2 外部電圧印加による還元環境解消実験

3.2.1 実験方法

県内のきわめて還元性の高い閉鎖性水域の港湾底質を用いて3.1.1と同様の実験系を組立て

表3 河川底質上の水質

	Eh (mV)	pH
対照区アノード槽	-14	8.3
実験区アノード槽	366	6.0

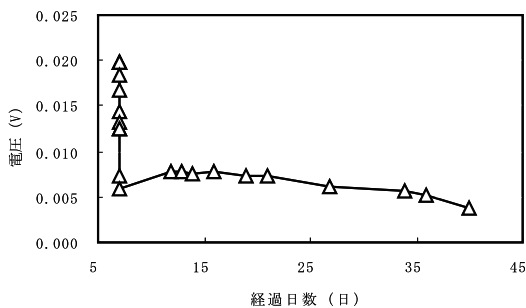


図9 自発的な酸化還元反応による還元環境解消実験における電圧の経時変化(実験区)

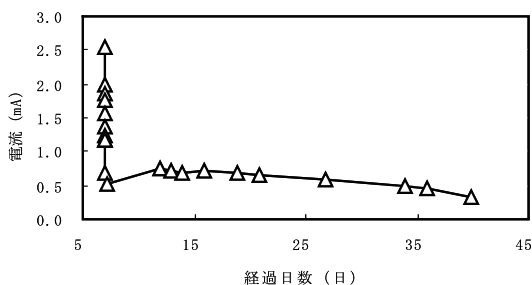


図10 自発的な酸化還元反応による還元環境解消実験における電流の経時変化(実験区)

た。外部から定電圧電源装置(タケダ理研工業(株)製 Programmable DC Voltage/Current Generator)を用いて、電子の流れる量が増加する方向、つまり、底質が+、塩化カリウム溶液が-になるように電圧を印加し、還元環境解消の促進を図った。印加電圧は0.5V、2V、5Vと順次上げた。

3.2.2 結果および考察

港湾の奥部は水の循環が悪く、水域の貧酸素化が進み悪臭の苦情が頻発している。底質についても強い還元状態になっており、硫化水素ガスの発生も見られる。このきわめて還元性の高い港湾底質表層と塩橋で結んだ電解液塩化カリウム溶液との電位差は無負荷で0.52Vとなった。次に外部から定電圧電源装置を用いて、電圧を印加した。印加電圧は最初0.5Vとしたが変化が見られなかったため、2V、5Vと順次上げていった。この時の平均電流は6.88mAであり、電力量を計算したところ、14日間で34.4mWh、11.6Whであった。その結果、5Vの印加において底質表層付近に硫黄の析出と考えられる白色化が見られた。底質上の水質は表4に示すように、Ehが1,316mVと強い酸化雰囲気になり、pHは2.3と酸性を示した。また、塩橋を介したカソード槽電解液のEhは逆に195mVと還元雰囲気になり、pHも10.9とアルカリ性に変化した。この測定結果から、底質表層付近に見られた白色化は、硫化物イオンが電極反応によって酸化され硫黄の単体として析出したのではなく、印加電圧によって電気分解が起こったため、底質上の電極では(4)式により酸素と水素イオンが生成し、酸性下で(5)式による酸素と硫化水素の反応が進行し硫黄が析出したものと考えられる。カソード槽側の電極では、(6)式反応により水酸化物イオンが生成してpHが上昇したと考えられる。

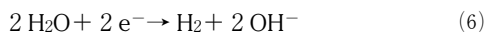
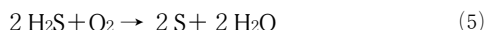
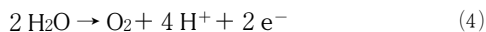


表4 外部電圧印加実験後の電解槽の水質

	Eh (mV)	pH
アノード槽(底質)	1316	2.3
カソード槽(0.2M KCl)	195	10.9

4. ま と め

- ① 各種セルに還元液である硫化ナトリウム溶液を入れて電極を設置したところ、ある程度継続して電圧を維持できることが確認できた。
 - ② 硫化ナトリウム溶液を用いた模擬還元環境の酸化実験において、アノード槽で硫化物イオンが酸化し、カソード槽で溶存酸素が還元することにより、電流が流れることを確認した。
 - ③ セルを多層化し、タンクから電解液を循環することにより、電圧を上昇させることができることを確認した。
 - ④ 河川底質を用いた室内実験において、電位差によって自発的に電流を流すことにより、鉄の酸化によるものと思われる底質上の水の褐色への変化を確認した。
 - ⑤ 強い還元雰囲気中の港湾底質を用いて、外部電圧印加によって還元環境解消の促進が可能かどうか実験を行ったところ、5V印加条件において底質表層に硫黄と思われる白色沈殿が析出し、還元環境改善の可能性が示唆された。
- 以上のように、酸化還元電位差を利用して電流を流すことにより底質表層が酸化する現象が見られ、また、還元性の高い底質を用いて酸化還元電位差を解消するように電流を流したところ酸化促進の可能性が示された。今後、さらに検

討を継続し、定量的な評価と考察を加えていきたい。

— 参 考 文 献 —

- 1) 渡辺洋一, 須貝敏英, 小野雄策, 増田武司, 小林進; 黒い水の生成過程と処理. 埼玉県公害センター研究報告, **16**, 121-129, 1989
- 2) 竹内準一: 硫酸塩還元細菌の生理生態. 用水と廃水, **31**(4), 294-305, 1989
- 3) 菊池憲次, 岡谷卓司, 武田信生, 里内勝, 中村敏博, 平田慎二: 安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構. 日本化学会誌, **12**, 705-713, 2001
- 4) 小野雄策, 田中信壽: 建設廃棄物埋立における硫化水素ガス発生の可能性と管理法に関する考察. 廃棄物学会論文誌, **14**(5), 248-257, 2003
- 5) 井上雄三: 安定型最終処分場における高濃度硫化水素発生機構の解明ならびにその環境汚染防止対策に関する研究. 国立環境研究所研究報告, 188, 2005
- 6) 田中信壽: 環境安全な廃棄物埋立処分技術. 廃棄物学会誌, **10**(2), 118-127, 1999
- 7) 土田大輔, 中山裕文, 島岡隆行: 安定型最終処分場の分類による削減された最終処分費用と潜在的な環境修復費用の推定. 廃棄物学会論文誌, **19**(2), 120-130, 2008
- 8) 日本化学会編: 化学便覧 基礎編II 改訂3版, pp.474-476, 丸善出版, 東京, 1984
- 9) 根岸明, 野崎健, 金子浩子: 電力貯蔵用バナジウム系レドックスフロー電池の電解液. 電子技術総合研究所彙報, **63**(4,5), 163-171, 1999
- 10) 菊岡泰平: レドックスフロー二次電池の開発. R&D News Kansai, 382, 35-36, 1999
- 11) 佐藤寛: ここまで来た大型電力設備の性能と将来展望 大容量二次電池—レドックスフロー電池—. プラズマ・核融合学会誌, **80**(7), 568-571, 2004