

福岡工業大学 学術機関リポジトリ

About an Influence to exert on the Environment of the Water due to Electrolysis.

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2021-01-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 服部, 毅範, 篠田, 鼎, 保坂, 昌克 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/11478/00001613

電気分解による水質の環境に及ぼす影響について

服 部 毅 範 (機能材料工学科)
篠 田 鼎 (情報工学科)
保 坂 昌 克 (管理情報工学科)

About an Influence to exert on the Environment of the Water due to Electrolysis.

Takenori HATTORI (Department of Functional Materials Engineering)

Kanae SHINODA (Department of Computer Science and Engineering)

Masakatu HOSAKA (Department of Management Engineering)

Abstract

ORP (oxidization reduction potential) is high, and pH decreases so that the oxidizing species and the donor increase in the anode side after the electrolysis of various kinds of water.

ORP is inversely low, and pH increases so that the reducing species and the acceptor increase in the cathode side.

Conductivity shows extremely big numerical value in the cathode side, and the turbidity and the hardness show bigger numerical value across the standard value.

On the pH adjustment, it can let the pH of the anode side change into less than 4.0, and the pH of the cathode side can let change more than 10.0.

Accordingly, it can suppose that it can be utilized as a part of the water quality purification fully in order not to run out of the water resources from the side of person environment.

Key words: *electrolysis, ORP, reducing species, oxidizing species, person environment.*

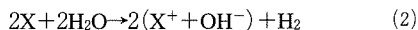
1. はじめに

水は酸素と水素から成る化合物で、その分子式は H_2O で表され、地球上には大量にしかも、広範囲に存在していることは周知の通りである。また、この水はわれわれ人間、さらにはあらゆる生物が生存するのに欠くことのできない物質の一つであることも言うまでもないことである。このように重要な役割りを果た

している水資源は、環境悪化に伴う水質汚濁により日常の飲料水を確保することさえ年々厳しくなってきた。自然水、名水と名が付けば1ℓ ボトル入りに水がレギュラーガソリン1ℓの値段を凌ぐほど高価になりつつある。特にわが国は、古来、良質の水資源が豊富に存在したためにその重要性を看過しがちであった。ここで人間環境の側面から水資源について水道水、純水、雨水、池の水のそれぞれを電気分解し、水質におよぼす酸化還元電位、pH および電気伝導度の変化に関する分析・検討を試みた。

2. 電解質水溶液の電気分解¹⁾

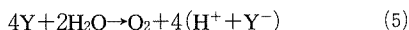
ある種の電解質水溶液に2個の金属片を入れ、これを電源に接続し、直流の電流を通すと金属の表面で電気分解反応が起きる。電解質水溶液は、酸、塩基および塩等の多種多様な物質を含有するものである。電解質はいずれも水溶液中において陰電気を帯びた粒子、即ち陰イオン(anion)と陽電気を帯びた陽イオン(cation)とに分解している。両電極間に電圧を加えると、陰イオンは陽極(anode)に、陽イオンは陰極に(cathode)にそれぞれ分かれて移動する。それぞれの電極の界面では、電離したイオン相互間で電子の授受が起こるため、溶液中を電流が流れる。ここで、種々の電解質を含んだ物質をまとめてXYとし、これを含む希釈水溶液は電離しているので、電気分解を行うことによって、水に溶けているX⁺は陰極へ、Y⁻は陽極へ向ってそれぞれ移動する。陰極および陽極の界面で起きる中間的反応は陰極では、以下の通りである。



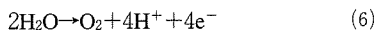
(1)式と(2)式により(3)式を得る。



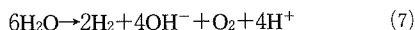
(3)式は陰極から出た2個の電子が2個の水分子と反応し、1分子の水素と2個の水酸イオンを生ずる。水素は気体として溶液から外に出る。一方、水酸イオンは溶液中に残る。陽極でも同様に以下の反応が起こる。陽極での中間的反応は、次の通りである。



(4)式と(5)式により(6)式を得る。



(4)式はY⁻イオンが陽極で電子を放出し中性のYとなるが、このYは活性状態であって、直ちに水分子と反応して酸素分子を生じ、自らは酸(HY)となる。HYは水溶液中では、H⁺とY⁻に解離しているので、陽極では2個の水分子が分解して酸素1個と水素イオン4個を生じ、余った4個の電子が陽極に放出される。全体の反応は(3)式と(6)式から(7)式が得られる。



(7)式は水分子が電気分解されると、水素と酸素が2:1に分解される事を示す。ここで作用している電子は陽極で発生し、陰極で消滅するので、source-sinkの関係にある。しかも電気分解中に解離したX⁺とY⁻

は中間的反応過程に大きく関与している。

3. 測定項目

酸化還元電位、pH値および電気伝導度の変化について測定したので、これら測定項目について簡単に述べる。

(1) 酸化還元電圧²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾

電気伝導性物質である電解質溶液中では、電離したイオンによって電荷の移動が起こる。金属をそのイオンを有する溶液中に浸漬すると金属と溶液の間に一定の電位差を生じる。この電位差はイオン化傾向の大きいMg, Al, Zn等の酸化され易い金属は正に、逆にイオン化傾向の小さい酸化され難いCu, Ag, Pt等の金属は負になる。この電位差は金属とその金属イオンとの接触面で電極反応によって起こるものでこの一般式を(8)に示す。



ただし、M:金属, n:電子の物質質量, e⁻:電子1molが流れるときの電流量, Mⁿ⁺:金属イオンである。

この電位差Eの大きさはイオン濃度によるもので、Nernstの式によって示される。これを(9)式に示す。

$$E = E^0 + (RT/nF) \ln[M^{n+}] \quad (9)$$

ただし、E:電極電位, E⁰:標準電極電位, R:気体定数, T:絶対温度, F:Faraday定数, ln:自然対数, [Mⁿ⁺]:金属イオン濃度である。

酸化および還元は電解質溶液中の電極反応によって電解質が電子を失うか、逆に電子を得るかによって反応が進む。電子を受け入れるアクセプターである還元反応を(10)式に示す。



ただし、Ox:oxidizing species(酸化体), Red:reducing species(還元体)とする。

電子を与えるドナーである酸化反応を(11)式に示す。



種々の物質の反応は(10)式と(11)式が別々に起こるわけではなく、酸化還元反応はいつも同時に起きるので、これを(12)式に示す。



この反応に伴う酸化還元電位(ORP:oxidation reduction potential)の大きさはそれぞれのイオンの濃度(活量)[Ox], [Red]により、その関係を(13)式で表すことができる。

$$E_{ORP} = E_{ORP}^0 + (RT/nF) \ln([Ox]/[Red]) \quad (13)$$

ただし, E_{ORP} :酸化還元電位, E_{SRP} :標準酸化還元電位, $[Ox]$:酸化体の濃度, $[Red]$:還元体の濃度である。

(2) pH (水素イオン指数)

水は弱電解質でわずかに電離してイオンを生じる。これを(14)式に示す。



(14)式に質量作用の法則を適用する。これを(15)式に示す。

$$[H^+][OH^-] = K \quad (15)$$

ただし, K は平衡定数である。

一定温度では,

$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (16)$$

ただし, K_w は水の電離積である。

純水中では, 常温で,

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} [\text{mol}/\ell] \quad (17)$$

このイオン濃度 $[H^+]$ を常用対数の逆対数で表す。これを(18)式に示す。

$$pH = -\log[H^+] \quad (18)$$

同様にイオン濃度 $[OH^-]$ に対して

$$pOH = -\log[OH^-] \quad (19)$$

$pH = pOH = 7$ のときの溶液は中性である。 $pH < 7 < pOH$ のとき, 溶液は酸性反応を示す。

$pH > 7 > pOH$ のとき, 溶液は塩基性反応を示す。しかし, pH は酸と塩基のバランスのみを表わす数値である。

(3) 電気伝導度

電解質溶液中では, ある電圧範囲で ohm の法則が成立する。

$$V = IR \quad (20)$$

ただし, V :電極間の電圧 $[V]$, I :電流 $[A]$, R :抵抗 $[\Omega]$ である。

R は溶液の抵抗で均一な導体の場合と同様に, 長さ l $[cm]$ に比例し, 断面積 a $[cm^2]$ に反比例する。

$$R = \rho(l/a) \quad (21)$$

ここで比例定数 ρ は, 単位断面積を持つ単位長さのセルの抵抗を表す。これが抵抗率 ρ $[\Omega \cdot cm]$ である。抵抗率の逆数を電気伝導度 σ で表す。この σ の単位は S/cm である。

4. 実 験

実験は, 次の電解槽を使用し, 4種の実験用水を対象に行った。

(1) 電解槽

電解槽中の陽極は, 素焼きの円筒 (直径約 5 cm, 高さ約 15 cm) の外側にステンレス板 (約 13 cm * 10 cm) で円筒形に作る。また陰極は, 円筒の内側に同様にステンレス板 (直径 3 cm, 高さ約 10 cm) で円筒形に作る。この電解槽に使用する水量は陽極側が約 0.8 ℓ , 陰極側が約 0.2 ℓ である。この様に陽極側と陰極側の水量は等量になっていない。

(2) 実験用水

実験に使用する水は水道水 (一般飲料水), 純水 (純水製造装置で作った水), 雨水 (降った雨を直接集めた水), 池の水 (おとめが池・学園内で降った雨が溜まった水) で, これらをまとめて実験用水とする。

(3) 実験方法

実験用水を電解槽に入れ両電極間に電流を 100 mA, 30分間流し, 電気分解を行う。電気分解前後の実験用水の水質を調べるために, 株式会社新日本環境計測 (住所:福岡市南区長丘3丁目25番15号) に水質検査を依頼した。

5. 結 果

実験用水を電気分解し, 水質に関する数値を得る上で, 基準となる分析値を準備する必要がある。これを表 1 に示す。表 2 は人工的に手を加えた水道水および純水の分析項目を示す。表 3 は自然の雨水および池の水の分析項目を示す。

図 1 は実験用水の電気分解前と電気分解後の陽極お

表 1. 分析項目および基準値

分 析 項 目	基 準 値
亜硝酸性窒素及び 硝酸性窒素	100mg/l以下
塩素イオン	200mg/l
一般細菌	100 個/ml
大腸菌群	検出されない
鉄	0.3mg/l
硬度	300mg/l
濁度	2 度以下
pH 値	5.8~8.6
全マンガン	0.05mg/l

表2. 水道水および純水の分析項目

分析項目		水道水			純水		
		電気分解前	電気分解後		電気分解前	電気分解後	
			—	陽極		陰極	—
NO ₂ +NO ₃ -N	mg/l	1.04	1.26	0.01↓	0.01↓	0.01↓	0.01↓
Cl	mg/l	12.8	19.7	0.1↓	0.1	0.4	0.1
一般細菌	個/ml	0	0	0	120	0	0
大腸菌群 (定性)	—	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出	不検出
T-Fe	mg/l	0.02↓	0.43	0.27	0.02↓	0.02↓	0.03
T-Hd	mg/l	46	16	303	1↓	2	59
pH (測定時水温℃)	—	7.3(16.9)	3.4(16.4)	12.4(17.5)	6.8(21.0)	5.8(20.0)	11.0(18.2)
Turb	度	0.1↓	0.2	23.7	0.1↓	0.1↓	30.3
T-Mn	mg/l	0.001↓	0.005	0.005	0.001↓	0.001	0.142
残留塩素	mg/l	0.4	0.1↓	0.1↓	0.1↓	0.1↓	0.1
NH ₄ -N	mg/l	0.005↓	0.06	0.20	0.05↓	0.05↓	0.28
電気伝導度	μs/cm	179	259	3040	2.7	4.5	150
溶存酸素 ①	mg/l	11.2	16.5	5.0	53.2	17.5	22.4
” ②	mg/l				42.8	16.2	19.2
塩分	mg/l	23.1	35.6	0.2↓	0.2	0.7	0.2
ORP	mV	+587	+500	+40	+229	+98	+80

表3. 雨水および池の水の分析項目

分析項目		雨水			池の水		
		電気分解前	電気分解後		電気分解前	電気分解後	
			—	陽極		陰極	—
NO ₂ +NO ₃ -N	mg/l	0.20	0.24	0.06	0.26	0.31	0.01↓
Cl	mg/l	1.1	1.7	0.8	12.0	13.6	0.1
一般細菌	個/ml	230×10 ²	180×10 ⁴	0	320	9	0
大腸菌群 (定性)	—	不検出	不検出	不検出	検出	不検出	不検出
T-Fe	mg/l	0.02↓	0.08	0.62	0.35	1.69	0.19
T-Hd	mg/l	2	8	36	51	4	200
pH (測定時水温℃)	—	5.7(17.9)	5.7(20.4)	11.1(20.1)	7.7(19.1)	3.2(19.0)	12.3(19.4)
Turb	度	0.1↓	0.5	15.4	9.6	2.4	14.8
T-Mn	mg/l	0.001↓	0.004	0.023	0.042	0.017	0.012
残留塩素	mg/l	0.1↓	0.1↓	0.1↓	0.1↓	0.1↓	0.1↓
NH ₄ -N	mg/l	0.08	0.05↓	0.58	0.33	0.07	* 1.26
電気伝導度	μs/cm	14.0	16.9	207	121	280	3400
溶存酸素 ①	mg/l	10.5	14.2	8.5	35.6	27.2	3.9
” ②	mg/l		13.5	41.4	9.6	24.7	3.6
塩分	mg/l	2.0	3.1	1.4	21.7	24.6	0.2
ORP	mV	+360	+337	+168	+217	+506	-5

よび陰極のORPを示す。(ここで●:電気分解前,

▲:電気分解後の陽極, ■:電気分解後の陰極とする。

これ以降も同様である) 水道水は電気分解前のORP

が+587mvで, 池の水は水道水に比べて約半分の+

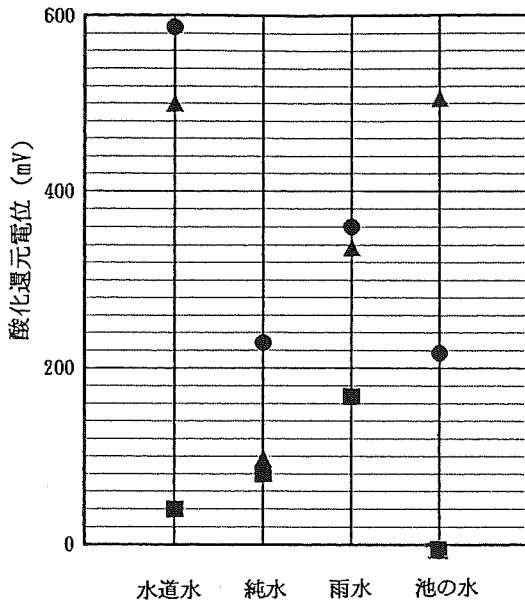


図1. 実験用水の酸化還元電位

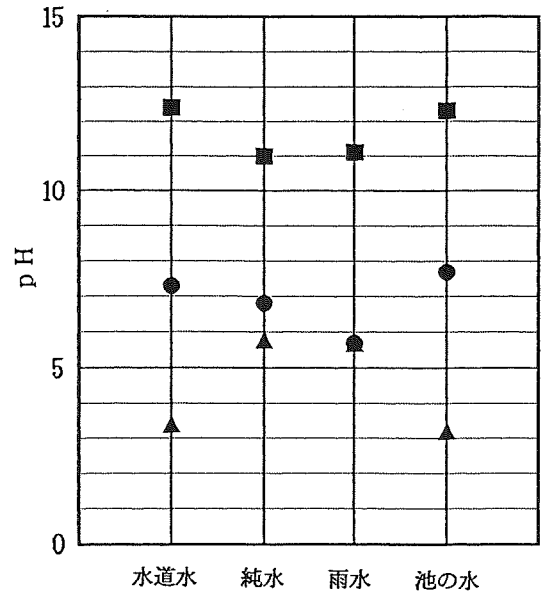


図2. 実験用水の pH 値

217mv である。純水は電気分解後の ORP に陽極および陰極側では、ほとんど差が観測されない。水道水と池の水では、陽極側の ORP が高く、陰極側の ORP が低い値を示す。陽極および陰極側での ORP の高低は、(13)式より陽極で電子はドナーとして作用するため Ox が増加し、Red が減少するので陽極の ORP は上昇する。陰極での電子はアクセプターとして作用するため Red が増加し、Ox が減少するので陰極の ORP は下降する。この影響は池の水、水道水、雨水にも現れている。

図2は実験用水の電気分解前後の pH を示す。電気分解前の実験用水は pH の分析基準値をクリアしている。電気分解後の pH の変化は純水と雨水で小さいが、水道水と池の水で陽極でより酸性側へ、陰極ではより塩基性側へ移行する。このことは(3)式および(6)式と同じ傾向を示す。しかし、電気分解による pH の変化は、pH 調整のため外部より酸性または塩基の試薬を加えた場合の水質成分とは根本的に異なるものである。

図3は実験用水の電気分解前後の電気伝導度を示す。電気分解前の電気伝導度は純水と雨水に比べて水道水 179 μ S/cm、池の水 121 μ S/cm と高い。しかし電気分解後では、陽極に比べて陰極の方が極端に大きな値を示す。

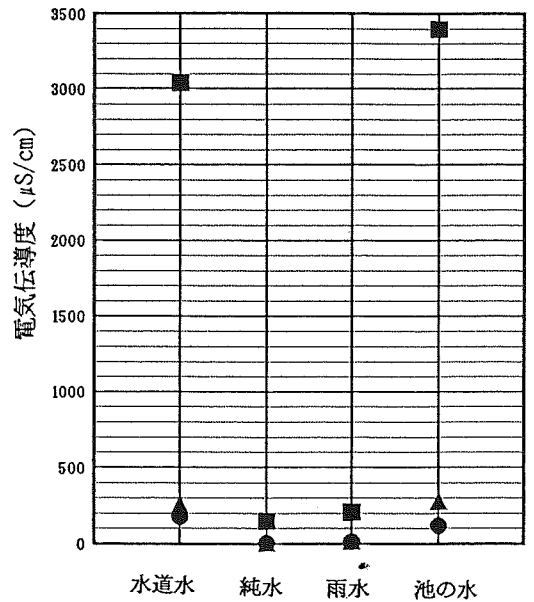


図3. 実験用水の電気伝導度

6. ま と め

事前に行った実験用水の水質分析結果は、飲料水として基準値をクリアできたのは水道水のみである、例えば純水には一般細菌が繁殖していたためクリアー

できなかった。しかし、電気分解すると一般細菌は検出されないのが滅菌作用がある事を示す。実験用水を電気分解すると水質の化学組成に大きな変化が起き、陽極及び陰極側にその差が現れる。この現象を酸化還元電位 (ORP), pH および電気伝導度 (σ) の変化として得ることができる。

実験用水の電気分解後の ORP と pH の関係について、陽極側では、酸化体とドナーが増えるため ORP が高く、水素イオンの発生により pH が下がり、酸性が強くなる傾向を示す。反対に陰極側では、還元体とアクセプターが増えるので ORP は減少し、水酸イオンの発生により pH は上昇する傾向を示す。電気分解後の σ に対して、水道水と池の水では陰極側で極端に大きな数値を示す。このとき濁度および硬度も高い数値を示し、分析基準値を越える。一般に、水溶液中の pH を調整する場合、酸・塩基の試薬を加えて行う。しかし、そのため試薬による二次的な弊害が起こる可能性がある。添加された試薬回収の作業工程の複雑化のため考慮に入れる必要がある。従って、pH の調整は電気分解をすることにより陽極および陰極側で簡単に pH4.0 以下および pH10.0 以上に変化させることができる。日常の飲料水を確保するうえで水資源を絶や

さないためにも水質浄化の一環として十分利用可能であると推測する事ができる。一般に同族の化合物は大體似た性質を示す事が知られているが、水の状態変化の特性から見ると、水の融点、水の沸点と同族 (16 族) の化合物に比べると非常に高い値を示す。また、水の密度は約 4℃ で最高値を示す。この様に水は同族の他の物質に見られない特異な性質であるクラスタを形成している事も今後考慮に入れて対処していく必要がある。

参 考 文 献

- 1) 坂本順一：水の百科事典，丸善株式会社 (1997)，p528-529
- 2) 久保田昌治：知っておきたい新しい水の基礎知識，オーム社 (2001)，p80-85
- 3) Walter J. Moore: Physical Chemistry, Maruzen. Asian Edition (1962), p388-395
- 4) 大塚好治：分析化学実験，学芸出版 (1960)，p78-82
- 5) 武田育郎：水と水質環境知識，オーム社 (2001)，p32-41