廃かん水の効果的な
水質改善システムの確立に関する研究

2009 年 **1** 月

崔　京　勛

第 1 章　緒論

20 世紀後半における化学産業の急速な発展の結果、さまざまな化学薬品が産業や生活の場面に急速に浸透していった。しかし、それに伴い、生産された化学物質が大気、水といった媒体を介して環境中に拡散し、人間や生物の生命や健康に悪影響を与えることが問題となった(1)。そのため、化合物の生産のコントロールや、浄化処理技術の開発が求められた。しかし、その後の一層の産業や経済の拡大の中で、形を変えながらも、さまざまな化学物質の環境中への排出が続き、排出後の行方や汚染された環境の修復に関心が持たれるようになった(2)。

我々が生活する周囲の水環境は、経済・産業発展に伴い悪化し続けてきた。特に、湖沼・内湾等の閉鎖性水域では、自然の浄化能力を超えた汚染物質が放出され、富栄養化が進行し、アオコ・赤潮などが発生し、漁業への障害を引き起こしている(3)。技術の発展に伴って生産高を上げる高密度養殖法が開発され、現在では、生産効率が高いこの手法が主流となっている。しかし、余剰の餌や養殖生物の排泄物等が多量に底部に蓄積し、富栄養化による酸素不足から自浄作用の限界を超え、アンモニア態窒素やリン等の栄養塩類が溶出し、内湾等の更なる富栄養化を進行させている(4)。このようなアンモニア態窒素やリン等の栄養塩類による富栄養化は、植物プランクトンの異常発生を引き起こし、その結果 pH の激変や病原性の細菌やウィルスが発生し、養殖業に大きなダメージを与えているため、アンモニア態窒素で数 mg/L が最大許容濃度と言われている(5)。しかし、これまでの水処理技術は、河川、湖沼をはじめとする淡水域がターゲットであり、海水のような塩濃度が高い場合では、その処理は困難であると言われている。

また、有機塩素化合物は、我々人類の生活を豊かにしてきた工業製品に多く含まれているが、その有機塩素化合物は有毒有機物質中の 70%を占めると言われている(6)。しかしながら、有機塩素化合物は難分解性、生物濃縮性、有毒性という性質から、一旦環境中に放出されると、その分解、除去は難しく、生物への影響も非常に大きい。

1.1　廃水の電気化学的処理

電気化学的反応は、物質がある一定の電位条件で、電極表面上で電子の授受を行う過程である。酸化還元反応は電子が移動する化学反応で、電流は電子の流れのことで、あらゆる電気化学的プロセスには酸化還元反応が関わっている。電気化学的処理を行う時、電源から電極の間は電子が電流を運び、電解液内ではイオンが電流を運ぶので、電極と電解液とが接する電極界面では電子による伝導からイオンによる伝導への切り替わりが起こる。この際に酸化還元反応が起こる。

図 1-1 に NaCl を電解質とした場合の、典型的な電気化学反応の様子を示した。電極で起こる反応では、陰極と陽極で受け渡しされる電子の数はいつも等しい。そこで生まれたのが、有名なファラデー法則である。ファラデー法則は次のように説明できる。

（1）電極で起こる化学変化の量は通じた電気量に比例する

（2）同じ電気量を通じると、物質の種類によらず常に同じ化学当量の変化が生じる

水質汚濁に対する処理技術として生物処理法、物理的処理法、化学的処理法などの方法があるが、現在は処理対象物質が多種多様になってきており、従来の処理方法のみで除去処理することが困難な物質が存在するのが現状である。このような問題を解決していくためには、従来の水処理技術を用いた上水・排水処理に加え、新たな高度水処理技術の開発が求められている。今後は従来の処理方法のもとに、効率的な新しい水処理技術を構築していく必要がある。

電気化学的処理は、従来の生物処理に比較して、負荷変動、温度変化などにフレキシブルに対応し、安定した窒素除去機能を発揮するために、運転管理の省力化が可能になる。また、コンパクトな装置であり、省ペース化が可能になる。但し、処理対象液中に含まれる共存物質やイオン濃度に大きく影響を受けるために、処理対象液の性状に応じた最適な処理システムとして検討する必要がある。

電気化学的反応は陽極の酸化反応と陰極の還元反応からなる。塩素が存在する溶液の陽極の酸化反応では、脱塩素化が起こり（図 1-1）、OH ラジカルによる反応が行われる(7)。しかし、電極の劣化、副生成物質の生成などのマイナス要素が考えられる。一方、陰極の還元反応では、主として還元的脱塩素化反応が行われている(8)(9)。

電気化学的反応で最も重要なのは電極選定と言える。電気化学的還元には、水素過電圧の高い、即ち、水素が発生しにくい電極―鉛、水銀を含んだ電極が陰極によく使われてきた(10)。しかし、環境配慮の面から使用が減少する傾向になっている。近年、電極素材の検討そして電極表面を修飾することにより、電極の酸化還元能力、電流密度などの電気化学的要素を進歩させる研究が多くなってきている。これまでに、電極成分の含有量を変えることにより、電極の酸化能力のアップと電流密度の増加を試みた報告がある(11)(12)。また、電極表面を修飾する手法を用い、電極の酸化能力と還元能力の増進させる報告もある(13)(14)。

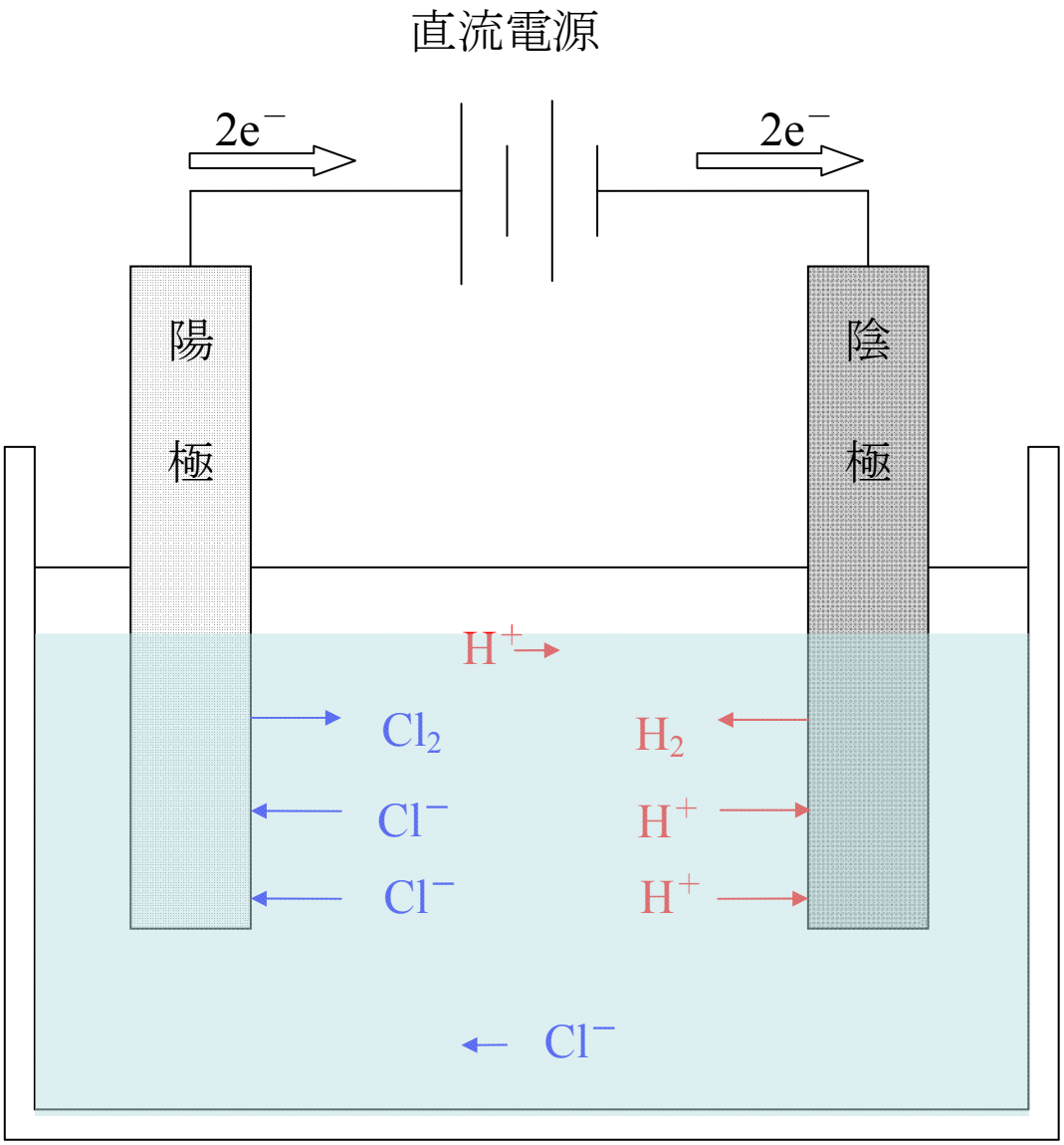


図 1-1　電極表面で生じる電気化学的反応

1.2　廃水の吸着処理

吸着現象は有史以前から利用され、最古の吸着剤は木綿などの動植物繊維の染色、革のなめし、あるいは木炭や骨炭による酒・水・砂糖などの飲食物の脱色精製が行われていた（15）。近代の、欧米では 1920 年代、日本では 1930 年代から吸着現象が科学として体系化され始めた。

吸着とは、固相―気相、固相―液相、固相―固相、液相―気相、液相―液相などの色々な組み合わせの系で、いずれかの相の物質の密度、又はその相の中に溶解している溶質の濃度が、バルク相と界面で違う場合をいう。

吸着剤の表面には凸凹があり、凹部の深さが直径より大きい孔を細孔と呼ぶ。細孔への吸着の振る舞いはその直径によって違う。表 1-1 に四種類の細孔の大きさを示した。

吸着処理において、吸着剤の選別は極めて重要である。

吸着剤は大きく、親水性と疎水性の 2 種類に分けることができる。親水性吸着剤はシリカゲル、合成ゼオライトなど出発原料が無機質のもので、疎水性吸着剤は、木炭、活性炭などの有機物質のものとなっている。親水性吸着剤は水分に大きな親和力を持ち、有機溶媒中の汚濁物質の除去などに活用される。一方、疎水性吸着剤は水分に親和力が少ないので、気相、液相に用いることができる(16)。吸着剤の性質により、表 1-2 のように吸着剤の吸着選択性をまとめることができる。

吸着剤として最もよく使われているのは活性炭である。活性炭吸着容量は物理的構造（表面積、細孔径分布）、表面化学特性（官能基の修飾）、灰分により変わってくる(17)。活性炭は高い細孔体積、比表面積を持っているため(18)、これまで、触媒・吸着担体として廃水中の有機化合物及び金属種の除去に使われていた(19-24)。また、その表面を修飾することにより、選択的に有機化合物を吸着させる研究も盛んに行われている(25)(26)。

表 1-1　細孔の種類

ウルトラマイクロ孔（ultramicropore）	<0.5 nm
スーパーマイクロ孔（supermicropore）	0.5-2.0 nm
メソ孔（mesopore）	2.0-50 nm
マクロ孔（macropore）	>50 nm

表 1-2　吸着剤の選択性

	吸着剤名称	吸着対象物質
疎水性	活性炭 モレキュラー シービング カーボン	非極性 飽和結合
親水性	シリカ アルミナ系 合成セルライト	極性 不飽和結合

1.3　廃かん水の現状

「かん水」といえば、われわれの生活で普遍的に使われている。例えば、中華麺やワンタンの皮などに用いられる食品添加物で、中華麺等特有の風味・食感・色合いなどを出す目的で使用されている。

本研究で言及するかん水は約 300-40 万年前にできた地層中にガスとともに眠る塩分を多く含んだ水のことをいう。かん水中のヨード濃度は海水の 2000 倍近くもある。かん水から製造されたヨードは工業原料・医薬品などとして利用されている。日本のヨード生産量は世界第２位で、世界の供給量の 37.6%（1997 年）を占め、世界の主要な生産国となっており、今後とも世界への安定供給と貢献が期待されている。特に、千葉県と新潟県のかん水にはヨウ素が豊富であることが知られている(27)。ヨウ素は世界的に稀な高濃度（50-150 mg/L）で溶解しており、かん水からのヨウ素、天然ガスの採集は大きな産業となっている。ヨウ素は人類の生存に不可欠な元素であり、古くは医療・衛生面で、最近では写真、色素、工業用触媒、液晶画面等の電子材料などの広い分野で利用されている。特に、「ヨード欠乏症治療用」、「X 線造影剤」、「放射線被爆治療用」等の医療分野において、ヨウ素は重要な役割を果たしている。

かん水からヨードを分離する方法は次の通りである。地下からとったかん水は、まず沈砂池で大きなゴミが取り除かれた後、加工されヨウ素製品になる。その過程で二回も塩素を添加するため、かん水の塩素濃度は非常に高くなる。ヨウ素を抽出したその残液が廃かん水であり、本研究で扱う試料である。

廃かん水中の塩素濃度は 17300 ppm にも達する。かん水の処理に最もよく使われているのは、逆浸透膜法(RO 法)である。特に、海水の淡水化処理によく使われ、その効果も高い。しかし、この方法では、本質的な汚染物は移動するだけであり、コストも高い(28)。

廃かん水にはフミン質、アンモニア、塩素などの化学物質が存在する。フミン質とは、植物などが微生物によって分解されるときの最終分解生成物で、直鎖炭化水素と多環芳香族化合物（分子量数千から 1 万程度）の難分解性高分子化合物である。水環境や陸上環境に普遍的に存在し、濃縮すると黄色から黒色を呈する。土壌と同じ褐色のフミン酸やフルボ酸等があり、腐植質ともいう。

その内、フミン酸の多くは凝集沈殿・急速ろ過による一般的な浄水処理法で除去できるが、フルボ酸等は除去できず、殺菌・消毒処理に添加した塩素と化学反応し、有害なトリハロメタン（以下では、THM と表記する）を生成する場合がある。

水環境でのフミン物質の研究は、湖沼、河川、地下水に溶存しているフミン物質(aquatic humic substances)が対象であり、その研究の本格的な進展は米国地質調査研究所の研究者によって定量的分離手法が開発されてからである。溶存フミン質の研究が急速に進展した背景要因の一つは、水道水を塩素殺菌処理した場合に有害な消毒副生成物が産生されることからだといわれている。

廃かん水には HCO_3^-、Mg^{2+}、Ca^{2+}などの官能基があり、よい電気伝導率（about 40000-60000 μS cm^{-1}）を持っている。高塩濃度の廃かん水におけるフミン酸(HA)と粉末状活性化炭素（PAC）の間の electrostatic repulsion は減少し、官能基間の化学吸着によって PAC へのフミン質の吸着が増える。J.Duan(29)の実験では、電気伝導率の低い水中、吸着率が 49 %に対し、電気伝導率のいい人工海水はその二倍の 95-98%に達した。また、前駆物質を除去することによって THM が生成されにくくなることがわかった。B.M.Watson(30)の報告では、フミン質は消毒する途中に副生成物質の THM を生成するとして、THMPs（前駆物質）の除去の研究を行った。彼らは nanofilitration を使い、給水装置中 THMPs の除去率を 90-95%まで上げることができた。また、福原ら(31)は塩素含有水道水に対する有機物の添加が THM 生成能に及ぼす影響の研究を行った。塩素含有水道水に枯葉エキスを一定量添加する場合、THM の生成量が減ることが分かった。42 日間、枯葉エキス 2 mL を投入し続けると T-THM は一日目の 368 ppb から 5.91 ppb まで減ることが明らかとなった。

表 1-3　廃かん水の成分

Cl^-	19000 mg/L
Na^+	10000 mg/L
SO_4^{2-}	1-5 mg/L
Mg^{2+}	500 mg/L
K^+	300 mg/L
Ca^{2+}	190 mg/L
HCO_3^-	1000 mg/L
Br^-	120 mg/L
NH_4^+	200 mg/L
I^-	100-130 mg/L
pH	7.8

（日宝化学株式会社提供）

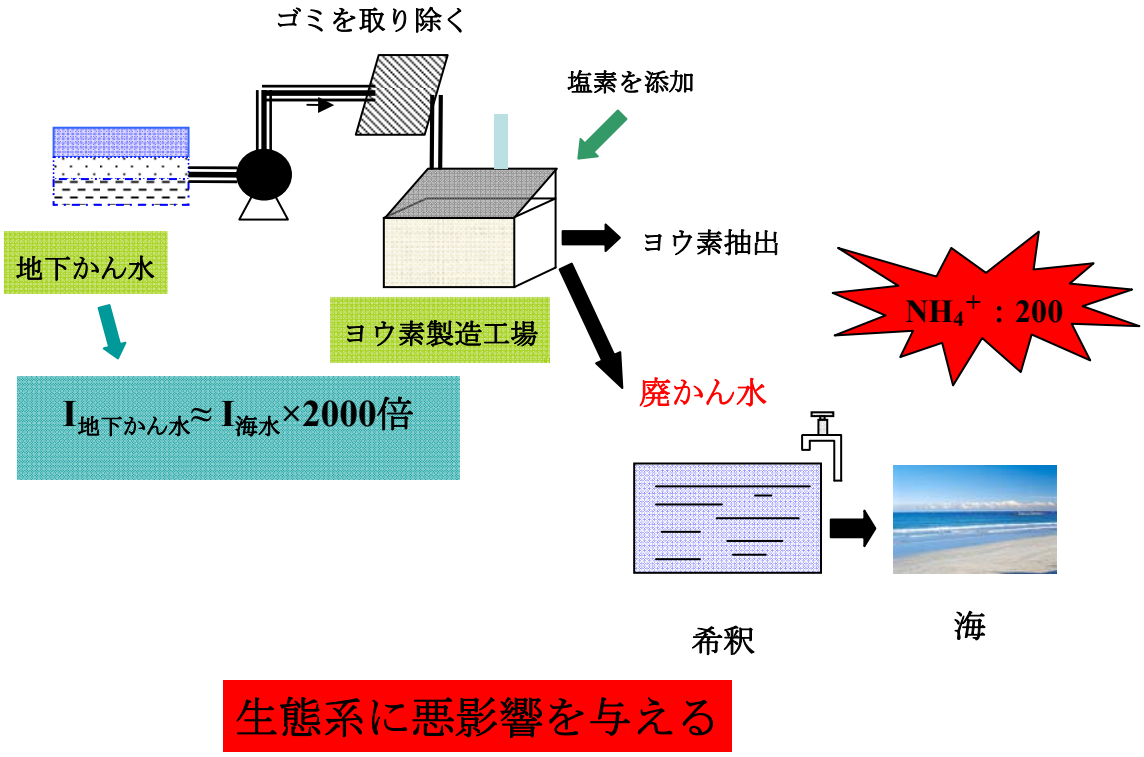

ゴミを取り除く
塩素を添加
地下かん水
ヨウ素抽出
ヨウ素製造工場
NH_4^+ : 200
廃かん水
$I_{地下かん水} \approx I_{海水} \times 2000倍$
希釈
海
生態系に悪影響を与える

図 1-2　廃かん水の現状

1.4　アンモニア処理法

かん水は地質時代に海水が地下に閉じ込められ、地下に沈積した海藻及び海棲生物が分解、濃縮されて生成したと考えられているため、海水類似の高塩分組成を持ち、タンパク質の分解からアンモニウムイオン（以下はアンモニアと呼ぶ）を多く含んでいる(32)。これまでは、有用物を取り出した後のかん水は海への放流を行ってきた。しかし、平成 13 年 6 月に水質汚濁防止法が改正され、アンモニア化合物、亜硝酸化合物、硝酸化合物が有害物質に指定された。そして、排水基準としてこの 3 種の総量が 100 mg/L 以下に設定され、平成 14 年には適用された。また、水質汚濁防止法による一律排水基準(33)では総窒素濃度として 120 mg/L 以下の規制があることから、総窒素の環境へ放出の対策は必須である。

一般的な窒素除去法として広く普及しているのは、硝化菌・脱窒菌の働きを組み合わせた生物学的窒素除去法である。しかし、この方法は温度や負荷の変動に弱く、高い塩濃度とアンモニア濃度の影響を受けやすいなど、維持管理が難しいことが挙げられている(34)。即ち、海洋性の硝化菌は生育が遅く生物活動を維持できる程度にアンモニア濃度を調整するには、処理装置が大きくなるなどの問題がある。

物理化学的処理法としては、アンモニアストリッピング法(35)、イオン交換法(36)、オゾン処理法(37)、不連続点塩素処理法(38)(39)などが報告されている。

アンモニアストリッピング法はアンモニアを発散させる方法だが、廃かん水中のアンモニア濃度を100 mg/L以下にすることは難しい(35)。

一方、高塩濃度排水は電気伝導率が高いことから、電気化学的処理に適している。また、電気伝導率の低い試料でも適した電極材料を選択することで電気化学的処理が適用できる。塩素発生効率に優れた陽極による希薄な塩化物イオン溶液中でのアンモニアの脱窒性能の向上を検討した報告がある(40)。この報告で、Cu系陰極では、硝酸イオンの還元反応が起こり、アンモニアが生成し、Pt系陽極では、塩化物イオンの酸化反応が起こり、次亜塩素酸が生成した。更に両生成物間の液相酸化還元反応による脱窒反応が進行する。この方法において、530 Aの定電流で、60分間の電気化学的処理を行ったところ、全窒素の80%

が除去された。

廃かん水のアンモニア除去に関しては、オゾン酸化法が検討されたが、処理量が多いかん水ではコストが高く、実用化に至っていない(37)。

電気化学的方法による排水処理法は、新規電極素材の出現及び、環境低負荷型の処理であることから注目されている(41)。高い塩濃度を含む廃水のアンモニアの微生物処理は抑制される(42)。また、電気化学的処理は、難生分解性物質を多く含む工場廃水や埋立地浸出水中のアンモニアを除去する時、生物的な方法に比べ、効率的で、短時間に大量の排水を低コストで処理できることから実用化への適用が検討されてきている(43)(44)。

1.5　トリハロメタン処理法

電気化学的処理では、汎用性の高い酸化イリジウムを主としたチタン基体貴金属焼成電極（DSA 電極）を陽極、SUS 電極を陰極として応用化への数理的検討が行われた(45)。しかし、DSA 電極を陽極、SUS 電極を陰極として廃かん水中のアンモニアの電気化学的処理するとき、THM が生成することが確認された。

崔(46)(47)の報告で、薬品を用いずに、廃かん水中に含まれている塩素、臭素といったハロゲン化物を、電気化学的に酸化することで生成される次亜塩素酸、次亜臭素酸といったオキシダントによって、アンモニアを酸化分解する方法を試みた。しかし、アンモニアの除去に伴い THM の生成が確認された。

最初に THM の存在が指摘されたのは 1972 年、オランダでのことである。ライン川から引き入れ、塩素処理した水からクロロホルムが検出された。続いて 1974 年、アメリカのミシシッピ州・ルイジアナでの調査から、THM と住民の発がん率の関係を「否定できない」とする結果がでたため世界的に注目された。THM には四つの成分があり、クロロホルム、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、ブロモホルムなどの総称である。

表 1-4 に、IARC（国際がん研究機関）、USEPA（アメリカ環境保護庁）の２つの発ガン性の分類基準で評価したものを示した。

THM は水道水の消毒過程で発見され(48)、発ガン性・流産・死産との関係が指摘され(49)、人の健康に害を与えることが明らかとなっている(50)。水道水に含まれている有害な THM は、浄水場で原水中に含まれるアンモニア鉄、マンガンの除去を目的とした塩素処理の際に生じることから社会的問題となっている。また、1970 年代から 1980 年代にかけて浄水過程での塩素処理による THM 生成機構に関する研究が盛んに行われた(51)。

THM は難分解性で、自然界で光、熱、バクテリアなどで分解されずそのままの形で水、大気、土壌に蓄積されるため、環境が次第に汚染されていく。水道水における「水質基準に関する省令」（平成 4 年 12 月 21 日厚生省令第 69 号）で、総 THM の濃度は 0.1 mg/L [資料 1)]以下と定められている。水質汚濁防止法における排水基準については THM の基準値は設けられていないものの、特定水

道利水障害の防止のため、水道水源の水質の保全に関する特別措置法に基づき指定水域、指定地域が指定された場合には、水質目標を定め、評価することとなっている。現在、指定水域などはまだないが、毒性、難分解性の観点からも、THM あるいはその前駆体の環境への放出を抑制することは重要である。

THM 除去法については塩素消毒の後段処理を対象として多くの研究が行われている。S.D.Richardson(51)の研究によれば、水の消毒過程において、オゾンと塩素の併用法から、オゾン法は THM を抑制することができるものの、他の副生成物質ジクロロアセトアルデヒドなどが生成されると報告している。このようなことから THM の除去あるいは THM を生成しない水の浄化技術が検討されている。

Y.Tan(52)は、600 mg/L までの陰イオン交換樹脂の投与により、THM を 70%まで抑えられることができた。更に、イオン交換を他の方法と組み合わせることによって、塩素消毒副生成物を抑制できる見込みを示している。A.Chin(53)は、0.62±0.019 mgO_3/mL のオゾンと 1.61 Ws/cm^2 の UV の高効率酸化により、THM 生成能をおおよそ 80%減らすことができた。K.Karakulski(54)は、合成逆浸透膜を用い、塩素により生成された THM の除去を検討し、塩化ナトリウム濃度が 1000-5000 mg/L の塩水に 0.33-0.52 mg/L の THM（$CHCl_3$ のみ存在）が存在する時、THM（$CHCl_3$ のみ存在）を 100%除去することができた。しかし、塩濃度が高くなると THM 除去率が大幅に下がっている。本研究で用いた廃かん水の塩濃度は約 17000 mg/L であり、生成された THM 濃度は前述濃度を大幅に超え、上記の処理方法は適しないと考えられる。W.Z.Tang(55)は、air ストリッピング法で、THM を液相から気体に移転するだけであり、二次汚染の問題が存在すると指摘した。

H.Sheme(56)は超音波処理法を試み、超音波周波数が 20KHZ、音の強度が 3.75 W/cm^2 の条件で実験を行い、180 分の超音波照射で、$CHCl_3$ は 100%除去されるが、CHI_3 は 60%ぐらい除去されることを示した。その除去量の順番は $CHCl_3$>$CHBrCl_2$>$CHBr_2Cl$>$CHBr_3$>CHI_3 の通りである。THM の超音波除去において、二つの要素は動力学と効率で、そのなかでも bond dissociation energy と THM の親水性であることを指摘した。

一方、THM の除去に、活性炭も多く用いられている(57)。1960 年代欧州で

オゾン-粒状活性炭法が採用され、生物作用が確認されていた。長期間の活性炭ライフが可能であることが知られ、日本では昭和 50 年代後半から江戸川水系、淀川水系などで実証実験が開始された。THM は水道水の消毒副生成物としてよく知られている。S.Nakano(58)は活性炭を用い、水道水中の消毒副生成物代表であるクロロホルムの除去を試みた。

THM を水に溶かした試料をカーボンナノチューブを用い、THM の吸着除去を行っている。実験の結果、カーボンナノチューブは極性が強い $CHCl_3$ の吸着効果が一番よいことが確認できた(59)(60)。これらの研究では、試料のほとんどが水道水もしくは調整液に限られることが多いが、その反応メカニズムと処理法を参考すべきである。

表 1-4　THM 成分の発がん性基準

ブロモホルム	IARC 2B	USEPA B2
ブロモジクロロメタン	IARC 3	USEPA C
ジブロモクロロメタン	IARC 2B	USEPA B2
クロロホルム	IARC 3	USEPA B2

注：

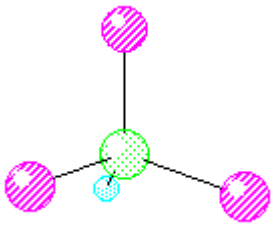
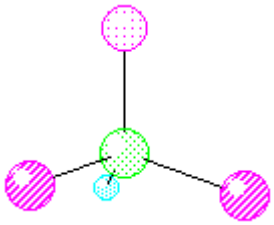
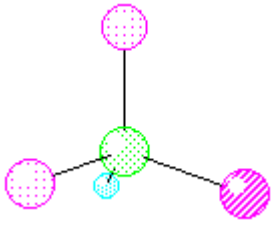
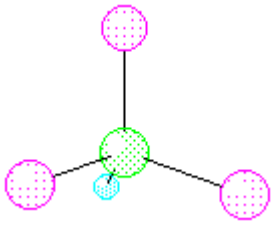
・IARC 2B＝ヒトに対して発ガン性を示す可能性がかなり高い。

・IARC 3＝ヒトに対して発ガン性を示す可能性があるが、証拠は不充分。

・USEPA B2＝ヒトに対して発ガン性の証拠はないか、または不十分であるが、動物実験では十分に認められる。

・USEPA C＝ヒトに対する発ガン性の証拠はないが、動物実験ではある程度認められる。

表 1-5　THM 分子の性質

化合物名	分子式	分子モデル	備　考
クロロホルム	$CHCl_3$		発がん性
ブロモジクロロメタン	$CHCl_2Br$		変異原性
ジブロモクロロメタン	$CHClBr_2$		変異原性
ブロモホルム	$CHBr_3$		変異原性

1.6　本研究の目的

廃かん水のような高塩分組成を持つ廃水の窒素除去は、未だ十分な処理法が確立されていない。窒素除去に関しては、一般的に生物学的硝化・脱窒処理が行われているが、廃かん水の場合、微生物が生育が遅く、効果的な処理法とは言えなかった。そこで、本研究では廃かん水中の高い電気伝導率を利用し、電気化学的処理を行った。アンモニアの効率的除去を目的にし、5種類の電極を陰極として、電極電位配分が電気化学的処理効果に及ぼす影響およびアンモニアに対する処理特性の解明を行った。

電気化学的処理過程で生成される THM に着目し、塩素、臭素、有機物質を含む廃かん水のアンモニア処理における THM の制御と除去を目的とし、廃棄物再利用も視野に入れ、優れた吸着効果を持つ活性炭と処理効果を比較し、効率的な THM 除去を目的とした。

最終的に、廃かん水の効果的な水質改善システムの確立を目指した。

第 2 章　電気化学的処理のメカニズムおよび電気化学的条件の確立

電気化学的処理は電極を用いる酸化、還元反応を利用する方法であり、水処理分野においても従来から、重金属イオンの還元や電解により生成させた次亜塩素酸による有機物分解などに適用されてきた。しかしながら実際には、電極材料の劣化、電気利用効率や処理効率の限界などの問題があり、排水処理に適用するための基礎研究や応用が進展しない時期があった。最近になり、材料開発の急速な進歩とともに、電解法に関する研究、応用もまた新たに展開され始めた。なかでも、電解法による窒素除去（アンモニア性窒素の酸化と硝酸性窒素の電解脱窒による同時除去）や内分泌撹乱物質（環境ホルモン）の電気分解は注目に値する。本章では、電極の選定、アンモニア窒素の除去、THM 生成の制御に集中し、電気化学的処理実験を行った。

2.1　電気化学的反応メカニズム

電気化学的処理によるアンモニア除去反応のイメージを図 2-1 に示した。

廃かん水の電気化学的処理ではさまざまな酸化還元反応が起こると考えられる。陽極、陰極、電解質での反応式は次の式(2-1)から式(2-14)までにまとめた。

①　アンモニアの電気化学的処理は、まず、陽極で廃かん水中に存在する塩素イオン･臭素イオンの酸化反応が起こり、次亜塩素酸、次亜臭素酸が生成する。

$$2X^- \rightarrow X_2 + 2e^- \quad (2\text{-}1)$$

$$X_2 + H_2O \rightarrow HXO + HX \quad (2\text{-}2)$$

②　生成された次亜塩素酸・次亜臭素酸によってアンモニアは酸化され、N_2ガスとなる反応が進む。

$$2NH_3 + 3HOX \rightarrow N_2 + 3X^- + 3H^+ + 3H_2O \quad (2\text{-}3)$$

＊式(2-1)-(2-3)のXはClまたはBr

この反応の過程では、反応中間物質としてクロラミン･ブロラミンが生成し、N_2及び、一部は硝酸塩となる。

③　THM生成は式(2-2)で生成したHOXと、廃かん水中の有機物とのハロホルム反応の進行が考えられる。

$RCOCH_3 + HOX \rightarrow RCOCH_2X + H_2O$ (2-4)

$RCOCH_2X + 2HOX \rightarrow CHX_3 + 2H_2O$ (2-5)

＊式(2-4)、(2-5)のRはアルキル基、XはClまたはBr

廃かん水は塩素、臭素を含むことからCHX_3は、$CHBr_3$、$CHBr_2Cl$、$CHBrCl_2$、$CHCl_3$の4種が生成される。

④　その他、アンモニアは次亜塩素酸もしくは次亜臭素酸により、部分的に中間生成物のクロラミンとブロラミンを生成すると考えられる。また、クロラミンはプール等での塩素臭の原因物質である(61)。

$NH_4^+ + OX^- \rightarrow NH_2X + H_2O$ (2-6)

$NH_2X + HOX \rightarrow NHCl_2 + H_2O$ (2-7)

$NHX + HOX \rightarrow NX_3 + H_2O$ (2-8)

＊式(2-6)、(2-7)、(2-8)で、XはClまたはBr

⑤　不連続点反応により、クロラミンは部分的に窒素ガスになる。

$NH_2Cl + NHCl_2 \rightarrow N_2 + 3HCl$ (2-9)

$NH_2Cl + NHCl_2 + HOCl \rightarrow N_2O + 4HCl$ (2-10)

⑥　アンモニアと次亜臭素酸の反応による窒素が生成される。

$2NH_4^+ + 3OBr^- \rightarrow N_2 + 3Br^- + 2H^+ + 3H_2O$ (2-11)

$NH_2Br + NBr_3 + 2H_2O \rightarrow N_2 + 3Br^- + 3H^+ + 2HOBr$ (2-12)

⑦　アンモニアは酸化還元反応中、一部は硝酸塩と亜硝酸塩となる。

$NH_4^+ + 2H_2O \rightarrow NO_2^- + 8H^+ + 6e^-$ (2-13)

$NO_2^- + 2OH^- \rightarrow NO_3^- + H_2O + 2e^-$ (2-14)

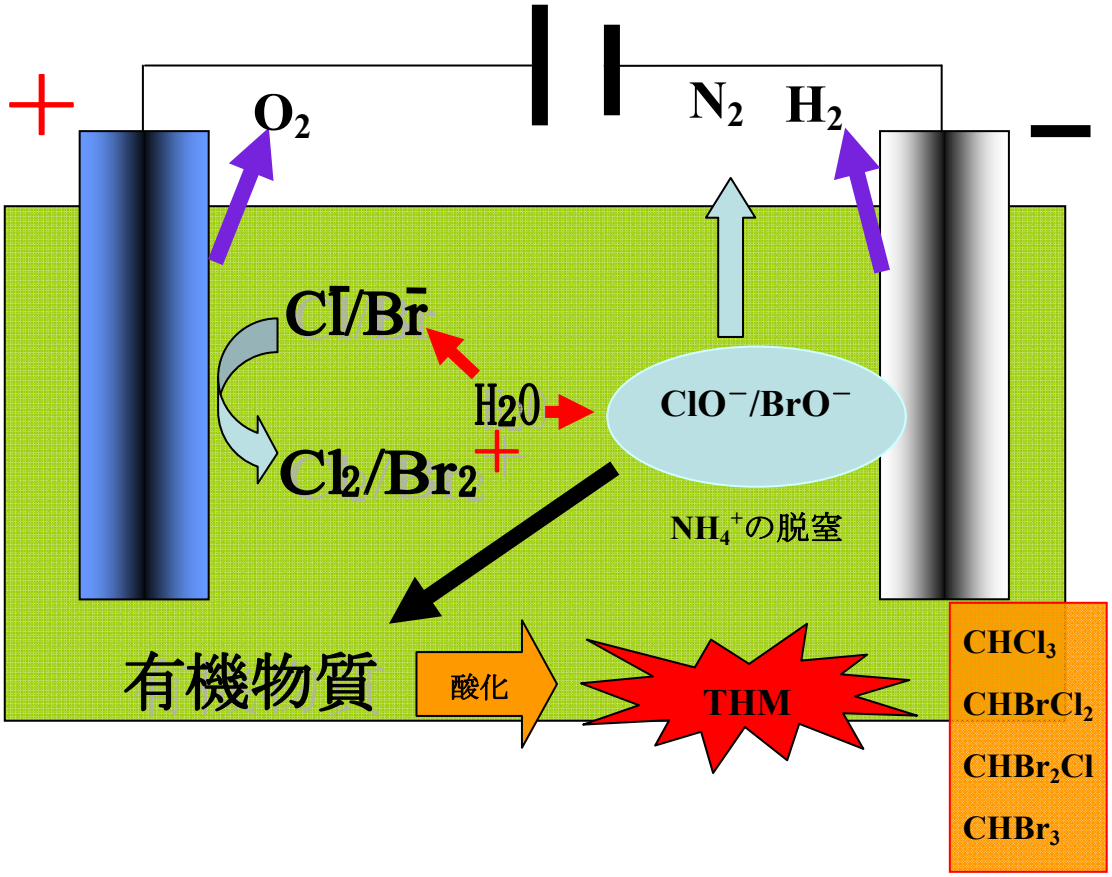


図 2-1　電気化学的反応メカニズム

2.2　還元電位測定

電気化学的処理に伴うTHMの生成メカニズムについては以下のように推定されている。試料中に存在する塩素イオン、臭素イオンが電極表面での電気化学的反応によって酸化され、生成した次亜塩素酸あるいは次亜臭素酸によってアンモニアが酸化される反応が主反応として進行する。一方、フミン質等の有機物質も同時にこれらのオキシダントと反応し、THMが生成される。本来、アンモニアの除去処理が目的であるが、この値を下げ、かつ、THMの生成を抑制しなくてはならない。最初に、このアンモニアの電気化学的処理中のTHM生成抑制に対する最適条件を探索することとし、電極材料の検討及び電気化学的反応の電位制御について検討を行った。THMの生成は酸化場であるアノード反応によって起こり、一方、カソードではTHMの脱ハロゲン化反応が期待されることから、生成と抑制を同時に行うことを考えた。電極位置を決めるにあたり、THMの還元電位を測定した。一般に水溶液の電気分解では陰極では水素の発生によって還元域が狭められ、有機物の還元反応が起こりにくい。一方、有機溶媒では水素の還元を越えた還元域での反応が進行する。廃かん水は有機物を含む有機水となっていることから有機溶媒的働きを期待し、THMの還元電位の範囲に陰極電位を設定するためサイクリックボルタンメトリー（以下、CV）を用いてTHMの第一還元波を測定した。

2.2.1　材料と方法

2.2.1.1　実験材料

参照電極は無機溶媒用の Ag/AgCl(KCl 飽和溶液)（BAS 社製）を用い、作用電極は GC(グラッシーカーボン)(Φ3 mm)を用い、対極は Pt（Φ0.3 mm）を用いた。

2.2.1.2　測定装置

装置は図 2-2 に示した通りである。CV 用測定装置は、BAS(株)社の Electrochemical Analyzer Model 660A-G を用いた。

2.2.1.3　実験方法

サンプルはTHMの四成分、クロロホルム、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタン、ブロモホルムの標準液をそれぞれ、廃かん水50 mLに入れ、水溶性が低いため、メタノール0.1 mLを入れ、各濃度を1000 mg/Lとし、試験液とした。測定前に窒素ガスのバブリングによる10分間の溶存酸素の除去を行った。作用電極GCで、四つの試験液について、それぞれの還元電位を測定した。

CVは、電位走査速度を0.2 V/sとし、0 Vから電位を負に掃引し、－2.7 Vに達した後、正に掃引し、0Vに戻るまで測定を行った。

2.2.2　結果および考察

THMの4成分、クロロホルム、ブロモホルム、ブロモジクロロメタン、ジブロモクロロメタンの電位-電流曲線を、それぞれ、図2-3、図2-4、図2-5、図2-6に示した。4種のTHMは－1.3 Vから－2.1 Vの範囲に第一還元波が現れることが確認された。

クロロホルムでは塩素イオンの還元ピーク、ブロモジクロロメタンでは臭素イオンの還元ピーク、ジブロモクロロメタンでは臭素イオンの還元ピーク、ブロモホルムでは臭素イオンの還元ピークが確認された。これは、臭素イオンが塩素イオンより還元しやすいことが示唆された。

また、CV測定により得られたTHM還元波からTHMは還元可能であることを示し、THM分子の還元反応を起こすには、電気化学的反応で、還元反応場である陰極の電極電位を－2.1 V以下に調整する必要があることを示唆した。CV測定結果に基づき、THMの還元可能な電極位置の設定を行った。

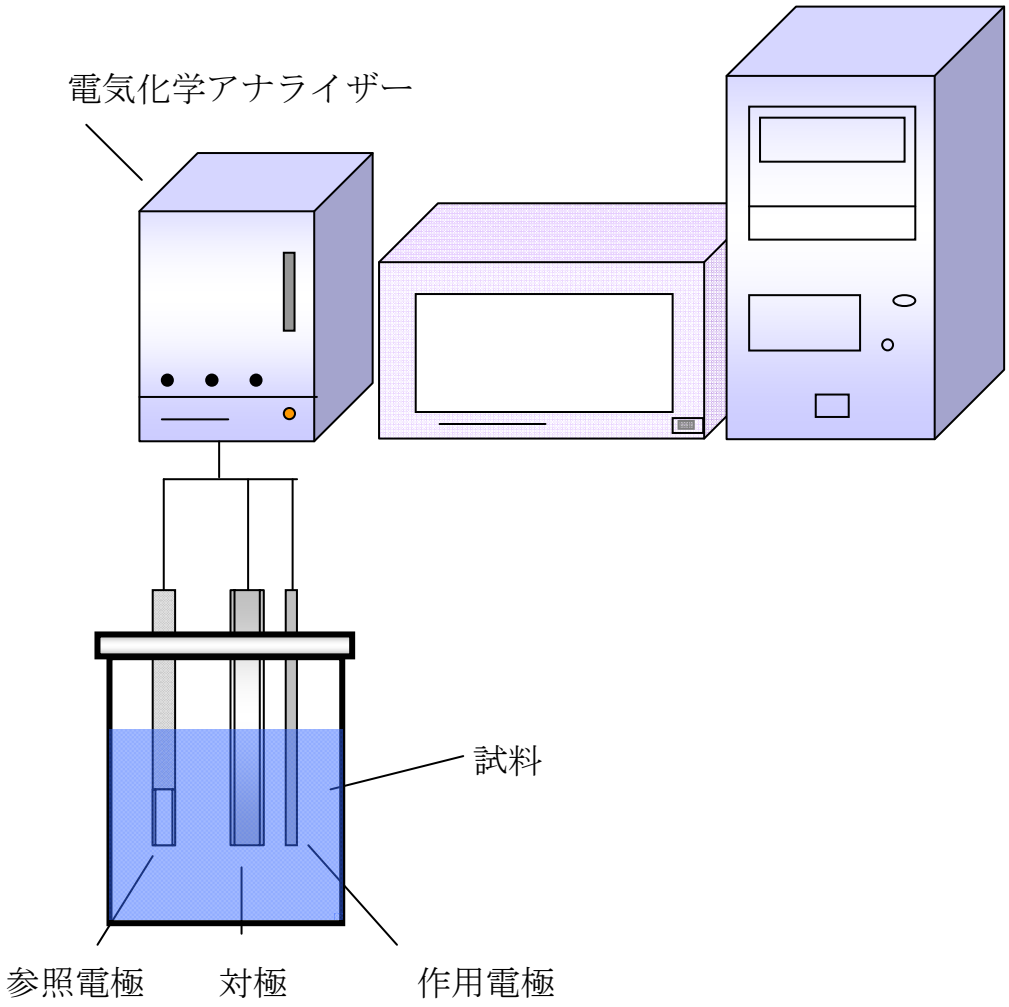


図 2-2　サイクリックボルタンメトリー用装置

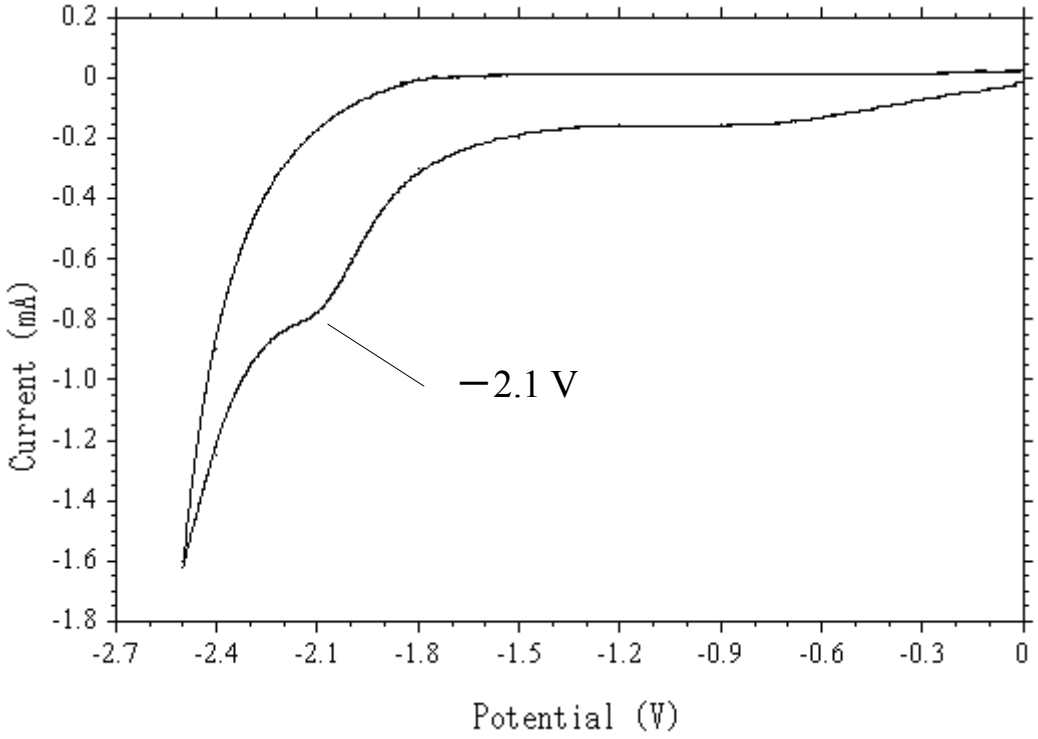


図 2-3　クロロホルムの還元電位

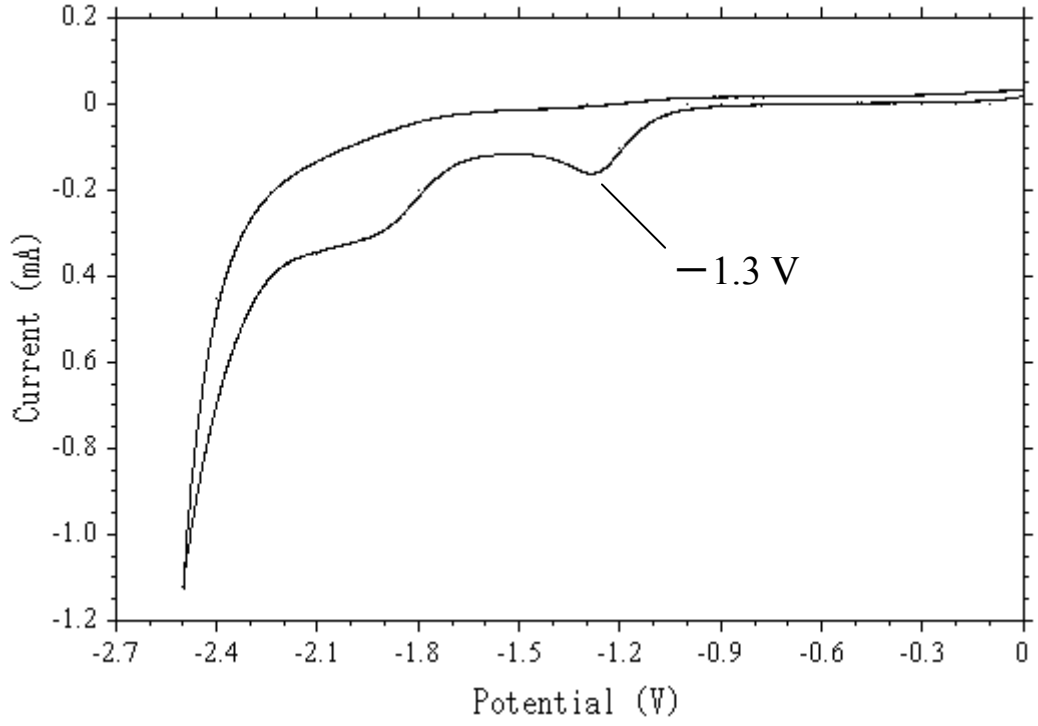


図 2-4　ブロモホルムの還元電位

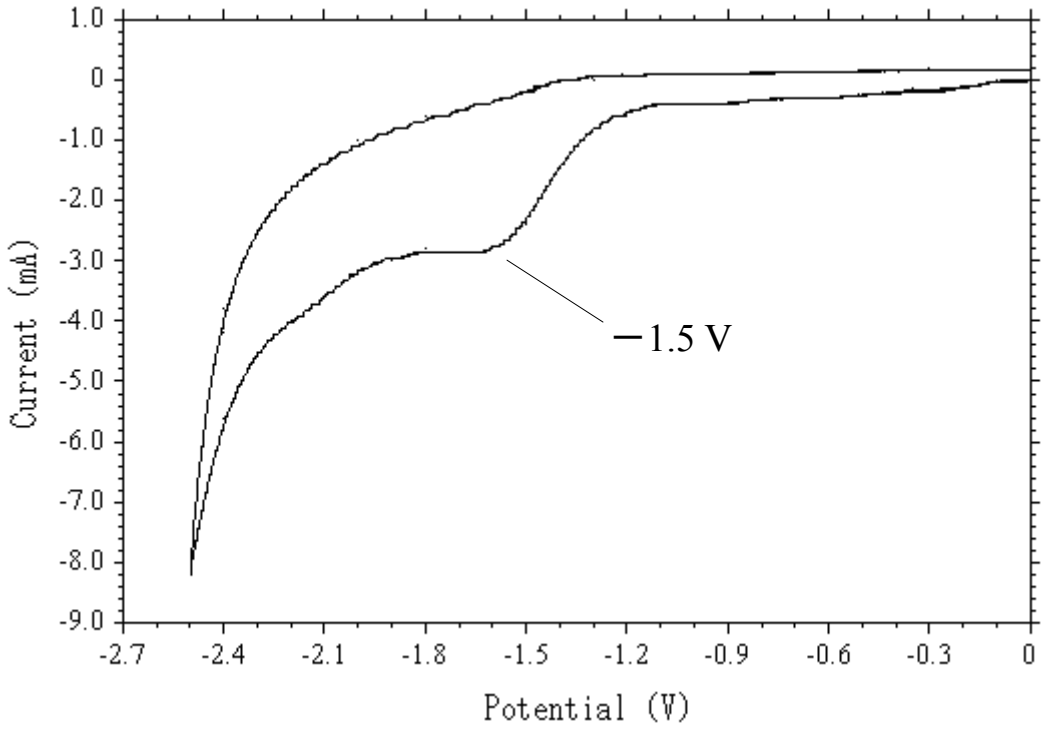


図 2-5　ブロモジクロロメタンの還元電位

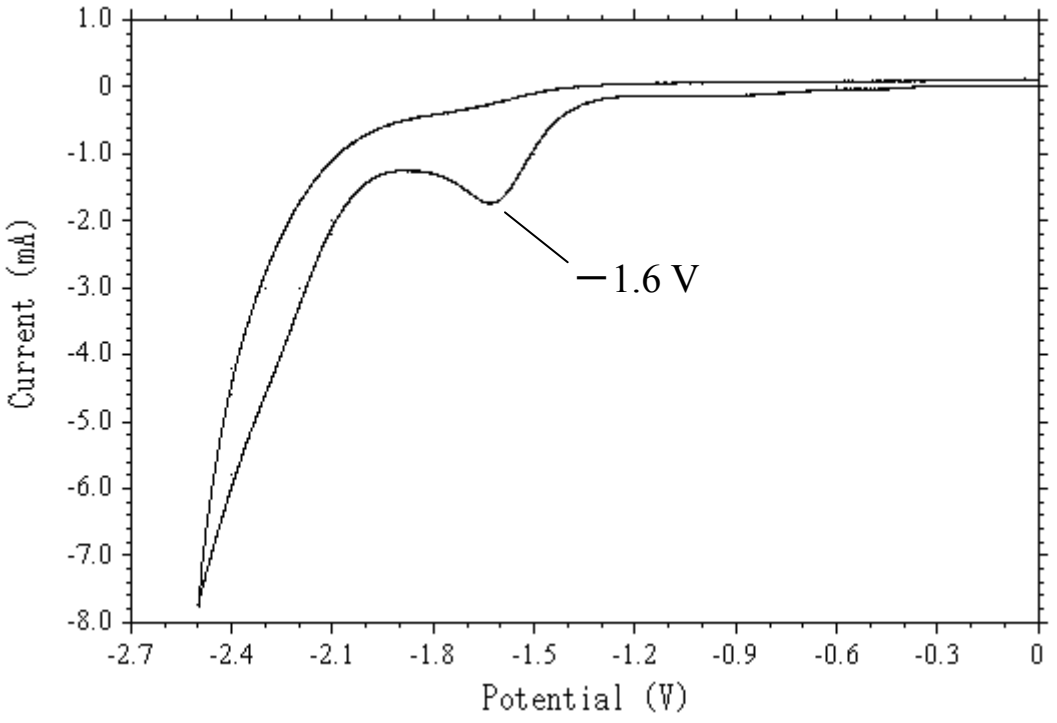


図 2-6　ジブロモクロロメタンの還元電位

2.3　電極位置の設定

電気化学的処理の効率は電極の素材、電極の作用面積、電解液のpHに依存する。通常の電気化学的処理では、陽極と陰極の作用面積即ち、電解液中に漬かる電極の面積を同様にさせるが、その面積の違いにより、陰極の電極電位は変わってくる。電極電位は向かい合わせた電極の有効面積の違いで制御できることから、陽極の水面下の深さを固定し、陰極の深さ設定を変えた場合と、陰極を固定し、陽極の深さ設定を変えた場合の電極電位を測定した。

2.3.1　材料と方法

2.3.1.1　実験材料

陽極にはIrO_2/Ti電極（石福社製）を用い、陰極にはステンレス（SUS 304（JIS）、以下はSUSとする）を用いた。電極間距離は6 mmを保ち、Ag/AgCl（KCl飽和溶液）を参照電極とし、実験液として廃かん水1Lを用いた。電源は定電圧直流電流装置（第一電波工業、GSV 3000）を用いた

2.3.1.2　実験方法

1L のビーカーに廃かん水を 1 L 注ぎ、陽極の水深を 4 cm に固定した。陰極の水深は 2 cm、3 cm、4 cm と段階的に変えた。電極間距離は常に 0.6 cm とした。定電圧 5 V について、3 段階の水深における電極電位を測定した。また、定電圧 5 V について、陰極の水深を 4cm に固定し、陽極の水深を 2 cm、3 cm、4 cm と段階的に変え、それぞれの水深における電極電位を測定した。測定イメージは図 2-7 の通りである。

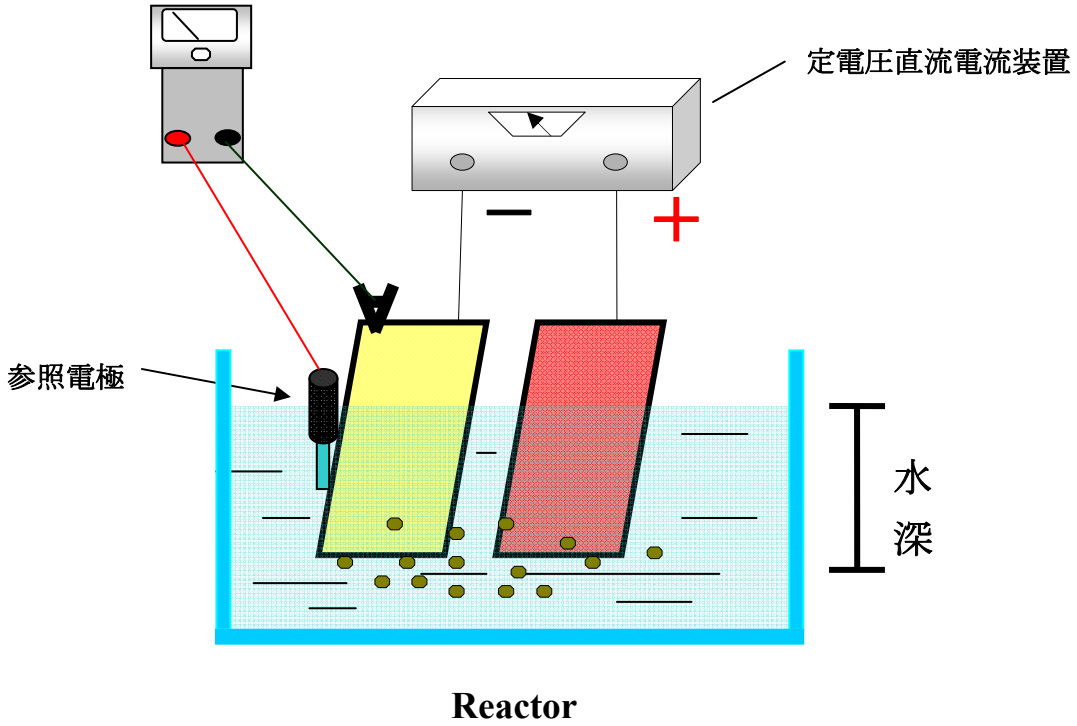


図2-7　電極電位測定イメージ図

2.3.2　結果および考察

表 2-1 に、定電圧が 5V の条件で、図 2-7 に示したように、陽極と陰極の浸水深さを変えた時の電極電位を示した。陽極を 4 cm に固定した時、陽極電位、陰極電位とも陰極の浸水深度が大きくなるに伴い、正の側に大きくなった。陰極を 4 cm に固定した時、陽極電位、陰極電位とも陽極の浸水深度が大きくなるに伴い、負の側に小さくなることが確認できた。

電流値が高くなると、酸化反応が進み、THM の生成が促進される。一方、陰極の電極電位が低くなると、陰極で還元反応が進み、THM が還元されると考えられる。表 2-1 で、陽極の作用面積が 20 cm^2（5 cm×4 cm）、陰極の作用面積が 10 cm^2（5 cm×2 cm）の時、陰極の電極電位が最も負に大きく、－2.35 V になり、電流が最も低く 2.89 A になることが確認された。この値は THM の第一還元波の電位－2.1 V-－1.3 V より負に大きく、この電極位置で陰極における THM 抑制が期待されることで、陽極を 20 cm^2（5 cm×4 cm）、陰極を 10 cm^2（5 cm×2 cm）に固定し、以降の電気化学的実験を進めた。この電気化学的条件により、THM の還元を期待した。

表 2-1　定電圧（5 V）下での各電極位置における電極電位

電極の深さ（cm）	陽極を 4 cm に固定			陰極を 4 cm に固定		
	電流(A)	陰極電位(V)	陽極電位(V)	電流(A)	陰極電位(V)	陽極電位(V)
2	2.89	－2.35	1.44	2.91	－1.36	2.11
3	4.39	－2.11	1.53	4.36	－1.44	1.78
4	5.21	－1.58	1.65	5.21	－1.58	1.65

2.4　アンモニア測定法の確立

廃かん水には様々な成分が混じっており、それらの妨害作用が吸光度に与える影響があるとして、従来の直接発色させるアンモニアテストワコー法と、インドフェノール青吸光光度法(62)を比較し、アンモニア測定に対するかん水の成分による影響を確認し、方法の選定を検討した。

2.4.1　インドフェノール青吸光光度法（以下は、インドフェノール法とする）

2.4.1.1　材料と方法

2.4.1.1.1　実験材料

試料は、廃かん水溶液、25 分の電気化学的処理を行った後の廃かん水液、廃かん水を蒸留したもの、25 分の電気分解した後の廃かん水を蒸留したもの、四つを用いた。電気化学的処理条件とし、陽極には IrO_2/Ti、陰極は SUS を用い、それぞれの作用面積は 20 cm^2（5 cm×4cm）、10 cm^2（5 cm×2 cm）に設定した。サンプルの量は 1 L とする。

2.4.1.1.2　実験方法

アンモニウムイオンが次亜塩素酸イオンの共存のもとで、フェノールと反応して生じるインドフェノール青の吸光度を測定してアンモニアイオンを定量する。

適量の廃かん水を取り、超純水で希釈し、酸化マグネシウム、沸石を入れ、蒸留を行った。蒸留速度は 5-7 mL/min で行い、約 140 mL 留出したら蒸留を止めた。留出液の適量に水を加え 25 mL にし、そこにナトリウムフェノキシド 10 mL を加え、更に次亜塩素酸ナトリウムを 5 mL 添加し、よく混ぜ 20-25℃に保って約 30 分放置した。この一部を吸収セルに移し、波長 630 nm 付近の吸光度を測定した。

2.4.1.1.3　試薬と実験装置

水酸化ナトリウム：和光純薬工業製特級

フェノール：和光純薬工業製特級

アセトン：和光純薬工業製特級

次亜塩素酸ナトリウム：和光純薬工業製化学用

塩化アンモニウム：和光純薬工業製特級

吸光度装置は DR/4000 U spectrophotometer(HACH)を使用した。

2.4.1.2　結果

図 2-9 に、インドフェノール法によるアンモニア標準検量線を示した。

表 2-2 に示したように、インドフェノール法でアンモニア測定した結果、25 分の電気化学的処理後の廃かん水とその蒸留液中のアンモニア濃度は変化が少なく、わずか 0.3 mg/L の差しかなかった。また、廃かん水とそれを蒸留したものを測定するとその差は 17.54 mg/L に達した。この結果から、電気化学的処理を行っていない廃かん水中のアンモニア測定は妨害を受けやすいことが示唆された。

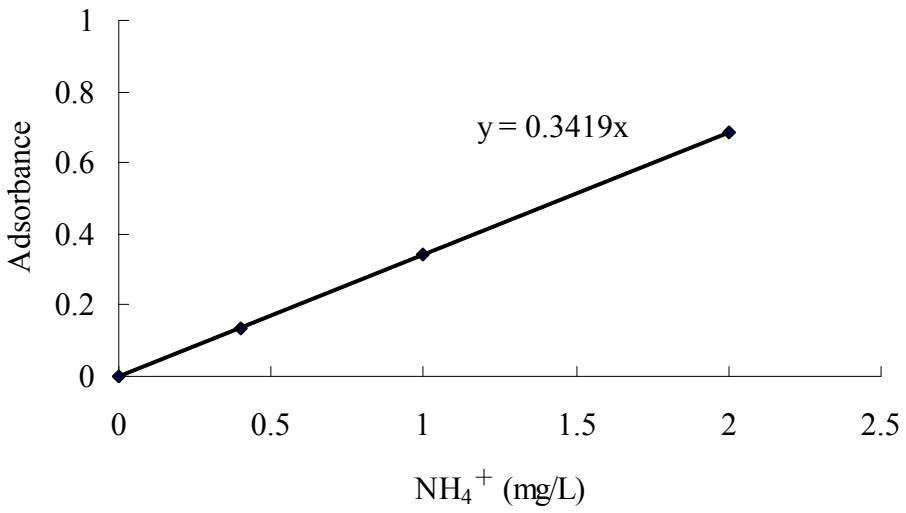


図 2-8　インドフェノール法標準検量線

表 2-2　インドフェノール法により測定したアンモニア濃度

項目	希釈	NH_4^+濃度(mg/L)
廃かん水を電解（未蒸留）	50 倍希釈	102.4
廃かん水を電解（蒸留）	50 倍希釈	102.1
廃かん水（未蒸留）	500 倍希釈	263.2
廃かん水（蒸留）	500 倍希釈	245.7

2.4.2　アンモニアテストワコー法（藤井・奥田法変法）

2.4.2.1　材料と方法

2.4.2.1.1　実験材料

実験材料は「2.4.1.1.1」と同様にする。

2.4.2.1.2　実験方法

試料を除蛋白することにより、呈色阻害成分を除去すると同時に試料中の諸酵素を失活させる。この上清に、フェノール、ペンタシアノニトロシル鉄(Ⅲ)酸ナトリウムを加え、更にアルカリ性としたのち、次亜塩素酸ナトリウムで酸化すると、インドフェノールを生成し青色を呈する。この青色の吸光度を測定することにより試料中のアンモニア濃度を求める。本研究では除蛋白を入れずに測定を行った。

それぞれの試料 1 mL に超純水 4mL を加え、よく混ぜ、そこから 2 mL を別の試験管に移し、そこに発色液 A、B、C を加え、37℃の水浴中に 20 分加熱を行い、水冷した後比色を行った。

2.4.2.1.3　試薬と測定装置

試薬はアンモニア-テスト用のワコーキットを用いた。

吸光度装置は DR/4000 U spectrophotometer　(HACH)を用いた。

2.4.2.2　結果

図 2-9 に、キットによるアンモニア濃度標準検量線を示した。

表 2-3 から電気化学的処理されてない廃かん水のアンモニア濃度は、蒸留の前後にアンモニア濃度の変化が大きく、その差は 59.3 mg/L に達することが分かった。この方法は血液中のアンモニアを測定するものであり、廃かん水には有機物質と無機物質が含まれ、それらが発光試液と反応し、吸光度が高くなり、次第にアンモニア濃度に変化を及ぼすと考えられる。

表 2-4 に、アンモニアテストワコー法とインドフェノール法によるアンモニア測定結果を示した。その結果、２つの測定法の違いによって、廃かん水と蒸留した廃かん水のアンモニア濃度の間に差が見られた。ワコー法ではその差がインドフェノール法より大きく、59.3 mg/L にも達した。これの結果はワコー法がインドフェノール法より安定性が低いことを示唆した。

高い塩濃度をもつ廃かん水のアンモニア測定において、インドフェノール法安定性があるため、本研究では廃かん水中のアンモニアの測定をインドフェノール法を用いた。

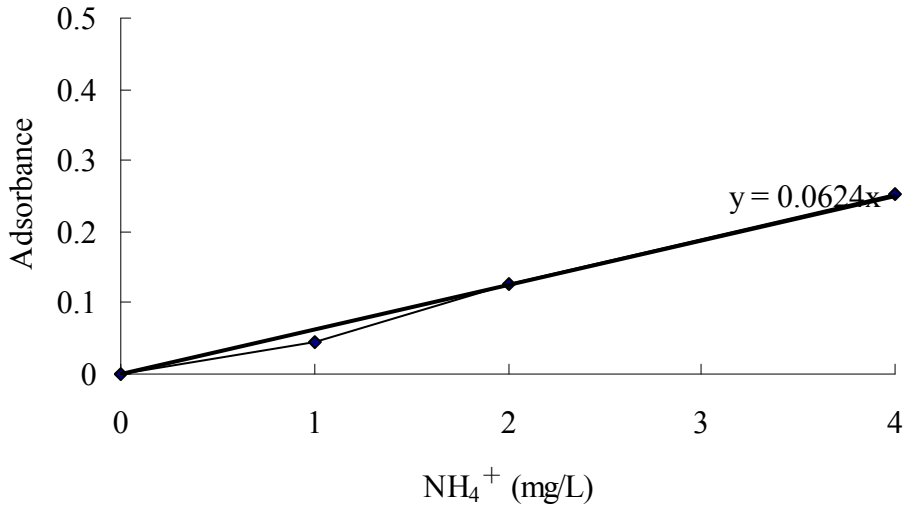


図 2-9　アンモニア-テストワコー法　標準検量線

表 2-3　アンモニアテストワコー法により測定したアンモニア濃度

項目	希釈	NH_4^+濃度(mg/L)
廃かん水を電解（未蒸留）	50 倍希釈	108.6
廃かん水を電解（蒸留）	50 倍希釈	104.7
廃かん水(未蒸留)	250 倍希釈	244.4
廃かん水（蒸留）	250 倍希釈	185.1

表 2-4　両方法により測定した NH_4^+濃度の比較

試料	アンモニアテスト ワコー法	インドフェノール法
廃かん水を電解（蒸留）	104.7	102.1
廃かん水を電解（未蒸留）	108.6	102.4
廃かん水（蒸留）	185.1	245.7
廃かん水（未蒸留）	244.4	263.2

単位：mg/L

2.5　まとめ

CV による THM の還元電位を測定した結果、第一還元波の範囲は－1.3 V-－2.1 V であることが確認できた。

THM の生成制御の一方法として、アンモニアの酸化と THM の生成に関与する HOX の生成量の制御が考えられる。電気化学的処理で、電極電位は電極材料に影響され、また、電極の反応面の作用面積によって制御できる。本章では電気化学的処理における電極位置とそれによる電極電位の変化について検討を行った。定電圧が 5 V で、陽極の作用面積が 20 cm^2（5 cm×4 cm）、陰極の作用面積がが 10 cm^2（5 cm× 2 cm）の時、陰極の電極電位が最も低く、－2.35 V となった。この値は THM の第一還元波以上に負に大きくなった。このように電極電位を設定することで、THM の生成が起こると同時に THM の還元反応が起こることと推察した。

3 章からの電気化学的処理実験で、陽極は 20 cm^2（5 cm×4 cm）、陰極は 10 cm^2（5 cm× 2 cm）の条件で行い、アンモニアの測定はインドフェノール法を用いた。

第 3 章　電気化学的処理法によるアンモニア除去と THM 抑制

従来、陽極は酸化場として働き、陰極は還元場として働くが、アンモニアの除去については共存する塩素などの酸化により生じた次亜塩素酸による酸化が主反応となり、陰極については電気をよく通し、耐久性のあるステンレスが用いられてきた。しかし、電気化学的処理における実用化を阻む電気料金をはじめとするコストパフォーマンスは最大の課題である。

本章では、廃かん水中に含まれている塩素、臭素といったハロゲン化物を、電気化学的に酸化することで生成される次亜塩素酸、次亜臭素酸といったオキシダントによって、アンモニアを酸化分解する方法を試みた。しかし、電気化学的方法でTHMが発生する(45)ことが確認されたことから、電気化学的処理について、アンモニアが効率的に除去でき、かつTHMの生成が極力抑えられる条件を見出すことを目的とし、電極電位配分を陰極側に大きくする条件を用い、陰極材料の検討を行った。

3.1　アンモニア除去とTHM生成

5種類の陰極を用い、それぞれのアンモニア除去、THM抑制における働きを検討した。

3.1.1　材料と方法

3.1.1.1　実験材料

電源は定電圧直流電流装置（第一電波工業、GSV 3000）陰極として次の五つ、SUS、Pt（石福社製、Ti 基体に Pt を被覆したもの）、Cu（ニラコ（株））、C/Cu（新日本テクノカーボン（株））、C（新日本テクノカーボン（株））を用いた。陽極として、IrO_2/Ti 電極を用いた。陽極と陰極の作用面積はそれぞれ、20 cm^2（5 cm×4 cm）、10 cm^2（5 cm×2 cm）とし、電極間距離は 0.6 cm に設定した。

3.1.1.2　実験条件

試験液は廃かん水 1 L を供した。電流は SANWA（株）の Digital　Multimeter、PC10･CL-22 AD で測定し、スターラーは TOKYO　Rikakikai の RCN-70 を用い、攪拌速度は 475 rpm に設定した。電気化学的処理用リアクターを図 3-1 に示した。リアクターは内径が 12.4 cm、高さが 21.5 cm のガラス製を用いた。

3.1.1.3　測定方法

アンモニアは「2.3.1.2」のインドフェノール法を用いた。

THM はガスクロマトグラフィー（GC-ECD GC-14 B、島津製）にて行った。カラムは Silicon DC200 20%、各部の温度は、カラム 80□、INJ 220□、DET 220□に設定した。キャリアガスは純窒素ガス（サイサン（株））を使用した。試料は n-ヘキサン抽出を行い、溶媒相を試料とした。試料を測定する前、THM 混合標準液 B（Wako、ヘキサン溶液、溶媒抽出・ガスクロ法用）を注入し、標準検量線を得る。その後、試料 3 mL に 2 mL のヘキサンを加え、よく混合し、THM が溶け込んだ上層液中 1 μL を取り、ガスクロに注入し、測定を行う。

3.1.1.4　実験方法

廃かん水 1L を電気化学的反応リアクターに入れ、5 V の定電圧下、47 分の電気化学的処理を行った。溶液中の反応を均一にするため、475 rpm の速度で攪拌を行った。サンプリングは 6 分、13 分、21 分、30 分、40 分、47 分について各 6-10 mL 採取し、アンモニア、pH、温度、電流、THM 等の測定を行った。

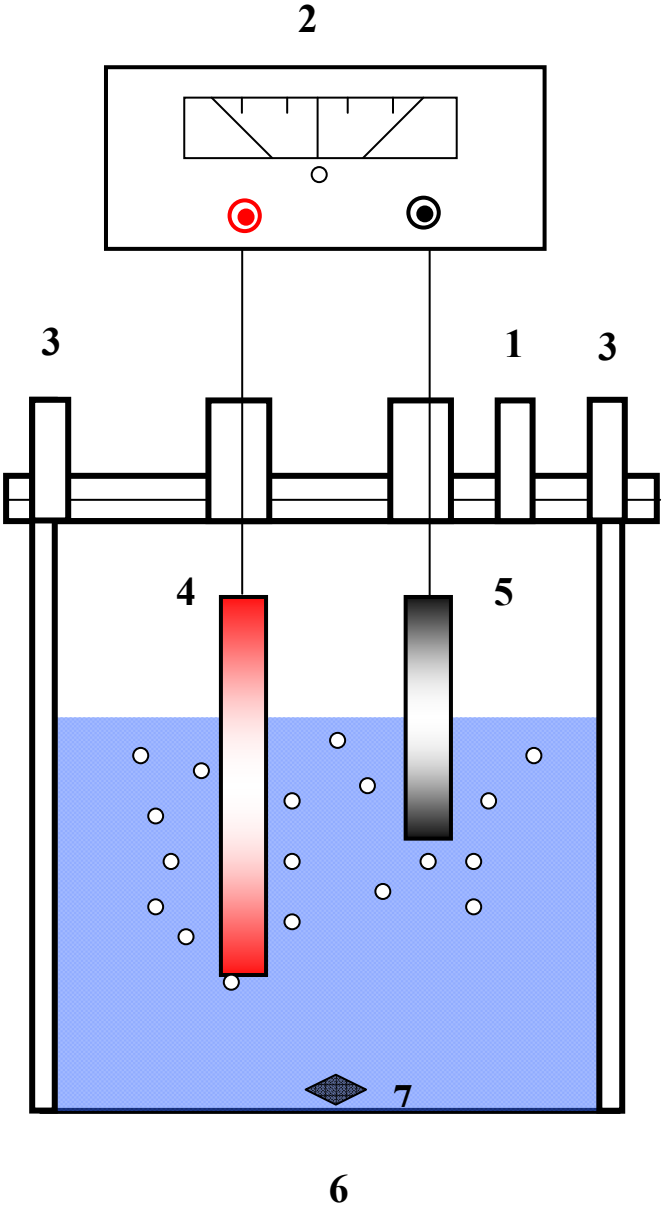


図 3-1　電気化学的反応リアクター

1)　サンプリングチューブ　2)　定電圧直流電流装置 3)　冷却用チューブ

4)　陽極　　5)　陰極　6)　リアクター本体　　7)　磁石

3.1.2　結果および考察

3.1.2.1　各陰極におけるアンモニアと THM の経時変化

図 3-2 から図 3-6 に、SUS、Pt、Cu、C/Cu、C 陰極におけるアンモニア濃度、総 THM 濃度と THM4 成分濃度の経時変化を示した。図 3-7 と図 3-8 には、各電極のアンモニア除去と THM 生成をまとめて示した。

各電極で、電気化学的処理時間に伴い、アンモニア濃度は減少すると同時に THM が生成してしまう。SUS、Pt、Cu、C/Cu、C 電極それぞれのアンモニア除去率は 97.9%、97.6%、74.6%、89.1%、88.4%になり、THM 生成量はそれぞれ、4.49 mg/L、4.25 mg/L、1.03 mg/L、2.22 mg/L、2.63 mg/L になった。SUS と Pt は５種の陰極中、アンモニアが最も早く除去でき、Cu 電極は最も遅かった。SUS と Pt は、30 分の電気化学的処理で、アンモニアを 50 mg/L までに下げることができた。その一方、THM は他の電極より多く生成され、その量はほぼ 2 倍以上に達した。

いずれの電極でも、ブロモホルムの生成量が最も多かった。それは、塩素の酸化還元電位（1.40 V）が臭素の酸化還元電位（1.07 V）より高いので、臭素の酸化が塩素より早く起きると考えられる(63)。従って、電源電位が一定の条件で、アノードの酸化電位を低くし、陰極の還元電位を大きくすることで THM の生成を抑制することができると推測した。アンモニアは電気化学処理で生成される次亜塩素酸あるいは次亜臭素酸により酸化される。反応時間が長くなると、廃かん水中の有機物を酸化し、THM 濃度が徐々に増加した。

アンモニア除去速度、THM 生成量、THM 生成速度については表 3-1 に示した。アンモニア除去速度と THM 生成速度は次の式(3-1)と(3-2)に基づいて求めた。

アンモニア除去速度＝$(C_0 - C)/t$　(3-1)

*C_0 —アンモニア最初濃度；C —t 時間後のアンモニア濃度；t —処理時間

THM 生成速度＝C/t　(3-2)

*C —t 時間後の THM 濃度；t —処理時間

SUS と Pt 電極はよく似た動向を示し、アンモニアの除去速度が速く、294 mg/L/h、290 mg/L/h になり、また、THM 生成速度も速く、5.73 mg/L/h、5.43 mg/L/h となった。その他の陰極（Cu 系，C 系電極）では、アンモニア除去速度は順

次、C/Cu: 268 mg/L/h、C: 267 mg/L/h、Cu：223 mg/L/h になり、THM 生成速度は順次、C：3.36 mg/L/h、C/Cu：2.83 mg/L/h、Cu：1.31 mg/L/h となり、Cu が最も THM 生成速度が遅かった。全体としてアンモニア除去速度が速いほど THM の生成速度が速い傾向を示すことが確認された。

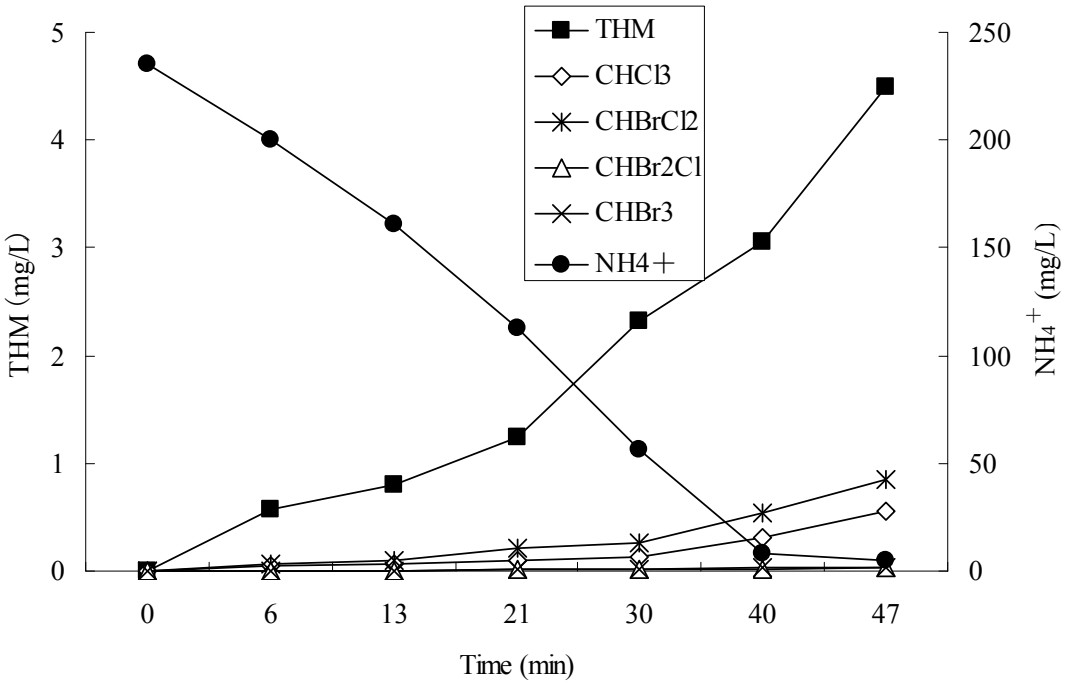


図 3-2　SUS 電極におけるアンモニアと THM 濃度の経時変化

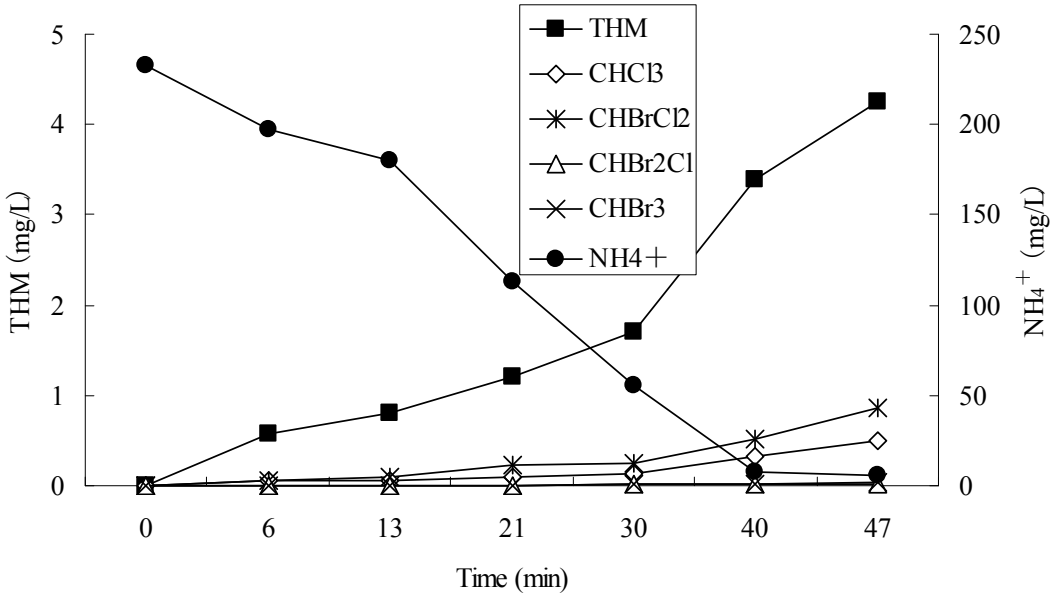


図 3-3　Pt 電極におけるアンモニアと THM 濃度の経時変化

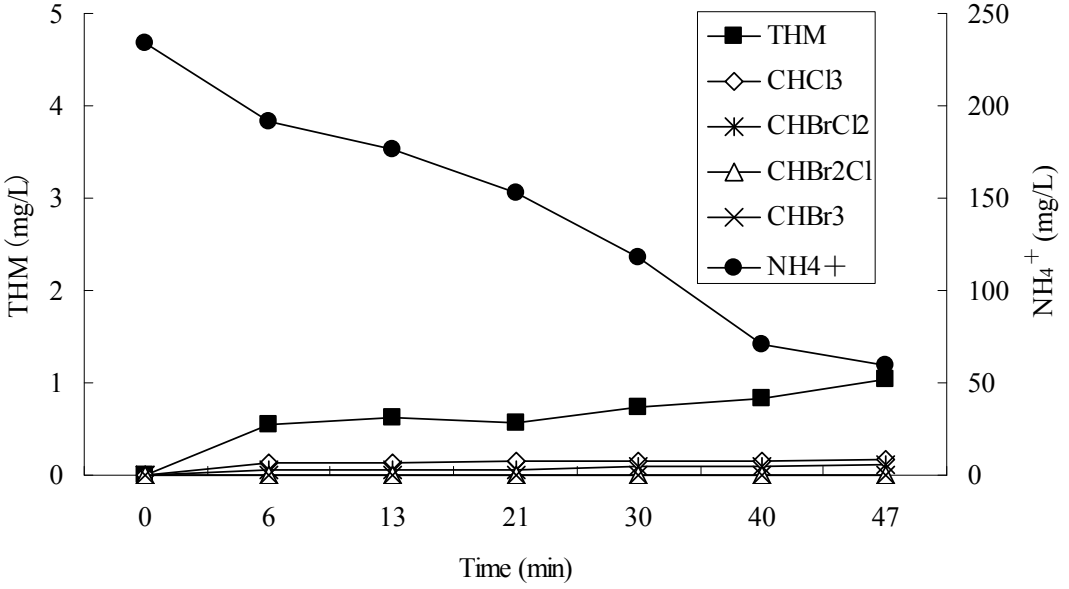


図 3-4　Cu 電極におけるアンモニアと THM 濃度の経時変化

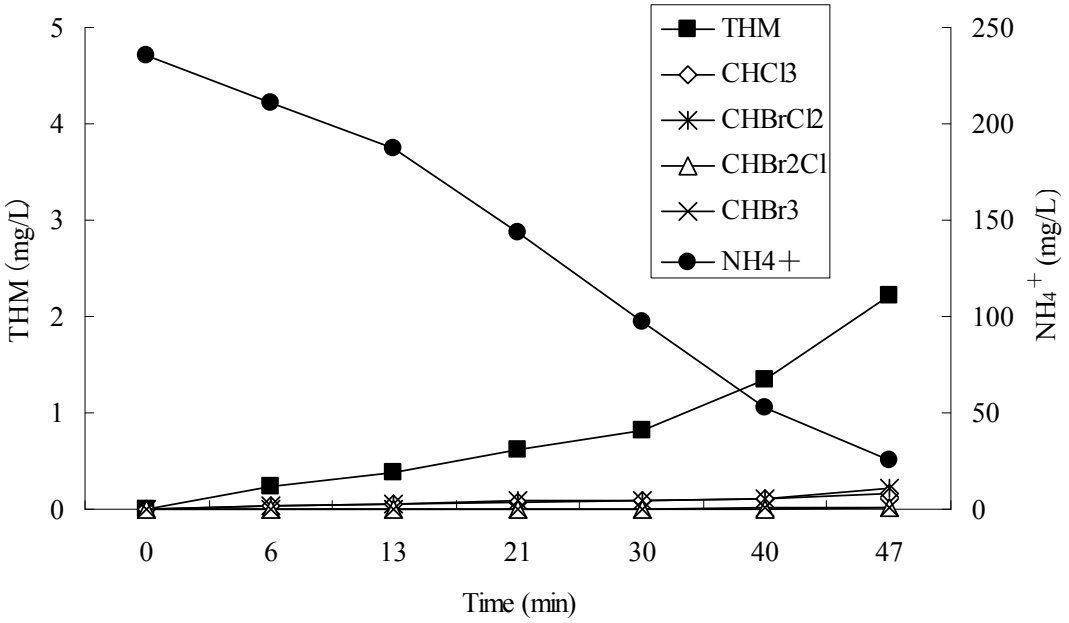


図 3-5　C/Cu 電極におけるアンモニアと THM 濃度の経時変化

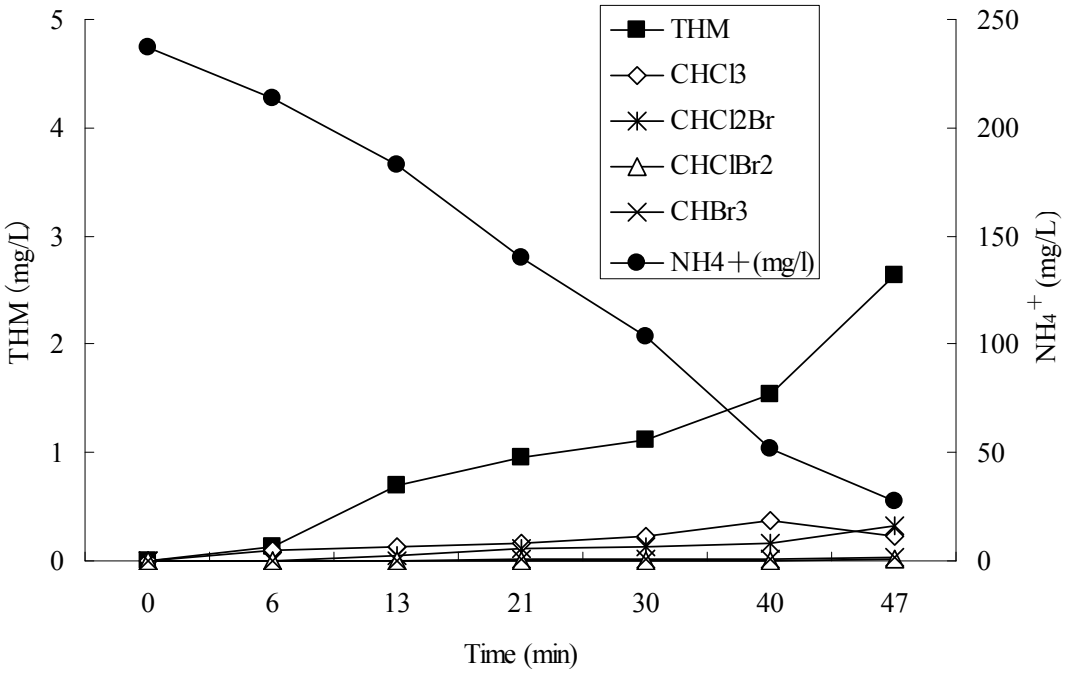


図 3-6　C 電極におけるアンモニアと THM 濃度の経時変化

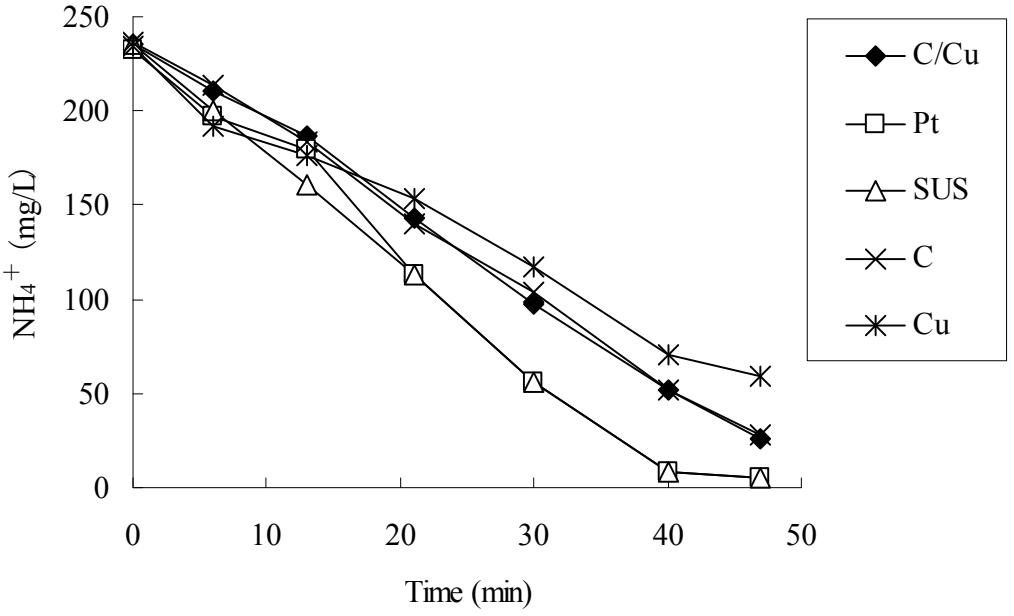


図 3-7　各陰極におけるアンモニア濃度の経時変化

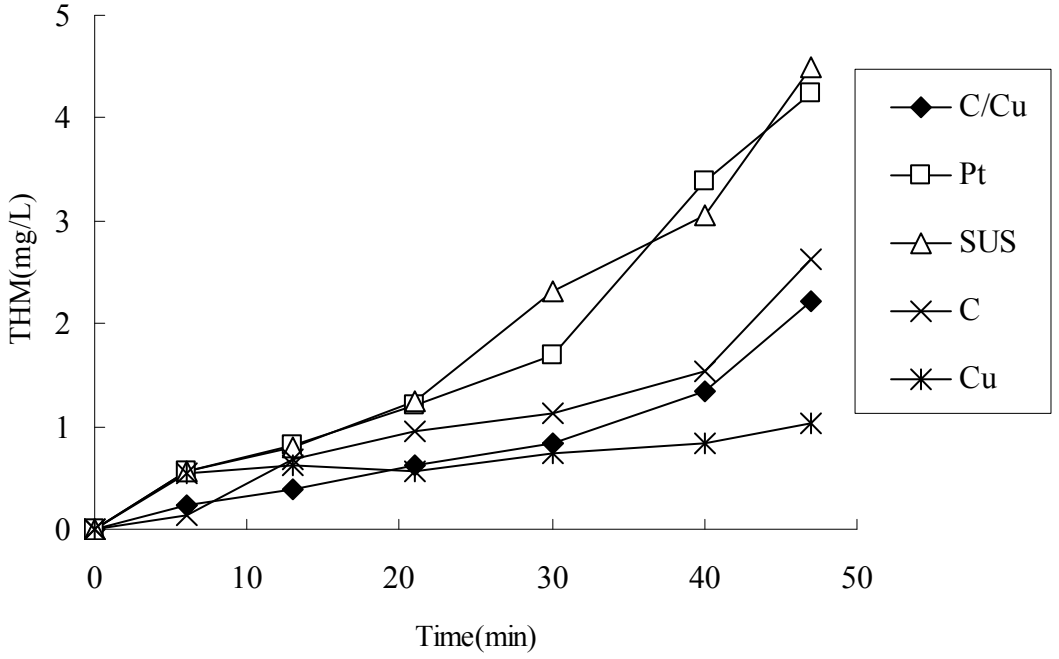


図 3-8　各陰極における THM 濃度の経時変化

表 3-1　各陰極のアンモニア除去速度、THM 生成速度、電流効率

	SUS	Pt	Cu	C/Cu	C
アンモニア除去速度（mg/L/h）	294	290	223	268	267
THM 生成量（mg/L）	4.49	4.25	1.03	2.22	2.63
THM 生成速度（mg/L/h）	5.73	5.43	1.31	2.83	3.36
電流 (A)	2.98	2.89	1.95	1.72	2.05
電流効率（%）	23.3	23.7	27.0	36.9	29.1

3.1.2.2　電流値による陰極の検討

図 3-9 には 47 分間の電気化学的処理反応における各陰極で流れた電流値を示した。Pt と SUS 電極の場合、電流値が最も大きく、C/Cu 電極と Cu 電極が最も低かった。SUS、Pt、Cu、C/Cu、C、それぞれの平均電流値は 2.98 A、2.89 A、1.95 A、1.72 A、2.05 A であった。電流値が高いほどアンモニア除去が早く進むことが図 4-7 で証明された。そして、図 3-8 で、THM 生成は電流値に比例し、電流値が高い電極ほど、THM 生成が進むことが確認できた。

電気化学的反応量は流れた電気量で決まる。電流効率は全電気量のうち、対象とする電気化学的反応に利用された電気量を百分率で示した値である。次の式により、各陰極における電流効率を求めた。

$$\text{Current efficiency (\%)} = \frac{Q1}{Q2} \times 100 \qquad (3\text{-}3)$$

*Q1: the quantity of electricity for ammonia removal

Q2: the quantity of electricity consumed during electrolysis

$$Q2 = \text{current (A)} \times \text{Time (Sec)} \qquad (3\text{-}4)$$

$$\text{Quantity of ammonia removed (g)} = \frac{Q1}{F} \times \frac{\text{Atomic (molecular) weight}}{\text{Electron number}} \qquad (3\text{-}5)$$

式(4-5)で F は電子 1 mol（6.022×1023 個）の持つ電気量、1 ファラデー（F）を示し、96485 C の電気量に相当する。

5 種類の陰極による電気化学的反応 47 分における電流効率を、アンモニア除去速度と THM 生成速度と共に表 4-1 に示した。電流効率は順次、C/Cu:36.9%、C:29.1%、Cu:27.0%、Pt:23.7%、SUS:23.3%と、Cu 系、C 系電極が SUS、Pt より電流効率が高い傾向が見られた。ここで、SUS、Pt では、アンモニア除去率が他の電極に比べ高いものの、電流効率が低いことから、流れた電流は他の追随する反応により多く傾いていることが推察された。

Pt 電極は還元反応場である負の電位窓が狭く、Pt に似た反応傾向を示した

SUS は Pt ともに、酸化反応場である正の電位方向に大きくシフトし、臭素イオン、塩素イオンの酸化がより促進したと考えられる。一方、C 系電極では負の電位窓が広いことから、C 系及びこれに似た傾向を示した Cu では、電位が還元場である負の電位方向にシフトし、臭素イオン、塩素イオンの酸化反応が制御され、アンモニア除去率、THM 生成量が低く収まったと推察した。

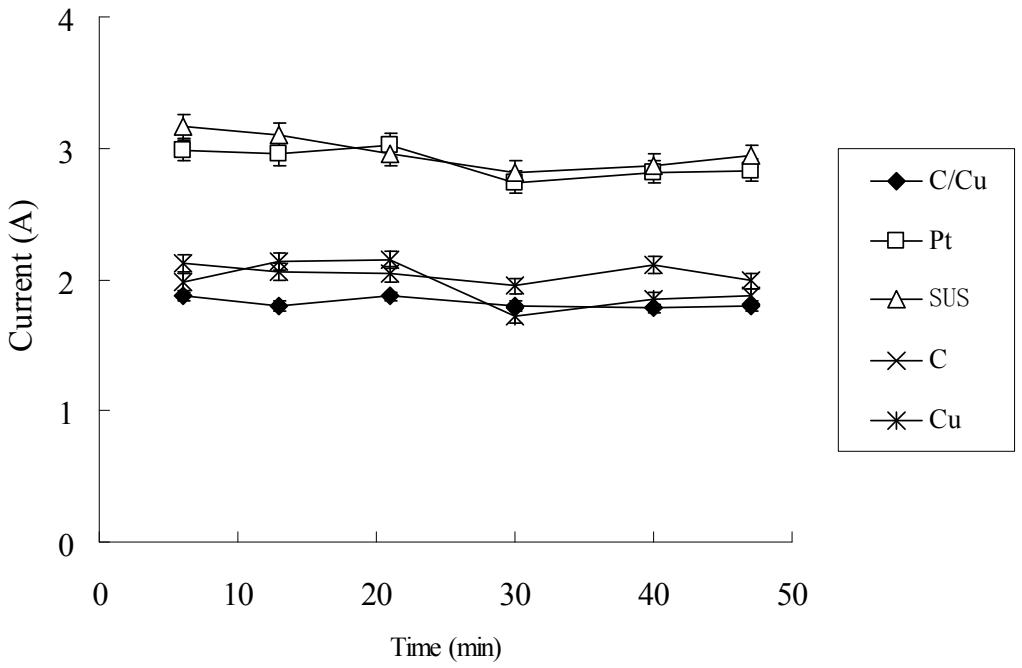


図 3-9　各陰極で流れる電流値

3.1.2.3　電極位置による THM の抑制について

近年、電気化学的処理で、電極素材の検討そして電極表面を修飾することにより、電極の酸化還元能力、電流密度などの電気化学的要素を進歩させる研究が多くなってきている。電極成分の含有量を変えることにより、電極の酸化能力のアップと電流密度の増加を試みた報告がある(11)(12)。また、電極表面を修飾する手法を用い、電極の酸化能力と還元能力を増進させる報告もある(13)(14)。

本研究では、THM の第一還元波の範囲である－1.3 V-－2.1 V 以上に負に大きくなるよう電極電位を設定することで、THM の生成が起こると同時に THM の還元反応が起こることを期待した。しかし、THM の脱ハロゲン化反応については確認できなかった。

図 3-10 に各陰極で生成された THM の 4 成分の量を示した。$CHBr_3$ と $CHBr_2Cl$ の生成量が THM の 4 成分中、最も多かったことから、酸化電位の低い Br^- の酸化反応が進行しやすい電極であることが明らかとなった。$CHCl_3$ の生成において、SUS と Pt 電極で、その生成量が最も多く、C/Cu 電極で最も少なかった。この性質によって酸化電位の高い Cl^- の酸化による過剰な塩素の生成が抑制されると推定した。電極位置を負に大きく保つことで電極電位配分を調整し、陽極酸化電位を小さく制御でき、副反応の抑制に一定の効果を上げることができた。

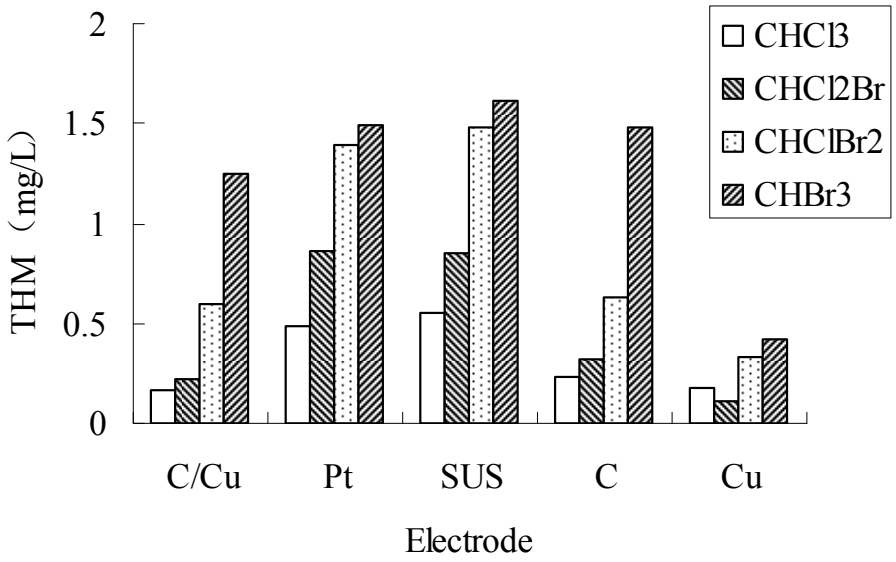


図 3-10　各陰極で生成された THM の 4 成分の量

3.2　電気化学的処理過程の窒素の変化

電気化学的反応システムの陽極における液相酸化反応で、アンモニアは酸化され、窒素となる反応が主として進行する。しかし、電気化学的処理では陽極反応と同時に陰極においても何らかの反応が進行している。陰極における還元反応が窒素循環反応に関与する可能性があるため、この確認として、全窒素を追跡した。

3.2.1　材料と方法

3.2.1.1　実験材料

陽極には IrO_2/Ti 電極、陰極には「3.1.1」の五つの電極を用いた。電極間距離は 0.6 cm にし、陽極、陰極の作用面積は 20 cm^2（5 cm×4 cm）と 10 cm^2（5 cm×2cm）とした。

3.2.1.2　試薬

水酸化ナトリウム：和光純薬工業製（窒素測定用）

ペルオキソ二硫酸カリウム：和光純薬工業製（窒素・りん測定用）

ブルシン硫酸塩ｎ水和物：和光純薬工業製和光特級

スルファニル酸：和光純薬工業製窒素酸化物測定用

硫酸：和光純薬工業製特級

塩化ナトリウム；和光純薬工業製特級

硝酸ナトリウム：和光純薬工業製特級

スルファニルアミド：和光純薬工業製特級

Ｎ-(1-ナフチル)エチンレンジアミン：和光純薬工業製特級

亜硝酸ナトリウム：和光純薬工業製特級

3.2.1.3　測定方法

NO_3^-：JIS 工場排水試験方法 K0102、ブルシン・スルファニル酸法(64)を用いた。まず、硝酸性窒素標準液を 0、0.5-8 mL を段階的に数個の比色管 25 mL に採り、検量線を作成した。同じ方法で、サンプルの NO_3^-濃度を測定した。

NO_2^-：JIS 工場排水試験方法 K0102、スルファニルアミド・ナフチルエチレンジアミン法(64)を用いた。まず、亜硝酸性窒素標準液 0、0.1-10 mL を段階的に数個の共栓試験管 25 mL に採り、検量線を作成した。同じ方法で、サンプルの NO_2^-濃度を測定した。

アンモニア測定方法はインドフェノール法を用いた。

全窒素は全リン・全窒素専用全自動分析装置 TRAACS（BRANLUEBBE）にて測定を行った。前処理用に水酸化ナトリウム 0.9 g を 100 mL の超純水にいれ、完全に溶かし、さらにペルオキソ二硫酸カリウム 4 g を投入し、溶けるまでよく混合する。試料を全窒素濃度が 0.2-2 mg/L の範囲に入るよう希釈し、8 mL を取る。そして、そこにペルオキソ二硫酸カリウム（窒素測定用、Wako 社）溶液 4 mL を加え、よく密封し、高圧蒸気滅菌器（KS-323、TOMY 社製）に入れ、121℃で 150 分加熱分解し、放冷後取り出す。試料の pH を 3 以下であることを確認し、試料中の不純物をろ過し、測定用サンプルとする。

3.2.1.4　実験方法

廃かん水 1 L を 47 分にわたって電気化学的処理を行い、リアクターは 1 L のビーカーを使用した。サンプリングは 30 分、47 分について各 5ml 採取し、NO_3^--N、NO_2^--N、NH_4^+-N、総窒素濃度を測定した。

3.2.2　結果および考察

電気化学的処理時間が 30 分と 47 分の時、各陰極でのアンモニア濃度と全窒素濃度の比較を図 3-10 に示した。

電気化学的処理が 30 分過ぎた時ののアンモニア性窒素値と照らすと、Pt、SUS 電極では、アンモニア性窒素値に比べ全窒素濃度が高く、C/Cu、C、Cu 電極では、全窒素濃度とアンモニア性窒素濃度は拮抗していた。NO_2^--N 値はいずれの電極の場合も大差はなく、0.12-0.16mg/L の範囲だった。NO_3^--N は Pt 電極で最も高く、C/Cu 電極で最も低く、2.91-4.09mg/L の範囲だった。反応開始 47 分では、Pt、SUS 電極で全窒素濃度が、アンモニア性窒素を主とする無機性窒素濃度に対し高い値を示した。このことから、クロラミンなどの有機性窒

素が多く生成されることが推察された。一方、C/Cu、Cu 電極では、全窒素濃度は無機性窒素由来が大部分を占め、有機性窒素が生成されにくい傾向を示した。C 電極はこれらの電極の中間であった。最も全窒素が除去されたのは C/Cu 電極で、反応 47 分における除去率は 87.4%だった。これらのことから、C/Cu 電極は廃かん水の電気化学的処理で、クロラミン等の窒素化合物の抑制に効果があり、廃かん水中の窒素除去に有利であることが明らかとなった。

五つの陰極で、電気化学的処理が 30 分経過したところ、T-N 濃度が 120 以下であることから（水質汚濁防止法による一律排水基準(33)では総窒素濃度として 120 mg/L 以下に規制）、第 4 章の電気化学的処理時間は 30 分とする。

3.3　まとめ

（1）SUS、Pt、Cu、C/Cu、C の 5 種の陰極中、SUS と Pt 電極はアンモニアの除去速度が速かった。しかし、同時に THM の生成量も多かった。

（2）Cu 電極、C 電極、C/Cu 電極での THM 生成は SUS、Pt より少なく、THM 抑制効果が確認でき、その中でも Cu 電極の THM 抑制効果が最もよかった。

（3）アンモニアの除去、全窒素の除去、THM の低生成、電流効率、電極の性質について陰極を評価したところ、C/Cu 電極が廃かん水処理に最も適した陰極だった。

（4）廃かん水中のアンモニアは、定電流下で速やかに除去されるが、陰極により効果が異なり、マイナス側に広い電位窓を持つカーボン系電極が有利であることが確認できた。

本実験で用いた 5 種の陰極では、アンモニア除去速度、THM の抑制効果の観点から、C/Cu 電極が廃かん水の電気化学的処理には適していることが確認された。廃かん水のアンモニア除去にあたり、初めて THM の生成を抑制するため、電極位置の調整を試み、陰極の還元電位が THM 生成に与える影響に関して検討を行った。検討された陰極の種類は少ないが、電気化学的処理を用い、廃かん水中のアンモニアを効率的に除去し、かつ THM の生成を抑制する方法の確立への一歩を踏んだ。

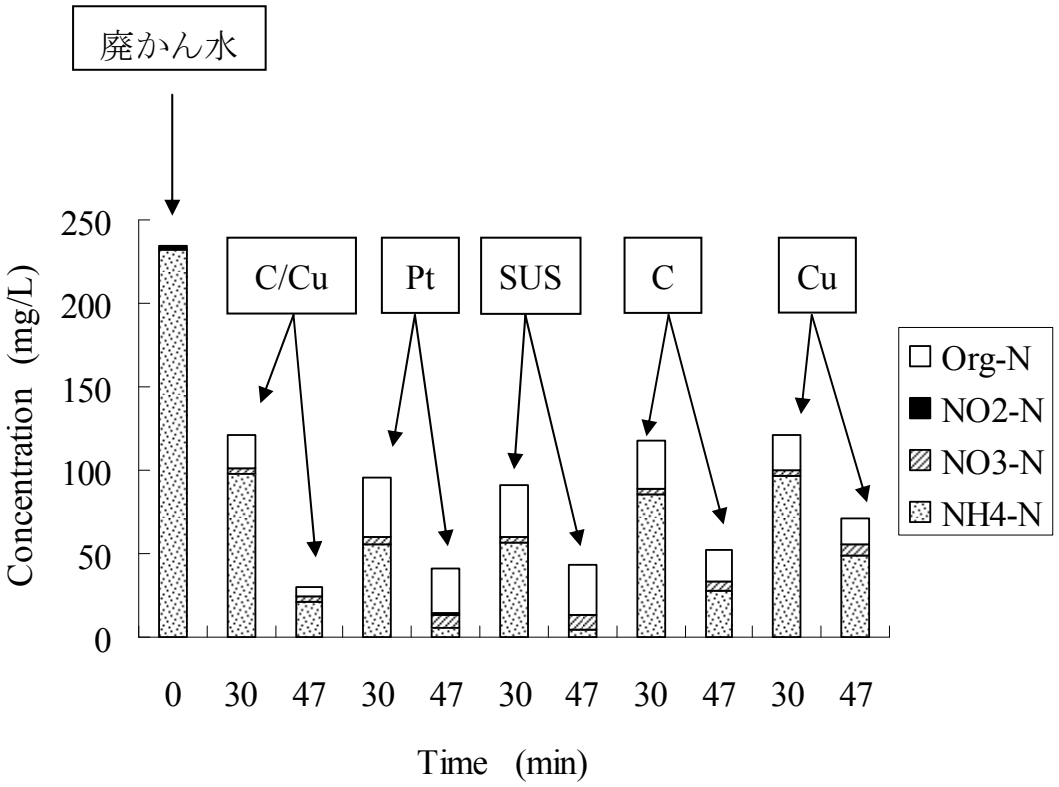


図 3-10　5 種の陰極における各窒素態の比較

第 4 章　電気化学的処理過程で生成する副生成物質 THM の除去

本章では、電気化学的処理過程で生成される THM に着目し、廃棄物再利用も視野に入れ、優れた吸着特性を持つ活性炭と処理効果を比較し、最終的に、THM 除去の最適な実験のフローの確立を目的とした。

第 3 章では前段処理として、廃かん水中のアンモニアの電気化学的処理を行った。その結果、電流効率が最も良い電極は C/Cu で、SUS の電流効率が最も悪かった。そこで、本章ではその二つの電極を用い、後段処理として吸着処理の検討を行った。更に、電気化学的処理と吸着処理の組み合わせ実験を行い、副生成物の THM の除去を検討した。

4.1　吸着素材の準備

4.1.1　吸着素材の選定

これまで、廃かん水の電気化学的処理でアンモニアを除去すると同時に生成される副生成物質の THM に対し、処理方法の対応が進んでいなかった。そこで本研究では、廃かん水中のアンモニア態窒素を電気化学的処理で処理した時に発生する THM の除去を目的とし、吸着処理について検討を行った。これまで水道水中の THM 除去に対して有効性が高い(65、66)とされ、入手しやすいヤシガラ活性炭を用い、入手しやすく大きさの自在さと、形成の容易さからのカーボンフェルト、廃棄物利用材料として重金属の吸着に利用され(67)、活性炭に似た性質を持つ(68)とされるコーヒー残渣の 2 種類の吸着剤と比較検討を行った。

4.1.2　吸着素材の準備

吸着剤はヤシガラ活性炭(5-10 mm、ナカライテスク(株))、カーボンフェルト(10 mm×10 mm×5 mm、日本カーボン(株))、コーヒー残渣(~1 mm、家庭茶房廃棄物)を用いた。

各吸着剤は使用前に以下の操作を行った。ヤシガラ活性炭とカーボンフェルトは、3 回純水で洗浄し、90℃で 24 時間乾燥させた。コーヒー残渣には、有機成分が多く含まれているため、純水でコーヒー色が無くなるまで数回洗い、

90℃で 24 時間乾燥させ、この過程を 2 回繰り返した。

4.2　吸着処理の後段処理効果

従来から THM 吸着に効果が高い活性炭(66)(69)とカーボンフェルト、コーヒー残渣の THM 除去効果の比較した。

4.2.1　材料と方法

4.2.1.1　吸着処理の材料と方法

ヤシガラ活性炭、カーボンフェルト、コーヒー残渣各 5 g を取り、「4.1.1」で得た電解液 300 mL に入れ、440 rpm で 120 分の攪拌接触反応を行う。吸着処理後の廃かん水中のアンモニア、NO_3^-、NO_2^-と THM の濃度を測定した。カーボンフェルトとコーヒー残渣の中で、THM 除去効果がよい吸着剤を選び、更にヤシガラ活性炭と THM 処理の比較実験を行った。吸着剤を 5 g、10 g、15 g、20 g と段階的に添加し、440 rpm で緩やかに 120 分の攪拌接触反応を行った。電気化学的処理条件は「4.1.1」に準する。

4.2.1.2　電気化学的処理の材料と方法

廃かん水の電気化学的処理装置は図 3-1 の通りである。電極はアノードとして、IrO_2/Ti 電極を用い、カソードは電流効率が最も悪い SUS と一番よい C/Cu を用いた。電源は定電圧直流電流装置を使用し、5 V の定電圧で廃かん水 1 L に対して 30 分の電気化学的処理を行った。これは水質汚濁防止方法の総窒素化合物に対する排水基準に準じ、120 mg/L 以下となる時間とした。電気化学的処理を行った廃かん水を吸着試験用サンプル（以下、電解液）とした。

4.2.1.3　測定方法

NH_4^+、NO_3^-、NO_2^-、の測定は「3.2.2」と同様に行った。THM の測定は「3.1.1.3」と同様に行った。

4.2.2　結果および考察

4.2.2.1　3 種類の吸着剤の吸着効果比較

図 4-1 と図 4-2 に、陰極に SUS、C/Cu を用いた電解液を試料とし、3 種類の吸着剤 5 g を入れ、THM 吸着処理実験を行った結果を示した。

図 4-1 に示したように、SUS 電極を陰極に用いた時、生成された THM 濃度は 2.5 mg/L 程度で、ヤシガラ活性炭の吸着効果は最も早く、吸着処理後 THM は 0.17 mg/L になった。吸着反応が 90 分経過したところ、吸着速度が落ち、ヤシガラ活性炭は平衡状態になり、吸着反応が止まってしまった。

それに比べ、コーヒー残渣とカーボンフェルトの吸着反応は 120 分間緩やかに進行し、吸着処理後 THM 濃度はそれぞれ、1.44 mg/L、1.61 mg/L になった。120 分の吸着処理過程で、ヤシガラ活性炭、コーヒー残渣、カーボンフェルトの THM 吸着除去率はそれぞれ、93.3%、42.4%、36.1%となり、コーヒー残渣はヤシガラ活性炭には及ばないものの、カーボンフェルトより吸着効果がよいことが分かった。

図 4-2 に示したように、C/Cu 電極を陰極に用いた時、THM 生成量は SUS より少なく、0.85 mg/L ぐらいになり、ヤシガラ活性炭の吸着効果が最も良かった。ここでは、三つの吸着剤とも吸着反応がゆっくり進行し、ヤシガラ活性炭、コーヒー残渣、カーボンフェルト、それぞれの THM 吸着除去率はそれぞれ、90.7%、76.4%、71.9%になった。

ヤシガラ活性炭は $CHBr_2Cl$、$CHBr_3$ に対し吸着量が多く、それぞれ THM 吸着総量の 38.7%、40.6%を占める。一方、コーヒー残渣とカーボンフェルトは $CHBr_2Cl$ に対する吸着量が多く、それぞれ、THM 吸着総量の 37.3%と 40.4%を占めた。また、コーヒー残渣の $CHBr_3$ に対する吸着量はヤシガラ活性炭よりは低いものの、カーボンフェルトの 2 倍になることが分かった。

有機塩素化合物などの疎水性有機化合物の中では、オクタノール-水分配定数が大きい化合物ほど吸着力が強くなる(70)。THM4 成分のオクタノール-水分配定数は $CHBrCl_2$＜$CHCl_3$＜$CHBr_2Cl$＜$CHBr_3$ の順で多くなり、それぞれ、1.88、1.97、2.08、2.38 である。本研究でも、ヤシガラ活性炭＞コーヒー残渣＞カーボンフェルトの順で、$CHBr_2Cl$、$CHBr_3$ の吸着能が高くなった。

上の結果から、THM 濃度に関わらず、ヤシガラ活性炭の THM 吸着能が最

も高かった。コーヒー残渣とカーボンフェルトの吸着効果がヤシガラ活性炭に劣るが、低濃度の THM 除去には効果が高いことが示唆された。コーヒー残渣がカーボンフェルトより吸着効果が高いことから、ヤシガラ活性炭とコーヒー残渣の量を段階的に増やし、比較実験を行った。

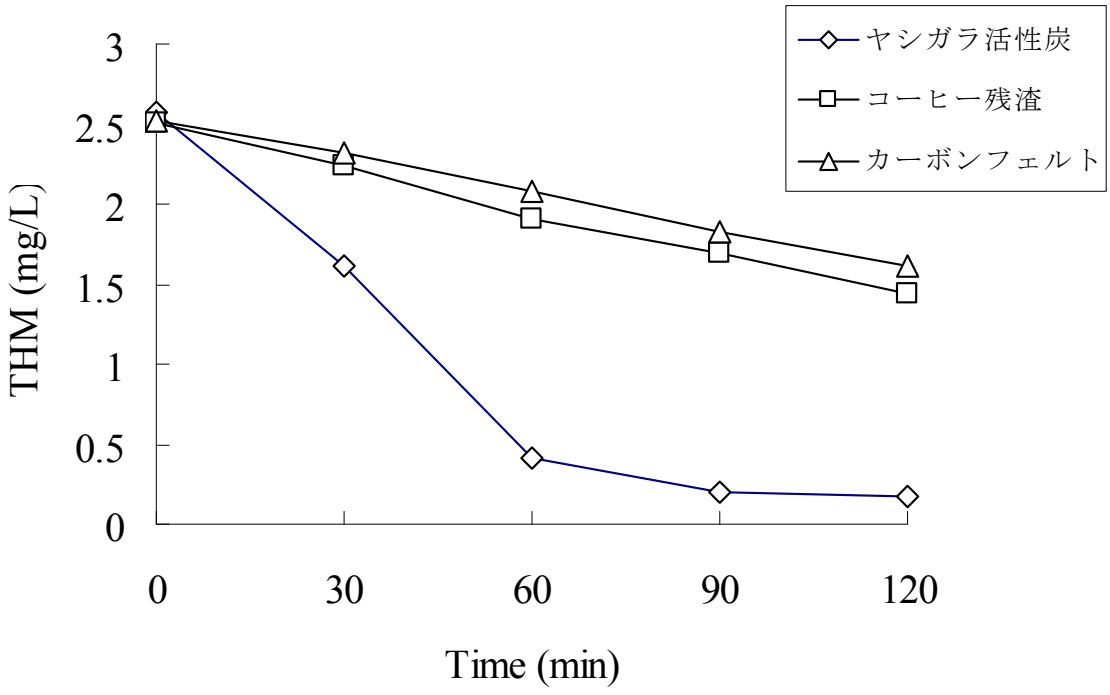


図 4-1　陰極に SUS を用いた電解液での THM 吸着効果比較

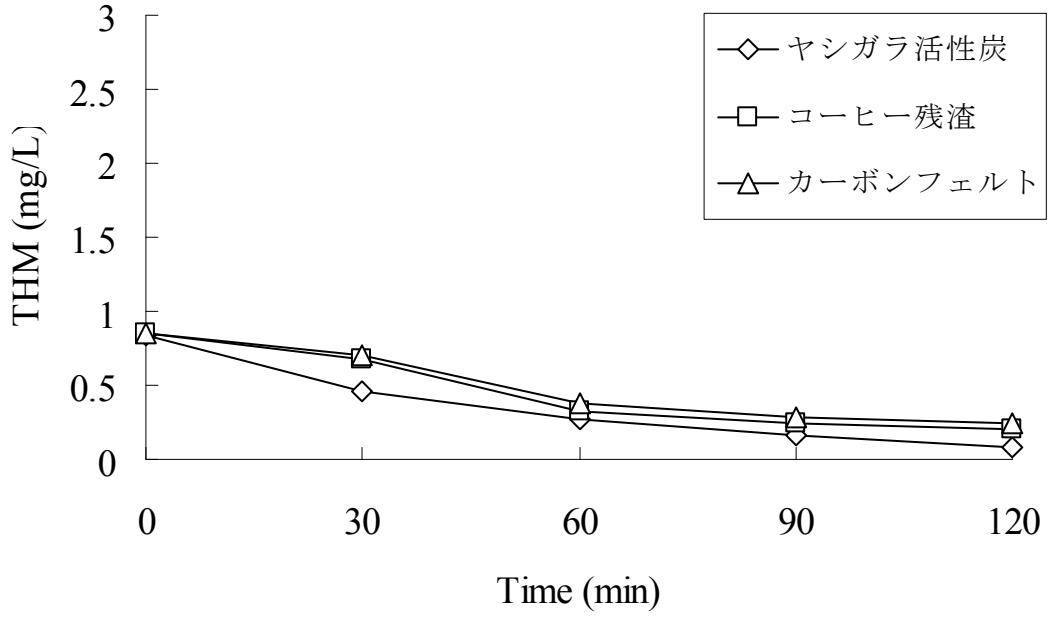


図 4-2　陰極に C/Cu を用いた電解液での THM 吸着効果比較

4.2.2.2　ヤシガラ活性炭とコーヒー残渣の吸着効果比較

図 4-3、図 4-4 に、それぞれ、SUS 電極と C/Cu 電極を用いた電解液に、ヤシガラ活性炭を 5 g、10 g を入れた時の THM の除去を示した。

図 4-3、図 4-4 に示したように、ヤシガラ活性炭は 5 g、10 g を入れた時、THM 吸着除去効果が近似していることが分かった。

図 4-3 の SUS 電極を用い、ヤシガラ活性炭を 5g、10g を入れた時、それぞれの THM 除去率は 93.3%、93.4%であり、吸着処理後 THM 濃度はそれぞれ、0.173 mg/L、0.171 mg/L になった。また、図 4-4 の C/Cu 電極を用いた場合に、5 g、10 g を入れた時、それぞれの THM 除去率は 90.7%、94.1%であり、吸着処理後 THM 濃度はそれぞれ、0.078 mg/L、0.05 mg/L になった。これらの結果から、本研究の廃かん水の電解液において、ヤシガラ活性炭の投入量が
5 g 以上の場合、THM 吸着除去率が一定に近いことを示唆した。

図 4-5、図 4-6 に、SUS 電極、C/Cu 電極を用いた電解液に、コーヒー残渣を 5 g、10 g、15 g、20 g と段階的に入れた時の THM の除去を示した。

図 4-5、図 4-6 に示したように、両方の実験で、コーヒー残渣の量が多いほど THM 除去能が高いことが確認できた。

SUS 電極の場合、THM 除去率はそれぞれ、42.4%、66.8%、84.6%、93.2%であり、吸着処理後 THM 濃度は 1.44 mg/L、0.83 mg/L、0.39 mg/L、0.17 mg/L であった。C/Cu 電極の場合、THM 除去率はそれぞれ、76.4%、84.1%、88.1%、93.3%であり、吸着処理後 THM 濃度は 0.2 mg/L、0.13 mg/L、0.09 mg/L、0.06 mg/L であった。

図 4-7 に、SUS 電極、C/Cu 電極を用いた電解液に、20 g のコーヒー残渣、5 g のヤシガラ活性炭を入れた時の THM の除去を示した。

図 4-7 に示したように、廃かん水の電解液に対し、120 分の吸着処理過程で、5g ヤシガラ活性炭と 20 g のコーヒー残渣の THM 除去率は 93%ぐらいで、同様な効果を得た。コーヒー残渣は市販のヤシガラ活性炭より投入量が多いものの、同じ除去率に達したので、再利用する価値がある資材であることを示唆した。

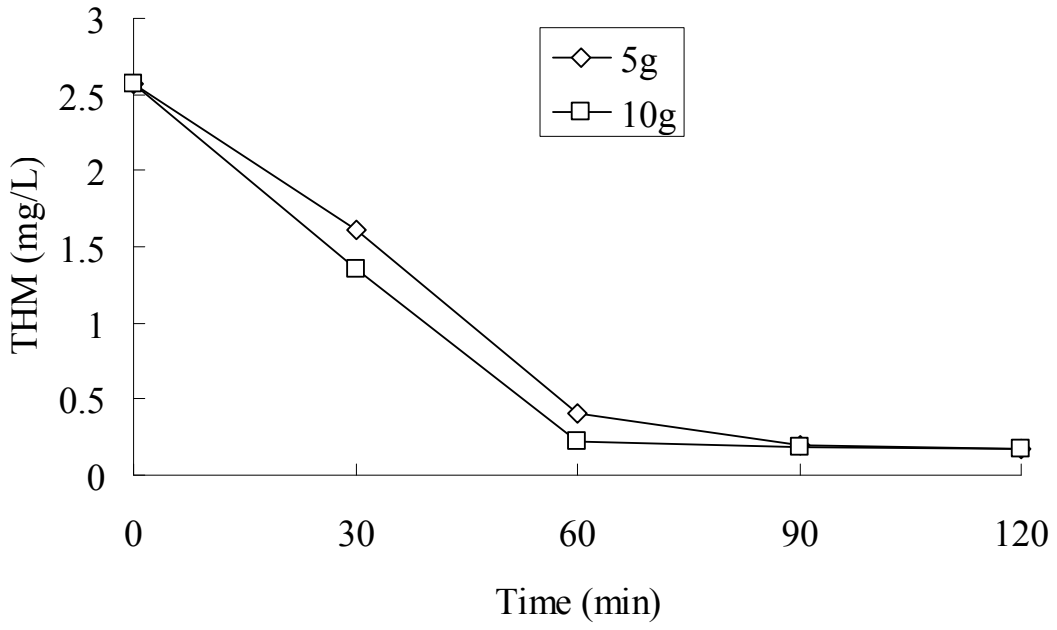


図 4-3　陰極に SUS を用いた電解液で、異なるヤシガラ活性炭量による THM 吸着

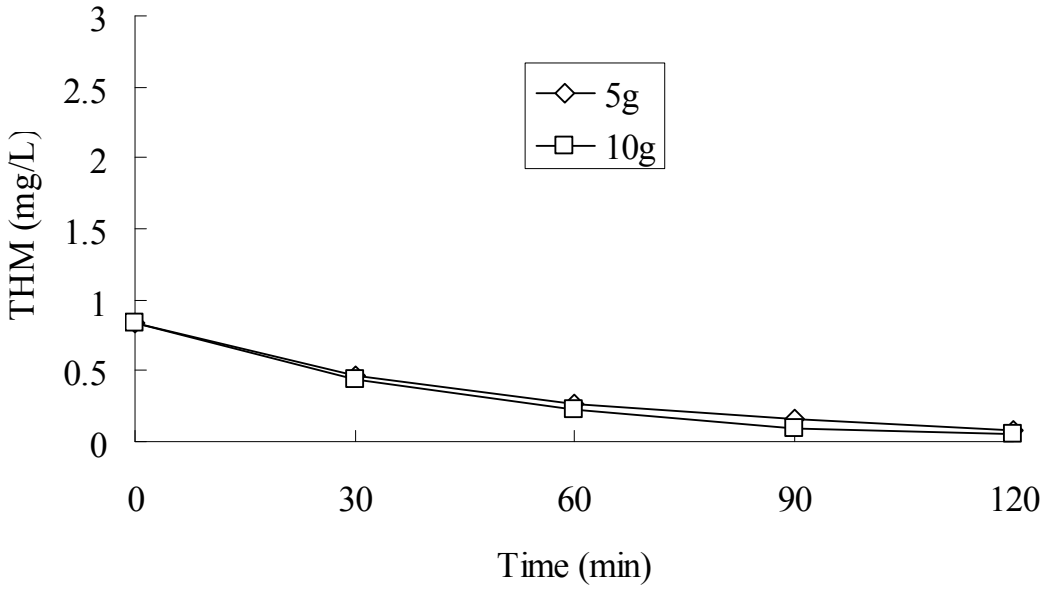


図 4-4　陰極に C/Cu を用いた電解液で、異なるヤシガラ活性炭量による THM 吸着

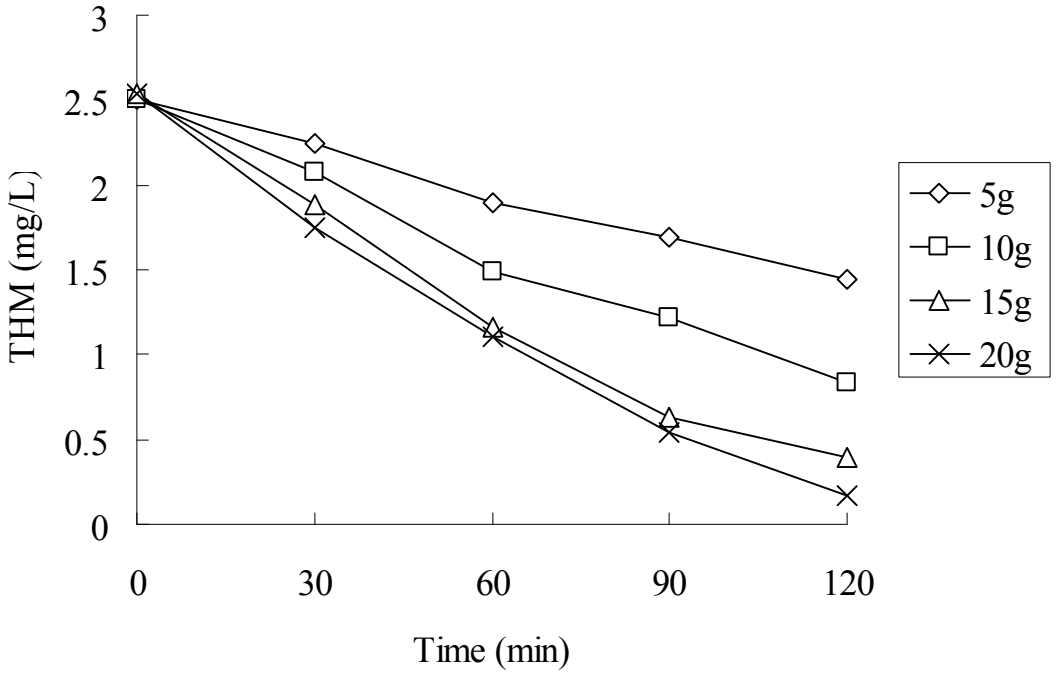


図 4-5　陰極に SUS を用いた電解液で、異なるコーヒー残渣量による THM 吸着

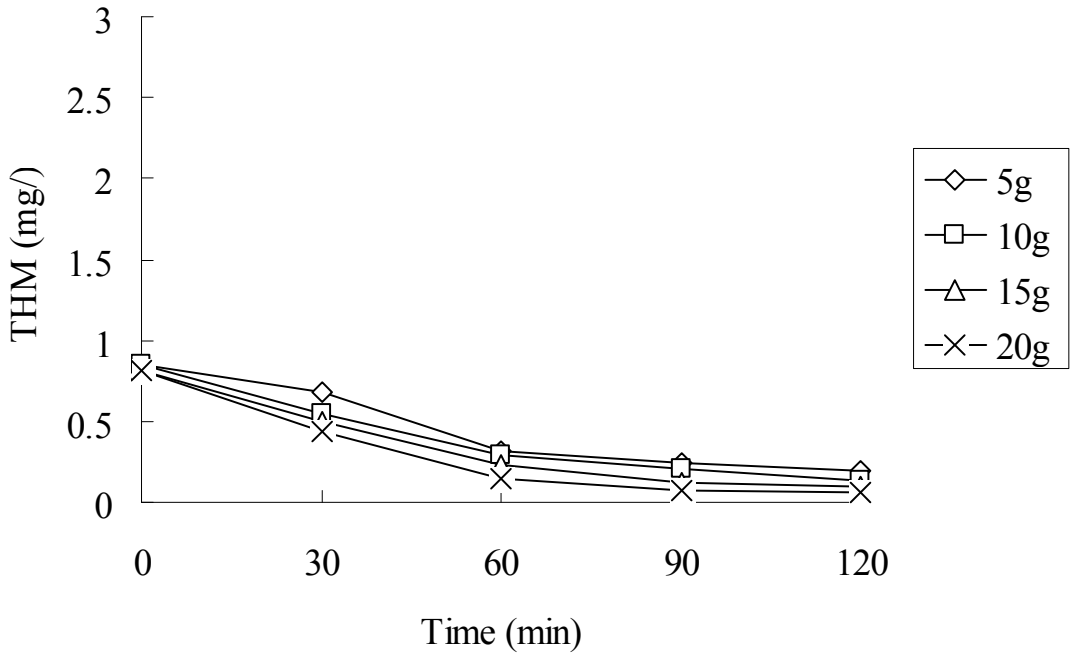


図 4-6　陰極に C/Cu を用いた電解液で、異なるコーヒー残渣量による THM 吸着

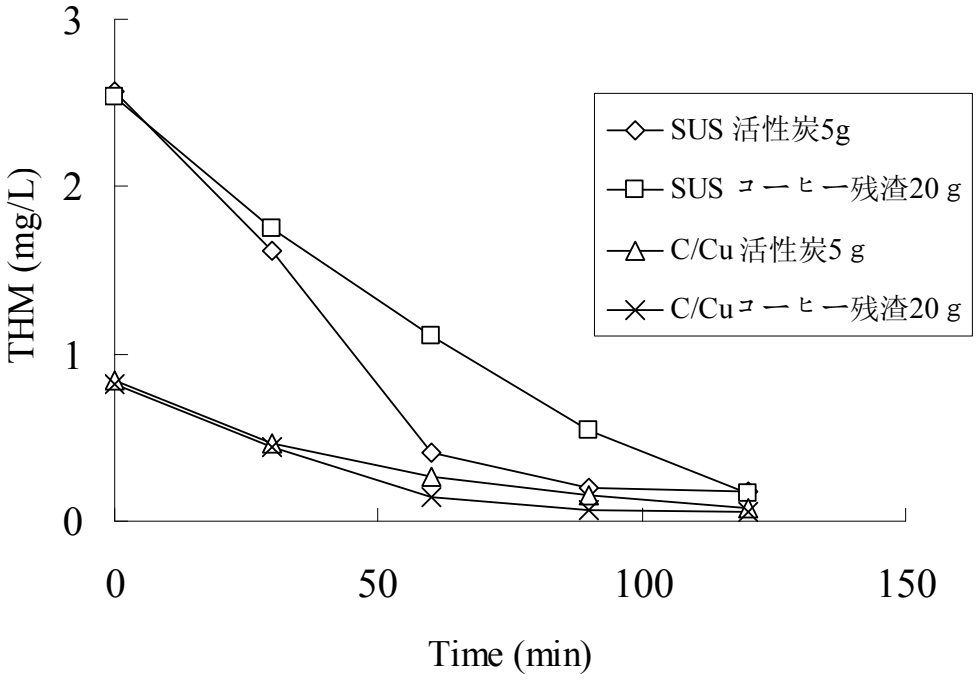


図 4-7　陰極に SUS と C/Cu を用いた電解液中 THM の 5 g のヤシガラ活性炭と 20 g のコーヒー残渣量による吸着処理比較

4.2.2.3　NH_4^+、NO_3^-、NO_2^-の吸着

図 4-8 に、吸着処理後の廃かん水中の NH_4^+、NO_3^-、NO_2^-の濃度を示した。

図 4-8（ヤシガラ活性炭、コーヒー残渣、カーボンフェルトのグラフが一致するところが多いため、コーヒー残渣による吸着曲線のみ示した）に示したように、ヤシガラ活性炭、コーヒー残渣、カーボンフェルトの NH_4^+、NO_2^-、NO_3^-、に対する除去効果が認められなかった。疎水性を持つものは、非極性分子に親和性を持ち、NH_4^+、NO_2^-、NO_3^-などの極性分子を吸着することができない(71)ので、三種類の吸着剤による吸着処理過程で、NH_4^+、NO_2^-、NO_3^-濃度は変化しないためと推察した。

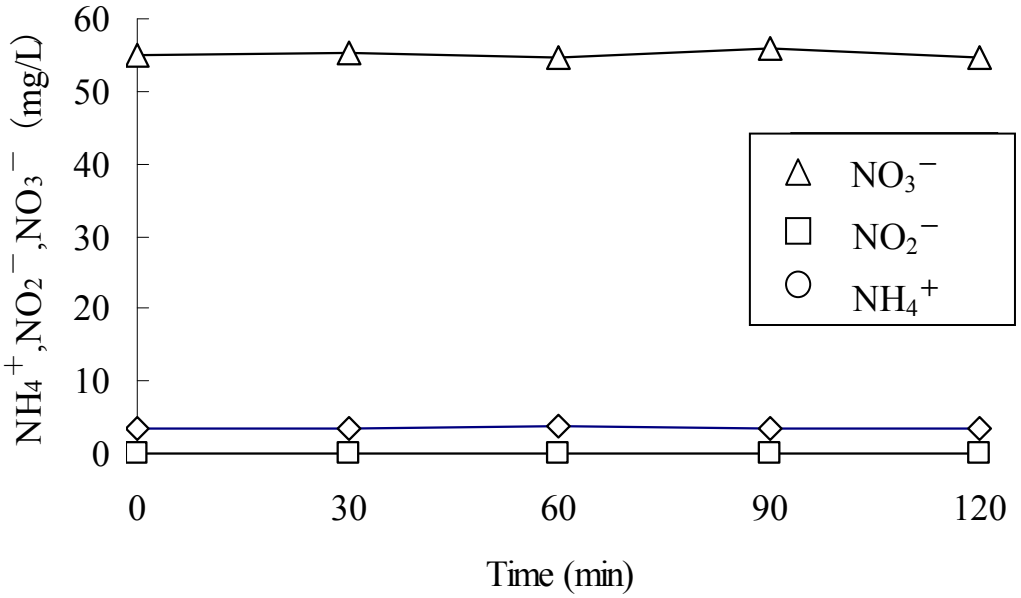


図 4-8　吸着処理による電解水中 NH_4^+、NO_3^-、NO_2^-の濃度変化

4.3　吸着処理の前段処理効果

「4.2」の実験では、廃かん水中のアンモニアを電気化学的処理で除去し、同時に生成された THM を吸着処理で除去させる方法だった。その比較実験とし、吸着処理を前段処理に試みた。従来から、THM の生成を防止するため、その前駆物質を除去する実験が行われていた(72-74)。本実験では、廃かん水の吸着処理により、THM の前駆物質の除去を試み、後段処理として、電気化学的処理を行った。

4.3.1　材料と方法

4.3.1.1　実験条件

吸着処理実験と電気化学的処理実験の条件はそれぞれ、「4.2.1.1」と「4.2.1.2」と同様にする。

4.3.1.2　実験方法

実験「4.2」と比較し、THM 生成の前駆物質抑制を図るため、前段処理として、ヤシガラ活性炭、コーヒー残渣、カーボンフェルトを吸着剤とする吸着処理を行う。実験「4.2」の吸着処理条件と一致させるため、廃かん水 300 mL に対し 5g の吸着剤を入れ、吸着処理を行った。この実験を 4 セット同時に行い、吸着処理済みの廃かん水 1200 mL から 1 L を取り、30 分の電気化学的処理を行う。最終的に生成された廃かん水中の THM の濃度を測定した。電気化学的処理条件は「4.1.1」に準する。

4.3.2　結果および考察

図 4-9、図 4-10 にそれぞれ、ヤシガラ活性炭、コーヒー残渣、カーボンフェルトを用い、120 分の吸着処理を行った後、SUS 電極と C/Cu 電極を用いた電気化学的処理で生成された THM 量を示した。

図 4-9 に示したように、3 種の吸着剤の吸着処理で THM は、それぞれ、0.9 mg/L、1.78 mg/L、2.06 mg/L が生成された。図 4-10 に示したように、それぞれ、0.54 mg/L、0.71 mg/L、0.76 mg/L が生成された。

実験結果から、吸着処理を前段処理にすると、アンモニアは除去ができるが、副生成物質の THM は依然として生成されることが確認できた。THM 前駆物質は吸着剤によりかなり除去されても、廃かん水中のハロゲンイオンは THM 前駆物質と反応し、THM を生成する。これは、G.L.Amy(75)の結果と一致した。

この実験で、廃かん水中の THM の前駆物質は吸着処理により完全に除去しにくく、アンモニアを除去するためには、吸着処理を後段処理とすれば、THM の最終生成量が少ないことが確認できた。吸着処理を前段処理とし、後段処理を電気化学的処理とした場合、THM が少なく生成しても、廃かん水中のアンモニアを処理する前提条件を達成することが困難であった。

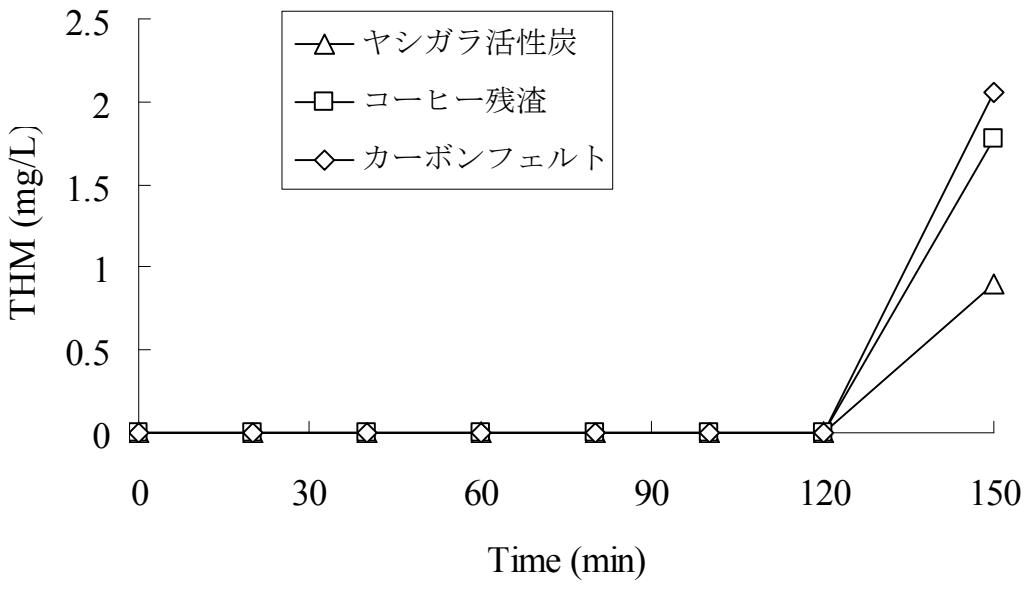


図 4-9　120 分の吸着処理後、SUS 電極を用い、30 分の電解処理を行った時の THM 濃度

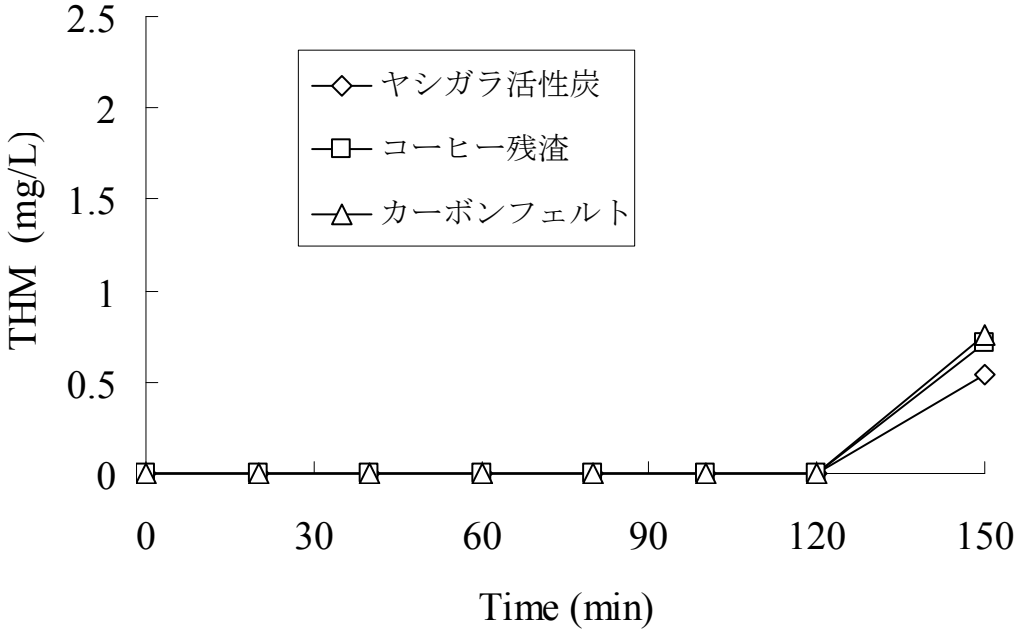


図 4-10　120 分の吸着処理後、C/Cu 電極を用い、30 分の電解処理を行った時の THM 濃度

4.4　吸着処理と電気化学的処理の同時処理効果

吸着処理を後段処理とする「4.2」、吸着処理を前段処理とする「4.3」と対照的に同時処理実験を試みた。同時処理法は吸着処理をアンモニア処理と同時に行うため、処理システムとして効率的である(76)と考えられる。

4.4.1　材料と方法

リアクター内で廃かん水の電気化学的処理とヤシガラ活性炭、コーヒー残渣、カーボンフェルトによる吸着処理を、それぞれ、同時に行った。各吸着剤 15 g をかん水 1l に加えて実験を行った。電気化学的処理条件は「4.2.1.2」と同様にする。

4.4.2　結果および考察

同時処理の結果は次の図 4-11、図 4-12 に示した。

図 4-11 に示したように、SUS 電極を用いた同時処理で、最終的に生成された THM 量はヤシガラ活性炭、コーヒー残渣、カーボンフェルト、それぞれ、1.72 mg/L、1.9 mg/L、2.02 mg/L であった。

この値は、30 分の SUS 電極の電気化学的処理で生成された THM 量 2.32 mg/L より低かった。「4.2」の SUS 電極を用い、電気化学的処理を行い、吸着処理を後段処理とした場合、ヤシガラ活性炭、コーヒー残渣、カーボンフェルトで、吸着処理が 30 分経過した時、THM 量はそれぞれ、1.62 mg/L、2.24 mg/L、2.32 mg/L であった。

図 4-12 で、C/Cu 陰極を用いた同時処理で、最終的に生成された THM 量はヤシガラ活性炭、コーヒー残渣、カーボンフェルト、それぞれ、0.49 mg/L、0.62 mg/L、0.68 mg/L であった。

これらの値はいずれも、30 分の C/Cu 陰極の電気化学的処理で生成された THM 量は 0.83 mg/L より低かった。また、「4.2」の C/Cu 電極を用い、電気化学的処理を行い、ヤシガラ活性炭、コーヒー残渣、カーボンフェルトで、吸着処理が 30 分経過した時、THM 量はそれぞれ、0.46 mg/L、0.68 mg/L、0.71 mg/L であった。ここで、廃かん水中のアンモニアの電気化学的処理と吸着処理の同時処理では、時間の経過につれ、THM の生成が多くなり、効率的ではないと推察した。

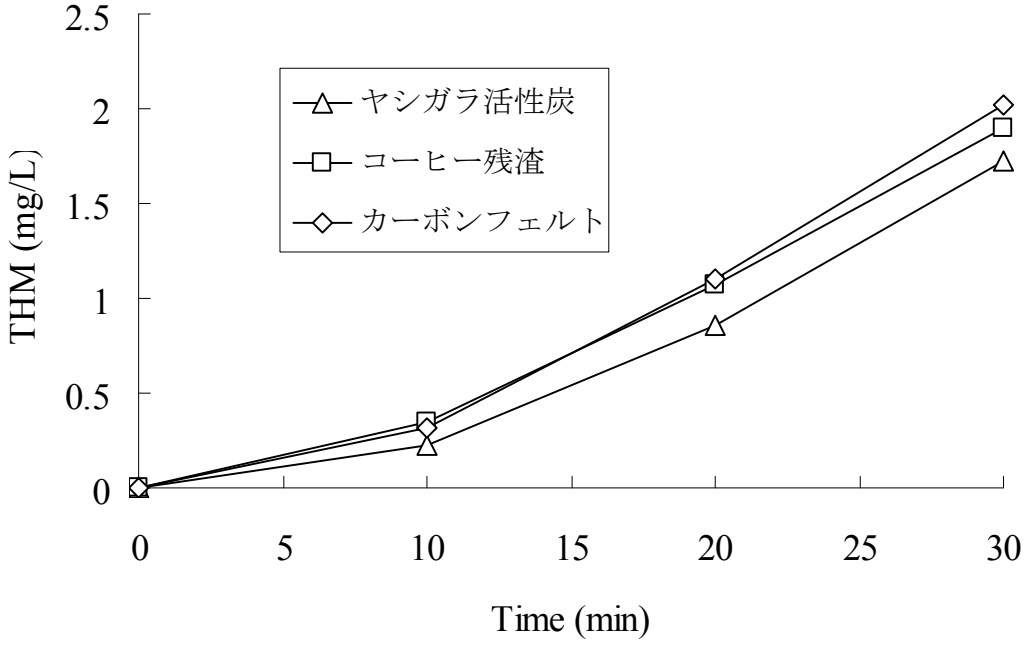


図 4-11　SUS 電極を用い、同時処理を行った時の THM 濃度経時変化

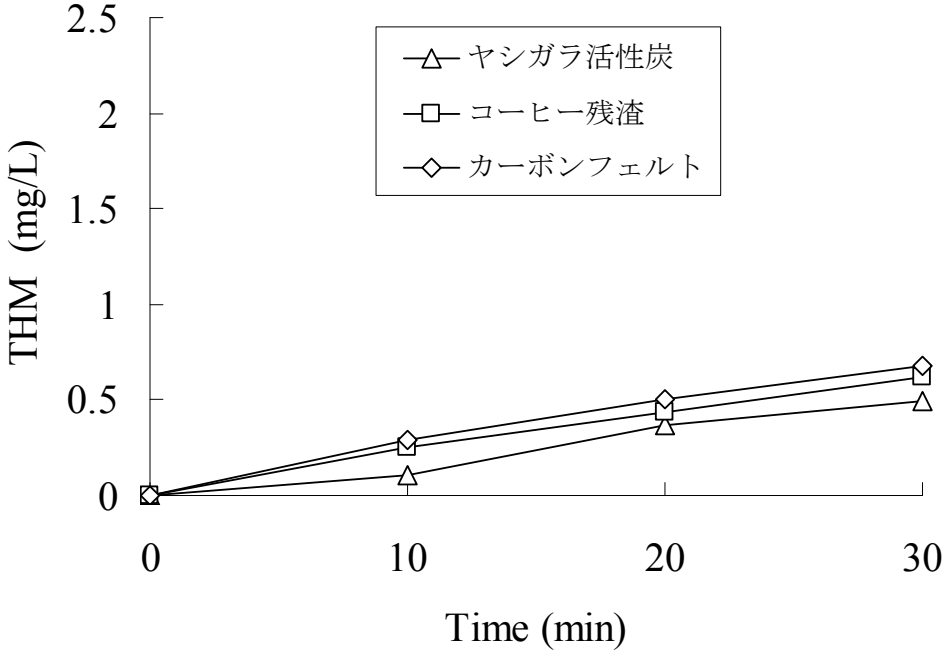


図 4-12　C/Cu 電極を用い、同時処理を行った時の THM 濃度経時変化

4.5　後段処理・前段処理・同時処理の結果の比較

図 4-13、図 4-14 に、SUS 電極と C/Cu 電極を用い、電気化学的処理、吸着処理の後段処理への試み、吸着処理の前段処理への試み、同時処理行った時の THM 濃度をまとめた。ここで、電気化学的処理で生成された THM 濃度と、三つの処理フローの処理後の THM 濃度が比較できる。図 4-13 と図 4-14 で、吸着処理を後段処理とした時に THM 量が最も少なく生成されたことが確認できた。図 4-13 では、3 種類の吸着剤とも、吸着処理の前段処理への試み、吸着処理の後段処理への試み、同時処理の順に THM 生成量が多いことが確認できた。図 4-14 では、ヤシガラ活性炭は上の順と同じだったが、コーヒー残渣とカーボンフェルトは吸着処理の前段処理への試み、同時処理、吸着処理の後段処理への試みの順に THM 生成量が多かった。

同時処理は廃かん水中のアンモニア処理において、効率がよい処理法ではなかった。ヤシガラ活性炭は吸着処理を後段処理とした時、同時処理より THM 除去効果がいいものの、コーヒー残渣とカーボンフェルトは同時処理が後段処理とする時より、THM の除去効果が高かった。

そこで、廃かん水中のアンモニアを除去するには、電気化学的処理を前段処理に、吸着処理を後段処理に用いると効率的であることを示唆した。

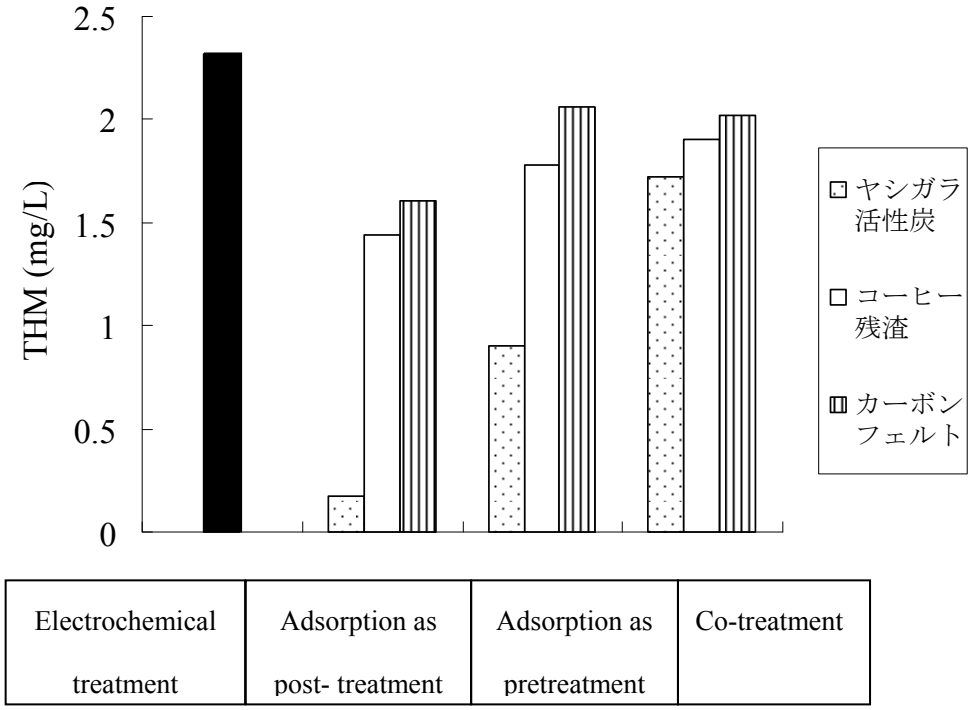


図 4-13　吸着処理の後段処理への試み、吸着処理の前段処理への試み、同時処理を行った時の THM 濃度（SUS 電極を用いた場合）

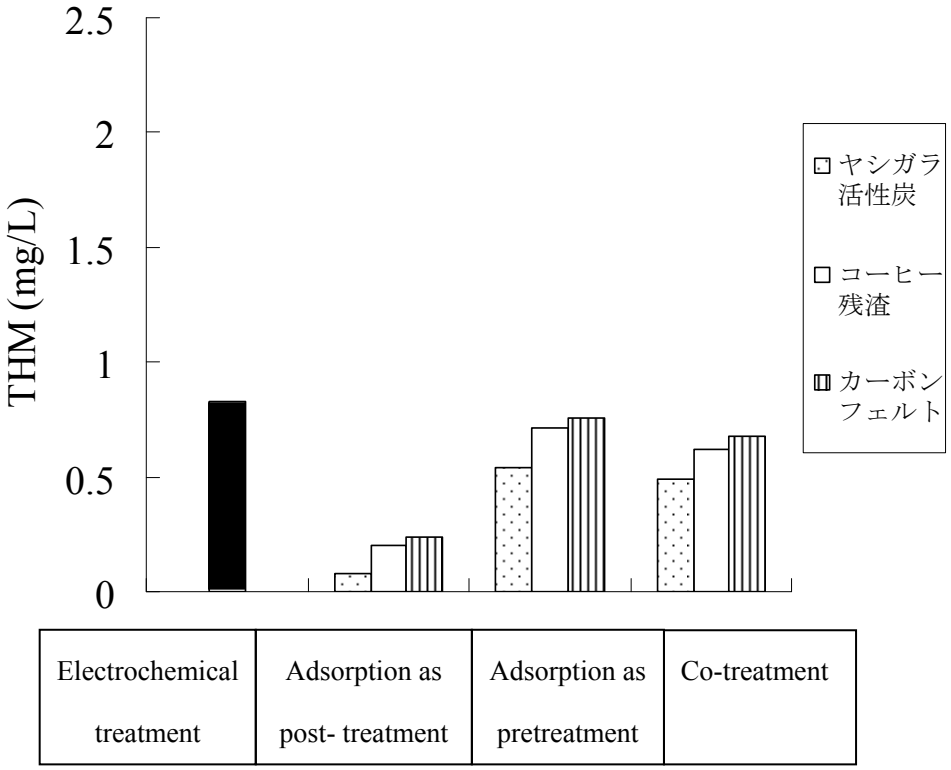


図 4-14　吸着処理の後段処理への試み、吸着処理の前段処理への試み、同時処理を行った時の THM 濃度（C/Cu 電極を用いた場合）

4.6　吸着素材の評価

吸着処理の前段処理、後段処理、同時処理を行った結果に加え、それぞれ吸着剤の特性評価を行った。

4.6.1　材料と方法

吸着剤表面の細孔径分布、BET 表面積は COULTER SA3100 (BECKMAN)にて測定を行った(51)。まず、ヤシガラ活性炭は 120℃で 3 時間、カーボンフェルトとコーヒー残渣は 90℃で 2 時間乾燥させ、77 K の液体窒素を用い、吸着、脱着を行い、吸着等温線から BET 表面積を計算した。また、表面状態については、Pt イオンによるイオンスパッタリング処理（E-1030 Ion Sputter、HITACHI）を行った後、SEM(走査電子顕微鏡 HITACHI S-3500N)を用い、表面観察を行った。

4.6.2　結果および考察

吸着剤と THM の相互作用、吸着力、細孔と吸着分子の大きさが吸着処理効果に関与すると考えられる。3 種類の吸着剤は同じカーボン系材料であるが、それぞれ THM 成分に対する吸着効果が異なることから、吸着剤の表面解析を行った。

ヤシガラ活性炭、コーヒー残渣、カーボンフェルトの SEM 観察写真を図 4-15、図 4-16、図 4-17 に示した。

ヤシガラ活性炭の細孔の分布は図 4-15 のようなフラクタル的な網目状であり、壁にはメソ孔が分布していることが確認できた。画面の複数の穴はメソ孔である。数多いメソ孔は活性炭の表面積を大幅に増大させた。

コーヒー残渣では、図 4-16 の蜂の巣模様の孔が多く確認され、さらにその中にメソ孔が分布していた。その表面は活性炭の表面とは異なり、波状態のものが確認された。

カーボンフェルトは図 4-17 の繊維状を示し、繊維間の隙間は奥まで貫通している。その表面は更に細かい繊維が集合したような状態であり、細孔は見つけられなかった。そこで吸着剤の特性を更に明らかにするため、表面積と細孔分布を測定した。

その結果を表 4-1 に示す。比表面積はヤシガラ活性炭が一番大きく、次いでカーボンフェルト、コーヒー残渣の順だった。ヤシガラ活性炭の細孔体積が最も大きく、カーボンフェルトの 400 倍、コーヒー残渣の 27 倍であった。

図 4-18 で分かるように、細孔径分布において、三種類の吸着剤ともメソ孔が細孔の大部分を占め、6 nm 以下の細孔分布がいずれも最も高かった。カーボンフェルトの SEM 観察ではよく確認できなかった細孔は、ヤシガラ活性炭やコーヒー残渣より小さいサイズに細孔径分布している傾向が確認できた。

ヤシガラ活性炭の THM 吸着処理で、吸着剤のメソ孔の大量的な存在は、THM に対する吸着に大きく貢献し(77)、とりわけ、$CHBr_3$ に対する大量の吸着に繋がると考えられる。これは、分子の大きさと一致し、吸着の傾向はメソ孔の大きさに関係があり、メソ孔が大きいほど大きいサイズの分子を吸着したと考えれる。一方、コーヒー残渣の吸着量が小さかったのは表面の性状が異なるためと推察した。原因は THM は疎水性であるが、コーヒー残渣はやや親水的であることと推察した。

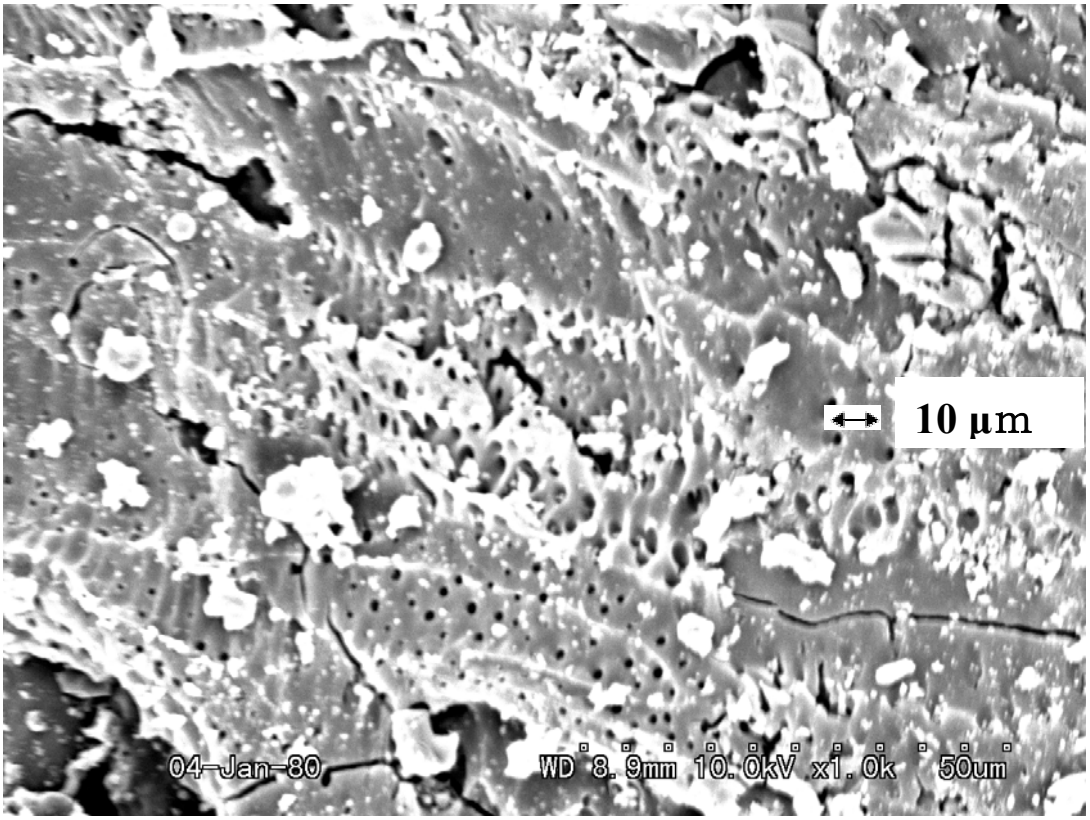


図 4-15　ヤシガラ活性炭（1000 倍）

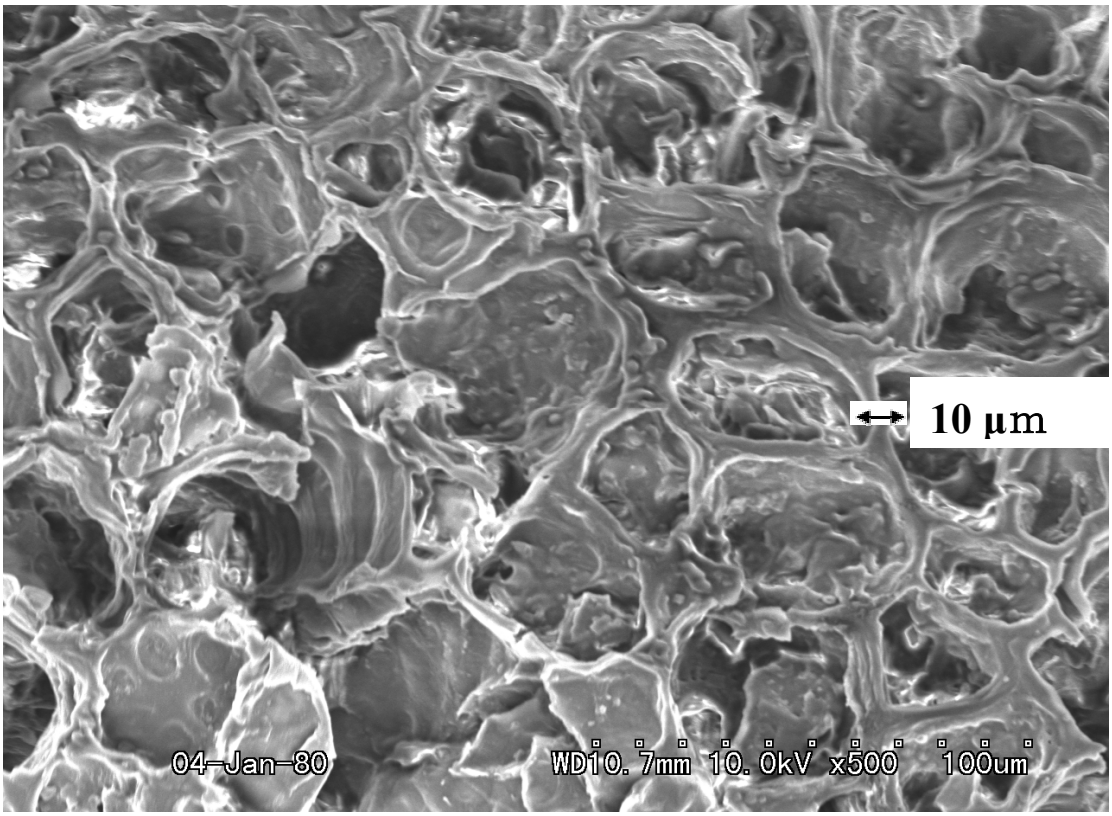


図 4-16　コーヒー残渣（1000 倍）

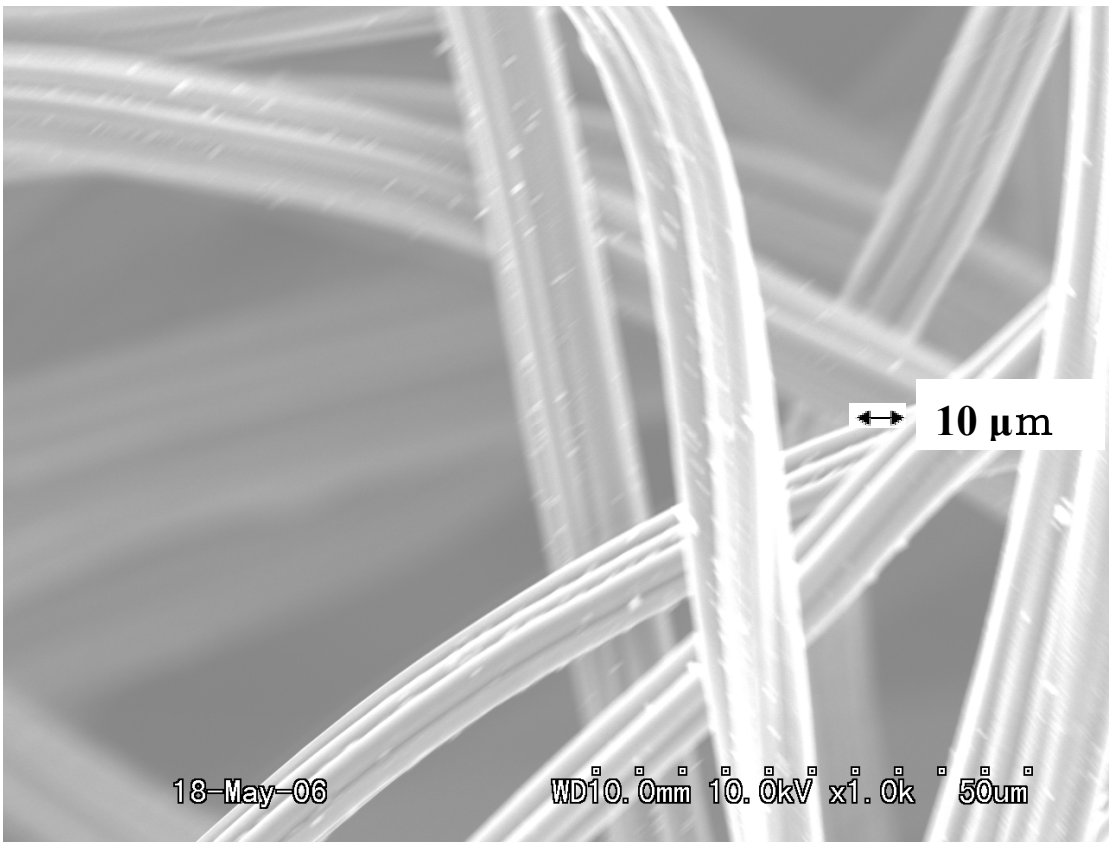


図 4-17　カーボンフェルト（1000 倍）

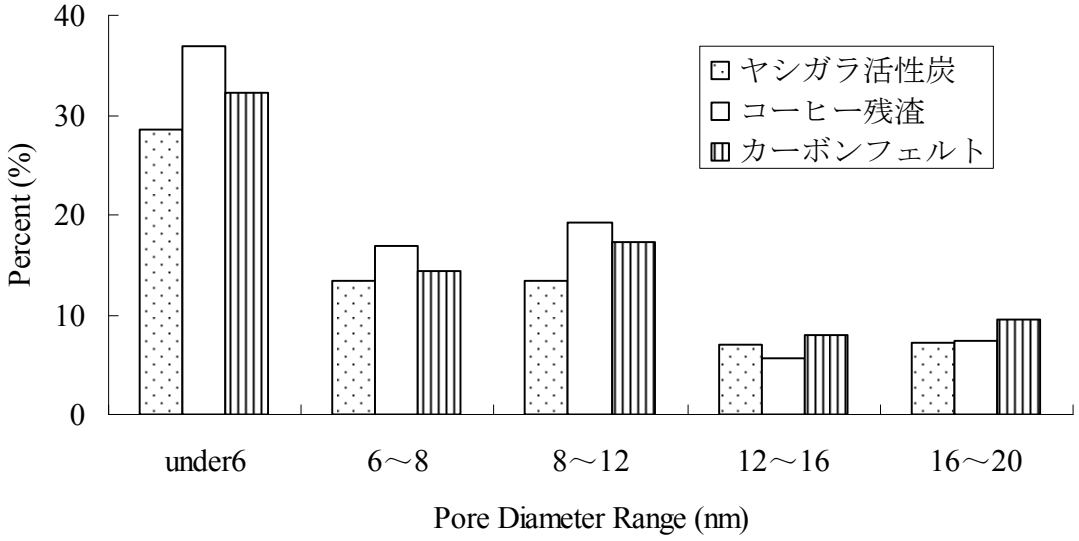


図 4-18　三種類の吸着剤の細孔径分布

表 4-1　吸着剤の細孔体積（絶対温度 77 K の条件で、液体 N_2 の吸着による）

吸着剤	直径（mm）	表面積（m^2/g）	細孔体積（mL/g）
ヤシガラ活性炭	4～10	861	0.409
カーボンフェルト	10×10×5	3.68	0.015
コーヒー残渣	～1	0.48	0.001

4.7　まとめ

（1）吸着処理の後段処理への試み

ヤシガラ活性炭＞コーヒー残渣＞カーボンフェルトの順で、$CHBr_2Cl$、$CHBr_3$の吸着除去が多く見られ、THM4 成分のオクタノール-水分配定数は $CHBrCl_2$＜$CHCl_3$＜$CHBr_2Cl$＜$CHBr_3$の順で多く吸着されることが確認できた。

コーヒー残渣とカーボンフェルトの吸着効果がヤシガラ活性炭に劣るが、低濃度の THM 除去には効果がよいことが示唆された。

廃かん水の電解液に対し、120 分の吸着処理過程で、5 g のヤシガラ活性炭と 20g のコーヒー残渣は同様な THM 除去率を得（93%ぐらい）、コーヒー残渣は市販のヤシガラ活性炭より投入量が多いものの、同じ除去率に達することができたので、再利用する価値がある資材であることを示唆した。

三種類の吸着剤は疎水性分子で、非極性分子に親和性を持ち、吸着処理過程で、NH_4^+、NO_2^-、NO_3^-濃度は変化しないことと推察した。

（2）吸着処理の前段処理への試み

電気化学的処理の前段処理として吸着処理を行った。その結果、アンモニアの除去は確認できたが、THM は依然として生成された。

（3）同時処理

同時処理で、ヤシガラ活性炭は吸着処理を後段処理としたほうが、THM 除去効果がいいものの、コーヒー残渣とカーボンフェルトは同時処理法のほうが効果的であった。

（4）吸着剤の評価

三種類の吸着剤ともメソ孔が細孔の大部分を占め、6 nm 以下の細孔分布がいずれも最も高かった。

ヤシガラ活性炭の吸着処理で、吸着剤のメソ孔の大量的な存在は、THM に対する吸着に大きく貢献し、特に、$CHBr_3$に対する大量の吸着に繋がると考えられる。一方、コーヒー残渣はヤシガラ活性炭の次に比表面積が大きいが、ヤシガラ活性炭に比べ、吸着量が小さかったのは表面の性状が異なることが原因であると推察した。

第 5 章　総括および展望

廃かん水のような高塩分組成を持つ廃水の窒素除去は、未だ十分な処理法が確立されていない。窒素除去に関しては、一般的に生物学的硝化・脱窒処理が行われているが、廃かん水の場合、微生物が生育が遅く、効果的な処理法とは言えなかった。そこで、注目したのが電気化学的手法である。難分解性物質除去に対し、有効な処理技術法である電気化学的処理について、多くの研究が行われてきた。電気化学的処理は目的により、電気化学的条件が異なってくる。今までの電気化学的手法を用いた研究では、主に陽極による酸化作用、又は陽極で生成された OH ラジカルによる汚濁物質の除去であったが、本研究では、陰極に注目し、陰極の還元性を検討し、電流効率の向上に試みた。

本論文の結論

（1）CV による TTHM の 4 成分の第一還元波範囲が－1.3 V-－2.1 V であることが確認できた。定電圧が 5 V で、陽極の作用面積 20 cm^2（5 cm×4 cm）、陰極の作用面積が 10 cm^2（5 cm×2 cm）の時、陰極の電極電位が最も低く、-2.35 V となった。

（2）SUS 電極の電流効率が 23.3%と最も低く、THM 生成速度は 5.73 mg/L/h と最も速かった。一方、電流効率が最も高かったのは C/Cu 電極の 36.9%で、THM 生成速度は 2.83 mg/L/h と、SUS 電極の半分以下に制御することができた。

（3）アンモニアの除去、全窒素の除去、THM の低生成、電流効率などの電極性質について総合的に陰極を評価したところ、C/Cu 電極が 5 種類の陰極中、廃かん水のアンモニア処理に最も適した陰極であることが判明された。

（4）廃かん水中のアンモニアの電気化学的処理にあたり、陰極にカーボン系電極が有利であることが示唆された。

（5）コーヒー残渣の THM 吸着処理効果はヤシガラ活性炭に劣るが、低濃度の THM 除去には効果が高いことが示唆された。

（6）コーヒー残渣とヤシガラ活性炭の THM の吸着処理を比較した結果、コーヒー残渣は市販のヤシガラ活性炭より投入量が多いものの、同じ除去率に達したので、再利用する価値がある資材であることを示唆した。

（7）廃かん水のアンモニア処理で、電気化学的処理を前段処理とし、吸着処理を後段処理としたほうが最も効率的であることが確認できた。

本研究では、廃かん水中のアンモニアを除去する同時に生成される THM の抑制を電気化学的手法を用い、検討を行った。過去の廃かん水中アンモニア除去における研究は少なかった。電気化学的処理を用いた報告があったが、陰極の検討がなく、副生成物質として生成される THM の除去対策もなかった。本研究では、はじめて廃かん水中のアンモニア除去において、電気化学的処理と吸着処理の組み合わせ処理法を試み、電気化学的処理で生成される THM の除去に挑戦し、廃かん水の水質改善システムを確立した。更に、THM 除去処理法とし、コーヒー残渣という廃棄物を用い、市販のヤシガラ活性炭に匹敵する吸着除去効果を得ることができた。

最後に今後の本研究の課題と展望を示す。本研究では実験質レベルで回分実験を行い、アンモニアと THM の除去を考慮したものの、処理後の廃かん水中に残存する塩素イオンをはじめとする無機イオン存在も無視できないと考えられる。高い塩濃度は生態系に悪影響を与える恐れがあるので、高度処理法を用い、更なる処理が必要であるだろう。また、今後の課題として THM 吸着処理後の吸着剤を無害化処理を行うべきだと考えられる

廃かん水中の成分は海水とよく似ている。そのため、廃かん水中の塩素イオン等の無機イオンの除去は海水淡水化法を応用することが可能であるだろう。現在、実用化されている海水淡水化方式は主に多段蒸留法と逆浸透法（RO）が挙げられる。その中、多段蒸留法は熱効率が悪く、運行コストが高いとされている。RO 法は分子量数十から数百程度の低分子量物質やイオンが除去対象となり、蒸留法よりエネルギー効率に優れている反面、RO 膜が固体物で目詰まりしないよう入念に前処理する必要があること、整備にコストがかかることなどの難点がある。そのためには廃かん水の前処理が必要となる。しかし廃かん水の場合は量が多いので、効率よく浮遊物質、沈殿物質などの除去が必要であるだろう。また、RO 法で得られる高濃度の塩素イオン等は再利用する価値があると考えられる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始懇切丁寧なご指導を賜り、かつ本論文の校閲を賜りました筑波大学生命環境科学研究科の杉浦則夫教授、山口智治教授、張振亜教授、北村豊准教授に厚く御礼申し上げます。

また、本研究を行うにあたり貴重なご支援及び丁寧なご助言を賜りました霞ヶ浦環境科学センターの三好久美子様（元松村研博士研究員）、本当にありがとうございました。

更に、研究活動においてご指導を賜りました筑波大学生命環境科学研究科の内海真生講師に厚く御礼申し上げます。

本研究を行うにあたり、実験設備を貸していただいた生命環境科学研究科・野村名可男講師、サンプルを提供していただいた日宝化学株式会社技術研究所の高細博様に深い感謝の意を示します。

また、研究活動において、またそれを支える学生生活において多大なご協力をいただきました筑波大学生命環境科学研究科・杉浦研究室秘書の鈴木真子さん、筑波大学博士特別研究員神保有亮博士、同研究室の李淼君、張鋭さん、そして水環境生態工学研究室の皆様、バイオマス変換工学・機能性食品研究グループの皆様に深く感謝の意を表します。最後に、私の研究活動を応援してくれた両親及び妻に厚く感謝いたします。

参考文献

1) Carson, R. (1962): Silent spring.Honghton Mifflin, Boston.

2) Anderson, W.C. (1995): Innovative site remediation technology. Bioremediation. *American Academy of Environmental Engineers*, Washington D.C.

3) 都築俊文，伊藤八十男，上田祥久（1997）地球環境サイエンスシリーズ①，水と水質汚染，三共出版.

4) 佐野和生（1979）水産化学シリーズ，水産養殖と水，水質評価と技術的対応，サイエンティスト社.

5) T. Kobayashi, H. Yotsumoto, T. Ozawa and H. Kawahara. (1993): Closed circulatory system for mariculture using ozone. *Ozone Science & Engineering*, 15, 311-330.

6) List of 129 priority compounds of the European Communities. C176. (1982).

7) Brillasa Enric, Sauleda Roser and Casado Juan.(1998): Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, electro-fenton, photoelectron-fenton and peroxy-coagulation processes. *J.Electrochem. Soc.*, 145(3), 759-765.

8) Andrey I. Tsyganok, Kiyoshi Otsuka. (1998): Electrocataltic reductive dehalogenation of 2, 4-D in aqueous solution on carbon materials containing supported palladium. *Electrochemica Acta.*, 43(18), 2589-2596.

9) S.M.Kulikov, V.P.Plekhanov, A.I.Tsyganok, C.Schlimm and E.Heitz. (1995): Electrochemical reductive dechlorination of chlororganic compounds on carbon cloth and metal-modified carbon cloth cathodes. *Electrochemica Acta.*, 41(4), 527-531.

10) Merica S.G., Bunce N.J., Jedral W., Lipkowski J. Electroreduction of hexachlorobenzene in protic solvent at Hg Cathodes. *J.Appl.Electrochem*, 28(6), 645-651.

11) Hyo-Jin Ahn, Ja-Soon Jang, Yung Eun Sungc and Tae-Yeon Seong.(2008): Optimum condition for the growth of Pt–CeO2 nanocomposite electrodes for thin-film fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, In press.

12) Hyo-Jin Ahna, Hee-Sang Shima, Won Bae Kima, Yung Eun Sungb and Tae-Yeon

Seong.(2008): Co-sputtering growth and electro-oxidation properties of Pt–CuO nanocomposites for direct methanol thin film fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, In press.

13) K. Yao, Y.F. Cheng. (2007): Electrodeposited Ni–Pt binary alloys as electrocatalysts for oxidation of ammonia. *Journal of Power Sources*, 173, 96-101.

14) Kumiko Miyoshi,Yoichi Kamegaya, Masatoshi Matsumura. (2004): Electrochemical reduction of organohalogen compound by noble metal sintered electrode. *Chemosphere*, 56, 187-193.

15) 近藤精一，石川達雄，安部郁夫（2001）吸着の科学第 2 版　丸善株式会社

16) 柳井弘（1982）吸着剤・吸着操作の設計　技報堂出版株式会社.

17) L.R.Radovic, I.F.Silva, J.I.Ume, J.A.Menendez, C.A.Leony Leon and A.W.Scaroni. (1997): An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons. *Carbon*, 35(9), 1339-1348.

18) Hong-Joo Lee, Duk-Won Kang and Young Ju Lee. (2006): Removal of metals and orgaics in a chemical decontamination process solution: Laboratory and semi-pilot scale experiments. *Chemical Engineering Journal*, 116(3), 219-225.

19) J.L.Sotelo, G..Ovejero, J.A.Delgado and I.Martinez. (2002): Adsorption of lindane from water onto GAC: effect os carbon loading on kinetix behavior. *Chem. Eng.*, 87, 111-120.

20) N.R.Kahlili, M.Campbell, G.Sandi and J.Golas. (2000): Production of micro- and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: effect of zinc chloride activation. *Carbon*, 38, 1905-1915.

21) A.Seco, C.Gabaldon, P.Marzel and A.Aucejo. (1999): Effect of pH, catoin concentration and sorbent concentration on cadmium and copper removed by a granular activated carbon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 911-918.

22) J.P.Chen and M.Lin. (2001): Surface charge and metal ion adsorption on an H-type activated carbon: experimental observation and modeling simulation by the surface complex formation approach. *Carbon*, 39, 1491-1504.

23) D.K.Lee, S.C.Kim, S.J.Kim, I.K.Chung and S.W.Kim. (2004): Photocatalytic

oxidation of microcystin–LR with TiO_2-coated activated carbon. *Chem. Eng.*, 102, 93-98.

24) N.K.Hamadi, X.D.Chen, M.M.Farid and M.G.Q.Lu. (2001): Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and saw duat. *Chem. Eng*, 84, 95-105.

25) Francisco Villacanas, Manuel Fernando R.Pereira, Jose J.M.Orfao and Jose L.Figueiredo. (2006): Adsorption of simple aromatic compounds on activated carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, 293(1), 128-136.

26) Ki-Joong Kim, Chan-Soon Kang, Young-Jae You, Min-Chul Chung, Seung Won Jeong, Woon-Jo Jeong, Myung-Wu Woo, Ho-Geun Ahn. (2006): Adsorption-desorption characteristics of modified activated carbons for volatile organic compounds. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 159, 457-460.

27) Yasuyuki Muramatsu, Udo Fehn and Satoshi Yoshida. (2001): Recycling of iodine in fore-arc areas: evidence from the iodine brines in Chiba ,Japan, *Earth and Environmental Sciences*, 192(4), 583-593.

28) Sudipta Sarkar, Arup K. SenGupta. (2008): A new hybrid ion exchange-nanofiltration (HIX-NF) separation process for energy-efficient desalination: Process concept and laboratory evaluation. *Journal of Membrane Science*, 324(1-2), 76-84.

29) Jinming Duan, Francis Wilson, Nigel Graham, Joo Hwa Tayet et., al (2003): Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions. *Desalination*, 151(1-2), 53-66.

30) B. M. Watson, C.D. Hornburg. (1989): Low-energy membrane nanofiltration for removal of color, organics and hardness from drinking water supplies. *Desalination*, 72(1-2), 11-22.

31) 福原朗子（2000）遊離塩素含有水道水の有機物添加が THM 生成能に及ぼす影響，工業用水.

32) 天然ガス鉱業会，京葉天然ガス協議会，日本ヨード工業会；レポート　天然ガスとヨード事業の環境対応，1999.

33) 環境省ホームページ　http://www.env.go.jp/water/impure/haisui.html

34) Maria Antonina B. Catalan-Sakairi, P.C.Wang, and Masatoshi Matsumura. (1997): Nitrification performance of marine nitrifiers immobilized in polyester- and macro-porous cellulose carriers. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 84(6), 563-571.

35) P. H. Liao, A. Chen, and K. V. Lo. (1995): Removal of nitrogen from swine manure wastewaters by ammonia stripping. *Bioresource Technology*, 54, 17–20.

36) S.H.Lin and C.L.Wu. (1996): Removal of nitrogenous compounds from aqueous solution by ozonation and ion exchange. *Water Research*, 30(8), 1851-1857.

37) Junko Tanaka, Masatoshi Matsumura. (2003): Application of ozone treatment for ammonia removal in spent brine. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 7(4), 835-845.

38) R.C.Bauer and V.L.Snoeyink. (1973): Reaction of chloramines with active carbon. *Journal Water Pollution Control Federation*, 45, 2290-2301.

39) W.N.Stasiuk Jr, L.J.Heting and W.W.Shuster. (1974): Nitrogen removal by catalyst-aideed breakpoint chlorination. *Journal Water Pollution Control Federation*, 46, 1974-1983.

40) 広瀬潤，広直樹，近藤文剛，河内基樹，黒川喜寛（2003）電解法による排水の高度処理技術—窒素・有害化学物質の除去，*SANYO Technical Review*, 35（2），15-21.

41) Noriyuki Sonoyama, Kohichi Ezaki and Tadayoshi Sakata. (2001): Continuous electrochemical decomposition of dichloromethane in aqueous solution using various column electrodes. *Advances in Environmental Research*, 6, 1-8.

42) Francisco Omil, Ramón Méndez and Juan M. Lema. (1995): Anaerobic treatment of saline wastewaters under high sulphide and ammonia content. *Bioresource Technology*, 54 (3), 269-278.

43) Xiaohui Lei, Takaaki Maekawa. (2007): Electrochemical treatment of anaerobic digestion effluent using a Ti/Pt-IrO_2 electrode. *Bioresource Technology*, 98, 3521-3525.

44) 広直樹，小泉友人，楽間毅，高岡大造，滝沢貴久男（2002）電解法による水溶液中の硝酸性窒素の高速除去，*Electrochemistry*，70（2），111-116.

45) Catalino G Alfafara, Takayuki kawamori, Nakao Nomura, Masayuki Kiuchi and Masatoshi Matsumura. (2004): Electrolytic removal of ammonia from brine wastewater; scale-up, operation and pilot-scale evaluation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 291-298.

46) 崔京勛，三好久美子，松村正利（2006）かん水の電気分解時に生じるトリハロメタンの制御と分解，電気分解処理かん水の後段処理について，第 40 回日本水環境学会年会講演集，490.

47) 崔京勛，三好久美子，松村正利（2005）かん水の電気分解におけるトリハロメタンの制御と分解，第 39 回日本水環境学会年会講演集，593.

48) Rook, J.J.. (1974): Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment Exeam*, 23, 234-243

49) Waller K, Swan SH, DeLorenze G, Hopkins B. (1998):Trihalomethanes in drinking water ＆ spontaneous abortions. *Epidemiology*, 9(2), 134-140.

50) Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water, United States Environmental Protection Agency, EPA/600/2-81/156, Office of Research and Development, Washington, DC, 1981.

51) Susan D. Richardson, Alfred D. Thruston JR.,Tashia V.Caughran, Paul H Chen, Timothy W. Collette, and Terrance L.Floyd. (1999):Identification of New Ozone Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Environmental Science & Technology*, 33, 3368-3377.

52) Yongrui Tan, James E. Kilduff, Mehmet Kitis and Tanju Karanfil. (2005): Dissolved organic matter removal and disinfection byproduct formation control using ion exchange. *Desalination*, 176, 189-200.

53) A. Chin and P. R. Bérubé. (2005): Removal of disinfection by-product precursors with ozone-UV advanced oxidation process. *Water Research*, 39(10), 2136-2144.

54) K. Karakulski, M. Gryta and A. W. Morawski. (2001): Pilot plant studies on the removal of trihalomethanes by composite reverse osmosis membranes. *Desalination*, 140(3), 227-234.

55) Walter Z.Tang, Stephanie Tassos. (1997). Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by fentons reagent. *Water Research*, 31(5), 1117-1125.

56) Hila Shemer, Nava Narkis. (2005): Trihalomethanes aqueous solution sono-oxidation. *Water Research*, 39(12), 2704-2710.

57) US Environmental Protection Agency. (1981):Treatment techniques for controlling trihalomethanes in drinking water, , Office of Research and Development, Washington, DC.,301.

58) Shigekazu Nakano, Tomoko Fukuhara and Masami Hiasa. (1997): PTSA(pressure and thermal swing adsorption) method to remove trihalomethanes from drinking water. *Water Science Technology*, 35 (7), 243-250.

59) Chungsying Lu, Yao-Lei Chung, Kuan-Foo Chang. (2004): Adsorption of trihaomethanes from water with carbon nanotubes. *Water Research*, 39, 1183-1189.

60) A.W.Morawski, R.Kalenczuk, M.Inagaki. (2000): Adsorption of trihalomethane (THMs) onto carbon spheres. *Desalination*, 130, 107-112.

61) 新版オゾン利用の新技術（1993）三秀書房.

62) 日本水道協会（1985）上水試験方法.

63) 丹保憲仁編著（1983）水道とトリハロメタン，技報堂出版.

64) 並木博（1992）詳解工場排水試験方法.

65) Karen L. Simpson, Keith P. Hayes. (1998): Drinking water disinfection by-products:an australian perspective. *Water Research*, 32, 1522-1528.

66) Krishna Gopal, Sushree Swarupa Tripathy, Jean Luc Bersillon, Shashi Prabha Dubey. (2007): Chlorination byproducts, their toxicodynamics and removal from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 1-6.

67) Virote Boonamnuayvitaya, Chaiyan Chaiya, Wiwut Tanthapanichakoon, Somnuk Jarudilokkul. (2004): Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay. *Separation and Purification Technology*, 35, 11-22.

68) Virote Boonamnuayvitaya, Srisuda Sae-ung, Wiwut Tanthapanichakoon. (2005): Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and Purification Technology*, 42, 159-168.

69) A.W.Morawaski, M.Inagaki. (1997): Application of modified synthetic carbon for adsorption of trihalomethanes (THMs) from water. *Desalination*, 114, 23-27.

70) 越川昌美（1998）土壌粒子への有機化合物の吸着，国立環境研究所ニュース，17（４）.

71) Lei Li, Patricia.A.Quinlivan, Detlef R.U.Knappe. (2002): Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon*, 40(12), 2085–2100.

72) Vedat Uyaka,, Sema Yavuza, Ismail Toroza, Sahin Ozaydinb and Esra Ates Gencelia. (2007): Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption. *Desalination*, 216, 334-344.

73) Gök en Çapar, and Ülkü Yet. (2002): Removal of THM precursors by GAC: Ankara case study. *Water Research*, 36, 5, 1379-1384.

74) Talbert N. Eisenberg, E. Joe Middlebrooks. (1983): Removal of trihalomethane precursors by reverse osmosis. *Environment International*, 9(5), 363-368.

75) Gary L. Amy, Lo Tan and Marshall K Davis. (1991): The effects of ozonation and activated carbon adsorption on trihalomethane speciation. *Water Research*, 25(2), 19-202.

76) 三好久美子，松村正利（2003）電解抽出による土壌・底泥からの有機汚染物質除去の検討，第 14 回廃棄物学会研究発表会講演論文集，1195-1197.

77) Ngoc Hoa Phan, Sebastien Rio, Catherine Faur, Laurence Le Coq, Pierre Le Cloirec and Thanh Hong Nguyen. (2006): Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment app lications. *Carbon*, 44, 2569-2577.