

II-532

光酸化法及びSPE電解法による 有機廃液処理

オルガノ(株) 正会員 鎌田仁治
武蔵工業大学 正会員 綾 日出教

1. はじめに

近年地球環境問題が脚光を浴びるに伴い、環境化学物質の処理技術開発は緊急の課題となっている。環境化学物質の多くは通常の生物処理法では分解が不可能であり、数多くの模索が行われている。今回この多様化するニーズに答えるべく、従来取り上げられることの少なかった電気化学的な処理方法を試みた。化石燃料枯渇の時代における将来性を期待し、太陽エネルギー直接利用の面から「光酸化法」を、また電気エネルギーを直接分解に利用できる新しい電気分解法として「SPE電解法」(Solid Polymer Electrolyte, 固体高分子電解質)を取り上げた。

2. 原理

1) 光酸化法 半導体には電子が詰まっている価電子帯と電子が空の伝導帯があり、光を吸収すると価電子帯の電子は伝導帯へ励起され、その抜け跡に正孔ができる。励起された電子は還元力、正孔は酸化力を持ち、酸化還元反応を起こす(図-1)。実験では正孔の酸化力を用いて廃液を処理する。

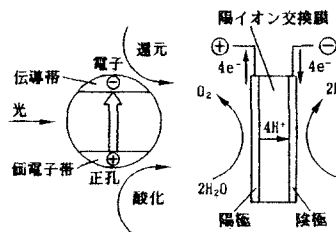


図-1

図-2

2) SPE電解法 SPE電解法とはイオン交換膜をSPEとして使い、電気分解を行う方法である。陽イオン交換膜の表と裏に電極を取り付け、直流電源をつなぐ。水の分解を例にとり考えると、陽極では水が酸化されて酸素が発生し、同時に生成するプロトンが陽イオン交換膜の中を通過して陰極にいき、そこで還元されて水素になる(図-2)。実験では陽極の酸化力を用いて廃液を処理する。

3. 実験概要

1) 処理対象試料 酢酸、酢酸ナトリウム、ブドウ糖、フェノールの各水溶液のTOCを調整し試料とした。

表-1 触媒

TiO ₂ -A	二酸化チタン(アターゼ'型)
TiO ₂ -R	二酸化チタン(anatase型)
TiO ₂ /Pt	白金黒を少量添加したもの

表-2 電極

	陽極	陰極
PbO ₂ /Ti	酸化鉛多孔性電極	チタン板
Ti/Ti	チタン板	チタン板
Cu/Cu	銅板	銅板

2) 光酸化法 装置は攪拌を行うだけのIと攪拌及び曝気を行えるようにしたIIを用いた(図-3)。石英ガラス製反応容器に試料 100mlを取り、触媒(表-1)を入れ攪拌及び曝気をしながら500W高圧水銀灯を照射した。試料はミリポアフィルター過の後分析に供し、残りの試料は反応器に戻した。

3) SPE電解法 装置は貯留槽を用いないIIIと電解部と貯留槽を別にしたIVを用いた(図-4)。電極の大きさはIIIで約4×6cm, IVでは約3×4cmである。試料の量はIIIが 200ml, IVが 100mlであり、直流電流を流して電解反応を行った。貯留槽に蓋をした。

4) 測定項目 TOCとpHおよびガスクロマトグラフィーにより発生ガスとフェノールを定量した。

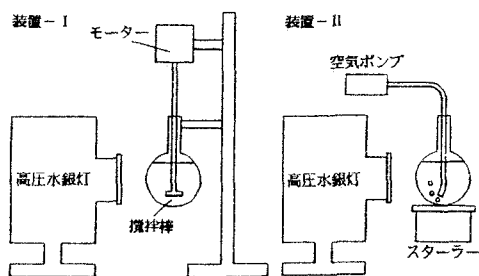


図-3 光酸化法実験装置

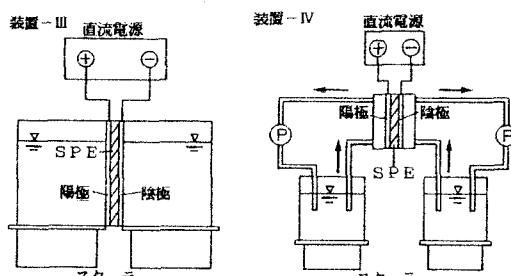


図-4 SPE電解法実験装置

4. 実験結果及び考察

1) 光酸化法 表-3に実験結果を要約して示した。各水溶液とも初期TOC濃度は約200mg/lおよび400mg/lである。実験結果を以下に述べる。

- ① TOC濃度は直線的に低下し、0次反応であった。触媒量が同じであれば除去速度の違いはみられない。
- ② 酢酸及び酢酸ナトリウムではルチル型を用いた方が除去速度が大きい、フェノールではアナターゼ型の方がよく分解した。
- ③ 白金黒添加により除去速度は増加した。
- ④ 曝気による除去速度の増加はみられない。
- ⑤ TOCが低くなると除去速度がやや落ちる傾向がみられた。逆反応が起こっている可能性がある。
- ⑥ 試料のpHが極端に高い場合（pH=12以上）、及び極端に低い場合（pH=3以下）は除去速度は低下した。
- ⑦ ブドウ糖では触媒量が小さくなると除去速度は低下した。

2) SPE電解法 図-5はPbO₂/Ti系でブドウ糖及びフェノールの水溶液を処理した結果である。電解に要した電流は、5V-10Vの電圧で0.5A程度であった。最初は急激にTOCが減少したが、その後除去速度は低下した。

装置Ⅲと装置Ⅳではフェノールの分解過程に大きな違いがみられた。装置Ⅲでは電解を開始すると陽極側が黄色く着色した。中間生成物が発生したものと考えられる。一方陰極側では青く着色した。分解が進むと陽極側の着色は消え、フェノールは検出されなくなった。しかし中間生成物は残った。装置Ⅳでは発色は見られずフェノールの分解速度もⅢに比べ非常に遅かった。

図-6は酢酸及びブドウ糖の水溶液を処理した結果である。Ti/Ti系では電解に要した電流は、80V-100Vの電圧で0.01A程度であった。電気量が増えるにつれ僅かながらTOCは減少した。しかし陽極の電極自体が酸化され、さらに電流が流れ難くなった。酢酸処理時に陰極側から発生したガスを分析したところメタンのピークが見られた。

表-3 実験仕様及び結果

試料	触媒量[g]	曝気	TOC除去速度 [mg/l/h]	
			最大	平均
酢酸水溶液	TiO ₂ -A 0.5	無	1.8	1.4
	TiO ₂ -R 0.5	無	3.0	1.9
酢酸 ナトリウム 水溶液	TiO ₂ -A 0.5	無	4.3	2.6
	TiO ₂ -R 0.5	無	3.1	2.7
	TiO ₂ -A 0.5	有	1.7	0.7
	TiO ₂ -R 0.5	有	1.5	1.3
ブドウ糖 水溶液	TiO ₂ -A/Pt 0.6	無	3.5	3.2
	TiO ₂ -A 0.25	無	5.7	3.8
	TiO ₂ -A 0.5	無	4.7	4.3
	TiO ₂ -A 1.0	無	7.0	4.1
	TiO ₂ -A 0.5	有	4.1	1.8
フェノール 水溶液	TiO ₂ -A/Pt 0.5	無	3.9	2.9
	TiO ₂ -A 0.5	無	4.2	2.6
	TiO ₂ -R 0.5	無	2.3	1.9
	TiO ₂ -A 0.5	有	3.2	2.7
	TiO ₂ -R 0.5	有	2.8	2.7

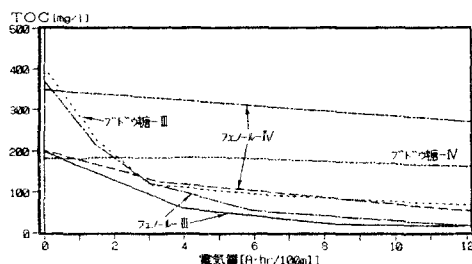
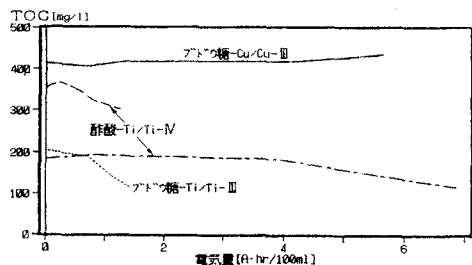
図-5 陽極側でのTOCの変化 (PbO₂/Ti系)

図-6 陽極側でのTOCの変化

5. まとめ

1) 光酸化法 光酸化法により有機物は確実に分解される。しかし本実験のような方法では、少量の有機物を分解するのでさき長い時間を必要とする。また、逆反応による有機物の合成も起こるので完全なTOCの分解は困難であった。現段階では、本法の実用性はかなり乏しい。

2) SPE電解法 電極の状態がよく、電流がよく流れるときには、低い電圧及び電流でも非常によく分解された。また従来の電気分解法と異なり、電解質の添加により電導度を大きくする必要がないことも利点の一つである。また今回は実施できなかったが、電極を変えることにより有機酸をコルベ反応によって可燃性ガスに変換する可能性も残されている。今後電極の改良を進めることにより、環境化学物質の処理方法に発展するものと期待される。