

電解酸化法による OH ラジカルの効率的生成

京都大学大学院工学研究科環境工学専攻修士課程一回生 学生会員 200201003 南方大輔

1. 序論

現在水環境では環境中のダイオキシンやPCBといった難分解性の有機物による汚染が問題となっている。汚染水の処理方法として今日まで様々な方法が提案されてきているが、その中で環境中の難分解性有機物の処理には、より強力な酸化力を持つ OH ラジカルを用いる促進酸化処理が提案されている。電解酸化法を用いた促進酸化処理は、電解酸化による OH ラジカルの生成効率を高めれば、他の促進酸化処理よりも効率的に対象水の処理が可能となる。しかし、現在電解酸化法を用いた促進酸化処理の研究の大部分が特定の対象物質の分解に焦点が当てられており、それぞれの処理における処理効率への影響因子、処理プラントの設計因子の考察が不足している。

そこで本研究では、電解酸化法を水処理分野へ適用した場合に、電解酸化に影響を与える因子を過去の研究から抽出し、それぞれの因子が OH ラジカルの効率的生成に与える影響を把握することを目的とする。

2. 文献考察

電解酸化に用いる OH ラジカルの酸化還元電位は2.58Vであり、理論的には水に2.58Vの電位をかけることにより酸素から連鎖的に生成することが知られている。OH ラジカルの酸化還元電位は、オゾンの酸化還元電位2.07V、過酸化水素の1.77V、次亜塩素酸の1.49Vと比較しても高い値であり、その酸化力は非常に強い。

電解酸化における影響因子は、電極、電気伝導性、電流密度、電極間距離、電極表面流速、電解質の有無・種類・濃度、温度、Fe²⁺の有無・濃度などが考えられている。

3. 実験方法

実験装置は図1に示すようになっている。電解槽は図2のとおり並列した2枚の電極間を液が流れる構造になっている。ポンプにより吸い上げられた試料水は電解槽の下部から進入し、電解槽上部から出る。試料水が電解槽上部より出ると同時に電源のスイッチを入れ試料水の電気分解を行う。電極間滞留の2倍時間経過後電解槽上部から出る試料を3ml採水する。採水した試料中のOHラジカルをスピントラッピング法により捕捉剤DMP0（5,5-dimethyl-1-pyrrolin-N-oxide）に捕捉させDMP0-OH濃度の測定を行う。これらの実験を定電圧、定電流それぞれにおいて行った。印加電圧、電極表面流速、電解質中のイオン、試料水の温度それぞれがDMP0-OH生成速度に与える影響をみた。

試料水は超純水、様々な電解質溶液にあらかじめDMP0濃度が200mMとなるように溶かしたものをを用いた。

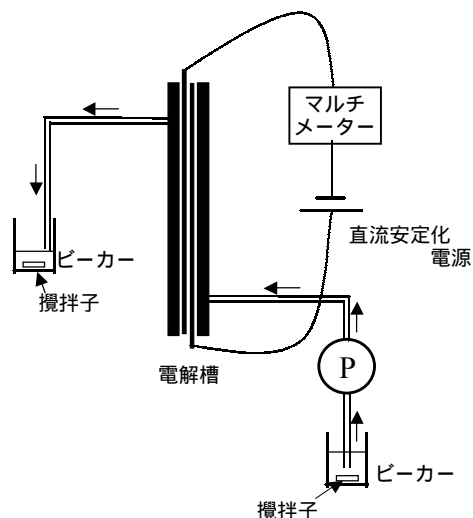


図1 実験装置

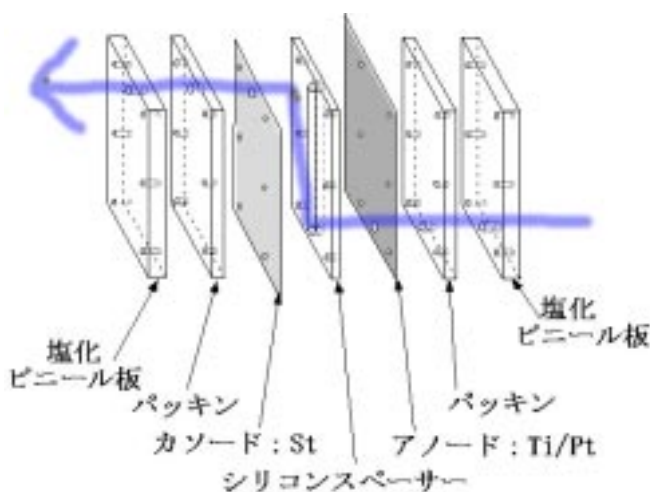


図2 電解槽

キーワード：促進酸化処理 電解酸化法 ヒドロキシルラジカル 電子スピン共鳴 スピントラッピング法
連絡先：〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町 TEL:075-753-4912 FAX:075-753-5784

4. 結果と考察

印加電圧を 10V から 30V に変化させたときの印加電圧と電流密度の関係を図 3 に示した。印加電圧が 15V より大きい範囲においては、印加電圧と電流密度は直線関係になったが、印加電圧が 15V より小さい範囲では印加電圧と電流密度は直線関係にならなかった。これは電極板表面と電解溶液の間で電子の授受の律速が起こっていることが考えられる。本実験装置を用いた場合、印加電圧が 15V 以下の範囲においては電気二重層中の電荷の偏りを打ち消すのに電圧が使われるため、回路に十分な電流が流れなくなる。以上の状態が電子授受の律速段階である。

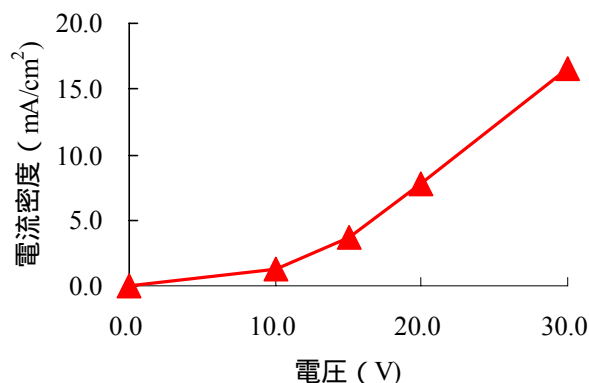


図 3 印加電圧と電流密度の関係

スピントラッピング法により測定された DMP0-OH 生成濃度より電極板単位面積あたりの DMP0-OH 生成速度を求め、各影響因子と電極板単位面積あたりの DMP0-OH 生成速度の関係を求め、図 4 に示した。

電子授受の律速段階であるため、電流密度と電極単位面積あたりの DMP0-OH 生成速度は直線関係にならなかった。しかし印加電圧と電極板単位面積あたりの DMP0-OH 生成速度の間には指数関数的な関係があることが分かった。

定電圧実験、定電流実験どちらにおいても電極表面流速が増加すると、電極板単位面積あたりの DMP0-OH 生成速度も増加した。これは電極板表面流速の増加に伴い DMP0 の拡散が促進され、DMP0 による OH ラジカルの捕捉率が増加したためと考えられた。電極表面流速の範囲は 0.83 ~ 8.33cm/s に設定した。

電解質に硫酸ナトリウムと硫酸カリウムを濃度 0.003M にし電極板単位面積あたりの DMP0-OH 生成速度を比べたところ、硫酸カリウムの方が大きい値をとることが分かった。同様に硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、水酸化ナトリウムを全て濃度 0.006M とし電極板単位面積あたりの DMP0-OH 生成速度を比べたところ、硫酸ナトリウムと塩化ナトリウムに大きな違いは見られなかった。これらの実験結果から OH ラジカルを用いた電解酸化法の適用水質の優位性が確認できた。また陽イオン、陰イオンによる電極板単位面積あたりの DMP0-OH 生成速度の違いは、イオンの無限希釈モル導電率に起因することも分かった。図 4 のグラフは定電流実験において実験を行ったものである。

試料温度と電極板単位面積あたりの DMP0-OH 生成速度の間に一貫した関係はみられなかった。

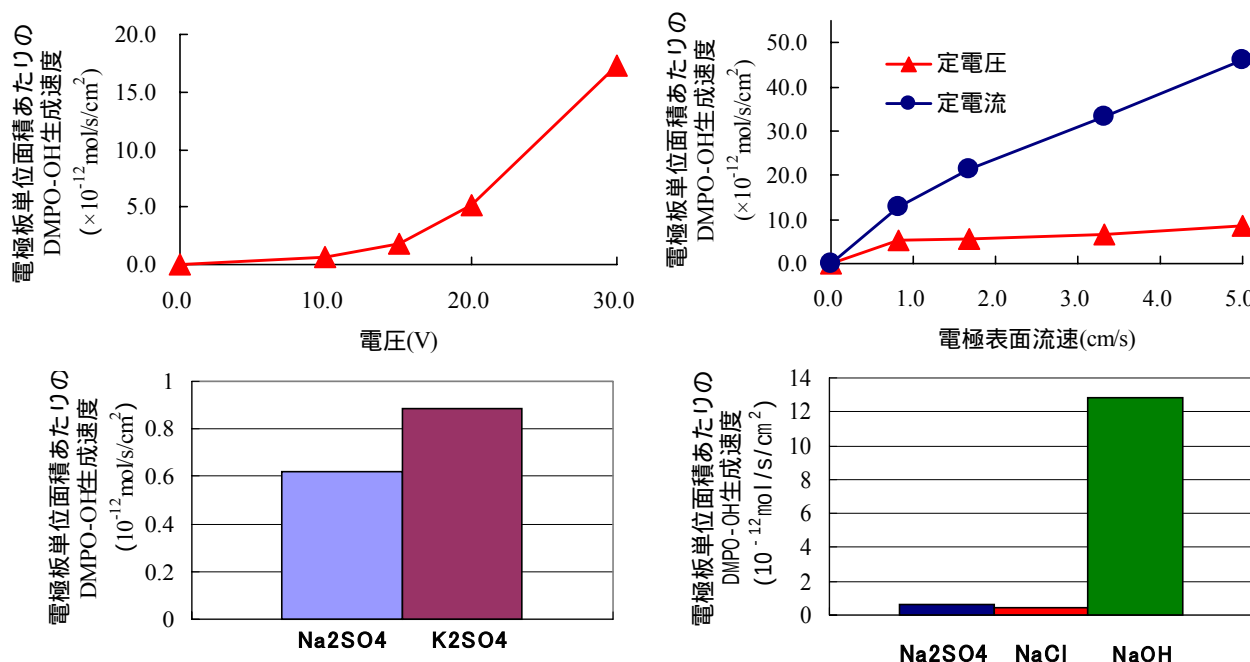


図 4 各影響因子と電極板単位面積あたりの DMP0-OH 生成速度の関係