

電気化学的促進酸化処理に関する実験的検討

早稲田大学大学院創造理工学研究科 ○潮 俊希, 志村 光哉, 柳原 豊

1. はじめに

近年, OH ラジカルを用いて下排水中の難分解性有機物を分解する促進酸化処理法(AOP)が注目されている. AOP の一つとしてオゾン電解併用処理¹⁾が提案されており, オゾナイザー等を用いて被処理水にオゾンを外部から供給し, 同時に通電を行なうことで処理性能が向上することが報告されている²⁾³⁾. 本研究では, 通電のみの操作によるオゾン生成および還元反応により, OH ラジカルを生成する電気化学的促進酸化処理法の可能性および基本性能を明らかにすることを目的とした.

2. オゾン電解AOPのメカニズム

オゾン電解併用処理のメカニズムについて, Amadelli ら⁴⁾は陰極の局所的な pH の上昇による OH ラジカル(OH $\cdot$)生成を考察している.



一方, Kishimoto ら⁴⁾は陰極においてオゾンが直接オゾニドイオン(O_3^-)に還元され, OH ラジカルを生成するメカニズムを推定している.



また, 水電解において SnO_2 や PbO_2 を陽極として用いると, 次式のようにオゾンが生成される⁵⁾.



式(5)によりオゾンを陽極で生成させ, 式(1), (2)あるいは式(3), (4)によりオゾンを還元すれば, 通電のみの操作により OH ラジカルを生成することができる.

3. 実験方法

実験装置の概略を図1に示す. 電解槽は汚染物質やオゾンの吸着を極力抑えるため, ステンレス製の円筒(内径 40.6 mm, 全長 75 mm, 液容量 97.0 ml)を用いた. 陽極には, オゾン生成電極として Ti 基板に SnO_2 をコーティングした孔を有する平板電極(有効表面積 25.2 cm², キッツ株)を用いた. 陰極としては陰極槽全体を通電し, また電極面積を増加するため2種類の粒状電極(グラッシーカーボン(GC)粒状電極(有効表面積 1500 cm²), 白金コーティンググチタン(Pt/Ti)粒状電極(有効表面積 988 cm²))をそれぞれ充填した. 被処理水は,

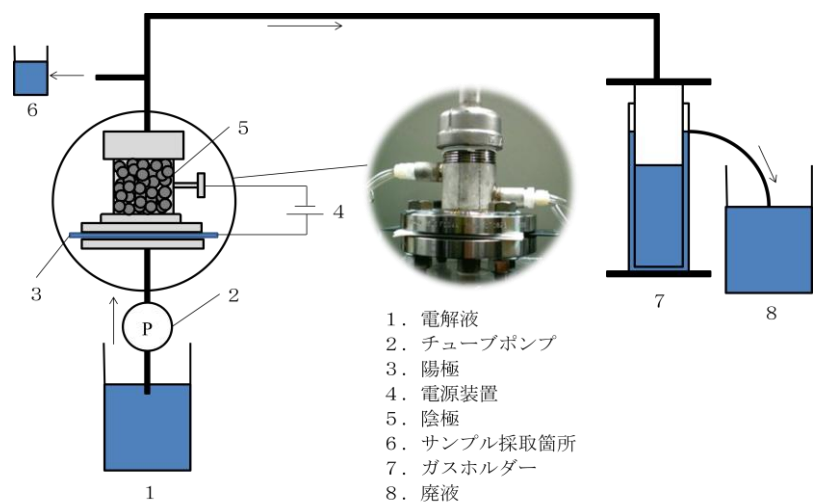


図1 実験装置の概略および電解槽の写真

電解質として硫酸ナトリウム(100 mM), また OH ラジカル補足剤として *p*-クロロ安息香酸(10 mg/l)をそれぞれ溶解させ, 電解槽に連続供給(HRT=4.0 min)した. *p*-クロロ安息香酸(*p*-CBA)の特徴として, オゾンによる分解が少ない(反応速度定数 0.15 mol/l/s 以下)一方で, OH ラジカルとは容易に反応する(反応速度定数 5×10^9 mol/l/s) 難分解性有機物. キーワード 促進酸化処理, OH ラジカル, オゾン, 粒状電極

連絡先 早稲田大学大学院創造理工学研究科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1) E-mail: sakaki@waseda.jp

解性有機物であり、また加水分解せず、装置への吸着も少ない等の性質を有する¹⁾。

オゾン濃度の測定は、ジエチル-p-フェニレンジアミン(DPD)試薬とオゾンの反応で生じる赤桃色(波長 525 nm)の吸光度を測定するポータブル型オゾン濃度計(Eutech Instruments 製 C105)を用いた。p-CBA 濃度の分析は、液体クロマトグラフィーHPLC(島津製作所, LC-10AD 型) および UV/VIS 検出器(島津製作所, SPD-20A)を用いた。

また、オゾン生成電極(SnO₂ 電極)の性能を評価するために電気化学測定法の一つであるリニアスイープボルタンメトリー(LSV)試験を行なった。測定には電気化学測定システム HZ5000(北斗電工株)を用い、作用電極に SnO₂ 電極、GC 電極および Pt 電極(BAS株)、参照電極に Ag/AgCl 電極(BAS株)、対極に Pt ワイヤ電極(BAS株)をそれぞれ使用した。

4. 実験結果および考察

SnO₂ 電極の LSV 試験結果を図 2 に示す。GC 電極、Pt 電極と比較して、SnO₂ 電極は電流密度の上昇が遅く、過電圧が大きい電極であることがわかった。

OH ラジカル生成実験の結果を図 3 に示す。通電(I=400 mA)により、流出 p-CBA 濃度の減少(0.7 mg/ℓ~1.6 mg/ℓ程度)が確認され、OH ラジカル濃度は p-CBA の除去速度から解析した。OH ラジカル濃度の解析値は実験開始後 120 min から比較的安定した値を示し、GC 粒状電極を充填した場合には $1.0\sim2.0\times10^{-13}$ mol/ℓ、Pt/Ti 粒状電極では $0.5\sim1.5\times10^{-13}$ mol/ℓとなった。また、粒状電極を使用しない場合は、両粒状電極の結果と比較して低い値($0.2\sim1.0\times10^{-13}$ mol/ℓ)となった。一方、流出側のオゾン濃度は両粒状電極充填時で 0.04~0.18 mg/ℓ程度、充填しない場合で 0.7~1.3 mg/ℓ程度であった。これは、陰極の電極面積拡大により溶存オゾンの移動速度が向上し、オゾン還元反応が促進されたことによると考えられる。

5. まとめ

陽極に SnO₂ 電極、陰極に GC あるいは Pt/Ti 粒状電極を充填した電解槽を用いることにより、通電のみの操作で促進酸化処理が行なえることがわかった。また、陰極の電極面積を増加することにより、OH ラジカルの生成速度が向上することがわかった。

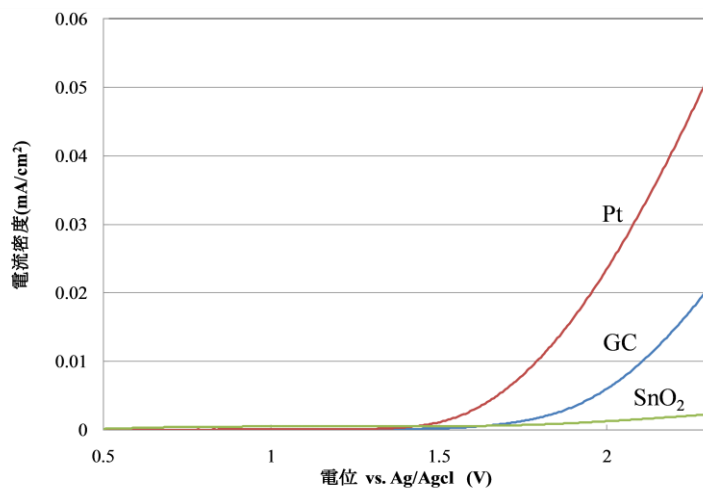


図 2 LSV試験結果

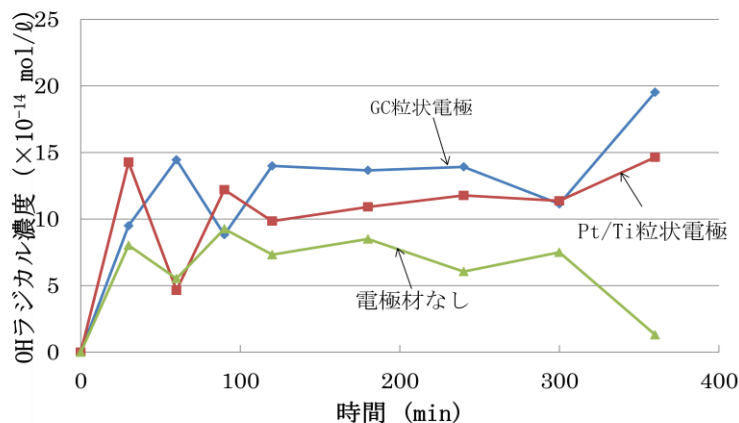


図3 OHラジカル生成解析結果
(流入p-CBA濃度=10 mg/ℓ, HRT=4.0 min, 電解電流I=400 mA)

参考文献

- 1) Kishimoto, N. *et al*, *Water Research*, **39**, pp.4661-4672 (2005)
- 2) 高橋ら：日本化学会誌, **4**, pp.743-751 (1987)
- 3) 田草川ら：下水道協会誌, **13**(140), pp.51-58 (1976)
- 4) Amadelli, R. *et al*, *Electrochimica Acta*, **46**, pp.341-347 (2000)
- 5) 杉光 英俊：オゾンの基礎と応用, pp113, 光琳 (1995)