

オゾン電解促進酸化処理法に関する基礎的研究

早稲田大学創造理工学研究科 学生会員 ○潮 俊希
株式会社ヤマト 大和環境技術研究所 小森 正人

早稲田大学創造理工学部 劉 一然
早稲田大学理工学術院 正会員 榊原 豊

1. はじめに

20 世紀の後半から、人間の水消費量は地球の水循環量と比べて無視できないレベルに達しており¹⁾、今後は多くの水に関する諸問題が起こると予想される。このような問題を解決するには、水の循環利用を推進して外部からの取水量を減らすことが重要である。しかし、水の循環利用を進めていった場合、循環系内には現行の水処理プロセスでは除去が困難とされる物質が蓄積していくことが懸念され、蓄積物質を確実に分解する技術が求められる。その技術の一つとして、OH ラジカルを被処理水中に生成させ、難分解性物質を分解する促進酸化処理(AOP)が注目されている。

AOP の一つとしてオゾン電解併用法が提案されており、田草川ら²⁾はオゾン存在下で通電を行うことで飛躍的に処理効率が向上することを示した。Kishimoto ら³⁾は、オゾン電解併用法のメカニズムについて速度論的解析を行い、主要な OH ラジカル生成経路は溶存オゾンの直接還元反応であると推定し、また、陰極表面へのオゾンの移動速度が律速段階となることを報告している。

AOP を用いる場合の問題点として、エネルギー消費量が多いこと、およびプロセスが複雑となること⁴⁾が挙げられる。本研究では、通電のみの簡易な操作でオゾン生成/還元反応を進行させ OH ラジカルを生成する、電気化学的促進酸化処理法的设计条件および操作条件について実験的に検討した。

2. 実験装置および方法

オゾン生成電極(陽極)は、Cui ら⁵⁾の報告に従って作製した。Ti エキスパンドメタル(田中貴金属工業(株))に SnO₂ を複数回(5~15 回)コーティングした。電極面積は 2.3 cm² とした。次に、SnO₂ 電極とステンレスメッシュ電極(陰極)の間に固体高分子電解質(SPE)膜(Nafion N-117, DuPont)を挟み、膜電極接合体とした。SPE 膜を用いることにより、電解質濃度によらず

水電解が可能となる。

電解槽はステンレス製の円筒(内径 41 mm, 全長 75 mm)で、陰極槽にはグラッシーカーボン粒状電極を充填した。志村ら⁶⁾は粒状電極を用いた三次元多重電解槽を用いて、既往研究より高い OH ラジカル生成効率を示した。有効液容量は 32 mL, 陰極面積は約 1500 cm² とした。電解槽の概略を図 1 に示した。

オゾン生成実験は回分条件および連続条件で行った。回分実験では 0.1 M HClO₄ 溶液を用いた。実験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、参照電極に Ag/AgCl 電極(BAS 株), 対極に Pt 電極(BAS 株)をそれぞれ使用した。連続オゾン生成実験では、電解槽にイオン交換水を HRT = 0.7 min で連続通水して行った。オゾン濃度はインジゴ法に従って定量し、酸素濃度は DO メーター(セントラル科学(株))およびガスクロマトグラフ(株島津製作所)を用いて測定した。また、生成オゾンを還元して OH ラジカルを生成させる実験も併せて行い、OH ラジカルプローブとして *p*-クロロ安息香酸(*p*CBA)を用いた。実験では *p*CBA をイオン交換水に 1 mg/L で溶解させた被処理水を準備し、異なる HRT (5.0, 10, 20 min)で電解槽に連続供給した。*p*CBA の流入, 流出濃度は高速液体クロマトグラフ(株島津製作所)を用いて分析測定した。

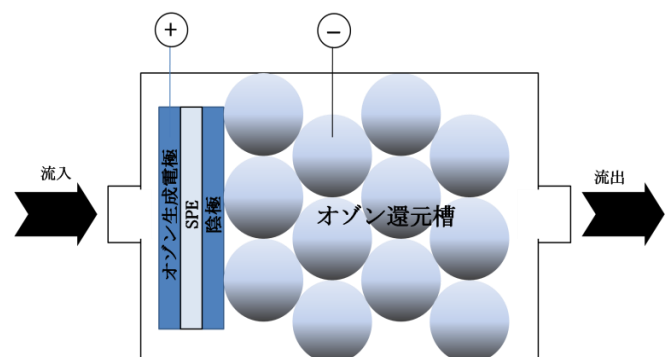


図 1 電解槽の概略

キーワード 促進酸化処理, OH ラジカル, 粒状電極

連絡先 早稲田大学創造理工学研究科 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1) Email: bankband@akane.waseda.jp

3. 実験結果および考察

図2に回分オゾン生成実験結果の一例を示す。オゾン生成の電流効率は、複数回コーティングすることで上昇する傾向が見られた。また、電流密度の増加に伴って電流効率は上昇し、20~30 mA/cm²で12%程度の効率となった。

図3に連続オゾン生成実験結果の一例を示す。通電量に対してオゾンおよび酸素の電流効率を求めると、陽極の主要な生成物は酸素およびオゾンガスであることが分かった。電流密度を増加させるとオゾンの電流効率は減少し、酸素の効率が大きくなった。これより、陽極で生成されたオゾンが一部酸素に分解されている可能性が示唆された。液相および気相のオゾンと酸素の電流効率を合計すると、いずれの電流密度においても概ね100%となった。

図4に連続pCBA除去実験結果の一例を示す。50 mAで通電を行うと、いずれのHRTにおいても2時間程度で定常状態となり、流出pCBA濃度は減少した。通電しない条件ではpCBA濃度の減少は見られなかった。これは、陽極で生成したオゾンが陰極槽でOHラジカルに還元されて、pCBAを分解したためと考えられる。また流出pCBA濃度の減少量はHRTを大きくすることによって増加した。従って、オゾンあるいはpCBAの陰極表面への移動速度がpCBAの総括除去速度に大きく影響している可能性がある。

4. まとめ

SnO₂電極/SPE膜/粒状電極より成る電解槽を用いて、通電のみの操作でオゾン生成/還元反応を進行させ、連続的にpCBAを除去することができた。また、pCBAの除去量はHRTを大きくすることにより増加した。今後は、異なる電極材料も含めて、難分解性物質を少ないエネルギーで効率良く分解するための設計、操作条件について検討を加える予定である。

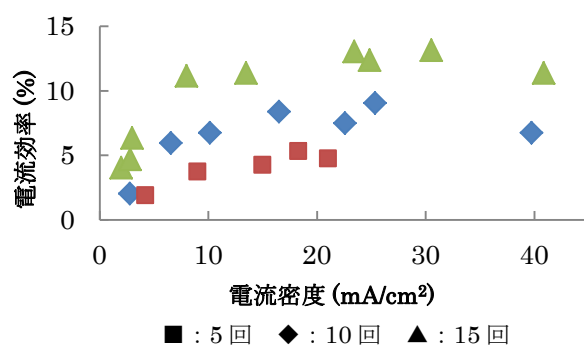


図2 回分オゾン生成実験結果

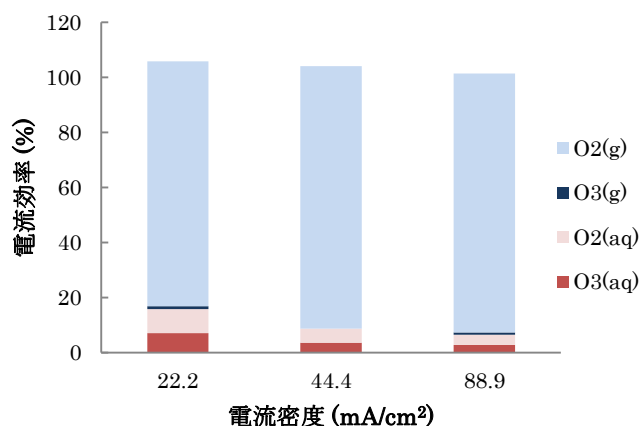


図3 連続オゾン生成実験結果

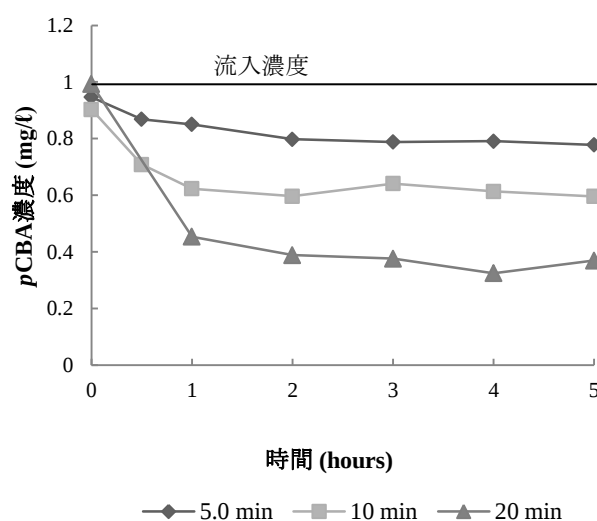


図4 連続pCBA除去実験結果

謝辞

本研究の一部は科学研究費（基盤研究B（24360219））の補助を受けて実施した。記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 環境省：環境保全上健全な水循環に関する基本認識及び施策の展開について，1999。
<http://www.env.go.jp/water/junkan/index/html>
- 2) 田草川 篤，松村 哲夫，福塚 敏夫：オゾンによる都市下水処理，*下水道協会誌*，**13**(140)，pp.51-58，1976。
- 3) Kishimoto, N., Morita, Y., Tsuno, H., and Oomura, T.: Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis, *Water Research*, **39**, pp.4661-4672, 2005.
- 4) 榊原 豊：環境ホルモンの無害化と暴露量削減に関する研究開発，平成15・16年度国土交通省建設技術研究開発助成制度研究成果，2005。
- 5) Yuhong Cui, Yunhai Wang, Bin Wang, Haihui Zhou, Kwong-Yu Chan, and Xian-Yao Li.: Electrochemical Generation of Ozone in a Membrane Electrode Assembly Cell with Convective Flow, *Journal of Electrochemical Society*, **156**(4), E75-E80, 2009.
- 6) 志村光哉，榊原豊，Md. Helal Uddin，田中利暖：三次元多重電解槽を用いたO₃生成/還元促進酸化処理に関する基礎的研究，*環境工学研究論文集*，**48**(7)，pp.697-703，2011。