

(25) 用排水の電解酸化処理に関する基礎的研究

Performance of Electrolytic Process for Water and Wastewater Treatment

榊原 豊*, 千田祐司**

Yutaka SAKAKIBARA* and Yuji SENDA**

ABSTRACT; Performance of a 3-dimensional electrolytic process used for the treatment of dilute solutions was investigated in two different oxidation modes, i.e. direct oxidation on the surface of electrode and indirect oxidation through the formation of oxidant. Decolorization of indigotrisulfonate in these oxidation was measured and represented as an equivalent oxidation performance by O_3 . Experimental results demonstrated that electric current efficiency in the direct oxidation was 96% and energy consumption was significantly smaller than that of commercially-available ozonizer. However, the indirect oxidation process has poor performance in terms of electric current efficiency (1%) and energy consumption. It was considered that the direct oxidation process would be a feasible alternative of conventional oxidation process in water and wastewater treatment.

KEYWORDS; electrolytic oxidation, P/Ti electrode, multi-electrode system, indigotrisulfonate

1. 緒言

近年、消毒¹⁾、脱色²⁾、有害物質の無害化^{3,4)}などを対象とした電解酸化処理に関する研究が注目されつつある。本法はオゾン、塩素などのオキシダントを一旦生成して、非処理物質と反応させる言わば間接酸化処理と、電極表面で被処理物質から電子を直接奪い分解する直接酸化処理に大別される⁵⁾。

間接酸化処理に関する研究では、オキシダントの生成効率を向上させるために、Pt, PbO_2 , IrO_2 などの電極材料⁶⁾、添加物の影響⁷⁾、固体高分子電解質膜(SPE)の利用⁸⁾等に関する検討が行われている。一方、直接酸化処理に関する研究では、ベンゾキノン⁴⁾、フェノール類⁹⁾、有機塩素化合物¹⁰⁾等の電解処理に関する検討が行われている。両処理法共にこれまでの研究の多くは、数 mol/l 前後の高濃度電解質を含む溶液に対する検討^{3,4,6,7,10)}が多い。

一方、多くの地表水、地下水や用排水では電解質濃度が数 mmol/l 程度の場合が多い^{11,12)}。このような濃度域における電解処理の研究は少なく、酸化処理性能についても不明な点が多い。一般的に電解質濃度が減少すると、装置内のオーム損が上昇し、エネルギー損失が増加したり電解効率が低下する^{4,9)}ことが危惧される。したがって、用排水処理へ電解酸化法を適用すること自体について疑問視する場合も少なくない。

さて、Keeting と Williams¹³⁾は低濃度溶液を処理する際の電極反応効率を向上させる方法として、粒状電極や金網等を用い電極表面を拡張させた ESE(Extended-Surface Electrolysis)プロセスを提案している。しかしながら、電解質濃度が数 mmol/l では槽内電位分布の形成により、有効面積が減少して効率が低下する¹³⁾。このような問題を解決するために、著者らは目的とする電極反応を進行させる作用電極を分割し、それぞれ

*早稲田大学理工学部 社会環境工学科 (Dept. of Civil and Environmental Engineering, Waseda Univ.)

を独立させて操作する多重電極系¹⁴⁾を提案した。本電極系では作用電極と対で用いる対極(カウンター電極)との距離に関わらず作用電極の通電量を制御するため、被処理水の電解質濃度とは無関係に電極反応を進行させることができる¹⁴⁾。

本研究は、電解酸化処理を低濃度の電解質溶液に適用する場合の基本性能を明らかにすることを目的とし、直接酸化処理と間接酸化処理の酸化速度、電流効率、エネルギー効率等について検討した。また、得られた結果は既往のオゾン酸化処理と比較すると共に、電解酸化処理の今後の発展性について考察した。なお、電解槽は粒状の作用電極を有する多重電極槽を用い、また連続運転時の酸化性能について検討した。

2. 実験装置および方法

図1に実験装置の概略を示す。実験装置本体は2つの作用電極部(陽極)とカウンター電極(陰極)から成る多重電極槽¹⁴⁾である。作用電極部には粒状の白金コーティングチタン(Pt/Ti)電極を充填し、一方、カウンター電極にはPt/Tiメッシュ電極を挿入した。粒状電極は円筒形で、高さ5mm、直径3mmである。粒状電極は図中の写真に示すように相互に接触し、3次元電極の構造をとっている。

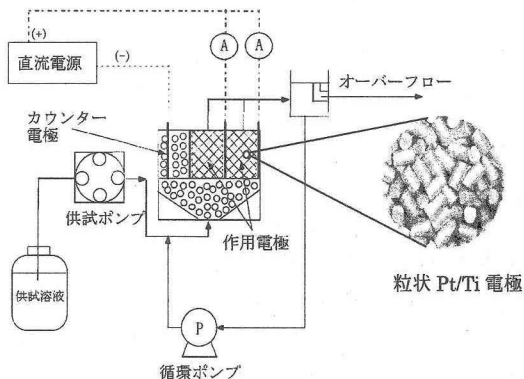


図1 実験装置の概略図

各作用電極への通電量は一定になるように制御し、電解が均一に進むようにした。各作用電極部の有効容積は60ml(高さ60mm 幅55mm 奥行き30mm)、比表面積は35cm²/cm³である。

実験は、以下の直接酸化処理実験と間接酸化処理実験を行い、電解酸化性能を測定した。両実験共、所定の供試溶液を電解槽に連続供給し、異なる通電条件下における吸光度、pH、DO等を測定した。ここで、直接酸化処理ではオゾン測定試薬を電解槽に連続供給し、主としてオキシダントが生成しない条件下で試薬の脱色量を直接測定して酸化性能を求めた。一方、間接処理ではオキシダントを電解生成させた後、処理水中のオキシダント上昇量を測定して酸化性能を求めた。電解槽内の液はポンプにより循環させ、完全混合状態を保った。また、装置は実験室内に設置し、特に温度制御はしなかった。

吸光度の測定はUV-160A(島津製作所)を用いて行った。また、pHはHM-26S(東亜)、DOはUD-1(セントラル科学)で測定した。また、直接酸化処理における主要な分解生成物質を調べるために、処理水中の残留成分の分子量および構造をLC/MS(Thermo Quest)により分析測定した。

【直接酸化処理実験】

イオン交換水にオゾン測定試薬であるインジゴ三スルホン酸カリウムを12.5μM及び1~10mMの電解質(Na₂SO₄あるいはNaCl)を溶解させたものを供試溶液とした。本溶液を電解槽に連続供給し、流入水と流出水の吸光度および分解生成物を分析測定した。供試溶液の供給はHRT=0.5hになるように設定し、また通電量は0~250μAの範囲で変化させた。酸化速度はインジゴ法¹⁵⁾に従って、流入、流出水の吸光度差および流量から次式に従ってオゾン相当量として求めた。

$$R(\text{mg} - \text{eq. O}_3 / \text{h}) = \frac{100 \cdot (ABS_{in} - ABS_{out})}{f \cdot b \cdot V \cdot 10^{-2}} Q \quad (1)$$

ここで、 ABS_{in} と ABS_{out} は流入溶液及び流出溶液の吸光度、 f は係数($=0.42$)、 b はセル長($=50\text{mm}$)、 Q は流量(l/h)、 V は検水量(ml)である。

【間接酸化処理実験】

電解質(Na_2SO_4 あるいは NaCl)を $1\sim 10\text{mM}$ 溶解させた溶液を供試溶液とした。実験は異なる通電条件下($4, 20\text{mA}$)における流入水および流出水中のオキシダント濃度を測定し、直接酸化実験と同様に(1)式に従ってオキシダント生成速度を求めた。

なお、陽極槽のみに供試溶液を流通させた場合、オキシダントの生成量は極めて少なかったが、陰極槽内(カウンター電極槽内)の液を一部引抜くと陽極槽内の pH が低下して生成量が増加する傾向があった。したがって、実験では異なる条件下で陰極槽内の液を連続的に引抜きながらオキシダント生成量を測定した。

3. 実験結果及び考察

3. 1 直接酸化処理性能

インジゴ溶液を電解槽に連続供給しながら通電を開始すると、槽内で脱色反応が進行し、流出水の色は通電量に応じて薄くなった。図2はその際の吸光度変化より、酸化速度 R ($\text{mg-eq. O}_3/\text{h}$)を式(1)に従って求め、その経時変化を示したものである。なお、横軸は経過時間を装置全体の滞留時間 HRT で除したものである。また、電解質は Na_2SO_4 を 10mM 溶解させた場合である。

図より、電流を増加させると酸化速度 R もほぼ比例して増加し、その後ほぼ一定の値をとった。通電量と酸化速度はほぼ同様な変化をしていることから、本電解法は通電により酸化速度を瞬時にかつ高精度で制御でき、操作性及び制御性が極めて優れていることがわかる。なお、酸化速度が通電から若干遅れているか、あるいはテーリングが生じたのは流入水と流出水の吸光度変化より酸化速度を求めていることによるもので、槽内における液滞留時間分布の影響によるものと考えられる。

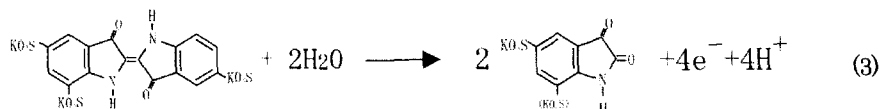
図3は異なる電解質および電解質濃度の溶液を用い、図2と同様な実験を行い、定常状態における通電量と酸化速度との関係を求めたものである。また、図4はその際の電極間印加電圧と溶存酸素の増加量 ΔDO (流出水と流入水の DO の差)の関係を示したものである。ここで、図3, 4の矢印で示した条件では水の電解反応が進行し、 DO 濃度が上昇すると共に、インジゴ酸化速度が他に比べて小さくなった。これらのデータを除くと、図3に示すように、酸化速度は電解質の濃度、種類によらず電流に比例し、次式で表された。

$$R (\text{mg-eq. O}_3/\text{h}) = \alpha \times I (\text{A}) \quad (2)$$

本研究において、 α の値は $430(\text{mg-eq. O}_3/\text{h/A})$ と求められた。

また、図4より、本実験条件下で電極間電圧が 2.2V 以下では酸素発生は生じておらず、またインジゴの分解が電極表面で起こっていると推察される。ここで、電解処理水中に存在するインジゴ分解生成物を分析すると、波長 $\lambda=600\text{nm}$ に吸収ピークを有し質量 $m=501\sim 577$ の物質および吸収ピークがなく $m=328, 344$ の物質が主として存在することがわかった。フラグメントピークを含めて構造解析を行うと、電解酸化処理によりインジゴは反応式(3)に示すように二重結合が開裂していることが分かった。この開裂反応はオゾン処理の場合と同様である¹⁶⁾。

ここで、図3に示した酸化速度と電流値との関係を反応式(3)に基づいて解析すると、電流効率(通電した電子のうち酸化反応に利用された電子の比率)は 96% となった。すなわち、通電による電子のほぼ全てが酸化反応に直接関与しており、低濃度溶液に対して高効率で安定した電解酸化処理が進行していることがわかる。



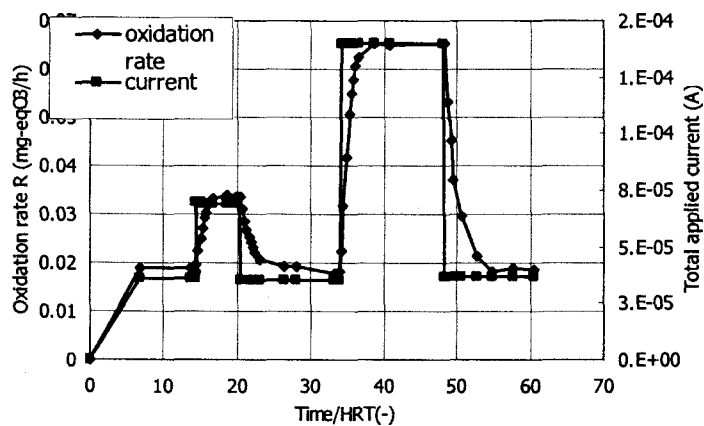


図2 電流値と酸化速度の経時変化

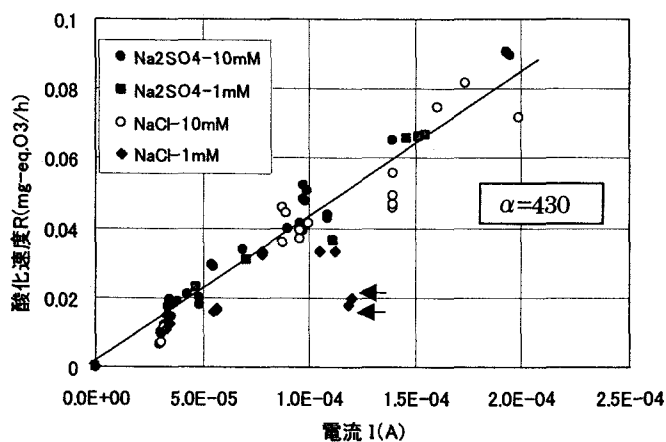


図3 電流と酸化速度の関係

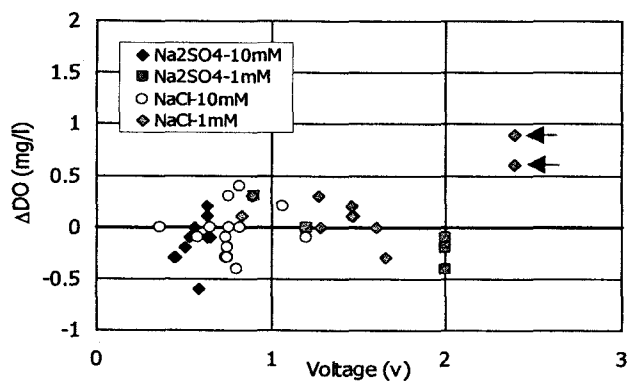


図4 電圧と溶存酸素の増加量の関係

3. 2 間接酸化処理 (オキシダント生成)

図5は10mM-NaCl溶液を連続供給して電解処理した場合の引き抜き率、吸光度およびpHの経時変化を示したものである。ここで、陽極部からの引き抜き率 η は式(4)のように定義した。また、吸光度は流入水および流出水を採水後、インジゴ溶液を添加した直後の試料に対する値である。図より、陰極部からの液引き抜き率が高いと陽極槽のpHが低下し、それに伴って流出水の吸光度が減少し、オキシダントが生成することがわかる。一方、硫酸塩のみを含む溶液を供給した場合には顕著なオキシダント生成は見られなかった。

$$\text{引き抜き率 } \eta(\%) = \frac{\text{陰極部溶液引き抜き量}}{\text{流入水量}} \times 100 \quad (4)$$

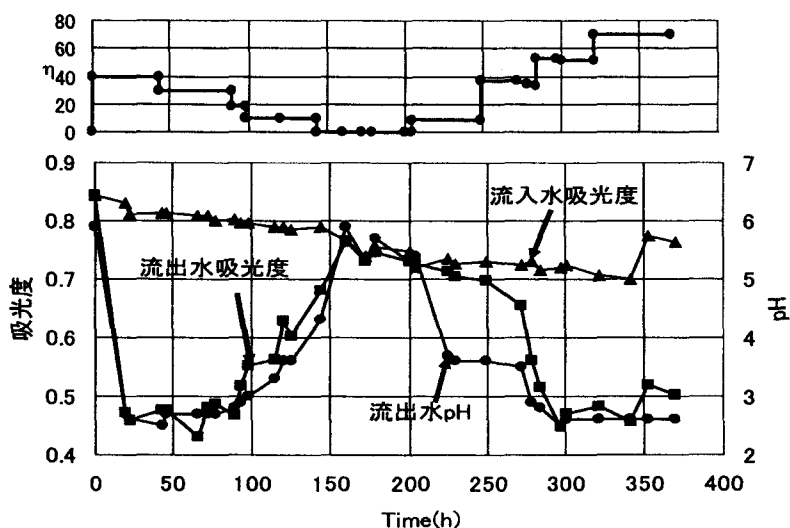


図5 間接酸化処理における引き抜き率、吸光度、pHの経時変化

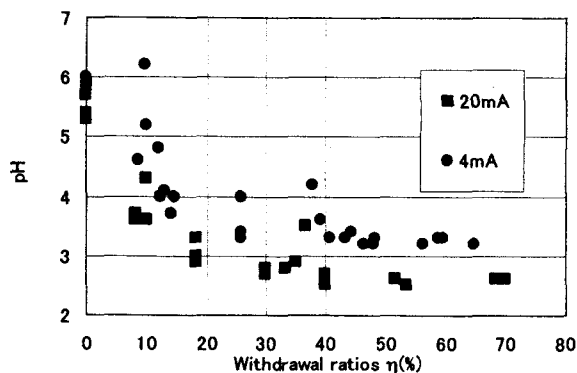


図6 引き抜き率とpHの関係

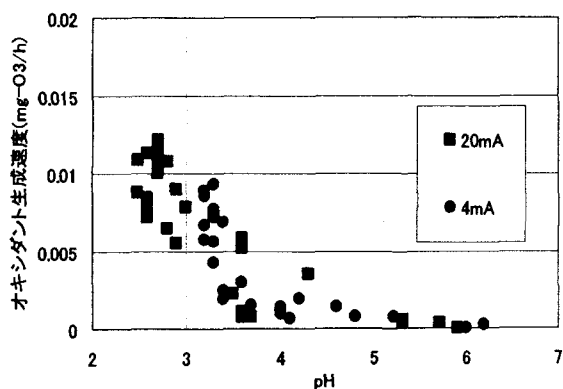
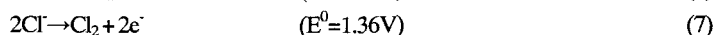
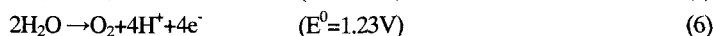
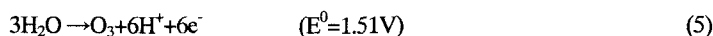


図7 pHとオキシダント生成速度の関係

図6に引き抜き率とpHの関係、図7にpHとオキシダント生成速度との関係を示した。引き抜きを行わない条件では、溶液のpHはほぼ中性であるが、引抜を行うことによって溶液のpHは減少し、最終的に3以下まで低下した。ここで、図7より、pHがほぼ5以下（引き抜き率で10%以上）になるとオキシダントが生成し始め、さらにpHの低下につれ生成速度が上昇することがわかる。液引き抜きによるpH上昇は、陰極部へ泳動する陽イオン(Na⁺)が系外に排出され、また陰イオンが陽極部へ泳動・蓄積するために、イオンの中立性にしたがってH⁺が陽極部に蓄積したことによると考えられる。

陽極では以下の(5)～(7)式のオキシダント生成反応が進行していると考えられる。ここで、電極電位から、水の電解反応と塩素イオンの酸化反応が主として競合すると考えられる。陽極部のpHが低下すると、式(6)の酸素生成反応は主反応ではあるものの起こり難くなり、その分、式(7)の塩素生成が相対的に生じ易くなると考えられる。なお、生成した塩素は式(8)の次亜塩素酸として存在すると考えられる。



ここで、図7の間接酸化処理における電流効率率は、0～1%であり、直接酸化処理の結果より極めて小さい値であった。

3. 3 消費エネルギーと電解処理の適用性

直接酸化処理および間接酸化処理に要した通電エネルギーを表1に示した。また、表には市販のオゾナイザの消費エネルギー¹⁰⁾を比較して示した。表より、本研究における直接酸化処理は、放電式およびSPE電解式（固体高分子電解質膜を用いてオゾン在水中に直接生成する方式）と比べて極めて小さいことがわかる。放電式オゾナイザでは表に示すエネルギーに加え、生成オゾンの溶解エネルギーが必要である。

表1のエネルギー比較並びに図2、3に示した直接酸化性能より、電解酸化処理を用排水処理に適用する場合には、電極表面で被処理物質を直接酸化する電解処理が有効であるといえる。一方、低濃度溶液でもオキシダントを生成することは可能であるが、効率およびエネルギー消費量で2桁あるいは3桁性能が劣り、現状ではその適用は難しいと考えられる。

これまでの電気化学的処理に関する研究の多くは、異なる電解装置に対する被処理物質の除去率のみを検討する研究が多く、電流効率や酸化メカニズム等を含めて検討しているものは極めて少ない¹⁴⁾。これまでの研究成果を整理し、電解処理技術を更に発展・体系化させるためには、異なる装置の基本性能を簡便、かつ高精度に測定して個々の特性を比較評価することも必要である。本研究ではインジゴ染料を用いて電解酸化プロセスの性能解析を行ったが、この方法は基本的には他の電解装置にも適用可能であると考えられる。したがって、本法をより一般化して簡易性能評価法として今後発展させることも重要であると思われる。

一方、本研究の直接電解酸化法はペンタクロロフェノールや環境ホルモン等の環境微量有害物質の処理にも適用できる可能性を示しており^{17,18)}、新しい電解処理技術として今後大きく発展する可能性があると考えられる。

表1 消費エネルギー比較

方式	オゾナイザ ¹⁶⁾		本研究	
	放電式	SPE 電解式	直接酸化 (Na ₂ SO ₄ -10mM)	間接酸化 (NaCl-1mM)
消費エネルギー (Wh/g-O ₃)	5-20	60	1.4	2600～

4. 結言

Pt/Ti 粒状電極を多重に充填した3次元電解槽を用い、1～10mM 程度の電解質を含む低濃度溶液の直接酸化性能と間接酸化性能について実験的検討を行った。その結果、以下のような知見を得た。

- 1) 本電解槽により、低濃度溶液を直接酸化処理および間接酸化処理することが可能であった。
- 2) 直接酸化処理における電解酸化速度と電流値はほぼ連動し、操作性、制御性に優れていることがわかった。
- 3) 直接酸化処理の電流効率およびエネルギー消費量はそれぞれ96%、1 Wh/g-eq.O₃が得られ、間接酸化処理に比べて2～3桁優れていることがわかった。ここで、直接酸化処理の消費エネルギーは市販のオゾナイザより小さかった。
- 4) 2), 3)より、直接電解処理は既往の酸化処理法の代替技術として今後発展する可能性があると考えられた。
- 5) 本研究の酸化速度測定法は、他の電解装置にも適用可能であると考えられる。

【謝辞】本研究の一部は、2003 年度国土交通省建設技術研究開発助成制度の補助により実施した。記して謝意を表します。

【参考文献】

- 1) Matsunaga T., Nakasone S., Kitajima Y. and Horiguchi K. (1993) Electrochemical disinfection of bacteria in drinking water using activated carbon fibers, *Biotechnol. Bioeng.*, 43, 429-433.
- 2) 長野 晃弘, 仲本 千尋, 鈴木 昌治 (1999) 電気分解を利用した精糖廃液の脱色処理—脱色効率に及ぼす電解条件の影響—水環境学会誌, 第22巻, 第6号, 498-504
- 3) Rodgers J. D., Wojciech J., and Nigel J.N. (1999) Electrochemical Oxidation of Chlorinated Phenols. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1453-1457.
- 4) Pulgarin C., Adler N., Peringer P. and Comninellis C. (1994) Electrochemical detoxification of a 1,4 benzoquinone solution in wastewater treatment. *Water Res.* 28(4), 887-893.
- 5) Gimm J., Bessarabov D., and Sanderson R. (1998) Review of electro-assisted methods for water purification, *Desalination* 115, 285-294.
- 6) Foller P. C. and Tobias C. W. (1982) The Anodic Evolution of ozone, *J. Electrochem. Soc.* 129, 506-515.
- 7) Leonardo M.D.S., Luiz A. F., and Julien F.C. (2003) Electrochemical ozone production: influence of the supporting electrolyte on kinetics and current efficiency, *Electrochimica Acta.* 48, 699-709.

- 8) Stucki S., Theis G., Kotz R., Devantay H., Christen H., J. (1985) Insitu production of ozone in water using a membrane electrolyzer, *Jour. Electrochem. Soc.* **132**(2), 367-371.
- 9) Comninellis C. H. and Pulgarin C. (1991) Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *Appl. Electrochem.* **21**, 703-708.
- 10) Comninellis C.H. (1994) Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment *Electrochimica Acta.* **39** (11/12), 1857-1862.
- 11) Everett L. G (1984) *Ground water monitoring*. Genium Publishing Corporation, Schenectady, New York.
- 12) Tchobanoglous G and Burton F. L. (1991) *Wastewater Engineering* (3rd Edition), Metcalf & Eddy, Inc., McGraw-Hill Publishing Company, New York.
- 13) Keating K..B. and Williams J.M. (1989) The recovery of soluble copper from an industrial chemical waste. *Resour. Recovery Conservation* **2**, 39-55.
- 14) Sakakibara Y. and Nakayama T. (2001) A novel multi-electrode system for electrolytic and biological water treatments: Electric charge transfer and application to denitrification. *Water Res.* **35**(3), 768-778.
- 15) 上水試験法(1993) 厚生省生活衛生部 水道環境部監修、日本水道協会
- 16) 杉光 英俊 (1996) オゾンの基礎と応用、光琳
- 17) 尾花山友哉、榊原豊 (2003) 粒状電極を用いた微量有害物質の電解処理に関する基礎的研究、土木学会年会講演要旨集、VII-110
- 18) 永田隆太、榊原豊 (2004) 環境ホルモンの電解処理に関する基礎的研究、水環境学会講演概要集, 432