

(79) 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

○志村 光哉¹・Md. Helal Uddin¹・榊原 豊^{1*}・田中 利暖²

¹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)

²東洋バルブ株式会社環境事業推進部 (〒391-0012長野県茅野市金沢5125)

* E-mail: sakaki@waseda.jp

近年, OHラジカルを用いて被処理水中の難分解性物質を分解除去する促進酸化処理法(AOP)が注目されている。本研究は, 通電のみの簡単な操作で, 被処理水中にオゾン及びOHラジカルを生成させる電気化学的促進酸化処理法の可能性および処理性能について, 主として連続実験より検討した。その結果, 陽極にSnO₂電極を用いることにより, 連続してオゾンを処理槽内に生成できることがわかった。また, 陰極に粒状のグラッシーカーボンあるいは白金電極を充填した三次元多重電解槽を用いることにより, オゾンを還元してOHラジカルを生成できることが示された。さらに, 既往研究結果との比較から, 本研究では有効面積の大きな三次元粒状電極を使用しているため, OHラジカルの生成効率が既往研究よりも大きくなったと推察された。これらの結果から, 本法は処理操作が極めて簡単で, 効率良くOHラジカルを生成可能な水処理法であると考えられた。

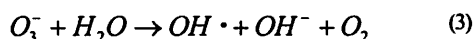
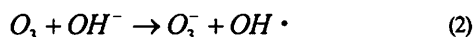
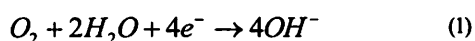
Key Words :Advanced Electrolytic Oxidation Process, Hydroxyl radical, Ozone, Multi-Electrolytic System, Granular Electrode

1. はじめに

20世紀の後半から, 人類による水消費量は地球全体の循環量と比べて無視できないレベルに達しており, 21世紀は水に関わる多くの問題が起こると予想されている。¹⁾このような問題を解決するには, 基本的には人間活動に伴う水消費量を少なくすると同時に, 水を循環利用して外部からの取水量を減らしていくことが重要である。水循環利用を進めていくと, 現状の水処理プロセスでは除去が困難とされている難分解性物質が循環系内に蓄積していくことが容易に想像される。また, 有機塩素化合物や農薬等も含め, 難分解性物質を確実に分解できるような水処理技術の開発が必要である。そのような技術の一つとして, 被処理水中に強い酸化力を持つOHラジカルを生成させ, 難分解性物質を分解・除去する促進酸化処理法(AOP)がある。²⁾

AOPの一つとして, オゾン電解処理が提案されている。田草川ら³⁾によると, この方法はオゾナイザー等を用いて外部で生成したオゾンを被処理水中に溶解させ, 同時に浸漬した電極に通電することによって, 処理性能を向上させるものである。高橋ら⁴⁾も同様な結果を報告している。

Amadelli ら⁵⁾はオゾン還元処理のメカニズムについて, 溶存酸素の陰極還元によって生成されるOH⁻イオンにより, pHが局所的に上昇し, その結果, 式(1), 式(2)によりOHラジカル(OH[•])が生成されると考察している。

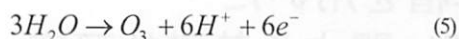


一方, Kishimotoら⁶⁾はAmadelliらの反応系も含めて, OHラジカル生成過程の詳細な速度論的解析を行い, OHラジカル生成の主要反応は式(2)ではなく, 式(4)に示すように, 陰極においてオゾンが直接オゾノイドイオン(O₃⁻)に還元され, 式(3)によりOHラジカルが生成されるメカニズムを推定している。



また, Kishimotoら⁶⁾は式(4)がOHラジカルの生成過程を律速する場合があることを報告している。

一方、Seaderら⁷⁾によるとSnO₂、Pt等の電極を陽極とすると、次式に従ってオゾンが生成される。



しかしながら、オゾン生成に関する既往研究^{7)・11)}の多くは、回分実験によるものが大半で、連続実験による検討は極めて少ない。

ここで、従来のオゾン電解処理の問題点として、処理装置の操作方法やプロセス構造が複雑である点が挙げられる。また、オゾンは基本的に処理装置の外部で生成され、その後、被処理水に添加されるため、被処理水の水質、水量が大きく変動する場合は対応が難しい。特に、水再利用や循環利用が容易と考えられる分散型システムでは運転管理が容易な処理技術が必要である⁸⁾。

本研究ではオゾン生成用電極(陽極)とオゾン還元用電極(陰極)を装置内に設置することにより、通电のみの簡単な操作でオゾンおよびOHラジカルを効率良く生成させる水処理法の可能性および基本的性能を明らかにすることを目的とした。これを達成するために、先ずSnO₂電極を用いて、連続通水下でオゾン生成実験を行い、生成オゾン濃度およびオゾン生成の安定性について検討した。次に、オゾン生成槽と還元槽を組み合わせたプロセスにより、通电により被処理水中にOHラジカルを生成することの可能性および生成能力について検討した。また、得られた生成能力を既往研究結果と比較して、本法の優位性について検討を加えた。

なお、本研究ではオゾン還元に粒状電極を充填し、電極部分を多重に分割した三次元多重電極⁹⁾を用いた。本電極を用いることにより、電解質濃度によらず有効な電極面積を大きくとることができる⁹⁾。

2. 実験方法

本研究では以下に示す連続O₃生成実験、O₃生成/還元実験およびOHラジカル解析実験を行った。各実験の条件を表-1にまとめた。

(1) 連続O₃生成実験

通电のみにより、被処理水中にオゾンを生成することの可能性、安定性及び主要な影響因子を明らかにするために、連続O₃生成実験を行った。図-1に実験装置の概略を示す。陽極にSnO₂電極(表面積159 cm²)、陰極にステンレスメッシュ電極(表面積68 cm²)を用いたオゾン生成槽は、幅80 mm、奥行き85 mm、高さ125 mmで液容積0.85 lの亚克力製である。電解槽の仕切り板は

直径5 mmの穴が60個あり、その両面にはテフロンメッシュが貼り付けてある。実験条件は流量Q=1.0 l/h、電流値10 mA~300 mA、水道水(CT:19 mg/l, Run I-1~I-3)およびイオン交換水(DIW)にNa₂SO₄、NaH₂PO₄、NaNO₃を等モル量溶解させて全濃度を10 mM (Run I-4~I-7)あるいは100 mM (Run I-8~I-11)とした。これらの電解質濃度は、既往研究で、O₃電解生成実験に用いられるものと同程度あるいはそれよりも低い濃度である。⁷⁾¹¹⁾

なお、溶存オゾン濃度測定は、O₃生成槽流出水に対して行った。

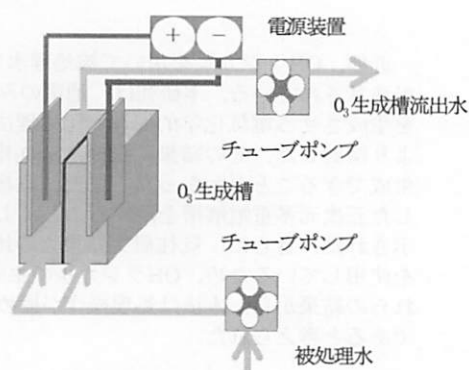


図-1 連続O₃生成実験装置の概略図

(2) O₃生成/還元実験

図-2にオゾン生成/還元実験に用いた装置の概略を示す。オゾン生成槽はオゾン生成実験と同様のものを(平板)用いた。オゾン還元槽は図-3(A)に示す直径1 mmのグラッシーカーボン粒状電極を充填し、陰極の全面積を4800 cm²とした三次元多重電解槽(有効水容積0.25 l)を用いた。ここで、陽極には網目状のPt/Tiメッシュ電極(表面積24.5 cm²)を用いた。また、GC電極の流出はテフロン網を用いて防止した。被処理水は、電解質としてNa₂SO₄、NaNO₃、NaH₂PO₄を等モル量溶解させて全濃度を100 mMとし、OHラジカル捕捉剤としてp-クロロ安息香酸(p-CBA)を10 mg/l溶解させた。

ここで、オゾン電解処理により生成されるOHラジカルを測定する場合、OHラジカルと反応すると同時に、加水分解せず、また装置への吸着が少なく電極反応やオゾンによりあまり分解されないOHラジカル捕捉剤が必要である。本研究ではこのような特徴を有し⁶⁾、またOHラジカルとの反応速度定数(5×10⁹ l/mol/s)¹⁰⁾が既に報告されているp-クロロ安息香酸(p-CBA)を用いた。

実験条件は表-1のRun IIに示すように、被処理水を流量1 l/h (HRT=51 min)でO₃生成槽に流入させ、その後HRT=27 minでO₃還元槽に流入させた。ここで、還元槽のHRTは、還元槽(0.25 l)、及びその他の流量計、循環

ポンプ、配管等の容積(0.20 l)を加えた総容積(0.45 l)に対する滞留時間である。実験時間は 420 min とし、60 min おきに図-2 に示した 3 か所 (○O₃生成槽流入水、△O₃還元槽流入水、□O₃還元槽流出水) で溶存オゾン濃度、*p*-クロロ安息香酸濃度、pH を測定した。また、オゾン生成槽では実験開始 1 時間後から実験終了まで 190 mA、オゾン還元槽では実験開始 3 時間後から実験終了まで 380 mA を通電した。なお、三次元多重電解槽の粒状電極部分は循環ポンプを用いて流量 290 ml/min で循環させ、完全混合状態とした。

(3)OHラジカル解析実験

図-2 の電解槽に直径 1 mm のグラッシーカーボン電極(図-3(A))あるいは高さ 5 mm、直径 3 mm の円柱形の Pt/Ti 粒状電極(図-3(B))を充填し、オゾン溶液を連続供給した。ここで、オゾン溶液は、オゾンナイザー(KOFLOC 製 AZ-01)を用いてオゾン濃度 3~4 mg/l に調整したものを供給した。

電解質としてNa₂SO₄を7.0 mM(1000 mg/l)、OHラジカル捕捉剤として*p*-クロロ安息香酸4.5 mg/lを溶解させた。被処理水は0.72 l/h(HRT=0.63h)で連続通水し、流出水はオゾン溶解槽に戻してオゾン濃度を所定濃度に調整後、電解槽に連続供給した。ここで、還元槽のHRTは、還元槽(0.25 l)、及びその他の流量計、循環ポンプ、配管等の容積(0.20 l)を加えた総容積(0.45 l)に対する滞留時間である。実験時間は180 minとし、電解槽流入水のO₃濃度および電解槽流出水(電解槽内水)のO₃濃度と*p*-CBA濃度を測定した。また、O₃還元槽には実験開始1時間後から通電を開始した。

(4)分析方法

a)溶存オゾン濃度の分析

溶存オゾン濃度の測定は比色法とオゾンセンサーを用いた方法の2法を用いた。比色法はオゾンとジエチル-*p*-フェニレンジアミン(DPD)の反応で生じる桃赤色(波長 525 nm)の吸光度を測定原理とするポータブル型溶存オゾン濃度計(Eutech Instruments 製 C105)を用いた。一方、オゾンセンサーは、電極法を原理とする測定法(東亜ディー・ケー・ケー製、ポータブル型溶存オゾン計 OZ-21P)を用いた。

ここで、DPD 法は全オキシダント濃度を精度良く測定するために用いた。一方、オゾンセンサーは、測定精度は劣るが、オゾン濃度のみを測定するために用いた。

b)*p*-クロロ安息香酸濃度の分析

p-クロロ安息香酸濃度の分析は、液体クロマトグラフィーHPLC(島津製作所、LC-10AD型)及びUV/VIS 検出器(島津製作所、SPD-20A)を用いて行った。分析条件は表-2 に示した。

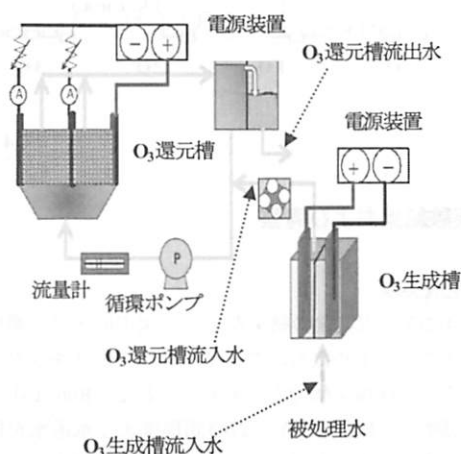


図-2 O₃生成/還元実験の装置概略図

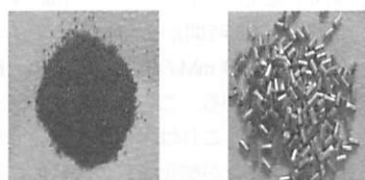


図-3(A) GC粒状電極 図-3(B) Pt/Ti粒状電極

表-2 HPLC測定条件

カラム	water(株)SunFire(2.1*150mm*3.5μm)
移動相	アセトニトリル:酢酸:蒸留水=25:1:75
流量	0.1 ml/min
検出	UV(270nm)
カラム室温度	27℃
注入量	20μl

表-1 実験条件

Run No.	被処理水	電流値(mA)	陽極(材質・面積)	陰極(材質・面積)
I-1~I-3 (O ₃ 生成)	水道水、HRT=51 min	10~100	SnO ₂ ・159 cm ²	ステンレスメッシュ
I-4~I-7 (O ₃ 生成)	10mM電解質、HRT=51 min	10~300	SnO ₂ ・159 cm ²	ステンレスメッシュ
I-8~I-11 (O ₃ 生成)	100mM電解質、HRT=51 min	50~300	SnO ₂ ・159 cm ²	ステンレスメッシュ
II	O ₃ 生成槽	190	SnO ₂ ・159 cm ²	ステンレスメッシュ
	O ₃ 還元槽	380	Pt/Tiメッシュ	GC粒状電極・4800 cm ²
III-1 (O ₃ 還元)	7.0 mM電解質、4.5 mg/l p-CBA、HRT=38 min	0~80	Pt/Tiメッシュ	GC粒状電極・4800 cm ²
III-2 (O ₃ 還元)	7.0 mM電解質、4.5 mg/l p-CBA、HRT=38 min	0~80	Pt/Tiメッシュ	Pt/Ti粒状電極・2100 cm ²

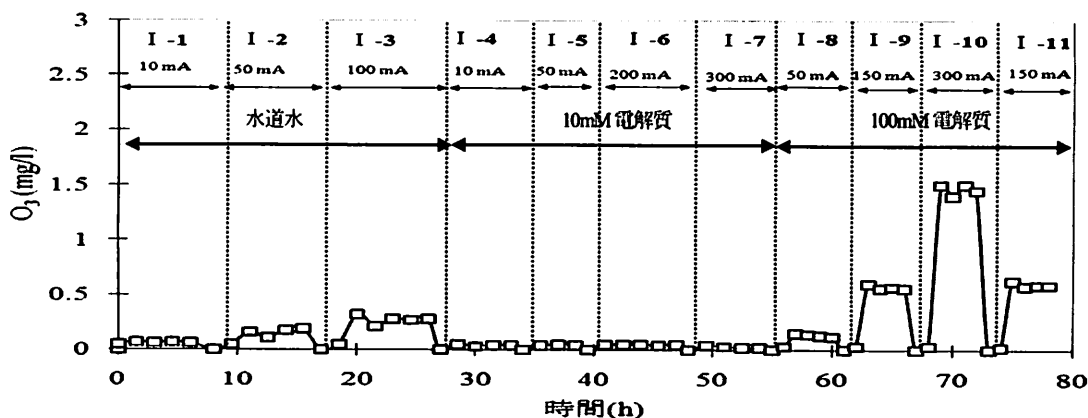


図4 連続 O₃生成実験結果

3. 実験結果および考察

(1) O₃生成実験

図4にO₃生成実験の結果を示す。図中のオゾン濃度はDPD法により求めたもので、オゾン以外のオキシダント（例えば次亜塩素酸など）も測定される。Run I-1～I-3の実験では実験開始から27時間程度まで水道水を供給している。通電量を10 mAから100 mAにすると、オキシダントが発生した。電流が大きくなるとオキシダント濃度も高くなる傾向が見受けられた。一方、Run I-4～I-7の実験では実験開始後28時間から54時間までイオン交換水に塩化物を含まない10 mMの塩類（硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩）を溶解させている。この場合はオキシダントが殆ど検出されなかった。これは水道水を供給した実験では主として塩化物イオンが酸化され、最終的に次亜塩素酸が液中に存在していたからであると考えられる。

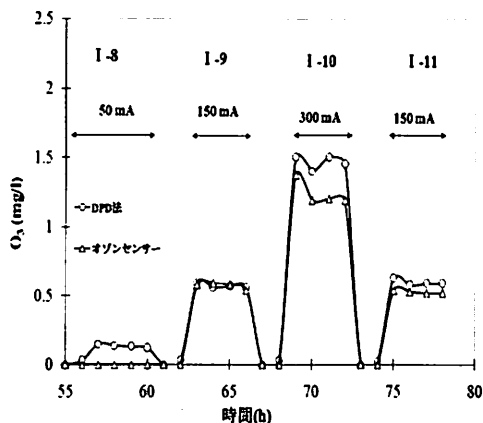
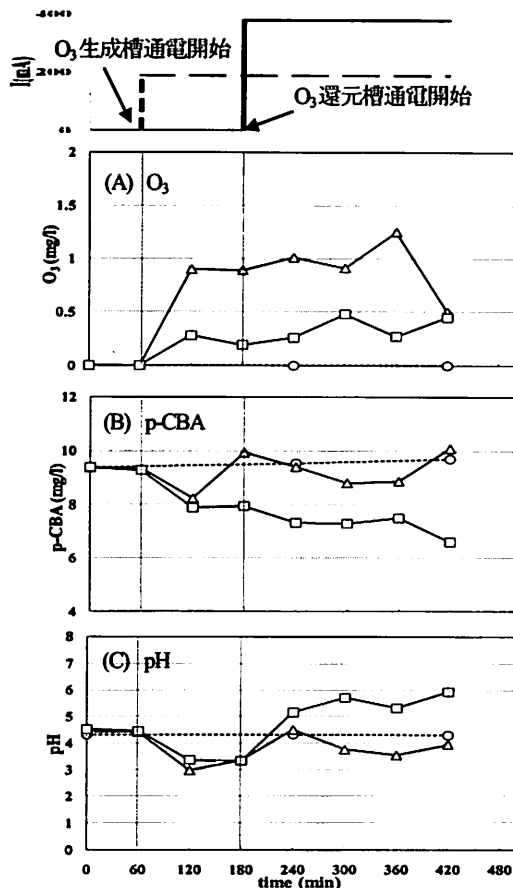


図5 O₃センサー測定値とDPD法によるオキシダント濃度の比較(Run I-8～I-11)

Run I-8～I-11（実験開始後55時間から80時間）では、イオン交換水に100 mMの塩類（硫酸塩、硝酸塩、リン酸塩）を溶解させた。その結果、図に示すように、オキシダントが0.1 mg/l～1.5 mg/lで安定して生成された。槽内濃度は一定通電条件下でほぼ一定値となった。



○O₃生成槽流入水、△O₃還元槽流入水、□O₃還元槽流出水

図6 O₃生成/還元実験(Run II)の結果

I-4～I-7とRun I-8～I-11を比較すると、オゾン生成には電解質濃度が大きく影響していることがわかる。なお、これまでに連続条件下の O_3 電解生成について研究された例は見受けられないようであるが、回分条件下では、1 mg/l (11 M Na_2SO_4)～14.5 mg/l (5 M Na_2SO_4) 前後の O_3 濃度が報告されている。^{7,11)}

図-5にRun I-8～I-11における O_3 センサー測定値とDPD法によるオキシダント濃度を比較して示した。図に示すように両者はほぼ一致した。また、この条件ではオゾン特有の臭いが確認された。

(2) O_3 生成/還元実験

図-6にオゾン生成/還元実験の結果を示す。まず、被処理水の溶存オゾン濃度(図-6(A))に注目する。実験開始60分後、オゾン生成槽に通電を開始したが、オゾン還元槽への流入水(△)の溶存オゾン濃度は急激に増加し、約1 mg/l となった。次に、被処理水中の p -クロロ安息香酸濃度(図-6(B))に注目する。被処理水中の p -クロロ安息香酸濃度は実験開始から実験開始120分までは O_3 還元槽への流入水(△)と流出水(□)で大きな差はなかった。しかしながら、実験開始180分後から(オゾン生成槽、オゾン還元槽に共に通電を開始してから)、オゾン還元槽流出水(□)の濃度は流入水(△)より2 mg/l程度小さくなった。これは O_3 生成槽で生成されたオゾンが、 O_3 還元槽でOHラジカルに変換され、被処理水中の p -クロロ安息香酸を分解したためであると考えられる⁹⁾。

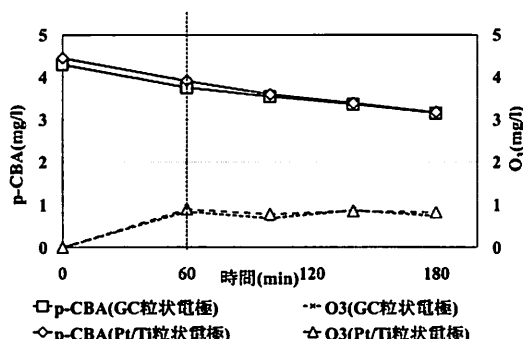


図-7(A) p -CBA及び溶存オゾン濃度変化(0 mA)

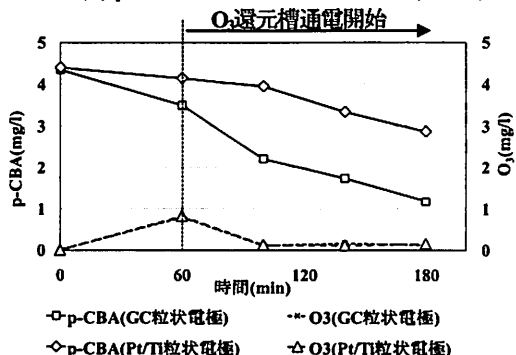


図-7(B) p -CBA及び溶存オゾン濃度変化(20 mA)

また、pH(図-6(C))に着目すると、実験開始から180分後まで、すなわちオゾン生成槽のみに通電をしている条件では、オゾン還元槽への流入水(△)と流出水(□)で大きな差はなく、4.5 mg/lから3 mg/l前後に低下した。これは、式(5)によりオゾン生成槽内で H^+ イオンが生成されたことによると考えられる。

一方、実験開始 180 分から、オゾン生成槽とオゾン還元槽共に通電すると、オゾン還元槽の流出水(□)の pH が流入水(△)より 2 前後増加した。これは、オゾン還元槽内で式(3)、(4)にしたがって酸素還元に加えてオゾン還元より、より多くの OH^- イオンが生成されたことによると考えられる。なお、実験開始 120 分後における、 O_3 還元槽流入水、流出水の p -クロロ安息香酸濃度の減少や実験開始 420 分後における、 O_3 還元槽流入水、流出水の溶存オゾン濃度の減少など、データの一部分が大きく変動した。これらの理由については、今後更に検討が必要である。

(3) OHラジカル生成量の解析

図-7(A)～(D)にグラッシーカーボンおよび Pt/Ti 粒状電極を用いた O_3 還元実験における p -クロロ安息香酸及び溶存オゾンの濃度変化を示す。オゾン還元槽流出水あるいは電解槽内の p -クロロ安息香酸濃度は電流値が 0 mA の条件である実験開始から 60 分までの間に若干減少したが、その後に通電を開始すると、 p -クロロ安息香酸は

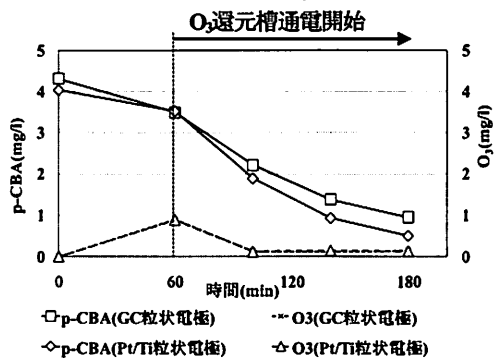


図-7(C) p -CBA及び溶存オゾン濃度変化(45 mA)

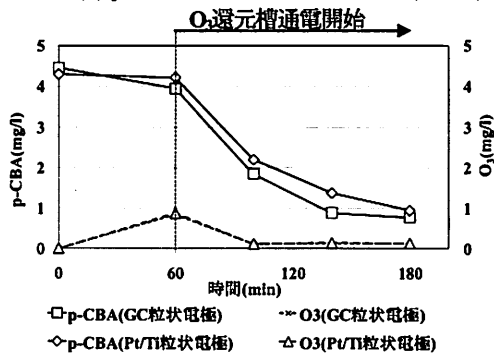


図-7(D) p -CBA及び溶存オゾン濃度変化(65 mA)

急激に減少した。また、通電量が 20 mA (図-7(B))の条件では、Pt/Ti 電極を用いた場合に *p*-クロロ安息香酸の減少量がグラッシーカーボン電極を用いた場合と比較して小さくなる結果が得られたが、全体的に見ると、通電量が大きいと減少量も大きくなる傾向にあった。

これらの結果から、オゾン存在下で通電するとオゾンの還元により OH ラジカルが生成され、その結果 *p*-クロロ安息香酸が分解されていることがわかる。ここで、*p*-クロロ安息香酸の減少量は、グラッシーカーボンおよび Pt/Ti 電極により大きく異なることはなかった。

電解槽内で生成された OH ラジカルによって *p*-クロロ安息香酸が分解され、この際の *p*-クロロ安息香酸の分解速度 r は反応速度定数 k (ℓ/mol/min) を用いて次式で表されると仮定する。⁹⁾

$$r = k[OH \cdot][C_{p-CBA}] \quad (7)$$

ここに、 $[]$ は各濃度を示す。

また、以下のように擬一次反応速度定数 k' を定義する。

$$k' = k[OH \cdot] \quad (8)$$

ここに、 k' は擬一次反応速度定数 (1/min) である。

ここで、 O_3 還元槽内の溶存オゾン濃度、OH ラジカル濃度は擬定常状態にあり、またオゾンによる *p*-クロロ安息香酸の分解は無視できるものと仮定し、 O_3 還元槽内の *p*-クロロ安息香酸に対する物質収支式を立てると次式が得られる。

$$V \frac{d[C_{p-CBA}]}{dt} = -k'V[C_{p-CBA}] \quad (9)$$

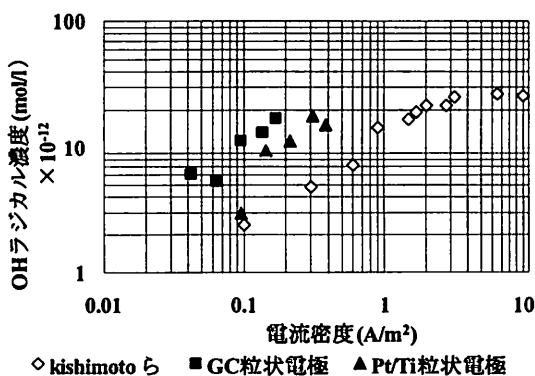


図-8 OHラジカル濃度と電流密度の関係

ここに、 V は装置内全液容積 (ℓ)、 V_e は OH ラジカル生成槽 (オゾン還元槽) の有効陰極容積 (ℓ)、 C_{p-CBA} は槽内 *p*-クロロ安息香酸濃度 (mol/ℓ) とする。

式(8)、(9)より、 k' を実験値の勾配 (オゾンおよび OH ラジカルが存在する実験開始 60 分後の勾配から、オゾンのみが存在する実験開始 60 分までの勾配を引いた値) から求め、既往研究で報告されている $k=5 \times 10^9$ (ℓ/mol/s)¹⁰⁾ より、三次元多重電解槽内で生成された OH ラジカル濃度を推定する。

図-8 は解析結果の一例で、OH ラジカル濃度と電流密度との関係を示したものである。ここで、横軸の電流密度は電流値を陰極 (作用電極) 面積で除したものである。図より OH ラジカル濃度は電流密度の増加につれ増加した。また、GC 粒状電極の結果が Pt/Ti 粒状電極のそれより若干大きくなったが、両者はほぼ同様な値であった。

図には Kishimoto ら⁹⁾ の解析結果を比較して示した。本研究の電流密度は Kishimoto ら⁹⁾ に比べて低密度条件にあるが、解析結果は Kishimoto らの結果よりかなり大きくなった。これは本研究の電極比表面積が $0.8 \sim 2$ m²/ℓ と Kishimoto らの 0.06 m²/ℓ と比べて 1 桁以上大きく、その結果、液本体から電極面へのオゾン移動速度が飛躍的に向上したことによると考えられる。しかしながら、オゾンの移動速度は電極表面の液境膜厚さや液本体中のオゾン濃度にも影響されるため、より詳細な解析が今後必要である。

4. まとめ

本研究は、通電のみの簡単な操作で被処理水中にオゾン及び OH ラジカルを直接生成させることの可能性および三次元多重電解槽による OH ラジカル生成の解析を行った。その結果、以下のような知見が得られた。

- (1) オゾン生成槽の陽極に SnO_2 電極を用いることにより、通電のみの簡単な操作で被処理水中にオゾンを連続的に生成することができ、一定電流条件では、図-4.5 に示すように安定した O_3 生成が可能であった。また、電流値を制御することによって、溶存オゾン濃度を変化させることができる。
- (2) 陽極に SnO_2 電極を用いたオゾン生成槽と、陰極にグラッシーカーボンあるいは Pt/Ti 粒状電極を充填したオゾン還元槽を組み合わせることにより、通電のみの簡単な操作で、被処理水中に OH ラジカルを生成できる。
- (3) 本研究で解析された OH ラジカル濃度は、電流値の増加につれ増加した。また、同一電流密度条件の下

では、OHラジカル濃度が既往研究より大きくなった。これは、本研究で用いた三次元多重粒状電極が大きな有効面積を有していることによると考えられた。

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, <http://www.env.go.jp/water/junkan/index.html>
- 2) 吉田隆: OHラジカル類の生成と応用技術, pp.559, 壮光舎印刷, 2008.
- 3) 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.
- 4) 高橋信行, 香月収: オゾン酸化法と電解法の併用によるエチレングリコールの分解, 日本化学会誌, 4, pp.743-751, 1987.
- 5) Amadelli, R., Battisti, A.D., Girenko, D.V., Kovalyov, S.V., Velichenko, A.B.: Electrochemical oxidation of trans-3,4-dihydroxycinnamic acid at PbO₂ electrodes: direct electrolysis and ozone mediated reactions compared, *Electrochimica Acta* 46, 341-347, 2000.
- 6) Kishimoto, N., Morita, Y., Tsuno, H., and Oomura, T.: Advanced oxidation effect of ozonation combined with electrolysis, *Water Research* 39, pp.4661-4672, 2005.
- 7) Seader, D., J.: Ozone by Electrolysis of Sulfuric Acid, *Industrial and Engineering Chemistry*, 44 (9), pp.2207-2211, 1952.
- 8) 榑原豊: 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19省建設技術研究開発助成制度研究成果報告書, 2005.
- 9) Sakakibara, Y. and Nakayama, T.: A Nobel Multi-Electrode System For Electrolytic and Biological Water Treatments: Electric Charge Transfer and Application to Denitrification, *Water Research*, 35 (3), pp.-768-778, 2001.
- 10) Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A. B.: Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}-$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17(2), pp.513-886, 1988.
- 11) Foller, C.P. and Tobias, W. C.: The Anodic Evolution of Ozone, *J. Electrochem. Soc.*, 129 (3), pp.506-513, 1982.

(2011.5.30受付)

Generation of O₃ and OH radicals by A 3-Dimensional Electrolytic Reactor

Mitsuya SHIMURA¹, Md. Helal Uddin¹, Yutaka SAKAKIBARA¹, Toshiharu TANAKA²

¹ Dept. of Civil and Environmental Engineering, Waseda University

² Toyo Valve Corporation

Advanced oxidation processes (AOPs) that generate hydroxyl radicals and decompose persistent toxic substances in water and wastewater have received much attention over the last two decades. In this study, we proposed a new electrolytic reactor for generating O₃ and OH radicals with an application of electric current. The reactor consists of SnO₂ anode and granular electrodes for the generation of O₃ and OH radicals, respectively. From experiments in O₃ generation, it was found that very stable O₃ formation was achieved in continuous experiments. On the other hand, from experiments in reducing dissolved O₃ by granular cathodes, it was found that OH radical was formed and analyzed concentrations of OH radical were much larger than those in former study. This large enhancement was considered attributable to large surface area of 3-dimensional electrolytic reactor. From these results, we concluded that the present electrochemical reactor is useful for enhanced wastewater treatment with very simple operation.