

令和 2 年 5 月 22 日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00603

研究課題名(和文)銅(I)/次亜ハロゲン酸反応系を用いた新規電解促進酸化処理法の開発

研究課題名(英文) Development of an electrochemical advanced oxidation process using cuprous ion/hypohalogenous acid (Cu⁺/HOX) reaction system

研究代表者

岸本 直之 (Kishimoto, Naoyuki)

龍谷大学・理工学部・教授

研究者番号：00293895

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：親水性難分解性有害物質の処理に有効な新規促進酸化処理法として、従来知られていないCu(I)/HOCl反応系を用いる電解Fenton型処理法を検討・提案した。

薬剤混合実験の結果、Cu(I)/HOCl Fenton型反応により、水酸基ラジカル($\cdot\text{OH}$)が生成することを明らかにした。加えて、電解槽型反応器、電解フローセル型反応器を用いてCu(II)イオンのカソード還元によるCu(I)イオン生成および塩化物イオンのアノード酸化によるHOCl生成を利用した電解Fenton型反応を実証した。加えて、カソードに析出する金属銅の有効利用方法として間欠電解法を導入し、その有効性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、親水性難分解性有害物質の処理に有効な新規促進酸化処理法として、Cu(I)/HOCl反応系を用いる電解Fenton型処理法を提案するものである。本研究において、従来知られていなかったCu(I)/HOCl Fenton型反応による水酸基ラジカル生成が起こることが実証された点は特に学術的に意義深いものである。一方、HOClなどの危険薬剤を外部投入することなく促進酸化処理が可能な手法を提示したこと、および銅のリサイクルも含めたプロセスの持続可能性を示したことは本プロセスの実用に向けた重要な知見であるといえる。

研究成果の概要(英文)：An electrochemical Fenton-type process using Cu(I)/HOCl system was proposed as an advanced oxidation process in this research.

It was demonstrated that the reaction of Cu(I) with HOCl can generate hydroxyl radical through the similar manner to Fenton reaction. Then, an electrochemical Fenton-type process with a cathodic onsite generation of Cu(I) and an anodic onsite generation of HOCl was established using an electrolytic tank and an electrochemical flow cell. An introduction of intermittent electrolysis to the process could utilize metallic copper deposited on the cathode for the source of Cu(I).

研究分野：水質システム工学

キーワード：促進酸化処理 Fenton型反応 水酸基ラジカル 電解処理

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

現在、排水や廃棄物埋立処分場浸出水に含まれる微量汚染物質対応として、活性炭吸着やオゾン酸化処理等の物理化学処理が検討され、実用されている。しかしながら、1,4-dioxaneなどの親水性難分解性有害物質の存在が明らかとなり、既存の活性炭吸着やオゾン酸化処理、生物処理では処理が困難である (Zenker et al. 2003) ことが指摘されるようになって、現状のプロセスを見直す必要が出てきている。

これらの物質を処理可能なプロセスの一つに「促進酸化処理」が挙げられる。一般的な促進酸化処理法としてオゾン/過酸化水素/紫外線処理法があるが、オゾンは初期設備投資が高く、過酸化水素は慎重な薬剤管理を要求される等、運転管理上注意が必要であり、また、処理コストが高いという欠点があった。申請者は、促進酸化処理の効率化を目指して、これまでに「オゾン電解併用処理法」や「電解 Fenton 型処理法」の開発を行ってきた。これらの開発の結果、例えば、オゾン電解併用処理においては、オゾン単独処理と同等以上のエネルギー効率で促進酸化処理を行えることを明らかにした (Kishimoto et al. 2007) が、オゾンを用いるため、初期設備投資が高く、慎重な設備管理が必要という点が課題として残された。また、電解 Fenton 型処理法では、排水中資源を活用しつつ、反応薬剤である鉄を触媒的に循環利用する方法を確立した (Kishimoto et al. 2013a) が、酸性条件下で運転する必要があり、pH 調整に多量の酸とアルカリを消費するという欠点があった。これらを踏まえ、中性付近で運転可能な促進酸化処理法として、UV/電解次亜促進酸化処理法を開発を進めている (岸本 2019)。本処理法ではプロセス最適化により従来の促進酸化処理法と同等のエネルギー効率を得られているが、全消費電力の 80～90%を紫外線照射に要する電力が占めており、さらなるエネルギー効率改善の点で課題が残されているのが現状である。

2. 研究の目的

上記課題を克服するため、本研究では、以下の反応に着目し、排水処理への適用を試みる。



反応(1)は Fenton 反応 (Fe^{2+} と H_2O_2 の反応)の H_2O_2 を次亜ハロゲン酸に、 Fe^{2+} を Cu^+ に置き換えた反応である。この反応はこれまでに報告されていないが、Fenton 反応において H_2O_2 を HOCl に置き換え可能であること (Candeias et al. 1994)、および Fe^{2+} を Cu^+ に置き換え可能であること (Bokare and Choi 2014) は報告されており、標準生成エンタルピーに基づく計算でも熱力学的に実現可能な反応である。

本研究では、資源有効利用の観点および容易な運転管理を実現するという観点から、反応(1)の適用にあたって、電解法を併用し、排水中に含まれるハロゲン化物イオンを用いてアノード反応により次亜ハロゲン酸を生成させて、処理に活用する。また、一定量の Cu^{2+} を薬剤添加し、カソード反応を利用して Cu^{2+} を還元して Cu^+ をオンサイト生成する。これにより反応(1)の反応生成物である Cu^{2+} も触媒的にリサイクルすることが可能となる。加えて、銅イオンは中性付近では不溶性沈殿を生成しないことから、これらの操作は中性付近で行うことが可能であり、pH 調整に要する酸・アルカリの消費を抑制できると考えられる。

このように、本研究は、 HOX を排水中の X の電解酸化によりオンサイトで供給するとともに、銅イオンを触媒的にリサイクルする電解促進酸化処理プロセスの実現を目指すものである。

3. 研究の方法

3-1. Cu^+/HOX 反応による促進酸化効果の確認

式(1)の反応が実際に起こっていることを確認するため、一般的な HOX である次亜塩素酸を用いて薬液混合による処理実験を実施した。ラジカルプローブには 1,4-dioxane を用い、次亜塩素酸源として次亜塩素酸ナトリウム溶液を、銅イオン源として塩化銅(Ⅰ)溶液を用いた。1,4-dioxane 4.0 mM, 塩化銅(Ⅰ)0.4 mM の混合溶液 100 mL に次亜塩素酸ナトリウム 0.4 mM 溶液 100 mL を混合し、攪拌しながら、5 分間反応させた。その間、定期的にサンプリングし、亜硫酸ナトリウムで残存遊離塩素を分解除去したのち、HPLC を用いて 1,4-dioxane 濃度を測定した (Kishimoto et al. 2013b)。また、処理終了時に遊離塩素濃度も測定した。コントロールとして塩化銅(Ⅰ)を取り除き、代わりに次亜塩素酸ナトリウム溶液濃度を 1.6 mM (最終濃度 0.8 mM) とした条件および遊離塩素を取り除いた条件でも実験を実施した。

3-2. Cu⁺/HOX 反応を用いた電解促進酸化処理法の運転操作因子の検討

3-1 で確認した Cu⁺/HOCl 反応に着目し、電解槽型反応器および電解フローセル型反応器を製作して、両反応器の性能を比較した。いずれもアノードに酸化イリジウム被覆チタン (JP-330, デノラ・ペルメレック), カソードにチタン製の平板電極を用いた。電解槽型反応器の容量は 1.00 L, 有効電極面積は 51 cm² (縦 6.0 cm × 横 8.5 cm), 電極間距離は 1.1 cm であり、マグネチックスターラーを用いて攪拌しつつ処理実験を行なった。電極を設置しない状態での反応器外周の攪拌流速は 19 cm/s であった。電解フローセル型反応器は有効電極面積が 21 cm² (長さ 21.0 cm × 幅 1.0 cm), 電極間距離 0.20 cm であり、ペリスタルティックポンプ (RP-1000, EYELA) を用いて流量 360 mL/min (電極面線速度 30 cm/s) で被処理水貯留槽との間を循環通水した。このとき、貯留槽内はマグネチックスターラーを用いて連続攪拌した。電解電源には直流安定化電源 (AD-8735D, A&D) を用い、電流密度を 5.0~15 mA/cm² に設定して定電流電解を行なった。いずれの反応期においても、被処理水は 1,4-dioxane 20 mM, 硫酸銅(Ⅱ)1.0 mM, 塩化ナトリウム 70 mM を脱イオン水に溶解させた混合溶液を用いた。予備実験の結果、中性~アルカリ性の pH 域では銅イオンの一部が不溶性の酸化銅を形成し、沈殿する現象が確認されたことから、硫酸を添加して初期 pH を 3.0 に設定した。

比較実験において、有効であった電解フローセル型反応器について、初期硫酸銅濃度を 1.0~5.0 mM に変化させて、その効果を追加検討した。

臭化物イオンから電解生成した次亜臭素酸 (HOBr) の利用可能性についても検討したが、促進酸化効果は認められたものの、残存する臭化物イオンがラジカルスカベンジャーとして阻害的に働いたことから、HOBr の利用について検討対象外とした。

3-3. 銅イオンのリサイクル技術の確立

実験には 3-2 で用いた電解フローセル型反応器を使用した。被処理水は硫酸銅濃度を 2.0 mM に変化させた以外は同じ条件とした。電流密度は 5.0~15 mA/cm² に設定し、電解電源には電源タイマー (FT-011, TKG) を接続して 10 分ごとに電源の On/Off を行なった。実験は 60 分間継続し、その間、10 分ごとにサンプリングして化学分析に供した。

3-4. 有害副生成物の生成特性の評価

3-2, 3-3 の実験において、イオンクロマトグラフィーを用いて有害副生成物である塩素酸、過塩素酸濃度を分析し、生成特性を評価した。

4. 研究成果

4-1. Cu⁺/HOX 反応による促進酸化効果の確認

図 1 に次亜塩素酸と銅(I)イオンの薬液を 5 分間混合したときの 1,4-dioxane 除去濃度を示す。コントロールとして設定した 0.2 mM CuCl 溶液中および 0.8 mM NaClO 溶液中ではいずれも 1,4-dioxane の分解はほとんど認められなかった。一方, 0.2 mM CuCl + 0.2 mM NaClO 混合溶液中では, 0.23 mM の 1,4-dioxane の除去が認められ, $\cdot\text{OH}$ のような強力な酸化剤の生成が示唆された。本実験の反応時の pH は 7.2 であり, HOCl の pKa よりも低いことから, 遊離塩素は主として HOCl 形態で存在していた。したがって, 式(1)による $\cdot\text{OH}$ の生成が起こっていたと推測された。

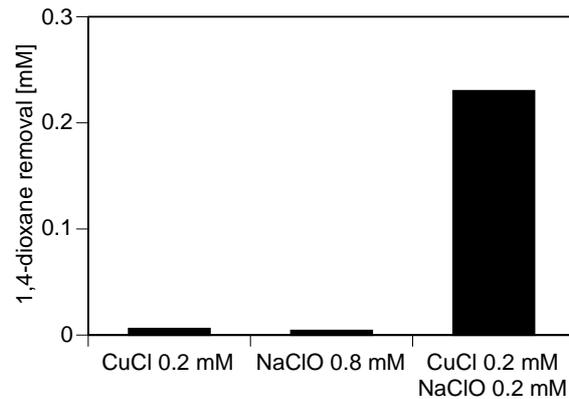
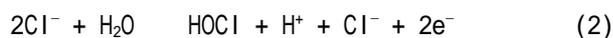


図 1. 薬液混合 5 分後の 1,4-dioxane 除去量 (1,4-dioxane 初期濃度 : 2.0 mM)

4-2. Cu⁺/HOX 反応を用いた電解促進酸化処理法の運転操作因子の検討

電解槽型反応器を用いて実施した電解 Fenton 型反応確認実験を行なった結果, CuSO₄ 無添加条件および NaCl 無添加条件での 1,4-dioxane 除去電流効率それぞれ 1.8%, 1.7%であったが, 両者を添加した条件では電流効率は 6.1%となったことから, アノード酸化による遊離塩素生成 (式(2)) およびカソード還元による Cu(I)イオンの生成 (式(3))により Fenton 型反応 (式(1)) が起こっていることが示唆された。しかしながら, 観測された電流効率は低く, さらなる最適化が必要であると判断された。



プロセス最適化のために電極面に確実に流れを形成させることが可能な電解フローセル型反応器を製作し, その効果を検証した。実験結果を図 2 に示す。

図 2. 電解槽型反応器および電解フローセル型反応器の 1,4-dioxane 除去電流効率に及ぼす電流密度, Cu(II)イオン濃度の影響 (誤差線: 標準誤差)
初期 1,4-dioxane 濃度: 20 mM, 初期 NaCl 濃度: 70 mM

図 2 より, 電解槽実験と同条件となる Cu(II)イオン濃度 1.0 mM において, 電解フローセルを用いることにより電流効率が向上していることが読み取れる。電解槽実験においては電流密度 5.0 mA/cm² において最大電流効率 6.1%が観測されたが, 同条件で電解フローセル実験では 32.8% の電流効率を記録しており, 電流効率は概ね 5 倍に向上した。このように電極面において流れを確実に形成できる電解フローセルの有効性が示されるとともに, 電極近傍の物質移動が電流効率に大きく影響を与えていることが明らかとなった。電流効率と電流密度および初期 Cu(II)イオン濃度の関係から, 特に Cu(I)イオンの電解生成が律速段階になっていると考えられた。

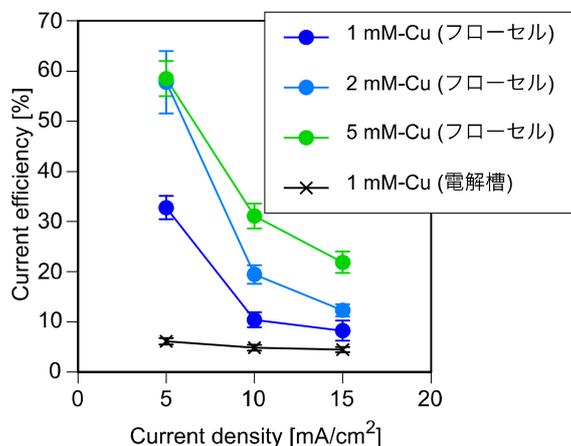


図2. 電解槽型反応器および電解フローセル型反応器の1,4-dioxane除去電流効率に及ぼす電流密度, Cu(II)イオン濃度の影響 (誤差線: 標準誤差)

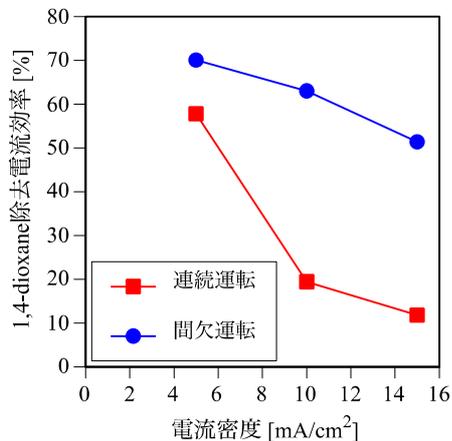


図3. 連続通電条件および間欠通電条件における1,4-dioxane除去電流効率の電流密度依存性

4-3. 銅イオンのリサイクル技術の確立

電解 Fenton 型処理実験において, 実験終了時の電極面を確認したところ, カソード表面に金属銅と思われる赤銅色の着色が確認された。

金属腐食の分野において Cu と Cu(II)イオンが反応して Cu(I)イオンが生じる反応が報告されている (田中 1962)。



そこで, 間欠電解法を導入し, 通電時に析出した Cu を式(4)により非通電時に溶解させ, 有効利用することを試みた。図3に連続通電時と間欠通電時の1,4-dioxane除去電流効率を示す。図3より, 連続通電条件と比較して, 間欠通電条件において電流効率の向上が達成されていた。実験終了時の電極面の目視観察でもほとんど赤銅色の着色は認められなかった。以上の結果から, 間欠運転法を導入することにより, カソード析出銅の有効利用が可能であることが明らかになった。

4-4. 有害副生成物の生成特性の評価

4-2, 4-3で実施した電解 Fenton 型処理実験において, 有害副生成物として塩素酸イオンおよび過塩素酸イオンの生成状況を確認した。その結果, いずれの条件においても未検出であった (定量下限値: 塩素酸イオン 19.4 μM, 過塩素酸イオン 17.4 μM)。

< 引用文献 >

- Bokare A.D., Choi W., *J. Hazardous Mater.* 275, 121-135 (2014).
 Candeias L.P., Stratford M.R.L., Wardman P., *Free Radical Res.* 20, 241-249 (1994).
 岸本直之, *環境浄化技術* 18(3), 33-40 (2019).
 Kishimoto N., Kitamura T., Kato M., Otsu H., *Water Res.* 47, 1919-1927 (2013a).
 Kishimoto N., Kitamura T., Kato M., Otsu H., *J Water Environ. Technol.* 11, 21-32 (2013b).
 Kishimoto N., Morita Y., Tsuno, H., Yasuda Y., *Water Environ. Res.* 79, 1033-1042 (2007).
 田中礼次, *住友軽金属技報* 3, 73-81 (1962).
 Zenker M.J., Borden R.C., Barlaz M.A., *Environ. Eng. Sci.* 20, 423-432 (2003).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Saki ITO, Takehiro UKAWA, Naoyuki KISHIMOTO, Masaaki KATO, Hideo OTSU	4. 巻 16
2. 論文標題 Technical feasibility of electrochemical Fenton-type process using Cu(I)/HOCl system	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Water and Environment Technology	6. 最初と最後の頁 73-82
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2965/jwet.17-023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kishimoto Naoyuki, Ito Saki, Kato Masaaki, Otsu Hideo	4. 巻 80
2. 論文標題 Efficacy of an electrochemical flow cell introduced into the electrochemical Fenton-type process using a Cu(I)/HOCl system	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Water Science and Technology	6. 最初と最後の頁 184 - 190
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2166/wst.2019.267	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 伊藤早紀, 岸本直之, 加藤昌明, 大津秀緒
2. 発表標題 Cu(I)/HOCl反応系を用いた電解Fenton型プロセスにおける初期銅濃度の影響
3. 学会等名 第53回日本水環境学会年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Saki ITO, Takehiro UKAWA, Naoyuki KISHIMOTO, Masaaki KATO and Hideo OTSU
2. 発表標題 Technical feasibility of electrochemical Fenton-type process using Cu(I)/HOCl system
3. 学会等名 Water and Environment Technology Conference 2018 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 伊藤早紀, 岸本直之
2. 発表標題 電解フローセルを用いたCu+/HOCl反応系電解Fenton型プロセスの開発
3. 学会等名 第52回日本水環境学会年会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----