

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 3 日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560655

研究課題名(和文)排水中資源を再利用する新規電解促進酸化処理法の開発

研究課題名(英文)Development of new electro-advanced oxidation processes reusing resources in wastewater

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) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：従来の排水促進酸化処理法は初期設備投資が大きい、薬剤管理コストが高いといった欠点があった。そこで本研究では排水中の塩化物イオンを触媒的に有効利用する新規促進酸化処理法(電解Fenton型処理法、電解次亜-過酸化水素処理法)を開発した。

電解Fenton型処理法では電流密度や流速などの運転操作因子の影響を評価するとともに、最終的に生成する鉄汚泥の再利用性を検討し、薬剤コストを大幅に低減した促進酸化処理法を確立することができた。

電解次亜-過酸化水素処理法では塩化物イオン源として海水の利用可能性を検討し、中性付近で運転可能で汚泥生成がない促進酸化処理法として有効に機能することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The conventional advanced oxidation processes (AOPs) have defects of high costs of special apparatus and/or heavy chemicals management. Accordingly, new AOPs, namely the electrochemical Fenton-type process (E-Fenton) and the electrolytic hypochlorous acid-hydrogen peroxide process (E-HOCl/H₂O₂), were developed in this research, in which chloride ion in wastewater was catalytically reused.

Effects of several operational parameters like current density and linear velocity on the performance of E-Fenton were evaluated, and the reusability of iron sludge was discussed. Consequently, E-Fenton was established as a new AOP requiring lower chemicals cost than the conventional one.

The availability of seawater as a chloride ion source for E-HOCl/H₂O₂ was demonstrated, and finally this process was proved to function well as a new AOP under neutral pH without sludge production.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：土木工学・土木環境システム

キーワード：促進酸化処理 電解フェントン型処理 水酸基ラジカル 電解処理

1. 研究開始当初の背景

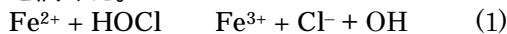
安全性や身近な環境保全に対する市民の意識の高まりに伴い、廃棄物管理の適正化・環境リスクの低減についての要求が高まっている。資源循環の概念により、廃棄物は極力有効利用される方向で技術開発が進んでいるが、資源回収率 100%を達成することは一般に困難であり、最終的に残存するリサイクル不可能な廃棄物を安全に処理・処分することが必要不可欠である。排水処理施設や廃棄物処分場は最終的に残存する廃棄物が環境中に放出されることを抑止し、環境リスクを低減する安全弁の役割を果たしている。昨今は微量有害汚染物質によるリスクへの関心が高まり、排水処理施設や廃棄物処分場においても微量汚染物質への対応を迫られている。

現在、排水や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。促進酸化処理としてオゾン/紫外線処理、オゾン/過酸化水素処理、紫外線/過酸化水素処理などが一般的であるが、オゾンを用いる場合は初期設備投資が高く、過酸化水素を用いる場合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」の開発を行い、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欠点が依然として残っていた。

2. 研究の目的

上記課題を克服するため、本研究では、以下に示す次亜塩素酸を起点とする水酸基ラジカル生成反応に着目し、排水処理への適用を試みた。



反応(1)は Fenton 反応 (Fe^{2+} と H_2O_2 の反応)の過酸化水素を次亜塩素酸に置き換えた反応である。通常の Fenton 反応では、反応試剤を外部から注入し、促進酸化処理を行わせるが、危険薬剤の管理コストが高いという欠点がある。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、電解法を活用し、排水中に含まれる塩化物イオンを用いてアノード反応により次亜塩素酸を生

成させて、処理に活用する。鉄については、排水中に不足する場合は供給する必要があるが、この場合、カソード反応を利用して反応生成物である鉄(III)イオンを還元して鉄(II)イオンを再生し、鉄イオンを触媒的にリサイクルする。

反応(2)は過酸化水素と次亜塩素酸イオンの反応である。反応(1)は反応試剤の電解供給は容易であるが、pH を酸性に維持する必要があるが、処理水中和時に鉄汚泥が発生する欠点もある。これに対し、反応(2)は中性付近で反応が進み、鉄汚泥の発生もないという利点がある。本研究では、反応(1)と同様に排水中に含まれる塩化物イオンのアノード電解酸化により次亜塩素酸イオンを生成させて、処理に活用すると同時に、過酸化水素を溶存酸素のカソード電解還元により供給する。

本研究では、以上のプロセスの実現可能性を明らかにするとともに、プロセスの運転操作因子を評価することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 電解 Fenton 型プロセスの開発

反応(1)を用いるプロセス(電解 Fenton 型プロセス)については、水処理プロセスとしての完成を目指し、処理プロセス最適化のために運転操作因子を検討するとともに、最終的に生成する鉄汚泥の再利用性を検討し、鉄の再利用を含む処理プロセスの性能評価を行った。

運転操作因子の検討

実験にはフローセル型電解反応器を用いた。本電解反応器はアノードに Ti/RuO₂ 電極またはイリジウム-鉛電極 (Ir-Sn)、カソードにステンレス電極 (SUS304) を用いた単室型フローセル構造をしている。電極は幅 10 mm、長さ 210 mm であり、電極間距離は 3.0 mm である。検討した運転操作因子は流速(線速度 5~60 cm/s)、Fe³⁺濃度(2~50 mM)、電流密度(2.4~57.1 mA/cm²)、アノード/カソード電極面積比(0.25~1)である。チューブポンプにより所定の流量で被処理水を通水しつつ、直流安定化電源により定電流電解を行った(図1)。

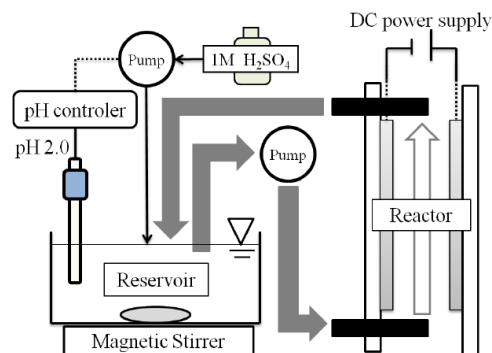


図1. フローセル型電解反応器を用いた実験装置の概略

特に明記しない限り，被処理水には 1,4-dioxane の 20mM 水溶液を用い，塩化物イオン源として塩化ナトリウムを，鉄イオン源として塩化鉄(III)を設定濃度となるように加えて用いた。被処理水 pH は硫酸と pH コントローラーを用いて pH2.0 に維持した。

鉄再利用性の検討

鉄汚泥の再利用性の検討には，アノードに酸化ルテニウム被覆チタン電極 (Ti/RuO₂)，カソードにステンレス電極 (SUS304) を用いた槽型電解反応器を用いた (図 2)。両電極の有効電極面積は 72.25 cm² である。電極間距離は 2.0 cm とし，直流安定化電源により定電流電解を行った。被処理水量は 1,000 mL であり，電解反応器内の被処理水は処理実験中スターラーにより G 値 388 s⁻¹ の攪拌強度で攪拌した。電解電流は 0.20 A (電流密度 2.8 mA/cm²) に設定し，120 min の電解 Fenton 型処理を行った後，炭酸ナトリウムを用いて pH を 8 に調整し，G 値 388 s⁻¹ で 2 min，G 値 35 s⁻¹ で 10 min の攪拌を行った後，静置沈殿を 30 min 行った。上澄み 800 mL を排出後，新たな被処理水 800 mL を電解反応器に添加し，硫酸を用いて pH を 2.0 に調整した上で，再び電解 Fenton 型処理を実施した。

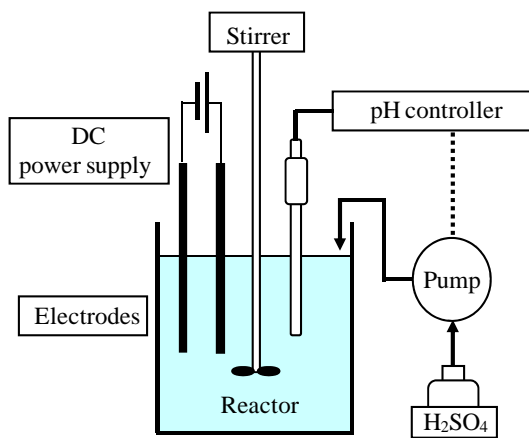


図 2. 槽型電解反応器の概略

(2) 電解次亜-過酸化水素プロセスの開発

反応(2)を用いるプロセス (電解次亜-過酸化水素プロセス) については，水処理プロセスとしての完成を目指し，過酸化水素の電解生成条件を検討し，プロセスの実現可能性を評価するとともに性能評価を行った。

過酸化水素電解生成実験

実験にはアノードに Ti/RuO₂，カソードにグラファイトカーボンを用いたフローセル型電解反応器を用いた。有効電極面積はカソードが 23.4 cm²，アノードはフッ素樹脂シートにより電極面を被覆することにより 1.8 cm² とした。電極間距離は 1.0 cm である。ガラス製散気管を用いて PSA により発生させた酸素ガスを 0.8 L/min の流量で電解反応器に供給しつつ，所定の硫酸ナトリウム水溶液を通水し，直流安定化電源を用いて定電流電解を行った。

電解次亜-過酸化水素プロセス実験

実験には 過酸化水素電解生成実験に用いた電解反応器と同じものを用いた。被処理水は 1,4-dioxane 0.5 mM 水溶液であり，塩化物イオン源として塩化ナトリウムを加えた。設定条件は塩化物イオン濃度: 10~200 mM，被処理水流量: 102~401 mL/min，電解電流: 0.004~0.05 A pH: 3~11 の範囲で変化させ，1,4-dioxane の分解速度を評価した。

4. 研究成果

(1) 電解 Fenton 型プロセスの開発

運転操作因子の検討

電極反応は不均一系反応であり，電極面への物質移動が反応制限因子となることがしばしば観測される。そこでポンプ流量を変化させることによりフローセル型電解反応器の電極面流速を変化させ，拡散層厚を制御することにより，電解 Fenton 型処理への流速影響を評価した。流速以外の条件は，鉄濃度 20 mM，塩化物イオン濃度 160 mM，電流密度 14.3 mA/cm² とした。その結果，流速 5~20 cm/s の範囲において流速の増加とともに 1,4-dioxane 除去速度及び電流効率の向上が確認され，物質移動律速状態にあることが確認された。一方，流速 20 cm/s を超えると徐々に電流効率の低下が認められた。アノードで生成した HOCl がカソードに到達して電解還元され，電流効率が低下したと考えられたことから，過度の物質移動抵抗の低減は逆効果となることが示唆された。

物質移動流束にはバルク相での物質濃度も影響する。そこで，初期鉄濃度を変化させて電解 Fenton 型処理に及ぼす影響を評価した。鉄濃度以外の条件は流速 20 cm/s，塩化物イオン濃度 160 mM，電流密度 14.3 mA/cm² である。鉄濃度 2~20 mM の範囲では，鉄濃度の上昇とともに 1,4-dioxane 除去速度及び電流効率が向上し，鉄の物質移動促進効果が現れた。一方，鉄濃度を 35 mM 以上とした場合，電流効率は低下した。処理実験後に電解セルを分解したところ，カソードに鉄付着物が認められたことから，有効電極面積の減少により鉄の電解還元が抑制され，電流効率の低下を招いたと考えられた。

電流密度は電極反応速度や電極電位を直接的に制御する重要な因子である。そこで，電流密度を変化させて電解 Fenton 型処理に及ぼす影響を評価した。電流密度以外の処理条件は流速 20 cm/s，鉄濃度 20 mM，塩化物イオン濃度 160 mM である。その結果，電流効率は，電流密度 14.3 mA/cm² まで上昇した後，28.6 mA/cm² 以上では逆に低下した。予備実験より，鉄の電解還元の電流効率は低電流密度で高く，HOCl の電解酸化の電流効率は逆に高電流密度で高くなる傾向にあったことから，14.3 mA/cm² より低電流密度側では HOCl の生成不足，高電流密度側では Fe³⁺ の生成不足が起きていると推察され，電解 Fenton 型処理法は電流密度の影響を強く受けるこ

とが明らかとなった。

電流密度の検討結果より、カソードを低電流密度に、アノードを高電流密度に制御することが望ましいと考えられたことから、アノード表面にスリットを入れたフッ素樹脂シートを被せ、カソードに比べ、アノード有効面積を1/4に小さくした実験を実施した。処理条件は流速 20 cm/s、鉄濃度 20 mM、塩化物イオン濃度 160 mM、カソード電流密度 7.1~14.3 mA/cm²、アノード電流密度 28.6~57.1 mA/cm²である。その結果、アノード/カソード面積比 1 ではカソード電流密度 14.3 mA/cm²のときに電流効率が最大となったのに対し、アノード/カソード面積比 0.25 ではカソード電流密度 7.1 mA/cm²のときにより高い電流効率を示し、アノード/カソード面積比を変化させることによってアノードの電流密度を高く、カソードの電流密度を低く維持することの有効性が示された。

鉄再利用性の検討

電解 Fenton 型処理では Fe³⁺および HOCl を電解により触媒的に再生利用することで Fenton 試薬関連コストを抑制することが可能であるが、最終的に処理水として放流する際には処理水を中和し、鉄イオンを水酸化鉄汚泥として沈殿させて分離除去しなければならない。沈殿分離した鉄汚泥は通常の Fenton 処理と同様に廃棄物として処分されるが、電解 Fenton 型処理では Fe³⁺を鉄源として利用できるため、鉄汚泥を再溶解させることにより、循環再利用できる可能性がある。そこで、鉄汚泥の再利用可能性を検討した。再利用形態として、電解 Fenton 型処理後、電解反応器内で中和・沈殿を実施し、上澄みを処理水として排出した後、新たな排水と硫酸を注入して次の電解 Fenton 型処理を行う方法(逐次回分式)と電解 Fenton 型処理後、処理水を沈殿槽に移送し、中和・沈殿の後、上澄みを処理水として排出し、沈殿鉄汚泥を電解反応器に返送するとともに新たな排水および硫酸を電解反応器に注入して次の電解 Fenton 型処理を行う方法(連続回分式)を検討した。

逐次回分式では 1 回目の電解 Fenton 型処理に対して、2 回目の処理では電流効率の低下が認められた。これは中和・沈殿時に電極面に付着した鉄汚泥の一部が酸不溶性沈着物に変化することにより、有効電極面積が低下するとともに、鉄濃度が低下するためであると考えられた。一方、連続回分式では逐次回分式で見られた電極面への酸不溶性沈物は認められず、100%の鉄回収率が得られた。また、2 回目の電流効率も 1 回目と遜色ない結果が得られたことから、連続回分式を採用することにより、鉄汚泥を有効に再利用可能であることが明らかとなった。処理コストに関しては、鉄を再利用することにより、鉄薬品のコストが削減できる反面、鉄汚泥の再溶解のため、硫酸投入量が増える。そこで、工業用薬品の平均価格を用いて、鉄再利用に伴

う薬品コストの増減を検討した。その結果、鉄再利用を行うことにより、鉄供給にかかる薬品コストを 96%削減できることが明らかとなり、鉄再利用は経済面でもメリットが大きいことを明らかにした。

(2) 電解次亜-過酸化水素プロセスの開発

過酸化水素電解生成実験

過酸化水素の電解生成における酸素供給方法として、飽和酸素水を用いる場合と電解反応器への直接曝気による供給を比較したところ、電解反応器への直接供給により電流効率は約 5 倍に向上した。さらにカソード面へのガス気泡の接触を促すため、電解反応器をカソード面が上面となるように 45°傾けた状態で酸素供給を行ったところ、電流効率は 62.7%から 81.2%に改善した。このことから気液接触界面において過酸化水素の生成が促進されていることが示唆された。溶液の pH やイオン強度は過酸化水素電解生成電流効率にほとんど影響しなかったが、電流密度については低電流密度ほど電流効率が向上した。

②電解次亜-過酸化水素プロセス実験

pH を変化させて 1,4-dioxane の除去に及ぼす影響を評価したところ、pH9 付近が最も見かけ電流効率が高かった。過酸化水素および次亜塩素酸の酸解離定数より pH 毎の存在形態と比較した結果、本プロセスにおける OH ラジカルの生成は H₂O₂ と ClO⁻ の形態で進行しやすいことが示唆された。

本プロセスの処理においては最適電流密度が存在し、カソード 0.3 mA/cm²、アノード 3.9 mA/cm² のとき、過酸化水素と次亜塩素酸の電解生成速度がバランスし、見かけ電流効率が高くなった。このことから、両者の生成速度のバランスが重要であることが示唆された。

塩化物イオン濃度は高いほど次亜塩素酸の生成が促進される。その結果、過酸化水素と次亜塩素酸の生成速度バランスが変化し、見かけ電流効率が変化する。そのため、電流密度条件に応じて最適な塩化物イオン濃度が存在することが示された。

本プロセスは電解 Fenton 型処理と同じく不均一系反応を利用しているため、電極表面への物質移動が処理効率に影響することが予期される。そこで、流量を変化させて見かけ電流効率に及ぼす影響を評価した。その結果、流量 102~401 mL/min(線流速 0.94~3.7 cm/s) の範囲において流量の増加とともに見かけ電流効率も向上することが確認された。

本プロセスを実用する際に、沿海部に立地する工場等では塩化物イオン源として安価な海水を利用することが想定される。そこで、海水中の主要成分について共存影響を評価し、人工海水の適用可能性を評価した。その結果、カルシウムイオンおよびマグネシウムイオンを添加した場合、見かけ電流効率が低下することが明らかとなった。その要因とし

てカソード表面での炭酸カルシウムや水酸化マグネシウムの析出が考えられた。よって、硬度成分の前処理を行うことによって塩化物イオン源として海水を利用可能であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計2件)

Naoyuki Kishimoto, Takuya Kitamura, Masaaki Kato, Hideo Otsu, Reusability of iron sludge as an iron source for the electrochemical Fenton-type process using $Fe^{2+}/HOCl$ system, Water Research, 査読有, Vol.47, 2013, pp.1919-1927.

DOI:10.1016/j.watres.2013.01.021

Naoyuki Kishimoto, Takuya Kitamura, Masaaki Kato, Hideo Otsu, Influence of chelating agents on Fenton-type reaction using ferrous ion and hypochlorous acid, Journal of Water and Environment Technology, 査読有, Vol.11, 2013, pp.21-32.

DOI:10.2965/jset.2013.21

[学会発表](計7件)

川口理恵, 加藤昌明, 大津秀緒, 岸本直之, 次亜塩素酸を用いた新しい Fenton 法による難分解性有機物の分解, 第 37 回電解技術討論会, 2013 年 11 月 14~15 日, 大阪府立大学

岸本直之, 電気化学的促進酸化処理の今後の展開, 第 16 回日本水環境学会シンポジウム, 2013 年 11 月 9~11 日, 琉球大学

中村優, 岸本直之, 加藤昌明, 大津秀緒, $Fe^{2+}/HOCl$ 反応系を用いた電解 Fenton 型プロセスの処理条件と ORP の関係, 第 47 回日本水環境学会年会, 2013 年 3 月 11~13 日, 大阪工業大学

渡部宏典, 岸本直之, 過酸化水素と次亜塩素酸を用いた電解促進酸化処理の影響因子, 第 47 回日本水環境学会年会, 2013 年 3 月 11~13 日, 大阪工業大学

中村優, 岸本直之, 加藤昌明, 大津秀緒, $Fe^{2+}/HOCl$ 反応系を用いたフローセル型電解 Fenton 反応器の運転操作因子の評価, 第 12 回環境技術学会年次大会, 2012 年 9 月 3 日, 立命館大学

中村優, 岸本直之, 加藤昌明, 大津秀緒, $Fe^{2+}/HOCl$ 反応系を用いた電解フローセルの電解特性, 第 46 回日本水環境学会年会, 2012 年 3 月 14 日, 北海道大学

渡部宏典, 岸本直之, 過酸化水素の電解生成における影響因子の検討, 第 46 回日本水環境学会年会, 2012 年 3 月 14 日, 北海道大学

[図書](計1件)

岸本直之, エヌ・ティー・エス, 排水・汚水処理技術集成 vol.2 (pp.249-275), 2013, 408.

[産業財産権]

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

[その他]

特になし

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし