

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 12 日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340064

研究課題名(和文)排水中ハロゲン化物イオンを有効利用する電解光化学促進酸化処理法の開発

研究課題名(英文) Development of a photo-electrochemical advanced oxidation process using halide ions 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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：新規促進酸化処理法として、排水中の塩化物イオンより電解生成した次亜塩素酸の紫外線分解反応を利用した電解次亜光分解処理法を開発した。本処理法では次亜塩素酸の光分解により生じたOHラジカルが有機汚染物質分解に貢献しており、次亜塩素酸の光分解で同時に生じる塩素ラジカルは連鎖反応により再度、次亜塩素酸を生成し、反応に利用されることも明らかとなった。開発した薬剤不要のpH制御手法を本処理法に適用した結果、処理エネルギー効率が1.5倍程度向上するとともに、塩素酸などの有害副生成物の生成抑制も達成され、本処理法は運転管理が容易な促進酸化処理法として実現可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：An UV/electro-chlorine process using chloride ions in wastewater was developed as a new advanced oxidation process in this study. Hydroxyl radicals and chlorine radicals are produced via a photo-degradation of electrochemically generated hypochlorous acids in this process. The chlorine radicals can reproduce hypochlorous acids, which take part in the OH radical production again. A pH control system without reagent addition was also developed and applied to the UV/electro-chlorine process. As a result, the energy efficiency for organic contaminants removal with pH control was about 1.5 times higher than that without pH control. Moreover, hazardous byproducts formation like chloric acid was significantly restrained. Consequently, the UV/electro-chlorine process was thought to be technically feasible as an easily operable advanced oxidation process.

研究分野：水質システム工学

キーワード：促進酸化処理 水酸基ラジカル 次亜塩素酸 電解処理 紫外線処理

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強まっている。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、排水や廃棄物処分場埋立地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。これは、OH ラジカルの強力な酸化力を利用して難分解性有機汚染物質を分解・無害化する水処理方法である。一般的な促進酸化処理法としてオゾン/紫外線処理法、オゾン/過酸化水素処理法、紫外線/過酸化水素処理法などがあるが、オゾンを用いる場合はオゾン発生機や酸素発生装置、排オゾン分解装置などの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法」や「電解 Fenton 型処理法」の開発を行い、特許も取得している。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。

2. 研究の目的

上記課題を克服するため、本研究では、次亜塩素酸 (HOCl) や次亜臭素酸 (HOBr) の光分解に着目した。HOCl や HOBr の光分解反応は過酸化水素との構造類似性から以下の式

により水酸基ラジカルを生成すると考えられる。

$\text{HOX} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{X}$ (X: Cl or Br) (1)
HOCl の pKa は 7.40, HOBr の pKa は 8.55 である (Lide, 2004) ため、式(1)は中性付近で進行することが予想される。これは本反応を利用することにより、排水の pH 調整が不要もしくは極小となる促進酸化処理が実現可能であることを示唆している。本研究では、式(1)に用いる HOX を排水中のハロゲン化物イオンの電解酸化で供給する (式(2))。



さらに、光分解後に一部残存する HOX や処理過程で生成される可能性のある有害副生成物 (塩素酸, 臭素酸) については電解還元法などにより分解無害化するプロセスを開発する。

このように本研究は、HOX を排水中のハロゲン化物イオンの電解酸化によりオンサイトで供給する電解光化学促進酸化処理プロセスの構築を目指すものであり、プロセスの実現可能性を明らかにするとともに、プロセスの特性や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) 次亜塩素酸の電解生成特性

本処理法では、次亜塩素酸 (HOCl) を塩化物イオンのアノード酸化により、オンサイトで生成することにより薬剤管理の負担軽減を図る。そこで、次亜塩素酸の電解生成特性を評価した。使用した電解フローセルの構造を図 1 に示す。電解フローセルはアノードに Ti/IrO₂ 電極、カソードにチタンを用いた単室型フローセル構造をしている。電極面外形寸法は幅 20 mm、長さ 160 mm だが、パンチングメタル電極を用いたため、有効電極面積はアノード、カソードとも 18.15 cm² であった。電極間距離は 2.0 mm である。電極面流速 8 線速度)、塩化物イオン濃度 (NaCl により調整)、電流密度を変化させ、直流安定化電源により定電流電解を行った。電解フローセルからの流出水中の遊離塩素濃度を測定することにより、次亜塩素酸生成電流効率を評価した。

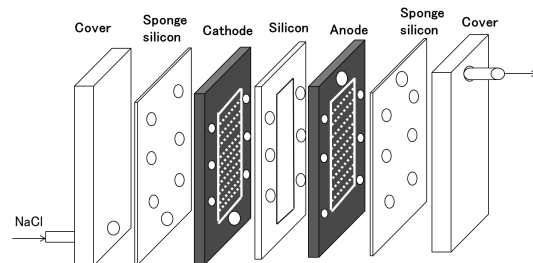


図 1. 電解フローセルの構造

(2) 次亜塩素酸の光分解プロセスの開発

OH ラジカルプローブである 1,4-dioxane を添加した次亜塩素酸ナトリウム水溶液に、低圧水銀ランプ (UVL20PH-6, セン特殊光源)

を用いて真空紫外線をカットした紫外線を照射する実験を実施した。反応器容積は1.7 Lである。実験においては初期1,4-dioxane濃度(5.3~21.4 mM), 初期次亜塩素酸ナトリウム濃度(2.0~12.5 mM), 初期pH(2.9~9.5)を変化させて, 1,4-dioxaneの分解量および次亜塩素酸の消費量の化学量論関係から反応機構を解析した。

次に, 前述の電解フローセルおよび低圧水銀ランプを用い, 1,4-dioxane含有塩化ナトリウム水溶液(1,4-dioxane 1.0 mM, NaCl 85.5 mM)の電解次亜光分解処理実験を実施した。水溶液の初期pHは3~9の範囲で変化させた。使用した光化学反応器はクロム-ニッケル系18-8ステンレス鋼製の円筒形容器(有効容積7.5 L)の中心に, 低圧水銀ランプを収納した石英二重管を設置したものである。石英二重管のウォータージャケットには20℃の恒温水を通水し, ランプ排熱による水温上昇を抑止するとともに, ランプから発する真空紫外線をカットした。電解フローセル-光化学反応器間はペリスタルティックポンプにより480 mL/minの流量で液循環を行った。pH制御の有無による2系列の実験を実施し, pH制御実験では, pH 6.1を制御値として制御値を下回った場合に電解フローセルの電源をonにし, 上回った場合にoffすることで薬剤を用いないpH制御を行った。図2に実験装置構成を示す。

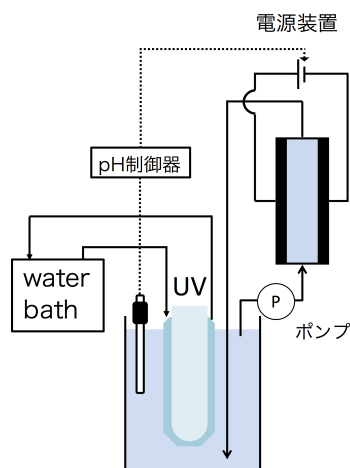


図2. 電解次亜光分解処理実験装置 (pH制御時)

(3) 光分解後の残存ハロゲン酸化物除去装置の開発

残存ハロゲン酸化物として臭素酸および塩素酸に着目し, これらの電解還元および紫外線分解による除去手法を開発した。

電解還元法では, サイクリックボルタンメトリーによる電極材料評価結果を踏まえ, アノードおよびカソードにステンレス鋼メッシュ電極(SUS304, 外形寸法50 cm²を10枚積層)を, 隔膜に陽イオン交換膜(N-117, DuPont)を用いた二室型電解フローセルを製作し, 臭素酸カリウムもしくは塩素酸カリウム33 μMを含む1 mM塩化カリウム水溶液を

検液として, 電解処理実験を実施した。

次に, 紫外線ランプに, 前述の低圧水銀ランプもしくは主発光波長172 nmのXeエキシマランプ(定格出力20 W, 171/120Z, Heraeus)を用いた紫外線分解実験を実施した。臭素酸カリウムおよび塩素酸カリウム初期濃度は1.00 mg/Lとし, 各種ナトリウム塩や硫酸塩を添加することで共存イオンの影響も評価した。

(4) 副生成物の生成特性の評価

本プロセスでは, 電解により次亜塩素酸が生成するが, 生成した次亜塩素酸の不均化反応や更なる電解酸化反応により塩素酸や臭素酸が生成することが予想されたことから, (1)および(2)の実験において, 1,4-dioxaneの分解状況に加え, 次亜塩素酸や塩素酸の生成状況を確認し, 生成を抑制できる運転条件を検討した。

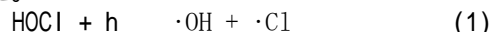
4. 研究成果

(1) 次亜塩素酸の電解生成特性

電極反応は不均一反応であるため, 電極面への物質移動が反応律速段階となることが多い。塩化物イオンのアノード酸化による次亜塩素酸生成でも同様に, 塩化物イオン濃度が高くなるほど, 次亜塩素酸生成電流効率が向上する傾向が確認された。本研究では海水を塩化物イオン源として使用する場合を考慮し, 実用的な塩化物イオン濃度として85.5 mM (NaClとして5 g/L)に設定した。この条件において, 電流密度を変化させた電解実験を実施した結果, 電流密度28 mA/cm²以上に設定することで次亜塩素酸生成電流効率80%以上を安定して達成可能であった。塩化物イオンの電解酸化反応の標準電極電位は1.396 Vと水の電気分解による酸素生成反応の標準電極電位0.401 Vよりも大きいことから, アノード反応において, 酸素生成反応の方が熱力学的に有利である。そのため, 低電流密度(すなわち, 過電圧が小さい状態)では酸素生成反応が卓越し, 次亜塩素酸生成電流効率が低下したものと考えられた。

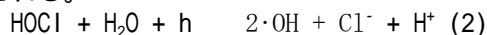
(2) 次亜塩素酸の光分解プロセスの開発

次亜塩素酸ナトリウムと1,4-dioxaneの混合溶液に紫外線照射を行った結果, 次亜塩素酸ナトリウムの消費に伴う1,4-dioxaneの分解が確認された。コントロール実験において次亜塩素酸ナトリウムは1,4-dioxaneと反応せず, 1,4-dioxaneの紫外線による直接分解も認められなかったことから, 次亜塩素酸ナトリウムの光分解に伴い, 次の反応によりOHラジカルの生成が起こっていると判断された。



次亜塩素酸ナトリウム消費と1,4-dioxane分解の化学量論比は溶液pHの低下とともに大きくなった。次亜塩素酸の酸解離定数pKaは7.40であることから, 次亜塩素酸イオンでは

なく、次亜塩素酸が紫外線分解により OH ラジカルを生成していると判断された。1,4-dioxane と次亜塩素酸ナトリウムのモル比を変化させた実験を行った結果、モル比が大きくなるにつれて、反応効率（次亜塩素酸消費量あたりの 1,4-dioxane 分解量のモル比）も向上し、モル比 10.9 では反応効率は 100% を超える値が観測された。式(1)によって生じた塩素ラジカル ($\cdot\text{Cl}$) の一部は 2 つの反応経路で再度 HOCl を生じる。このときの化学量論比は何れの経路でも $\cdot\text{Cl}:\text{HOCl} = 2:1$ となる。したがって、次亜塩素酸の再生成を考慮した HOCl の光分解反応は次式で表される。



式(2)に基づけば、反応効率は 200% となる。実際には $\cdot\text{OH}$ や $\cdot\text{Cl}$ の無効消費が起るため反応効率 200% は現実には起こりえないと考えられるが、1,4-dioxane:次亜塩素酸モル比が大きい条件では、 $\cdot\text{OH}$ と 1,4-dioxane の反応の選択率が高まることにより、反応効率 100% を超える値が観測されたと考えられた。

pH 制御を行わない電解次亜光分解処理実験では遊離塩素濃度は概ね 30 分程度で一定値に達し、1,4-dioxane は概ね 0 次反動的な濃度減少を示した。よって、電解生成次亜塩素酸の光分解による継続的な $\cdot\text{OH}$ の生成が確認された。1,4-dioxane 除去速度は初期 pH 3.0 のときに初期 pH 4.0 以上の場合と比較して大きな値を示した。次亜塩素酸が電解生成することによりアノードでの水の電気分解に伴う酸の生成が抑制されることから、溶液中 H^+ 濃度は実験開始後上昇する。初期 pH 4.0 以上では最終的に pH は 7.5 付近で推移したが、初期 pH 3.0 では初期 H^+ 濃度が高いことから顕著な pH 上昇は観測されなかった。したがって、初期 pH 4.0 以上の条件では遊離塩素の一部が次亜塩素酸イオン形態に変化したことにより、 $\cdot\text{OH}$ の生成が抑制され、結果として 1,4-dioxane の分解速度が低下したと考えられた。

pH による電解フローセルの電源 on/off 制御を導入した電解次亜光分解処理実験では、初期 pH にかかわらず運転中の溶液 pH は概ね 6.5 以下が維持されていた。したがって、初期 pH によらず大部分の遊離塩素は HOCl 形態で存在していたと考えられた。一方、運転中の遊離塩素濃度は初期 pH に依存し、初期 pH が低いほど遊離塩素濃度が高くなった。結果として、1,4-dioxane 除去速度も初期 pH に依存し、初期 pH が低いほど除去速度が大きくなった。1,4-dioxane 除去量を消費電力量（電解電力量+紫外線ランプ消費電力量）で除した 1,4-dioxane 除去電力効率を算出した結果を図 3 に示す。図 3 には pH 制御を行わない場合の電力効率も示している。図 3 より、初期 pH 4.2 以上では pH 制御時の遊離塩素濃度低下により pH 制御を行わない方が高い電力効率を示したが、初期 pH 4.2 以下では pH 制御を行わない場合に比較して、電力効率は向

上していた。図には示していないが、初期 pH 4.0 の条件では電力効率だけでなく、1,4-dioxane 除去速度も pH 制御を行わない場合に比較して向上していたことから、pH 制御の導入は電解次亜光分解処理の効率化に有効であることが明らかとなった。

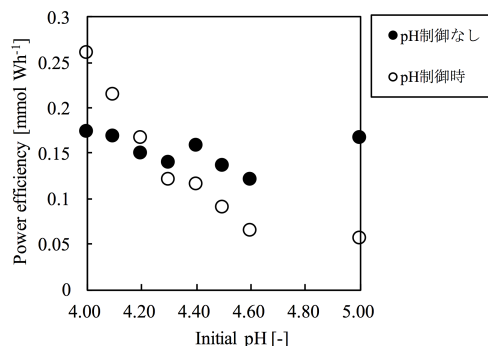


図 3. 電解次亜光分解処理における 1,4-dioxane 除去電力効率

(3) 光分解後の残存ハロゲン酸化物除去装置の開発

二室型電解フローセルを用いた電解還元処理の結果、臭素酸イオンおよび塩素酸イオンの除去が確認された。除去された臭素酸イオンの $95 \pm 8\%$ は臭化物イオンに、除去された塩素酸イオンの $92 \pm 13\%$ は塩化物イオンに変化したことから、電解還元処理はハロゲン酸化物の還元無害化に有効であることが明らかとなった。電解還元電流効率を図 4 に示す。図 4 より、電解電流が大きくなるにつれ、電解還元電流効率が低下することがわかる。これは電解電流が大きくなる（カソード過電圧の大きさが大きくなる）につれ、水の電気分解による水素生成反応が卓越することに起因していると考えられた。本実験では、電流効率の最大値は臭素酸イオン除去で 16%（電解電流 0.05A）、塩素酸イオン除去で 6.1%（電解電流 0.03A）であった。電解還元処理はハロゲン酸化物の還元除去に有効であるものの、実用にあたってはさらなる電流効率の向上が必要であると判断された。

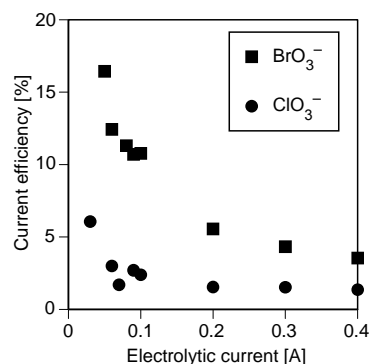


図 4. 電解還元処理におけるハロゲン酸化物イオン除去電流効率

定格出力 20 W の 2 種類の紫外線ランプを用いてハロゲン酸化物イオンの紫外線分解

実験を行った結果、ハロゲン酸化物イオンの濃度変化は擬一次反応で近似された。また、254 nm, 172 nm いずれの紫外線においても光分解が認められたものの、172 nm の真空紫外線を用いた方が4倍程度大きな擬一次分解速度定数を示し、真空紫外線の有効性が確認された。臭素酸イオンと塩素酸イオンの比較では、臭素酸イオンの擬一次分解速度定数は塩素酸イオンよりも5倍程度大きな値を示した。電解還元処理でも臭素酸イオンの方が大きな分解速度を示したことを考えると、塩素酸イオンは臭素酸イオンよりも還元されにくいと考えられた。したがって、塩素酸イオン対策としては分解無害化よりも生成抑制を重視した方が良いと考えられた。

(4)副生成物の生成特性の評価

(3)ハロゲン酸化物イオンの還元処理実験の結果、塩素酸イオンは臭素酸イオンと比較して還元されにくいことが明らかとなった。そこで、塩素酸の生成特性を評価し、塩素酸の生成を抑制する運転条件を検討した。

コントロールとして実施した電解単独処理実験では、亜塩素酸イオンの蓄積はほとんど認められなかったが、電解電流の増加に伴って次亜塩素酸が蓄積し、それに合わせて塩素酸の生成も増大する傾向にあった。したがって、過剰な次亜塩素酸の蓄積を回避することが塩素酸生成抑制に有用であると考えられた。電解次亜光分解処理では、亜塩素酸イオンの生成量は初期 pH によらず低い値(0.1 mM 未満)で一定していたが、塩素酸イオンの生成は初期 pH に大きく依存し、検討した初期 pH 域(pH 4.0~5.0)においては、初期 pH 4.0~4.2 の範囲で塩素酸イオンの生成量は亜塩素酸イオン生成量を下回る極めて低い値(0.05 mM 以下)に抑制された。塩素酸イオンは次亜塩素酸イオンの不均化反応により生成することが報告されている(Bolyard and Fair, 1992)。次亜塩素酸の pKa が 7.40 であることを考慮すると不均化反応による塩素酸イオンの生成は高 pH 域で起こりやすいことがわかる。したがって、不均化反応の抑制により、初期 pH の低い領域において塩素酸イオンの生成抑制が達成されたものと考えられた。

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, Hideya Nishimura, Effect of pH and molar ratio of pollutant to oxidant on a photochemical advanced oxidation process using hypochlorite, Environmental Technology, 査読有, Vol.36, 2015, pp.2436-2442. DOI: 10.1080/09593330.2015.1034187
Naoyuki Kishimoto, Yumeko Yamamoto,

Syou Nishimura, Efficacy of vacuum ultraviolet photolysis for bromate and chlorate removal, Water Science and Technology: Water Supply, 査読有, Vol.15, 2015, pp.810-816. DOI: 10.2166/ws.2015.039

[学会発表](計4件)

片山優朋, 岸本直之, 加藤昌明, 大津秀緒, 電解次亜光酸化法における薬剤不要の pH 制御手法の開発, 第 51 回日本水環境学会年会, 2017 年 3 月 15~17 日, 熊本大学
片山優朋, 岸本直之, 電解次亜光酸化法における副生成物生成に及ぼす pH の影響, 第 50 回日本水環境学会年会, 2016 年 3 月 16~18 日, アスティ徳島

Yuho Katayama, Naoyuki Kishimoto, Influence of the initial pH on a photo-electrochemical advanced oxidation process using photolysis of electrochemically generated hypochlorous acid, Water and Environment Technology Conference 2015, 2015 年 8 月 5~6 日, 日本大学
岸本直之, 南部沙緒莉, 電解フローセルによる臭素酸・塩素酸の電解還元特性, 第 17 回日本水環境学会シンポジウム, 2014 年 9 月 8~10 日, 滋賀県立大学

[図書](計0件)

[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