

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360219

研究課題名(和文) 操作性に優れた簡易型電気化学的促進酸化法の研究開発

研究課題名(英文) R & D on a novel electrochemical AOP with simple operation

研究代表者

榊原 豊 (Sakakibara, Yutaka)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：80143204

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、通電操作のみにより稼働できる新しい電気化学的促進酸化処理法について、処理性能の実験的並びに理論的検討を行った。その結果、SnO₂陽極、SPE膜および粒状陰極よりなる電解セルは管路内に設置でき、オゾン還元によって生成されるOHラジカルにより、被処理水中の抗生物質、天然・合成ホルモンや下水三次処理水等を効率良く浄化できることがわかった。また、通電量と処理性能を表わす数学モデルを構築し、その妥当性を検証した。

研究成果の概要(英文)：Treatment performances of a novel electrochemical advanced oxidation process operated by an application of electric current were studied experimentally and theoretically. From experimental results, it was demonstrated that by using electrolytic cells consisting of SnO₂ anode, SPE membrane and granular cathodes equipped in a pipe line, pollutants such as antibiotics, synthetic and natural estrogens and constituents in tertiary effluent from sewage treatment plant were purified effectively by OH radicals generated through the reductions of ozone produced from anode. A mathematical model representing the performances was constructed and verified with experimental data.

研究分野：工学

キーワード：促進酸化処理 高度水処理 水循環利用 難分解性物質 有害物質 電気化学的処理 OHラジカル

1. 研究開始当初の背景

20世紀の後半から、人類による水消費量は地球全体の水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。このような問題を解決するには、先ず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すことが重要である。

水循環利用を進めていくと、標準的な水処理プロセスのみでは除去困難な難分解性物質が系内に蓄積していくことが容易に想像される。また、環境汚染物質である有機塩素化合物や農薬等も含め、難分解性物質の蓄積を確実に抑えることができる高度水処理技術の開発が必要である。

このような水処理法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る促進酸化処理法(AOP)が注目されている。しかしながら、それらの多くは化学薬品の添加、UV照射や超音波照射等との組み合わせが必要であり、また処理操作が複雑であるため、その普及は限られている。

電気化学的AOP法は他の処理法と比べて維持管理が極めて容易である。既往研究から、陽極でオゾンを生成¹⁾させ、電極比表面積の大きな陰極で還元することによってOHラジカルを生成させる²⁾方法が有効と考えられる。また、本法は管路等にも設置可能である³⁾。

2. 研究の目的

本研究は今後必要とされる分散型水循環システムに適用可能な新しい高度水処理技術の開発を目的とする。すなわち、操作管理が極めて容易で、被処理水の水質変動や流量変化に対応できると共に、管路にも設置可能なオゾン/OHラジカル生成を原理とする電気化学的促進酸化処理法について、処理性能の実験的並びに理論的検討を行い、設計・操作条件に関する基礎資料を得る。また、実排水を用いた実証試験を行う。

3. 研究の方法

図1に示す電気化学的AOPについて、電極材料の性状・形態、および配置、設計・操作条件と処理性能との関係、合成排水および実排水の処理性能について実験的並びに理論的検討を行った。写真1はパイプ内に設置した状態を示す。

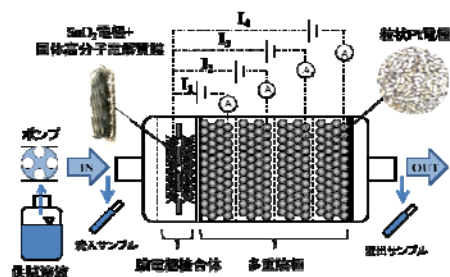


図1 電気化学的AOPの概略図



写真1 パイプ内に設置した電解セル

電極材料の性状・形態、および配置に関する検討では、異なる条件下で陽極のSnO₂電極を作製し、O₃生成能力に及ぼす諸因子の影響について検討した。また、陰極としてPt/Ti粒状電極および粒状活性炭(GAC)を用いて処理性能を比較した。さらに、p-クロロ安息香酸(p-CBA)をOHラジカル検出用プローブとして用い、0.1~30A/m²の条件下で連続処理をおこなった。得られた結果から、処理性能を表わす数学モデルを構築した。

また、微量有害物質である天然および合成ホルモン類や抗生物質(テトラサイクリン、ジクロフェナック、メフェム酸など)を含む合成排水、合成下水および実下水3次処理水を用いて、本法の処理性能について検討した。

水質分析にはTOC計(島津、TOC-5000)、GC/MS(島津 GCMS-QP5050A)、LC/MS(Waters, ACQUITY UPLC/Xevo G2-S QToF)、液クロ(島津、LC-10A)等を用いた。また、オゾン濃度はインジゴ法によって測定した。

4. 研究成果

(1) 図2にSnO₂電極のオゾン生成結果を示した。オゾン生成量はSnO₂被膜の層数(塗布回数)に影響されたが、本研究では図2に示すように15回コーティング程度の場合に生成オゾン濃度が最も高かった。オゾン生成率は、次式に対して12%程度の値であった。



ここで、電極によるO₃生成は電解質濃度に影響され、電解質濃度が高くなると生成効率が上昇する傾向にあった。本研究では固体高分子電解質膜(SPE膜)を対極(陽極)との間に設置する。このようにすると、被処理水の電解質濃度には影響されずに効率良くオゾンを生産できる。

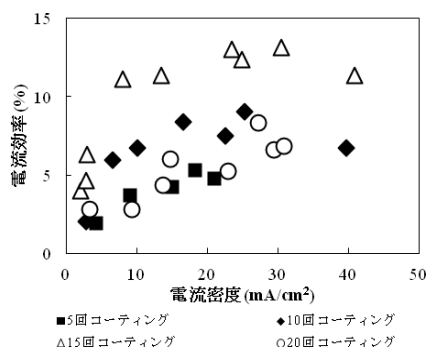
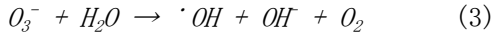


図2 SnO₂電極によるオゾン生成

(2) 図3はp-CBAの連続処理を行い、定常状態における通電量と流出濃度との関係を探った結果である。HRTが長いと流出濃度は減少した。p-CBAは陽極で生成する O_3 によってほとんど分解されないため、本研究の電解槽内では以下のようにOHラジカルが生成していると考えられる。



また、p-CBAの流出濃度は電流値が増加すると減少するが、さらに増加させると流出濃度は上昇する傾向がみられる。このような条件では電極からガスが発生しており、その容積分だけ液の滞留時間が減少し、処理効率が低下したと考えられる。

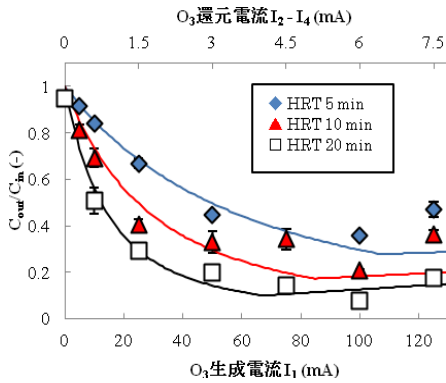


図3 流出p-CBA濃度の比較

(3) 図3の結果に基づいて、高電流条件下では装置内の発生ガスにより有効液容積(および滞留時間)の減少が生ずると仮定して数学モデルを構築した。装置内のp-CBAに対する物質収支式を立てると、次式が得られる。

$$C_{out} = C_{in} - HRT_e(r) \quad (4)$$

ここで、 C_{out} : 流出p-CBA濃度(mol/L), C_{in} : 流入p-CBA濃度(mol/L), HRT_e : 有効液滞留時間(s), r : 除去速度(mol/L/s)である。

滞留時間は、液供給速度およびガスの発生速度より式(5)から、ガスの発生速度はファラデーの法則に基づき式(6)から求められる。式(6)中の第1項から第3項はそれぞれオゾンガス、酸素ガス、水素ガスの発生速度を表している。

$$HRT_e = \frac{V}{Q_L + Q_{gas}} \quad (5)$$

$$Q_{gas} = \frac{RT}{P} \left(\frac{I \cdot \eta_{O_3} - I_{O_3, lim}}{6F} + \frac{I \cdot \eta_{O_2} - I_{O_2, lim}}{4F} + \frac{I - I_{H_2, lim}}{2F} \right) \quad (6)$$

ここで、 Q_L : 液供給速度(L/s), Q_{gas} : ガスの発生速度(L/s), R : 気体定数(L·atm/mol/K), T : 絶対温度(K), P : 圧力(atm), I : 通電量(C/s), η : 酸素, オゾンの電流効率(-), I_{lim} : 各生成物の限界電流(C/s), F : ファラデー定数(C/mol)である。

p-CBAの総括除去速度は通電量および陰極面への物質移動に律速されるとする。すなわち、通電量が十分大きい条件では、p-CBAの除去速度は電極表面の液境膜拡散速度に支配され、一方、通電量の小さい条件では、反応速度定数は電流値によって決定されるとする。それぞれの除去速度は、次式で表すことができる。

$$r_{N, current} = k' C_N \quad (7)$$

$$r_{N, diffusion} = k_L a C_N \quad (8)$$

ここで、 k' : 反応速度定数(1/s), k_L : 物質移動係数(cm/s), a : 陰極比表面積(1/cm), C_N : 液本体濃度(mol/L)である。物質移動係数および液境膜厚さは文献より推定した。

図3に計算結果と実測値を比較して示した。計算値と実測値は良好に一致した。

(4) 抗生物質(テトラサイクリン(TC))1 mg/Lを連続処理した場合の結果を、図4(陰極: Pt/Ti粒状電極)および図5(陰極: GAC)にそれぞれ示した。いずれの電極を用いた場合もHRTが数分で処理水の抗生物質は通電量の増加につれ減少した。ただし、GACを用いた場合、通電量がゼロでも流出濃度は流入濃度より低く、GACにより供試物質が吸着される。スルファメトキサゾール(SMX), エリスロマイシン(EM)に対しても同様な結果であった。

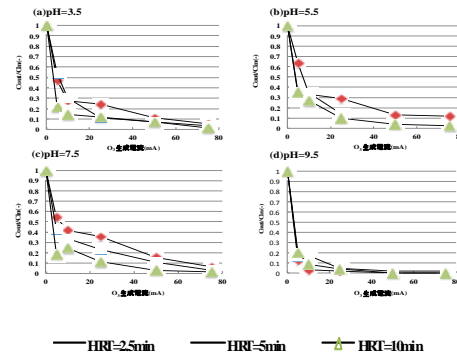


図4 抗生物質の処理結果(Pt/Ti電極)

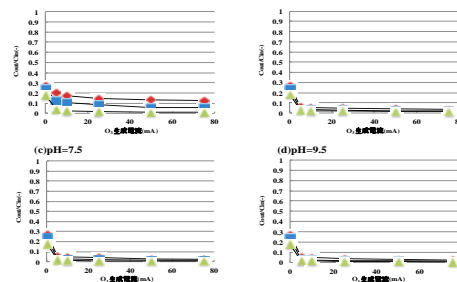


図5 抗生物質の処理結果(GAC電極)

処理水の TOC は、流入濃度から大きく減少することはなく、抗生物質は他の中間生成物質に転換されていると考えられた。

(5) 図 6 に TC を処理した場合の中間生成物質の分析結果を示す。図中の点線で囲んだ物質が同定され、促進酸化処理による分解経路の一部と同様であると考えられた。

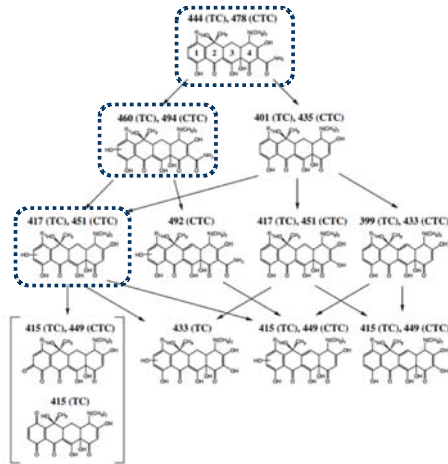


図 6 TC の分解経路と同定物質

図 7 は、大腸菌群を用いて抗菌作用の減少を調べた結果である。なお、EM は大腸菌群の抗菌作用がないため、TC と SMT を対象とした。図に示すように、処理水中のコロニー数はイオン交換水程度となっており、中間生成物による殺菌作用がほぼ消滅していることがわかった。

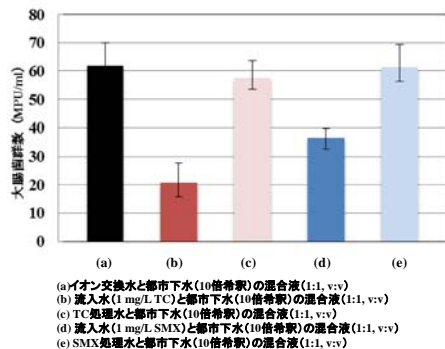


図 7 抗菌作用の低減効果

(6) 図 8 に内分泌かく乱作用が最も大きく、下水中に存在する合成エストロゲン (EE2) を連続処理した結果の一例を示した。図に示すように EE2 は効率良く、また安定して除去された。これは電極表面 (陽極) 上でエストロゲンが酸化されポリマーを形成することによる。処理期間が長くなると、ポリマー自体により、酸化反応が阻害されるため、処理効率は低下する。この際に、オゾンの生成・還元により OH ラジカルを生成させると、ポリマーは分解され、電極が元の状態に再生されることがわかった (図 9)。EE2 と同様に攪乱

活性が極めて高い E2, E1 も同様に除去できることがわかった。

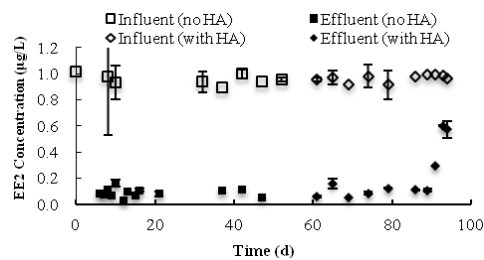


図 8 EE2 の連続処理

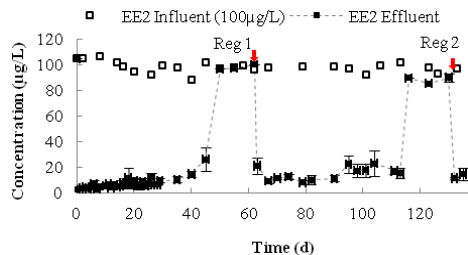


図 9 電極再生による長期間連続処理

(↓ : OH ラジカルによる電極再生)

(7) 陰極上では水電解により OH⁻ が生成され、電極近傍の pH はアルカリ域になる。これを利用すると水中のリン酸を除去・回収することができる。写真 2 はリン酸カルシウム溶液を用いて陰極上でヒドロキシアパタイト (Ca₅(PO₄)₃OH) を沈殿除去する様子を示したものである。リンの除去回収速度は電極近傍のイオン移動速度に基づいて、通電密度により制御できる (図 10)。



写真 2 リンの除去・回収の様子

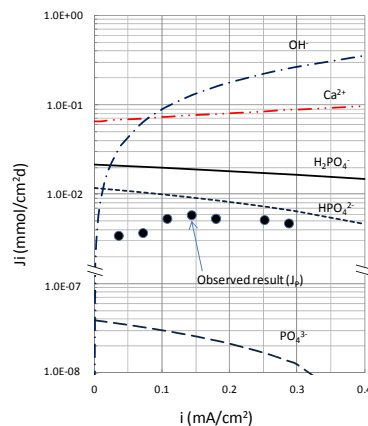


図 10 リン除去・回収速度の解析

(8) 図 11 に下水三次処理水を連続処理した場合の一例を示した。GAC を陰極に用いると、電流ゼロの条件でも TOC および色度が減少するが、通電により TOC 濃度は更に減少する。被処理水中の汚濁物質は一旦 GAC に吸着され、同時に活性炭表面でオゾンが還元されて OH ラジカルが生成されるため、吸着物質が酸化分解されると考えられる。

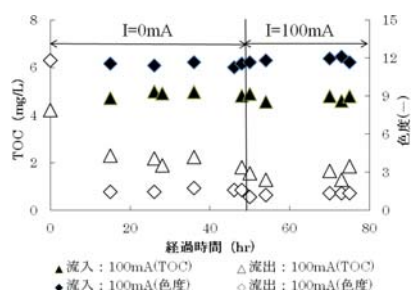


図 11 下水三次処理水の高度処理

(9) 図 12 は本研究のエネルギー消費量を他の AOP と比較した結果である。本法のエネルギー消費量は 0.3~4kWh/m³ であり、他の AOPs と同程度か、あるいはそれ以下であった。

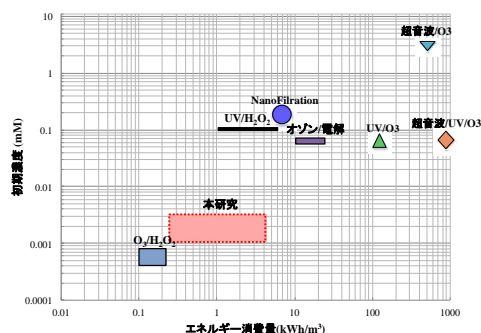


図 12 エネルギー消費量

(10) 以上より、本研究の電気化学的 AOP は優れた処理能力を有しており、また操作が容易で、管路にも設置できることから、従来の AOP の代替法になると考えられる。

【参考文献】

- 1) Seader, D. J.: Ozone by Electrolysis of Sulfuric Acid, *Industrial and Engineering Chemistry*, **44** (9), 2207-2211 (1952)
- 2) Kishimoto, N., Morita, Y., Tsuno, H., and Oomura, T.: Advanced Oxidation Effect of Ozonation Combined with Electrolysis, *Water Research* **39**, 4661-4672 (2005)
- 3) 志村 光哉, M. H. Uddin, 榎原 豊, 田中 利暖; 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、*環境工学論文集*, **67**(7), 697-703 (2011).

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 4 件)

- ① Cong, V. H., and Sakakibara Y. Continuous treatments of estrogens through polymerization and regeneration of electrolytic cells, *Journal of Hazardous Materials*, 査読有, Vol. 285, 2015, 304-310.
- ② Cong H. V., and Sakakibara Y. Removal of Estrogens by Electrochemical Oxidation Process, *Journal of Environmental Science*, 査読有, Vol. 26, 2014, 1355-1360.
- ③ Cong V. H., and Sakakibara Y. Electrolytic treatment of trace and synthetic estrogens, *Journal of Advanced Oxidation Technology*, 査読有, Vol. 17, 2014, 115-120.
- ④ 吉野弘晃, Cong V. H., 榎原 豊: 多重電極を用いた高効率リン・HAP 回収法に関する基礎的研究、*土木学会論文集 G (環境)*、査読有、50 巻, 2013, 137-143

[学会発表] (計 20 件)

- ① Cong V. H., Iwaya S., and Sakakibara Y. Continuous electrochemical treatment of endocrine disrupting chemicals, 第 49 回日本水環境学会年会, 2015 年 3 月 16 日、金沢
- ② 川田英史, 潮 俊希, 榎原 豊: 電気化学的 AOP による医薬品の分解・無害化処理、第 49 回日本水環境学会年会, 2015 年 3 月 16 日、金沢
- ③ 富田 淳, 鈴木淳哉, 榎原 豊: 電気化学的 AOP による下水処理水の高度処理に関する研究—操作条件の影響—、第 49 回日本水環境学会年会, 2015 年 3 月 16 日、金沢
- ④ Wei L. and Sakakibara Y. Removal of disinfection byproduct precursors by a combined electrochemical and adsorption process, 第 49 回日本水環境学会年会, 2015 年 3 月 16 日、金沢
- ⑤ 鈴木淳哉, 富田 淳, 榎原 豊: 電気化学的 AOP による下水処理水の高度処理—電極の影響—、第 49 回日本水環境学会年会, 2015 年 3 月 16 日、金沢
- ⑥ Wei L. and Sakakibara Y. Removal of disinfection byproduct precursors by a combined electrochemical and adsorption process, 第 69 回土木学会全国大会, 2014 年 9 月 10 日、吹田
- ⑦ Cong V. H. and Sakakibara Y. Electrochemical treatment of trace endocrine disrupting chemicals and estrogens, 第 17 回日本水環境学会シンポジウム, 2014 年 9 月 7 日、彦根
- ⑧ Sakakibara Y., Cong V. H., Tomita J., Wei, L. and Suzuki J. Application of

electrochemical AOP to different wastewater treatments, AOTs-20, Nov. 17-18, 2014, San Diego (招待講演)

⑨ Cong V. H., Iwaya S., and Sakakibara Y. Continuous treatments of estrogens through polymerization and regeneration of electrolytic cells, The 7th International Conference on Environmental Science and Technology, June 9-13, 2014, Huston.

⑩ Cong V. H., Iwaya S. and Sakakibara Y. Analysis of estrogen removals by electrolytic oxidation process, 第 48 回日本水環境学会年会、2014 年 3 月 17 日～19 日、仙台

⑪ 潮 俊希、劉 一然、榊原 豊、小森正人. 電気化学的オゾン生成還元促進酸化処理法に関する基礎的研究、第 48 回日本水環境学会年会、2014 年 3 月 17 日～19 日、仙台

⑫ Sakakibara Y., Ushio, T. and Ryu I. Advanced electrolytic process consisting of SPE membrane and granular electrodes, AOTs-19, Nov. 17-21, 2013, San Diego (招待講演)

⑬ Cong V. H. Naito T., Komata R. and Sakakibara Y. Removal of estrogens by electrochemical oxidation process, the 5th IWA-ASPIRE Conference and Exhibition, Sep. 8-12, 2013, Daejeon.

⑭ Ushio T., Liu Y., Komori M. and Sakakibara Y. A novel electrochemical AOP comprised of solid polymer electrolyte (EPE) membrane and granular electrodes, the 5th IWA-ASPIRE Conference and Exhibition, Sep. 8-12, 2013, Daejeon.

⑮ 潮 俊希、劉 一然、榊原 豊、小森正人: オゾン電解促進酸化処理法に関する基礎的研究、土木学会第 68 回年次学術講演会、2013 年 9 月 4 日、津田沼

⑯ Cong V. H. Naito T., Komata R. and Sakakibara Y. Continuous treatment of estrogens by glassy carbon granular reactor, 土木学会第 68 回年次学術講演会、2013 年 9 月 4 日、津田沼

⑰ Cong V. H., Komata R., Naito T., Sakakibara Y. A study on operating conditions of electro-polymerization of estrogens, 第 47 回日本水環境学会年会、2013 年 3 月 11 日、大阪

⑱ 潮 俊希、志村 光哉、榊原 豊: 電気化学的促進酸化処理に関する実験的検討、土木学会第 67 回年次学術講演会、2012 年 9 月 5 日、名古屋

⑲ Cong V. H. and Sakakibara Y. A study on direct electrolysis of estrogens by glassy carbon electrode, 土木学会第 67 回年次学術講演会、2012 年 9 月 5 日、名古屋

⑳ 潮 俊希、志村 光哉、榊原 豊: 電解促進酸化処理法に関する基礎的研究、全国浄化槽技術研究集会、2012 年 10 月 17 日、盛岡

〔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〕

ホームページ等

<http://www.waseda.jp/sem-sakaki01/sakakibara1-top.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

榊原 豊 (Sakakibara Yutaka)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：80143204

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし