

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：34316

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04322

研究課題名（和文）反応薬剤供給を必要としない新規電解フォトフェントン型促進酸化処理法の開発

研究課題名（英文）Development of an electrochemical photo-Fenton-type advanced oxidation process without reactant addition

研究代表者

岸本 直之（Kishimoto, Naoyuki）

龍谷大学・先端理工学部・教授

研究者番号：00293895

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、反応薬剤供給が不要で、かつ、高い処理性能と有害副生成物の生成抑制を両立できる促進酸化処理法として新たに電解フォトフェントン型処理法を提案・確立することを目的とした。処理装置は電解フローセルとUVフローセルから構成され、塩化物イオンと鉄イオンを添加することで薬液の補充なしで運転可能である。研究開発の結果、本処理法は次亜塩素酸電解生成速度に対してUV照射強度が過剰である場合に鉄イオン添加による処理性能の向上が達成されることが示された。加えて安価な塩化物イオン源として海水も利用可能であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

様々な排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、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、既存の水処理方法では処理が困難であることが明らかになるにつれ、現状のプロセスを見直す必要が出てきている。本研究で開発した電解フォトフェントン型処理法はこれら親水性難分解性有害物質も処理可能な新しい促進酸化処理法である。危険薬剤の供給・管理を必要とせず、電力のみで運転可能という特徴を有しており、薬剤管理者や運転管理者を置くことが困難な小規模事業場排水の処理の適正化等に貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：The objective of this research project was to propose and establish a new water treatment technology using electrolytic photo-Fenton type reaction as an advanced oxidation process that does not require the supply of heavy chemicals and can achieve both a high removal rate and suppression of the formation of harmful by-products. The treatment system consists of an electrolytic flow cell and a UV flow cell, and can be operated without chemical replenishment by adding chloride and ferric ions. The results of the research showed that the addition of ferric ions can improve the treatment performance when the UV irradiation intensity is excessive against the electrolytic production rate of free chlorine. In addition, seawater can be used as an inexpensive chloride ion source for this technology.

研究分野：水質システム工学

キーワード：促進酸化処理 水処理 物理化学処理

## 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。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。

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、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明らかとなり (Zenker et al. 2003)、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としてオゾン/過酸化水素/UV 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、処理コストが高いという欠点があった。申請者は、促進酸化処理の薬剤管理の簡略化や運転コスト削減のための自動制御の実現を目指して、これまでに反応薬剤を反応器内でオンサイト生成する「電解 Fenton 型処理法」や「UV/電解生成遊離塩素法」などの開発を行い、特許も取得している (浅野ら 2011; 岸本 2012)。これらの開発の結果、例えば、電解 Fenton 型処理法では、排水中  $\text{Cl}^-$  を資源として活用しつつ、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. 2013) が、適正な電解電流密度域が低く、処理速度が低いという欠点があった。また、UV/電解生成遊離塩素法では処理速度は高められるものの遊離塩素の残留に伴う有害な副生成物の生成懸念が課題として残された。したがって、反応薬剤供給が不要で、かつ、高い処理性能と有害副生成物の生成抑制を両立できる促進酸化処理法の開発は依然として挑戦的な技術課題となっている。

## 2. 研究の目的

背景で述べた課題を踏まえ、本研究課題では、反応薬剤供給が不要で、かつ、高い処理速度と有害副生成物の生成抑制を両立できる促進酸化処理法として新たに電解フォトフェントン型処理法を提案・確立することを目的としている。

提案する電解フォトフェントン型処理法は排水中に含まれる  $\text{Cl}^-$  の電解酸化によるオンサイト遊離塩素生成および  $\text{Fe}^{3+}$  の電解還元によるオンサイト  $\text{Fe}^{2+}$  生成を起点として Fenton 型反応 ( $\text{Fe}^{2+} + \text{HOCl} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{HO}\cdot + \text{Cl}^-$ ) および UV 分解反応 ( $\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{Cl}\cdot$ ,  $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ + \text{HO}\cdot$ ) により水酸基ラジカル ( $\text{HO}\cdot$ ) を生成することを想定しており、その原理は図 1 のように示される。

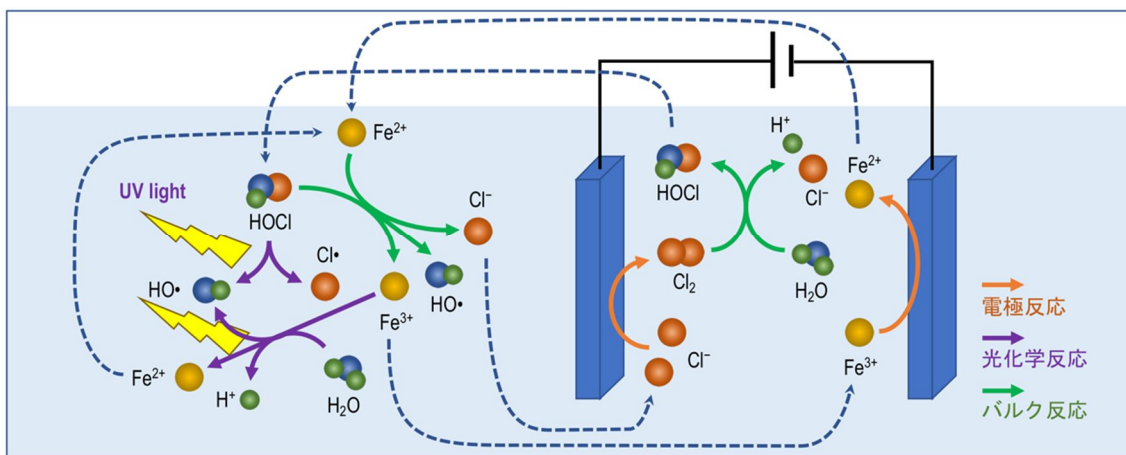


図 1 提案する電解フォトフェントン法で想定される処理原理

従来の電解 Fenton 型処理法は排水中  $\text{Cl}^-$  の電解酸化と  $\text{Fe}^{3+}$  の電解還元で生じた  $\text{HOCl}$  と  $\text{Fe}^{2+}$  を用いて Fenton 型反応により  $\text{HO}\cdot$  を生成する。この手法の欠点は  $\text{Fe}^{3+}$  電解還元反応の至適電流密度が低いこと、薬剤の電解生成速度が小さく、処理速度を高めることが難しいという点にある。

一方、UV/電解生成遊離塩素法では排水中  $\text{Cl}^-$  の電解酸化により生じた  $\text{HOCl}$  の UV 分解反応

( $\text{HOCl} + h\nu \rightarrow \text{HO}\cdot + \text{Cl}\cdot$ )により酸化剤となる $\text{HO}\cdot$ や $\text{Cl}\cdot$ を生成する。しかし、UV利用率を高めるために反応器内の $\text{HOCl}$ 濃度を比較的高く維持する必要があり、結果として残留塩素による有害副生成物の生成が懸念される。有害副生成物生成抑制のために反応器内 $\text{HOCl}$ 濃度を低く保つと、 $\text{HOCl}$ のUV分解速度が低下し、エネルギー効率や処理速度の低下を招く。言い換えれば、UVエネルギー過剰状態となる。

したがって、電解Fenton型処理法の処理能力向上のためには $\text{Fe}^{2+}$ の生成速度を増加させる必要があり、UV/電解生成遊離塩素法で有害副生成物生成抑制を図る際には過剰なUVエネルギーの有効利用が必要であることがわかる。

本研究課題で提案する電解フォトフェントン型処理法はフォトフェントン法で用いられている $\text{Fe}^{3+}$ の光還元反応( $\text{FeOH}^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{HO}\cdot$ )を電解Fenton型処理法に応用することで電解Fenton型処理法の欠点である $\text{Fe}^{2+}$ の生成速度の遅さを補いつつ、併せて $\text{HO}\cdot$ の生成を促進するものと捉えることができる。また、UV/電解生成遊離塩素法で反応器内 $\text{HOCl}$ 濃度を低下させた際に過剰となるUVエネルギーを $\text{Fe}^{3+}$ の光還元反応に利用し、 $\text{HO}\cdot$ と $\text{Fe}^{2+}$ の生成に活用するものと捉えることもできる。いずれにしても電解Fenton型処理法とUV/電解生成遊離塩素法の欠点を互いに補い合い、相乗的な正の効果を生み出す可能性を秘めた処理方法となることが期待される。

### 3. 研究の方法

#### 3.1 電解フォトフェントン型処理法の有効性の確認

電解フォトフェントン型処理法には(1)遊離塩素の電解生成、(2) $\text{Fe(II)}$ イオンの電解生成、(3)UV分解が含まれている。試作実験装置を用いてこれらのプロセスの組合せ実験を実施し、1,4-ジオキサンを処理対象として電解フォトフェントン型処理法の有効性を確認した。組合せパターンは表1に記載の通りである。

表1 実施した組合せ実験パターン

実験	条件	目的
Run E+Cl : (1) Fe無添加電解単独実験	Fe: 0 mM, Cl <sup>-</sup> : 50 mM 電解	電解直接酸化および遊離塩素による間接酸化効果の確認
Run U+Cl : (3) Fe無添加UV単独照射実験	Fe: 0.5 mM, Cl <sup>-</sup> : 50 mM UV照射	UVによる直接光分解効果の確認
Run U+Cl+Fe : (3) Fe添加UV単独照射実験	Fe: 0.5 mM, Cl <sup>-</sup> : 50 mM UV照射	UVによる直接光分解効果およびFe(III)光分解による間接酸化効果の確認
Run U+E+Cl : (1)+(3) 電解次亜塩素酸/UV処理実験	Fe: 0 mM, Cl <sup>-</sup> : 50 mM 電解, UV照射	電解次亜塩素酸/UV処理の効果の確認
Run U+E+Cl+Fe : (1)+(2)+(3) 電解フォトフェントン型処理実験	Fe: 0.5 mM, Cl <sup>-</sup> : 50 mM 電解, UV照射	電解フォトフェントン型処理法の効果の確認

試作実験装置は電解フローセルとUVフローセル、排水貯留槽から構成される。電解フローセルは酸化イリジウム平板アノード(デノラ・ペルメレック JP-330)とステンレス鋼(SUS316)平板カソードが1.0 mm間隔で平行配置されており、有効電極面積はそれぞれ21.0 cm<sup>2</sup>である。UVフローセルはステンレス鋼(SUS304)製のフローセル(環境テクノス UV6W)でオゾンフリー低圧水銀ランプ(Philips TUV6W)を備えている。254 nmのUV出力は0.60 W、UV照射強度は4.0 μEinstein/(L・s)であった。1,4-ジオキサンを3.0 mMとなるように添加し、硫酸でpH 3.0に調整した1.5 Lの被処理水を排水貯留槽に入れ、ペリスタリックポンプで排水貯留槽→電解フローセル→UVフローセルの順に循環通水しつつ、必要に応じて直流電解およびUV照射を行った。電解電流はRun E+Cl, E+Cl+Feでは0.500 Aに、Run E+Fe, U+E+Cl+Feでは0.100 Aに設定した。サンプルは排水貯留槽から採取し、化学分析に供した。

#### 3.2 電解フォトフェントン型処理法のプロセス最適化

電解フォトフェントン型処理法のプロセス最適化を目的として、Fe濃度と電解電流をそれぞれ0.05~0.5 mM, 0.100~0.500 Aの間で変化させてRun U+E+Cl+Feを実施し、プロセスに及ぼす効果を評価した。

#### 3.3 電解フォトフェントン型処理法の塩化物イオン源としての海水の利用可能性評価

塩化物イオン源としての海水の利用可能性を評価するため、Cl<sup>-</sup>濃度が50 mMとなるように希釈した人工海水(ASTM, 1998)を用いてRun U+E+Cl+Feを実施し、塩化物イオン源にNaClを用いた場合と比較評価した。

### 4. 研究成果

#### 4.1 電解フォトフェントン型処理法の有効性

図1に各Runにおける1,4-ジオキサン濃度の経時変化を示す。Run E+ClおよびRun U+Clでは1,4-ジオキサンは実質的にほとんど除去されなかった。これらの結果から、1,4-ジオキサンの電解直接酸化及び電解生成遊離塩素による間接酸化、UVによる直接光分解はほとんど起こらないことが確認された。Run U+Cl+Feでは最初の10分間で0.30 mM程度減少したのち濃度が一定になった。本実験における $\text{FeOH}^{2+}$ の見かけ量子効率 $\phi_{\text{app}}$ は0.60と評価された。この値は既報の0.69 (Lee and Yoon 2004) よりもやや低かったが、 $\text{FeOH}^{2+}$ の光分解によるラジカル生成が生じていることが示唆された。低い見かけ量子効率は共存しているラジカルスカベンジャーに起因していると考えられた。一方、Run U+E+Clでは継続した1,4-ジオキサン濃度の減少が観測され、電解次亜塩素酸/UV処理において継続的に反応性ラジカルが生成していることが確認された。Run U+E+Cl+FeではRun U+E+Clに比べ1,4-ジオキサンの減少速度はさらに増大したことから、電解フォトフェントン型処理法において想定した促進酸化メカニズムが機能していることが示唆された。

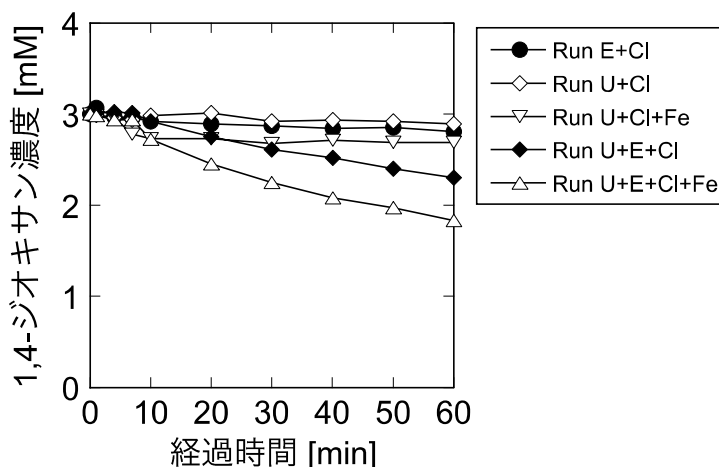


図1 各種組合せ処理実験における1,4-ジオキサン濃度変化

#### 4.2 電解フォトフェントン型処理法におけるFe(III)濃度、電解電流の影響

図2に電解電流値および鉄濃度を変化させた時の1,4-ジオキサン濃度の経時変化を示す。1,4-ジオキサンの除去速度は、低電解電流(0.100 A)条件では鉄濃度の上昇とともに増大したが、高電解電流(0.500 A)条件では鉄濃度0.5 mMにおいて低下し、電解電流0.300 A条件では鉄濃度によらず変化しなかった。

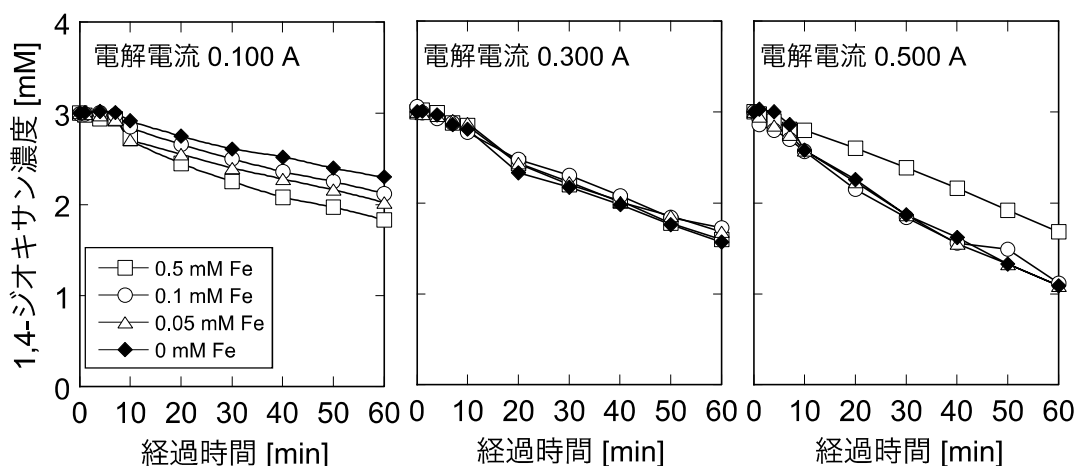


図2 電解フォトフェントン型処理実験における1,4-ジオキサン濃度変化  
(電解電流: 0.100~0.500 A, Fe濃度: 0~0.5 mM)

電解フォトフェントン型処理での反応性ラジカルの継続的生成メカニズムには(A)遊離塩素電解生成+遊離塩素 UV 分解, (B)遊離塩素電解生成+鉄(II)イオン電解生成+フェントン型反応, (C)遊離塩素電解生成+Fe(III)光分解+フェントン型反応, の3つがある。遊離塩素消費量に対する反応性ラジカル生成量の化学量論比(モル比)は(A)(C)では2, (B)では1となり, (A)(C)に比較して(B)の反応性ラジカル生成効率は低い。本実験において観測された遊離塩素消費量に対する1,4-ジオキサン除去量のモル比を表2に示す。表からわかるように, 電解電流0.100 Aでは鉄の添加によりモル比は向上しているが, 電解電流0.300 Aでは大きな変化はなく, 電解電流0.500 Aでは逆に鉄の添加によりモル比がやや減少している。処理過程における遊離塩素濃度の

経時変化データや遊離塩素や鉄イオンによる UV 吸収割合の評価結果と併せて解析した結果、電解電流 0.100 A や 0.500 A では次のような反応が進行していたと考えられた。

#### 電解電流 0.100 A の場合

鉄を添加しない場合、メカニズム(A)によりラジカルが生じるものの、次亜塩素酸の蓄積によりカソードで次亜塩素酸の電解還元による無効消費が起こり、結果としてモル比が低下した。一方、鉄を加えると鉄イオンの強い UV 吸収によりメカニズム(A)が抑制される一方、次亜塩素酸の蓄積も見られなかったことから、メカニズム(C)が主たる反応性ラジカル生成プロセスとして機能し、結果としてモル比が向上した。

#### 電解電流 0.500 A の場合

鉄を添加しない場合のメカニズムは電解電流 0.100 A と同じだが、次亜塩素酸の蓄積量の一層の増大によりカソード還元反応が促進され、さらにモル比の低下を招いた。鉄を加えた場合、次亜塩素酸の蓄積量がさらに増大したことから、鉄イオンの強い UV 吸収により次亜塩素酸の UV 分解が抑制され、カソード還元反応による無効消費がさらに促進された。また、メカニズム(B)の寄与が相対的に増すことによりモル比の一層の低下を引き起こした。

以上の結果、電解フォトフェントン型処理法における鉄(III)イオンの添加はプロセスの促進にも抑制にも作用し、その効果は次のようにまとめることができる。

- ✓ 鉄イオンの添加は次亜塩素酸の蓄積を招かない範囲において電解フォトフェントン型処理法の処理性能向上に貢献するが、次亜塩素酸の蓄積が起こる条件では処理性能を低下させる。
- ✓ 鉄イオン添加による促進効果は次亜塩素酸電解生成速度と UV 照射強度のバランスに依存している。次亜塩素酸電解生成速度に対して UV 照射強度が過剰である場合（電解電流 0.100 A 条件）、鉄イオンの添加は次亜塩素酸濃度の低下を引き起こし、性能向上をもたらす。逆に次亜塩素酸電解生成速度に対して UV 照射強度が不足している場合（電解電流 0.500 A 条件）、鉄イオンの添加は鉄イオンと次亜塩素酸の間での UV エネルギーの取り合いを引き起こし、結果として次亜塩素酸濃度が上昇し、処理性能低下をもたらす。

表 2 電解フォトフェントン型処理における 1,4-ジオキサン除去量/遊離塩素消費量のモル比

Fe 濃度	電解電流		
	0.100 A	0.300 A	0.500 A
0 mM-Fe	0.875 ± 0.030	0.449 ± 0.012	0.385 ± 0.013
0.05 mM-Fe	1.054 ± 0.038	0.400 ± 0.028	0.374 ± 0.029
0.10 mM-Fe	1.046 ± 0.042	0.434 ± 0.060	0.326 ± 0.075
0.50 mM-Fe	1.165 ± 0.103	0.454 ± 0.025	-

### 4.3 塩化物イオン源としての海水の利用可能性

人工海水を塩化物イオン源として 8.9%添加した被処理水を用いて電解フォトフェントン型処理法を適用した。処理条件は Fe 添加濃度 0.5 mM, Cl<sup>-</sup>濃度 50 mM, 電解電流 0.100 A, 1,4-ジオキサン濃度 3.0 mM, pH 3.0 である。この被処理水中には 76 μM の臭化物イオンが含まれていた。処理実験の結果、NaCl を塩化物イオン源として用いた場合と比較して 1,4-ジオキサンの処理速度の低下は認められなかった。また、遊離塩素および遊離臭素の蓄積も認められず、懸念された有害な臭素酸イオンの濃度も検出限界値 (2.6 μM) 以下であった。したがって、塩化物イオン源として海水を利用可能であると判断された。

#### <引用文献>

浅野昌道, 水谷洋, 池卓, 岸本直之, 排水処理方法及び装置, 特許第 4865651 号 (2011).

ASTM, D1141-98 (Reapproved 2013) Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. ASTM International, West Conshohocken, USA (2013).

岸本直之, 水処理方法, 特許第 4966928 号 (2012).

Kishimoto N., Kitamura T., Kato M., Otsu H., Reusability of iron sludge as an iron source for the electrochemical Fenton-type process using Fe<sup>2+</sup>/HOCl system. *Water Res.* 47, 1919-1927 (2013).

Lee C., Yoon J., Determination of quantum yields for the photolysis of Fe(III)-hydroxo complexes in aqueous solution using a novel kinetic method. *Chemosphere* 57, 1449-1458 (2004).

Zenker M.J., Borden R.C., Barlaz M.A., Occurrence and treatment of 1,4-dioxane in aqueous environments. *Environ. Eng. Sci.* 20, 423-432 (2003).

5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Kishimoto Naoyuki, Nakamura Kenjiro	4. 巻 Online first
2. 論文標題 Effect of ferric salt addition on UV/electro-chlorine advanced oxidation process	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Environmental Technology	6. 最初と最後の頁 1~9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/09593330.2023.2283800	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1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 岸本直之, 中村健二郎
2. 発表標題 電解次亜塩素酸/UV処理における鉄塩添加効果
3. 学会等名 第25回日本水環境学会シンポジウム
4. 発表年 2022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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------