Water and Environment Technology Conference 2017 に参加して

伊　藤　早　紀
Saki ITO
環境ソリューション工学専攻修士課程　1 年

1. はじめに

私は，2017 年 7 月 22 日から 23 日に北海道大学札幌キャンパスで開催された，Water and Environment Technology Conference 2017 に参加し，「Technical Feasibility of Electrochemical Fenton-Type Process Using Cu(I)/HOCl System」というタイトルで研究発表を行った．

2. 研究内容

2.1　背景・目的

1,4-ジオキサンのような親水性難分解性物質は，既存の活性炭吸着やオゾン処理，生物学的処理では処理が困難であるため，生物難分解性有機物を分解除去できるプロセスが要求されている．そのような生物難分解性有機物を処理するプロセスとして，有機物を酸化分解する能力が高い OH ラジカルを生成する促進酸化処理が挙げられる．特に，Fenton 反応法はオゾン（O_3）や紫外線（UV）を併用した方法と異なり，設備コストがかからないうえに，操作が簡易である．Fenton 反応とは，酸性条件で二価鉄イオン（Fe^{2+}）と過酸化水素（H_2O_2）が反応して OH ラジカルを生成する反応のことである．しかし，この方法を水処理プロセスに利用するには H_2O_2 を常に供給する必要があり，鉄汚泥が発生するという課題がある．また，電気分解を併用した電解 Fenton 法では，カソード上で鉄還元反応と H_2O_2 生成反応が競合するといった欠点があった．そこで，H_2O_2 の代替として次亜塩素酸（HOCl）を用いた電解 Fenton 型処理法が開発された．しかし，この方法でも，反応生成物である三価鉄イオン（Fe^{3+}）の水酸化物沈殿生成を抑止するために酸性条件下で運転する必要がある．pH 調整をする際に，多量の酸とアルカリが消費されるため，中性付近で運転可能な電解プロセスが求められている．

そこで本研究では，鉄イオン（Fe^{2+}）の代替として銅（I）イオン（Cu^{+}）を用いることを着想した．Cu^{+}と銅（II）イオン（Cu^{2+}）は中性 pH 域での溶解度が鉄イオンよりも高いことから，中性 pH 付近で利用可能であると推測される．

今回の研究では，Cu^{+}と HOCl を用いた Fenton 型反応と電解法を併用した電解 Fenton 型反応の技術的実現可能性を明らかにすることを目的とした．

2.2　方法

Fig. 1 に今回の実験で用いた実験装置を示す．アノード，カソードのいずれも平板電極を用い，アノード材として酸化イリジウム被覆チタンを，カソード材としてチタンを用いた．有効電極面積はいずれも 85 cm^2（縦 10 cm×横 8.5 cm）であり，電極間距離を 1.1 cm に固定した．20 mM 1,4-ジオキサン含有人工排水はマグネティックスターラーを用いて攪拌しており，電極面流速を 19 cm/s とした．Run 1 では，人工排水に 1 mM 硫酸銅と 70 mM 塩化ナトリウムを加え，コントロール実験として，硫酸銅を除いた実験（Run 2）および塩化ナトリウムを硫酸ナトリウムに代替した実験（Run 3）を行った．1,4-

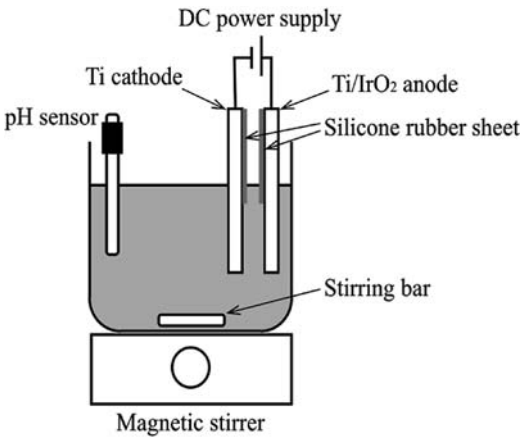

Fig. 1　電解 Fenton 型反応の実験装置

ジオキサン濃度の分析を高速液体クロマトグラフ法で行い，試料中の銅濃度は ICP 発光分光分析装置で測定した．電解 Fenton 型反応の性能については電流効率で評価した．電流効率とは，流した電流のうち OH ラジカルの生成に有効に利用された電流の割合を表したものである．

2.3 結果及び考察

Fig. 2 に Run 1～3 における 1,4-ジオキサン除去電流効率を示す．Fig. 2 より，Run 1 の電流効率は Run 2 と 3 の電流効率より高い結果になった．これは，塩化物イオンのアノード酸化で次亜塩素酸が，Cu^{2+}のカソード還元で Cu^{+}がそれぞれ生成し，Fenton 型反応：$Cu^{+} + HOCl \rightarrow Cu^{2+} + OH + Cl^{-}$で OH ラジカルが生じたためであると考えられる．また，1,4-ジオキサンが次亜塩素酸や Cu^{2+}と反応しないことから，Run 2 や 3 での 1,4-ジオキサンの分解はアノードでの直接酸化によるものであると考えられた．

Fig. 3 に Run 1 と 3 における溶存銅濃度の経時変化を示す．Fig. 3 より，Run 1 の場合の最終的に残った溶液中の銅の濃度が Run 3 より低い結果となった．反応器中のカソードでは Cu^{2+}の一電子還元反応のみではなく，二電子還元反応も並進すると考えられる．その結果，0 価の銅（Cu^{0}）が析出・沈殿することで溶存銅濃度が低下したと考えられた．

以上の結果から，Cu^{+}と次亜塩素酸の Fenton 型反応を用いた電解 Fenton 型処理は技術的に実現可能であることが明らかとなった．しかし，電流効率が Fe^{2+}と次亜塩素酸を用いた電解 Fenton 型反応と比べてかなり低く，銅の沈殿物の生成も認められた．よって，銅の沈殿を抑制する運転条件について今後検討していきたい．

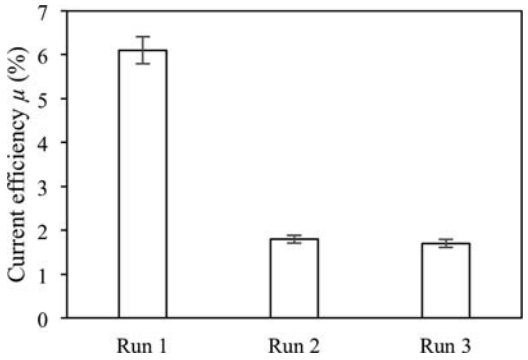

Fig. 2　1,4-ジオキサン除去電流効率

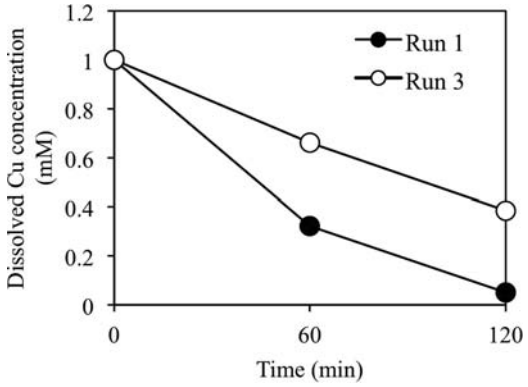

Fig. 3　溶存銅濃度の経時変化

3. おわりに

今回初めて学会に参加し，自身の英語力不足を痛感したけれど，他の発表を聞く中で参考にすべき部分が多く，大変貴重な体験となりました．本研究に対して多方面の方々から貴重な意見を頂いたので，今後の研究活動に活かしていきたいと思います．

最後に，研究や学会発表に関してご指導を頂いた岸本直之教授に深く感謝申し上げます．

また，本研究は JSPS 科研費 JP 17 K 00603 の助成を受けたものです．記して誠意を表します．