

第 53 回日本水環境学会年会 に参加して

伊藤 早紀

Saki ITOH

環境ソリューション工学専攻修士課程 2018 年度修了

1. はじめに

私は、2019 年 3 月 7 日から 9 日に山梨大学甲府キャンパスで開催された第 53 回日本水環境学会年会に参加し、「Cu(I)/HOCl 反応系を用いた電解 Fenton 型プロセスにおける初期銅濃度の影響」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

排水中の親水性難分解性有害物質を処理するプロセスの一つとして、OH ラジカルを利用した促進酸化処理が挙げられる。その一つである Fenton 反応法はオゾン (O₃) や紫外線 (UV)、過酸化水素 (H₂O₂) を併用した方法と異なり、設備コストが抑えられ、簡易な操作で行うことができるという特徴を有している。Fenton 反応とは、酸性条件で二価鉄イオン (Fe²⁺) と過酸化水素 (H₂O₂) が反応して OH ラジカルを生成する反応をいう。しかし、この方法を水処理プロセスに利用するには H₂O₂ を常に供給する必要があり、処理後に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 H₂O₂ 生成反応が競合するといった欠点があった。そこで、H₂O₂ 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、この方法においても、反応生成物である鉄 (III) イオン (Fe³⁺) の水酸化物沈殿生成を抑制するために比較的強い酸性条件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ため、より高い pH で運転可能な電解プロセスが求められている。そこで、銅 (II) イオン (Cu²⁺) の電解還元と塩化物イ

オン (Cl⁻) の電解酸化を利用した電解 Fenton 型プロセスを着想した。中性 pH 域での水酸化銅 [Cu(OH)₂] の溶解度が水酸化鉄 [Fe(OH)₃] よりも大きいことから、より高い pH で利用可能であると期待される。前回の年会においては Cu(I)/HOCl 反応系を用いた電解 Fenton 型プロセスにおいて、電解槽型反応器の代替として電解フローセル型反応器を導入することの有効性を報告した。

今回の研究では、電解フローセル型反応器を用いて、Cu(I)/HOCl 反応系を用いた電解 Fenton 型プロセスにおける初期銅濃度の影響を検討した。

2.2 方法

Fig. 1 に用いた実験装置図を示す。試料には、塩化ナトリウム (NaCl) と 1,4-ジオキサンをそれぞれ 70 mM, 20 mM の濃度で含み、硫酸銅五水和物 (CuSO₄ · 5 H₂O) を条件毎で 1, 2, 5, 10 mM の濃度に変化させた人工排水を用いた。アノードは酸化イリジウム被覆チタン (Ti/Ir-Sn) を、カソードはチタン (Ti) を用いた。有効電極面積はいずれも 21 cm² (縦 21 cm × 横 1.0 cm) とした。電流密度を 5.0 mA/cm² に設定し、初期 pH を 3.0 にして 60 分間電解処理を行い、0 分から 10 分ごとに採水した。1,4-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、試料中の次亜塩素酸濃度は残留塩素測定試薬を投入し、遊離塩素計で測定した。電解 Fenton 型反応の性能については電流効率と次亜塩素酸反応

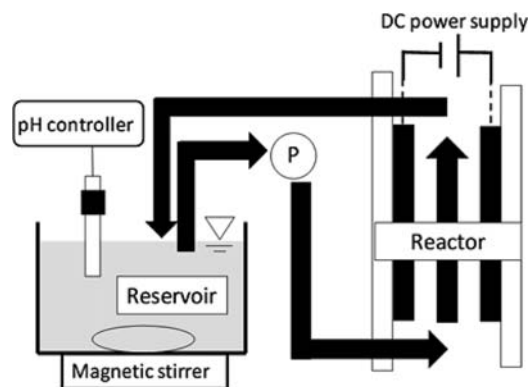


Fig. 1 実験装置図

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。次亜塩素酸反応効率とは、次亜塩素酸が 1,4-ジオキサン除去にどれくらい利用されたかを示す。

2.3 結果及び考察

Fig. 2 に電流密度が 5.0 mA/cm² のときの 1,4-ジオキサン除去電流効率と初期硫酸銅濃度の関係を示す。Fig. 2 より、初期硫酸銅濃度が 2 mM 以上においては 1,4-ジオキサン除去電流効率の統計的有意差は認められず、平均電流効率は 61% であった。また、初期硫酸銅濃度が 1 mM においては、1,4-ジオキサン除去電流効率が低下した。本実験での次亜塩素酸生成電流効率は 64% 程度であったことから、Cu²⁺ のカソード還元と Cl⁻ のアノード酸化がバランスよく行われたことが考えられた。

Fig. 3 に電流密度が 5.0 mA/cm² のときの次亜塩素酸反応効率と初期硫酸銅濃度の関係を示す。Fig. 3 より、次亜塩素酸反応効率の条件毎の有意差は認められず、概ね 1 程度を示した。Fenton 型反応では次亜塩素酸消費量と OH ラジカル生成量の化学量論比が 1 であることから、Cl⁻ のアノード酸化により生成された HOCl はほぼ全て Fenton 型反応に消費され、1,4-ジオキサンの除去に貢献したと考えられた。

以上の結果から、Cu(I)/HOCl 反応系を用いた電解 Fenton 型プロセスの 1,4-ジオキサン除去電流効率は初期銅濃度に影響され、本実験条件では Cu²⁺ 濃度 2 mM 以上で概ね次亜塩素酸生成電流効率に一致することが明らかとなった。今後は、電解処理によりカソード表面に付着した銅や沈殿した銅を有効活用できる運転技術について検討していきたい。

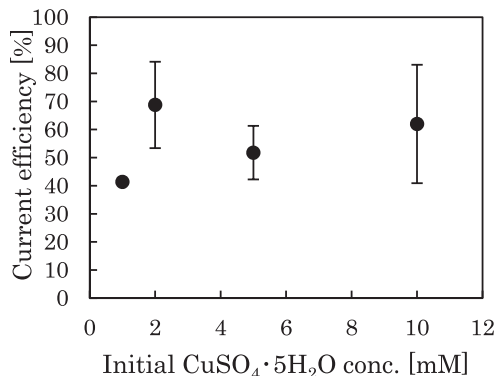


Fig. 2 1,4-ジオキサン除去電流効率と初期硫酸銅濃度の関係
誤差線は標本標準偏差を示す

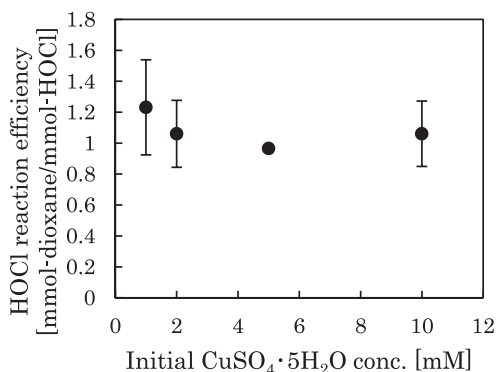


Fig. 3 次亜塩素酸反応効率と初期硫酸銅濃度の関係
誤差線は標本標準偏差を示す

3. おわりに

今回は、二度目の同学会での発表ということもあり、終始落ち着いて発表できたと思います。本研究に対して多方面の方々から貴重な意見やアドバイスを頂きましたので、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 JP17K00603 の助成を受けたものです。記して誠意を表します。