

インライン型電解オゾン/UV プロセスによる 1,4-dioxane 除去

Removal of 1,4-dioxane by an in-line electro-ozone/UV process

○岸本直之*, 三木斗輝也**

* : 龍谷大学先端理工学部, ** : 龍谷大学大学院理工学研究科

論文要旨

本研究では、薬液管理が不要で付帯設備が少ない簡易な促進酸化処理法として、ホウ素添加ダイヤモンド電極を用いた直接電解オゾン生成と UV 照射を組み合わせた電解オゾン/UV プロセスに着目し、その促進酸化処理特性を評価した。その結果、電解オゾン/UV 処理は電解単独処理に比べて幅広い電解電流値に対して安定したエネルギー効率で処理が可能であり、負荷変動に合わせて処理能力を変化させつつ、比較的高負荷で運転する場合に有効であると判断された。

キーワード : 促進酸化処理, オゾン紫外線併用処理, 電解処理

1. はじめに

促進酸化処理法は、OH ラジカルなどの活性ラジカル種の強い酸化力を利用して水中の物質を酸化分解する技術である。これまでに様々な促進酸化処理法が提案されており、代表的なものとして、過酸化水素と Fe(II)イオンの反応を利用する Fenton 法やオゾンを利用するオゾン/過酸化水素法、オゾン/紫外線 (UV) 法などが挙げられる (Andreozzi et al., 1999)。これらのプロセスは実用され、効果が認められているものの、過酸化水素水などの危険物・劇物管理が必要であったり、オゾン発生器・オゾン溶解槽・酸素ガス発生装置・廃オゾン分解装置といった多くの付帯設備が必要になるという課題も残されている。

オゾン生成法として一般に無声放電法がコスト面から主流となっているが、それ以外にも UV 照射法や電気分解法などがある (オゾンハンドブック改訂委員会, 2016)。後者はエネルギー効率が低いものの、原料が空气中酸素 (UV 照射法) や水 (電気分解法) であり、付帯設備が少ないという利点を有している。

本研究では、比較的汚濁レベルの低い水中に低濃度に存在する生物難分解性物質を簡便・迅速に処理するプロセスとして、電解生成したオゾンの UV 分解に着目し、オゾン電解生成装置と UV 照射装置をカスケード配置した電解オゾン/UV プロセスの促進酸化処理特性を評価した。本プロセスは、電解セルを用いて水中でオゾンを生成させるため、オゾン溶解槽などの電解セルおよび電源以外の付帯設備や薬液管理が不要であり、インライン型で設置することにより、容易に促進酸化処理を実現できると期待される。

2. 実験方法

2. 1 材料

電解フローセルは、ホウ素添加ダイヤモンド平板電極 (デノラ・ペルメレック) をアノードに、ステンレス鋼メッシュ (SUS316, 平織, 線幅 0.05 mm, 目開き 2.49 mm) をカソードに用い、固体電解質膜 (Chemours Nafion NE-1110) をこれらの電極で挟み込んだ電解フローセル (電極有効面積 5.9 cm², 通液部の幅 1.2 cm, 長さ 5.2 cm) を自作して用いた。UV 照射にはステンレス鋼 (SUS304) 製流通式 UV 照射装置 (UVG6W, 環境テクノス) を用い、Philips 製オゾンフリー低圧水銀ランプ (TUV6W G6 T5, 定格出力 6 W, ランプジャケット外側での 254 nm 照射出力 0.60 W) で UV 照射を行った。

龍谷大学の水道水を模擬した人工水道水（表 1）を作成し、これに生物難分解性物質として 1,4-dioxane を 0.5 mM となるように添加して被処理水とした。

表 1 人工水道水組成

陽イオン種	濃度 [mM]	陰イオン種	濃度 [mM]
Na ⁺	0.431	F ⁻	0.006
K ⁺	0.038	Cl ⁻	0.660
Ca ²⁺	0.230	Br ⁻	0.004
Mg ²⁺	0.099	NO ₃ ⁻	0.021
		SO ₄ ²⁻	0.218

2. 2 実験方法

被処理水 1 L を入れたガラス製貯留槽から電解フローセル、UV 照射装置の順に、ペリスタルティックポンプを用いて循環通水しつつ、電解フローセル及び UV ランプの電源を入れ、電解オゾン/UV 処理を行った。循環流量は 250 mL/min とし、電解電流を 0.40～2.40 A に設定することでオゾン注入量を変化させた。貯留槽は冷却水槽内に設置し、貯留槽内水温が 20°C となるように冷却水槽水温を制御しつつ、60 分間にわたって処理実験を継続した。この間、10 分毎に pH、1,4-dioxane 濃度、溶存オゾン濃度、残留塩素濃度を測定した。

3. 結果及び考察

3. 1 電解フローセルと UV 照射装置の併用効果

図 1 に電解フローセル単独処理および電解フローセルと UV 照射装置の併用処理の結果を示す。UV 単独処理では 1,4-dioxane の分解は全く認められなかった（データ省略）。図より電解フローセル単独処理および UV 併用処理のいずれにおいても 1,4-dioxane の分解が進んでおり、かつ電解電流の増大とともに処理効果も大きくなっていることがわかる。電解フローセル単独処理では 0.2～2.5 mg/L 程度の溶存オゾン濃度が検出されたため、1,4-dioxane と溶存オゾンの直接反応による分解が起こる。加えて、ホウ素添加ダイヤモンド電極では水の電気分解により吸着態 OH ラジカルが生成する（Sirés et al, 2014）ことから、吸着態 OH ラジカルによる 1,4-dioxane の酸化分解も起こっていると考えられた。一方、UV 併用処理では電解フローセル単独処理よりも 1,4-dioxane の分解が進んでいることがわかる。本研究では、人工水道水を用いているため、電解によりオゾンの他に次亜塩素酸の生成も起こる。したがって電解生成したオゾンおよび次亜塩素酸の UV 分解により生じた OH ラジカルや塩素ラジカルが 1,4-dioxane を分解することにより促進効果が得られたと考えられた。なお、UV 併用処理では貯留槽において溶存オゾンおよび残留塩素は検出されなかったが、電解フローセル単独処理では前者は 0.2～2.5 mg/L、後者は 0.1～0.55 mg/L 程度検出されたことから、UV 照射により生成したオゾンや次亜塩素酸がほぼ完全に光分解し、ラジカルを生成したと考えられた。

図 2 に 1,4-dioxane の除去の内訳を示す。電解フローセル単独処理ではオゾンの直接反応やオゾンの自己分解による間接反応による 1,4-dioxane の分解は起こるもののその割合はわずかであり、大部分がアノード酸化（吸着態 OH ラジカルによる酸化）により除去がされていた。一方、UV 併用処理では電解電流値が低い条件ではアノード酸化の比率が大きいが、電解電流の増大とともに UV 照射に伴う除去の割合が高まり、最終的に 50%程度の比率を占めることとなった。本実験装置ではオゾン生成電流効率は電解電流 1.2 A 以上で 3.5%程度で安定したこと、電解電流 1.2 A 以上においてオゾンの生成速度と吸着態 OH ラジカルの生成速度の比は一定となる。結果として 1,4-dioxane の除去に及ぼす寄与割合も一定になったと考えられた。

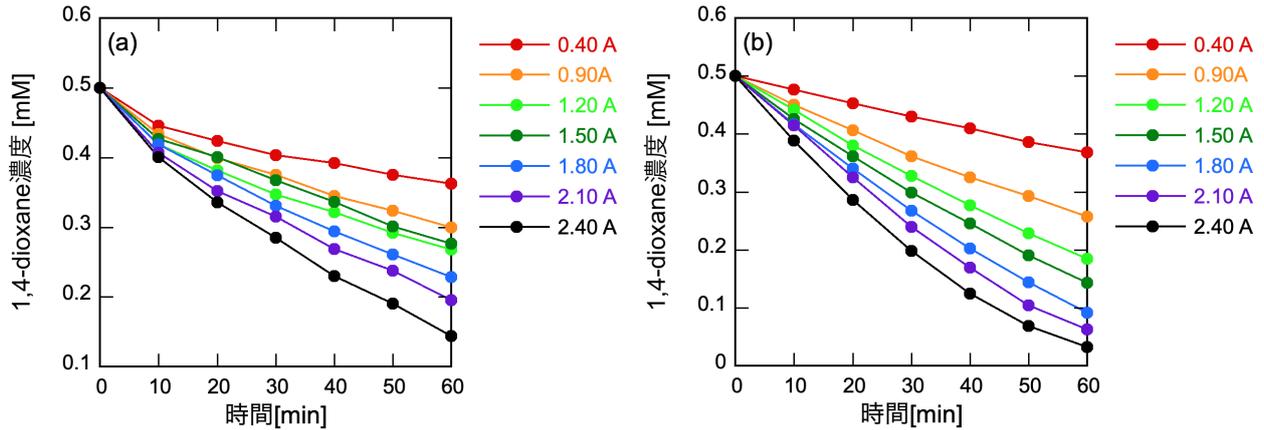


図1 電解電流値毎の1,4-dioxane 濃度の経時変化
(a)電解フローセル単独処理, (b)電解オゾン/UV 処理

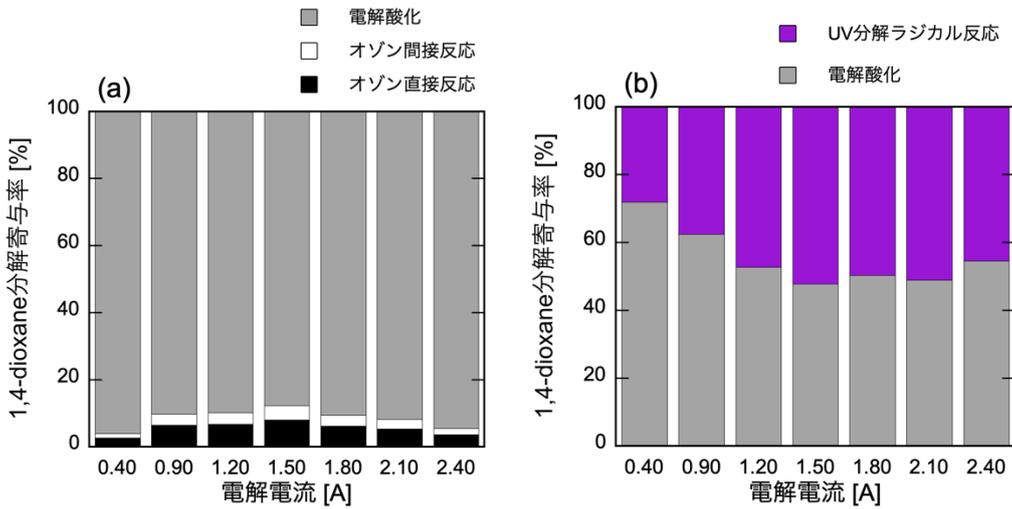


図2 電解電流値毎の1,4-dioxane 分解寄与率
(a)電解フローセル単独処理, (b)電解オゾン/UV 処理

3. 2 エネルギー効率

図1に示したように、1,4-dioxaneの除去速度は電解電流とともに大きくなる。しかしながら、電解電流の増大は電解電圧の上昇を伴うため、電解エネルギー消費も大きくなる。そこで次式に従い、1,4-dioxane除去エネルギー効率を評価した。

$$E_E = \frac{IV + P}{r}$$

ここで、 E_E : 1,4-dioxane 除去エネルギー効率[kWh/mol], I : 電解電流[A], V : 電解電圧[V], P : UV ランプ定格出力 (= 6 W), r : 1,4-dioxane 除去速度[mmol/h]である。 r については処理開始初期の非定常状態及び1,4-dioxane濃度の低下に伴う濃度依存性の影響を排除するため、処理開始10分以降で、かつ1,4-dioxane濃度0.1 mM以上のデータを用いて除去速度を計算した。

得られた結果を図3に示す。電解フローセル単独処理を見ると、電解電流の増大とともに直線的に E_E が悪化していることがわかる。これは電解電流にほぼ比例して電解電圧が上昇するためである。一方、UV併用処理では概ね60 kWh/mol程度で安定していた。UV併用処理においても電解電流の増大とともに電解エ

エネルギーは増大するが、一方でオゾンや次亜塩素酸の生成速度も増加する。その結果、UV 反応による 1,4-dioxane 除去速度が大きくなるが、UV 照射装置の消費電力は一定であるため、オゾンや次亜塩素酸の UV 分解による処理速度向上に追加の電力消費は要しない。したがって、電解エネルギーの増大を UV 分解による除去速度向上により補償した結果、 E_E が安定したものと考えられた。

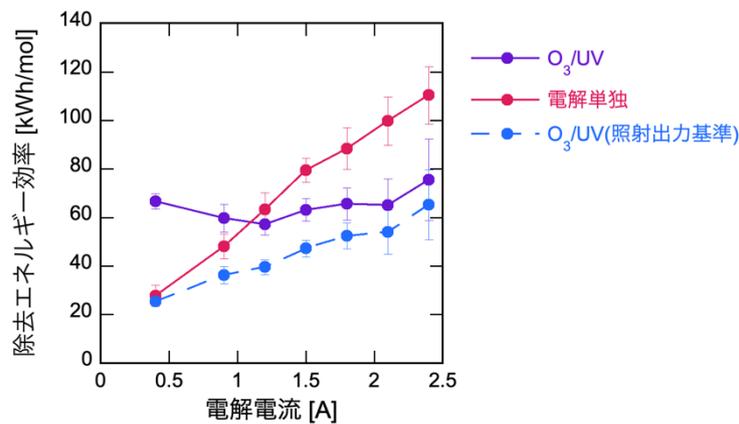


図3 電解電流値毎の 1,4-dioxane 除去エネルギー効率
エラーバー：95%信頼限界

以上の結果、電解フローセル単独処理は電解電流が小さい条件において効率的であり、低負荷で安定して稼働させる場合に有効であるといえる。一方、電解オゾン/UV 処理は、幅広い電解電流値に対して安定したエネルギー効率で処理が可能であることから、負荷変動に合わせて処理能力を変化させつつ、比較的高負荷で運転する場合に有効であると判断された。

なお、図3には UV ランプ定格出力の代わりに 254 nm 照射出力を用いた場合の 1,4-dioxane 除去エネルギー効率も示しているが、この場合、実験したすべての電解条件において電解フローセル単独処理よりも UV 併用処理のエネルギー効率が高かった。したがって、今後 UV 光源の発光効率が向上すれば、電解オゾン/UV 処理の優位性はますます高まるものと期待される。

引用文献

- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. (1999) Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53, 51–59.
- オゾンハンドブック改訂委員会 (2016) オゾンハンドブック[改訂版], 日本オゾン協会
- Sirés I., Brillas E., Oturan M.A., Rodrigo M.A., Panizza M. (2014) Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ Sci. Pollut. Res.* 21, 8336–8367.