

電気分解法による排水処理技術

佐々木雄真, 若杉 郷臣, 鎌田 樹志, 富田 恵一, 三津橋浩行

Waste Water Treatment Technologies by Electrolysis

Takema SASAKI, Motoomi WAKASUGI, Tatsuyuki KAMADA,
Keiichi TOMITA, Hiroyuki MITSUHASHI

抄 録

排水処理において、活性汚泥法などの生物処理のみで排水基準を満たすのは容易ではなく、物理化学的な処理方法との組み合わせが必要とされている。そこで、本研究では、制御が簡単でコンパクトな水処理技術である電気分解法に着目し、その基本的な処理特性を把握するため、各種通電条件における処理試験を行った。その結果、鉄電極を用いた凝集処理について、電極からの鉄の溶出特性、通電した電気量と処理水質の関係、極性反転の効果などを確認することができた。また、不溶性電極を用いたアンモニア性窒素除去について、電極の種類、排水の塩化物イオン濃度、直流電源の印加電圧などの諸条件が処理に及ぼす影響を明らかにした。

キーワード：電気分解法, 排水処理, 凝集, アンモニア性窒素

1. はじめに

排水処理において一般的に用いられる処理方法は、活性汚泥法などの生物処理である。しかし、この方法は、反応速度が遅いため大きな処理槽が必要で、さらに負荷変動や温度変化などの影響で処理が不安定になりやすいなどの問題点を抱えている。また、各種産業・生活排水には高濃度の有機物や難分解性物質などが含まれているが、排水基準は年々厳しくなる傾向にあり、生物処理だけで基準を満たすのは難しい状況となっている。そのため、排水処理プロセスにおいて、物理化学的な処理方法を組み合わせる必要性が高まっている。

電気分解法は、制御が容易でコンパクトであることから、生物処理を補完する処理方法として期待されている。しかしながら、これまでに研究されている水処理プロセスなどは、電気化学工業で用いられているものを模倣したものが多く、用排水処理に適用する場合には電解槽の構造、操作条件などを検討する必要がある¹⁾。

本研究では、鉄電極を用いた凝集処理および不溶性電極を用いたアンモニア性窒素除去を対象に、排水処理における電気分解法の基本的な処理特性を把握することを目的とした。様々な条件下でバッチ式の電気分解試験を行い、通電条件が処理に及ぼす影響などについて検討した。なお、前述した電気分解法の長所を生かすことを念頭に置き、排水中に直接電

極を浸漬して電気分解する、電解質を添加しないなど、試験装置はなるべく簡素な構成となるようにした。

2. 鉄電極による凝集処理

2.1 原理と特徴

図1のように、鉄を電極として直流電流を通電すると、陽極から鉄が溶出し、凝集剤と同様に作用する。酸性で腐食性の高い塩化第二鉄やポリ塩化アルミニウムなどの凝集剤よりも安全性が高い利点がある。また、リンの除去において、これらの凝集剤と比較して、ランニングコストが低く、設置スペース的にも有効とされている²⁾。

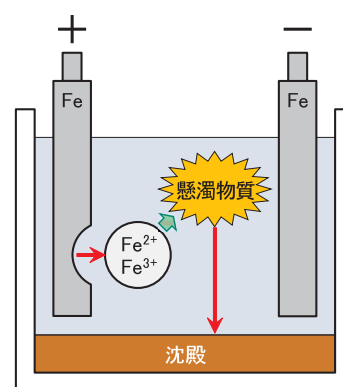


図1 鉄電極による凝集処理の原理

2.2 試験方法

供試排水として懸濁物質 (SS) が1,000mg/Lとなるように希釈したメタン発酵消化液を用いた。この排水のpHは8.5、電気伝導率は1.9mS/cmで、その他の水質項目は表1のとおりであった。なお、全有機体炭素 (TOC) および全窒素 (T-N) はTOC-TN計 (株島津製作所 TOC-VCPH, TNM-1)、ア

事業名：経常研究

課題名：電気分解法を利用した排水処理技術に関する研究

ンモニア性窒素 (NH₄-N) および全リン (T-PO₄) はポータブル吸光光度計 (ハック社 DR 2800) で測定した。

凝集処理試験の装置を図2に示す。1Lビーカーに供試排水500mlを入れ、スターラーで攪拌した。電極として縦100mm×横50mm×厚さ1.0mmの鉄板を2枚用い、それぞれ陽極、陰極とした。これらを間隔10mm、深さ50mmで排水中に浸漬し、直流電源装置 (㈱千代田エレクトロニクス CM80-13R5) に接続した。定電流モードで通電し、電流と印加電圧を連続測定した。

通電条件が処理水質等に及ぼす影響を調べるため、電流および通電時間を変化させ、それぞれの条件下でバッチ式の処理試験を行った。電流は0.25A, 0.50A, 1.00A, 通電時間は15分, 30分, 60分, 120分とした。通電終了後、処理水を500mlポリ瓶に移し、一晩静置した後、上澄み液を採取して水質を測定した。また、処理前後における電極の重量変化から、鉄の溶出量を求めた。

表1 供試排水の水質

水質項目	TOC	T-N	NH ₄ -N	T-PO ₄
測定値 (mg/L)	905	253	171	121

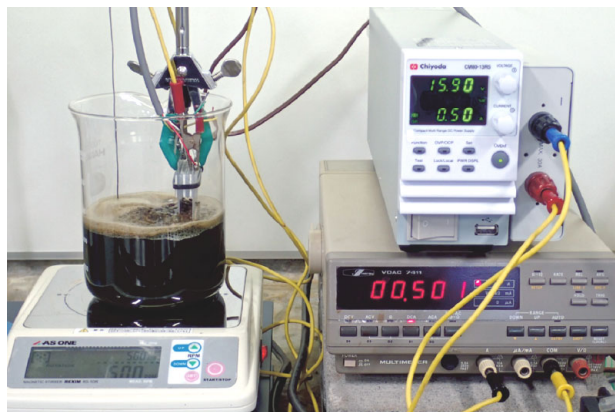


図2 凝集処理試験の装置

2.3 結果と考察

2.3.1 鉄の溶出特性

電極からの鉄の溶出特性を明らかにするため、処理前後の電極を比較した。処理後の電極の様子を図3に示す。陽極の表面には、孔食とみられる細かい穴が両面に観察された。重量測定の結果、陽極のみで重量の減少が認められ、各通電条件下における減少量は表2のとおりであった。このことから、鉄の溶出は陽極のみで発生し、溶出量は通電した電気量に比例することがわかった。また、1F (=96,500C) 当たりの平均溶出量を求めると27.8g (=0.498mol) となり、2 価の鉄が溶出する際の理論値と一致した。したがって、電気分解法は鉄の溶出量を容易に制御できると推察される。

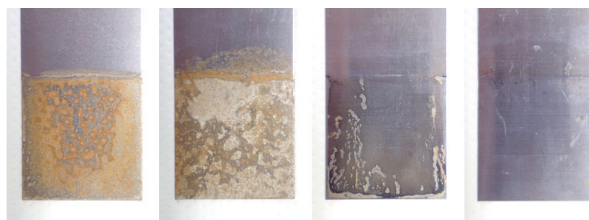


図3 試験終了後の電極の様子

表2 各通電条件における陽極の減少量

電流 (A)	0.50	0.50	0.50	0.25	1.00
通電時間 (分)	15	30	60	120	30
電気量 (C)	450	900	1,800	1,800	1,800
陽極減少量 (mg)	130	258	519	519	518

2.3.2 通電条件と処理特性

電流0.50Aで通電時間を15分, 30分, 60分と変化させた場合の凝集状態を図4に示す。通電時間が長いほど、凝集処理が進行することがわかった。各種通電条件における処理水の水質測定結果から、処理前の水質に対する除去率を求めた (図5)。一般的に通電した電気量が多いほど除去率が高くなる傾向が見られ、特にSS, TOC, T-PO₄の項目で高い除去率が得られた。一方で、T-Nの除去率は他に比べ低かった。これは、T-Nのうち68%を占めるNH₄-Nの除去率が低かったことに起因すると推測される。なお、電流および通電時間が異なっても、電気量が等しければ、処理水質に有意な差は認められなかった。電気量が同じ場合、表3のとおり電



図4 処理水の凝集状態

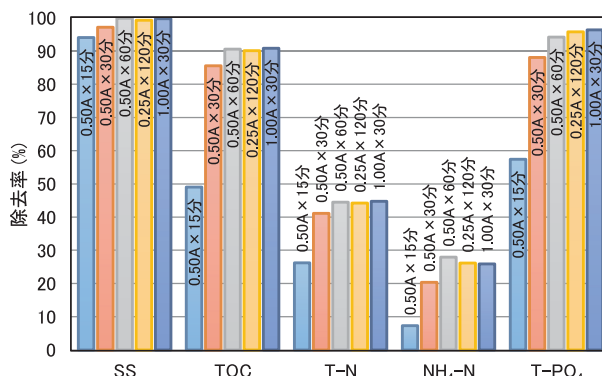


図5 各通電条件における処理水質の比較

表3 各通電条件における電源装置の平均電圧

電流 (A)	0.50	0.25	1.00
通電時間 (分)	60	120	30
電気量 (C)	1,800	1,800	1,800
平均電圧 (V)	11.1	5.6	20.5

流を小さくした方が電圧が低く抑えられ、消費電力量は少なく済む。一方で、処理時間は長くなる。そのため、処理する排水の濃度や量などに応じて適切な通電条件を選定する必要があると考えられる。

2.3.3 極性反転による電圧上昇抑制

電流を一定として通電を続けると、徐々に印加電圧が上昇する傾向が認められた。通電終了後に電極を引き上げると、図6のように陽極側に凝集物が付着していたことから、これが電気抵抗となったと推測される。

そこで、一定時間ごとに陽極と陰極を切り換える極性反転を行う方法を試みた。陰極では水素ガスが発生するため、一度付着した凝集物を剥離させる効果が期待できる。前述の試験と同一の電流で15分ごとに極性反転を行った結果、図7のように電圧の上昇が抑制された。したがって、極性反転により消費電力量の削減効果が期待できることが明らかとなった。



図6 陽極 (右側) への凝集物の付着

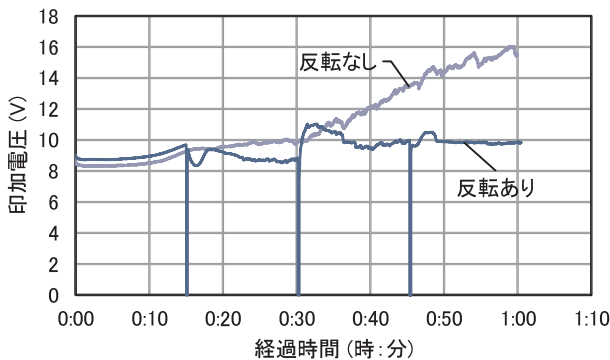


図7 極性反転の有無における印加電圧の経時変化

3. 不溶性電極によるアンモニア性窒素除去

3.1 原理と特徴

アンモニア性窒素は、前述のとおり鉄電極による凝集処理では除去率が低かったが、不溶性電極を使用することにより効果的な除去が可能となる。不溶性電極とは白金または貴金属酸化物をチタンなどの基材にコーティングしたもので、こ

れを用いて塩化物イオン (Cl⁻) を含む水を電気分解すると、図8のように次亜塩素酸 (HClO) が生成する。この次亜塩素酸の酸化作用により、アンモニア性窒素 (NH₄-N) はモノクロラミン (NH₂Cl) やジクロラミン (NHCl₂) を経て窒素ガス (N₂) となり除去される。

この方法は、生物処理である硝化・脱窒法と異なり、メタノールなどの炭素源を必要としない。また、塩化物イオンが排水中に一定濃度含まれていれば、それを利用することができる。

(1)~(6)の反応式から、通電した電気がすべてアンモニア性窒素の除去に使われると仮定すると、1 molのアンモニア性窒素を除去するために必要な電子の物質量は3 mol、電気量に換算すると2.89 × 10⁵ Cとなる。

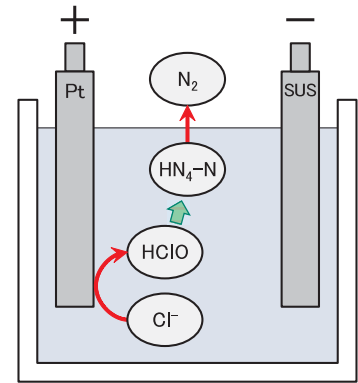
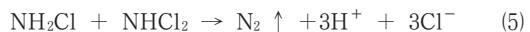
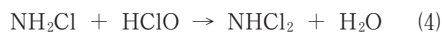


図8 不溶性電極によるアンモニア性窒素除去の原理

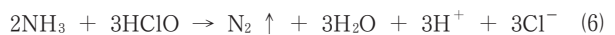
陽極での反応



液中の反応



(3) × 2 + (4) + (5)より



3.2 試験方法

供試排水は、試薬の塩化アンモニウムおよび塩化ナトリウムから調製した人工排水で、アンモニア性窒素100mg/L、塩化物イオン2,000mg/Lを基本組成とした。処理装置を図9に示す。1Lのビーカーに排水1,000mlを入れ、スターラーで攪拌した。電極は、陽極には150mm × 50mm × 1.0~2.0 mmの不溶性電極、陰極には150mm × 50mm × 1.0mmのステンレス (SUS304) 板を用いた。これらを間隔5 mm、深さ50mmで排水に浸漬し、直流電源装置で印加電圧を一定として通電した。また、pHコントローラー (株式会社伸理化 NPH-690D) により、pHが5.5以下になったらアルカリを自動添加し、pHを制御した。電源装置の電流と電圧、および排水のpHを連続測定した。

定期的に処理水の一部をサンプリングし、ポータブル吸光度計 (ハック社 DR 2800) により、アンモニア性窒素、遊離塩素および全塩素の濃度を、イオンクロマトグラフ (メトローム社 IC861) により、塩化物イオンおよび硝酸性窒

素の濃度を測定した。

また、アンモニア性窒素を完全に除去するために必要な理論的電気量と、実際に通電した電気量から、式(7)より電解処理効率を求めた。

$$\text{電解処理効率(\%)} = \frac{\text{必要な理論的電気量}}{\text{実際に通電した電気量}} \times 100 \quad (7)$$

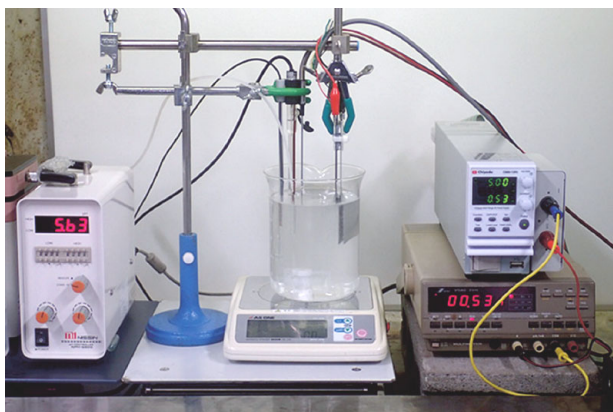


図9 アンモニア性窒素の除去試験装置

3.3 結果と考察

3.3.1 アンモニア性窒素除去とpHの関係

陽極に塩素発生用電極を用い、印加電圧5Vで通電した際のアンモニア性窒素とpHの経時変化を図10に示す。アンモニア性窒素は直線的に減少し、2時間余りで除去が完了した。pHはアンモニア性窒素の除去が進行している間は低下し続け、アルカリの添加により5～6を保っていた。しかし、除去が完了すると、pHは上昇に転じた。アンモニア性窒素をリアルタイムで測定するのは困難であるが、pHは容易に測定できる。このことから、処理の終点がpHの推移でわかるのは大きな利点と考えられる。

次に、遊離塩素と結合塩素(=全塩素-遊離塩素)の経時変化を図11に示す。ここで、遊離塩素は電気分解により生成する次亜塩素酸、結合塩素は中間生成物であるクロラミンと考えられる。アンモニア性窒素の除去が進行している間、次亜塩素酸の蓄積はなく、また、除去が完了すると、直後にクロラミンも低下した。このことから、次亜塩素酸は速やかに

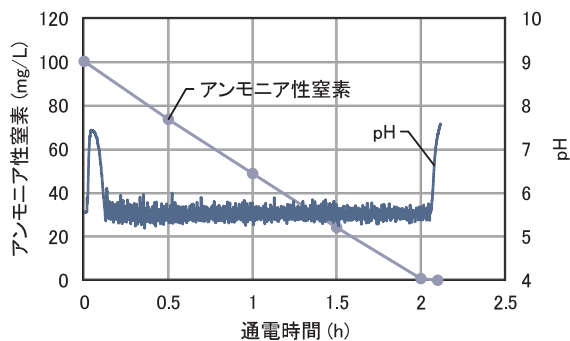


図10 アンモニア性窒素とpHの経時変化

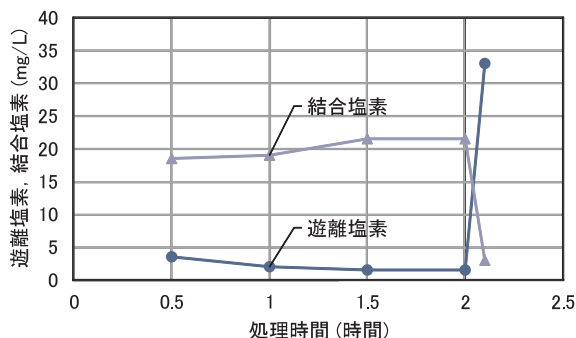


図11 遊離塩素と結合塩素の経時変化

アンモニア性窒素と反応しクロラミンとなり(式(3), (4)), また、クロラミンも速やかに窒素ガスに変換される(式(5))と推測される。したがって、この処理では陽極における塩素の生成(式(1))が律速となっていると推察され、その結果アンモニア性窒素が直線的に減少したと考えられる。

3.3.2 電極種類の比較

陽極に塩素発生用電極、酸素発生用電極、白金電極を用い、印加電圧5Vで通電した際のアンモニア性窒素の経時変化を図12に、平均電流と電解処理効率を表4に示す。処理速度は塩素発生用、酸素発生用、白金の順に速く、処理効率も同じ順に高かった。この塩素発生用電極は次亜塩素酸生成用の電極であり、それを裏付ける結果となった。

また、アンモニア性窒素の除去完了後の処理水には、一部が硝酸性窒素に変換されて残存することがわかった。その濃度は、塩素発生用が1.3mg/L、酸素発生用が1.4mg/L、白金が7.9mg/Lであった。したがって、塩素発生用電極は、処理速度および処理効率に優れ、かつ硝酸性窒素の生成も抑制できることが明らかとなった。

塩化物イオン濃度は、いずれの電極においても処理前後で

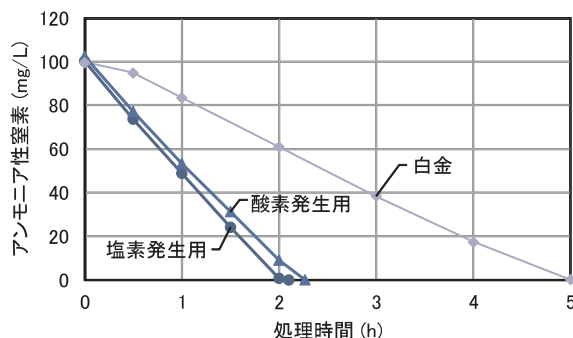


図12 電極別におけるアンモニア性窒素の経時変化

表4 電極別における平均電流と電解処理効率

電極の種類	塩素発生用	酸素発生用	白金
平均電流 (A)	0.540	0.575	0.487
電解処理効率 (%)	51.4	44.2	23.6

優位な差は認められず、塩素ガスとしての大気中への分散はほとんどなかったと推測される。

3.3.3 塩化物イオン濃度の比較

塩化物イオン濃度が処理に及ぼす影響を調べるため、排水の塩化物イオン濃度を1,000mg/L, 2,000mg/L, 4,000mg/Lに変化させた。陽極に塩素発生用電極を用い、印加電圧5Vで通電した際のアンモニア性窒素の経時変化を図13に、電気伝導率、平均電流および電解処理効率を表5に示す。塩化物イオン濃度が高いほど処理速度と電解処理効率が高くなった。要因としては、電解質の添加により電気伝導率が高くなり、電流が増加したことが考えられる。さらに、塩化物イオン濃度の上昇に伴い、通電した電気量に対する塩素の生成率、すなわち電流効率が向上したためと推測される。

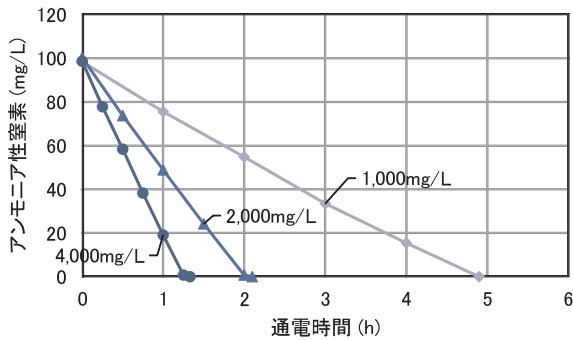


図13 異なる塩化物イオン濃度におけるアンモニア性窒素の経時変化

表5 異なる塩化物イオン濃度における電気伝導率、平均電流、電解処理効率

塩化物イオン濃度 (mg/L)	1,000	2,000	4,000
電気伝導率 (mS/cm)	2.9	5.3	9.8
平均電流 (A)	0.350	0.540	0.696
電解処理効率 (%)	33.5	51.4	62.8

3.3.4 印加電圧の比較

印加電圧と処理特性の関係を調べるため、陽極に塩素発生用電極を用い、直流電源の印加電圧を4V, 5V, 6Vで通電した。アンモニア性窒素の経時変化を図14に示す。処理速度は6V, 5V, 4Vの順に印加電圧が高いほど速い傾向となった。しかし、表6のとおり、電解処理効率では5Vが最も高かった。電流効率は一般に電流密度に依存しており、電流密度(または電解電流)を増加させても期待したように反応速度が増加しない場合も多いとされている³⁾。印加電圧を高くすると電流も増加する。しかし、6Vでは電流密度が高すぎて、塩素生成以外の反応に使われた電気量の比率が増加し、処理効率が低下したと推測される。以上により、処理効率が極大を示す印加電圧の存在が示唆された。

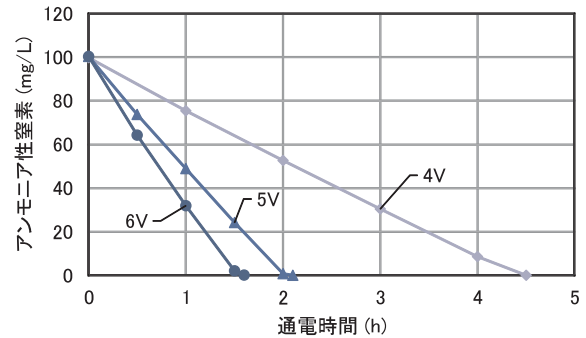


図14 異なる印加電圧におけるアンモニア性窒素の経時変化

表6 異なる印加電圧における平均電流と電解処理効率

印加電圧 (V)	4	5	6
平均電流 (A)	0.326	0.540	0.787
電解処理効率 (%)	39.2	51.4	46.4

4. まとめ

排水処理における電気分解法の基本的な処理特性を把握するため、様々な設定条件が処理に与える影響を調査した。鉄を電極とした凝集処理および不溶性電極を用いたアンモニア性窒素除去について、ピーカースケールによるバッチ処理試験を行った結果、以下の知見が得られた。

- 1) 鉄を電極とした電気分解法では、鉄は通電した電気量に比例して溶出し、理論的な溶出量とも一致した。このことから、鉄の溶出を容易に制御できることがわかった。
- 2) 鉄電極による凝集処理では、電気量の増加とともに凝集処理が進行し、特に懸濁物質、全有機体炭素、全リンについて高い除去効果が得られた。
- 3) 定期的に極性反転を行うことで、電圧の上昇を抑制できることがわかった。このことから、消費電力量の削減効果が期待できる。
- 4) 不溶性電極を用いた次亜塩素酸によるアンモニア性窒素除去では、pHの推移から処理の終点を把握できること、および塩素発生用電極が優れていることがわかった。
- 5) 排水の塩化物イオン濃度が高いほど、処理速度および電解処理効率が高くなることがわかった。
- 6) 電源装置の印加電圧が高いほど処理速度は上昇する傾向となったが、電解処理効率については極大となる電圧が存在することが示唆された。

謝辞

本研究で使用したイオンクロマトグラフおよび純水製造システムは、競輪の補助を受けて整備されました。また、デノラ・ベルメック株式会社には、塩素発生用電極をご提供いただきました。ここに記して感謝いたします。

参考文献

- 1) 榊原 豊：電気分解法による排水・汚水処理のメカニズム（ケーススタディ），排水・汚水処理技術集成，（2007）
- 2) 森泉雅貴，福本明広，小田謙治 他：高度水処理技術における鉄電解法の応用，水環境学会誌，Vol.24，No.9，（2001）
- 3) 岸本直之：電解による処理技術 総説，排水・汚水処理技術集成，Vol.2，（2013）