多重電極を用いた高効率リン除去・HAP 回収法 に関する基礎的研究

吉野 弘晃¹・Vo Huu Cong¹, 榊原 豊^{1*}

¹ 早稲田大学大学院創造理工学研究科建設工学専攻 (〒169-8555 東京都新宿区大久保 3-4-1)

E-mail:sakaki@waseda.jp

本研究では多重電極を用いてリン酸カルシウムを含む合成排水の連続処理実験を行い、通電によって除去・回収されるリン化合物および異なる通電条件下のリン除去速度、リン回収率、消費電力等を分析・測定した。その結果、リン除去速度およびリン回収率は電流の増加につれ上昇し、その後減少する傾向にあった。また、XRD 分析より、処理槽内に析出し回収された物質はヒドロキシアパタイト(HAP)であることがわかった。さらに、リン除去速度およびイオン移動速度の解析・比較から、リン除去速度が最大となる電流密度が存在すること、また通電条件により OH⁻イオンの生成反応およびリン酸一水素イオンの拡散・泳動過程が律速段階になっていることが示された。また、比表面積のより大きな電極を用いることにより、処理性能はさらに向上すると考えられた。

Key Words : phosphorus, removal, recovery, multi-electrode system, hydroxyapatite

1. はじめに

下排水中に存在するリン化合物は、湖沼や内湾などの閉鎖性水域における富栄養化の原因物質である。その濃度は都市下水で 5~15mg-P/L 程度、化学肥料製造業や養豚業の排水はその 10 倍以上である¹⁾。一方、リン化合物は枯渇性の資源であることから、下排水からリン化合物を除去すると共に、肥料等の資源として回収、循環利用できるような排水処理技術が必要とされている^{2,3,4)}。

リン除去・回収技術として、これまでに生物学的方法⁵⁾、化学的方法⁶⁾、電気化学的方法^{7~11)}等が提案されている。これらの中で、電気化学的方法は処理操作が極めて簡単であり、今後重要と考えられる小規模分散型の排水処理システムに有効であると考えられる。なお、加藤ら³⁾は下水処理システムに適用可能なリン回収技術についてレビューし、コストや環境負荷面での効率性に加えて、リン回収メカニズムに基づいた技術の高度化や開発が必要であることを指摘している。

さて、電気化学的方法は、鉄、アルミニウム等の金属を陽極材として用い、鉄イオンあるいはアルミニウムイオンを生成させて液本体あるいは電極表面上にリン酸化合物を凝集させる方法^{7,8,10,11)}と、式(1)、(2)の水電解および溶存酸素の還元反応によって水酸化物イオンを生成させて難溶性のリン化合物あるいはヒドロキシアパタイト

(HAP)やリン酸マグネシウムアンモニウム(MAP)等の結晶を析出させる方法^{9,11,12)}に大別される。ここで、リン化合物の回収・再利用を考えると、不純物を含まない HAP や MAP を回収する方法がより望ましいと考えられる。しかしながら、電気化学的方法におけるリン除去速度、回収物質、およびこれらと通電条件との関係等については十分に研究されていないようである。

本研究は効率的な電気化学的リン除去・回収技術の開発を目的として、リン酸カルシウムを含む合成排水に対して連続電解処理を行い、通電によって除去・回収されるリン化合物の構造、異なる通電条件下のリン除去速度、リン回収率、消費電力等について実験的検討を行った。また、電極近傍における析出物構成イオンの物質移動速度を解析し、リン除去速度と電流値との関係について検討を加えた。

なお、効率的なリン除去・回収を行うためには電極反応を均一に進行させることが重要である。しかしながら、電極反応は一般的に被処理水(排水)の電気伝導率に影響され、有効面積あるいは反応効率が減少する¹⁸⁾。本研究ではこのような問題点を改善するために、作用電極(陰極)を複数に分割して、それぞれの電極の電位あるいは電流を制御する多重電極系¹³⁾を用いた。

2. 電極近傍のイオン輸送

電極表面におけるリン化合物の析出速度は、液本体中からの溶質の移動速度と、晶析反応も含めた析出反応速度に影響されると考えられる。本研究では、リン化合物の析出速度は電極表面の境界物質移動速度に支配されていると仮定する。図-1 はこのような状態を模式的に示したものである。電極表面には厚さ δ の液境界膜が存在し、液本体から Ca^{2+} イオンおよびリン酸イオン(P_i)が輸送され、同時に、電極表面では電極反応(1), (2)によって水酸化物イオンが生成されていると仮定する。ここで、溶液は希薄溶液とする。

イオン i のフラックス J は、次式の Nernst-Einstein 式によって表わされる。

$$J_i = -\frac{z_i F D_i}{RT} C_i \frac{d\phi}{dx} - D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (3)$$

ここで、 C はイオンの濃度、 D_i は分子拡散係数、 F はファラデー定数、 z_i は電荷、 R は気体定数、 T は絶対温度、 $d\phi/dx$ は電位勾配である。式(3)右辺の第一項は泳動速度、第二項は拡散速度を表わす。本研究の電解槽では陰極が作用電極となるため、通電により、 Ca^{2+} 等の陽イオンは陰極側に、リン酸イオン等の陰イオンは液本体側に泳動する。すなわち、陽イオンは拡散と泳動の方向が同じであるため移動速度は通電により増加するが、リン酸イオンは両者が逆方向であり通電により減速する。

液境界膜内におけるイオン移動速度は、式(3)で示されるように、濃度、濃度勾配および電位分布により影響されるため一般的に複雑である。本研究では異なる通電条件下におけるイオン移動速度とリン除去速度との基本的な関係を明らかにするために、液境界膜内のイオン濃度は図に示すように液本体濃度と電極表面濃度を結んだ直線で近似され、また泳動項のイオン濃度は液境界膜内の中間点($x=\delta/2$)における濃度で近似される¹⁴⁾とする。さらに、対象とする陽イオンあるいは陰イオンのいずれかの移動がリン酸化合物の除去あるいは析出を律速している条件を考えると、当該イオンが液本体から電極面へ移動している場合、電極表面濃度はほぼゼロになると考えられる。このような状態では、式(3)は次式のように簡略化される。

$$J_i = -\frac{z_i F D_i}{RT} \frac{C_i^*}{2} \frac{d\phi}{dx} - D_i \frac{C_i^*}{\delta} \quad (4)$$

ここで、 C_i^* は液本体濃度である。また、電位勾配($d\phi/dx$)は液の電気伝導率(κ)を用いて次式で近似する。

$$\frac{d\phi}{dx} = -\kappa i = -F^2 \sum_i \frac{z_i^2 D_i}{RT} C_i^* i \quad (5)$$

ここで、 i は電流密度である。

一方、水酸化物イオンのフラックスは、式(1), (2)より、

電極表面において次式のように与える。

$$J_{\text{OH}^-} = \frac{i}{F} \quad (6)$$

以上の式(4)～(6)より、液本体中のイオン濃度が設定されれば、異なる通電密度(i)に対するイオンのフラックスが計算される。

図-1 電極近傍の略図

3. 実験装置および方法

本研究で用いた実験装置の概略を図-2 に示す。装置本体はアクリル製で有効水容積は 277mL、電極材料としてチタン母材白金メッキ電極 (100mm×40mm×1mm、網目状、1 枚の浸漬面積=70cm²) を陽極に 1 枚、陰極に多重電極として 6 枚配置した。個々の陰極は陽極から 15～45mm の間に 6mm 間隔で設置した。槽液容積に対する陰極面積を表わす比表面積(a)は 1,510 cm²/L である。なお、陰極 1 枚につき 1 台の直流電源およびデジタルマルチメーターを接続し、各電極への通電量を一定値に制御した。また、槽内の液容積を常に一定にするために、処理水はオーバーフロー後に排出させた。

実験はマイクロチューブポンプを用いて合成排水(リン濃度 50mg/L)を電解槽に連続供給し、異なる電流条件下における処理水リン濃度の経時変化を測定した。合成排水はイオン交換水に KH_2PO_4 (220 mg/L)、 CaCl_2 (299 mg/L) を溶解させ、 $\text{Ca/P}=1.67$ (mol/mol) に調製した。槽内滞留時間は $\text{HRT}=3$ (h) とした。なお、Runs-1, 5 では初期に合成排水を槽内に投入して連続実験を開始した。サンプリングは流入側と流出側で同時刻に行い、メンブレンフィルター 0.45 μm (Cellulose Acetate) を用いてろ過した後、モリブデンブルー吸光光度法でリン濃度を測定した。析出・沈でんした物質は槽内の処理水と共に回収し、ろ過・乾燥後、質量測定および X 線回折(XRD)分析 (RIGAKU RINT Ultra III) を行った。

実験条件の詳細を表-1 に示す。各 Run 終了時に通電を止め、槽内の沈殿物を回収した後、次の Run を行った。ただし、Run-4 の終了後は、超音波洗浄機を用いて電極

図-2 実験装置の概要

表-1 実験条件

Run No.	Run-1	Run-2	Run-3	Run-4	Run-5	Run-6	Run-7	Run-8
I (mA)	5	10	20	5	7.5	12.5	17.5	2.5
i (mA/cm ²)	0.072	0.14	0.29	0.072	0.11	0.18	0.25	0.086

表面に付着した物質を全て除去してから Run-5～Run-8 を行った。また、Run-4 では Run-1 の再現性を確認するために同じ通電条件下で実験を行った。なお、表-1 の電流値 (I) は多重電極 1 枚当りの値であり、処理槽全体では 6 倍の電流が流れている。槽内の攪拌は特に行わなかった。また、実験は全て室温 (20～25℃) で行った。

4. 実験結果および考察

4.1 リン除去

連続実験における流入、流出リン濃度の経時変化を図-3 に、除去率の変化を図-4 に示す。流入リン濃度は多少のばらつきがあるもののほぼ 50mg/L 前後で推移した。流出リン濃度は、通電後、速やかに減少し、各条件でほぼ安定した。ただし、各 Run の後半部に流出リン濃度が若干上昇する傾向がみられた。図-4 より、リン除去率は電流値の増加に伴い上昇する傾向にあったが、電流密度 $i=0.25$ (mA/cm²) 以上では逆に減少した。なお、槽内および流出水の水温は、流入水のそれとほぼ等しかった。

写真-1 は Run-1 において、実験初期および実験開始 50 時間後の槽内観察結果の一例である。析出物は先ず電極表面上で生じ、剥離して槽下部に堆積した。この部分はデッドスペースとなることから、Runs-3, 7 にみられるように実験後半では正味の液有効容積が減少し、処理効率が低下したと考えられる。したがって、50 時間を大きく越える場合は析出物の影響が生ずると考えられるため、図-3 における Runs-1, 4 の実験開始後 50h 前後のデータを比較すると、流出リン濃度は両条件下で 30mg/L 前後にあり良く一致した。なお、電解による析出物の生成については既往研究^{9,11,12)}においても報告されている。

4.2 HAP の生成と回収

図-3 連続実験の結果

図-4 リン除去率の比較

写真-1 電極表面の析出物 (左: 実験初期) および槽下部の沈殿物 (右: 実験開始 50h 後)

図-5 に電解槽に析出した物質の XRD 分析結果を示す。析出物は定性ろ紙 (ADVANTEC No.1) を用いて固液分離後 60℃で 24 時間乾燥させ、乳鉢で細かく粉砕後、分析を行った。図には HAP 標準試料のピークを合わせて示してある。図から分かるように、両者はほぼ一致し、本研究で得られた物質は HAP (Ca₅(PO₄)₃OH) と同定された。したがって、本実験条件では電極表面で式(1)、(2)によ

て生成された水酸化物イオンにより、次式のような反応が進行していると考えられる。

この結果から、電極表面は HAP 生成に対して過飽和状態にあり、さらに本研究では装置内に種品を入れていないことから、微細な結晶が自発的に発生する不安定状態¹⁵⁾になっていると想像されるが、詳細な解析が今後必要である。

図-5には電極電流密度とリン回収率との関係も合わせて示した。ここで、リン回収率は各 Run の実験期間内に槽内に流入したリン総量に対するリン回収量の割合である。回収率は電流密度の増加につれ上昇したが、電流密度が大きくなると頭打ちとなり、さらに電流密度の増加につれ減少する傾向がみられた。リン回収率は、本実験条件下で約 10~90%であった。ここで、リン回収率が大きい条件では沈殿物によるデットスペースにより、回収率が低く評価されている可能性がある。なお、次節で検討するリン除去速度は、リン回収率と同様な傾向にあった。

図-6は本実験条件下における単位電力量当りの HAP 回収量および槽容積当りの電力消費量を示したものである。図に示すように、電流密度の増加につれ、電力消費量は増加するが、回収量は逆に減少する傾向にあった。すなわち、本実験条件下では低電流密度条件ほど水電解反応がリン除去に効率良く関与していると考えられる。低電流密度条件のリン回収量は、本実験条件下で約 0.04 (g-P/Wh)であった。なお、我が国並びに諸外国の電力料金¹⁶⁾を参考にすると、通電コストは 1.4~8.0 US\$/kg-P となり、リン酸質肥料の流通価格 (例えば 5US\$/kg-P²⁾) の 0.3~1.6 倍程度に相当する。

4.3 リン除去速度とイオンフラックス

図-7は電極近傍における HAP 構成イオンのフラックスを式(4)~(6)より計算し、以下の式(8)より求めた単位電極面積当りのリン除去速度 (リン除去フラックス) の実測値と比較したものである。ここで、液本体の pH は高電流条件を除いて実験槽内ではほぼ中性域にあったことから pH=7.0 とし、またリン濃度は Runs 2, 3, 6, 7 の平均濃度 (TP=20 mg/L) とした。

$$J_p = \frac{C_{p,in} - C_{p,out}}{a \cdot \text{HRT}} \quad (8)$$

ここで、a は作用電極 (陰極) の比表面積、 $C_{p,in}$ と $C_{p,out}$ はリンの流入、流出濃度である。

計算に用いたパラメータを表-2 にまとめて示した。拡散係数は極限モル伝導率¹⁹⁾より計算し、液境膜厚さ(δ)

性付近であると、 HPO_4^{2-} と H_2PO_4^- が主成分となり、 PO_4^{3-} の比率(α_3)が極めて小さいためである。このことから、液中の PO_4^{3-} が電極面へ移動してHAPを生成していることは考え難い。

次に、水酸化物イオン、 Ca^{2+} 、 HPO_4^{2-} および H_2PO_4^- のフラックスを比較する。先ず、電流密度が低い条件($i < 0.02 \text{ mA/cm}^2$)ではOHイオンのフラックスが他のイオンのフラックスに比べて最も小さい。すなわち、このような低電流条件では Ca^{2+} や HPO_4^{2-} 等のフラックスは十分に大きく、水の電解反応(OHイオンの供給)がHAP生成を律速していると考えられる。なお、このことはリン濃度を15~40mg/L(図-3)としても同様である。

一方、電流密度が大きくなると(例えば $i > 0.05 \text{ mA/cm}^2$)、HAP生成には過剰のOHイオンが供給され、また、 Ca^{2+} イオンのフラックスも十分に大きい。しかしながら、 HPO_4^{2-} のフラックスは他の Ca^{2+} やOHに比べて最も小さい。また、このような条件下では陰極表面で炭酸緩衝系と同様に、以下のような電荷授受が生じていると考えられる^{13,17)}。

さらに、電流密度に対する図中のリン除去フラックスの実測値(J_p)および HPO_4^{2-} の計算値の傾向は、良く一致している。および電流密度に対する傾向をみると、両フラックスは良く一致している。つまり、電極表面に移動する HPO_4^{2-} は電極表面から供給されるOHイオンの一部を捕獲して PO_4^{3-} (および H_2O)になり、これが式(7)のHAP生成に使われていると考えられる。

以上から、式(7)のHAPの生成速度あるいはリン除去速度と電流密度との関係(図-7)をまとめると、

- ・電流密度が小さい条件では、HAP生成の律速段階は式(1)、(2)の電解反応(OHイオン供給過程)であり、他の構成イオンの供給速度は十分に大きい。

- ・電流密度が大きくなると、HAP生成に充分な Ca^{2+} およびOHイオンが供給されているため、律速段階は液中から電極面への HPO_4^{2-} の移動過程および式(10)による PO_4^{3-} への転換過程に移行する。

- ・ここで、 HPO_4^{2-} の移動速度は通電によって生ずる電位勾配により影響を受けるため、電流密度の増加によりリン除去速度およびHAP生成速度は減少する。

水酸化物イオンの供給は電流密度の増加により増加し、一方、 HPO_4^{2-} の移動速度は電流密度の増加により減少するから、リン酸除去速度あるいはHAP生成速度が最大値をとる電流密度が存在すると思われる。本実験条件では図-5, 7より、0.1~0.2mA/cm²に存在すると思われるが、このような条件下ではHAP生成に必要な量の10倍以上の水酸化物イオンが生成され、エネルギー消費量を増加させる要因になっている。エネルギー消費量を更に

減少させ、より効率的なリン除去・回収を行うためには、図-6の結果からわかるように、粒状電極^{12,17)}等を用いて単位容積当りの有効電極面積(および処理流量)を大きくし、電極電流密度を減少させることが有効であると考えられる。すなわち、比表面積の大きな電極を用いることにより、リン酸イオンの移動速度を増加させ、同時に電流密度を相対的に小さく設定することにより、リン酸移動速度とOH⁻生成速度を上手くマッチングさせることがさらなる効率向上に繋がると考えられる。

なお、本研究では合成排水を用いて、電気化学的リン除去速度およびHAP生成速度について検討した。HAP生成は排水中に炭酸イオンが存在する場合、炭酸カルシウムの析出により収率が低下する^{3,4,12)}ことが予想される。

このような場合には陽極を上流側に置き、水電解反応($\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$)を利用した脱炭酸工程を設けることも有効と考えられ、陽極および陰極ゾーンにおける炭酸イオンを含めた移動速度、晶析速度、平衡関係等に関する詳細な検討が今後必要である。また、リン除

表-2 計算に用いたパラメータ

Parameter	Value	Reference
a	1,510 (cm ² /L)	observed
HRT	3 (h)	#
δ	0.014 (cm)	#
Diffusivity		
Ca ²⁺	7.92 · 10 ⁻⁶ (cm ² /s)	19)
H ₂ PO ₄ ⁻	8.78 · 10 ⁻⁶ (cm ² /s)	#
HPO ₄ ²⁻	7.56 · 10 ⁻⁶ (cm ² /s)	#
PO ₄ ³⁻	6.12 · 10 ⁻⁶ (cm ² /s)	#
Distribution		
constant	pK ₁ =2.15 (-)	19)
	pK ₂ =7.20 (-)	#
	pK ₃ =12.38 (-)	#

図-7 実験値と計算値の比較

去・回収速度をより高精度で求めるためには槽内の流動状態の影響についても今後、検討が必要である。

5. まとめ

多重電極槽を用いてリン酸カルシウムを含む合成排水のリン除去・回収実験を行うと共に、電極近傍でのイオン移動速度と電流密度との関係について検討を行った。その結果、以下の知見が得られた。

1) リン除去速度およびリン回収率は電流密度の増加につれて上昇したが、電流値が大きくなると逆に減少する傾向がみられた。このことから、リン除去速度が最大となる電流密度が存在することがわかった。

2) XRD 分析により、電解槽内に析出し回収された物質の主要構成物質はヒドロキシアパタイト (HAP) であることがわかった。HAP は電極表面で生成され、その後剥離して槽下部に沈殿・堆積した。

3) リン除去あるいは HAP 生成は、電流密度が小さい条件では水電解反応による OH⁻イオン供給に、電流密度が大きい条件では電極表面での境界膜におけるリン酸一水素イオンの移動にそれぞれ律速されていることが示された。

4) 比表面積のより大きな作用電極を用いることにより、エネルギー消費量当りのリン除去・回収効率がさらに向上すると考えられた。

以上、本研究の多重電解槽におけるリン除去 (HAP 回収) と通電条件等に関する基礎的知見が得られたが、最適な設計・操作諸元を明らかにするためには、実排水も含めて電極近傍および装置全体に対するイオン移動速度、晶析速度、平衡関係に関する詳細な検討が今後必要である。

謝辞: 本研究の一部は、科学研究費 (24360219) の補助を得て実施した。

参考文献

- 1) 環境アセスメントの技術(1999)、環境情報科学センター、中央法規、546-597。
- 2) 国土交通省都市・地域整備局下水道部 (2010) 下水道におけるリン資源化の手引き、
http://www.mlit.go.jp/report/press/city13_hh_000105.html
(2012.10.25 閲覧)
- 3) 加藤文隆, 高岡昌輝, 大下和徹, 武田信生 (2007) 下水処理システムからのリン回収技術の現状と展望, 土木学会論文集 G, **63** (4), 413-424。
- 4) 田中俊博, 島村和彰 (2005) リン回収工程を有する下・廃水処理技術, 環境バイオテクノロジー学会誌, **4** (2),

101-108。

- 5) 黒田章夫, 滝口昇, 加藤純一, 大竹久夫 (2005) リン資源枯渇の危機予測とそれに対応したリン有効利用技術開発, 環境バイオテクノロジー学会誌, **4** (2), 87-94。
- 6) 森山克美(2004): 都市廃水からのリン回収技術の現状と展望, 水環境学会誌, **27** (10), 20-23。
- 7) 中島広樹, 榊原豊 (1999) 鉄電極を用いた新しいリン除去・回収法に関する基礎的研究, 環境工学論文集, **36**, 129-136。
- 8) 森泉雅貴, 廣瀬潤, 奥野公信, 辻裕伸, 中島淳 (2005) 鉄電解法による既設合併浄化槽のリン除去性能の向上, 水環境学会誌, **28** (2), 125-129。
- 9) Moussa, S. B., Maurin, G., Gabrielli, C., Amora, M. B. (2006) Electrochemical Precipitation of Struvite, *Electrochemical and Solid-State Letters* **9**_6_C97-C101。
- 10) Sahset, I., Yalcin, S. Y., Vahdettin, T. (2006) Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes, *Separation and Purification Technology*, **52**, 394-401。
- 11) 田中恒夫, 小池範幸, 佐藤孝志, 新井忠男, 平靖之 (2009) 電解法による畜産排水からのリン酸塩の回収, 水環境学会誌, **32** (2), 79-85。
- 12) 榊原豊 (2002) 多重電極系による新規水質変換プロセスの創出, 平成 11・12 年度 (基盤研究 (C) (2)) 研究成果報告書。
- 13) Sakakibara, Y., Nakajima, T. (2001) A novel multi-electrode system for electrolytic and biological water treatments: electric charge transfer and application to denitrification, *Water Research*, **35**(3), 768-778。
- 14) Sakakibara, Y., Joseph, R. V. F., Makram, T. S. (1994) Measurement of mass transfer coefficients with an electrochemical method using dilute electrolyte solutions, *Water Research*, **28**(1), 9-16。
- 15) 中井資 (1986) 晶析工学, 培風館。
- 16) 電気料金の各国比較について、資源エネルギー庁、電力・ガス事業部、平成 23 年 8 月、
http://www.enecho.meti.go.jp/denkihp/shiryo/110817koku_saihiyakuyouin.pdf (2012.10.25 閲覧)
- 17) Prosnansky M., Sakakibara Y., and Kuroda, M. (2002) High-rate denitrification and SS rejection by biofilm-electrode reactor combined with microfiltration, *Water Research*, **36**(19), 4801-4810。
- 18) Keating K.B. and Williams, J.M. (1976) The recovery of soluble copper from an industrial chemical waste, *Resource Recovery and Conservation*, **2**, 39-55。
- 19) 化学便覧 (1993) 基礎編 改訂 4 版、日本化学会、丸善。

(2013.5.24 受付)

High Efficient Phosphate Removal and HAP Recovery by a Multi-Electrode System

By Hiroaki YOSHINO¹, Vo Huu Cong¹, and Yutaka SAKAKIBARA¹

¹Dept. of Civil and Environmental Engineering, Waseda University

Continuous experiments for phosphate removal and recovery from a synthetic wastewater containing calcium phosphate were carried out using an electrolytic reactor equipped with a multi-electrode system. Experimental results demonstrated that phosphate was removed by deposition of aggregates in reactor. In addition, it was found that removal rates and recovery rates of phosphate increased and, after reaching their maximum values, decreased with an increment of applied electric current. Deposit in reactor was recovered and was identified as hydroxyapatite (HAP) from XRD analysis. Furthermore, from comparisons of observed and calculated ions fluxes, it was shown that removal rates of phosphate had a maximum value at a certain electric current density and were controlled by either electrolytic production of hydroxyl ion or mass transfer of hydrogen phosphate ion depending on applied electric current density. Moreover, it was considered that the removal and recovery performance could be enhanced by using working electrodes having larger specific surface area.