粒子群電極を用いた電気分解法による廃水処理*

諸 岡 成 治**・草 壁 克 己**
加 藤 康 夫**

Waste Water Treatment with Three-Dimensional Electrodes

Shigeharu MOROOKA, Katsuki KUSAKABE
and Yasuo KATO

1. 緒 言

1.1 電解法による廃水処理の原理

図1は銅などの金属イオンを含む廃水中に不溶性の電極を挿入し、電解反応を行う場合の模式図である。外部の電源から出た電流は電極（電子伝導体）から電解液（イオン伝導体）中に入り込み、対向する電極の表面で再び電極中に戻って一巡する。電極と電解液中では電荷の担い手が異なるので、電流が流れるためには電極表面で電荷の受け渡し、つまり電極反応が起こる。電極から電解液相に向けて電流が流れる極（アノード、陽極）では電極相に電子を残して電解液中に正の電荷を持つイオンが増加するか、負の電荷を持つイオンが減少する反応（酸化反応）が起こる。一方、電解液から電極に向けて電流が流れる極（カソード、陰極）では電極相から電子をとって、電解液中に正の電荷を持つイオンが減少するか、負の電荷を持つイオンが増加する反応（還元反応）が起こる。図1では、カソードで金属の析出又は水素の発生が、アノードでは溶解している有機物の酸化又は酸素の発生がそれぞれ起こる。どのような反応が優先するかは電極の電位、電極の性質、電解液中に含まれる物質などによって決まる。いずれにしても電解で生成する物質の量は電解槽を流れた電気量に比例する。例えば銅イオン (Cu^{2+}) を還元して1モルの金属銅を作るためには、およそ $2 \times 96500 \text{ C}$ の電気量を要する。およそ 96500 C mol^{-1} はファラデー定数と呼ばれる量である。

電解液本体中では電極反応は起こらない（電極で生成したイオン種が液本体中での均相反応に関与することなどがある）ので、アノードとカソードの間隔を必要以上

図1 電解法の概念図

に大きくするのは意味がない。イオンが極間を動いて行くのに要するエネルギーはかなり大きい。廃水を処理する場合は液抵抗が大きいことがあり、液の導電率を増加させるために支持電解質を添加することが許されないため、省エネルギーの立場から極間隔をできるだけ狭くすることが肝要である。

電極表面積当りに流れる電流は電流密度、 j 、と呼ばれる。電極端子間電圧を理論分解電圧に保っても電極反応は進行しない。電流密度が有限の値となるには平衡状態の電極電位よりも余分な電圧、過電圧 η 、を加える必要がある。 j と η との関係は次のようになる。

$$j = j_0 \left\{ \exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) - \exp \left(- \frac{(1-\alpha) n F}{RT} \eta \right) \right\} \quad (1)$$

ここに、 j_0 は交換電流密度、 α は透過係数、 n は電荷数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。式(1)は反応物質が電極表面に十分供給されていることを前提としている。もし反応物質が希薄で、電極表面への拡散が律速段階になると、過電圧を増しても電流密度は次式で与えられる限界に達してしまう。

* 昭和58年6月9日本会第70回例会において発表

** 九州大学工学部応用化学科
昭和58年4月4日受理

表1 電解酸化による COD 処理

反 応 物 質	電流効率	反 応 物 質	電流効率
ニトリロ三酢酸	40~60%	グリコール酸ナトリウム	50~70%
グルコン酸ナトリウム	40~60	ブドウ糖	20~30
EDTA・2Na	80~95	亜鉛メッキ光沢剤	25~40
酒石酸ナトリウム	45~65	ホルマリン	40~60
サルチル酸ナトリウム	60~75	ギ酸	75~90
イミノ二酢酸	45~60	メタノール	85~95
シュウ酸	85~95	酢酸	分解率小
クエン酸ナトリウム	60~75	DBS	分解率小

図2 複極性電解槽

$$j = nFkc \quad (2)$$

ここに、 k は物質移動係数、 c は反応物質の液本体中の濃度である。

なお、電流が流れても目的とする反応が起こるとは限らない。水の分解などの副反応が進行するからである。電流効率は次式で与えられる。

$$C_e = (\text{実際に反応した物質質量}) / (\text{理論反応量}) \quad (3)$$

表1には二酸化鉛をアノードとして用い、各種水溶性有機物を電解酸化した時の電流効率を示す¹⁾。電解酸化はイオン性有機物の COD 低減に有効と言える。

1.2 電極表面積の増大

電極反応は電極表面でのみ起こる不均一相反応であるから、電解槽単位体積当りの処理量を増すためには電極表面積を大きくする必要がある。実際には、カソードとアノードから成る単位電解槽の厚さをなるべく薄くして交互に多数個重ね合わせて設置することになる。複極式電解槽では図2に示すように一枚の電極の片側がアノード、他の側がカソードとして作動している。アノードとカソードは異種金属を張り合せてある場合もある。図2では電流が一巡する間に4回の電極反応が起こるため、見かけ上電流効率は $4C_e$ となる。ただし、複極式電解槽全体にかかる電圧は単位電解槽にかかる電圧の4倍になるので、単極式電解槽と比べて名目上の必要電力量に差はないが、電源のコスト、運転管理などに長短がある。

電極表面積を増すもう一つの方策は、電極自体を多孔

質にすることである。しかし、高度に微細な構造の電極は、複雑な化合物である廃水の処理には適しない。そこで、数 mm 以下のサイズの粉粒体を槽内に充てん又は流動化し、これらの表面を電極として使用することが考えられる。

2. 単極性粒子群電極

2.1 単極性粒子群（ベッド）電極の概念

金属やグラファイトなどの導電性が高い粒子をアノード室に充てんする。この時粒子相は不連続体であるが比抵抗 ρ_m を有する均一相と見なして簡単化する。(図3) ρ_m は粒子間の接触抵抗、充てん状態、粒子自体の比抵抗などによって決まる。一方、電解液相の比抵抗 ρ_s は次式で近似できる。

$$\rho_s = \rho_0 \epsilon^{1.5} \quad (4)$$

ここに、 ρ_0 は電解液自体の比抵抗、 ϵ は液相の占める体積割合である。

単極性粒子群電極中の電位と電流の分布は、槽内の反応物の濃度が均一な場合、

- 電解液相でのオームの法則
- 粒子相でのオームの法則
- 電荷の保存則
- 電極表面での電気化学反応速度式（物質移動支配の場合は物質移動係数の相関式）

を連立させることによって求められる。槽内で反応物の濃度分布がある場合には

- 電解液相中の物質収支式

が必要である。また、流れ系の場合は機械的条件として

- 圧力損失の式

図3 2相モデルによる簡化

を考慮しなければならない。なお、球状粒子の場合電解槽単位体積当りの電極表面積, a , は次式となる。

$$a = 6(1 - \epsilon) / d_p \quad (5)$$

ここに, d_p は粒子の直径である。

2.2 単極性固定層電極

粒子相比抵抗が小さい場合は槽内の電位分布は図4の(a)のようになる。対極に近い隔膜の位置で液相と粒子相の電位差, $|\phi_s - \phi_m|$, が最大となり, 場合によっては物質移動速度が律速段階となる。Trainham ら²⁾ はグラファイト粒子を充てんした電極を用いて種々の金属イオンの回収を行っている。彼らは電解槽出口の金属イオン濃度を規準値以下にするために, 極めて遅い速度で液を流し, 電解速度が物質移動律速となっている条件で操作した。このような装置を設計する場合は, 低レイノルズ数領域での物質移動と液の混合を正しく推定する必要がある。この問題については Miyauchi ら³⁴⁾ の研究がある。

なお, 固定層電極を用いて金属の回収を長時間行くと析出した金属により層が閉塞する。そのため, 一時的に運転を中止し, 極性を変換して金属を再溶解させなければならない。これに対し Kim ら³⁾ は直径 $8\mu\text{m}$ の炭素繊維を充てんした電極を用い, メッキ廃液の金属除去を行ったところ, 単位体積当りの電極表面積が $100 \sim 3000 \text{ cm}^2/\text{cm}^3\text{-bed}$ であり, しかも空間率が0.95以上であるので長時間の運転が可能であったと報告している。

Lestrade ら⁶⁾ も同様な実験を行った。なお, 単極性固定層電極については Newman と Tiedeman⁷⁾ の総説がある。

2.3 単極性流動層電極

流動化の始まり 図5に示すように, 流体中に置かれ

図4 単極性粒子群電極内の電位分布, 0は平板電極, 1は隔膜の位置を示す。

図5 流動化の始まり

た1個の粒子の重力と上向きに流れる流体による抗力とが釣り合う流速が終端速度 u_t である。粒子群中を流体が流れる時には圧力の損失が生ずる。圧力損失, ΔP , は流体の流速, U , とともに増加するが, やがて粒子にかかる重力と抗力とが釣り合う。

$$\Delta P / L = (1 - \epsilon)(\rho_p - \rho)g \quad (6)$$

ここに, L は流動層の高さ, ρ_p は粒子の密度, ρ は流体の密度, g は重力の加速度である。図6は流動層が流動化開始速度, U_{mf} , と終端速度までの範囲で維持されることを示す。流動化開始速度については正確な相関式がある⁸⁾。流体の流速, U , を増して行くと層は膨張する。Garside ら⁹⁾ によれば流動層の空間率は次式で表わされる。

$$U / u_t = \epsilon^m \quad (7)$$

ここに, m は2.7~5.1の範囲の値でレイノルズ数 ($d_p u_t \rho /$

液一固系流動層の範囲

図6 流動層の圧力損失

μ) が大きい程小さくなる。 μ は液の粘度である。 $U \rightarrow u_t$ となれば $\varepsilon \rightarrow 1$ となってすべての粒子は系外に飛び出ししてしまう。

流動層内の粒子は一個所に静止しているのではなく、常に衝突と移動を繰返している。流動層内の液体も固定層に比べるとずっと激しく混合している。また、流動化状態を維持するため流体を流し続ける必要があるから、〔流動層出口濃度/入口濃度〕の値を小さくすることは困難である。むしろ、液を循環させて一定の濃度になった後に放流するのが得策である。図7に示すように、金属が析出して生長した粒子を連続的に排出し、同時に種粒子を供給することも可能である。ガスが発生する系でも粒子の攪乱作用によって脱気泡が容易に起こる。

流動層電極は以上のような特長を有するが、流動状態を維持しなければならないことは欠点でもある。特に金属の析出を伴う時は付着による粗大粒子の発生を防止する必要がある。

粒子側比抵抗の測定¹⁰⁾

単極性流動層では ρ_m 以外の特性値は既往の研究から推算することが可能である。そこで ρ_m を実測するとともに、その値を小さくする手段を考えた。実験装置は図7と同様な矩形流動層電極である。寸法を表2に示す。反応系には硫酸を支持電解質とした硫酸銅からの銅の電析反応を用いた。流動化粒子には平均径 0.12~0.67 mm に分級した銅粒子、及び 0.79 と 1.03 mm の銅メッキガラス球を使用した。まず、電解液相と粒子相の電位差 $|\phi_s - \phi_m|$ の分布を測定した。別に単極性固定層電極を用いて交換電流密度と透過係数を求めた。以上のデータを a)~d) に関する基礎式に代入して未知数 ρ_m を計算した。また流動層中に不活性ガスを吹込み、気一液一固系3相

F. Coeuret: J. Appl. Electrochem., 10, 687 (1980)

図7 単極性流動層電極

表2 使用した流動層電極の寸法
(カソード室)

	Cell (1)	Cell (2)
Total height (above distributor) [m]	0.65	0.2
Width [m]	0.15	0.04
Thickness [m]	0.02	0.01, 0.017, 0.03
Area of feeder [m ²]	0.009, 0.015, 0.03	0.004
Fluidized bed height [m]	0.06, 0.1, 0.2	0.1

流動層として同様実験を行った。

図8は単極性流動層電極内の電位分布を示す。図中の E は流動層の膨張率であり、次式で与えられる。

$$E = (\text{流動層高}/\text{静止層高}) - 1 \quad (8)$$

x/L は平板電極と隔膜の距離 L で無次元化した電流方向の座標であり、0は平板電極、1は隔膜の位置を示す。 $|\phi_s - \phi_m|$ の値は平板電極と隔膜の位置で大きく、中央部近辺で小さくなる。ただし、 ρ_m の値は L の影響をほとんど受けない。図9に示すように、全粒子表面積当りの電流密度は L が大きくなるに従って減少する。従って流動層電極は L が小さい程効率が高いことになるが、余り層が薄いと流動状態が悪化する恐れがあり、流動層のメリットがなくなる。また膨張率が小さい程 ρ_m が小

図8 液一固系単極性流動層電極内の電位分布¹⁰⁾

図9 全粒子表面積当りの電流密度と層厚さの関係¹⁰⁾

さいが、膨張率が10%以下ではやはり流動状態が悪化する。図10には ρ_m と E の関係を示す。液-固系流動層電極の ρ_m は次の実験式で表わされる。

$$\rho_m = (6 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4}) E^{2.0} \quad (9)$$

ここに、 ρ_m は $\Omega \cdot m$, E は%で表わすものとする。不活性ガスを吹込むことによって ρ_m は減少し、層内の混合も激しくなる。図10には液-固系の ρ_m に比べて気-液-固系の値は10~30%小さくなることを示す。

粒子相の比抵抗は次の機構により定まる (図11)。

- 1) 一部の粒子が互に連絡
 - 2) 粒子表面の電気二重層中に電荷を蓄積して移動
- 流動層の膨張率が小さい範囲では 1) が支配的であり、膨張率が大きくなると 2) が支配的となる。Kreysa¹¹⁾ は

図11 粒子相の伝導機構

2) の機構による ρ_m を次の実験式で与えた。

$$\rho_m = 0.159(E+1)^{1/3}\{(E+1)^{1/3}-1\} / (1-\epsilon)/(v_p C_F) \quad (10)$$

ここに、 ρ_m は $\Omega \cdot m$ の単位、 E は比率で表わす。 v_p は $m \cdot s^{-1}$ の単位で表わした粒子の変動速度、 C_F は $F \cdot m^{-2}$ の単位で表わした電気二重層容量である。 $v_p \approx U$, $C_F = 0.1 \sim 0.2 F \cdot m^{-2}$ とすると膨張率が1.3~1.4の範囲では ρ_m の実測値とかなり一致する。

3. 複極性粒子群電極

3.1 複極性粒子群電極の概念

2枚の平板電極間に活性炭ペレットを充てんし、電極間に直流電圧をかけると、粒子と粒子間の接触抵抗が大きければ個々の粒子は図12のように分極する。粒子の両端はそれぞれアノードとカソードとなり、図2に示した複極式電解槽に似た挙動を示す。複極性粒子群電極は図2の電極に比べて

- 1) 粒子を用いるため電極表面積が大きい
- 2) 電解槽の構造が大幅に単純化する

などの特長を有する。しかし槽内の仕切りがないために

- 1) 無効な電流が流れ電力効率が低下する
 - 2) アノードとカソードで生成する物質が混合する
- などの欠点がある。複極性粒子群電極を設計する際には電極反応に有効な電流と無効な電流を定量化することが最も重要である。

図13にはペレット状充てん物を用いた時の、隣接する

図10 粒子側比抵抗の測定値¹⁰⁾

図12 複極性粒子群電極内の粒子の分極状態

ペレット周辺の電気抵抗の等価回路を示す。 R_b は空間にある液の抵抗, R_f は複極化した面に挟まれた液の抵抗, R_{ra} と R_{rc} は物質移動過程を考慮したアノードとカソードの反応抵抗, R_c はペレット同志のショート抵抗である。Case 1 を単純化すれば Case 2 及び 3 が得られる。

3.2 複極性固定層電極^{12,13)}

実験装置 2種類の電解槽を用いた。Cell 1 は横巾 4 cm, 高さ (H) 2 cm の白金板を 8 cm の間隔 (L) で対向して設置した電解槽であり, 電極間には 3 種のサイズのフェライトペレット (1, 2, 4 mm) を充てんした。

Case 1. general model

Case 2. $R_c \rightarrow \infty$, $R_{f1}/2 < R_{f2}$ and R_{f3}

Case 3. $R_c > R_{f3}$, $R_{f1}/2 > R_{f2}$ and R_{f3}

図13 隣接するペレット周辺の電気抵抗の等価回路¹²⁾

Cell 2 は横巾 10 cm, 高さ 10 cm の白金メッキチタン板を 10 cm 間隔で設置したもので, ペレットサイズは 6 mm である。いずれも電解液は上向きに流した。充てん方式は図14に示す 3 種とした。フェライトの比抵抗は $5.1 \text{ m}\Omega \cdot \text{m}$ であり, 接触抵抗は非常に大きい。電解液は硫酸銅水溶液 ($0.01 \sim 0.02 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) であり, 硫酸及び硫酸ナトリウムを添加して液の導電率を $0.16 \sim 2.1 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ に変えた。ペレット内を流れて直接反応に関与するファラデー電流を測定するために, ペレットを半分に分断し, 各半分の切断面にリード線をハンダ付けした銅板を導電性接着剤で接着し, さらにこれらを元の形状となるようにエポキシ樹脂で接着した複合プローブを作製した。

図15は規則充てん (b) した場合の分極曲線である。複合ペレットを用い測定したファラデー電流を外挿して求めた分解電圧, E_d , は次式による計算値と一致した。

$$E_d = \{1 + L(1 - \epsilon)^{1/3} / d_p\} e_d \quad (11)$$

ここに, L は電極間の距離, ϵ は空間率, d_p はペレットのサイズ, e_d は 1 個のペレットで測定した分解電圧である。また, 槽内の電流経路は図13の Case 3 で良く表現できる。不規則充てん時には銅の電析に伴って隣接するペレットがショートするので, 複合ペレットで測定した電流はファラデー電流とショート電流の和となる。この点を考慮すれば, 電流経路はやはり図13の Case 3 で表わすことができた。

図16は電流密度に及ぼすペレットサイズの影響を示す。ペレットサイズが大きくなると電極表面積は小さくなるが, 複極化させるための槽電圧が低くなるから無効なバイパス電流は小さくなる。

電流効率, C_e , と消費電力量, E_c , は次式で与えられる。

$$C_e = \Delta m n F / I_t t \quad (\times 100\%) \quad (12)$$

$$E_c = I_t E t / \Delta m \quad (13)$$

ここに, Δm は反応した物質質量の変化, n は電荷数, F はファラデー定数, I_t は全電流, t は反応時間, E は槽電圧

図14 ペレットの充てん法¹²⁾ 図15 規則充てん(SS型)層内の電流経路¹²⁾ 図16 電流密度とペレットサイズの関係¹²⁾ 図17 電流効率と消費電力量に及ぼすペレットサイズの影響¹²⁾

図18 消費電力量の最小値と液の導電率の関係

である。図17の実線はショート電流が無視できる反応初期の値、破線はショート電流がある場合である。反応初期にはペレットサイズが大きいと消費電力量は小さいが電流効率は上がらない。しかしショート電流が流れるようになるとペレットサイズが大きい程、電流効率、消費電力量ともに有利になる。

図18は消費電力量の最小値と液の導電率の関係である。複極性固定層電極は導電率が小さい電解液の場合に適していることが示される。

3.3 複極性流動層電極

流動化した粒子も複極化させることができる。この場合は比較的大きな粒子を流動化するためがあるので、所要動力の点から見て密度の大きい粒子は不適當である。また、粒子はランダムな運動をするから、金属の電析のような可逆反応には適用できない。図18には Goodridge ら¹⁴⁾ の測定結果を示した。最小消費電力量は操作形式、反応、電解液の導電率などの複雑な関数となる。

4. 結 言

粒子群を用いた3次元(ベッド)電極は、単極性・複極性、固定層・流動層、液一固系・気一液一固系、など

の組合せにより種々な形式をとる。一方、廃水中の汚染物質は重金属イオン、分解可能な無機イオン、有機イオンの多種にわたり、濃度レベルや液の導電率も同じではない。従って、対象とする廃水の化学的性質と処理内容を把握し、最適な装置と操作方法を選択することが肝要である。なお本稿では触れなかったが、電極材料の選択は電解操作にとって最も基本的な事項であることを指摘しておきたい。この点については専門書を参照されたい¹⁵⁾。

参 考 文 献

- 1) 福田正：第16回研究交流セミナー，化学工学協会東海支部，p. 34(1982)
- 2) Trainham, J. A. and J. Newman : J. Appl. Electrochem., **7**, 287 (1977)
- 3) Miyauchi, T., T. Kikuchi and K. -H. Hsu : Chem. Eng. Sci., **31**, 493 (1976)
- 4) Miyauchi, T. and T. Kikuchi : *igid.*, **30**, 343 (1975)
- 5) Kim, B. M. and J. L. Weininger : Environmental Progress, **1**, 121 (1982)
- 6) Lestrade, C., P. Y. Guyomar and M. Astruc : Environmental Technol. Letters, **2**, 409 (1981)
- 7) Newman, J. and W. Tiedeman : Adv. in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, **11**, 353 (1978)
- 8) Kunii, D. and O. Levenspiel : "Fluidization Engineering", p. 73, John Wiley & Sons, New York (1969)
- 9) Garside, J. and M. R. Al-Dibouni : Ind. Eng. Chem, Process Des. Dev., **16**, 206 (1977)
- 10) Kusakabe, K., S. Morooka and Y. Kato : J. Chem. Eng. Japan, **14**, 208(1981)
- 11) Kreysa, G. : Electrochim. Acta, **25**, 813 (1980)
- 12) Kusakabe, K., S. Morooka and Y. Kato : J. Chem. Eng. Japan, **15**, 45 (1982)
- 13) 木村岳司：九州大学卒業研究 (1983)
- 14) Goodridge, F., C. J. H. King and A. R. Wright : Electrochim. Acta, **22**, 1087 (1977)
- 15) 高橋正雄，増子昇：“工業電解の化学”，p. 176，アグネ，東京 (1979)