

# VOCs汚染水の電気化学的浄化の基礎的検討

三浦俊彦 久保博

## Electro-chemical Remediation of VOC Contaminated Water

Toshihiko Miura Hiroshi Kubo

### Abstract

Volatilization loss and adsorption with activated carbon are generally used for remediation of water contaminated with volatile organic chlorinated compounds (VOCs). Recently, decomposition treatment by oxidation-reduction has been developed. Electric dechlorination (EDEC) also decomposes and makes VOCs innocuous by oxidation-reduction at the surfaces of electrodes. The authors studied fundamental decomposition characteristics of EDEC by batch and column tests using trichloroethylene (TCE) as a VOCs. The results show that EDEC decomposes TCE in still and flowing water, and the reaction is controlled by the quantity of electricity for still water, and electric current and water velocity for flowing water. We made a complex electrode equipped with conductive porous fillers between electrodes and performed column tests. It was shown that the decomposition rate increased when using the complex electrode and the effect was verified by a full size experiment.

### 概要

現在、水中の揮発性有機塩素化合物（VOCs）の浄化方法は、VOCsの揮発性を利用した揮散法や、活性炭吸着法が一般的である。最近では、酸化還元反応を利用したVOCsの分解技術が提案されており、本研究対象である電氣的脱塩素分解法（EDEC）も、通電による電極表面の酸化還元反応により、VOCsを脱塩素分解・無害化する。筆者らは、VOCsの一種として主にトリクロロエチレン（TCE）を使用し、水槽パッチ実験とカラム通水実験により、EDECの基礎的な分解特性の調査を行なった。その結果、静水・動水条件下ともに、EDECはTCEを分解することが可能であり、静水下では投入電気量、動水下では電流値と通水速度が反応を制御することが明らかとなった。また、電極間に導電性の多孔性充填材を装着した複合型電極を用いることにより、分解効率が増加することが確認され、実規模スケールの実験においてもその効果が検証された。

### 1. はじめに

近年、工場跡地の再開発等に伴い、揮発性有機塩素化合物（VOCs）による汚染地盤が発見され、大きな社会問題となっている。当社を始め同業他社あるいは他業界の多くの会社で、浄化技術の開発が進められているが、現場によって汚染状況が異なることや、その規模が大きいため、よりコストの安い、汚染状況に応じた新技術の開発が求められている。

水中VOCsの浄化方法としては、VOCsをガス化させて回収する揮散法や、活性炭吸着法が一般的である。これらの方法は、簡易で手法が確立しているが、VOCsそのものを減少させるのではなく、回収・除去する技術である。したがって、高濃度汚染水を処理した場合は、活性炭等の回収用材料に負荷がかかるため、ランニングコストが増加する傾向にある。

一方、回収用材料を用いない方法として、酸化還元反応によるVOCsの分解技術が提案されている。鉄粉を用いた分解技術もその一例である<sup>1)</sup>。この方法は、安価で簡便といった利点を持つが、分解速度が遅いことや、処理環境によっては長期反応性を維持できない等の欠点がある。

そこで筆者らは、VOCs分解技術の一つとして、電気分解を利用した脱塩素分解技術（Electric Dechlorination：EDECと略す）についての基礎研究を実施した。本報では、EDECの原理とバッチ実験、カラム実験による基礎分解特性を調べた結果を述べるとともに、多孔性充填材複合型電極による分解効率向上の検討や、EDECの処理条件の整理を行った結果を報告する。

### 2. 電氣的脱塩素分解法（EDEC）の原理

少量の電解質を含む水中に直流電流を流すと、主に以下3つの現象が起こる。(1)電気泳動により、水中の陽イオンは陰極へ、陰イオンは陽極へと移動する。(2)水の電気分解が起こり、陽極側は酸性に、陰極側はアルカリ性になる。(3)ジュール熱が発生し、水温が上昇する。

EDECによるVOCsの分解は、(2)と類似の現象である。Fig. 1に原理の概要を示す。VOCsは酸化還元反応を受けやすい性質があるため、水と同様に電気分解される。具体的には、陰極では還元されて、VOCs中の塩素が水素と置き換わる。陽極では酸化反応が起こり、VOCs中の塩素が酸素や水酸基、カルボキシル基と置き換わり、分解さ

れる。これらは、既存技術の鉄粉を用いた還元反応、過マンガン酸カリウム<sup>2)</sup>や光を利用した酸化分解<sup>3)</sup>と基本的には同様の反応である。

Fig. 2にVOCsの一種であるトリクロロエチレン(TCE)を対象として、EDECによる分解経路の推定を示す。EDECでは、酸化と還元が同時に起こっているため、分解経路は明らかにすることは難しい。実際は分解により様々な有機物が発生すると思われるが、脱塩素反応であるため、有害な有機物が生成される可能性はない。

### 3. 水槽バッチ実験

#### 3.1 実験方法とケ - ス

VOCsの一種であるTCEを対象として、EDECによる水中TCEの静水条件下での変化を調査した。また、分解効率への影響因子を調べ、最適処理条件を調査した。

Fig. 3に装置の概要を示す。ガラス製水槽にTCE水溶液を4L入れた後、チタン丸棒電極を電極間距離が10cmとなるようにセットした。通電条件は次の通りである。電流：直流0.02～0.1A、通電時間：4～240h、TCE初期濃度：1～100mg/L、電気伝導度：0.2dS/m。溶液は通常静置としたが、攪拌の影響を調べるため、溶液を攪拌した実験も行った。また、電気伝導度の影響を調べるため、電気伝導度を0.8dS/mと大きくした実験も行った。

次に、陰極と陽極それぞれにおける反応を調べるため、両極の溶液を塩橋で隔てた実験を行った。Fig. 4に装置の概要を示す。ガラス製水槽にTCE水溶液を両極合わせて0.5L入れた後、上記と同じ電極を電極間距離が5cmとなるようにセットした。通電条件は次の通りである。電流：直流0.02～0.1A、通電時間：24h、TCE初期濃度：100mg/L、電気伝導度：0.2dS/m。

両実験とも、TCE水溶液は、電解質として塩素を含まない塩とTCEを一定量添加し攪拌混合して作成した。また、TCEの揮発による誤差を避けるため、装置全体を4の低温恒温槽に入れた。通電後に水溶液を採取し、TCE濃度や塩化物イオン濃度等の測定を行った。

#### 3.2 結果と考察

Fig. 5に、通電における電気量とTCE残存率、塩素化率の関係を示す。TCE残存率は、初期濃度に対する比である。TCE塩素化率は、処理液中の塩化物イオン量をTCE量に換算し、初期濃度に対する比で表した値である。TCE残存率は、電気量が大きいほど減少する傾向があった。したがって、EDECはTCEを減少させることが可能であり、電気量とTCE残存率の間には一定の関係が成立することがわかった。TCE塩素化率は、電気量が大きいほど増加する傾向があった。この傾向は、残存率の傾向をほぼ逆さにした形状を示しており、TCEの減少が脱塩素反応によるものであることを示している。TCEの収支をみると、それぞれ対応する残存率と塩素化率の合計は40～100%であった。これは、通電時に生成した塩化物イオンが、一部陽極において塩素ガスとして揮散したこと等が原因

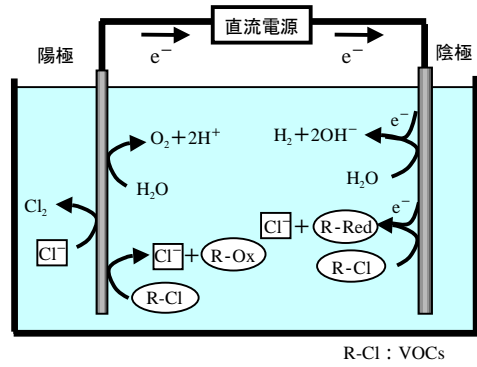
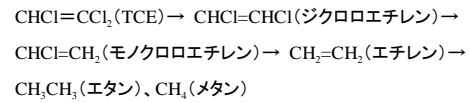


Fig. 1 EDECの原理

Concept of EDEC principals

陰極(還元反応)



陽極(酸化反応)

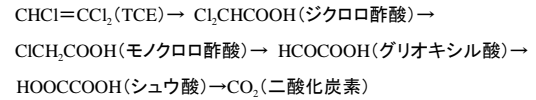


Fig. 2 EDECのTCE分解経路

Decomposition Process of VOCs by EDEC

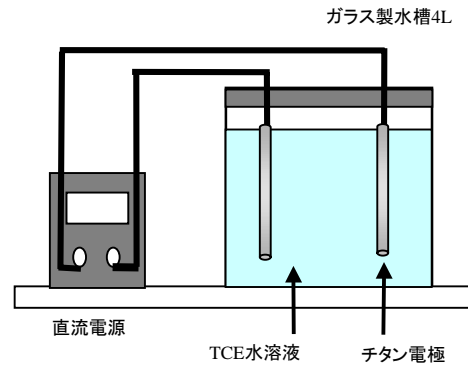


Fig. 3 水槽バッチ実験の装置

Apparatus of Batch Test Using Water Tank

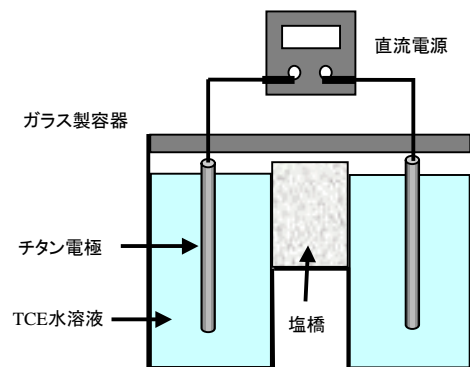


Fig. 4 水槽バッチ実験(隔膜有)の装置

Apparatus of Batch Test Attached with Diaphragm

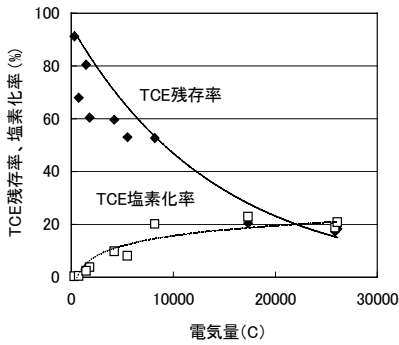


Fig. 5 電気量とTCE残存率の関係  
Relationship Quantity of Electricity  
and TCE Residual Rate

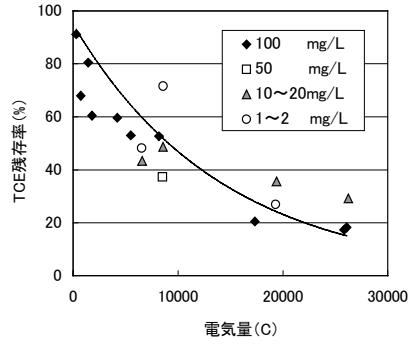


Fig. 6 TCE初期濃度の影響  
Influence of Initial TCE Concentration

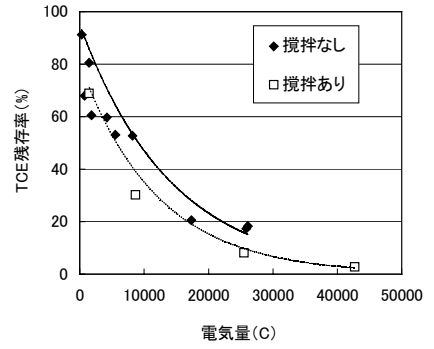


Fig. 7 攪拌の影響  
Influence of Agitation

と考えられる。なお、処理後のpHは、処理前よりも僅かにアルカリへと変化したが、大きな差はなかった。

Fig. 6に、初期濃度を1~100mg/Lと変えた場合のTCE残存率を示す。TCE残存率と電気量の関係は、濃度の大小に関わらずほぼ一定であった。これは単位電気量当りのTCEの減少が、濃度が高いほど大きいことを示している。

Fig. 7に、攪拌をした場合におけるTCE残存率を示す。TCE残存率は、同一電気量において、攪拌をした方がやや小さい値を示した。したがって、攪拌により電極との接触機会を増やすことは、除去効率（単位電気量当りの除去率）を上げる方法として有効と判断される。

Fig. 8に、電気伝導度を0.8dS/mと大きくして通電した場合のTCE残存率を示す。TCE残存率は、電気伝導度を変えても同程度の値を示した。したがって、電気伝導度は、EDECの除去効率に影響を及ぼさないと考えられる。

以上の結果から、水槽バッチ実験のTCE残存率と電気量の関係は、以下の簡単な実験式で表される。

$$\ln \frac{C}{C_0} = -KE \quad (1)$$

ここに、 $C/C_0$ ：TCE残存率、 $K$ ：実験定数、 $E$ ：電気量  
溶液の攪拌は、(1)式の実験定数 $K$ に影響する。

Fig. 9と10に、陰極と陽極を塩橋で隔てた場合の、TCE残存率、塩素化率と電気量の関係を示す。TCE残存率は、陰極側と陽極側ともに電気量とともに減少する傾向がみられた。したがって、EDECは両極でTCEを減少させることがわかった。TCE塩素化率は、電気量とともに増加する傾向がみられ、TCEの減少が脱塩素反応によることを示している。陽極側では、TCE塩素化率が40%まで増加した後、減少する傾向がみられたが、これは塩素ガスとして揮散したことが原因と考えられる。隔膜のある場合は、前述の隔膜のない場合と比べて、少ない電気量でTCEが減少したが、これは試料液量が異なる等の実験条件の差である。なお、通電後の溶液を一部採取し、塩素が2個あるVOCsの環境基準物質（ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1-ジクロロエチレン、シス1,2-ジクロロエチレン）の濃度を確認したが、いずれも環境基準値以下であった。

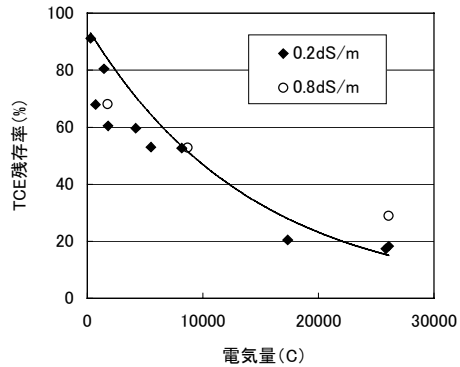


Fig. 8 電気伝導度の影響  
Influence of Electric Conductivity

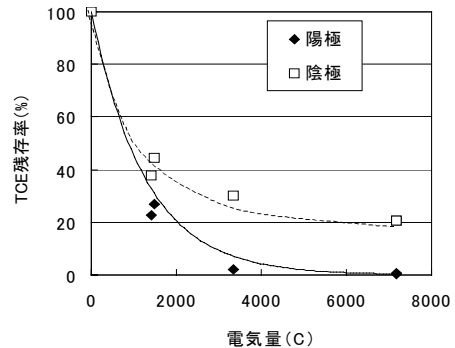


Fig. 9 TCE残存率の変化  
Change of TCE Residual Rate

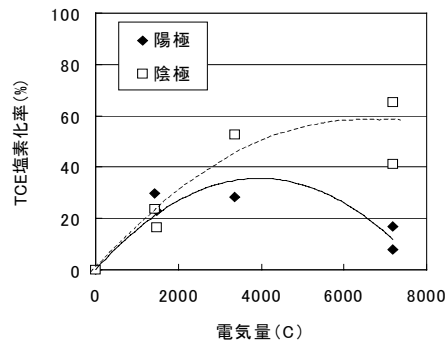


Fig. 10 TCE塩素化率の変化  
Change of Conversion Rate from Cl ion to TCE

#### 4. カラム通水実験

##### 4.1 実験方法

動水条件における通電処理効果とその特性を調査した。

Fig. 11に実験装置の概要を示す。ガラス製の円筒カラム（直径100mm、高さ200mm）内に、陰極と陽極を電極間距離が1cmとなるようにセットした。陰極はステンレス製金網を、陽極は白金メッキ金網を使用した。VOCsとしては主にTCEを使用した。テトラクロロエチレン（PCE）と1,1,1-トリクロロエタンも使用した。通電・通水条件は以下の通りである。電流：直流0.05～0.8A、通水速度：カラムの下部から上部へ向けて3～12mL/min、VOCs初期濃度：5～200mg/L。通水中は、一定時間ごとに処理液を採取し、VOCs濃度等を測定した。

##### 4.2 結果と考察

Fig. 12に、TCE50mg/Lの溶液を0.8A、3mL/minで通電・通水した場合の、TCE残存率と塩素化率を示す。TCE残存率は、通電開始とともに減少し、時間が経過するにつれて一定の値を示した。したがって、動水条件下でもEDECによるTCEの除去が可能であることがわかった。一方、TCE塩素化率は増加しており、脱塩素反応が起きていることを示している。

Fig. 13, 14, 15に、電流値、通水速度、TCE初期濃度と残存率の関係を示す。Fig. 13と14から、TCE残存率は、電流値が高いほど、通水速度が遅いほど低くなる傾向を示した。残存率が最も低かったのは、0.8Aで3mL/minの場合の15%であった。なお、結果図は省くが、PCEや1,1,1-トリクロロエタンでも同様の結果を示した（残存率約20%）。Fig. 15から、TCE残存率は、初期濃度の大小に関わらずほぼ一定の値を示した。これは、静水条件下の実験結果でもみられた現象であり、濃度が高いほど分解量が増加することを示している。

本実験におけるTCE残存率は15%であったが、この場合、初期濃度条件によっては、地下水環境基準値（TCEでは0.03mg/L）を満足できない場合もある。そこで、さらに残存率を下げるため、2回繰り返して電極を通過させた実験（電極の数を2セットに増やした実験）の結果をFig. 16に示す。なお通電・通水条件は0.8A・3mL/minであ

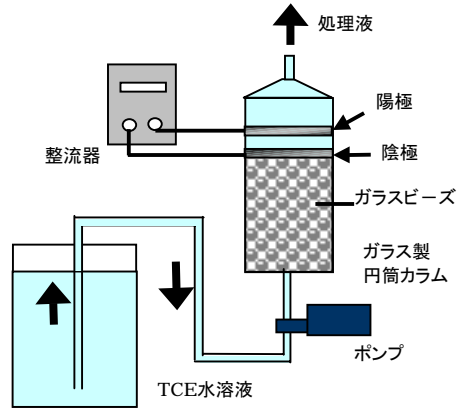


Fig. 11 カラム通水実験の装置  
Apparatus of Column Test Permeated with Water

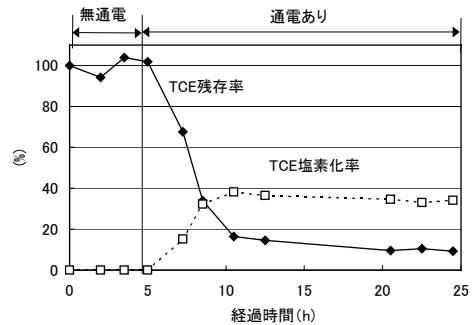


Fig. 12 TCE残存率の経時変化  
Change of TCE Residual Rate

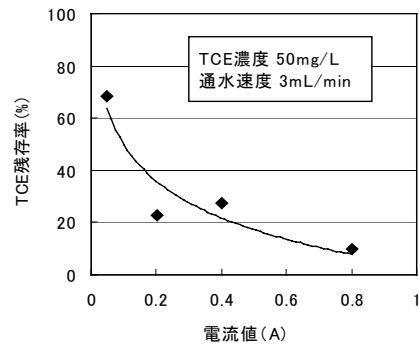


Fig. 13 電流値とTCE残存率  
Electric Current and TCE Residual Rate

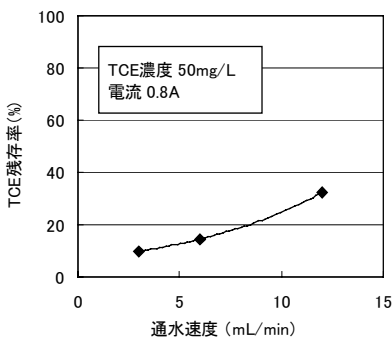


Fig. 14 通水速度とTCE残存率  
Velocity of Water Pass  
and TCE Residual Rate

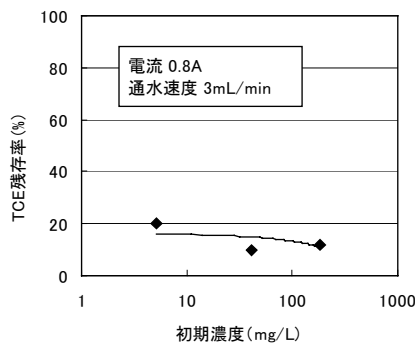


Fig. 15 初期濃度とTCE残存率  
Initial Concentration  
and TCE Residual Rate

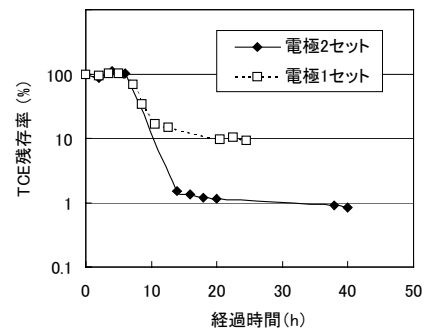


Fig. 16 電極2セットのTCE残存率変化  
Change of TCE Residual Rate  
Using Two Sets of Electrodes

る。電極を2セットとした場合のTCE残存率は、1セットの値よりも低く、1%以下を達成できた。したがって、電極セット数を増やすことで、残存率の低減が可能であることがわかった。

5. 多孔性充填材複合型電極による通水処理実験

5.1 実験方法

EDECは、電極表面と水中VOCsの接触により起きる。そこで、残存率のさらなる低減を図るため、電極に導電性のある多孔性充填材（粒状活性炭など）を装着した装置を試作し、TCE溶液を用いてその処理効果を調査した。

多孔性充填材複合型電極とは、Fig. 17の模式図のように、陰極と陽極の内側に多孔性充填材を装着したものである。実験は小型と大型の2種類で行った。

1) 小型実験は、4章と同じ小型カラム（直径100mm、高さ200mm）で、両極の内側に粒状活性炭（直径4mm、長さ6mm）を約40gずつ充填した。通電・通水条件は次の通りである。電極間距離：2cm，電流：直流0.1A，通水速度：3mL/min，TCE初期濃度：2mg/L。

2) 大型実験は、鋼管（直径600mm、高さ600mm）内部に電極を入れ、両極の内側に粒状活性炭（直径6mm、長さ10mm）を約3kgずつ充填した。通電・通水条件は次の通りである。電極間距離：5cm，電流：直流6.4A，通水速度：0.2, 0.8, 2L/min（3ヶ-ス），TCE初期濃度：2mg/L。大型実験の状況をPhoto 1に示す。両実験において、一定時間ごとに排出される処理液を採取し、TCE濃度等を測定した。

5.2 結果と考察

Fig. 18に、小型実験で通水速度3mL/minの場合における、TCE残存率の経時変化を示す。実験ヶ-スは、(1)複合型電極、(2)充填材なしの電極（以下単独型電極と記す）、(3)通電せずに充填材のみの3ヶ-スである。(1)複合型電極におけるTCE残存率は約3%まで減少し、(2)及び(3)と比べて顕著な処理効果を示した。このことは、複合型電極を用いることで、溶液中のTCEと電極の接触機会が増加したことが、優れた分解効率につながったためと考えられる。また、(3)充填材のみでも、TCE残存率は70%と初期に比べて減少したが、これは活性炭の吸着効果によるものである。通水速度10mL/minのTCE残存率は約35%で、4章の結果と同様に、通水速度が大きいくほど、残存率が高い傾向を示した。

Fig. 19に、通水速度0.2, 0.8, 2 L/minの3ヶ-スにおける大型実験の結果を示す。TCE残存率は、通水速度0.2 L/minで約3%まで減少した。したがって、スケ-ルアップした場合でも、処理効果が同等であることが実証された。また、TCE残存率は、通水速度が大きくなるほど増加し、2L/minで約50%の値を示した。通水速度が2L/min以上になると、EDECの処理効果は充填材による吸着と同等となり、ほとんど認められなくなる。

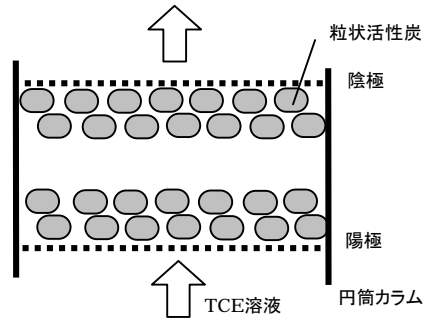


Fig. 17 多孔性充填材複合型電極の構造  
Structure of Electrode Equipped with Porous Fillers



Photo 1 複合型電極を用いた大型実験装置  
Full Size Experiment Using Complex Electrode

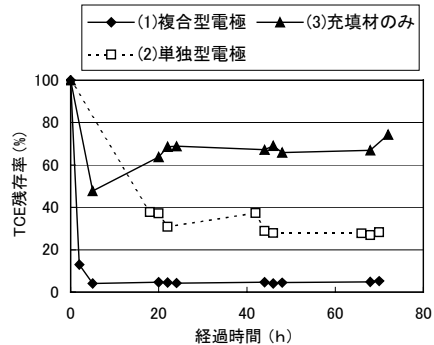


Fig. 18 TCE残存率の経時変化（小型実験）  
Change of TCE Residual Rate (Small Size Experiment)

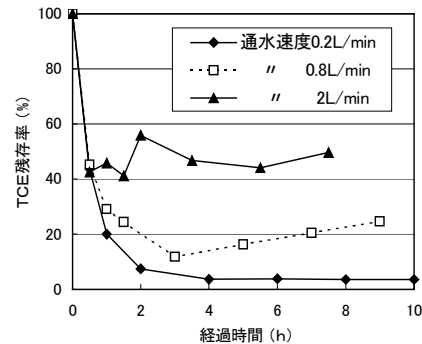


Fig. 19 TCE残存率の変化（大型実験）  
Change of TCE Residual Rate (Full Size Experiment)

6. EDECにおける通電・通水条件の考え方

EDECによる水処理を行う際、必要となるインプットの条件を整理すると次のようになる（概念図をFig. 20に示す）。処理条件：対象となる汚染水の通水速度，目的とする分解率（残存率）。装置・運転条件：電極のタイプ（単独型電極または複合型電極），電極面積，電流値。これらの条件を考慮すると，浄化に必要な電極セット数または電極通過回数がアウトプットとして導かれる。

それぞれの条件には，使用方法に応じた適用制限が考えられる。例えば通水速度は，複合型電極の大型実験の結果を用いた場合，10m/day(2L/min)以上になるとEDECの効果がほとんど認められなくなるため，通水速度の最大限度は10m/dayとなる。また，EDECを屋外の簡易な装置で行うことを前提にすれば，電気防食施設の基準を適用すると，電圧は60V以下に限定される。したがって，電極面積を0.5m<sup>2</sup>とした場合，電流値は約10A（電流密度は約20A/m<sup>2</sup>）が最大と考えられる。ただし，水処理プラント等を考える際には，電流密度はより大きく設定できると思われる。

目的とする残存率を1%として，電極は面積0.28m<sup>2</sup>の複合型電極，電流値は6.4 A（複合型電極の大型実験の条件），通水速度は1～10m/dayと変動させた場合における，電極セット数（電極の通過回数）の算出結果例をFig. 21に示す。通水速度が上がるにつれて電極のセット数が増加し，10m/dayでは1%以下を達成するために7セットの電極が必要と算出された。

7. まとめ

電気的脱塩素分解法（EDEC）によるVOCs汚染水浄化の基礎特性を調べるため，水槽パッチ実験とカラム通水実験を行った。また，処理効率の上昇を図るために，多孔性充填材複合型電極を試作して，その能力を調査した。その結果を以下に要約する。

- 1) EDECは，静水・動水条件下ともに，溶液中のTCEを脱塩素分解・無害化することが可能である。また，TCE以外の有機物（PCE，1,1,1-トリクロロエタン）も分解される。
- 2) 静水下では投入電気量，動水条件下では電流値と通水速度が主に反応を制御する。また，単位電気量・単位電流値当りの分解量を上げるためには，溶液中TCEと電極表面の接触が重要である。
- 3) 単独型電極では，初期濃度の大小に関わらず，残存率15%程度まで処理可能であり，電極を多層にすることでさらなる低減が可能である。
- 4) 複合型電極（電極間に多孔性充填材を装着）では，単独型電極や吸着材のみを用いた場合に比べて，非常に高い処理効果がみられ，残存率の低減が可能であった。このことは，小型実験のみならず大型実験でも同様であることから，装置のスケールアップにも問題ないこ

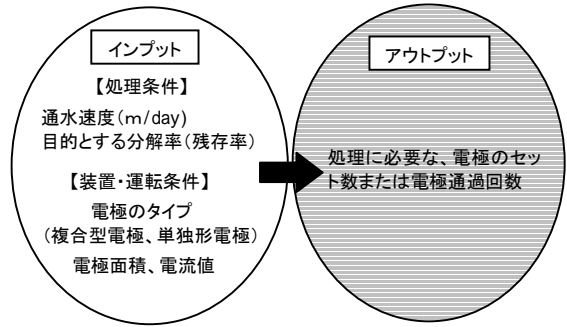


Fig. 20 通電・通水条件の概念  
Concept of Electric and Water Pass Condition

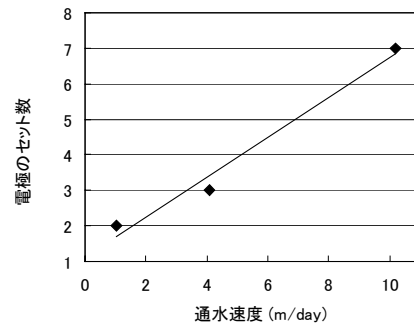


Fig. 21 残存率1%を達成するのに必要な電極セット数  
Number of Electrode Set for Attaining 1% Residual Rate

とを実証した。

- 5) EDECを水処理に適用する際は，対象となる汚染水の通水速度，目的とする分解率（残存率），電極のタイプ（単独型電極または複合型電極），電極面積，電流値から，浄化に必要な電極セット数または電極通過回数が導かれる。

EDECは，他の水処理技術に比べて，単位時間当りの処理水量が小さい欠点がある。しかし，高濃度の汚染水を処理するには有利であることや，汚染濃度の変化に対応しやすいといった利点を持つ。今後は，EDECの特性を生かした用途検討を行っていく予定である。

参考文献

- 1) 先崎哲夫，熊谷裕男：還元処理による有機塩素化合物の除去，工業用水，第357号，p2～7，(1988)
- 2) 藪中健一，他：酸化剤注入によるトリクロロエチレン汚染地下水の浄化，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，第7回講演集，p361～364，(2000)
- 3) 加藤欽也，川口正浩，栗山朗：電気分解水を用いたトリクロロエチレンガス浄化システム，地下水・土壌汚染とその防止対策に関する研究集会，第7回講演集，p249～252，(2000)