

氏 名 (本籍)	王 亜 寧 (中 国)
学 位 の 種 類	博 士 (環 境 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 6537 号
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
審 査 研 究 科	生命環境科学研究科
学 位 論 文 題 目	<b>Removal of Ammonia from Wastewater by Electrochemical Method</b> (電気化学法によるアンモニアの除去)
主 査	筑波大学教授 博士 (農学) 張 振 亜
副 査	筑波大学教授 農学博士 杉 浦 則 夫
副 査	筑波大学准教授 工学博士 雷 中 方
副 査	筑波大学准教授 博士 (生物工学) 楊 英 男

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

電気化学的アンモニア除去法は、アンモニアを含有する地下水や生物手法では処理しきれない低濃度有機廃水の処理に幅広く用いられている。この除去法に関する研究の多くはアノード材料についてなされており、カソードについては少ない。カソード材料に関する研究から、カソード材料として一般的な Ti/Fe を用いた場合、硝酸塩窒素、亜硝酸塩窒素、クロラミンが生成し除去効率を下げる原因となっていることが分かっている。そこで、本研究ではカソードとして Ti/Fe と異なる材料を用い、より効率の高い電気化学的アンモニア除去法の開発を行っている。

本研究では、カソード材料として Cu/Zn 合金、Ti および Fe を用い、アノード材料としての Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt、Ti/RuO<sub>2</sub>-Pt 及び Ti/Pt を用い、計 9 通りのリアクタを構築した。実験は、NaCl 濃度、電流密度、廃液の初期 pH 値を変えて行い、アンモニア、硝酸塩窒素、クロラミン濃度の経時変化を計測した。得られた実験結果を元に電流効率定数、反応速度、酸化効率等を一方向分散分析求め、アンモニア除去性能を評価した。

得られた結果の概要は以下のようである。

- 1) NaCl を含まない条件での実験ではカソード材料として Cu/Zn を用いたケースが Ti、Fe を用いたケースよりやや高いアンモニア酸化速度を示し、0.04 ~ 0.14 (mg/L/min) が得られた。一方、水溶液中に NaCl を溶かし込むと、すべての電極の組み合わせ条件のもとでアンモニアの酸化速度が大幅に改善し、NaCl 濃度の増大に伴いおよそ 0.8 mg/L/min まで達した。これは電気分解で HClO が生成し、発生した HClO によりアンモニアの間接酸化が生じたこと、したがって NaCl 濃度の増加に伴い酸化速度も上昇したことを示している。
- 2) NaCl 濃度を 0.5 g/L ~ 3.0 g/L と変化させて実験を行った結果、Cu/Zn 合金をカソードとした場合のアンモニア酸化速度はアノード材料によらず 0.43 ~ 0.87 mg/L/min であった。一方、Ti と Fe をカソードとした場合の酸化速度はそれぞれ 0.32 ~ 0.84 mg/L/min、0.34 ~ 0.84 mg/L/min と Cu/Zn をカソード電極に選んだ場合に比べ低い値となっている。Ti と Fe をカソードとした場合、硝酸塩、クロラミンなどの濃度は徐々に上昇し、35.5 mg/L まで至った。それに比し Cu/Zn 合金をカソードとした場合は、硝酸塩などの濃度は最初の時間帯で上昇するものの、その後は徐々に低下した。また、最高濃度も 32.6 mg/L と Ti、Fe 電極に比べ小さ

い値が得られている。これは、Cu/Zn 電極が高い電気的触媒活性を有していることによるものと考えられる。カソード材料として Cu/Zn を選んだ場合の最適な NaCl 濃度として、アノードが Ti/RuO<sub>2</sub>-Pt、Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt の場合 1 g/L、Ti/Pt の場合は 2 g/L が得られた。

3) 電流密度を 5-50 mA/cm<sup>2</sup> と変化させ実験を行った。カソード材料 Cu/Zn の場合、大量の HClO が発生し、アンモニア酸化速度は 0.15 mg/L/min から 0.89 mg/L/min まで著しく上昇した。電流密度が高い場合、瞬時電流効率 (ICE: instantaneous current efficiency) は電解時間とともに 0.25 ~ 0.84 mg/L/min から 0 ~ 0.49 mg/L/min まで減少し、平均電流効率 (ACE: average current efficiency) も 0.25 ~ 0.84 mg/L/min から 0.14 から 0.48 mg/L/min まで減少した。このことから、電流効率とアンモニア除去速度との関係を考慮すると、最適な電流密度は 30 mA/cm<sup>2</sup> 程度であると考えられる。そこで、電流密度を 30 A/cm<sup>2</sup> の条件の下に初期 pH 値を 3 ~ 11 の範囲で変化させアンモニアの酸化速度を計測した。その結果、pH によらず平均アンモニア酸化速度はアノード Ti/RuO<sub>2</sub>-Pt、Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt、Ti/Pt それぞれに対して 0.79、0.81 及び 0.85 mg/L/min であった。

4) 温度コントロールの有無によるアンモニア酸化速度の違いについて Cu/Zn カソードを用いた実験を行った。その結果、温度コントロールしない場合、全てのアノード材料、Ti/RuO<sub>2</sub>-Pt、Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt、Ti/Pt、に対し、アンモニア酸化速度は 0.16 mg/L/min から 0.87 mg/L/min まで上昇し最終的にアンモニアが完全に除去された。また、この間、リアクタの温度は上昇し、終了時にはそれぞれのアノードに対して、40.3℃、41.2℃ 及び 43.2℃ となった。一方、リアクタ温度を 25℃ にコントロールした場合、アンモニア酸化速度は 0.12 mg/L/min から 0.83 mg/L/min まで上昇するものの、電解終了後にも少量のアンモニアが残された。従って、温度コントロールなしの操作条件が望ましい。

これらの実験結果に対して動力学解析を行ったところ、動力学相関係数として 9 より大きい値が得られた。このことから、アンモニアの電気化学酸化反応は疑似一次反応モデルに一致していることが明らかになった。

結論として以下の結果が得られた。

- (1) カソード材料として Cu/Zn、Ti、Fe を比較すると、アンモニアから窒素ガスへの変換率がそれぞれ 96.34%、93.94%、94.38% であることから Cu/Zn が最も効率が高いことが明らかとなった。還元最大速度も Ti、Fe の 0.75 mg/L/min、0.77 mg/L/min に対し、Cu/Zn は 0.95 mg/L/min であり硝酸塩等に対して優れた管弦性能を示した。これらのことから 3 つのカソード材料の中では Cu/Zn が最も高い電気触媒活性を持つことが明らかとなった。
- (2) カソード材料として Cu/Zn を用いた場合、3 つのアノード材料の中では Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt が最も酸化性能が高く、ついで Ti/RuO<sub>2</sub>-Pt、Ti/Pt の順であることが明らかとなった。
- (3) カソード Cu/Zn、アノード Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt の組み合わせからなる最適なリアクタに対する最適条件として、NaCl 濃度が 1.0 g/L、電流密度が 30 mA/cm<sup>2</sup>、温度コントロールは行わない、という結果が得られた。
- (4) これらの最適化の結果、最も高いアンモニア酸化率 (96.34%) 及び最低の副産物の生成量 (2.4 mg/L) を示した。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、汚水中のアンモニア態窒素の効率的な電気化学的除去法について、カソードに着目した解析を行った。既往研究から、生物学的処理法で処理できない有機質が少ない地下水および工業廃水中のアンモニア態窒素の電気化学的除去効率に影響する要素および最適条件について整理検討し、リアクタの電極材料と運転条件を絞り実験条件を定めた。実験結果として、異なる 3 種のアノード Ti/IrO<sub>2</sub>-Pt、Ti/RuO<sub>2</sub>-Pt、Ti/Pt に対し、カソードとして Ti や Fe よりも Cu/Zn がアンモニア態窒素の酸化速度が最も高いことを得ている。ま

た効率的なアンモニア除去のための電流密度、温度、食塩濃度などの最適操作条件を確立した。

本研究では、これらの結果として  $\text{Ti/IrO}_2\text{-Pt}$  アノードと  $\text{Cu/Zn}$  カソードとの組合せが高いアンモニア除去効率かつ効率低下の原因となる硝酸塩などの生成を抑制できることを明らかにし、さらに最適な運転条件をさだめ電気化学的アンモニア除去法を確立している。実験データとしても貴重であり、生物学的処理法で処理できない地下水浄化分野への応用に科学的かつ技術的知見を提供できた点がオリジナリティに富む研究として高く評価できる。

平成 25 年 1 月 21 日、学位審査委員会において、審査委員全員出席のもとに論文の審査および最終試験を行い、本論文について著者に説明を求め、関連事項について質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された、

よって、著者は博士（環境学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。