

液中パルスプラズマを用いた難分解性有機フッ素化合物の分解における操作因子の検討

渡部 宏 典*¹

濱田 幸 子*²

関 浩 子*¹

杉原 雅 彦*³

【要 旨】

撥水剤や界面活性剤、半導体製造用の表面処理剤などに使用される有機フッ素化合物は環境中で分解されにくく、高い蓄積性を有するため適切な処理が求められている。本研究では液中パルスプラズマを用いた PFOS の分解における操作因子の影響を評価した。その結果、本処理法においては、電極材料、導入ガス、パルス幅、初期 pH が分解速度を高める上で重要であることが明らかとなり、PFOS の分解処理への適用が示唆された。

1 はじめに

有機フッ素化合物は撥水剤や界面活性剤、半導体製造用の表面処理剤など様々な用途に使用されている。その中でもペルフルオロオクタン酸 ($C_7F_{15}COOH$, PFOA) やペルフルオロオクタンスルホン酸 ($C_8F_{17}SO_3H$, PFOS) は安定な構造をしているため環境への残留性や生物への蓄積性が問題視されており、ストックホルム条約 (PoPs 条約) や化学物質審査規制法、2020 年 4 月には水質管理目標設定項目に分類されるなど、国内外で様々な規制が行われている。一方で PFOS は代替が困難である用途については例外的に使用が認められており、処理方法の確立が求められている。

有機フッ素化合物の炭素・フッ素結合は最も強固な化学結合の一つであり、オゾン処理や OH ラジカルによる促進酸化処理でも反応性が低いことが知られている。廃水中の有機フッ素化合物の現状の処理方法としては、活性炭吸着法などが用い

られているが、共存有機物が多く含まれている場合には除去できないことや吸着後に 1000℃以上の焼却処理が必要であることが課題である。近年ではヘテロポリ酸を用いた光触媒分解¹⁾、ペルオキシ二硫酸イオンを用いた光化学分解や温水分解²⁾³⁾、鉄粉を還元剤とした亜臨界水分解⁴⁾などがあるが、廃水を加温するためのエネルギーや十分な処理時間が必要となっている。

省エネルギーな水処理技術として液中気泡内のパルス放電によって発生する強力な酸化剤や紫外線、衝撃波を利用した方法が挙げられる。これまでに液中パルスプラズマを用いた PFOS の分解について報告されているが⁵⁾、本研究ではより効率的な処理を行うために操作因子である電極材料、導入ガス、放電条件、廃水 pH の影響について検討した。

2 実験方法

2.1 試料

実験条件を表 1 に示す。模擬廃水は処理対象物として PFOS (Dr. Ehrenstorfer 製) を用い、初期濃度 20mg/L となるように調製し、容量は 100mL

* 1 基盤技術課 副主査

* 2 基盤技術課 主任研究員

* 3 株式会社栗田製作所

表1 実験条件

Run	electrode	gas	voltage (kV)	pulse width (μ s)	frequency (kHz)	pH
1	<u>C,Al,Ti,SUS,Cu,Mo,W</u>	Air	2	1.5	15	7
2	SUS	<u>Non-gas,Air,Ar</u>	2	1.5	15	7
3	SUS	Air	2	<u>1-2</u>	15	7
4	SUS	Air	2	1.5	<u>5-30</u>	7
5	SUS	Air	2	1.5	15	<u>3-11</u>

とした。pH の調整には塩酸及び水酸化ナトリウム (ナカライテスク製) を用いた。

2.2 実験装置

図1にリアクターの概略を示す。溶液中に対向させた金属電極間にガスを導入し、電極にパルス電圧を加える方式により気泡内部にプラズマを生成し、回分式実験を行った。

液中パルスプラズマ装置には直流電源 (MPP04-A4-30、栗田製作所製) を用いた。電極材料は炭素、アルミニウム、チタン、ステンレス、銅、モリブデン、タングステンを用いた。いずれも直径3mmであり、電極間距離は1mmとした。導入ガスは空気及びアルゴンガスを用いた。

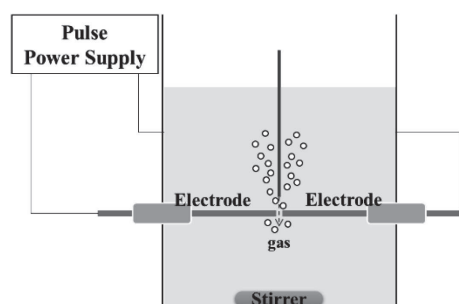


図1 リアクターの概略図

2.3 分析方法

PFOS 濃度は、飛行時間型液体クロマトグラフ質量分析装置 (LC-TOF/MS) により分析を行った。LC-TOF/MS の分析条件を表2に示す。PFOS の分解

速度は、処理時間[min]に対して PFOS の分解量 [mg]の単回帰直線の傾き [mg/min]から算出した。

フッ化物イオン、硝酸イオン濃度は、イオンクロマトグラフ (サーモフィッシャーサイエンティフィック製、Dionex ICS-1100) を用いて分析した。電気伝導度検出器、分離カラム (Ion Pac AS22、エスアイアイナテクノロジー製) を使用し、カラム温度 35°C、試料注入量 100 μ L に設定した。移動相は Na₂CO₃4.5mM と NaHCO₃1mM の混合溶液を用い、流量 1.2mL/min とした。

金属濃度は ICP 発光分光分析装置 (SPS3100T(24HV) UV、エスアイアイナテクノロジー製) により分析した。

表2 LC-TOF/MS 分析条件

LC conditions	
Column	Unison UK-C18
Mobile Phase	A:10mM Ammonium Acetate
	B:Acetonitrile
Gradient	0-2min B:35-45%
	2-7min B:45%
	7-8min B:45-90%
	8-11min B:90%
	11-12min B:90-35%
Flow rate	0.2mL/min
Column temp.	40°C
Injection volume	10 μ L
MS conditions	
Ionization Mode	ESI (-)
Capillary voltage	1kV
Scan	m/z 10~800
Mode	SRM

3 結果及び考察

3.1 液中パルスプラズマによる PFOS の分解

液中パルスプラズマを用いた PFOS の分解における PFOS 及びフッ化物イオン、硫酸イオン濃度の関係を図 2 に示す。本処理法において PFOS は分解可能であり、それに伴いフッ化物イオン及び硫酸イオンが生成していることから PFOS の無機化が示された。PFOS は液中パルスプラズマによって発生した局所的な熱や衝撃波、キャビテーション効果によって分解したと考えられる。

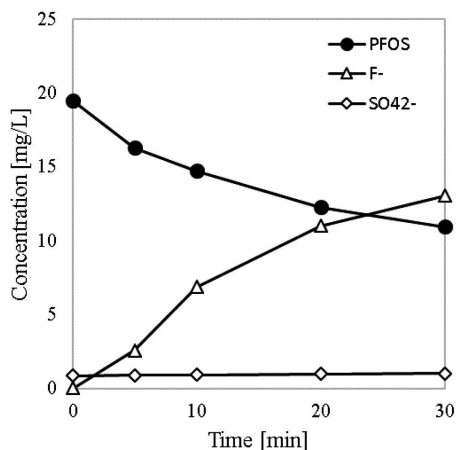


図2 液中パルスプラズマによる PFOS の分解

3.2 電極材料の影響

PFOS の分解における電極材料の影響を図 3 に示す。ステンレス、銅、アルミニウムの順で分解速度が高かった。一方、タングステン（Ti）を電極として使用した場合、PFOS の分解はほとんど進行しなかった。また、処理時間 30 分後の廃水中の金属濃度はチタン、ステンレス、アルミニウムの順で低かった。以上より、PFOS の分解速度が高く、電極の耐久性が高い材料はステンレスであると考えられる。

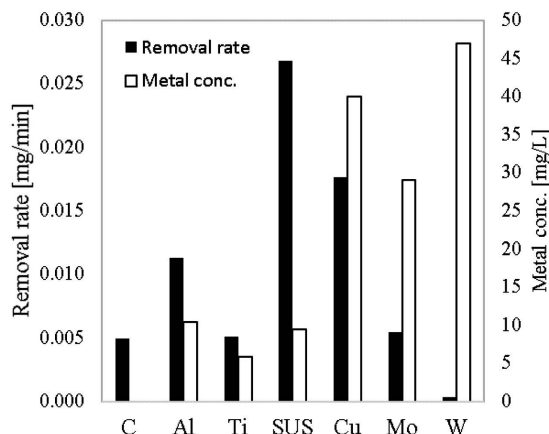


図3 電極材料の影響

3.3 導入ガスの影響

PFOS の分解における導入ガスの影響を図 4 に示す。空気を導入した場合、分解速度が最も高く、ガスを導入しない場合は分解速度が大きく低下した。液中パルスプラズマの発生方法は大きく分けて液体の絶縁破壊によりプラズマを発生させる方法と液中への気体導入などにより気泡を発生させるその中にプラズマを発生させる方法があるが、ガスを導入しない場合は液体の絶縁破壊をさせるエネルギーが必要となるため、分解速度が低下したと考えられる。また、アルゴンを導入した場合、放電電圧が低くなり電力量が増加することで PFOS の分解速度が高くなると考えられるが、本研究においては顕著な差が認められなかった。

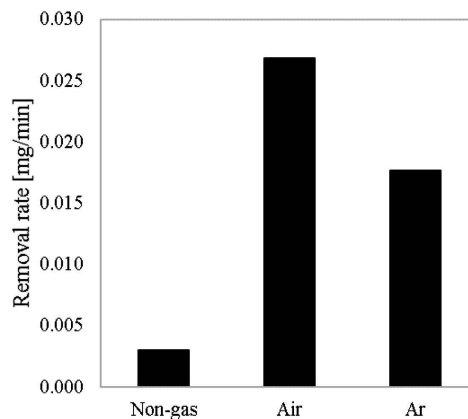


図4 導入ガスの影響

3. 4 放電条件の影響

PFOS の分解における放電条件として、パルス幅の影響を図5、周波数の影響を図6に示す。パルス幅 $1.5\mu s$ のときにPFOS の分解速度が最大となり、パルス幅を $2\mu s$ まで長くすると分解速度は著しく低下した。パルス幅が長い場合、イオンや中性原子が加速され、電子のみが加速されないことから熱による損失が大きくなったことが分解速度低下の要因と考えられる。一方で、パルス周波数は $5\sim 30kHz$ の範囲では、周波数が分解速度に与える影響が小さいことがわかった。

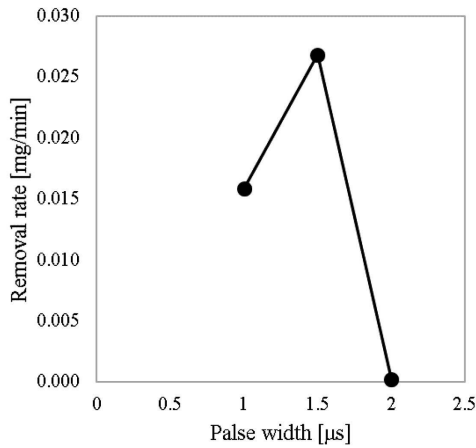


図5 パルス幅の影響

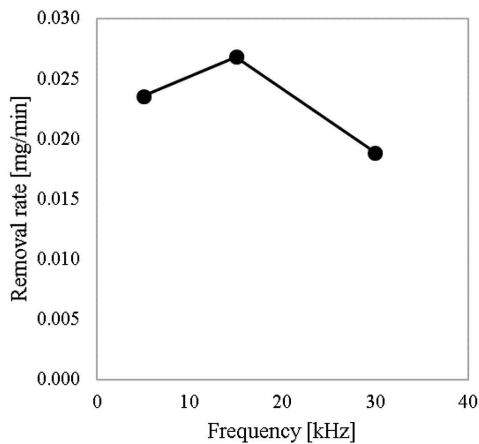


図6 周波数の影響

3. 5 初期 pH の影響

PFOS の分解における初期 pH の影響を図7に示す。初期 pH7 のときに分解速度が最も高く、中性から離れると分解速度は低下する傾向を示した。中性域以外では pH 調整に用いた無機イオンが PFOS の分解と競合したため、分解速度が低下したと考えられる。

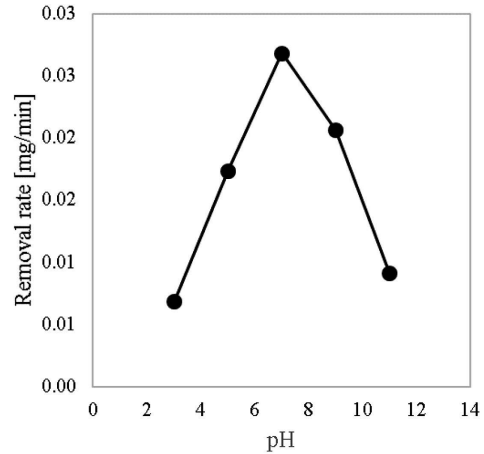


図7 初期 pH の影響

4 まとめ

液中パルスプラズマを用いた PFOS の分解における操作因子を検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 本処理法では液中パルスプラズマ放電装置に用いる電極材料として PFOS の分解速度が高く、電極の耐久性が高いステンレスが最適であった。
- 2) 液中へ気体を導入することより気泡を発生させプラズマを発生する方法が PFOS の分解速度が高くなることが示された。
- 3) 本処理法ではパルス幅 $1.5\mu s$ のときに熱の損失が少なく PFOS の分解速度が進行しやすいと判断された。
- 4) 廃水の初期 pH7 のとき PFOS の分解速度が最も高く、中性域から離れると無機イオンと競合したため分解速度が低下したと考えられる。

(参考文献)

- 1) H. Hori, Y. Takano, K. Koike, K. Takeuchi, H. Einaga: Environ. Sci. Technol., 37, 418-422 (2003)
- 2) H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. Kutsuna, H. Kitagawa, R. Arakawa: Environ. Sci. Technol., 39, 2383-2388 (2005)
- 3) H. Hori, Y. Nagaoka, M. Murayama, S. Kutsuna: Environ. Sci. Technol., 42, 7438-7443 (2008)
- 4) H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Taniyasu, S. Kutsuna, I. Osaka, R. Arakawa: Environ. Sci. Technol., 40, 1049-1054 (2006)
- 5) 佐々木啓介, 林竜一, 安岡康一: IEEJ Trans. FM, Vol.130, No.10, 985-986 (2010)