

平成 24 年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

インライン型水中プラズマによる
有機フッ素化合物の完全分解とフッ素回収
(K2406,) K2324, K22023

平成 25 年 3 月

東京工業大学 安岡 康一

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 22 年度～平成 24 年度）

所 管 環境省

国庫補助金 37,045,000 円

研究課題名 インライン型水中プラズマによる有機フッ素化合物の完全分解とフッ素回収

研究期間 平成 22 年 4 月 1 日～平成 25 年 3 月 31 日

研究代表者名 安岡康一（東京工業大学）

研究分担者名 竹内希（東京工業大学）

目 次

総合研究報告書概要.....	1
・ 研究目的.....	1
・ 研究方法.....	1
・ 結果と考察.....	1
・ 環境政策への貢献.....	5
・ 研究成果の実現可能性.....	6
・ 結論.....	6
研究発表.....	7
・ 論文発表.....	7
・ 学会発表.....	7
知的財産権の取得状況.....	9
・ 特許 実用新案登録 その他.....	9
本文	
・ 1. 水中気泡内プラズマ方式の特徴－高効率分解の要因－.....	10
・ 1.1 有機フッ素化合物分解技術の動向.....	10
・ 1.2 プラズマ液体界面への有機フッ素化合物の吸着量計測による高効率分解への検討.....	10
・ 1.3 気液界面プラズマによる有機フッ素化合物の分解過程と界面吸着量の関係.....	16
・ 2. 気泡制御および多並列化による大型化研究.....	20
・ 2.1 気液界面プラズマによる難分解有機フッ素化合物の分解反応解析と高効率・大容量処理装置の開発.....	20
・ 2.2 気泡制御を用いた水中プラズマの多並列化による難分解有害有機物質の大容量処理.....	28
・ 2.3 ガス循環型リアクタを用いた 21 並列交流プラズマによる PFOS 分解.....	35
・ 3. 分解過程の解明と高効率システム化.....	40
・ 3.1 水中気泡内プラズマによる有機フッ素化合物分解における溶液条件と反応速度定数の検討.....	40
・ 3.2 プラズマ処理と過硫酸処理の組み合わせによる有機フッ素化合物完全分解の効率向上.....	46
・ 4. フッ素回収システム.....	52
・ 4.1 水中気泡内プラズマによる有機フッ素化合物分解と水中遊離フッ素の電気透析回収.....	52
・ 4.2 有機フッ素化合物完全分解溶液からのフッ素回収.....	59
・ 5. 結論.....	60
・ 6. 参考文献.....	62
研究概要図.....	64
英文概要.....	65

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

- ・研究課題名：インライン型水中プラズマによる有機フッ素化合物の完全分解とフッ素回収
- ・研究番号：(K2406), K2324, K22023
- ・国庫補助金清算所要額：37,045,000円
- ・研究期間：平成22年4月1日～平成25年3月31日
- ・研究代表者名：安岡康一（東京工業大学）
- ・研究分担者：竹内希（東京工業大学）

・研究目的

難分解有機フッ素化合物 PFOA/PFOS の環境や生態への蓄積が問題化し、POPs 条約の対象物質に指定されるなど世界規模で生産・使用・排出の規制が進んでいる。代替物質開発・排出抑制・回収および無害化などの対応が喫緊の課題であるが、無害化については光化学反応や亜臨界水方式などが小規模に研究され、PFOA よりも分解が難しい PFOS については研究例が少ない。

本研究は水中気泡内プラズマを使うことを特長とし、PFOA/PFOS を高効率・高速に完全分解し、さらに処理液中のフッ素回収を研究目的としている。従来技術では、(i)薬液追加が必要、(ii)反応時間が長い、(iii)原則としてバッチ処理、(iv)PFOS 分解が困難、などの課題があるが、プラズマ技術により全て解決することを目指した。具体的には、(1)密閉型完全分解リアクタの開発、(2)分解処理過程での反応過程解明と数値シミュレーションによるモデル化、(3)フッ素イオン回収条件の決定であり、これらによりプラズマによる有機フッ素化合物の分解処理システムとして完成させる。

・研究方法

研究は3年計画で進め、水中気泡内プラズマによる PFOA/PFOS 完全分解およびフッ素回収システムを構築した。以下年度毎の研究方法を示す。

平成22年度は、処理液中の有機フッ素化合物の計測系を含めた研究基盤づくりを進めた。処理液量は100 mL程度として、単一のプラズマにより初期濃度50 mg/L前後のPFOA/PFOS処理液を分解処理し、完全分解の確認と分解エネルギー効率の定量評価を行った。また、気泡界面におけるPFOA/PFOS濃度の推定を進めた。さらに、処理液中に遊離したフッ素イオンを回収する技術を検討し、次年度以降の分離回収方針を決定した。

平成23年度は、プラズマ処理方式の大型化、分解過程解明を重点に研究を進めた。大型化に必要な電源効率の向上を目的に交流点弧方式を検討するとともに、気液界面反応効率を極大化する目的で気泡とプラズマの同期生成を実施した。また前年に続き気泡界面での有機フッ素化合物濃度を定量評価し、加えて分解副生成物も含めた検討を行い分解過程の解明を進めた。さらに最終年度での完成に向けて、リットル級リアクタの設計とフッ素イオン回収システムの検討を進めた。

平成24年度は、リットル級プラズマ処理システムの構築を目標とした。このために、気泡内プラズマの多並列交流駆動方式を確立し、処理液とプラズマガスを含めて密閉化した循環型リアクタを開発した。また、分解副生成物をマスバランスの観点から計測し、反応定数の確定を経て分解反応シミュレーションコードを開発した。さらにシミュレーションによる検討を元に高効率・高速分解システムの条件を明らかにし、プラズマを利用した分解処理システムを完成させた。

・結果と考察

研究結果および考察を4つに分類して示す。

(1) 水中気泡内プラズマ方式の特徴－高効率分解の要因－

本研究申請時点では水中気泡内プラズマによるPFOA水溶液の処理実績があり、高効率分解の可能性が示されていた。研究採択後にはPFOAに加えてPFOSの分解研究を進め、他方式との分

解効率比較を行った。図1に水中気泡内プラズマリアクタの概要図を示す。濃度 100 mg/L 程度の PFOA/PFOS 処理液を満した容器下部に、気泡形成用に直径数 100 μm の細孔を開けたセラミックス板を置いている。細孔からはプラズマ生成用ガスを 100 sccm 程度で流し、処理液内に気泡を生成させる。処理液を接地し、セラミックス板の下部においた電極に数 kV の高電圧を加えると気泡内にプラズマが発生する。図2は処理液導電率 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ のプラズマ写真で、プラズマ長は処理液導電率やプラズマ電流、およびプラズマ駆動電源方式(直流、パルス、交流)により変化し、1 mm~8 mm 程度である。プラズマは気泡内面で処理液と接することで PFOA/PFOS を分解するので、全く新しい気液界面プラズマ反応過程である。

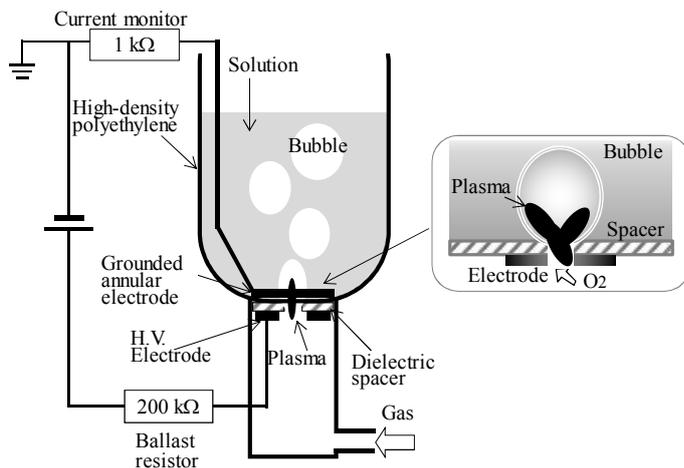


図1 水中気泡内プラズマリアクタの基本構成図

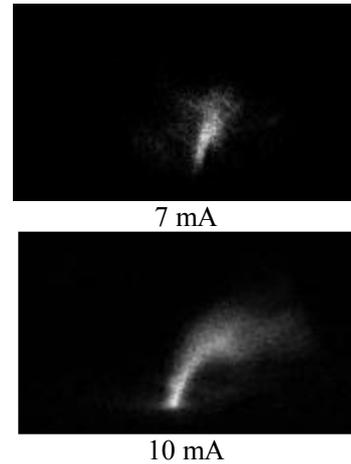


図2 気泡内プラズマ (50 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

PFOA/PFOS が分解される様子を図3(a)(b)に示す。初期濃度 40~60 mg/L から指数関数的に減少し、PFOA は約 3 時間後、PFOS は約 8 時間後にほぼ 0 となった。PFOA($\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$)や、PFOS($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{H}$)の C-F 結合から離脱したフッ素イオンは処理液内に蓄積することもわかる。PFOS の場合は更に硫酸イオンも観測される。

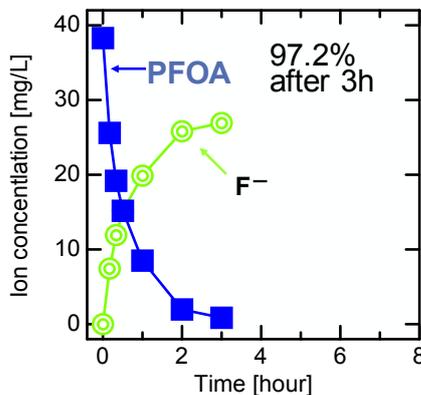


図3(a) PFOA, F⁻濃度の時間変化

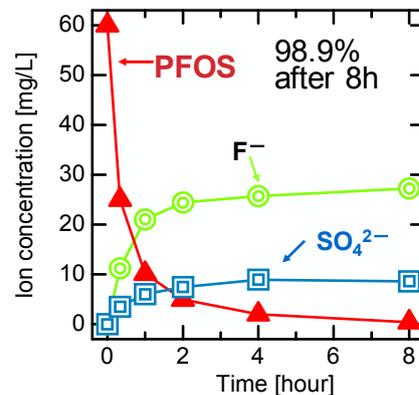


図3(b) PFOS, F⁻, SO₄²⁻濃度の時間変化

有機フッ素化合物の分解エネルギー効率を表す指標として、処理液内に蓄積するフッ素イオン量[mg]を投入電力量(または投入エネルギー)で除した値[mg/kWh]が使われる。表1は、プラズマとそれ以外の方式とで得られた PFOS の分解エネルギー効率を示す。方式ごとの値は約 50%まで分解された時点でのエネルギー効率を示している。この表から明らかなように、プラズマ方式のエネルギー効率(バラスト抵抗損失含む)は圧倒的に高いことがわかる。

この理由として、PFOA や PFOS は強い界面活性特性を示すため気液界面に集積することに着目した。この結果プラズマは気液界面に集積したフッ素化合物を効率よく分解できると考えられるためである。図4(a)は有機フッ素化合物を含む処理液濃度と表面張力の関係を示す。なお、(3)項で示すように、PFOA/PFOS は分解過程で炭素鎖の短くなった分解副生成物 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COOH}$ ($n=1\sim 7$)を生ずるため、それら単独の処理液を用意して表面張力の比較をした。さらに、表面張力から

気液界面に集積する濃度を算出した結果を図 4(b)に示す。炭素鎖が長い物質(n=5~7)は気液界面に集積する一方で、短い物質(n=1~4)はさほど集積しないことが定量的に明らかになった。なお、処理液中の濃度と比較すると、気液界面濃度は最大 300 倍程度になることが求められた。以上より、PFOA/PFOS の分解エネルギー効率が高い理由として、気泡内面への集積効果が示された。

表 1 PFOS 分解エネルギー効率の比較

PFOS 分解方法	PFOS 濃度, 量, 電力, 分解%, 所用時間	エネルギー効率
超臨界水とゼロ鉄添加 (国立環境研, 2006)	186 mg/L, 10 mL, -, 100%(6h)	-
2プロパノール溶液と紫外線 (254 nm) (国立環境研, 2008)	20 mg/L, 750 mL, 30 W, 75%(9days)	0.6 mg/kWh
KI 溶液と紫外線 (254 nm) (aquated electron) (カリフォルニア工科大学, 2009)	0.1 mg/L, 30 mL, 8 W, 32%(2.5h)	1.6 mg/kWh
Ultrasonic irradiation (カリフォルニア工科大学, 2010)	13 mg/L, 400 mL, 75 W, 70%(2h)	4.5 mg/kWh
気泡内 DC プラズマ (東京工業大学, 2010)	60 mg/L, 200 mL, 45 W, 50%(1h)	26 mg/kWh

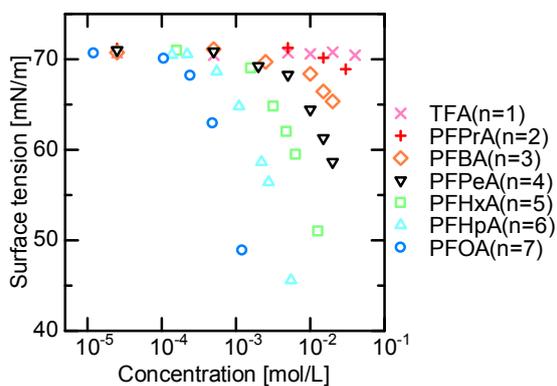


図 4(a) PFCAs 溶液の表面張力測定結果

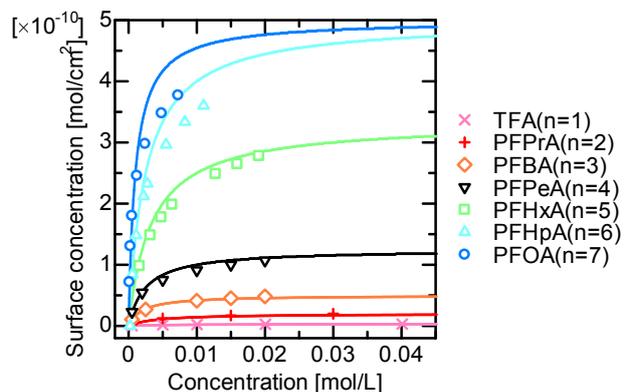


図 4(b) PFCAs 溶液濃度に対する表面過剰濃度

(2) 気泡制御および多並列化による大型化研究

図 1 に示した原理検証用のプラズマリアクタは、処理液量 20 mL~100 mL 程度である。このリアクタを複数個使用して大容量処理をすることも可能であるが、実用的ではない。またプラズマ安定用のバラスト抵抗でプラズマ消費電力と同等以上の電力を消費するため、大型化するほど損失電力量も莫大になる。そこで図 5(a)に示す 21 個のプラズマ並列点弧型で処理液量 1 L のリアクタと、バラスト消費電力 0 の回路方式を開発した。

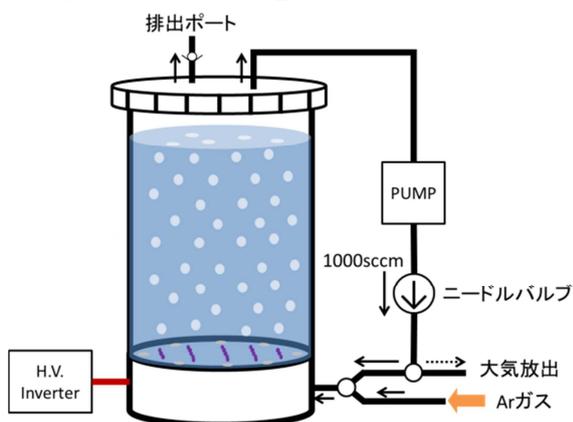


図 5(a) 中型プラズマリアクタ

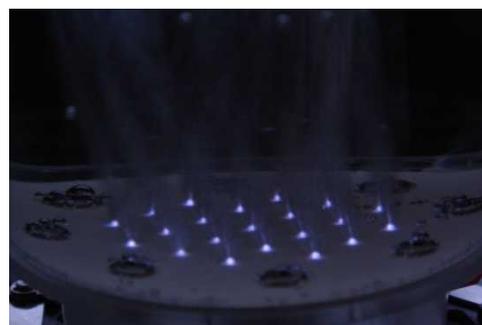


図 5(b) アルゴン気泡内プラズマの 21 並列点弧

バラスト抵抗の役割は、摂動するプラズマ電流が増加した場合に抵抗での電圧降下を増加させてプラズマに加える電圧を下げて電流を減少させ、プラズマ電流値を一定に保つ。このため、プラズマ生成電源をパルス化あるいは交流化すると、抵抗の代わりにインダクタやキャパシタを使用することができる。図5はそれぞれのプラズマに220 pFのキャパシタを直列接続した例で、駆動電源周波数20 kHz、電圧波高値1.5 kV、電流波高値0.4 A、1孔あたり電力約5.7 W、平均全体電力120 Wのシステムである。なお、ガス流量は1000 sccm (1L/min)であるが、ガスは循環して利用できる。より大型のシステムは図5の中型ユニットを組み合わせることで対処可能である。

(3) 分解過程の解明と高効率システム化

PFOA/PFOS 分解過程で炭素鎖の短い分解副生成物が存在することを指摘した。これまで報告された光化学反応などの方式では、炭素鎖が1つずつ減少する分解過程が報告されているが、プラズマ方式についても副生成物量の時間変化を定量測定して分解過程を検討した。図6はPFOA(初期濃度40 mg/L)およびPFOS(初期濃度60mg/L)の分解副生成物濃度の時間変化を示す。分解副生成物の濃度はいずれも2 mg/L以下でありPFOA/PFOSと比較して小さい。また分解直後から増加し次第に減少していく傾向を示すが、n=1の短鎖の化合物は減少速度が小さいことがわかる。PFOA/PFOSの分解においては、環境蓄積性のあるn=5までの化合物分解が目標とされる場合が多いが、n=1まで完全分解するには注意が必要である。短鎖の化合物の分解速度が低い理由は、図4で示したように短鎖の化合物は界面活性特性が小さいことが原因と考えられる。

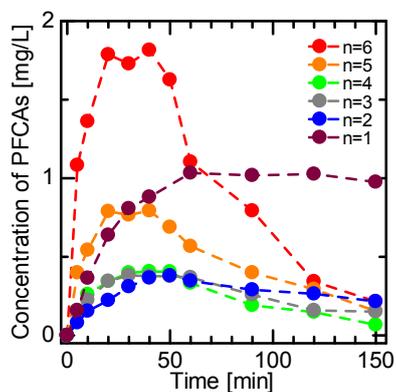


図 6(a) PFOA 分解副生成物濃度の時間変化

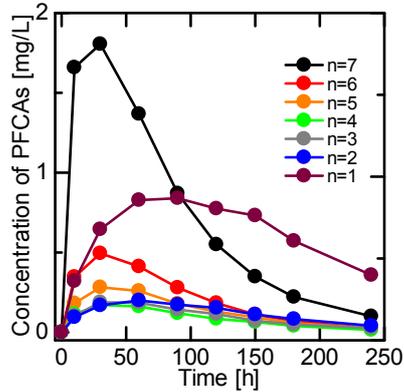


図 6(b) PFOS 分解副生成物濃度の時間変化

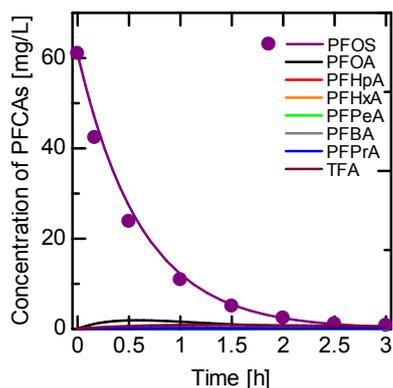


図 7(a) PFOS と副生成物の濃度のシミュレーション結果と実験結果の比較

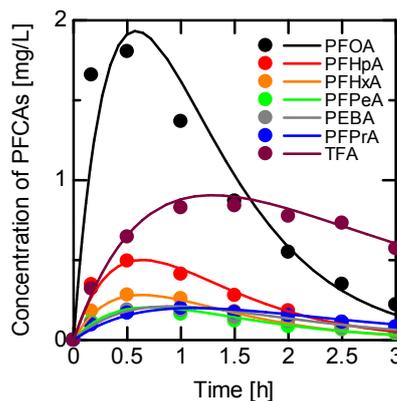


図 7(b) PFOS 分解における副生成物濃度のシミュレーション結果と実験結果の比較

実験結果を基に、分解過程の計算機シミュレーションを実施した。この際、副生成物の分解速度定数はそれぞれの物質単独の分解速度を実測して決定した。図7(a)にPFOSおよび副生成物濃度の時間変化の実測値と計算値を示す。副生成物の濃度は低いため図7(b)に拡大して示す。点で示す実測値と実線で示す計算値は極めて良く一致し、炭素鎖数n=1の物質は分解速度が遅いことが確認できる。一方で、光化学反応などによる有機フッ素化合物の分解では、気液界面を使用しないため炭素鎖数による分解速度の差は生じないと考えられる。例えば過硫酸塩($S_2O_8^{2-}$)の熱活性で生成される硫酸ラジカル($SO_4^{\cdot-}$)は強力な酸化剤で、PFOS分解はできないもののPFOAおよび

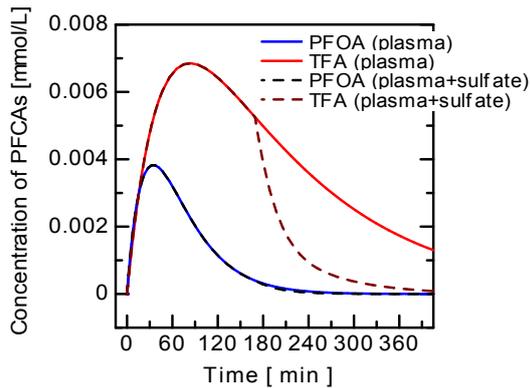


図 8 PFOA, TFA の濃度変化比較 (シミュレーション)

その分解副生成物 (PFCA 類) を分解することができる。炭素鎖が異なる PFCA 類の分解速度定数をプラズマ方式と比較すると、炭素鎖の短い TFA についてはプラズマ方式よりも硫酸ラジカル方式で高い分解速度が得られた。このため、プラズマ処理と硫酸ラジカル処理を組み合わせることで、システム全体効率の向上が期待され新たなシステムを考案した。図 8 は PFOS 溶液に対して、プラズマ処理のみと、プラズマ処理後に硫酸ラジカル処理した場合の、PFOA と TFA の濃度変化を計算した結果である。両方式の切換時刻を変化するとシステム全体の分解効率も変化するが、例えば図 8 の例では、組み合わせ処理のシステム効率がプラズマ単独処理よりも高いことがわかった。

(4) フッ素回収システム

プラズマ処理や硫酸ラジカル処理による PFOS/PFOA 分解で処理液中に遊離したフッ素イオンを、電気透析処理により資源として回収する。ただし、PFOS/PFOA やその分解副生成物などの、界面活性をもった有機フッ素化合物は、ファウリングと呼ばれるイオン交換膜の目詰まりを引き起こすことがわかった。そこで、図 5(b)のプラズマにより、容量 1 L、初期濃度 50.6 mg/L の PFOS 溶液を 1200 分間分解処理し、有機フッ素化合物類を完全分解した溶液に対して電気透析処理を行った。分解処理後のフッ素イオン濃度は 29.4 mg/L となった。図 9 に電気透析処理装置構成を示す。処理液中のフッ素イオンを濃縮液に移動・回収するシステムである。処理液は流量 800 mL/min で脱塩槽を循環させた。図 10 に、処理液中および濃縮液中のフッ素量の時間変化を示す。印加電圧 30 V で電気分解処理を行い、12 分でフッ素回収率 89% を達成した。

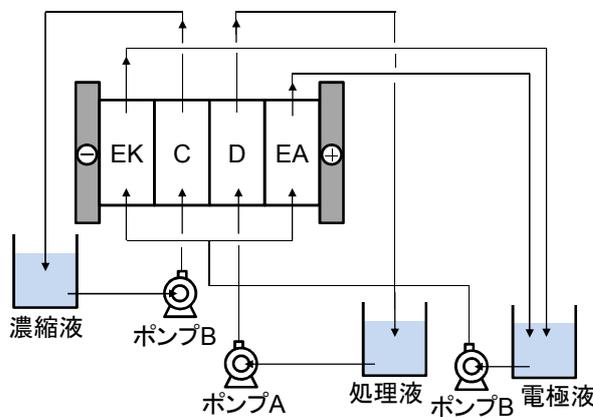


図 9 電気透析処理装置構成 (EK: 陰極側電極槽, C: 濃縮槽, D: 脱塩槽, EA: 陽極側電極槽)

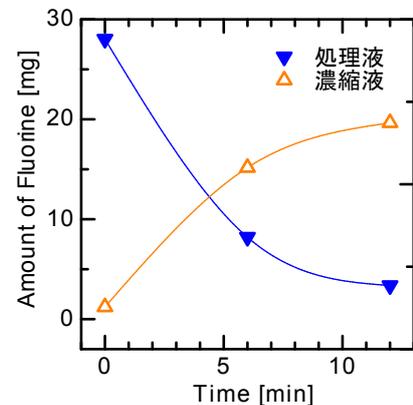


図 10 処理液および濃縮液のフッ素イオン量時間変化

・環境政策への貢献

本研究課題は平成 22 年度循環型社会形成推進科学研究費として研究を開始した。難分解有機フッ素化合物 PFOA/PFOS の高効率完全分解技術の確立と、循環型社会形成に向けたフッ素回収条件の確定を研究目標とした。分解が特に困難な PFOS は分解技術が限られていたが、本研究で提案した水中気泡内プラズマ方式は、有機フッ素化合物からフッ素を離脱させるエネルギー効率が他方式を一桁上回ることがわかり、新たな適正処理技術として実証した。また高効率の理由を、気液界面活性により説明し、気液界面プラズマとして学術的新領域を形成した。

実用性を念頭においた研究を進め、原理実証の後はリットル級処理システムの開発に取り組み、

基礎データがスケールアップできることを確認した。また大型化に向けて、電源回路の効率改善技術を開発した。さらに分解処理に必要なガス系は密閉循環システムとして設計し、分解副生成物がリアクタ外部に拡散するリスクを排除した。

分解過程で生ずる副生成物を定量分析することで、従来の光化学反応とは異なる分解過程であることを明らかにした。同時に分解反応定数を実験的に決定し、数値シミュレーションを可能にした。この結果、種々の溶液条件に対して分解過程をシミュレートすることができ、エネルギー効率最大化の手法を新たに提案した。プラズマによる PFOA/PFOS 分解過程の計算機シミュレーションを初めて可能にし、多様な分解条件に対応できる基盤技術とした。

フッ素はほぼ全量を輸入に依存しており、資源回収が望まれる元素である。プラズマにより処理液中の有機フッ素を完全分解することが電気透析処理に必須である点を実験的に明らかにし、回収実験を通じて、資源化の見通しを得た。

なお、プラズマ方式は気液界面反応を利用することから、界面活性特性を有する物質分解に絶大な威力を発揮する。また本提案のプラズマ方式はスケールアップが可能であるが、基本となるユニットは小型軽量である。また追加薬液等は不要で運転費はほぼ電気料金に限られるため、システム運転費は低廉である。このため大規模水処理場に限らず、小規模事業所・工場への導入が容易であることから、よりきめ細かい排出規制に対応できる。

・研究成果の実現可能性

水中気泡内プラズマ方式は、分解が極めて困難な PFOS 処理液を他方式よりも圧倒的に高いエネルギー効率で分解処理可能であり、必要性と実現可能性は極めて高い。なおリットル級の中型分解処理ユニットにおいて回路損失を低減した結果、電源容量は約 120 W となり、10 時間を越える連続安定動作が実証された。この間 91% の PFOS が分解され、フッ素のマスバランスは 83% であり、実用化レベルに達したと考えられる。なお他に例がない分解反応系であるが、反応過程を詳細に研究して反応定数を蓄積し、計算機シミュレーションによる分解予測も可能である。リットル級分解処理ユニットの初期費用は、リアクタ本体 20 万、電源システム 30 万の合計 50 万円程度であり、これに電力とガス代がランニングコストとして加わるが総じて低コストである。

・結論

難分解有機フッ素化合物 PFOA/PFOS を、水中気泡内プラズマにより高効率完全分解可能であることを実証し、さらに処理液中に残存するフッ素イオンの回収実験に成功した。

本提案方式は、プラズマを気液界面の有機フッ素化合物に作用させる点に特徴があり、PFOA に比較して分解処理が困難な PFOS において、他方式を大幅に上回る分解効率を実現できた。また、プラズマの多並列点弧技術を確立し、リットル級のリアクタを完成させて循環処理システムとし、実用化に向けた中型ユニットを完成させた。

また分解反応過程を詳細に検討し、分解副生成物を含めた分解反応定数を実験的に決定し、計算機シミュレーションによる分解反応予測を可能にした。この結果、例えば硫酸ラジカル処理との組み合わせでより高い分解効率を実現できる見通しを明らかにした。またフッ素イオン回収を膜分離技術で実現するための条件を決定し、実際に電気透析法によりフッ素イオンの回収に成功した。

研究発表

・論文発表

1. N. Takeuchi, R. Oishi, Y. Kitagawa, and K. Yasuoka, "Adsorption and Efficient Decomposition of Perfluoro Compounds at Plasma-Water Interface," IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 39, no. 12, pp. 3358–3363, 2011.
2. 安岡康一, "水中放電現象の難分解性有機物除去への応用 (解説)", 水環境学会誌, vol. 34, no. 10, pp. 321–324, 2011.
3. N. Takeuchi, Y. Saito, H. Obo, A. Kosugi, and K. Yasuoka, "Recovery of Fluoride Ions Using Electrodialysis from the Plasma-Treated Solution of Perfluoro Compounds," IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 40, pp. 2185–2190, 2012.
4. 林竜一, 大保勇人, 竹内希, 安岡康一, "水中酸素気泡内直流プラズマによる有機フッ素化合物の分解," 電気学会論文誌 A, vol. 132, no. 9, pp. 767–772, 2012.
5. 松谷有里子, 竹内希, 安岡康一, "有機フッ素化合物の気液界面吸着量とプラズマによる分解速度の関係," 電気学会論文誌 A, vol. 132, no. 11, pp. 1027–1032, 2012.
6. 安岡康一, "水中気泡内プラズマを使った有機フッ素化合物 PFOA/PFOS の完全分解 (解説)," コンバーテック, vol. 479, pp. 58–61, 2013.

・学会発表

1. 齋藤悠輔, 竹内希, 安岡康一, "プラズマによる水中有機フッ素化合物分解と遊離フッ素の電気透析による回収," 電気学会パルスパワー/放電合同研究会, pp. 1–6, PPT-10-72, ED-10-112, 大分大学, 2010年10月22日
2. 林竜一, 安岡康一, "大気圧プラズマによる水中難分解性有機フッ素化合物の分解反応過程の検討と大容量リアクタへ向けた開発," 電気学会プラズマ/パルスパワー合同研究会, pp. 21–26, PST-10-112, PPT-10-132, 東京工業大学, 2010年12月18日
3. 齋藤悠輔, 竹内希, 安岡康一, "水中気泡内直流プラズマによる有機フッ素化合物分解と生成フッ素の電気透析回収," 電気学会プラズマ/パルスパワー合同研究会, pp. 51–56, PST-118, PPT-10-138, 東京工業大学, 2010年12月18日
4. 大保勇人, 林竜一, 竹内希, 安岡康一, "水面上バリア放電による有機フッ素化合物の分解に与えるガス種の影響," 2011年度静電気学会春期講演会, pp. 13–16, 1a-4, 東京大学, 2011年3月3日
5. 大石陵平, 北川譲, 竹内希, 安岡康一, "プラズマ-液体界面での有機フッ素化合物の吸着と分解," 2011年度静電気学会春期講演会, pp. 37–40, 1p-4, 東京大学, 2011年3月3日
6. K. Yasuoka, R. Hayashi, and N. Takeuchi, "Efficient Degradation and Decomposing Mechanism of Perfluoro Compounds in Water Using Discharge Plasmas," IOA IUVA World Congress & Exhibition, May 24, 2011, Paris, France.
7. 小杉明弘, 菅野悠, 竹内希, 安岡康, "水中気泡内直流プラズマによる有機フッ素化合物分解の高効率化への検討," 電気学会プラズマ研究会, pp. 49–54, PST-11-16, 富山大学, 2011年5月27日
8. 安岡康一, 大保勇人, 竹内希, "プラズマによる水中有機フッ素化合物の高効率完全分解と分解過程," 日本オゾン協会第20回年次研究講演会, 千葉工業大学, 2011年6月24日
9. H. Obo, R. Hayashi, N. Takeuchi, and K. Yasuoka, "Decomposition of Perfluorooctane Sulfonate in Water Using Atmospheric Plasmas," 38th International Conference on Plasmas Science, June 27, 2011, Chicago, Illinois.
10. N. Takeuchi, R. Oishi, Y. Kitagawa, and K. Yasuoka, "Adsorption and Decomposition of Perfluorooctane Sulfonic Acid on Plasma-Water Interface," 38th International Conference on Plasmas Science, June 30, 2011, Chicago, Illinois.

11. 大保勇人, 竹内希, 安岡康一, “気泡制御を用いた水中気泡内プラズマの観測,” 第 35 回静電気学会全国大会, pp. 225–226, 13aB-6, 東京理科大学, 2011 年 9 月 13 日
12. 安岡康一, 大保勇人, 竹内希, “水中プラズマによる有機フッ素化合物分解,” 第 35 回静電気学会全国大会, pp. 241–242, 13pB-5, 東京理科大学, 2011 年 9 月 13 日
13. 竹内希, 大石陵平, 北川譲, 林竜一, 安岡康一, “水中気泡内プラズマ方式における有機フッ素化合物の吸着と高効率分解,” 日本機械学会 2011 年度年次大会, S052014, 東京工業大学, 2011 年 9 月 13 日
14. 趙復生, 大保勇人, 竹内希, 安岡康一, “水面直流グロー放電を用いた有機フッ素化合物分解における放電長の影響,” 平成 23 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, IX-6, 東京工業大学, 2011 年 9 月 21 日
15. 小杉明弘, 竹内希, 安岡康一, “水中気泡内直流プラズマを用いた有機フッ素化合物分解における溶液条件の影響,” 平成 23 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, IX-11, 東京工業大学, 2011 年 9 月 21 日
16. 北川譲, 竹内希, 安岡康一, “有機フッ素化合物分解におよぼす針ー水面グロー放電の極性効果,” 平成 23 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, XII-4, 東京工業大学, 2011 年 9 月 22 日
17. 松谷有里子, 竹内希, 安岡康一, “気液界面プラズマの有機フッ素化合物の吸着量計測による分解過程の検討,” 平成 23 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, XII-8, 東京工業大学, 2011 年 9 月 22 日
18. 大保勇人, 竹内希, 安岡康一, “交流駆動水中プラズマによる難分解有機フッ素化合物の高効率分解,” 平成 23 年電気学会基礎・材料・共通部門大会, XII-11, 東京工業大学, 2011 年 9 月 22 日
19. 安岡康一, 竹内希, “水中有機フッ素化合物のプラズマによる分解速度比較,” 電気学会パルスパワー/放電合同研究会, pp. 7–12, PPT-11-43, ED-11-91, 千葉工業大学, 2011 年 10 月 21 日
20. K. Yasuoka, “Plasma Degradation of Perfluoro Compounds in Water (Invited),” Plasma Conference 2011, 24pO5-7, Nov. 24, 2011, Ishikawa, Japan.
21. 松谷有里子, 竹内希, 安岡康一, “気液界面プラズマにおける有機フッ素化合物の吸着量と分解反応の関係,” 静電気学会春期講演会, 2p-2, 東京大学, 2012 年 3 月 6 日
22. 竹内希, 松谷有里子, 安岡康一, “プラズマと溶液界面での有機フッ素化合物吸着量と分解速度の関係,” 電気学会全国大会, 1-200, 広島工業大学, 2012 年 3 月 21 日
23. 北川譲, 小杉明弘, 竹内希, 安岡康一, “水中気泡内プラズマによる有機フッ素化合物の分解過程,” 電気学会全国大会, 1-199, 広島工業大学, 2012 年 3 月 21 日
24. N. Takeuchi, Y. Matsuya, and K. Yasuoka, “Relationship between the Amount of Perfluorocarboxylic Acids Adsorbed to the Plasma-Liquid Interface and Rate of Decomposition by Plasma,” 8th International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy, S6-O8, June 28, 2012, Camaret, France.
25. 安岡康一, 大保勇人, 竹内希, “同期生成気泡内パルスプラズマによる液中難分解物質処理,” 日本混相流学会年会講演会 2012 第 31 回混相流シンポジウム, 東京大学柏キャンパス, 2012 年 8 月 9 日
26. 大保勇人, 竹内希, 安岡康一, “高効率プラズマ水処理装置に向けたプラズマ-気泡の同期制御,” 日本混相流学会年会講演会 2012 第 31 回混相流シンポジウム, 東京大学柏キャンパス, 2012 年 8 月 9 日
27. 北川譲, 小杉明弘, 竹内希, 安岡康一, “気液界面プラズマと硫酸ラジカルイオンによる有機フッ素化合物分解過程の差異,” 2012 年度第 36 回静電気学会全国大会, 八戸工業大学, 2012 年 9 月 13 日

28. N. Takeuchi, Y. Matsuya, and K. Yasuoka, "Decomposition of Perfluoro Compounds in Water using Discharge Plasma (Invited Lecture)," HAKONE_XIII, September 13, 2012, Kazimierz Dolny, Poland.
29. N. Takeuchi, A. Kosugi, Y. Matsuya, and K. Yasuoka, "Decomposition Processes of Perfluoro Compounds Using Plasma inside Bubbles Related to Surfactant Behavior," 9th International Conference on Flow Dynamics, PS3-15, September 20, 2012, Sendai, Japan.
30. H. Obo, N. Takeuchi, and K. Yasuoka, "Scalability Study of Water Treatment System with Multiple Plasmas in Gas-bubbles," 9th International Conference on Flow Dynamics, OS11-64, September 21, 2012, Sendai, Japan.
31. 安岡康一, "液中放電の環境関連技術への応用," 放電学会シンポジウム, 慶応義塾大学, 2012年10月26日
32. 安岡康一, 小杉明弘, 松谷有里子, 竹内希, "水中および気液混相場でのプラズマ生成と応用," プラズマ・核融合学会第29回年会, SVI-4, クローバープラザ, 福岡, 2012年11月30日
33. 立花孝介, 竹内希, 安岡康一, "水中気泡内直流プラズマによる有機フッ素化合物分解時の物質収支の解明," 静電気学会春期講演会, 1a-2, 東京大学, 2013年3月7日
34. 北川譲, 竹内希, 安岡康一, "プラズマ処理と過硫酸処理を組み合わせた有機フッ素化合物分解," 電気学会プラズマ研究会, PST-13-24, 茨城大学日立キャンパス, 2013年3月16日

知的財産権の取得状況

・特許 実用新案登録 その他

1. 液体処理装置 特願 2011-281895 安岡康一, 大保勇人

・1. 水中気泡内プラズマ方式の特徴－高効率分解の要因－

・1.1 有機フッ素化合物分解技術の動向

有機フッ素化合物の中で、ペルフルオロオクタン酸 (PFOA: $C_7F_{15}COOH$) やペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS: $C_8F_{17}SO_3H$) は、他の物質よりも優れた撥水性、界面活性特性、耐熱性、耐薬品性など、化学的・物理的に優れた特徴を有する。その一方で、環境残留性や生体濃縮性があり、発ガン性などの長期暴露による毒性が懸念されることから、国際的な枠組みであるストックホルム条約 (POPs 条約) において規制対象物質に指定されている。

日本でも「化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律」(化審法) で第二種監視化学物質に分類され、PFOS は第一種指定化学物質に指定された^{[1][2]}。ただし、PFOS は代替困難な物質として、エッチング剤、半導体レジストの製造、業務用写真フィルムの製造などにおいて、例外的に使用を認められている^[2]。

PFOS や PFOA は長い炭素鎖を持つため、環境中や生体内に残留しやすい。このため、炭素鎖の短い代替物質への移行が進められているが、炭素鎖が短い場合でも人体の血中濃度が上昇した例がある。また、下水処理場の放流水が発泡する現象が確認されているが、これは PFOS が原因物質として特定された^[2]。有機フッ素化合物を環境中に排出しないためには、利用プロセスを完全閉ループとするか、あるいは完全分解して二酸化炭素とフッ素イオン等にして排出するかの選択が必要である。

工場排水などに含まれる PFOA、PFOS の回収技術は確立されているが、回収後に再利用が困難な場合は難分解廃棄物となる。1000 度以上の高温での焼却処理が可能であるが、分解過程で発生するフッ化水素ガスが焼却炉を損傷する問題がある。このため、安全で高効率な分解処理技術が求められている。

一般に、水中難分解有機物の分解にはオゾンが使用され、オゾンでも分解できない物質の分解にはヒドロキシラジカル (OH ラジカル) が用いられる。しかし、PFOA、PFOS はオゾンでも OH ラジカルでも分解することができない^[3]。このため、新たな分解処理方式が精力的に研究され、PFOA 分解処理方式として、光触媒を添加した光化学分解^[4]、185 nm 真空紫外光による光分解^[5]、 $S_2O_8^{2-}$ を添加して硫酸ラジカルを生成することにより分解する方法^[6]、メカノケミカルによる分解^[7]、超音波キャビテーションによる分解^[8]などが報告されている。PFOS は PFOA と比較して分解が困難であり、PFOA 分解が可能な 185 nm 真空紫外光や $S_2O_8^{2-}$ を用いた方法では分解できない。PFOS 分解処理方式としては、2-プロパノール溶媒中での PFOS の光化学分解^[9]や、亜臨界水方式^[10]、超音波キャビテーション方式^[11]などがあるが、処理速度や分解エネルギー効率の向上が求められている。

・1.2 プラズマ液体界面への有機フッ素化合物の吸着量計測による高効率分解への検討

概要: PFOA 及び PFOS の分解方式として、大気圧プラズマを処理液界面と直接作用できる、水中気泡内直流プラズマを用い、他の分解研究よりも 1 桁から 2 桁高い分解効率を得た。本節では PFOA、PFOS 分解における水中気泡内直流プラズマの高効率分解要因を、これら有機フッ素化合物の界面活性特性に着目して検討した。

本研究室では、セラミックスに開けた微小孔から処理液中にガスを供給して気泡を形成し、その気泡内部に放電を起こすという水中気泡内直流プラズマを用いて、PFOA、PFOS の分解に成功し、他の分解研究よりも 1 桁から 2 桁高い分解効率を得られた^[12]。しかし、他の分解研究と比較して水中気泡内直流プラズマの高効率分解の要因は明らかになっていない。そこで本節では、PFOA、PFOS の界面活性剤という性質から、水中気泡内直流プラズマでは分解対象である PFOA、PFOS 分子が気泡界面に吸着してプラズマと効率良く反応しているのではないかと考え、吸着について調べた。その吸着量をもとに水中気泡内直流プラズマの高効率分解への考察を行った。

表面張力の測定には、デュヌイ表面張力試験器(伊藤製作所, No514-B2)を用いた。デュヌイ表面張力試験器は白金環を液体の表面に触れさせ、白金環を持ち上げていき水面から離れるときに白金環に加わる力から表面張力を測定する。デュヌイ表面張力試験器の測定結果の正当性の確認のために自動表面張力計(協和界面化学, DY-300)を使用した。自動表面張力計では白金環の代わりに白金板を用いている。

表面張力はデュヌイ表面張力試験器で測定し、誤差の影響があると考えられる場合は自動表面張力計で測定し、表面張力の値を比較した。デュヌイ表面張力試験器及び自動表面張力計で測定する表面張力は界面が平衡状態であり、静的表面張力と呼ばれる。これに対し、界面が非平衡状態の表面張力を動的表面張力と呼ぶ。動的表面張力の測定には、動的表面張力計(協和界面化学, BP-D5L)を用いた。

表面過剰濃度は Gibbs の吸着式を用いて、界面活性剤の濃度と表面張力から測定した。完全解離型界面活性剤における Gibbs の吸着式は式(1.2.1)で表される^[13]。

$$\Gamma = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{d\gamma}{d(\ln C)} \right) \dots\dots\dots(1.2.1)$$

ここで R は気体定数 [J/(mol・K)], T は絶対温度 [K], Γ は表面過剰濃度 [mol/m²], γ は表面張力 [N/m], C は溶液のモル濃度 [mol/L] である。

混合溶液中の PFOA, PFOS の表面過剰濃度はそれぞれ式(1.2.2)と式(1.2.3)で表される。

$$\Gamma_{\text{PFOA}} = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial(\ln C_{\text{PFOA}})} \right) \dots\dots\dots(1.2.2)$$

$$\Gamma_{\text{PFOS}} = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{\partial\gamma}{\partial(\ln C_{\text{PFOS}})} \right) \dots\dots\dots(1.2.3)$$

図 1.2.1 に PFOA 溶液の濃度に対する表面張力を示す。また、図 1.2.2 に PFOA 溶液の濃度に対する表面過剰濃度を示す。PFOA 濃度 41.4 mg/L における表面過剰濃度は 2.72×10^{-11} mol/cm² となった。

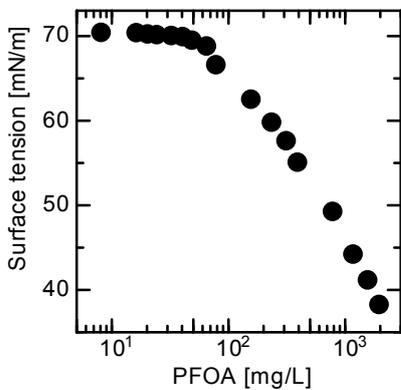


図 1.2.1 PFOA 溶液の濃度に対する表面張力

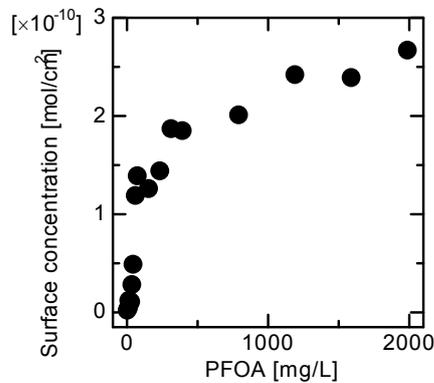


図 1.2.2 PFOA 溶液の濃度に対する表面過剰濃度

図 1.2.3 に PFOS 溶液の濃度に対する表面張力を示す。図 1.2.3 では PFOS 濃度が小さいときの表面張力がばらついていて、自動表面張力計を用いて表面張力の比較を行った。図 1.2.4 にデュヌイ表面張力試験器及び自動表面張力計で測定した表面張力を示す。デュヌイ表面張力試験器は濃度が低い領域での誤差が大きい、濃度が低いと表面過剰濃度はほぼ零なので、表面過剰濃度への影響は少ない。

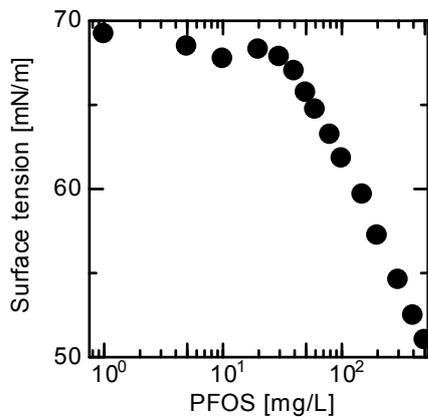


図 1.2.3 PFOS 溶液の濃度に対する表面張力

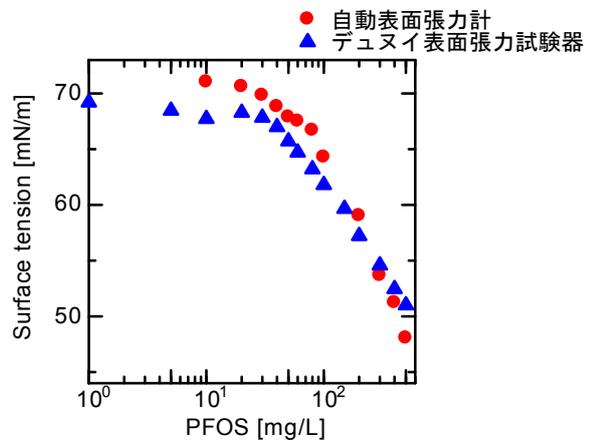


図 1.2.4 表面張力の検証

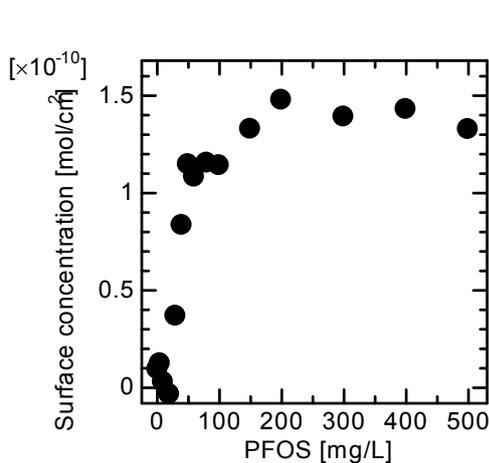


図 1.2.5 PFOS 溶液の濃度に対する表面過剰濃度

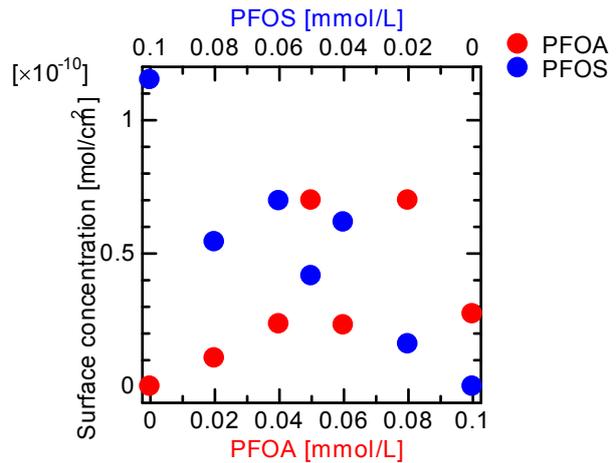
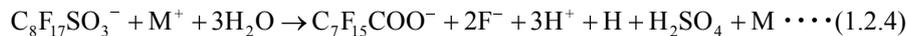


図 1.2.6 混合溶液の PFOA, PFOS の表面過剰濃度

図 1.2.5 に PFOS 溶液の濃度に対する表面過剰濃度を示す。PFOS 濃度 50 mg/L における表面過剰濃度は 1.15×10^{-10} mol/cm² となった。

提案されている PFOS 分解は式(1.2.4)で表される。ここで M⁺は正イオンである。



式(1.2.4)では分解される PFOS イオンと分解により生じる PFOA イオンは 1 対 1 であるので、分解がおきても PFOA 濃度と PFOS 濃度の和は変化しない。この条件のもと表 1.2.1 に示すように混合溶液の濃度を設定した。表面過剰濃度を求めるには表面張力の勾配が必要となるので表 1.2.1 の混合溶液に加えて各混合溶液に対して PFOS 濃度を固定して、PFOA 濃度を ±0.01 mmol/L した溶液 2 種類及び PFOA 濃度を固定して、PFOS 濃度を ±0.01 mmol/L した溶液 2 種類についても表面張力を測定し、表面過剰濃度を求めた。

表 1.2.1 混合溶液の実験条件

PFOA [mmol/L]	PFOS [mmol/L]
0.02	0.08
0.04	0.06
0.05	0.05
0.06	0.04
0.08	0.02

混合溶液の PFOA, PFOS の表面過剰濃度を図 1.2.6 に示す。誤差の影響で多少ばらつきがあるが、PFOA, PFOS ともに濃度の増加とともに表面過剰濃度は増加する傾向にある。

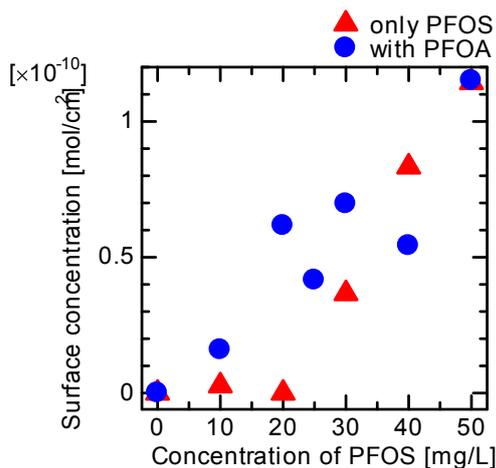


図 1.2.7 PFOS の表面過剰濃度比較

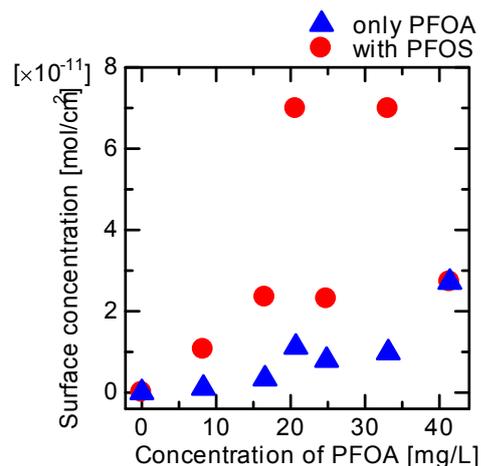


図 1.2.8 PFOA の表面過剰濃度比較

混合溶液の PFOS 表面過剰濃度と PFOS 溶液の表面過剰濃度を図 1.2.7 に示す。PFOS 濃度 10 mg/L の表面過剰濃度では、PFOS 溶液では表面へ吸着していないが、混合溶液では表面へ吸着している。

同様に混合溶液の PFOA 表面過剰濃度と PFOA 溶液の表面過剰濃度を図 1.2.8 に示す。PFOA 濃度 8.3 mg/L 及び 17 mg/L では、混合溶液のみ吸着している。

PFOA, PFOS ともに混合溶液の方が吸着は起こりやすくなっている。これは溶液中に界面活性剤が複数存在することで相乗効果が起こったといえる。このことから水中気泡内直流プラズマでは分解により生じる界面活性剤がお互いに吸着を助けあうことが高効率分解要因の1つであるといえる。

PFOA 溶液 41.4 mg/L の動的表面張力を図 1.2.9 に示す。横軸は界面が形成されてからの時間である。時間が短いときには多少ばらつきがあるが、表面張力は時間経過に伴い対数的に減少した。また、PFOS 溶液 50 mg/L の動的表面張力を図 1.2.10 に示す。PFOA 溶液と同様に表面張力は時間経過に伴い、対数的に減少した。

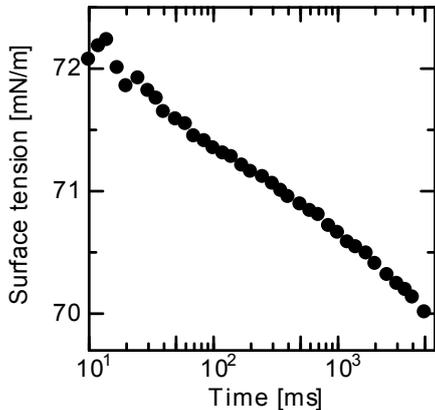


図 1.2.9 PFOA 溶液の動的表面張力

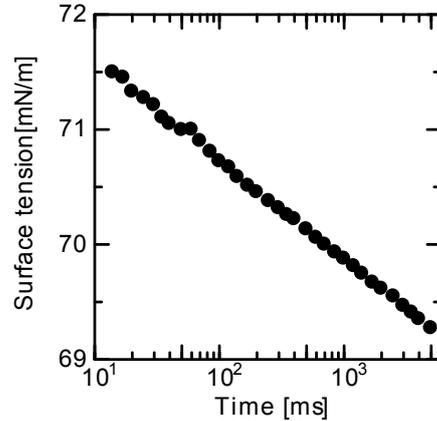


図 1.2.10 PFOS 溶液の動的表面張力

一般的な界面活性剤は Langmuir 型に吸着する^[13]。表面過剰濃度とバルク濃度を関係付ける Langmuir の式は式(1.2.5)で表される。

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m C}{C + a} \dots\dots\dots(1.2.5)$$

ここで Γ_m は単分子吸着層での界面活性剤の表面密度 [mol/cm^2], a は定数 [mol/L]である。式(1.2.5)で表される濃度に対する表面過剰濃度の変化を吸着等温線と呼ぶ。単分子吸着層とは界面が単分子のみで構成されている状態である。表面過剰濃度が Γ_m のとき表面は界面活性剤のみ構成される。PFOA, PFOS 溶液も Langmuir 型に吸着すると仮定して Γ_m および a を求める。式(1.2.5)を変形すると式(1.2.6)となる。

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m} C + \frac{a}{\Gamma_m} \dots\dots\dots(1.2.6)$$

C/Γ を C に対してプロットするとき直線は $1/\Gamma_m$, 切片は a/Γ_m となる。

PFOA 溶液の Γ_m は $2.83 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$, a は $5.17 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ となった。PFOA 溶液の吸着等温線と表面過剰濃度の測定値を図 1.2.11 に示す。測定値はほぼ吸着等温線と等しくなった。PFOS 溶液の Γ_m は $1.42 \times 10^{-10} \text{ mol}/\text{cm}^2$, a は $3.13 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{L}$ となった。PFOS 溶液の吸着等温線と表面過剰濃度の測定値を図 1.2.12 に示す。

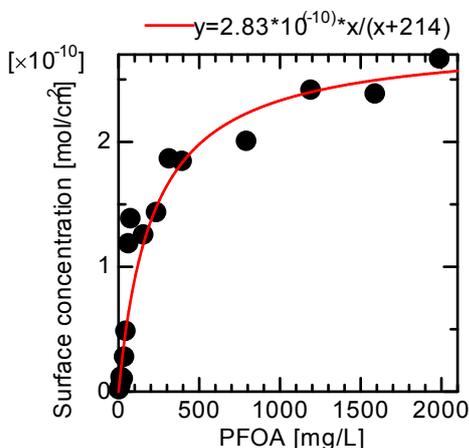


図 1.2.11 PFOA 溶液の吸着等温線

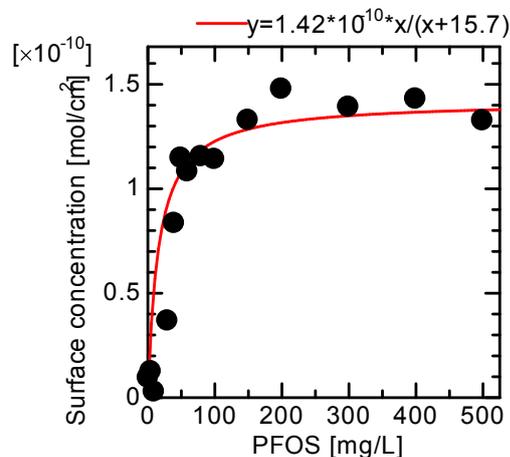


図 1.2.12 PFOS 溶液の吸着等温線

式(1.2.1)と式(1.2.5)から Γ を消去し、式を変形すると式(1.2.6)となる。

$$d\gamma = -2RT\Gamma_m \frac{1}{C+a} dC \dots\dots\dots(1.2.6)$$

式(1.2.6)の両辺を積分し式(1.2.5)から C を消去すると式(1.2.7)となる。

$$\Gamma = \Gamma_m - \Gamma_m \exp\left\{\frac{-(\gamma_0 - \gamma)}{2RT\Gamma_m}\right\} \dots\dots\dots(1.2.7)$$

式(1.2.7)と図 1.2.9 から求めた PFOA 溶液 41.4 mg/L の界面経過時刻に対する表面過剰濃度を図 1.2.13 に示す。また、式(1.2.7)と図 1.2.10 から求めた PFOS 溶液 50 mg/L の表面過剰濃度を図 1.2.14 に示す。

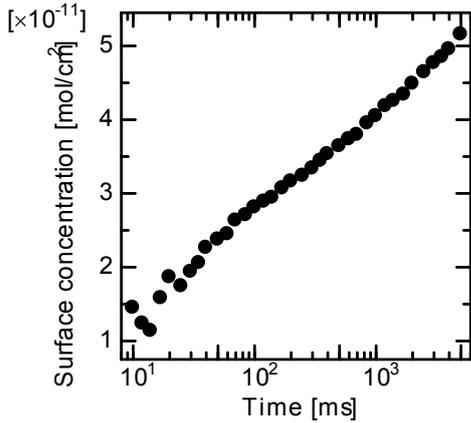


図 1.2.13 PFOA 溶液の表面過剰濃度の時間変化

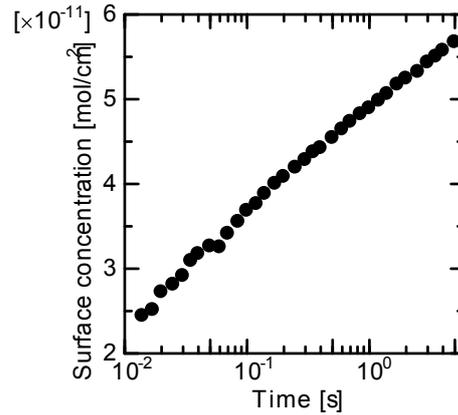


図 1.2.14 PFOS 溶液の表面過剰濃度の時間変化

界面の組成を知るために、まずは水分子の表面密度を求める。水分子は球形として表面上では最密充しているとする図 1.2.15 に示すように、1 個の水分子は 1 個の 6 角形に相当する面積を有する。水分子が面心立方格子で最密充填しているとする、水の表面密度 Γ_{water} は $1.58 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ となる。

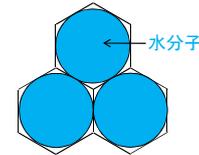


図 1.2.15 水分子モデル

界面活性剤が表面に吸着するとき、表面の水分子の一部が表面から剥離し、水分子に代わって界面活性剤が吸着する。吸着する界面活性剤 1 分子に対する剥離する水分子の数 k_s は $\Gamma_{\text{water}}/\Gamma_m$ となる。表面の界面活性剤のモル分率 χ_s は式(1.2.8)となる。

$$\chi_s = \frac{\Gamma}{\Gamma + (\Gamma_{\text{water}} - k_s\Gamma)} \dots\dots\dots(1.2.8)$$

式(1.2.8)および図 1.2.13 から求めた PFOA 溶液 41.4 mg/L の界面経過時刻に対する表面のモル分率を図 1.2.16 に示す。水中気泡内直流プラズマの気泡発生周期は 35 ms なので、気泡離脱時の表面のモル分率は 1.38×10^{-2} となり、液中のモル分率 1.80×10^{-6} より 4 桁高くなった。

式(1.2.8)および図 1.2.14 から求めた PFOS 溶液 50 mg/L の界面経過時刻に対する表面のモル分率を図 1.2.17 に示す。水中気泡内直流プラズマにおける気泡離脱時の表面のモル分率は 2.43×10^{-2} となり、液中のモル分率 1.80×10^{-6} より 4 桁高くなった。

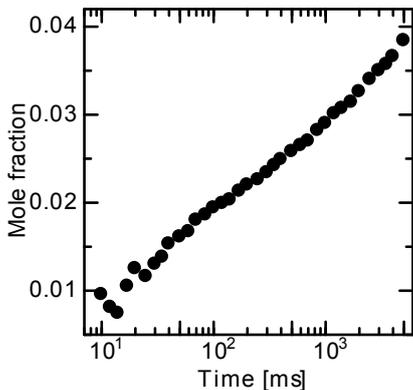


図 1.2.16 PFOA 溶液の表面モル分率の時間変化

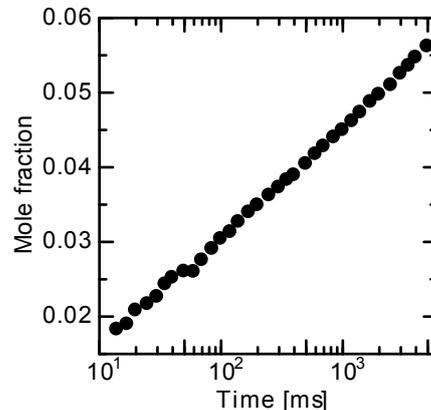


図 1.2.17 PFOS 溶液の表面モル分率の時間変化

続いて PFOS 溶液 50 mg/L の分解での表面の組成について吸着と分解の 2 つを考慮したモデルを考える。プラズマ-処理液界面の表面過剰濃度の時間変化は式(1.2.9)で表される。

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \left(\frac{d\Gamma}{dt}\right)_{ad} - \left(\frac{d\Gamma}{dt}\right)_{de} \dots\dots\dots(1.2.9)$$

右辺第一項は吸着による表面過剰濃度の時間変化、右辺第二項は分解による表面過剰濃度の時間変化を示す。吸着による表面過剰濃度の時間変化は図 1.2.14 の測定点を直線であるとみなして式(1.2.10)で近似した。

$$\Gamma = k \times \ln(t) + \Gamma_0 \dots\dots\dots(1.2.10)$$

ここで、 $k=4.96 \times 10^{-12}$ mol/cm², $\Gamma_0=1.46 \times 10^{-11}$ mol/cm² である。式(1.2.10)の両辺を微分し変形すると式(1.2.11)となる。

$$\left(\frac{d\Gamma}{dt}\right)_{ad} = k \times \exp\left(\frac{\Gamma_0 - \Gamma}{k}\right) \dots\dots\dots(1.2.11)$$

分解による表面過剰濃度の変化は式(1.2.12)と仮定する。

$$\left(\frac{d\Gamma}{dt}\right)_{de} = D\Gamma \dots\dots\dots (1.2.12)$$

ここで、 D は反応定数 [s⁻¹] である。式(1.2.9)をまとめると式(1.2.13)となる。

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k \times \exp\left(\frac{\Gamma_0 - \Gamma}{k}\right) - D\Gamma \dots\dots\dots(1.2.13)$$

水面グロー放電ではプラズマ-処理液界面が平衡状態であると仮定し、そのときの表面過剰濃度を Γ_{stat} とする。平衡状態において式(1.2.13)の左辺は零となり、式(1.2.14)が得られる。

$$k \times \exp\left(\frac{\Gamma_0 - \Gamma_{stat}}{k}\right) = D\Gamma_{stat} = \frac{v_{de}}{S_p} \dots\dots\dots(1.2.14)$$

ここで、 v_{de} は分解速度、 S_p はプラズマと処理液の接触面積である。水面上グロー放電では電流値 7 mA, 処理液量 50 mL, 処理時間 10 min, 分解濃度 5.3 mg/L なので、 $v_{de}=8.83 \times 10^{-13}$ mol/ms, 放電写真より $S_p=1.13 \times 10^{-2}$ cm² となる。これらの値を式(1.2.14)に代入すると $\Gamma_{stat}=9.42 \times 10^{-13}$ mol/cm², $D=83.0$ ms⁻¹ となる。

式(1.2.13)から求めた水面上グロー放電の表面過剰濃度を図 1.2.18 に示す。水面上グロー放電では放電開始時に界面は平衡状態にあるので、初期条件として $t=0$ において $\Gamma=1.15 \times 10^{-10}$ mol/cm² とした。

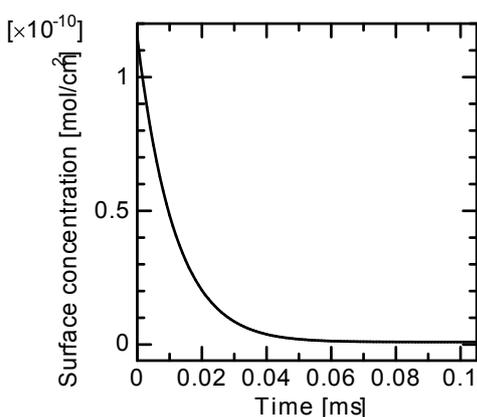


図 1.2.18 水面上グロー放電のモデルにおける表面過剰濃度の変化

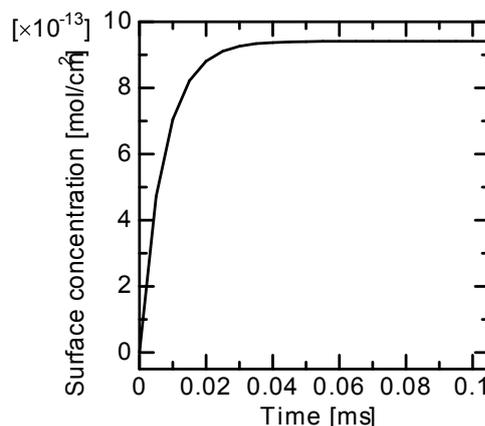


図 1.2.19 水中気泡内直流プラズマのモデルにおける表面過剰濃度の変化

式(1.2.13)から求めた水中気泡内直流プラズマの気泡表面の表面過剰濃度の時間変化を図 1.2.19 に示す。初期条件として $t=0$ において $\Gamma=0$ とした。表面過剰濃度は 0.04 ms 程度で表面過剰濃度は平衡値 9.42×10^{-13} mol/cm² に達する。平衡状態の表面過剰濃度は反応定数 D で決定されるので水面上グロー放電及び水中気泡内直流プラズマともに等しい値となっている。このときのモル分率は式(1.2.8)より 6.00×10^{-4} となりバルク中のモル分率 1.80×10^{-6} より 2 桁大きく、気泡への吸着が水中気泡内直流プラズマにおける PFOS 分解の高効率分解の要因のひとつである。

水中気泡内直流プラズマではプラズマ接触面の単位面積あたりの分解速度は式(1.2.15)となる。

$$\frac{v_{de}}{S_p} = \frac{1}{t_b} \int_0^{t_b} \left(\frac{d\Gamma}{dt} \right)_{de} dt \dots\dots\dots (1.2.15)$$

ここで、 t_b は気泡発生周期である。水中気泡内直流プラズマでは電流値 10 mA、処理液 20 mL、処理時間 20 min、分解濃度 35 mg/L なので分解速度 $v_{de}=1.17 \times 10^{-12}$ mol/ms となる。式(1.2.15)から $S_p=1.50 \times 10^{-2}$ cm² となる。しかし、水中気泡内直流プラズマでは電流値が 10 mA と水面上グロー放電の電流値 7 mA より大きいので水中気泡内直流プラズマにおける反応定数 D は 83.0 ms⁻¹ より大きくなるので、 S_p は 1.50×10^{-2} よりも小さいと考えられる。プラズマと処理液の接触面を円と仮定すると半径は 0.106 cm となる。

式(1.2.15)より求めた気泡発生周期に対する単位面積あたりの分解速度を図 1.2.20 に示す。分解速度は気泡発生周期 10 ms 以上で平衡値となる。図 1.2.20 より気泡発生周期 10 ms 以上で単位面積あたりの分解速度は変化しないので、10 ms 以上でプラズマ接触面積が大きくなるような気泡発生周期を選ぶことでさらなる高効率分解が可能である。また反応定数 D は電流値に依存するので、電流値の最適化によりさらなる高効率分解が可能であると考えられる。

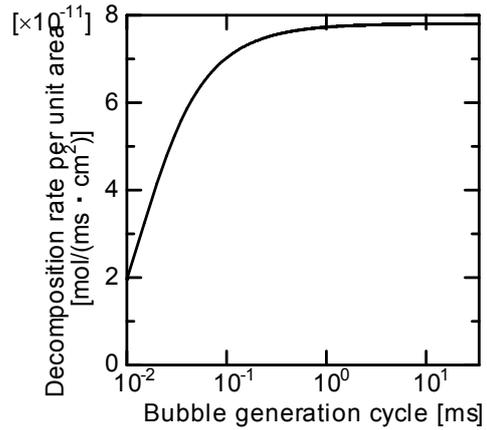


図 1.2.20 気泡発生周期に対する単位面積あたりの分解速度

・ 1.3 気液界面プラズマによる有機フッ素化合物の分解過程と界面吸着量の関係

概要: 有機フッ素化合物は生体濃縮性と環境残留性から使用の規制、代替物の研究、分解処理の研究が進められている。本研究室では代表的な有機フッ素化合物である PFOA 及び PFOS について水中気泡内直流プラズマを用いた高効率分解に成功し、高効率分解の要因として有機フッ素化合物が気液界面に吸着する性質からプラズマと効率良く反応していることを明らかにしてきた。本節では効率良い完全分解の実現に向け、気液界面での有機物吸着量を分解副生成物も含めて定量化し、分解反応との関係を明らかにした。

図 1.3.1 に水面上グロー放電での実験回路を、図 1.3.2 にリアクタを示す。図 1.3.1 において直流電源に 200 kΩ の電流安定用抵抗とリアクタ、1 kΩ の電流測定用抵抗が直列に接続されている。図 1.3.2 においてリアクタ上部には高電圧側電極であるタングステン製の針電極、ガスの供給口と排出口が取り付けられている。一方、リアクタ下部には接地側電極であるステンレス製の板電極、ステンレス製の冷却管が取り付けられている。リアクタの底部は縦、横共に 5 cm であり、針と水面との距離は 2 mm、処理液は水量 50 mL、供給ガスを酸素 10 sccm、電流制御値 5, 10, 15 mA として分解処理を行った。

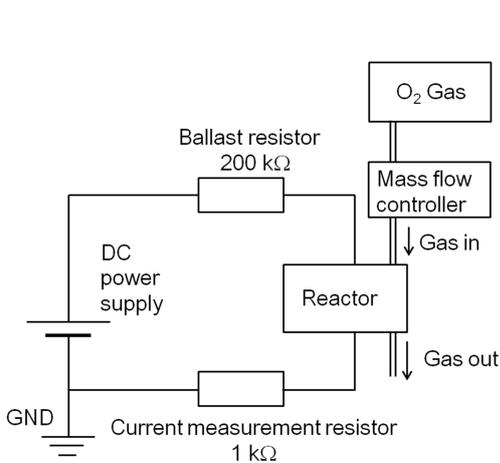


図 1.3.1 水面上グロー放電の実験回路

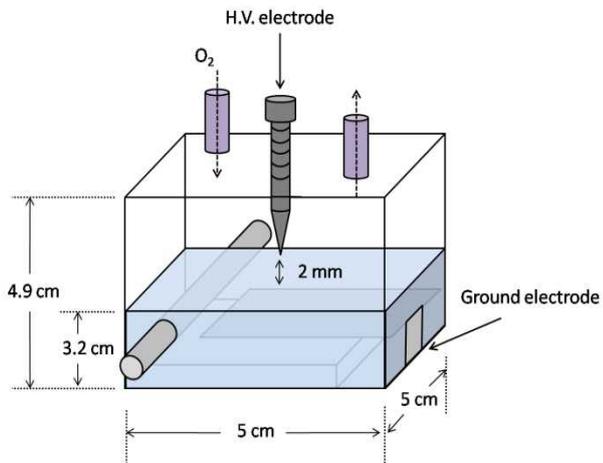


図 1.3.2 リアクタの構造

図 1.3.3 に PFCAs ($C_nF_{2n+1}COOH:n=1\sim 7$) 溶液の濃度に対する表面張力を示す。また、図 1.3.4 に、PFCAs ($C_nF_{2n+1}COOH:n=1\sim 7$) 溶液の濃度に対する表面過剰濃度をプロットで、Langmuir の式に当てはめたものを実線でそれぞれ示す。炭素鎖が長い方が表面過剰濃度が大きく、界面に多く吸着しているといえる。図 1.3.5 に PFCAs ($C_nF_{2n+1}COOH:n=1\sim 7$) 溶液 0.1 mmol/L の表面過剰濃度の時間変化を示す。

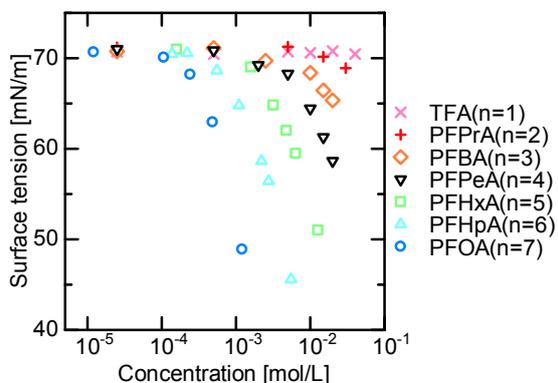


図 1.3.3 PFCAs 溶液の濃度に対する表面張力

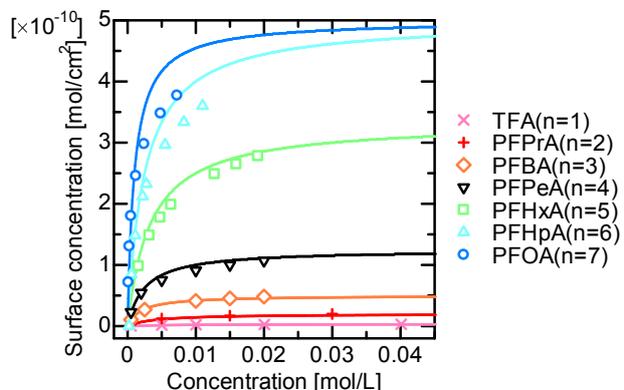


図 1.3.4 PFCAs 溶液の濃度に対する表面過剰濃度

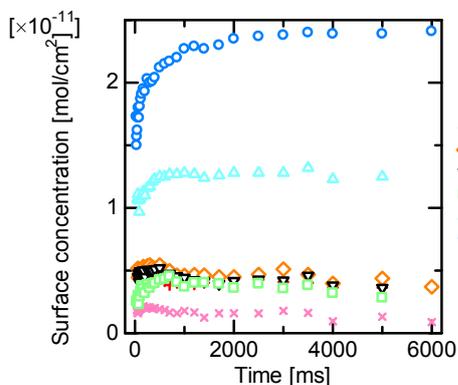


図 1.3.5 PFCAs 0.1 mmol/L の表面過剰濃度の時間変化

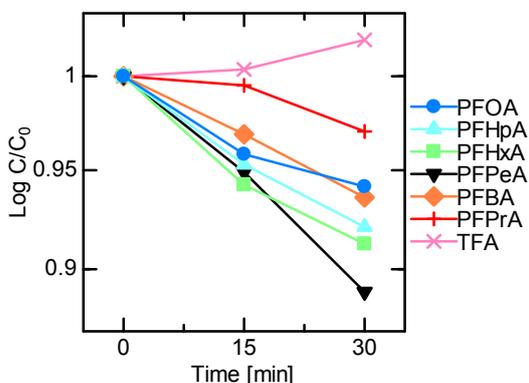


図 1.3.6 処理時間に対する濃度変化(電流値 5 mA)

PFCAs ($C_nF_{2n+1}COOH:n=1\sim 7$) 溶液 0.1 mmol/L を電流値 5, 10, 15 mA, 処理時間 15, 30 分で水面上グロー放電により分解を行った。図 1.3.6~1.3.8 に電流値 5, 10, 15 mA の処理時間に対する濃度変化を初期濃度で規格化した結果を示す。

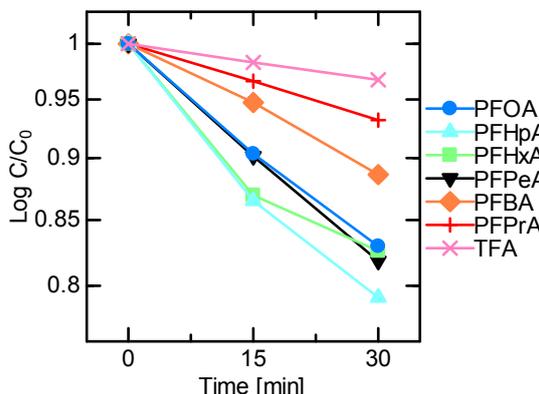


図 1.3.7 処理時間に対する濃度変化(電流値 10 mA)

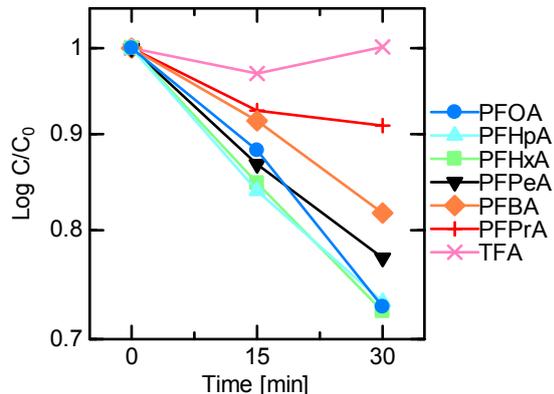


図 1.3.8 処理時間に対する濃度変化(電流値 15 mA)

PFOS 溶液 5, 50, 500, 5000 mg/L を電流値 5, 10, 15 mA, 処理時間 10 分で水面上グロー放電により分解を行った。PFOS を分解するとフッ素イオンが溶液中に遊離することに着目し、フッ素イオンメータにより溶液中のフッ素イオンを測定することにより、PFOS 濃度を導出した。図 1.3.9~1.3.12 に電流制御値に対する 10 分間分解後の PFOS 濃度を示す。電流を高くすると PFOS の分解量が増加し、PFOS 濃度が減少していることが読み

取れる。PFOS 溶液 5000 mg/L の電流値 5 mA の場合のみ、PFOS 濃度が低くなっているが、これは容器内に付着したフッ素イオンなどによる測定誤差であると考えられる。

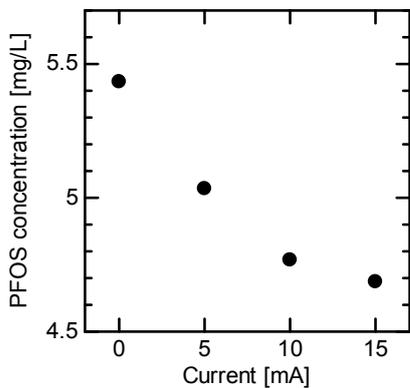


図 1.3.9 電流制御値対 PFOS 濃度(5 mg/L)

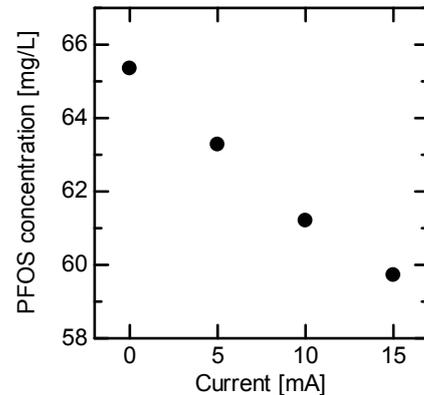


図 1.3.10 電流制御値対 PFOS 濃度(50 mg/L)

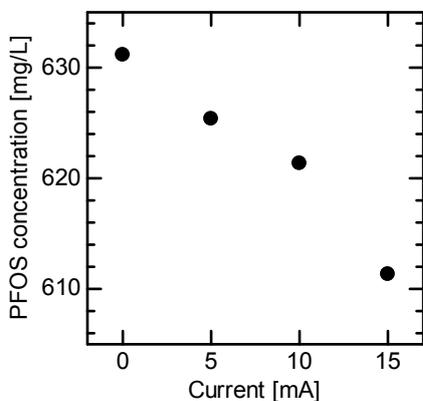


図 1.3.11 電流制御値対 PFOS 濃度(500 mg/L)

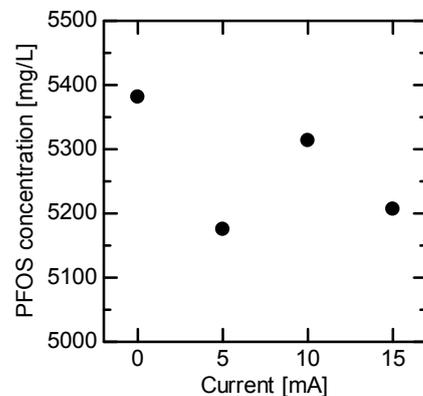


図 1.3.12 電流制御値対 PFOS 濃度(5000 mg/L)

分解反応の評価を行うために反応速度定数を用いる。PFCAs の分解反応は 1 次反応であると考えられるため、式(1.3.1)のように反応速度定数が求まる。

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \cdots \cdots (1.3.1)$$

ここで t は反応時間、 C は PFCAs 濃度、 C_0 は PFCAs の初期濃度である。さらに気液界面において吸着と分解の両方を考慮した分解モデルを考える。プラズマ処理液界面の表面過剰濃度の時間変化は、次式で表される。

$$\frac{d\Gamma}{dt} = \left(\frac{d\Gamma}{dt}\right)_{ad} - \left(\frac{d\Gamma}{dt}\right)_{de} \cdots \cdots (1.3.2)$$

右辺第一項は吸着による表面過剰濃度の増加、右辺第二項は分解による減少を示す。吸着による表面過剰濃度の時間変化は式(1.3.3)で表される。

$$\Gamma = \Gamma_0 + m \times \ln(t) \cdots \cdots (1.3.3)$$

式(1.3.4)は式(1.3.3)を微分すると得られる。

$$\left(\frac{d\Gamma}{dt}\right)_{ad} = m \times \exp\left(\frac{\Gamma_0}{m} - \frac{\Gamma}{m}\right) \cdots \cdots (1.3.4)$$

次に、プラズマによる PFCAs 分解の界面反応定数 D が、表面過剰濃度 Γ に比例すると仮定すると、式(1.3.5)が得られる。

$$\left(\frac{d\Gamma}{dt}\right)_{de} = D \times \Gamma \cdots \cdots (1.3.5)$$

以上より、式(1.3.2)は次式で表される。

$$\frac{d\Gamma}{dt} = m \times \exp\left(\frac{\Gamma_0}{m} - \frac{\Gamma}{m}\right) - D \times \Gamma \cdots \cdots (1.3.6)$$

今回分解実験を行った水面上グロー放電では、プラズマ処理液界面が平衡状態であると考えられ、

そのときの表面過剰濃度を Γ_{stat} とすると、式(1.3.6)の左辺は零となり、次式が得られる。

$$m \times \exp\left(\frac{\Gamma_0}{m} - \frac{\Gamma}{m}\right) = D \times \Gamma_{stat} = \frac{v_{de}}{S_p} \dots \dots \dots (1.3.7)$$

ここで、 v_{de} は分解速度、 S_p はプラズマと処理液の接触面積である。

表 1.3.1 界面反応定数 D

	5 mA	10 mA	15 mA
TFA(n=1)	0		
PFPrA(n=2)	132	96	95
PFBA(n=3)	72	41	53
PFPeA(n=4)	231	99	102
PFHxA(n=5)	77	45	60
PFHpA(n=6)	33	21	26
PFOA(n=7)	88	58	97

表 1.3.2 PFCAs 吸着速度

PFCAs ($C_nF_{2n+1}COOH$)	吸着速度 [mol/cm ² /ms]
TFA(n=1)	3.3×10^{-13}
PFPrA(n=2)	7.5×10^{-14}
PFBA(n=3)	6.8×10^{-13}
PFPeA(n=4)	2.4×10^{-13}
PFHxA(n=5)	3.2×10^{-13}
PFHpA(n=6)	6.0×10^{-13}
PFOA(n=7)	1.8×10^{-12}

表 1.3.1 に、気液界面モデルを用いて導出した界面反応定数 D を示す。界面反応定数 D はその物質の分解のされやすさを表している。よって D が大きいほど分解されやすいといえる。PFPrA, PFPeA (n=2, 4)の D が大きく、PFHpA (n=6)の D が他よりも小さい値となった。PFBA, PFHxA (n=3, 5)はほとんど同じ値となった。TFA (n=1)は分解が確認できなかったため 0 とした。

表 1.3.2 に PFCAs の気液界面へ吸着する速度である吸着速度を導出する。吸着速度は図 1.3.5 の横軸を対数にとり直線似した場合の傾きとした。

図 1.3.13 に PFCAs 溶液における界面吸着量と反応速度定数の関係を示す。界面吸着量は分解実験を行った PFCAs 溶液 0.1 mmol/L における表面過剰濃度を用いた。

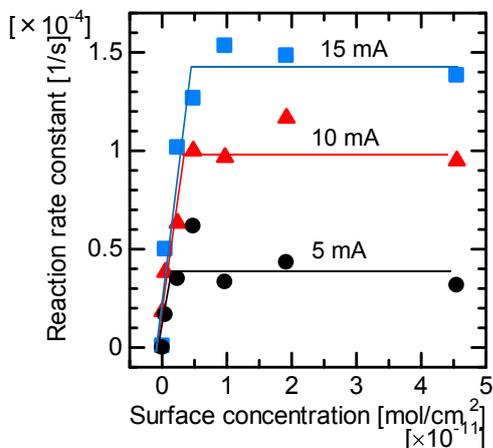


図 1.3.13 PFCAs 溶液における界面吸着量と反応速度定数の関係

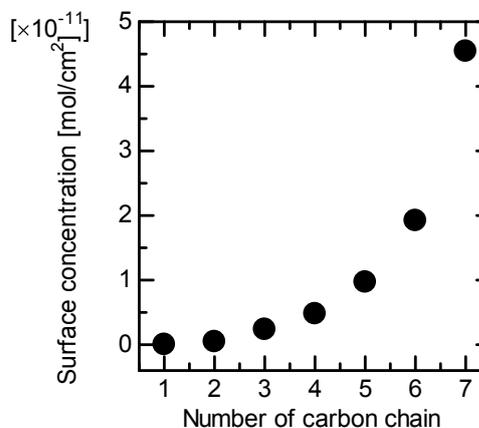


図 1.3.14 PFCAs 0.1 mmol/L における表面過剰濃度

図 1.3.14 に図 1.3.4 より読み取った PFCAs 溶液 0.1 mmol/L における吸着量を示す。反応速度定数は式(1.3.1)より求めた値を用いた。図 1.3.14 より TFA, PFPrA, PFBA (n=1, 2, 3)に関しては表面過剰濃度が大きくなるにしたがって反応速度定数も大きくなる結果が得られた。これは界面により多くの分解対象が吸着することによって、分解反応が進み反応速度定数が大きくなったためと考えられる。しかしある一定の界面吸着量に達すると、それ以上吸着量が増えても反応速度定数は飽和する。これは、プラズマによって分解できる量以上の分子が界面に吸着しているため、吸着量が大きくても分解量が制限され、反応速度定数が一定値になるためだと考えられる。以上の結果より、気液界面の分解反応は、表面過剰濃度が小さいところでは吸着量によって律速され、表面過剰濃度が大きく十分に吸着が行われているところではプラズマにおける分解速度によって律速されると考えられる。表 1.3.1 に示した界面反応定数や表 1.3.2 に示した吸着速度の影響はほとんど見られなかったため、吸着量と電流値に

よって分解反応速度が決まるといえる。

次に PFOS 溶液について考察を行う。表 1.3.3 に PFOS の吸着速度を示す。PFOS 溶液 5000 mg/L は測定範囲内で界面吸着量が飽和しており吸着速度を読み取ることができなかつたが、5, 50, 500 mg/L と比較して圧倒的に吸着速度が速いといえる。

表 1.3.3 PFOS 吸着速度

PFOS [mg/L]	吸着速度 [mol/cm ² /ms]
5	2.3×10^{-12}
50	4.5×10^{-12}
500	5.6×10^{-12}

PFOS 溶液において、式(1.3.1)より求めた反応速度定数を用いて、図 1.3.15~1.3.17 に PFOS 溶液の濃度に対する反応速度定数を示す。5 mg/L 分解時の反応速度定数だけ他の濃度における反応速度定数と一桁ほど大きい値となっていることが読み取れる。これは、初期濃度 5 mg/L と小さく分解濃度の変化が確認しづらく誤差が生じてしまったと考えられる。電流値 10, 15 mA においては同じ傾向のグラフが得られているため、10, 15 mA のグラフを用いて考察を行う。

仮に吸着した分全てがプラズマによって分解されると仮定すると、反応速度定数は全溶液の濃度で同じ値となる。しかし PFOS 初期濃度を高くするにしたがって反応速度定数は直線的に小さくなっていき、PFOS 初期濃度が 500 mg/L, 5000 mg/L の反応速度定数はほとんど同じ値となっている。PFOS 溶液の気液界面への吸着量は十分であると考えられるのでここでの分解反応はプラズマによる分解によって律速が行われていると思われる。よって、全ての濃度で同じ量の PFOS が分解されると考えられる。しかし、濃度の濃い溶液の方が吸着速度が速いため分解反応が進みやすくなると考えられる。これらを踏まえて、PFOS 初期濃度が 500 mg/L までは表 1.3.3 に示す吸着速度がほとんど同じ値であるので吸着速度の影響を受けず反応速度定数は直線的に低下し、5000 mg/L は吸着速度が大きいので分解が進み反応速度定数導出の際に初期濃度で規格化しているにも関わらず 500 mg/L と同じ反応速度定数になったと考えられる。さらに濃度を変化させたときの反応速度定数が一定ではないことから、PFOS の分解反応は一次反応ではないといえる。

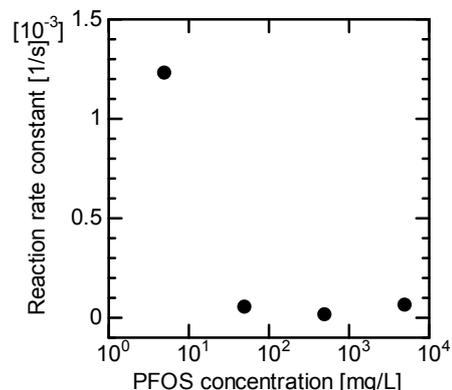


図 1.3.15 PFOS 溶液の濃度に対する反応速度定数(電流値 5 mA)

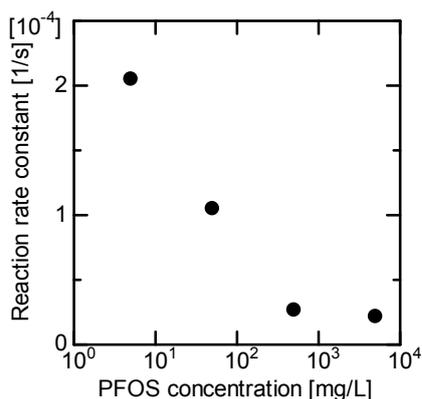


図 1.3.16 PFOS 溶液濃度対反応速度定数(10 mA)

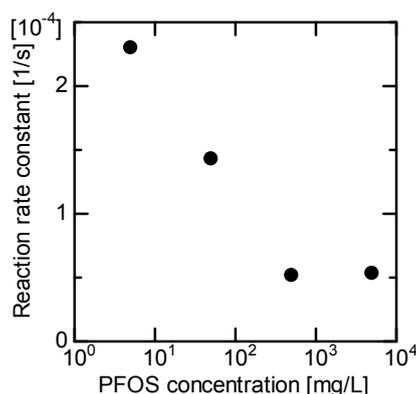


図 1.3.17 PFOS 溶液濃度対反応速度定数(15 mA)

・ 2. 気泡制御および多並列化による大型化研究

・ 2.1 気液界面プラズマによる難分解有機フッ素化合物の分解反応解析と高効率・大容量処理装置の開発

概要：酸素気泡内直流プラズマを用いて PFOS を分解し、他の PFOS 分解研究よりも 2 桁高い分解効率を得た。また、液体クロマトグラフィ質量分析計により分解副生成物を測定し、プラズマによる PFOS

分解反応過程を検討した。さらに酸素気泡内直流プラズマを 2 並列した方式あるいは水面上誘電体バリアプラズマ方式により基礎実験装置と同程度の効率で分解できたことから、大容量化に向けた基礎技術を確立した。

本節では、実用化に向けた PFOS/PFOA の大容量分解装置として、①処理孔を並列化した水中気泡内直流プラズマと②水面上誘電体バリアプラズマによる PFOS 分解を行い、基礎実験装置と同程度の分解効率を実現すること、また液体クロマトグラフィ質量分析計を用いて副生成物を測定し、③プラズマによる PFOA、PFOS の分解反応過程のさらなる解析を進めることを目的とする。

図 2.1.1 に処理孔を 2 並列化した水中気泡内直流プラズマの実験装置図を示す。底部に 2 つの穴が開いた高密度ポリエチレン製の容器の下に、厚さ 0.3 mm、直径 0.3 mm の微小孔の開いたセラミックス板を 2 枚貼り付けた。セラミックス板の下部には高電圧側電極としてステンレス板を配置し、容器の下部全体はガス入り口とセラミックス板を除いて、円筒状の亚克力パイプによって密閉した。接地側電極はリング状のステンレスワイヤを使用し、セラミックス板の処理孔を取り囲むように配置した。また接地側には電流測定用抵抗 1 kΩ を接続した。亚克力パイプに開けたガス入り口からガスを流すと、セラミックス板の処理孔から処理液中に気泡が発生する。直流電源からバラスト抵抗 200 kΩ を介してそれぞれの処理孔に貼り付けられているステンレス板とステンレスワイヤ間に高電圧を印加することにより、気泡内部にプラズマを形成した。処理液は、処理液中に挿入された SUS 管に冷却水を循環させ冷却した。実験条件は、PFOS 水溶液の初期濃度 60 mg/L、処理液量 200 mL、直流電源電流制御値 14 mA、O₂ ガス流量 200 sccm (処理孔 1 つの場合はそれぞれ 60 mg/L, 100 mL, 7.0 mA, 100 sccm)、初期導電率 29 μS/cm である。

図 2.1.2 に水面上誘電体バリアアクタ構造図を示す。高密度ポリエチレン製容器に処理液を入れ、水面から高さ 6.0 mm の位置に厚さ 1.0 mm、50×50 mm² のセラミックス板を配置し、その上に高電圧側電極として 30×30 mm² の銅箔を貼り付けた。接地側電極はステンレスワイヤで処理液底部に配置した。

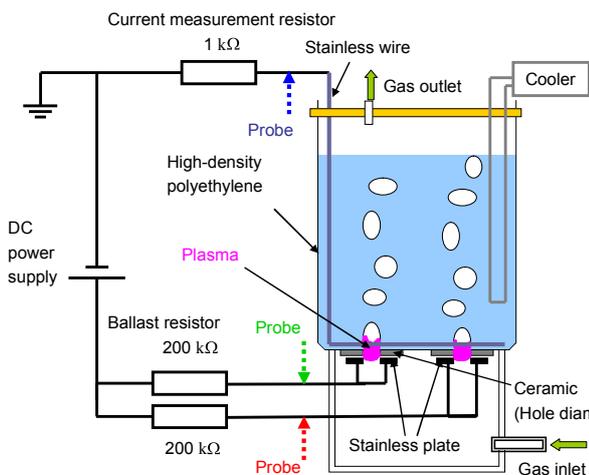


図 2.1.1 処理孔 2 並列リアクタ実験装置図

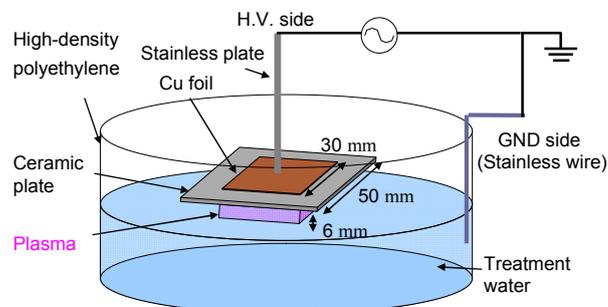


図 2.1.2 水面上誘電体バリアリアクタ構造図

図 2.1.3 に水面上誘電体バリアリアクタの回路を示す。ファンクションジェネレータから振幅 3.0 周波数 2 kHz の交流信号を出力し、アンプを用いて増幅トランスの 1 次側に加えた。トランス 2 次側に、リアクタ、電流制限用抵抗 8 kΩ、電荷測定用コンデンサ 4 nF を直列に接続した。振幅 10~20 kV の交流電圧を 2 次側回路に印加することで、セラミックス板と処理液面間にプラズマを形成した。実験条件は、PFOS 水溶液の初期濃度：60 mg/L、処理液量：100 mL、周波数：2 kHz、放電ガス：Ar, O₂, Ne, He, N₂、初期導電率 26 μS/cm である。

PFOS が分解されると処理液中に F⁻ が生成されるため、その評価方法として、投入電力量に対する F⁻ 生成量を F⁻ 生成効率と定義する。

図 2.1.4 に処理孔 2 並列リアクタにおける電圧電流波形を示す。電流制御値 14 mA、処理液量 200 mL、O₂ ガス流量 200 sccm である。赤色と緑色のグラフはそれぞれの処理孔の高電圧側を測定した電圧波形で、青色が電力測定用抵抗 1 kΩ から求めた電流波形である。それぞれの処理孔に貼り付けたステンレス板電極には 1.4~1.8 kV の電圧が印加されており、2 つの処理孔で同時にプラズマが形成されていることを確認した。

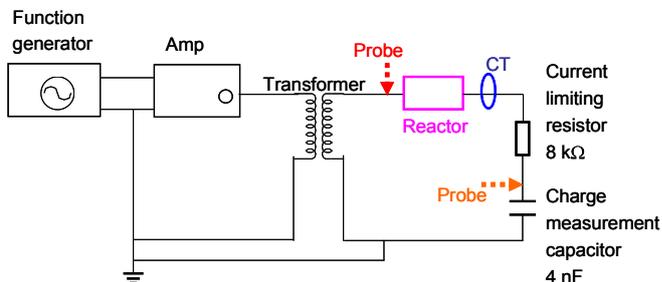


図 2.1.3 水面上誘電体バリリアクタ回路

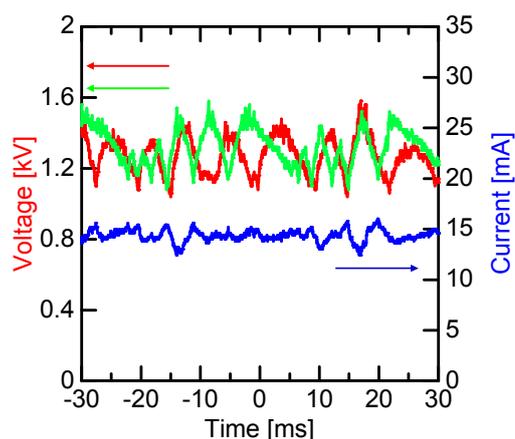


図 2.1.4 処理孔 2 並列リアクタにおける電圧電流波形

図 2.1.5 に、PFOS 水溶液の濃度を 60 mg/L とし、セラミックス板の微小孔から流量 100 sccm の O_2 ガスを流したときに発生した気泡の進展の様子を示す。図 2.1.5(a)の放電無しの場合では、0 ms の気泡は直径約 4.5 mm の球状であり、1 つの気泡が発生し、セラミックス板から離れる気泡発生周期は約 40 ms となった。図 2.1.5(b)の放電有りの場合は気泡発生周期が短くなり、約 30 ms であった。

図 2.1.6 に処理孔 1 つと処理孔 2 並列の場合の処理時間に対する消費電力を示す。ここでリアクタ消費電力とは、処理孔に貼り付けたステンレス板に印加される電圧と、電流測定用抵抗から求めた電流の積で計算される。また電源消費電力とはリアクタ消費電力にバラスト抵抗 200 k Ω の消費分を加えたものである。処理孔 1 つのときは電流制御値 7.0 mA、処理液量 100 mL、 O_2 ガス流量 100 sccm、処理孔 2 並列のときは電流制御値 14 mA、処理液量 200 mL、 O_2 ガス流量 200 sccm とした。電源消費電力は処理孔 2 並列では約 40 W、処理孔 1 つでは約 20 W で、リアクタ消費電力においてそれぞれ約 25 W と約 10 W となり、処理孔を 2 並列化した場合は消費電力も約 2 倍となった。

図 2.1.7 に処理時間に対する F^- 生成量を示す。処理時間 60 分において処理孔 1 つの場合は F^- 生成量が約 6.0 mg、処理孔 2 つの場合は約 1.05 mg と 2 倍にはならなかった。原因として処理孔 2 並列の場合では、1 つ目の処理孔で PFOS が分解されたときに、2 つ目の処理孔周辺の PFOS 濃度が減少し、界面活性剤として 2 つ目の処理孔で発生した気泡に集まる PFOS 分子が減ったためと考えられる。そのため、処理孔の距離を変えた実験が必要となる。

図 2.1.8 に消費電力量に対する F^- 生成量を示す。グラフの傾きが F^- 生成効率となる。電源効率とはリアクタとバラスト抵抗 200 k Ω を含めた回路全体の消費電力量、リアクタ効率とはリアクタでの消費電力量に対する F^- 生成量である。電源効率、リアクタ効率ともに処理孔 2 並列の場合と比較して処理孔 1 つの場合のほうがやや高い値となったが、処理孔を並列化した際の処理孔同士の距離や接地側電極の位置の改善により解決される可能性がある。

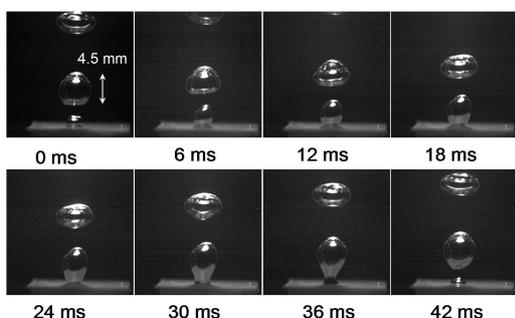


図 2.1.5(a) 気泡進展の様子
(放電無し, O_2 100 sccm)

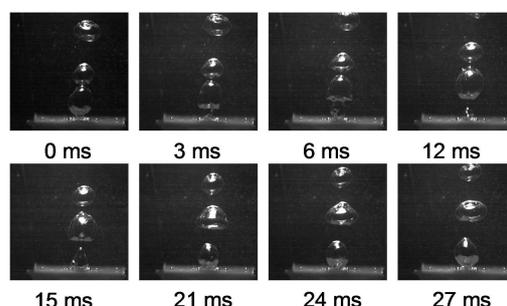


図 2.1.5(b) 気泡進展の様子
(放電有り, DC7 mA, O_2 100 sccm)

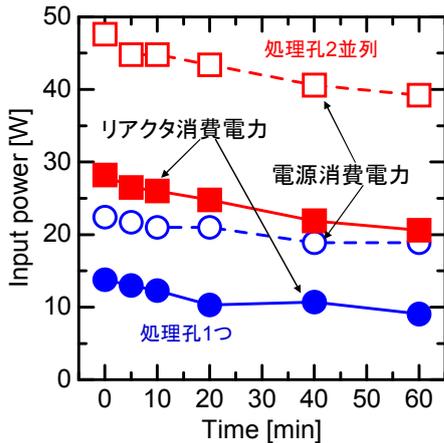


図 2.1.6 処理孔 1 つと 2 並列の場合の消費電力

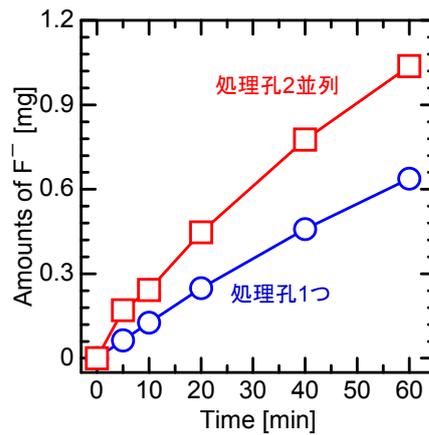
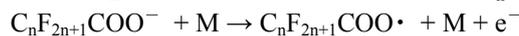


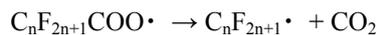
図 2.1.7 処理時間に対する F⁻生成量

続いて、PFOA と PFOS の完全分解結果を比較した。処理時間短縮のため、それぞれの実験条件は、電流制御値 10 mA、処理液量 20 mL、使用ガス O₂、ガス流量 100 sccm とした。副生成物の分析には液体クロマトグラフィ質量分析計を用いた。分析項目は PFCAs (C_nF_{2n+1}COOH) である TFA (CF₃COOH), PFPrA (C₂F₅COOH), PFBA (C₃F₇COOH), PFPeA (C₄F₉COOH), PFHxA (C₅F₁₁COOH), PFHpA (C₆F₁₃COOH), PFOA (C₇F₁₅COOH) と PFASs (C_nF_{2n+1}SO₃H) である PFBS (C₄F₉SO₃H), PFOS (C₈F₁₇SO₃H) とした。文章中の F⁻生成率とは処理前の PFOA もしくは PFOS 分子中に含まれる F 量に対する、分解により生成された F⁻量である。

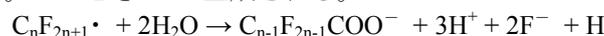
図 2.1.9 に PFOA を完全分解した際の回路全体での消費電力量に対する F⁻生成率と PFOA 残存率を示す。消費電力量約 95 Wh (処理時間 3 時間) で PFOA 残存率はほぼ 0% となり、F⁻生成率はほぼ 100% となった。このことから処理前の PFOA 分子中に含まれる F 量がプラズマにより、ほぼすべて F⁻に分解されたことがわかる。つまり図 2.1.1 のガス出口からは、温室効果ガスの一種である CF₄ などのフッ化炭素ガスも生成されていないと考えられる。図 2.1.10 に処理時間に対する PFOA 分解副生成物を示す。生成された副生成物はさらにプラズマにより分解されていくため、PFOA 分解の初期段階では濃度が上昇するが処理時間が長くなると徐々に減少していく。PFHxA の生成速度が最も速く、続いて PFOA より炭素鎖が 1 つ短い PFHpA と TFA, そして PFPrA, PFBA, PFPeA の順となっている。副生成物の中で炭素鎖が長い PFHxA と PFHpA が多く生成されていることから、主要な分解反応の 1 つにプラズマ中の高いエネルギーをもつイオンや準安定原子により PFOA が 1 段階ずつ分解されていく反応が考えられる。まずプラズマ中のイオンや準安定原子が PFCAs に衝突し、酸素原子の軌道上にある電子が剥がされラジカル化した C_nF_{2n+1}COO[•] が生成される。



C_nF_{2n+1}COO[•] は脱炭酸反応を起こし、二酸化炭素を生成する。



同時に生成された C_nF_{2n+1}[•] は水分子と反応して、炭素鎖が 1 つ短くなった PFCAs となり、この PFCAs も同様に分解されていく。このとき F⁻が生成される。



また図 2.1.10 では PFHxA と TFA の生成量が多くなっている。他の研究によると高いエネルギーをもつ 185 nm の真空紫外光により PFOA 分子中の C-C 結合を切断できることから、本研究においてプラズマ中のイオンや準安定原子が PFOA と衝突し、直鎖状に結合している C-C 結合の一番端を切断シラジカル化させ、同時にカルボキシル基側の C-C 結合も切断する反応が考えられる。

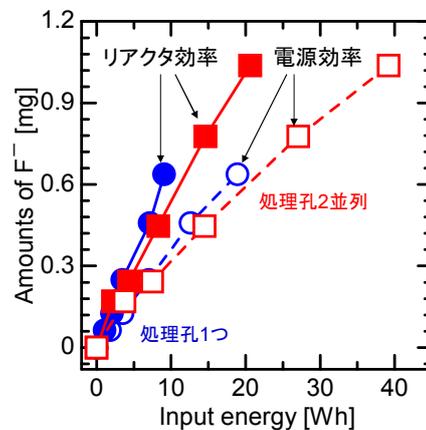
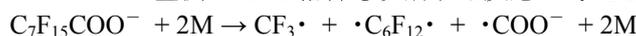
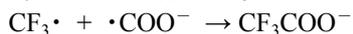


図 2.1.8 消費電力量に対する F⁻生成量

生成された $\text{CF}_3\cdot$ は $\cdot\text{COO}^-$ と反応し、TFA を形成する。



また、 $\cdot\text{C}_6\text{F}_{12}\cdot$ は水分子と反応して PFHxA となり、 F^- を生成する。



以上の反応が原因で、副生成物の中で PFHxA と TFA の濃度が高くなったと考えられる。

表 2.1.1 に F^- 濃度と F マスバランスを示す。F マスバランスとは処理前の PFOA 分子中に含まれる F 量に対する、残存している PFOA と分解副生成物中に含まれる F 量および処理液中の F^- の和として計算される。F マスバランスが処理時間に関係なくほぼ 100% であることから、プラズマによる PFOA 分解においては、 F^- と短鎖の PFCAs ($\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COOH}$, $n=1\sim 6$) のみ生成され、他の物質は生成されないことがわかった。

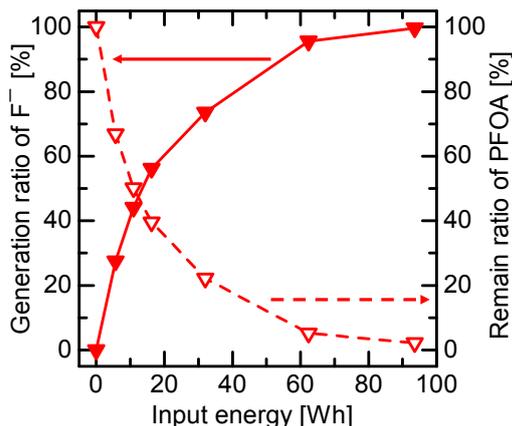


図 2.1.9 回路全体の消費電力量に対する F^- 生成率と PFOA 残存率

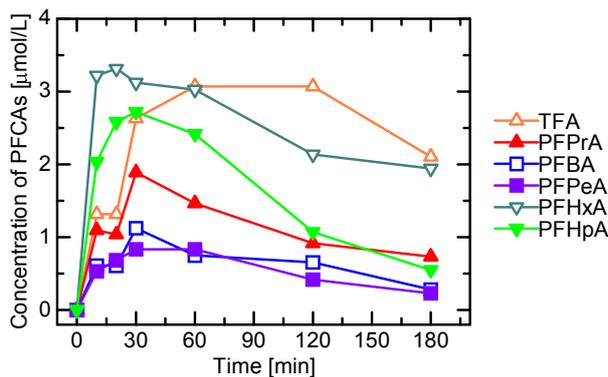


図 2.1.10 処理時間に対する PFOA 分解副生成物

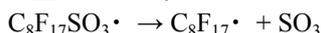
表 2.1.1 F^- 濃度 [$\mu\text{mol/L}$], F マスバランス [%]

時間 [min]	F^-	F マスバランス [%]
0	0	100
20	627	99.1
60	1046	97.3
180	1417	98.2

図 2.1.11 に PFOS を完全分解した際の電源での消費電力量に対する F^- 生成率と PFOS 残存率を示す。消費電力量約 250 Wh (処理時間 8 時間) で PFOS 残存率は 0% となり、処理液中から PFOS を完全分解できたが、このときの F^- 生成率は約 70% であった。図 2.1.12 に処理時間に対する PFOS 分解副生成物を示す。PFOA, PFHxA, TFA の生成速度が最も速く、次いで PFHpA, PFPrA, PFPeA, PFBA, PFBS の順となっている。まず PFOA が多く生成された反応について、PFOS 分子がイオンや準安定原子と衝突することによりラジカル化され、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\cdot$ が生成される。



$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\cdot$ は解離して $\text{C}_8\text{F}_{17}\cdot$ と SO_3 が生成される。



$\text{C}_8\text{F}_{17}\cdot$ は水分子と反応して PFOA になる。



また SO_3 はただちに水分子と反応するため硫酸が生成される。



生成された PFOA はプラズマにより同様に段階的に分解されていく。その過程でできた $\text{C}_4\text{F}_9\cdot$ は硫酸と反応することで PFBS が生成される。



PFOS 分解においても、PFOA 分解と同様に PFHxA と TFA の生成量が他の副生成物より多かったことから、PFOS 分子中の直鎖の一番端の C-C 結合、もしくは PFOS が分解されて PFOA になった後に、

PFOA 分子中の直鎖の一番端とカルボキシル基側の C-C 結合がプラズマにより切断されている可能性がある。また、PFBS と PFBA が比較的低濃度であることから、炭素数が 4 の副生成物は生成されにくい傾向にあると考えられる。

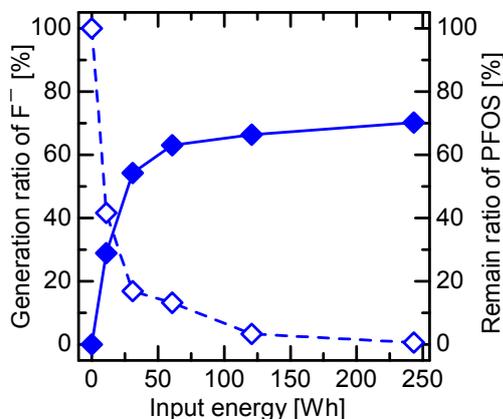


図 2.1.11 回路全体の消費電力量に対する F⁻生成率と PFOS 残存率

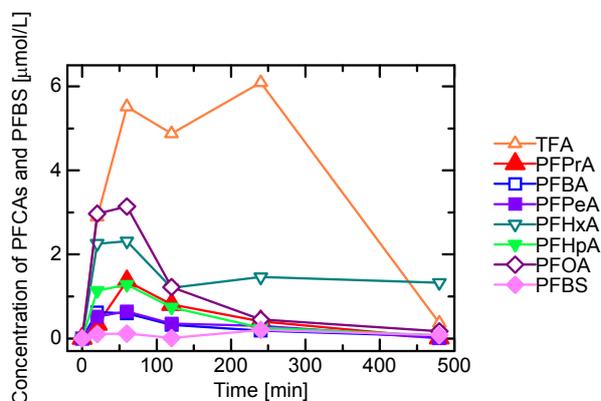


図 2.1.12 処理時間に対する PFOS 分解副生成物

表 2.1.2 に F⁻、SO₄²⁻濃度と F、S マスバランスを示す。S マスバランスも F マスバランスと同様、処理前の PFOS 分子中に含まれる S 量に対する、残存している PFOS と分解により生成された PFBS に含まれる S と処理液中の SO₄²⁻の和で計算される。PFOA 分解とは異なり、PFOS 分解においては F、S マスバランスが 100%とならなかった。PFOA 分解ではフッ化炭素ガスが生成されていないことから、PFOS 分解においてもそのようなガスは発生していないと考えられる。F、S マスバランスどちらも 20～30%不足分があることから、処理液中には分析項目に入っていない PFASs (C_nF_{2n+1}SO₃H, n=1～3, 5～7) が生成されている可能性がある。PFASs (C_nF_{2n+1}SO₃H, n=1～3, 5～7) の生成反応として、任意に生成された C_nF_{2n+1}・と硫酸の反応が考えられる。



表 2.1.2 F⁻、SO₄²⁻濃度[μmol/L]と F、S マスバランス[%]

時間 [min]	F ⁻	F マスバランス	SO ₄ ²⁻	S マスバランス
0	0	100	0	100
60	1105	77.2	62.7	69.0
120	1284	79.4	77.8	78.1
480	1432	68.0	90.0	75.5

水中気泡内直流プラズマはリアクタの構造上、プラズマと電極が直接接するため電極の劣化が課題となる。そこで、プラズマと電極が直接接せず、なおかつ大容量化が容易な装置として、水面上誘電体バリアプラズマを用いた PFOA/PFOS 分解を行い、水中気泡内直流プラズマとの分解効率を比較した。また、水中気泡内直流プラズマでは O₂ ガスを使用していたが、水面上誘電体バリアプラズマでは Ar ガスを使用したほうが高い分解効率が得られたため、主にその結果について示す。

図 2.1.13 に印加電圧が正極性側と負極性側のときの電圧電流波形と ICCD (Intensified charge-coupled device) による放電観測を示す。実験条件は電圧振幅値 8 kV、周波数 2 kHz、使用ガス Ar、PFOS 初期濃度 60 mg/L、処理液量 100 mL である。正極性のときでは発光の弱い放電がいくつも発生して広範囲に広がっているのに対して、負極性のときでは発光の強い放電が 2 本だけ観測された。また ICCD による観測から、放電経路の直径は約 200 μm であった。電流波形を拡大すると、パルス状に流れている電流のパルス幅は約 1 μs であった。また O₂ を使用したときでは、正極性、負極性ともに放電の拡がりほとんど観測されなかった。

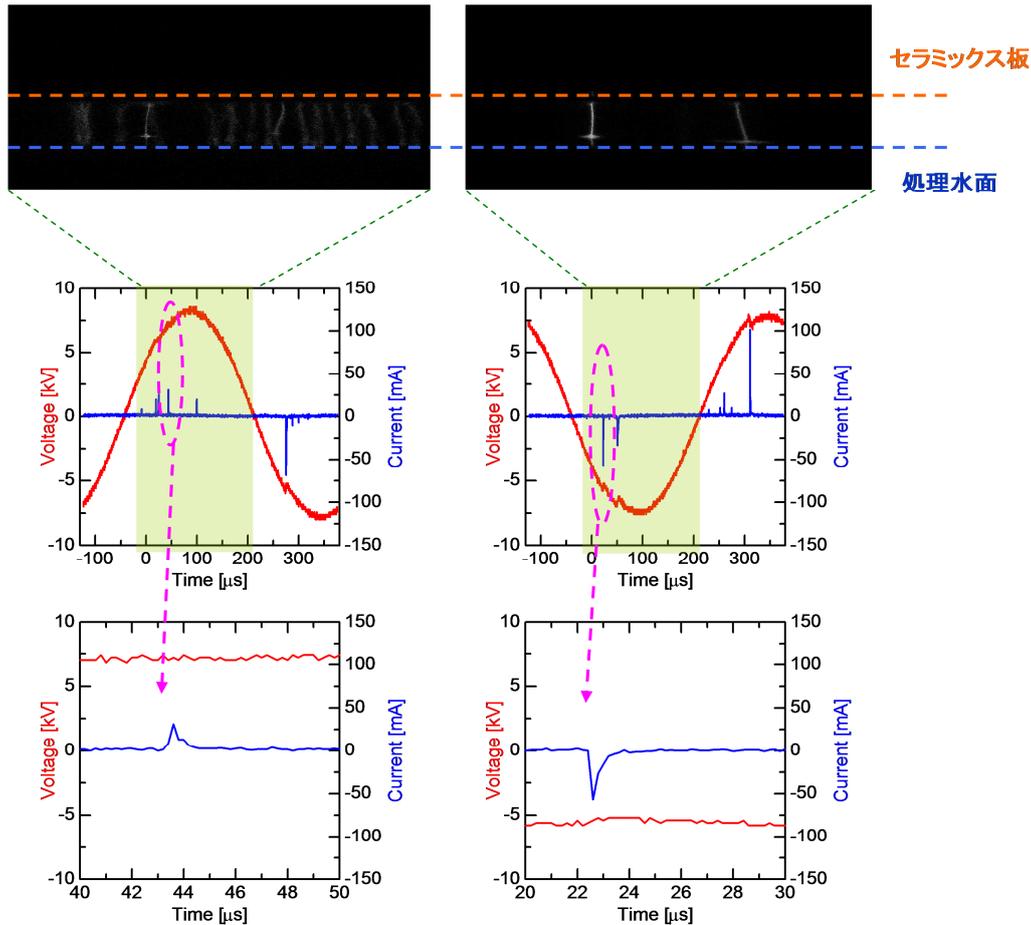


図 2.1.13 正極性と負極性のときの電圧電流波形と ICCD による放電観測 (Ar, PFOS)

図 2.1.14 に Ar と O₂ を使用したときのトランス 2 次側回路全体の消費電力と消費電力量を示す。消費電力は図 2.1.3 のトランス 2 次側回路全体に印加される電圧と CT を用いて測定した電流を乗じて 1 周期あたりの消費電力を求めた。これは図 2.1.3 のコンデンサから算出した電荷量と 2 次側回路全体に印加される電圧から求めた Q-V リサージュの面積で計算した消費電力と誤差 5% 以内となったので、以降は前者の方法で消費電力を計算した。消費電力量は消費電力に時間を乗じて求めた。O₂ を使用したときの消費電力は 12~15 W であるのに対し、Ar を使用したときの消費電力は約 7.0 W であった。

図 2.1.15 に Ar と O₂ を使用したときの F⁻ 生成量・生成率を示す。どちらのガスを用いても F⁻ の生成速度は同じであった。図 2.1.14 と図 2.1.15 から、回路全体の消費電力量に対する F⁻ 生成量・生成率を図 2.1.16 に示す。図 2.1.16 では処理孔 2 並列化した水中気泡内直流プラズマ (DC_処理孔 2 並列) と Ar (AC_Ar) と O₂ (AC_O₂) をそれぞれ使用したときの水面上誘電体バリアプラズマの結果を比較している。Ar を使用した水面上誘電体バリアプラズマの F⁻ 生成効率が最も高く、次いで処理孔 2 並列化した水中気泡内直流プラズマ、O₂ を使用した水面上誘電体バリアプラズマとなった。先行研究により、プラズマと処理液の接触面積が分解に大きな影響を与えることが指摘されている。Ar を使用したときの正極性時には放電が拡がり、接触面積が大きくなったために F⁻ 生成効率が高くなったものと思われる。

以上の結果により PFOS 分解において、水面上誘電体バリアプラズマ分解方式では水中気泡内直流プラズマ分解方式と同程度の F⁻ 生成効率を達成できたため、電極劣化を考慮した場合に、実用化に向けた大容量分解装置としては、水面上誘電体バリアプラズマ分解方式のほうが適しているといえる。

図 2.1.17 に Ar を使用したときの水面上誘電体バリアプラズマによる PFOS 分解副生物を示す。PFOA と PFHxA の生成量は同程度で、次に PFHpA が多く生成されている。また PFHxA と TFA の生成の傾向が似ており、処理時間 40 分でどちらも濃度が下がっている。このところからも PFOA 分子中の C-C 結合が切断される反応が起きていると予想される。同時に表 2.1.3 に処理時間ごとの F⁻、SO₄²⁻ 濃度と F、S マスバランスを示す。処理時間 40 分までは F、S マスバランスは 17~18% 減少しているが、処理時間 60 分ではどちらも 3~4% 増加している。これは水中気泡内直流プラズマと同様、処理液中に PFOS と PFBS 以外の PFASs (C_nF_{2n+1}SO₃H, n=1~3, 5~7) が生成されている可能性を示す。

また、表 2.1.1 において、水中気泡内直流プラズマによる PFOA 分解では、F マスバランスがほぼ 100% となり、分解により F⁻と PFCAs (C_nF_{2n+1}COOH, n=1~7) 以外の物質は生成されていないことを確認した。水面上誘電体バリアプラズマによる PFOA 分解も行ったが、同様に F マスバランスがほぼ 100% となった。このことから水面上誘電体バリアプラズマによる PFOA 分解においても F⁻と PFCAs (C_nF_{2n+1}COOH, n=1~7) 以外の物質は生成されていないことがわかった。

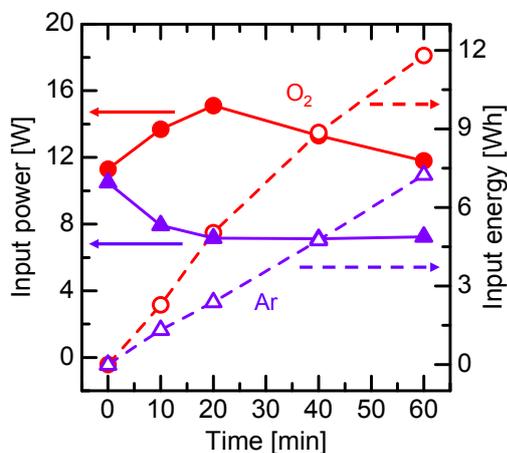


図 2.1.14 Ar と O₂ を使用したときのトランス 2 次側回路全体の消費電力と消費電力量(PFOS 分解)

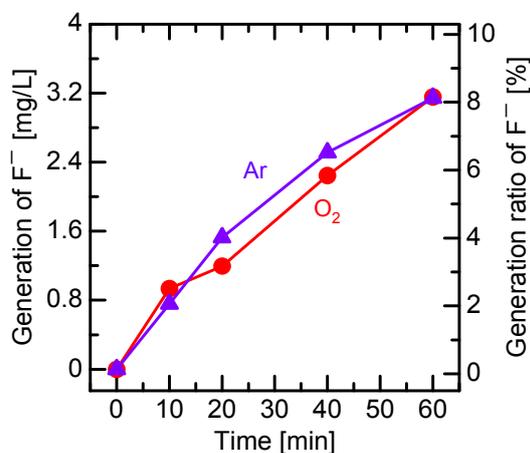


図 2.1.15 Ar と O₂ を使用したときの F⁻生成量・生成率(PFOS 分解)

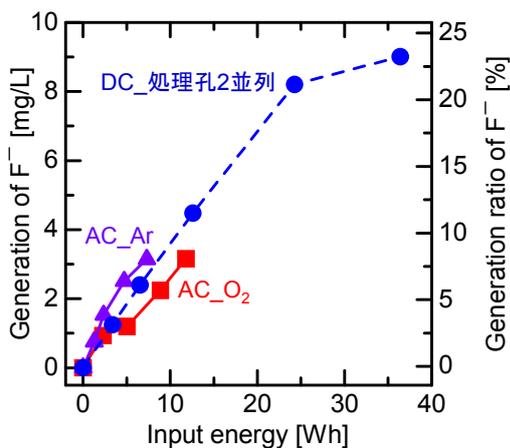


図 2.1.16 消費電力量に対する F⁻生成量・生成率 (PFOS 分解)

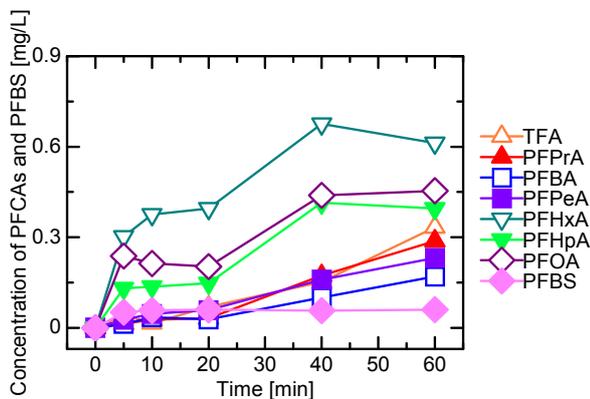


図 2.1.17 水面上誘電体バリアプラズマによる PFOS 分解副生成物 (Ar, PFOS 分解)

表 2.1.3 F⁻, SO₄²⁻濃度[μmol/L]と F, S マスバランス[%]

時間 [min]	F ⁻	F マスバランス	SO ₄ ²⁻	S マスバランス
0	0	100	0	100
10	40	88.9	5.7	90.5
40	132	81.8	14.3	83.8
60	165	84.2	17.1	87.2

水面上誘電体バリアプラズマのガス種を Ne, Ar, He, N₂ と変化させたときの F⁻生成効率について比較した。その結果を表 2.1.4 に示す。各ガス種の結果はいずれも 60 分処理後の値である。表 2.1.4 ではギャップ間を N₂ で満たしたときの F⁻生成効率は Ar, Ne, He を用いたときよりも 1 桁低い値となった。このときの各ガス種の電圧電流波形を図 2.1.18 に示す。希ガスである Ne, Ar, He を用いたときには正極性、負極性の電流波形において、わずかにグロー様放電が観測された。このことからグロー

放電のように定常的に電流が流れることが高いF⁻生成効率を得られた要因として考えられるが、更なる検討が必要である。

表 2.1.4 水面上誘電体バリアプラズマでのガス種によるF⁻生成効率の比較

ガス	F ⁻ 生成量 [mg/L]	消費電力量 [Wh]	F ⁻ 生成効率 [mg/kWh]
Ne	2.76	3.64	75.7
Ar	3.14	7.24	44.2
He	2.29	6.44	35.6
N ₂	0.49	14.2	3.4

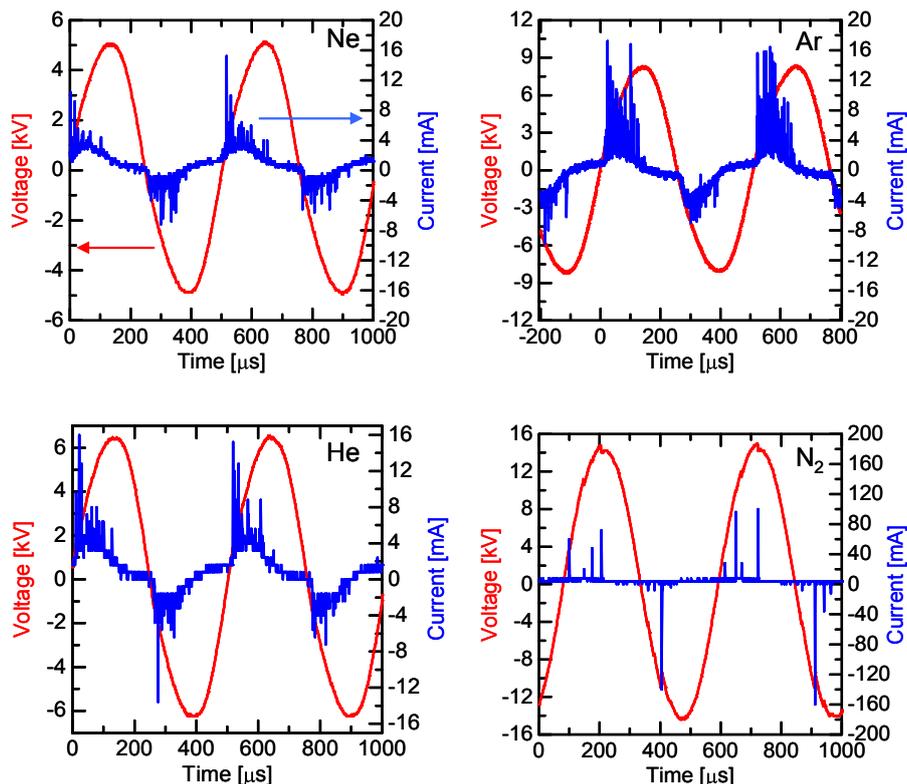


図 2.1.18 各ガス種を用いたときの電圧電流波形

これまでに報告されている PFOA 分解研究例は、光触媒を添加した光化学分解^[4]、185 nm 真空紫外光による光分解^[5]、S₂O₈²⁻を添加して硫酸ラジカルを生成することにより分解する方法^[6]、メカノケミカルによる分解^[7]、超音波キャビテーションによる分解^[8]と5つに大別でき、全部で約20例ある。PFOS 分解研究例は PFOA よりも少ない。理由として PFOA 分解研究例でよく見られた 185 nm 真空紫外光や S₂O₈²⁻を用いた方法では PFOS を分解できないからである。他の PFOS 分解研究例の一つとして 2-プロパノール溶媒中での PFOS の光化学分解^[9]がある。この研究では PFOS 水溶液の初期濃度 20 mg/L、処理液量 750 mL、定格消費電力 32 W の低圧水銀ランプを光源としている。9 日間の処理で PFOS の 70% を分解し、F⁻生成率は 40%、このときの F⁻生成効率は 0.6 mg/L であった。本研究で使用している水中気泡内直流プラズマや水面上誘電体バリアプラズマの F⁻生成効率が 30~40 mg/kWh であることから、従来の分解研究例よりも 2 桁高い結果が得られた。

・2.2 気泡制御を用いた水中プラズマの多並列化による難分解有害有機物質の大容量処理

概要：水中気泡内プラズマは他の分解手法よりも高い分解効率を有するが、プラズマ近傍でのみ分解反応が進み、かつ単純並列化が困難で、大容量処理は実現できていなかった。本研究ではガス流に圧力脈動を加えることで気泡生成を制御し、その気泡に同期してプラズマを発生させる手法を考案し、複数の気泡内にプラズマを個別生成する多並列プラズマの基礎技術を確立した。さらに 10 並列処理孔

リアクタによる気泡制御プラズマを用いて代表的な有機フッ素化合物である PFOA 200 mL を分解処理したところ、分解指標である脱フッ素効率は 47.2 mg/kWh となり、多並列のプラズマを用いた PFOA 分解処理に成功した。

本節では、水中気泡内プラズマを用いた PFOS/PFOA 分解システムの実用化に向けて、従来 1 個であった処理孔を 10 個に並列化した大容量分解装置の開発を目的とする。この処理孔多並列による大容量分解装置を実現するためには、能動的に気泡を制御する気泡制御の技術と、気泡の発生に同期してプラズマを生成するプラズマ同期生成が必要となる。ここでは、ラウンドスピーカを用いた気泡制御装置とフライバックトランスを用いた昇圧回路を開発し、両者を組み合わせた気泡制御プラズマを用いて PFOA の大容量分解を行う。

プラズマを発生させるための高電圧を誘起する回路方式には様々な方式があり、磁気エネルギー蓄積要素を用いる方法、インバータを用いる方法、共振現象を利用し回路損失を削減する方法、プラズマ発生前後で共振点をずらして運転することで付加装置を必要とせず安定した電力を供給する手法などが考案されている。本研究では少ない素子数で高電圧を発生することができるフライバックトランスを用いた昇圧回路を採用した。

水中に任意の気泡を発生させる手法としては、超音波を用いて気液界面を分離し微細気泡を得る方法、ラウンドスピーカを用いて気体流に圧力脈動を加える方法^[14]などが研究され、気泡発生周期や気泡径などを容易に制御可能である。またピエゾバルブを用いて気泡とプラズマを同期して生成し、プラズマの観測を行う研究例^[15]も存在する。

図 2.2.1 にアクリル密閉容器内にラウンドスピーカを配置した気泡制御装置の概観を示す。スピーカは入力する電流による電磁誘導によって振動板（コーン）を振動させることができるため、ガス流量に圧力の脈動を加えることができる。スピーカコーン内側、外側それぞれにφ4 mm の接続部を設けてガスを供給する。スピーカコーン内側に供給されたガスはスピーカコーンの振動によって脈動が加えられφ6 mm の接続部から出力される。気泡制御装置へ供給するガスは、マスフローコントローラ（KOFLOC, MODEL3200, 1000 sccm）と流量調整器（KOFLOC, CR-300）を用いて流量を調整した。

図 2.2.2 にフライバックコンバータ回路を示す。フライバックコンバータ回路は直流電源接続部、フライバックトランス、スイッチング回路、二次側ブロックダイオード、電流測定用抵抗で構成されている。スイッチング素子には MOSFET (FDA24N40F) を使用し、ゲートドライブ用 IC (HCPL-316J) を用いて回路を構成した。

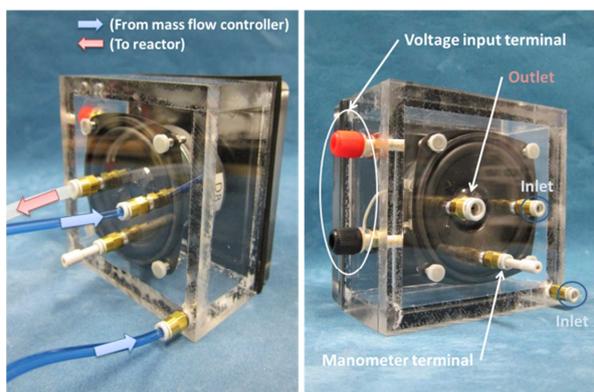


図 2.2.1 気泡制御装置概観

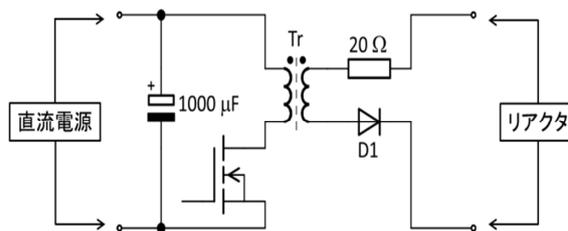


図 2.2.2 フライバック回路

気泡制御装置・フライバックコンバータへの信号生成には NI 社製ソフトウェア LabVIEW を用いてプログラミングを行った。図 2.2.3 に気泡制御パラメータと使用した波形を示す。スピーカに入力する波形はのこぎり波とした。この理由は、素早い信号の立ち上がりによって圧力波を発生させ、その後緩やかにコーンを戻すことによって処理液の漏れを防ぐためである。気泡制御とプラズマの同期生成には気泡発生周波数(Fsaw)、遅延時間(Tdelay)、放電時間(Td)、スイッチング周波数(Fs)、デューティ比(Duty)の 5 つのパラメータが存在し、これらのパラメータを自由に設定して波形を出力することができる。気泡発生周波数は 1 秒間に気泡が発生する回数であり、20 Hz や 40 Hz などを用いている。遅延時間は気泡制御装置への信号（ノコギリ波）の立ち上がりからスイッチング動作を行うまでの遅延時間で、遅延時間を変えることによって任意の気泡サイズでプラズマを生成することができる。放電時間

は気泡内にプラズマを発生させる時間であり数 ms の期間を設定している。スイッチング周波数デューティ比はフライバック回路に入力する信号の周波数と時比率である。信号を発生するデバイスには NI 社製の信号出力装置 (cDAQ-9174, NI 9402, NI 9263) を用いた。

図 2.2.4 に高密度ポリエチレン容器で作られた分解リアクタと回路構成を示す。高電圧電源 (松定プレジジョン社製, HAR-30P40) からバラスト抵抗 (100 kΩ) を介してリアクタの高電圧側電極に接続し、処理液に浸した接地側電極を電流測定用抵抗 (20 Ω) を介して電源のグランドに接続した。処理液はステンレスパイプを介して冷却を行い、処理液温度を 30°C 前後に保持した。処理孔は厚さ 0.3 mm のセラミックス板に直径 0.3 mm の穴を開けた。排気ガス中の二酸化炭素濃度を測定するためにガスクロマトグラフとリアクタをチューブで接続した。処理時間は 180 min とした。

図 2.2.5 にアルゴンと酸素を用いた分解による PFOA 濃度の変化を示す。アルゴンを用いた分解では酸素に比べて PFOA の減少が顕著に現れ、15 Wh 前後で 90% 以上の PFOA が分解された。酸素を用いた場合も同様に、リアクタエネルギー 20 Wh 付近で PFOA は 90% 以上分解された。また、短鎖の副生成物 $C_nF_{2n+1}COOH$ ($n=1\sim6$) についてはすべての炭素鎖で 0.6 mg/L 以下となった。

図 2.2.6 にアルゴンと酸素を用いた分解による処理液中のフッ素イオン濃度の変化を示す。PFOA の結果と異なり、フッ素イオンの濃度では酸素を用いたほうが、アルゴンを用いた分解よりも多くフッ素イオンが遊離した。PFOA 分解速度が低かった酸素においてフッ素イオンの濃度が高いことから、酸素を用いた分解では PFOA 中のフッ素が処理液中に遊離しやすい分解反応過程を持っていることが考えられる。

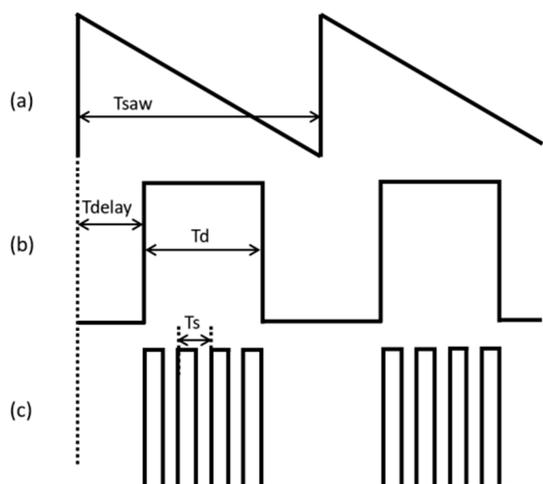


図 2.2.3 気泡制御パラメータ

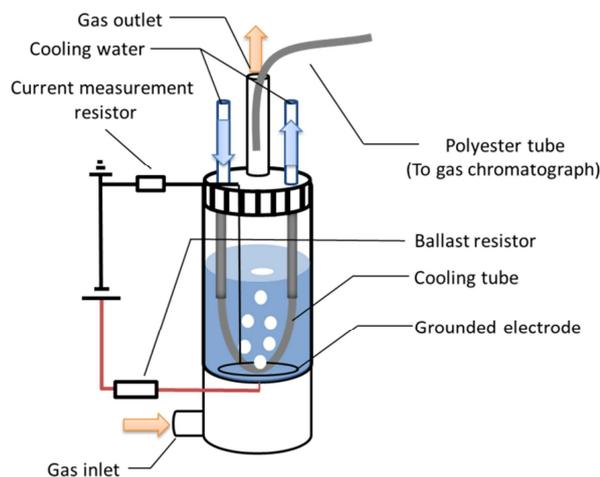


図 2.2.4 単一処理孔リアクタと実験回路構成

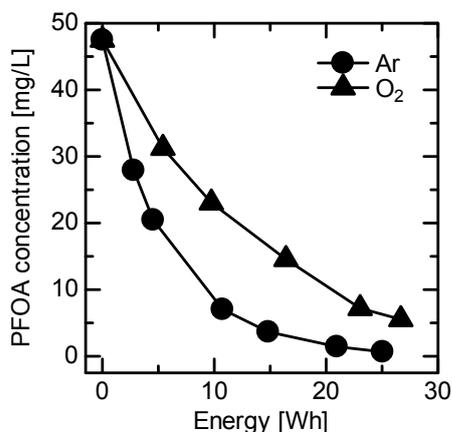


図 2.2.5 リアクタ消費電力量に対する PFOA 濃度

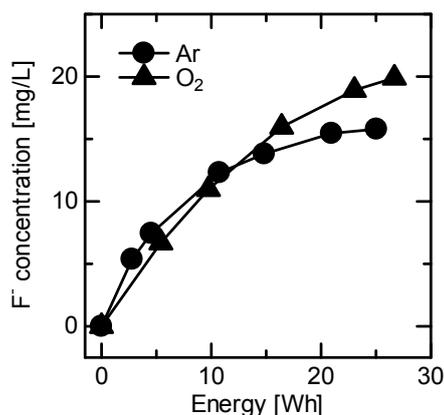


図 2.2.6 リアクタ消費電力量に対する F 濃度

図 2.2.7 にアルゴンと酸素を用いた分解により気相中に生成した二酸化炭素量の変化を示す。180 min 処理時においてアルゴンの二酸化炭素量はほぼ飽和しているのに対して、酸素では飽和は見られない。これはアルゴンによる分解では 180 min 処理時で PFOA の濃度が低く、二酸化炭素を形成する物質が処理液中に存在しないためであると考えられる。一方、酸素を用いた分解では 180 min 処理時で PFOA が 5.54 mg/L となっており、PFOA を分解して二酸化炭素を生成する反応が続いていると考えられる。

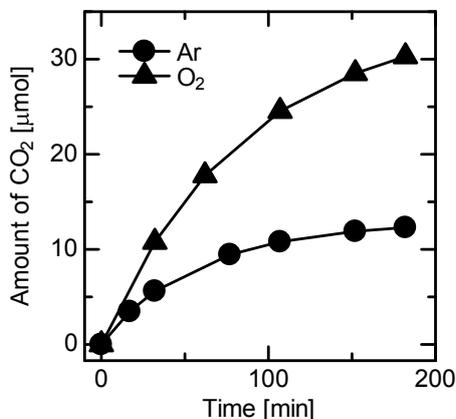


図 2.2.7 処理時間に対する CO₂ 濃度

図 2.2.8 に単一処理孔リアクタを用いた気泡制御プラズマの実験構成を示す。プラズマを発生させる回路にはフライバック回路を用いた。気泡とプラズマを高速度カメラ(Redlake 社製, X-4)を用い、露光時間 197 μs で撮影を行った。PFOA 処理液の濃度は 47 mg/L に統一した。

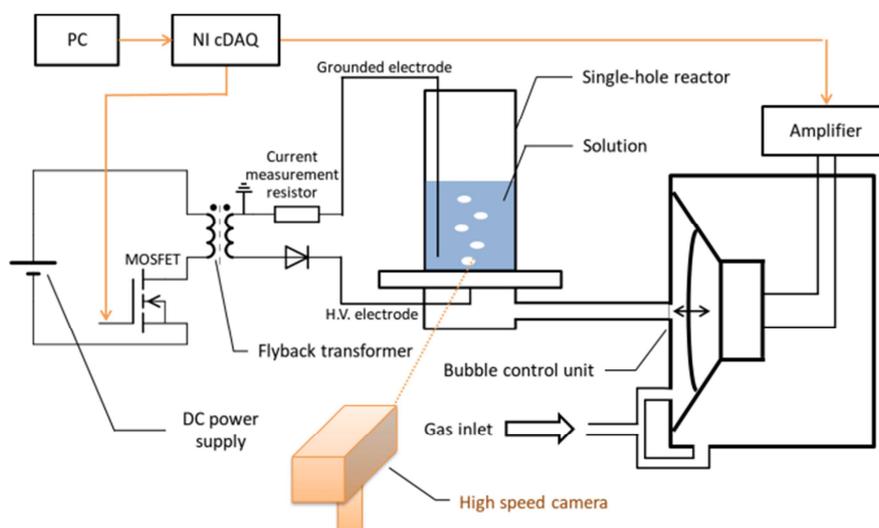


図 2.2.8 気泡制御プラズマ観測実験構成

図 2.2.9 に気泡発生周期 40 Hz, 遅延時間 4 ms, 放電時間 1 ms に制御した場合の気泡制御プラズマ同期生成の基本シーケンスを示す。気泡制御装置へノコギリ波信号が入力され、信号の立ち上がりでリアクタへ圧力がかかる。圧力波がリアクタに伝搬し、リアクタ下部の圧力室の圧力が気泡の発生する圧力以上になると気泡が発生する。気泡制御装置への信号の立ち上がりから 4 ms 後にフライバック回路へスイッチング信号が入力され、気泡内に放電が発生する。放電時間は 1 ms としているため、遅延時間 4 ms から 1 ms の間のみスイッチング信号が生成される。5 ms 後では気泡内のプラズマは消滅し、気泡は大きく成長して離脱する。

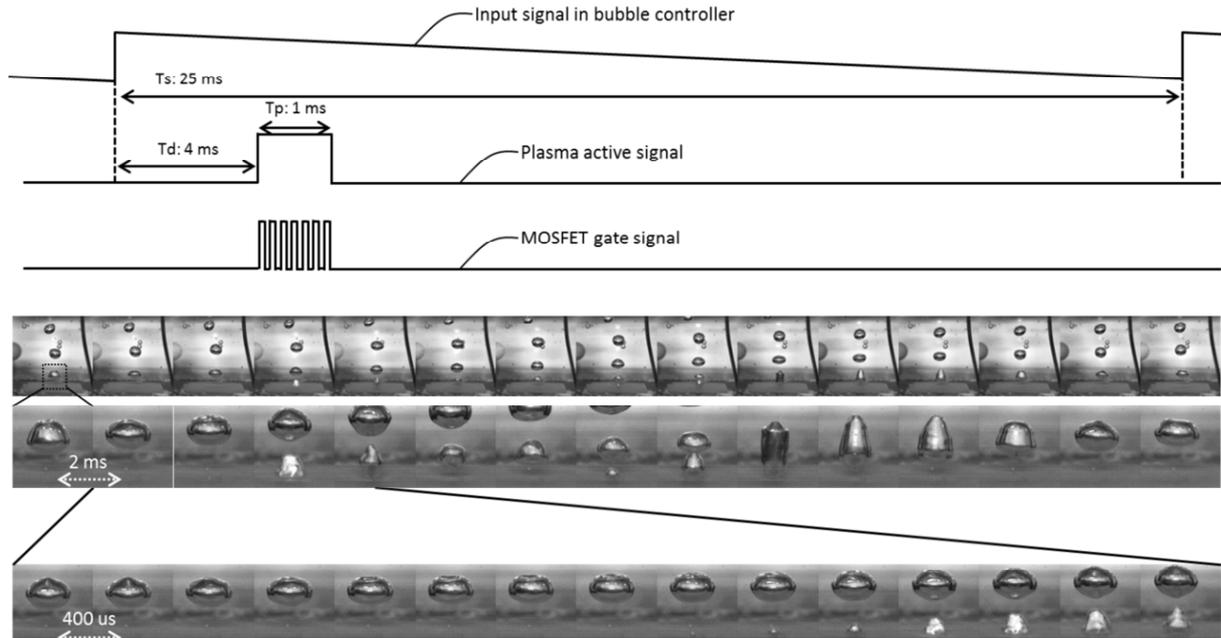


図 2.2.9 気泡制御プラズマの制御シーケンス

図 2.2.10 に放電時間を 1 ms に統一し、遅延時間を 0 ms から 8 ms まで変化させた時の気泡の進展を示す。遅延時間 0 ms と 1 ms ではまだ処理孔から気泡が発生していないため、プラズマの発生は確認できない。遅延時間 2 ms と 3 ms では処理孔から気泡が発生しているためプラズマが発生している様子が確認でき、プラズマ生成に伴って生成された細かい気泡が多数確認できる。遅延時間 4 ms から 8 ms では気泡内に安定したプラズマが発生している様子が確認できる。

図 2.2.11 に 10 並列処理孔リアクタにおいて 40 Hz 気泡制御を行い、遅延時間を 6 ms と統一して放電時間を 1 ms から 4 ms に変化させた時のプラズマについて示す。図中の白い点線はセラミックス板を示しており、撮影は 1 s の露光時間で行った。図 2.2.11 より全ての処理孔でプラズマを生成でき、放電時間が長くなるに従ってプラズマの発光が強くなっていることが確認できる。

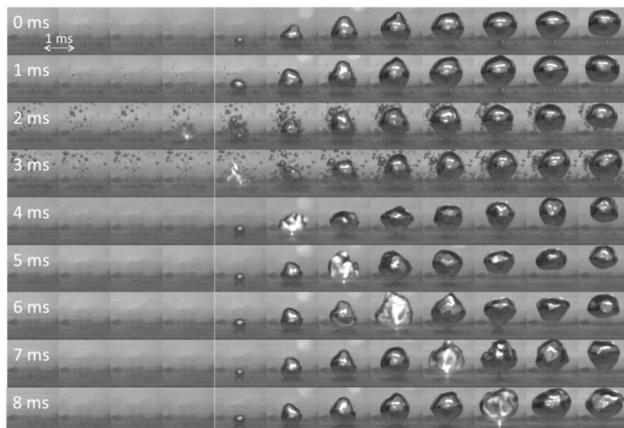


図 2.2.10 任意遅延時間に対するプラズマ生成

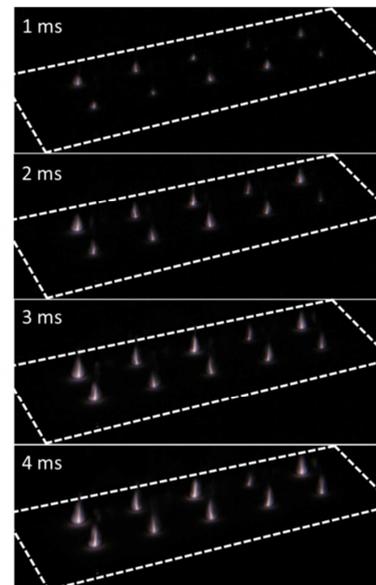


図 2.2.11 10 並列プラズマ生成

図 2.2.12 に単一処理孔リアクタを用い、遅延時間 3 ms、放電時間 1 ms とした時のリアクタ電圧、電流波形を示す。スイッチング周波数を 50 kHz としているため、放電時間 1 ms の間に 50 回のスイッチングを行なっている。スイッチング初期の段階ではピーク電圧が 2.0 kV、ピーク電流は 100 mA 程度であるが、スイッチングを繰り返すに従ってピーク電圧は減少、ピーク電流は上昇する傾向にある。

図 2.2.13, 図 2.2.14 に遅延時間を 3 ms, 5 ms, 8 ms と変化させた時のリアクタ消費電力量に対する PFOA 濃度とフッ素イオン濃度の変化を示す。各遅延時間においてリアクタ消費電力量の増加に伴って PFOA 濃度は減少, フッ素イオン濃度は増加し, 遅延時間を変化させても PFOA の分解にはあまり影響しないことを確認した。

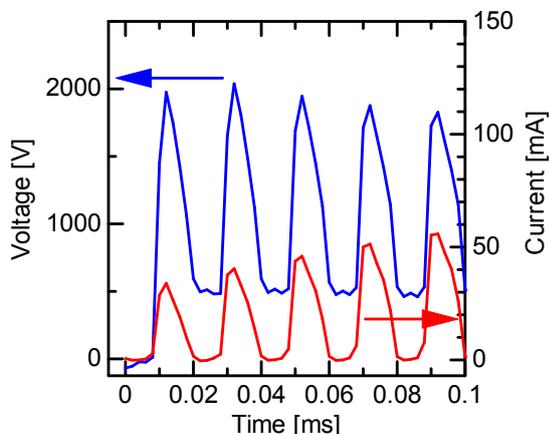


図 2.2.12 気泡制御プラズマの電圧電流波形

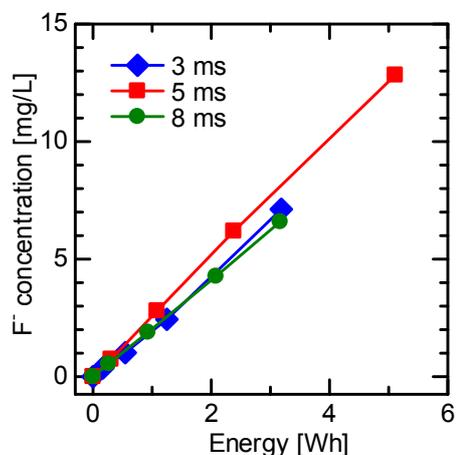


図 2.2.13 任意遅延時間に対する F⁻濃度

図 2.2.15 に PFOA 残存率に対するフッ素イオンのマスバランスを示す。フッ素のマスバランスとは, 処理前の PFOA 中に含まれるフッ素のモル数に対する処理後の PFOA 中のフッ素と処理液中のフッ素イオンの和の比である。マスバランスは PFOA の減少とともに低下する傾向にあり, 遅延時間 3 ms, 5 ms, 8 ms に対する処理後のフッ素のマスバランスはそれぞれ 80.5, 78.6, 65.8% となった。

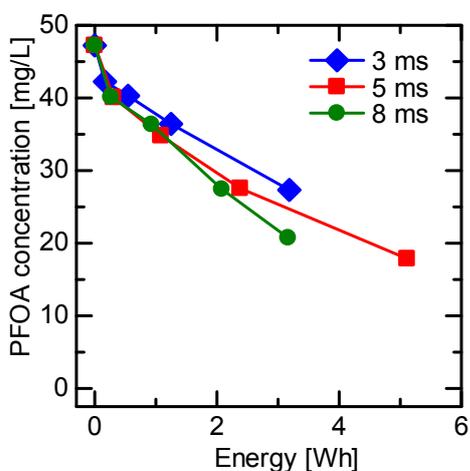


図 2.2.14 任意遅延時間に対する PFOA 濃度

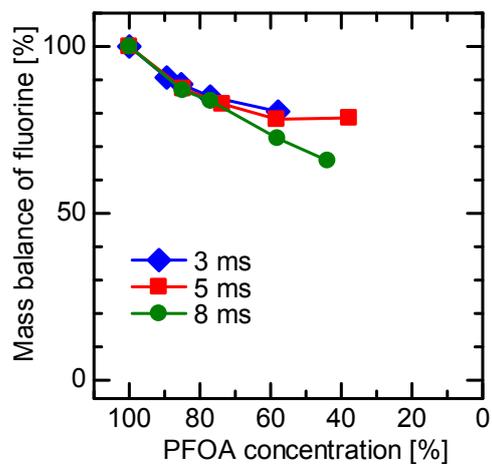


図 2.2.15 任意遅延時間に対するマスバランス

図 2.2.16 に 10 並列処理孔リアクタを用いた気泡制御プラズマによる PFOA 分解実験構成を示す。高電圧電源(松定プレジジョン, HAR-30P40)を用いて直流の高電圧を, 高耐圧スイッチ(BEHLKE, HTS81)を用いて 10 個の気泡に同期した 10 個のプラズマを発生させる。

図 2.2.17 に 10 個の処理孔を持った 10 並列処理孔リアクタの気泡制御の有無による気泡発生写真を示す。上図が 40 Hz で気泡制御を行った場合, 下図が気泡制御を行わず, 単純なガス流によって気泡を発生させた場合を示している。気泡制御なしの場合では気泡径, 発生周期, 発生箇所が毎回異なる。このような状態では 10 個の気泡に 10 個のプラズマを発生させることはできないが, 気泡制御を用いてガス流に圧力脈動を重畳することですべての処理孔で気泡形状のそろった気泡を同時発生することができる。

図 2.2.18 に処理孔 10 並列リアクタを用いて気泡制御プラズマを生成した時の電圧電流波形を示す。制御パラメータである遅延時間は 5 ms, 放電時間は 5 ms として実験を行った。電圧のピーク値はおよそ 2.2 kV, 電流は 0.6 A となった。気泡発生周波数が 20 Hz であることを考慮するとリアクタ消費電力は 60 W と計算できる。

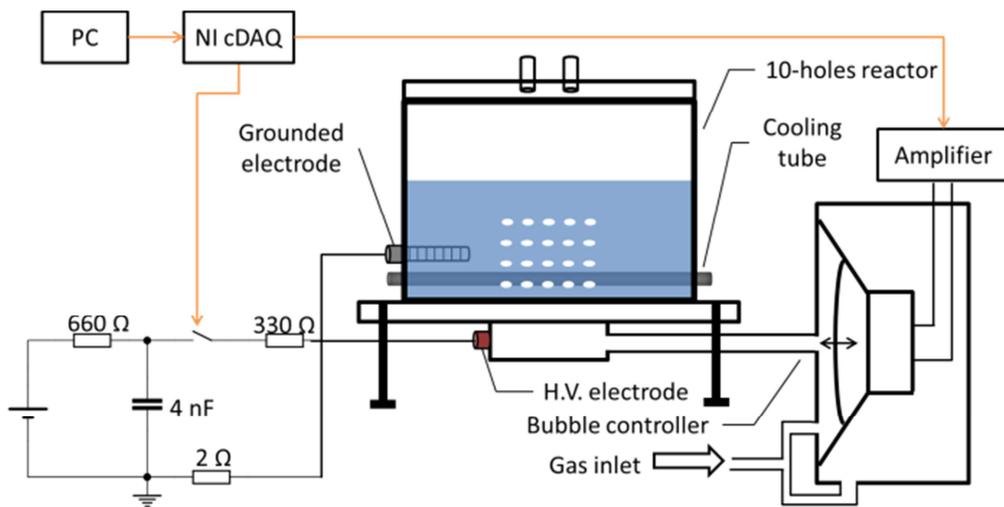


図 2.2.16 10 並列リアクタによる気泡制御プラズマ実験構成

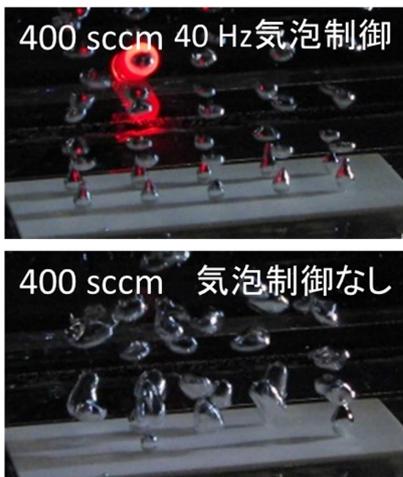


図 2.2.17 気泡制御を用いた気泡の同時発生

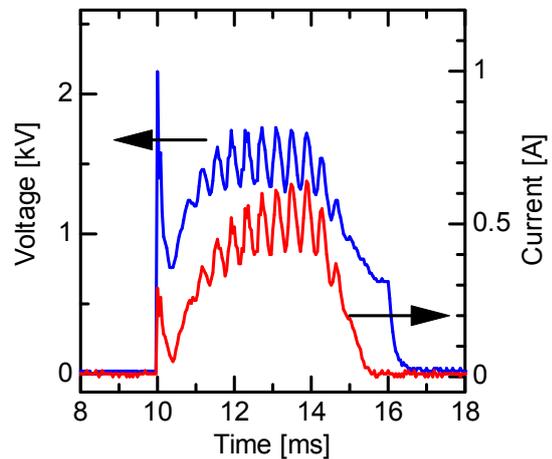


図 2.2.18 10 並列リアクタを用いた気泡制御プラズマの電圧電流波形

図 2.2.19 にリアクタ投入電力量に対する PFOA とフッ素イオンの濃度変化を示す。投入電力量の増加と共に PFOA 濃度は減少し、フッ素イオン濃度は上昇した。140 min 処理時において 90% 以上の PFOA 分解に成功し、PFOA とフッ素イオンの濃度はそれぞれ 5.0 mg/L, 17.1 mg/L となった。この結果より、10 並列処理孔リアクタを用いた PFOA 200 mL 分解では、高電圧パルス電源を用いた気泡制御プラズマにより PFOA の大容量分解に成功し、PFOA は処理時間 30 min で 44.1% 分解され、従来の直流プラズマと同等の 47.2 mg/kWh の脱フッ素効率を達成した。本装置により気泡制御を用いた多数のプラズマによる水中気泡内プラズマ分解装置を世界で初めて実現した。

図 2.2.20, 図 2.2.21 に横軸を処理液量で規格化したリアクタ消費電力量、縦軸を PFOA, フッ素イオン濃度としたときの直流プラズマ (PFOA 50 mL) と 10 並列処理孔気泡制御プラズマ (PFOA 200 mL) の PFOA 分解結果を示す。両者において、処理液量で規格化したリアクタ消費電力量に対する PFOA 濃度は、

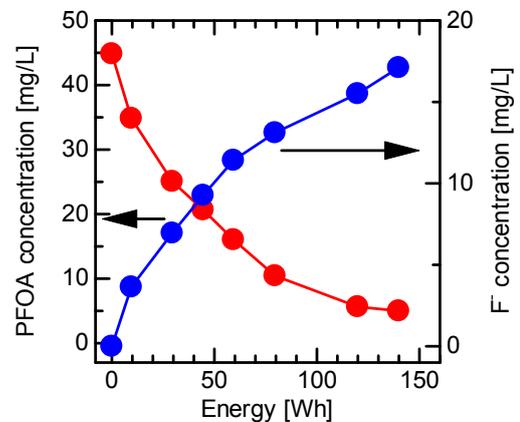


図 2.2.19 10 並列リアクタを用いた気泡制御プラズマの PFOA 濃度と F 濃度

直流プラズマと 10 並列処理孔気泡制御プラズマの両者で同様の減少傾向を示した。その結果、直流プラズマにおけるフッ素 20% 生成時の脱フッ素効率は 81.9 mg/kWh となり、ほぼ同等の結果を得た。単一処理孔気泡制御プラズマや 10 並列処理孔気泡制御プラズマにおいてもそれぞれ 51.9 mg/kWh (遅延時間 5 ms), 47.2 mg/kWh となり、パルス状のプラズマにおいても高い分解効率を達成した。

以上のように処理孔を 10 個に並列化した大容量リアクタにおいても従来と同様の分解効率を達成し、複数のプラズマによる分解処理装置の基礎技術を確立した。

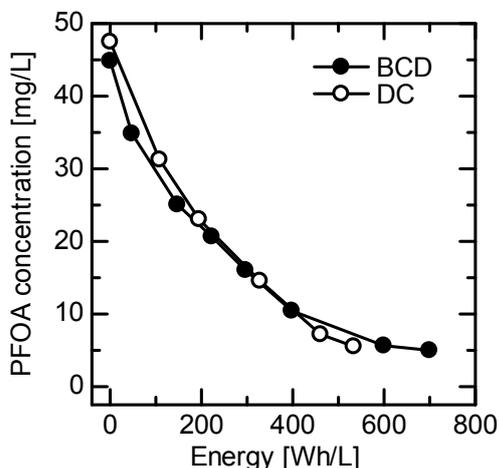


図 2.2.20 直流 (DC) と 10 並列プラズマ (BCD) の消費電力量に対する PFOA 濃度

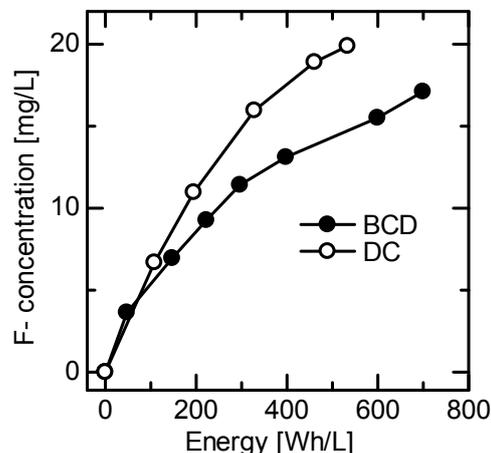


図 2.2.21 直流 (DC) と 10 並列プラズマ (BCD) の消費電力量に対する F 濃度

・ 2.3 ガス循環型リアクタを用いた 21 並列交流プラズマによる PFOS 分解

概要: 定格容量 1 L, 21 個の交流プラズマを生成可能な水中気泡内プラズマリアクタを開発した。また、リアクタ排気ガスを放電に再利用するガス循環システムを構築した。本システムを用いて容量 1 L の PFOS 溶液処理を行ったところ、10 時間で 91% の PFOS を分解することに成功した。フッ素のマスバランスは 10 時間処理時点で 83% となり、従来の直流アルゴンプラズマのマスバランスよりも高い値を示した。

表 2.3.1 に分解に用いたリアクタの仕様を示す。定格処理液量は 1 L, 気泡とプラズマが発生する処理孔は 21 個である。放電電極と水中の接地側電極にはどちらもステンレス電極を用いた。

表 2.3.1 リアクタ仕様

定格処理容量	1 L
処理孔数	21 個
使用ガス流量	1000 sccm
放電電極	ステンレス (SUS304)
水中電極	ステンレス (SUS304)
バラストキャパシタ	220 pF, 8 kV

図 2.3.1 に排気ガス循環システムの構成図を示す。リアクタ排気ガスをポンプを用いて引き込み、ニードルバルブにより 1000 sccm の流量に設定した。以下にプラズマを点火するまでの手順を記載する。

手順 1: ボンベよりマスフローコントローラで制御した 1000 sccm のアルゴンガスをリアクタに供給して気泡を発生させ、ニードルバルブ後のガス流路を大気開放 (点線矢印) してガス流路を 10 分間パージする。このとき、ボンベからの流量とポンプにより引き込む流量が同量であるので、リアクタ上部の排出ポートからはガスは排出されない。

手順 2: 10 分間のラインパージが終了したら、ニードルバルブ後の流路をリアクタ側 (実線矢印) に切り替え、排出ガスをリアクタへ循環させる。このとき同時にボンベからの流量を 1000 sccm から 100 sccm に減少させる。(本来であれば、ボンベからの流量をゼロにしたいが、空気中からの窒素などの混入を防ぐために若干のアルゴンガスを流路に与えないと放電が消えてしまう現象が確認されている)

以上の要領でラインページを行った後に高電圧を印加してプラズマを生成した。

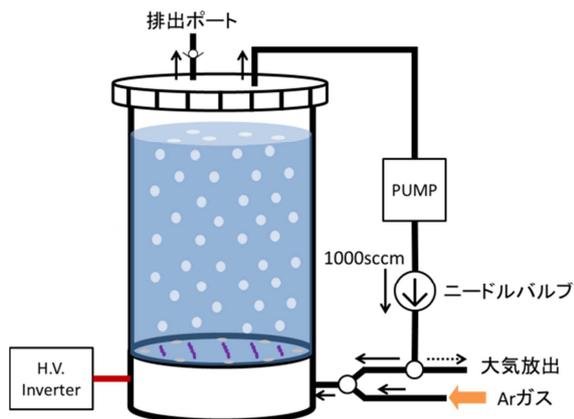


図 2.3.1 PFOS 分解実験構成

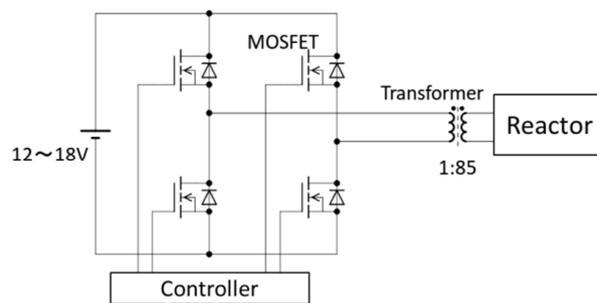


図 2.3.2 インバータ回路図

図 2.3.2 にリアクタに高電圧を印加するインバータ回路図を示す。インバータは 20 kHz の周波数で動作させ、昇圧トランスを用いて高電圧を生成している。直流電圧は 18 V 程度で、スイッチング素子には MOSFET (FDA69N25) を用いた。インバータのデッドタイムは 1 μ s とした。

図 2.3.3 にリアクタ処理孔の電極配置図を示す。0.3 mm の処理孔の下に 0.5 mm の間隙を取ってステンレス電極を配置している。また、それぞれの電極にはバラスト素子として、220 pF のキャパシタを接続している。

図 2.3.4 に処理孔の空いたセラミックス板を示す。直径 99 mm のセラミックス板 (マセライト SP, 厚さ 1 mm) に 10 mm の間隔で直径 0.3 mm の処理孔を 21 個配置している。また、処理孔を囲むようにステンレス製の接地側電極を 8 つ配置している。

実験条件を表 2.3.2 にまとめた。

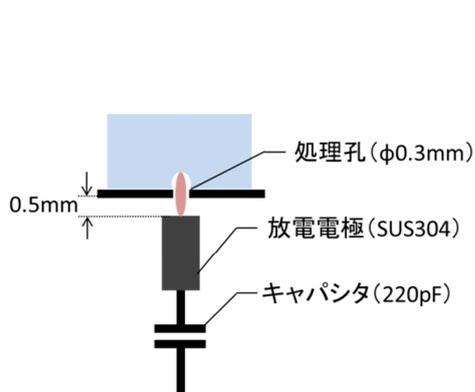


図 2.3.3 処理孔における電極配置

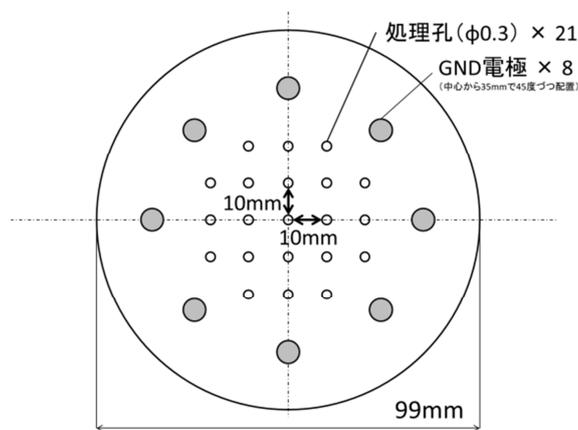


図 2.3.4 セラミックス板

表 2.3.2 実験条件

処理液	PFOS 溶液
処理液量	1 L
PFOS 初期濃度	50.0 mg/L
処理時間	1200 min
使用ガス	アルゴン
初期ページ	アルゴン 1000 sccm 10 min
平均プラズマ電力	120 W
スイッチング周波数	20 kHz

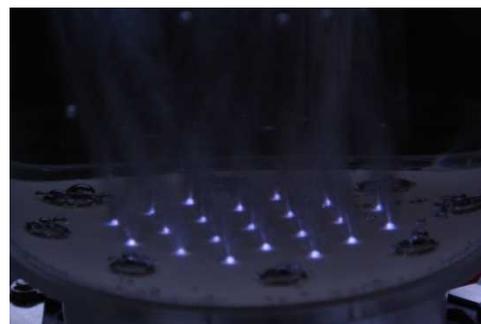


図 2.3.5 リアクタ写真

図 2.3.5 に PFOS 分解時のリアクタの写真を示す。21 個のプラズマが処理孔で発生している様子が分かる。発生しているプラズマは処理時間にかかわらず全ての処理孔で安定に生成した。

図 2.3.6 にプラズマ点火直後(1 min)のリアクタの電圧電流波形を示す。また、図 2.3.7 に処理時間 590 min におけるリアクタの電圧電流波形を示す。

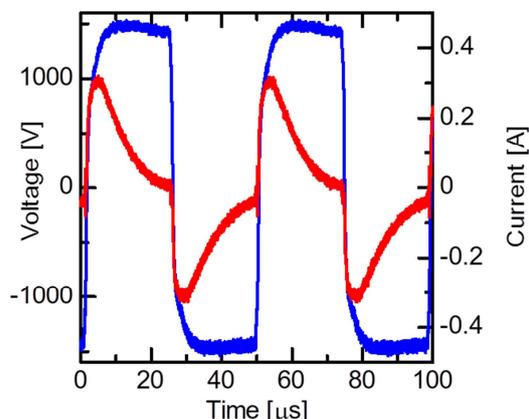


図 2.3.6 処理時間 1 min におけるリアクタ電圧電流波形

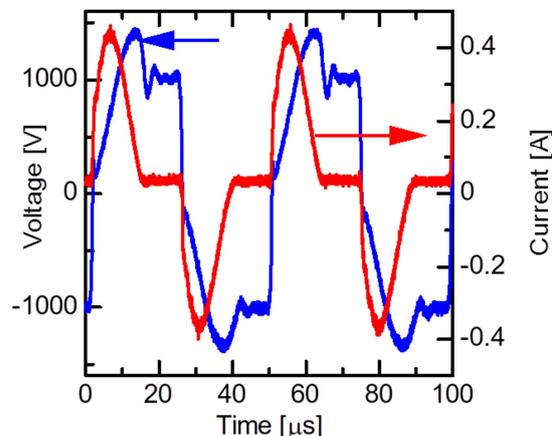


図 2.3.7 処理時間 590 min におけるリアクタ電圧電流波形

処理を開始した直後では処理液の導電率が低いため、水抵抗が大きく、結果として時定数の大きな電流波形となっているが、分解が進むにつれて処理液の導電率が高くなると回路の時定数が小さくなり、リアクタの電圧波形が変化してしまう。しかし、プラズマの電力は処理時間にかかわらず平均 120 W と一定であり、全ての処理孔で同じ電力を消費していると仮定すれば、処理孔毎の電力は 5.7 W となる。この値はアルゴンの放電維持電圧が 500 V 程度であることを考えると、10 mA の直流放電を行ったときと同程度のプラズマ電力であることが分かる。

図 2.3.8 に各処理時間における PFOS とフッ素イオンの濃度を示す。また、図 2.3.9 にリアクタ投入電力量に対する PFOS とフッ素イオンの濃度を示す。PFOS 濃度は処理時間と共に指数的に減少した。また、フッ素イオンについても同様に上昇した。1200 min 時点で PFOS 濃度は 0.91 mg/L となり、初期濃度に対して 98% の PFOS を分解することに成功した。また、1200 min 時点でのフッ素イオン濃度は 29.4 mg/L となった。短鎖の PFCA 類の濃度は全てのサンプリング点で 0.5 mg/L 以下となった。表 2.3.3 に 1200 min 処理後の処理液中の PFOS とその副生成物の濃度を示す。

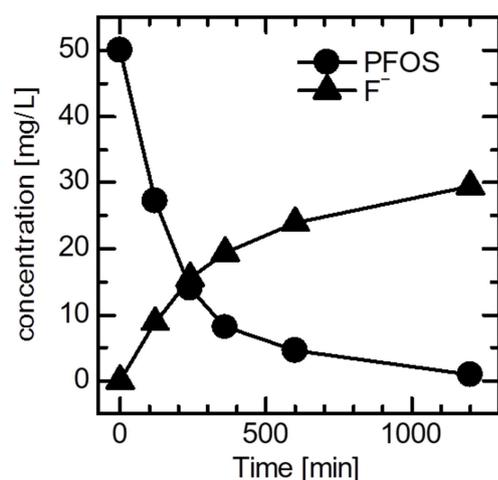


図 2.3.8 処理時間に対する PFOS 濃度とフッ素イオン濃度

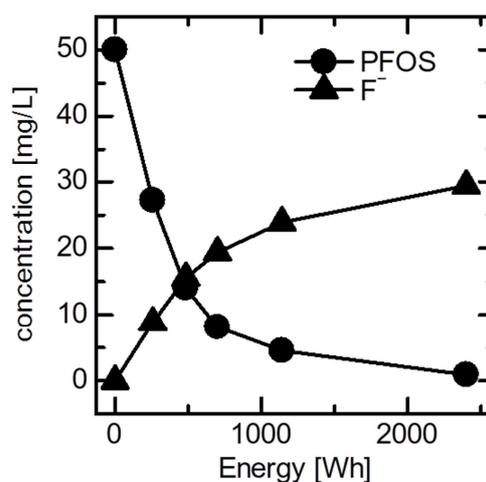


図 2.3.9 リアクタ投入電力量に対する PFOS 濃度とフッ素イオン濃度

表 2.3.3 1200 分処理後の各有機フッ素濃度

PFCs	[$\mu\text{g/L}$]
TFA	4.70
PFPrA	2.47
PFBA	3.04
PFPeA	1.25
PFHxA	8.55
PFHpA	10.56
PFOA	23.67
PFOS	911.55

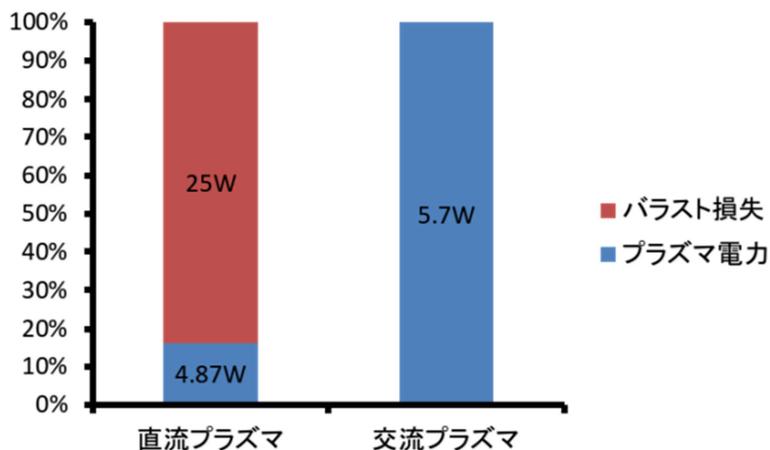


図 2.3.10 回路の消費電力の割合

図 2.3.10 に直流プラズマと交流プラズマの実験における回路の消費電力の割合を示す。赤で示しているのがバラスト素子での損失であり、青で示しているのが実際にプラズマで消費された電力である。直流プラズマでは 4.87 W のプラズマを生成すると同時に、プラズマ電力の 5 倍にあたるバラスト損失を発生させている。回路が出力している電力を 100% とすると、実際にプラズマに投入されているエネルギーはわずか 16% ほどしかないと分かる。しかし、交流プラズマでは理論的にはキャパシタの損失が無いので、回路からの出力した電力がほぼ全てプラズマ電力として寄与することになる。しかし実際にはキャパシタにおいても誘電体損 ($\tan\delta$) や等価直列抵抗 (ESR) による損失が発生するが、直流のジュール損失に比べると非常に小さく、その値は無視できる程度である。このように、キャパシタをバラストとした交流プラズマを用いることで、従来の直流プラズマよりも大幅に電源効率を高くすることができ、分解エネルギー効率を大幅に上昇させることができる。

図 2.3.11 に処理時間に対する PFOS 濃度の割合を対数表示したグラフを示す。360 min 付近まではある一定の傾きを持って減少しているが、360 min 以降では減少の傾きが小さくなっている。この原因についてははっきり分かっていないが、PFOS の吸着量の変化や、処理液中に生成される物質などの影響と推測される。

図 2.3.12 に処理時間に対するフッ素のマスバランスを示す。マスバランスは、一旦は下降した後上昇し、1200 min 時点では 92.9% となった。フッ素のマスバランスが回復する要因としては、処理液中に定量されていない物質が存在し、その物質が徐々に分解されてフッ素イオンに分解されるプロセスと、排気ガスに含まれるフッ化炭素系のガスが再び放電に晒されて分解される 2 つの可能性が考えられる。このような変化から、さらに処理時間を増大させることでマスバランスが 100% となり、PFOS に含まれるフッ素はすべてフッ素イオンとして処理液中に遊離すると考えることができる。

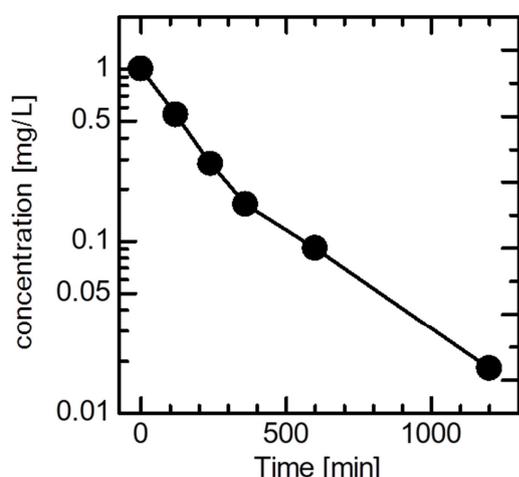


図 2.3.11 処理時間に対する PFOS 分解率の変化 (縦軸は対数表示)

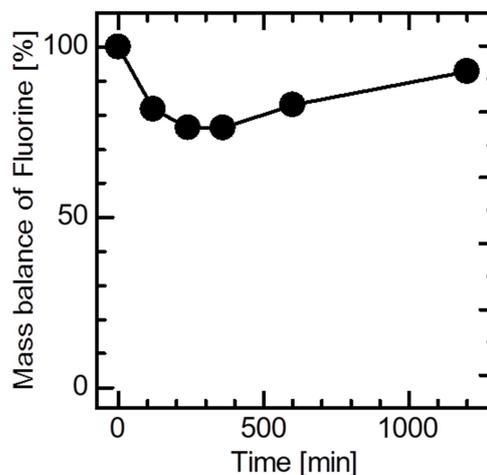


図 2.3.12 処理時間に対するフッ素のマスバランス

図 2.3.13, 図 2.3.14 に処理液量で規格化したリアクタ電力量に対する PFOS とフッ素イオンの濃度を

割合で示す。また、図 2.3.15 にはフッ素のマスバランスの変化を示す。各実験条件を表 2.3.4 に示す。本実験と直流の分解実験の処理孔あたりのプラズマ電力はほぼ同程度である。また、処理孔あたりの処理液量もほぼ同様であることから、直流プラズマの実験結果を本実験のミニモデルと解釈することができる。

図 2.3.13 の PFOS の分解結果では、本実験の交流プラズマよりも直流プラズマの方が分解効率が高くなっている。同様に図 2.3.14 に示す脱フッ素効率についても初期の傾きが大きくなっている。このことから、交流プラズマよりも直流プラズマの方が PFOS 自体を分解する能力が高いことが分かる。

表 2.3.4 実験条件比較

	交流	直流
処理液	PFOS	PFOS
初期濃度	50.0mg/L	55.8mg/L
処理孔	21 個	1 個
使用ガス	アルゴン	アルゴン
処理液量	1000mL	50mL
処理時間	1200min	600min
平均プラズマ電力 (処理孔あたり)	114W (5.7W)	4.87W (4.87W)

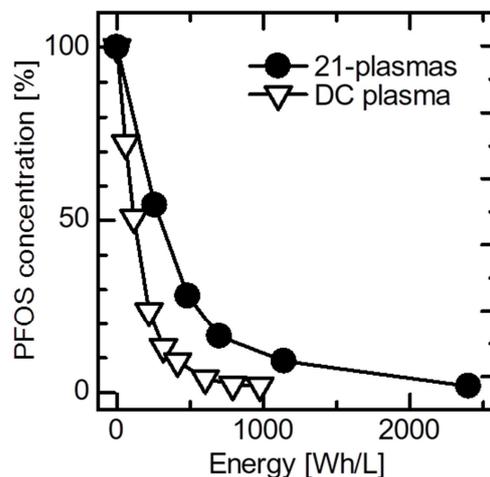


図 2.3.13 処理液量で規格化したリアクタ電力量に対する PFOS 濃度の割合

交流プラズマは正負両極性の放電であり、また、パルスのためにプラズマが発生するため直流との単純な比較は難しいが、直流のプラズマでは PFOS 分解に関して何らかのアドバンテージがあることが分かる。しかし、図 2.3.14 の脱フッ素率に注目すると、直流の脱フッ素率が 70%程度で飽和する傾向にあるのに対し、本実験では 93%の脱フッ素を確認している。

また、図 2.3.15 に示すマスバランスの比較では、直流よりも本実験結果の方が高い値で推移している。この原因については、プラズマが交流によるものなのか、あるいはガス循環を行っていることから排気ガス中に含まれる C-F 系のガスが再び放電に晒されることで分解され、結果としてフッ素イオンのマスバランスが良くなる 2つの可能性が考えられる。

このように本研究で用いた交流プラズマによる分解システムでは、直流よりも PFOS 分解特性は若干劣るものの、最終的に処理液中に回収できるフッ素量は 100%に近いため、PFOS の完全無害化システムとしての十分な性能を持っていると考えることができる。

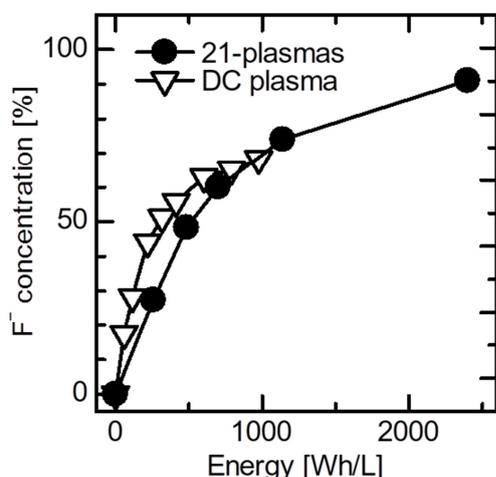


図 2.3.14 処理液量で規格化したリアクタ電力量に対するフッ素イオン濃度の割合

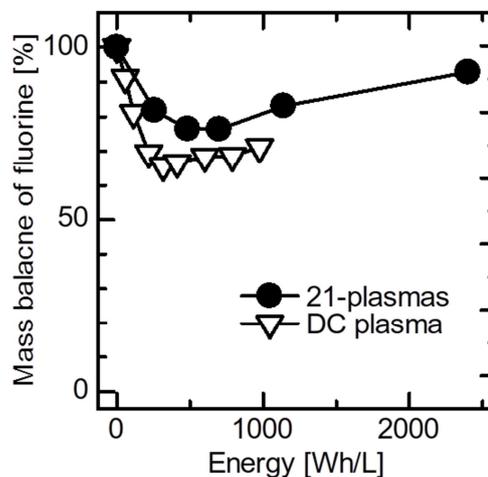


図 2.3.15 処理液量で規格化したリアクタ電力量に対するフッ素のマスバランス

・ 3. 分解過程の解明と高効率システム化

・ 3.1 水中気泡内プラズマによる有機フッ素化合物分解における溶液条件と反応速度定数の検討

概要：水中気泡内プラズマによる PFOS の分解反応過程は、OH ラジカルや水和電子に起因するものではなく、プラズマ中の正イオン衝突によるものであると推定している。そこで本節では、分解反応過程について更なる検討を行うため、PFOS 溶液の初期 pH を変化させて分解実験を行った。また水中気泡内直流プラズマによる PFOA やその短鎖のペルフルオロカルボン酸類 (PFCA_s:C_nF_{2n+1}COOH, n=1~6), PFOS の分解反応速度定数を求めた。得られた反応速度定数を用いて反応シミュレーションを行い、実験結果と比較することで、分解反応過程について解析した。

図 3.1.1 に水中気泡内直流プラズマリアクタの構造図とその回路図を示す。ガラス容器の底部に直径 0.3 mm の穴の開いた厚さ 0.3 mm のセラミックス板を貼り付けた。セラミックス板の下部には高電圧側電極としてステンレス板を配置し、セラミックス板下部は円筒状の亚克力パイプによってガス入り口と処理孔以外を密閉した。なお密閉剤および接着剤としてアラルダイトを使用した。接地側電極はリング状にしたステンレスワイヤを使用し、処理孔を取り囲むように配置した。酸素ガスボンベ (純度: O₂ 99.9 vol. %) からマスフローコントローラを介して容器下部の密閉空間にガスを流し、セラミックス板の処理孔から処理液中に気泡を発生させた。直流電源からバラスト抵抗 200 kΩ (実測 199.3 kΩ) を介してステンレス板に高電圧を印加することにより、発生させた気泡内部でプラズマを形成した。接地側には電流測定用抵抗 1 kΩ をリアクタと直列に接続した。処理液の冷却には、冷却器を用い、処理液中に挿入した SUS 管に冷却水を循環させ水温を約 20°C に保った。

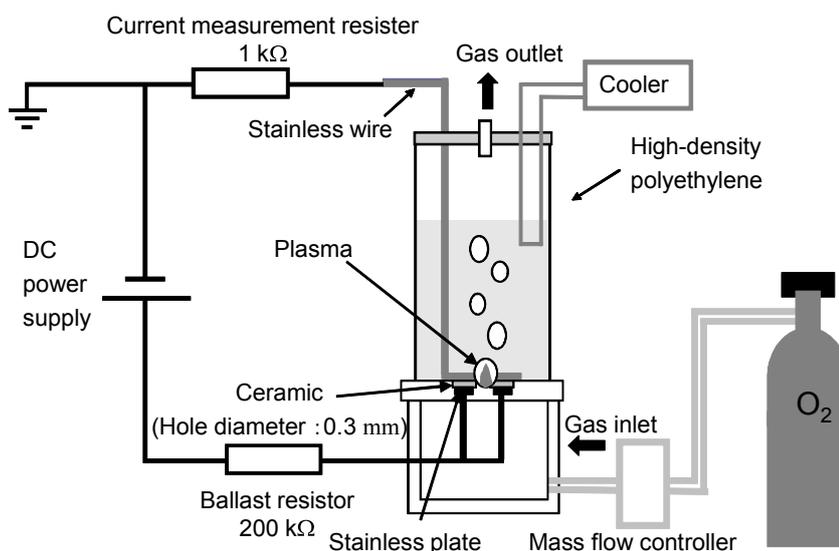


図 3.1.1 リアクタ構造図と回路図

表 3.1.1 に、pH を変化させた実験で用いた処理液について示す。

表 3.1.1 処理液の初期導電率と初期 pH

処理液	初期導電率[$\mu\text{S}/\text{cm}$]	初期 pH
PFOS 50mg/L	29	4.2
PFOS 50mg/L + HCl 1.0mmol/L	350	3.2
PFOS 50mg/L + NaOH 0.1mmol/L	4	7.0
PFOS 50mg/L + NaOH 1.0mmol/L	138	10.4

図 3.1.2 に水中気泡内直流プラズマリアクタを用いた pH4.2 における PFOS 溶液分解の電圧電流波形を示す。赤色のグラフは処理孔の高電圧側を測定した電圧波形、青色が電力測定用抵抗 1 kΩ から求めた電流波形である。処理開始直後では導電率が 29 $\mu\text{S}/\text{cm}$ と小さいため電流が大きく脈動するが、処理が進むに連れて PFOS が分解され、処理液にフッ素イオンおよび硫酸イオンが生成されるため、導電率が上昇し脈動は小さくなる。

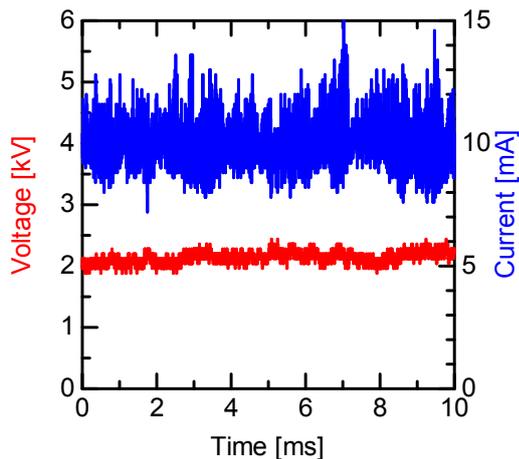


図 3.1.2 PFOS 分解における電圧電流波形

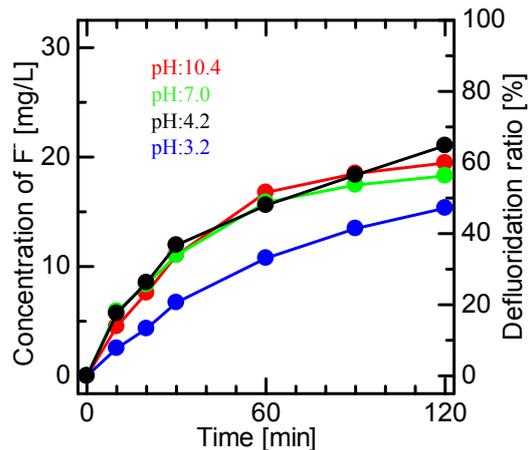


図 3.1.4 処理時間に対する F 濃度と脱 F 率

図 3.1.3 に pH4.2 における PFOS 分解処理中の気泡進展の様子を示す。pH が 3.2, 4.2, 10.4 のどの pH においても気泡周期は約 11 ms で、1 つの気泡の最大直径は約 4.0 mm である。分解に影響を及ぼすと考えられる微小孔近傍の形状は pH が 3.2, 10.4 の時は綺麗な球状であったが pH が 4.2 の場合のみボコボコとした形状であった。この原因は導電率の影響であり、導電率が低いと放電が長くなることで、放電経路の影響を受けて気泡の形状が変わったと考えられる。

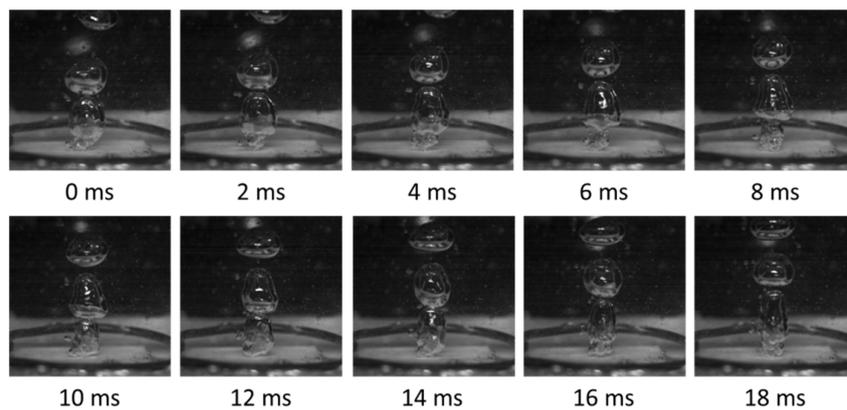


図 3.1.3 気泡進展の様子

図 3.1.4 に処理時間に対する処理液中の F 濃度を示す。処理時間 120 分後の F 濃度は pH3.2 のとき 15.3 mg/L (HCl 1.0 mmol/L 添加時), pH4.2 のとき 21.0 mg/L, pH7.0 のとき 18.3 mg/L (NaOH 0.1 mmol/L 添加時), pH10.4 のとき 19.5 mg/L (NaOH 1.0 mmol/L 添加時) となり、脱 F 率は pH3.2 のとき 47.4%, pH4.2 のとき 65.2%, pH7.0 のとき 56.7%, pH10.4 のとき 60.4% となった。F に関しては何も添加していない pH4.2 の場合がよい結果となった。pH を高くしたときは PFOS 分解における脱 F 化に対して大きな影響がないと考えられるが、pH を低くしたとき脱 F 率が低下するため分解が進みにくいと考えられる。

図 3.1.5 に処理時間に対する PFOS 残存率を、図 3.1.6 にリアクタ投入電力量に対する処理液中の PFOS 残存率を示す。処理時間 120 分後で処理液中の PFOS 残存率は pH3.2, 4.2, 10.4 のどの条件の場合でも 20% 程度となった。リアクタ投入電力量に対する PFOS 残存率はどの pH 条件においてもほとんど一致している。pH が低い 3.2 は他の条件に比べて処理液中の F 濃度が小さいにも関わらず、他の条件と同様に PFOS 自体の分解は進んでいるということがわかる。すなわち pH が低いときは提案されている分解過程とは違う反応過程で分解が進み、測定出来ない F を含む物質が生成されている可能性があると言える。

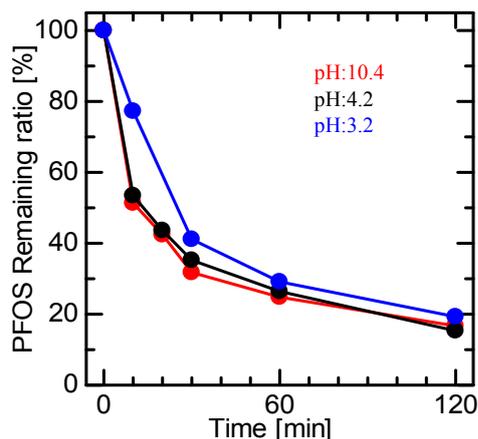


図 3.1.5 処理時間に対する PFOS 残存率

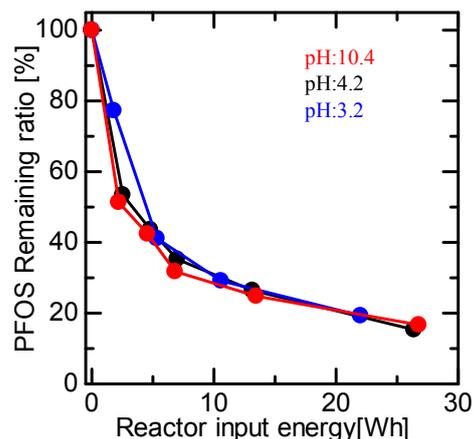


図 3.1.6 投入エネルギーに対する PFOS 残存率

PFCA 類 ($C_nF_{2n+1}COO^-$) または PFOS ($C_8F_{17}SO_4H$) 溶液を分解し、それぞれの反応速度定数を推定した。反応速度定数は化学反応において反応物が増減する速さのことであり、以下の式(3.1.1)のように求めた。ただし、 k を反応速度定数、 t を時間、 C_0 を初期濃度、 C を t 後における濃度とする。

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (3.1.1)$$

図 3.1.7 に PFCA 類である TFA ($n=1$), PFPrA ($n=2$), PFBA ($n=3$), PFPeA ($n=4$), PFHxA ($n=5$), PFHpA ($n=6$), PFOA ($n=7$) それぞれの処理時間に対する濃度変化を示す。それぞれの物質に対して 3 回ずつ分解実験を行い、その平均を示している。実験条件は、処理液量 20 mL, 直流電源電流制御値 10 mA, O_2 ガス流量 100 sccm である。

図 3.1.8 に処理時間に対する PFCA 類濃度の対数表示を示す。また図 3.1.8 におけるドットは実験結果の平均を、破線は近似曲線を表している。図 3.1.8 の近似曲線から水中気泡内直流プラズマにおける PFCA 類の反応速度定数を推定した結果を表 3.1.2 に示す。

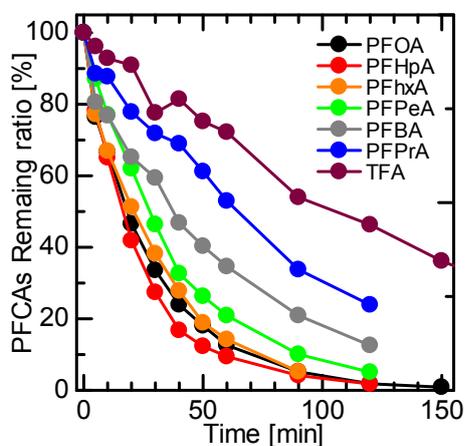


図 3.1.7 処理時間に対する PFCA 濃度

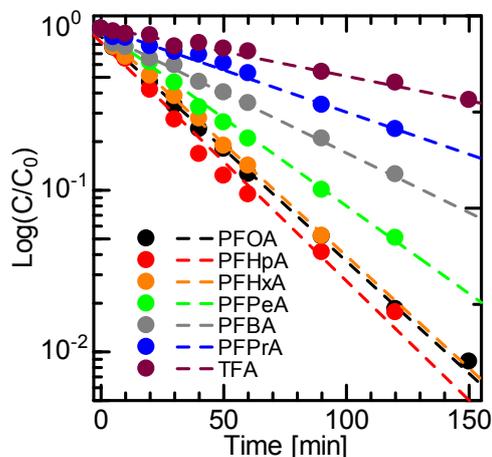


図 3.1.8 処理時間に対する PFCA 濃度の対数表示

表 3.1.2 PFCA 分解と PFOS 分解における反応速度定数

	反応速度定数 [1/s]
k_{TFA}	1.15×10^{-4}
k_{PFPrA}	1.93×10^{-4}
k_{PFBA}	2.78×10^{-4}
k_{PFPeA}	4.18×10^{-4}
k_{PFHxA}	5.35×10^{-4}
k_{PFHpA}	5.63×10^{-4}
k_{PFOA}	5.27×10^{-4}
k_{PFOS}	4.35×10^{-4}

図 3.1.9 に処理時間に対する PFOS の濃度変化を示す。2 回分解実験を行い、その平均を示している。実験条件は、処理液量 20 mL, 直流電源電流制御値 10 mA, O_2 ガス流量 100 sccm である。図 3.1.10 に処理時間に対する PFOS 濃度の対数表示を示す。また図 3.1.10 におけるドットは実験結果の平均を、破線は 0 分から 150 分における近似曲線を表している。PFOS 分解が進み濃度が薄くなると実験値と近似曲線とは一致していない。これは分解が進むことで処理液中の C_nF_{2n+1} 濃度に対して SO_4^- 濃度が高くなり、この 2 つが結びつく反応が起こりやすくなるのが原因と考えられる。また、0 分から 150 分での PFOS 分解の反応速度定数を推定した結果を表 3.1.2 に示す。

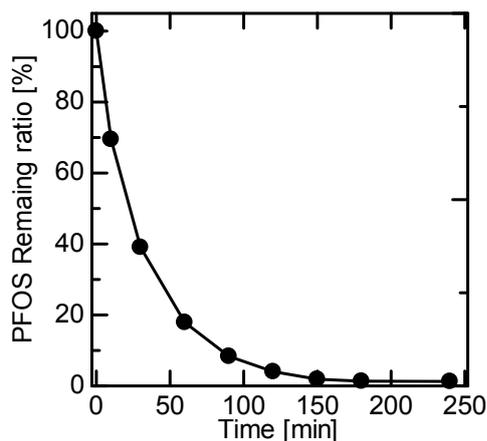


図 3.1.9 処理時間に対する PFOS 濃度

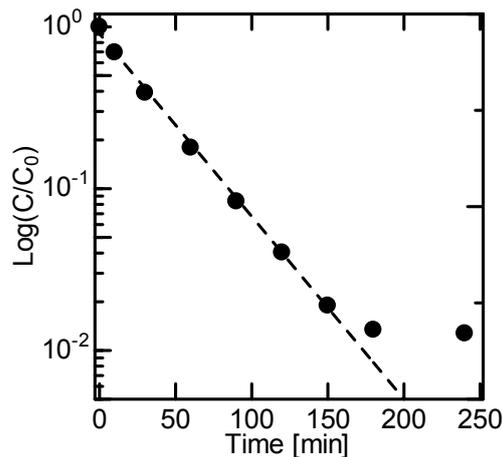
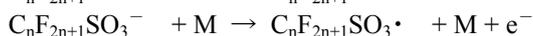
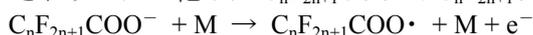


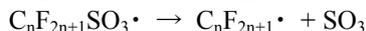
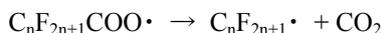
図 3.1.10 処理時間に対する PFOS 濃度の対数表示

水中気泡内直流プラズマにおける PFOA/PFOS 分解の反応過程シミュレーションは、各有機フッ素化合物の減少に対する反応速度定数を用いて、濃度変化を無次元レート方程式で表し、その微分方程式を COMSOL Multiphysics 4.2a で計算した。計算においては有機フッ素化合物のみに着目した。

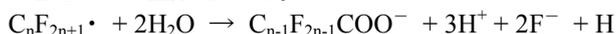
水中気泡内プラズマによる有機フッ素化合物の分解における主要な分解反応の 1 つに、プラズマ中の高いエネルギーをもつイオンや準安定原子により PFOA が 1 段階ずつ分解されていく反応が考えられる。まずプラズマ中のイオンや準安定原子が PFCA 類や PFAS 類 ($C_nF_{2n+1}SO_3^-$) に衝突し、酸素原子の軌道にある電子が剥がされラジカル化した $C_nF_{2n+1}COO\cdot$ / $C_nF_{2n+1}SO_3\cdot$ が生成される。



$C_nF_{2n+1}COO\cdot$ は脱炭酸反応を起こし二酸化炭素を生成し、 $C_nF_{2n+1}SO_3\cdot$ は解離して $C_nF_{2n+1}\cdot$ と SO_3 が生成される。



生成された $C_nF_{2n+1}\cdot$ は水分子と反応して、炭素鎖が 1 つ短くなった PFCAs となり、この PFCAs も同様に分解されていく。このとき F^- が生成される。



また SO_3 はただちに水分子と反応するため硫酸が生成される。



以上のような反応を繰り返し起こすことで PFOA/PFOS 分解が進むと考えられている。提案されている分解過程を踏まえ、表 3.1.3 に示す反応式と反応速度定数を用いてシミュレーションを行った。

表 3.1.3 反応式と反応速度定数

反応式	反応速度定数 [1/s]
$TFA \rightarrow 2CO_2$	$k_{TFA}=1.15 \times 10^{-4}$
$PFPrA \rightarrow TFA$	$k_{PFPrA}=1.93 \times 10^{-4}$
$PFBA \rightarrow PFPrA$	$k_{PFBA}=2.78 \times 10^{-4}$
$PFPeA \rightarrow PFBA$	$k_{PFPeA}=4.18 \times 10^{-4}$
$PFHxA \rightarrow PFPeA$	$k_{PFHxA}=5.35 \times 10^{-4}$
$PFHpA \rightarrow PFHxA$	$k_{PFHpA}=5.63 \times 10^{-4}$
$PFOA \rightarrow PFHpA$	$k_{PFOA}=5.27 \times 10^{-4}$

表 3.1.3 の反応式と反応速度定数を用いて、PFOA 分解のシミュレーションを行った。図 3.1.11 に PFOA と副生成物の濃度のシミュレーション結果と実験結果の比較を、図 3.1.12 に副生成物のレーン結果と実験結果の比較を示す。また実験条件は処理液量 20 mL、直流電源電流制御値 10 mA、 O_2 ガス流量 100 sccm であり、リアクタ消費電力は 11.3 W である。

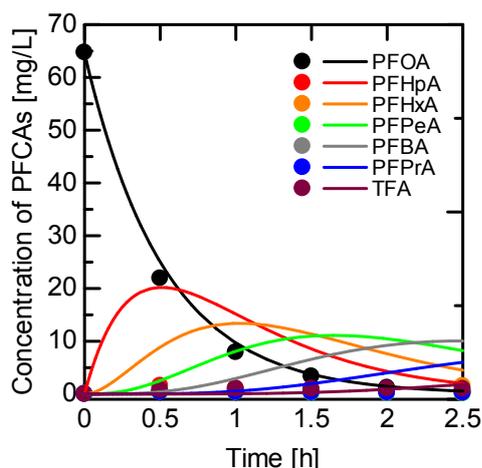


図 3.1.11 PFOA と副生成物の濃度のシミュレーション結果と実験結果の比較

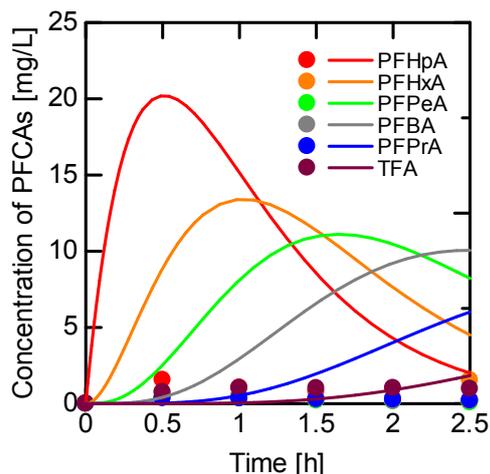


図 3.1.12 副生成物のレーシジョン結果と実験結果の比較

両者を比較すると、シミュレーションにおいて副生成物の濃度が高いことがわかる。副生成物の最大濃度は PFHpA の約 20 mg/L であり、他の物質もピーク値で 10 mg/L 程度生成されている結果となった。実験では処理液中の副生成物は多くて 2 mg/L 程度であり、シミュレーションと実験が一致していないことがわかる。これは有機フッ素化合物の分解過程において炭素鎖が 1 つずつ短くなると仮定したことが原因であると考えられる。そこで水中気泡内直流プラズマにおける有機フッ素化合物の分解では炭素鎖が 1 つ短い副生成物が出るだけでなく、より短い副生成物や CO₂ も生成していると結論づけた。そこで反応速度定数を以下のように定義した。

$$k_{\text{PFCA}} = k_{n \rightarrow n-1} + k_{n \rightarrow n-2} + \dots + k_{n \rightarrow 0} \quad (3.1.2)$$

ただし k_{PFCA} に対する $k_{n \rightarrow n-1}$ や $k_{n \rightarrow n-2}$ の比率は実験による副生成物の濃度から決定した。表 3.1.4 に PFOA に関する反応式と反応速度定数について示す。短鎖の PFCA 類についても PFOA と同様により短い副生成物や CO₂ も生成しているとした。

表 3.1.4 PFOA に関する反応式と反応速度定数

反応式	反応速度定数 [1/s]
PFOA	$k_{\text{PFOA}} = 5.27 \times 10^{-4}$
PFOA → 8CO ₂	3.05×10^{-4}
PFOA → PFPrA + 6CO ₂	4.74×10^{-5}
PFOA → PFPrA + 5CO ₂	1.05×10^{-5}
PFOA → PFBA + 4CO ₂	1.05×10^{-5}
PFOA → PFPeA + 3CO ₂	1.05×10^{-5}
PFOA → PFHxA + 2CO ₂	2.37×10^{-5}
PFOA → PFHpA + CO ₂	4.74×10^{-5}

表 3.1.4 のように PFCA 類の反応式と反応速度定数をそれぞれ定めて、PFOA 分解のシミュレーションを行った。図 3.1.13 に PFOA と副生成物の濃度のシミュレーション結果と実験結果の比較を、図 3.1.14 に副生成物のシミュレーション結果と実験結果の比較を示す。両者を比較するとシミュレーション結果と実験結果はほぼ一致している事がわかる。すなわち、水中気泡内プラズマによる PFOA 分解の分解反応過程は炭素鎖が一つずつ短くなるだけでなく、本論文で提案した、より短い副生成物と CO₂ を生成する反応も起こっていると言える。

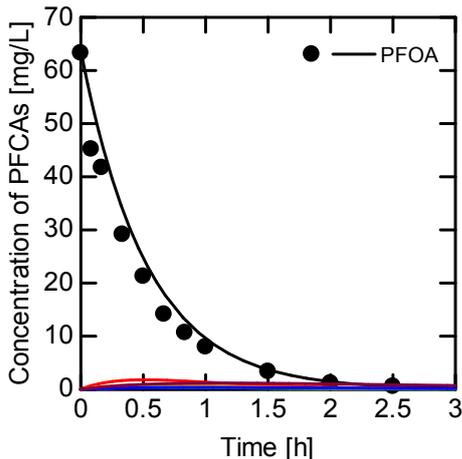


図 3.1.13 PFOA と副生成物の濃度のシミュレーション結果と実験結果の比較 2

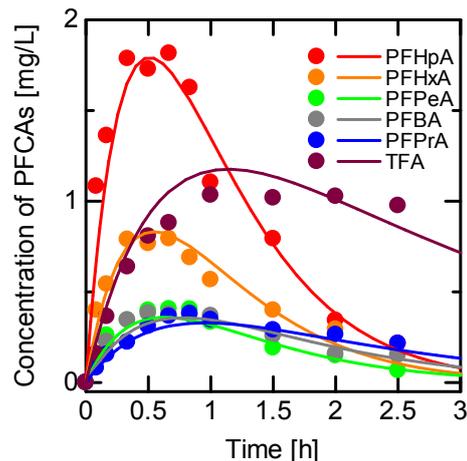


図 3.1.14 副生成物のレーゾン結果と実験結果の比較 2

次に PFOS 分解のシミュレーションを行う前に、分解過程で $C_nF_{2n+1}\cdot$ と H_2SO_4 が反応し、短鎖の PFAS が生成されているかどうか確認を行った。初期濃度 61.6 mg/L の PFOA 溶液に濃度が 95.2 mg/L となるように硫酸を添加し分解を行った。実験条件は処理液量 20 mL、直流電源電流制御値 10 mA、 O_2 ガス流量 100 sccm であり、リアクタ消費電力は 8.94 W である。図 3.1.15 に 60 分処理後における液体クロマトグラムで測定した m/z に対するクロマトグラムを示す。PFOA の短鎖の物質である PFHpA のピークは検出されているが、 $C_7F_{15}\cdot$ と H_2SO_4 が反応して生成される PFHpS ($C_7F_{15}SO_3H$) のピークは検出されなかった。そこで水中気泡内プラズマによる PFOS 分解において、副生成物として短鎖の PFAS は生成されないとしてシミュレーションを行った。表 3.1.5 に PFOS に関する反応式と反応速度定数について示す。生成される PFCA 類については PFOA 分解のシミュレーションと同様の反応式、反応速度定数を用いた。

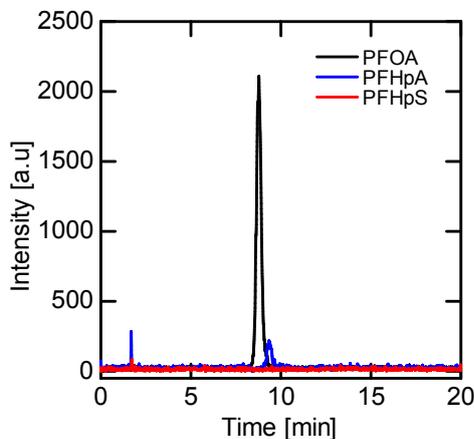


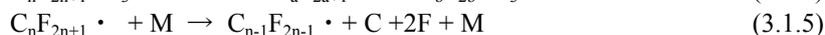
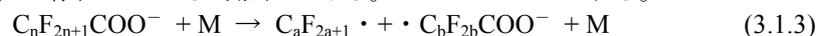
図 3.1.15 m/z に対するクロマトグラム

表 3.1.5 PFOS に関する反応式と反応速度定数

反応式	反応速度定数 [1/s]
PFOS	$k_{PFOA}=4.35 \times 10^{-4}$
$PFOS \rightarrow 8CO_2$	3.05×10^{-4}
$PFOS \rightarrow PFPrA + 6CO_2$	3.92×10^{-5}
$PFOS \rightarrow PFPrA + 5CO_2$	0.65×10^{-5}
$PFOS \rightarrow PFBA + 4CO_2$	0.65×10^{-5}
$PFOS \rightarrow PFPeA + 3CO_2$	0.65×10^{-5}
$PFOS \rightarrow PFHxA + 2CO_2$	0.87×10^{-5}
$PFOS \rightarrow PFHpA + CO_2$	1.31×10^{-5}
$PFOS \rightarrow PFOA$	5.00×10^{-5}

図 3.1.16 に PFOS と副生成物の濃度のシミュレーション結果と実験結果の比較を、図 3.1.17 に副生成物のレーゾン結果と実験結果の比較を示す。両者を比較するとシミュレーション結果と実験結果は大きくずれていない事がわかる。すなわち、PFOS 分解においても、炭素鎖が一つずつ短くなるのではなく、本論文で提案したより短い副生成物や CO_2 を生成している反応も存在していると言える。

以上の結果より水中気泡内プラズマによる有機フッ素化合物の分解では以下の式のような炭素鎖が短くなる分解過程が存在している可能性がある。ただし $n=a+b$ とする。



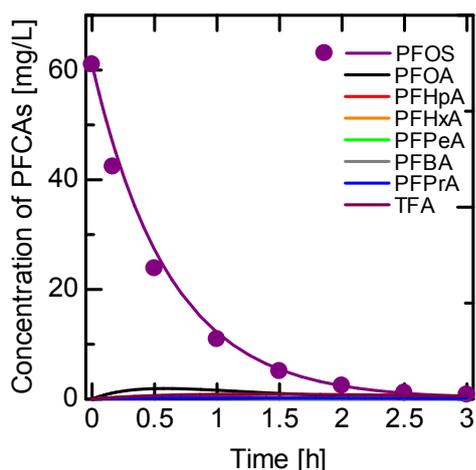


図 3.1.16 PFOS と副生成物の濃度のシミュレーション結果と実験結果の比較

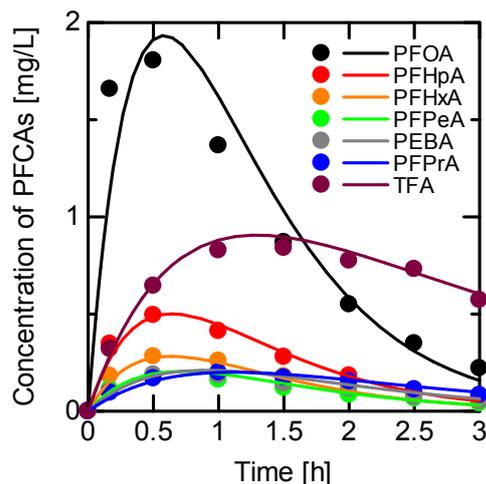
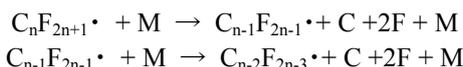


図 3.1.17 PFOS 分解における副生成物のシミュレーション結果と実験結果の比較

副生成物の濃度は炭素鎖が長い方から段階的に減少し、また炭素鎖の最も短い TFA の濃度が高いことから、フッ化炭素とカルボキシル基の C-C 結合が切断される反応が主反応であると考えられる。すなわち式(3.1.3), (3.1.4)の反応は起こりにくく、式(3.1.5)のような反応が連続で起こっていると考えられる。この反応のために副生成物である短鎖の PFCA 類の濃度は小さく、ほとんどは二酸化炭素として排出されると考えられる。



・ 3.2 プラズマ処理と過硫酸処理の組み合わせによる有機フッ素化合物完全分解の効率向上

概要：PFOS/PFOA を水中気泡内プラズマにより分解してきたが、PFOS/PFOA と同様に有害な分解副生成物である PFCAs($C_nF_{2n+1}COOH$, $n = 1\sim 7$)をプラズマ処理のみで完全分解することは困難であった。そこで、主に有機物の水処理に用いられる過硫酸処理に注目しプラズマ処理と組み合わせた分解実験および分解シミュレーションを行った。組み合わせ方としてプラズマと過硫酸の 2 段階処理と両者同時処理の比較を行い、完全分解には 2 段階処理が優れていることを結論づけた。

水中気泡内プラズマは、PFOS/PFOA の完全分解が可能であり、投入したエネルギーに対して他の分解研究よりも 1 桁から 2 桁高い分解効率が得られている。しかし、PFOS/PFOA の分解副生成物であるペルフルオロカルボン酸類(PFCAs)に対しては、プラズマ処理のみでは完全分解が困難であることがわかっている^[12]。そこで本節では、主に有機物の水処理に用いられる過硫酸処理^[16]に注目し、プラズマ処理と過硫酸処理を組み合わせる PFOS/PFCAs の分解実験と分解反応シミュレーションを行った。プラズマ処理と過硫酸処理を組み合わせ方は、2 段階処理または同時処理とした。

図 3.2.1 に過硫酸処理リアクタの構造図を示す。電源 100AC でリレー(NATIONAL INSTRUMENTS, NI 9481)を介してマントルヒータに直列に接続したものを 3 セット並列に接続した。処理液をフラスコ(東京硝子器械社)に入れ K 型熱電対(AS ONE)によって処理液の温度を測定し、PC を用いてリレーを制御することで処理液の温度を 80°C に保った。

過硫酸処理とは、過硫酸イオンを 80°C 以上に加熱することで以下の式(3.2.1)のような反応によって強力な酸化剤である硫酸ラジカルを生成し、その酸化力で処理対象を分解する方法である。

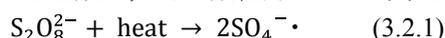


図 3.2.2 に水中気泡内プラズマリアクタの構造図を示す。リアクタ下部には 0.3 mm の穴が開いた厚さ 0.3 mm のセラミックス板(有明マテリアル社製, MA995, アルミナ 99.5%)が取り付けられており、さらにその下部には高電圧側電極としてステンレスメッシュ(ジャパンメタルサービス, SUS304)を配置した。なお密閉剤および接着剤として Torr seal (Varian)を使用した。接地側電極は陸式ターミナルを使用し、PSA 酸素濃縮器(山陽電子工業, SO-001)からマスフローコントローラ(KOFLOC, RK1710)を介して容器下部の密閉空間にガスを流し、セラミックス板の処理孔から処理液中に気泡を発生させた。直流電源(松定プレジジョン製, HAR-10P30)からバラスト抵抗 250 kΩ(日本ファインケム社製, RH8HVPS 4 並列, 実測 248.7kΩ)を介してステンレスメッシュに高電圧を印加することにより、発生さ

せた気泡内部でプラズマを形成した。接地側には電流測定用抵抗 $1\text{ k}\Omega$ をリアクタと直列に接続した。
 予備実験としてプラズマ処理の熱によって水道水が 80°C 以上になる時間を調べたところ、40 分であつた。

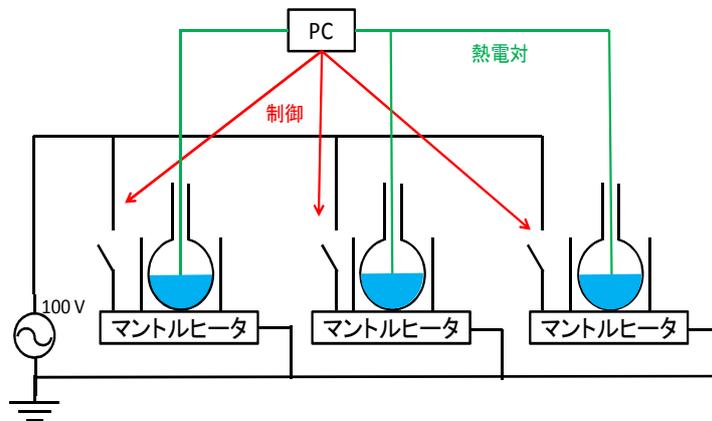


図 3.2.1 過硫酸処理リアクタの構造図

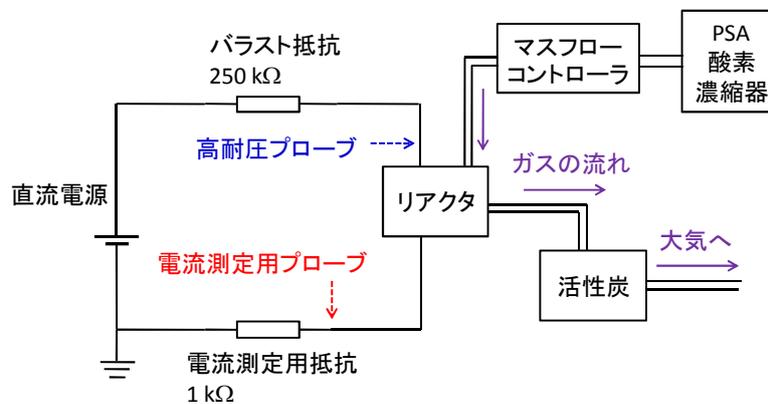


図 3.2.2 水中気泡内プラズマリアクタの構造図

実験に用いた PFOS/PFCAs の初期濃度は 0.1 mmol/L 、処理液量は 200 mL である。また、処理液に加えた過硫酸ナトリウムの濃度は 100 mmol/L で、処理時間を 180 分 とした。

図 3.2.3 に過硫酸処理による PFOS の濃度変化の対数表示を示す。図 3.2.3 では PFOS の濃度が処理時間によらず一定の値となっている。したがって過硫酸処理では PFOS は分解されないことがわかった。

図 3.2.4 に過硫酸処理による PFCAs の濃度変化の対数表示を示す。プロットが実験結果、破線が原点を通るように引いた近似曲線である。

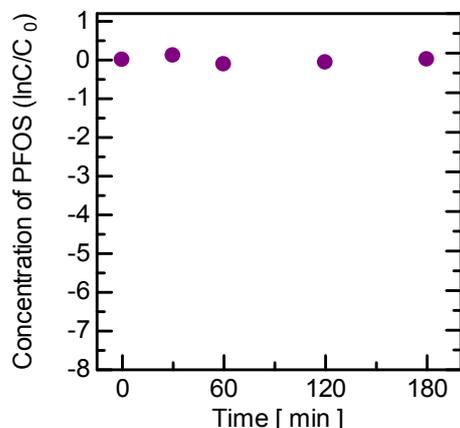


図 3.2.3 過硫酸処理による PFOS 濃度変化(対数)

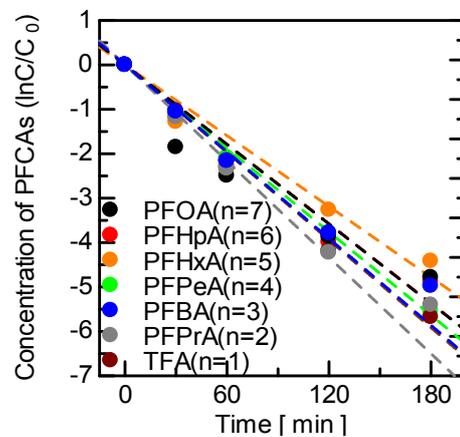


図 3.2.4 過硫酸処理による PFCAs 濃度変化(対数)

図 3.2.4 の傾きから PFCAs の反応速度定数 k_{PFCAs} [s^{-1}] を決定する。反応速度定数は化学反応において反応物が増減する速さのことであり、以下の式(3.2.2)のように求めた。ただし、 t [s] を時間、 C_0 [mg/L] を初期濃度、 C [mg/L] を t [s] 後における濃度とする。

$$k_{\text{PFCAs}} = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (3.2.2)$$

式(3.2.2)を用いて求めた反応速度定数 k_{PFCAs} を以下の表 3.2.1 に示す。PFCAs の反応速度定数はほぼ同じ値で、一番大きな反応速度定数は $n=2$ の PFPrA で $6.00 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、一番小さな反応速度定数は $n=5$ の PFHxA で $4.50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ となった。PFOS の反応速度定数は図 3.2.3 より $0.00 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とした。また、リアクタ投入エネルギーに対する遊離したフッ素の量として脱 F 効率 $E_{50\text{F}}$ [mg/kWh] を定義し、過硫酸処理による脱 F 効率を求めた。本論文では PFOS および PFCAs が 50% 分解した時の脱 F 効率として $E_{50\text{F}}$ を用いた。脱 F 効率は以下の式(3.2.3)のように求めた。ただし、 x_{F} [mg] を遊離したフッ素の量、 V [mL] を処理液量、 P [W] をリアクタ投入エネルギー、 t [h] を時間、とする。

$$E_{50\text{F}} = \frac{x_{\text{F}} \times V \times 10^{-3}}{P \times t \times 10^{-3}} \quad (3.2.3)$$

表 3.2.2 に式(3.2.3)を用いて過硫酸処理による脱 F 効率を示す。PFOS は過硫酸で分解されないため脱 F 効率は零とした。また PFCAs では $n=5$ の PFHxA が一番大きく、脱 F 効率は 40.7 mg/kWh となった。炭素鎖が短くなるに連れて脱 F 効率は小さくなっていくということがわかった。また、PFOA の脱 F 効率は 30.1 mg/kWh となり、他研究と比較すると、水中気泡内直流プラズマによる処理では 80 mg/kWh^[2]、過硫酸イオンに 185 nm の真空紫外光を照射する処理では 157 mg/kWh^[6]と、過硫酸処理の脱 F 効率は低いことがわかった。

表 3.2.1 過硫酸処理による反応速度定数

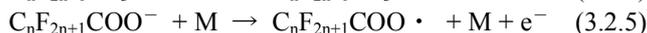
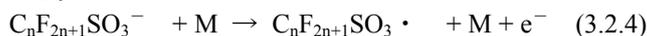
k_{PFCAs}	反応速度定数 [s^{-1}]
k_{TFA} (CF_3COOH)	5.50×10^{-4}
k_{PFPrA} ($\text{C}_2\text{F}_5\text{COOH}$)	6.00×10^{-4}
k_{PFBA} ($\text{C}_3\text{F}_7\text{COOH}$)	5.50×10^{-4}
k_{PFPeA} ($\text{C}_4\text{F}_9\text{COOH}$)	5.22×10^{-4}
k_{PFHxA} ($\text{C}_5\text{F}_{11}\text{COOH}$)	4.50×10^{-4}
k_{PFHpA} ($\text{C}_6\text{F}_{13}\text{COOH}$)	5.00×10^{-4}
k_{PFOA} ($\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$)	5.17×10^{-4}
k_{PFOS} ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{H}$)	0.00×10^{-4}

表 3.2.2 過硫酸処理による脱 F 効率

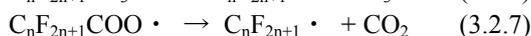
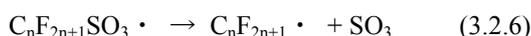
	脱 F 効率 [mg/kWh]
$E_{50\text{F:TFA}}$	16.2
$E_{50\text{F:PFPrA}}$	22.3
$E_{50\text{F:PFBA}}$	31.5
$E_{50\text{F:PFPeA}}$	31.6
$E_{50\text{F:PFHxA}}$	40.7
$E_{50\text{F:PFHpA}}$	40.6
$E_{50\text{F:PFOA}}$	30.1
$E_{50\text{F:PFOS}}$	0.0

PFCAs の反応速度定数を用いて、過硫酸処理における PFOS/PFCAs の分解反応シミュレーションを汎用シミュレーションソフト COMSOL multiphysics を用いて行った。濃度変化を無次元レート方程式 (空間分布を考慮しない) で表し、その微分方程式を計算した。計算においては、有機フッ素化合物と二酸化炭素に注目し、その他の物質は反応に関与しないと仮定した。

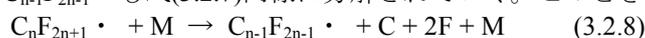
過硫酸処理による有機フッ素化合物分解における分解反応過程は明らかになっていない。そこで分解反応過程は水中気泡内プラズマによるものと同じであると仮定する。プラズマ処理における主要な分解反応の 1 つに、プラズマ中の高いエネルギーをもつイオンや準安定原子の衝突により PFOS/PFCAs が分解され、炭素が一つあるいは複数個短くなる反応が考えられる。まずプラズマ中のイオンや準安定原子が PFOS/PFCAs に衝突し、酸素原子の軌道上にある電子が剥がされラジカル化した $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3 \cdot$ / $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO} \cdot$ が生成される。



$\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_3 \cdot$ は解離して $\text{C}_n\text{F}_{2n+1} \cdot$ と SO_3 が生成され、 $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{COO} \cdot$ は脱炭酸反応を起こし二酸化炭素が生成される。



生成された $\text{C}_n\text{F}_{2n+1} \cdot$ はさらにプラズマ中のイオンや準安定原子と反応して、炭素鎖が 1 つ短くなった $\text{C}_{n-1}\text{F}_{2n-1} \cdot$ となり、この $\text{C}_{n-1}\text{F}_{2n-1} \cdot$ も式(3.2.7)同様に分解されていく。このとき C と F が遊離する。



また SO_3 はただちに水分子と反応するため硫酸が生成される。



さらに、もう一つの反応過程として、式(3.2.6)および(3.2.7)でできた $\text{C}_{n-1}\text{F}_{2n-1} \cdot$ が水分子と反応して、炭素鎖が 1

つ短くなった $C_{n-1}F_{2n-1}COO^-$ となり、この $C_{n-1}F_{2n-1}COO^-$ も同様に式(3.2.5)のように分解されていく反応も考えられている。このとき F^- が生成される。



式(3.2.8)の反応が PFOS/PFCAs の炭素が複数個短くなる反応であり、式(3.2.10)の反応が PFOS/PFCAs の炭素が一つずつ短くなる反応である。提案されている分解過程を踏まえ、反応速度定数 k_{PFCAs} を以下の式(3.2.11)のように定義した。

$$k_{PFCAs} = k_{n \rightarrow n-1} + k_{n \rightarrow n-2} + \dots + k_{n \rightarrow 0} \quad (3.2.11)$$

ここで $k_{n \rightarrow n-1}$ は炭素鎖 n の PFCAs が $n-1$ の PFCAs に分解される反応速度定数を、 $k_{n \rightarrow 0}$ は炭素鎖 n の PFCAs が CO_2 となる反応速度定数を表す。 $n=1 \sim 7$ までの $k_{n \rightarrow n-1}$ および $k_{n \rightarrow 0}$ に代入する値を変え、過硫酸処理による PFCAs 分解実験から得られる濃度変化にシミュレーション結果をフィッティングすることで $n=1 \sim 7$ までの $k_{n \rightarrow n-1}$ および $k_{n \rightarrow 0}$ を決定した。式(3.2.10)の1つずつ短くなる反応のみであれば、式(3.2.11)の右辺の第2項以降は全て0となる。

フィッティングの順番は炭素鎖が短い TFA から順番に行った。炭素鎖が短い PFCAs から順番に行く理由は、炭素鎖の長い PFCAs を分解した時に生成される分解副生成物の濃度変化は、分解した PFCAs が分解副生成物になる反応速度定数による増加分と、その分解生成物が更に短い PFCAs あるいは CO_2 になる反応速度定数による減少分によって決まるためである。例えば $n=3$ の PFBA を分解したときの分解副生成物 $n=2$ の PFPrA の濃度変化は、PFBA が PFPrA になる反応速度定数 $k_{3 \rightarrow 2}$ による増加分と $n=2$ の PFPrA が TFA および CO_2 になる反応速度定数 $k_{2 \rightarrow 1}$ および $k_{2 \rightarrow 0}$ による減少分によって決まるため、 $k_{3 \rightarrow 2}$ を決めるためにそれよりも n が小さい $k_{2 \rightarrow 1}$ および $k_{2 \rightarrow 0}$ が必要となる。 $n=1$ の TFA が CO_2 になる反応速度定数 $k_{1 \rightarrow 0}$ は式(3.2.11)より第4章で求めた k_{TFA} に等しく、 5.50×10^{-4} である。

図 3.2.5 に、 $n=2$ の PFPrA を分解した時の分解副生成物濃度に、 k_{TFA} を用いて行った分解反応シミュレーション結果をフィッティングしたものを示す。プロットが実験結果、実線が分解反応シミュレーション結果を表し、実験結果とシミュレーション結果がよく一致した。この時の $k_{2 \rightarrow 1}$ および $k_{2 \rightarrow 0}$ はそれぞれ 3.03×10^{-4} 、 2.30×10^{-4} となった。

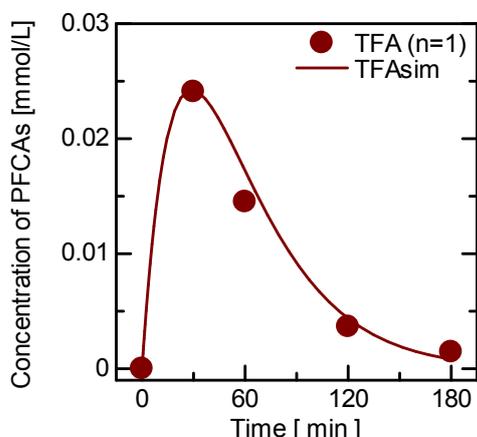


図 3.2.5 PFPrA の分解副生成物(TFA)の濃度変化とシミュレーション結果

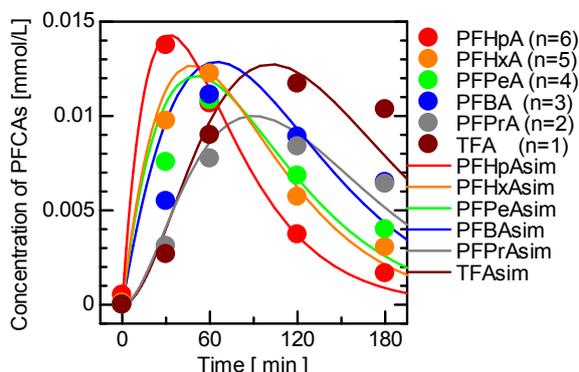


図 3.2.6 PFOA の分解副生成物の濃度変化とシミュレーション結果

図 3.2.5 と同様にして TFA から順番に PFOA までフィッティングした。図 3.2.6 に $n=7$ の PFOA 分解時の分解副生成物濃度に分解反応シミュレーション結果をフィッティングした結果を示す。点が実験結果、実線がシミュレーション結果を表している。炭素鎖の短い TFA, PFPrA, PFBA は多少実験結果と一致していないがそれ以外はよく一致した。この時の反応速度定数を以下の表 3.2.3 に示す。 k_{PFOA} は式(3.2.11)より $k_{7 \rightarrow 0}$ から $k_{7 \rightarrow 6}$ までの和と等しい。表 3.2.3 より、過硫酸処理による PFOA 分解は炭素鎖が一つ短くなる反応が複数個短くなる反応よりも反応速度定数が大きいので、一つ短くなる反応が支配的だと言える。また、この結果は PFOA だけでなく $n=1 \sim 6$ までの他の PFCAs でも同様のことが言えることがわかった。

表 3.2.3 PFOA 分解の反応式と反応速度定数

	反応式	反応速度定数 [$\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$]
$k_{7 \rightarrow 0}$	$\text{PFOA} \rightarrow 8\text{CO}_2$	0.00
$k_{7 \rightarrow 1}$	$\text{PFOA} \rightarrow \text{TFA} + 6\text{CO}_2$	0.00
$k_{7 \rightarrow 2}$	$\text{PFOA} \rightarrow \text{PFPrA} + 5\text{CO}_2$	0.00
$k_{7 \rightarrow 3}$	$\text{PFOA} \rightarrow \text{PFBA} + 4\text{CO}_2$	0.80
$k_{7 \rightarrow 4}$	$\text{PFOA} \rightarrow \text{PFPeA} + 3\text{CO}_2$	1.10
$k_{7 \rightarrow 5}$	$\text{PFOA} \rightarrow \text{PFHxA} + 2\text{CO}_2$	1.15
$k_{7 \rightarrow 6}$	$\text{PFOA} \rightarrow \text{PFHpA} + \text{CO}_2$	2.12
k_{PFOA}	—	5.17

図 3.2.7 にプラズマ処理による PFOA 分解の分解副生成物濃度のシミュレーション結果を、図 3.2.8 にプラズマ処理による PFOS 分解の分解副生成物濃度のシミュレーション結果をそれぞれ示す。計算時間は PFOA 分解のシミュレーションを 420 分、PFOS 分解のシミュレーションを 480 分とした。プラズマ処理による PFOS/PFOA の反応速度定数は前節の分解反応シミュレーションから得られた値を用いた。

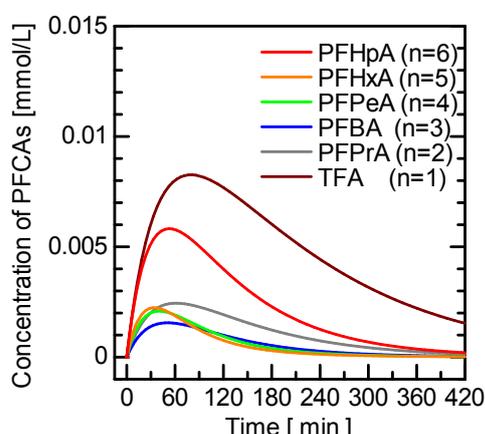


図 3.2.7 プラズマ処理による PFOA 分解の分解副生成物シミュレーション

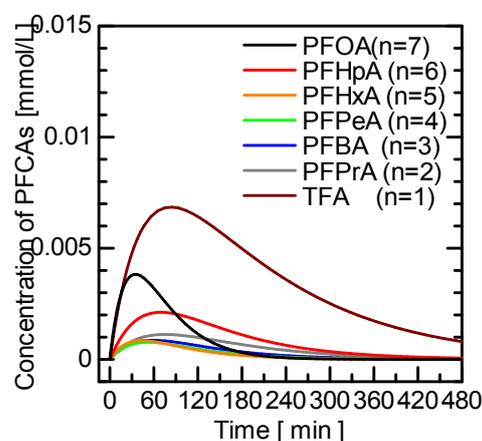


図 3.2.8 プラズマ処理による PFOS 分解の分解副生成物シミュレーション

図 3.2.7 より 420 分後でも TFA の濃度が約 0.002 mmol/L、図 3.2.8 より 360 分後でも TFA の濃度が約 0.002 mmol/L となっていることがわかる。TFA の濃度が 0 mmol/L となるのに時間がかかる理由として、プラズマ処理による TFA の反応速度定数が $1.15 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ と小さいことがあげられる。したがって、プラズマ処理だけでは TFA の完全分解は困難であることがわかる。一方、過硫酸処理では表 3.2.1 に示したように $5.50 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ とプラズマ処理の 4 倍となっている。しかし、過硫酸処理だけでは脱 F 効率の点において他研究に劣っていることが明らかとなっている。そこで、PFCAs の完全分解を達成し効率の向上を目的として、プラズマ処理と過硫酸処理を組み合わせた処理での分解反応シミュレーションおよび分解実験を行った。

処理の組み合わせ方法として、プラズマ処理と過硫酸処理をある時間で切り替える 2 段階処理と、プラズマ処理と過硫酸処理を同時に行う両者同時処理の 2 種類で比較を行った。同時処理の反応速度定数として、プラズマ処理と過硫酸処理の反応速度定数、2 つの処理の相互作用の和として考えられる。例えば、 $n=7$ の PFOA が $n=6$ の PFHpA になる同時処理の反応速度定数 $k_{\text{simultaneous}}$ は、プラズマ処理と過硫酸処理のそれぞれの反応速度定数 k_{plasma} 、 $k_{\text{persulfate}}$ と 2 つの処理の相互作用による増減分 K を用いて、以下の式で表すことができる。

$$k_{\text{simultaneous}} = k_{\text{plasma}} + k_{\text{persulfate}} + K \quad (3.2.12)$$

プラズマ処理と過硫酸処理がお互いに影響しない処理であれば増減分 $K = 0$ 、影響するのであれば K は正負の値となる。分解反応シミュレーションでは 2 つの処理の相互作用による増減分 $K = 0$ として、実験結果と比較を行った。また、予備実験から 40 分まではプラズマ処理のみ、40 分以降は同時処理と仮定して計算を行った。

図 3.2.9、図 3.2.10 に PFOA/PFOS の同時処理シミュレーションによる分解副生成物の濃度変化をそ

れぞれ示す。図 3.2.9, 図 3.2.10 をそれぞれ図 3.2.7, 図 3.2.8 と比較すると, 図 3.2.7 では 420 分後の TFA の濃度が約 0.002 mmol/L であったのに対して, 図 3.2.9 では 120 分後に約 0.002 mmol/L となった。一方, 図 3.2.8 で 360 分後の TFA の濃度が約 0.002 mmol/L であったのに対して, 図 3.2.10 では 120 分後に約 0.002 mmol/L となった。PFOA/PFOS を同時処理することでそれぞれ, 300 分および 240 分処理時間を短くできる可能性を示した。このシミュレーション結果を踏まえて同様の条件で PFOA/PFOS 同時処理実験を行った。

図 3.2.11, 図 3.2.12 に PFOA/PFOS の同時処理実験による分解副生成物の濃度変化をそれぞれ示す。プロットが実験結果, 実線が図 3.2.9, 図 3.2.10 と同じシミュレーション結果である。図 3.2.11, 図 3.2.12 より, どちらも実験結果とシミュレーションが一致しないことがわかる。このことから, お互いの処理は影響せず, 同時処理の反応速度定数はそれぞれの処理の和となるという仮定が間違っていることがわかった。実験結果では分解に時間がかかる理由として, 過硫酸処理で処理液に加えた過硫酸ナトリウムが処理液に溶けた時に遊離する過硫酸イオン, あるいは過硫酸イオンが熱と反応した後の硫酸イオンが, プラズマ処理に影響したと考えられる。

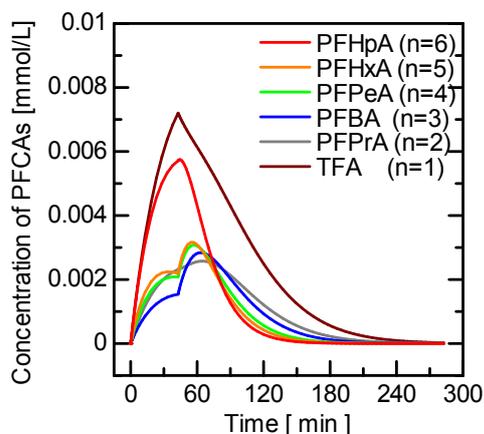


図 3.2.9 PFOA 同時処理シミュレーションによる分解副生成物の濃度変化

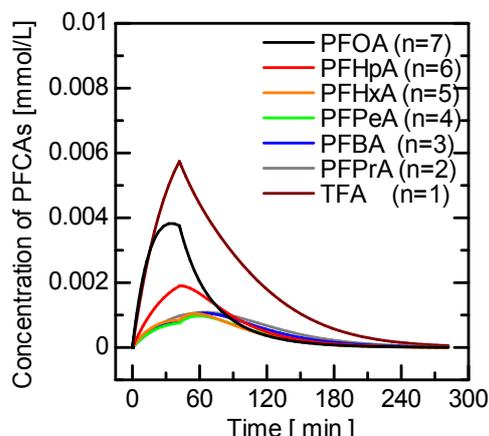


図 3.2.10 PFOS 同時処理シミュレーションによる分解副生成物の濃度変化

他の組み合わせとして 2 段階処理を行った。このときの重要な点は切り替え時刻である。そこで, 切り替え時間の考察を行った。プラズマ処理の特徴として, 分解副生成物の濃度ピークが 0.01 mmol/L 以下と過硫酸処理と比べて小さいこと, PFCAs の濃度ピークとなる時間が比較的近いこと, 炭素鎖が短い PFCAs の濃度減少が遅いことがあげられる。一方, 過硫酸処理の特徴として, 分解副生成物の濃度ピークがプラズマ処理と比べて大きいこと, PFCAs の濃度ピークとなる時間は炭素鎖が短いものほど遅くなるということ, PFCAs の濃度減少が速いこと, そして PFOS は分解できないことがあげられる。

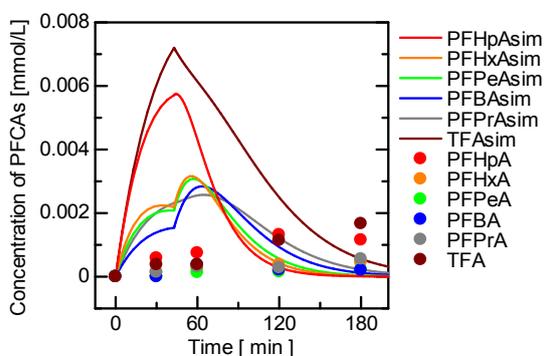


図 3.2.11 PFOA 同時処理実験による分解副生成物の濃度変化

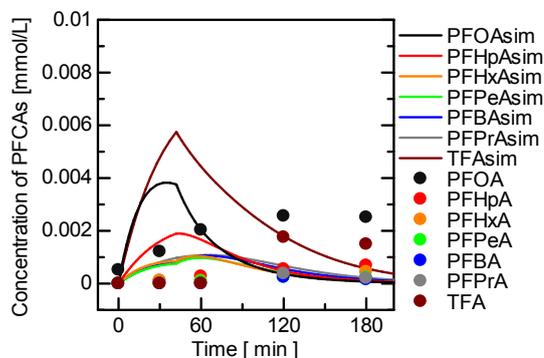


図 3.2.12 PFOS 同時処理実験による分解副生成物の濃度変化

これらの特徴から, 2 段階処理の切り替え時間として, PFOS 分解の場合は PFOS の濃度が初期濃度の 100 分の 1, つまり PFOS が 99% 分解された時間として, 170 分後にプラズマ処理と過硫酸処理を切

り替えた。また、PFOA 分解の場合は、プラズマ処理による PFOA 分解の分解副生成物の濃度がピークとなる時間に注目し、各濃度ピーク時間で切り替えた時のシミュレーション結果を比較することとした。図 3.2.7 より得られる各濃度ピーク時間を以下の表 3.2.4 に示す。

表 3.2.4 から 5 種類の異なる時間でプラズマ処理と過硫酸処理を切り替えた結果、分解副生成物が一番早く減少する時間は 81 分であることがわかった。図 3.2.13 に 81 分後にプラズマ処理から過硫酸処理に切り替えた時の PFOA 分解の分解副生成物濃度変化を、図 3.2.14 に 170 分後にプラズマ処理から過硫酸処理に切り替えた時の PFOS の分解の分解副生成物濃度変化をそれぞれ示す。

表 3.2.4 PFOA 分解の分解副生成物の濃度ピーク時間

	TFA	PFPrA	PFBA	PFPeA	PFHxA	PFHpA
時間 [min]	81	62	52	37	33	52

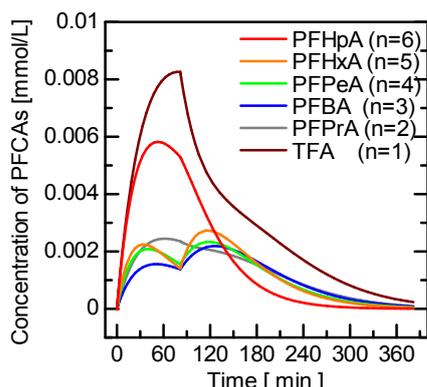


図 3.2.13 PFOA2 段階処理の分解副生成物濃度変化

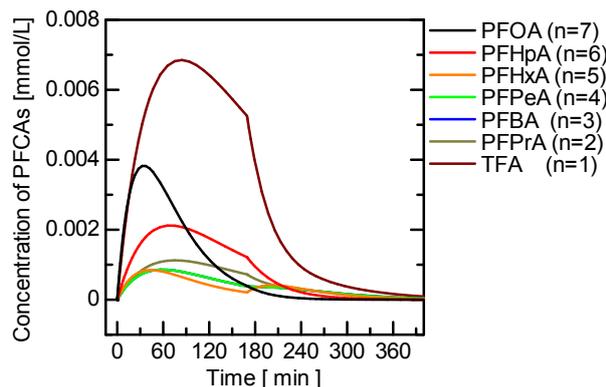


図 3.2.14 PFOS2 段階処理の分解副生成物濃度変化

図 3.2.13, 図 3.2.14 をそれぞれ図 3.2.7, 図 3.2.8 と比較すると、図 3.2.7 では 420 分後の TFA の濃度が約 0.002 mmol/L であったのに対して図 3.2.13 では 240 分後に約 0.002 mmol/L となった。一方、図 3.2.8 で 360 分後の TFA の濃度が約 0.002 mmol/L であったのに対して図 3.2.14 では 210 分後に約 0.002 mmol/L となった。PFOA/PFOS を 2 段階処理することでそれぞれ、180 分および 150 分処理時間を短くできることがわかった。

2 段階処理では同時処理のような 2 つの処理がお互いに影響し合うことはないため、同時処理よりも 2 段階処理のほうが PFOS/PFCAs 完全分解に適した処理であるといえる。

・ 4. フッ素回収システム

・ 4.1 水中気泡内プラズマによる有機フッ素化合物分解と水中遊離フッ素の電気透析回収

概要:本節では、水中気泡内直流プラズマにより分解したペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) とペルフルオロオクタン酸(PFOA)から生成されるフッ素イオンの、電気透析による回収を試みた。PFOS, PFOA の分解により、それぞれ 20%, 25%のフッ素イオンを遊離させた処理液を電気透析装置に導入し、PFOS から 16%, PFOA から 38%のフッ素の回収に成功した。しかしながら、有機フッ素化合物を含む溶液に電気透析処理を行うと、イオン交換膜の目詰まり (ファウリング) が発生することがわかった。そのため、有機フッ素化合物を完全分解した処理液に対して、電気透析を行うことが有効であることを明らかにした。

プラズマ処理や過硫酸処理により PFOS/PFOA を分解すると、フッ素イオンや硫酸イオンが生成される。この分解副生成物であるフッ素は産業において重要な元素にも関わらず、日本ではそのほぼ全量を輸入に頼っている^[17]。また、フッ素自体の排出にも制限が設けられており、フッ素の回収・再利用が検討されている。本節では、電気透析を用いてフッ素イオンを分解溶液から分離する。また、分解処理中にフッ素の回収を行うことで、PFOA や PFOS の分解効率向上を目指した。

図 4.1.1 に、PFOS/PFOA の分解処理に用いた水中気泡内直流プラズマリアクタとその回路図を示す。高密度ポリエチレン製の円筒容器底部に 7 mm 径の穴を開け、0.3 mm 径の微小孔を開けたセラミック基板を貼り付けた。セラミック基板下面にはステンレス板を貼り付けており、これを高電圧側電極と

した。貼りつけたステンレス板の隙間からガスを注入することによってセラミックス板の孔から、溶液中に気泡を形成した。溶液中には接地電極として金属ワイヤを挿入した。高電圧側電極には電流安定用抵抗 $200\text{ k}\Omega$ を介して直流電源を接続し、また金属ワイヤは電流測定抵抗 $1\text{ k}\Omega$ を介して接地した。

処理液は、PFOS 濃度 60 mg/L の溶液と PFOA 濃度 41.4 mg/L の溶液を用いた。ガス流量は 100 sccm 、電流 10 mA を流しプラズマを発生させて分解を行った。溶液の測定は、液体クロマトグラフ質量分析計で有機フッ素化合物を測定し、イオンクロマトグラフで生成イオンの測定を行った。

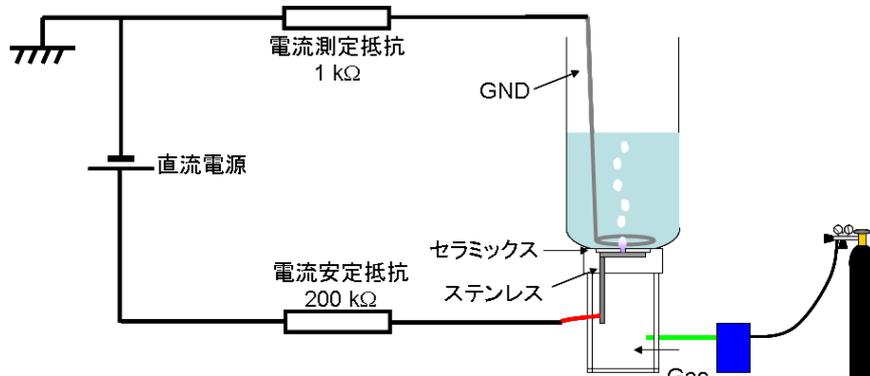


図 4.1.1 水中気泡内直流プラズマリアクタ

分解した溶液からフッ素イオンを集めるための電気透析装置を図 4.1.2 に示す。横 100 mm 、奥行き 40 mm 、高さ 80 mm のアクリル容器内に陽イオン交換膜 (AGC エンジニアリング製 CMV) と陰イオン交換膜 (AGC エンジニアリング製 ASV) を 20 mm の間隔でアクリル容器内部に設置した。イオン交換膜で区切られた各槽を陰極側から、I 槽・II 槽・III 槽・IV 槽・V 槽とした。

電気透析実験前にフッ素イオン F^- 濃度 10 mg/L の NaF 溶液の電気透析を 2, 3 回行い、イオン交換膜内の対イオンを F^- に置き換えた。この操作をせずに電気透析を行うと、 F^- の移動が起こらずに F^- が膜に吸着し、溶液中の F^- 濃度が減少する。リアクタに直流電圧を印加し、II 槽と III 槽の F^- の濃度の変化を見ると、電気透析リアクタ内では陽イオンは陰極に、陰イオンは陽極に動くため、II, IV 槽ではイオンが減少し、III 槽ではイオンが増加する。このため II, IV 槽を脱塩槽、III 槽を濃縮槽とよぶ。また、I, V 槽は電極が入っているため電極槽とよぶ。

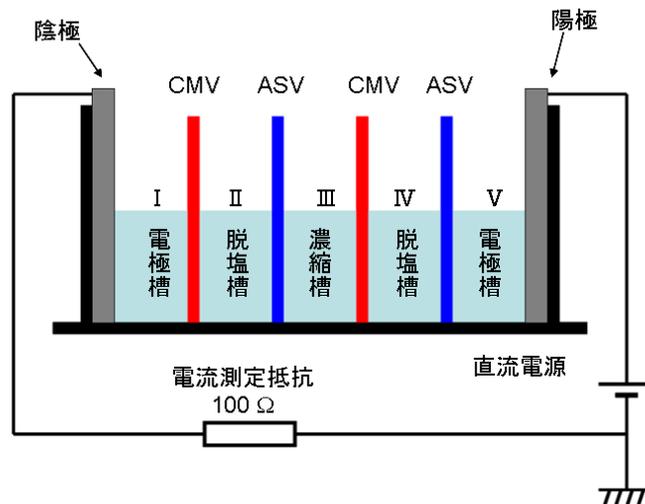


図 4.1.2 電気透析装置

図 4.1.3, 図 4.1.4 に、PFOA と PFOS を分解したときの水中気泡内直流プラズマのリアクタ印加電圧と電流の波形をそれぞれ示す。波形が周期的に振動をしているのは気泡に合わせて放電が伸縮しているためである。

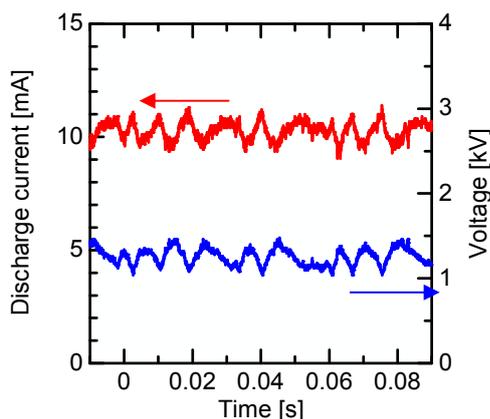


図 4.1.3 PFOA 分解電流電圧波形 (PFOA 41.4 mg/L 溶液, 導電率 25 μ S/cm, 酸素ガス 100 sccm, 10 分処理)

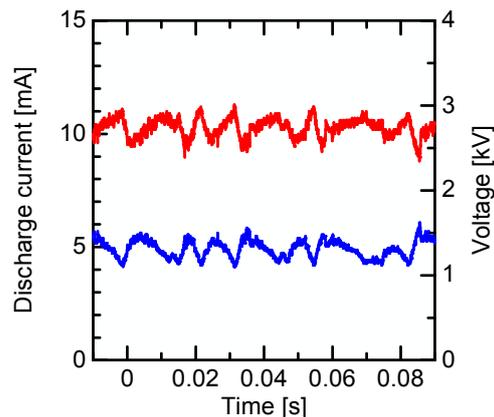


図 4.1.4 PFOS 分解電流電圧波形 (PFOS 50 mg/L 溶液, 導電率 30 μ S/cm, 酸素ガス 100 sccm, 10 分処理)

図 4.1.5, 図 4.1.6 に, PFOA と PFOS の分解結果を示す。これらより PFOA, PFOS の分解に伴ってフッ素イオンが生成されているのがわかる。PFOA は 97%, PFOS は 99% の分解に成功した。

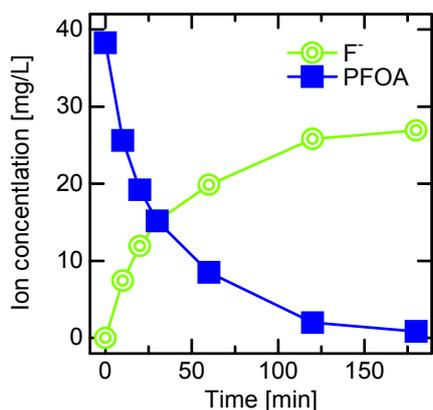


図 4.1.5 PFOA の分解とフッ素イオンの増加

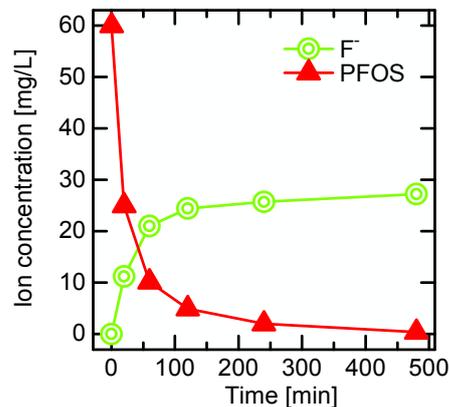


図 4.1.6 PFOS の分解とフッ素イオンの増加

図 4.1.7, 図 4.1.8 に, PFOA と PFOS の分解により生成された副生成物の濃度変化についてそれぞれ示す。PFOA の短鎖類は TFA, PFPrA, PFBA, PFPeA, PFHxA, PFHpA で順番に炭素鎖が長くなる。PFOS の短鎖類は PFBS である。PFOS/PFOA および F⁻ の濃度と比較すると副生成物は少ない。

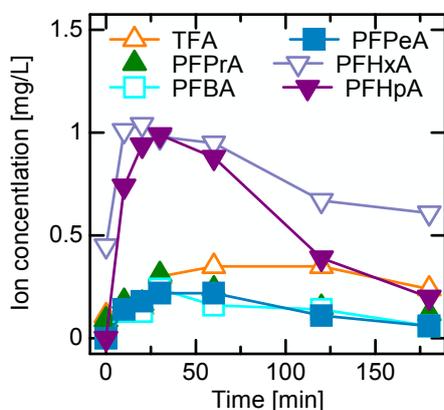


図 4.1.7 PFOA 分解副生成物の濃度時間変化

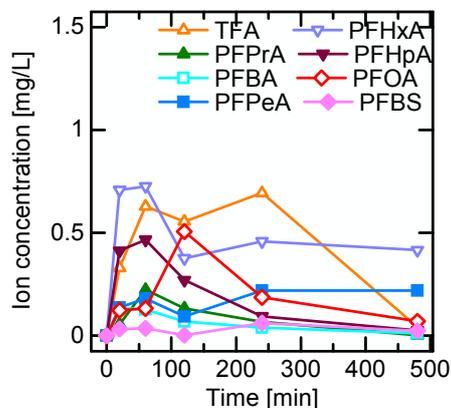


図 4.1.8 PFOS 分解副生成物の濃度変化

電気透析によるF⁻の濃度変化を調べるために、図 4.1.2 の装置により、F⁻濃度 10 mg/L の NaF 溶液の電気透析を行った。図 4.1.9 は印加電圧 10 V, 50 V, 100 V のときの電流値の時間変化を示し、図 4.1.10 は各電圧でのⅡ槽とⅢ槽のF⁻濃度の時間変化を示す。時間の経過とともにⅡ槽のF⁻濃度が減少し、Ⅲ槽のF⁻濃度が増加しており、電気透析によるフッ素の回収が進んでいることがわかる。図 4.1.7 と図 4.1.8 の電流値とF⁻濃度の変化速度を比べると、F⁻濃度の変化に合わせて、電流は時間経過に伴い減少している。

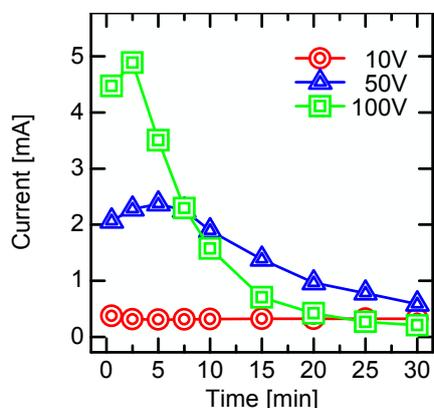


図 4.1.9 電圧ごとの電気透析電流時間変化

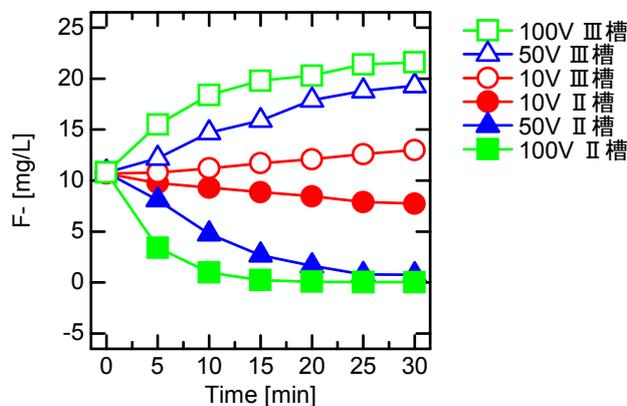


図 4.1.10 電圧ごとのⅡ槽、Ⅲ槽の濃度時間変化

電圧 100 V のときの電流変化およびⅡ槽のF⁻の濃度変化の収束と、50 V のときの電流変化およびⅡ槽の濃度変化の収束を見ると、電流値が 0.7~0.6 mA 程度まで減少すると、ほぼ全てのフッ素イオンがⅡ槽からⅢ槽に移動したといえる。以降、特に断らない限り、電気透析処理時間は 30 min とする。

なお 100 V 印加時には、25 min から 30 min の間Ⅲ槽のF⁻濃度が 20 mg/L を超えている。F⁻の初期濃度はⅡ槽、Ⅲ槽共に 10 mg/L で、Ⅲ槽のF⁻濃度はⅡ槽からの移動が起こっても 20 mg/L を超えることはありえず、膜に付着したF⁻が再遊離して検出されたと考えた。そこでⅠ槽からⅤ槽まで超純水を入れて 200 V の電圧を印加したところ、Ⅲ槽のみF⁻濃度が 1.4 mg/L になった。これより、電気透析を行うと少量のF⁻が膜に吸着し、溶液内に移動するF⁻がなくなると、吸着したF⁻が出てくるものと推定される。

イオン交換膜へのフッ素イオンの吸着を確認するために、一度も使用していないイオン交換膜を電気透析に使用し、Ⅲ槽に移動するイオンの量の減少値から吸着を調べる実験を行った。図 4.1.11 に電気透析の電流の時間変化を、表 4.1.1 にそれぞれの時のⅡ槽とⅢ槽のF⁻量、またそこから考えられるF⁻の回収量と、その時の膜への吸着量について表す。F⁻の総量はⅡ槽とⅢ槽の和で、吸着量はⅡ槽とⅢ槽のF⁻の初期濃度の和からF⁻の総量を引いたものである。電流の時間変化は 3 回目と 4 回目はほぼ同じになっていて、1 回目と 2 回目はそれより少し大きくなっている。またF⁻の吸着量を見ると 3 回目と 4 回目ではほとんど吸着していない。このことから吸着が終わるまでは、電流が多く流れると考えられる。また表 4.1.1 から 3 回目までに膜に吸収されたF⁻の量は 11.1 mg/L となる。

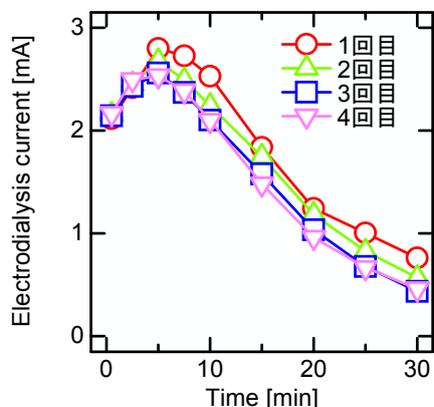


図 4.1.11 吸着による電流の変化

表 4.1.1 電気透析の膜のフッ素の吸着量の変化 [mg/L]

	1 回目	2 回目	3 回目	4 回目
Ⅱ槽	0.6	1.0	2.1	1.3
Ⅲ槽	14.7	17.3	18.0	19.7
総量	15.3	18.3	20.1	21.3
吸着量	6.3	3.3	1.5	0.3

PFOA と PFOS の分解溶液からF⁻を電気透析処理により分離するにあたり、PFOS/PFOA、およびその分解副生成物である PFCA 類がイオン交換膜を透過するか確認した。溶液は、PFOS/PFOA、および

各 PFCA 類の濃度が 50 mg/L になるように調整した。その時の電流の時間変化と脱塩槽と濃縮槽の濃度の変化を調べた。測定結果を図 4.1.12 と表 4.1.2 に示す。表 4.1.2 において電気透析前のⅢ槽と後のⅢ槽を比較すると、PFOS 以外はほとんど濃度の変化が起こっていない。このことから PFOA とその分解副生成物はイオン交換膜を通らないといえる。PFOS については 0.3 mg/L 濃度が増えている。測定器側に PFOS が残っている可能性を考慮して、超純水の測定を行った。この時 PFOS が 0.5 mg/L 程検出されたので、今回の測定による PFOS 濃度は誤差と言えそうである。この後 2 度ほど超純水の測定を行ったところ、PFOS の濃度は 0.2 mg/L まで低下した。

次にⅡ槽の透析前後を比べてみる。Ⅱ槽の透析前後で大きな濃度の差がないのは、TFA, PFPrA, PFBS の 3 種である。その他のものは電気透析後に濃度が減っている。この結果より、イオンが減少した分は膜に付着していると考えられる。先に上げた 3 種類以外では、電気透析を行うと膜に付着しやすく、電気透析を長く行うと膜に洗浄では取り除けない物理・化学的な変化を起こす可能性がある。またこの時、Ⅱ槽では電流が流れる要因は全くない。それでも図 4.1.12 に示しているように電流が流れている。電流を流すイオンの濃度が少なければ電流値は図 4.1.9 と図 4.1.10 の濃度に対応するようにもっと少なくなるはずである。電流がこれだけ流れている原因として考えられるのが、電流が流れない槽において、水の電気分解により H^+ と OH^- が発生し、電流を流す要因になることである。これは水乖離という現象で、正確には槽内の水を電気分解するのではなく、イオン交換膜内部の水を電気分解するために、イオン交換膜は化学的に変質されてしまう^[18]。今回使用している AGC エンジニアリングのセレミオンは、酸には強いがアルカリには弱く、 OH^- によって膜が変質する。これが続くとイオン交換膜が黒く変色し、イオン交換膜が持つ機能が失われ、壊れてしまう。

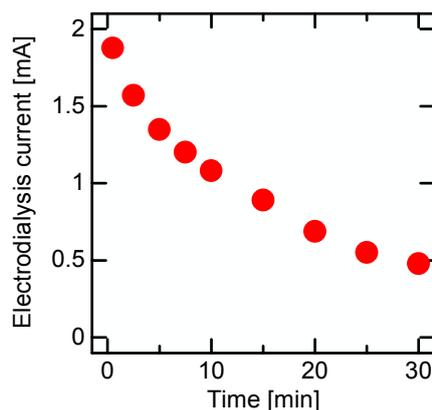


図 4.1.12 分解副生成物混合溶液の電気透析電流時間変化

表 4.1.2 分解副生成物混合溶液の電気透析結果 [mg/L]

	透析前Ⅱ槽	透析後Ⅱ槽	透析前Ⅲ槽	透析後Ⅲ槽	移動	付着
TFA	23.65	23.91	0.01	0.04	なし	なし
PFPrA	38.52	38.16	0.05	0.01	なし	なし
PFBA	50.12	47.67	0.01	0.00	なし	あり
PFPeA	47.29	45.82	0.01	0.01	なし	あり
PFHxA	55.39	50.78	0.02	0.01	なし	あり
PFHpA	50.74	47.44	0.00	0.05	なし	あり
PFOA	49.82	44.51	0.01	0.00	なし	あり
PFBS	52.16	51.20	0.00	0.00	なし	なし
PFOS	51.43	49.61	0.33	0.62	なし	あり

次に、PFOA と PFOS の分解溶液に対する、電気透析処理の結果を示す。PFOA と PFOS をそれぞれ 10 min, 30 min, 60 min 間プラズマにより分解処理した溶液に、30 min 電気透析処理を行い、 F^- の回収量を調べた。PFOS/PFOA とともに図 4.1.1 の装置で酸素ガス、流量 100 sccm, 電流 10 mA で分解を行った。その後電気透析装置のⅡ槽に入れて F^- の回収を行った。それぞれのプラズマ処理時間での、電気透析の電流時間変化を図 4.1.13~4.1.15 に示す。また、分解により得られる F^- の濃度とその時の回収量を表 4.1.3 および図 4.1.16 に示す。

図 4.1.13~4.1.15 より、PFOA 分解溶液の方が PFOS 分解溶液より電流が流れやすいことがわかる。また、PFOS より PFOA の方が、F⁻の回収量が多いことから、PFOS が電気透析によるイオンの移動を妨げていることがわかる。図 4.1.14 と表 4.1.3 より、PFOA は分解が進んだ方が F⁻回収量がよくなる。しかし PFOS では分解が進んでも、分解時間 30 min の時と 60 min の時では回収量が変わらない。以上より、PFOS は濃度が低くてもイオン交換膜の目詰まりを引き起こし、電気透析による F⁻の分離を妨げる力が強いことがわかる。この現象をファウリングという^[19]。電気透析によるフッ素の回収には、このファウリングを防止する必要がある。

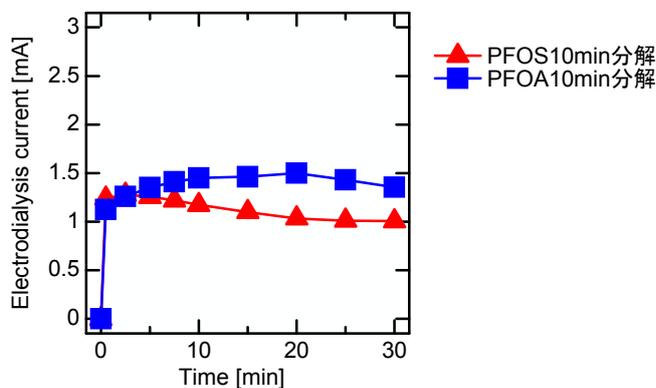


図 4.1.13 PFOA・PFOS 10 min 分解溶液
電気透析電流時間変化

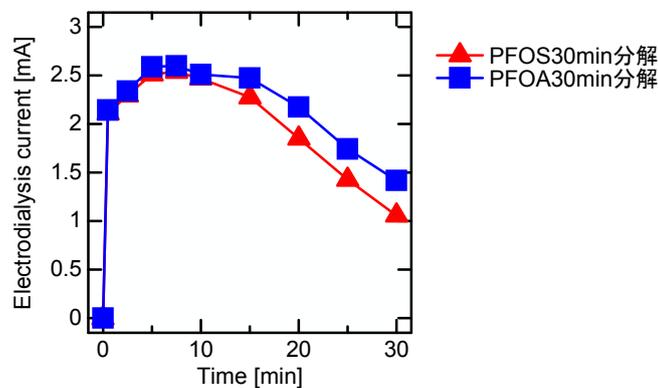


図 4.1.14 PFOA・PFOS 30 min 分解溶液
電気透析電流時間変化

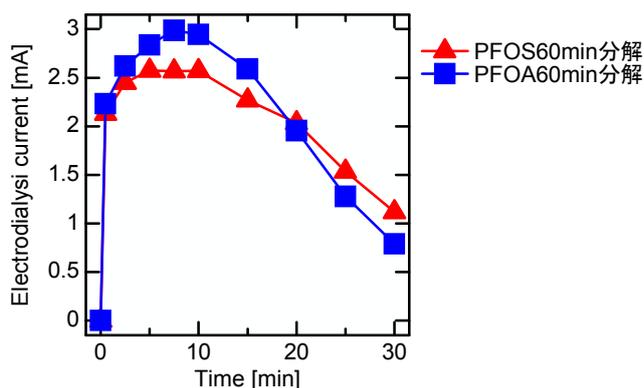


図 4.1.15 PFOA・PFOS 60 min 分解溶液
電気透析電流時間変化

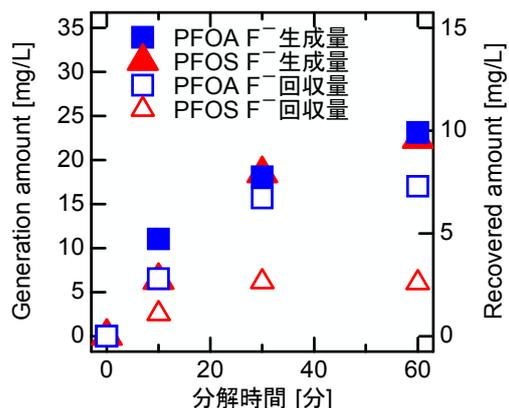


図 4.1.16 PFOA・PFOS の分解処理時間に対する F⁻生成量と回収量

表 4.1.3 PFOA・PFOS 分解処理時間に対する
フッ素の生成・回収量 [mg/L]

分解処理時間 [分]	PFOA 分解 フッ素生成量	PFOA 分解 フッ素回収量	PFOS 分解 フッ素生成量	PFOS 分解 フッ素回収量
10	11.03	2.79	6.35	1.09
30	18.07	6.72	18.47	2.65
60	22.25	7.29	22.38	2.60

PFOS/PFOA 分解溶液から F⁻を電気透析により移動させるとき、ファウリングによりフッ素イオンの移動が阻害されること、ファウリングは PFOS の影響が特に大きいことの 2 点がわかった。このファウリングを防止するために、PFOS 濃度 60 mg/L で F⁻濃度 10 mg/L の PFOS と NaF の混合溶液 20 mL を II 槽に入れ電気透析を行い、PFOS がフッ素イオンの移動をどれだけ妨げるのかを調べた。

混合溶液を電気透析の II 槽に入れ、印加電圧を 10 V、50 V、100 V としたときの電流の時間変化を図 4.1.17 に示す。図 4.1.9 と比べると、50 V の時に電流が減少していない。F⁻の回収量は 10 V の時 1.2 mg/L、50 V の時 2.4 mg/L、100 V の時 1.6 mg/L であった。

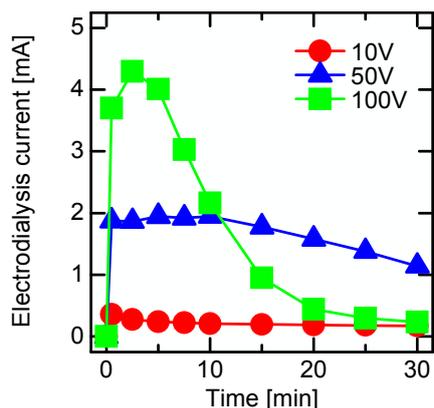


図 4.1.17 PFOS と NaF 混合溶液の電気透析電流時間変化

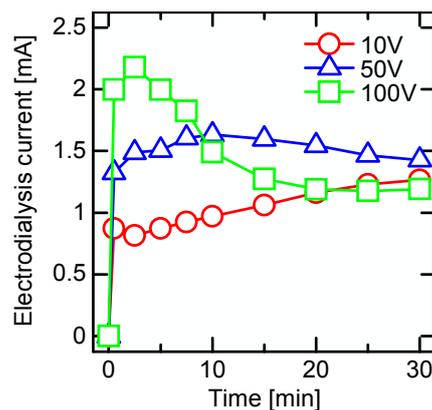


図 4.1.18 PFOS 分解と電気透析の同時処理における電気透析電流の時間変化

PFOS と NaF の混合溶液を分解しながら電気透析を行った結果を示す。図 4.1.2 の電気透析装置の II 槽の底部に穴のあいたセラミックスと金属板を設置し、II 槽内部に GND 電極を入れ、図 4.1.1 と同様の回路を接続した。分解の条件は放電電流 5 mA で、気泡を形成するガスは酸素を用い流量 100 sccm とした。電気透析を行わずに同じ条件で分解のみを行ったときの II 槽の濃度は 19.9 mg/L である。

図 4.1.18 は、PFOS の分解と電気透析を同時に行ったときの、電気透析電圧ごとの電流値の時間変化である。表 4.1.4 に 30 min 後の II 槽の F⁻濃度と、電気透析により回収できた F⁻濃度を示す。図 4.1.18 の電流の変化については、電気透析のみを行ったときと異なり、約 1.2 mA へ向け収束した。これは、水中気泡内直流プラズマの電流が電気透析装置の陰極に流れたために起こったと考えられる。

表 4.1.4 の F⁻の回収量だが、同じ溶液に電気透析処理のみ行ったときと比べ、10 V のとき 2.7 mg/L、50 V のとき 0.6 mg/L、100 V のとき 0.2 mg/L 増加している。回収量を比較すると、10 V のときのみファウリングの防止に成功したといえる。これは、電圧 10 V のときは PFOS が膜に移動せずにプラズマの方に移動し、50 V と 100 V のときは、PFOS がプラズマの方に移動する力より膜に移動する力の方が強かったためと考えられる。

ファウリング防止に成功したが、問題点の一つある。図 4.1.18 に示すように、電流の 30 分での値が水中気泡内直流プラズマの影響で高い。水中気泡内直流プラズマが無理に電流を電気透析に流す事になっているためである。そのために膜の変色が電気透析のみを行うよりも速く起こり、7 回ほど繰り返し使用すると、フッ素イオンを通さなくなってしまった。

表 4.1.4 混合溶液分解時電気透析後の II 槽の F⁻濃度と回収量 [mg/L]

電気透析電圧	II 槽	回収量
10 V	16.3	3.9
50 V	17.2	3.0
100 V	18.4	1.8

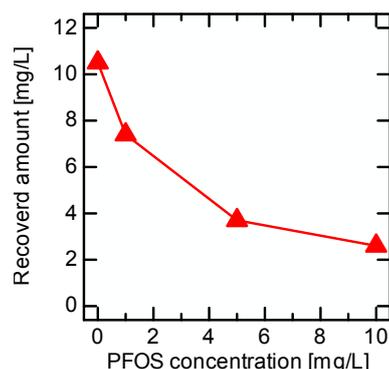


図 4.1.19 PFOS 濃度に対する F⁻回収量

PFOS は PFOA と異なり、分解が進んでもフッ素の回収量がなかなか増加しない。そこで、PFOS 濃度を変えてファウリングの影響を調べる実験を行った。図 4.1.2 の電気透析装置の II 槽に、PFOS 濃度を 0~10 mg/L の範囲で変化させた NaF と PFOS の混合溶液を入れ電気透析を行った。混合溶液の F⁻濃度は 12.0 mg/L とした。PFOS 濃度に対するフッ素回収量の変化を図 4.1.19 に示す。PFOS 濃度が 1 mg/L 以下のとき、F⁻の回収量が急激に増加している。よって、PFOS 濃度が 1 mg/L 以下になるまで分解処理を行い、その後電気透析処理を行うことが有効である。

・4.2 有機フッ素化合物完全分解溶液からのフッ素回収

概要: プラズマや過硫酸処理による PFOS/PFOA の分解では、処理液中にフッ素イオンが遊離する。このフッ素イオンを資源として利用するために、電気透析法により処理液からフッ素イオンを移動・回収する。前節で、PFOS/PFOA やその分解副生成物などの、界面活性をもった有機フッ素化合物によるイオン交換膜の目詰まり（ファウリング）を防止するために、有機フッ素化合物類を完全分解した処理液に対して電気透析処理を行う必要があることを明らかにした。そこで、容量 1 L の PFOS 完全分解溶液に対して電気分解処理を実施し、処理時間 12 min でフッ素回収率 89% を達成した。

電気透析処理は、電気透析槽（AGC エンジニアリング、CH-0）を用いて行った。イオン交換膜は、アニオン交換膜として 1 価選択透過膜 ASV（AGC エンジニアリング）を、カチオン交換膜として CMV（AGC エンジニアリング）をそれぞれ用いた。装置構成を図 4.2.1 に示す。濃縮液および電極液として、容量 500 mL、初期濃度 100 mg/L の塩化ナトリウム水溶液をそれぞれ用いた。処理液の循環は、図 4.2.1 のポンプ A として回転数可変送液ポンプ（MasterFlex, 7554-90）およびポンプヘッド（MasterFlex, 7518-00）を用いて 800 mL/min で、濃縮液および電極液の循環は、ポンプ B としてデジタル送液ポンプ（MasterFlex, 7524-40）およびマルチチャンネルポンプヘッド（MasterFlex, 7519-05）を用いてそれぞれ 500 ml/min で行った。電気透析電極間には、直流電源（Kikusui, PAK35-10A）を用いて 30 V の電圧を印加し、電流は 1 Ω の電流測定用抵抗を用いて測定した。

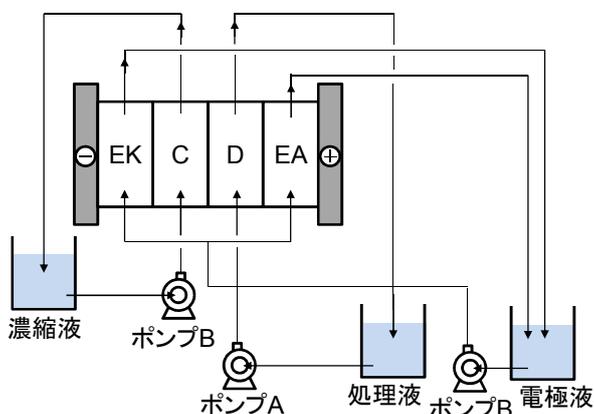


図 4.2.1: 電気透析処理装置構成
(EK: 陰極側電極槽, C: 濃縮槽, D: 脱塩槽, EA: 陽極側電極槽)

処理孔 21 並列の水中気泡内プラズマリアクタを用い、PFOS 完全分解溶液を作成した。PFOS 溶液の初期濃度を 50.6 mg/L、処理液量を 1 L とし、周波数 20 kHz、電力 114 W の交流アルゴンプラズマにより、1200 min の分解処理を行った。処理後の有機フッ素化合物濃度を表 4.2.1 に示す。PFOS 濃度は、ファウリング防止の目安である 1 mg/L 以下まで低下した。また、他の分解副生成物濃度も PFOS より低い値となっており、これを PFOS の完全分解溶液とした。完全分解溶液中のフッ素イオン濃度は 29.4 mg/L であった。

表 4.2.1 PFOS 完全分解溶液中の有機フッ素化合物濃度 (単位 mg/L)

PFOS	PFOA	PFHpA	PFHxA	PFPeA	PFBA	PFPrA	TFA
0.911	0.023	0.011	0.008	0.001	0.003	0.002	0.005

電気透析槽の脱塩槽に PFOS 完全分解溶液を 800 mL/min で循環し、印加電圧 30 V でフッ素イオンの回収を行った。図 4.2.2 に電流の時間変化を示す。また、電気透析処理による処理液および濃縮液の導電率の変化を図 4.2.3 に示す。電気透析では、電極槽、濃縮槽、および脱塩槽の直列抵抗により電流が決まる。電気透析処理により処理液中のフッ素イオンが濃縮液へと移動し、処理液の導電率が低下して脱塩槽の抵抗値が増大するため、電流値は徐々に小さくなっていく。

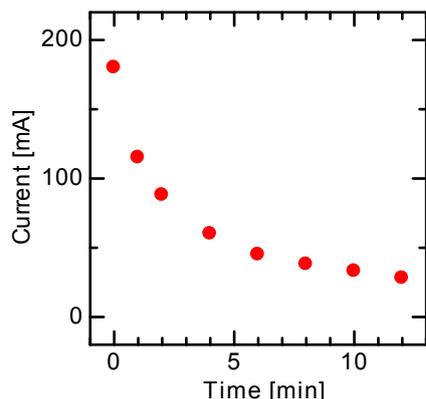


図 4.2.2 電気透析電流の時間変化

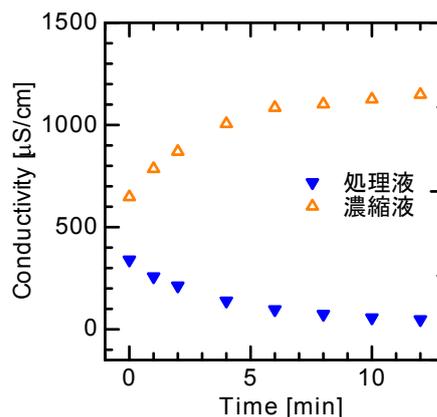


図 4.2.3 処理液および濃縮液の導電率時間変化

処理液および濃縮液中のフッ素イオン量の時間変化を図4.2.4 に示す。処理液中のフッ素イオンが濃縮液へと移動することで、処理液中のフッ素量が減少し、濃縮液中のフッ素量が増加した。処理時間の経過に伴い、処理液と濃縮液中のフッ素イオンの総量が処理前よりも減少した。これは、イオン交換膜へのフッ素イオンの吸着が起こったためであると考えられる。この吸着は、電気透析処理によるフッ素イオンの回収を繰り返すことで抑制することが可能である。処理液中のフッ素イオン量に着目すると、処理前の29.2 mg から12 min 処理で3.4 mg/L まで減少しており、フッ素イオンの回収率89%を達成した。

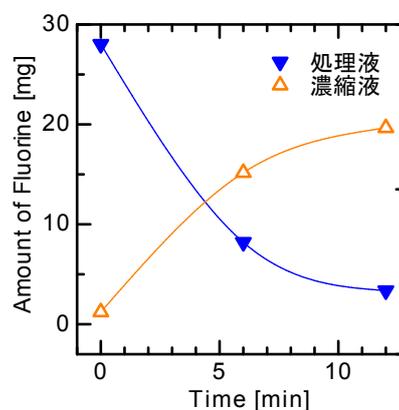


図 4.2.4 処理液および濃縮液のフッ素イオン量時間変化

・ 5. 結論

第 1 章では、有機フッ素化合物の界面活性剤としての特性に着目し、プラズマによる高効率分解の要因を検討した。

1.1 節では、界面活性剤である PFOA および PFOS の濃度に対する表面張力の変化から、平衡状態にある界面の PFOA および PFOS の表面過剰濃度を求めた。また、水面上グロー放電により分解が進んだ場合の溶液について表面過剰濃度を求め、分解副生成物の界面活性剤の相互作用を確認した。

動的表面張力の測定結果を用いて、プラズマ処理中の表面過剰濃度および表面モル分率を求めた。その結果、プラズマと処理液の界面では液中よりもモル分率が 2 桁高く、界面活性剤の気泡表面への吸着が、高効率分解の要因であることを明らかにした。以上から、PFOS の吸着と分解をモデル化し、さらなる高効率分解への検討を行った。

1.2 節では、PFOA とその分解副生成物である炭素鎖の短い PFCAs の静的表面張力を測定した。その結果、炭素鎖の長い PFCAs の方がより界面活性が強いことが明らかになった。

PFCAs の分解反応では、界面への吸着が少ないときは気液界面における吸着量によって律速され、十分に吸着しているときは電流によって制御されるプラズマによる分解の強さにより律速されることが明らかになった。PFOS 溶液の初期濃度を 5, 50, 500, 5000 mg/L と変化させたときは、500 mg/L までは濃度に対して直線的に反応速度定数は低下した。しかし 500 mg/L と 5000 mg/L で反応速度定数の値がほぼ一定になった。これは 5000 mg/L の吸着速度が大きく分解が進んだためと考えられる。また濃度を変化させると PFOS の反応速度定数が変化したことから、PFOS の分解反応は一次反応ではないことが確認された。

第 2 章では、実用化に向けた大容量分解装置の開発を行った。

2.1 節では、プラズマによる PFOS 分解装置として使用してきた水中気泡内直流プラズマの処理孔を並列化することにより、実用化に向けた大容量分解装置の基礎技術開発を行った。また、プラズマと

電極が直接接しない水面上誘電体バリアプラズマによる PFOS 分解も行った。

本研究で使用したプラズマ方式では F⁻生成効率が 30~40 mg/kWh となり、他方式よりも 1 桁から 2 桁高い F⁻生成効率が得られた。

水中気泡内直流プラズマによる PFOA と PFOS の完全分解結果より、2 つの主要な分解反応過程が考えられる。1 つは以前から提案されている、高いエネルギーをもつイオンや準安定原子によりカルボキシル基やスルホ基の酸素原子の電子が剥がされラジカル化し、段階的に分解されていく反応である。もう 1 つは、TFA と PFHxA 濃度が高かったことから、PFOA 分子中の直鎖状に結合している C-C 結合の一端とカルボキシル基側の C-C 結合が切断される反応である。

2.2 節では、大容量分解処理装置において、能動的に気泡を発生させる気泡制御装置と、気泡の発生と同期してプラズマを生成する回路を開発し、任意の気泡径に対してプラズマを生成できる気泡制御プラズマ技術を確立した。この技術を用いて 10 個の気泡とプラズマを同時に生成して PFOA の分解を行ったところ、他のプラズマ方式と同等の脱フッ素効率を達成し、プラズマによる大容量分解装置の技術基盤を確立した。

2.3 節では、ガス循環型リアクタを用いた 21 個の交流プラズマによる PFOS 1 L 完全分解を行った。その結果 1200 min 処理時点で PFOS 分解率 98%、脱フッ素率 93%を達成した。また、キャパシタを用いたバラスト回路を利用することによってバラスト素子での電力消費を無損失化し、従来 16%しかプラズマ電力として寄与していなかった回路効率をほぼ 100%近くにまで改善することに成功した。交流プラズマでは、直流プラズマの分解実験と比べると PFOS 分解効率は低くなったが、脱フッ素率は交流プラズマの方が優れているため、PFOS の完全無害化システムとして十分な性能を持っていると結論づけた。

第 3 章では、有機フッ素化合物の分解反応定数を実験的に決定し、反応シミュレーションコードを作成するとともに、分解過程を精査した。

3.1 節では、PFOA および PFOS の水中気泡内直流プラズマによる分解を行い、溶液条件を変化させた分解と分解シミュレーションから分解反応過程について考察した。

初期濃度 50 mg/L、pH4.2 の PFOS 溶液に HCl や NaOH を添加することで pH を変化させて PFOS 分解を行った。pH を変化させない場合が F 濃度、脱 F 効率ともに最も良い結果となった。pH を高くしたときは大きな差はなかったが、pH を低くすると F 濃度、脱 F 効率ともに大きく下がった。しかし、リアクタ投入電力量に対する PFOS の残存率は pH によらず一定であり、PFOS 自体の分解量は pH により変化しなかった。すなわち、pH を変化させることで、これまで提案されている分解過程とは違う反応過程で分解が進み、測定出来ない F を含む物質が生成されている可能性があることがわかった。

PFOA やその短鎖の PFCA 類 ($C_nF_{2n+1}COOH$, $n=1, 2, \dots, 6$)、PFOS の分解実験からそれぞれの物質の反応速度定数を求めた。得られた反応速度定数を用いて、これまで多くの研究で提案されてきた分解反応過程である炭素鎖が段階的に短くなる反応式に従って、PFOS/PFOA の分解シミュレーションを行った。実験において副生成物の濃度は高くても 2 mg/L 程度であるが、シミュレーションにおいては副生成物の濃度は最大 20 mg/L と大きくなり、実験結果と大きく異なる結果となった。そこで水中気泡内プラズマによる PFOA/PFOS 分解では、炭素鎖が段階的に短くなる分解だけではなく、より短鎖の副生成物や CO₂ を生成している反応も起こっていると結論づけた。これに基づいてシミュレーションを行った結果、実験結果と良く一致した。

3.2 節では、PFCAs や PFOS について過硫酸処理による分解および分解反応シミュレーションを行った。さらにプラズマ処理と過硫酸処理を組み合わせ、段階処理と同時処理で分解反応シミュレーションおよび実験を行い、PFOS/PFOA 完全分解に最適な処理方法を提案した。

PFOS/PFCAs の初期濃度 0.1 mmol/L 処理液量 200mL に過硫酸ナトリウムを 100 mmol/L 添加することで過硫酸処理を行い、反応速度定数を求めた。過硫酸処理では PFOS は分解されないことを明らかにした。

得られた反応速度定数を用いて分解反応シミュレーションを行い実験結果にフィッティングした結果、過硫酸処理では、炭素鎖が一つずつ短くなる反応が支配的であることを明らかにした。

プラズマ処理と過硫酸処理を組み合わせた処理方法として同時処理と 2 段階処理を比較し、PFOS/PFOA 完全分解に最適な処理方法は、プラズマ処理から過硫酸処理に切り替える 2 段階処理であることを明らかにした。

第 4 章では、イオン交換膜を用いた電気透析法により、有機フッ素化合物分解溶液からのフッ素イオン回収を行った。

4.1 節では、PFOA および PFOS の分解溶液から、電気透析処理によりフッ素イオンの回収を行った。

電気透析処理 30 min で、PFOA, PFOS 中に含まれるフッ素イオンの 28.7%と 6.8%の回収に成功した。しかし、PFOS や PFOA はイオン交換膜の目詰まり（ファウリング）を起こすことがわかった。そのため、有機フッ素化合物を完全分解した処理液に対して、電気透析処理を行う必要があることを明らかにした。

4.2 節では、処理液の循環システムを構築し、大容量電気透析処理を可能とした。容量 1 L、フッ素イオン濃度 29.4 mg/L の PFOS 完全分解溶液に対して電気透析処理を行い、フッ素イオンを回収した。印加電圧 30 V で 12 min 処理を行った結果、89%のフッ素イオン回収を達成した。

全体のまとめとして、本研究で提案したプラズマによる有機フッ素化合物分解方式は、プラズマを気液界面の有機フッ素化合物に作用させる点に特徴があり、PFOA に比較して分解が困難な PFOS の分解処理において、他方式を大幅に上回る分解効率を実現した。また、プラズマの多並列点弧技術を確立し、リットル級のリアクタを完成させて循環処理システムとし、実用化に向けた中型ユニットを完成させた。

さらに分解反応過程を詳細に検討し、分解副生成物を含めた分解反応定数を実験的に決定し、計算機シミュレーションによる分解反応予測を可能にした。この結果、例えば硫酸ラジカル処理との組み合わせでより高い分解効率を実現できる見通しを明らかにした。またフッ素イオン回収を膜分離技術で実現するための条件を決定し、実際に電気透析法によりフッ素イオンの回収に成功した。

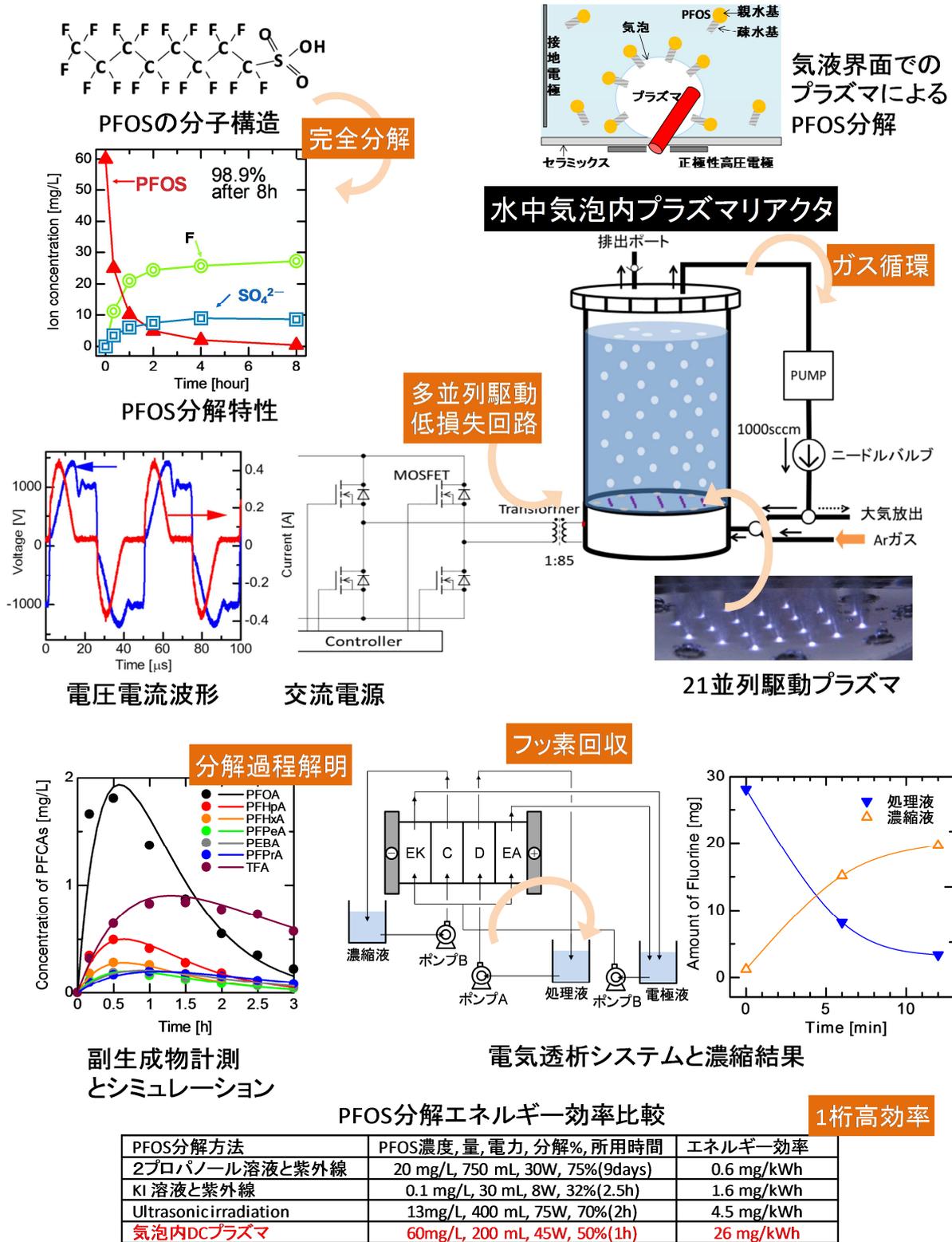
・ 6. 参考文献

- [1] 堀久男, 中澤裕之, 中田綾子, 前川隆茂, 山本育男, 大井悦雅, 江崎達哉, “国内外における PFOS/PFOA の最新規制動向と対応策”, 技術情報協会, 2008.
- [2] 中央環境審議会水環境部会, 環境基準健康項目委員会 (第 13 回, 14 回) 議事録, 2010.
- [3] H.F. Schroder and R.J.W. Meesters, “Stability of Fluorinated Surfactants in Advanced Oxidation Processes—A Follow up of Degradation Products Using Flow Injection–Mass Spectrometry, Liquid Chromatography–Mass Spectrometry and Liquid Chromatography–Multiple Stage Mass Spectrometry”, *J. Chromatography A*, vol. 1082, pp. 110–119, 2005.
- [4] H. Hori, E. Hayakawa, H. Einaga, S. Kutsuna, K. Koike, T. Ibusuki, H. Kiatagawa, and R. Arakawa, “Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorooctanoic Acid in Water by Photochemical Approaches”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, pp. 6118–6124, 2004.
- [5] J. Chen and P. Y. Zhang, “Photodegradation of Perfluorooctanoic Acid in Water under Irradiation of 254 nm and 185 nm Light by Use of Persulfate”, *Water Sci. Technol.*, vol. 54, pp. 317–325, 2006.
- [6] H. Hori, A. Yamamoto, E. Hayakawa, S. Taniyasu, N. Yamashita, and S. Kutsuna, “Efficient Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorocarboxylic Acids by Use of Persulfate as a Photochemical Oxidant”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, pp. 2383–2388, 2005.
- [7] M. Shintani, Y. Naito, S. Yamada, Y. Nomura, S. Zhou, Y. Nakashimada, and M. Hosomi, “Degradation of Perfluorooctansulfonate (PFOS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) by Mechanochemical Treatment”, *化学工学論文集*, vol. 34, pp. 539–544, 2008.
- [8] H. Moriwaki, Y. Takagi, M. Tanaka, K. Tsuruho, K. Okitsu, and Y. Maeda, “Sonochemical Decomposition of Perfluorooctane Sulfonate and Perfluorooctanoic Acid”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, pp. 3388–3392, 2005.
- [9] T. Yamamoto, Y. Noma, S. Sakai, and Y. Shibata, “Photodegradation of Perfluorooctane Sulfonate by UV Irradiation in Water and Alkaline 2-Propanol”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, pp. 5660–5665, 2007.
- [10] H. Hori, Y. Nagaoka, A. Yamamoto, T. Sano, N. Yamashita, S. Yanyiyasu, and S. Kutsuna, “Efficient Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals Using Zerovalent Iron in Subcritical Water”, *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, pp. 1049–1054, 2006.
- [11] C.D. Vecitis, H. Park, J. Cheng, B.T. Mader, and M.R. Hoffmann, “Kinetics and Mechanism of the Sonolytic Conversion of the Aqueous Perfluorinated Surfactants, Perfluorooctanoate (PFOA), and Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) into Inorganic Products”, *J. Phys. Chem. A*, vol. 112, pp. 4261–4270, 2008.
- [12] K. Yasuoka, K. Sasaki, R. Hayashi, A. Kosugi, and N. Takeuchi, “Degradation of Perfluoro Compounds and F⁻ Recovery in Water Using Discharge Plasmas Generated within Gas Bubbles”, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.*, vol. 4, pp. 113–117, 2010.
- [13] P. G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, and D. Quere, “Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, Bubbles, Pearls, Waves”, New York: Springer, 2004.

- [14] A. Kariyasaki and A. Ousaka, "Control of Bubble Formation Effect of Additional Oscillation to Gas Velocity on Bubble Formation", *The Japan Society of Mechanical Engineers*, vol. 68, no. 674, pp. 42–48, 2002.
- [15] K. Tachibana, Y. Takekata, Y. Mizumoto, and H. Motomura, "Analysis of a Pulsed Discharge within Single Bubbles in Water under Synchronized Conditions", *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, 034005, 2010.
- [16] S. Mededovic and B.R. Locke, "Side-Chain Degradation of Atrazine by Pulsed Electrical Discharge in Water", *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, pp. 2702–2709, 2007.
- [17] 北爪智也, 石原孝, 田口武夫, "フッ素の化学", 講談社, 1993.
- [18] R. Simons, "The Origin and Elimination of Water Splitting in Ion Exchange Membranes during Water Demineralisation by Electrodialysis", *Desalination*, vol. 28, pp. 41–42, 1979.
- [19] V. Lindstrand, G. Sundstrom, A.-S. Jonsson, "Fouling of Electrodialysis Membranes by Organic Substances", *Desalination*, vol. 128, pp. 91–102, 1999.

研究概要図

水中気泡内プラズマによる PFOA/PFOSの完全分解とフッ素回収



英文概要

- 研究課題名 = 「Complete Decomposing of Perfluoro Compounds and F⁻ Recovery Using In-Line Type Plasma Reactor in Liquid」

- 研究代表者名及び所属 = Koichi Yasuoka, Tokyo Institute of Technology

- 共同研究者名及び所属 = Nozomi Takeuchi, Tokyo Institute of Technology

- 要旨

Efficient decomposing system of the perfluoro compounds, such as PFOA(C₇F₁₅COOH) and PFOS(C₈F₁₇SO₃H), has been successfully developed using a multi-plasma reactor having a gas circulating system. The plasma, which generated inside the gas bubbles in the PFOA or PFOS solution, decomposed PFOA/PFOS efficiently at the inner surface of gas bubbles where PFOA/PFOS concentrated due to their interfacial activities. One liter PFOS solution of 50 mg/L concentration was treated by the plasma reactor in which 21 plasmas were driven by an AC driving circuit operated at 20 kHz-120W. After ten hours of operation, 91% for PFOS was decomposed and the mass balance of fluorine atoms was 83%. The byproducts analysis enabled a computer simulation of PFOA/PFOS decomposition with the plasma reactor. New scheme of PFOS decomposition was proposed by combining the plasma treatment and persulfate (S₂O₈²⁻)-added hot-water treatment. The combination use of the treatments achieved double energy efficiency and decreased the total treatment time for the complete decomposition. By using an electro dialysis treatment, 96% of fluorine ions in the solution were recovered from a fully decomposed PFOS solution.

- キーワード = Plasma, Decomposition, Perfluoro compounds, PFOS, Fluorine recovery