



プラズマを用いた PFAS分解技術の課題と展望

金沢大学 自然科学研究科
電子情報通信学系 環境電力工学研究室
石島 達夫

https://researchmap.jp/tatsuo_ishijima/

謝辞

竹内 希 先生(東京工業大学)から
多くの資料を提供頂きました。御礼申し上げます。

本発表の概要

身近にあるプラズマ

プラズマとは何か

プラズマの科学

プラズマを液体に作用させる方法

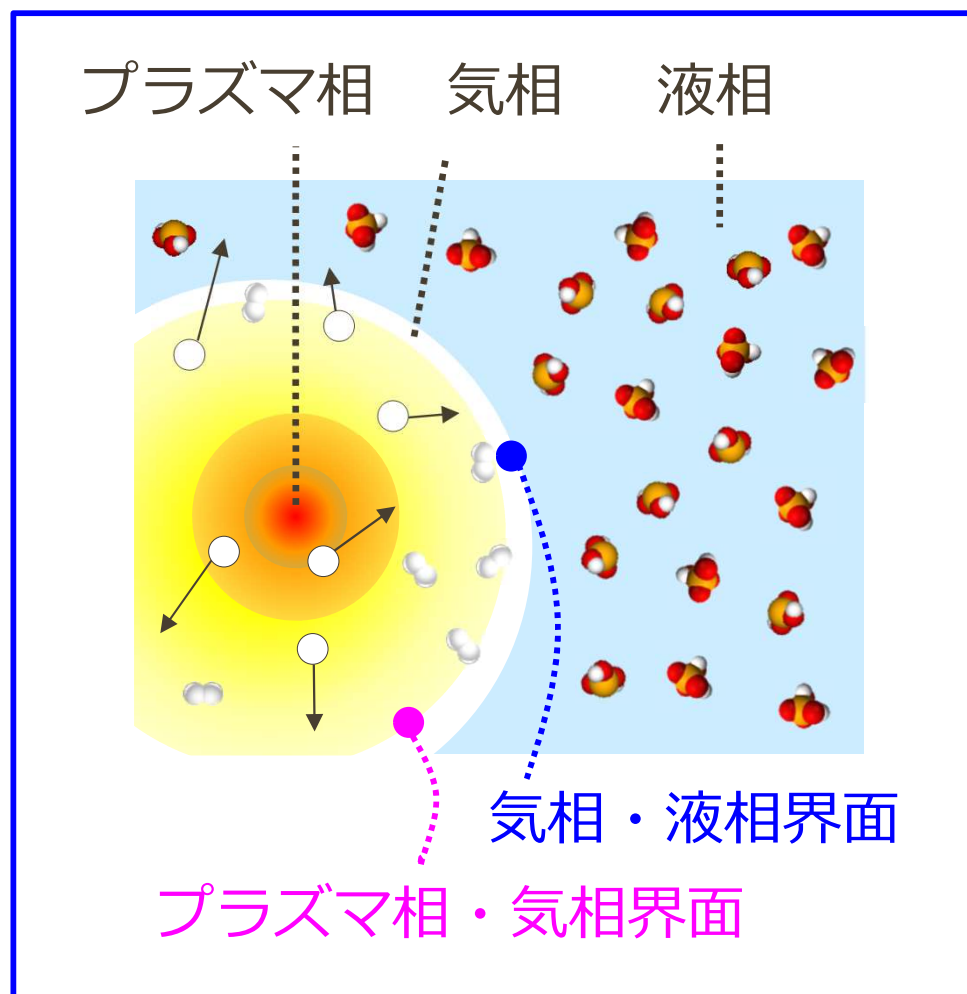
プラズマによるPFAS分解

- ・分かっていること
- ・分かっていないこと
- ・課題

プラズマによるPFAS分解技術の展望

- ・技術動向
- ・次世代の技術、今後に向けて必要なこと

液中・液界面プラズマ技術と応用



課題

- ・エネルギー効率
- 液体に対するプラズマの作用領域、効果の最大化

水に作用する様々なプラズマ(放電)生成法

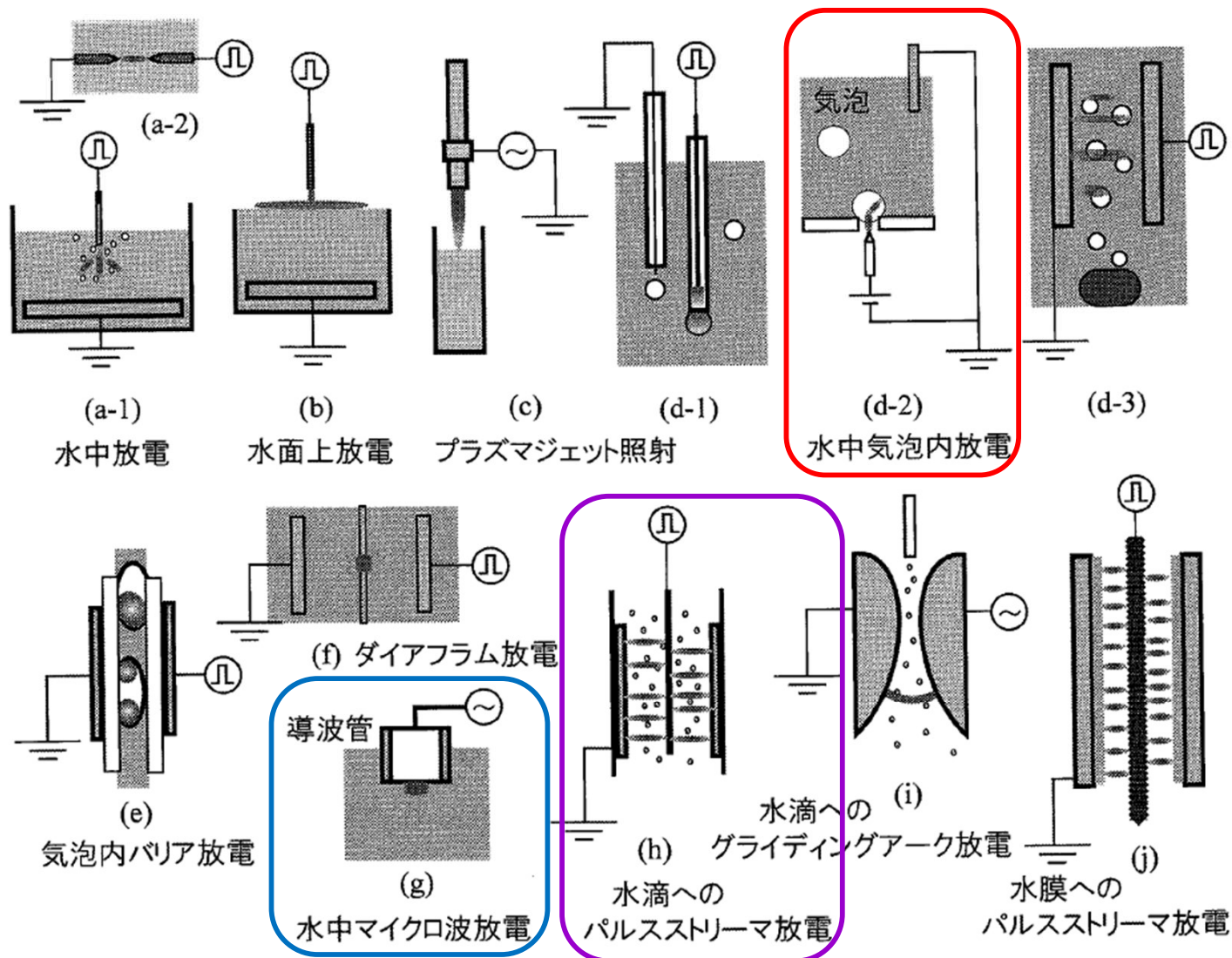


図2 水に作用する各種放電形式

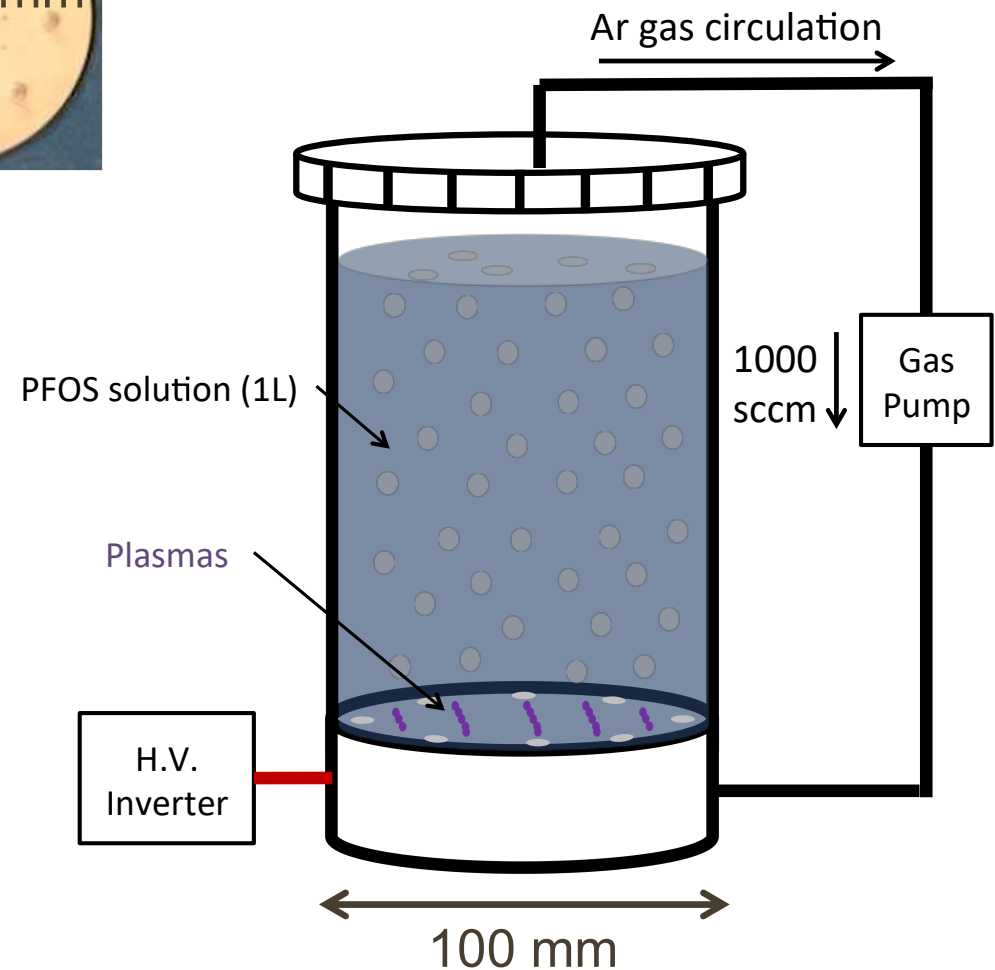
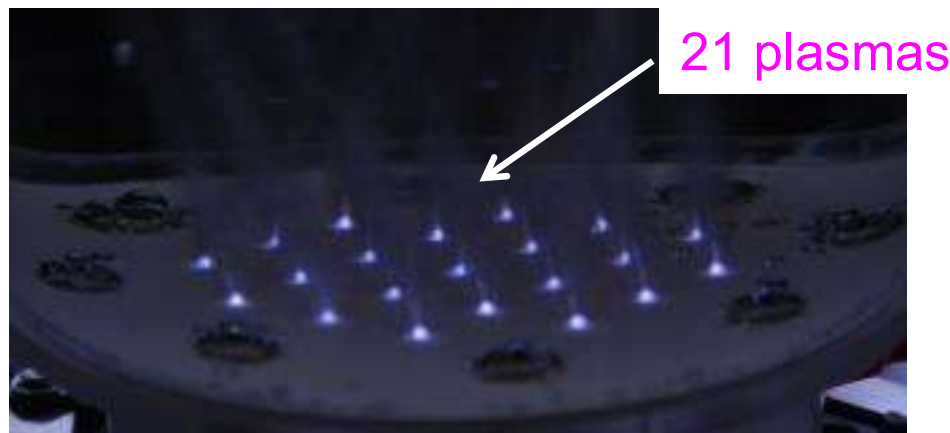
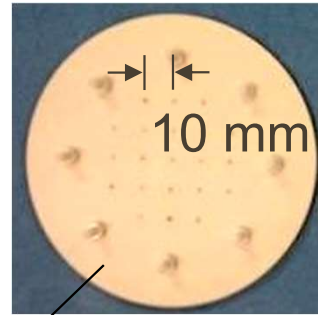
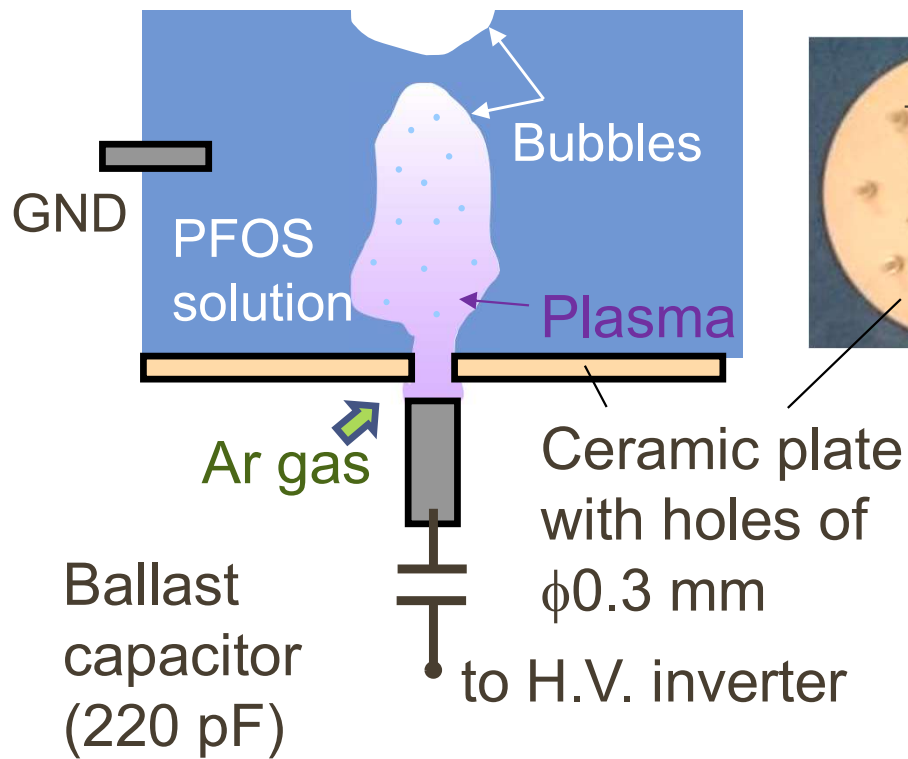
PFOSの分解手法(2008年頃)

- 難分解性 → オゾンやOHラジカルでも分解不可
- 焼却処理が実用化
 - 燃焼時のフッ化ガスによる炉の損傷
 - 焼却施設は全国で数カ所
- 産総研の堀久男博士ら(当時)の研究など
 - 亜臨界水＋鉄粉
 - ヘテロポリ酸光触媒
 - 超音波キャビテーション
 - etc.
- 2008年より東京工業大の安岡研究室(現 竹内研究室)で研究開始
 - プラズマを用いたPFOS・PFOAの**オンサイト分解処理手法**確立を目的



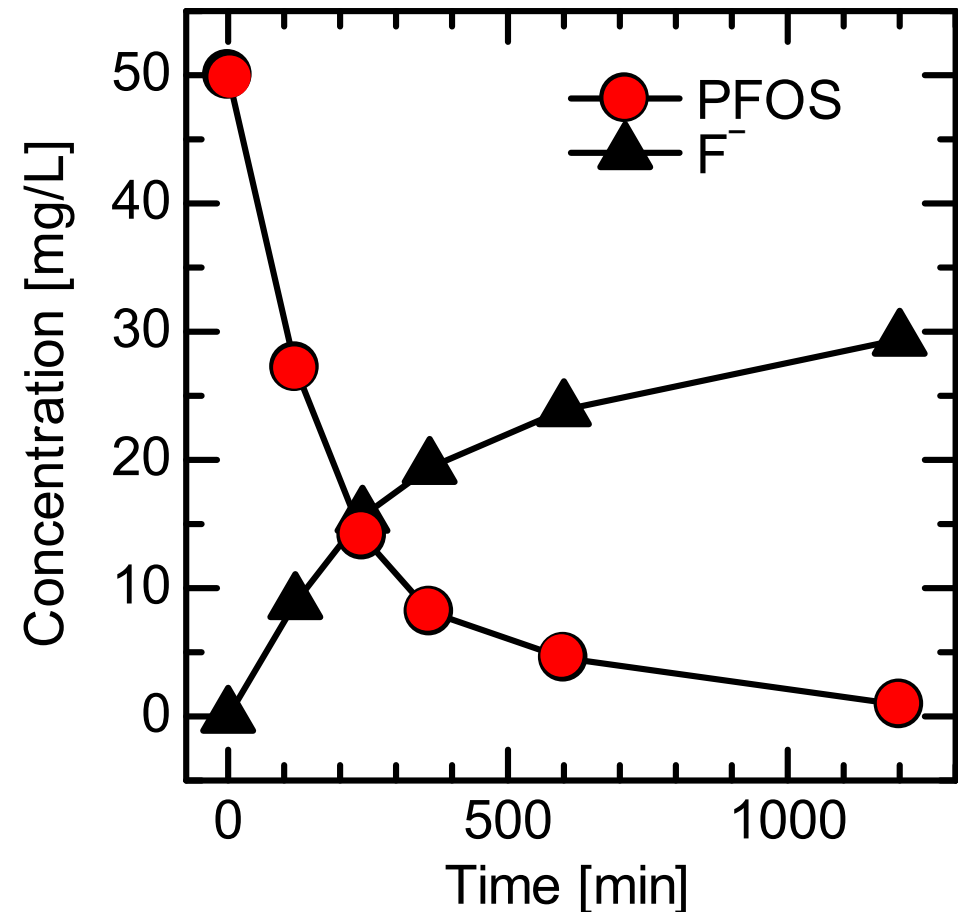
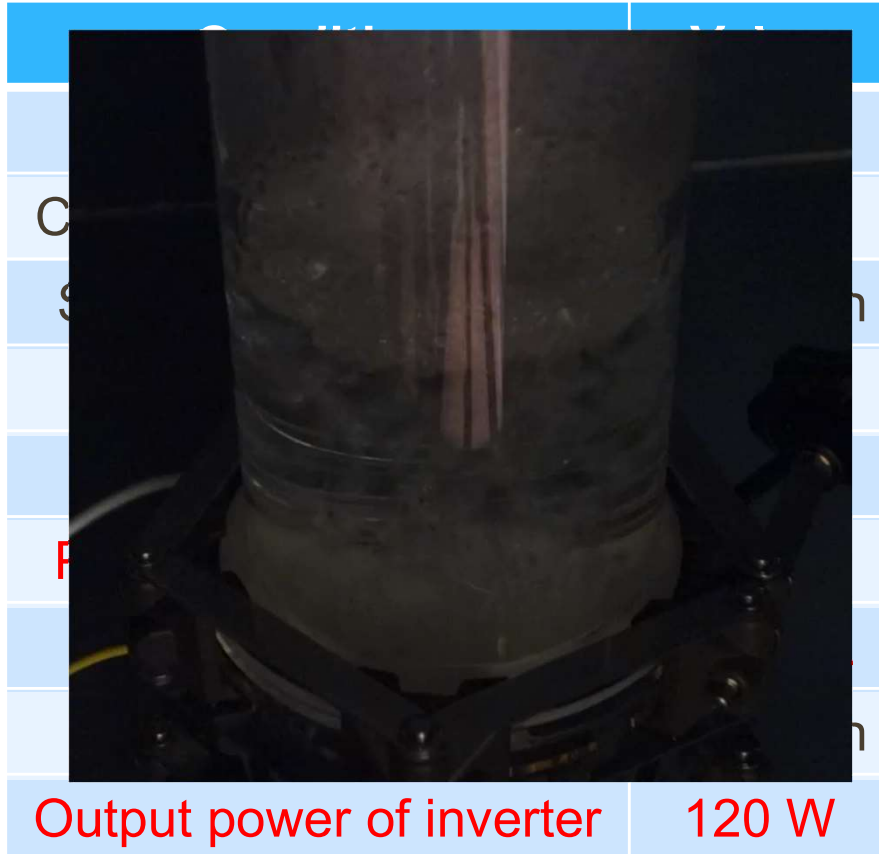
株式会社DAIKANIにて撮影(大阪府吹田市)

水中気泡内プラズマ(21plasmas)による PFOS分解システム



H. Obo, N. Takeuchi, and K. Yasuoka, *Int. J. Plasma Environ. Sci. Tech.*, 9 (2015) pp.62–68

水中気泡内プラズマによるPFOS分解の経時変化

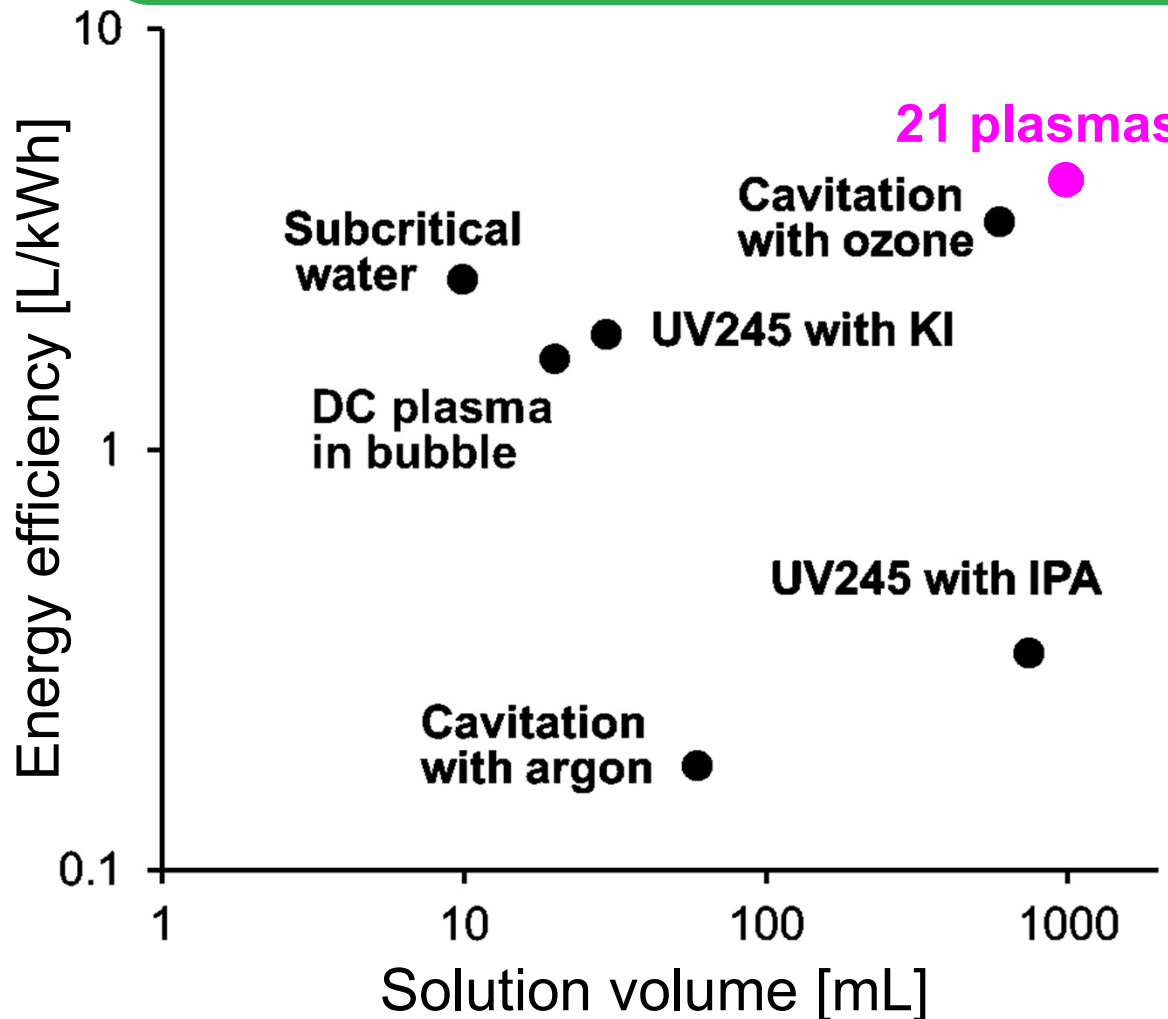


- 1200分の処理で96%のPFOSを分解
- PFOSは主にCO₂ガスおよびフッ化物イオンへと無機化

H. Obo, N. Takeuchi, and K. Yasuoka, "Decomposition of perfluorooctanesulfonate (PFOS) by multiple alternating argon plasmas in bubbles with gas circulation", *Int. J. Plasma Environ. Sci. Tech.*, vol. 9, no. 1, pp. 62–68, 2015.

PFOS分解効率の比較

$$\text{Efficiency} = \frac{\text{Solution volume [L]}}{\text{Energy for 50\% decomposition [kWh]}}$$

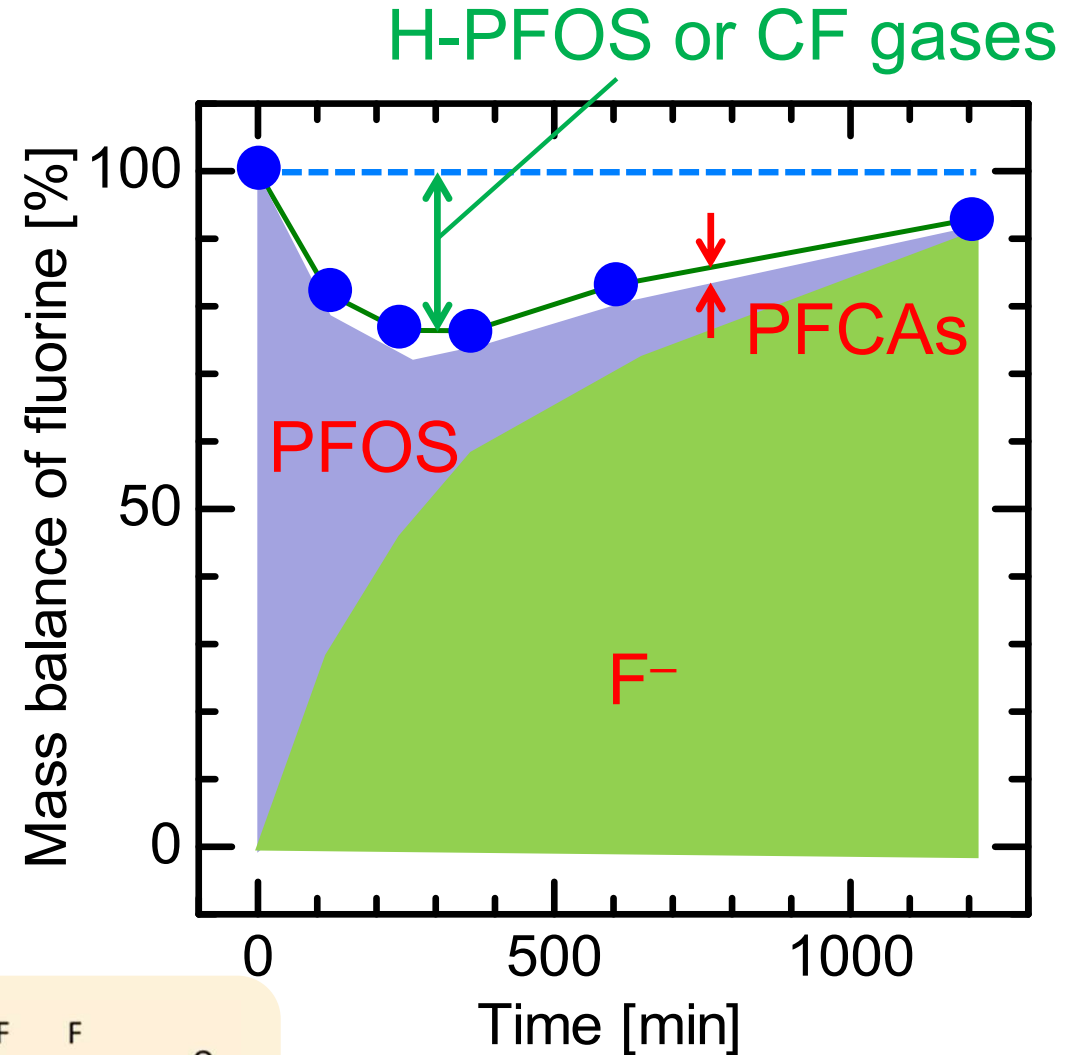
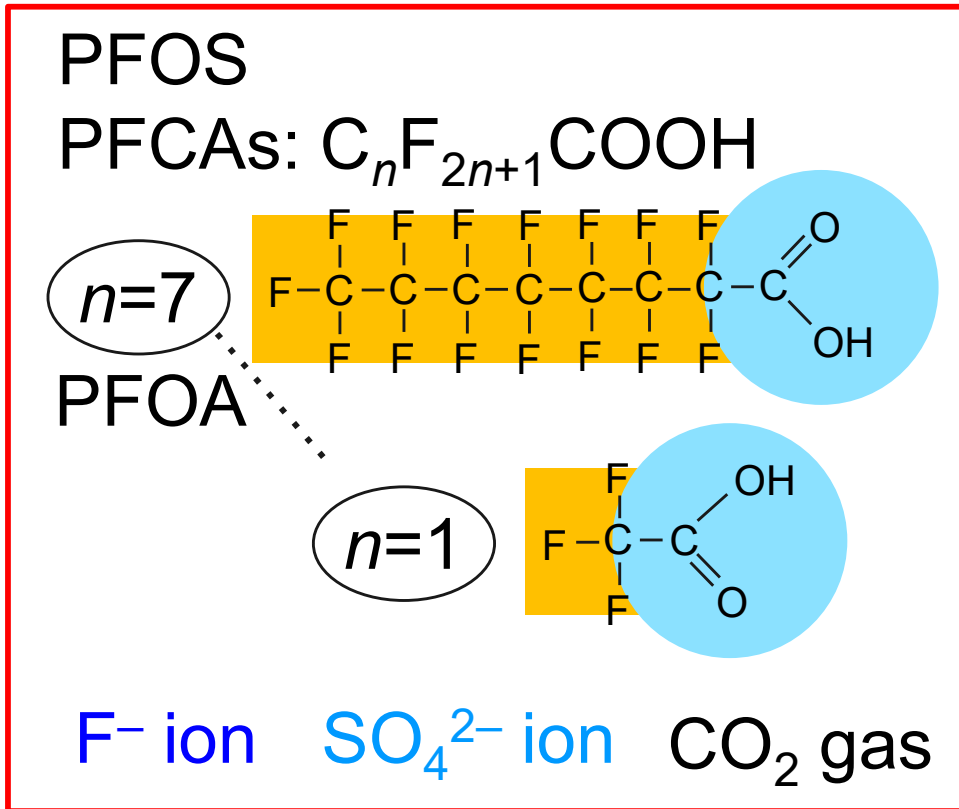


○他方式に比べ高効率

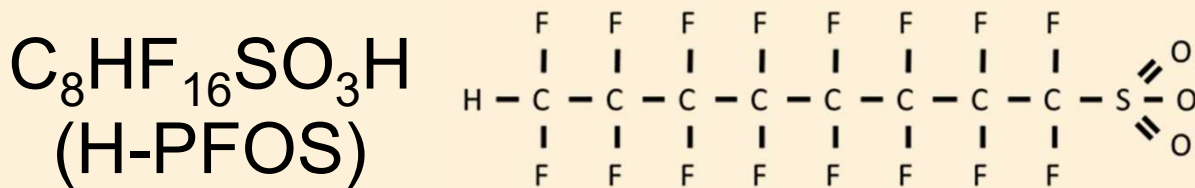
➤ 分解後の副生成物は？

分解副生成物⇒フッ素の質量分率で検討

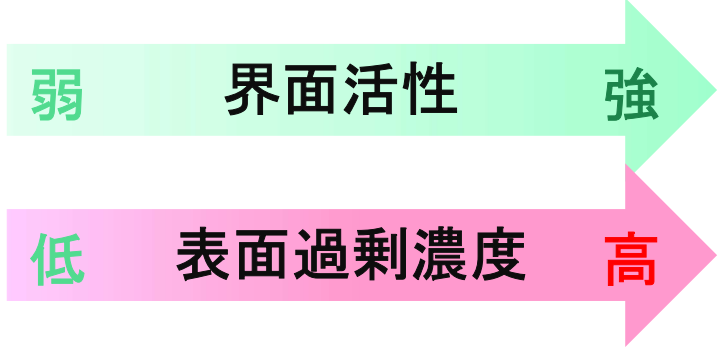
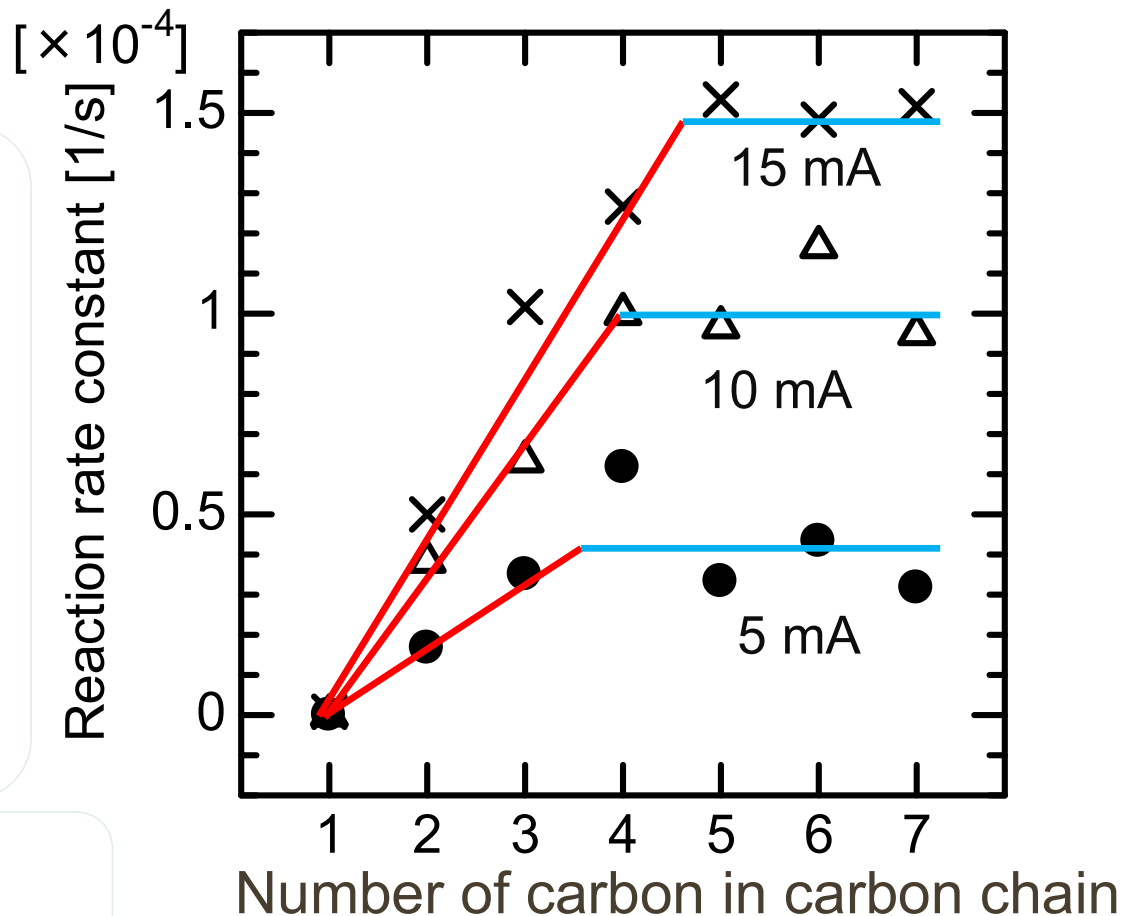
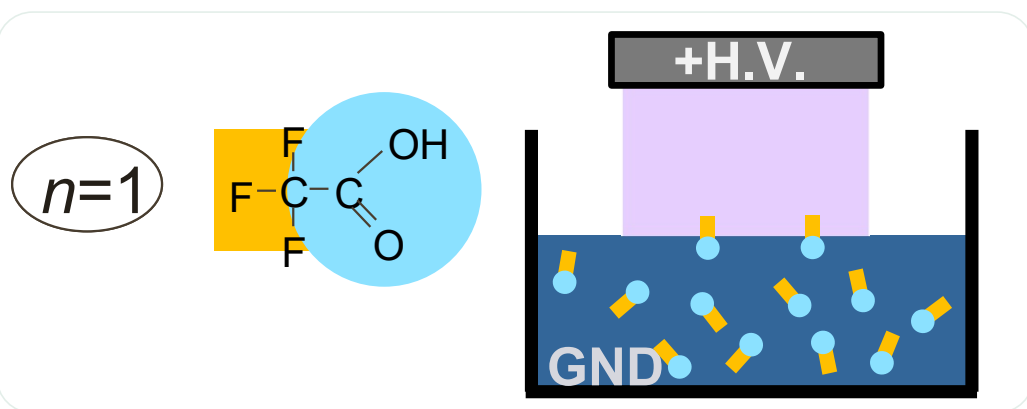
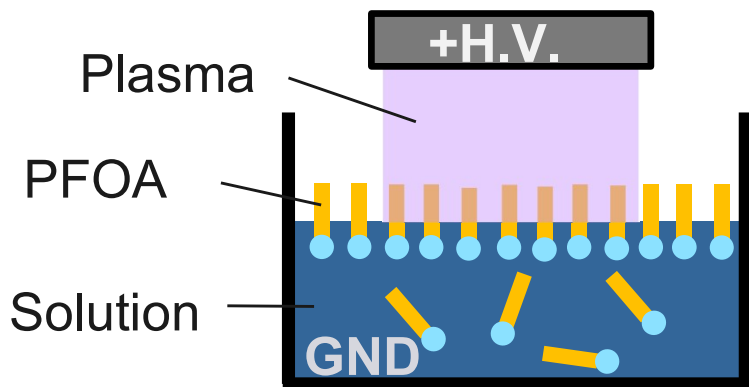
定量分析可の物質



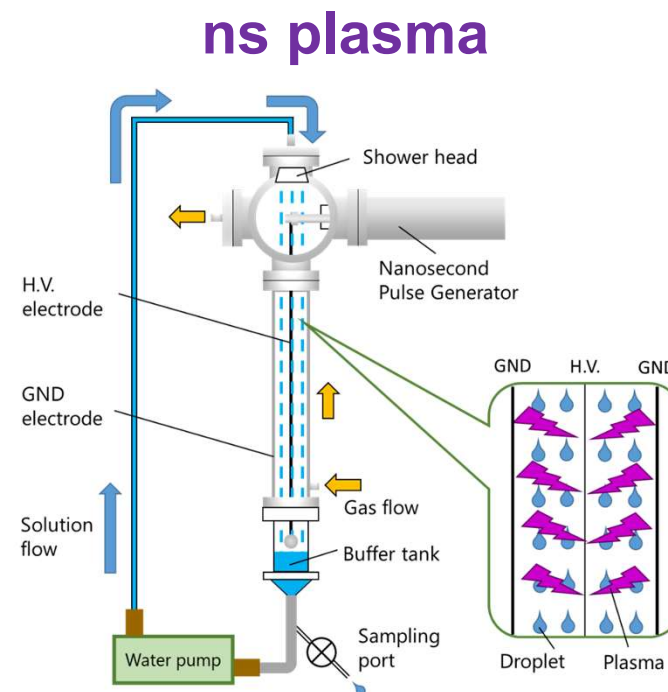
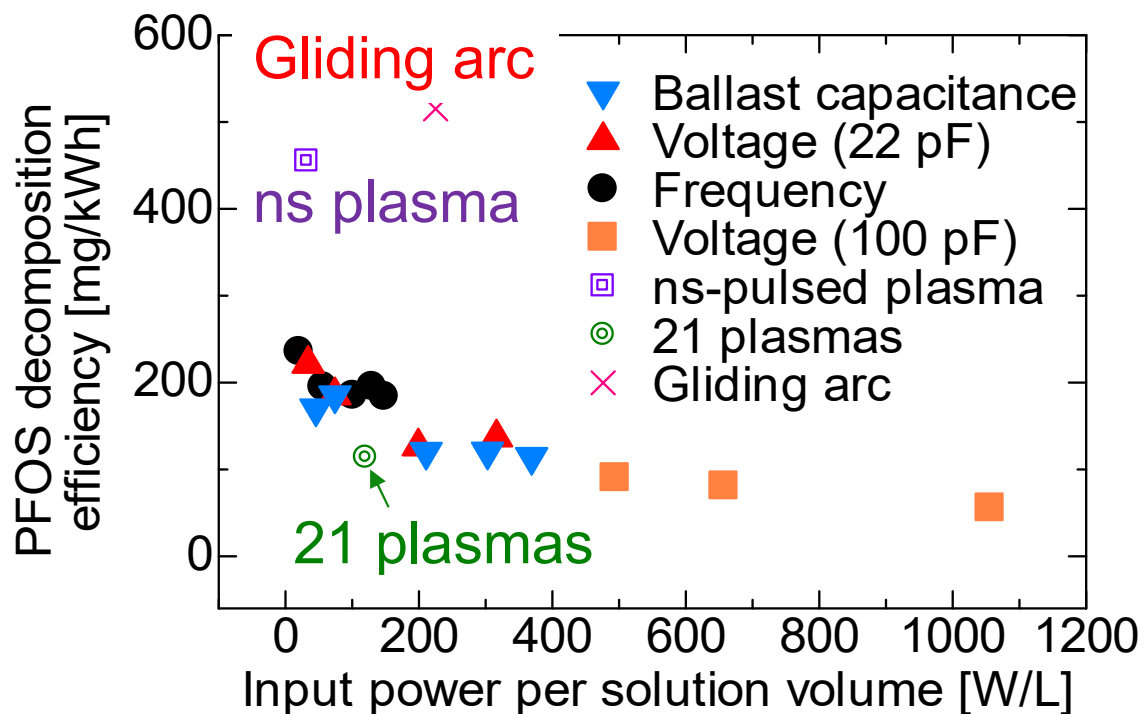
定性分析のみ (LC/MS)



短い炭素鎖長のPFCAs⇒分解速度が低い



Nano Second PlasmaによるPFOS分解効率



N. Takeuchi, D. Suzuki, K. Okada, K. Oishi, S. Kodama, T. Namihira, and D. Wang, "Discharge conditions for efficient and rapid decomposition of perfluorooctane sulfonic acid (PFOS) in water using plasma", *Int. J. Plasma Environ. Sci. Tech.*, **14** (2020) e02006 (12 pages)
<https://doi.org/10.34343/ijpest.2020.14.e02006>

- PFOS分解の効率向上のために重要な因子
- ✓ プラズマと処理水の接触面積増大
- ✓ PFOS分子のプラズマ領域への輸送促進

技術革新⇒パワー半導体の性能向上

パワー半導体：高電圧、大電流を、短時間でON/OFF制御できる

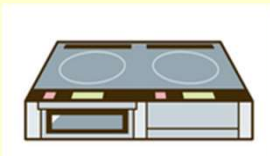
現在

使用用途

- ・ モーター
- ・ 交流直流変換（インバータ）
- ・ 電磁調理器

適用事例

- ・ エアコン
 - ・ IHヒーター(20-90 kHz)
 - ・ 電気自動車
 - ・ 新幹線
- ・ 太陽光発電, 省エネに大きく貢献



未来

新技術（新デバイス）

- ・ SiC, GaN, ダイヤモンドなどの新材料
- + デバイス製造技術の高度化
- 電力損失を大幅に低減

応用事例

- ・ ワイヤレス給電(~MHz)
 - ・ マイクロ波発振器(~GHz)
 - ・ 短パルス高電圧
- ⇒ プラズマ生成用電源
⇒ エネルギー効率向上!

マイクロ波励起の液中気泡内プラズマ生成装置

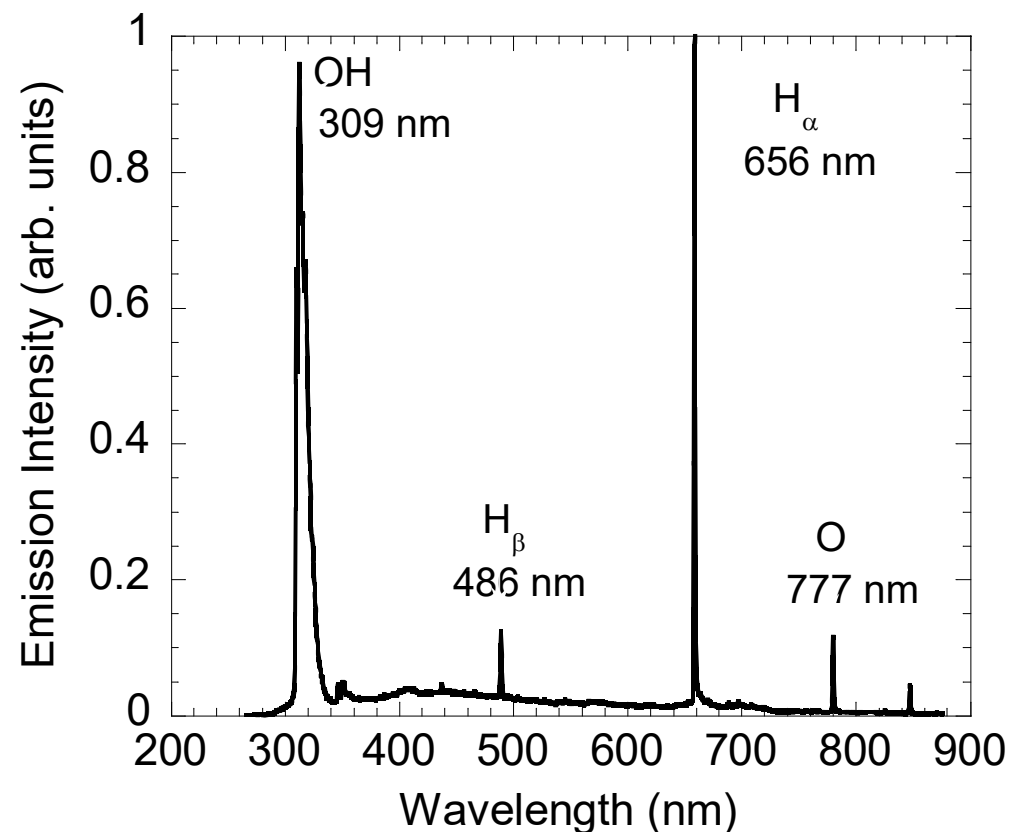
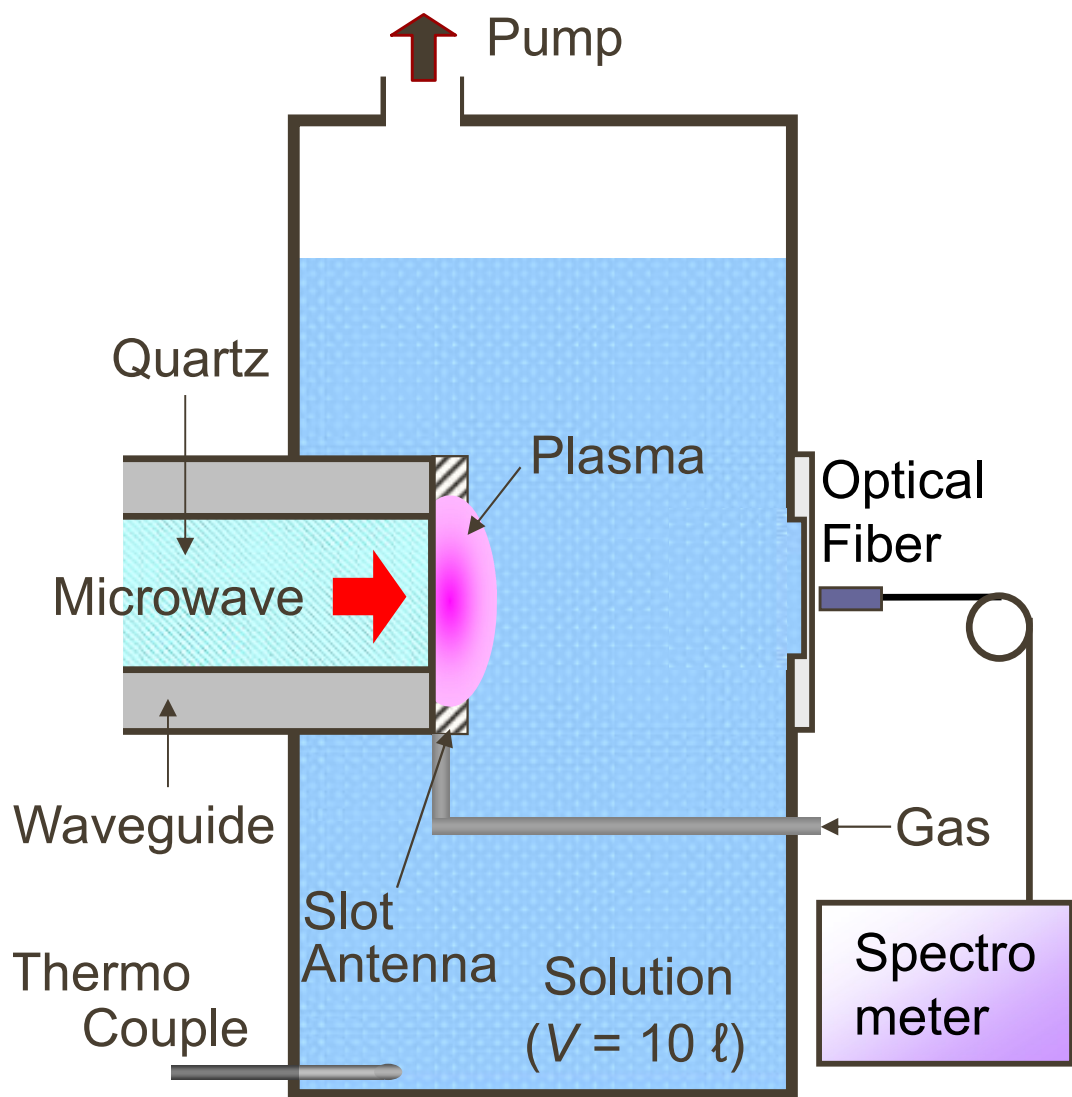
-減圧環境 (動作ガス:水蒸気)-

マイクロ波電力 $P < 2 \text{ kW}$

パルス周波数 $f_p < 20 \text{ kHz}$

マイクロ波周波数 : 2.45 GHz

パルス On-time Duty : 35%



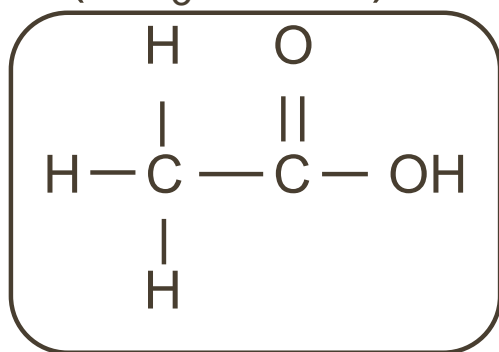
水の解離により
活性種(OH, H, O)生成

マイクロ波励起の液中気泡内プラズマを用いた 難分解性有機物分解

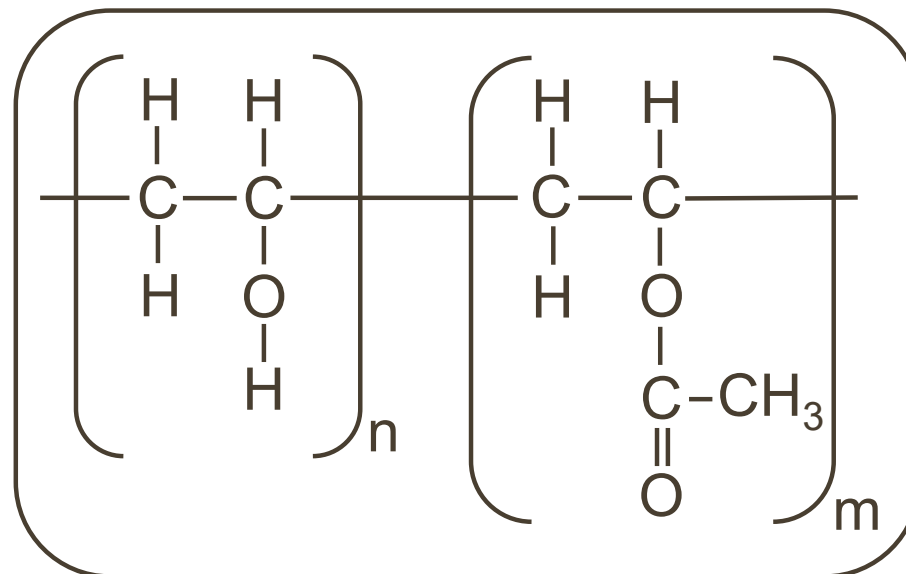
Reaction rate coefficients for ozone and OH radical

Substances	Molecular formula	$k_{O_3} / L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$k_{OH} / L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
Acetic acid	CH_3COOH	$< 3 \times 10^{-5}$	1.6×10^7
Acetone	CH_3COCH_3	3.2×10^{-2}	1.1×10^8
Carbonic acid ion	CO_3^{2-}	$< 1 \times 10^{-1}$	3.9×10^8
Formic acid	HCOOH	5	1.3×10^8
Benzene	C_6H_6	2	7.8×10^9

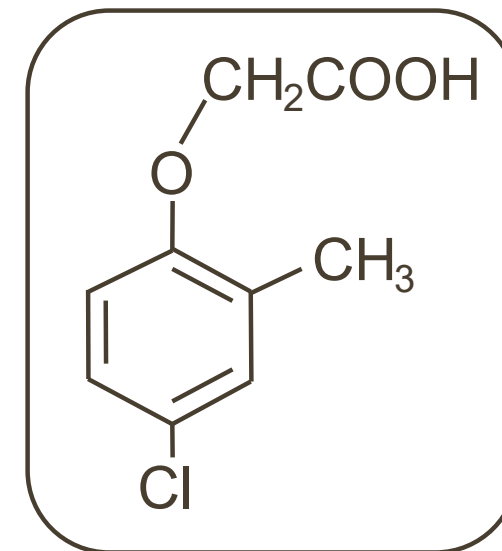
(a) Acetic acid
(CH_3COOH)



(b) PVA (Polyvinyl alcohol)



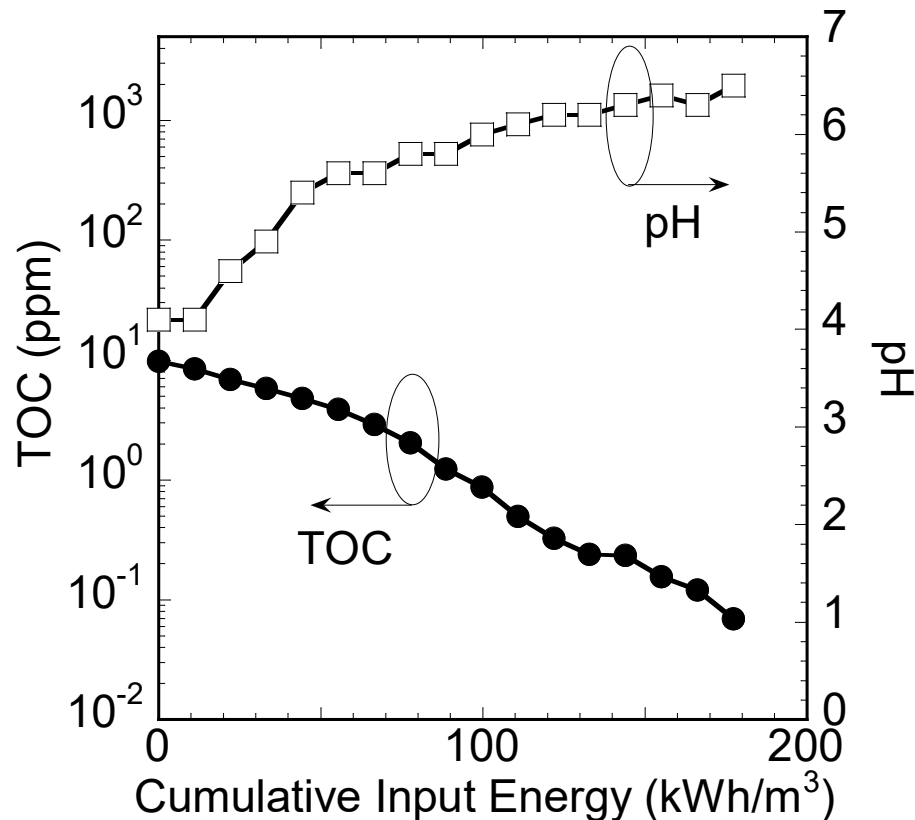
(c) MCPA (4-chloro-2-methylphenoxy acetic acid)



マイクロ波励起の液中気泡内プラズマを用いた 酢酸、ポリビニルアルコール(PVA)の分解

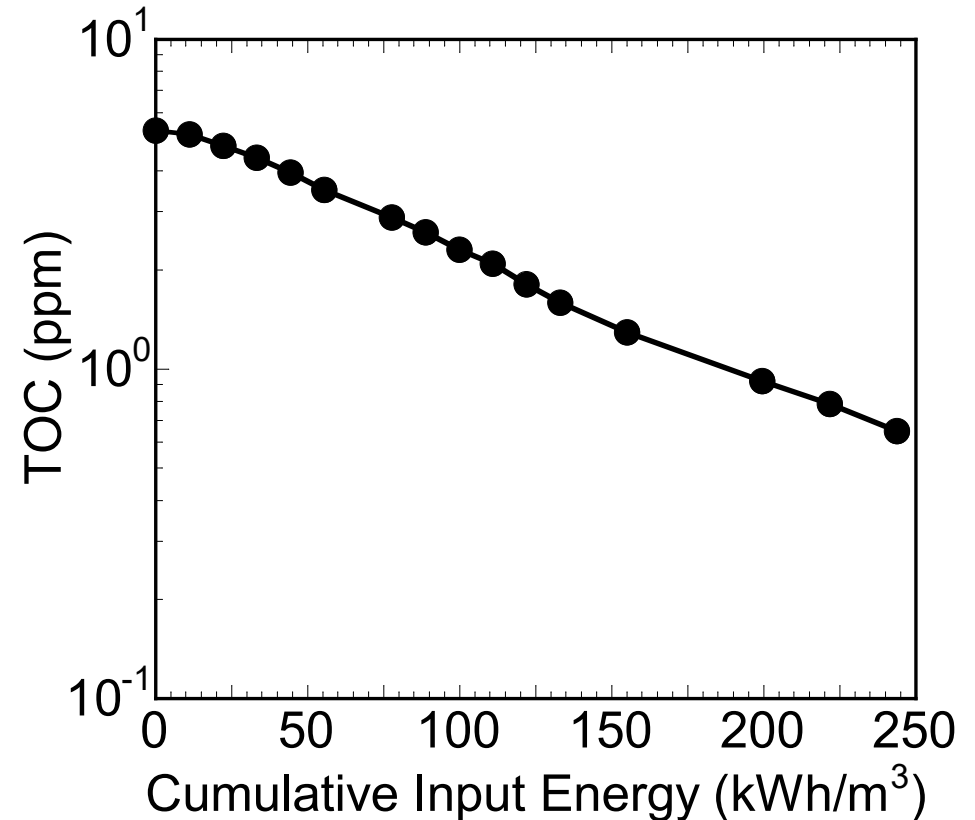
酢酸 (CH_3COOH)

$P=570 \text{ W}$, $p= 6.5 \times 10^3 \text{ Pa}$, $T=35 \text{ }^\circ\text{C}$



Polyvinyl alcohol (PVA)

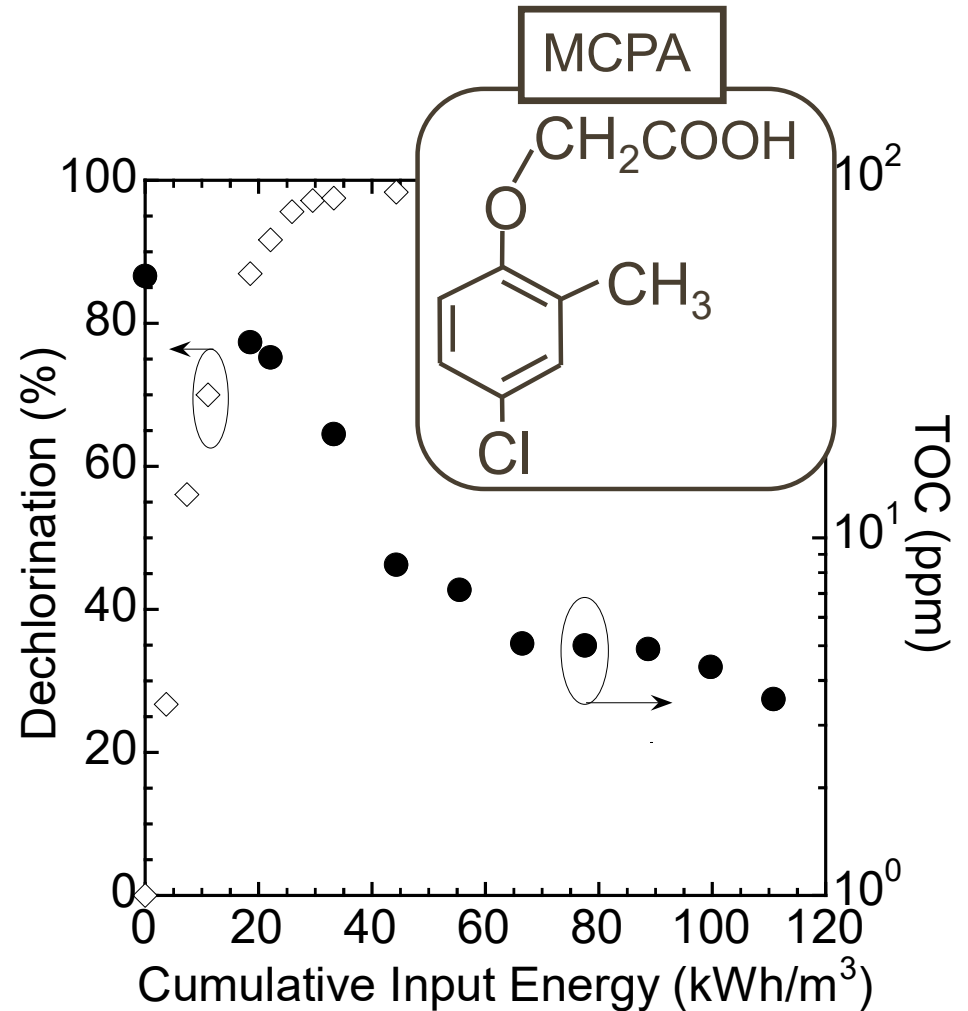
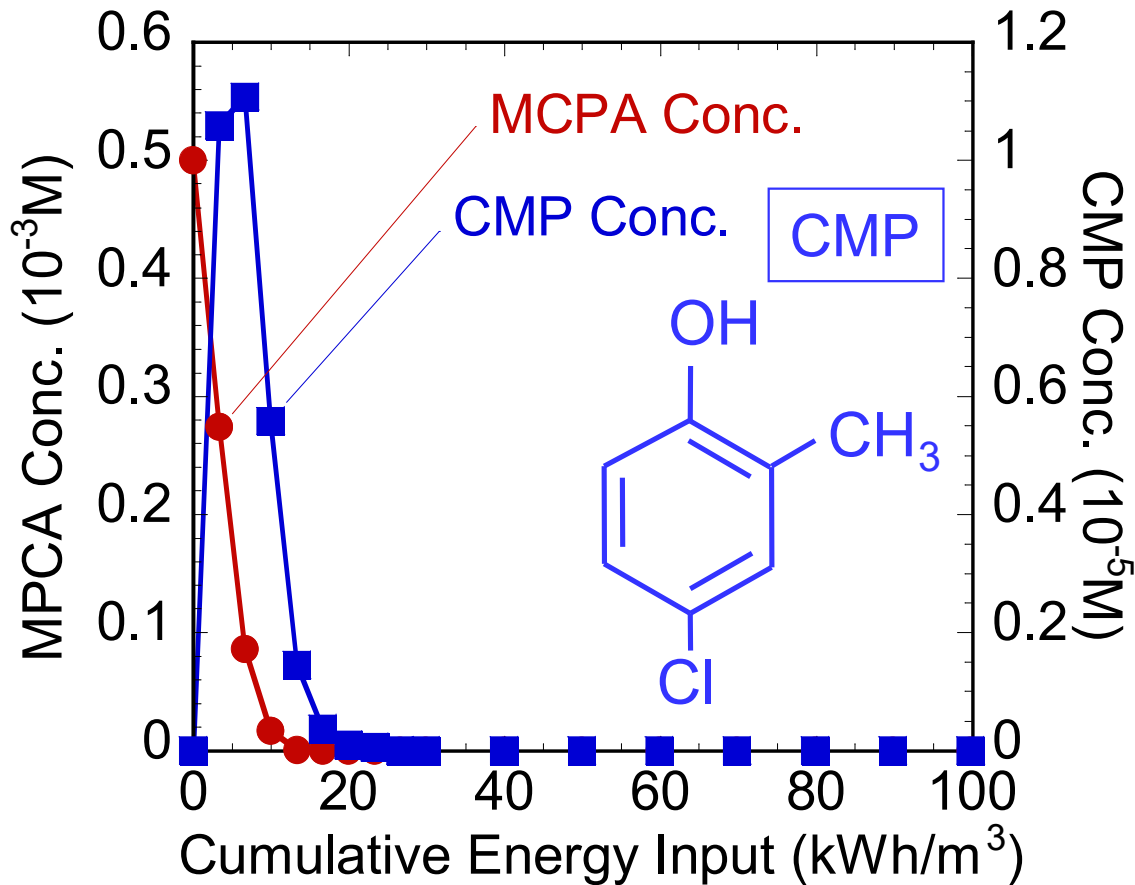
$P=570 \text{ W}$, $p= 5 \times 10^3 \text{ Pa}$, $T=23 \text{ }^\circ\text{C}$



- 溶液中の全有機炭素濃度(TOC)⇒処理時間に対して単調に減少
- 液中の炭素・・・ CO_2 として脱離

マイクロ波励起の液中気泡内プラズマを用いた MCPA(フェノキシ系除草剤)の分解過程

4-クロロ-2-メチルフェノキシ酢酸
(4-chloro-2-methylphenoxy acetic acid)



- 2次生成物(CMP)⇒分解初期で増加し、その後急激に減少
- TOC単調に減少⇒MCPA, 2次生成物ともに分解⇒CO₂脱離

プラズマを用いたPFAS分解技術の展望

プラズマによるPFAS分解技術

○分かっていること

- ・液中のPFAS分解に効果がある
- ・他の方式よりエネルギー効率が高い

○分かっていないこと, 課題

- ・プラズマ分解処理中の気相成分、濃度 (→ 処理に要するコスト, エネルギー)
- ・短鎖のPFAAを効率的に処理する方法 (→ プラズマ+触媒等の複合技術)
- ・分解効率のPFAS濃度に対する依存性(→ 高濃度条件で処理効率は向上するのか)
⇒要素技術 (膜濾過による分離, 濃縮技術など) との組み合わせ

システム全体のエネルギー効率の最大化, 革新技術の組入れ効果, **低コスト化**

➤ 本研究の技術成熟度(TRL)

TRL 1 : 科学的な基本原理・現象の発見・確認

TRL 2 : 原理・現象の定式化、応用可能性の確認、応用的な研究

TRL 3 : 技術コンセプトの確認、要素技術の構想 (創案・調査・予備実験・設計など)

TRL 4 : 各開発要素の製作と性能確認、応用的な開発 (要素レベル)

TRL 5 : 全てを統合した実証システム (試作品) の製作 (要素レベル)

TRL 6 : 実証システム (試作品) の導入環境に近い環境での実証 (システムレベル)

TRL 7 : 製品候補の製作と導入環境での実証 (システムレベル)

TRL 8 : 製品の製作と販売 (パイロットライン)

TRL 9 : 商品化、大量生産

研究開発体制，社会実装への展望

研究開発の体制

ALL Japan態勢の早期構築 (産官学)

社会実装に向けて

- ・エネルギー効率の最大化
- ・環境負荷の低減

個々の水処理技術の統合運用法の開発
→ パッケージ化(差別化)