

導電性多孔質セラミックス電極を用いた排水中有機フッ素化合物の電気分解について

大阪産業大学工学部 非会員 ○田中嵩人
 大阪産業大学工学部 正会員 尾崎博明
 大阪産業大学新産業研究開発センター 正会員 谷口省吾
 大阪産業大学工学部 非会員 山田 修

1. はじめに

近年、水環境中から有機フッ素化合物が検出され問題となっている。界面活性作用を有していることから比較的親水性で、また、極めて難分解性である有機フッ素化合物は既存の水処理方法では十分な除去が困難である。有機フッ素化合物の一種であるPFOSの分解では亜臨界水が有効であるなど示唆¹⁾されているが、水中の有機フッ素化合物を対象とした除去方法は確立されていない。

そこで、本研究では導電性を有している多孔質セラミックス電極を用いて水中のPFOSおよびPFOAの電気分解処理について基礎的な検討を行った。

2. 研究概要

- 1) 新素材である多孔質セラミックスを電極に用いて、下水二次処理水中にPFOSおよびPFOAを添加した模擬排水での分解実験を行い除去特性を明らかにする。
- 2) PFOSおよびPFOAが多孔質セラミックスに吸着することより除去されているかを明らかにするために、通電せずに実験を行い吸着能を明らかにする。
- 3) 遊離塩素を含む溶液中にPFOS, PFOAを混合して測定を行い、電気分解で生成する遊離塩素の影響を明らかにする。

3. 実験装置と方法

(1) 多孔質セラミック電極

多孔質セラミックスとはチタンと炭素を原料として燃焼合成反応により合成した炭化チタンのセラミックスである。多孔質セラミックスは気孔率が50%以上で透水性を有している。表面積はおおよそ $6\text{m}^2/\text{g}$ である。また、通常のセラミックスにはない導電性を有していることが大きな特徴である。

(2) 各種実験

1) 電気分解実験

図-1に実験装置図を示す。電極には直径55mm厚さは10mmの多孔質セラミックスを用いた。電源は直流電源を用い、最大1.0A、33.0Vの設定で通電を行った。電解槽には3Lのガラス容器を用い溶液をスターラーで攪拌しながら実験を行った。模擬排水は下水二次処理水を濾紙(GA-100:東洋濾紙(株))でろ過した溶液にPFOAおよびPFOS標準溶液を $100\mu\text{g}/\text{L}$ になるように添加し作成した。また、下水二次処理水のみでは十分に通電しないことから電解質として、 $0.05\text{mol}/\text{L}$ になるように塩化ナトリウムを溶解させた。1時間ごとに試料の採取を行い測定に供した。

2) 吸着実験

電気分解実験時と同様の装置(図-1)と条件で、通電せずに実験を行い、セラミックス電極等に吸着しているかを明らかにするために実験を行った。1時間ごとに試料の採取を行い溶液中の濃度を測定し減少分を吸着率とした。

3) 遊離塩素による分解実験

電解槽に500mLのビーカーを用い溶液をスターラーで攪拌しながら実験を行った。溶液には超純水に次亜塩素酸ナトリウム溶液を入れ、遊離塩素濃度が $10\text{mg}/\text{L}$, $100\text{mg}/\text{L}$, $1000\text{mg}/\text{L}$ になるように調整し、その後1M塩酸でpHを7.0~7.4になるように調整した。調整後PFOAおよびPFOS標準溶液をそれぞれ $100\mu\text{g}/\text{L}$ になるように添加した。1時間ごとに試料の採取を行い、PFOAとPFOSの測定に供した。

(3) 測定方法

測定は、PFOAおよびPFOSとpH、遊離塩素濃度について行った。PFOAおよびPFOSの測定はLC/MS/MS(3200QTRAP:Applied Biosystems)で行った。遊離塩素の測定は残留塩素計(HI 95711:HANNA instruments)を用いて行った。

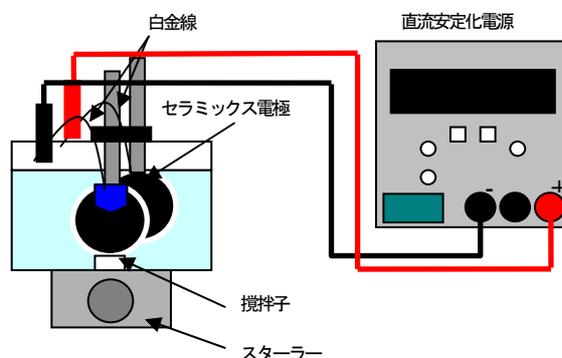


図-1 多孔質セラミック電極での実験装置図

キーワード 電気分解 PFOA PFOS 多孔質セラミックス

連絡先 〒574-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1 大阪産業大学 電話番号 072-875-3001(代) FAX072-875-5044

4. 結果および考察

(1)電気分解実験と吸着実験

図-2にPFOAおよびPFOSの除去率を示す。PFOAについては時間が経過するごとに除去率は上昇し360分後には83.8%となった。PFOSについては180分後までは除去率の上昇が見られ、およそ90%除去されたが、240分後から除去率が一定し360分後には98.9%除去された。

図-3にPFOAおよびPFOSの吸着率を示す。吸着率は通電をせずに実験を行い溶液中の濃度を測定してその減少分から求めた。PFOAについては時間が経過するごとに吸着率の上昇が見られた。また、PFOSについても同様に時間が経過するごとに吸着率は上昇し、360分後にPFOAについては23.1%、PFOSについては31.6%が吸着された。

図-4にPFOAおよびPFOSの分解率を示す。分解率は除去率から吸着率を引いたものとし、これを電気分解で分解した量とした。PFOAの分解率は300分後までは時間経過とともに上昇し、360分後には60.6%に達した。PFOSの分解率は120分後までは時間経過とともに上昇し77.7%に達したが、その後はほぼ一定し360分後には67.3%となった。実験中の模擬排水のpHは、7.1~7.7で推移していた。

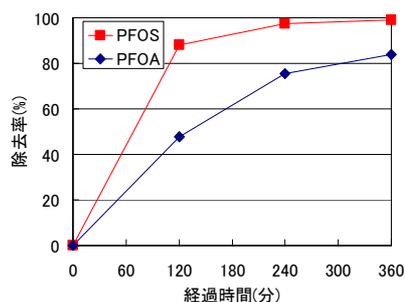


図-2 PFOA および PFOS の除去率

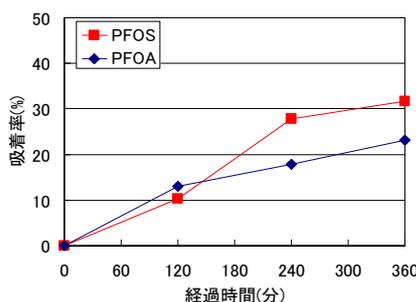


図-3 PFOA および PFOS の吸着率

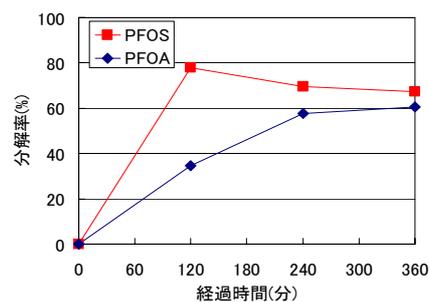


図-4 PFOA および PFOS の分解率

(2)遊離塩素による分解実験

図-5に次亜塩素酸による分解実験でのPFOAおよびPFOSの除去率を示す。比較のために電気分解実験の結果もあわせて表示している。最も濃度の高い1000mg/Lの場合の除去率がPFOAで23.7%、PFOSで10.4%であった。遊離塩素濃度を変化させても除去率の濃度依存性はみられずPFOA,PFOSは遊離塩素によってあまり分解されないと考える。電気分解による除去率についてはPFOAでは83.8%、PFOSでは98.9%であった。また、電気分解時においては、360分後には462mg/Lの遊離塩素が生成し、遊離塩素による分解実験で添加した最大次亜塩素酸濃度(1000mg/L)よりは低い濃度であった。このことより、PFOA,PFOSともに遊離塩素による酸化分解ではなく多くは電気分解によって分解されたと考えられる。

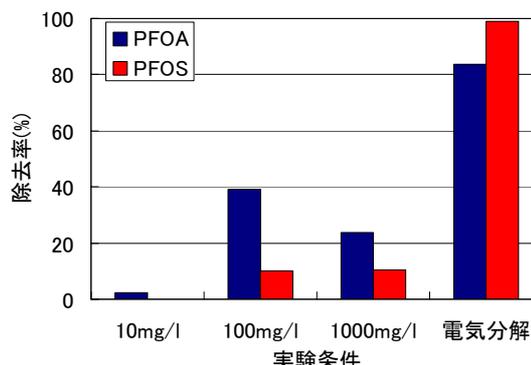


図-5 次亜塩素酸による分解実験でのPFOA および PFOS の除去率

5. まとめ

下水二次処理水に100 μ g/LのPFOA,PFOSを添加した模擬排水の場合、PFOAおよびPFOSは電気分解法による除去が可能であった。

分解の要因として、電解で生じる遊離塩素における酸化分解はほとんどなく電極で直接分解されたと考えられる。また、水中の有機フッ素化合物の処理方法についてはこれまで有効な方法が明らかになっていなかったが、PFOAおよびPFOSについては電気分解法が有効であることを示す結果を得た。

引用文献

1) Hisao Hori, et al. : Efficient Decomposition of Environmentally Persistent Perfluorooctanesulfonate and Related Fluorochemicals Using Zerovalent Iron in Subcritical Water : Environmental Science & Technology, Vol. 40, No. 3, pp1049-1054. 2006.

なお、本研究は文部科学省 科学研究費補助金 基盤研究A(平成17~19年度)の一環として行われたものである。