

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：17401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K18023

研究課題名(和文)世界初難分解性有機化合物PFOSの処理法の確立および産業応用のための大容量処理

研究課題名(英文)Large capacity processing aimed for industrial applications of PFOS treatment

研究代表者

王 斗艶 (Wang, Douyan)

熊本大学・パルスパワー科学研究所・准教授

研究者番号：30508651

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、パルス放電プラズマを用いて、難分解性有機化合物の大容量処理を目指したものである。まず、処理液供給方法を絶縁型シャワーヘッド式とすることで、化学的活性種をより多く生成する放電領域へ処理液溶液を接触させ、処理効率を向上した。次に、雰囲気ガスとして使用する酸素ガスの流量を二桁低減することに成功し、産業応用時の大容量処理において重要なキャリアガス的大幅節約を実現した。また、処理容器の並列化を図った結果、同じ処理率においては処理効率約1.5倍、処理速度約3倍という優れた性能を達成でき、目的としていた処理容量の向上を実現した。実験結果より算出した処理能力は、約4L/hとなる。

研究成果の概要(英文)：This research is aimed to remove the persistent organic pollutants (POPs) in industrial wastewater using nanosecond pulsed discharge plasma. Firstly, in order to obtain a high removal ratio of POPs, optimization of treatment liquid supply was examined and deduced to have a shower head instead of having spray nozzle. This make a concentrate liquid supply around high voltage wire electrode in the reactor which can make more efficient plasma chemical reaction between pollutants and radicals. Secondly, the flow rate of feeding gas in order to generate plasma was reduced from 10L/min to 0.1L/min to reduce the carrier gas. Finally, to improve the efficiency of POPs treatment, we made the reactors in parallel connection which reduced the impedance of discharge load and resulted a better impedance match between pulse generator and electrode. As the results, 1.5 times higher energy efficiency and 3 time treatment speed were achieved. The calculated treatment capacity is 4L/h.

研究分野：パルスパワー工学

キーワード：放電プラズマ 難分解性有機化合物 ナノ秒パルス放電

### 1. 研究開始当初の背景

パーフルオロオクタン酸 (PFOA,  $C_7F_{15}COOH$ ) やパーフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS,  $C_8F_{17}SO_3H$ ) に代表される有機フッ素化合物であるパーフルオロ化合物 (PFCs) は、化学的に安定で耐熱性・耐薬品性に優れており、界面活性剤として多くの工業製品の製造過程に使用されている。「テフロン」として知られる焦げ付かない鍋をはじめ、家具、化粧品、家庭用洗剤、衣類、建材、半導体など、生活のあらゆる場面でその関連製品を目にする。近年の環境調査結果から、これらの物質が河川・水道水や食物・大気中・ヒト血中から高濃度で検出され、かつ PFOS は食物連鎖による生物濃縮が確認されており、ヒトでは肝臓・胆嚢に蓄積することが明らかとなった。また、PFOS は発がん性など人体への影響がありながらその半減期は約 8 年と長く、そのうえ産業排水に含まれる最難分解物質の一種である。このため、PFOS は 2009 年には残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約の対象物質へ追加され、2010 年にはその排出基準が 0.001% (10mg/kg) と定められた。日本では、2002 年に化学物質の審査及び製造等の規制に関する法律(化審法)の第二種監視化学物質に指定されている。従って、これらの物質に関する分解処理技術の確立が緊急課題となっている。

PFOA の分解に関しては様々な研究がなされ、有望な結果が報じられていが、PFOS は耐酸性に強く、環境持続性があるため、通常の化学物質分解手法では対応できず、オゾンでも分解できない。PFOS 分解に関する報告例は少なく、これまでの PFOS 分解に関する主な研究報告を表 1 に示す。申請者(熊本大学)の研究例以外は低濃度の PFOS 水溶液を処理しており、分解効率も低い。

一方、電氣的放電により形成される非熱平衡プラズマは、その化学的活性度の高さから窒素酸化物 ( $NO_x$ ) や硫黄酸化物 ( $SO_x$ ) の処理といった燃焼排気ガスの浄化や、揮発性有機化合物 (VOCs) の処理といった産業排気ガスの浄化、次世代酸化剤としての利用が期待されるオゾン ( $O_3$ ) の生成など、多岐にわたる応用展開が期待され、継続した研究がなされている。中でも、パルスストリーマ放電は電圧の立上り・立下り時間が短く、印加される電圧が極めて短い時間だけ継続するため、エネルギーロスの原因となるアーク放電へ転移せずに高電圧印加が可能であり、他の放電手法よりもエネルギー効率が優れている。先行研究より、高効率な大気汚染物質処理を実現するためにはパルス持続時間が重要であり、パルス幅が短いほど高い処理効率を達成できる。申請者らは、パルス持続時間 5ns、電圧立上り及び立下り時間が其々 2ns を有する「ナノ秒パルス放電」(PCT/JP2009/071531)を 2004 年に世界に先駆けて提案し、現在、500  $O_3$ -g/kWh (酸素

原料) という世界最高のオゾン収率並びに 2.5 NO-mol/kWh の NO 処理効率を実証している。また、この優れた化学的反応場を創成するナノ秒パルス放電を用いた排水処理に関しても、これまでに、フェノールや酢酸、1,4-ジオキサンなど工業用排水に含まれる主な難分解性有機化合物の分解へ成功しており、既存のサブマイクロ秒パルス放電法よりも高い分解率を達成している。さらに、PFOS 分解においては、これまでに報告された研究例の何れよりも高い処理効率 490mg/kWh (3 時間処理で処理率 36.9%) を叩き出している。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、未だ工業的処理法が確立されていない難分解性有機化合物 PFOS 水溶液の 100% 分解を実現し、更に産業応用のための大容量処理を実現することである。申請者が開発したユニークな反応場「ナノ秒パルスプラズマ」を用いて、気相プラズマ中へミスト化した PFOS 水溶液を投入することで既に PFOS の 40% 処理に成功し、かつ直流プラズマ法 (26mg/kWh@55% 処理) よりも高い処理効率 (49mg/kWh@40% 処理) を達成している。本研究では、電極形状の最適化・プラズマ中への PFOS 水溶液の混入方法の改善・注入電力の最適化により 100% 分解を行い、電源の低インピーダンス化・電極の並列化・PFOS 水溶液の供給方法の改善により大容量処理を実現する。

ナノ秒パルスプラズマを用いた PFOS の 100% 分解およびその大容量処理を実現するために、下記項目を明らかにする。

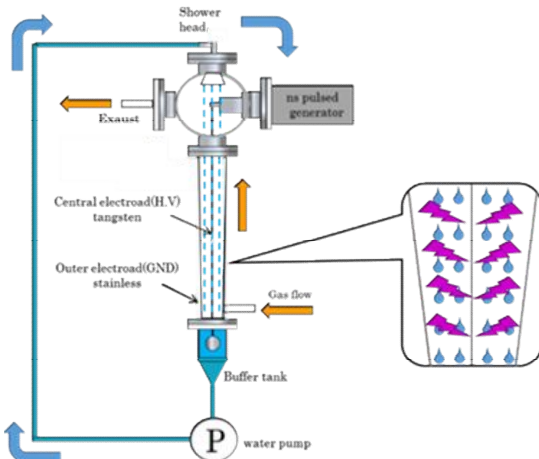
(1) PFOS の 100% 処理を達成するために、電極形状の最適化・プラズマ中への PFOS 水溶液の混入方法の改善・注入電力の最適化を行う。更に、処理後の副生成物得を分析することで、PFOS の 100% 分解を確認する。

(2) PFOS の大容量処理 (40L 以上) を達成するために、電源の低インピーダンス化・電極の並列化・PFOS 水溶液の供給方法の改善を行う。

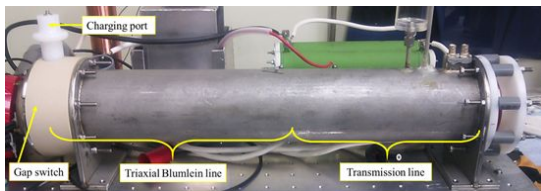
### 3. 研究の方法

パルス電源としてパルス幅 5ns の出力を発生させるナノ秒パルス電源を使用した。放電プラズマが形成される部分については、直径 0.3mm のタングステンワイヤ製中心電極を持つ、上部直径 76mm、下部直径 60mm、長さ 1,000mm のステンレス製同軸円筒型電極を用いた。こちらの円筒型電極は、電源との負荷マッチングを良くするためにテーパ状になっている。雰囲気ガスには、高圧ガスボンベへ封入された酸素を用い、マスフローコントローラーにより 1L/min の流量でリアクターに供給される。また、リアクター頂上に取り付けたシャワーノズルに液体が流入することで、液体がリアクター内へシャワー状に導入される。リアクター内で生成された放電プラズマ中を粒状の液体

が通過し、プラズマ中のラジカルと液体中の有機化合物が流会面にて反応することで処理が行われる。リアクターを通過した液体はリアクター下部のバッファタンクを経由し、液体用ポンプによって再びシャワーノズルへ循環される（図1）。



(a) システム全体の様子



(b) ナノ秒パルス圧縮部の写真



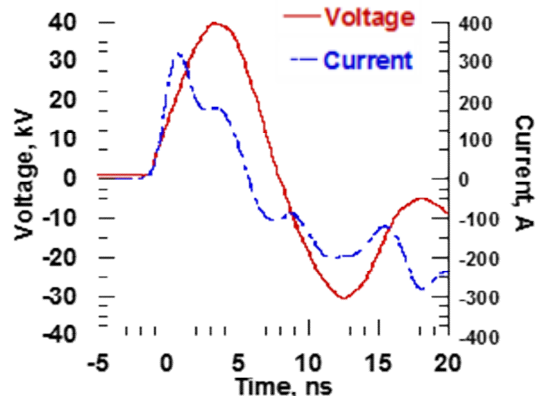
(c) 同軸円筒型電極部の写真

図1 水滴噴霧気中ナノ秒パルス放電システム

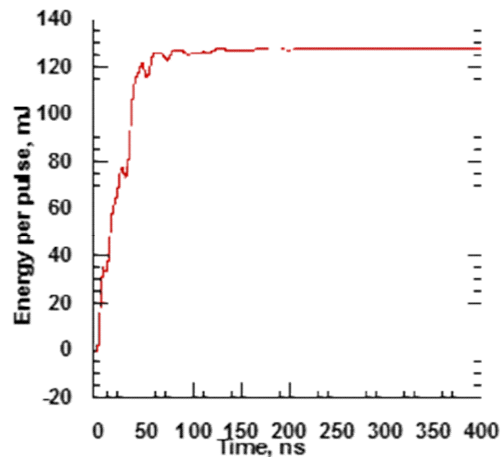
#### 4. 研究成果

平成 27 年度は、処理液分解率を向上させるために、処理システムのパラメータ最適化（電極形状、プラズマ中への処理溶液の混入

方法、注入電力）を図った（図2）。処理溶液の供給方法として、元来用いたノズル式噴射法を絶縁型シャワーヘッド式へ変更することで、より高電界となる中心電極領域において多くの溶液を接触させることに成功し、処理効率の向上へとつながった。また、雰囲気ガスとして使用する酸素ガスの流量特性を調べた結果、これまでの 10L/min から 0.1L/min の低流量へ変化しても、処理結果に大きな変化は見られなかった。このことは、産業応用時の大容量処理においては、キャリアガスの大幅な節約につながることを意味する。



(a) 電圧・電流



(b) 1パルスあたりのエネルギー

図2 典型的な出力波形

平成 28 年度は、それまで使用していた同軸円筒電極に改良を加えて、円筒状設置電極をテーパ状とすることで、放電進展に伴う高電圧電極付近におけるエネルギー低下を改善し、放電プラズマと処理溶液の反応効率向上を目指した。その結果、放電空間を酸素ガス閉じ込め方式としたために、活性酸素種と生成するための反応ガスを十分に得られず、処理効率の向上には至らなかった。そこで、代替策として、同軸円筒型電極の並列化を図った結果、同じ処理率においては、処理効率約 1.5 倍、処理速度約 3 倍という優れた性能を達成でき、目的としていた処理容量の向上を実現した。これは、電極を並列化したことにより負荷インピーダンスが低下し、そ

の結果、電源側の特性インピーダンスに近づき、電源と負荷の整合性が増したためである。なお、実験結果より算出した処理能力は、約4L/hとなる。

放電処理後の処理溶液の評価として、初年度は全有機体炭素系（TOC）を用いて、有機炭素の残存量を測定することにより評価したが、次年度は、イオンクロマトグラフを用いた評価へ切り替えることで、実際にPFOS成分の分解を確認できた。

また、処理溶液の供給方法の改善策として、液の流量に最適値があり、それを下回る流量では電極中心部に放電が集中し、電極空間内における注入エネルギー分配のバランスが崩れることを確認した。本処理システムにおける最適値は、2.5L/monであった。

なお、目標としていたPFOSの100%処理の達成には、さらなる研究が必要であるが、大容量処理を実現するための装置パラメータを把握することは達成できた。

#### 5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

##### 〔雑誌論文〕（計5件）

K. Nakamura, D. Wang, T. Namihira, "Behavior of Pulsed Streamer Discharge in a Wire-Plate Electrode with varied Gap Distances", *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 2016, in print.

T. Sonoda, Y. Higashi, Y. Yamada, D. Wang, T. Namihira, H. Akiyama, "Influence of Pulsed Electric Field to Leaf Lettuce Evaluated on Chlorophyll Fluorescence Measurement Using Pulsed-Amplitude-Modulated Fluorometer", *International Journal of Plasma Environmental Science & Technology*, 2016, in print.

T. Sonoda, K. Umeda, D. Wang, T. Namihira, and H. Akiyama, "Generation of Atmospheric-Pressure Dry- and Mist-Plasma Jets and Their Effects on HeLa Cells", *Plasma Medicine*, Vol.5 No.2-4, pp.271-281, 2015.

王斗艶, 浪平隆男, 秋山秀典, "ナノ秒パルス電源とそのスイッチング技術", *静電気学会誌*, Vol.39, No.6, pp.230-236, 2015.

A. Ogasawara, J. Han, K. Fukunaga, J. Wang, D. Wang, T. Namihira, M. Sasaki, H. Akiyama, and P. Zhang, "Decomposition of Toluene Using Nanosecond- Pulsed-Discharge Plasma Assisted With Catalysts", *IEEE Transactions on Plasma Science*, Vol.43, No.10, pp.3461-3469, 2015.

##### 〔学会発表〕（計20件）

D. Wang, "Pulsed Power Technology and Its Applications", 3rd IOP Publishing Young Researchers' Meeting: *Frontiers in Fundamental and Applied Physics*, Department of Chemistry, 5F Hall, University of Tokyo (Hongo), 2017.02.21.

D. Wang, T. Namihira, and H. Akiyama, "Applications to Plants and Marine Products Industry Using Pulsed High Voltages and Plasmas", 34th Symposium on Plasma Processing (SPP34) / The 29th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM29), 18aB1, 2017.01.18.

王斗艶, 浪平隆男, 秋山秀典, "パルスパワーを用いたプラズマの生成と液相応用", *プラズマ・核融合学会第33回年会(東北大学青葉山キャンパス)*, S3-5, 2016.12.01.

Y. Nagata, K. Nakamura, D. Wang, T. Namihira and H. Akiyama, "Effects of Wire Diameter on Pulsed Streamer Discharge Using Wire-Plate Electrode", 21th International Conference on Gas Discharges and their Applications (GD2016), pp.385-388, Nagoya, Japan, 2016.9.11-16.

A. Ogasawara, J. Han, D. Wang, T. Namihira, M. Sasaki, H. Akiyama, and P. Zhang, "Adsorption Effect on Toluene Removal Using Nanosecond Pulsed Discharge Plasma Assisted with MnOx Catalysts", 21th International Conference on Gas Discharges and their Applications (GD2016), pp.477-480, Nagoya, Japan, 2016.9.11-16.

T. Yamaguchi, T. Matsuoka, D. Wang, T. Namihira, and H. Akiyama, "Comparison of Atmospheric Pressure Plasma Jet by AC and Pulse Source", 21th International Conference on Gas Discharges and their Applications (GD2016), pp.521-524, Nagoya, Japan, 2016.9.11-16.

T. Miyazaki, T. Yamaguchi, T. Namihira, D. Wang, H. Akiyama, "Development of High Voltage Microsecond Pulse Charger Using Si-Thyristor for Nanosecond Pulse Discharge System", 21th International Conference on Gas Discharges and their Applications (GD2016), pp.529-532, Nagoya, Japan, 2016.9.11-16.

S. Kori, J. Han, A. Ogasawara, D. Wang, T. Namihira, H. Akiyama, "Optimizing Reactor Design for Ozone Generation Using Nanosecond Pulsed Discharge Plasma by TAGUCHI Method", 21th

International Conference on Gas Discharges and their Applications (GD2016), pp.533-536, Nagoya, Japan, 2016.9.11-16.

H. Sato, S. Matsumoto, T. Namihira, D. Wang and H. Akiyama, "Positive and Negative Polarities of Nanosecond Pulsed Discharge in Compressed Air", 21th International Conference on Gas Discharges and their Applications (GD2016), pp.545-548, Nagoya, Japan, 2016.9.11-16.

R. Tamura, D. Wang, T. Namihira, H. Akiyama, "Effects of Initial Ozone Concentration on Ozone Generation Characteristics Using Nanosecond Pulsed Discharge", 21th International Conference on Gas Discharges and their Applications (GD2016), pp.553-556, Nagoya, Japan, 2016.9.11-16.

S. Kodama, S. Matsumoto, D. Wang, T. Namihira, and H. Akiyama, "Fundamental Properties of Organic Acid Treatment in Water Droplets by a Nanosecond Pulsed Discharge in Atmospheric Oxygen", 21th International Conference on Gas Discharges and their Applications (GD2016), pp.557-560, Nagoya, Japan, 2016.9.11-16.

S. Kodama, S. Matsumoto, D. Wang, T. Namihira, H. Akiyama, "Persistent organic pollutants treatment in wastewater using nano-seconds pulsed non-thermal plasma", 10th International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology and Sustainable Energy, Florianopolis, Brazil, O-7, 2016.09.01-05.

H. Sato, K. Fujii, T. Namihira, D. Wang, H. Akiyama, "Ozone generation by nanoseconds pulsed discharge in compressed air", 10th International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology and Sustainable Energy, Florianopolis, Brazil, O-3, 2016.09.01-05.

H. Sato, K. Fujii, D. Wang, T. Namihira, H. Akiyama, "Positive and Negative Pulsed Discharge Generated by a ns Pulsed-Power in Compressed Air", 2015 Korea-Japan Joint Symposium on Electrical Discharge and HV Engineering, O-031, Mokpo, Korea, 2015.11.19-20.

S. Kodama, S. Matsumoto, D. Wang, T. Namihira, H. Akiyama, "The Effective Treatment of Persistent Organic Pollutants in Wastewater Spray by Nanoseconds Pulsed Discharge in Air", 2015 Korea-Japan Joint Symposium on

Electrical Discharge and HV Engineering, O-025, Mokpo, Korea, 2015.11.19-20.

J. Han, A. Ogasawara, J. Wang, D. Wang, T. Namihira, M. Sasaki, H. Akiyama and P. Zhang, "Air Pollution Control Using Nanoseconds Pulsed Discharge Plasma", The 4th International Conference on Environmental Simulation and Pollution Control, pp.366-367, Beijing, China, November 2-3, 2015.

S. Kodama, S. Matsumoto, D. Wang, T. Namihira, H. Akiyama, "Water pollution control using nanoseconds pulsed discharge", The 4th International Conference on Environmental Simulation and Pollution Control, pp.368-369, Beijing, China, November 2-3, 2015.

J. Han, A. Ogasawara, J. Wang, D. Wang, T. Namihira, M. Sasaki, H. Akiyama and P. Zhang, "Dependence of MnOx Catalyst Position on Toluene Decomposition using Nanosecond Pulsed Discharge Plasma", ICRP-9/GEC-68/SPP-33, KW1.00007, Hawaii, USA, October 12-16, 2015.

K. Nakamura, T. Okuyama, D. Wang, T. Namihira and H. Akiyama, "Dependence of streamer density on electric field strength on positive electrode", ICRP-9/GEC-68/SPP-33, OR3.00006, Hawaii, USA, October 12-16, 2015.

Y. Nakase, Y. Fukuchi, D. Wang, T. Namihira, H. Akiyama, "Characteristics of 2-heptanone decomposition using nanosecond pulsed discharge plasma", ICRP-9/GEC-68/SPP-33, NR4.00003, Hawaii, USA, October 12-16, 2015.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

王斗艶(WANG, Douyan)

熊本大学・パルスパワー科学研究所・准教授

研究者番号: 30508651