

機関番号：12608  
 研究種目：基盤研究（B）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20360123  
 研究課題名（和文） 気液二相流プラズマによる水中有機フッ素化合物の完全分解  
 研究課題名（英文） Complete Decomposing of Perfluoro Compounds in Solution Using Gas-Liquid Two-Phase Plasma  
 研究代表者  
 安岡 康一（YASUOKA KOICHI）  
 東京工業大学・大学院理工学研究科・教授  
 研究者番号：00272675

## 研究成果の概要（和文）：

世界的に使用・排出規制が進む難分解有害有機フッ素化合物であるペルフルオロオクタン酸およびペルフルオロオクタンスルホン酸を、気泡内プラズマによって完全分解できることを実証した。初期濃度 50 mg/L、処理液量 20～100 mL の条件で、消費電力 10 数 W の気泡内プラズマを作用させると、3 時間から 8 時間で上記有機フッ素化合物は完全分解し、その時の分解速度、エネルギー効率とともに他方式に比較して大幅に高い値を示すことがわかった。

## 研究成果の概要（英文）：

Plasmas in bubbles have successfully demonstrated energy-efficient and fast decomposition of perfluorocarbons; such as perfluorooctanoic acid and perfluorooctanesulfonic acid, which are environmentally harmful and persistent substances. 20~100 mL solutions at 50 mg/L concentration of perfluorocarbons were completely decomposed after 3~8 hours of operation with the plasma generated in bubbles. Higher decomposing rate and energy-efficiency were obtained compared with other reported methods.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	12,100,000	3,630,000	15,730,000
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：電気機器，有機フッ素化合物，プラズマ，気泡内プラズマ

## 1. 研究開始当初の背景

有機フッ素化合物である PFOA ( $C_7F_{15}COOH$ ) や PFOS ( $C_8F_{17}SO_3H$ ) は、撥水・防水剤、潤滑剤、界面活性剤、表面処理剤など極めて多岐に使用されてきたが、環境への蓄積や生体に対する毒性が問題化し、アメリカ・EU・我が国をはじめ各国で、生産中止や使用・排出規制が進んでいる。このため完全分解技術の確立が急務であるが、研究当初は光触媒などを

使った光化学反応や超音波利用の分解処理技術が提案され始めた状況であり、これらの処理方式は、エネルギー効率が低く、処理時間が長い、また添加物が必要などの課題があった。

水中プラズマ方式は本質的に添加物が不要であることから、有機フッ素化合物の完全分解が実現できれば理想的な分解処理技術となり得る。提案時点での実現可能性は未知

であったが、提案者らは水中プラズマ発生方式に多くの経験と分解処理データの蓄積があることから、課題の解決は可能と予測した。

## 2. 研究の目的

本研究は「気液二相流プラズマによる水中有機フッ素化合物の完全分解」と題し、気泡内に生成したプラズマによって処理液界面で有機フッ素化合物を完全分解することを目的とする。同時に気体、液体、プラズマの三相境界領域における反応物理について知見を得、新たな学際領域の創成を第二の目的とする。

## 3. 研究の方法

世界規模で広く使用される難分解有害有機フッ素化合物であるペルフルオロオクタン酸 (PFOA,  $C_7F_{15}COOH$ )、また更に分解が困難なペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS,  $C_8F_{17}SO_3H$ ) を対象として、水中気泡内プラズマによる分解研究を進めた。次に示す項目について、実験的に研究を進めた。

### (1) 分解に最適リアクタ構造の調査

これまでの研究実績から、2種のプラズマリアクタ、すなわち(A)2枚の誘電体間に処理液を満たして処理液内に気泡を形成し、この中にパルスバリアプラズマを生成する方式、(B)処理液中に単一気泡を形成し、この中にパルスあるいは直流プラズマを生成する方式、を比較検討する。

### (2) 実用的な濃度の PFOA, PFOS の完全分解

処理液濃度は 10~100 mg/L の範囲で調整する。PFOA および PFOS を液体クロマトグラフ質量分析計で計測するとともに、分解過程で処理液中に遊離するフッ素イオン濃度を計測する。

### (3) 分解副生成物の測定と分解過程の解析

PFOA の分解過程で生ずる炭素鎖数の短い副生成物を定量評価する。この結果をもとに、分解過程を推定する。

### (4) 他方式との比較とプラズマ方式の分析

プラズマ処理方式の分解特性をまとめ、他の分解方式との比較を通して、その有利性を検証する。また新たな研究領域の可能性を探る。

## 4. 研究成果

### (1) 分解リアクタ構造の決定

有機フッ素化合物を含む処理液は導電性を示すが、分解が進むとともに遊離したフッ素イオンによって処理液導電率は増加する。このとき、複数個の気泡と処理液とに並列に電圧を加える上記リアクタ(A)方式では、処理液中を流れる電流量が増加し、処理効率が

低下すること、急峻なパルス電圧が必要であることが判明した。一方で図1に示す単一気泡内にプラズマを発生する(B)方式では、処理液導電率の変化によらず常に電極と気泡界面間にプラズマが発生すること、パルス電圧、直流電圧ともに効率よく有機フッ素化合物を分解できることがわかった。この結果、単一気泡内にプラズマを生成する方式が最適リアクタ構造であると判断した。

図1は構造断面図を示し、処理液とガス室とを厚さ数 100  $\mu m$  のセラミックス板で仕切り、セラミック板中央部にあけた直径数 100  $\mu m$  の細孔から処理液中に酸素などのプラズマガスを 50~100 sccm 程度流し気泡を形成した。細孔下部には金属電極を配置して、ここに数 kV の高電圧を加えると、気泡内にプラズマが生成される。処理液は接地電位のため、プラズマは金属電極と気泡内面間に発生する。気泡は 30~40 ms 程度でセラミック板から離脱し、新たな気泡が生成されるが、プラズマは連続して生成される。

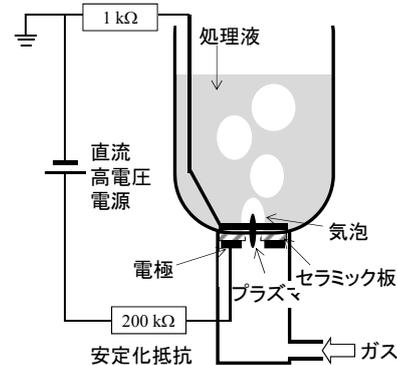


図1 単一気泡内プラズマ方式

図2は、直流電圧でプラズマを発生させた場合の電圧電流波形を示す。気泡形状の変動やプラズマ発生位置の変動により電圧電流波形に振動が観測されるが、長時間の安定動作が可能である。

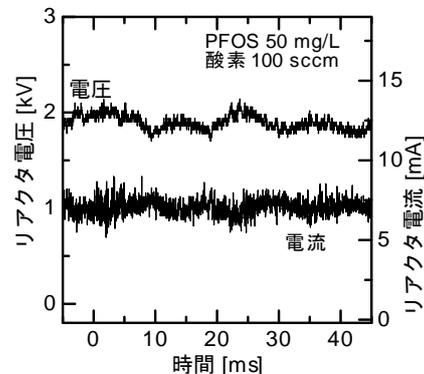


図2 プラズマ電圧電流波形

図3は露光時間 250  $\mu s$  の ICCD カメラで捉えた気泡内直流プラズマの写真で、酸素ガス

を使用している。プラズは細孔下部の電極から発し、気泡内面で終端している。当初、気泡内面に沿ってプラズマは進展すると予測していたが、実際にはプラズマは気泡を貫くように生成していることが分かった。なお、プラズマ電流の増加とともにプラズマ長は増加する。またプラズマ進展経路は、処理液導電率の影響を受け、導電率が低い場合はガス流の方向に沿って進展するが、導電率が増加するに従い、気泡内面までの距離が最短となる経路に沿って発生することが分かった。

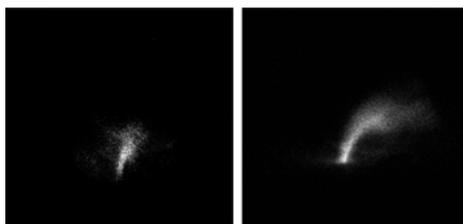


図3 気泡内直流プラズマ写真

(2) PFOA, PFOS の分解結果

処理液中の PFOA 初期濃度 50 mg/L, 処理液量 20 mL の条件で、一定電流 10 mA でプラズマ処理したときの結果を図 4 に示す。消費電力は 10 数 W であるが、3 時間後に PFOA は、ほぼ 100% 分解したことがわかる。なお図 4 横軸の投入エネルギーとはプラズマと処理液での電力消費を時間積分した値である。なお、PFOA は  $C_7F_{15}COOH$  で表される炭素差数 7 の化合物であり、PFOA 分解の過程では炭素差数の短い物質も生成されるため、PFOA 濃度の測定のみでは、完全分解したことは証明できない。

これに対し、処理液中のフッ素イオン濃度は、PFOA および短鎖も含めて有機フッ素化合物から離脱したフッ素を示している。図 4 の右縦軸は、処理液中のフッ素イオン量が PFOA に含まれていたフッ素イオン量の何%に相当するかを示す値であり、PFOA 量がほぼ 0 となる 3 時間後に、フッ素離脱率もほぼ 100% となったことが分かる。この結果より PFOA は気体状のフッ素化合物などを形成することなく、処理液中で完全分解したと判定することができる。

PFOA よりも更に難分解であるとされる PFOS についても、同様に分解処理を行った。この場合は、約 8 時間処理で PFOS 濃度はほぼ 0 になったが、フッ素離脱率は 70% 程度であった。このため 8 時間処理後にも短鎖の有機フッ素化合物が処理液中に存在することが予測される。

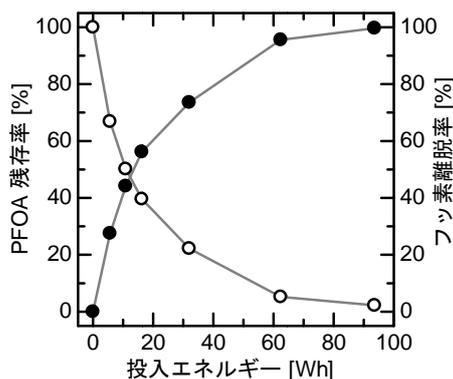


図4 PFOA 分解とフッ素離脱率

(3) 分解副生成物の測定と分解過程の解析

分解副生成物については、液体クロマトグラフ質量分析計 (外部委託含む) により定量した。図 5 に、処理時間に対する分解副生成物のモル濃度を示す。計測した分解副生成物は、炭素差数が 1~6 の全ての副生成物である。分解処理開始直後は C6 や C5 などの炭素鎖差数の大きい化合物が多く観測される。炭素鎖数 1, 2, 3 などの短い副生成物量は小さい。なお、PFOA 初期濃度は約 100  $\mu\text{mol/L}$  であるので、分解副生成物のピーク量は PFOA に比較して大幅に小さい。処理液中に生じたこれらの副生成物は、全ての種類において時間とともに減少して行くことから、図 4 で述べたように完全分解に至ると考えられる。なお、図 4 で処理開始直後は PFOA が急速に減少し、その後現象割合が低下しているが、これは投入エネルギーの増加 (消費電力はほぼ一定のため時間の経過と等価) とともに分解副生成物量が増加し、プラズマはそれらの分解にも使われるため、PFOA そのものの減少率は低下したと考えられる。

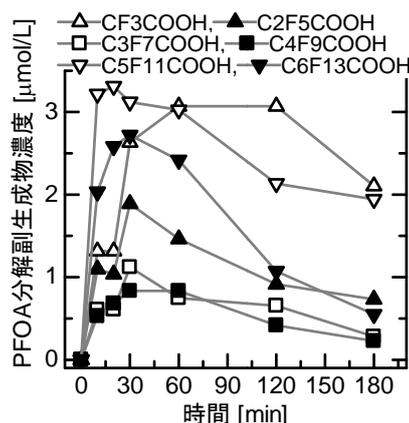
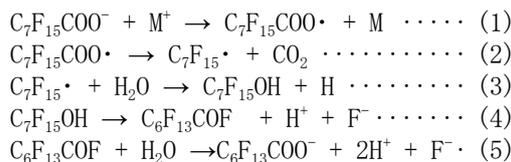


図5 PFOA 分解副生成物濃度

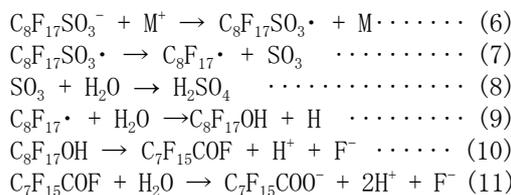
プラズマの作用による PFOA の分解過程は以下のように推定される。電極に加えた電圧は正極性であり、プラズマと処理液が接する界面は陰極に相当する。よって処理液界面に

は正イオンが衝突する可能性が高い。よってプラズマの効果は式(1)に示すように、 $M^+$ と記載した。また、PFOAは処理液中では電離しているため、(1)式のように負イオン( $C_7F_{15}COO^-$ )で示している。さらに、PFOAやPFOSは界面活性特性を示すので、気泡界面に多く存在していると考えられ、正イオンが衝突して作用する可能性は妥当と考えている。

プラズマによって、PFOAは $C_7F_{15}COO\cdot$ ラジカルに変化し、この物質は(2)式のように脱炭酸反応を起こして $CO_2$ を生成する。この結果生じたフッ化炭素ラジカル $C_7F_{15}\cdot$ は水分子と反応してフッ化炭素アルコール $C_7F_{15}OH$ に変化するが、この物質は不安定であるため、(4)式に示すように炭素鎖数が1つ少ない $C_6F_{13}COF$ に変化する。同次にフッ素イオンが離脱する。つづいて水分子との反応(5)により、PFOAと同様にカルボキシル基をもち炭素鎖数の少ない $C_6F_{13}COO^-$ が生ずる。この後は、 $C_6F_{13}COO^-$ が $M^+$ と衝突反応して、さらに炭素鎖数の少ない物質に変化し、最終的に完全分解に至ると考えられる。



一方PFOSの場合には、プラズマの作用によって(6)式のようにラジカル $C_8F_{17}SO_3\cdot$ が形成され、これが水分子と反応して三酸化硫黄が生成され、この結果(8)式の硫酸が生ずる。一方、 $C_8F_{17}\cdot$ は水分子と反応してフッ化炭素アルコールを形成するが、不安定であるため(10)式のようにフッ素が離脱し、この物質は不安定であるため(11)式の反応が進み、水分子と反応してカルボキシル基が生成される。この結果PFOA分子に変化する。



以上のように、PFOSはプラズマとの反応でPFOAおよびその他の短鎖物質になると考えられるが、副生成物も含めた分解過程の詳細と、プラズマと処理液界面での反応解明は今後とくに重要な課題である。

#### (4) 他方式との比較とプラズマ方式の分析

プラズマによるPFOA、PFOSの分解エネルギー効率は、処理液中に生じたフッ素イオン量[mg]を、投入エネルギー、すなわちプラズ

マおよび処理液で消費される電力量[kWh]で除すことで評価できる。これを脱フッ素効率[mg/kWh]と呼ぶことにする。ただし、この値はPFOA/PFOSの初期濃度や処理液量、また分解の程度によっても変化する点を了解した上で、他の研究例と比較することができる。

これまでに報告されたPFOAの分解研究例は、光触媒を添加した光化学分解、185 nm真空紫外光による光分解、 $S_2O_8^{2-}$ を添加して硫酸ラジカルを生成することによる分解、メカノケミカルによる分解、超音波キャビテーションによる分解などがある。これらのうち185 nmの真空紫外光と $S_2O_8^{2-}$ を組み合わせた分解法(初期濃度20 mg/L、処理水量1000 mL)が最も高い脱フッ素効率を示し、全フッ素量の20%が遊離した場合の効率は128 mg/kWhであった。これに対し、水中気泡内直流プラズマによるPFOA分解(初期濃度50 mg/L、処理水量50 mL)では58 mg/kWh、初期濃度500 mg/Lの場合では460 mg/kWhとなることがわかった。濃度による効率の変化は気泡界面に存在するPFOA量に応じて分解処理効率が変化することを示している。

PFOSの分解研究例はPFOAよりも少ないが、この理由としては、PFOA分解で実績のある185 nmの真空紫外光と $S_2O_8^{2-}$ などの方法ではPFOSを分解できないためである。2-プロパノール溶媒中でのPFOSの光化学分解では処理時間は9日と長く、また50%遊離時の脱フッ素効率は0.6 mg/kWhと低い。これまでに報告された中では20%遊離時に4.5 mg/kWhという報告がある。これに対して水中気泡内直流プラズマによる分解では20%遊離時に26 mg/kWhという値が得られており、他方式を1桁上回るエネルギー効率が得られる。このようにプラズマを利用した分解処理方式は、難分解物質ほど有効な手法と結論づけることができる。

また、分解過程の考察で述べたように、プラズマによる分解処理では、正イオンがその役割を担っている可能性を示した。これは気泡と処理液との界面が陰極として作用したためである。この効果を検証するため、気泡内プラズマにかえて実験の容易な処理液面上プラズマを使用した。処理液界面極性を正負に変化させると、界面極性が負の場合の方が正の場合よりも処理液中で検出されるフッ素イオン濃度が高い値を示した。また、投入エネルギーに対するフッ素イオン量[mg/kWh]で比較した場合も、正極性で50 mg/kWh程度が負極性では20 mg/kWh程度となることが初めて明らかになった。これより、処理液界面における反応の主役は正イオンであると推定できる。

## 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4件)

- ① Y. Matsui, N. Takeuchi, K. Sasaki, R. Hayashi and K. Yasuoka, Experimental and theoretical study of acetic-acid decomposition by a pulsed dielectric-barrier plasma in a gas-liquid two-phase flow, Plasma Sources Sci. Technol., vol. 20, p. 034009(7p), 2011, 査読有
- ② K. Yasuoka, K. Sasaki and R. Hayashi, An energy-efficient process for decomposing perfluorooctanoic and perfluorooctane sulfonic acids using dc plasmas generated within gas bubbles, Plasma Sources Sci. Technol., vol. 20, p. 034015(11p), 2011, 査読有
- ③ 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, International Journal of Plasma Environmental Science & Technology, vol. 4, pp. 113-117, 2010, 査読有
- ④ 佐々木 敬介, 林 竜一, 安岡 康一, 水中気泡内パルス放電による有機フッ素化合物の分解, 電気学会論文誌 A, vol. 130, pp. 985-986, 2010, 査読有

[学会発表] (計12件)

- ① 林 竜一, 竹内希, 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, 2010. 12. 18, 東京工業大学
- ② 林 竜一, 安岡 康一, 水中気泡内放電プラズマによる有機フッ素化合物の分解, 平成22年電気学会 基礎・材料・共通部門大会, 2010. 9. 13, 琉球大学
- ③ K. Yasuoka, K. Sasaki, R. Hayashi, A. Kosugi and N. Takeuchi, Degradation of Perfluoro Compounds and F- Recovery in Water, International Symposium on Non-Thermal/Thermal Plasma Pollution Control Technology & Sustainable Energy, 2010. 6. 22, Newfoundland
- ④ 安岡 康一, 水中気泡内プラズマによるラジカルの発生と利用 (招待), 日本混相流学会研究分科会, 2010. 5. 28, 東北大学
- ⑤ 佐々木 敬介, 林 竜一, 安岡 康一, 水中気泡内直流放電プラズマによる高効率水中 PFOS 分解処理, 日本化学会第 90

春季年会, 2010. 3. 29, 近畿大学

- ⑥ K. Yasuoka, Degradation Mechanisms of Persistent Compounds in Water Using Discharge Plasmas Generated Inside Gas Bubbles, International Workshop on Plasmas with Liquids, 2010. 3. 22, Matsuyama
- ⑦ 佐々木 敬介, 林 竜一, 安岡 康一, 水中気泡内直流放電による水中有機フッ素化合物の分解, 平成 22 年電気学会全国大会, 2010. 3. 17, 明治大学
- ⑧ 林 竜一, 佐々木 敬介, 安岡 康一, 水中気泡内直流放電による難分解性有機フッ素化合物の高速・高効率分解, 第 44 回日本水環境学会年会, 2010. 3. 16, 福岡大学
- ⑨ 佐々木 敬介, 林 竜一, 安岡 康一, 気液二相流内酸素放電による水中有機フッ素化合物の分解, 第 56 回応用物理学関係連合学術講演会, 2009. 3. 31, 筑波大学
- ⑩ 佐々木 敬介, 林 竜一, 安岡 康一, 気液二相流内パルスバリア放電による水中有機フッ素化合物の分解, 電気学会全国大会, 1-204, p. 251, 2009. 3. 17, 北海道大学
- ⑪ 松井 保明, 佐々木 敬介, 安岡 康一, 気液二相流プラズマリアクタを用いた水中有機物分解と分解過程の検討, 電気学会プラズマ研究会, 2008. 12. 19, 同志社大学
- ⑫ K. Yasuoka, K. Sasaki, and Y. Matsui, Pulsed Dielectric Barrier Discharge and OH Radical Formation in Gas-Liquid Two-Phase Flow for Water Purification, Int. Interdisciplinary-Symposium on Gaseous and Liquid Plasmas, 2008. 9. 5, Tohoku University

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

安岡 康一 (YASUOKA KOICHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号: 00272675