

高PFAS含有排水の 処理・分解・無害化・計測 技術の開発

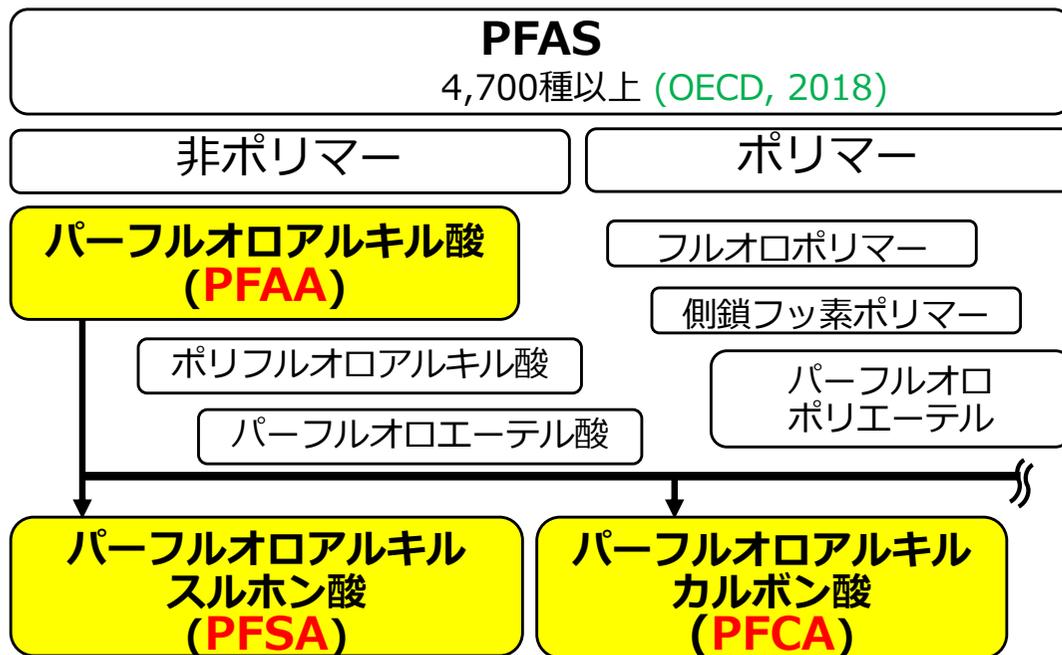
1. PFAS含有排水の実態と課題
2. PFASの熱分解技術の可能性と技術提案
3. 産業分野のPFAS排水対策で開発が必須となる項目

中央大学 教授 山村 寛

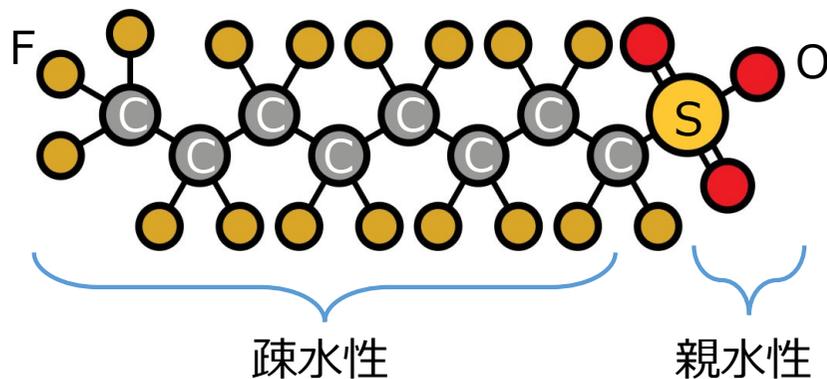
PFAS: Per- and polyfluoroalkyl substances

パーフルオロ及びポリフルオロアルキル化合物

少なくとも1つの完全にフッ素化されたメチル又はメチレン基(フッ素が結合している炭素原子にH, Cl, Br, I原子が結合していないもの)を含むフッ素化合物質



	PFSA		PFCA	
C4	PFBS	↑	PFBA	短鎖 PFAS
C5	PFPeS		PFPeA	
C6	PFHxS		PFHxA	
C7	PFHpS		PFHpA	
C8	PFOS	↓	PFOA	長鎖 PFAS
C9	PFNS		PFNA	
C10	PFDS		PFDA	
...				



特定PFASとして、PFOS、PFOA、PFHxSの塩およびそれらの関連物質が指定

残留生有機汚染物質に関するストックホルム条約(POPs条約)で、難分解性、高蓄積性、長距離移動性及び人や生物への有害性を持つものとして規制された化学物質

PFOS (C8)

- 2009年：「残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約」(POPs条約)で付属書B(製造・使用・輸出入の制限)に追加
- 2010年：「化学物質の審査および製造等の規制に関する法律」(化審法)で第一種特定化学物質(製造・輸入・使用の原則禁止)に指定

PFOA (C8)

- 2019年：POPs条約で付属書A(製造・使用・輸出入の原則禁止)に追加
- 2021年：化審法で、PFOAが第1種特定化学物質に指定

PFHxS (C6)

- 2022年：POPs条約で付属書A(製造・使用・輸出入の原則禁止)に追加



長鎖PFCA(C9-C21)が、POPs条約で規制が今後、検討されている

大多数のフッ素系冷媒、フッ素系化学製品（撥水、撥油剤、フッ素オイル）、フッ素樹脂（PTFE、PFA、PVDF等）・フッ素ゴム（FKM、FFKM等）・フッ素塗料等がPFASに含まれる

難燃性

耐熱性

耐薬品性

耐候性

誘電特性

非粘着性

低屈折率

電気絶縁性

撥水・撥油性

ガスバリア性

潤滑性

エネルギー分野：

太陽光発電、リチウムイオンバッテリー、燃料電池

**電機電子・通信分野：**

電線被覆材、プリント基板、防汚/防水コーティング、液晶材料

**医療分野：**

医療部材、保護衣/保護具、薬包フィルム、医薬品

**半導体分野：**

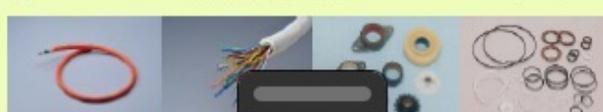
薬液配管/洗浄部材、高性能フィルター、エッチング用途、製造部材



例えば

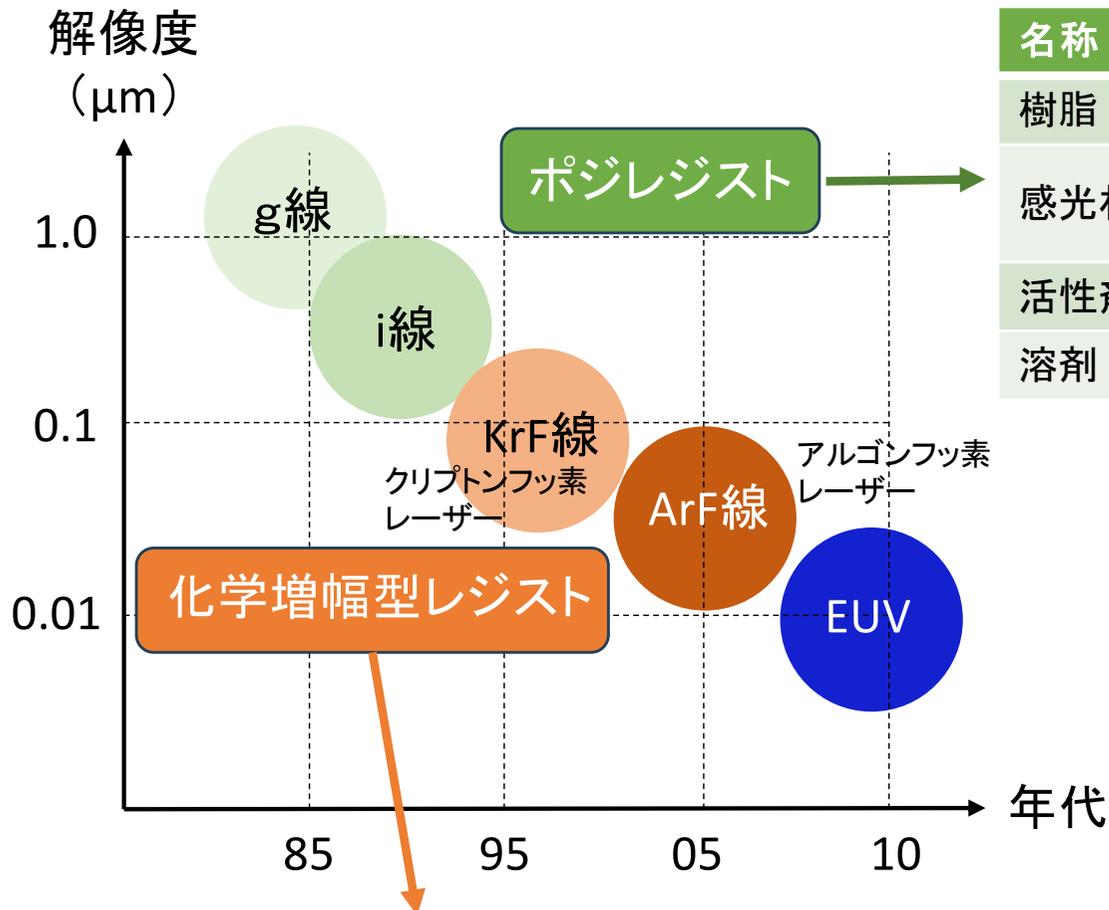
輸送(車/航空機/船)分野：

ベアリング/ガスケット/シール材、配管/ホース、電線被覆材、空調用冷媒

**建築・インフラ分野：**

塗料、冷媒、発泡剤、膜構造物

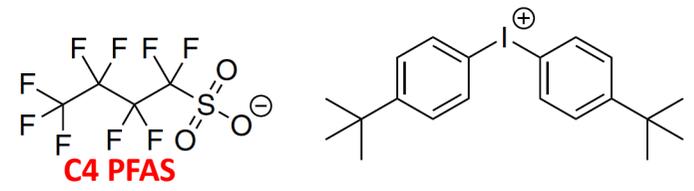




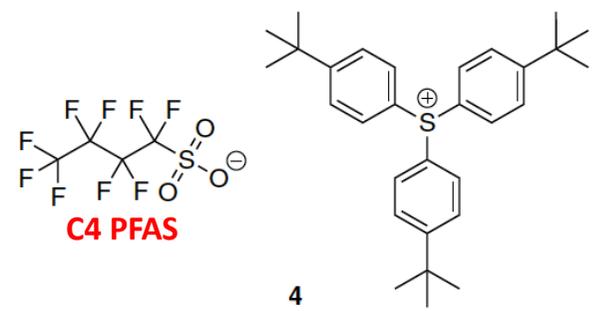
名称	主な機能	PFAS含有
樹脂	ベースポリマー	無し
感光材	光と反応して樹脂をアルカリ可溶に変化させる	無し
活性剤	膜厚均一性	有り
溶剤	溶解性	無し

名称	主な機能	PFAS含有
樹脂	ベースポリマー	無し
光酸発生材 (PAG)	光と反応して酸を生成して樹脂を脱保護させることで、アルカリ可溶に変化させる	有り
活性剤	膜厚均一性	有り
溶剤	溶解性	無し

PAG中の短鎖PFAS



ヨドニウムPAG



スルフォニウムPAG

(例) 半導体でPFAS対策が必要となる工程

① 製造工程でのPFAS対策

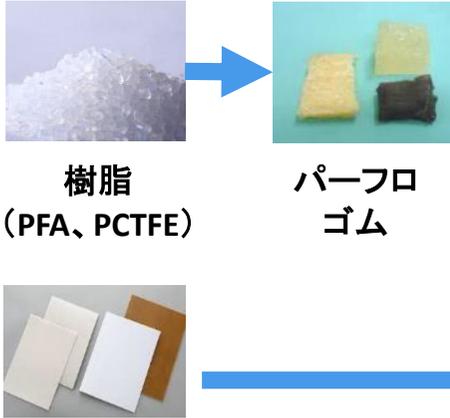
①

プロセス材料



エッチングガス エッチング薬液

設備材料



樹脂 (PFA、PCTFE) パーフロゴム

ライニングシート (PTFEなど)

樹脂成形工程でのPFAS対策 加工端材などの廃棄物対策

部品メーカー



タンクメーカー



半導体製造工程でのPFAS対策 廃液対策、廃棄装置対策

②

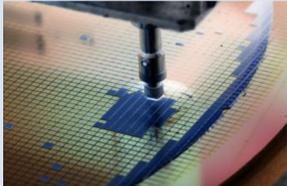
製造装置メーカー



薬液供給設備メーカー



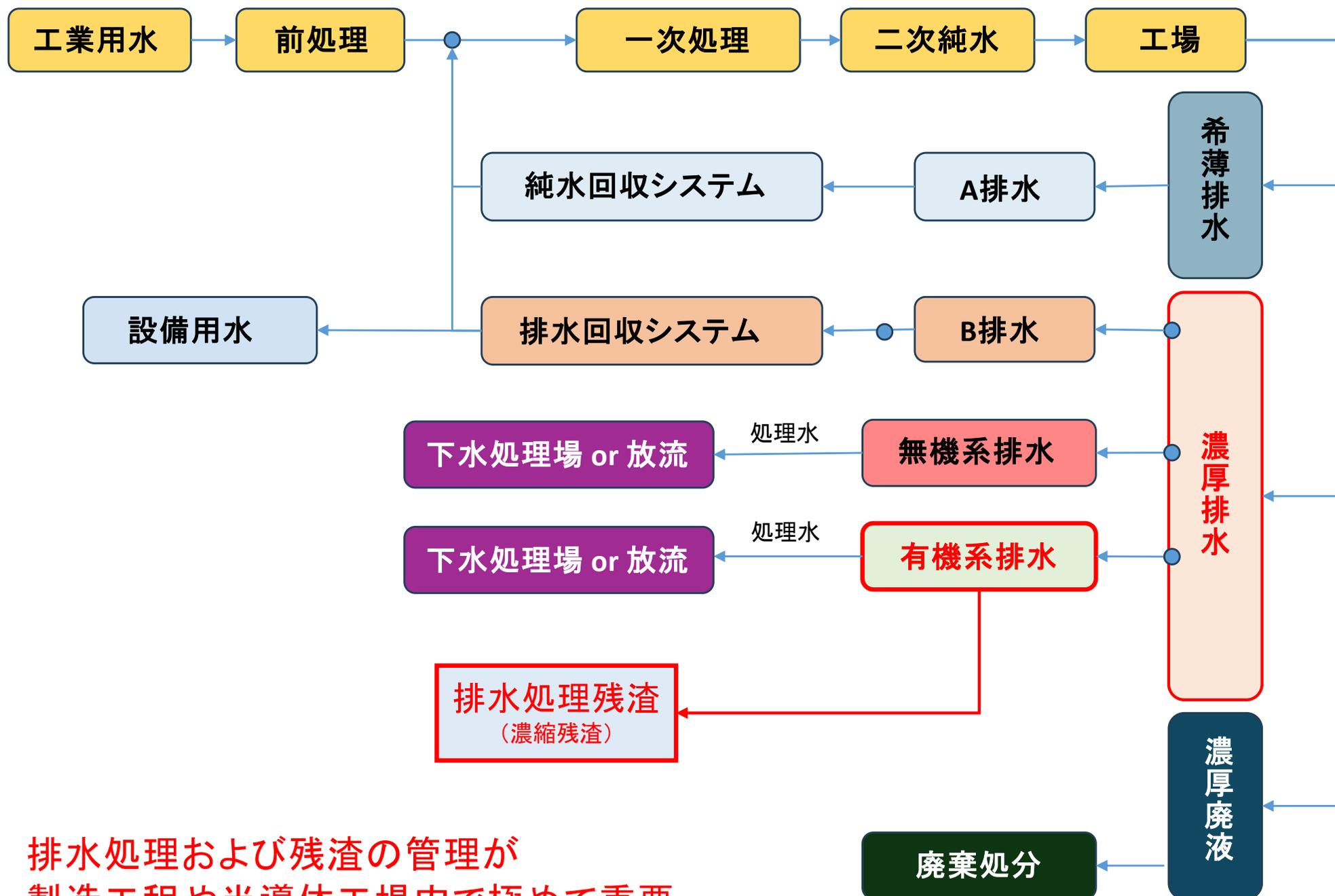
半導体メーカー



半導体メーカー



②半導体工場内の水の循環



排水処理および残渣の管理が
製造工程や半導体工場内で極めて重要

PFASの環境規制状況(日本)

2次利用禁止

2023年1月31日～2024年2月6日 PFASワーキンググループ

8

食品安全委員会 PFAS評価書

(厚生労働省HP及び環境省HPに基づき作成)

遵守義務



水道水の水質に係る基準

水質基準項目

水質管理目標設定項目

PFOS・PFOA合算 50 ng/L
(令和2年4月)

要検討項目

PFHxS
(令和3年4月)

水環境の水質に係る基準

環境基準項目

要監視項目

PFOS・PFOA合算 50 ng/L
(令和2年5月)

要調査項目

PFHxS
(令和3年3月)

測定義務



工場などからの排水に係る基準 (環境基準 x 10)

水質汚濁防止法により規定される **指定物質** (多量に排出されると人の健康や生活環境に被害を与える可能性のあるもの, 事故時の措置の対象となる) に **PFOS, PFOA**が追加 (令和5年2月)

8

国・地域	内容	
WHO	暫定ガイドライン値案	PFOS, PFOAそれぞれ : 100 ng/L 総PFAS : 500 ng/L
欧州 (EU)	規制値(2021年～) (2026年～)	総PFAS : 500 ng/L PFOA, PFOS含む20物質合計 : 100 ng/L
ドイツ	目標値	PFOS, PFOAそれぞれ : 100 ng/L
	規制値(2026年～) (2028年～)	PFOA, PFOSなど20物質合計 : 100 ng/L PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS合計 : 20 ng/L
デンマーク	規制値(2022年～)	PFOS, PFOA, PFNA, PFHxS合計 : 2 ng/L
米国	目標値	PFOS、PFOAそれぞれ : 0 ng/L PFHxS、PFNA、GenXそれぞれ : 10 ng/L PFHxS、PFNA、GenX、PFBS合計のハザード比が1
	規制値(2024年～)	PFOS、PFOAそれぞれ : 4 ng/L PFHxS、PFNA、GenXそれぞれ : 10 ng/L PFHxS、PFNA、GenX、PFBS合計のハザード比が1

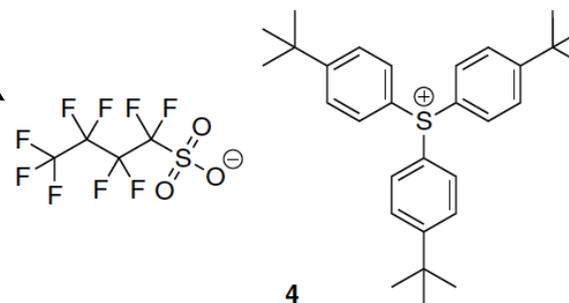
廃棄物規制: 資源保護回復法(RCRA法)の有害成分として、以下のPFASを提案

EPA (PFOA、PFOS、PFBS、GenX、PFNA、PFHxS、PFDA、PFHxA、PFBA)

欧州 (EU)	規制値(2021年～) (2026年～)	総PFAS : 500 ng/L PFOA,PFOS含む 20物質 合計 : 100 ng/L
---------	-------------------------	---

	Carboxylic Acid	Sulfonic Acid
C4	PFBA	PFBS
C5	PFPeA	PFPeS
C6	PFHxA	PFHxS
C7	PFHpA	PFHpS
C8	PFOA	PFOS
C9	PFNA	PFNS
C10	PFDA	PFDS
C11	PFUmDA	PFUuDS
C12	PFDoDA	PFDoDS
C13	PFTTrDA	PFTTrDS

短鎖PFASへの対応も、必要となる！





どのようにPFASを処理・廃棄するか？

活性炭吸着
イオン交換
RO膜処理

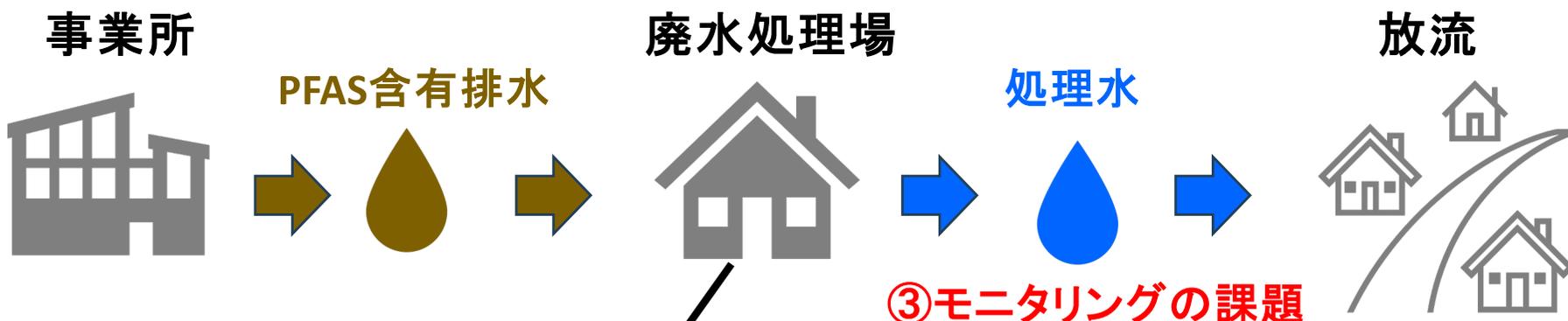
USEPA
PFAS処理方法のガイドライン



水道技術研究センター
水道におけるPFASの
処理技術等に関する資料集



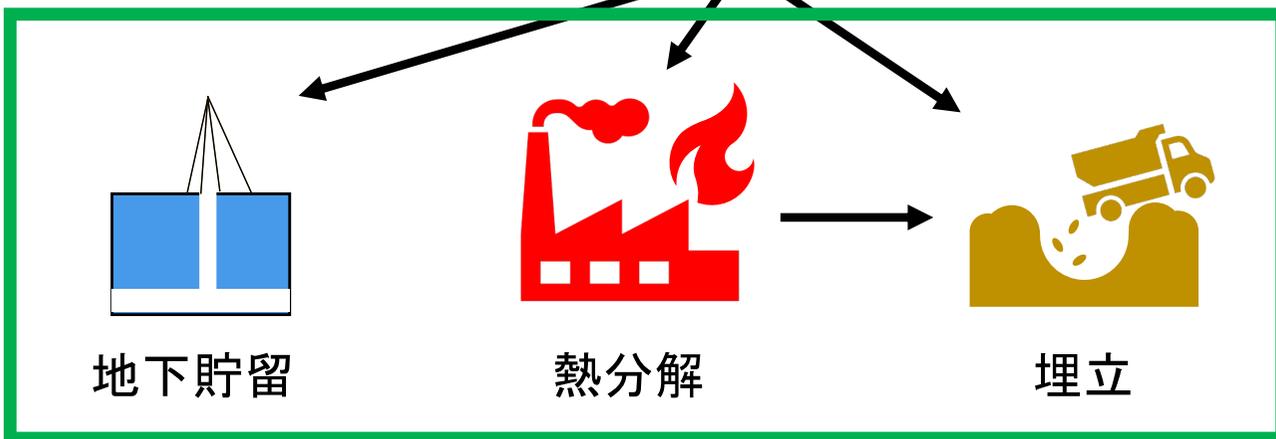
①短鎖PFCA処理の課題



③モニタリングの課題

濃縮残渣
吸着メディア

②PFASの破壊・廃棄技術の課題

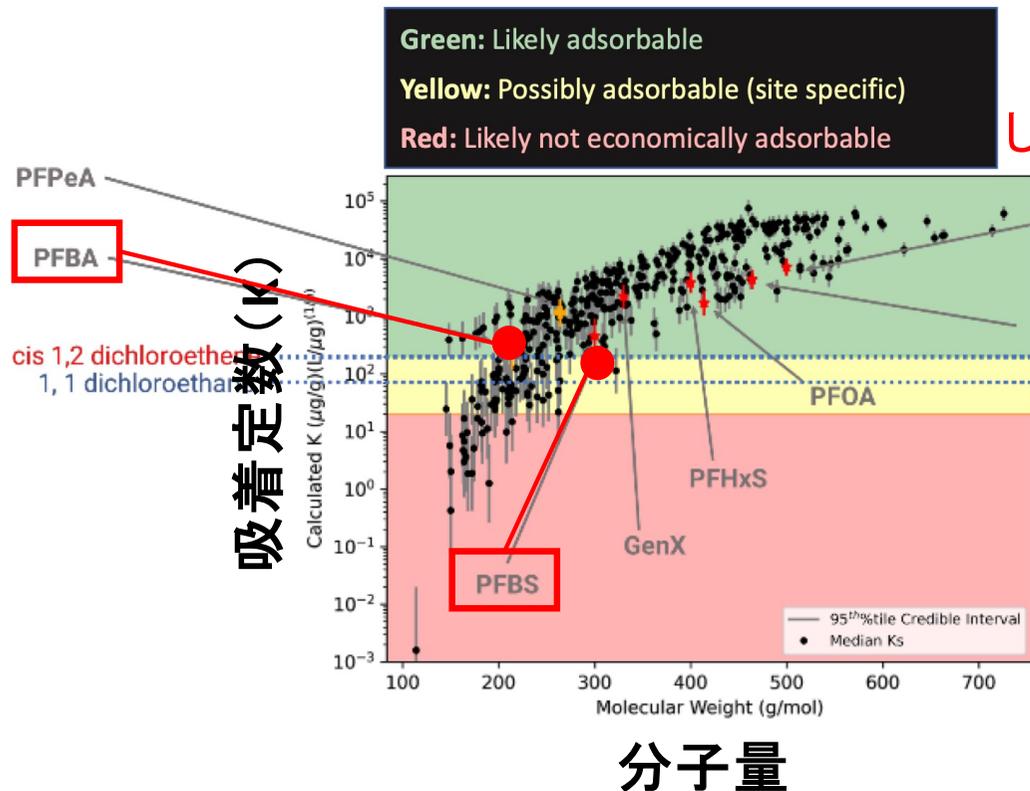


① 短鎖PFAS処理の課題（活性炭およびイオン交換）

「活性炭」と「イオン交換」による短鎖PFASの処理性

GAC、IXでは、長鎖PFASほど除去率が高い(破過時間長い)傾向が観察されている

Very limited rule of thumb:
"Longer chain PFAS adsorb better to GAC"



吸着しやすい

吸着しにくい

Journal of Water Process Engineering 53 (2023) 103691 [Link to journal article](#)

Journal of Water Process Engineering

Polanyi adsorption potential theory for estimating PFAS treatment with granular activated carbon

Jonathan B. Burkhardt^{a,*}, Adam Cadwallader^b, Jonathan G. Pressman^c, Matthew L. Magnuson^d, Antony J. Williams^d, Gabriel Sinclair^e, Thomas F. Speth^a

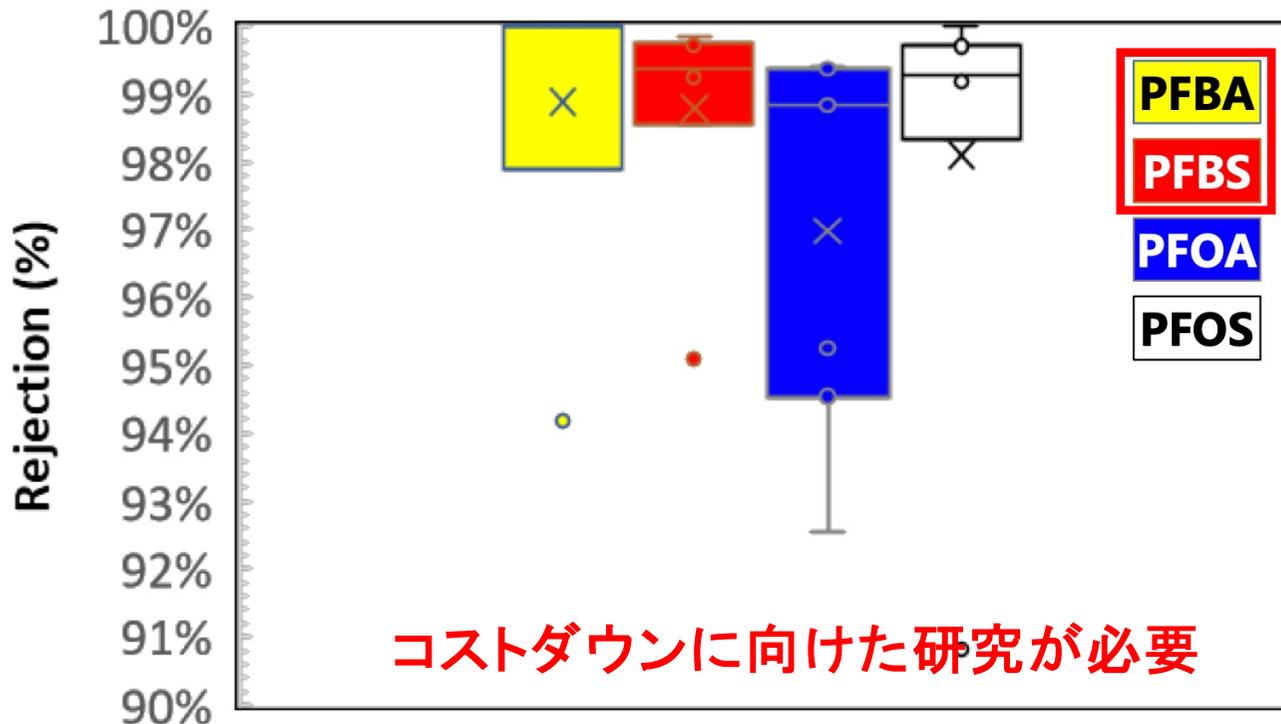
Recent Publication 428 PFAS evaluated

- Vast majority (400+) had no granular activated carbon (GAC) treatment information available.
- Suggests 76-87% of the PFAS could be cost-effectively removed by GAC – 30 of 31 PFAS analyzed by EPA Methods 533 and 537.1.
- Additional PFAS can be added.

C4は、活性炭やイオン交換による除去が経済的に難しいことが明らかになっている

① 短鎖PFAS処理の課題（膜処理）

「膜処理」による除去率

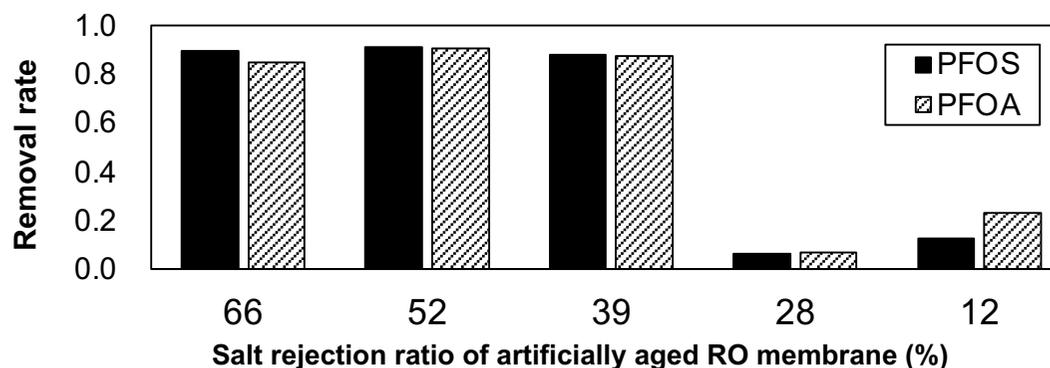


膜処理であれば、C4でも高い除去率を達成できる

カスケード膜を利用した例

ISO/TC 282/SC 3/WG 2

脱塩率が低下した使用済みのRO膜でも、十分にPFASの除去が可能であることを確認済み
(トータルコスト 1/4に)

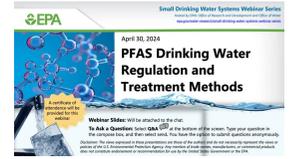


Hiroe Y., Rejection of PFOA and PFOS by severely chlorine damaged RO Membrane with different salt rejection ratios.

どのようにPFASを処理・廃棄するか？

活性炭吸着
イオン交換
RO膜処理

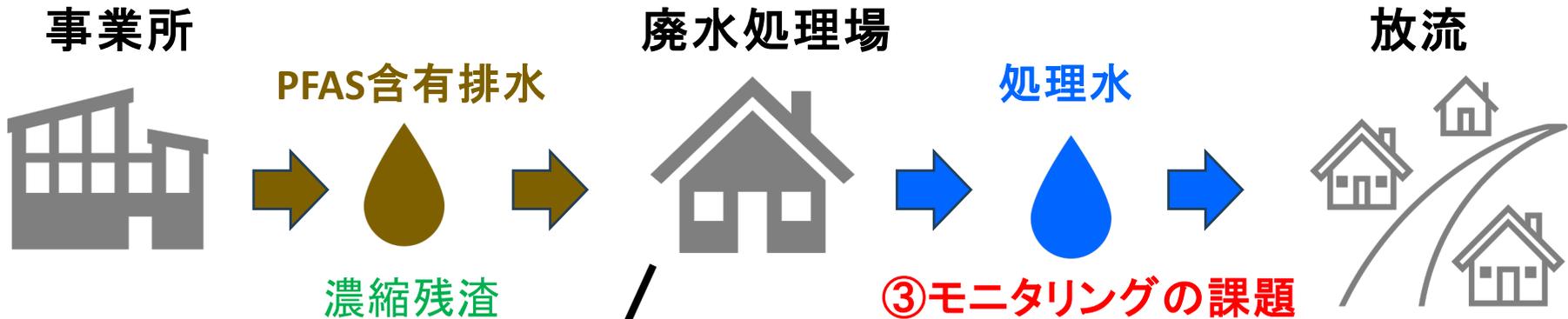
USEPA
PFAS処理方法のガイドライン



水道技術研究センター
水道におけるPFASの
処理技術等に関する資料集



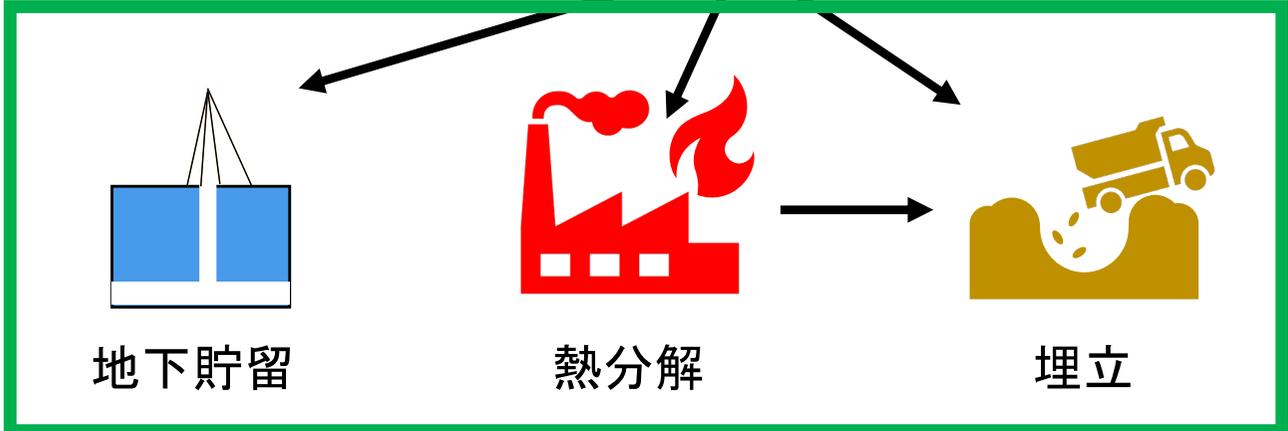
①短鎖PFCA処理の課題



濃縮残渣
吸着メディア

③モニタリングの課題

②PFASの破壊・廃棄技術の課題



② PFASの破壊・廃棄技術の課題 ～ 残渣処分方法

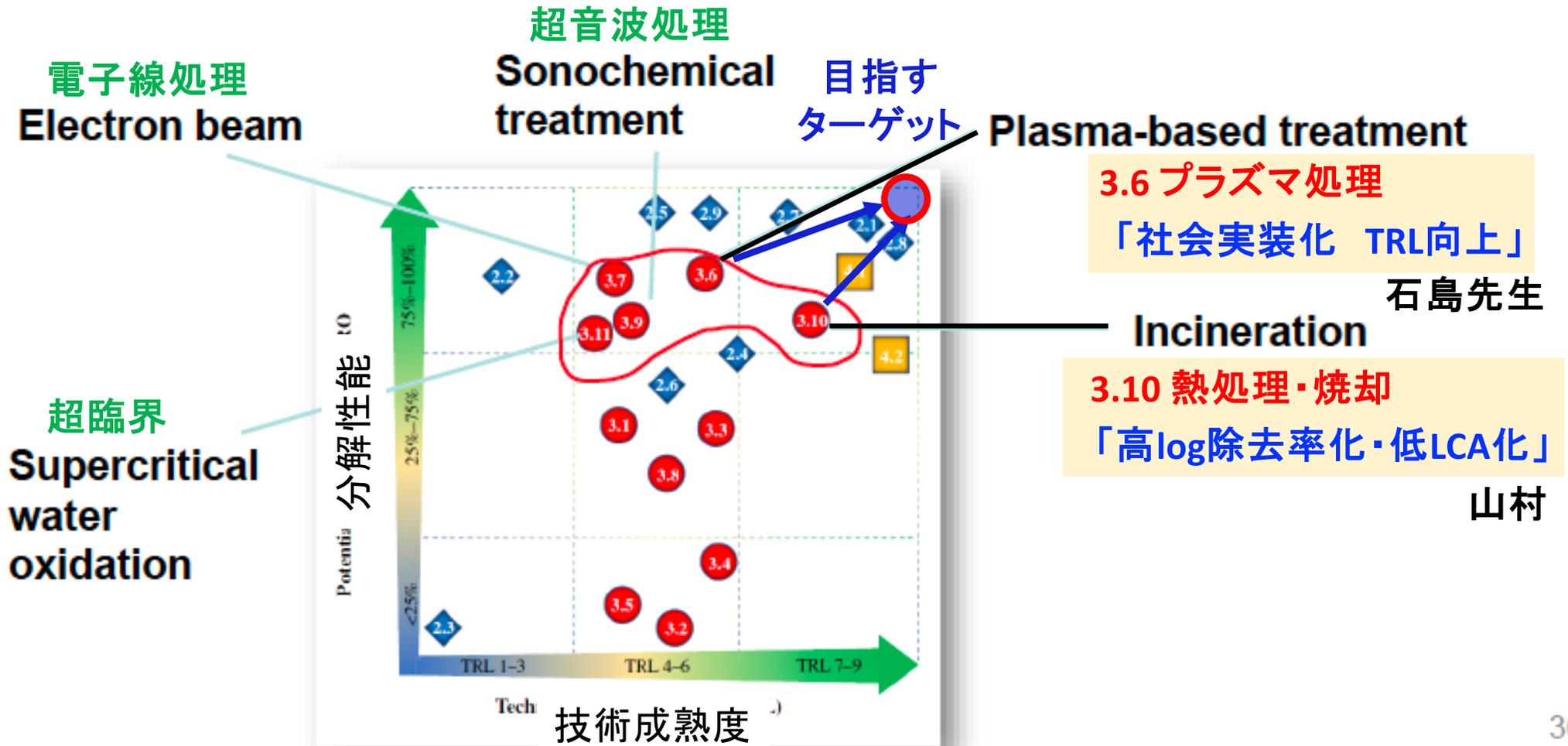
処理	残渣	破棄/処分
粒状活性炭	使用済みGAC 2wt% (0.02 g/g-AC)	<ul style="list-style-type: none"> 再活性化 <ul style="list-style-type: none"> - 米国では4基の商業再生炉が稼働 - 乾燥→脱着→熱分解→酸化で再生される - マルチハーネス炉やロータリーキルン炉 + アフターバーナー - 低温(150-700°C)でもPFASを分解可能な研究例あり 焼却 <ul style="list-style-type: none"> - 1100°C 2秒で破壊される - 焼却炉、セメントキルン、軽量骨材キルン、商業用ボイラ - フッ素化した不完全燃焼成分(PIC)の生成が課題 埋立 <ul style="list-style-type: none"> - 高温で再溶出が加速
イオン交換	使用済み樹脂 10wt% (0.1 g/g-IX)	<ul style="list-style-type: none"> 焼却 <ul style="list-style-type: none"> - GACと同様 埋立 <ul style="list-style-type: none"> - 高温で再溶出が加速
短鎖PFAS処理に有効		
RO/NF	濃縮水	<ul style="list-style-type: none"> 処理技術の選択肢なし

カルシウムやアルミナを混合することでPFASの熱分解に必要なエネルギーを削減できる
 中程度の温度(200-900°C)で酸化カルシウムおよび水酸化カルシウムとPFASの相互作用を調査し、カルシウムが比較的低温でPFASの分解とフッ素の捕獲を促進する疑似触媒効果を示した。

② PFASの破壊・廃棄技術の課題 ～RO残渣処分

1,000～100,000 ng/Lにまで濃縮されたRO残渣を完全に無機化する必要がある

Defluorinating PFAS can be accomplished with an array of technologies.



泡消火剤の焼却(熱処理)による分解

- 短鎖の分解率が長鎖と比較して低い
- 1090°C以上で4log以上の分解率達成

Temperature, (°C)	Flame	1180	1090	970	870	810
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
PFBA	99.9958	99.9725	99.9978	99.8443 ^b	98.3336 ^b	45.7362
PFPeA	99.9993	99.9971	99.9996	99.9876 ^b	99.9372 ^b	94.0300
PFHxA	99.9997	99.9984	99.9998	99.9925	99.9678	95.6188
PFHpA ^a	99.9997	99.9984	99.9997	99.9965	99.9566	96.3086
PFOA	99.9996	99.9978	99.9981	99.9938 ^b	99.9663 ^b	97.9522
PFBS ^a	>99.9999	>99.9999	>99.9999	>99.9999	99.9996	99.9704
PFPeS	>99.9999	>99.9999	>99.9999	>99.9999	99.9996	99.9671
PFHxS	>99.9999	>99.9999	>99.9999 ^b	>99.9999 ^b	99.9997	99.9768
PFHpS	>99.9999	>99.9999	>99.9999	>99.9999	99.9996	99.9766
PFOS	>99.9999 ^b	>99.9999	>99.9999 ^b	>99.9999 ^b	99.9997	99.9751



② PFASの破壊・廃棄技術の課題 ～熱処理の可能性

2次利用禁止

- 有害廃棄物として処分した場合（焼却炉、セメントキルン、軽量骨材キルン、商業ボイラ）

有害廃棄物の種類	1トン当たりのコスト(\$)	1トン当たりのコスト(¥)
液体、スラッジ、固形物 (ハロゲン系)	1,300-1,889	19万円-28万円
液体、スラッジ、固形物 (ノンハロゲン系)	381-1,040	5.7万円-15.6万円

- 飲料水処理残渣の廃棄/再活性化費用例

方法	廃棄費用 (\$/1トン)	廃棄費用と交換メディア (\$/1トン)	合計 (¥/1トン)
オフサイトで 再活性化されたGAC	0	790	12万円
埋立による廃棄	30	1,068	16万円
焼却処分	580	1,622	24万円

熱処理の低温化＋高分解率化を両立しうる新技術の開発が必要

提案：おが屑混合PFAS濃縮水の2段階 超高温炭化处理

- 活性炭
- イオン交換樹脂
- RO濃縮水

カルシウムや
アルミナを混合

粉殻

(含水率 10%)

特徴

- 触媒による分解温度の低温化
- 粉殻混合による自燃化
- 2段階反応による精密制御
- 炭化剤の吸着剤利用

低LCA化！
高分解率化！



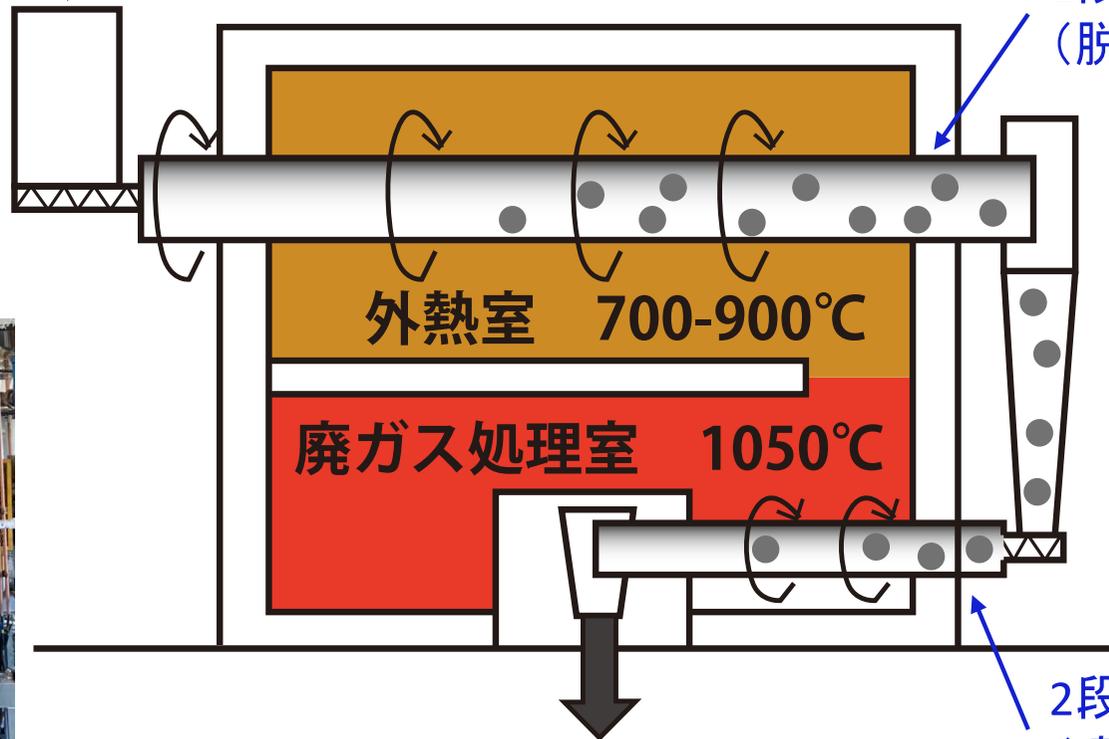
100kg/m³



190kg/m³

おが屑の圧密パッキング

含水率 40% で自燃



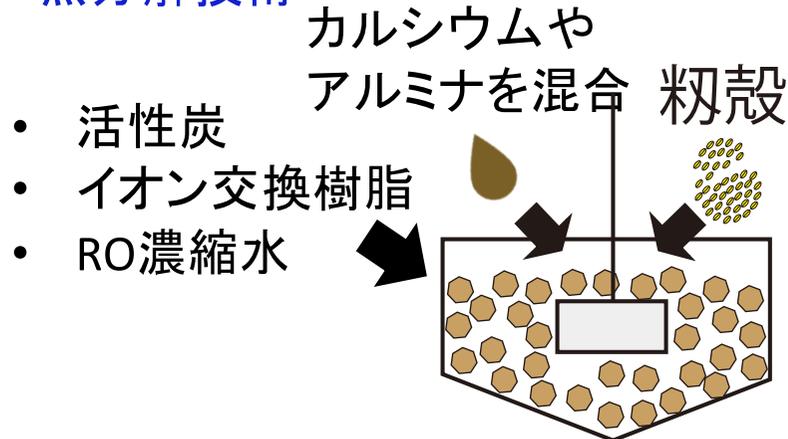
1段階
(脱着)

2段階
(熱分解→酸化)



2段階 超高温炭化技術の研究課題

【課題1】 液体濃縮残渣の熱分解技術



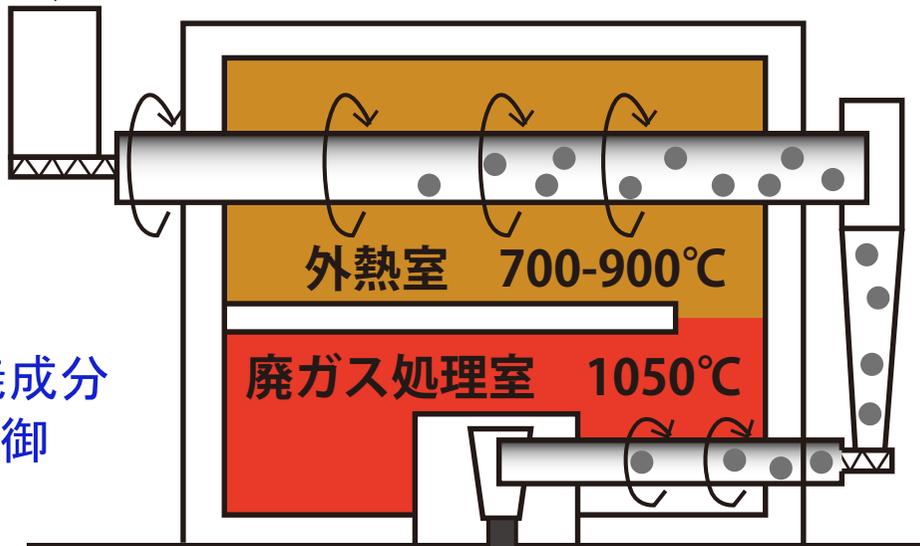
【課題5】 2段階超高温炭化のLCAおよびLCC評価

【課題6】 PFAS除去に適した炭化物・再生炭生産技術

含水率 40%で自燃

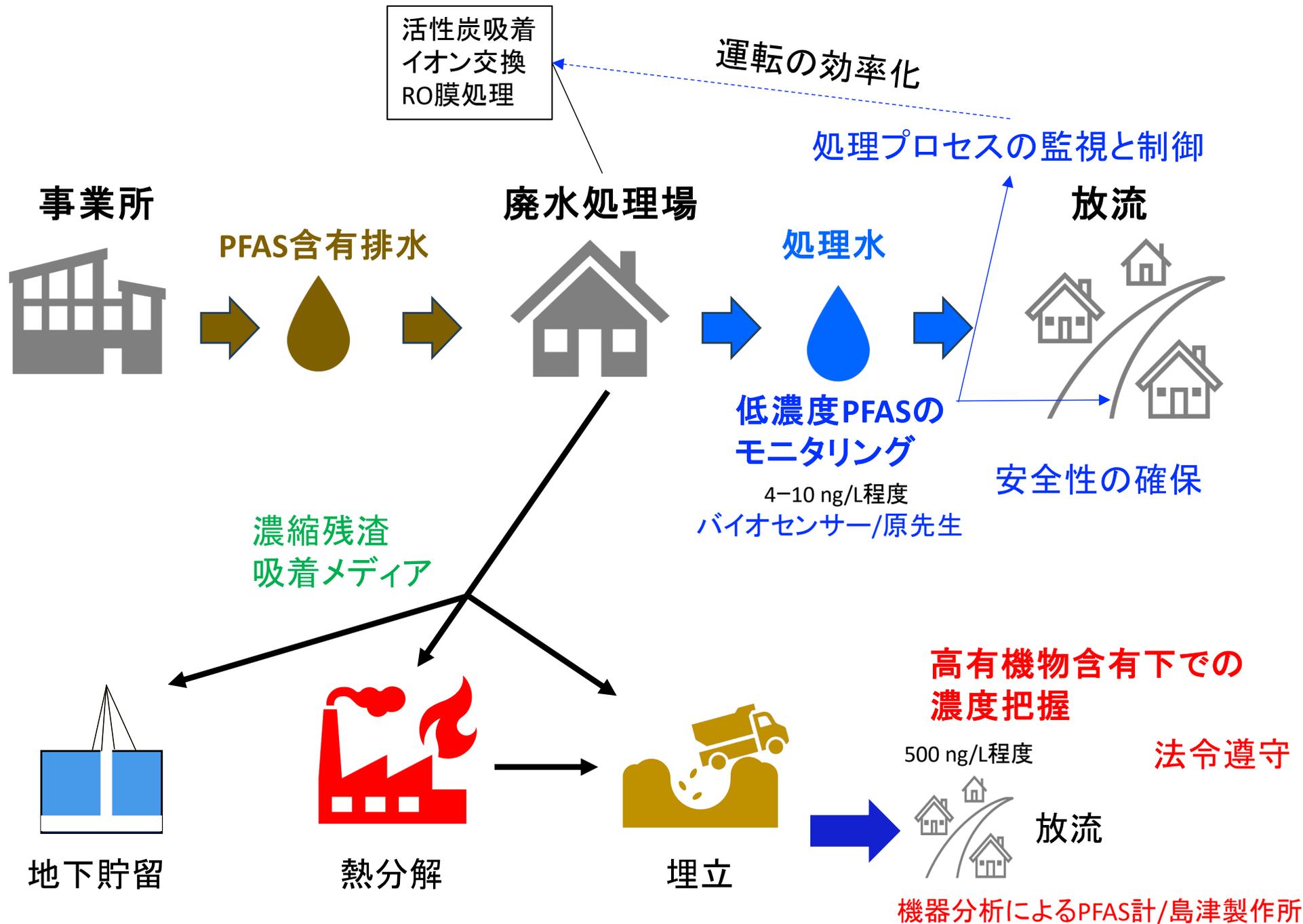
【課題2】 触媒による熱分解の低温化技術

【課題3】 フッ素化した不完全燃焼成分 (PIC) 副産物の把握と制御



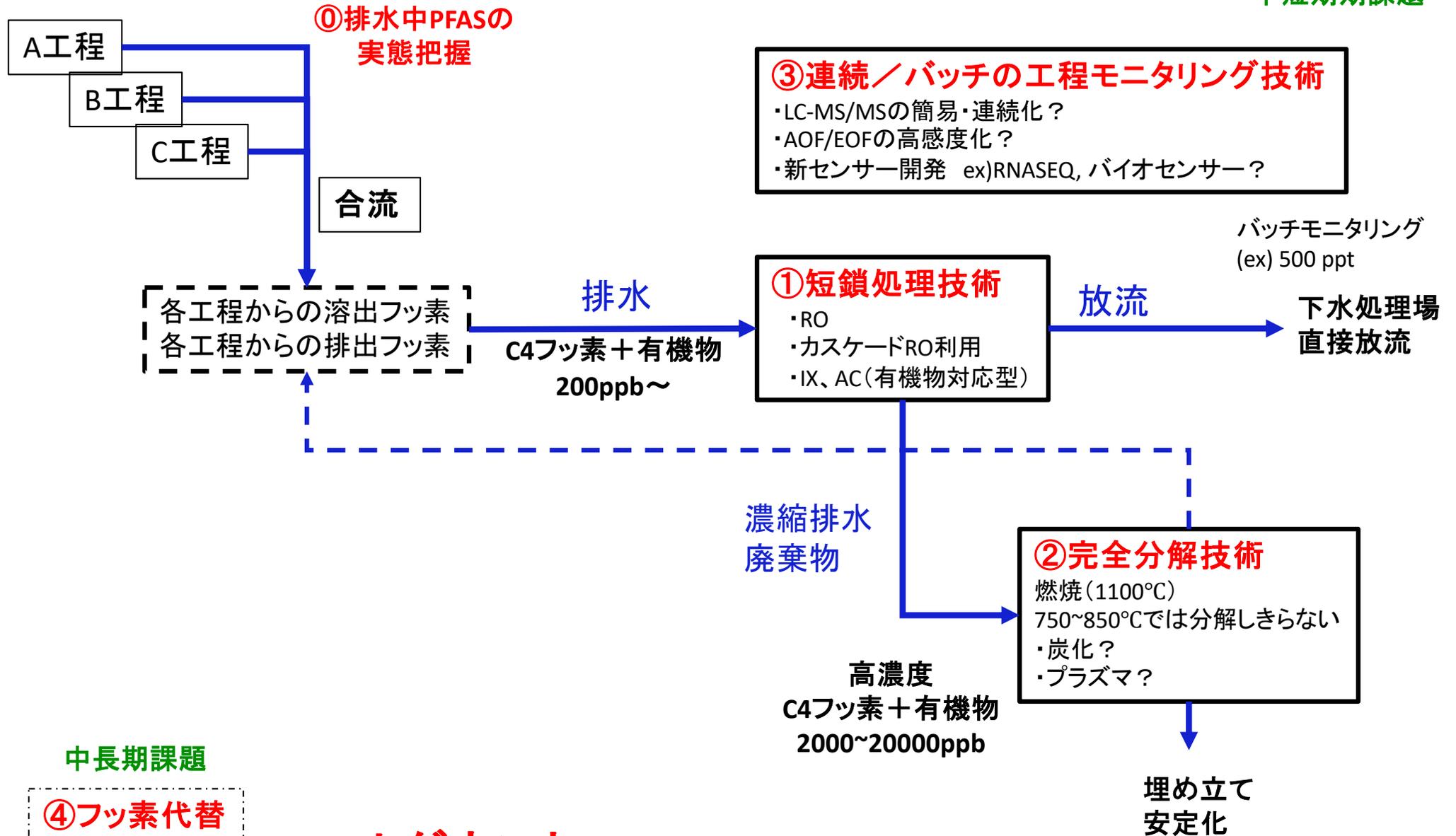
【課題4】 PFAS除去に適した炭化物・再生炭生産技術

どのようにPFASを処理・廃棄するか？



産業分野のPFAS排水対策で開発が必須となる項目

中短期期課題



中長期課題

④フッ素代替

- ・材料開発
- ・部品化
- ・装置/エンジ

コストダウンと
新技術(分解技術・分析技術)の開発を進める