

高温過熱水蒸気での粉末活性炭吸着 PFAS 分解

中外炉工業株式会社 吉岡 正博・足立 憲亮
明賀 法之・河野 友郎

1. はじめに

有機フッ素化合物のうち、PFAS（ペルフルオロアルキル化合物及びポリフルオロアルキル化合物）とは主に炭素とフッ素で構成された化合物であり、1万種類以上の物質があるとされている。撥水性や耐薬品性に優れており、工業製品や製造過程に用いられている一方、化合物の構造が安定であり、難分解性や生物蓄積性を示すことから、廃棄物として環境中に放出された際には生物や人体への影響が懸念されている。

また、PFOS（ペルフルオロオクタンスルホン酸）、PFOA（ペルフルオロオクタン酸）及びPFHxS（ペルフルオロヘキサンスルホン酸）においては環境水や土壌の汚染問題に近年注目が集まっている。PFOSは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）の付属書B（制限）への掲載、PFOAとPFHxSは付属書A（廃絶）への掲載がされている。国内では上記3物質は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）の第一種特定化学物質に指定される等、規制が年々強化されている。

PFOS、PFOA及びPFHxSが河川水や地下水等から検出されている状況を踏まえて、当社は2021年10月から株式会社鴻池組（大阪市）と共同で「PFOS及びPFOA含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項」（以下、技術的留意事項と記載）に合致し、環境負荷を低減させたPFAS類の新たな分解処理技術として、水素を燃焼させて生成する1,100℃を超える高温の過熱水蒸気を用いた手法のプロセス開発に着手した。

本稿では、新たに作製した水素燃焼式高温過熱水蒸気分解処理試験装置を使用し、PFOS等を含む泡消火薬液の希釈液に粉末活性炭を添加して作製した「PFAS吸着粉末活性炭スラリー」の処理実験を行った成果の一部について紹介する。

2. 水素燃焼で生成する高温過熱水蒸気を用いた分解処理技術および試験装置（処理技術）

株式会社鴻池組が保有する河川や地下水といった環境水に含まれるPFASを低コストで浄化するため、粉末状の活性炭（粉末活性炭）にPFASを吸着させて環境水等を浄化する技術と当社が保有する水素燃焼式過熱水蒸気発生技術を活用し、炉内熱分解を起こし、最終的に無害化させる手法となる。過熱水蒸気は沸点以上に加熱された水蒸気で、1,100℃を超える高温の過熱水蒸気はダイオキシン類やPCBといった汚染物質を熱分解することが可能であり、高温水蒸気分解法としてフロン類破壊技術としても活用されている。

PFAS類を吸着した粉末活性炭の熱分解処理を想定した場合、技術的留意事項においても高温の焼却処理（1,100℃以上を推奨）が想定され、分解効率として99.999%（ファイブ

ナイン) 以上であること等が求められていることから、高温過熱水蒸気を用いた手法においても 1,100 °C以上の温度域の達成を目標とした。そこで水素と酸素を水素バーナで燃焼させて生成する高温の水蒸気を活用する「水素燃焼式過熱水蒸気発生技術」を採用し、水素バーナを装着して所要の滞留時間を確保できる過熱水蒸気分解炉、高温の排ガスを急冷するスクラバー（クエンチャー）、炉内を負圧維持する吸引ファン（排風機）等からなる試験装置を製作した（写真1）。

試験装置の主な仕様は水素バーナ燃焼容量：35 kW（約 30,000 kcal/h;常用最大）、水素・酸素供給量比：2：1（昇温時）～2：1.2 程度（粉末活性炭スラリー等供給時）、炉内寸法：Φ400 mm×L1,585 mm、炉内温度：最大 1,250 °C、液体・スラリー供給量：2.5 kg/h（常用）、炉内圧力：0～-0.3 kPa 程度（負圧制御）、燃焼ガスの滞留時間：2 秒以上、スクラバースプレー：4 L/min×3 個である。なお、水素燃焼式過熱水蒸気発生技術の特徴は①最高 1,600 °Cの水蒸気を発生させることが可能、②燃料由来 CO₂の排出がゼロ、③排ガス量が極めて少量（排ガスを冷やすと過熱水蒸気は水（液体）になる）、④水素バーナから液体、スラリーの供給が可能（燃焼火炎に直接供給）などである。別の装置を使用して水素バーナの燃焼火炎に粉末活性炭スラリーを供給して燃焼状況を観察した際の状況を写真2に示す。

写真1 水素燃焼式高温過熱水蒸気分解処理試験装置

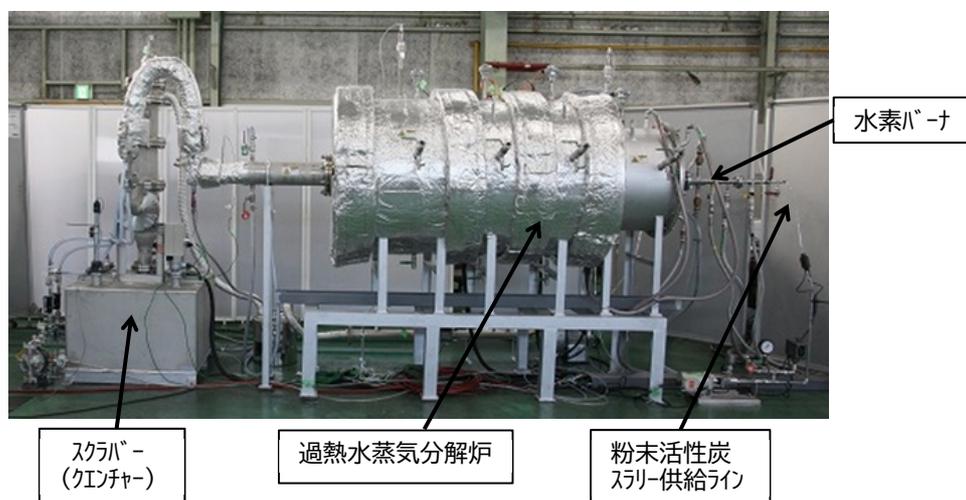


写真2 粉末活性炭スラリー供給時の燃焼状況



3. PFOS等を吸着した粉末活性炭スラリーの分解処理試験方法

3-1. PFOS等を吸着した粉末活性炭スラリーの作製

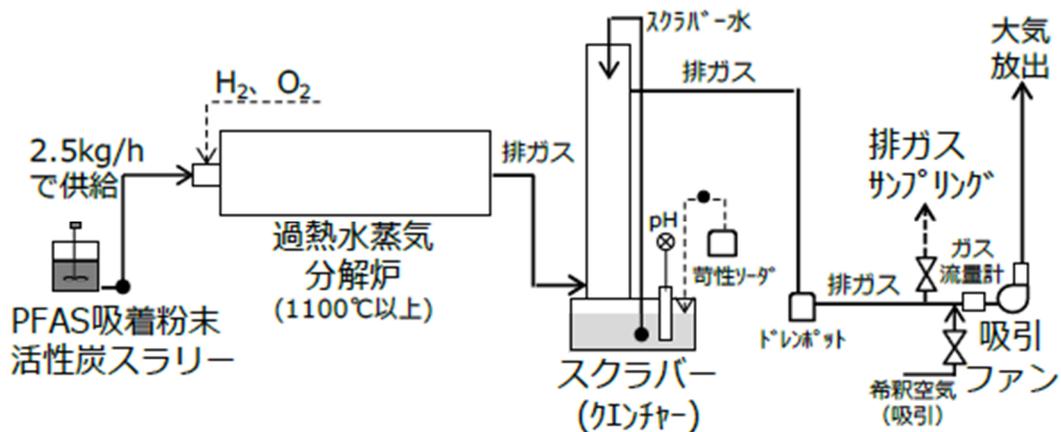
過去に使用されていたPFOSを約2%含むとされる泡消火薬液を水道水に5,000倍希釈となるように添加し、攪拌機を用いて数日間泡立たないように攪拌した。次に一般的な製品で、浄水・排水処理、有機物除去等の用途に使用されている木質の粉末活性炭(WET品;湿潤状態)を固形分が10%となるように添加し、同様に数日間攪拌して泡消火薬液に含まれるPFOS等を粉末活性炭に吸着させた後、分解処理試験に供した。

3-2. 分解処理条件

高温過熱水蒸気によるPFOS等が吸着した粉末活性炭スラリーの分解処理試験の概要を図1に示す。事前に分解炉内を約1,250℃まで昇温した後、作製した固形分10%の粉末活性炭スラリーを2.5kg/hで約2時間定量供給した。

処理中はスクラバー水のpHが9以上となるように24%工業用苛性ソーダを自動添加した。分解処理試験装置の運転データは連続的に記録し、収支計算の根拠とした。

図1 高温過熱水蒸気分解処理試験概要



3-3. 分析・測定方法

分解処理試験中は吸引ファン前に設置したサンプリング孔より排ガスを採取し、PFAS分析に供した(採取方法等は「技術的留意事項」に準じた)。

加えてフッ化水素、フロン類(CF₄、CHF₃、CH₂F₂、C₄F₈)、排ガス連続分析計(O₂、CO₂、CO、NO_x、SO₂)による測定を実施した。また、粉末活性炭に吸着したPFAS類含有量、スラリーろ液、スクラバー水(処理前・後)のPFAS濃度を固相抽出-LC/MS/MS法で分析し、分解効率、分解除去効率の算出に用いた。

4. 分解処理試験結果

4-1. 分解処理試験データ

主な試験データを表1に示す。粉末活性炭スラリー含水率は実測で91.5%（固形分8.5%）であったが、設定の含水率90%（固形分10%）を採用して分解効率等を保守的に評価することとした。スクラバー水量を処理前後で測定し、処理に伴い過熱水蒸気が凝縮して水量が増加することを確認した。なお、粉末活性炭スラリーを処理している時間帯の炉内温度は1,250～1,290℃程度で常に1,100℃以上を確保していた。

4-2. PFOS等の分解効率・分解除去効率

PFAS濃度はC4～C10のPFSA（ペルフルオロスルホン酸類）、C4～C14のPFCA（ペルフルオロカルボン酸類）を分析したが、泡消火薬液に主に含まれるPFOSと他に濃度が高かったPFOA、PFHxS、PFHxAの4物質の結果について表2に示す。粉末活性炭固形分あたりの含有量はPFOS：7,800 μg/kg、PFOA：400 μg/kg、PFHxS：3,400 μg/kg、PFHxA：380 μg/kgであった。スクラバー水（処理前・後）からはそれぞれ微量検出され、排ガスからはPFOS：0.4 ng/m³N、PFOA：5.5 ng/m³N、PFHxA：1.4 ng/m³Nが検出された。PFOS+PFOA：5.9 ng/m³Nで「技術的留意事項」に示された管理目標参考値（排ガス：60 ng/m³N）を下回る結果であった。

「技術的留意事項」に示された方法で分解効率、分解除去効率を算出した結果を表3に示す。泡消火薬液に主に含まれているPFOSの分解効率/分解除去率はともに99.9999%以上であった。次いで濃度の高かったPFHxSは99.999%以上/99.9999%以上、1オーダー濃度が低かったPFOA、PFHxAはともに99.99%以上であった。なお、今後の試験では、排ガスはさらにHEPAフィルターや活性炭による処理を行う予定である。

表1 高温過熱水蒸気分解処理データ

項目	処理データ	備考
スラリー供給	2.5 kg/h	設定
スラリー供給時間	2.08 h	実績(13:11～15:16)
スラリー含水率	90 %	設定(実測値:91.5 %)
スラリー濃度	10 %	設定(実測値ベース:8.5 %)
粉末活性炭固形分量	0.52 kg	設定(実測値ベース:0.44 kg)
スラリー水分量(ろ液)	4.676 L	設定(実測値ベース:4.754 kg)
スクラバー水量(前)	213.12 L	実績
スクラバー水量(後)	242.56 L	実績
スクラバー水量増分	29.44 L	実績(計算上は26.04 L)
排ガス量	1.60 m ³ /h	実績
排ガス濃度	26 °C	実績(平均値)
排ガス量(標準状態)	1.46 m ³ N/h	

表2 PFOS・PFOA・PFHxS・PFHxA 分析結果

項目	粉末活性炭スラリー		スクラバー水		排ガス
	固形分	水分(ろ液)	処理前	処理後	
C8 PFOS	7800 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dry}$	0.0003 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.0002 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.0002 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.4 $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$
C8 PFOA	400 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dry}$	0.0041 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.0040 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.0031 $\mu\text{g}/\text{L}$	5.5 $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$
C6 PFHxS	3400 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dry}$	<0.0002 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.0002 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.0002 $\mu\text{g}/\text{L}$	<0.3 $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$
C6 PFHxA	380 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dry}$	<0.0002 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.0023 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.0019 $\mu\text{g}/\text{L}$	1.4 $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$
定量下限値	0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{dry}$	0.0002 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.0001 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.0001 $\mu\text{g}/\text{L}$	0.3 $\text{ng}/\text{m}^3\text{N}$

表3 分解効率・分解除去効率の算出

項目	粉末活性炭スラリー		スクラバー水			排ガス	分解効率	分解除去効率	
	固形分	水分	処理前	処理後	増加分				
C8 PFOS	μg	4052.208	0.002	0.045	0.040	0	1.152 ng	99.99997 %	99.99997 %
C8 PFOA	μg	207.806	0.019	0.843	0.748	0	16.745 ng	99.992 %	99.992 %
C6 PFHxS	μg	1766.347	0.001	0.051	0.058	0.007	0.911 ng	99.9996 %	99.99995 %
C6 PFHxA	μg	197.415	0.001	0.489	0.489	0	4.167 ng	99.998 %	99.998 %
		①投入				②排出	③排出	①と②③	①と③

注1: 分析値が定量下限値未満の場合は定量下限値を採用して計算(太字)

注2: スクラバー水の増加分(処理後-処理前)がマイナスの場合は「0」とした(斜体)

5. その他項目

排ガス中のフッ化水素濃度は 0.6 $\text{mg}/\text{m}^3\text{N}$ 、フロン類は不検出(検出下限: 0.3 volppm)であった。また、排ガス連続分析計では O_2 : 67 %程度、 CO_2 : 15 %程度、CO: 11 ppm程度、 NO_x : 210 ppm程度、 SO_2 : 8 ppm程度の値であった。 CO_2 は粉末活性炭や泡消火薬液に含まれる有機物の燃焼由来であると考えられる。

6. おわりに

水素燃焼式高温過熱水蒸気分解処理試験装置を使用し、泡消火薬液に含まれる PFOS 等を吸着した粉末活性炭スラリーの処理実験を行った。初期濃度によって分解効率/分解除去効率の値は左右されるが、PFOS ではともに 99.9999 %以上(シックスナイン)が得られており、本手法で適切に PFAS が分解処理できているものと判断している。

〔謝辞〕

水素燃焼で生成する高温過熱水蒸気を用いた粉末活性炭吸着 PFAS の分解処理については株式会社鴻池組との共同開発で検討した結果について掲載した。共同開発に携わった株式会社鴻池組の各位に感謝の意を表す。

<参考文献>

- (1) 経済産業省 化審法第一種特定化学物質 (2024 年 2 月)
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/files/specified/class1specified_chemicals_list_20240201.pdf
- (2) 経済産業省 化審法に関するトピック (POPs 条約の動向や化審法による規制措置の今後の見通し等) (2024 年 2 月)
https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/kasinhou/information/kasinhou_seminar_endai2_20240214.pdf
- (3) 環境省 PFOS, PFOA に関する Q&A 集 (2023 年 7 月)
<https://www.env.go.jp/content/000150400.pdf>
- (4) 環境省 PFOS 及び PFOA 含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項 (2022 年 9 月)
<https://www.env.go.jp/content/000077696.pdf>
- (5) 大山将、松生隆司、中島卓夫、平尾壽啓、大久保朋哉、明賀法之、河野友郎、小嶋聡：
水素燃焼で生成する高温過熱水蒸気を用いた粉末活性炭吸着 PFAS 類分解処理技術の開発、第 34 回廃棄物資源循環学会研究発表講演集、F3-4-0、pp. 553-554、2023