

# 実証結果報告書

- 1) 提案者の名称 株式会社エマルションフローテクノロジーズ  
(協力機関：ウシオ電機株式会社)
- 2) 実証の区分 PFOS 等の濃度低減のための対策技術の公募【水1・2/現地外】
- 3) 提案技術の名称 「エマルションフロー」を用いた PFOS 等の濃度低減と光分解技術を用いた回収 PFOS 等の無害化に関する実証実験
- 4) 技術の分類/適用段階 濃縮回収・分解/実証段階
- 5) 実証の期間 令和7年8月20日～令和8年2月13日

## 1. 技術の概要

### 1.1 原理と特徴

#### 【EFT 濃縮回収技術】

エマルションフローテクノロジーズ（以下、EFT）が有するエマルションフロー技術は、従来の溶媒抽出装置では両立が困難であった高い処理能力と優れた油水分離性能を同時に実現した革新的な溶媒抽出技術である。本技術は、水相と油相を乳濁状態まで微細に接触させつつ、同一装置内で同時に相分離を進行させるという独自の流動状態（エマルションフロー現象）を利用している。

従来のミキサーセトラ型溶媒抽出装置では、乳濁混合後に重力分離や遠心分離による静置工程を必要とするため、装置の大型化や処理能力の制約、さらには排水中への油分混入が避けられなかった。一方、エマルションフローでは、乳濁混合領域と相分離領域が同一容器内に共存しており、混合と分離が連続的に進行するため、静置槽や外力を用いた分離工程を必要としない。この構造上の特性により、従来法と比較して5～10倍程度の高い処理能力を有しつつ、排水中への油分混入を極めて低いレベルに抑制することが可能となっている。



図1 エマルションフローによる PFAS 回収プラントの CG イメージ図

本技術を PFAS 回収に適用する場合、PFAS が有する高い疎水性、イオン対形成能、金属錯形成能といった分子特性を利用し、有機相へ選択的に分配させる。PFAS は、分子型、プロトン化有機塩基とのイオン対、あるいは金属イオンとの錯体として有機相に抽出されるため、炭素鎖長や官能基の違いに依存せず、カルボン酸系およびスルホン酸系を含む多様な PFAS に対して適用が可能である。正抽出工程により水相中の PFAS 濃度を大幅に低減した後、逆抽出工程により PFAS を水相または固体として高濃

度に回収することができる。

EFT での PFAS 濃縮回収技術の特長を以下に示す。

- (1)排水に存在する共存物質の影響を受けにくい。
- (2)基本的に消耗品は最小限で済み、消費に伴う廃棄物が少ない。
- (3)高濃縮により水溶液または固体となって析出した PFAS を単体として回収できる。
- (4)炭素数の小さい PFAS も回収でき、炭素数が異なる PFAS を分別的に回収することも可能である。
- (5)原理的には、あらゆる種類の PFAS を回収できる（カルボン酸系、スルホン酸系に限らない）。

まず、(1)について、通常、工場からの排水には、数々の有機化合物（たとえば、アルコール類）、無機化合物（特に、電解質）、固形成分（懸濁物質）が含まれており、従来法では対応が難しい。すなわち、吸着剤や樹脂の破過、膜の固体による目詰まりなどによって、上記の共存物質が高濃度で存在する排水には、経済合理性を確保できない。なお、ウシオ光分解技術は、夾雑物（有機化合物・無機化合物・電解質）の濃度が PFAS 分解に影響を及ぼすが、エマルションフローでは、PFAS を回収した後の排水（処理後の排水）に含まれる電解質の濃度を、もとの排水（処理前の排水）に含まれていた電解質の濃度よりも低くすることが可能である。そもそも溶媒抽出技術では、目的物の分離回収に固体材料を使用しない為、化学反応が固体表面に限定され回収容量が小さく（破過しやすく）、溶媒等の液体と比べれば劣化しやすい固体材料を用いる活性炭吸着、膜分離等の従来技術と比較して、共存物質の影響受けにくい。さらに、エマルションフローでは、他の有機化合物が存在していても PFAS を高選択的に抽出・回収でき、固形成分の影響も受けにくい。

次に、(2)について、エマルションフローの原理である溶媒抽出では、油相は繰り返し利用できるため、自然消耗ないしは経年劣化により一部補充は必要となるものの、基本的に消耗品交換を従来技術と比較して大幅に抑制でき、消耗品由来の廃棄物の発生が少ない。

(3)について、エマルションフローは PFAS 回収における処理水の高濃度化が容易であるという技術的特徴を有する。この特徴は、PFAS 回収後の分解処理を軽減し、必要に応じてリサイクルも可能なことを意味している。すなわち、PFAS を高濃縮し、必要に応じて固体として析出させて PFAS 単体として回収できれば、例えば焼却処理工程での水分含有が少なくなり、水の蒸発に要する熱エネルギーを削減して GHG 発生量を抑制する。また、エッセンシャル・ユースの PFAS を工場内でクローズド・リサイクルすることが原理的に可能であり、PFAS の一切を環境中に排出することなく工場内で使い続けることができれば、資源循環の観点で環境負荷を軽減する。

(4)、(5)は、溶媒抽出の原理的にあらゆる種類の PFAS の回収にエマルションフローが適用できることを意味している。また、前述の通りカルボン酸系、スルホン酸系以外にも、アミド系、イミド系、リン酸系、等々の PFAS の回収にも利用できる。回収できる PFAS の炭素数に制限がないことも特徴である。すなわち、炭素数が小さいものから大きいものまで、回収可能である。たとえば、炭素数 4 のカルボン酸系およびスルホン酸系 PFAS は、活性炭吸着での回収除去が難しく、しばしば問題になるが、エマルションフローでは問題なく回収除去できる。なお、炭素数の異なる PFAS を分別的に回収することも可能である。また、カルボン酸系 PFAS とスルホン酸系 PFAS も分別的に回収することができ、一緒に同時回収することも可能である。

なお、本技術の忌避条件として、以下の原水条件に対して適用可能である。

- (1) 適用範囲：PFAS、及び夾雑物を低濃度から高濃度含有のあらゆる溶液に対応可能。
- (2) 忌避条件：

低濃度 PFAS(約 3ppb 以下と試算)、かつ夾雑物も極低濃度の原水の場合、PFAS 除去は可能だが活性炭処理と比較してコスト面で劣後。その他、河川や湖沼などの環境水からの PFAS 除去は可能だが、原水性状においては少量の塩(NaCl 等)を排出する可能性がある。

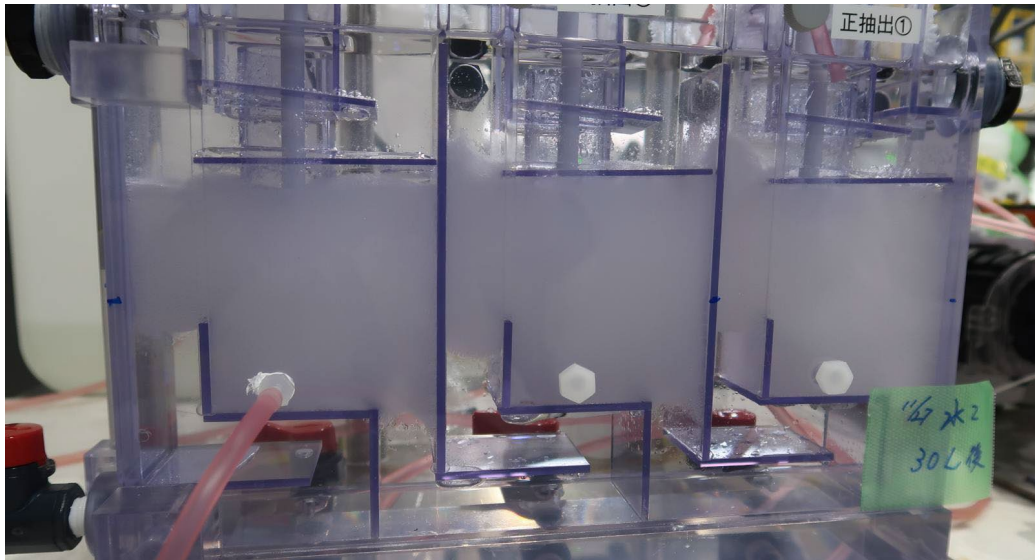


図2 エマルションフローによるPFAS回収実験の様子

以上の特性から、EFTのエマルションフロー技術は、従来技術では経済合理性や運転安定性の確保が困難であった高濃度PFAS排水や多くの排水に含まれる有機化合物、無機化合物、固形成分といった共存物質の影響を受けにくく大量処理と高い回収性能を両立できるPFAS回収技術として位置付けられる。

#### 【ウシオ光分解技術】

ウシオ電機（以下ウシオ）が有する光分解技術は、触媒、添加物を用いることなく、水溶液中のPFASに対して、直接、172 nmの真空紫外光を照射して分解する国内初の新技術である。172 nmの真空紫外光を照射するエキシマランプはウシオが世界で最初に製品化し、液晶基板の洗浄工程や半導体製造工程に応用展開され、すでに商用化実績のあるランプである。

分解のメカニズムについて説明する。カルボン酸構造を含むPFOAは液中で一定量がイオン化される。ウシオにて行った量子科学計算結果から、イオン化すると172 nm付近で高い光吸収を示す。さらにPFOAが短鎖化すれば吸収波長は短波長にややシフトする傾向にある。

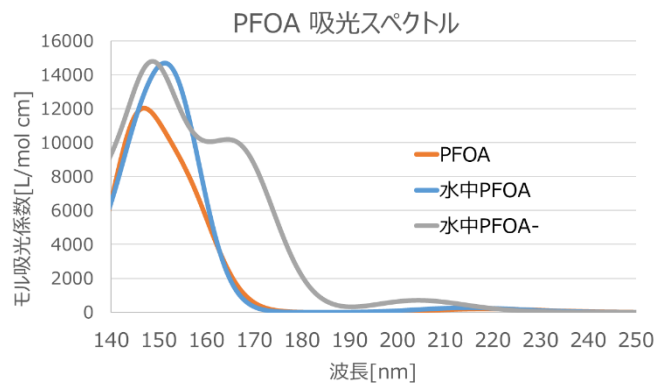
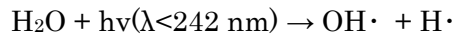


図3 光吸収スペクトル

下図は、文献 1)をもとに改変、ウシオにて推定した分解メカニズムである。イオン化した PFOA に真空紫外光が照射され、光子や電子の衝突により分解反応が開始される。PFOA イオンは光や電子により CO<sub>2</sub> が解離する。また並行してエキシマランプによる真空紫外光により水分子 H<sub>2</sub>O は OH ラジカルを大量に生成する。

※参考文献 1) Meegoda et al. Int. J. Environ. Res. Public Health 2022, 19, 16397



CO<sub>2</sub> が解離した後の中間生成物は OH ラジカルと反応することで、その分子から HF が解離すると考えられる。PFOA 分子は C<sub>7</sub>F<sub>15</sub>COOH であったが、この一連の反応の結果、C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>COOH となり、C(炭素)が 1 つ減少し F(フッ素)が 2 つ減少し短鎖化する。これを幾周か繰り返すことで更に短鎖化しながら分解が進むと推定している。

事実、ウシオ社内実験でも炭素数が順に炭素数が 1 つずつ減少することで TFA(C2)まで短鎖化され、その TFA すら分解される現象を確認した。島津製 LC-MS/MS により、PFHpA、PFHxA、PFPeA、PFBA、PFPrA、TFA への段階的分解が実証されている。

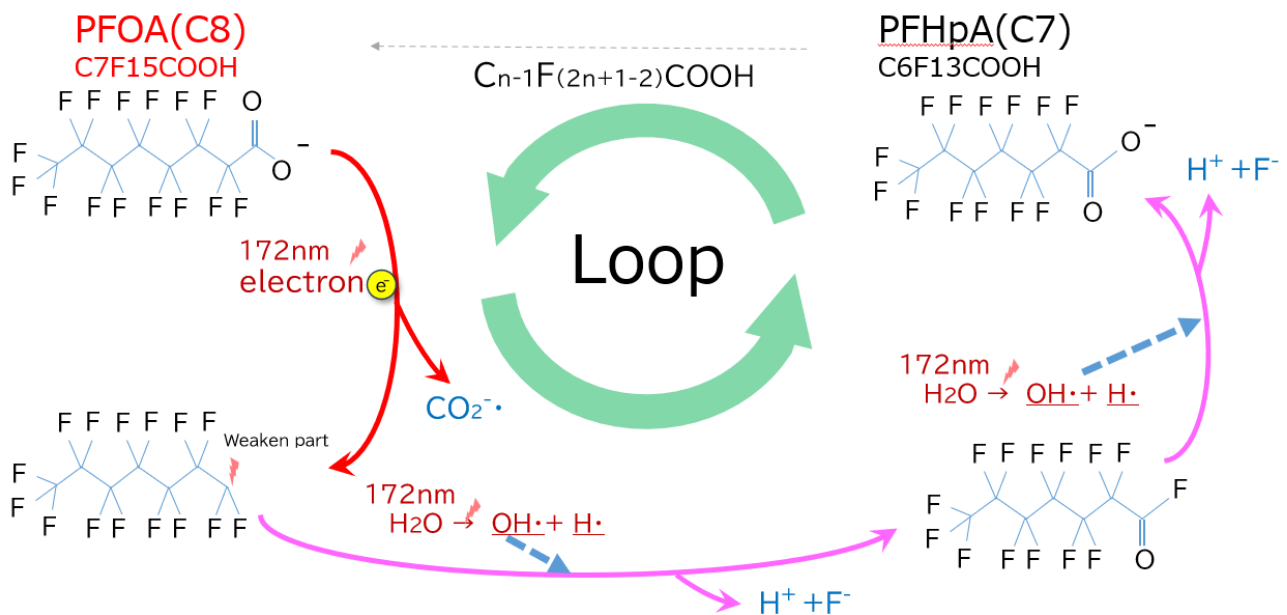


図 4 分解メカニズム

ウシオ光分解の特徴を以下に示す。

(1) 高濃度 PFAS の分解 :

高濃度の PFAS の分解が可能で、mg オーダーでも十分に分解処理が可能であり、1 次反応であるため、特に高濃度時に力を発揮する。

(2) 多種多様な PFAS で実証 :

社内実験にて PFOS、PFOA、PFHpA、PFHxA、PFBA、PFPrA、TFA、その他 Gen-X にてなどの分解を実証済みであり[義須 4.1]高い分解性能を示す。

(3) 温暖化への影響が軽微 :

本分解に関わるエネルギーはランプ駆動のための電気エネルギーであり、燃焼のための燃料、レアメタルや化学物質の利用も最小限に抑えられる分解技術である。

(4) 常温常圧の処理：

燃焼する必要がないため、高温・高圧ではない、そのため装置としての安全対策を行いやすく、普及性も高いと言える。

(5) 触媒不要：

光を用いる他の方法では、レアメタルなどを含む高価な触媒を必要とする方式も知られている。高価な触媒を用いる場合は、装置のイニシャルコストはもちろん、触媒の劣化によるランニングコストも大きい。

(6) 添加物レス：

光を用いる他の方法では、含有 PFAS に対して 100 倍近いモル数の薬剤を投入して分解する方法が知られている。しかし、当方式ではその必要性がない。

(7) 副生成物が生成されない：

プラズマ方式のように想定できない副生成物の生成がない。プラズマは反応選択が困難で、再生成や副産物の制御が困難となる。しかし、当方式では、光による処理で選択性がありその心配がない。

(8) サーキュラーエコノミー：

本技術は HF(ひいては、F-)までの無機化を目指した分解技術である。分解後の HF 溶液にフッ化カルシウムを投入すれば、蛍石となり、フッ素の再利用も現実的になる。

一方で、光で PFAS を分解できるが、経済収支や設置面積は工業化応用にとってキーサクセスファクターとなる。そこで、可能な限り少ない消費電力や可能な限り小さな光源として、分解効率や分解速度を改善することが必要となる。特に低濃度の PFAS 溶液においては PFAS の量よりも光子数が多いことになり、光子が有効に利用されなくなってしまうため、効率が悪くなる。従って、光分解処理では、高濃度化できる前処理との組み合わせが必須とも言え EFT 濃縮回収技術との組み合わせは最適と考えられる。また、PFAS 溶液中の夾雑物や不純物の存在は、分解速度を低下させるため、濃縮回収においては、夾雑物の低減および光分解に影響しにくい不純物の特定が重要となる。加えて水溶液中でのエキシマランプの点灯実績はあるが、数百ワットの消費電力のランプを長時間に渡って点灯した実績は多くはなく、耐久性の面でも課題があると言える。

【EFT・ウシオ技術の組合せ】

昨今の PFAS 問題を解決するためには、EFT の PFAS 回収・濃縮技術と合わせて、環境負荷が小さく、安全で効率的な PFAS 分解技術を組み合わせる事が好ましい。EFT 技術は PFAS を高濃縮して回収できる為、PFAS 分解に対する負荷を低減できるメリットがあり、PFAS 分解技術との相性が良い。そこで、PFAS の光分解技術を有するウシオを再委託先として連携し、PFAS の回収・濃縮回収からその分解に至るまで、一気通貫で処理可能な新たなソリューション技術を提案する。以下、EFT およびウシオの連携による PFAS 回収フローのイメージ図を示す。

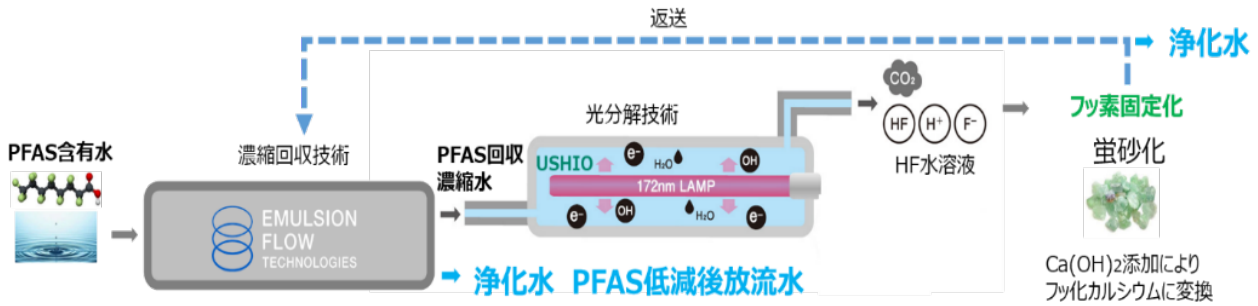


図5 EFT濃縮回収技術とウシオ光分解技術を組み合わせたフロー図

## 1.2 技術の対策目標

溶媒抽出技術、“エマルションフロー”による濃縮回収技術については、処理後のPFAS濃度（PFOAとPFOSの合計）を50 ng/L（=50 ppt）以下、あるいはPFASの除去率を99.9%以上（1/1000以下にまで除去）にするとともに、100倍程度の濃縮度で回収することが目標である。

また、ウシオの光分解技術については、エマルションフローによって原水から濃縮回収したPFASの高濃縮水の光分解を評価し、光分解処理後に99%以上のPFASが分解除去されていることが目標である。また、共存する夾雑物に対する耐性の評価として、夾雑物がある場合に要する処理時間が、夾雑物がない場合の2.5倍以下、光源の耐久性として、500時間で光源に異常がないことを目標としている。

技術の対策目標について、以下に表にまとめて示す。

表1 技術の対策目標

項目	目的	目標値
【濃縮回収技術】 PFOS+ PFOA 除去率	PFOS+PFOAの濃度が目標値に至るまで除去できることを評価	処理後のPFOS+PFOA濃度が合計で50 ng/L以下、または処理後の除去率99.9%以上(3段階程度の装置で1/1000以下にまで除去)
【濃縮回収技術】 PFOS+ PFOA 濃縮度	PFOS+PFOA分解を効率的に行うため、PFOS+PFOAを濃縮しながら回収	100倍程度の濃縮度を目標にPFOS+PFOAを濃縮
【濃縮回収技術】 処理コスト	PFOS+PFOA濃度が、最大600,000 ng/Lの場合に、従来法と比較して、より低コストで処理できることを確認	原水1 m <sup>3</sup> あたりの処理コスト <u>19,566円/m<sup>3</sup></u> と設定し、従来法(活性炭吸着、イオン交換、膜分離など)とは異なり、高濃度(最大600,000 ng/L)かつ、複数種類のPFASがあっても経済合理性が確保できることを検証
【濃縮回収技術】 環境への負荷	燃料・電気使用等による二酸化炭素排出量の削減を評価	<u>1.4 kg-CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup></u> 以下と設定し、従来法(活性炭吸着、イオン交換、膜分離など)よりも二酸化炭素排出量が少ないことを検証
	周辺環境に対する低負荷性を評価	処理後の排水に含まれるPFOS+PFOA濃度の合計が50 ng/L以下であるとともに、PFAS以外の有害物質の濃度も水質基準値以下であることを確認

【光分解技術】 PFOA 高濃縮溶液 分解	浸透水濃縮後の PFOA 高濃度水の分解の評価	原水処理前後の濃度を確認し、除去率等 99%以上であることを確認
	濃縮プロセスにおける夾 雑物耐性の評価	薬液なしの場合と濃縮プロセスでの薬液を含む場 合を比較；除去率等 99%時の時間長は、後者が前 者の 2.5 倍以下
【光分解技術】 環境耐久性	光分解技術の耐久性	500 時間で光源に異常なきこと

## 2. 実証試験結果

### 2.1 実証試験方法

実証地での原水サンプルを採取の上、バッチによる PFAS 抽出試験を複数回実施することにより、対象水に適合し、かつ光分解を阻害しない適切な抽出系の選択と抽出条件の検討を行った。その後、見出された抽出系および抽出条件を適用した 1 L 容量のラボ装置にてエマルションフロー実験を行い、各 PFAS における濃縮回収の目標値 (1/1000 以下の濃度低減および 100 倍程度の濃縮度) を達成できるかを検証した。一方、ウシオにおいては、まず原水サンプルで光分解試験を行い、リファレンスデータを取得した。その後、EFT にて作成した PFAS 濃縮回収処理水を受け入れ、これも同様に光分解処理を行った。受け入れ後は、光照射装置に溶液をセットし、光照射装置を動作させ、pH 計、電気伝導度計、LC-MS/MS、TOC-L を利用、光照射前から照射中を含め 30 分から 1 時間毎に測定を実施した。所定時間 (6 時間) 経過後に試験は終了とした。並行して連続運転試験も実施した。濃縮・回収処理水もしくは模擬水を連続運転装置にセットし、装置を動作させ、50 時間ごとに状態を確認するとともに溶液も入れ替え、なるべく PFAS や夾雑物が濃い状態での連続試験を行った。所定時間 (500 時間) 経過後に試験は終了とした。

本検証試験は、環境省提供の水 1 (管理型処分場放流水)、水 2 (安定型処分場放流水) の原水サンプル中に含まれるカルボン酸系の有機フッ素化合物であるペルフルオロオクタン酸 (PFOA)、及びスルホン酸系の有機フッ素化合物であるペルフルオロオクタンスルホン酸 (PFOS) を基準濃度以下(合計で $\leq 50\text{ppt}$ )、あるいは高除去率 (両方に対して $\geq 99.9\%$ ) で抽出除去し、さらに濃縮・回収後に PFOA 及び PFOS を光分解することを目的とした。

#### 【EFT での PFAS 濃縮・回収】

原水サンプル中の PFAS は、抽出剤 (2 種を使用) を含む n-ドデカンを有機相として用いた抽出 (正抽出) によって回収し、その後、有機相に抽出された PFAS を少量の塩基 (KOH) 含有水溶液 (逆抽出液) に濃縮しながら逆抽出した。なお、PFOA 及び PFOS の溶媒抽出による濃縮・回収では、EFT によって新たに開発された特許技術 (特願 2024-015662、特願 2025-24895、特願 2025-26615、特願 2025-28913) を用いた。

##### (1) 水 1・水 2 の金属成分の分析

まず、最初に、水 1 及び水 2 中の金属イオン成分分析により、溶液に含まれる金属イオンの種類、濃度を調べた。ICP 発光分光分析装置 (アジレント製 5800ICP-OES) により、水 1 (1 回目採取、2 回目採取) 及び水 2 (1 回目採取、2 回目採取) 中の金属イオン成分の分析を行った結果、水 2 (1 回目採取、2 回目採取) 中のカルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ) 濃度は、水 1 (1 回目採取) の約 3 倍、水 1 (2 回目採取) に対し約 1.5 倍であることがわかった。また、水 1 (2 回目採取) のナトリウムイオン ( $\text{Na}^+$ ) 濃度

が若干低かったものの、その他の含有金属イオンの種類及び濃度は近い値であった。なお、これまでの知見から、EF 装置での PFAS 濃縮・回収に悪影響を与える金属イオンは存在しないと考えられる。

表 2 水 1 および水 2 の金属成分分析結果 (表)

	Na	Mg	Al	K	Ca	Fe
水1 (1回目採取)	200	60	10	40	50	0
水1 (2回目採取)	132	63	0	32	95	0
水2 (1回目採取)	210	60	10	40	140	0
水2 (2回目採取)	201	56	1	30	138	0

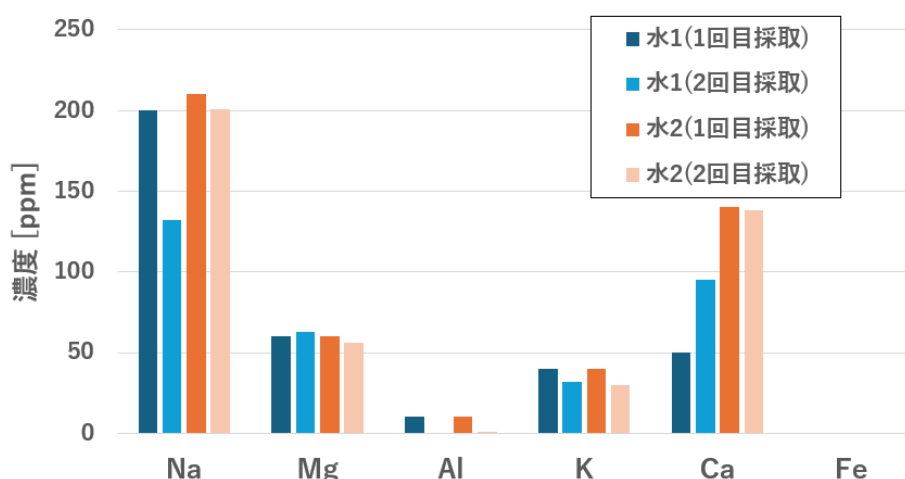


図 6 水 1 および水 2 の金属成分分析結果 (グラフ)

## (2) 水 1・水 2 のバッチ試験

バッチ法による実験 (バッチ実験) により、PFOA 及び PFOS の抽出率・逆抽出率・濃縮率等の基礎データを取得した。得られた基礎データから、抽出・逆抽出濃縮における最適条件について検討した。なお、得られた最適条件は、次のエマルションフロー (EF) 法による多段 EF 連続抽出実験において適用された。

バッチ実験の要領を以下に述べる。なお、実験は、すべて室温 25°Cで行った。

- ①油相 (有機相) は、希釈剤として n-ドデカン (関東化学製特級試薬) を使用し、各抽出剤 (抽出剤 A および抽出剤 B) の濃度を 10 mM または 30 mM とした。また、水相 (水 1 または水 2) には、塩酸 HCl (関東化学製特級試薬) を添加して pH 調整した。
- ②まず、抽出 (正抽出) の実験として、水相と油相をそれぞれ等量ずつ分取し、容量が 15 mL または 50mL の遠沈管 (ポリプロピレン製) に入れ、縦振り振とう機 (ヤヨイ製 YS-8D) にて 10 分間振とうし、化学平衡に到達させた。
- ③その後、遠心分離機 (アズワン製 CN-1050 またはトミー精工製 AX-501) にて、毎分 3000 回転で 5 分間遠心分離した。
- ④水相および油相をそれぞれ分取し、抽出 (正抽出) 後の水相を PFAS 濃度測定用のサンプルとした。また、油相は、逆抽出の実験に使用した。
- ⑤ ④の油相および逆抽出用の水相 (逆抽出水相) をそれぞれ等容量ずつ分取し、容量が 15 mL または 50mL の遠沈管 (ポリプロピレン製) に入れ、縦振り振とう機にて 10 分間振とうした後、遠心分離機にて 3 分間遠心分離した。遠心分離後の水相を逆抽出後の PFAS 濃度測定用のサンプルとし

た。なお、逆抽出水相は、それぞれ 0.01M 水酸化カリウム (KOH)、0.1M KOH、0.5M KOH (関東化学製特級試薬)、または 0.1M シュウ酸 (COOK)<sub>2</sub> (関東化学製特級試薬)/0.5M KOH とした。  
⑥PFOA 及び PFOS の定量は、依頼分析 (LC-MS/MS 使用) にて実施した。

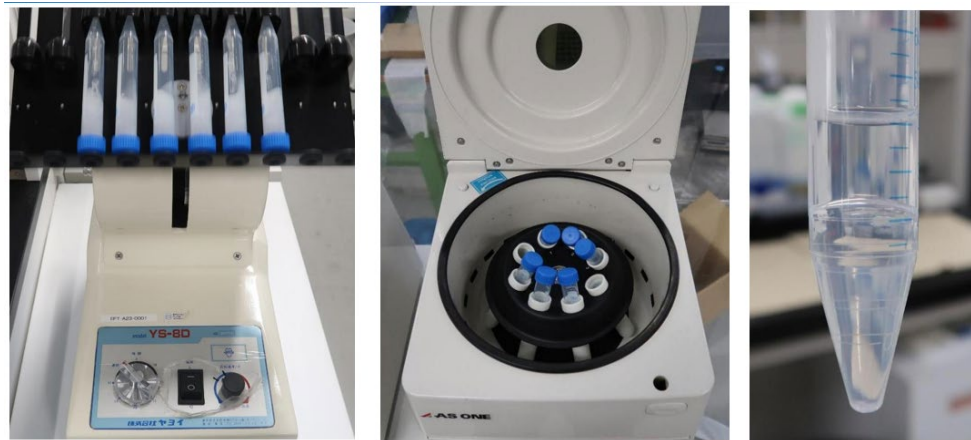


図 7(a) 15 mL 遠沈管でのバッチ実験 (小バッチ実験) で用いた器具類

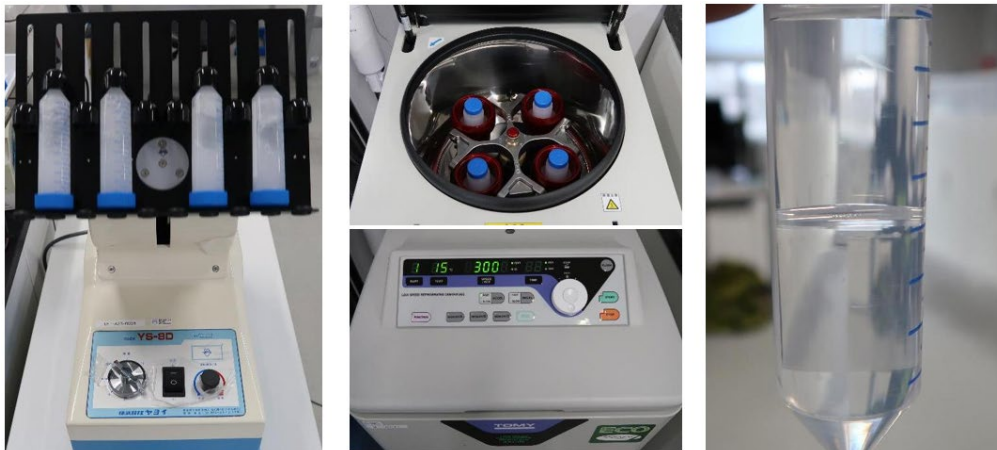


図 7(b) 50 mL 遠沈管でのバッチ実験 (大バッチ実験) で用いた器具類

### (3) 水 1・水 2 のエマルションフロー試験

バッチ実験で得られた最適条件に基づいて、エマルションフロー (EF) 法による多段 EF 連続抽出実験を実施した。水 1 (京都) および水 2 (熊本) を対象として、これらの原水中の PFAS (PFOA, および PFOS) の回収除去、ならびにウシオ光分解用サンプルとしての PFAS 濃縮液を得るため、多段のエマルションフロー (EF) 装置による PFAS の抽出・濃縮実験を実施した。同時に、水 1 および水 2 からの PFAS 除去・濃縮における EF 装置運転状況の確認を行った。具体的には、水 1 および水 2 からの PFOA および PFOS の抽出率 (正抽出率)・逆抽出率・濃縮率等を求めた。なお、逆抽出後の濃縮液に対しては、ウシオにて光分解実験を行い、PFOA および PFOS の分解率等を調べ、分解性能を評価した。なお、エマルションフロー試験では、以下に示す装置構成と条件を用いた。

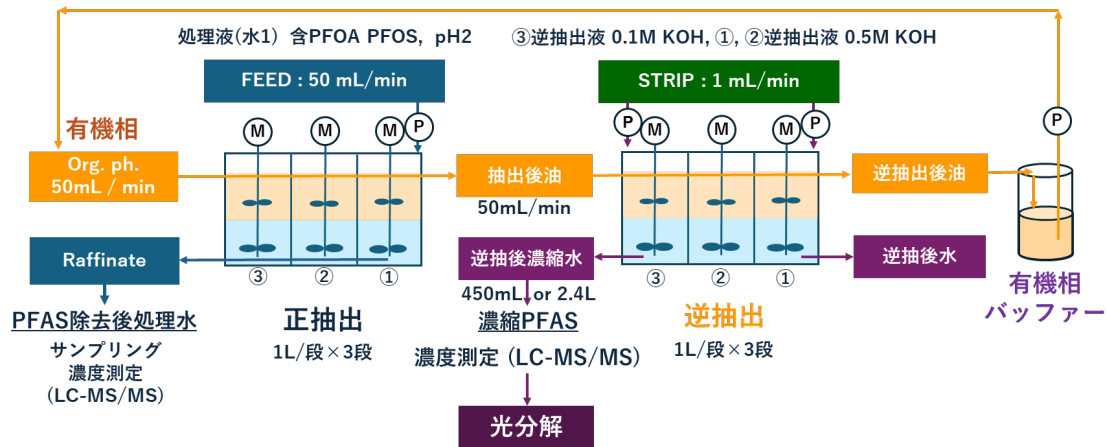


図8 EF実験での装置構成と条件

上記の装置構成と条件を用いたエマルションフロー実験での要領を以下に述べる。なお、実験は、すべて室温 25°Cで行った。

- ①EF装置は、1段あたりの有効体積（水相と油相の体積の合計）が 1000 mL の 3 段装置を用い、水相、油相をそれぞれ 500 mL ずつ充填した。また、攪拌は、攪拌機（アズワン製 トルネード SM-101）を用いて、回転速度を 300 rpm から 500 rpm の間で調節しながら行った。
- ②抽出（正抽出）では、水相および油相の流量を 50 mL/min に設定した。このとき、水相の滞留時間は、20 分である（水相の滞留時間＝EF装置の有効体積／水相の流量と定義）。
- ③油相（有機相）としては、n-ドデカン（関東化学製 特級試薬）を希釈剤として使用し、油相に添加する抽出剤として、水 1 に対しては抽出剤 A を用い、水 2 に対しては抽出剤 B を用いた。なお、抽出剤 A の濃度は 10 mM とし、抽出剤 B の濃度は 30 mM とした。
- ④水 1 および水 2 の原水には塩酸 HCl を添加して pH を 2 付近に調整し、EF装置での実験における水相として用いた。
- ⑤正抽出では、水相は EF装置の 1 段目（正抽出①）から導入し、油相は 3 段目（正抽出③）から導入することで、両相を対向流で送液した。
- ⑥逆抽出では、油相は、正抽出 1 段目（正抽出①）から逆抽出 3 段目（逆抽出③）にオーバーフローさせ、逆抽出 3 段目（逆抽出③）→逆抽出 2 段目（逆抽出②）→逆抽出 1 段目（逆抽出①）の順に逆抽出処理を行った。
- ⑦逆抽出液（水相）は、逆抽出の最初の段、すなわち逆抽出 3 段目（逆抽出③）では 0.1M KOH として、油相中に抽出された PFAS（PFOA および PFOS）を逆抽出しながら濃縮した。
- ⑧逆抽出の最初の段での逆抽出液（水相）の流量は、50 倍濃縮までは 0 mL/min とし、その後は、1 mL/min に設定した。
- ⑨逆抽出の中段、すなわち逆抽出 2 段目（逆抽出②）での逆抽出液は 0.5M KOH として、油相中に残っている PFOA および PFOS を逆抽出した。
- ⑩逆抽出の中段での逆抽出液（水相）の流量は、0 mL/min に設定した。
- ⑪逆抽出の最後の段、すなわち逆抽出 1 段目（逆抽出①）での逆抽出液も 0.5M KOH として、油相中に残っている PFOA および PFOS を逆抽出した。
- ⑫逆抽出の最後の段での逆抽出水の流量は、1 mL/min に設定した。
- ⑬逆抽出後の油相は、油相バッファー（タンク）に集められ、これを介して正抽出段に、再度、導入し、連続運転を行った。

⑭水 1 では 150 L、水 2 では 25 L を流し、それぞれにおいて得られた逆抽出・濃縮水（水 1 では 2400 mL、水 2 では 450 mL）をウシオ電機光分解用サンプルとして提供した。

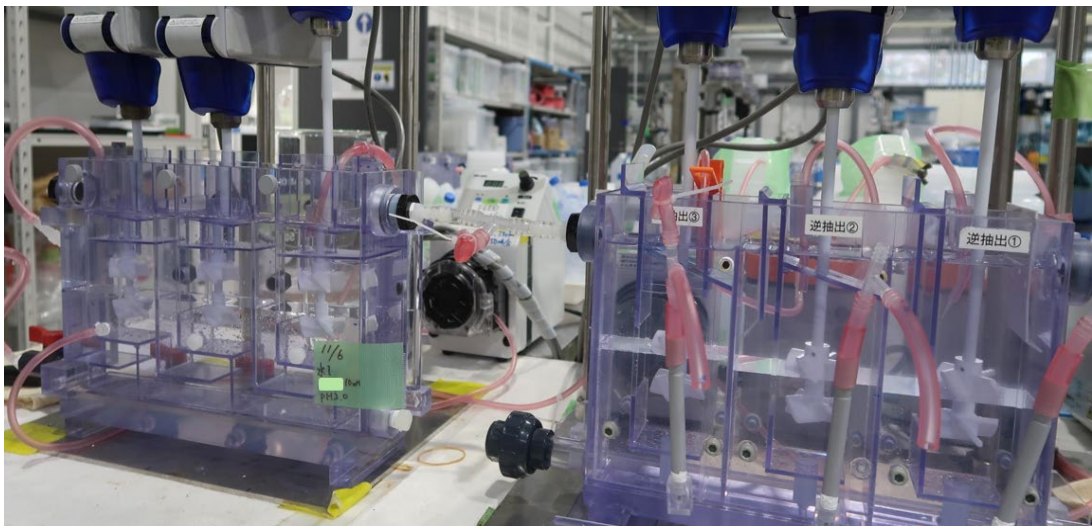


図 9 エマルションフロー実験でのセッティングの全体像



図 10 エマルションフロー実験での装置稼働時の全体像

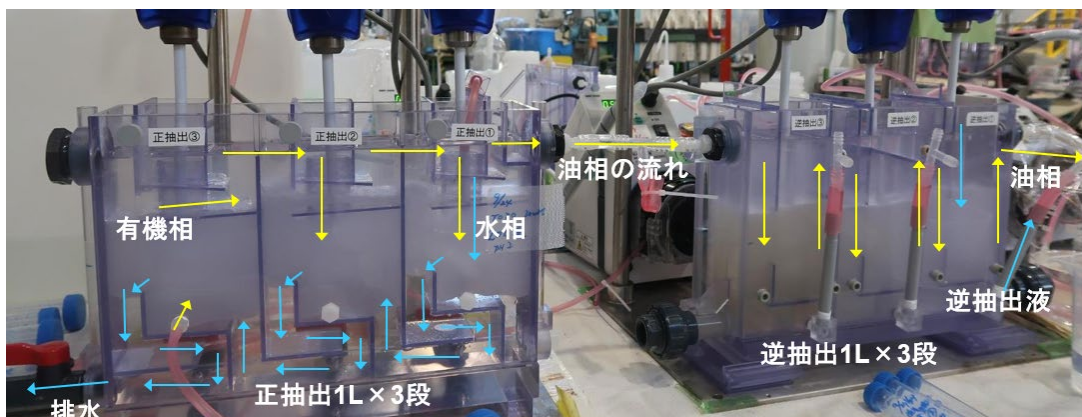


図 11 エマルションフロー装置内での水相・油相の流れ

#### 【ウシオでの PFAS 光分解】

原水サンプルによりリファレンスデータを取得する。その後、EFTにて生成した PFAS 濃縮・回収処

理水を受け入れて、これの光分解処理を行う。受け入れ後は光照射装置に溶液をセットし、光照射装置を動作させる。光照射前から照射中を含め 30 分から 1 時間毎にサンプリング液を捕集し、LC-MS/MS を利用して分析を行う。所定時間(12 時間)経過後に試験は終了とする。なお、EFT による濃縮技術では、逆抽出の際にアルカリ(KOH)の添加が必要だが、光分解において KOH の添加は分解を阻害することが分かっている。分解に与える影響を抑える検討し、 $H_2SO_4$  を添加することで影響度が低下することを見出した。詳しくは、EFT で添加された KOH 量の 1/2 当量相当の  $H_2SO_4$  を、濃縮水に事前に添加 ( $2KOH + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$ ) してから分解試験を行った。なお、 $H_2SO_4$  を添加剤として見出すまでに他の物質を添加した試験のもとに選定を行った。

並行して連続運転試験も実施した。純水に PFOA を溶かした模擬水を連続運転装置にセットし、装置を動作させた。所定の時間ごとに状態を確認するとともに純水に PFOA 100 mg/L を溶かした溶液を用いた分解試験により分解速度変化も確認した。また、再開時には溶液を入れ替えて、分解前の PFAS が濃い状態での連続試験を行った。

以下に各試験で用いた装置の概要を示す。

#### (1) バッチ式試験装置

原水サンプルにおける光分解性能のリファレンスデータ取り及び光分解を阻害しない適切な濃縮条件の検討を行うための小型試験機である。

溶液量 : 200 mL

電力 : 約 20 W

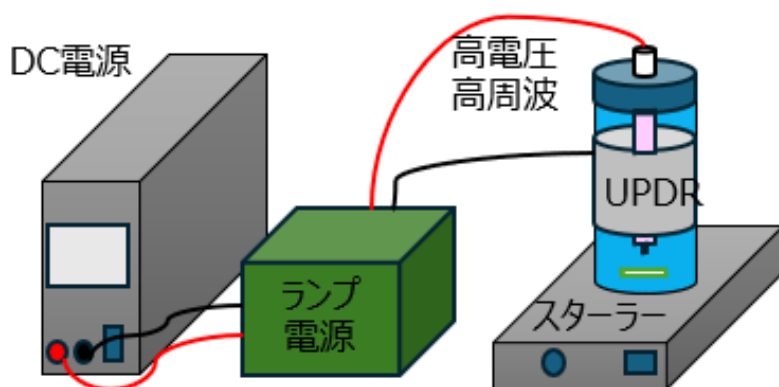


図 12 バッチ式試験装置概要



図 13 バッチ式試験装置点灯の様子

#### (2) フロー式試験装置および耐久性試験装置

EFT でのラボスケール装置により得られた濃縮水と原水サンプルの光分解特性の確認、及び耐久性試験を同装置構成にて行った。

溶液量 : 1,000 mL (評価試験)

流速 : 80 ccm (循環式)

電力 : 約 150 W

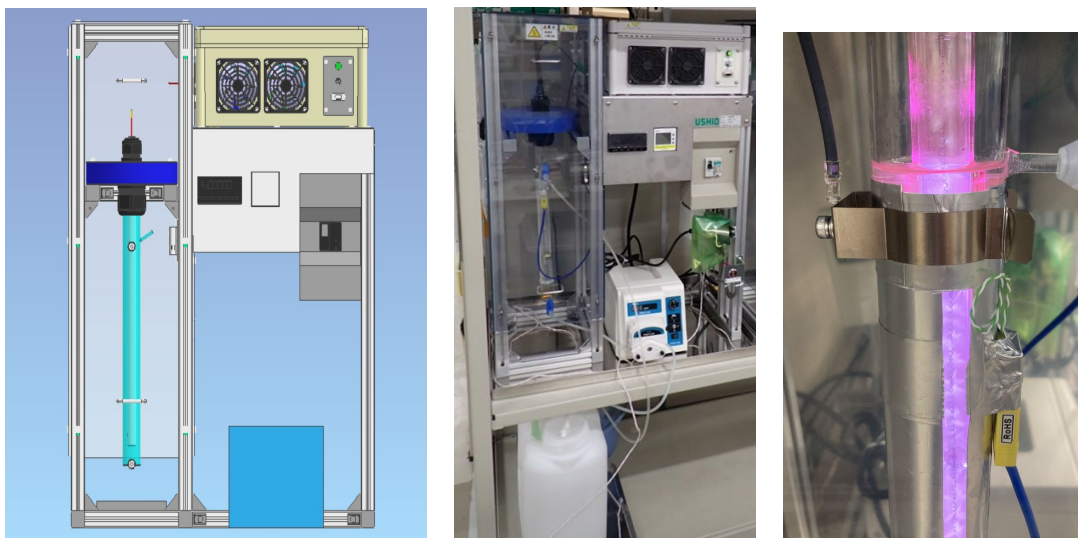


図 14 光分解フロー式試験装置の概要（設計図と完成図及び点灯の様子）

なお、試験結果においては、バッチ式とフロー式それぞれで擬似分解速度係数を算出するが、液量、電力が異なるため、装置間においては擬似分解速度係数の大小を直接比較できないことに留意が必要である。

### （3） 分析装置

光照射前から照射中を含め 30 分から 1 時間毎に捕集したサンプリング液を pH 計(LAQUAtwin-pH-22/堀場製作所)、電気伝導度計(LAQUAtwin-EC-33/堀場製作所)、全有機炭素計(TOC-L/島津製作所)、液体クロマトグラフ質量分析計(LCMS-8045RX/島津製作所)を用いて分析を行った。なお、前処理は原液希釈のみとし、ウシオ社内での検出限界(N.D.)は約 100 ng/L であり、それ以下の濃度は測定不可である。また、定量下限値(LOQ)は約 300 ng/L である。そのため、一部のサンプルに関しては外部機関へ分析依頼を行った。ウシオ社内の液体クロマトグラフ質量分析の条件は以下で実施した。

- カラム        : Shim-pack GIST C18（島津ジーエルシー）
- 移動相       : 5 mM 酢酸アンモニウム、アセトニトリル
- 前処理       : 分析サンプルを原液希釈のみ。固相抽出不実施。
- メソッド     : ISO21675 参考（測定対象、手法は完全準拠してない。）

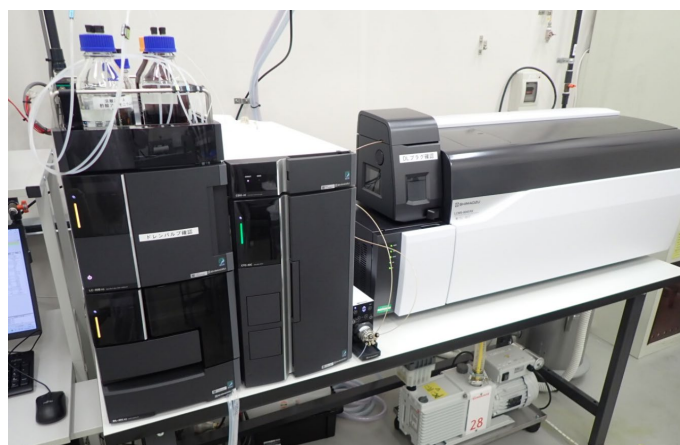


図 15 液体クロマトグラフ質量分析計（LCMS-8045RX 島津製作所）

## 2.2 実証試験結果

### 【水1に対する EFT での PFAS 濃縮・回収】

#### (1) 水1の PFAS 分析結果

LC-MS/MS による定量分析の結果、水1（原水）中の PFOA 濃度は、49 ppb であり、当初想定濃度である 600 ppb を下回った。また、PFOS 濃度は、0.5 ppb 未満であり、当初想定濃度である 60 ppb を大幅に下回る値であった。

#### (2) バッチ試験の結果

水1（原水）に対して、2種類の抽出剤（抽出剤 A、抽出剤 B）を用いて、正抽出の実験を行った。抽出剤 A は濃度を 10 mM とし、抽出剤 B は濃度を 30mM として用いた。いずれの場合も、正抽出後の原水中の PFOA および PFOS の濃度は 30 ppt 未満となり、PFOA の抽出率は、どちらの抽出剤でも 99.9%以上となった。なお、分析におけるサンプル量が 5 mL、10 mL と少ない場合、LC-MS/MS による PFOS の定量分析はできなかった（PFOS は測定できなかった）。以上から、抽出剤 A、抽出剤 B は、いずれも非常に高い抽出性能を有しており、これらの抽出剤のいずれかを用いた溶媒抽出による PFAS 回収の有効性を確認できた。

次に、上述の正抽出によって PFOA および PFOS を抽出した油相に対して、水酸化カリウム (KOH) などを用いた逆抽出を行った。その結果、抽出剤 A、抽出剤 B のいずれを用いた場合も、95%以上の高い逆抽出率を得られることが分かった。バッチ試験においては、水相と油相を同体積にして逆抽出を行ったが（濃縮は行わなかったが）、この条件においては、KOH の濃度が 0.01~0.5 M の範囲で、油相に抽出された PFAS の全量が逆抽出液（KOH 水溶液）に回収され、油相をリセットするのに十分に高い逆抽出率を得られた。なお、逆抽出が難しい場合には、錯化剤として作用し、より強力に逆抽出を行うことができるシュウ酸カリウム(COOK)<sub>2</sub>の添加を予定していたが、その必要はなかった。

また、逆抽出時の水相（逆抽出液）の体積を正抽出後の油相の 1/10 にしてバッチ試験を行ったところ、高い逆抽出率を維持しながら水相（逆抽出液）に PFOA および PFOS を 10 倍濃縮できることがわかった。すなわち、この操作を 2 回繰り返せば、PFOA および PFOS を 100 倍濃縮できることになる。

#### (3) エマルションフロー試験の結果

水1を対象としたエマルションフロー試験では、油相として、10 mM の抽出剤 A を含む n-ドデカン溶液を用い、正抽出での水相（水1原水）には塩酸 HCl を添加して pH を 2.0 に調整した。また、逆抽出においては、水相（逆抽出液）を最初の段（逆抽出③）では 0.1 M KOH を用い、中段（逆抽出②）と最後の段（逆抽出①）では、0.5M KOH を用いた。その結果、処理後の排水に含まれる PFOA の濃度は、49 ppb から 0.066 ppb (=66 ppt) にまで減少した。また、PFOS の濃度は、検出限界である 0.002 ppb (=2 ppt) 以下となった。以上から、PFOA と PFOS の合計は約 66 ppt (ng/L) となり、正抽出 3 段での PFOA と PFOS の合計の回収率は、99.9%（有効数字を考慮しない単純計算では 99.87%）となった。

本事業において掲げた目標は、3 段階程度で PFOA と PFOS の合計 99.9%以上を除去して排水中の濃度を 1/1000 以下にすること、あるいは、PFOA と PFOS の合計を 50 ppt (ng/L) 以下にまで除去することであり、前者によって、目標は達成できた。一方で、正抽出 3 段階では、排水（水1）中の PFOA と PFOS の合計濃度は 50 ppt (ng/L) 以下にはならなかった。

計算上、正抽出 3 段階でも、水1中の PFOA と PFOS の合計濃度は 50 ppt (ng/L) 以下にできるはずだったが、逆抽出において問題が生じたと推測している。すなわち、逆抽出が不十分であったため、油

相が完全にリセットされないまま（油相中の PFAS が完全に除去されないまま）正抽出に使われてしまったことで、処理後の排水中の PFAS（PFOA および PFOS）の濃度が計算値よりも上がってしまったと考えられる。その対策としては、まずは、逆抽出段を 3 段から 4 段に増やして、より確実に PFAS（PFOA および PFOS）を回収することが考えられる。他には、濃縮段（逆抽出③）での KOH の濃度を 0.1 M から 0.5 M に上げる方法が考えられる。濃縮段（逆抽出での最初の段）では、ウシオ光分解を阻害する KOH の濃度を減らす目的で、あえて、KOH の濃度を 1/5 に下げているが、逆抽出段の全段で 0.5 M KOH を用いれば、油相は完全にリセットされ（油相中の PFAS が完全除去され）、計算上、水 1（原水）を処理した後の排水中の PFOA と PFOS の合計濃度は 50 ppt（ng/L）以下にできる。

また、土壌や廃棄物層からの浸出水であるため、腐植物質、色素などの一部が、逆抽出に影響を与えていると考えられる。詳細は後に述べるが、腐植物質や色素などの一部は、有機成分として n-ドデカンに抽出され、逆抽出において、塩基（KOH）を消費してしまう現象が観察されている。このことによつて、逆抽出に必要な塩基が不足してしまったと考えられる。たとえば、腐植物質であるフミン酸、フルボ酸は、多価カルボン酸高分子であり、逆抽出時に塩基である KOH と反応する。また、植物由来のクロロフィルなどの色素は、n-ドデカンのようなアルカンに抽出されるが、塩基によってアルカリ分解し、水溶性の物質に変化する（すなわち、塩基を消費する）。

次に、逆抽出時の濃縮についての結果を述べる。エマルションフロー実験では、1 回の操作で PFAS を 44 倍に濃縮できた。すなわち、同じ濃縮操作を 2 回行えば、約 2000 倍の濃縮になる。なお、PFAS を 44 倍に濃縮したことで、次の濃縮（2 回目の濃縮）で処理すべき排水は 1/44 に減っている。処理量が 1/44 になれば、装置サイズも 1/44 にできる。ゆえに、濃縮を重ねるごとに、濃縮システムは小型化できる。エマルションフロー実験で得た 44 倍の濃縮水は少量であったため、2 回目の濃縮をバッチ的に行ったところ、実際に、2400 倍の濃縮を達成した。すなわち、もともと全 PFAS 濃度が約 50 ppb（PFOA 49 ppb+PFOS 0.5 ppb）であったのが、約 12 万 ppb（=120 ppm）にまで濃縮された。よつて、目標として掲げた 100 倍程度の濃縮は達成できた。

## 【水 2 に対する EFT での PFAS 濃縮・回収】

### （1）水 2 の PFAS 分析結果

外注での LC-MS/MS による定量分析の結果、水 2（原水）中の PFOA 濃度は、1.8 ppb であり、当初想定濃度である 4 ppb を下回った。また、PFOS 濃度は、0.1 ppb 未満であり、当初想定濃度である 0.4 ppb を下回る値であった。

### （2）バッチ試験の結果

水 2（原水）に対しても、水 1（原水）と同様に、2 種類の抽出剤（抽出剤 A、抽出剤 B）を用いて正抽出の実験を行った。抽出剤 A は濃度を 10 mM とし、抽出剤 B は濃度を 30mM として用いた。いずれの場合も、正抽出後の原水中の PFOA および PFOS の濃度は 30 ppt 未満となり、PFOA の抽出率は、どちらの抽出剤でも 98.3%以上と計算された。ただし、検出限界の関係から、計算上、やや低い抽出率になっているだけであつて、実際には、水 1 の場合と同様に、99.9%以上の抽出率が得られている可能性が高い。なお、LC-MS/MS による PFOS の定量分析はできなかった（PFOS は濃度が低すぎて測定できなかった）。以上から、抽出剤 A、抽出剤 B は、いずれも非常に高い抽出性能を有しており、これらの抽出剤のいずれかを用いた溶媒抽出による PFAS（PFOA および PFOS）回収は有効と判断した。

次に、上述の正抽出によつて PFOA および PFOS を抽出した油相に対して、水酸化カリウム（KOH）を用いた逆抽出を行った。その結果、水 1 の場合と同様に、抽出剤 A、抽出剤 B のいずれを用いた場合

も、95%以上の高い逆抽出率を得られることがわかった。なお、PFAS（PFOA および PFOS）を濃縮しない逆抽出であれば、KOH の濃度が 0.01~0.5 M の範囲で、十分に高い逆抽出率が得られた。

### （3）エマルションフロー試験の結果

エマルションフロー試験も、水 1 と同様な要領で行った。その結果、処理後の排水に含まれる PFOA の濃度は、1.8 ppb（PFOS との合計では 1.9 ppb）から検出限界値の 0.002 ppb（=2 ppt）にまで減少した（PFOS 測定不可）。また、PFOS の濃度は、測定できなかった。以上から、PFOA と PFOS の合計は約 2 ppt（ng/L）となり、正抽出 3 段での PFOA と PFOS の合計の回収率は、99.9%となった（検出限界と有効数字を考慮しない単純計算では 99.895%）。すなわち、水 2 に対しては、本事業において掲げた目標であるところの、3 段程度で PFOA と PFOS の合計の 99.9%以上を除去して排水中の濃度を 1/1000 以下にすること、ならびに、全 PFAS を 50 ppt（ng/L）以下にまで除去することの両方が達成できた。

### 【土壌浸出水に含まれる有機成分の影響（水 1、水 2 に共通）】

水 1、水 2 ともに、エマルションフロー試験における逆抽出時の濃縮水が褐色に変化した。この着色原因は、土壌からの浸出水に含まれる腐植物質もしくは植物由来の色素またはその両方であると考えられる。特に、腐植物質であるフミン酸、フルボ酸は、大量に含まれると考えられ、その一部の分画が抽出剤と結合して油相に抽出される可能性がある。フミン酸、フルボ酸は、親水性が高く、n-ドデカンのようなアルカン類にはほとんど溶解しないが、抽出剤が存在すると、フミン酸、フルボ酸が持つカルボキシル基などと抽出剤が反応する。すなわち、フミン酸、フルボ酸の中のカルボキシル基を多く持つ分画（ブレンステッド酸）が抽出剤（ルイス塩基）との酸-塩基反応によって疎水性の高いかさ高な化学種を形成して、無極性溶媒であるアルカン類に抽出されると考えられる。なお、この反応に金属イオンが関与している可能性もある。また、クロロフィルのような一部の色素は、わずかに水に溶解し、アルカン類に分配・濃縮される可能性があるが、腐植物質ほどには大量ではなく、その影響はさほど大きくはないと考えられる。



図 16 水 1 でのエマルションフロー試験における濃縮段（逆抽出③）での水相の着色

n-ドデカンに抽出される腐植物質は、一部の分画であり、その全量が抽出されるわけではない。すなわち、抽出剤（ルイス塩基）と反応しやすい酸性分画のみが n-ドデカンに抽出され、水酸化カリウム（KOH）のような塩基によって逆抽出されると考えられる。実際、油相に腐植物質が蓄積されることはなく、油相に抽出された酸性分画は、その全量が塩基によって油相から回収される。また、土壌中の色素についても同様であって、たとえば、油相に抽出されたクロロフィルは、塩基（KOH）の水溶液と接触することでアルカリ分解し、水溶性のクロロフィリンに変化して、油相から水相に回収される。ゆえに、土壌浸出水に含まれる有機成分は、油相に抽出されても、そのすべてが塩基（KOH）の水溶液に逆抽出されるため、有機成分が存在していても、油相は完全にリセットされる。ただし、これらの有機成分は、塩基（KOH）を消費するため、PFAS の逆抽出には、より高濃度の塩基（KOH）水溶液が必要になる。すなわち、土壌由来の有機成分の混入量に合わせて、塩基（KOH）の濃度を調整する必要がある。実際、逆抽出後において、逆抽出液（KOH 水溶液）の中の水酸化物イオン（OH<sup>-</sup>）の濃度が下がる現象が観測されている。

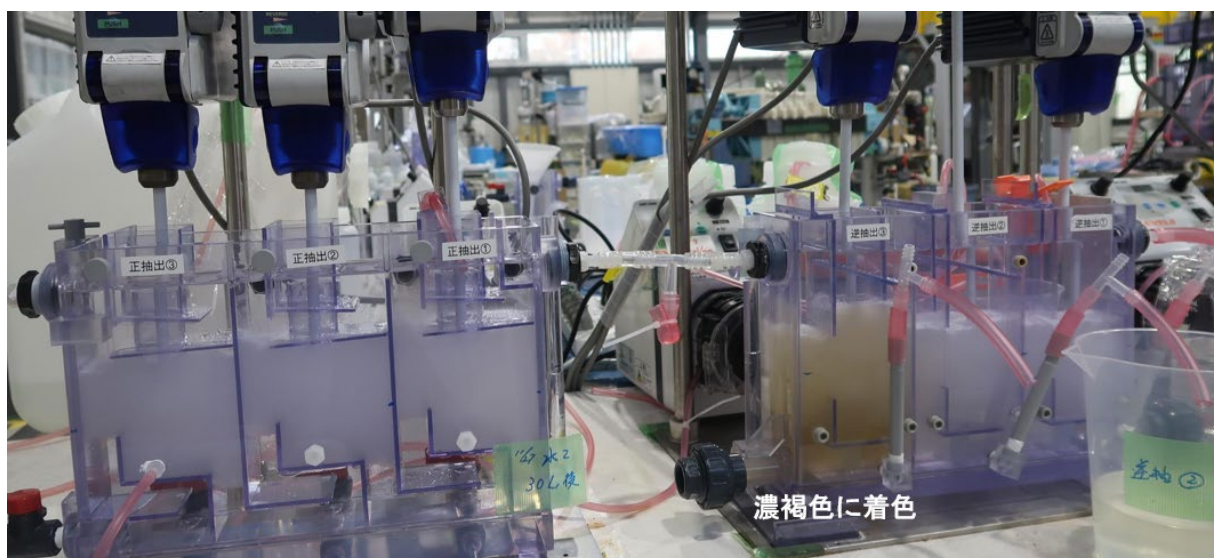


図 17 水 2 でのエマルションフロー試験における濃縮段（逆抽出③）での水相の着色

なお、着色成分を特定するため、エマルションフロー実験後の逆抽出濃縮液に対して、定性分析を実施した。水 1（原水）および逆抽出濃縮液について、赤外分光分析を行った。すなわち、試料液を風乾後、顕微赤外透過法によってスペクトル測定を行った。その結果、今回の分析では、逆抽出濃縮液の中の不純物を特定するには至らなかった。

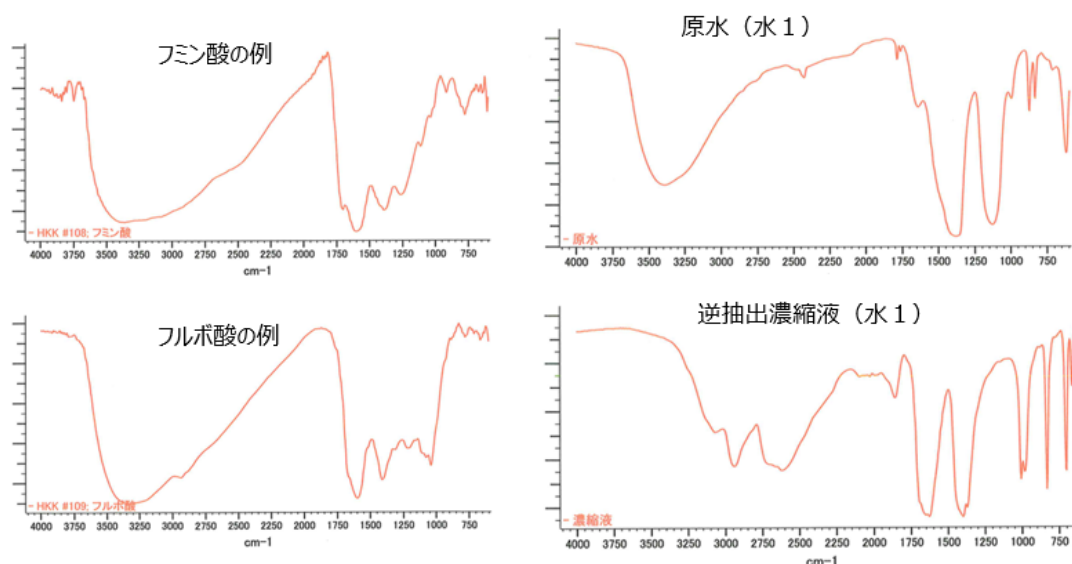


図 18 逆抽出濃縮水の着色成分に対する赤外分光分析とフミン酸(富士フィルム和光純薬製)、フルボ酸(メルク製)との比較

フミン酸、フルボ酸は、逆抽出時に PFOS と PFOA の濃縮を行わなければ、目立った影響は見られない。ところが、逆抽出時に PFOS と PFOA を濃縮する場合には、PFOS と PFOA と一緒に有機酸成分も濃縮されることで、逆抽出の効率に対して有意な影響が観測された。具体的には、有機酸成分の濃縮に伴って、逆抽出液中の塩基 (KOH) が消費されるため、逆抽出・濃縮に際しては、濃縮しない逆抽出と比較して、より多くの塩基 (KOH) を必要とする。濃縮度が高いほど、必要とする塩基 (KOH) の量も増加する。実際、エマルションフロー試験において PFOS と PFOA を高濃縮して回収する場合、逆抽出液 (KOH 水溶液) の有機酸成分による中和が進み、逆抽出液 (逆抽出時の水相) の pH は 7 に近づいていく現象が観測された。ゆえに、有機酸成分を多く含む排水から PFOS と PFOA を濃縮・回収する場合には、油相に抽出された PFAS を逆抽出する際に、より高濃度の塩基 (KOH) を必要とする。エマルションフロー試験では、当初、逆抽出段は 3 段で十分と予想されたが、実際には、最初の逆抽出段 (逆抽出③:濃縮段)での塩基 (KOH) が不足して、逆抽出率が計算通りではなかった。その原因は、主として、土壌中の有機酸成分 (フミン酸、フルボ酸) であることが判明した。なお、有機酸成分に加え、一部の色素 (たとえば、植物由来のクロロフィル) が逆抽出液の塩基 (KOH) を消費している可能性も考えられる。なお、この問題は、単純に逆抽出での段数を増やしても、濃縮段 (逆抽出③)での KOH 濃度を 0.1 M から 0.5 M 程度に上げてでも解決できる。

一方で、上述したように土壌由来の有機酸 (フミン酸、フルボ酸) もクロロフィルといった色素も、塩基による逆抽出によって、油相に残存させることなく、逆抽出液 (水相) に回収することができることがわかった。ゆえに、常に油相をリセットしながら、油相を半永久的に繰り返し利用することができる。言い換えると、油相は、ほとんど消費されることなく繰り返し利用できるため、消耗品コストが非常に小さく、連続的な長期運転に適した方法と言える。

#### 【排水への有機成分漏出の有無 (水 1、水 2 に共通)】

PFAS 回収で利用する抽出剤 (抽出剤 A、抽出剤 B) は、ごく少量が排水 (正抽出後の水相) に漏出するが、この排水を純粋な溶媒としての n-ドデカンを使って溶媒抽出処理することで、漏出した抽出剤を回収することができる。抽出剤 A、抽出剤 B の分配係数 (=油相中の濃度/水相中の濃度) は 100~10000 と考えられるが、抽出剤 A、抽出剤 B に含まれる不純物を把握できておらず、まだ正確な値が得られていない。今後の検討を予定している。

抽出剤としては、できる限り、n-ドデカンから漏出しない (n-ドデカンへの分配係数が大きい) ものを選択するべきだが、ごく少量の漏出であれば、n-ドデカンによる 1 回の溶媒抽出処理 (エマルションフローでの処理) によって、水質に問題がないレベルにまで回収できる。なお、この処理を複数回繰り返せば、より確実に漏出抽出剤を回収できる。

一方で、排水からの抽出剤の回収除去に使用する溶媒 (n-ドデカン) の排水への漏出を検討する必要がある。エマルションフローでは、油滴としての n-ドデカンの漏出は抑制されるが、水への溶解度に基づいて漏出する n-ドデカンは防ぎようがない。そこで、エマルションフロー装置 (1L 容器/段) を使い、水への n-ドデカンの溶解度について検討した。油相を n-ドデカン、水相を pH 2 に調整した塩酸 HCl 水溶液として、両相の流量を 50 mL/min に設定して試験を行った。その結果、水相に漏出した n-ドデカンの濃度は、検出限界値の 0.001 ppm (=1 ppb) を下回る値であった。なお、水相中の n-ドデ

カン濃度の測定には、ガスクロマトグラム質量分析計（GC-MS）を用いた。具体的には、サンプル 50 mL をバイアル瓶に入れ、60°Cにおいて 30 分間加熱した後、加熱時に生じたヘッドスペースガスを GC-MS（島津製作所製 GC : Nexis GC-2030、MS : GCMS-QP2020 NX）で測定し、n-ドデカンを定量した。以上から、排水への有機成分（抽出剤、n-ドデカン）の漏出は、水質に影響しないレベルにできることがわかった。

また、並行して EF 処理後水の TOC を測定したところ、水 1: 処理前 17.4ppm → EF 処理後 17.0ppm、水 2 : 処理前 37.4ppm → EF 処理後 15.6ppm といずれの検体においても EF 処理前後で総 TOC 量が減少しているため、ppm オーダーでの有機成分の汚染の影響の可能性は少ないと思料している。

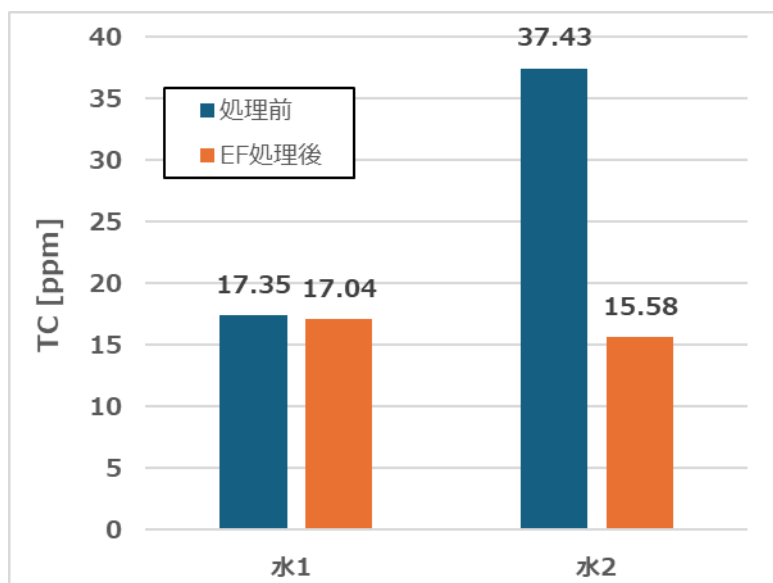


図 19 EF 処理前後での総 TOC の増減分析

【水 1 および水 2 でのエマルションフロー試験結果のまとめ】

水 1 および水 2 に対するエマルションフロー（1 L/段）での試験結果を以下にまとめて示す。

表 3 エマルションフロー試験結果のまとめ

	正抽出（原水からの PFAS 除去）	逆抽出・濃縮（PFAS の濃縮回収）
水 1	原水での PFAS 濃度の合計=50 ppb 処理後の PFAS 濃度の合計=0.066 ppb=66 ppt 抽出率（除去率）=99.9 %	1 回での濃縮率=44 倍 2 回での濃縮率=2400 倍 (44 倍濃縮後、さらに 55 倍濃縮)
水 2	原水での PFAS 濃度の合計=1.9 ppb 処理後の PFAS 濃度の合計=0.002 ppb=2 ppt 抽出率（除去率）=99.9 %	—

## 【水 1 に対するウシオでの PFAS 光分解】

### (1) 浸透水濃縮後の PFOA 高濃度水の分解評価

#### A. バッチ式試験結果

9 月 1 日に取水を行った原水サンプル水の初期特性を 9 月 2 日に測定した結果と、バッチ式試験装置を用いた光分解実験 12 時間後の結果を示す。

表 4 水 1 原水サンプル初期特性および分解後データ

	pH	電気伝導率 μ S/cm	TOC μ g/L	PFOA 濃度 μ g/L	PFOS 濃度 μ g/L
原水サンプル	7.9	1,580	53,400	49.7	N.D. (0.008)
12 h 分解後	8.3	1,650	450	18.4	N.D.

※N.D.は検出限界以下

※0内の数値は外部分析結果

原水には PFOA が含まれていることが確認できたが、PFOS はウシオ社内測定では測定限界値以下でありピークが検出されなかった。そのため外部機関で分析を行った結果、8 ng/L 含まれていることが確認できた。ただし、公募資料によると PFOA+PFOS の合計値で最大 600 μ g/L であるため、PFOA は 540~600 μ g/L 程度、PFOS は最大 60 μ g/L 含まれているとの情報であったが、PFOA は 1/10、PFOS は 1/7,500 程度とかなり薄いサンプル水であることが分かった。また、PFOA 及び PFOS 濃度の比べ、TOC 濃度の値が高く、多くの有機物が入っていることも確認できた。

12 時間分解後の PFOA 濃度を見ると低下しており、原水サンプルにおいても分解可能であることが証明された。一方で、TOC も低下していることから、光により有機物も分解されていることが分かる。また、pH や電気伝導率が高くなっているのは、PFOA 及び PFOS に比べて多量に含まれている有機酸が分解され、酸成分が減少したためと推測する。含有有機物は PFOA 及び PFOS の分解に使用する光を使ってしまっており、言い換えると光を遮ってしまっている為、なるべく光分解前に除去できることが望ましい。

次に、EFT バッチ式において濃縮した濃縮水を用いて分解前後のデータを以下に示す。

表 5 水 1EFT バッチ式濃縮水の分解前後データ

	pH	電気伝導率 μ S/cm	TOC μ g/L	PFOA 濃度 μ g/L	PFOS 濃度 μ g/L
分解前 (濃縮水)	5.9	6,260	126,000	2,300	N.D.
12 h 分解後	7.6	11,990	24,000	109	N.D.

※N.D.は検出限界以下

PFOA 濃度は原水サンプルに対して、約 42.6 倍となっており、EFT 技術により濃縮されていることが確認された。濃縮された水であっても 12 時間分解後の PFOA 濃度を見ると低下しており、分解できている。

上記原水サンプルと濃縮水を光分解した濃度の時間推移を示す。縦軸は分解速度を求めるため ng/L の濃度を常用対数で表した。ただし、この傾きは擬似分解速度定数であり、実際の分解速度に

変換するには  $\ln 10$  を乗ずる必要がある。自然対数  $\ln$  を用いた速度定数に比べて値が小さくなっている点にも留意が必要である。

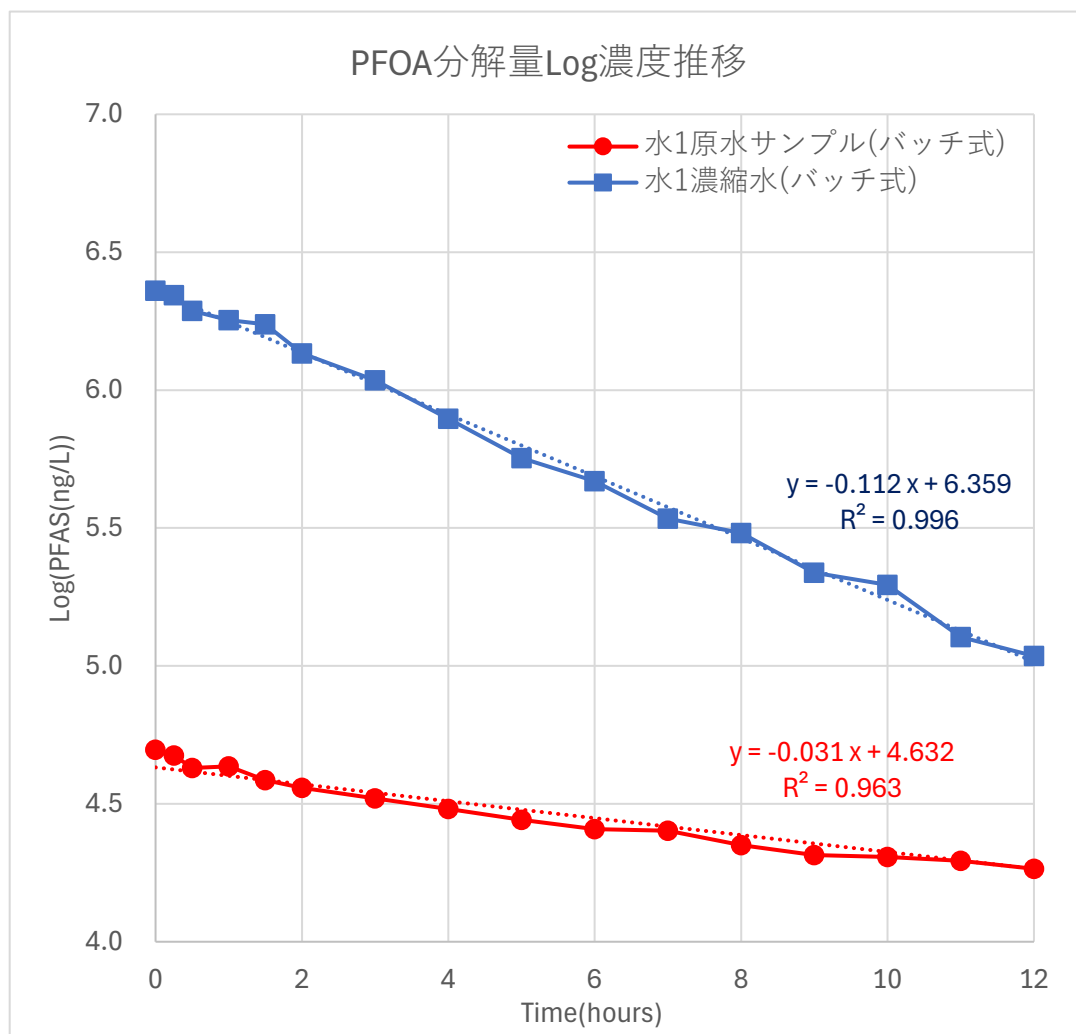


図 20 バッチ式による水 1 原水サンプルと濃縮水の分解推移

グラフを確認すると、決定係数  $R^2$  がほぼ 1 であることから、近似直線が正しいことを表しており、172 nm の真空紫外光を用いた光分解は PFOA 濃度に関わらず一次反応であることが分かる。この場合、照射時間を長くすると分解はさらに進んでいくと考えられ、99% 分解除去できることが示唆された。グラフのそれぞれの傾きを擬似分解速度定数と仮定すると、99% 除去するまでにかかる時間は以下となる。

表 6 水 1 バッチ式擬似分解速度定数と 99% 除去時間

	擬似分解速度定数	99% 除去時間
原水サンプル	0.031	64.5 h
濃縮水	0.112	17.9 h

表より濃縮水の方が分解速度は速くなる。このことは夾雑物の影響が低減した為と推測する。影響度については次章で考察する。

## B. フロー式試験

バッチ式試験と同様に、フロー式試験装置を用いた原水サンプル水の初期特性および光分解実験 12 時間後の結果を示す。なお、フロー式試験を実施した際の原水サンプルは 10 月 14 日に取水した水を使用した。

表 7 水 1 原水サンプル初期特性およびフロー式分解後データ

	pH	電気伝導率 μ S/cm	TOC μ g/L	PFOA 濃度 μ g/L	PFOS 濃度 μ g/L
原水サンプル	8.2	1,520	34,800	183	N.D. (0.11)
12 h 分解後	8.2	1,310	12,400	18.6	N.D. (0.091)

※N.D.は検出限界以下

※0内の数値は外部分析結果

バッチ式の時と同様にフロー式装置における検証においても 12 時間分解後の PFOA 濃度を見ると低下しており、原水サンプルにおいても分解可能であることが証明された。また、バッチ式の際には測定できなかった PFOS においても測定結果より分解出来ていることが確認できた。一方で、TOC も低下していることから、PFOA 及び PFOS の分解に使用する光子を TOC 分解に使ってしまった為、なるべく光分解前に除去できることが望ましいことはバッチ式と同様である。

次に、EFT ラボスケール装置において濃縮した濃縮水を用いてフロー式分解装置を用いた分解前後のデータを以下に示す。

表 8 水 1EFT ラボスケール装置濃縮水の分解前後データ

	pH	電気伝導率 μ S/cm	TOC μ g/L	PFOA 濃度 μ g/L	PFOS 濃度 μ g/L
分解前 (濃縮水)	5.5	7,970	128,000	2,170	LOQ (0.16)
12 h 分解後	8.3	11,140	12,700	12.7	N.D. (0.07)

※N.D.は検出限界以下      LOQは定量下限値以下

EFT ラボスケール装置での濃縮は 9 月 1 日取水した水において実施されている為、表 1 と比較すると PFOA 濃度は原水サンプル(PFOA 濃度 49.7 μ g/L)に対して、約 43.7 倍となっており、EFT ラボスケール装置においても濃縮されていることが確認された。また、外部機関の分析結果から、PFOS も約 20 倍に濃縮されていることが確認できた。濃縮された水であっても 12 時間分解後の PFOA、PFOS 濃度を見ると低下しており、どちらも分解できている。

上記原水サンプルと濃縮水を光分解した濃度の時間推移を示す。

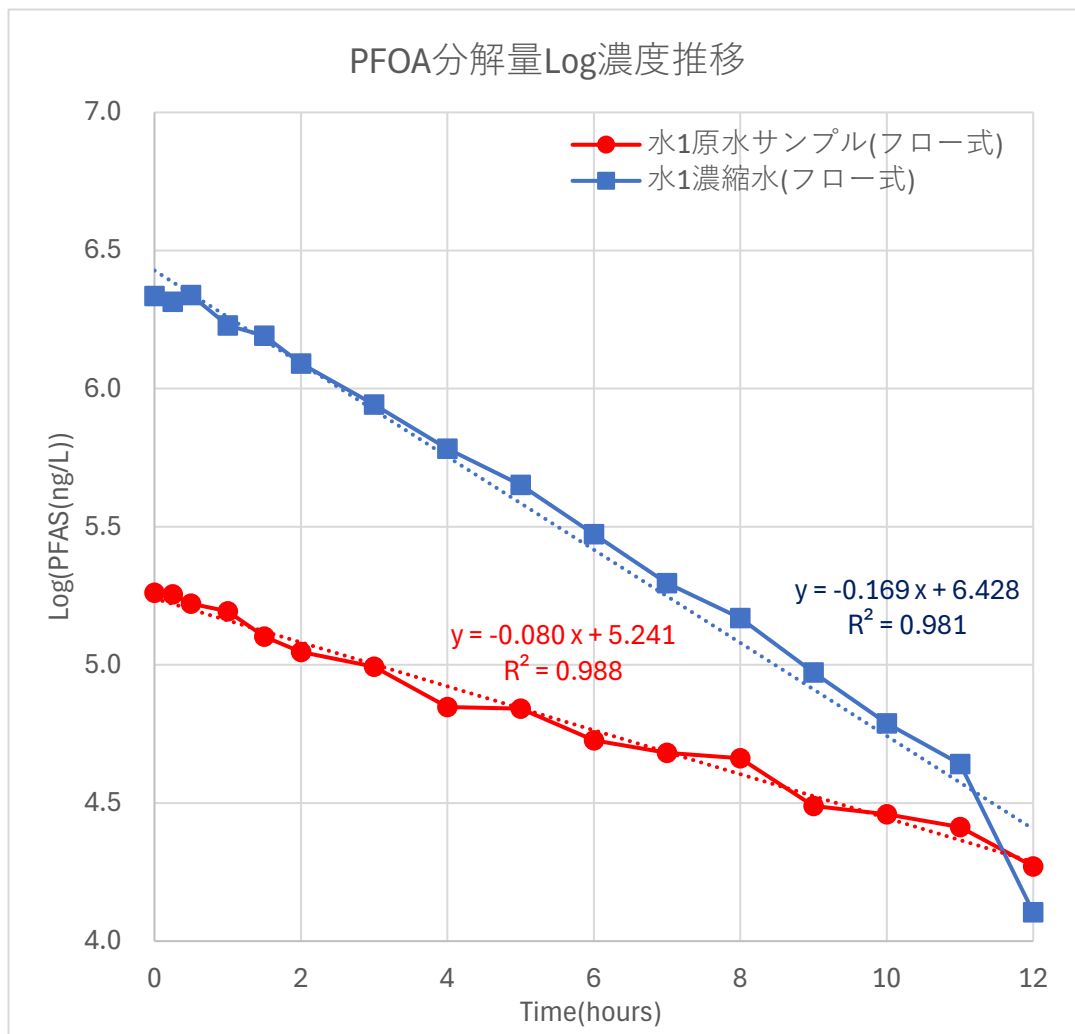


図 21 フロー式による原水サンプルと濃縮水の分解推移

グラフを確認すると、バッチ式と同様に決定係数  $R^2$  がほぼ 1 であることから、近似直線が正しいことを表しており、172 nm の真空紫外光を用いた光分解はフロー式分解装置においても PFOA 濃度に関わらず一次反応であることが分かる。グラフのそれぞれの傾きを擬似分解速度定数と仮定すると、99% 分解除去するまでにかかる時間は以下となる。

表 9 水 1 フロー式擬似分解速度定数と 99% 除去時間

	擬似分解速度定数	99% 除去時間
原水サンプル	0.080	25.0 h
濃縮水	0.169	11.8 h

表より濃縮水の方が分解速度は速くなる。このことは夾雑物の影響が低減した為と推測する。影響度については次章で考察する。

### C. まとめ

上記結果より 172 nm の真空紫外光を用いた光分解は PFOA 濃度に関わらず一次反応であり、原水サンプルであっても EFT 技術による濃縮水であっても除去率 99% 以上にできることが確認できた。

## (2) 濃縮プロセスにおける夾雑物耐性の評価

### A. 無機物の影響低減

原水サンプルを光分解処理した際、分解が進むにつれてランプ表面に白い析出物が出来た。一方でEFT濃縮水を光分解処理してもランプ表面に析出物は出来なかった。



図 22 分解試験後のランプ表面状態

原因を調査するべく、ランプ表面に付着した白い析出物をエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)搭載走査型電子顕微鏡(TM3030/日立ハイテク)を使用して解析を行った。その結果を以下に示す。

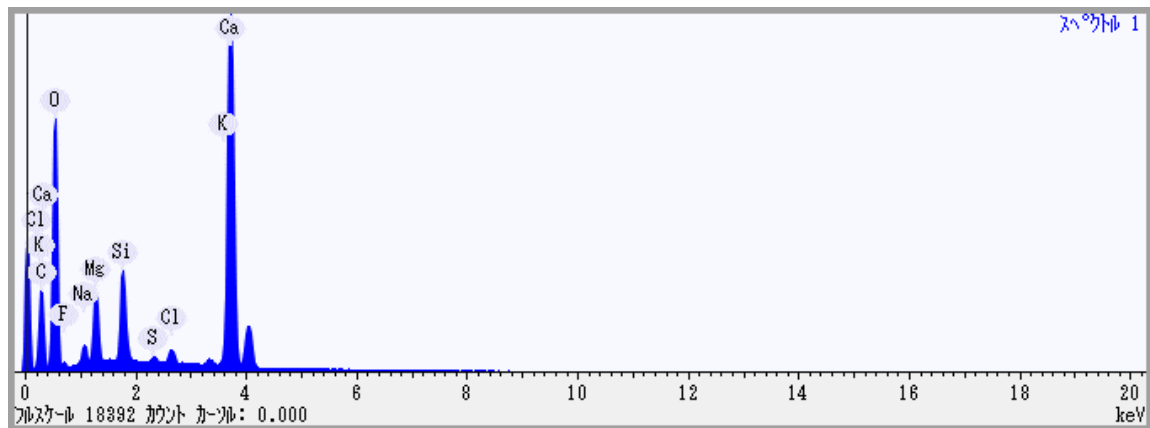


図 23 EDS スペクトルデータ

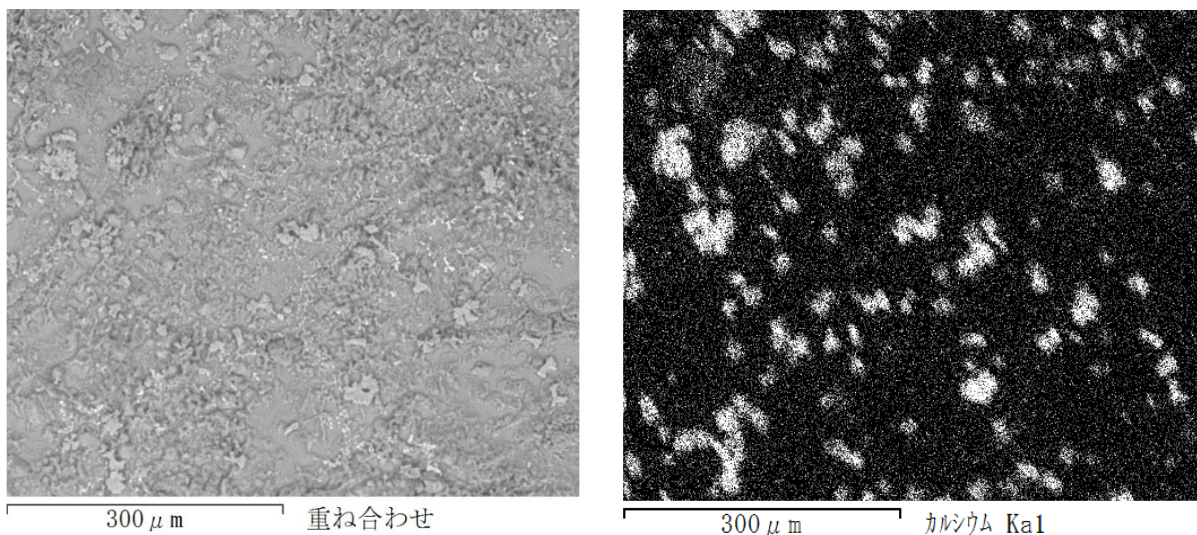


図 24 SEM 画像およびカルシウムマッピング

測定結果より、粒状析出物はカルシウム(Ca)が多く含まれていることが分かった。原水に含まれていたカルシウムが水中の光照射により生成された酸化カルシウムイオンと反応し酸化カルシウム(CaO)が生成され、 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$  の反応を経て水酸化カルシウム(Ca(OH)<sub>2</sub>)が生成されたものと考え

られる。また、水酸化カルシウムと PFAS 分解により生成される二酸化炭素から作られた炭酸 ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) と反応し、 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$  の反応を経て炭酸カルシウムが生成されている可能性もある。もしくは、カルシウムイオン ( $\text{Ca}^{2+}$ ) と炭酸塩 ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) が直接反応して炭酸カルシウムが生成されている可能性がある。

上記結果を踏まえ、カルシウム濃度計(LAQUAtwin-Ca-11/堀場製作所)を用いて、原水サンプルと濃縮水に含まれるカルシウム量を以下に示す。

表 10 原水サンプルおよび濃縮水のカルシウム含有量

	カルシウム含有量 (mg/L)
原水サンプル	120
濃縮水	<1

上記結果からも EFT の濃縮技術によりカルシウムが除去されていることが確認できた。つまり、原水をそのまま処理するとランプにカルシウム由来の白い析出物ができ、分解を阻害するだけでなく、析出物除去の工程やランプ交換が必要になるが、EFT 濃縮技術を入れることでそれらが排除され、分解速度および寿命の点で優位性が出る。

## B. 有機物の影響低減

表 4 や表 7 の TOC 濃度からわかるように、原水には多くの有機物が含まれる。有機物は光を吸収するため、PFAS 類を分解するために必要な光子が取られ、分解を阻害する。そのため、光分解前に有機物を低減する必要があるが、EFT 技術により有機物が低減できるかを確認した。表 7 と表 8 の結果から、TOC に含まれる PFAS 類濃度(PFOA,PFOS,PFHpA,PFHxA,PFPeA,PFBA の合計値)を比較した結果を以下に示す。

表 11 水 1 原水サンプルと濃縮水の TOC と PFAS 類濃度の割合

	TOC $\mu\text{g/L}$	PFAS 類濃度 $\mu\text{g/L}$	PFAS 割合 %
原水サンプル	34,800	260	0.75
濃縮水	128,000	5,970	4.66

※PFAS 類濃度は PFOA,PFOS,PFHpA,PFHxA,PFPeA,PFBA の合計値を示す。

EFT 濃縮により TOC も一部濃縮され濃くなる傾向ではあるが、TOC に含まれる PFAS 類濃度の割合は 0.75% から 4.66% に増えており、PFAS 以外の有機物が相対的に低減できたと言える。光分解を阻害する有機物を一定量除去できる EFT 濃縮技術を入れることで、分解速度を向上させることが可能である。

一方で原水サンプルは若干黄色みを帯びており、この色素の要因は腐植物質(例えばフミン酸やフルボ酸など)といった腐植物質が主要な成分であり土壌や水中に存在する天然の有機酸であると考えられるが、EFT で濃縮することで、これらの腐植物質も PFOA や PFOS と同様に濃縮され、さらに色が濃くなる結果となった。[YO17.1]さらに、光分解を行うと色は薄くなり、これらの有機酸も光により分解できることが分かったことも、実証試験の成果の一つである。



図 25 水溶液の色の变化

上記官能評価だけではなく、分光器(V-7200/日本分光)を用いた透過率測定も実施した。測定には光路長 10 mm の溶液測定用ガラスセルを用い、純水の透過率を基準としたときの相対透過率を示す。原水を濃縮することで 600 nm 以下の吸収が大きくなるが、光分解を実施することで吸収が大きく減少していることがわかる。

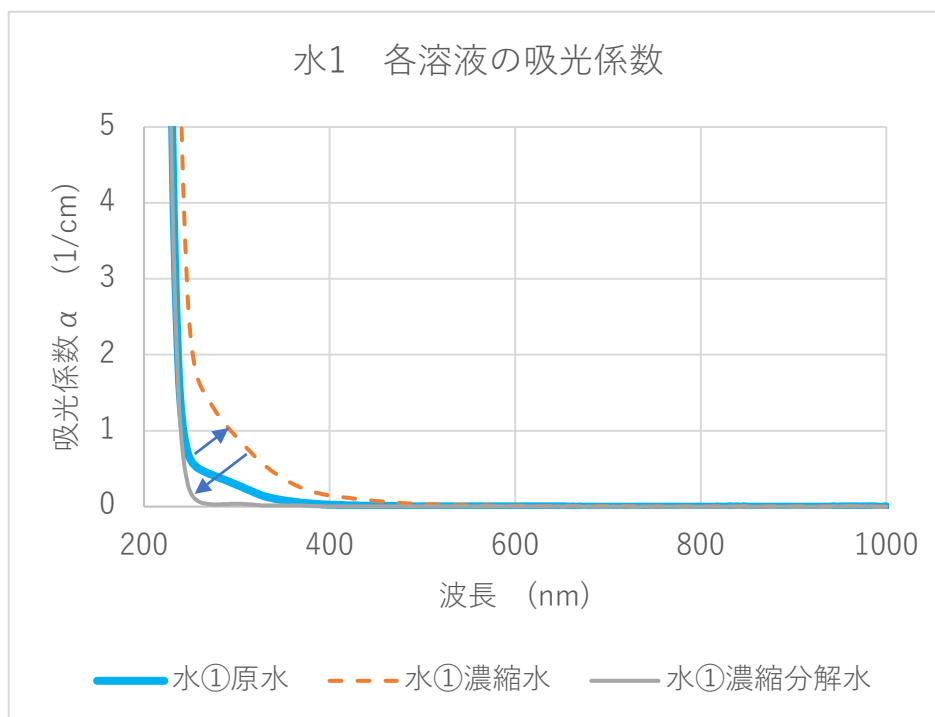


図 26 各水溶液の透過率測定結果

### C. 夾雑物の影響低減(逆抽出のアルカリ剤)

上述の通り、EFT による濃縮技術では、逆抽出の際にアルカリ(KOH)の添加が必要だが、光分解において KOH の添加は分解を阻害することが分かっている。そのため、 $H_2SO_4$  を添加してから分解実験を行っているが、 $H_2SO_4$  を添加しない場合ではどのような分解速度になるか検証した。本検証はバッチ式装置を使用して行った。

EFT 技術により水を濃縮した濃縮水を用いて、 $H_2SO_4$  の添加ありと添加なしで分解速度を調べた結果が以下である。なお、EFT からの情報により、KOH 添加量は 300 mM のため、 $H_2SO_4$  は反応式( $2KOH + H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$ )が成立する 150 mM とした。

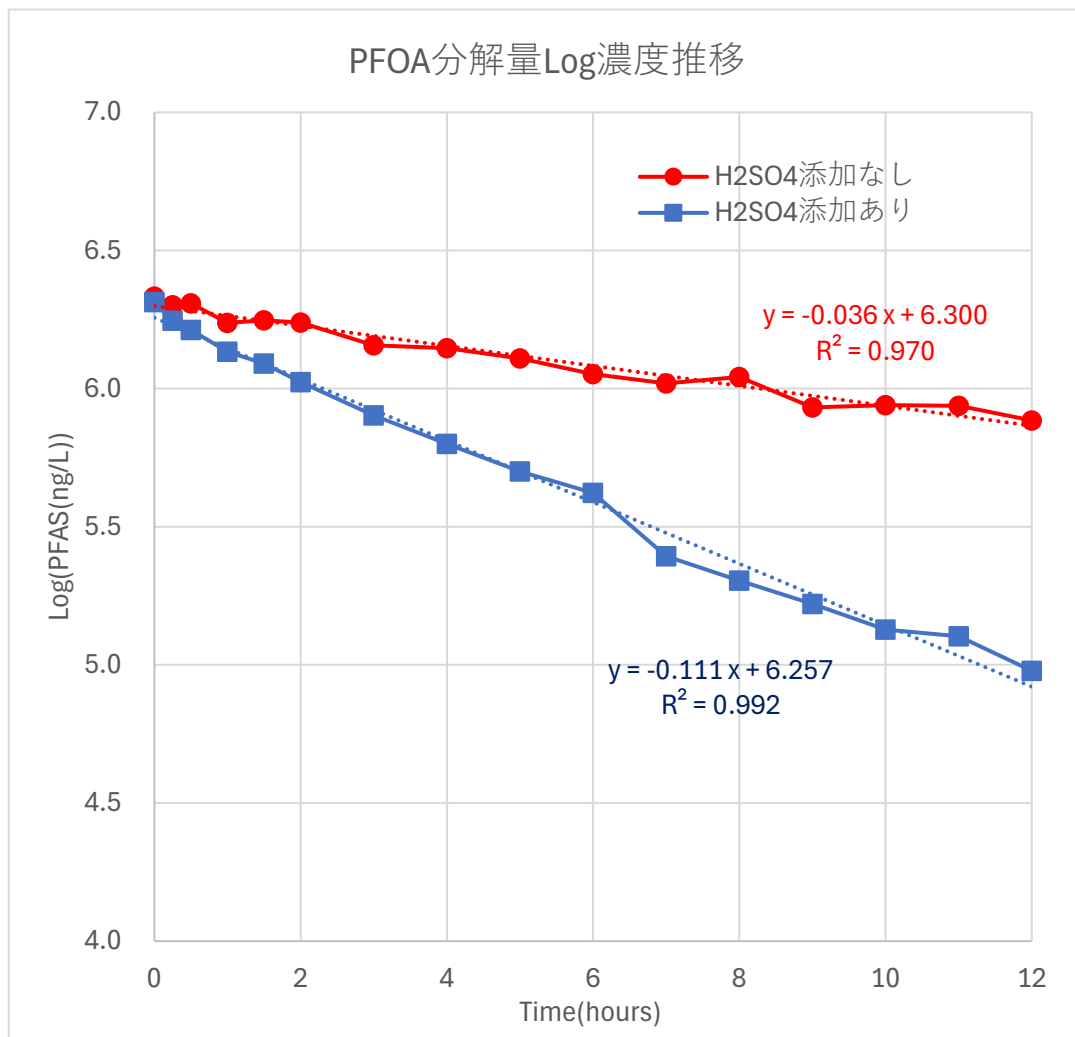


図 27 EFT 濃縮水における H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 添加有無による分解推移

グラフを確認すると、明らかに H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加した方が分解速度が速くなっていることが分かる。これは、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加により先述の反応が起き、ラディカル反応を阻害しやすい OH<sup>•</sup> を減少させたためと推察している。

より明確に差を表す為、グラフのそれぞれの傾きを擬似分解速度定数と仮定し、99%分解除去するまでにかかる時間を求めると以下となる。

表 12 水 1 濃縮水の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 添加有無

	擬似分解速度定数	99%除去時間
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 添加なし	0.036	55.6h
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 添加あり	0.111	18.0h

実に約 3 倍も分解速度が速くなるため、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加は有効である。ただし、逆抽出時のアルカリ添加量やアルカリ種、濃縮倍率、分解速度などすべてを考慮した最適条件を見出していく必要がある。その結果、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の添加が不要となる条件が出てくる可能性もある。

#### D. 分解速度の向上結果

上記結果より EFT 技術によりカルシウムや有機物が一定量除去できることが分かった。このことより、表 6 のバッチ式及び表 9 のフロー式における原水サンプルをそのまま処理した場合と EFT 濃縮した場合とで PFOA 除去率 99%までの時間長がどれだけ早くなったかを確認した。ただし、バッチ式とフロー式それぞれで PFOA 除去率 99%までの時間比較は可能だが、液量、電力が異なるため、装置間においては直接比較できない。

表 13 水 1 フロー式擬似分解速度定数と 99%分解時間

	原水処理時間	濃縮水処理時間	速度比率
バッチ式	64.5 h	17.9 h	3.6 倍
フロー式	25.0 h	11.8 h	2.1 倍

バッチ式及びフロー式のどちらの結果も分解速度は速くなり、除去率 99%までの時間長は短くなることが証明された。ただし、フロー式では目標としていた 2.5 倍以上は達成できなかった。原因として考えられることは、EFT 濃縮においてバッチ試験とラボスケール装置試験における有機物除去率の違いや、原水の有機物含有率・種類の違いや、フロー式光分解装置の方が原水サンプル処理においても速度が速く、効果が見えにくかったことなどが考えられる。これらを含めた分解率向上の方策検討を今後も進めていく必要がある。

なお、追加で原水サンプルと濃縮水に含まれる 1  $\mu\text{g}$  の PFOA を分解するのに必要な電力量を比較した。その結果、分解効率を約 27 倍にすることができることを検証できた。

表 14 水 1 1  $\mu\text{g}$  の PFOA を分解するのに必要な電力量比較

	99%PFOA 分解量 $\mu\text{g}$	必要電力量 Wh	1 $\mu\text{g}$ の分解に必要な電力量 Wh/ $\mu\text{g}$
原水サンプル	181	3,750	20.7
濃縮水	2,270	1,770	0.78

#### (3) 光分解技術の耐久性

フロー式分解装置を用いて耐久性試験を行った。耐久性試験は水溶液を常に循環しながら連続点灯を行い、約 1 週間に 1 回の頻度で連続照射を停止し、外観検査と PFOA 分解性能を測定し、耐久性を確認することで実施した。耐久性試験の条件は以下である。

- ・循環水溶液 : 純水+100 mg/L PFOA の分解液
- ・溶液量 : 5,000 mL (適宜交換)
- ・流速 : 80 ccm (循環式)
- ・電力 : 150 W

#### A. 外観確認

ランプをリアクターから取出し、表面状態の確認を行った。結果としては 470 時間の時に確認した際には問題なかったが、827 時間の時に確認するとクラックが入っており、破損していることが確認された。

点灯 0 時間

点灯 311 時間

点灯 470 時間

点灯 827 時間



図 28 耐久性試験の外観写真

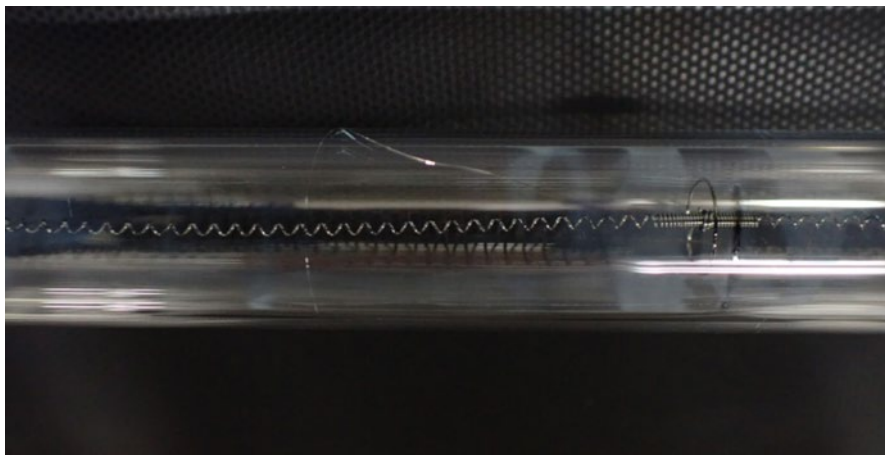


図 29 827 時間のガラスクラックの様子

クラックが入る原因としては真空紫外光による歪みの影響が一番大きいと考えられる。点灯時間が長くなるにつれ歪みが蓄積され、外観検査や分解性能を確認する際の取り外しや再設置する時の衝撃によりクラックになった可能性がある。

## B. PFOA 分解性能確認

耐久性試験開始前および耐久性試験停止毎に純水に PFOA を 100 mg/L 溶かした溶液を用いた分解試験により分解速度変化を確認し、それぞれの分解挙動を下図にて比較した。

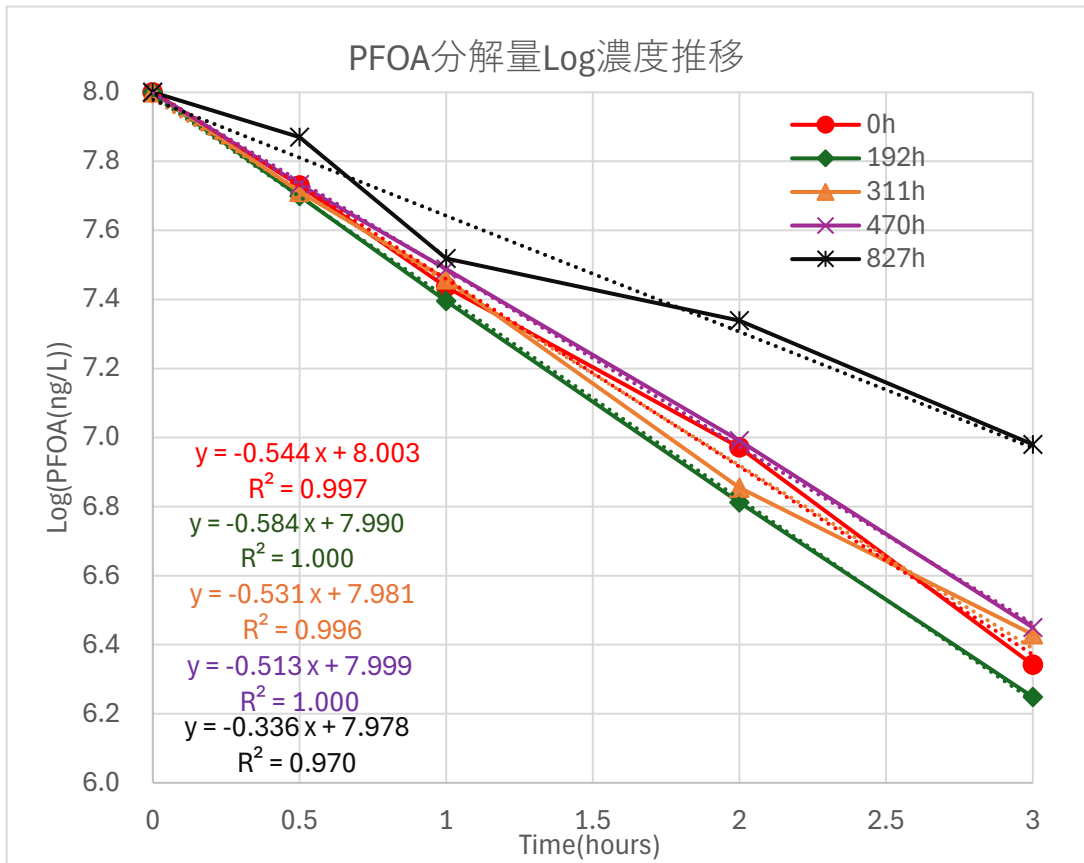


図 30 各時間毎の分解挙動

図 30 を見ると、初期に比べて徐々に分解速度が落ちていることが確認された。しかし、470 時間まではそれほど大きな差はないが、827 時間で大きく分解速度が低下している。これは上述したガラスの劣化(歪み)による照度低下の影響によるものと考えられる。初期の分解速度を 100% とし、各定期測定時の分解速度を相対値とした場合の相対分解速度時間推移を以下に示す。

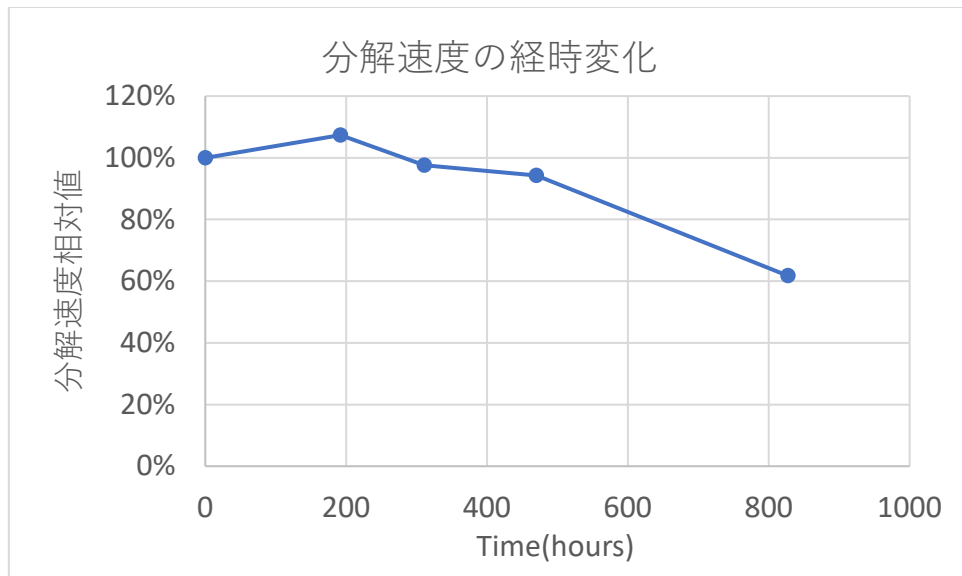


図 31 分解速度の経時変化

470 時間まではほぼ 100% を維持しているが、830 時間で大幅に 62% まで下がっている。500 時間での異常はないとは言えるが、劣化が発生している点では今後の改善、改良が必要である。

C. まとめ

上記より当初目標としていた 500 時間までの運転において光源に異常が起きないことは確認された。一方で、500 時間を越えたあたりから分解速度が低下し、827 時間でガラスの紫外線歪みによるクラックにより破損する結果となった。今後は歪みの影響を受けにくいガラスの材質や構造、製作方法を検討し、さらなる長寿命化に向けた開発を進めていく必要がある。

## 【水 2 に対するウシオの PFAS 光分解】

### A. バッチ式試験結果

11 月 19 日に取水を行った水 2 原水サンプル水の初期特性を 11 月 20 日に測定した結果と、バッチ式試験装置を用いた光分解実験 12 時間後の結果を示す。

表 15 水 2 原水サンプル初期特性および分解後データ

	pH	電気伝導率 μ S/cm	TOC μ g/L	PFOA 濃度 μ g/L	PFOS 濃度 μ g/L
原水サンプル	7.8	1,790	25,300	4.1	N.D.
12h 分解後	8.2	1,680	8,740	0.6	N.D.

※N.D.はピークが検出されていない状態

原水には PFOA が含まれていることが確認できたが、PFOS は測定限界値 (300ng/L) 以下であり定量できなかった。公募資料によると最大で PFOA は 3.6 μ g/L 程度含まれているとの情報であった為、概ね公募資料通りのサンプル水であることを確認した。また、水 1 と同様に PFOA 濃度に比べ、TOC 濃度の値が高く、多くの有機物が入っていることも確認できた。

12 時間分解後の PFOA 濃度を見ると原水の 15%程度に低下しており、こちらも水 1 と同様に分解可能であることが証明された。

次に、EFT バッチ式において濃縮した濃縮水を用いて分解前後のデータを以下に示す。

表 16 水 2 EFT バッチ式濃縮水の分解前後データ

	pH	電気伝導率 μ S/cm	TOC μ g/L	PFOA 濃度 μ g/L	PFOS 濃度 μ g/L
分解前 (濃縮水)	5.9	14,000	122,000	79.3	N.D.
12h 分解後	7.8	22,800	47,500	7.1	N.D.

※N.D.はピークが検出されていない状態

濃縮水の PFOA 濃度は原水サンプルに対して、約 19.3 倍となっており、EFT 技術により濃縮されていることが確認された。濃縮された水についても、12 時間分解試験後の PFOA 濃度が低下しており、分解を確認できた。

上記原水サンプルと濃縮水を光分解した濃度の時間推移を示す。

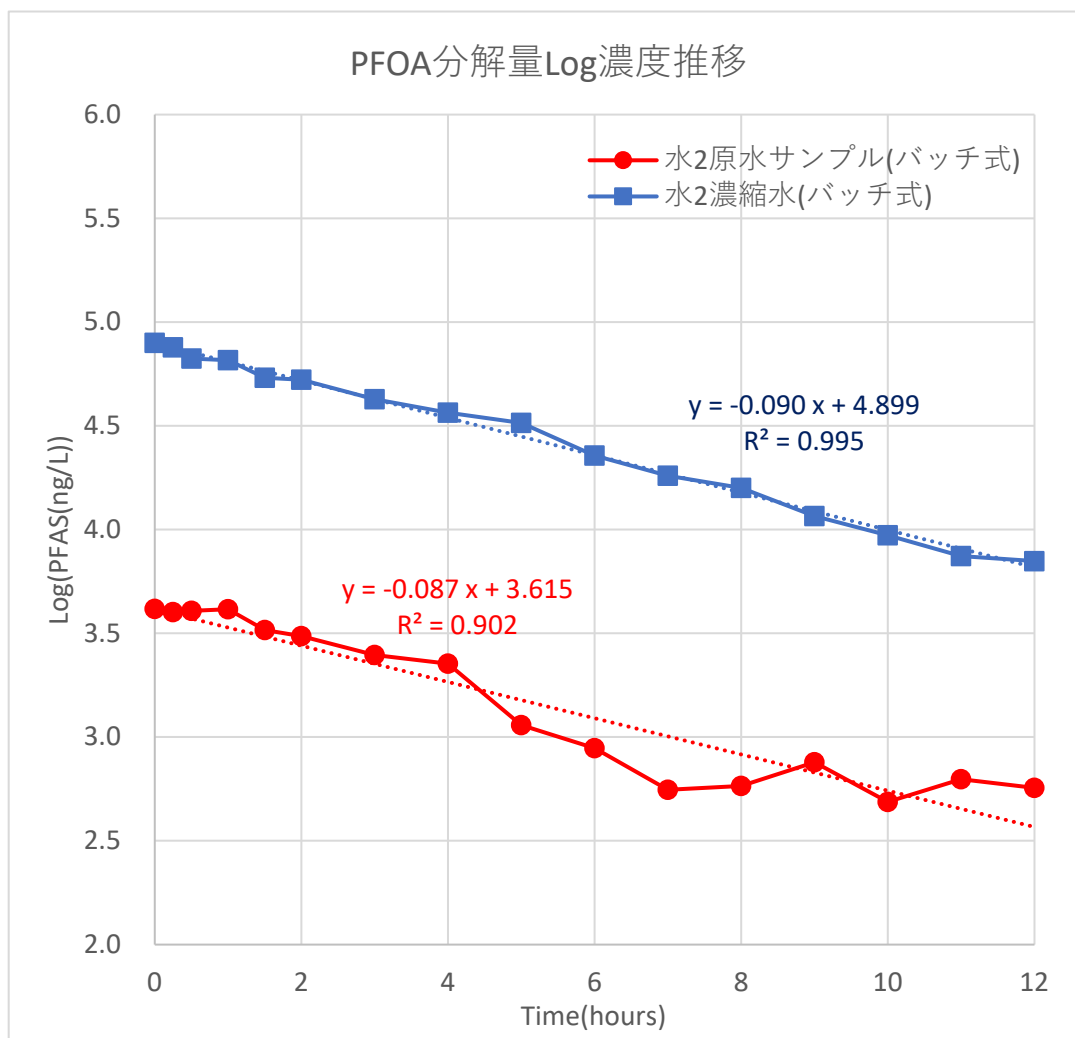


図 32 バッチ式による水 2 原水サンプルと濃縮水の分解推移

グラフを確認すると、決定係数  $R^2$  がほぼ 1 であることから、近似直線が正しいことを表しており、172 nm の真空紫外光を用いた光分解は PFOA 濃度に関わらず一次反応であることが分かる。この場合、照射時間を長くすると分解はさらに進んでいくと考えられ、99% 分解除去できることが示唆された。グラフのそれぞれの傾きを擬似分解速度定数と仮定すると、99% 除去するまでにかかる時間は以下となる。

表 17 水 2 バッチ式擬似分解速度定数と 99% 除去時間

	擬似分解速度定数	99% 除去時間
原水サンプル	0.087	23.0 h
濃縮水	0.090	22.2 h

濃縮水の分解速度は原水サンプルに比べて 1.04 倍とほとんど向上が見られない結果となった。原因としては、水 1 に比べ含まれる有機物濃度(TOC)が少なかったことにより、分解速度が速くなったことが考えられる。バッチ式において原水サンプルの PFOA が 99% 除去するまでの時間を比べると、水 1 が 64.5 時間かかっていたのに対し、水 2 は 23.0 時間しかかかっておらず、この時点で 2.8 倍も速いことが分かる。

## B. 無機物の影響低減

次に水 1 と同様に無機物の影響を確認したところ、同じように原水サンプルを光分解処理した際、分解が進むにつれてランプ表面に白い析出物ができ、EFT 濃縮水を光分解処理してもランプ表面に析出物は出来なかった。



図 33 水 2 分解試験後のランプ表面状態

水 1 と同等と考えると、原水をそのまま処理するとランプにカルシウム由来の白い析出物ができ、分解を阻害するだけでなく、析出物除去の工程やランプ交換が必要になるが、EFT 濃縮技術を入れることでそれらが排除され、分解速度および寿命の点で優位性が出ることは水 1 と同じと言える。

## C. 有機物の影響低減

表 15 と表 16 の結果から、TOC に含まれる PFAS 類の量を比較した結果を以下に示す。

表 18 水 2 原水サンプルと濃縮水の TOC に対する PFOA 割合

	TOC $\mu\text{g/L}$	PFAS 類濃度 $\mu\text{g/L}$	PFAS 割合 %
原水サンプル	25,300	43.5	0.17
濃縮水	122,000	1,580	1.3

EFT 濃縮により TOC も一部濃縮され濃くなる傾向ではあるが、TOC に含まれる PFAS 類濃度の割合は 0.17% から 1.3% に増えており、PFAS 以外の有機物が一定量除去できたと言える。光分解を阻害する有機物を一定量除去できる EFT 濃縮技術を入れることで、分解速度を向上させることが可能であることは水 1 と同様である。

一方で原水サンプルは若干黄色みを帯びており、濃縮することでさらに濃くなる結果であることは水 1 と同じだが、光分解を行うとさらに色が濃くなることは水 1 と異なる現象である。

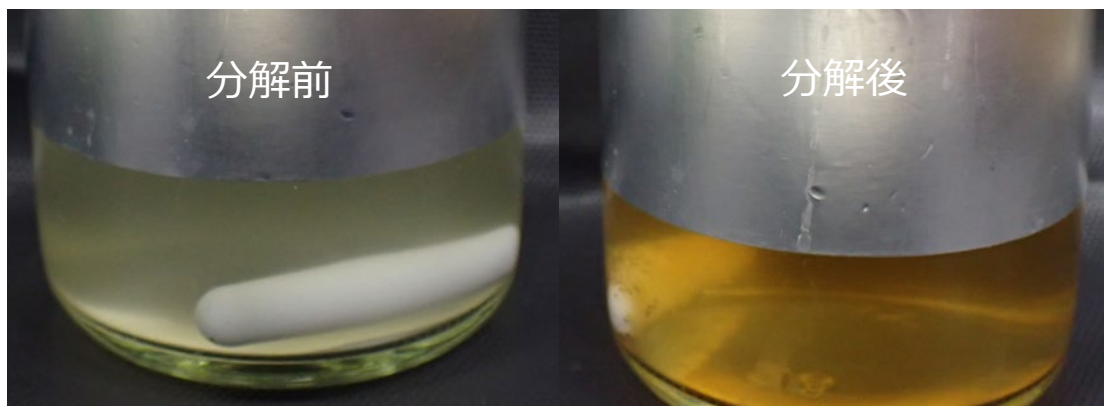


図 34 水 2 濃縮水分解前後の溶液の色

本実証期間中に、水溶液の中に含まれている有機物の分析を行えていないため原因を特定することが出来なかったが、溶液が濃くなることで光の透過率を低下させ、分解速度のより低下させていることが考えられる。従って、今後原因を解明して対策を講じていきたい。

### 3. 実証試験の評価項目

#### 3.1 対策技術の有効性

本事業から、産業廃棄物処分場からの浸出水（水1および水2）からのPFAS（PFOA+PFOS）の回収・濃縮に対して、エマルションフローが有効であることがわかった。また、エマルションフローで濃縮回収したPFASの分解には、ウシオ光分解が有効であることがわかった。すなわち、技術の対策目標として掲げた以下の目標を達成できた。

##### 【濃縮回収技術】

目標1： 3段程度にて、99.9%以上のPFOS+PFOA回収 または PFOS+PFOA濃度50 ppt(=ng/L)以下

目標2： 100倍程度のPFOS+PFOAの濃縮

目標3： 原水1 m<sup>3</sup>あたりの処理コスト19,566円/m<sup>3</sup>

目標4： 二酸化炭素排出量1.4 kg-CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>以下

目標5： PFAS以外の有害物質の濃度も水質基準値以下

##### 【光分解技術】

目標6： PFOA分解除去率等99%以上

目標7： 500時間で光源に異常なきこと

浸出水には、土壌由来の有機酸成分（フミン酸、フルボ酸）や色素（クロロフィルなど）、電解質成分（主として、アルカリ金属、アルカリ土類金属の塩）が含まれるが、エマルションフローでは、これらの共存成分に大きく影響されることなく、PFOS+PFOAを高効率に濃縮回収できた。すなわち、3段の正抽出段によって、水1（原水）および水2（原水）から、99.9%のPFOS+PFOAを回収できた。それによって、原水中のPFAS濃度を1/1000にできるが、水2では、PFOS+PFOA濃度が約2 ppt(=ng/L)となり、50 ppt(=ng/L)を大幅に下回った。以上のように、目標1を達成できた。

また、3段の逆抽出段によって、水1（原水）に含まれるPFOS+PFOAを44倍の濃度に濃縮した。この濃縮液（原水の体積の1/44）に対して、小規模装置（バッチ式）を用いて、同じ操作を繰り返したところ、2400倍の濃縮度に至った。具体的には、PFOS+PFOA濃度は、約50 ppbから120,000 ppb(=120 ppm)までに濃縮された。なお、2回の濃縮を経ても、ウシオ光分解の効率低下を招くKOH（塩基）の濃度は増加させることなく、PFOS+PFOAを2400倍に至るまで濃縮できた。このように、1回で高濃縮を行うのではなく、複数回の濃縮で濃縮率を上げれば、電解質の濃度を上げることなく非常に高い濃縮率を得ることができる。この点も、エマルションフローのメリットの1つと言える。ゆえに、1回濃縮（44倍濃縮）の場合と同様に、2回濃縮（2400倍濃縮）であっても、効率的なウシオ光分解が可能であることが期待される。以上のように、目標2を達成できた。

試験データを基に、抽出条件、装置構成の最適化を検討し処理コスト、二酸化炭素排出量を試算したところ、原水1 m<sup>3</sup>あたりの処理コストは12,317円/m<sup>3</sup>、二酸化炭素排出量は1.13 kg-CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>という試算結果となった。以上のように、目標3、4を達成できた。

エマルションフローで用いる抽出剤（抽出剤A、抽出剤B）および溶媒（n-ドデカン）は、いずれも水への溶解度は低いですが、化学的に活性な抽出剤は、ごく少量ながら、水に溶解する。そこで、排水（正抽出後の水相）に漏出した抽出剤をn-ドデカン（純溶媒）への溶媒抽出によって回収した。具体的には、エマルションフローにより、排水中の抽出剤をn-ドデカン中に回収除去し、水質に問題がないレベルにすることができた。また、エマルションフローを用いた液液分配において、n-ドデカン自身の水

への分配（溶解度）は、GC-MSでの検出限界値の1 ppbを下回るため、水環境に与える影響はほとんどないことがわかった。ゆえに、抽出剤も溶媒も水質基準値以下にすることができ、周辺環境に対する負荷は極めて低いことがわかった。以上のように、目標5を達成できた。

172 nmの真空紫外光を用いた光分解結果を、横軸に時間、縦軸にng/Lの濃度を常用対数で表すと、決定係数 $R^2$ がほぼ1であることから、近似直線が正しいことを表しており、172 nmの真空紫外光を用いた光分解はPFOA濃度に関わらず一次反応であることが立証できた。加えて、原水サンプルよりもEFT技術による濃縮水の方が分解速度は速くなることも確認できた。光分解はPFOA濃度に関わらず一次反応であることから、照射時間を長くすると分解はさらに進んでいくと考えられ、99%分解除去できることが示唆された。以上のように、目標6の達成可能性が示された。

耐久性試験を実施した結果、500時間を超えたあたりから分解速度が低下し、827時間でガラスの紫外線歪みによるクラックにより破損する結果となったが、500時間時点では外観に異常もなく、分解速度の経時変化も80%以上を維持している。500時間での異常はないとは言えるが、劣化が発生している点では今後の改善、改良が必要であり、今後は歪みの影響を受けにくいガラスの材質や構造、製作方法を検討し、さらなる長寿命化に向けた開発を進めていく。以上のように、目標7を達成できた。

### 3.2 対策技術の新規性・将来性

本事業において、エマルションフローにより、産業廃棄物処分場からの浸出水（土壌浸出水）に含まれるPFOS+PFOAを目標値に至るまで除去し、かつ目標とする濃縮度に至るまで濃縮回収できることがわかった。

今まで、溶媒抽出（液液抽出）がPFAS含有排水の処理に利用されたことはなく、新規性は非常に高い。分析での前処理として、PFASを溶媒抽出して濃縮することは、以前から行われているが、排水や環境水からのPFAS回収・除去に対して、溶媒抽出が利用された例はない。従来の溶媒抽出の装置（たとえば、ミキサーセトラ）では、水相と油相の相混合の後、重力による両相の分離（相分離）を待たなければならない都合上、排水に油滴が漏出しやすいが、相混合と相分離が同時に起こるエマルションフローでは、排水に油滴が混入することなく、完全な油水分離が可能である。実際、エマルションフローは、排水からの油分回収にも利用できる装置として、水処理分野で注目されている。すなわち、溶媒抽出による排水や環境水からのPFAS濃縮・回収は、エマルションフローという装置があつてこそ、はじめて成り立つシナリオである。

また、水1と水2では、土壌浸出水には、大量の有機成分（特に、フミン酸、フルボ酸）が含まれ、電解質の濃度も低くないので（表2、図6参照）、吸着剤（活性炭など）は容易に破過してしまい、イオン交換樹脂に対しても負荷が大きい対象と言える。また、土壌浸出水には固形成分も含まれやすく、膜分離に対する負荷も大きい。すなわち、種々の共存物質に対するロバスト性の観点で、エマルションフローは土壌浸出水からのPFAS除去に適している。ロバスト性の観点では、泡沫分離も有効だが、水1、水2のように、数ppbから50ppb程度の低濃度のPFAS除去に対しては不向きである。

本事業での試験結果から、エマルションフローでは、土壌浸出水に含まれる有機成分、電解質成分にかかわらず、PFASに対する高効率な濃縮・回収が可能である。実際、電解質の存在（特に、多価金属イオンの存在）は、エマルションフローでのPFAS回収に有利に働き（逆に、PFAS回収が促進され）、フミン酸、フルボ酸などの有機成分の存在も、PFAS回収の妨げにはならない。すなわち、腐植物質の特定の分画（酸性部分）は、抽出剤と結合して油相に分配されるが、塩基（KOH水溶液）での逆抽出によって、油相から除去されるので、油相のリセットに支障は生じない。

本事業で対象にしたPFASは、PFOSとPFOAの2種類で、どちらも炭素数8のPFASであったが、エマルションフローは、炭素数2のトリフルオロ酢酸、炭素数4のペルフルオロブタン酸、ペル

フルオロブタンスルホン酸などの短鎖の PFAS も高効率で回収できる。また、本事業で試験対象とした水 1 および水 2 は、PFAS 濃度レベルが ppb オーダーで高濃度ではなかったが、エマルションフローは、ppm から wt% オーダーの高濃度の PFAS に対しても、十分な経済合理性を確保しながら濃縮・回収できる。液相全体が反応場となるエマルションフローは、PFAS の回収容量が大きく、wt% オーダーに至る高濃度の PFAS であっても、容量オーバーにならず、全量を回収することができる。一方で、活性炭、イオン交換樹脂のような固体を用いて PFAS を回収する場合、固体表面のみが反応場になるため、PFAS の回収容量が小さく、低濃度の PFAS で破過してしまうため、wt% オーダーに至る高濃度の PFAS は、事実上、回収できない。すなわち、エマルションフローは、ppt (=ng/L) オーダーから wt% オーダーに至るまで、非常に広範囲な濃度領域の PFAS の濃縮・回収が可能である。

以上のように、エマルションフローは、高濃度の PFAS、炭素数 2 からの短鎖も含めた多種多様な PFAS、共存物質が多い中からの PFAS の回収に対して、唯一無二のきわめて有効な方法であり、高い将来性が見込まれる。

また、エマルションフローを用いて PFAS を濃縮・回収することで、原水（水 1 および水 2）中で PFAS と共存する有機成分、電解質成分の影響を軽減できる。たとえば、土壌浸出水である原水に含まれる腐植物質（フミン酸、フルボ酸、リグニン等）は、一部の分画のみが油相に抽出され、大部分は原水（水相）に残される。また、電解質成分も大部分は原水（水相）にとどまり、油相には抽出されない。油相に抽出された PFAS は、逆抽出によって、再度、水相（逆抽出液）に戻されるが、その際には、原水の中の有機成分および電解質成分の大部分は除去された状態になっている。また、逆抽出においては、PFAS を濃縮しながら水相（逆抽出液）に回収する。ゆえに、原水の中で共存していた成分の大部分が除去された状態で、かつ PFAS が濃縮された水溶液を得ることができ、PFAS のウシオ光分解に好適な条件にできた。ただし、逆抽出の際に、塩基（KOH）を用いるため、可能な限り、使用する KOH の濃度を低くする必要があった。KOH も電解質であり、特に、水酸化物イオン（OH<sup>-</sup>）はウシオ光分解の効率を低下させるからである。そこで、逆抽出における濃縮段では、KOH 濃度を 0.1 M と低くして用いた結果、ウシオ光分解を高効率に行うことができた。

ウシオ光分解では、ランプ駆動のための電気エネルギーのみを利用し、燃焼のための燃料、レアメタルや化学物質といった触媒・添加物が不要な分解技術であり、焼却分解などと比較すると、二酸化炭素発生量も削減できる。この光分解法を、エマルションフローと組み合わせることで、PFAS を高効率・低コストで除去した後、除去回収した PFAS を高効率・安全に分解できる。しかも、この組み合わせ技術は、環境負荷が小さく、PFAS の種類（カルボン酸系、スルホン酸系など）に限定されず、炭素数を選ばず（炭素数 2 の短鎖から炭素数 8 以上の長鎖まで）、極低濃度（ng/L オーダー）から高濃度（wt% オーダー）に至るまでの広範囲にわたって、PFAS を濃縮・回収・分解できる方法である。加えて、ウシオ光分解後に生成するフッ化物イオン（F<sup>-</sup>）をリサイクル材として再利用することも可能である。以上のように、将来性という観点において、今後、PFAS 対策技術の主流になっていくと期待される。

### 3.3 対策技術の経済効率性

本実証結果を踏まえ、経済効率性の評価を行った。以下に示すとおり、一般的な PFAS 回収手法として知られる粒状活性炭処理法と比較した場合、EFT 技術による PFAS の回収・濃縮後に光分解を行う処理フローは、コストおよび CO<sub>2</sub>排出量の両面において明確な優位性を発揮する結果となった。

EFT のコストについて、提案書類における試算（表 20）では、EF 装置の処理能力を保守的に見積もった上で初期費用を計算しており、運転費用については従来の pH 制御による抽出手法を前提としていたが、今回の試算では、実証データを基づく EF 装置の処理能力で初期費用を試算し直し、一方で抽出剤を用いた新たな抽出手法を用いた結果を運転費用に反映している。その結果、提案時の試算と

比較して、初期費用は 758 百万円から 490 百万円へ（約 4 割減）、運転費用については 99 百万円から 61 百万円へ（約 4 割減）、それぞれコストが低下する結果となっている。

一方、ウシオ電機のコストについては、下記の通りコストの上昇要因と減少要因があった。主なコスト上昇要因として、実排水には多くの有機物や塩類が含まれており、それらによる分解阻害の影響が非常に大きい。これらの物質が EFT による濃縮で一部除去されてはいるがまだ多く残っていることで光透過が阻害されて分解に時間を要することや、濃縮において逆抽出の際にアルカリ (KOH) の添加が必要であり、光分解への影響を低減させるため H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加するため添加剤の費用も追加となる等もコスト情報上昇要因のとして挙げられるが、一方、減少要因としては、実際の原水の PFAS 濃度が前提より 1/10 以下であったことにより、分解すべき濃縮水も同様に 1/10 以下に減容したこと、また当初は濃縮倍率を 100 倍と設定していたが、今回それを EFT 技術による濃縮で 2400 倍まで高めた事で、光分解の効率性が向上した為、総じて 1 m<sup>3</sup> 当たりの処理コストは下げられるに至っている。

表 19 従来技術とのコスト及び二酸化炭素排出量の比較（水 1 例）

項目		本技術	本技術	本技術	従来技術
		EFT濃縮回収技術	ウシオ光分解技術	EFT+ウシオ	( GAC )
処理量	[m <sup>3</sup> /日]	120	120	120	120
処理コスト	[円/年]	551,791,988	155,809,416	707,601,404	23,940,789,985
初期費用	[円]	490,237,104	45,000,000	535,237,104	22,013,403,277
	装置代	103,894,000	45,000,000	148,894,000	21,763,764,082
	建設費（設計・工事費込）	366,745,820		366,745,820	
	消耗品初期投入費	19,597,284	-	-	249,639,195
運転費用	[円/年]	61,554,884	110,809,416	172,364,300	1,927,386,707
	消耗品費	6,498,001	108,324,120	114,822,121	998,556,780
	用役費	2,450,459	1,135,296	3,585,755	-
	運用・保守費	52,606,424	1,350,000	53,956,424	652,912,922
	焼却処理費用	-	-	-	275,917,005
1 m <sup>3</sup> 当たり処理コスト	[円/m <sup>3</sup> ]	12,598	3,557	16,155	546,593
運転期間	[月]	12	12	12	12
二酸化炭素排出量	[kg/m <sup>3</sup> ]	1.13	0.61	1.74	401.23

試算前提条件：本公募【水 1】を事例として、以下条件に基づき算出。

- ・原水流量：120 m<sup>3</sup>/日
- ・原水 PFAS 濃度：50,000ng/L
- ・PFAS 濃度低減目標：50ng/L

特記事項：

- ・GAC の数値は上記応募時と同値。原水中に夾雑物が含まれない事を前提とした試算である。原水中に夾雑物が混入していた場合、一般的に活性炭の破過が早まるため、粒状活性炭処理法のコストは更に高くなる事が想定される。
- ・原水 PFAS 濃度の前提条件について、提案書類におけるコスト試算では、原水中の PFAS 濃度を公募要領を参考に 600,000ng/L と設定していたが、実際のサンプル水における PFAS 濃度はこれよりも低濃度であることが確認された。このため、今回の試算では実証データを基に原水中の PFAS 濃度を 50,000ng/L とした前提条件で評価を行っている。
- ・上記の 1 m<sup>3</sup> 当たり処理コストは設備導入に関わる初期費用が全て含まれている。本来、設備は長年使用されるものであり、使用期間での按分が必要。仮に 10 年間の稼働を前提とした場合、EFT の 1 m<sup>3</sup>

当たりの処理コストは 2,525 円という試算結果となった。

表 20 【参考】従来技術とのコスト及び二酸化炭素排出量の比較（水 1、提案書類時の試算）

項目		本技術	本技術	本技術	従来技術
		EFT濃縮回収技術	ウシオ光分解技術	EFT+ウシオ	( GAC )
処理量	[m <sup>3</sup> /日]	120	120	120	120
処理コスト	[円/年]	856,973,651	206,052,288	1,063,025,939	23,940,789,985
初期費用	[円]	758,423,651	60,000,000	818,423,651	22,013,403,277
	装置代	549,491,516	60,000,000	609,491,516	21,763,764,082
	建設費（設計・工事費込）	208,932,135		208,932,135	
	消耗品初期投入費	4,951,000	-	-	249,639,195
運転費用	[円/年]	98,550,000	146,052,288	244,602,288	1,927,386,707
	消耗品費	41,002,650	144,000,000	185,002,650	998,556,780
	用役費	2,794,640	252,288	3,046,928	-
	運用・保守費	54,752,710	1,800,000	56,552,710	652,912,922
	焼却処理費用	-	-	-	275,917,005
1 m <sup>3</sup> 当たり処理コスト	[円/m <sup>3</sup> ]	19,566	4,704	24,270	546,593
運転期間	[月]	12	12	12	12
二酸化炭素排出量	[kg/m <sup>3</sup> ]	1.40	0.13	1.53	401.23

※PFAS 濃度の前提条件は公募要領を参考に 600,000ng/L と設定し試算している。

尚、参考までに、水 1、水 2 の設備要件として示されている、処理対象水量を 50m<sup>3</sup>/日とした場合の試算についても以下に示す。

表 21 【参考】従来技術とのコスト及び二酸化炭素排出量の比較（水 1、流量 50 m<sup>3</sup>/日前提試算）

項目		本技術	本技術	本技術	従来技術
		EFT濃縮回収技術	ウシオ光分解技術	EFT+ウシオ	( GAC )
処理量	[m <sup>3</sup> /日]	50	50	50	50
処理コスト	[円/年]	281,156,881	51,963,482	333,120,363	23,079,096,799
初期費用	[円]	230,765,388	15,000,000	245,765,388	21,873,254,957
	装置代	50,761,200	15,000,000	65,761,200	21,763,764,082
	建設費（設計・工事費込）	179,187,036		179,187,036	
	消耗品初期投入費	817,152	-	-	109,490,875
運転費用	[円/年]	50,391,493	36,963,482	87,354,975	1,205,841,841
	消耗品費	2,707,500	36,135,050	38,842,550	437,963,500
	用役費	1,524,665	378,432	1,903,097	-
	運用・保守費	46,159,328	450,000	46,609,328	652,912,922
	焼却処理費用	-	-	-	114,965,419
1 m <sup>3</sup> 当たり処理コスト	[円/m <sup>3</sup> ]	15,406	2,847	18,253	1,264,608
運転期間	[月]	12	12	12	12
二酸化炭素排出量	[kg/m <sup>3</sup> ]	1.86	0.49	2.35	962.96

特記事項：

- ・上記の 1 m<sup>3</sup> 当たり処理コストは設備導入に関わる初期費用が全て含まれている。本来、設備は長年使用されるものであり、使用期間での按分が必要。仮に 10 年間の稼働を前提とした場合、EFT の 1 m<sup>3</sup> 当たりの処理コストは 4,026 円という試算結果となった。

先述の試算は工場でのプラント設置を前提としたものであったが、本試算では廃棄物処理場に可搬型装置を設置し、流量 24 m<sup>3</sup>/日で 1 年間現地稼働する条件に基づくコスト試算を以下に示す。  
 試算の結果、EFT・ウシオの合算で初期費用は 159 百万円、運転費用は 58 百万円、1 m<sup>3</sup>当たり処理コストは 24,744 円/m<sup>3</sup>という結果となった。

表 22 【参考】 24 m<sup>3</sup>/日前提での現地稼働コスト及び二酸化炭素排出量

項目		本技術	本技術	本技術
		EFT濃縮回収技術	ウシオ光分解技術	EFT+ウシオ
処理量	[m <sup>3</sup> /日]	24	24	24
処理コスト	[円/年]	186,895,213	29,866,172	216,761,385
初期費用	[円]	150,289,438	8,625,000	158,914,438
	装置代	33,090,000	8,625,000	41,715,000
	建設費 (設計・工事費込)	116,807,700		116,807,700
	消耗品初期投入費	391,738	-	391,738
運転費用	[円/年]	36,605,775	21,241,172	57,846,947
	消耗品費	1,435,594	20,764,824	22,200,418
	用役費	1,121,208	217,598	1,338,806
	運用・保守費	34,048,973	258,750	34,307,723
1 m <sup>3</sup> 当たり処理コスト	[円/m <sup>3</sup> ]	21,335	3,409	24,744
運転期間	[月]	12	12	12
二酸化炭素排出量	[kg/m <sup>3</sup> ]	2.37	0.58	2.96

試算前提条件：以下条件に基づき算出。

- ・原水流量：24 m<sup>3</sup>/日
- ・原水 PFAS 濃度：50,000ng/L
- ・PFAS 濃度低減目標：50ng/L
- ・運転期間：12 ヶ月

特記事項：

- ・上記の 1 m<sup>3</sup> 当たり処理コストは設備導入に関わる初期費用が全て含まれている。本来、設備は長年使用されるものであり、使用期間での按分が必要。仮に 10 年間の稼働を前提とした場合、1 m<sup>3</sup> 当たりの処理コストは 8,418 円 (EFT：5,895 円、ウシオ：2,523 円) という試算結果となった。

### 3.4 対策技術の環境保全

溶媒抽出 (液液抽出) では、有機溶媒 (水と混和しない油のような溶媒)、抽出剤 (有機溶媒相にとどまりやすい有機化合物) といった有機化合物を利用するため、一般的に、これらが排水に混入することで起こる水環境の汚染が懸念される。実際、油水分離の能力が低い従来の溶媒抽出装置 (たとえば、ミキサーセトラ) では、しばしば排水への油分漏出が問題視される (主として、油滴として漏出)。一方、油水分離の能力が非常に高いエマルションフローでは、排水に油滴を混入させることなく、溶媒抽出を行うことができる。エマルションフローは、水処理分野において、新たなコアレッサー (油滴凝

集器)の仕組みとして注目されているほどに油水分離の能力が高く、従来の溶媒抽出装置とは一線を画している。

ただし、溶媒抽出処理後の排水に含まれる油分は、油滴だけではなく、水への溶解度(温度依存の物性値)に従って溶け込む有機成分も存在する。ゆえに、有機溶媒としては、水にほとんど溶解せず、かつ無毒で化学反応性が低いものを選択するべきである。また、その有機溶媒に溶解させて用いる抽出剤も、水にほとんど溶解せず、毒性も化学反応性も低いものを選びたいが、ほとんどの場合、有機溶媒相(油相)から排水(水相)への分配溶解は無視できず、PFASを化学的に捕捉する物質という点で化学反応性は低くなく、多くの場合、毒性(特に、水環境毒性)も低いと言えない。

PFAS濃縮・回収で用いる有機溶媒としては、水への溶解度がきわめて低く、なおかつ毒性、化学反応性もきわめて低いn-ドデカンを選択した。一方で、抽出剤に対しては、水環境への影響が無視できないレベルでの排水(水相)への漏出をまぬがれ得ず、毒性、化学反応性も無視できない。そこで、有機溶媒(純溶媒)であるn-ドデカンを使った溶媒抽出(液液抽出)によって回収除去することを試みた。その結果、本事業で用いた抽出剤A、抽出剤Bの分配係数(=油相中の濃度/水相中の濃度)は100~10000と考えられ、n-ドデカンを使った1回または複数回の溶媒抽出処理により、排水(水相)から完全に回収除去できることがわかった。一方で、エマルションフロー試験後の排水に対して、有機溶媒であるn-ドデカンの水への溶解度をガスクロマトグラム質量分析計(GC-MS)により分析した結果、検出限界値の0.001 ppm(=1 ppb)を下回る値であった。この値(1 ppb未満)は、n-ドデカンに対する微生物への水生環境有害性(急性)の数値として報告されているオオミジンコに対する48時間での50%効果濃度(全個体数の50%に遊泳異常が発生する濃度)よりも大幅に低く、水環境への影響はきわめて低いと言える。なお、n-ドデカンに対しては、魚類、甲殻類(微生物以外)に対する水生環境有害性の値は報告されておらず、事実上、微生物以外には有意な水生環境毒性はないと言われている。以上から、エマルションフローを用いたPFAS濃縮・回収は、非常に環境調和性が高く、別途、検討した結果から、二酸化炭素の発生量も従来技術よりも大幅に少なくできるので、環境保全に寄与する。

また、ウシオ光分解は、本実証においてランプ駆動のための電気エネルギーのみを利用し、触媒を用いることなく光分解できるPFOS及びPFOA分解技術であることを証明した。PFASを吸着した活性炭を処理する場合、産廃処分場やその仮置き場などに移動させることによる環境汚染リスクが考えられるが、ウシオ光分解技術はオンサイトで光分解を行うため移動リスクがなく、さらにPFASの無機化、蛍石化することでフッ素固定やリサイクルできる可能性がある。また、活性炭焼却由来の二酸化炭素や温暖化係数の高いフッ素系温暖化ガスの大気放出のリスクも極めて低い。分解に触媒を利用しないことからレアメタルの環境問題、入手、輸入、枯渇などへの懸念もなく、添加する化学物質も一般的で極めて最小限で済むという特徴がある。加えて、再生エネルギーを用いることで二酸化炭素の排出量をさらに低減させることが可能である。以上から、環境調和性が高く、環境保全に寄与する技術である。

#### 4. 当該技術の今後の展望

エマルションフローを利用した PFAS 濃縮・回収プラントについては、目下、スケールアップを鋭意進めている。エマルションフロー装置は、現時点で、1000 L/段での 2 段装置、500 L/段での 7 段装置（正抽出 2 段+洗浄 3 段+逆抽出 2 段）が製作されており、1000 L/段×2 段の装置では、メタル抽出での実液を使った性能評価を行い、ラボスケールの装置と同等以上の性能が得られることがわかっている。なお、リチウムイオン電池などのリサイクルで用いるメタル抽出装置の規模においては、1000 L/段の装置は商業レベルである。



図 35 EFT 社内に設置されている 500L/段でのエマルションフローの 7 段装置

産業排水からの PFAS 回収では、処理量が膨大な場合もあり、たとえば、1 時間あたりに 100 m<sup>3</sup> (= 10 万 L) を超える処理能力を求められる場合がある。エマルションフローでは、1000 L/段の装置で 1 時間あたりに 3 m<sup>3</sup> (=3000 L) から 5 m<sup>3</sup> (=5000 L) 程度であり、商業規模での処理装置では、さらなるスケールアップが必要である。そこで、現在、流体シミュレーション、モデリングも利用しながら、スケールアップファクターの把握に努めている。なお、スケールアップは 5000 L/段程度までにとどめ、このサイズの装置の数を多くして並行で処理することで処理量を上げていく方法（ナンバリングアップ）も考慮している。尚、今回のような産業廃棄物処理場からの浸出水については処理量が比較的小さい為、現状のプラントサイズ（1000 L/段以下）でも十分対応が可能である。

本事業では、産業廃棄物処分場からの浸出水（土壌浸出水）を対象に試験を行い、有機成分（主として、腐植物質）や電解質成分（主として、Ca、Mg、Na などの塩）が多量に含まれる浸出水から、目標とする PFAS の回収率（99.9%以上）および濃縮率（100 倍以上）を得ることができた。すなわち、エマルションフローを利用することで、経済合理性、環境保全を確保しながら、土壌浸出水中の比較的低濃度（ppb レベル）の PFAS を対象にして、1/1000 以下にまで除去すると同時に、100 倍以上に濃縮して回収できることが証明された。但し、今回はラボ試験しか実施できていない為、今後は現場での実証ができるよう、可搬式の 10L/段スキッド装置を製作中。現場で連続的に稼働する事により、対象とする原水の組成変化などに対するロバスト性、長期間運転における安定性などを評価していきたい。また、

回収した PFOS+PFOA は、2 回の濃縮によって 2400 倍にまで濃縮できたが（目標よりも大幅に濃縮）、現時点において、この濃縮水のウシオ光分解はまだ実施できておらず、今後、検討予定である。

ウシオ光分解技術においても、目下、スケールアップを鋭意進めている。今回の実証では循環式のフロー式試験装置を用いた検証を行ったが、1 回の通水で処理でき、かつ連続処理可能な分解装置の設計も進めている。新装置は今回使用したフロー式試験装置よりも照射面積で約 7.2 倍もの広さを有し、これらを数台組み合わせることで、1 回の通水で PFOA の除去率 99% 以上を達成できる見込みである。また、ランプの長寿命化を目指し、さらなる CAPEX 低減に向けた開発を進めていく。

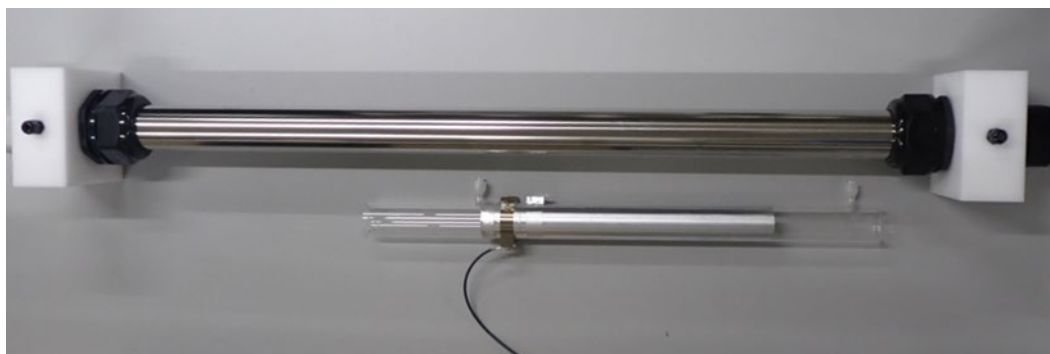


図 36 新装置のリアクター（上）とフロー式試験装置のリアクター（下）

EFT 濃縮技術と光分解技術の組合せによる分解速度向上のために、エマルションフローテクノロジーと協力し、濃縮段階での有機酸を含む夾雑物除去や、KOH の添加量に対応した  $H_2SO_4$  の添加量の調整など制御を最適化させていく。また、さらなる高濃度での分解技術の確立も目指していくことで、OPEX、CAPEX のさらなる低減が実現でき、PFAS 等による環境課題対策へ貢献していく。

本事業では、PFOA、PFOS という 2 種類の PFAS のみを含む土壌浸出水が対象で、ppb（= $\mu$  g/L）オーダーの比較的低濃度の条件であった。エマルションフローのロバスト性の高さ（夾雑物の存在などの周辺環境の影響に対する強靭さ）は、本事業でも証明できたが、土壌浸出水に限らず、さまざまな PFAS 含有水溶液からの PFAS 濃縮回収に利用できる。ロバスト性の高さに加えて、PFAS の種類にも濃度にも限定されない適用範囲の広さは、エマルションフローの大きな特徴である。エマルションフローは、ppt（= $ng/L$ ）オーダーから wt% オーダーまでのきわめて幅広い範囲の PFAS 濃縮回収に適用でき、数 ppb を超える濃度で PFAS が含まれる排水、短鎖から長鎖まで複数の PFAS が含まれる排水、種類が異なる PFAS（たとえば、カルボン酸系、スルホン酸系など）が一緒に含まれる排水、共存物質（有機成分、電解質成分、固形成分など）が多く含まれる排水に対しては、他の方法よりも高い経済合理性を確保できると考えられる。工場から直接排出される排水の多くは、数 ppb を超える濃度で PFAS が含まれていたり、PFAS 濃度は数 ppb を下回っていても共存物質が多かったり、活性炭吸着、イオン交換、膜分離といった従来の方法では、経済合理性を確保できない。泡沫分離は、共存物質の影響を受けにくく（ロバスト性が高く）、高濃度の PFAS を回収できる点から、工場排水の処理に向いているが、泡沫を確保できない数 ppb の PFAS を回収する場合には、別途、界面活性剤を添加する必要があるため、その繰り返し利用は困難なため、添加・回収・処理処分にコストを要し（消耗品コスト、回収・処理処分コストが大き）、二次的な環境汚染の原因にもなり得る。また、泡沫分離、活性炭吸着では、短鎖の PFAS の回収は困難である。以上から、本来は、PFAS 排出の原因

たる工場排水から PFAS を除去すべきだが、従来技術では、これに完全に対応できるものが存在しない。エマルションフローは今後の PFAS 回収除去技術の中心になると考えている。

一方で、PFAS の濃度が数 ppb を下回り、かつ共存物質がほとんど含まれない清澄な原水に対しては、必ずしも、他の方法（たとえば、活性炭吸着）よりも経済合理性が高いとは言えない。具体的には、半導体工場排水の一部、上水に対しては、エマルションフロー単独では、高い経済合理性を確保できない。一部の半導体工場排水処理、上水処理での PFAS 除去には、しばしが膜分離が利用されるが、膜分離の後には PFAS 濃縮水が残される。現在、この PFAS 濃縮水の扱いに苦慮している状況である。濃縮水は、その濃縮度に応じて、原水よりも少ない量になっており、たとえば、膜分離で PFAS が 5 倍濃縮されれば、濃縮水は原水の 1/5 となる。処理量が少なくなれば、現状のスケールアップの状態でも、エマルションフローが対応できる可能性がある。このように、膜分離などの他の方法との組み合わせによって、エマルションフローの強みが発揮できるケースも多いと考えている。