

活性炭の PFAS 除去性能評価試験

株式会社クボタ

1. 目的

本実験では、代表的 PFAS 対策である粒状活性炭処理に関して、三井水源地原水に対する下記を把握する。

- ① 活性炭仕様による PFAS 吸着等温線の評価
- ② 活性炭仕様による PFAS 破過曲線の評価
- ③ **イオン交換樹脂用仕様の吸着塔に活性炭を適用した場合の評価**
- ④ **使用済み活性炭の再生に関する知見の取得**

2. 三井水源地原水性状

2.1. 調査方法

1) 採水日

2024 年 4 月 15 日および 2024 年 7 月 19 日

イオン交換樹脂用吸着塔仕様での RSSCT 用として 2025 年 4 月 28 日

2) 採水方法

三井水源地原水集合(No.1～13 取水井の混合原水、うち No.7～10 は使用停止中)の採水用給水栓にホースを接続し、自然流下にて車載のタンクに採水した。採水箇所を図 3 に示す。



図 1 三井水源地採水箇所

3) 分析方法

固相抽出 LC-MS/MS 法によって、PFOS、PFOA、PFHxS、PFNA、PFBS について分析し、共存有機物指標として TOC、紫外吸光度(E260)についても分析した。

2.2. 調査結果

1) PFAS 分析結果

各採水日の分析結果を表 1 に示す。国内基準値は定められていないが、PFHxS、PFNA は米国基準値を超過しており、注視しておくべき項目である。

一方、米国基準項目である PFBS は、検出されてはいるものの 3~4ng/L と低い値であった。米国基準では PFBS は他項目と合わせてリスクを勘案した下式の HI(Hazard Index)として評価されるが、PFBS の項は分母が 2,000ng/L と大きく、今回の検出値であれば無視できるレベルであると考ええる。

$$\text{Hazard Index (1 unitless)} = \left(\frac{[\text{HFPO-DA}_{\text{ppt}}]}{[10 \text{ ppt}]} \right) + \left(\frac{[\text{PFBS}_{\text{ppt}}]}{[2000 \text{ ppt}]} \right) + \left(\frac{[\text{PFNA}_{\text{ppt}}]}{[10 \text{ ppt}]} \right) + \left(\frac{[\text{PFHxS}_{\text{ppt}}]}{[10 \text{ ppt}]} \right)$$

(ppt は ng/L に読み替え)

したがって、活性炭による PFAS 処理のデメリットとして PFBS などの短鎖 PFAS の除去性が低いことが一般的に知られているが、三井水源地の PFBS 濃度であれば対策方法選定の支障にはならない。

表 1 三井水源地原水分析結果

採水日	PFOS	PFOA	PFOS +PFOA	PFHxS	PFBS	PFNA	PFHpA	PFHxA	PFBA	HFPO- DA (Gen-X)	TOC	E260	pH
	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	(mg/L)	(-)	(-)
2024/4/15	68	17	85	47	4	16	—	—	—	—	0.8	0.019	6.4
2024/7/19	52	14	66	37	3	13	—	—	—	—	0.5	0.021	6.9
2025/4/28	47	12	59	27	4	12	5	10	9	<2	—	—	—
水質基準値	—	—	50	—	—	—					3	—	
米国基準値	4	4	—	10	HI=1.0*	10				HI=1.0*	—	—	

2) 遊離炭酸除去前後の pH 変化

採水時に目視確認した現場設置の pH 計表示値を表 2 に示す。遊離炭酸除去目的の曝気により pH が約 6.2 から 7 程度にまで上昇している。

活性炭以外も含めて各種吸着処理に pH は影響を与える可能性があるため、処理フロー検討に際して pH 影響を確認しておくことが望ましい。

表 2 三井水源地原水 pH の曝気による変化

採水日	2024/4/15	2024/7/19
原水pH	6.22	6.23
曝気処理水pH	7.28	6.71

3. 供試活性炭

3.1. PFAS 対策としての吸着材選定の考え方

水道事業体が浄水場で使用する資機材は、求められる機能・性能だけでなく、水道用として安心・安全に使用できることが必要であり、水道協会(JWWA)規格などに適合していることが必要とされる。

したがって、本実験においては JWWA 規格(水道用粒状活性炭:JWWA A 114)に適合できる銘柄から選定した。

3.2. 活性炭選定経緯

1) 沖縄県企業局の事例¹(試験に供する従来活性炭の選定)

早くから PFAS 対策を求められてきた沖縄県企業局では、北谷浄水場の活性炭吸着池で使用する粒状活性炭による PFAS 除去について詳細な検討を実施し、北谷浄水場粒状活性炭実施設計業務委託報告書として開示している。そこでは、複数の市販粒状活性炭を用いた各種試験を実施し、それらの結果を根拠として北谷浄水場用の粒状活性炭仕様を策定している。その試験結果の一例として各種市販粒状活性炭の破過曲線例を図 2 に示す。

この結果で最も除去性が良かったとされている AC4 の物性値に近く、JWWA 規格に適合する銘柄を「従来活性炭」として選定した。この従来活性炭は高度浄水処理用として実績のある石炭系粒状活性炭である。

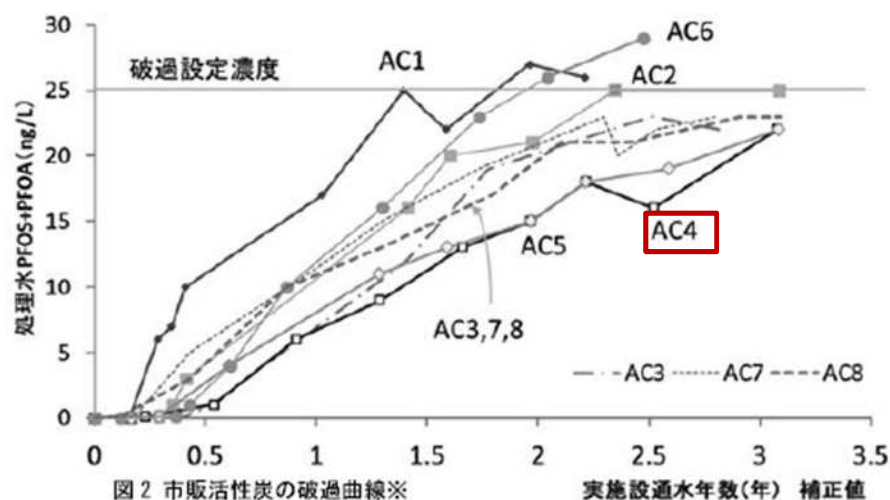


図 2 市販活性炭の破過曲線※

図 2 沖縄県企業局の粒状活性炭仕様根拠の一例

2) PFAS 用活性炭

沖縄県の報告書では、PFAS 除去性には活性炭の細孔のうちメソ孔(2~50 μ m)が寄与するとされている。これを踏まえて、本実験では従来活性炭よりもメソ孔を発達させた石炭系粒状活性炭を「PFAS 用活性炭」として従来活性炭との除去性等を比較した。

3.3. 供試活性炭の物性値

従来活性炭とPFAS用活性炭の検査値を表3に示す。メソ孔を発達させることで平均細孔径は大きく、充填密度は低下し、フェノール価やABS価が向上している。

表3 供試活性炭の検査値

項目	単位	従来活性炭	PFAS用活性炭	JWWA規格値	備考
フェノール価	-	15	13	25以下	
ABS価	-	28	23	50以下	
メチレンブルー脱色力	mL/g	180	180	150以上	
ヨウ素吸着性能	mg/g	1060	1060	900以上	
pH(1%懸濁液の浸出液)	-	6.8	7.5	4.0～8.0	
強熱残分	%	3	3	10以下	
硬さ	%	95	93	90以上	
充填密度	g/mL	0.49	0.46	0.4以上	
有効径	mm	1.2	0.7	0.3～1.3	出荷粒度調整可能
均等係数	-	1.3	1.7	1.2～2.0	
平均径	mm	1.5	1.1	-	
比表面積	m ² /g	1036	1033	-	
細孔容積(メソ孔)	mL/g	0.16	0.22	-	2～50nm
細孔容積(ミクロ孔)	mL/g	0.50	0.51	-	2nm以下
細孔容積(メソ孔+ミクロ孔)	mL/g	0.66	0.73	-	
平均細孔径	nm	2.14	2.46	-	

4. 吸着等温線試験

4.1. Freundlich の吸着等温式

水処理に活性炭吸着を利用するとき、溶液の平衡濃度と活性炭単位重量当たりの平衡吸着量との平衡関係は Freundlich の吸着等温式として下式で示される。

$$q = kC^{1/n} \quad \text{①}$$

ここで、

q: 活性炭単位重量当たりの吸着量 (ng/mg)

C: 平衡吸着濃度 (ng/L)

k、1/n: 吸着定数

両辺の対数をとって式を変形すると、

$$\log q = (1/n) \log C + \log k \quad \text{②}$$

となり、両対数軸に平衡濃度と並行吸着量の関係をプロットすると直線が得られる。本式は理論的に導かれたものではなく実験による経験式であり、広濃度範囲のデータを当てはめようとする直線から外れてくる傾向があるが、比較的狭い濃度範囲ではよく適合する²⁾。

4.2. 試験方法

1) 供試水

・2024 年 4 月 15 日採水 三井水源地集合原水

2) 供試活性炭粒度調整

各供試活性炭を粉砕し、目開き 0.075mm の JIS 篩を通過したものを使用した。JIS K1474(2014)活性炭試験方法では「網ふるい 45 μ m を 90%以上通過するまで粉砕し」と記されているが、沖縄県企業局の試験方法(75 μ m 以下に粉砕)に準じた粒度調整方法とした。

3) 試験方法

各ビーカーに供試水 1L とマグネチックスターラーの攪拌子を入れ、に示す添加率となるように粒度調整済みの供試活性炭を添加してラップにて密閉する。マグネチックスターラーで 5 日間攪拌した(沖縄県企業局試験では 72 時間の接触で平衡吸着に達するとみなしている)。攪拌終了後、0.45 μ m メンブレンフィルターでろ過し、初めのろ液 20～50mL は廃棄して、残りのろ液を固相吸着 LC-MS/MS 法で対象 PFAS を分析した。

4) 分析項目

管理目標設定項目の PFOS と PFOA、要検討項目の PFHxS とした。

4.3. 試験結果

1) PFOS、PFOA、PFHxS の吸着等温線

PFAS 用活性炭および従来活性炭の吸着等温線(水温 20℃)を図 3、図 4 に示す。多くの文献で示されているように、オクタン酸である PFOA よりもスルホン酸である PFOS の方が、また、炭素鎖が長いほど(炭素数 6 の PFHxS よりも炭素数 8 の PFOS の方が)吸着容量が大きい結果となった(吸着等温線がより上の位置)。

PFOA の吸着定数 $1/n$ が負の値となっているのは、供試水 PFOA 濃度および活性炭添加率が低いことによる精度上の問題と、競合吸着による影響(平衡濃度が高い程、吸着力の高い吸着質が優先的に吸着されるのではないか)の可能性があると推測する。

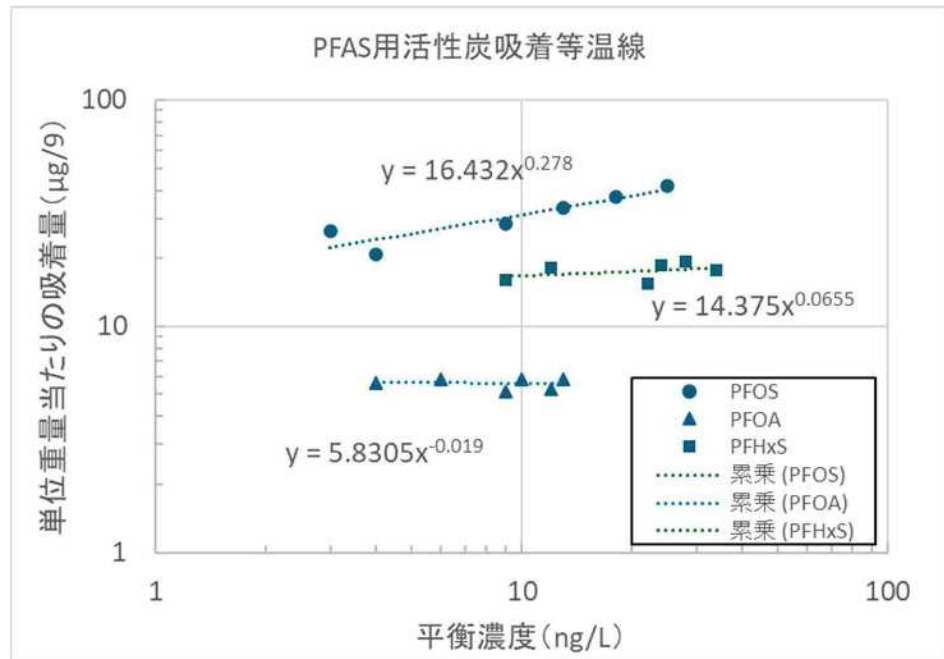


図 3 PFAS 用活性炭の吸着等温線

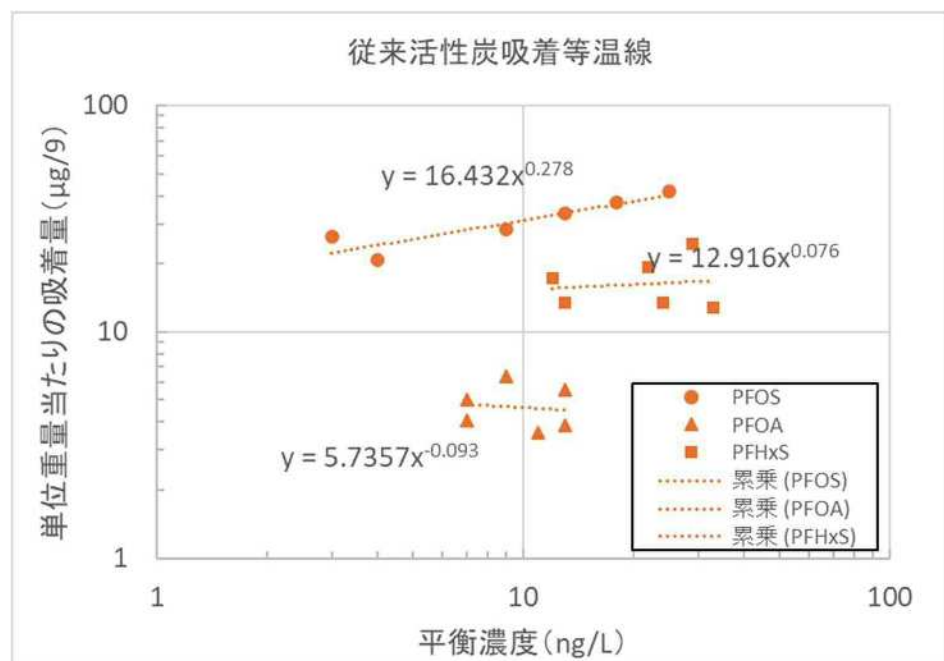


図 4 従来活性炭の吸着等温線

2) PFOS+PFOA の吸着等温線

実施設では、暫定目標値が設定されている PFOS+PFOA の合算値によって運転管理することになるため、試験結果の PFOS と PFOA の平衡濃度および平衡吸着量から、それぞれの単純和をプロットして得た PFOS + PFOA 合算値の吸着等温線を図 5 に示す。

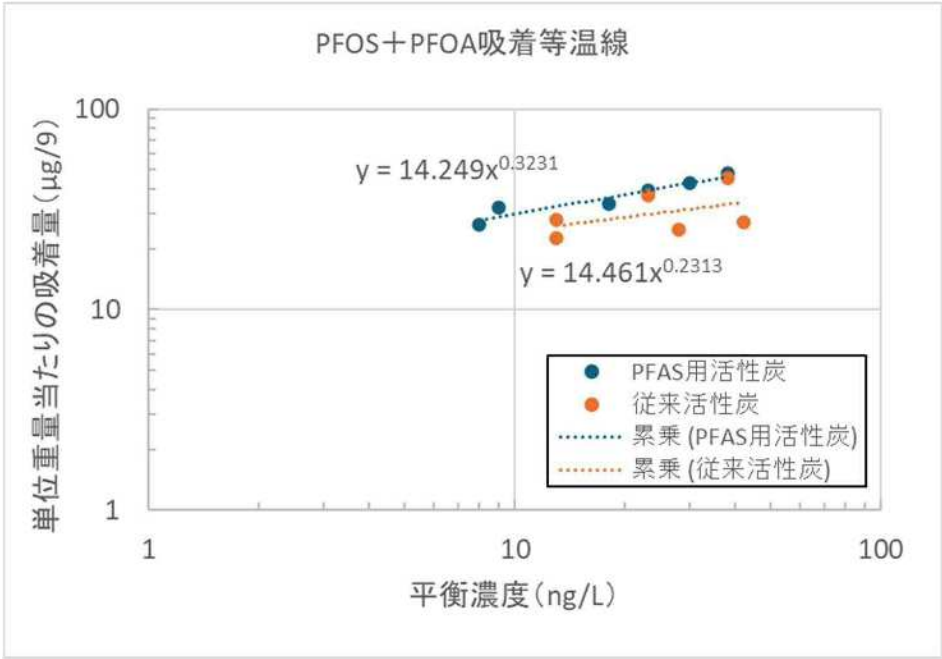


図 5 PFOS+PFOA 合算値の吸着等温線

5. 迅速小型カラム試験 (RSSCT)

5.1. RSSCT (Rapid Small-Scale Column Test) の概要

1) 小カラムとフルスケールカラムの相似関係³

米国 ASTM 規格 D6586-03(2021)によると、粒子内拡散率が活性炭粒子半径に依存しないと仮定した条件すなわち一定の拡散率(CD: Constant Diffusivity)条件下では、小カラムとフルスケール吸着塔との間には下記の関係があると示されている。

$$EBCT_{sc}/EBCT_{lc} = (R_{sc}/R_{lc})^2 = t_{sc}/t_{lc} \quad \text{①}$$

ここで、

- EBCT_{sc}: 小カラムの空塔接触時間
- EBCT_{lc}: フルスケール吸着塔の空塔接触時間
- R_{sc}: 小カラムの活性炭粒子半径
- R_{lc}: フルスケール吸着塔の活性炭粒子半径
- t_{sc}: 小カラムの経過時間
- t_{lc}: フルスケール吸着塔の経過時間

また、一定拡散率の条件では、小カラムとフルスケール吸着塔のレイノルズ数(Re)が等しいことが必要であり、これは次式も満たすことになる。

$$V_{sc}/V_{lc} = R_{lc}/R_{sc} \quad \text{②}$$

ここで、

- V_{sc}: 小カラムの線速度
- V_{lc}: フルスケール吸着塔の線速度

これらの式に基づいて小カラムの設計条件を定めることによって、フルスケール吸着塔の条件をシミュレートすることができる。とされている。

しかし、①②式ともに適合させた RSSCT カラム設計条件の場合、小カラムの線速度が高いことによって活性炭の圧密が進行して急激な圧力損失の上昇が生じるため、必要通水期間によっては試験継続が困難となる。このような場合は、拡散による物質輸送機構が支配的とならず、粒子内物質移動が吸着速度の律速となる限りにおいて(PFOS・PFOA はこれに相当)表面速度を低下させて圧力損失の上昇を回避することができ、その条件として $Re > 0.1$ が示されている。

2) CD-RSSCT と PD-RSSCT の選択

粒子内拡散率が活性炭粒子半径に比例する場合(PD:Proportional Diffusivity)、式①と異なり式③で RSSCT の相似関係が示される⁴。ここで、CD の場合 $X=0$ 、PD の場合 $X=1$ となる。

$$EBCT_{sc}/EBCT_{lc} = (R_{sc}/R_{lc})^{2-X} = t_{sc}/t_{lc} \tag{3}$$

最近の研究によると、CD は破過曲線を過小評価し、PD は性能を過大予測する可能性があることが示されており、寿命測定の目的ではより安全側である CD が一般的であり⁵、DOC の低い地下水からの PFAS 除去に推奨されている。^{6,7}

3) RSSCT の実施例(沖縄県企業局)

先述の図 2 は RSSCT による約 1 か月の通水試験結果から、実施設の破過曲線を予測した例である。沖縄県企業局の試験では、原水 PFOS・PFOA 濃度 35ng/L、処理目標濃度 25ng/L とされていた。

5.2. 試験方法

1) 供試活性炭の粒度調整

各供試活性炭を粉碎し、篩分けによって 250～178μm に分級し、RSSCT カラムへの充填前に微粉炭を洗浄除去して使用した。

2) 計画実施設計諸元

想定する実施設計の設計諸元を表 4 に示す。なお、RSSCT を用いて活性炭の交換寿命を予測する場合は、通水期間の累積負荷で評価することになるため、計画最大処理水量ではなく平均処理水量での値とした。

表 4 実施設計画設計諸元(平均水量時)

設計諸元	単位	設計値
ろ過速度	m/h	8
空塔速度	h^{-1}	5
空塔接触時間	min	12
活性炭層高	m	1.6

3) RSSCT カラム設計条件

実施設計画設計諸元から、5.1.1)項で示した関係式を満たすように RSSCT カラム設計条件を設定したものを表 5 に示す。なお、粒子の平均粒径には様々な算出方法があるが、ここでは供試活性炭の平均粒径として分級に用いた篩目開きの幾何平均値を採用した。算術平均を採用した場合よりもスケールアップ係数（実施設と RSSCT の空塔接触時間の比）が大きくなり、より安全側の試験となる（より接触時間が短い RSSCT カラムを実施設相似と見なすことになる）。

表 5 RSSCT カラム設計諸元

設計緒元		実施設	RSSCT
篩分級通過目開き	m	0.00200	0.000250
篩分級阻止目開き	m	0.00085	0.000178
幾何平均粒径	m	0.00130	0.000211
スケールアップ 係数	-	-	38
空塔接触時間	min	12.0	0.314
レイノルズ数	-	6.44	1.24
通水線速度	m/h	8.00	9.6
カラム塔径	m	1.6	0.0046
活性炭層高	m		0.050
カラム充填量	g		0.36
流量	m3/d	24,255	0.0038
	mL/min	-	2.6

4) 試験装置

試験装置の概略フローを図 6 に示す。採水した供試水を一旦供試水貯槽に貯留し、公称孔径 0.1μm のプレフィルターによる前処理水を 70L ポリバケツに小分けしながら、所定吐出量に設定した HPLC 用送液ユニットを用いてステンレス製カラムに連続通水した。

従来活性炭を充填したカラムと同条件で PFAS 用活性炭を充填したカラムの 2 系列で並列試験を実施した。

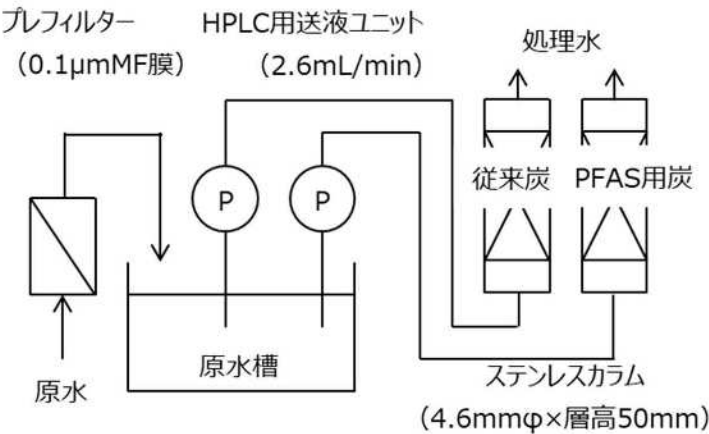


図 6 RSSCT 概略フロー

5) 分析項目

処理水は定期的に採水し、処理水の PFOS、PFOA、PFHxS、PFBS、PFNA 濃度、pH、水温を測定した。

5.3. 試験結果

1) 運転状況

通水期間中の各 RSSCT カラム処理水の pH と水温を図 7 に示す。常時空調下の試験室のため、水温は両カラムとも平均 20.7℃で概ね安定していた。表 1 に示す原水 pH よりも処理水平均 pH は若干上昇し、4/15 採水分で pH6.4→7.3 に、7/19 採水分で pH6.9→7.1 に若干上昇した。上昇の原因は、試験期間中の遊離炭酸の揮散あるいは活性炭との接触によるものと推測する。

可能であれば、現地で実施されている活性炭カラム試験の pH データと照合して確認することが望ましい。

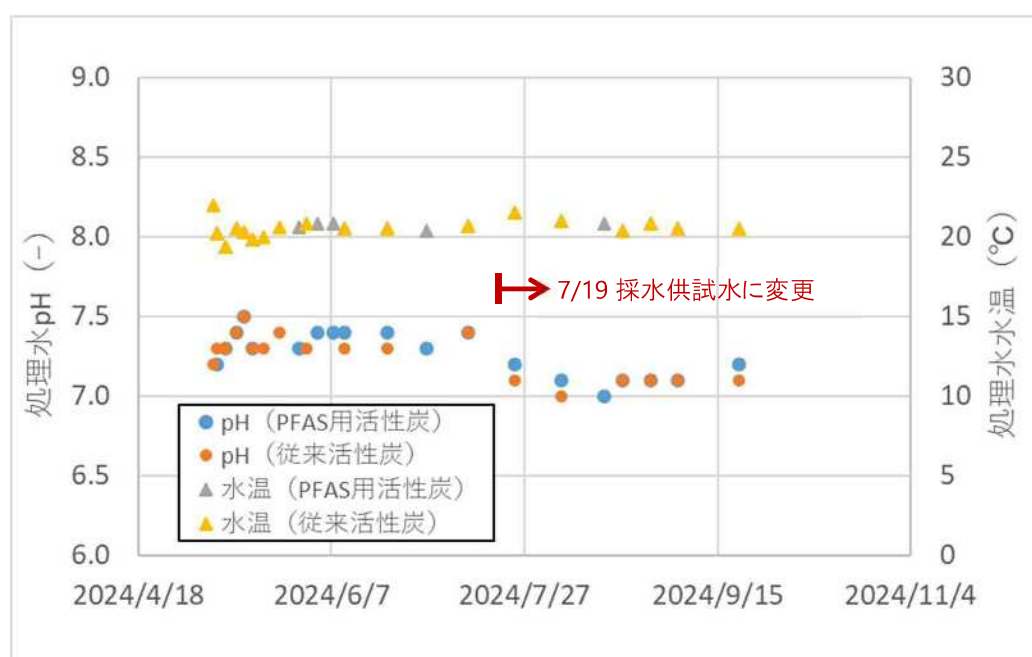


図 7 RSSCT 期間中の処理水 pH と水温

2) 各 PFAS の除去性

RSSCT で得た従来活性炭と PFAS 用活性炭の破過曲線を図 8、図 9 に示す。通水倍率は累積通水量がカラム充填活性炭量(BV: Bed Volume)の何倍量になるかを示したものである。従来活性炭と PFAS 用活性炭の破過曲線を比較すると、PFBS を除く各 PFAS について PFAS 用活性炭の方がより遅い破過を示し、メソ孔を発達させた効果が得られている。

また、多くの文献で示されているように、オクタン酸である PFOA よりもスルホン酸である PFOS の方が、また、炭素鎖が長いほど(炭素数 6 の PFHxS よりも炭素数 8 の PFOS の方が)破過が遅い結果となった。

7/19 採水の供試水に切替えた以降は、供試水濃度よりも処理水濃度が高くなる現象が見られた。長期間使用される生物活性炭の場合は、前駆体の生物学的分解による生成物として流入濃度よりも増加する現象が生じると言われているが、短期間の本実験においては、吸着した PFAS が供試水濃度の低下によって脱着したものと考えられる。

なお、通水後半は送液ユニットの流量が不安定となったことにより、データ精度が低くなっている。

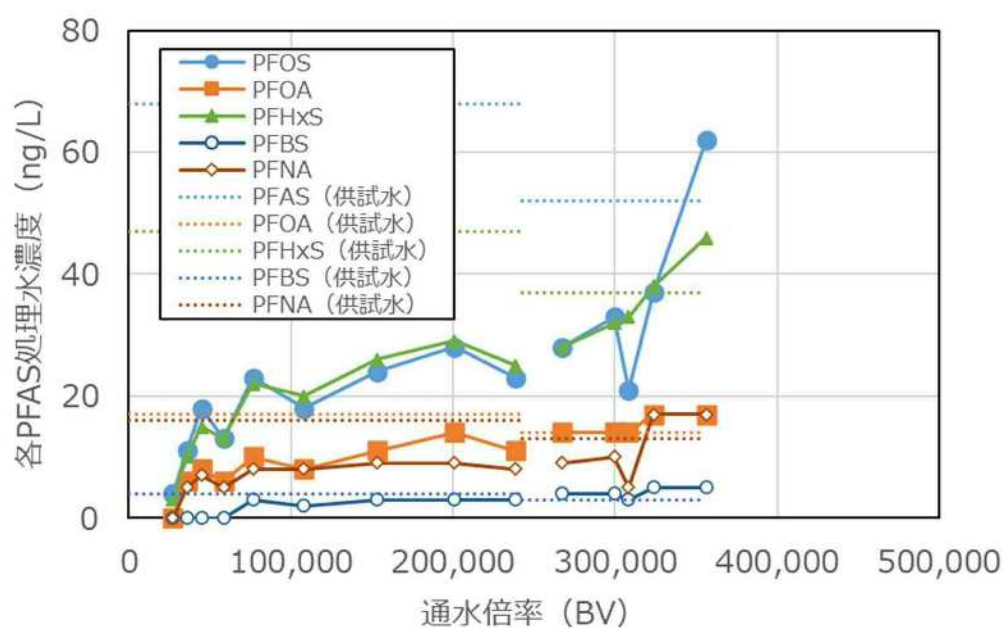


図 8 RSSCT による従来活性炭の破過曲線

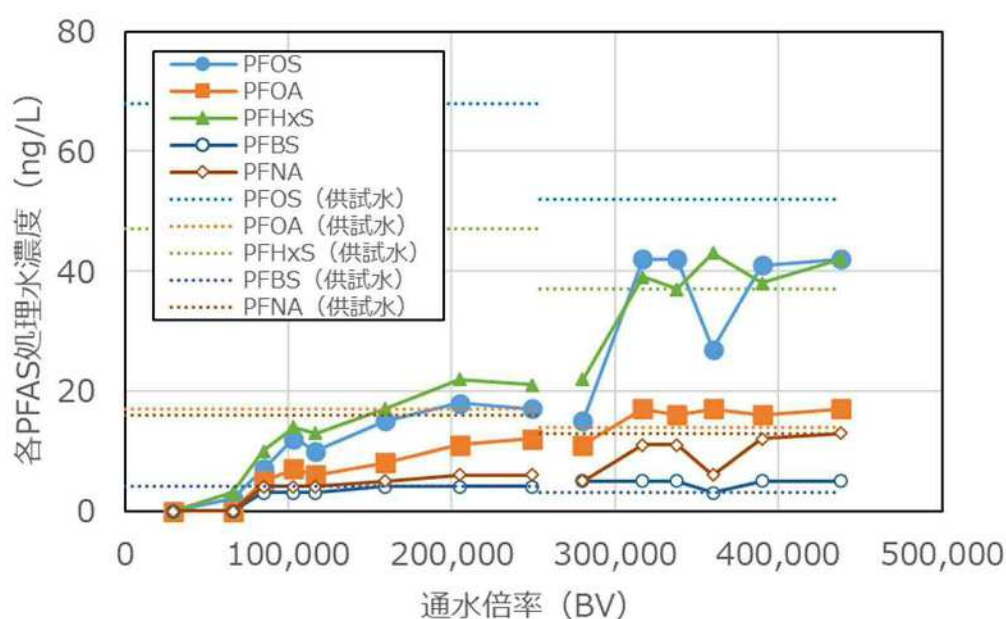


図 9 RSSCT による PFAS 用活性炭の破過曲線

3) PFOS+PFOA の除去性

通水倍率から RSSCT カラムと相似性を持つ実施設の通水日数に換算した値を横軸とした PFOS+PFOA 濃度の推移を図 10 に示す。本実験条件においては、概ね 2,000 日以上までは暫定目標値の 50ng/L 以下に除去できるものと推定する。

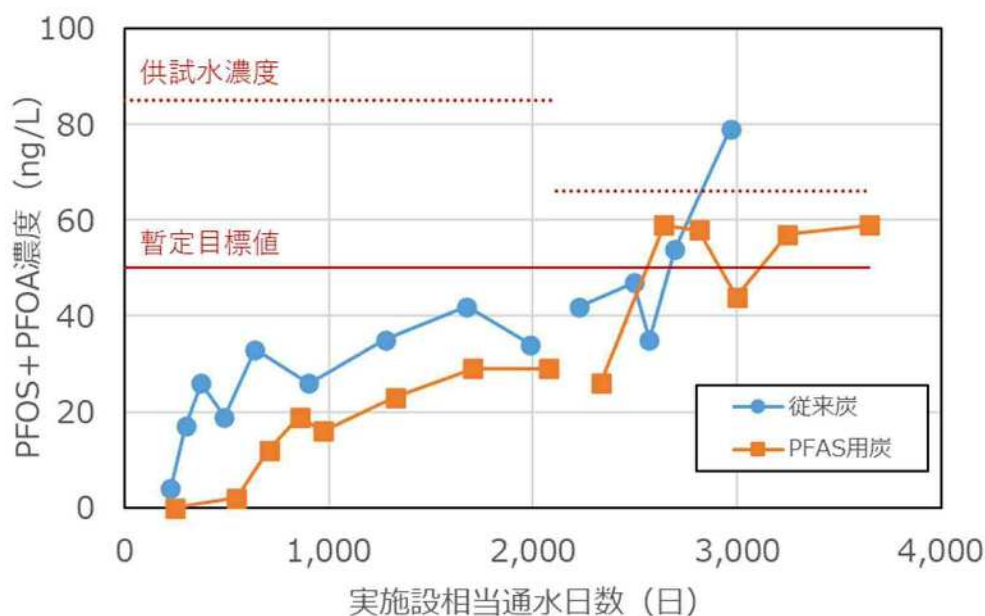


図 10 各活性炭の PFOS+PFOA 濃度の推移

4) 活性炭交換寿命の推定

図 11 に示す破過曲線の立ち上がり部を用いて実施設の活性炭交換寿命を推定した結果を図 13 に示す。

現状の応急対策設備の処理水 PFOS+PFOA 濃度は概ね 10～20ng/L で推移していることから、中期対策として活性炭吸着池を設置した場合の目標処理水濃度を 10ng/L に仮設定した。破過曲線の立ち上がり部分を直線近似し、近似式から処理水濃度が目標処理水濃度に達する通水日数を交換寿命として算出すると、従来炭で約 230 日、PFAS 用炭で約 640 日となった。

正確を期すには実施設同等の設計諸元によるカラム試験と比較してスケールアップ係数の補正が必要であるが、相対比較としては処理目標濃度を 10ng/L とした場合の PFAS 用炭の推定交換寿命は従来炭の約 2.8 倍と推定した。

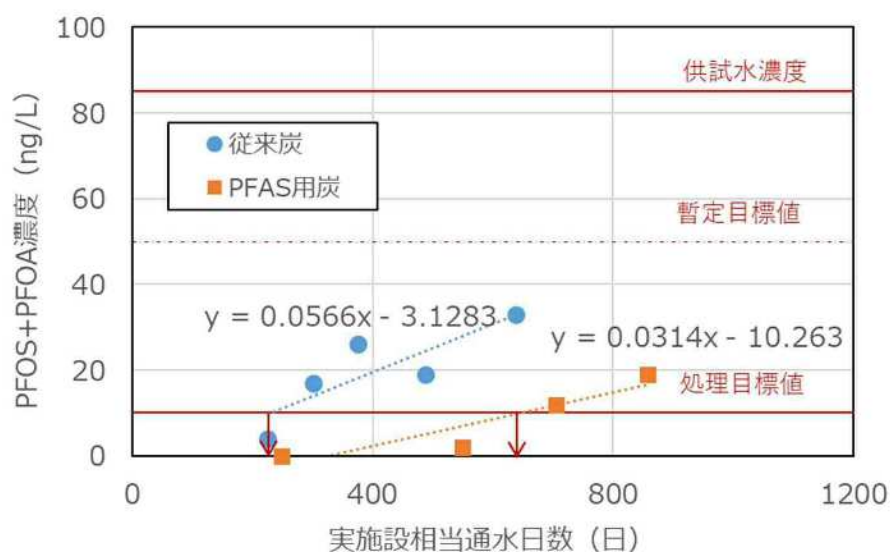


図 11 破過曲線立ち上がり部からの交換寿命推定

6. イオン交換樹脂用仕様の吸着塔を想定した RSSCT

6.1. 背景・目的

1) 各務原市水質改善対策委員会答申より

各務原市水質改善対策委員会(委員長:松井佳彦北海道大学名誉教授)から令和6年12月4日付で答申がなされ、中期的水質改善対策(三井水源地に PFAS 除去対策設備を設置)に関して下記などが示された。

- ・ 処理方式は、イオン交換樹脂を用いた円形圧力タンク式とする。
- ・ 粒状活性炭も代替利用することができる設備とする。
- ・ ろ材の仕様及び円形圧力タンクの配置等その他については、引き続き調査検討を進めること。

2) イオン交換樹脂用仕様の吸着塔への活性炭適用確認

イオン交換樹脂用設計諸元の吸着塔に対して PFAS 用活性炭を適用した場合の PFAS 破過曲線を RSSCT にて予測する。

3) 適用活性炭の小粒径化による性能向上の確認

各務原三井水源地原水は PFAS を除けば清澄な原水であり、通水時のろ過抵抗がほとんどない(委員会資料では逆洗不要との記述有り)。そのため、従来の汚濁の進んだ表流水原水に対する高度浄水処理用として用いられている粒状活性炭(東京都向けなど、以下「従来径」)よりも小粒径の粒状活性炭も十分適用可能である。粒径が小さく外表面積が大きいほど物質移動効率が高くなることから、吸着性能の向上効果(交換寿命の延長効果)が得られるかを RSSCT で確認する。

6.2. 試験方法

1) 想定実施設計諸元

実施設計諸元(第3回委員会資料「資料3 中期的水質改善対策について」より)にイオン交換樹脂用吸着塔の設計諸元が示されているが、より高い SV での設計(よりコンパクトな設備)とされる可能性もあることから、各務原市要望を想定した設計諸元を設定した。委員会資料および各務原市要望を想定した設計諸元を表6に示す。

表 6 実施設イオン交換樹脂用吸着塔設計諸元

設計諸元	単位	委員会資料	各務原市要望	備考
計画日最大処理水量	m3/d	28000	28000	
計画日平均処理水量	m3/d	23800	23800	資料3では計画日最大×0.85を採用
空塔速度 (SV)	1/h	30	40	
線速度 (LV)	m/h	30	40	
空塔接触時間 (EBCT)	min	2.0	1.5	
活性炭層高	m	1	1	
必要面積	m2	38.9	29.2	
吸着塔径	m	2.7	2.7	
1塔当たり面積	m2/塔	5.73	5.73	
必要塔数	塔	6.79	5.09	
設計塔数	塔	8	6	偶数塔数を採用
実総面積	m2	45.8	34.4	

2) RSSCT カラム条件

実施設の設計諸元から、5.1.1)項で示した関係式を満たすように従来径の活性炭(粒径 0.85～2.0mm)および小粒径(粒径 0.425～1.70mm)の活性炭について RSSCT 小カラム設計条件を設定したものを表 7 に示す。従来径と小粒径のスケールアップ係数がほぼ同じとなるように活性炭粒度およびカラム条件を設定した。

表 7 実施設設計諸元と RSSCT 条件設定

設計諸元		従来径		小粒径	
		実施設 (SV40)	RSSCT	実施設 (SV40)	RSSCT
篩分級通過目開き	m	0.00200	0.000250	0.00170	0.000250
篩分級阻止目開き	m	0.00085	0.000178	0.000425	0.000178
幾何平均粒径	m	0.00130	0.000211	0.00085	0.000211
スケールアップ係数	-	-	38	-	38
空塔接触時間	min	2.08	0.054	2.08	0.054
レイノルズ数	-	23.23	2.15	15.15	2.15
通水線速度	m/h	28.87	16.5	28.87	16.5
カラム塔径	m	2.7	0.004	2.7	0.004
面積	m2/全塔	34.4	1.26E-05	34.4	1.26E-05
活性炭層高	m	1.0	0.015	1.0	0.015
カラム充填量	g		0.082		0.08
流量	m3/d	23,800	0.0050	23,800	0.0050
	mL/min	-	3.5	-	3.5

6.3. 試験結果

1) 各 PFAS の破過曲線

分析対象の各 PFAS の破過曲線を図 12 に示す。通水倍率 0 のプロットは各 PFAS の原水濃度を示す。Gen-X については原水濃度が定量下限未満であったので分析は省略した。

PFBA を除いて全体的に従来径よりも小粒径の破過が遅く、流入濃度の高い PFOS および PFHxS については、その差がより大きいことがわかる。

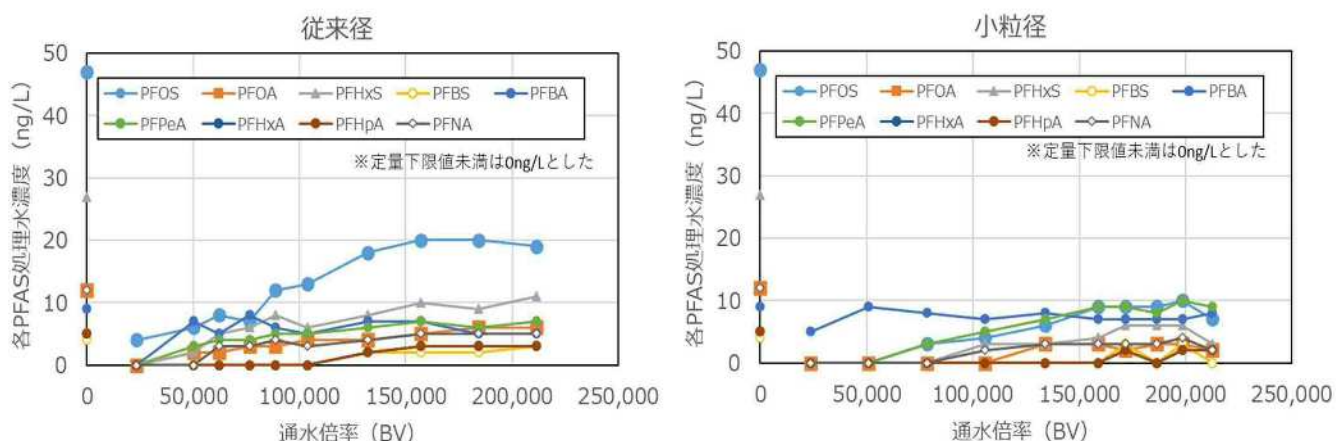


図 12 各 PFAS の破過曲線(左:従来径、右:小粒径)

2) PFOS+PFOA 処理目標値に対する推定交換寿命

従来径および小粒径それぞれについて PFOS+PFOA 合算値の目標処理水濃度 10ng/L 付近のプロットを用いて線形近似した結果を図 13 および図 14 に示す。

線形近似式から目標処理水濃度に到達する時期を推算すると、従来径で約 64,000BV(93 日)、小粒径で 145,000BV(209 日)となった。

原水が清澄であれば、JWWA 規格の範囲内で小粒径の粒状活性炭仕様とすることで活性炭交換寿命をより長く設定することが可能となる。

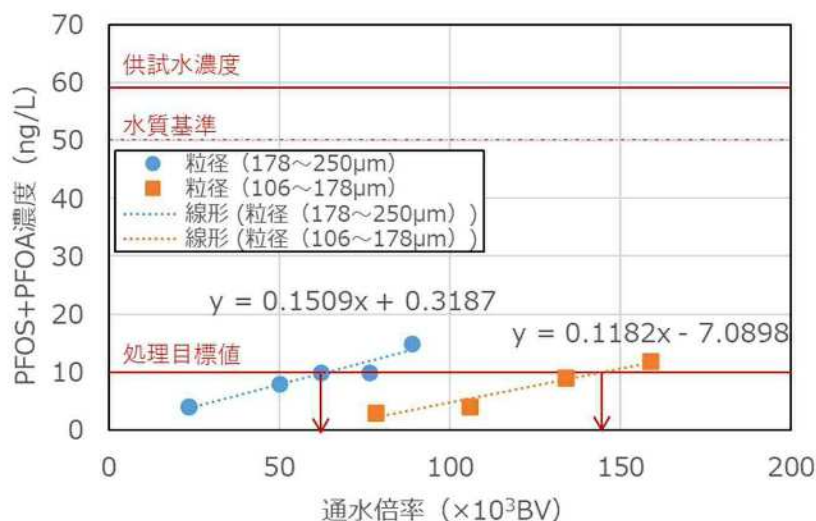


図 13 従来径および小粒径の交換寿命推算(通水倍率)

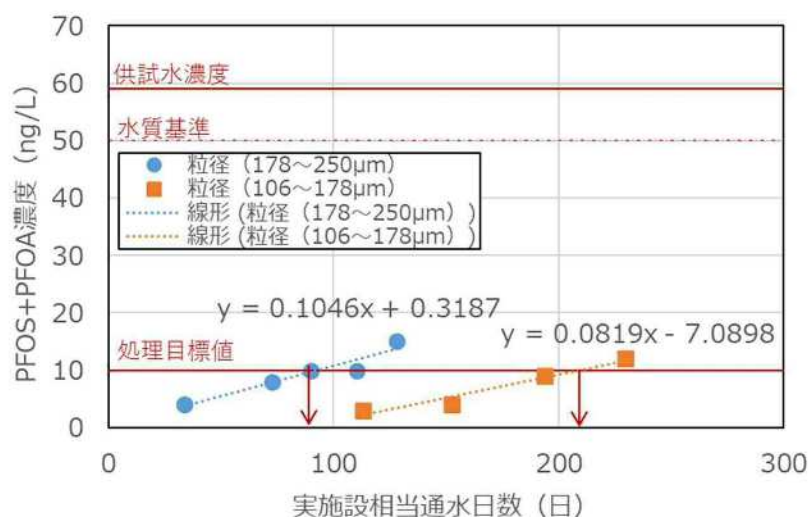


図 14 従来径および小粒径の交換寿命推算(実施設相当通水日数)

7. 使用済み活性炭について

中期的対策として活性炭処理を採用した場合、使用済み活性炭の安全上適切でかつ経済的な扱いが課題となる。

米国では既に実規模レベルで PFAS 吸着活性炭の再生が実施されており⁸、国内においても PFAS を吸着した使用済み活性炭の再生方法の確立が望まれている。

7.1. 使用済み活性炭の PFAS 吸着量

本実験では、使用済み活性炭の適切な取り扱いに向けて、活性炭に吸着した PFAS 量の把握を試みた。

1) 供試活性炭

① 三井水源浄化システム 1 号池使用済み活性炭

- ・ 採取日： 2024 年 4 月 12 日(活性炭交換時に各務原市殿採取、4/16 に受領)
- ・ 使用期間： 4 ヶ月間(2023 年 12 月 8 日～2024 年 4 月 8 日)

② RSSCT 試験終了後活性炭

RSSCT 試験終了後に各試験カラムから全量取り出した従来活性炭および PFAS 用活性炭

2) 抽出・分析方法

参考文献「PFAS を吸着した廃活性炭からの PFAS 抽出条件の検討」⁹に記載のアルカリ性溶媒(0.5% アンモニア-メタノール)を用いた方法に準じて、各供試活性炭から PFAS を抽出・分析した。三井水源浄化システム 1 号池使用済み活性炭については、活性炭粒径による抽出率への影響を抑えるために RSSCT 供試活性炭と同等の粒径に事前粉砕したものを抽出に供した。

抽出後、各供試活性炭を JWWA A 114 に記載の方法(恒温乾燥器を用いて、115±5℃で約 3 時間乾燥後、デシケーター中で放冷)で乾燥した後に、各重量を測定した。抽出液は固相抽出 LC-MS/MS 法で分析した。

3) 分析結果

分析結果を表 8 に示す。各務原市採取炭の吸着量が少ないのは、応急対策設備である三井水源浄化システムの接触時間が短く、また、処理水が暫定目標値を超過しないように計画的に交換（まだ吸着容量が残存している状態での交換）されているためと考える。唯一、PFBS については三井水源浄化システムの吸着量が多くなっているが、これは、RSSCT は通水倍率の増加につれて競合吸着の影響が現れ、吸着性の低い PFBS がより吸着性の高い他の PFAS に置き換わっていったものと推測する。

表 8 各供試活性炭の PFAS 吸着量

分析項目	単位	各務原市採取	RSSCT PFAS用活性炭	RSSCT 従来活性炭
PFOS	ng/g-dry	7,400	22,000	17,000
PFOA	ng/g-dry	2,600	5,100	4,100
PFHxS	ng/g-dry	8,900	14,000	14,000
PFBS	ng/g-dry	910	370	670
PFNA	ng/g-dry	3,000	5,800	4,700

7.2. 活性炭再生試験

1) 目的

PFAS を吸着した使用済活性炭はその安全な扱いが課題となっており、令和 7 年 3 月 26 日付け環境省通知「PFOS 等を含む水の処理に用いた使用済活性炭の適切な保管等について」が発出された。この通知は、暫定目標値を超過する濃度の PFOS 等を含む水の処理に用いた使用済活性炭を対象としたものであり、各務原市の使用済活性炭はこれに該当する。この通知が求めている「使用済活性炭の適正処理」については各務原市で既に実施（適正処理可能な産廃処理業者への焼却処分委託）されているが、その処分費用が大きな問題である。

この通知によると、環境中への PFOS 等の流出を防止する取組を確認すれば PFAS を吸着した使用済活性炭の再生も可能であると解釈でき、水道業界全体としても再生方法の確立が望まれる。そこで、まずは試験炉による再生試験を行い、活性炭物性と残存 PFAS について確認した。

2) 供試活性炭

各務原市三井水源地曝気槽応急対策設備4号池の活性炭交換時に、各務原市殿にて採取頂いた使用済活性炭を供試活性炭とした。供試活性炭の概要は下記の通り。

- ・ 使用期間： 2024/8/6 運用開始～2024/12/10 交換時に採取（約 4 か月間）
- ・ 活性炭種別： 石炭系粒状破碎炭

3) 試験方法

① 活性炭再生

小型試験炉（活性炭再生事業者の実施設と同様のロータリーキルン方式）による使用済活性炭の再生試験を外部委託した。試験炉（容量 4～5L）に供試活性炭を約 1L 投入し、再生条件は 900℃ × 30min による水蒸気賦活として、バッチ試験を実施した。

② PFAS 吸着量

供試活性炭の再生前後の PFAS 吸着量は、前述の 7.1.2)に従って分析した。この方法による定量下限値は 0.4μg/kg である。

③ 活性炭物性

供試活性炭の新炭時の物性は納入検査成績書より、再生前後の物性値は JWWA A 114(水道用粒状活性炭)の方法に従って分析した。

4) 試験結果

① PFAS 吸着量

再生前後の主な PFAS 吸着量を表 9 に示す。今回の再生条件においては、再生後の残存 PFAS 吸着量が環境省の「PFOS及びPFOA含有廃棄物の処理に関する技術的留意事項(令和4年9月)」で示されている残さの管理目標参考値(5μg/kg-dry)より一桁以上小さく、再生処理の可能性があることを示した。

表 9 使用済活性炭再生前後の PFAS 吸着量

供試 活性炭	(μg/kg-dry)	
	使用済炭 4ヶ月通水	再生炭 試験用キルン 900℃×30min
PFOS	4,600	<0.4
PFOA	1,700	<0.4
PFHxS	5,400	<0.4
PFBS	520	<0.4
PFNA	2,100	<0.4

② 活性炭物性

各務原市粒状活性炭仕様と今回の再生条件における再生前後の活性炭物性の変化を表 10に示す。なお、粒度や pH 値については出荷時に調整する項目のため省略した。再生後の各値は硬さを除いて各務原市仕様を満たしており、吸着性能の指標であるフェノール価、ABS 値については新炭検査値よりも吸着性能が向上している。

各務原市応急対策設備に再生炭を適用する場合には、後段に除濁設備を持たないため、微粉炭流出リスクを考慮して JWWA よりも厳しく設定された硬さを満たす必要がある。このためには、残存 PFAS 吸着量と必要硬度および再生工程で生じる排ガス・排水の安全性を確保できる再生条件の最適化が必要となる。

しかしながら、他の用途(例えば、粉碎して粉末活性炭として利用など)であれば、排ガス・排水の安全を確保すれば有価物としての再利用が十分可能であると考える。

表 10 再生前後の活性炭物性変化

分析項目	単位	各務原市仕様	新炭検査値	再生前	再生後
フェノール価	－	25以下	17	32	14
ABS値	－	50以下	29	40	26
ヨウ素吸着性能	mg/L	1000以上	1070	820	1040
メチレンブルー脱色力	mL/g	150以上	200	170	200
充てん密度	g/mL	0.4以上	0.47	0.476	0.47
塩化物イオン	%	0.5以下	0.1	0.04	0.04
電気伝導率	μ S/m	900以下	11.5	17	16
強熱残分	%	10以下	8	7.7	7.4
硬さ	%	92以上※	96.7	91.6	82.6

※)JWWA A 114では硬さ90以上

③ 再生炭の浸出試験結果

JWWA A 114「水道用粒状活性炭」、JWWA Z 108「水道用資機材の浸出試験方法」に従って、再生炭の浸出試験を実施した結果、全項目で基準値以下であった。また、浸出液の PFOS 等を分析した結果、定量下限未満であった。

8. まとめ

これまでの結果から得られた知見を下記にまとめる。

- ① 米国基準項目である PFOA、PFOS、PFHxS、PFNA、HFPO-DA(通称 GenX)、PFBS のうち HFPO-DA(GenX)以外は三井水源地で検出されており、管理目標設定項目である PFOS+PFOA 以外にも留意しておく必要がある。
- ② 三井水源地の PFBS 濃度は 3～4ng/L 程度と低く、米国基準の指標である Hazard Index への寄与度は無視できるレベルであることから、短鎖 PFAS の吸着性が低いという活性炭のデメリットは対策方法選定の支障にならない。
- ③ メソ孔(2～50nm)を発達させた PFAS 用活性炭は、吸着等温線による吸着容量および RSSCT で得た破過曲線からの推定交換寿命ともに従来活性炭よりも優位性を示した。
- ④ RSSCT の処理水平平均 pH は 7.1～7.3 程度であった。
- ⑤ RSSCT による破過曲線によると、PFBS を除く各 PFAS でメソ孔を発達させた PFAS 用活性炭の方が遅い破過を示した。
- ⑥ 通水終盤に供試水濃度が低下したことで PFAS の脱着が確認された。
- ⑦ 本実験条件においては、RSSCT の通水倍率から実施設備相当通水日数に換算すると概ね 2,000 日以上まで 50ng/L 以下に除去できるものと推定する。
- ⑧ RSSCT で得た破過曲線の立ち上がり部を直線近似し、目標処理水濃度を 10ng/L に仮設定しで推算した結果、PFAS 用活性炭は従来活性炭の約 2.8 倍となった。
- ⑨ 実施設備で適用する粒状活性炭の粒径を小さくした場合を想定した RSSCT の結果、小粒径の方が遅い破過を示し、交換寿命が長くなると推定した。
- ⑩ 応急対策設備と RSSCT の各使用済み活性炭に吸着した PFAS 量を分析した結果、接触時間の短い応急対策設備では RSSCT よりも単位活性炭重量当たりの吸着量が少なかった。
- ⑪ 各務原三井水源地曝気槽(応急対策設備)の使用済み活性炭は、排ガス・排水の安全を確保でき

ば別用途での再生利用の可能性が十分ある。

- ⑫ 各務原市応急対策設備で再生炭を適用するには、硬さ仕様を満たせる再生条件の最適化が必要。
- ⑬ 再生炭の浸出試験の結果は全項目基準値以下であり、浸出液の PFOS 等分析結果も定量下限未満であった。

（参考文献）

- ¹ 沖縄県企業局・株式会社日水コン、北谷浄水場粒状活性炭実施設計業務委託報告書、令和 3 年 2 月
- ² 安部郁夫、活性炭の性能評価法、炭素 TANSO2002[No. 204]200-208
- ³ 米国 ASTM 規格 D6586-03(2021)
- ⁴ Crittenden, J. C., Berrigan, Jr., J. K., Hand, D. W., and Lykins, Jr., B. W., “Design of Rapid Fixed-Bed Adsorption Tests for Non-Constant Diffusivities,” *Journal of Environmental Engineering*, Vol 113, No. 2, 1987, pp. 243–259.
- ⁵ Zeng, C., Atkinson, A., Sharma, N., Ashani, H., Hjelmstad, A., Venkatesh, K., & Westerhoff, P. (2020). Removing per- and polyfluoroalkyl substances from groundwaters using activated carbon and ion exchange resin packed columns. *AWWA Water Science*, 2(1), e1172. <https://doi.org/10.1002/aws2.1172>
- ⁶ Park, M., Wu, S., Lopez, I. J., Chang, J. Y., Karanfil, T., & Snyder, S. A. (2020). Adsorption of perfluoroalkyl substances (PFAS) in groundwater by granular activated carbons: Roles of hydrophobicity of PFAS and carbon characteristics. *Water Research*, 170, 115364. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.115364>
- ⁷ Schaefer, C. E., Nguyen, D., Culina, V. M., Guelfo, J., & Kumar, N. (2020). Application of rapid small-scale column tests for treatment of perfluoroalkyl acids using anion exchange resins and granular activated carbon in groundwater with elevated organic carbon. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59, 16832–16837. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02290>
- ⁸ DiStefano, R., Feliciano, T., Mimna, R. A., Redding, A. M., & Matthis, J., (2022). Thermal destruction of PFAS during full-scale reactivation of PFAS-laden granular activated carbon. *Remediation Journal*, 32(4), 231–238. <https://doi.org/10.1002/rem.21735>
- ⁹ 平尾ら、第 34 回廃棄物資源循環学会研究発表会(2024)、F1-7-P