

イオン交換樹脂による有機フッ素化合物の水処理方法の基礎検討

植村匡詞 栗原正憲 吉澤 正

1 はじめに

廃棄物最終処分場の浸出水に溶出した有機フッ素化合物 (PFCs) は、活性炭処理により高率で除去される¹⁾。しかしながら、半年後には破過が観測されており、十分な除去率を維持するには高い頻度での交換が必要となる。また、活性炭の再生処理時の PFCs の挙動は分かっていないため、環境への再放出の懸念があり、他の水処理方法の検討も必要であると考えられた。

PFCs は強酸であることから、弱塩基性の陰イオン交換樹脂により除去・回収が可能であると予想される。代表的な PFCs である PFOA 及び PFOS について弱塩基性陰イオン交換樹脂による水処理方法の基礎的な検討を行った。

2 方法

2・1 試薬及び分析方法

樹脂は三菱化学 (株) 製の弱塩基性陰イオン交換樹脂 WA10, WA20, WA21J, WA30 の 4 種類を用いた。PFOA 及び PFOS は和光純薬工業 (株) 製を、メタノール及びアセトニトリルは関東化学 (株) 製 LC/MS 用を、その他の試薬は和光純薬工業 (株) 製試薬特級を、試薬の調製や測定等で使用する水は超純水を使用した。測定は LC/MS Waters Alliance 2695/Quattro micro API を用いて行い、試料は適宜希釈して 80%メタノール水溶液に調製し測定した。なお、PFOS は直鎖体の他に分岐鎖体が含まれていたが、直鎖体のみを定量対象とした。

2・2 バッチ処理による樹脂の検討

ポリプロピレン製ボトルに WA10, WA20, WA21J, WA30 をそれぞれ 1.0 mL-R* 量り取り、PFOA 及び PFOS の水溶液を 100 mL 加えて緩やかに振とうした。10 分、30 分、1 時間、4 時間及び 24 時間経過時に水溶液を分取して残存濃度を測定し、除去率を計算した。樹脂に対する負荷量は、PFOA が 99 mg/mL-R, PFOS

が 14 mg/mL-R で行った。

* 樹脂量は、水酸化ナトリウムでコンディショニングした樹脂の水中で占める体積 (単位: mL-R) を記載した。

2・3 ミニカラムによる除去条件の検討

内径 11 mm のガラス製カラムに WA30 2.0 mL-R を充填し、9.2 mg/L の PFOA 及び 7.1 mg/L の PFOS の水溶液 200 mL を通液し、カラム通過後の水溶液の濃度を測定した。変化させた条件は、流速、塩濃度及び pH である。流速は、SV10 (1 時間あたり樹脂の 10 倍量を通液)、SV20, SV40 及び SV80 で行った。また、処分場の浸出水には様々な塩が含まれているため、擬似的に塩化ナトリウム (NaCl) で塩濃度を 0.5%、1% 及び 2% に変化させた水溶液を SV10 で通液し検討した。pH は未調整の PFOA, PFOS 水溶液では 6 であったが、水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH を 12 に調製したものを SV10 で通液し検討した。

2・4 再生処理方法の検討

2・3 と同様に作成したカラムに同濃度の PFOA 及び PFOS 水溶液 200 mL を通液して吸着させた後、再生溶媒 20 mL で 2 回溶出させた。それぞれの溶液の PFOA 及び PFOS の濃度から回収された量を求め、樹脂の再生率を計算した。

3 結果

3・1 バッチ処理による樹脂の検討

WA10 及び WA30 はともに 4 時間で 99% 以上の PFOA 及び PFOS が除去されたのに対し、WA20 及び WA21J では同じ除去率を得るのに 24 時間以上の時間が掛かった (図 1)。WA10 と WA30 には除去率に大きな差はなかったが、WA10 はボトルの壁面等へ吸着しやすく取り扱いが難しいため、以降の検討については WA30 を用いた。

3・2 ミニカラムによる除去条件の検討

ミニカラムを通過した後の水溶液中の PFOA 及び

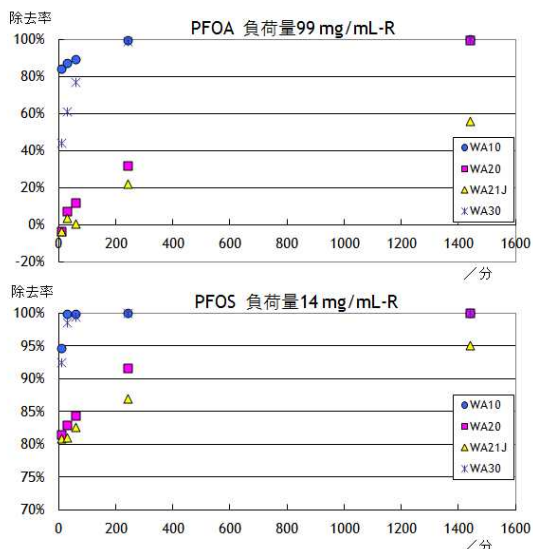


図1 バッチ処理による PFOA, PFOS の除去率

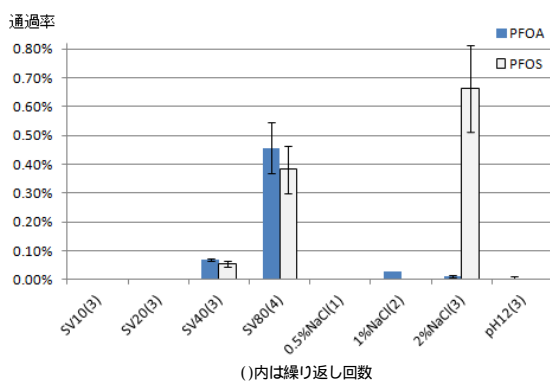


図2 ミニカラムの PFOA, PFOS の通過率

PFOS の濃度を通液前の濃度で除算し、通過率として図2に示した。

SV10 及び SV20 で通液した場合にはカラム通過後の濃度は PFOA, PFOS とともに定量下限 (0.3 µg/L) 未満まで低下し、カラム通過により濃度は元の濃度の 0.01%未満にまで減少した。SV40 で通液した場合も高い除去効果を示し通過率は PFOA PFOS とともに 0.1%未満であったが、わずかずつ流出が認められた。SV80 では通過率は 0.4%まで上昇した。塩濃度を変化させた場合にもいずれの濃度でも 99%以上が除去されていたが、濃度が高くなるほど除去能力は低下し塩濃度 2%では PFOS が 45 µg/L と比較的高い濃度で流出した。一方、pH を 12 に調製した場合には通過率にほとんど変化はなかった。

3・3 再生処理方法の検討

図3に再生処理方法の検討結果を示した。

陰イオン交換樹脂の再生処理で通常使用される水酸化ナトリウム水溶液で処理を行ったが、殆どの

PFOA, PFOS は樹脂に保持されたまま回収することができなかった。水酸化ナトリウムの濃度を 10 倍にした場合でも結果は同様であった。このため、疎水性相互作用による樹脂への吸着を考えメタノールによる処理を試みたが、メタノールのみでは PFOA, PFOS は樹脂から溶出せず、0.5%の水酸化ナトリウムを溶解したメタノールで PFOA (92%) 及び PFOS (56%) が溶出した。このことから、PFOA 及び PFOS はイオン結合と疎水性相互作用の両方によって樹脂に吸着していたと考えられた。また、PFOS は酸性度の高いスルホ基が樹脂中のアミノ基と強く結合しており再生率が低くなったと考えられた。

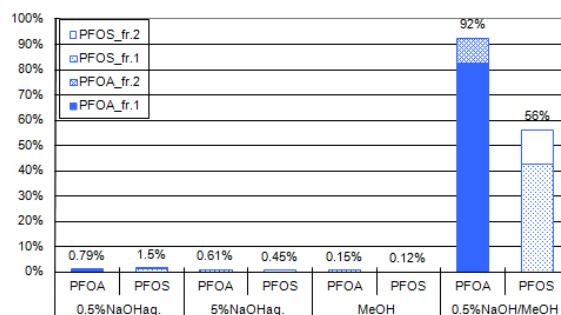


図3 溶媒毎の再生率

4 まとめ

PFOA 及び PFOS の水溶液を用いて弱塩基性陰イオン交換樹脂による水処理方法の検討を行い、次の結果を得た。

- ・弱塩基性陰イオン交換樹脂はバッチ処理により PFOA, PFOS に対しいずれも除去効果を示した。このうち、WA10 及び WA30 は、WA20 及び WA21J に比べて速やかに PFOA, PFOS を吸着した。
- ・WA30 を充填したミニカラムを用いた試験で、いずれの条件でも 99%以上の PFOA, PFOS が除去されたが、塩濃度が高くなるほど、また、流速が速くなるほど除去能力はわずかに低下した。
- ・水酸化ナトリウムのメタノール溶液で再生処理が可能であった。

引用文献

- 1) 吉澤正, 栗原正憲, 大石修, 清水明, 杉山寛: 一般廃棄物最終処分場の浸出水中の有機フッ素化合物およびその水処理, 水環境学会誌, Vol.34, No.7, p.95-101 (2011)