

低圧逆浸透膜による水中の有機フッ素化合物の分離

大阪産業大学大学院工学研究科 学生会員 ○陳 霞明  
 大阪産業大学工学部 正会員 尾崎 博明  
 大阪産業大学新産業研究開発センター 正会員 谷口 省吾  
 正会員 高浪 龍平

1.はじめに

近年、有機フッ素化合物(Pafuruoro compounds : PFCs)などの多くの化学物質が、下水処理水、河川水、水道水や人間の血液中に低濃度ながら確実に存在することが明らかとなっている。これらの物質は比較的水にも溶け、分解性が低いものが多いことから、飲用水源の安全性や水系生態系などに与える悪影響が世界中で懸念されている。これらの物質が人類や野生生物に与えるリスクについて考慮した場合、水系からの確実な除去が人類の健康や環境保全のために重要となる。しかしながら、現在の排水処理（高度処理を含む）では、これらのPFCsを十分に除去できる技術はなく、経済的かつ効率的にこれらの物質を除去するための新たな技術の開発が緊要な課題となっている。

そこで、本研究では、上水、下水、廃水のいずれにも適用可能と考えられる高効率処理法として注目を集めている低圧逆浸透膜(Low Pressure Reverse Osmosis : LPRO)により、上記のPFCsの処理を試みた。

表 2.1 3種類の低圧逆浸透膜性能及び操作条件

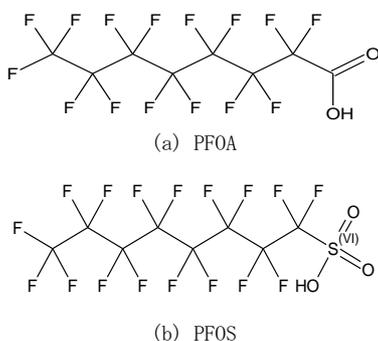
使用膜	①ES20	②NTR-759HR	③NTR-729HF	④UTC-60
膜材質	全芳香族ポリアミド	ポリスルホン系、支層表面に芳香族ポリアミド	複合膜ポリビニルアルコール(PVA)	ピペラジン架橋ポリアミド
NaClの除去率(%)	99.5※	99.0※	90.0※	55.0※
pH範囲	2~10 (1~11)	2~10 (1~11)	2~8 (1~10)	2~10 (1~11)

注) ( )内の数値は洗浄時の値である

※ NaCl除去率は公称値である

2. 対象物質及び使用膜

PFCsの原材料あるいは最終分解物であるPFOA (Perfluorooctanoic acid)やPFOS (Perfluorooctane sulfonate)及び4種類のPFOA及びPFOSの類縁化合物(炭素数が4~7)を対象として、表2.1に示す塩除去性能の異なる4種類の低圧逆浸透膜(日東電工(株)製(①~③)と東レ(株)製(④))を用いて分離実験を行った。なお、東レ(株)製の膜にはES20に相当する膜(UTC-70U)があり、両社の膜性能を比較する



ものではない。PFOAとPFOSの化学構造式を図2.1の(a),(b)に、類縁化合物を含むPFCsの化学的性質を表2.2に示す。

表 2.2 類縁化合物を含むPFCsの化学的性質

物質名	略称	分子式	分子量
Perfluorooctanoic acid	PFOA	C <sub>8</sub> HF <sub>15</sub> O <sub>2</sub>	414.07
Perfluorooctanesulfonic acid	PFOS	C <sub>8</sub> HF <sub>17</sub> O <sub>3</sub> S	500.13
n-Perfluoropentanoic acid	PFPeA	C <sub>5</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	264.04
Perfluorohexanoic acid	PFHxA	C <sub>6</sub> HF <sub>11</sub> O <sub>2</sub>	314.05
Tridecafluoroheptanoic acid	PFHpA	C <sub>7</sub> HF <sub>13</sub> O <sub>2</sub>	364.06
Perfluorobutanesulfonic acid	PFBS	C <sub>4</sub> HF <sub>9</sub> O <sub>3</sub> S	300.09

3. 実験装置と方法

実験装置には回分式膜分離装置である

図 2.1 PFOA、PFOSの化学構造式

C-70B(日東電工(株)製)を用いた。膜分離装置の概要を図3.1に示す。C-70Bは、容積350mL、有効膜面積32.0cm<sup>2</sup>であり、被処理液(原水)を図中のTest cell(耐圧缶)に封入し、分離膜を耐圧缶の下部に装着する方式となっている。耐圧缶内の溶液は濃度分極現象を抑えるためマグネティックスターラーによって500rpm/min攪拌しながら、分離実験を行った。

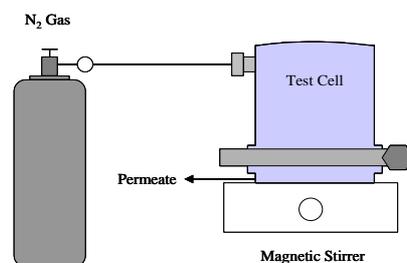


図 3.1 回分式膜分離装置(C-70B)

実験の操作は操作圧力を0.30MPaとし、表2.2に示すPFCs試料水

キーワード : PFCs、PFOA、PFOS、塩除去率、分画分子量

連絡先 : 〒574-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1 大阪産業大学 TEL:072-875-3001 FAX:072-875-5044

300mL (濃度 1.0mg/L) をそれぞれ膜分離装置に通水し透過液を得た。PFOA 及び PFOS の分離実験では初期 pH 調整は行わず、実験前後の pH は 5.1~5.6 であった。

原水及び透過水は、LC/MS/MS (液体クロマトグラフ質量分析計 (QTRAP-3200・アプライトバイオシステムズ (株) 製) を用いて多成分一斉分析を行った。PFOA と PFOS は内部標準法で定量を行った。PFOA と PFOS 類縁化合物及び PPCPs は絶対検量線法を用いて定量を行った。

#### 4. 実験結果と考察

##### 4.1 PFOA と PFOS の分離

図 4.1 に例として NTR-729HF 膜による PFOA、PFOS 除去率の経時変化を示す。同図より、PFOA の除去率は全体的に高く、経過時間 90 分から除去率がほぼ一定となり、その平均値は 97.3% であった。PFOS の除去率は PFOA より低くなっており、経過時間 130 分から除去率はほぼ一定となり、その平均値は 85.2% であった。

表 2.1 に示した各種低圧逆浸透膜による PFOA と PFOS の除去率 (ほぼ一定となった状態の平均値) を図 4.2 に示す。同図より PFOA の除去率については、塩除去率が比較的高い 3 種類とも 97% 以上の高い除去率となっていたが、塩除去率が低い UTC-60 膜は 26.1% となっていた。PFOS の除去率については ES20 > NTR-759HR > NTR-729HF > UTC-60 の順であった。これらの膜の分画分子量は尾崎ら<sup>1)</sup> の低圧逆浸透膜の溶質除去率データからすると、ES20 と NTR-759HR については 150 程度、NTR-729HF が 150~200 程度、UTC-60 が 200~250 程度と見積もられている。以上のような結果を総合すると PFOA や PFOS は比較的分子量が大きい化合物であるが、その除去率は膜の分画分子量に依存し、分画分子量が約 200 以下の低圧逆浸透膜により効率的に除去されると考えられる。この PFOA や PFOS の分子量は予測される膜の分画分子量値よりも大きい、PFOA や PFOS の化学的構造が直鎖であることと関連する可能性がある。

##### 4.2 PFOA 及び PFOS の類縁化合物の分離

表 2.1 に示した日東(株)製の 3 種類の低圧逆浸透膜による PFOA、PFOS 類縁化合物の分離結果 (除去率がほぼ一定となった状態の平均値) を図 4.3 に示す。同図より、4 種類の PFOA 及び PFOS 類縁化合物の除去率ともに高くなっていた。これらの膜分画分子量は前述したように、ES20 と NTR-759HR については 150 程度、NTR-729HF が 150~200 程度と見積もられている。4 種類の PFOA 及び PFOS 類縁化合物の分子量が比較的大きいため、溶質のサイズが主な分離の影響因子であると考えられる。

#### 5. まとめ

PFOA と PFOS の分子量は 500 程度と大きい同物質が直鎖構造であることから、高除去率を得るには分画分子量 150~200 程度の膜が必要である。

PFOA 及び PFOS 類縁化合物については、いずれの膜 (表 2.1 の①~③) でも 94% 以上の除去率が得られた。分離には分子量の大きさが関与し、分子の長さ (炭素数) による影響は見られなかった。

なお本研究の濃縮技術開発は文部科学省科学研究費基盤研究 A 「有機フッ素化合物など強難分解性物質の水・汚泥処理系における挙動と新分解法開発」 (平成 20 年度~22 年度) の一環として行ったものである。

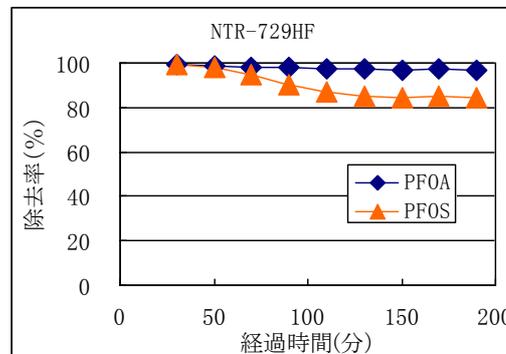


図 4.1 PFOA、PFOS の経時変化 (NTR-729HF)

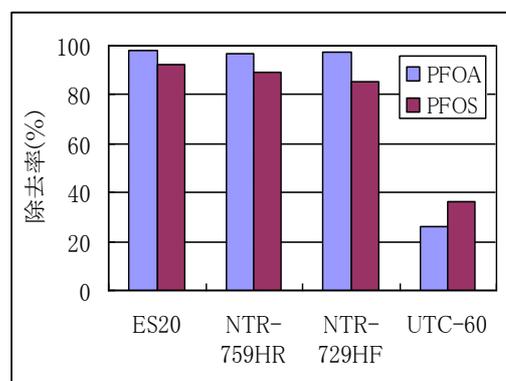


図 4.2 各低圧逆浸透膜による PFOA、PFOS の除去率

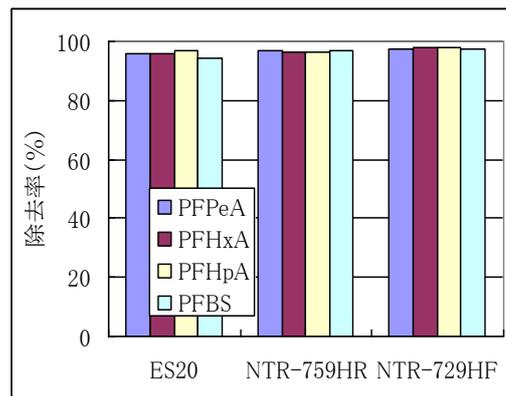


図 4.3 各低圧逆浸透膜による PFOA、PFOS 類縁化合物の除去率

<sup>1)</sup> H. Ozaki, H. Li, Rejection of organic compounds by ultra low pressure reverse osmosis membrane, Water research, Vol.36, pp. 123~130, 2002.