

イオン交換樹脂を用いた過塩素酸の吸着除去について

小野 徳 仁 (おの・なるひと)

住化ケムテックス㈱

イオン交換樹脂グループ部長

はじめに

過塩素酸化合物は急速に注目されている環境汚染物質である。過塩素酸化合物は自然にも存在しているが、助燃剤、火薬、花火、マッチなどの用途に年間約1,370 tのナトリウム塩が生産されている。ナトリウム塩以外の金属塩も生産されており、いずれの過塩素酸塩も非常に安定した物質であり、煮沸程度では分解しない特徴に加え、容易に水に溶け過塩素酸イオンとなる性質を有している。

また、合成肥料中にも不純物として含まれていることが知られている。

水道水の原水としている河川水や地下水に含まれている地域があることや、合成肥料の散布により牧草、牛を介して牛乳にも含まれていることが確認されている。

近年、過塩素酸イオンを胎児(妊娠女性を経由)や乳幼児が一定量以上を定期的に摂取すると、甲状腺ホルモン分泌に必要なヨウ素の吸収が阻害され、発育障害を誘引することが指摘されるようになってきている。

米国環境保護庁(EPA)は、2005年に過塩素酸イオンの参照用量(RfD)を0.7 $\mu\text{g}/\text{kg}\cdot\text{体重}/\text{日}$ と制定している。

厚生労働省は平成21年4月に水道水の水質基準改正(平成20年12月22日厚生労働省令第174号)を行い、過塩素酸を要検討項目に加え、平成22年2月2日 第8回厚生科学審議会生活環境水道部会にて、評価値25 $\mu\text{g}/\text{L}$ を設定し引続き要検討項目として知見の収集を図ることとなった。

今後、排水規制の対象物質になる可能性が高い

にも拘らず、今まで低コスト処理方法が確立できていなかった。

今回、当社キレート樹脂を用いた低コスト処理方法を紹介する。

1. 過塩素酸の吸着量と蓄積量の変化

過塩素酸は一般的なアニオン樹脂に吸着されるが、吸着-脱離を繰り返すと吸着量が徐々に少なくなることが知られている。過塩素酸はアニオン樹脂との吸着力が強く、溶離剤では完全に溶離することが出来ないためである。一般的なアニオン樹脂とスミキレート MC300 のサイクル毎(吸着-溶離)の過塩素酸イオン吸着量を第1表に示す。

一般的なアニオン樹脂は、初回の吸着量が多いが、5サイクル目で吸着量が約70%以上低下している。これに対して、スミキレート MC300 の低下率は28%であり、繰返し使用が可能である。

2. カラム吸着試験

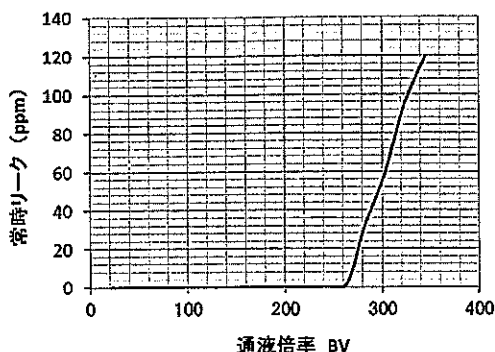
スミキレート MC300 を用いてカラム吸着試験を実施した。スミキレート MC300 をカラム内径

第1表 サイクル毎の過塩素酸イオン吸着量変化

サイクル数	過塩素酸イオン吸着量(g/L-樹脂)		
	スミキレート MC300	強アニオン I 型	強アニオン II 型
1	43	85	76
2	41	84	69
3	31	59	27
5	31	19	10

吸着: 過塩素酸イオン濃度: 180mg/L pH=8.1 SV=5
破過するまで通液

溶離: 20%-硫酸水溶液 50°C SV=2 5BV + 水洗



第1図 スミキレート MC300 による
過塩素酸イオンの吸着曲線

65 mmφに1,800mL充填し、過塩素酸イオン含有水溶液（過塩素酸イオン113mg/L、pH=9）を下向流SV=6、室温にて通液した結果を第1図に示す。過塩素酸イオンBTP25 μ g/Lとすると、スミキレート MC300 の吸着量は29g/L-樹脂であった。過塩素酸の常時リークは測定限界値以下（測定下限 0.1 μ g/L）であった。

3. スミキレート MC300 の溶離条件の検討

3.1 溶離液種類の検討

バッチ吸着させた樹脂と各種溶離液を各々混合し、平衡状態に達するまで浸振した後、上澄み液中の過塩素酸イオンを測定し溶離率を計算した結果を第2表に示す。水酸化ナトリウム水溶液では溶離率20%であり、濃度を上げて溶離率に変化はなかった。硫酸、および塩酸の水溶液は同等の溶離性を示し、4%濃度では溶離率が約20%、10%濃度では溶離率が約30%であった。

塩酸水溶液は、高濃度もしくは高温で使用する
と塩酸ベーパーが発生し、装置への腐食が懸念されるので、以下の検討では硫酸を使用することとした。

第2表 溶離行程における溶離液種類の影響

溶離液種類	溶離率 (%)
4%-水酸化ナトリウム	20
8%-水酸化ナトリウム	20
4%-硫酸	21
10%-硫酸	30
4%-塩酸	20
10%-塩酸	29

3.2 溶離液濃度の影響

スミキレート MC300 の溶離工程での硫酸濃度の影響を第3表に示す。

硫酸濃度が30%以上になると過塩素酸イオンの溶離率は約40%でほぼ一定となった。

3.3 溶離液温度の影響

溶離率をさらに向上させる為、加温促進についての検討を行い、結果を第4表に示した。

溶離液温度を50℃にすると溶離率は70%まで向上し、70℃では80%まで溶離することが判

第3表 溶離行程における硫酸濃度の影響

硫酸濃度 (%)	溶離率 (%)
4	21
10	30
20	37
30	40
50	41

溶離:SV=2 5BV 25℃

た。70℃以上に加温し溶離すれば、さらに溶離率が向上するが、80℃以上では樹脂劣化が加速するため、80℃以下での運用が好ましい。

第4表 溶離行程における温度の影響

溶離温度 (℃)	溶離率 (%)
25	40
50	70
70	80

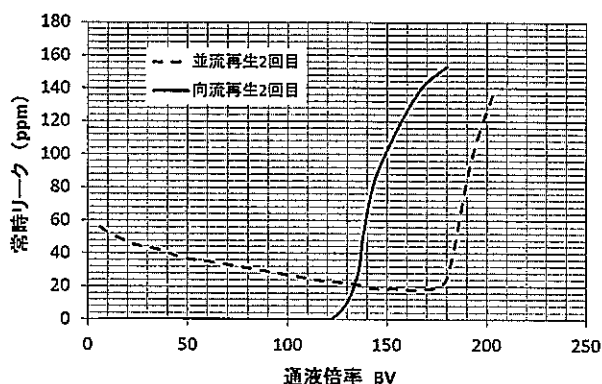
溶離:30%-硫酸水溶液 SV=2 5BV

4. 過塩素酸イオンの常時リーク

ー溶離方法による常時リークへの影響ー

過塩素酸イオンを約30g/L-樹脂吸着させたスミキレート MC300 を用い下記の条件で向流再生（上向流）と並流再生（下向流）で溶離工程を行った後、2回目の過塩素酸イオンの吸着試験を実施した。

並流再生（下向流）では、過塩素酸イオンが下がりきらず、今回の条件では過塩素酸イオンの評価値である25 μ g/Lをはるかに上回る常時リーク



溶離条件
 溶離液：29%-硫酸水溶液
 溶離液量：10BV
 溶離速度：SV=2
 溶離温度：70℃
 水洗：下向流 2BV SV=2
 常温
 2サイクル目吸着条件
 過塩素酸水溶液
 : 113mg/L pH=9
 吸着速度：SV=6
 吸着温度：常温
 過塩素酸イオンの測定下限：0.1 μg/L

第2図 常時リークへの影響（並流／向流溶離）

が検出された。

一方、向流再生（上向流）では過塩素酸イオン測定限界値 (0.1 μg/L) 以下となり、過塩素酸イオンの評価値 25 μg/L をクリアできることが判った。

5. 装置概要

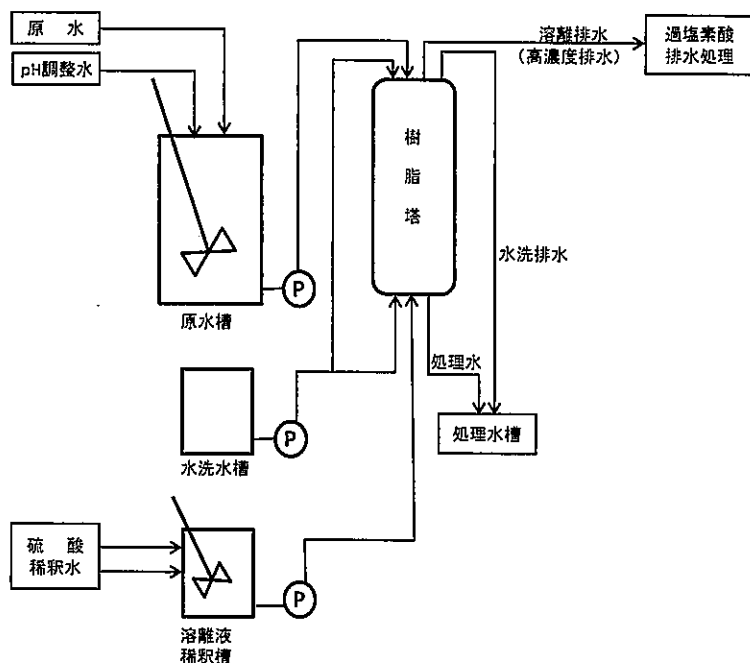
過塩素酸イオンを含む原水は樹脂塔上部から下部に下向流にて通水し、処理水は処理水槽もしくはさらに純水処理を行いリサイクル水として再利用することもできる。

リサイクルする場合、水洗排水を原水槽に戻すことをお薦めする。

溶離液は樹脂塔下部から上部に上向流として通液し、過塩素酸イオンを多量に含む液は、過塩素酸排水処理工程に送る。

おわりに

本技術は、特許第571894号として登録されている。



第3図 過塩素酸を含有する排水の処理装置（概略）