

(続紙 1)

京都大学	博士 (工 学)	氏名	SENEVIRATHNA THENNAKOON MUDIYANSELAGE LALANTHA DHARSHANA SENEVIRATHNA
論文題目	Development of Effective Removal Methods of PFCs (Perfluorinated Compounds) in Water by Adsorption and Coagulation (吸着および凝集による水中 PFCs (ペルフルオロ化合物) の効率的除去法の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本研究は、新規 POPs (残留性有機汚染物) である PFCs (ペルフルオロ化合物) について吸着および凝集を中心とした除去方法を検討するものであり、8章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、本研究の背景となる PFCs 汚染問題とその対策の国際的動向を述べ、本研究で注目する実用的な除去法の開発の重要性を示している。あわせて研究の目的、方法さらに論文構成を提示している。</p> <p>第2章は、文献考察であり、PFCs 問題の歴史的経緯、分析法、世界各地での汚染状況をまとめた上、その除去方法について詳細な文献調査を実施し、次章以降の研究推進とデータ解析のための情報をまとめている。</p> <p>第3章では、きわめて高い酸化力を有する6価鉄 (FeO_4^{2-}) による分解可能性を検討した。FeO_4^{2-} の有効性はすでに多くの文献で示され、本論文でもカチオン系界面活性剤 CPC を用いて分単位の迅速分解が検証された。しかし、PFCs ではいずれの化学種 (炭素数 6~10 のペルフルオロカルボン酸) とも、数時間の反応時間ではほぼ減少せず、ほとんど分解可能性がないことが見い出せた。この結果は、実際の排水処理で直接の分解処理が実用上きわめて困難なことを示し、PFCs はまず水系から分離除去し、その後分解を実施する2段階の処理方法の必要性を示唆するものであった。それを踏まえ、本研究では、凝集と吸着を中心とする除去法に焦点を当てることとした。</p> <p>第4章では、存在する各種の吸着剤の PFCs に対する除去性を比較検討した。そこで、7種類の吸着剤 (非イオン交換樹脂4種、イオン交換樹脂2種、粒状活性炭 GAC 1種) を用いて一連の回分実験を行い、その吸着性能を試験した。吸着速度では、GAC とイオン交換樹脂が、非イオン交換樹脂よりも早く吸着平衡に達した。平衡吸着量 ($\mu\text{g/g}$) では、全体にイオン交換樹脂 > 非イオン交換樹脂 > GAC の順であったが、低濃度 (100ng/L) では、非イオン交換樹脂がもっとも吸着性性能が高かった。PFOS に限ると、1$\mu\text{g/L}$ 以上ではイオン交換樹脂の AmbIRA-400 が、ng/L レベルでは非イオン交換樹脂の AmbXAD4 とイオン交換樹脂の Dow MarathonA がもっともよい吸着性能を示した。</p>			

第5章では、吸着前処理として考えている凝集プロセスの基礎特性を把握するものである。そこで6種類の有機凝集剤と3種類の無機凝集剤を用いて、ジャーテストで比較実験した。実験は、純水にPFCsを溶解させたもの、下水処理水にPFCsを添加したもの、PFCs使用工場排水の3試料で実施した。純水PFCs溶液、下水処理水PFCs添加水では、有機凝集剤が無機凝集剤の2倍以上の除去効果を持つことが示された。有機凝集剤の中には、FL2749がもっとも性能が高かった。しかしながら、実際の工場排水を用いた実験では、有機凝集剤はその性能が大幅に低下した。実際の工場排水中に共存する成分の影響が強いことがわかり、それを取り除くプロセスの重要性が見出された。

第6章では、吸着プロセスの実用化検討のため、4種類の吸着剤に対してカラム実験を実施した。水道水にPFOS溶液を混ぜ、10 μ g/Lとした人工廃水を流入水として用い、60日間通水した（空塔滞留時間は1.5分）。通水実験後は、カラム吸着剤の再生実験も行っている。その結果、バッチ実験の等温吸着式と単純な関係にはなく、長期のカラム通水では別のメカニズムも働いていることを示唆していた。実験した吸着剤のうちでは、AmbXAD4がもっともよい吸着性能を示し、23,000通水比（通水量/カラム容量）まで99.99%以上の除去性能を有していた。カラム再生は、使用した吸着剤をメタノールに浸漬浸透して回収されるPFOS濃度を比較することで実施した。使用した3種類の合成樹脂（AmbXAD4、DOW V493、DOE L493）とも約80分でほぼ100%が回収されたが、GACでは260分でも40%にとどまった。

第7章では、凝集と吸着を組み合わせたミニプラント連続実験を実施した。凝集剤としては、有機凝集剤FL4820を使用し、模擬流入水と緩速攪拌の後、吸着カラムに通水した。カラムは5基、並行して設置し、4種の吸着剤と1つのコントロールに用いた。模擬流入水は、水道水にPFOS溶液を混ぜ、10 μ g/Lとした人工廃水を用い、130日間通水した（空塔滞留時間は1.5分）。本実験の結果では、吸着単独処理よりも、全般に吸着剤の除去率の時間的低下を押さえ、その使用可能期間を延長する効果が見られた。とくに破過に至る急激な流出濃度上昇を抑える効果があった。吸着剤の中ではAmbXAD4との組み合わせがもっとも効果が高く、通水100日後でも99%以上の除去率を維持していた。さらに、本システムのコスト計算を行い、AmbXAD4が経済的にももっとも有利であることも明らかにした。

第8章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

(論文審査の結果の要旨)

本研究は、PFCs（ペルフルオロ化合物）含有工場排水や高濃度 PFCs 汚染水道水源を対象として、凝集および吸着による処理方法の適用性を検討するもので、回分実験により各種の吸着剤・凝集剤の性能を評価した後、カラムによる連続実験、コスト計算を実施した。主要な成果は以下の通りである。

(1)非イオン交換樹脂 4 種、イオン交換樹脂 2 種、粒状活性炭 GAC 1 種で一連の回分実験を行い、吸着速度では GAC とイオン交換樹脂が速く平衡に達するが、吸着量では非イオン交換樹脂の AmbXAD4 の性能が優れるなど、PFCs に対する各種吸着剤の特性を明らかにした。

(2) 6 種類の有機凝集剤と 3 種類の無機凝集剤について、ジャーテストで PFCs に対する凝集効果を実験し、有機凝集剤が無機凝集剤より除去性に優れること、その中でもとりわけ FL2749 の性能が高いこと、などを明らかとした。また実際の PFCs 使用工場の排水を用いた実験で、その共存する成分が強く凝集作用を阻害することを示した。

(3) 人工廃水を用い、カラムによる連続吸着実験を 4 種類の吸着剤を対象に実施した。実験した吸着剤のうちでは、AmbXAD4 がもっともよい吸着性能を示し、23,000 通水比まで 99.99%以上の除去性能を有していた。通水実験後、カラム再生をメタノール浸漬で実験し、AmbXAD4 では約 80 分でほぼ 100%が回収されることを明らかとした。

(4) 上記カラム吸着装置の前に凝集プロセス（有機凝集剤 FL4820 使用）を加えた連続実験を実施し、130 日間の通水実験により、吸着単独処理よりも使用可能期間を大幅に延長する効果を明らかとした。吸着剤の中では AmbXAD4 との組み合わせがもっとも効果が高く、通水 100 日後でも 99%以上の除去率を維持していた。さらに、コスト計算により AmbXAD4 が経済的にも有利であることを明らかにした。

以上要するに、本論文は、凝集と吸着とを組み合わせた PFCs 除去方法について、回分および連続実験から最適な凝集剤・吸着剤・運転条件を明らかにし、その実用性を除去性能およびコスト面から検討したものであり、その成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成 22 年 8 月 11 日、論文内容とそれに関連した事項について口頭試問を行った結果、合格と認めた。