

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-144800
(P2016-144800A)

(43) 公開日 平成28年8月12日(2016.8.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
BO1D 61/02 (2006.01)	BO1D 61/02 500	4D006
CO2F 1/44 (2006.01)	CO2F 1/44 D	
BO1D 69/02 (2006.01)	BO1D 69/02	

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2016-10018 (P2016-10018)
 (22) 出願日 平成28年1月21日 (2016.1.21)
 (31) 優先権主張番号 特願2015-17005 (P2015-17005)
 (32) 優先日 平成27年1月30日 (2015.1.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002853
 ダイキン工業株式会社
 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
 梅田センタービル
 (71) 出願人 504132272
 国立大学法人京都大学
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1
 (74) 代理人 100100158
 弁理士 鮫島 睦
 (74) 代理人 100132252
 弁理士 吉田 環
 (72) 発明者 徳野 敏
 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン
 工業株式会社淀川製作所内

最終頁に続く

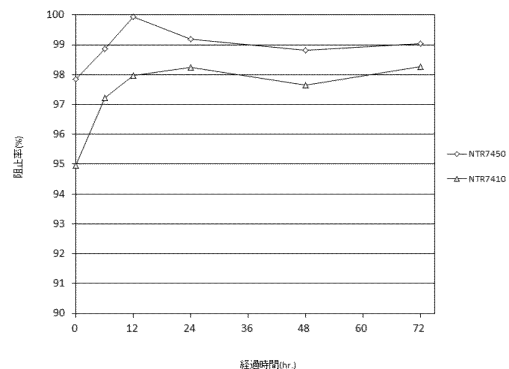
(54) 【発明の名称】 含フッ素有機酸の選択的分離方法

(57) 【要約】

【課題】 必要なエネルギーおよび時間が少なく、さらに炭素数2～7の含フッ素有機酸を選択的に除去することができる処理方法を提供すること。

【解決手段】 半透膜を用いる逆浸透を利用して、炭素数2～7の含フッ素有機酸溶液中のパーフルオロヘキサン酸を分離する方法であって、半透膜が、炭素数2～7の含フッ素有機酸の分子量よりも大きな分画分子量を有し、負の表面ゼータ電位を有することを特徴とする方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

濾過により炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸溶液中の炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸を分離する方法であって、濾過膜が、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の分子量よりも大きな分画分子量を有し、負の表面ゼータ電位を有することを特徴とする方法。

【請求項 2】

濾過が逆浸透により行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

濾過膜の分画分子量が、5000 Da 以上 50000 Da 以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の方法。

10

【請求項 4】

濾過膜の分画分子量が、8000 Da 以上 30000 Da 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

濾過膜の分画分子量が、15000 Da 以上 25000 Da 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

濾過膜の表面ゼータ電位が、-30 mV 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

濾過膜の表面ゼータ電位が、-50 mV 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 8】

濾過膜の表面ゼータ電位が、-80 mV 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

濾過膜の分画分子量が 5000 Da 以上 50000 Da 以下であり、表面ゼータ電位が -30 mV 以下であることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 10】

炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸が、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素カルボン酸またはその塩であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 11】

炭素数 2 ~ 7 の含フッ素カルボン酸が、式 (i) :

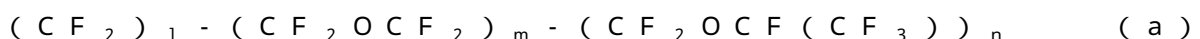


[式中、 X^1 は、H、F または Cl であり、 Rf^1 は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分枝状のフルオロアルキレン基、モノオキシフルオロアルキレン基を有する炭素数 1 ~ 6 の基、または、ポリオキシフルオロアルキレン基を有する炭素数 1 ~ 6 の基である。]

で表される含フッ素カルボン酸、または式 (i - a) :



[式中、 X^2 は、H または F であり、 Rf^2 は、式 (a) :



(式 (a) 中、 l は 0 または 1 ~ 4 の整数であり、 m は 0 または 1 ~ 3 の整数であり、 n は 0、1 または 2 であり、ただし、 $l + 2m + 3n$ は 6 を超えないこと、 m および n の両方が 0 である場合は除かれること、および上記括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は任意である。)

40

で示される基である。]

で示されるパーフルオロカルボン酸であることを特徴とする、請求項 10 に記載の方法。

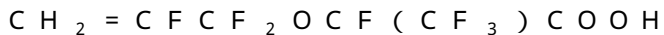
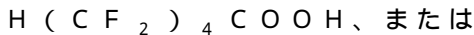
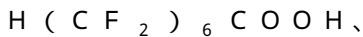
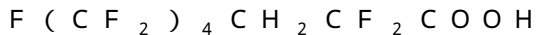
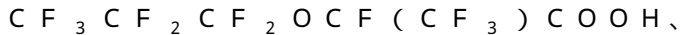
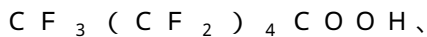
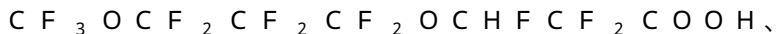
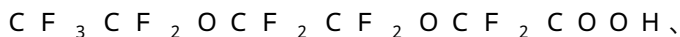
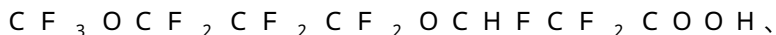
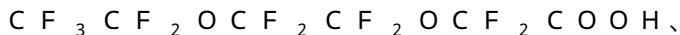
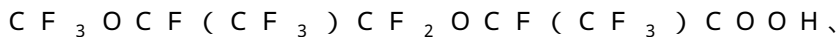
【請求項 12】

炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸において、炭素数が 5 ~ 7 であることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

50

【請求項 13】

炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸が、



であることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の方法。

【請求項 14】

濾過膜を備える炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸溶液の濾過システムであって、半透膜が、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の分子量よりも大きな分画分子量を有し、負の表面ゼータ電位を有することを特徴とする濾過システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、含フッ素有機酸の選択的分離方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フロオロカルボン酸などの含フッ素有機酸は、撥水作用、界面活性作用等に優れており、撥水スプレー、表面コーティング剤、消化剤、ワックス等に使用されてきた。従来、代表的なフルオロカルボン酸としてパーフルオロオクタンスルホン酸（以下、「PFOS」ともいう）およびパーフルオロオクタンカルボン酸（以下、「PFOA」ともいう）が広く用いられてきた。しかしながら、PFOS および PFOA は、環境負荷が大きく、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約等の規制により、その製造および使用が制限されており、その使用量は減りつつある。

【0003】

上記の理由から、現在、PFOS および PFOA に代わる含フッ素有機酸として、パーフルオロヘキサン酸（以下、「PFHxA」ともいう）やエーテル結合を有するフルオロカルボン酸が利用されており、その製造および使用量が増加している。それに伴い、産業排水として排出される含フッ素有機酸を多く含んだ廃液の量が増加している。この廃液を処理する方法として、現在、逆浸透膜を利用して廃液を濃縮し、その後焼却する処理が行われている。例えば、特許文献 1 には、フッ素ポリマーを製造するプロセスにおいて生じる、フルオロアルカン酸である含フッ素界面活性剤を含む水溶液を、逆浸透膜を用いて濾過処理する方法が記載されている。また、非特許文献 1 には、NaCl 除去率が 97.0 % の逆浸透膜で、PFHxA を 95.5 ~ 98.5 % 除去する方法が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特許第 5055652 号公報

【0005】

【非特許文献 1】Steinle-Darling, E., Reinhard, M., 2008. Nanofiltration for trace organic contaminant removal: structure, solution, and membrane fouling effects on the rejection of perfluorochemicals. Environmental science & technology 42, 5292-7

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記のような逆浸透膜を利用するフルオロカルボン酸を含む廃液の処理方法は、用いる逆浸透膜の孔が非常に小さいので、大きな膜間圧力を負荷する必要がある。従って、従来の処理方法は、高エネルギーを必要とする。さらに処理に時間を要するので処理効率が低く、大量の廃液を処理することが困難であるという問題がある。

【0007】

別の問題として、逆浸透膜は、孔の径が非常に小さい(0.2nm~1nm)(水循環システムのしくみ, ナツメ社, 2010参照)ことから、ファウリング(目詰まり)が起こりやすく、膜のメンテナンスの頻度が多くなるという問題がある。これは処理コストを増大させ、メンテナンスの間、処理を停止する必要があることから効率も低下する。

10

【0008】

処理能力を向上させ、ファウリングを防止するためには、逆浸透膜(半透膜)の孔の径を大きくする必要がある。しかしながら、孔の径を大きくすると、界面活性剤等に使用されるフルオロカルボン酸自体が比較的小さな分子であることから、フルオロカルボン酸分子が膜を通り抜け、フルオロカルボン酸の阻止率が低下してしまう。

【0009】

さらに、逆浸透膜は、孔の径が非常に小さいことから、過剰な分離が生じる。即ち、分離を意図しない分子量の小さな物質、例えばNaClなども孔を通り抜けることができず、フルオロカルボン酸と一緒に分離され、濃縮される。このようにフルオロカルボン酸濃縮液に他の物質が多く存在すると、フルオロカルボン酸を回収し、再利用することが困難となる。その結果、このフルオロカルボン酸濃縮液は、焼却処分されているのが現状である。さらに、この焼却処分の際に、フッ化水素(HF)が発生するため焼却用の炉は特殊な構造を必要とし、維持費用も高額となる。

20

【0010】

フルオロカルボン酸を選択的に阻止することができれば、上記の問題を解消できるが、そのような方法は知られていない。

【0011】

従って、本発明は、低エネルギーおよび短時間で炭素数2~7の含フッ素有機酸溶液を処理することができ、さらに炭素数2~7の含フッ素有機酸を選択的に分離することができる処理方法を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意検討した結果、濾過膜(半透膜)として、分画分子量が大きく、かつ、表面に負の電荷を有する膜を用いることにより、炭素数2~7の含フッ素有機酸の負電荷と反発する事により選択的に分離することが可能になり、さらに処理効率を高めることができることを見出した。

【0013】

本発明の一の要旨によれば、濾過により炭素数2~7の含フッ素有機酸を含む溶液中の含フッ素有機酸を分離する方法であって、濾過膜が、炭素数2~7の含フッ素有機酸の分子量よりも大きな分画分子量を有し、負の表面ゼータ電位を有することを特徴とする方法が提供される。

40

【0014】

本発明の一の要旨によれば、濾過膜を備える炭素数2~7の含フッ素有機酸溶液の濾過システムであって、半透膜が、炭素数2~7の含フッ素有機酸の分子量よりも大きな分画分子量を有し、負の表面ゼータ電位を有することを特徴とする濾過システムが提供される。

【発明の効果】

【0015】

50

本発明によれば、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の分子量よりも大きな分画分子量を有し、負の表面ゼータ電位（即ち、負の電荷）を有する濾過膜を用いることにより、膜にかかる圧力が比較的小さい場合であっても高処理量を達成することができ、さらに、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の負電荷と反発する事により選択的に分離することができる。即ち、本発明によれば、低エネルギーで短時間に炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の溶液を処理することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】実施例における P F H x A の阻止率を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

10

【0017】

本発明の方法は、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸溶液中の炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸を、濾過膜を用いて分離する。

【0018】

好ましい態様において、濾過は逆浸透により行われる。

【0019】

炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸

本発明の方法により処理される溶液に含まれる炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸において、炭素数は 3 ~ 7 であるのが好ましく、5 ~ 7 であるのがより好ましく、6 ~ 7 であるのが特に好ましい。

20

【0020】

本発明の方法により処理される溶液に含まれる、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸としては、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素カルボン酸およびその塩が挙げられる。

【0021】

炭素数 2 ~ 7 の含フッ素カルボン酸として、式 (i) :



[式中、 X^1 は、H、F または Cl であり、 $R f^1$ は、炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分枝状のフルオロアルキレン基、モノオキシフルオロアルキレン基を有する炭素数 1 ~ 6 の基、または、ポリオキシフルオロアルキレン基を有する炭素数 1 ~ 6 の基である。]

で表される化合物が挙げられる。

30

【0022】

上記 $R f^1$ 基における、炭素数 1 ~ 6 の直鎖または分枝状のフルオロアルキレン基として、例えば、 $C F_2$ 、 $C_2 F_4$ 、 $C_3 F_6$ 、 $C_4 F_8$ 、 $C_5 F_{10}$ 、 $C_6 F_{12}$ 、 $C H F$ 、 $C_2 F_3 H$ 、 $C_2 F_2 H_2$ 、 $C_2 F H_3$ 、 $C_3 F_5 H$ 、 $C_3 F_4 H_2$ 、 $C_3 F_3 H_3$ 、 $C_3 F_2 H_4$ 、 $C_3 F H_5$ 、 $C_4 F_7 H$ 、 $C_4 F_6 H_2$ 、 $C_4 F_5 H_3$ 、 $C_4 F_4 H_4$ 、 $C_4 F_3 H_5$ 、 $C_4 F_2 H_6$ 、 $C_4 F H_7$ 、 $C_5 F_9 H$ 、 $C_5 F_8 H_2$ 、 $C_5 F_7 H_3$ 、 $C_5 F_6 H_4$ 、 $C_5 F_5 H_5$ 、 $C_5 F_4 H_6$ 、 $C_5 F_3 H_7$ 、 $C_5 F_2 H_8$ 、 $C_5 F H_9$ 、 $C_6 F_{11} H$ 、 $C_6 F_{10} H_2$ 、 $C_6 F_9 H_3$ 、 $C_6 F_8 H_4$ 、 $C_6 F_7 H_5$ 、 $C_6 F_6 H_6$ 、 $C_6 F_5 H_7$ 、 $C_6 F_4 H_8$ 、 $C_6 F_3 H_9$ 、 $C_6 F_2 H_{10}$ 、 $C_6 F H_{11}$ が挙げられる。

40

【0023】

炭素数 2 ~ 7 の含フッ素カルボン酸は、式 (i - a) :



[式中、 X^2 は、H または F であり、 $R f^2$ は、式 (a) :



で示される基であって、

上記式 (a) 中、 1 は 0 または 1 ~ 4 の整数であり、 m は 0 または 1 ~ 3 の整数であり、 n は 0、1 または 2 であり、ただし、 $1 + 2m + 3n$ は 6 を超えないこと、 m および n の両方が 0 である場合は除かれること、および上記括弧でくくられた各繰り返し単位の存在順序は任意であること、を条件とする。]

50

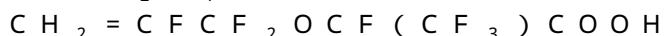
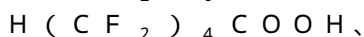
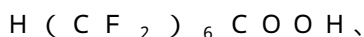
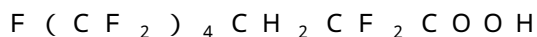
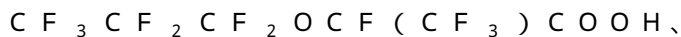
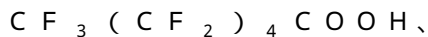
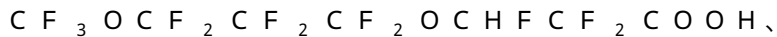
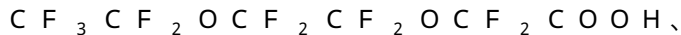
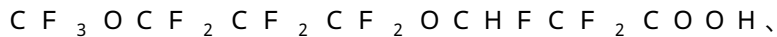
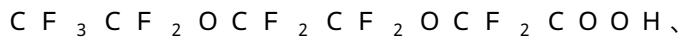
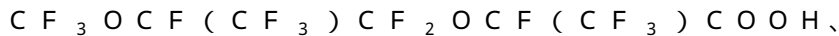
で示されるパーフルオロカルボン酸であるのが、さらに好ましい。

【0024】

上記含フッ素カルボン酸において、炭素数は3～7であるのが好ましく、5～7であるのがより好ましく、6～7であるのが特に好ましい。

【0025】

好ましい態様である、炭素数5～7の含フッ素カルボン酸として、例えば、



などを例示することができる。

【0026】

本発明において、「炭素数2～7の含フッ素有機酸の溶液」とは、炭素数2～7の含フッ素有機酸を含む液体であれば特に限定されず、炭素数2～7の含フッ素有機酸が溶解した溶液に限定されず、炭素数2～7の含フッ素有機酸が分散した懸濁液または乳濁液であってもよい。好ましい態様において、炭素数2～7の含フッ素有機酸溶液は、炭素数2～7の含フッ素有機酸が溶解した溶液である。

【0027】

炭素数2～7の含フッ素有機酸の溶液において、炭素数2～7の含フッ素有機酸は、単独、または2種以上で存在してもよい。

【0028】

炭素数2～7の含フッ素有機酸の溶液において、炭素数2～7の含フッ素有機酸は、電離形態、非電離形態または塩の形態であってもよく、あるいはこれらの2つまたは3つの形態が共存していてもよい。好ましくは、炭素数2～7の含フッ素有機酸は、少なくとも一部が電離した形態であり得る。

【0029】

炭素数2～7の含フッ素有機酸の溶液における溶媒は、特に限定されず、水または有機溶媒、あるいは2種以上の溶媒の混合物であってもよい。上記有機溶媒は、特に限定されず、水性であっても非水性であってもよく、例えば、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等）、酢酸メチル等のエステル、エーテル類（ジエチルエーテル等）、脂肪族炭化水素（ヘキサン、オクタン等）、ケトン類（アセトンなど）、アセトニトリル等が挙げられる。溶媒は、水性溶媒が好ましく、水がより好ましい。

【0030】

炭素数2～7の含フッ素有機酸の溶液には、不純物、即ち他の溶質が存在していてもよい。他の溶質としては、例えば、金属塩（NaCl、KCl、Na₂SO₄等）、有機塩類等が挙げられる。

【0031】

炭素数2～7の含フッ素有機酸の溶液のpHは、特に限定されないが、pH4以上、好ましくはpH7以上であることが好ましい。pHを7以上とすることにより、より炭素数2～7の含フッ素有機酸の阻止率を高めることができる。pHの調整は、特に限定されないが、塩酸溶液または水酸化ナトリウム溶液を添加することにより行うことができる。

【0032】

10

20

30

40

50

炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の溶液は、例えば産業排水として排出される溶液または実験室などで排出される溶液であり得る。

【0033】

濾過膜

本発明の方法で用いられる濾過膜（半透膜を含む）は、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の分子量よりも大きな分画分子量を有し、負の表面ゼータ電位を有する。

【0034】

「分画分子量」とは、膜の孔径を表す指標として当業者に周知であり、指標物質を用いて膜ろ過を行い、それぞれの阻止率を求めて、阻止率が 90% に相当する分子量を分画分子量 (molecular weight cut off) とする（膜ろ過技術, p. 54, 工業調査会, 2006 参照）。

10

【0035】

「表面ゼータ電位」とは、膜の帯電性を表す指標として当業者に周知であり、電解質溶液を流動させた時に膜表面に発生する電位差を測定し、下記 Helmholtz-Smoluchowski の式により算出される。

$$= (\quad) \times (1 / \quad) \times (E / P)$$

：表面ゼータ電位

：電解質の粘度 (poise)

：電解質の導電率 (S/cm)

：溶液の比抵抗 ($\cdot \text{cm}$)

E : 測定した電位

P : 膜間圧力

20

【0036】

本発明に用いられる濾過膜（半透膜）の分画分子量は、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の分子量よりも大きければよいが、好ましくは 5000 Da 以上 50000 Da 以下であり、より好ましくは 8000 Da 以上 30000 Da 以下であり、さらに好ましくは 15000 Da 以上 25000 Da 以下である。分画分子量を炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の分子量よりも大きくすることにより、膜の処理能力が向上する。即ち、膜の単位面積あたりの溶媒透過量が大きくなる。処理能力は、分画分子量が大きい程向上する。また、濾過（代表的には、逆浸透）に必要とされる圧力も小さくなる。さらに、分離を望まない他の不純物が、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸と一緒に分離されることを抑制することができる。また、分画分子量を 20000 Da 以下とすることにより、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の阻止率をより高くすることができる。

30

【0037】

本発明に用いられる濾過膜（半透膜）の表面ゼータ電位は、負の値を有し、好ましくは -10 mV 以下、より好ましくは -30 mV 以下、さらに好ましくは -50 mV 以下、さらにより好ましくは -80 mV 以下である。表面ゼータ電位の下限は、特に限定されないが、好ましくは -300 mV 以上、例えば -200 mV 以上または -150 mV 以上である。濾過膜が負の表面ゼータ電位を有することにより、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の分子量よりも大きな分画分子量を有する膜を用いた場合であっても、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の負電荷と膜の負表面電荷が反発する事により高い阻止率で分離することができる。負の表面ゼータ電位がより大きいほど（即ち、膜表面のマイナス電荷が大きいほど）、より高い分画分子量の膜を用いることが可能になる。

40

【0038】

膜の表面ゼータ電位は、膜を形成する材料を選択することにより、適宜変更することができる。また、膜の表面ゼータ電位は、溶液の pH を調整することによっても、調整し得る。

【0039】

好ましい態様において、本発明に用いられる濾過膜は、5000 Da 以上 50000 Da 以下、好ましくは 8000 Da 以上 30000 Da 以下、より好ましくは 15000 Da 以

50

上 25000 Da 以下の分画分子量を有し、-30 mV 以下、好ましくは -50 mV 以下、より好ましくは -80 mV 以下の表面ゼータ電位を有する。

【0040】

本発明に用いられる濾過膜を構成する材料は、負の表面ゼータ電位を有し得るものであれば特に限定されないが、例えば全芳香族ポリアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ピペラジンアミド系樹脂、スルホン化ポリエーテルスルホン等が挙げられる。

【0041】

本発明に用いられる濾過膜は、例えば、日東電工株式会社から、NTR7450 および NTR7410 として入手することができる。

【0042】

本発明の方法における条件（膜間圧力、温度など）は、当業者であれば、処理する溶液の組成、用いる膜の種類等の種々の因子に応じて適宜設定することができる。

【0043】

本発明の方法によれば、濾過膜が炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の分子量よりも大きな分画分子量を有するにも拘わらず、良好に炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸を選択的に分離することができる。

【0044】

従って、本発明は、また、濾過膜を備える炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸溶液の濾過システムであって、半透膜が、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の分子量よりも大きな分画分子量を有し、負の表面ゼータ電位を有することを特徴とする濾過システムをも提供する。

【0045】

本発明は、いかなる理論にも拘束されないが、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸の分子量よりも大きな分画分子量を有する膜を用いるにも拘わらず、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸を分離することができる理由は、以下のように考えられる。本発明で用いられる濾過膜は表面に負電荷を有している。一方、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸も負電荷を有している。その結果、お互いの負電荷が反発し、この電氣的反発力により、炭素数 2 ~ 7 の含フッ素有機酸が膜に近づくことが難しくなるためと考えられる。

【実施例】

【0046】

パーフルオロヘキサン酸（以下、PFHxA ともいう）水溶液（初期濃度 100 ng / L）を、クロスフロー型の平膜試験装置を用いて膜ろ過試験を行った。膜として、日東電工製の NTR7450（分画分子量：10000 Da、表面ゼータ電位 -33 mV；公称 NaCl 阻止率：50%）および NTR7410（分画分子量：20000 Da、表面ゼータ電位 -99 mV；公称 NaCl 阻止率：10%）を用いた。処理条件は、以下の通りである。pH は初期値から調整を行わなかった。

膜間圧力：0.700 MPa

循環流量：1.0 ± 0.1 L / 分

水温：20 ± 2

【0047】

0、6、12、24、48 および 72 時間後に、透過液を 500 mL、透過液採取開始時と終了時に原液を 50 mL ずつ採取し、PFHxA 濃度を分析した。濃度は、試料を固相抽出法により濃縮した後、HPLC / MS / MS を用いて測定した。得られた結果に基づいて、各試験における PFHxA の阻止率を以下の式（1）により算出した。

【数 1】

$$\text{PFHxA 阻止率 (\%)} = 1 - \left\{ \frac{C_p}{(C_{s_1} + C_{s_2}) / 2} \right\} \times 100 \quad (1)$$

C_p：透過液濃度（ng / L）

C_{s₁}：透過液採取開始時濃縮液濃度（ng / L）

10

20

30

40

50

Cs₂ : 透過液採取終了時濃縮液濃度 (ng/L)

【0048】

各膜のPFHxA阻止率の推移を図1に示す。72時間後の阻止率は、それぞれ、99.0% (NTR7450)と98.3% (NTR7410)であり、低いNaCl阻止率(それぞれ、50%および10%)にもかかわらず、高いPFHxA阻止率が得られることが確認された。これらの膜はスルホン化ポリエーテルスルホン膜であり、膜表面に負電荷を有するため、PFHxAの負電荷と反発して、PFHxAが阻止されたと考えられる。

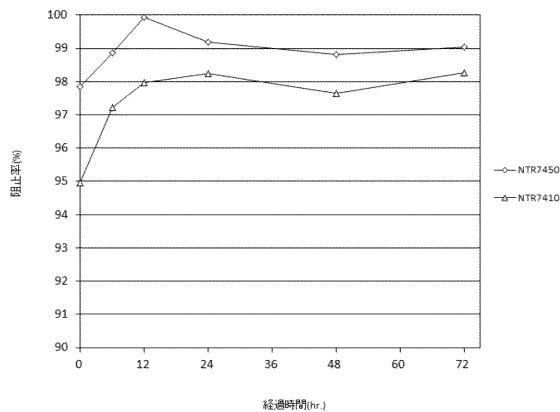
【産業上の利用可能性】

【0049】

本発明の方法は、処理能力が高く、選択的に炭素数2～7の含フッ素有機酸を分離することができるので、炭素数2～7の含フッ素有機酸を含む廃液の処理等に用いることができる。

10

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 倉光 正起
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 柴田 典明
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内
- (72)発明者 田中 周平
京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内
- (72)発明者 林 益啓
京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内
- (72)発明者 石川 一真
京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内
- Fターム(参考) 4D006 GA03 MA11 MB05 MC33 MC54 MC63 PA01 PB08 PB12 PB13
PB15 PB70