ポリ塩化ビニール製造プロセス廃液の処理に関する研究

竹内正美* 村上定暲* 北尾高嶺**

Treatment of Wastewater from Polyvinyl Chloride Manufacturing Plant

Masami TAKEUCHI*, Sadaaki MURAKAMI* and Takane KITAO**

* Department of Biological & Chemical Engineering, Ube National College of Technology, Tokiwadai, Ube 755-8555 Japan

** Department of Architecture and Civil Engineering, Toyohashi University of Technology, Hibarigaoka 1-1, Tenpakucho, Toyohashi 441-8580 Japan

Abstract

Treatment process have been developed for wastewater from polyvinyl chloride(PVC) manufacturing plant, combining several technologies. The wastewater was ultra-filtrated to remove suspended solids of PVC and cellulose which was added as a dispersing agent. The wastewater, passing through the filter, which contains chemically and biologically refractory substances, was electrochemically oxidized to convert them into biodegradable substances, followed by being treated biologically with submerged biological bed. The process performance was obtained as overall removal of 98% in TOC, 95% in COD and 99% in BOD.

Key words: PVC wastewater, treatment process, ultra-filtration, electrochemical oxidation, submerged biological bed

1. はじめに

一般に高分子製造プロセスは溶媒、モノマー、触媒、および他の添加剤等の計量と投入、高分子重合反応、未反応モノマー回収、ポリマー分離、ポリマー乾燥などの各工程からなっている^{1,2)}。溶媒としては安価で安全な水が使用されることが多い。水溶媒を用いる重合プロセスにおいては、疎水性の重合反応を進行させるため、乳化剤あるいは分散剤を添加してミセルを形成させ、このミセル内で重合反応を進行させている。重合成長した高分子は分離工程で抽出されるが、この工程で未抽出の高分子、未回収のモノマーの他に種々の添加剤を含む廃液が生じる。この廃液は TOC および COD が高く、これらの原因物質は生物学的にも化学的にも安定で難分解性であるのが特徴である。従来活性汚泥法等で処理しているが、最近、排水規制が強化され廃水処理施設の再検討が迫られている。

本研究では代表的な汎用プラスチックであるポリ塩化ビニル樹脂 (polyvinyl chloride, PVC) の製造廃液を取り上げた。今回は、特に TOC および COD を削減するための基本プロセスの確立を試みた。

ある工場の PVC 製造廃液組成の一例を Table 1 に示す。HPMC は Hydroxypropoxy methyl cellulose の略称で、セルロース分子骨格の各置換基を化学修飾したもので、分散剤として添加されたものである。VCM は vinyl chloride monomer の略称である。この廃液は、微粒子の PVC が懸濁状態で存在するため、乳状に白濁している。廃液中の難分解性の主成分は PVC および HPMC で、いずれも高分子物質である。PVC 廃液の各汚濁物指標の一例を Table 2 に示す。なお、表中の COD a および COD b はそれぞれ酸性およびアルカリ性過マンガンカリウム法による測定値である。TOC が特に大きく、TOC や COD に比べて BOD は極めて小さい。

処理プロセスとして、まず高分子物質を限外ろ過膜によって除去し、ろ液を電解酸化して難生分解性物質を分解性に改質し、最後に改質された汚濁物質を生物酸化するプロセスを試みることにした。なお、生分解性への改質はオゾン^{3,5)}法が確立されているが、電解法⁶⁾を適用した理由は維持管理費が経済的で、さらに PVC 製造工場では原料の塩素を電解法で生産しており、これらの設備や技術の集積があるからである。

本研究は基本処理プロセスの確立が目的であるため、

* 宇部工業高等専門学校物質工学科 〒755-8555 宇部市常盤台

** 豊橋技術科学大学建設工学系 〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘 1-1

Table 1 Composition of PVC wastewater

Substance	content[mg/l]
PVC	4,000
HPMC	2,000
Peroxide subs.	300
VCM	80
Cellulase	50
Butyl stearate	30
KH ₂ PO ₄	1,000
NaOH	300
Silicon defoamer	10
H ₃ PO ₄	4

Table 2 Characteristics of PVC wastewater

Lot	TOC	CODa	CODb	BOD
A	2,227	748	339	83.5
B	1,958	701	301	43.6

Unit: mg · l⁻¹

生物法には維持管理の容易な浸漬ろ床法を適用した。電解酸化法としては塩化物イオンを添加して定電流電解し、発生する活性塩素を用いて有機物を酸化する方法を検討した。また、塩化物イオンの供給源として海水を用いた。これはプラスチック製造工場の多くが臨海地域にあり、海水が無尽蔵に供給できるからである。

2. 実験

2.1 限外ろ過装置

Fig. 1 に限外ろ過の実験装置の概要を示す。UF 膜は日東電工 NTU-3520 (ポリスルホン系、分画分子量 20,000、内径 11.5mm、膜面積 0.017m² のチューブラー型) 2 本を直列に接続し、出口のバルブを調整して入口圧力差を 0.5 気圧、平行流速 1.7m/s で稼働した。廃液をポンプで原液タンクと分離膜モジュール内を循環し、ろ液を貯留タンクへ送った。

2.2 電解装置

Fig. 2 に電解装置を示す。電解槽は縦 260mm 横 260mm 高さ 280mm の有効容積 10ℓ の直方体状の容器で、陽極は横 70mm 高さ 250mm 厚さ 5mm の板状フェライト 4 枚を電解槽の各内壁に取り付けた。陰極は直径 160mm 高さ 200mm の SUS316 製回転ドラムである。このドラムを 120rpm で回転した。電極を定電圧/定電流装置に接続した。

PVC 廃液の限外ろ過液に海水を 1:1 の割合で添加して回分法により電解処理した。液量 10ℓ、電極と廃液との接触総面積を 500cm² とし、6A の定電流で電解した。

2.3 浸漬ろ床装置

浸漬ろ床装置を Fig. 3 に示す。ろ床は有効容積 1.8 ℓ のものを 2 台設置した。ろ床には直径 3~7mm の玉砂

利を充填した。PVC 廃液の限外ろ過液を 2 ℓ・d⁻¹ の流速でチューブポンプにより連続投入した。廃液は循環液の貯液槽からポンプで汲み上げられ、ろ床内を通過して微生物と接触した後、酸素補給用の気液接触板を自然流下して貯液槽に戻した。循環流量は装置内の総液量 8.5ℓ

Fig.1 Module for ultra-filtration membrane of tubular type with pore size of passable molecule of MW below 20,000 and operated at 0.5atm in pressure difference

Fig. 2 Apparatus for electrolytic oxidation with a bath of 10ℓ installed with four ferrite plates of 70W×250H×5t as anode and a SUS 316 drum of ϕ 160×200H as cathode

Fig.3 Biological submerged bed with twin beds of 1.8ℓ and circulating water reservoir of 4ℓ

Fig.4 Filtrate as a function of time

Fig.5 Flux of UF membrane for each lot of PVC wastewater

Filtration was ran for one lot of 150l, stopped and refreshed for the next lot with tap water circulation for 6h.

に対し、2回/minであった。液温は夏季では室温とし、冬季はヒーターにより20℃に維持した。

2.4 分析項目

汚濁項目として TOC、COD および BOD を測定した。COD として、CODa および CODb を測定した。これは海水添加電解酸化において、共存する多量の塩化物イオンにより酸性法は大きく妨害されるので、塩化物イオンの影響を受けないアルカリ法も調べた。酸性法は同じ割合で海水を添加した純水の COD を測定し、この空試験値を用いて補正した⁶⁾。

アルカリ法は酸性法に比べて酸化分解力が弱い。したがって、CODa > CODb であり、化学的酸化を受け難い物質の割合が高いほど CODa/CODb の比率が大きくなり、逆の場合には1に近づく。

なお、電解処理において海水を添加しているため、各汚濁項目の値は希釈率を掛けてすべて原液換算の値で表示している。

3. 結果および考察

3.1 限外ろ過膜処理

3.1.1 ろ過速度と再生

限外ろ過法 (UFM) による PVC 廃液のろ過速度を測定した。Fig. 4 に見られるように、ろ過時間とろ液量は直線関係で、ろ過速度は $72.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ である。廃液は150lのロットで約2カ月間隔で7回の供給を受けた。各ロットは連続ろ過し、次のロットまでは停止する断続運転を繰り返した。ロット液量の範囲内で、いずれのろ過速度も Fig. 4 のように安定していた。運転を停止すると、ろ過速度は $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ 以下となり、膜の洗浄が必要であった。しかし、水の循環のみによって膜はもとのろ過速度に再生できた。Fig. 5 に各ロット毎に運転・停止し、再生後のろ過速度を示す。

再生により、もとのろ過速度に復帰する理由として2つの事柄が推定される。まず、平行流速が停止すると膜表面に懸濁物質のケーキ層が形成されて、ろ過速度が急激に低下する。しかし、ケーキ層を形成すると思われる PVC や HPMC は化学的に安定な大きい高分子であるので、これらの物質やその分解物質が膜孔内に侵入して目詰まりを生じない。次に、廃液中には膜孔内で結晶を成長させて目詰まりの原因となる低分子の成分は含まれていない。

3.1.2 濃縮スラリー

PVC 廃液の UFM により、白色の濃縮スラリーが生じる。原液 70 l を 0.5 l にまで濃縮したもの、すなわち濃縮率が 99.3% のスラリーの含水率は 40% で、着火すると燃焼が継続した。90℃で乾燥すると容易に固化するが、これは簡単に粉末化する。この濃縮スラリーの処理法として焼却処分が考えられるが、PVC の焼却によって生成するダイオキシンの対策上、高温焼却炉が必要であろう。なお、PVC 製造工場には通常、このような高温焼却炉は付帯設備として設置されている。

3.1.3 処理成績

PVC 廃液のあるロットについて、各処理工程後の汚濁項目の値を Fig. 6 にまとめて示す。図中の RAW は原液を示す。UFM により TOC は 2227 から $283 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ にまで削減されている。以下、同様に CODa : $633 \rightarrow 286 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, CODb : $282 \rightarrow 160 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, BOD : $83.5 \rightarrow 79.3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ である。UFM では、他の汚濁項目と比べて TOC の削減率が大きく、主な TOC 原因物質は PVC および HPMC であることが分かる。また、CODa/CODb は $2.2 \rightarrow 1.8$ となっており、化学的に易酸化性物質の割合が増加している。

Fig.6 Change of each pollutant index through each step composing treatment process

The values for ELE and BIO was corrected to original rate because the wastewater was twice diluted with seawater at ELE-step.

Fig.7 Change of condition for electrolytic oxidation of PVC wastewater

3.2 電解酸化処理

UFM 後もかなり濃度の汚濁物質が残存しており、2次処理として海水添加電解酸化法 (ELE) を検討した。

3.2.1 電解条件の経時変化

PVC 廃液の UFM ろ液に海水を 1:1 の割合で添加して定電流制御下で電解処理したときの実験経過を Fig. 7 に示す。電解開始後少しずつ温度が上昇し、6 時間以降ではほぼ一定となっている。温度上昇は液抵抗によるジュール熱の発生によるものであり、26°C 付近で発熱と放熱が平衡に達している。

廃液の pH は電解開始と同時に上昇しているが、上昇率は時間とともに減少し、10 時間以降では 7.7 付近ではほぼ一定の値となっている。pH 上昇は海水の電解により水酸化ナトリウムが生成するからと思われる。しかし、純水と海水 1:1 (初期 pH を HCl で廃液と同じ値に調整した) の電解と比較すると、廃水では pH 上昇率が低い。これは、3.2.2 で述べるように有機酸の生成によるものと思われる。5 時間以後、両曲線は接近している。

加電圧は電解開始直後低下して 3 時間で最小となり、その後増加して 10 時間以後は一定値を示す。温度が上昇するとイオン移動度が増加して液抵抗が低下し、加電圧を低下させる。一方、水素イオンの移動度は他のイオンと比べて極めて大きく⁷⁾、pH 上昇は水素イオン濃度を減少させて加電圧を増加させる。この相反する作用により、最小値を有する電圧曲線になるものと思われる。

温度と pH がほぼ一定となる 10 時間以降では、加電圧に変化は認められない。

3.2.2 電解による汚濁物質の経時変化

Fig. 8 に電解による各汚濁項目の経時変化を示す。

TOC は電解時間とともに減少しているが、削減率が小さく、有機物が CO_2 にまで酸化される割合は低い。

BOD は、生物試験であるため測定値にバラツキが認められるが、約 2 時間の誘導期を経て増加し始め、5 時間で最大に達し、以後極めてゆっくりした速度で減少しているように見える。BOD の増加は難生分解性有機物が生分解性の物質に変換されていることを示す。液体クロマトグラフィーより、これらの物質の大部分は有機物のオゾン酸化で生成されるような有機酸であること^{5,8)} が推定された。なお、多種の有機酸が生成していたため、酸の特定とその定量は困難であった。

CODb は電解開始とともに一様に減少し、5 時間で完全に消失している。CODa も CODb と同様に電解開始後一様に減少しているが、5 時間以後、酸化反応はほぼ

Fig.8 Changes of pollutant indexes during electrolytic oxidation

Fig.9 Absorption spectra of ultra-violet and visible light by PVC wastewater before and after electrolytic oxidation

Fig. 10 Increase in absorbance at 292 nm as a function of electrolytic time

停止している。CODa,b 減少の主な原因は、Table 1 に示す物質の中で化学酸化を受けやすい過氧化物（重合開始剤）、VCM の二重結合部およびステアリン酸ブチルのエステル結合部の酸化による有機酸等の生成によるものと思われる。CODa/CODb = ∞ であり、残存物質は化学的に難酸化性である。炭素数の少ない脂肪族有機酸は難酸化性で COD 値は極めて小さい⁹⁾ことから、残存する CODa の主な原因物質としてセルラーゼと電解により生じるとされるステアリン酸等が推定される。しかし、酸化された物質や電解後の物質等については、個々の汚濁成分についての電解実験および化学分析が必要である。

電解処理時間は COD の減少がほぼ停止し、BOD が最大に達するする 5 時間が最適と思われる。

電解前と電解 6 時間後の PVC 廃液の紫外・可視吸収スペクトルを Fig. 9 に示す。電解により 292nm 付近に吸収が現れて増加している。292nm の吸光度と電解時間の関係を Fig. 10 に示す。吸光度は約 2 時間の誘導期の後、一様に増加している。この吸収の誘導期は BOD の誘導期とほぼ一致する。このことから、吸収スペクトルの測定からも酸化反応の挙動が予測できる。

3.2.3 電解による酸化機構

電解による酸化機構を考察する。電解液には海水を添加しているので多量の塩化物イオン Cl^- が存在する。Fig.11 に示すように電解によって塩素分子 Cl_2 が生じるが、pH 増加に伴い不均一化反応により次亜塩素酸 HClO に変化し、さらに HClO は ClO^- に解離する^{10,11)}。本実

験条件では、pH は約 5~8 の範囲であり、 HClO および ClO^- が共存する。これらの塩素酸化物が有機物を酸化して Cl^- になる。海水添加電解法は、このサイクル反応が繰り返される間接電解酸化^{12,13)}と思われる。

次に、次亜塩素酸溶液を添加した酸化では COD の削減率および BOD の増加率は電解による変化率に比べて極めて低い値を示した。この事実は電解で発生した塩素酸化物の酸化力が、一般の塩素系酸化剤よりも非常に強いことを示している。

この理由として Fig.12 に示すような反応モデルを考えた。陽極で発生した塩素酸化物は高エネルギーを有し化学的に活性で、しかも電極表面近傍の濃度は極めて高い。この活性塩素酸化物（図中、 HClO のみ表示）の高濃度領域と内部溶液相との界面で反応が進行すると考えると、電解で生じた塩素酸化物による酸化力が極めて強いことが理解できる。

3.3 浸漬ろ床による生物処理

Fig. 8 に見られるように電解によっても汚濁物質が残存するので、第 3 次工程として生物法（BIO）を適用した。BOD が最大に達する 5 時間の電解処理液を浸漬ろ床法で処理した結果を Fig. 6 に示す。

BIO により TOC は 269 から $50.3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ にまで削減され、以下、同様に CODa : $95.3\rightarrow 33.3\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, CODb : $0.0\rightarrow 11.2\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, BOD : $159\rightarrow 2.12\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ である。CODb が増加しているのは、微生物の排泄物や死滅微生物由来する COD 原因物質が生成したからと思われる。

3.4 処理プロセス

3.4.1 各処理工程による汚濁項目の削減率

各工程の特徴を比較するために、TOC, CODa およ

Fig.11 Electrolytic oxidation mechanism in mixed solution of wastewater and seawater

Fig.12 Reaction model of electrolytic oxidation in mixed solution of wastewater and seawater

Fig.13 Contribution of each treatment step to reduce pollutant indexes

び CODb に対する各工程の削減率を Fig.13 に示す。なお、図中の REM は全工程後に残存する各項目の割合である。BOD は電解により生分解性が増加し、原液の基準となる値が確定しないので表示していない。

TOC 削減率は、UFM>BIO>ELE である。以下、同様に、CODa: UFM>ELE>BIO, CODb: ELE>UFM>BIO である。

ここで CODa と CODb では、UFM と ELE による削減率が逆転している。UFM は CODa の削減効果が大いことから、PVC および HPMC は廃液 CODa の主な原因物質にもなっている。一方、他工程に比べて ELE の CODb 削減率が高い。

全処理工程を通じて、TOC 98%, CODa 95%, CODb 96%, BOD 99% がそれぞれ削減されている。全工程後に残存する各汚濁項目の原因物質が何であるか、現在のところ不明である。

3.4.2 基本処理プロセス

PVC 廃液の第 1 処理工程としては UFM が最適である。第 2 および第 3 工程の順序として ELE と BIO のいずれがよいか検討した。それぞれの工程による水質を Fig. 14 に示す。UFM の後、ELE-BIO を A プロセス、BIO-ELE を B プロセスと略称する。A と B の実験の廃液ロットが異なるので、測定値を直接比較できないが、水質の相対的な変化より考察する。

A プロセスにおいて、第 2 工程で TOC 削減はほとんどないが、第 3 工程で大幅な削減が認められる。B プロセスでは、第 2 工程で TOC は 1/3 程度削減されるが、第 3 工程での削減はほとんど期待できない。同様に、CODb を除くすべての項目において、A プロセスの成績が優れている。

これは次の理由による。B プロセスでは原液中に元来存在する生分解性物質（おそらく、セルラーゼおよびステアリン酸ブチルと思われる）は第 2 工程の微生物で削減される。残存する難生分解性物質は第 3 工程の ELE により生分解性へ改質されるが、CO₂ にまで酸化される割合は少なく、全工程による TOC、CODa および BOD の削減率が低い。反対に、A プロセスでは電解改質された有機物が BIO により CO₂ にまで分解されるため、CODb を除く各項目の削減率が高い。

3.4.3 オゾン法との比較および問題点

生分解性の改善にはオゾン法が確立されているが、本研究では電解法を採用した。電解法の経済性および問題点を考察する。今回、オゾン法を検討していないので、廃液の種類が異なるため問題もあるが、前回の写真廃液の例（生物法-化学法-生物法）⁵⁾を参考にする。

写真廃液 1m³ に必要な消費電力は、電解法では 250kwh であった（10 倍希釈廃液 10l に対し、6.3V, 4A, 10 時間、NaCl 等の添加不要）。一方、オゾン法では 560kwh および 72Nm³ の純酸素が必要であった（10 倍希釈廃液 2.5l に対し、反応 3 時間、発生装置 100V, 0.47A, cos φ=0.997, オゾン発生量 23mg・min⁻¹, 酸素供給量 1l・min⁻¹）。単位廃液量に対する処理時間はほぼ同程度であるが、これはオゾン発生量または制御電流の設定により、いずれも処理時間の短縮が可能で、比較は困難である。生分解性への改質効果はほぼ同程度であった。

PVC 廃液 1m³ に対する電解法の消費電力は 42kwh（2 倍希釈廃液 10l に対し、平均 7.0V, 6A, 10 時間）である。写真廃液の例より試算すると、オゾン法では約 2

Fig.14 Comparison in performance of treatment process between different combination order of each step

倍の消費電力に加えて、原料として酸素が必要となる。空気を原料とすると、オゾン発生効率の低下やコンプレッサー等により消費電力はさらに増加する。はじめで述べたが、PVC 製造工場では電解法による塩素を生産しており、設備・技術の点からもオゾン法より有利である。

しかし、海水添加電解酸化法の問題点として、有害な有機塩素化合物の生成が考えられる。有機塩素化合物に関する化学分析や生物検査を行っていないので、今後、処理水の安全性に関する検討が必要である。

4. 結 言

ポリ塩化ビニール重合廃液を限外ろ過膜法－海水添加電解法－生物法の組合せによって処理したところ、つぎのような結論が得られた。

1) 高分子状物質である未回収 PVC および分散剤 HPMC は限外ろ過によってほぼ完全に除去できた。濃縮スラリーは自然性があり焼却処分が可能である。

2) 限外ろ過液を電解酸化したところ、BOD が増加し難生分解物質が生分解性物質に改質された。電解酸化による有機物の CO_2 への酸化率は低い。

3) 生分解へ改質された物質は、生物処理によりほぼ完全に除去できた。

4) 最終的に TOC 98%, CODa 95%, CODb 96%, BOD 99% がそれぞれ削減された。

5) 限外ろ過法の後の工程として、電解法－生物法の順が、生物法－電解法よりも、TOC, COD および BOD のいずれの削減においても効果的である。

(原稿受付 1997 年 11 月 28 日)

(原稿受理 1998 年 5 月 6 日)

参 考 文 献

- 1) 古谷正之(1975)プラスチック材料講座 18 塩化ビニル樹脂, pp.39-90, 日刊工業新聞社.
- 2) 高分子学会編(1968)高分子製造の化学工学, pp.5-21, 地人書簡.
- 3) Bober, T.W. and Dagon, T.J.(1975) Ozonation of photographic processing wastes, *Journal WPCF*, 47(8), 2114-2129.
- 4) Narkis, N. and Rotel, M.S.(1980) Evaluation of ozone induced biodegradability of wastewater treatment plant effluent, *Water Research*, 14, 929-939.
- 5) 竹内正美, 村上定暉, 中西 弘(1991)写真廃液処理中の生物難分解性物質のオゾン処理, 環境工学研究論文集, 30, 175-186.
- 6) 渡辺美紀, 竹内正美, 村上定暉, 中西 弘(1996)海水添加電解と微生物を組み合わせた難分解性排水の処理, 第3回シンポジウム「環境用水の汚濁とその浄化」論文集, 198-203.
- 7) Gurney, R.W.(1953) Ionic process in solution, pp.71-78, Dover Publication Inc..
- 8) 宗宮 功, 山田春美(1987)水中有機物のオゾン処理による反応生成物について, 衛生化学, 33(6), 365-384.
- 9) 計量管理協会(1979)公害計測技術指導書, p.534, コロナ社.
- 10) 田村英雄・松田好晴(1977)現代電気化学, pp.175-176, 培風館.
- 11) G.シャルロー著(田中元治訳)(1969)定性分析化学 I, pp.104-107, II, pp.473-476, 共立出版.
- 12) 鳥居 滋(1980)間接電解酸化と有機合成, 触媒, 22(5), 330-341.
- 13) 和田英男, 北村孝男, 加藤俊作, 大屋敷 寛(1988)高塩分有機廃水の電解処理, 用水と廃水, 30(11), 1064-1069.