●特集：新しい分離膜

排水中からフェノールを除去する膜分離技術

近 藤 正 和

三井造船株式会社 環境エネルギー総括部 ☎ 290 市原市八幡海岸通り 1 番地

Treatment of Waste-water from Phenolic Resin Process by Pervaporation

Masakazu Kondo

Environmental and Energy Engineering Department, Mitsui Engineering
and Shipbuilding Co.,Ltd., 1, Yawatakaigan-dori, Ichihara, Chiba 290

Waste water from phenolic resin process contains 50,000-100,000 mg/l phenol and little amount of several substances. Pervaporation offers good possibility to compete against conventional technologies, like biological water treatment and solvent extraction, for the removal of phenol from the waste water.

It has clear advantage as phenol is continuously and selectively removed from the feed solution, in contrast to competing technologies where huge amount of water and energy are consumed.

From the tests for removal of phenol from waste water in phenolic resin process using PEBA membrane, it was observed that phenol concentration was reduced from 50,000 mg/l to 300mg/l, after which the retentate can be treated directly with biological water treatment plant.

Key words : Pervaporation membrane, waste water, phenol removal, membrane process, pervaporation economics

1. はじめに

近年、石油化学工業の発展に伴い、各種の樹脂加工製品の生産量にも目覚ましいものがあるが、これらの樹脂製造工程からは数千～数万 mg/l の有機溶剤を含有した排水が排出される。これらの有機溶剤の多くは難分解性であり、物理化学的処理が難しいため、現状数万 mg/l 含有排水は重油を混入し焼却処分、それより低濃度のものは抽出蒸留した後、多量の水で希釈され生物処理されて

いる。

しかしながら、こうした処理方法は貴重な水資源と多くの有機溶剤の浪費、および揮発性有機溶剤による大気汚染を招いており、新しい水処理法が期待されている。

そこで、平成4年度から4ヵ年計画で、水資源・溶剤等の有効利用、水質汚濁防止等を図るために、浸透気化法（以降 PV 法と記す）による排水中の有機溶剤を選択的に透過気化させ、排水側にも逆浸透等を組み合わせることにより、再生水とし

Table 1. Membrane Candidate

膜の名称	膜厚 (μm)	形状	膜の系統
シリコーン	15	平膜	PDMS
シリコーン (Z)	130	中空糸	シリカライト 70% 含有 PDMS
PAPS	45	平膜	PTMSP/PDMS グラフト供重合体
PPP	15	平膜	PPP/PDMS グラフト供重合体
PI	20	平膜	PI/PDMS グラフト供重合体
PBAA	40	平膜	アクリル酸エステル 供重合体
PEBA	70 100	平膜 中空糸	ブロックコポリエーテル エステルアミド

て利用するシステムの検討が、(財)造水促進センターで実施されている。ここでは、処理対象排水をフェノール樹脂製造工程からの排水に限定し、PV 法によるフェノール含有排水処理技術の開発現状を述べてみたい。

2. PV 膜の選定

2.1 PV 膜の現状

浸透気化法は、処理対象成分と親和性のある非多孔質膜を用い、膜の供給液側に処理対象液を流し、その透過側を減圧もしくは不活性ガスなどで掃除することで、各成分の透過流束差により分離する技術である。そのため、操作条件を適切に設定することにより、排水の高効率処理が可能となり、有機溶剤含有排水処理に最適の膜分離技術として高い期待がかけられている。

PV 法による低濃度有機溶剤水溶液から溶剤を回収する技術は、1987 年に米国 MTR の I. Blume ら¹⁾、1988 年に独 Aachen 工大の R. Rautenbach ら²⁾、あるいは仏の P. H. Aptel ら³⁾により抽出法、吸着法等の従来技術と経済性の面から比較検討されている。

しかしながら、これらの文献で使用されている膜は透過量で優れているものの、分離性能が低く、かつ試薬試験のみのため実用化するに至っていない。

有機溶剤の空気中への拡散や有機物による水質汚濁の問題に加え、最近の地球環境問題の高まりなどを背景に、有機溶剤の回収をも含んだ実用化可能な膜材料の開発が、多くの企業や研究機関で行われてきている。

2.2 膜試料

膜試料として、有機物と親和力を持ちかつかさ高い化学構造を有する高分子材料、ゴム状高分子に無機のフィラーを混入したもの、塩素系有機溶剤に高い親和性を持つものおよび芳香族に親和性の高いものを選定した。すなわちアルコール選択透過膜として文献等で幅広く紹介されているもの 5 種類、塩素系有機溶剤に親和性の高い PBAA 膜および芳香族に親和性の高い PEBA 膜の計 7 種類を候補とした。それらを表 1 に示す。膜サンプルはシリコーン系を GFT 社 (独) と永柳工業 (株)、置換ポリアセチレン系を相模中研、PBAA を明治大学、PEBA の平膜を GKSS (独) からそれぞれ供与された。

なお、PEBA 中空糸膜は、Pebax (仏 Atoc-hem 社) 顆粒の常温キャスト法を検討したが、適当な溶剤が見い出せなかったため、次の手順で製膜した。

プラスチック用押出機にて、200°C に加熱溶融した PEBA を水槽内にチューブ状に押し出し冷却固化させ、引き取り機で 15 m/分のスピード

Table 2. Comparison of permeated flux of membranes
(opening conditions : phenol concentration 30,000 mg/l temperature 50°C, permeate pressure 1 mmHg)

膜の名称	膜厚 (μm)	実験値 (g/hm ²)		膜厚補正後 (g/hm ²)	
		全透過量	フェノール透過量	全透過量	フェノール透過量
シリコーン	15	465	191	99.6	40.9
シリコーン (Z)	130	32.9	5.23	61.1	9.71
PAPS	45	501	201	322	129
PPP	15	592	233	127	49.9
PI	20	302	92	86.3	26.3
PBAA	40	378	189	216	108
PEBA (平)	70	472	311	472	311
PEBA (中)	100	264	159	377	227

膜厚補正 ; $J_n = J \times d / 70$ (g/hm²)

J : 透過量 (g/hm²), d : 膜厚 (μm)

で引き取り、外径 1.5 mm 内径 1.3 mm の中空糸を製造した。この中空糸の外側に外径 0.163 mm のポリプロピレン繊維で組み紐状に編み織りし、繊維補強 PEBA 中空糸膜を作製した。

2.3 膜の選定

膜の性能は、一般に透過流束および分離係数で表される。ここで透過流束 Q および分離係数 α は、式 (1), (2) で定義される単位面積、単位時間当たりの透過液重量および濃縮比率を示す無次元数である。

$$Q \text{ (Kg/m}^2\text{h)} = \text{透過量} / (\text{膜面積} \times \text{時間}) \quad (1)$$

$$\alpha(-) = \frac{(XA / (1 - XA))_{\text{透過液}}}{(XA / (1 - XA))_{\text{処理対象液}}} \quad (2)$$

各膜試料の代表的な性能データを表 2 に示す。膜試料選定に際し、各膜試料で膜厚が異なるので、膜厚 70 μm に補正した値が、表中に示されている。ただし、透過量が膜厚に逆比例し、かつ分離性能が膜厚に依存しないとみなした。

膜試料すべてがフェノール選択性を示し、フェノール透過量は供給液フェノール濃度の増加にともないほぼ直線的に増加した。それに対し、分離係数は単調減少する傾向を示した。表から明らか

なように、PEBA の平膜は透過性能、分離性能ともに最も優れている。また、同じ PEBA 膜でも GKSS より供与された膜は、溶融法で製膜した中空糸膜より透過・分離性能ともに優れていた。

一般に同じ膜素材でも、製膜法の違いにより分子の凝集状態が変わるため、膜性能に違いが生じるが、平膜あるいは中空糸等の形状による膜性能の影響は、見られないと言われている。それを調べるため、溶融法で GKSS 膜と同構造の平膜を製膜し、GKSS 膜および中空糸膜との膜性能を比較した。

SEM, FT-IR の観察によれば、両者の構造に違いは認められなかった。しかし、GKSS 膜は溶融法による膜に比べ、分子の凝集状態が密で支持体への接着性、機械強度に優れていた。また、膜性能比較の結果、形状の差による影響は認められず、製膜法の違いによる膜性能への影響が確認できた。

溶融法で製膜した膜は、フェノール濃度が 30,000 mg/l 以上になると膨潤が激しく実用に耐えない状態となる。しかし、溶融法は製膜が容易で、かつコストが安い特性を有するため、フェノール濃度の低い領域で適用することとした。

Fig. 1. Effect of feed phenol concentration on the performance of PEBA membrane (70 μ m).
Feed temperature=50°C ; Permeate pressure=1.5 mmHg

3. PEBA 膜特性

3.1 膜性能

膜性能は、膜厚、透過側圧力、液温度、液濃度に依存する。液温度が高くなれば、膜透過量は増加する。逆に透過側圧力が上昇すると共に、膜透過量は減少する。また、膜厚が厚くなることにより、膜透過量は減少する。モジュールに使用する平膜の膜性能試験結果を図1に示す。温度 50°C、透過側圧力 1.5 mmHg で、膜厚 70 μ m の PEBA 膜性能試験結果である。図の横軸は液供給濃度、縦軸は膜透過量および分離係数で、各データから最小自乗法で求めた回帰曲線を表示した。図から明らかなように、供給フェノール濃度が増加するに従い、フェノール透過量は直線的に増加するのに対し、水透過量はほぼ一定である。その結果分離係数は、フェノール含有量の減少と共に増加し、5,000 mg/l で 100 以上となる。また、図2はフェノール濃度が 20,000 mg/l の条件での膜性能と液温度の関係を示す。フェノール透過流束が、水の透過流束より温度に強く依存していることを示す。

この時の活性化エネルギーを求めると次のよう

Fig. 2. Effect of temperature on permeation flux of solution, phenol and water in PEBA membrane (70 μ m).
Feed solution=20,000 mg/l phenol ; permeate pressure 1.5 mmHg

になる。

$$\Delta E (\text{Total}) = 7.95 \text{ (kcal/mol} \cdot \text{K)}$$

$$\Delta E (\text{Phenol}) = 9.25$$

$$\Delta E (\text{Water}) = 6.60$$

これらの結果から明らかなように、PEBA 膜はフェノールに高い親和性を示す膜である。同様の結果が、中空糸膜でも得られた。

3.2 膜寿命

平膜の寿命試験は次の手順でなされた。バッチセル試験装置のガラスセル内に模擬排水 350 ml を封入し、透過側圧力 1.5 mmHg、温度 50°C の条件のもとフェノール濃度 50,000 mg/l から 300 mg/l 以下まで連続処理する。原水槽のフェノール濃度が 300 mg/l になったら新しい排水と入れ替え再度 300 mg/l 以下になるまで処理を繰り返す。この時の処理所要時間を計測し、所要時間の变化により膜寿命を判定した。

PEBA 膜はフェノールに高い親和性を有するため、含有フェノールにより膨潤し、場合によっては劣化することも起こりうる。図3は排水処理

Fig. 3. Membrane life test results.

Variation of phenol concentration in the feed in batch cell vs. pervaporation time through PEBA membrane at 50°C, permeate pressure 1.5 mmHg

Fig. 4. Hybrid combining Plate & frame type modules and hollow fiber modules

を行う条件での平膜の膜寿命試験結果を示す。横軸は実験日時で、縦軸は液濃度を示す。1回の処理に要する時間は約240時間で、1992年10/23から翌年の3/16まで実施したが膜表面の様相および膜性能に変化は見られなかった。また、膜厚および膜の化学構造にも変化は見られず、従来の脱水膜の経験に基づいて判断すると、3年以上使用できると予想される。

中空糸膜の寿命は、ポッティング材料、補強繊維、シール構造物等個々の要素の浸漬試験およびフェノール濃度 30,000 mg/l、透過側圧力 1.5 mmHg、温度 50°C の条件のもと連続膜性能試験で判定した。ペンシルモジュール(1本中空糸)による3ヵ月の連続運転では、膜性能変化が生じなかった。それ故、中空糸膜モジュールはペンシルモジュールと同形状・要素を採用することとした。

4. PV プロセス

4.1 モジュール

現状の脱水用 PV 膜モジュールとしては、平膜を利用したプレート & フレーム型モジュールが実用化されている。しかしながら、水を選択的に透過する膜モジュールとフェノールを選択的に透過する膜モジュールの要件は、明らかに異なるので、脱水用モジュールがフェノール含有排水処理に流用可能かどうかの検討を行った。また、プレート & フレーム型モジュールは単位容積あたりの膜面積が少ないので、膜の充填密度が大きい中空糸膜モジュールの試作も試みた。プレート & フレーム型モジュールと試作中空糸膜モジュールとのハイブリッドを図4に示す。

4.1.1 プレート & フレーム型モジュール

現在実用化されている脱水用モジュール構造を図5に示す。脱水用プレート & フレーム型モジュールの構造は、セルプレート、ガスケット、膜、スペーサーを交互に積み重ね、端部にはエンドプレートを置き、全体をボルトで締め付けることにより液シールする構造となっている。このモジュール構造では、膜を透過した蒸気の通路面積

Fig. 5. Schematic diagram of plate and frame module

が狭いため、蒸気圧力損失が生じる。そのため、膜裏面の真空度が低下し、膜透過駆動力を減少させ、かつ膜もフェノールで激しく膨潤し、膜寿命を短くする。それゆえ、膜裏面のスペーサーを厚手にするとともに、従来の不織布より空孔率が1.5倍のものをを用いて蒸気通路面積を広くした。その結果、膜の膨潤も押さえられ、従来のモジュールが、使用可能となった。

4.1.2 中空糸膜モジュール

中空糸に引いた膜を長さ 300 mm に切断、1,250 本束ね、両端の被覆繊維ポリプロピレンと接着性が良好で、ポッティング作業性の良い接着剤中に浸漬・脱泡し、エポキシ樹脂エポコートで膜をハウジング内にパッティング固定した。

中空糸膜モジュールは、液が中空糸の中を流れ、透過蒸気が中空糸の外側に集められる内圧型モジュールである。

4.2 透過側システム

従来の脱水用 PV 法では、供給液内の飽和水蒸気圧が高いため、膜の透過側圧力としては十数

Fig. 6. View of the pervaporation pilot unit for phenol removal from waste-water

mmHg の真空度を保持すればよく、凝縮器で十分機能を果たしていた。

それに対し、高沸点物のフェノールを PV 法で処理するには、供給液内のフェノールの飽和蒸気圧が低いため、膜の透過側圧力に 1 mmHg 前後の真空度が要求される。この真空度は、実験室では真空ポンプと液体窒素を用いることにより容易に達成できるが、商業ベースでは新たに透過側システムの開発が必要となる。

真空下におけるフェノール水溶液の物性データおよび推算法は、40 mmHg 程度までのものしか見あたらなかったため、各種の条件にてフェノール含有水蒸気を発生させ、低温凝縮法、常温凝縮法、氷結法で捕集実験を行った。各捕集法は、次のように定義した。

低温凝縮法：冷媒を用いた凝縮器と補助真空ポンプの組み合わせにより、透過蒸気を液で捕らえる方法で、脱水用 PV プラントはほとんどこの方法を採用している。

常温凝縮法：ルーツ式ポンプ等を使用して、透過蒸気を多段圧縮し、透過成分の

凝縮温度を上昇させることにより、工業用水等の比較的液温の高い冷却水で凝縮捕集する方法。

氷結法：冷媒を用いた冷凍機と補助真空ポンプの組み合わせにより、透過蒸気を氷結させて捕集する方法

フェノール水溶液の性状は、濃度により異なるものの膜透過濃度範囲 700,000~20,000 mg/l では 6 mmHg 前後、4~15°C で 3 重点となり、水の状態図に似ていることが判明した。また、1 mmHg 前後の真空圧力を得るためには、フェノール含有物を氷結させる必要がある。これらの結果を総合判断し、現状の経済ベースでは氷結法が望ましいとの結論を得た。

4.3 PV プロセス

脱水用 PV プロセスとフェノール含有排水処理用 PV プロセスの大きな違いは、フェノール含有排水処理用 PV が膜透過側に高真空を必要とすることである。そのため、上記のモジュールと透過側システムを採用したプロセスとなる。特に、氷結法で連続運転するためには、氷結用熱交

Fig. 7. Flow diagram of phenol removal from waste-water by pervaporation, operated at 50°C

Table 3. Cost comparison of alternative process for the treatment of phenol-contaminated water

(thousand yen)

a) 装置費用			
		膜処理法	焼却法
装置本体		160,000	—
据付工事		40,000	—
合計		200,000	—
膜交換費		75,000/回 全ての膜を交換	—
b) 運転費用			
用役費 (単価)		消費量	費用
スチーム (2,500 円/ton)		160 kg/hr	2,880
電力 (15 円/kwh)		70 kwh	7,560
冷却水 (10 円/ton)		32ton/hr	2,304
重油 (25,000 円/ton)		—	150 kg/hr 27,000
小計		12,744	27,000
設備償却費 (5 年償却)		40,000	—
膜交換費 (膜寿命 3 年)		25,000	—
金利 (5%)		800	—
運転費合計		78,544	27,000
フェノール回収費*		▼71,280	—
コスト		7,264	27,000

*回収フェノール：49.5 kg/hr×7200×200 円/kg=71,280,000 円

換器が2基必要となる。一方の熱交換器が冷媒循環で膜透過蒸気をトラップしている間、他方は熱媒循環で氷結したフェノールと氷を溶解し、系外に出す動作が行われている。この動作は、連続運転に際し交互に行われる。

この思想に基づいて構築されたフェノール含有排水処理用 PV パイロット装置を図6に示す。この時の PV プロセスフローとマスバランスを図7に示す。この装置は、造水促進センター内三井造船(株)有機溶剤排水再生処理実験場にて、すでに模擬排水で半年、実排水で2ヵ月連続稼働実証試験中で、1パスでフェノール含有濃度を50,000 mg/l から 300mg/l 以下に処理している。

5. フェノール含有廃水処理経済検討

フェノール含有量 50,000 mg/l の排水量 1,000 kg/h を 7,200 時間稼働 / 年 (24 時間 / 日, 300 日) 処理する条件で、膜処理と現行法とを比較検討する。ただし、膜処理法と現行法については、以下の処理条件を設定した。

膜処理法：膜性能および寿命については処理試験結果を使用し、300mg/l 以下の排水は生物処理し、透過液は回収フェノールとして再利用する。

現行法：助燃剤として重油を用い、焼却処分する。

この処理条件のもと、両者を比較すると表3となる。この表から明らかのようにフェノールを回収し再利用することは、資源の有効利用の点から非

常に重要なことでかつ経済面においても大きな利益となる。フェノールの再利用できる膜処理費は、現状の焼却処分（必要重油費用）に比べ 1/3 程度であり、膜処理法は非常に優れている。

6. おわりに

パイロット装置によるフェノール樹脂製造工程の排水を処理し、その結果に基づき経済検討を行い、PV 法によるフェノール含有排水処理に十分メリットがあると判明した。今後、パイロット装置を昭和高分子(株)伊勢崎工場排水処理場に移設し、長期連続運転を行うとともに、排水側に逆浸透法を組み合わせ、再生水として利用可能かどうかの検討を行う予定である。

参考文献

- 1) I. Blume & R. Baker ; Proc. 2nd Int. Congr. on PV Process in the Chem. Ind., p.111 (1987)
- 2) R. Rautenbach, C. Herion and M. Franke ; Proc. 3rd Int. Congr. on PV Process in the Chem. Ind., p.274 (1988)
- 3) P. H. Aptel et al. ; *ibid.*, p.463 (1988)
- 4) 長瀬 ; 高分子加工, **39**, p.24 (1990)
- 5) H. J. C. Hennepe et al. ; *J. Memb. Sci.*, **35**, p.39 (1987)
- 6) 星ら ; 繊維学会誌, **47** (12), 644 (1991)
- 7) K. W. Böddeker, G. Bengtson, E. bode ; *J. Memb. Sci.*, **53**, p.143 (1990)
- 8) 長沢, 近藤 ; 第 29 回研究発表会講演要旨集 P.46 (1994)
- 9) M. Kondo and H. Sato ; Desalination, **98** (1994) 147-154

(受付 1995 年 3 月 17 日)

＜学会だより＞

第 3 回関東支部油化学セミナー —機能性脂質と超分子の化学—

主 催 : 日本油化学協会 (関東支部)

協 賛 : 日本化学会, 日本農芸化学会, 日本薬学会, 高分子学会, 日本膜学会他

日 時 : 平成 7 年 7 月 4 日(火) 13 時～17 時 15 分

会 場 : 日本化学会 7 階ホール 東京都千代田区神田駿河台 1-5 TEL 03-3292-0120

プログラム

1. 超分子の基礎知識 : 超分子と機能性
(東京工業大学生理工学部生物工学科) 上野昭彦氏
2. 機能性脂質オレイン酸の融液構造
(北里大学理学部化学科) 岩橋慎夫氏
3. 酵素による脂質機能の開発
(不二製油(株)中央研究所) 鷺 信雄氏
4. スフィンゴ糖脂質と細胞内情報伝達
(東京工業大学生理工学部生体分子工学科) 山形達也氏

参加費 (テキスト代を含む) : 当日会場でお支払い下さい。

日本油化学協会正会員 5,000 円, 協賛学協会正会員 6,000 円, 学生 2,000 円, 非会員 10,000 円

申込締切 : 平成 7 年 6 月 27 日(火), 定員 110 名になり次第

申込方法 : 「第 3 回油化学関東支部セミナー」と題記し, 氏名, 勤務先 (連絡先), 電話・FAX 番号, 所属学会名, 会員番号を記入の上, 郵送または FAX で下記へお申込下さい。

申込先 : ☎ 104 東京都中央区京橋 2-17-11

(株)味の素タカラコーポレーション開発統括室 竹原将博

TEL 03-3563-7576, FAX 03-3567-0059