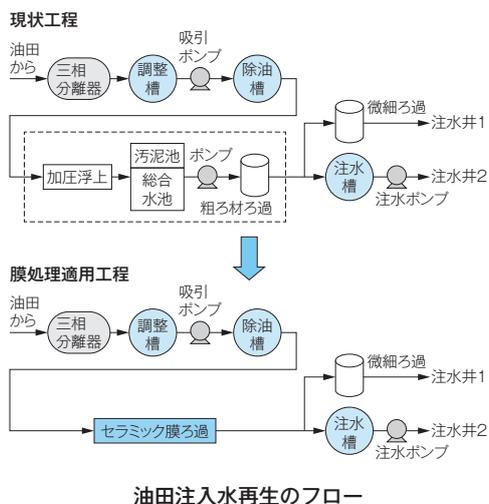


セラミック平膜による資源系油含有排水処理技術の開発

白石英也 Hideya Shiraiishi

キーワード セラミック平膜、油含有排水、油分分離

概要



現在、世界各地で新しいエネルギー資源の開発が進められている。シェールガスを代表とする非在来型の天然ガスや石油の採掘は、地上から水圧や水蒸気熱をかけるなど人工的に浸透性や流動性を高める特殊な技術が用いられる。そのため非在来型資源の生産は、非常に多量の水を使用する。水の確保と水質汚染防止の観点から、回収した廃水を再生利用することが主流になりつつある。

当社が開発したセラミック平膜は、構造が単純で汚れにくく、汚れても洗浄が容易であり、耐薬品性・耐熱性が高く、物理的強度も高いため、これまで利用困難であった分野での応用が可能である。この度セラミック膜を資源系油含有排水処理に適用し、有効であることを確認した。

1 まえがき

現在、世界各地で新しいエネルギー資源の開発が進められている。シェールガスを代表とする非在来型の天然ガスや石油は、特殊な回収技術を必要とする⁽¹⁾⁽²⁾。在来型資源は、地上から井戸を掘り所定の地層に到達すれば自然に噴き出し回収できた。しかしながら非在来型資源は、地上から水圧や水蒸気熱をかけるなど人工的に浸透性や流動性を高め、回収しなければならない。

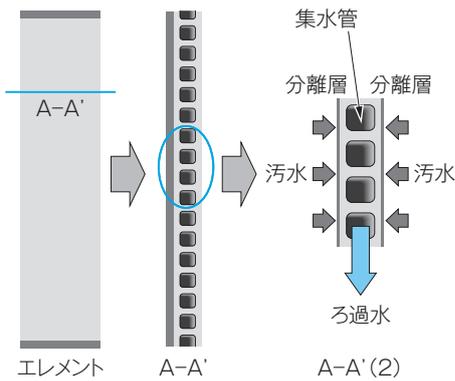
このように非在来型資源の生産は、非常に多量の水を使用するため、水の確保と水質汚染防止の観点から、回収した廃水を再生利用することが主流になりつつある。

発生する廃水には、微量の油や粘土・薬剤などを含んでおり、膜分離法は有効な処理技術の一つとなる。

当社が開発したセラミック平膜は、構造が単純で汚れにくく、汚れても洗浄が容易なこと、耐薬品性・耐熱性が高く、物理的強度も高いことなどを特長とし、これまで膜が利用困難な分野での応用が可能となる。本稿では、このセラミック膜を用いた資源系油含有排水処理技術を紹介する。

2 セラミック平膜の構造及び特長

第1図にセラミック平膜の構造を示す。セラミック部外側は、透水性の良い支持体と所定の細孔径を有した分離層の二層構造で、外周表面全てがろ過面となる。セラミック部内側には、チューブ状の空洞があり、これが集水管として機能している。ヘッダー部は、集水管を束ねたもので、取水口をろ過の二次側とする。汚水を外から中へ吸引することで、固液分離されたろ過水が集水管に



第1図 セラミック平膜の構造

セラミック平膜の構造を示す。

集められる。

このセラミック平膜は、公称孔径 $0.1\mu\text{m}$ のMF（精密ろ過）膜であり、初期純水透過流束は $40\text{ m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ (25°C , 100kPa)、粒子捕捉性能は $0.1\mu\text{m}$ 標準粒子を95% (100kPa) 捕捉する性能を有している。また使用条件は、圧力が $-100\sim 100\text{kPa}$ 、温度は $-20\sim 80^\circ\text{C}$ 、pHは $2\sim 12$ である。セラミック平膜のそのほかの特長を以下に示す。

- (1) 高フラックス（透過流束）・安定ろ過が可能
- (2) 耐熱性・耐薬品性に優れ、機械的強度が高い
- (3) 薬液洗浄・逆洗で膜ろ過性能を良好に回復可能
- (4) 高压洗浄水やブラシなどによる物理洗浄が可能
- (5) 特殊な対応をしなくても長期間の保存が容易
- (6) 使用済み膜は、窯業原料としてリサイクル可能

このように物理的・化学的に耐久性が高く、高流量のろ過・逆洗や薬液洗浄を行えるセラミック平膜は、資源系油含有排水においても高効率な膜処理を実現できる。

3 油含有排水処理への適用

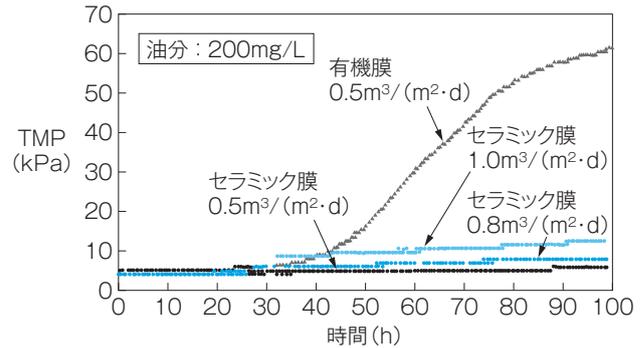
一般的に油含有排水は油分・懸濁物質・溶解性有機物などで構成されており、油分は懸濁物質などへの付着によって微細な油塊として存在している。

油含有排水処理への適用に先立ち、模擬油含有排水を試験水とし、ろ過運転の安定性及びファウリング（透過流束を低下させる現象）低減の観点から調査を行った。第1表にセラミック平膜と有機平膜（平面状に製膜された樹脂製膜）のろ過条

第1表 セラミック平膜と有機平膜のろ過条件

セラミック平膜と有機平膜の運転条件を示す。

膜種類	有機平膜 Polymer	セラミック平膜
細孔径 (μm)	0.4	0.1
透過流束 ($\text{m}^3/(\text{m}^2\cdot\text{d})$)	0.5	0.5~1.0
操作条件	ろ過：9min リラックス：1min	ろ過：9min 逆洗：1min



第2図 模擬油含有排水膜ろ過時のファウリング特性

セラミック膜の透過流束を変化させた場合でも、安定した特性であることを示す。また、同条件でセラミック平膜と有機平膜を比較した場合、セラミック膜の方が安定していることを示す。

第2表 模擬油含有排水の水質分析結果

セラミック平膜ろ過前後の水質分析結果を示す。油分・浮遊物質は定量下限値以下まで除去されていることを示す。

項目	原水	ろ過水
BOD	6	4
COD	12	7
SS	104	<1
Oil	140	<1

注. BOD：生物化学的酸素要求量，COD：化学的酸素要求量
SS：浮遊物質

件を、第2図に模擬油含有排水膜ろ過時のファウリング特性を、第2表に模擬油含有排水の水質分析結果を示す。この図から、セラミック膜は高フラックスでありながら安定的にろ過運転しており、油含有排水においても急激なファウリングが無く、膜差圧（TMP：Trans Membrane Pressure）が低い状態で運転できることが確認できた。また試験後薬品洗浄を実施した結果、初期の特性に回復することも確認した。

4 実排水による技術開発

4.1 膜分離活性汚泥法 (MBR) による石油精製排水処理

当社は、セラミック平膜を用いたMBRの実証試験を日本国内で実施しており2011年から安定運転を実現している⁽³⁾。この技術を応用してMBRによる石油精製所排水処理の検討を行った。第3表に好気槽運転条件を、第4表に中空糸PVDF膜(管状のPVDF製半透膜)とセラミック平膜のろ過条件を示す。また、第3図に石油精製排水膜ろ過時のファウリング特性を、第5表に石油精製排水の水質分析結果を示す。試験開始から2週間、膜汚染によるジャンプ(TMPの急上昇)は発生しなかった。セラミック膜のTMPは、良好で安定的に推移している。試験後にセラミック膜を薬液で洗浄した結果、初期の特性まで回復することを確認した。第5表に示すように、水質は基準値を下回る良好な結果が得られた。

第3表 好気槽運転条件

好気槽の運転条件を示す。

項目	値
MLSS (g/L)	7
MLVSS/MLSS	> 0.75
DO (mg/L)	3~5
pH	7~8
HRT (h)	16

注. MLSS：混合液浮遊物質、MLVSS：活性汚泥有機性浮遊物質
DO：溶存酸素、HRT：水理学的滞留時間

第4表 中空糸PVDF膜とセラミック平膜のろ過条件

中空糸PVDF膜とセラミック平膜の運転条件を示す。

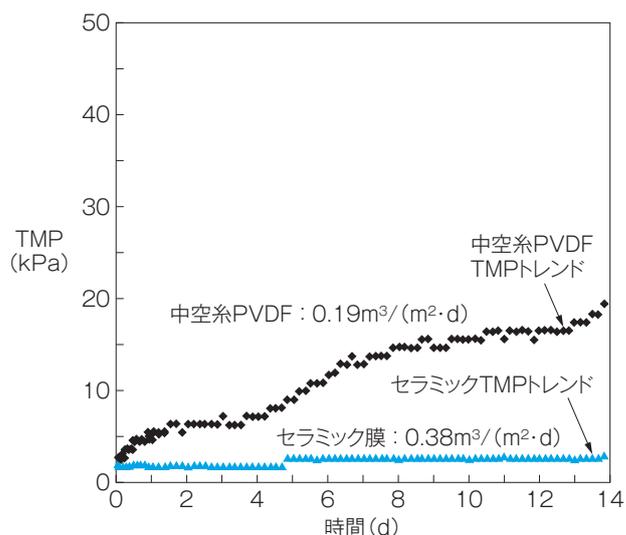
膜種類	中空糸PVDF	セラミック平膜
細孔径 (μm)	0.02	0.1
透過流束 (m ³ /(m ² ・d))	0.19	0.38
操作条件	ろ過：4min リラククス：2min	ろ過：11min 逆洗：1min
薬品洗浄	無し	無し

注. PVDF：ポリフッ化ビニリデン

4.2 油田注入水再生プロセスへの応用

油田における注入水再生プロセスへの応用を検討した。この油田の原油は粘度の高い重質油であり、地中に温水を圧入し流動性を高めてくみ上げている。そのため生産には大量の水が使われ、これが油分や粘土を含む排水となる。この排水を再注入水として再利用しており、油分や粘土を除去する必要がある。

現状工程の加圧浮上から粗ろ材ろ過までを膜ろ過に置き換える検討を行った。この工程をセラミック膜ろ過工程に代替することで、工程の簡素化とともに省スペース化が図られ、また工程変更に伴い加圧浮上から総合水池(薬剤反応槽)で使用している凝固剤・スケール剤・殺菌剤などの薬剤の低減ができる利点がある。



第3図 石油精製排水膜ろ過時のファウリング特性

セラミック膜と中空糸を比較した場合、透過流束の大きい条件のセラミック膜の方が安定した運転ができることを示す。

第5表 石油精製排水の水質分析結果

中空糸PVDF膜・セラミック平膜でろ過した時の原水及びろ過水の水質を示す。基準を満たす結果である。

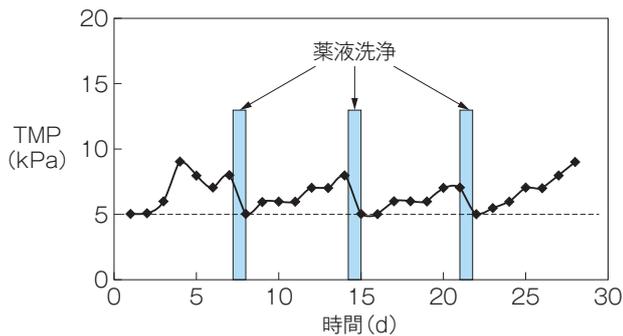
項目	中空糸PVDF	セラミック平膜	基準値*
原水	COD (mg/L)	267~549	—
	Oil (mg/L)	27~57	—
ろ過水	COD (mg/L)	25~29	< 60
	Oil (mg/L)	3.8~4.8	< 10

※汚水総合排出基準(第二类汚染物質最高許容排出濃度)

第6表 セラミック平膜のろ過条件

セラミック平膜の運転条件を示す。

膜種類	セラミック平膜
細孔径	0.1 μ m
透過流束	0.84m ³ /(m ² ·d)
操作条件	ろ過：11min 逆洗：1min
水温	50℃



第4図 油田注入排水膜ろ過時のファウリング特性

薬液洗浄を実施すると初期の特性に戻り、安定した運転が継続できることを示す。

第6表にセラミック平膜のろ過条件を、第4図に油田注入排水膜ろ過時のファウリング特性を、第7表に水質分析結果を示す。表に示す運転条件と1週間周期の薬液洗浄を実施することで、安定運転を確認した。また、水質は膜ろ過によって注入水の最上級基準をクリアしており、注入水再生プロセスへのセラミック膜の適用を確認した。

5 むすび

セラミック平膜は、従来から膜処理が行われてきた分野だけでなく、これまで使用されていなかった分野での利用が可能となった膜であり、新

第7表 油田注入排水の水質分析結果

セラミック平膜でろ過した時の原水及びろ過水の水質を示す。基準を満たす結果である。

項目	原水	ろ過水	基準値*
油分 (mg/L)	20~65	0.1~1.0	<5
浮遊物質 (mg/L)	30~110	0.1~0.9	<1
メジアン粒径 (μ m)	3.5~8.6	0.1~0.7	<1
濁度 (NTU)	150~200	1.0~1.8	—
化学的酸素要求量 (mg/L)	180~267	88~109	—
水素イオン濃度 (pH)	6.8~7.2	7.1	—
水温 (℃)	45~56	50	—
硫酸塩還元菌量 (N/mL)	1200~2000	ND	—

* 碎屑貯水池再注入水の水質基準SY5329-94 A1

たな利用法が期待できる製品である。当社は今後も既存分野だけでなく、新たな特殊分野にも対応できるように製品開発及び用途技術開発を行っていく所存である。

・本論文に記載されている会社名・製品名などは、それぞれの会社の商標又は登録商標である。

《参考文献》

- (1) 本村眞澄：「非在来型化石燃料の現状と展望，火力原子力発電，Vol.63，No.10，2012，pp.95-102
- (2) 畑佐伸英：「その他非在来型資源開発の可能性」，国際問題調査研究，2012，pp.99-118
- (3) 新井喜明：「セラミック平膜を用いた膜分離活性汚泥システム」，水と水技術，2012

《執筆者紹介》



白石英也
Hideya Shiraishi
膜・水処理プラント部
セラミック平膜及び水処理設備の開発に従事