

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 15 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340076

研究課題名(和文) 改質シリコン膜を利用した低圧膜ろ過による有機溶媒含有廃液からの溶媒回収

研究課題名(英文) Solvent recovery using porous polydimethylsiloxane membranes by low-pressure filtration from waste liquid containing organic solvent

研究代表者

清野 竜太郎 (KIYONO, Ryotaro)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：90214915

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：インク廃液など、顔料等の固体微粒子と有機溶媒の懸濁液から、多孔質化したシリコン膜を利用した低圧での膜ろ過により、高純度の有機溶媒を分離・回収するため、シリコン膜の多孔質化が溶媒透過性や固体粒子の分離性能に与える影響を調査した。
膜の多孔質化にともない透過流束が増加し、有機溶媒と微細な固体粒子を7.2wt%含有する有機廃液を供給液とした膜ろ過において、透過量は5 kgm⁻²h⁻¹MPa⁻¹で、ほぼ透明な透過液を回収することができた。

研究成果の概要(英文)：Porous polydimethylsiloxane (PDMS) membranes were prepared using polyethylene glycol (PEG) as pore forming agent. After the PDMS-PEG membranes were prepared, they were immersed in hot water to remove PEG from the membranes to prepare the PDMS porous membranes. The degree of weight swelling of the membranes in toluene increased with an increase in PEG content, indicating the porosity of the membranes increased with PEG content. The solvent permeation across the membranes was measured by low-pressure (0.2-0.3 MPa) driven filtration. Pure toluene and waste organic liquid containing fine solid particle and organic solvent were used as feed solutions. Toluene permeation increased with increasing the PEG content. The solid particle weight concentration in waste organic liquid was 7.2wt%, however, almost pure solvent was obtained by the filtration: the solid particle weight concentration was less than 0.1wt% in permeate.

研究分野：分離工学

キーワード：膜分離 有機溶媒回収 多孔質膜

1. 研究開始当初の背景

塗料、接着剤、インク等には溶剤として揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds, VOCs) が多く使用されている。VOCs が環境中に排出されると大気、水質、土壌汚染などの環境負荷をあたえるとともに、人体への被害を引き起こす場合もある。法律による有機廃液の排出規制が強化され、廃液中の有機溶媒の回収がこれまで以上に重要視されている。そのため、VOCs の発生源である工場や事業所では環境対策への一環として原材料中の有機溶媒を低減させた製品への改良や作業工程と設備の改善への取り組みがなされている。加えて、VOCs 成分の分解 (燃焼) 装置や回収装置の開発も行われている。ただ、これらの設備や装置は大型であったり高価であったりするため、容易に導入出来ない場合が多い。

VOCs の分離回収の一つに膜分離技術がある。膜分離技術は様々な物質の分離回収に広く利用されている技術であり、その有用性も確認されている。分離膜を利用した VOCs の分離回収技術として最近特に注目されてきている膜分離技術が耐溶媒ナノろ過 (SRNF) である。これは、耐溶媒性能を有する分離膜を利用し加圧ろ過により溶媒を回収する技術である。これらの技術では、有機溶媒と親和性の高いポリジメチルシロキサン (PDMS) 膜を用いた研究が多い。しかし、一般に PDMS 膜は緻密な構造を有する膜であるため有機溶媒の透過量が低く、有機溶媒を効率的に透過させることが難しい。現在までに報告されている研究では、高い透過性を達成するため支持体上に薄膜化した PDMS 膜を積層する薄膜複合化や多孔性金属材料と PDMS の複合膜化などが行われているが、それでも供給液に 1 MPa 程度の比較的高い圧力をかける必要がある。高い圧力は膜の厚密化やそれともなう透過性の減少をもたらす。加えて、高い圧力での膜透過にはろ過装置の耐圧化や気密化が求められる。そのため、より低い圧力で有機溶媒を回収できる膜分離手段が望まれている。

2. 研究の目的

低圧でも高い透過性を維持するための他の手法には膜の多孔質化がある。膜を多孔質化することにより比較的低圧でも有機溶媒の高い透過性が期待される。加えて、PDMS の単独多孔質膜では、複合化膜で見られる支持材料との膨潤性の違いによる膜の劣化は起こらない。しかしその一方で、膜の多孔化は分離性能の低下をもたらす恐れがある。また、研究代表者が知る限りでは、多孔質化した PDMS 膜を用いた低圧膜ろ過による溶媒の分離回収に関する研究例はほとんどない。

本研究では、インクや塗料廃液など、顔料等の固体微粒子と有機溶媒の懸濁液から、改質したシリコン膜を利用した低圧 (0.2 ~ 0.3 MPa) での膜ろ過により、高純度の有機

溶媒 (顔料等の固体粒子濃度が 0.5wt%以下) を分離・回収する装置の開発を最終目的として以下の調査、検討を行った。

シリコン膜の多孔質化や複合化が、溶媒透過性や固体粒子の分離性能に与える影響の調査。

大量処理可能な装置化に向けた膜の最適化やモジュール化等の検討。

膜の多孔質化が有機溶媒の透過性や分離性に及ぼす影響を考察する目的で、先ず、PDMS に水溶性のポリエチレングリコールを孔形成剤として加え、膜作製後孔形成剤を温水中で抽出することにより多孔質 PDMS 膜を作製した。作製した膜について、純溶媒や実際にインク工場から排出された有機溶媒と微細な固体粒子を含有する有機廃液を用いて、比較的低い圧力での膜ろ過を行い、溶媒の透過量と分離性能を測定した。

3. 研究の方法

(1) 試薬

ポリジメチルシロキサン (PDMS) 膜の作製には主剤と硬化剤から成る 2 液硬化型 PDMS (SILPOT 184; 東レ・ダウコーニング株式会社) を用いた。主剤と硬化剤はヒドロシリル化反応によって架橋させた。PDMS 主剤の希釈溶媒としては、和光純薬株式会社の試薬特級 *n*-ヘプタンを使用した。多孔質膜の作製に使用した孔形成剤としては平均分子量 200 の和光純薬株式会社の試薬一級ポリエチレングリコール (PEG) を使用した。膜の膨潤度の測定と膜透過測定に使用した溶媒としては、インクの溶剤としても利用される和光純薬株式会社の試薬特級トルエンを使用した。

(2) 膜の作製

PDMS の主剤と希釈剤の *n*-ヘプタンを、主剤と *n*-ヘプタンの重量比が 2 : 1 の割合で加えた。多孔質膜の作製では、この溶液に PEG を、主剤と PEG の重量比が 1 : 0.5, 1 : 1 または 1 : 2 となるよう加えた。比較のため、PEG を加えない PDMS 溶液も作製した。この溶液に PDMS の硬化剤を主剤と硬化剤の重量比が 10 : 1 となるよう加えた。十分均一にした溶液をガラス板上へキャストし、オープン中で 120 °C, 1 h 加熱硬化させた。多孔質膜の作製では、膜中の PEG を除去するために約 50 °C の蒸留水中に 48 h 以上浸漬させた。蒸留水から取り出し、更に 2 h, 120 °C で乾燥させ多孔質膜または緻密膜とした。

(3) 膜特性

膜構造

膜の多孔質化を確認するための膜断面構造の観察には、電界放射型電子顕微鏡 (日立製作所, S-4100) を用いた。十分乾燥した膜試料断面にイオンスパッタ装置 (日立製作所, E-1045) を用いて白金をコーティングし観察用試料を作製した。

膜膨潤度

作製した緻密 PDMS 膜および多孔質 PDMS 膜を正方形に切り取り、一辺の長さ l_d と膜の重量を計測し、これらをそれぞれ乾燥膜の長さ (l_d) と乾燥膜重量 (W_d) とした。その後、膜をトルエン中に浸して 24 h 後に取り出して一辺の長さ l_w と膜の重量を計測し、これらをそれぞれ膨潤膜の長さ (l_w) と乾燥膜重量 (W_w) とした。膜が等方的に膨潤するものとして体積膨潤度 (D_V) を(1)式より、またトルエン吸収前後の重量変化から重量膨潤度 (D_W) を(2)式より算出した。

$$D_V (\%) = (l_w / l_d)^3 \times 100 \quad (1)$$

$$D_W (\%) = (W_w - W_d) / W_d \times 100 \quad (2)$$

(4) 溶媒透過測定

透過測定に使用したデッドエンド型の測定装置を図 1 に示す。供給液としては、膜を通しての溶媒の透過性を検討する目的で純溶媒のトルエンを、また、実用性の観点から実際にインク工場から廃棄された有機溶媒と固体粒子を含有する有機廃液を用いた。有機廃液中の溶媒は、組成は不明だがトルエンを含む数種類の溶媒の混合溶媒である。廃液中の溶媒を蒸発させて観察した透過型顕微鏡画像から、廃液中の固体粒子は数十~200 nm 程度大きさの粒状物質であることを確認した。有機廃液中の固体粒子濃度は 7.2wt% であった。膜は 24 h トルエン中に浸漬させ膨潤したものを用いた。半径数 cm の多数の穴をあけたステンレス板、ろ紙、膜の順に装置へ取り付け O-リングで固定した。有効膜面積は 16.46 cm² であった。供給液量は 60 ml とした。EM 2 タンク式オイルコンプレッサー(株式会社高儀製 AC-200L)を用い、特に言及しない場合は 0.2 MPa で供給液を加圧した。かける圧力は測定中一定に保った。透過量は得られた透過液の重量から求めた。また供給液として有機廃液を用いた場合の透過

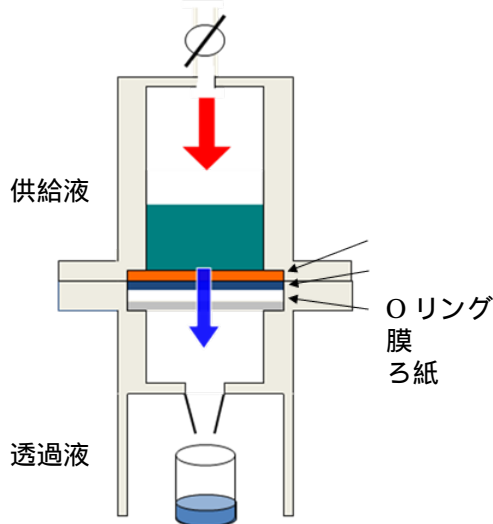


図 1 透過測定装置

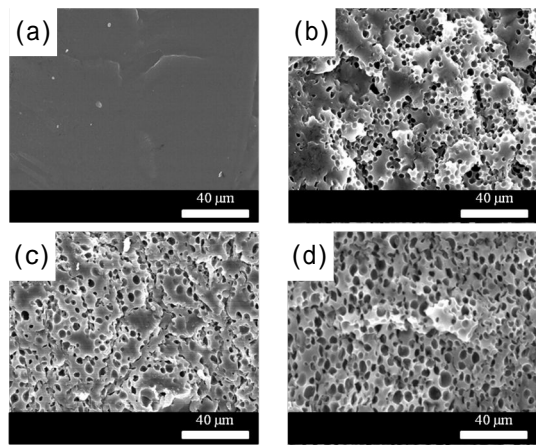


図 2 PDMS 膜の断面 SEM 像 PDMS : PEG = 1:0 (a); 1:0.5 (b); 1:1 (c), 1:2 (d).

液中の固体粒子濃度は、得られた透過液の重量と、その透過液中の溶媒を蒸発させ残った残量物質の重量から算出した。

4. 研究成果

(1) 膜構造

図 2 に作製した膜断面の FE-SEM 像を示した。(a)は PEG を加えずに作製した緻密膜の、(b),(c)および(d)はそれぞれ、PDMS と PEG の重量比が 1 : 0.5, 1 : 1 および 1 : 2 の割合で作製した多孔質膜の断面像である。画像解析により平均孔半径と膜表面に対する孔が占有する孔占有率を求めた。平均孔半径は、PDMS と PEG の重量比が 1 : 0.5, 1 : 1 および 1 : 2 の割合で作製した膜でそれぞれ、0.8, 1.2 および 1.4 μm であった。また、孔占有率はそれぞれの膜で、9.3, 16 および 26% であった。PEG の添加により膜が多孔化し、添加した PEG の量が多いほど多孔質化が促進されることが確認できた。ただ、これらは乾燥状態の膜構造であって、透過測定の際は溶媒で膨潤するため、これらの孔がこのままの大きさで残っているわけではないことを注意する必要がある。膨潤時の孔の大きさやポロシティは現状では測定できていない。

(2) 膜膨潤度

図 3 に体積膨潤度 (D_V) と重量膨潤度 (D_W) を PEG 含量に対して図示した結果を示す。PEG

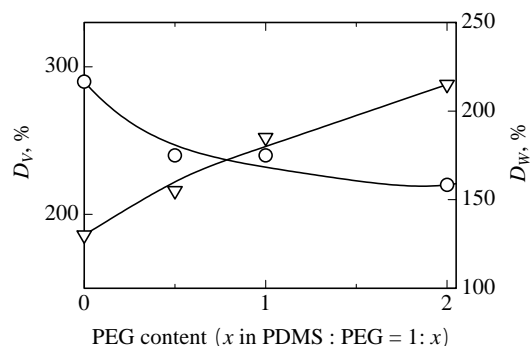


図 3 体積膨潤度と質量膨潤度の PEG 含量依存性。

を添加して作製した多孔質膜の D_v はPEGを添加しない緻密膜と比較して小さくなった。また、PEG添加量増加にともない D_v はほとんど変わらないか、やや減少する傾向を示した。緻密膜では、PDMSが溶媒を吸収し体積が増加する方向にのみ膨潤するのに対し、多孔質膜では、膜内に存在する孔を縮小する方向にも膨潤すると思われる。これにより、緻密膜に比べて多孔質膜の体積膨潤度が小さくなったと思われる。また、膜の多孔性の増加により相対的にPDMS量が減少したため D_v が若干減少する傾向を示したものと考えられる。他方 D_w は体積膨潤度とは異なり、PEG含有量増加とともに増加した。これは、PDMS母体に加えて、孔内にも有機溶媒が入り込んだためではないかと考えられる。膜の多孔質化により膨潤の際の体積変化は抑制できるその一方で、有機溶媒の吸収量は大きくなることわかった。

(3) 溶媒透過測定

膜を通してのトルエンの透過

図4はトルエンを供給液とし、PDMSとPEGの割合が1:0, 1:0.5, 1:1および1:2の膜について、トルエンの透過量を時間に対して図示した結果である。透過量と時間との間には線形関係が得られた。これらの直線の傾きから見積もった単位時間、単位膜面積当たりのトルエン透過量は、PDMS:PEGが1:0, 1:0.5, 1:1および1:2の膜について、それぞれ、0.5, 0.9, 1.0および2.1 $\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ で膜孔形成剤の増加に伴い透過量が増加した。また、緻密膜では、加圧後、透過が観測されるまでに、1.3 h程度かかったのに対し、膜の多孔質化に伴い、この時間が短くなる傾向があることが分かった。PDMSとPEGの割合が1:2の膜については、透過が観測されるまでの時間は10 min程であった。透過が観測されるまでに一定の時間を要したのは、供給液中の溶媒が加圧により膜内を徐々に透過したためではないかと思われる。孔形成剤が多い膜ほど透過までの時間が減少したのは、膜の多孔化により溶媒が膜を透過しやす

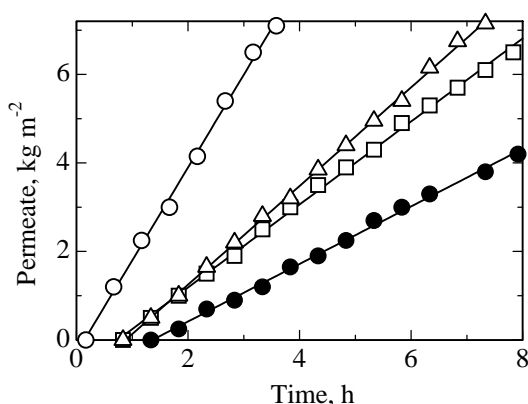


図4 トルエンの透過量と時間の関係
PDMS:PEG = 1:0 (○); 1:0.5 (□); 1:1 (△); 1:2 (◇)

くなったためではないかと考えられる。

膜を通しての有機廃液の透過

図5は、PDMSとPEGの割合が1:2で調製した膜について供給液として有機廃液を用いた際の透過量と、透過液中に含まれていた固体粒子の質量パーセント濃度を、加圧後の時間に対して図示した結果である。透過量と時間との間には線形関係が得られた。直線の傾きから求めた溶媒透過量は $1.0 \text{ kgm}^{-2}\text{h}^{-1}$ で、供給液としてトルエンを用いたときと比較して透過量は1/2程度に減少した。また、透過が観測されるまでの時間は1.5 h程度で供給液としてトルエンを用いたときよりかなり長くなった。これは、使用した装置がデッドエンド型であり、廃液中に含まれる固体粒子が膜表面に堆積し透過性を阻害したためではないかと考えられる。

他方、この時間内では、透過液中に含まれていた固体粒子の濃度は、透過が観測された直後からほとんど変わらず1wt%以下で、供給液の1/10程度であることが確認できた。

有機廃液の透過測定終了後、膜をトルエンで洗浄し、再度測定を行ったところ、図5で示す透過性、分離性とほぼ同様の結果が得られた。

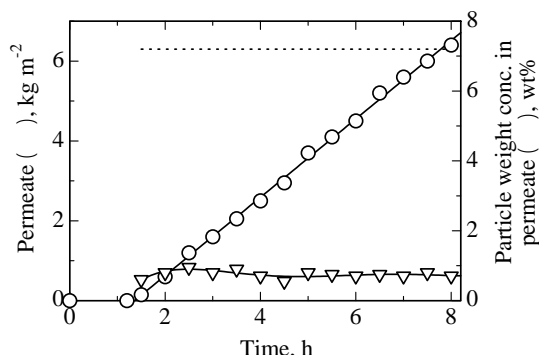


図5 廃液を供給液とした膜ろ過による透過量と透過液中の固体粒子濃度の時間依存性。

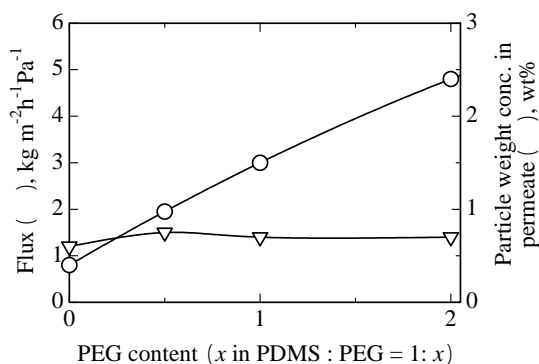


図6 廃液を供給液とした膜ろ過による透過量と透過液中の固体粒子濃度のPEG含量依存性。

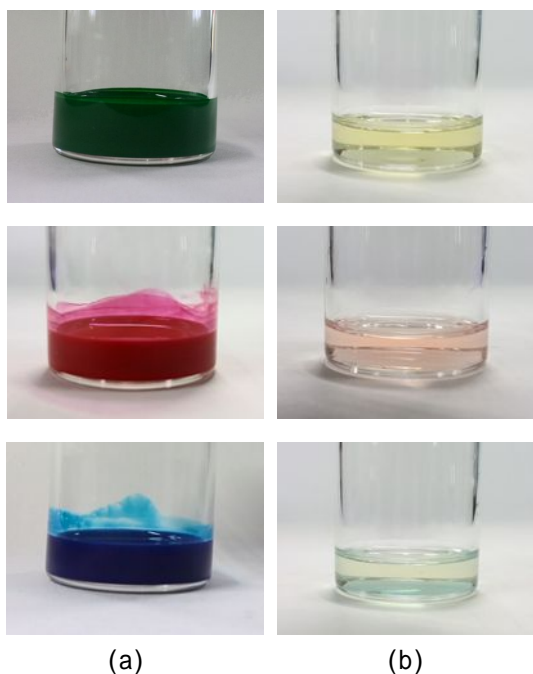


図7 廃液 (a) と (a) をろ過して得られた透過液 (b).

図6は、供給液として有機廃液を用いたときの透過流束と透過液中の固体粒子濃度を膜調製時に添加した PEG の含有量に対して図示した結果である。PEG を含有しない緻密 PDMS 膜では透過量が小さかったため、この膜のみ、供給圧を 0.3 MPa とした。そのため透過流束は、単位供給圧あたりで規格化した。PEG 添加量が増加するとともに透過流束は増加した。緻密膜と PDMS と PEG の割合が 1:2 で調製した膜の透過流束は、それぞれ、0.8 と 4.8 $\text{kgm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{MPa}^{-1}$ で、緻密膜と比較して約 6 倍高い透過流束が得られた。それにもかかわらず、透過液中に含まれていた固体粒子の濃度はどの膜においてもそれほど変わらず、1wt%以下に維持できることが確認された。前述の通り、溶媒による膨潤により多孔質膜であっても膜内の孔は SEM 画像で観測された乾燥した膜の孔より小さくなっていると予想される。多孔度が大きな膜であっても、膨潤により固体粒子を透過させない程度の大きさの孔になったため、透過液中の固体粒子濃度に差がなかったのではないかと考えられる。

図7(a)は、供給液として用いた、上から緑、赤および青色の3種類の有機廃液の外観である。また、(b)は、PDMS と PEG の割合が 1:2 で調製した膜を用い、それぞれの色の有機廃液を膜ろ過して得られた透過液の外観である。供給液がかなり着色しているのに対し、いずれの透過液も若干着色しているもののほぼ透明であった。これは、着色の原因である固体粒子がろ過により除去されたためと思われる。固体粒子濃度が低いことが外観からも確認された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

清野竜太郎、稲垣江美、小谷口貴、長友泰樹、錦織広昌、多孔質ポリジメチルシロキサン膜を利用した低圧膜ろ過による有機溶媒含有廃液からの溶媒回収、環境化学、査読有、Vol. 24、No. 4、2014、pp.113-117、<http://www.j-ec.or.jp/publication/journal/vol24.html#2014N4>

〔学会発表〕(計6件)

松木達、関徳明、清野竜太郎、多孔質シリコーン膜を使用した種類の異なる廃液からの有機溶媒分離、日本膜学会第39年会、2017年5月26-27日、早稲田大学(東京都・新宿区)

大國美奈、高木祐太、磯部太郎、清野竜太郎、ポリジメチルシロキサンとカーボンナノファイバーの緻密および多孔質複合膜の *n*-ヘキサンと水蒸気との分離、日本膜学会第39年会、2017年5月26-27日、早稲田大学(東京都・新宿区)

関徳明、松木達、清野竜太郎、孔形成剤の異なる多孔質ポリジメチルシロキサン膜を用いた低圧膜ろ過による溶媒回収、日本膜学会膜シンポジウム2016、2016年12月1-2日、関西大学(大阪府・吹田市)

R. Kiyono, Y. Takagi, T. Matsuda, Separation of volatile organic compounds/water vapor using polydimethylsiloxane-carbon nanofiber composite membranes, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society, 2016, 7/26-29, Nara Kasugano International Forum IRAKA, Nara, Japan

R. Kiyono, N. Seki, E. Inagaki, Solvent recovery using porous polydimethylsiloxane membranes by low-pressure filtration from waste liquid containing organic solvent, The 10th Conference of Aseanian Membrane Society, 2016, 7/26-29, Nara Kasugano International Forum IRAKA, Nara, Japan

関徳明、長友泰樹、清野竜太郎、多孔質ポリジメチルシロキサン膜を利用した低圧膜ろ過による有機廃液からの溶媒回収、膜シンポジウム2015、151、2015年11月25-26日、神戸大学(兵庫県・神戸市)

〔図書〕(計1件)

清野竜太郎 他、濾過スケールアップの正しい進め方と成功事例集、技術情報協会、2014、pp.417-420

6. 研究組織

(1)研究代表者

清野 竜太郎 (KIYONO, Ryotaro)

信州大学・学術研究院工学系・准教授

研究者番号：90214915