イソプロピルアルコール水溶液の逆浸透濃縮

大 矢 晴 彦・多 賀 純 一*

根 岸 洋 一

横浜国立大学工学部 化学工学科†

イソプロピルアルコール水溶液の逆浸透濃縮実験を酢酸セルロース膜 (CA), 複合膜として PEC 膜および NS-100 膜を用いて行った。イソプロピルアルコール濃度, 1, 2.5, 5, 10, 15 wt% の水溶液を圧力 2, 4, 6 MPa 下で分離率および透過流束の測定を行った。低濃度, 高圧力の条件下で最大の分離率, 透過流束の値が得られる。CA, PEC そして NS-100 についてそれぞれ (約 60%, $0.3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), (99.6, 0.25), (99, 0.3) なる値が得られた。

Spiegler-Kedem の輸送方程式に基づいて実験データの解析を行った。反射係数 σ の値は CA については 0.64, PEC および NS-100 については 1.0 であった。溶質透過係数 ω の平均値は, CA については $3.82 \times 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$, PEC については 1.14×10^{-11} , NS-100 については 2.36×10^{-11} であった。溶液の透過係数 J_0 は次式により表される。

$$J_0 = L_p^0 \exp(-\alpha \Delta P - \beta \pi(C_2)) (\Delta p - \sigma \Delta \pi)$$

β の値は CA, PEC, NS-100 においてそれぞれ 0.235, 0.344, 0.441 であった。溶液透過流束の予測値と実測値の合致は良好であるが, 分離率については高濃度において余りよくなかった。

緒 言

逆浸透法は Loeb と Sourirajan による酢酸セルロース非対称膜 (以下 CA 膜と略す) の発明以来, 水溶液中の無機溶質の除去に広く利用されるようになっていく。2 回にわたる石油価格の暴騰を契機として工業プロセスの省エネルギー志向が進み膜分離法が注目を集めてきている。化学工業においてエネルギーを多量に消費する蒸留プロセスの膜分離法による代替の可能性についての期待が高まっている。著者らはこのような観点より, エチルアルコール水溶液の逆浸透濃縮についての研究を行い報告を行った^{13,14)}。今回, エチルアルコールより炭素数一つ多いイソプロピルアルコール水溶液の逆浸透濃縮実験を行ったのでここに報告する。

イソプロピルアルコール水溶液の逆浸透分離については数多くの報告がなされている。Sourirajan¹⁵⁾ は CA 膜を用いて, 10.3 MPa の圧力下に 0.5 M の溶液を処理し 37.4% の分離率をえている。Duvel ら²⁾ は 1970 年 9 月シカゴで開催されたアメリカ化学会の研究発表会で, 同じく CA 膜を用い, 4.14 MPa の圧力下に 0.01 M の溶液を処理し約 60% の分離率をえている。Matsuura ら¹³⁾ は 1.72 MPa の加圧下に 100 mg/l の溶液を CA 膜で処理し 43% の分離率をえ, 芳香族ポリアミド膜で処理したときには 72% の分離率¹¹⁾をえている。Fang と Chian³⁾ は NS-100 膜を用い, 4.14 MPa

の圧力下に 0.01 から 0.001 M の溶液を処理し 85~88% の分離率をえている。また, 彼ら³⁾ は同様の条件下に, 種々の膜を用いて処理を行い, NS-200 膜が最も高い分離率 95% を示し, CA 膜は 40~60% の分離率であったと報告している。

上記のように, Sourirajan の報告¹⁵⁾ 以外はすべて低濃度で実験を行った結果であり, その研究目的が廃水処理への適用可能性の探究にあったと推定できる。

1. 実 験

1・1 装置

エチルアルコール水溶液の逆浸透濃縮実験¹³⁾に供した有効膜面積 8.45 cm^2 の逆浸透セル 5 個よりなる逆浸透テスト装置を恒温室に設置して用いた。溶液の温度は $25^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ に保った。微生物による汚染を避けるために, 減圧弁通過後の液を全量 $1 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターを用いて濾過し, 循環使用した。貯液タンクは水で飽和した窒素により常時パージを行い, 溶液中の残存酸素を減少させる処理を行った。

1・2 膜

酢酸セルロース膜と複合膜を用いた。CA 膜は Manjikian¹⁰⁾ の標準処法により製膜したもので, 使用前に 87°C で 10 分間の熱水処理を行った。複合膜としては, 東レエンジ (株) よりの試供品である PEC-1000 膜⁹⁾ および NS-100 膜を用いた。NS-100 膜は Cadotte ら¹⁾ の手法により製膜した。基礎膜となるポリスルホン は Rozelle ら¹⁵⁾ の手法を用いた自家製のものを用い

* 〒240 横浜市長土ヶ谷区常盤台 156

• 東芝 (株)

Table 1 Change of reverse osmosis membrane characteristics

Membrane (Abbr)	Time Elapsed [h]	Pure water permeability coefficient [mol·Pa ⁻¹ m ⁻² s ⁻¹]	Salt* rejection [%]	(D _{AM} /Kδ) _{NaCl} [cm·s ⁻¹]
Cellulose	0	5.25 × 10 ⁻⁸	98.3	5.45 × 10 ⁻⁸
Acetate (CA)	80	5.05	98.1	6.07
	463	5.08	97.5	8.10
	678	5.11	97.9	6.68
	801	5.39	97.3	8.73
	883	4.41	95.4	13.2
Composite (PEC)	0	3.36	99.8	0.587
	80	3.36	99.8	0.506
	463	3.20	99.8	0.416
	678	4.80	99.9	0.530
	801	4.40	99.8	0.581
	883	5.24	99.7	1.06
Composite (NS-100)	0	4.86	99.4	2.01
	80	4.75	99.3	2.34
	463	5.02	99.4	2.10
	678	6.28	99.4	2.65
	801	5.85	99.3	2.84
	883	5.94	99.1	3.59

* Test conditions: concentration of sodium chloride 3.4–3.6 × 10³ mg/l, operating pressure 3.92 MPa.

た。

逆浸透膜は、圧密化・加水分解などの作用により、透過流束の低下や分離率の低下を生じることが知られている。そこで、おのおのの膜は最初 3.9 MPa の圧力下における、純水透過テストおよび約 3 500 mg/l の塩化ナトリウム水溶液を用いた逆浸透分離テストを行った。実験の途中においても時々同様のテストを行い、膜の透過特性の変化を監視した。その結果を Table 1 に示した。また変化が著しいときには、0.5% シュウ酸水溶液を用いて約 1 時間洗浄を行った。

1.3 イソプロピルアルコール

イソプロピルアルコールは試薬 1 級品をそのまま使用した。微生物による腐敗を避けるために、実験に供した水溶液はすべて逆浸透過水を用いた。また同一水溶液の使用は 1 週間以内とした。

1.4 分析

水溶液中のイソプロピルアルコールの分析は、5～10 wt% 以下の低濃度については全有機炭素分析装置（東芝ベックマン製 102 型）を用いた。その場合希釈に用いた水のブランク値を充分考慮した。高濃度についてはアッペの屈折計を用いて、15°C における屈折率を測定してあらかじめ作成しておいた検量線より濃度を求めた。5～10 wt% の範囲においては、両方法を兼用した。両者による値はよく一致した。

2. 実験結果

2.1 CA 膜

CA 膜を用いたイソプロピルアルコール水溶液の逆浸

Fig. 1 Solute separation and product flux with operating pressures for cellulose acetate membrane. Solid lines for calculated J_v and R_{app} using Eqs. (3), (5') and (7)

透処理実験結果を Fig. 1 に示す。分離率の最大値は 60% 程度であり、濃度の増加および操作圧力の低下に伴い、急激に減少する。透過流束については、ほぼ操作圧力に比例して増大し、濃度の増加による減少傾向はそれほど大きくない。

2.2 PEC 膜

PEC 膜を用いた場合の結果を Fig. 2 に示した。フィード中のイソプロピルアルコール濃度 7 wt% までは 99% 以上の分離率を示している。しかし 10 wt% をこえると分離率は急激に悪化する傾向を示す。もっとも、15 wt%, 7.85 MPa で 94% の分離率を示しており、高圧運転では、高分離率が確保されよう。透過流束は、低濃度においては、操作圧力にほぼ比例して増加している。しかし、操作圧力 1.96 MPa では、既に 5 wt% で、実質的な透過流束はなくなってしまう。また、より高圧運転においても、透過流束は、濃度の増加に伴い、急激に減少する傾向を示す。

2.3 NS-100 膜

NS-100 膜を用いた場合の結果を Fig. 3 に示した。操作圧力 5.88 および 3.92 MPa においては 7 wt% まで 95% 以上の分離率を示している。また 15 wt% でも 80% 以上の分離率を示している。低濃度より中濃度における分離率が高くなる傾向がみられる。透過流束は、

Fig. 2 Solute separation and product flux with operating pressures for composite membrane (PEC). Solid lines for calculated J_v and R_{app} using Eqs. (3), (5)' and (6)

低濃度域においては PEC 膜より大きな値を示すが、濃度の低下に伴い、急激に減少する傾向を示す。

3. 解析方法および結果

3.1 イソプロピルアルコール水溶液の諸物性値

密度 ρ と粘度 η の値は Herskovits ら⁴⁾ のデータおよび Int. Crit. Table⁵⁾ の値を用いた。拡散係数 $\mathfrak{D}$ の値は Johnson ら⁶⁾ によるデータを用いて、次式により、各温度・濃度に対し補間を行い使用した。

$$\mathfrak{D}(T) = \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{\eta_{T_0}}{\eta_T} \right) \mathfrak{D}_{T_0} \quad (1)$$

浸透圧の値は、エチルアルコール水溶液に関する報告¹⁴⁾に基づき、次式により推算した。活量 a_w のデータは平田ら¹⁵⁾によった。計算値を Table 2 に示した。

$$\pi(T) = \frac{RT}{\bar{v}_w} \ln a_w \quad (2)$$

3.2 輸送方程式

膜面上に形成される濃度分極現象は、次式によって表現できることが知られている⁸⁾。

$$\frac{c_2 - c_3}{c_3 - c_1} = \exp \left(\frac{J_v}{ck} \right) \quad (3)$$

ここに、物質移動係数 k は Kimura-Sourirajan⁸⁾ が、この実験に供した逆浸透セルとはほぼ相似のそれについて求めた値を用いた次の相関式¹⁴⁾より求めた。

$$N_{Sh} = 1.77 N_{Re}^{0.734} N_{Sc}^{0.33} \quad (4)$$

輸送方程式としては、Spiegler と Kedem¹⁷⁾ により提唱された非可逆過程の熱力学に基づく膜透過機構によっ

Fig. 3 Solute separation and product flux with operating pressures for composite membrane (NS-100). Solid lines for calculated J_v and R_{app} using Eqs. (3), (5)' and (6)

Table 2 Osmotic pressures of aqueous iso-Propyl alcohol solutions, estimated by the Eq. (2)

Con. of iso-Propyl Alcohol [wt %]	[mol. fract.]	π [MPa] at 25°C
2	$.608 \times 10^{-2}$	.794
4	1.233	1.533
6	1.877	2.225
8	2.540	2.873
10	3.222	3.482
12	3.926	4.055
14	4.651	4.603
16	5.400	5.126
18	6.172	5.631
20	6.970	6.134

て解析を行う。このモデルによれば、溶液および溶質の透過流束 J_v , J_s はそれぞれ次式により表される。

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (5)$$

$$J_s = \omega \Delta \pi + (1 - \sigma) J_v \bar{c} \quad (6)$$

彼らは、上式を、膜の微小区間に適用し、かつ膜全体について積分を行い、真の分離率 R_{int} について次式を得ている。

$$R_{int} = \frac{c_2 - c_3}{c_2} = \frac{\sigma(1 - F)}{1 - \sigma F} \quad (7)$$

ここに

$$F = \exp \left(- \frac{(1 - \sigma) J_v}{P} \right) \quad (8)$$

$$P = RT \omega \quad (9)$$

3.3 解析方法

3.1 で求めた諸物性値を用いて、Eq. (4) により物

Fig. 4 Estimation of reflexion coefficient by extrapolating to infinite permeation flux. Symbols are same as in Figs. 1, 2 and 3

Fig. 6 Dependency of hydraulic permeability constants on solute concentration on the membrane or on the osmotic pressure

質移動係数を求める。Eq. (3) を用いて、高圧側膜面上の濃度 c_2 を算出する。Eq. (7) を用いて、真の分離率 R_{int} を求める。Table 2 より $\Delta\pi = \pi(c_2) - \pi(c_3)$ を求める。これらの値を用いてまず σ を決定し、 L_p および ω を求める。

3・4 σ の値

Kimura⁷⁾ によれば、Eq. (7) は $J_v \rightarrow \infty$ とすれば、真の分離率 R_{int} は σ に収斂する。Fig. 4 に $1/J_v$ と R_{int} の関係を示してある。この図より、Eqs. (7), (8) を用いてカーブフィッティング法により、 σ の推定を行った。その結果、PEC 膜、NS 膜については $\sigma \approx 1.0$ 、CA 膜については $\sigma = 0.64$ $\omega = 3.82 \times 10^{-10}$ mol/(m²·Pa·s) なる値を得た。

3・5 L_p の値

得られた値を、操作圧力 ΔP 、透過流束 J_v および $\Delta\pi$ の計算値を用いて Eq. (5) より L_p を算出する。 L_p の

Fig. 5 Dependency of hydraulic permeability constant on operating pressure and concentration. (a) for CA, (b) for PEC, (c) for NS-100. Symbols are same as in Figs. 1, 2 and 3

値を各 ΔP に対してプロットして得られたのが Fig. 5 である。図より複合膜では、低濃度域において弱い正の相関があるように見受けられる。しかし、データがバラツキしており正確な相関係数をうることはできない。そこで、それぞれの濃度におけるデータの平均値を L_p^0 の値として、図中に実線で示した。 L_p^0 の値は図より明らかに強い濃度依存性を示している。

そこで、 L_p^0 と膜面上の溶液の浸透圧 $\pi(c_2)$ との関係を求める Fig. 6 のような図が得られる。

つまり、 L_p は膜面上の溶液の浸透圧の強い関数であり、また操作圧の弱い関数である。その関数形は次式によって表される。

$$L_p = L_p^0 \exp\{-\alpha \Delta P - \beta \pi(c_2)\} \quad (10)$$

Table 3 に、各膜の β の値を示した。

3・6 ω の値

NS-100 膜および PEC 膜について、 J_s の実測値と σ の推定値 1.0 を用い、Eq. (6) より ω の値を計算したその結果を膜面上の濃度に対してプロットしたのが Fig. 7 である。PEC 膜は高濃度域において、NS-100 膜は低濃度域において、 ω の値が急増する傾向を示している。

Table 3 Membrane constants adopted for estimation of J_v and R_{app}

Membrane	σ [—]	ω [mol·m ⁻² Pa ⁻¹ s ⁻¹]	L_p^0 [mol·m ⁻² Pa ⁻¹ s ⁻¹]	α [MPa ⁻¹]	β [MPa ⁻¹]
CA	0.64	3.82×10^{-10}	4.85×10^{-8}	0	0.235
PEC	1.0	0.114	5.67	0	0.344
NS-100	1.0	0.236	5.83	0	0.441

4. 考 察

4・1 予測値

以上の解析によって得られた結果を用いて、透過流束 J_v および分離率 R_{app} の予測値の計算を行い、Figs. 1～3 に実線に合わせ示した。用いた数値は Table 3 のとおりである。

CA, PEC, NS-100 膜ともに、透過流束に関する予測値は実験データとよく一致している。分離率に関する予測に関しては、NS-100 膜については大変良好な合致を示している。しかし、CA, PEC 膜ともに高濃度における合致はよくない。この原因は PEC 膜については Fig. 7 に示すように、溶質透過係数 ω が急増したためと思われる。CA 膜も PEC 膜と同様の傾向にあるものと思われる。

4・2 β

溶液透過係数 L_p^0 の浸透圧依存性 β は、CA, PEC NS-100 膜の順に増大している。浸透圧依存性はイソプロピルアルコールの濃度の増加に伴いバルク溶液中の水の活量が減少し、これと平衡にある膜内の水の活量も減少するために膜の膨潤圧が減少し、膜の高分子マトリックスが縮小することを示唆している。

つまり、 β の値が大きいくほど、膜を形成している高分子鎖と水との相互作用が著しいことを意味している。 β の値が小さい膜では、逆に溶質との相互作用が大きくなると推測することができる。 β の値が最も小さい CA 膜は、他の二つの膜の 20～30 倍の ω の値を示している。また高濃度において、イソプロピルアルコールが高分子マトリックスの内部に浸入して、マトリックスの膨潤にあづかり始めて ω の値を増大させているものと思われる。

一方、 β の値が最も大きい NS-100 膜では、低濃度領域において、 ω の値が大きくなっており、濃度の増大に伴い、 ω の値が減少しており、明らかに膜を形成する高分子マトリックスが縮小することによる溶質透過の低下を示している。

結 言

- 1) 酢酸セルロース膜を用いるイソプロピルアルコール水溶液の逆浸透濃縮の実用性はない。
- 2) 複合膜 PEC 膜および NS-100 膜によるイソプロ

Fig. 7 Dependency of solute permeability constants on solute concentration on the surface of membrane. Symbols are same as in Figs. 2 and 3

ピルアルコールの濃縮は 10～15% 程度まで可能と考えられる。それ以上では膜の劣化の可能性が存在する。

3) CA 膜の示す反射係数は 0.64 であり、PEC 膜および NS-100 膜のそれは 1.0 と見なせる。

4) 膜透過現象は Eqs. (3), (5)', (6) によって表される。

$$J_v = L_p^0 \exp\{-\alpha \Delta P - \beta \pi(c_2)(\Delta P - \sigma \Delta \pi)\} \quad (5)'$$

これらの式に得られた諸膜定数、および物質移動係数を代入して得られる。 J_v の値は実測値とよく一致する。しかし分離率 R_{app} については高濃度を除いてよく一致する。

【謝 辞】 PEC 膜をご提供頂いた東レエンジニアリング株に感謝する。

Nomenclature

a_w	= activity of water in solution	[—]
c	= molar density	[mol·m ⁻³]
c_1, c_2, c_3	= molar concentration	[mol·m ⁻³]
J	= molar flux	[mol·m ⁻² ·s ⁻¹]
k	= mass transfer coefficient	[cm·s ⁻¹]
L_p	= Hydraulic permeability	[mol·m ⁻² MPa ⁻¹ s ⁻¹] or [mol·m ⁻² Pa ⁻¹ s ⁻¹]
L_p^0	= L_p at zero pressure difference	
N_{Re}	= ud/ν	[—]
N_{Sc}	= $\nu/\mathcal{D}$	[—]
N_{Sh}	= $kd/\mathcal{D}$	[—]
P	= pressure	[MPa]
R	= gas constant	[J·mol ⁻¹ K ⁻¹]

R_{app}	= separation $(c_1 - c_8)/c_1$	[—]
R_{int}	= separation $(c_2 - c_8)/c_2$	[—]
T	= temperature	[K, °C]
u	= velocity of solution parallel to membrane	[cm·s ⁻¹]
$\bar{v}_w$	= partial molar volume of water	[cm ³ ·mol ⁻¹]
$\mathcal{D}$	= diffusivity of iso-propyl alcohol in water	[cm ² ·s ⁻¹]
α	= pressure induced compaction coefficient	[MPa ⁻¹]
β	= solute induced compaction coefficient	[MPa ⁻¹]
Δ	= difference	
η	= viscosity	[Pa·s]
ν	= kinematic viscosity	[cm ² ·s ⁻¹]
π	= osmotic pressure	[MPa]
ρ	= density	[kg·m ⁻³]
ω	= solute permeability coefficient	[mol·m ⁻² MPa ⁻¹ s ⁻¹]

<Superscript>

— = average

<Subscripts>

s = solute

T = at a temperature

T_0 = at a designated temperature

v = solution

w = water

1 = bulk solution

2 = membrane solution interface

3 = permeate

Literature cited

- 1) Cadotte, J. E. and L. T. Rozelle: *OSW R&DP Rept.*, 927 (1972)
- 2) Duvel Jr., W. A. T. Helfgott and E. J. Genetelli: "Removal of organics from waste water by reverse osmosis" presented before the Division of Water, Air and Water Chemistry of American Chemical Society, Chicago Illinois, Sept. 13-18 (1970), *JWPCF*, 47, 57 (1975)
- 3) Fang, H. H. P. and E. S. K. Chian: *J. Appl. Polymer Sci.*, 19, 1347 (1975), *Environ. Sci. Tech.*, 10, 364 (1976)
- 4) Herskovits, T. T. and T. M. Kelly: *J. Phys. Chem.*, 77, 381 (1973)
- 5) Int. Crit. Table: 3, 120 (1928), 7, 215 (1930)
- 6) Johnson, P. A. and A. L. Babb: *Chem. Rev.*, 56, 387 (1956)
- 7) Kimura, S.: Proc. Intern. Symp. Fresh Water from the Sea, vol. 4, 197 (1973)
- 8) Kimura, S. and S. Sourirajan: *AIChE J.*, 13, 497 (1967)
- 9) Kurihara, M., N. Kanamaru, N. Harumiya, Y. Yoshimura and S. Hagiwara, 4th Intern. Symp. Desal. Environ. Ass., vol. 3, 13 (1979), Nice, France, Oct. 22-27
- 10) Manjikian, S.: *IEC PRD*, 6, 23 (1967)
- 11) Matsuura, T., P. Blais, J. M. Dickson and S. Sourirajan: *J. Appl. polymer Sci.*, 18, 3671 (1974)
- 12) Matsuura, T., and S. Sourirajan: *ibid*, 15, 2905 (1971)
- 13) Ohya, H., E. Kazama, Y. Negishi, Y. Urayama and H. Kitazato: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 7, 372 (1981)
- 14) Ohya, H., E. Kazama and Y. Negishi: *ibid*, 8, 144 (1982)
- 15) Rozelle, L. T., J. E. Cadotte, R. D. Corneliusen and E. E. Erickson: *OSW R&DP Rept.*, No. 359 (1968)
- 16) Sourirajan, S.: *IEC PRD*, 4, 201 (1965)
- 17) Spiegler, K. S. and O. Kedem: *Desalination*, 1, 113 (1966)
- 18) Hirata, M., S. Ohe and K. Nagahama, "Vapor-Liquid Equilibria Data Computed by a Electrical Computer", Kodansha-Scientific pp. 557 (1975)

(1982年6月23日受理)

Reverse Osmotic Concentration of Aqueous Isopropyl Alcohol Solutions

Haruhiko Ohya, Junichi Taga* and Yoichi Negishi

Dept. of Chem. Eng., Yokohama Natl. Univ., Yokohama 240

Reverse osmotic concentration of aqueous iso-propyl alcohol solutions was carried out using cellulose acetate membrane (CA) and composite membranes (PEC and NS-100). Separation of isopropyl alcohol and flux through the membranes were measured under the following conditions: concentration of isopropyl alcohol: 1, 2.5, 5, 10 and 15 wt%, operating pressures: 2, 4 and 6 MPa. The most favorable separation and flux obtained under the conditions of lower concentration and higher operating pressure were (ca. 60, 0.3), (99.6, 0.25), and (99, 0.3) (% , mol·m⁻²·s⁻¹) for CA, PEC and NS-100, respectively.

An analysis has been made of the data by the Spiegler-Kedem transport model. The values of reflection coefficient σ were 0.64, 1.0 and 1.0 for CA, PEC and NS-100, respectively. The values of solute permeability w were 3.82×10^{-10} , 1.14×10^{-11} and 2.36×10^{-11} mol/(m²Pa·s) for CA, PEC and NS-100, respectively. Flux is expressed as follows:

$$J_v = L_p^0 \exp(-\alpha \Delta p - \beta \pi(c_2))(\Delta p - \Delta \sigma \pi)$$

where βs are 0.325, 0.344 and 0.441 for CA, PEC and NS-100, respectively.

Calculated permeation flux coincides well with measured data but calculated separations do not in the region of higher concentration.

* Toshiba Co. Ltd.