酢酸水溶液の逆浸透濃縮

長 田 武・馬 場 康 夫・小 村 秋 夫

東レエンジニアリング(株) 〒530 大阪市北区中之島3の4の18

石 津 義 男・大 矢 晴 彦

横浜国立大学工学部化学工学科 〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156

Reverse Osmotic Concentration of Acetic Acid Solutions

Takeshi Osada, Yasuo Baba and Akio Komura

Toray Engineering Co. Ltd., Nakanoshima 3-chome, Osaka, 530

Yoshio Ishizu and Haruhiko Ohya

Department of Chemical Engineering, Yokohama Natl. Univ., Hodogayaku, Yokohama 240

(Received Jan. 28, 1984)

Reverse osmotic concentration of aqueous acetic acid solution was carried out using composite membrane PEC-1000 supplied from Toray Co. Ltd. Separation of acetic acid and flux through the membrane were measured under the following conditions: concentration of acetic acid ; 1.8, 2.5, 5, 1, 9.9 and 14.4 wt%, operating pressures; 2.9, 3.9, 5.5, and 6.9 MPa. Measured separation were around 85% at lower solute concentration, but less than 75% at higher solute concentration and medium operating pressure.

An analysis of the data with Spiegler-Kedem's transport model shows that the values of reflection coefficient σ , solute and hydraulic permeabilities ω and L_p were 1.0, 1.31×10^{-11} and 0.93×10^{-7} mol./($\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$), respectively.

Energy and membrane area required were calculated to concentrate dilute acetic acid solutions by reverse osmosis. The energy per one kilogram of the concentrated acetic acid is proportional to the operating pressure and slightly depends on final concentration and concentration polarization, and found 0.1 to 0.30 KWh per kg by to concentrate up to 13.0 wt% from 1.3 wt%. The membrane area is inversely proportional to the operating pressure and found 0.07, 0.10 and $0.23 \text{ m}^2/(\text{kg acetic acid/day})$, for 10, 8, 5 MPa at no concentration polarization to concentrate upto 13.0 wt%. The membrane area is strongly dependent on concentration polarization.

Key words: Acetic acid, Reverse osmosis, Composite membrane, Membrane constants

緒 言

酢酸は、酢酸繊維素、酢酸ビニルなど種々の化学品および医薬品の製造原料に広く利用されている。また、繊維加工および染色にも用いられている。それらの製造工場の廃水中に含まれる稀薄酢酸の処理は、現在、活性汚泥法¹⁾が主流である。その他、活性炭吸着法²⁾が試みられ

ている。

最近、分画分子量が50前後の逆浸透膜が開発されている。この膜を用いて逆浸透濃縮法による酢酸の回収が可能となれば省エネであり、しかも資源の再利用ができ大変画期的となろう。

逆浸透法による酢酸水溶液の分離に関する研究は、古くから行われている。Matsuura, Sourirajan^{3,4)}は、酢

Table 1 Change of Membrane Characteristics

	salt separation [%]	flux [mol/(m ² .s)]
before HAc exp.	99.92	0.231
after HAc exp.	99.91	0.231

Test Condition: 25°C, conc. of NaCl 3.5wt%,

Operating Pressure 5.5Mpa

酸セルロース膜を用いて操作圧力 250psig, 濃度 0.0006~0.0008gmol/l で酸解離定数 pK_a と分離率の関係を示した. Dickson ら⁵⁾は芳香族ポリアミド膜を用いて操作圧力 250psig, 濃度 0.0009~0.004gmol/l で pK_a と分離率の関係を示した. FangとChian⁶⁾は芳香族ポリアミド, 架橋ポリエチレンイミンなどの種々の膜を用いて操作圧力 600psig, 濃度 5000mg/l で膜の分離率などを検討した.

しかしながらこれまでの研究では十分な分離率は得られず, 低濃度範囲のものでしか行われていない. 筆者らは複合膜 PEC-1000膜を用いて, 高濃度範囲 (1.8~14.4 wt%) における酢酸の逆浸透濃縮を行ったので報告する.

1. 実験

1.1 装置

1,2 エタンジオールの分離実験⁷⁾ で用いた装置と同じもので実験を行った. すなわち, 有効膜面積 32.15cm² の逆浸透セル 3 個より成る平膜テスト装置を用いた. 逆浸透供給液タンク内の温度は 25°C±1°C に保った. また, 窒素ガスを通すことで, 溶液中の溶存酸素量を 1 mg/l 以下に保った. さらに, 微生物による汚染を避けるため, 高圧ポンプのフィードを 5 μ m カートリッジフィルターに通した. なお, 循環液流量は 6l/min であった.

1.2 膜

実験に供した膜は, 東レ(株)製の PEC-1000 膜である. 酢酸水溶液の実験を開始する前と後で 3.5wt% 食塩水で逆浸透実験を行い, 塩の分離テストを行った. その結果を Table 1 に示した.

1.3 試薬および分析

酢酸は, 市販特級品 (純度 99% 以上) をそのまま用いた. また, 実験に供した水は, すべて逆浸透膜透過水を用いた. 低濃度水溶液 (透過水) の酢酸濃度は TOC 法により, 高濃度水溶液 (供給液) の酢酸濃度は屈折率法 (25°C) によって求めた. 同一条件下でのサンプリングは操作時間が 2 時間以上経過したものについて行った.

(a)

(b)

Fig. 1 Experimental data comparing with the calculated solution permeation flux J_v and solute separation R_{app} , using Equation (2), (3), (4)' and (5)'

2. 実験結果および解析

2.1 逆浸透実験

酢酸水溶液の逆浸透実験結果を Fig. 1 に示した. 分離率は, 操作圧力の低下に伴い減少する. 濃度が増加するほどこの傾向は著しくなる. 2.5wt% 6.9MPa では

91%以上あった分離率は, 9.9wt% 3.9MPa では72%まで低下する.

透過流束は, 酢酸の各濃度レベルで圧力にほぼ比例して増加している. また, 濃度の増加に伴い急激に減少し, 9.9wt% では操作圧力 2.5MPa, 14.4wt% では 3.5MPa で実質的に透過流束はなくなる.

2. 2 酢酸水溶液の諸物性値

25°C における酢酸水溶液の密度および粘度は, Int. crit. table⁹⁾ のデータを用いた.

酢酸の水中の拡散係数は, Int. crit. table⁹⁾ のデータを基に各濃度への推算を次式により行った.

$$\mathfrak{D}_{\text{HAc-H}_2\text{O}}(T) = \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{\eta_{T_0}}{\eta_T} \right) (\mathfrak{D}_{\text{HAc-H}_2\text{O}})_{T_0} \quad (1)$$

浸透圧の値は, Van't Hoff の式を用いて 推算した. なお, 平田らのデータ¹⁰⁾に基づいた Wilson パラメータでの活量係数の値は, 25°C 本実験濃度範囲でほとんど 1 に一致している.

2. 3 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¹¹⁾.

$$\frac{C_2 - C_3}{C_1 - C_3} = \exp\left(\frac{J'_v}{k}\right) \quad (2)$$

ここで, 濃度 C_1 , C_3 および透過流束 J'_v は実測値であり, 物質移動係数 k は次式より求めることができる¹²⁾.

$$N_{\text{Sh}} = 3.07 N_{\text{Re}}^{0.404} \cdot N_{\text{Sc}}^{0.33} \quad (3)$$

したがって, 膜面上の濃度 C_2 を Eq. (2) によって算出することができる.

輸送方程式としては Spiegler と Kedem によって提唱された非可逆過程の熱力学に基づく膜透過機構¹³⁾を採用する. このモデルによれば, 溶液および溶質の透過流束 J'_v および J_s は, 各々次式によって表わされる.

$$J'_v = L'_p(\Delta p - \sigma \Delta \pi) \quad (4)$$

$$J_v = L_p(\Delta p - \sigma \Delta \pi) \quad (4')$$

$$J_s = \omega \Delta \pi + (1 - \sigma) J'_v \bar{C} \quad (5)$$

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.

$$R_{\text{int}} = \frac{C_2 - C_3}{C_2} = \frac{\sigma(1 - F)}{1 - \sigma F} \quad (6)$$

ここに,

Fig. 2 Estimation of reflection coefficient by extrapolating intrinsic separation to the infinite permeation flux, using Eq. (6) and (7). Symbols are same as on Fig. 1.

Fig. 3 Dependency of hydraulic permeability constants on operating pressures. Symbols are same as on Fig. 1.

$$F = \exp\left\{-\frac{(1 - \sigma) J'_v}{P}\right\} \quad (7)$$

$$P = RT\omega \quad (8)$$

すなわち, $J'_v \rightarrow \infty$ とすれば Eq. (7) より $F \rightarrow 0$ となり, Eq. (6) より $R_{\text{int}} \rightarrow \sigma$ となって反射係数を求めることができる.

2. 4 σ , L_p , ω

真の分離率 R_{int} と透過流束の逆数 $1/J'_v$ をプロット

Fig. 4 Dependency of the solute permeability constants on solute concentration on the surface of membrane. Symbols are same as on Fig. 1.

Fig. 5 Dependency of hydraulic permeability constants on osmotic pressure. Symbols are same as on Fig. 1.

すると Fig. 2 を得る。図より、 $1/J'_v \rightarrow 0$ の外挿値として $\sigma=1.0$ なる値を得る。

$\sigma=1.0$ として、Eq. (4) (5) を用いて、溶液透過係数 L_p および溶質透過係数 ω を求め Fig. 3 と Fig. 4 に示した。Fig. 3 より、 L_p の値はエタノールの場合¹⁴⁾ と

Fig. 6 Membrane area and energy required to concentrate aqueous acetic acid solution of 1.3 wt% to 9.5 and 13.0wt%, decreases and increases, respectively, with operating pressure at two levels of concentration polarization.

同程度の濃度依存の傾向を示している。各濃度における L_p の平均値を L_{p0} として、膜面上の浸透圧に対してプロットしたのが Fig. 5 である。同図より、勾配は 0.065 MPa^{-1} となる。これはエタノールの場合 (0.279 MPa^{-1}) と比べて小さい値である。

Fig. 4 より、 ω の値はかなり濃度依存の傾向は大きい。濃度 5.1wt% では、 ω の平均値 $1.31 \times 10^{-10} (\text{mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ とかなり大きくずれている。また、 ω の平均値はエタノールの場合 ($1.25 \times 10^{-10} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$) と近い値を示している。

このため、エタノールの場合同様、酢酸の場合も分離率が操作圧力および濃度の影響を大きくうける。例えば、9.9wt%, 3.9MPa では分離率は72%と大きく低下する。

3. 考 察

3. 1 エンジニアリング用モデル

以上の結果より、PEC 膜を透過する酢酸水溶液の流束 J_v および溶質酢酸の流束 J_s は、各々次のように表現できる。

$$J_v = L_p^0 \exp \{-\beta \pi(C_2)\} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (4)''$$

$$J_s = \omega \Delta \pi \quad (5)'$$

$L_p^0 = 0.93 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$, $\beta = 0.065 \text{ MPa}^{-1}$, $\omega = 1.31 \times 10 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s}$, k については Eq. (3) よりの計算値を用いて, J_v および分離率 R_{app} を計算して Fig. 1 に合わせ示した. J_v についての合致は大変良好といえる. なお, 分離率については, 9.9wt% ではよく一致しているが, その他の場合には多少のバラツキが見られる. これは, ω の値が平均値からずれているためだと考えられる.

3. 2 濃縮に要する膜面積とエネルギー

実験に供した PEC 膜を用いて, 前報に述べた方法¹⁵⁾ により, 初濃度 0.004mol fract. (1.3wt%) の水溶液を 9.5wt% および 13.0wt% まで濃縮するに要する膜面積およびエネルギーを求め, Fig. 6 に示した. 濃縮するに要するエネルギーは, 操作圧力にほぼ比例しているが, 最終濃度および濃度分極に対する効果が多少存在する. 濃縮された酢酸 1kg 当り, 0.1~0.3kwh である.

所要膜面積は, 操作圧力の減少とともに急増する傾向を示す. また, 濃度分極の影響は非常に大きく, 濃度分極が大きい場合 ($\lambda \cdot \theta = 0.5$) は, 濃度分極がない場合 ($\lambda \cdot \theta = \infty$) の 2 倍程度となる.

$\Delta P = 7 \text{ MPa}$, $\lambda \cdot \theta = 0.5$, $C_{1E} = 10 \text{ wt\%}$ でエタノールは, $0.7 \text{ m}^2 / (\text{kg/day})$ であるのに対し, 酢酸では $0.2 \text{ m}^2 / (\text{kg/day})$ となる. 初濃度が, エタノールでは, 0.5wt% となっている点を考慮すると酢酸はエタノール程度の挙動といえる.

Nomenclature

C	=molar density	[mol. m ⁻³]
C_i	=concentration	[wt%], [mol. m ⁻³]
C_{1E}	=exit concentration of retained solution	[wt%], [mole fraction]
d	=diameter of membrane	[cm]
F	=quantity defined by equation (7)	
J_i	=molar flux	[mol.m ⁻² s ⁻¹]
J'_v	=volume flux	[m ³ .m ⁻² .s ⁻¹]
k	=mass transfer coefficient	[cm.s ⁻¹]
L_p	=hydraulic permeability	[mol.m ⁻² .Pa ⁻¹ .s ⁻¹]
L'_p	= L_p/C	[m ³ .m ⁻² .Pa ⁻² .s ⁻¹]
L_p^0	= L_p at zero pressure difference	[mol.m ⁻² .Pa ⁻¹ .s ⁻¹]
N_{Sc}	= $\nu/\mathfrak{D}_{\text{HAc-H}_2\text{O}}$	[-]
N_{Sh}	= $kd/\mathfrak{D}_{\text{HAc-H}_2\text{O}}$	[-]
N_{Re}	= ud/ν	[-]
P	=pressure	[MPa]

P	= $RT\omega$	[m.s ⁻¹]
R	=gas constant	[J.mol ⁻¹ .K ⁻¹]
R_{app}	= $(C_1 - C_3)/C_1$	[-]
R_{int}	= $(C_2 - C_3)/C_2$	[-]
T	=temperature	[K]
u	=velocity of solution parallel to membrane	[cm.s ⁻¹]
$\mathfrak{D}_{\text{HAc-H}_2\text{O}}$	=diffusivity of acetic acid in water	[cm ² .s ⁻¹]
β	=solute induced compaction coefficient	[MPa ⁻¹]
Δ	=difference	
$\lambda\theta$	= k/J'_v	[-]
ν	=kinematic viscosity	[cm ² .s ⁻¹]
σ	=reflection coefficient	[-]
π	=osmotic pressure	[MPa]
ω	=solute permeability	[mol.m. ⁻² .Pa. ⁻¹ .s. ⁻¹]

Superscript

— =average

Subscript

s	=solute
v	=solution
1	=bulk solution
2	=membrane-solution interface
3	=permeate

Literature Cited

- 1) 佐藤孝彦: 水処理技術, Vol. 17, No. 3 (1976)
- 2) 北川睦夫: 水処理技術, Vol. 15, No. 8 (1974)
- 3) T. Matsuura, S. Sourirajan: *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2905 (1971)
- 4) T. Matsuura, S. Sourirajan: *ibid.*, **17**, 3638, (1973)
- 5) J. M. Dickson, T. Matsuura, P. Blais, S. Sourirajan: *ibid.*, **19**, 801 (1975)
- 6) Herbert, H. P. Fang and Edward S. K. Chian: *Environ. Sci. Technol.*, **10**(4), 367 (1976)
- 7) 長田 武, 馬場康夫, 小村秋夫, 石津義男, 大矢晴彦: 膜, **9**, 55 (1984)
- 8) Int. Crit. Table, **5**, 20 (1929)
- 9) Int. Crit. Table, **5**, 69 (1929)
- 10) Hirata, M., S. Ohe, K. Nagahama, "Vapor-Liquid Equilibria Data Computed by a Electrical Computer" Kodansha-Scientific, Tokyo, 761 (1975)
- 11) S. Kimura, S. Sourirajan: *AIChE J.*, **13**, 497 (1967)
- 12) 大矢晴彦, 多賀純一, 岡田 実, 矢口仁史: 膜, **8**(3), 171 (1983)
- 13) K. S. Spiegler, O. Kedem: *Desalination*, **1**, 311 (1966)
- 14) 大矢晴彦, 風間英一, 根岸洋一: 化学工学論文集, **8**, 144 (1982)
- 15) 大矢晴彦: 化学工学論文集, **9**, 154 (1983)