N, N-ジメチルアセトアミド水溶液の 逆浸透濃縮

大矢 晴彦, 桑原恵美子*, 石津 義男**
丹羽 雅裕, 根岸 洋一, 松本 幹治

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

* 現在 東レ(株) 〒103 東京都中央区日本橋宝町 2-2

** 現在 テルモ(株) 〒151 東京都渋谷区幡ヶ谷 2-44-1

Reverse Osmotic Concentration of Aqueous N,N-Dimethylacetamide Solution

Haruhiko OHYA, Emiko KUWAHARA*, Yoshio ISHIZU**,
Masahiro NIWA, Yoichi NEGISHI and Kenji MATSUMOTO

Department of Chemical Engineering, Yokohama National University,
Hodogaya-ku, Yokohama 240

* Now with Toray Co., Ltd. ** Now with Terumo Co., Ltd.

(Received Dec. 24, 1984)

Reverse osmotic concentration of aqueous N, N-dimethylacetamide solutions was carried out, using cellulose acetate asymmetric membranes and composite membranes: PEC-1000, NS-100 and FT-30. Separation of N, N-dimethylacetamide and solution flux through the membranes were measured in the following ranges: concentrations, 1 to 7 wt%, operating pressures, 2.94 to 6.86 MPa.

PEC-1000 membranes show the best performance among the membranes tested. Its separation was above 99.5% and the best was 99.95% at 1wt%, 7MPa. At the same experimental condition, separation of FT-30 BW was 92%, FT-30 SW 94%, NS-100 P 1700 86%, NS-100 P 3500 95%, CA heat treated at 90°C 93%, 87°C 74%, and 85°C 76%.

An analysis of data with Spiegler-Kedem's transport model was carried out to obtain membrane constants such as reflection coefficient σ , solute and hydraulic permeabilities ω and L_p , and concentration induced compaction coefficients for ω and L_p , β_s and β_v . Values of σ for PEC-1000 are 1.0. FT-30 shows the largest value of β_v and cellulose acetates are the smallest.

Energy and membrane area required using PEC-1000 were calculated to concentrate aqueous N,N-dimethylacetamide solution from 0.6wt% to 5.1wt% and 9.7wt% by reverse osmosis. The energy per kilogram of concentrated N, N-dimethylacetamide is proportional to operating pressure and slightly depends on final concentration and concentration polarization, and is found 0.25 to 0.55 kwh/kg-DMAc. The membrane area is inversely proportional to the operating pressure and found 0.52 m²/kg-DMAc/day to concentrate upto 9.7wt%, at 5 MPa, and no concentration polarization.

Key words: N, N-dimethylacetamide, Reverse osmosis, Composite membrane,
Cellulose acetate membrane, Membrane constants

1. 緒 言

N, N-ジメチルアセトアミド (以下 DMAc と略す)は,

特にポリアクリロニトリルの溶剤¹⁾としてすぐれており、
紡糸用溶剤として使用されている²⁾。また、アクリロニ
トリル共重合体、ビニル系樹脂、セルロース誘導体、ス

チレン樹脂、線状ポリエステル、ポリイミドアミド樹脂をよく溶かす。また、ウレタン弾性系(スパンデックス)の紡糸用溶剤としても使用されている。

このような紡糸工場に於いては、紡糸凝固浴、それに続く洗浄工程において、DMAcの種々の濃度レベルの水溶液が排出される。濃縮溶液は、主に蒸留法によって、回収、再利用されている。しかし、DMAcの沸点は、大気圧下で166.1°Cであり、水を塔頂製品とする蒸留法は、必ずしも省エネではない。また、稀薄溶液は、同上の理由により微生物処理されている。このような廃水処理法に関しては、特にソ連における研究が多い³⁾。また、浸透気化法⁴⁾による回収研究もなされている。

いずれの場合においても、逆浸透法が利用できるならば、有用資源の回収にもなり、また、環境保全の上からも好ましい。このような観点から、Kurihara⁵⁾は、PEC-1000膜を用いて0.5% DMAc水溶液の逆透過実験を5.5MPa下で行い99.6%の分離率を得ている。また、Matsuura⁶⁾および木曾ら⁷⁾は、酢酸セルロース膜を用いて、稀薄 DMAc水溶液の分離を行っている。

我々は、PEC-1000、FT30-BW、およびSW、NS-100 P1700、およびP3500、CA(熱処理温度90, 87, 85°C)を用いて、1 wt%, 2 wt%, 4 wt%; 7 wt%の逆浸透分離実験を行ったので、ここに報告する。

2. 実 験

2.1 膜

実験に供した膜は、複合膜として、PEC-1000(東レ(株))、FT-30BWおよびSW(米国 Film Tech)、NS-100(自家製)¹²⁾を使用し、その他に酢酸セルロース膜¹³⁾(熱処理温度90°C, 87°C, 85°C)を使用した。NS-100膜はCadotteらの手法¹²⁾により製膜した。支持膜は、UCC社製のポリサルホン P1700 および P3500より製膜した。酢酸セルロース膜は、Manjikianの標準処法¹³⁾により製膜した。

2.2 逆浸透実験装置

前報⁸⁾の装置をそのまま利用した。また、運転条件も前報通りである。

2.3 試薬および水

DMAc (ジメチルアセトアミド) は市販品特級品(純度99%以上)をそのまま用いた。実験に供した水は、塩素による膜の劣化を避けるため、逆浸透膜透過水に微量の硫酸ナトリウムを加えて使用した。

2.4 分 析

高濃度の DMAc 水溶液は、アッペの屈折計を用い、25°Cにおける屈折率-DMAc濃度検量線より、DMAc濃度を求めた。低濃度の DMAc 濃度は、全有機炭素分析計(東芝ベックマン102型)を用いて、TOC値を測定することにより求めた。中濃度では、両方法を兼用した。

2.5 運転方法およびサンプリング

運転は、Table 1の方法で行った。DMAc水溶液の実験前後に約3.5 wt%の食塩水を用いて、塩分離率、及び透過流束を求め、膜性能の変化を調べた。その結果をTable 2に示す。FT膜では、実験終了後の透過流束が約1/3に減少し、分離率が減少している。他の膜には、透過流束の変化は生じていないが、分離率は減少している。最後に、圧力4.77~4.90MPaで、純水の透過流束を測定した。その結果を、Table 3に示した。

サンプリングは、Table 1中の各ステップの最後に、約10 mlの試料を採取した。

3. 実験結果

3.1 PEC-1000 膜

Fig.1にPEC膜を用いたときの実験結果を示す。分離率は、操作圧に関係なくほぼ一定値で、99.5%以上

Table 1 Sequence of Operation

Step	Feed	Operating Pressure [MPa]	Operating time [hr]
1	3.5%NaCl	5.75 - 5.88	36
2	Water	4.77 - 4.9	3
3	1%DMAc	2.81 - 2.94	2
4	1%DMAc	5.75 - 5.88	5
5	1%DMAc	4.77 - 4.9	5
6	1%DMAc	3.79 - 3.92	20
7	1%DMAc	6.73 - 6.68	2
8	2%DMAc	5.75 - 5.88	20
9	2%DMAc	4.77 - 4.9	24
10	2%DMAc	3.79 - 3.92	24
11	4%DMAc	5.75 - 5.88	24
12	4%DMAc	4.77 - 4.9	28
13	4%DMAc	3.79 - 3.92	48
14	7%DMAc	5.75 - 5.88	48
15	7%DMAc	4.77 - 4.9	48
16	Water	4.77 - 4.90	24
17	3.5%NaCl	5.75 - 5.88	24

Table 2 Change of Membrane Characteristics

Membrane	before DMAc exp. *		after DMAc exp. *	
	salt sep. [%]	flux [mol. m ⁻² s ⁻¹]	salt sep. [%]	flux [mol. m ⁻² s ⁻¹]
PEC-1000 B	99.5	.385	92.0	.365
PEC-1000 A	99.9	.362	97.6	.359
FT30-BW	98.8	.742	97.8	.283
FT30-SW	98.4	.700	96.9	.272
NS-100 P3500	95.4	.055	95.4	.083
NS-100 P1700	95.2	.070	93.9	.104
CA(85)	98.3	.234	96	.237
CA(87)	99.1	.139	97.5	.151
CA(90)	99.7	.054	99.0	.062

* 3.5 wt% NaCl aqueous solution

Table 3 Pure Water Productivity

Membrane	Operating Pressure 4.77— 4.90 MPa	
	Flux [$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s}}$]	A [$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \text{s. MPa}}$]
PEC-1000 B	.404	.0824
PEC-1000 A	.329	.0672
FT30-BW	.378	.0774
FT30-SW	.334	.0687
NS-100 P3500	.091	.0189
NS-100 P1700	.135	.0281
CA(85)	.363	.0758
CA(87)	.216	.0452
CA(90)	.081	.0170

となっている。フィード液濃度 7 wt% では分離率が悪化するが、操作圧 4.8 MPa でも分離率 99.5% と、非常に良好である。透過流束は、フィード液濃度が 4~7 wt% では、他濃度のほぼ半分となるが、4% と 7% では、実質的な差は認められない。

3.2 FT-30 膜

Fig. 2 に FT-30SW 膜の実験結果を示す。分離率は 90~95% 前後であり、PEC 膜に比べるとはるかに悪い。分離率は圧力によらず、ほぼ一定値を示す。透過流束は、圧力によらずほぼ一定値を示すが、1 wt% では圧力の増加に伴い増大する。Table 2 に示すように、DMAc

 Fig.1 Experimental data for PEC-1000(A) comparing with the calculated solution permeation flux J_v and solute separation R_{app} using Eq. (4)'', (5)' and (2).

 Fig.2 Experimental data for FT-30 SW comparing with the calculated solution permeation flux J_v and solute separation R_{app} using Eq. (2), (4)' and (5)'.

水溶液の逆浸透実験終了後の透過流束は、約 1/3 と減少しているため、膜の耐久性に問題がある。

Fig. 3 (a) Experimental data for NS-100 P1700 comparing with calculated solution permeation flux J_v and solute separation R_{app} using Eq. (2), (4)'' and (5)'.

Fig. 3 (b) Experimental data for NS-100 P3500 comparing with calculated solution permeation flux J_v and solute permeation separation R_{app} using Eq. (2), (4)'' and (5)'.

3.3 NS-100 膜

NS-100 膜の実験結果を Fig. 3 に示す。(a) は、ポリサルホン支持膜の素材が P1700 である。(b) は、支持膜の素材が P3500 である。

P1700 の方が、P3500 に比べて透過流束は約 2 倍程度大きくなっている。分離率は P3500 の方が良く、最大値は 7 wt%、5.8MPa で 96% である。

P1700 の濃度依存性に関しては、奇妙な挙動を示す。透過流束は、濃度の上昇と共に一度増大して、2 wt% で最大値となって減少する。分離率は、4 wt% で最大値となって減少する。

P3500 では、7 wt% の透過流束が 4 wt% の場合より大きくなる。分離率については、10 wt%、5.8MPa において、最大値 96% を示す。

3.4 酢酸セルロース膜

酢酸セルロース膜は、熱処理温度が高い膜ほど、分離率は良くなり、透過流束は減少する。Fig. 4 に、熱処理温度 90°C の例を示す。分離率は 80~93% であり、87°C 処理品では 65~80、85°C 処理品では 70% 前後となっている。酢酸セルロース膜では、操作圧の減少に伴う分離率の低下は複合膜と比べて小さいが、透過流束の濃度の増加に伴う減少も少ない。

Fig. 4 Experimental data for cellulose acetate membrane (heat treated at 90°C) comparing with the calculated solution permeation flux J_v and solute separation R_{app} using Eq. (2), (4)'' and (5)'.

4. 解析

4.1 DMAc 水溶液の諸物性値

DMAc 水溶液の水の活量係数は, DMAc の低濃度領域において, ほぼ 1.0 に近い⁹⁾. したがって, 浸透圧は, Van't Hoff の式 ((1) 式) より推算した.

$$\pi(25^{\circ}\text{C}) = 0.00248 C_s \quad (1)$$

25°C における DMAc 水溶液の密度および粘度を実測した. 拡散係数の値は, これらの値を用いて, Wilke Chang の式より推算した.

4.2 輸送方程式

解析にあたり, (2) 式によって, 濃度分極による補正を行った.

$$\frac{C_2 - C_3}{C_1 - C_3} = \exp\left(\frac{J_v'}{k}\right)$$

(2) 式の k は物質移動係数であり, 本実験の使用セルについては (3) 式より求められる.

$$N_{sh} = 1.77 N_{sc}^{0.734} \cdot N_{Re}^{0.33} \quad (3)^{14)}$$

Spiegler-kedem の不可逆過程の熱力学に基づく膜透過機構¹⁰⁾ によれば, 溶液の透過流束 J_v , および溶質の透過流束 J_s は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, 上式を膜面上の微少区間について積分を行い次式を得ている.

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

ここに

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

$$P = RT\omega$$

である. すなわち, $J_v' \rightarrow \infty$ とすれば, (7) 式より $F \rightarrow 0$ となり, (6) 式より $R_{int} \rightarrow \sigma$ となり, 反射係数 σ を求めることができる.

4.3 各膜の膜定数

膜が示す真の分離率 R_{int} を透過流束の逆数 $1/J_v'$ に対してプロットしたのが, Fig.5 である. 図より, カープフィッティング法により, 反射係数 σ , および P の値を求めた. 求めた値を, Table 4 に示す. PEC 膜では $\sigma = 1.0$ であるが, 他の膜では 1.0 より小さくなり, CA 膜では, 85°C 熱処理膜で, 0.80 となった.

上記のようにして求めた σ を求めて, (4)', および (5) 式を用いて, 溶液透過係数の L_p , および溶質透過係数の ω を求めた. PEC 膜の場合について, それらを操作圧に対

Fig.5 Estimation of reflection coefficients by extrapolating to the infinite permeation flux using Eq. (6), (7) and (8) for membranes: PEC-1000 (A), FT-30 SW, NS-100 P 1700, NS-100 P 3500, and CA (90).

Table 4 Membrane Constants (DMAc)

MEMBRANE	σ	L_{p0} [$-\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s}}$]	β_v [$\frac{1}{\text{MPa}}$]	ω_0 [$\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{MPa} \cdot \text{s}}$]	β_s [$\frac{1}{\text{MPa}}$]
PEC-1000(A)	1.0	.0595	.309	.0108	.049
PEC-1000(B)	1.0	.065	.427	.0605	.334
FT30-BW	.925	.087	.828	1.95	.854
FT30-SW	.955	.108	1.127	1.51	.79
NS-100 P3500	.96	.02	1.273	.23	.667
NS-100 P1700	.91	.0305	.463	1.45	1.456
CA(85)	.80	.055	.168	4.45	.201
CA(87)	.81	.032	.227	1.96	.113
CA(90)	.965	.014	.347	.46	.302

してプロットしたのが, Fig.6, Fig.7 である. L_p の値は, エチルアルコール, イソプロピルアルコール, ϵ -カプロラクタム, と同様に, 濃度依存の傾向がある. そこで, 各濃度における平均値を L_p^0 として, 膜面上の浸透圧に対してプロットしたのが, Fig.8 である. 同図の切片により溶液透過係数 L_{p0} を, 傾きより圧縮率 β_v を求めた. 溶液透過係数は, FT 膜が最大であった. 膜面上の浸透圧依存性は, FT 膜, NS-100 膜では大きく, CA 膜は小さかった.

Fig. 6 Dependency of hydraulic permeability constants for PEC-1000(A) on operating pressures

Fig. 7 Dependency of solute permeability constants for PEC-1000(A) on operating pressures

Fig. 8 Dependency of hydraulic permeability constants on osmotic pressures of solution on the surface of membranes.

溶質透過係数 ω についても、 L_p と同様に、各濃度における平均値を求めた。これを、膜面上の浸透圧に対してプロットしたのが、Fig. 9 である。 ω^0 の値は、PEC 膜が最小であり、次に NS-100 (P3500) の順となっている。そ

Fig. 9 Dependency of solute permeability constants on osmotic pressures of solutions on the surface of membranes

の膜面上の浸透圧依存性は、 L_p とほぼ同様の値である。以上のようにして求めた膜定数を、Table 4 に示した。

5 エンジニアリングモデル

以上の結果より、DMAc 水溶液の各膜の透過流束 J_v は、次式より求められる。

$$J_v = L_{p0} \cdot \exp\{-\alpha \Delta P - \beta_s \pi(C_2)\} \{ \Delta P - \sigma \Delta \pi \} \quad (4)''$$

DMAc 水溶液の溶質透過流束 J_s は、次式によって表現できる。

$$J_s = \omega_0 \cdot \exp\{-\beta_s \pi(C_2)\} \Delta \pi + (1 - \sigma) J_v \frac{C_2}{C_1} \quad (5)'$$

濃度分極は、次式で表現できる。

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

溶液透過係数の操作圧依存性は無視できるため、 $\alpha = 0$ として、Table 4 に示した各膜定数を用いて J_v 、および分離率を計算して、Fig. 1～Fig. 4 に合わせて示した。

透過流速に関しては、推算値と実測値は、7 wt % の場合を除き比較的一致する。分離率に関しては、CA 膜を除き、高濃度における一致はよくない。しかし、NS-100 (P1700) に見られるごとく、濃度の増加に伴う分離率の上昇傾向も、推算できることがわかる。

6 濃縮に要する膜面積とエネルギー

PEC-1000 (A) 膜について, Table 4 に示された膜定数を用いて前報に述べた方法¹¹⁾ により初濃度 0.58 wt% の水溶液を最終濃度 5.1 および 9.7 wt% まで濃縮するのに要する膜面積およびエネルギーを求めた, これを Fig. 10 に示す.

エネルギー回収を行わないとすると DMAc 1kg を濃縮するエネルギーは $\Delta P = 6 \text{ MPa}$ で約 0.3 kwh/kg-DMAc であり最終濃度および濃度分極による影響も少ない.

所要膜面積は濃度分極の影響が大きい. 濃度分極が無視できる場合 ($\lambda\theta = \infty$) の膜面積は, 濃度分極の影響が大きい場合 ($\lambda\theta = 0.5$) のその 3/5 程度に減少する.

7 結 論

- (1) 複合膜 PEC-1000 および FT-30 を用いると濃度 7wt% までは 90% 以上の分離率を示す. とくに PEC-1000 では 99.5% 以上となる.
- (2) 複合膜 NS-100 では, 通常の逆浸透分離と全く異なる傾向を示し, 溶質濃度の増加とともに, 分離率が増加している.
- (3) 安定に利用できる範囲は DMAc が高分子の良質の

Fig. 10 Membrane area and energy required to concentrate aqueous DMAc solution of 0.56wt% to 5.1wt% and 9.7 wt% decreases and increases, respectively, with operating pressure at two levels of concentration operating.

溶剤であることと考慮すると濃度 5~6 wt% 程度が上限と思われる.

- (4) 0.58 wt% から 5.1 wt% まで $\Delta P = 6 \text{ MPa}$ 下で濃縮するとき, 所要膜面積は濃度分離がなければ $0.35 \text{ m}^2/(\text{kg-DMAc/day})$ 位であり, 所要エネルギーは 0.27 kwh/kg-DMAc 程度である.

謝辞 本研究は, 文部省科学研究費補助金, 環境科学特別研究 (59030050) によった.

Literatures cited

- 1) 浅原照三外編: 溶剤ハンドブック, pp 746 (1980)
- 2) 化学工学協会編: 化学プロセス集成, 東京化学同人, pp 911 (1970)
- 3) 例えば *Chemical Abstracts* 96, 129042b, 129043c (1982)
- 4) P. Aptel, J. Cuny, J. Jozefonvicz, G. Morel, J. Neel: *J. Appl. Polymer Sci.*, **18**, 351 (1974)
- 5) M. Kurihara: *Desalination*, **38**, 499 (1981)
- 6) T. Matsuura and S. Sourirajan: *J. Appl. Polymer Sci.*, **19**, 2473 (1976)
- 7) 木曾祥秋, 北尾高嶺, 大槻芳伸, 岩井重久: 日化誌, **1978** (1) 1 (1978)
- 8) 大矢晴彦, 岡田 実, 奥野浩二, 根岸洋一: 膜, **9**, 285 (1984)
- 9) A. Carli, S. Di Cave and E. Sebastiani: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 993 (1972)
- 10) K.S. Spiegler and O. Kedem: *Desalination*, **1**, 311 (1961)
- 11) 大矢晴彦, 多賀純一, 岡田 実, 矢口仁史, 長田武, 馬場康夫, 小村秋夫: 膜, **8**, 171 (1983)
- 12) J.E. Cadotte and L.T. Rozelle: OSW R & DP Rept. 927 (1972)
- 13) S. Manjikian: *IECPRD*, **6**, 23 (1967)
- 14) S. Kimura and S. Sourirajan: *AIChE J.*, **13**, 479 (1967)

Nomenclature

C	= molar density	$[-1]$
C_i	= molar concentration	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
C_{IE}	= exit concentration of retained solution	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
d	= diameter of membrane	$[\text{cm}]$
J_i	= molar flux	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
J_v'	= volume flux	$[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}]$
k	= mass transfer coefficient	$[\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}]$
L_p	= hydraulic permeability	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]^1$
N_{RE}	= ud/v	$[-]$
N_{SC}	= v/D	$[-]$
N_{SH}	= kd/D	$[-]$
P	= pressure	$[\text{MPa}]$

P	= $PT\omega$	[m.s ⁻¹]	ν	= kinematic viscosity	[cm ² s ⁻¹]
R	= gas constant	[J.mol ⁻¹ k ⁻¹]	σ	= reflection coefficient	[-]
R_{app}	= separation $(c_1 - c_3)/c_1$	[-]	Π	= osmotic pressure	[MPa]
R_{int}	= separation $(c_2 - c_3)/c_2$	[-]	ω	= solute permeability	[mol.m ⁻² MPa ⁻¹ s ⁻¹]
T	= temperature	[K, °C]	β_s	= plasticizing coefficient of solute permeability	[MPa ⁻¹]
u	= velocity of solution parallel to membrane	[cm.s ⁻¹]	Superscript		
$\mathcal{D}$	= diffusivity of N,N- dimethylacetamide in water	[cm ² s ⁻¹]	-	= average	
α	= pressure induced compaction coefficient	[MPa ⁻¹]	0	= at zero pressure difference	
β_v	= solute induced compaction coefficient	[MPa ⁻¹]	Subscript		
Δ	= difference		s	= solute	
			v	= solution	
			1	= bulk solution	
			2	= membrane-solution interface	
			3	= permeate	
			0	= value extrapolated at infinitesimal concentration	