ϵ -カプロラクタム水溶液の逆浸透濃縮

大矢 晴彦・多賀 純一・岡田 実・矢口 仁史

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

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

Reverse Osmotic Concentration of Aqueous ϵ -Caprolactam Solutions

Haruhiko Ohya, Junichi Taga, Minoru Okada, and Hitoshi Yaguchi

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

Takeshi Osada, Yasuo Baba, and Akio Komura

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

(Received Feb. 4, 1983)

Reverse osmotic concentration of aqueous ϵ -caprolactam solutions was carried out using composite membrane PEC-1000 supplied from Toray Co. Ltd. Separation of ϵ -caprolactam and flux through the membrane were measured under the following conditions: concentration of ϵ -caprolactam, 2.5, 5.0, 10.0 and 14.5 wt%, operating pressures, 3.9, 5.5 and 6.9 MPa. Measured separations were always above 99.9%. Mass transfer coefficients on the surface of the cell used were measured using electrochemical method.

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, 3.86×10^{-13} and $5.29 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$, respectively.

Energy and membrane area required were calculated to concentrate dilute ϵ -caprolactam solutions by reverse osmosis. The energy per one kilogram of the concentrated ϵ -caprolactam is inversely proportional to the initial concentration of ϵ -caprolactam and independent on the final concentration, and found 0.0565, 0.079 and 0.113 kWh/kg ϵ -caprolactam at 5, 7 and 10 MPa respectively to concentrate upto 20wt% from 2.5 wt%. The area is inversely proportional to the operating pressures, and found 0.16, 0.10 and 0.06 $\text{m}^2/(\text{kg } \epsilon\text{-caprolactam/day})$ for 5, 7 and 10 MPa, respectively.

Key words: ϵ -Caprolactam; Reverse osmosis; Composite membrane; Membrane constants

緒 言

ϵ -カプロラクタム (以下 LC と略す) によって得られたナイロン 6・ポリマーは平衡組成のモノマー, オリゴマーを含んでいる。例えば重合温度 257°C の場合ポリマー中の平衡モノマーは 7%, オリゴマーは 2.2% となっている¹⁾。また, 最終製品の品質上の観点から, ポリマー中のモノマー, オリゴマーの含有量は 2% 以下にす

る必要がある²⁾。このためポリマー中のモノマー・オリゴマーの抽出を数倍の熱水で数時間行っている。このとき抽出される LC の濃度は約 0.07kg/kg ポリマー, 熱水原単位を 1.5~5kg/kg ポリマーとすると, 1.4~4.7% となる。通常, 多重効用濃縮法を用いて濃縮し, さらに蒸留などの方法で精製して, LC は回収・再利用されている。

しかし水より沸点の高い LC の希薄水溶液を蒸発濃縮

Table 1 Change of Membrane Characteristics

	salt separation [%]	flux [mol/(m ² s)]
before LC exp.	99.86	.215
after LC exp.	99.84	.220

Test conditions: 25°C, conc. of NaCl 3.46–3.53 wt% operating press., 5.52 MPa.

するためには大量の熱エネルギーが必要である。このためより省エネルギー濃縮方法の開発が望まれていた。著者らは稀薄 LC 水溶液の逆浸透濃縮実験を行い、その実用性の検討を行った。

1. 実験

1.1 装置

有効膜面積 32.15cm² の平膜テスト装置を用いた。溶液の温度は 25°C±1°C に保った。逆浸透供給液タンク内の温度は常に 25°C±1°C に保った。また窒素ガスを通ずることで溶液中の溶存酸素量を 1mg/l 以下に保った。

1.2 膜

実験に供した膜は東レ（株）製の PEC-1000 膜である。LC 水溶液の実験を開始する前に、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。また、LC 水溶液の実験終了後も同様のテストを行い透過性能の変化をみた。このとき純水の透過流量の測定も行った。結果を Table 1 に示した。

1.3 試薬および分析

LC は特級試薬 (99.9%) をそのまま使用した。LC 水溶液中の濃度の分析は、高濃度域においては屈折率より、低濃度域においては全有機炭素量と COD_{Cr} 値とを併用して、決定した。

1.4 物質移動係数

ポーログラフの原理に基づく拡散電流法⁵⁾によって膜面上の物質移動係数の測定を行った。KCl を支持塩とし、陰極における

の反応を用いた。

Fig. 1 にセルの詳細を示した。膜は上部に設置されており、水溶液は中央より導入され半径方向に流れる。そこで、膜面積を3等分する同心円および環状部2つを考え、それぞれの面積の中心位置に陰極として白金電極 (2×2mm²) を設置した。なお、陽極の面積は 210mm² である。また、液出口と測定点との相対位置を Fig. 2

Fig. 1 Cut view of cell used for mass transfer coefficient measurement **Fig. 2** Relative positions of electrodes to flowing out conduit

に示すように 0°, 120° および 180° と3通り変えて測定できるようにした。

2. 実験結果

2.1 逆浸透実験

LC 水溶液の逆浸透濃縮実験結果を Fig. 3 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が著しい。しかし、LC 濃度 14.5wt% 操作圧力 3.92MPa においても、99.93%以上の分離率となっている。

透過流量は、LC の各濃度レベルで、圧力にほぼ比例して増加している。操作圧力を一定として考えると、5%で純水透過流量の約1/2、14.5%で約1/3となっている。

2.2 物質移動係数

各陰極における物質移動係数を $N_{sh} \cdot N_{sc}^{-1/3}$ の形に整理し、 N_{Re} 数に対してプロットしたのが Fig. 4 である。出口との相対位置とはほとんど無関係であることがわかる。一方、真中の環状部の値が一番大きく、ついで中心部で、一番外周の環状部において著しい低下が観測

Fig. 3 Experimental data comparing with the calculated solution permeation flux J_v and solute separation R_{app} using Eq. (2) and (3)

Fig. 4 Mass transfer coefficient correlation for the test cell

Table 2 Osmotic Pressures of Aqueous ϵ -Caprolactam Solutions Estimated by van't Hoff's Equation

conc. of ϵ -caprolactam		osmotic pressure at 25°C
[wt%]	[mol. fract.]	[MPa]
2.5	.00406	.545
5.0	.00831	1.093
10.0	.01783	2.198
14.5	.02629	3.192

される. 同一 Re 数でえられた 9 個のデータの算術平均値をもって, この逆浸透セルの膜面上の平均物質移動係数とする. その関数形は次のように表わせる.

$$N_{Sh} = 3.07 N_{Re}^{0.404} N_{Sc}^{0.33} \quad (1)$$

3. 解 析

3.1 LC 水溶液の諸物性値

25°C における LC 水溶液の密度および粘度の測定を行った. LC の拡散係数はこの実測値を用い, Wilke-Chang の式⁸⁾より推算した. LC 水溶液の水の活量係数がほぼ 1 であることより, 浸透圧の値は Van't Hoff の式を用いて推算した. その計算値を Table 2 に示した.

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¹⁾.

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

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 Eq. (1) より求めることができる. 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⁶⁾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 はそれぞれ次式によって表わされる.

$$J'_v = L'_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (3)$$

$$J_v = L_p(\Delta P - \sigma \Delta \pi) \quad (3)'$$

$$J_s = \omega \Delta \pi + (1 - \sigma) J'_v \bar{C} \quad (4)$$

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.

$$R_{int} = \frac{C_2 - C_3}{C_2} = \frac{\sigma(1 - F)}{1 - \sigma F} \quad (5)$$

Fig. 5 Estimation of reflection coefficient by extrapolating to the infinite permeation flux using Eq. (5) and (6)

Fig. 6 Dependency of hydraulic permeability constants on operating pressure

ここに

$$F = \exp\left\{-\frac{(1-\sigma)J'_v}{P}\right\} \quad (6)$$

$$P = RT\omega$$

すなわち、 $J'_v \rightarrow \infty$ とすれば (6) 式より $F \rightarrow 0$ となり、(5) 式より $R_{int} \rightarrow \sigma$ となって、反射係数を求めることができる。

3.3 σ , L_p , ω

真の分離率 R_{int} と透過流束の逆数 $1/J'_v$ をプロットしたのが Fig. 5 である。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. (3)', (4) 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. 6 および 7 に示した。Fig. 6 より L_p の値はエチルアルコール³⁾、およびイソプロピルアルコール⁴⁾と同様にいくぶん濃度依存の傾向を示している。しかし、その依存性はそれほど大きくない。各濃度における L_p の平均値を L_p^0 として、膜面上の浸透圧に対してプロットした値が Fig.

Fig. 7 Dependency of solute permeability constants on solute concentration on the surface of membrane

Fig. 8 Dependency of hydraulic permeability constants on osmotic pressure

8 である。同図より、勾配は 0.02 MPa^{-1} となる。

Fig. 7 より、 ω の値も L_p の値と同様に濃度の増加に伴い減少する傾向を示している。平均値を計算すると、 $\omega = 3.86 \times 10^{-13} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ となり、エチルアルコールおよびイソプロピルアルコールの値 $1.23 \times 10^{-10} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$, $1.14 \times 10^{-11} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ に比して非常に小さくなっていることがわかる。これが、分離率が 99.9% 以上となっている主たる原因と考えることができる。

4. 考 察

4.1 エンジニアリング用モデル

以上の結果より、LC 水溶液の PEC 膜透過流束 J_v は、次式で表現できる。

$$J_v = L_{p0} \exp\{-\alpha \Delta P - \beta \pi(C_2)\} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (3)''$$

LC の PEC 膜透過流束 J_s は、次式で表現できる。

Fig. 9 Membrane area and energy required to concentrate aqueous ϵ -caprolactam solution of 2.45 wt% to 9.6, 15.2, and 20.6 wt% decreases and increases, respectively, with operating pressure at two levels of concentration polarization.

$$J_s = \omega \Delta \pi \quad (4)'$$

また、濃度分極は次式で表現できる。

$$\frac{C_2 - C_3}{C_1 - C_3} = \exp\left(\frac{J'_v}{k}\right) \quad (8)$$

$L_{p0} = 5.29 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$, $\alpha = 0$, $\beta = 2.01 \times 10^{-2} \text{ 1/MPa}$, $\omega = 3.86 \times 10^{-13} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$. k については Eq.(1) より計算値を用いて、 J_v および分離率を計算して、Fig. 3 に合せ示した。 J_v については合致は大変良好といえる。なお、分離率については高・低濃度域において合致はよくない。これは Fig. 7 よりわかるように ω が低濃度域で大きく、高濃度域で小さくなかったためである。つまり、 ω = 一定と考えたため、低濃度域では R を高目に、高濃度域では低目に推定することになった。

4.2 濃縮に要する膜面積とエネルギー

膜の諸定数 $L_p = 0.05 \text{ mol}/(\text{MPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$, $\omega = 4 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{MPa} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^2)$, $\beta = 0.02 \text{ MPa}^{-1}$, $\alpha = 0.0$ とおいて、前報に述べた方法⁹⁾により、初濃度 0.004 mol fract (2.46 wt%) の水溶液を任意の最終濃度 C_{1E} まで濃縮するに

要する膜面積およびエネルギーを求めた。エネルギー回収を行わないときには、LC 1kg を濃縮するに要するエネルギーは、分離率が99.9%以上であるから、Fig. 9 に示すように操作圧力 ΔP のみの関数となる。例えば、 $\Delta P = 7 \text{ MPa}$ では、0.079 kWh/kg LC と非常にわずかのエネルギーで濃縮が可能である。

一方、所要面積の方は、運転条件および最終濃度 C_{1E} の関数となる。しかし、Fig. 9 に示すように、エタノール水溶液の濃縮の場合に比べて、同一条件下では、ほぼ 1/4 程度ですむことがわかる。また、20%以上への濃縮を行っても、膜面積は、それほど増加しない。

Nomenclature

C	= molar density	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
C_i	= molar concentration	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
C_{1E}	= exit concentration of retained solution	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$
d	= effective diameter of membrane	$[\text{m}]$
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	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
L'_p	= L_p/C	$[\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
L_p^0	= L_p at zero pressure difference	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$
N_{Re}	= ud/ν	$[-]$
N_{Se}	= $\nu/\mathfrak{D}$	$[-]$
N_{Sh}	= $kd/\mathfrak{D}$	$[-]$
P	= pressure	$[\text{MPa}]$
$\mathbf{P}$	= $RT\omega$	$[\text{m} \cdot \text{s}^{-1}]$
R	= gas constant	$[\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}]$
R_{app}	= separation $(C_1 - C_3)/C_1$	$[-]$
R_{int}	= separation $(C_2 - C_3)/C_2$	$[-]$
T	= temperature	$[\text{K}, ^\circ\text{C}]$
u	= velocity of solution parallel to membrane	$[\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}]$
$\mathfrak{D}$	= diffusivity of ϵ -caprolactam in water	$[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
α	= pressure induced compaction coefficient	$[\text{MPa}^{-1}]$
β	= solute induced compaction coefficient	$[\text{MPa}^{-1}]$
Δ	= difference	
$\lambda\theta$	= k/J'_v	$[-]$
ν	= kinematic viscosity	$[\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}]$
σ	= reflection coefficient	$[-]$
π	= osmotic pressure	$[\text{MPa}]$
ω	= solute permeability	$[\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$

Superscript

- = average

Subscript

s = solute
 v = solution

- 1 =bulk solution
- 2 =membrane-solution interface
- 3 =permeate

Literatures Cited

- 1) S. Kimura and S. Sourirajan: *AIChE J.*, **13**, 497 (1967)
 - 2) 水谷久一：“ナイロンとテトロン”，産業図書(1958)
 - 3) 大矢晴彦，風間英一，根英洋一：化学工学論文集，**8**, 144 (1982)
 - 4) 大矢晴彦，多賀純一，根岸洋一：*ibid.*, **9**, 283(1983)
 - 5) J. R. Selman and C. W. Tobias: “Mass-transfer Measurements by the Limiting-current Technique”, *Advances in Chem. Eng.*, **10**, 212, Academic Press (1978)
 - 6) K. S. Spiegler and O. Kedem: *Desalination*, **1**, 311 (1966)
 - 7) H. Yumoto: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 94 (1955)
 - 8) C. R. Wilke and P. Chang: *AIChE J.*, **1**, 264 (1955)
 - 9) 大矢晴彦：化学工学論文集，**9**, 194 (1983)
-