長寿命支持液膜の開発[†]

藤縄勝彦・秋山 誠*・秋葉 巖**・安達秀典***
庄野 厚・今石宣之****・宝沢光紀

東北大学非水溶液化学研究所^{††}

支持液膜法における抽出剤の溶出損失に起因する透過流束の低下を防止するため、テフロン製多孔質膜にポリプロピレン製不織布を裏打ちしたラミネート膜を支持体とし、この不織布層の毛管力を利用して抽出剤の補給を行う方法を開発した。本方法の適用範囲を検討するため、LIX 64N, メチルイソブチルケトン (MIBK) など、5種類の水相に対する溶解度の異なる抽出剤を用いた系について長時間連続実験を行った。その結果、水に対する溶解度がきわめて大きいMIBKを用いた系においても本方法を適用することで長寿命支持液膜を形成することができた。

緒 言

支持(含浸)型液膜を用いる分離、濃縮法は従来の分散操作を伴う抽出法やガス吸収法にかわる手法として注目されている。しかし支持液膜には使用時間の経過とともにその性能が劣化する(目的物質の膜透過速度の減少及びピンホール発生による膜破壊)という問題点がある^{1,3-5,9-11)}。この支持液膜の性能劣化現象には微量の汚染物質が原因となる劣化と膜液(抽出剤)の水相への溶解による劣化の2種類に大別される。このうち前者は、LIX 64N-Cu 抽出系³⁾において発生することが知られており、装置材料や使用液の汚染防止に努めることで回避できる³⁾。

本報告では支持液膜法を使用する限り必ず問題となる抽出剤の溶解損失に起因する劣化を回避する手法について報告する。この抽出剤の溶解損失による劣化の防止法としては、抽出開始後一定時間毎に原液(もしくは逆抽出液)流路に膜液を流通させて再含浸を行う間欠の再生法^{2,4,5,9-11)}、原液と逆抽出液を油相(膜液)で予め飽和しておく方法⁹⁾などが提案されている。これに対して筆者らは平膜支持体の両端に圧力勾配をつけて膜液を補給する方法を提案し³⁾、また谷垣ら⁹⁾は同様な方法が中空糸膜についても有効であることを報告している。さらに

最近では竹内ら⁷⁾が中空糸支持体を垂直に固定しその下端に膜液溜を持つ構造の装置を考案している。下端において支持体と接触する膜液は支持体に対する付着力と周囲流体との密度差による浮力により中空糸に付着して上方まで移動する。この方法によりPC-88A-Cu系の抽出実験において数百時間にわたり一定透過流束が得られたとしている。また、Danesiら²⁾も類似の方法を提案している。

これに対して本報告で示す方法は支持体として従来の単一疎水性多孔質膜のかわりに、多孔質膜にポリプロピレン不織布を裏打ちしたラミネート膜を用い、その膜の一部を膜液溜に接触させ主として不織布層の毛管力を利用することにより液膜全面に連続的に膜液補給を行うことを特徴とする。この場合、膜液と水相との密度差を膜液補給の推進力としていないため、本方法は水平に設置された液膜にも適用可能である。

既往の支持液膜の実験は比較的溶解度の小さな抽出系について実施されている。その理由は水への溶解度の大きな抽出剤は従来の方法では支持液膜として維持できないためである。しかし実際の液々抽出操作においては溶解度の大きな抽出剤を使用する場合も多く、支持液膜法でこれらの抽出剤が使用できればその反応範囲は著しく広がると期待できる。

本報告では水に対する溶解度が大きく異なる数種の抽出系に関してこの膜液補給法の有効性を実験的に検討した結果について報告する。

1. 実 験

支持体として高分子多孔質平膜を用いたが、単一膜としてはジャパングアテックス社製テフロン多孔質膜Gore

[†] 1988年5月30日受理; 化学工学協会第51年会(大阪, 1986年3月)および化学工学協会第52年会(名古屋, 1987年4月)にて発表

^{††} 〒980 仙台市片平2-1-1

* 住友金属工業(株)

** 出光石油化学(株)

*** ディック・ハーキュレス(株)

**** 九州大学機能物質科学研究所

Table 1 Plane porous polymeric supports

supports	max. pore size [μm]	thickness [μm]
Gore-Tex film 4C.5 (GT film)	0.2	50
Gore-Tex-Polypropylene (nonwoven) laminated film (GT-PP film)	0.2	150 GT film : 50 PP layer:100

Table 2 Systems used in the experiments

System	Extractant	Stabilizer (org. solv.)	Feed Solution	Strip Solution	Tracer	Solubility of Extractants [g/l]
LIX64N-Cu	LIX64N	n-Octane	CuSO_4 pH $\approx$ 5.0 $C_M > 0.04\text{M}$	2N HCl or 2N H_2SO_4	Na^+ 0.14M	0.0062 ⁹⁾
V10-Cu	Versatic10 (V10)	n-Dodecane	CuSO_4 pH $\approx$ 5.0 $C_M > 0.04\text{M}$	2N H_2SO_4	Na^+ 0.14M	0.07 ⁹⁾
TBP-In	Tri-n-butyl phosphate (TBP)		InCl_3 6N HCl $C_M > 0.026\text{M}$	0.1N HCl	Na^+ 0.2 M	0.4 ⁹⁾
IPE-Ga	Diisopropyl ether (IPE)	n-Dodecane	GaCl_3 6N HCl $C_M > 0.043\text{M}$	0.1N HCl	Li^+ 0.4 M	12 ⁷⁾ 9 ⁹⁾
MIBK-Fe	Methyl isobutyl ketone (MIBK)	n-Dodecane	FeCl_3 3N HCl $C_M > 0.1\text{M}$	0.1N HCl	Na^+ 0.2 M	17 ⁹⁾

Tex 4C.5(以下GT膜と略す), またラミネート膜としてはGT膜(膜厚 $50\mu\text{m}$)にポリプロピレン製不織布(膜厚 $100\mu\text{m}$)を裏打ちした膜(GT-PP膜と略す)を使用した。各膜の特性をTable 1に示す。実験装置には基本的にFig. 1(a), (b)に示す様な2枚の亚克力板に流路として深さ 1.5mm の溝をほり, この間に液膜をはさみこむ形式の薄層流通セルを用いた。しかし, メチルイソブチルケトン(MIBK)を用いた抽出系の実験に際しては亚克力樹脂がMIBKに侵されるため材質をガラスとテフロンにかえた。

本実験で使用した抽出剤は比較的水への溶解度の小さいLIX 64N, 比較的大きなものとしてVersatic 10(V10), さらに水への溶解度の極めて大きいトリブチリン酸(TBP), ジイソプロピルエーテル(IPE), MIBKである。各抽出剤を用いた抽出系をTable 2に示す。表中のトレーサは膜破壊の発生を検出するためのものであり, ピンホール等のない完全な支持液膜を通しては輸送されない物質である。トレーサを被抽出液に添加し逆抽出液中のその濃度を測定することで膜破壊の有無を確認する。表に示した溶解度は抽出剤の水相への溶解度である。

なお, 実験は 298K 恒温下行い, 金属イオンの定量は原子吸光分析法を用いて行った。

Fig. 1 Thin layer flow cell (a) cross sectional view, (b) detail of part A, (c) method of membrane liquid supply (Method I); using teflon soft packing

2. 実験結果と考察

2.1 LIX 64N-Cu系

LIX 64Nは水への溶解度が小さいため膜液溶解速度も小さく液補給量も少なくてもよい。そこでFig. 1(c)に示すように膜液を含浸させたテフロンソフトパッキング(テフロン繊維の集合体)を膜液の補給源とし流路下流端で液膜と接触させた。支持体はGT-PP膜である。銅の抽出

Fig. 2 Effect of membrane liquid supply on J in LIX 64 N-Cu system

速度に被抽出液側境界物質移動抵抗が影響しないようにするため $C_M > 0.04 \text{ mol/dm}^3$, $\text{pH} = 5.0$, $\bar{C}_R > 0.1 \text{ mol/dm}^3$ とした。

Fig. 2 に膜液補給の効果を示す。Fig. 1(b) のように膜液補給を行わないと、実験開始後約 15 時間にわたる透過流束の低下に引続き緩慢な劣化が起こり透過流束は徐々に低下し続ける。しかし膜液を含んだテフロンソフトパッキングを挿入 (Fig. 1(c)) することによりこの緩慢な劣化が消滅し 15 時間以降流束は一定となった。このことから不織布層を通して全膜面に膜液が補給されているものと思われる。Fig. 3 にこの方法を用いた支持液膜の長時間運転結果を示す。この場合の実験条件は Fig. 2 と同じであるが $\bar{C}_R$ の値のみが異なっている。初期流束の変化の挙動は Fig. 2 のそれとは異なるがその原因は不明である。逆抽出液が硫酸、塩酸いずれの系においても緩慢な劣化は抑止されており、数百時間にわたり一定流束が得られた。逆抽出液の酸の種類によって流束の値が異なることからこの系では逆抽出反応速度が大きな抵抗になっていることが推察される。

2.2 V10-Cu 系

V10 の水への溶解度は LIX 64 N に比較すると約 10 倍大きい。Fig. 4 には V10 を支持液膜に用いた場合の劣化挙動を示す。膜液補給が無い場合 LIX 64 N 系に比して著しい流束の低下が生じる。一方同図中に黒丸印で示すように被抽出液及び逆抽出液を共に純 V10 で飽和した場合には性能劣化は起こらず水溶液中から液膜中へ V10 が移動して $\bar{C}_R$ が増加するため流束は若干増大する。従ってこの系では、水相への抽出剤の溶解による性能劣化が顕著に現れることが判った。この系では抽出剤の溶解損失速度が LIX 64 N 等に比べ大きいのでソフトパッキングの使用では劣化を防ぐことができず、より大容量の膜液溜が必要である。そこで Fig. 5(a) に示す様にセルを垂直に立て装置上端に膜液溜を形成した。Fig. 5(b) に示す様な原

Fig. 3 Long-term operation of SLM by use of Method I

Fig. 4 Deterioration behaviour of J with time in V10-Cu system

Experimental conditions; support: GT-PP film, oil phase: V10 n-dodecane soln. $\bar{C}_R = 5.5 \text{ vol } \%$, feed soln.: $C_{\text{Cu}} > 0.04 \text{ M}$, $\text{pH} = 5.0$, strip soln.: $2\text{N H}_2\text{SO}_4$

理で不織布層を通して支持液膜全体に膜液が供給されることを証明する目的で次の実験を行った。まず、GT-PP 膜に n-ドデカンのみを含浸させた支持液膜を形成し実験を開始する。 $t = 0$ において装置上部の膜液溜に V10, 50 vol % の n-ドデカン溶液を満たし液膜と接触させる。この後の流束 J の経時変化を Fig. 6 に示した。時間経過と共に V10 が膜面全体に浸透しそれに伴い銅の流束 J は、図のように増加する。長時間経過後は膜液溜内の V10 濃度に依存する一定流束を示しその後長時間一定値を保持する。同図には支持体として GT 膜を使用した場合の結果も示した。GT 単一膜の場合にも銅が抽出されるが、 J の値は GT-PP 膜の場合よりも小さい。GT-PP 膜を支持体とした場合の膜液溜内の V10 濃度と定常透過流束との関係を Fig. 7 中の ● 印で示す。一方、同図中には予め GT 膜に所定濃度の膜液を十分含浸させた場合の初期透過流

Fig. 5 Method of membrane liquid supply. (Method II) (a) Structure of vertical flow cell with a membrane liquid reservoir

Fig. 6 Evolution of Cu permeation by spreading of extractant over initially reagent free SLMs. At $t=0$, the reservoir is filled with membrane liquid (50 vol % V10 in n-dodecane)

束の抽出剤濃度依存性を●印で示した。同一抽出剤濃度で比較するとGT-PP膜を用いた場合の透過流束はGT膜を支持体とした場合の約1/3になっている。この系では原液中銅濃度を0.04M, $\text{pH}=5.0$ とし、また逆抽出液酸濃度を2N H_2SO_4 として銅錯体の液膜内拡散支配になるように調節してあるので、GT-PP膜の膜厚がGT膜の3倍であることで説明できる。従って、Fig. 6におけるGT膜の実験結果は膜液の浸透が膜面全体に十分には行われていないためと考えられる。

本補給法による長時間運転結果をFig. 8に示す。実験開始後5日目に補給用膜液をすべて除去し補給を停止したところ(図中A点)透過流束は一旦上昇しそれから下降する挙動を示した。これは液膜(特に不織布層部分)

Fig. 7 Effect of extractant concentration on J in V10-Cu system

Other experimental conditions are the same as in Fig. 6. For GT-PP film system, $\bar{C}_R'$ represents the extractant concentration of membrane liquid in reservoir. For GT film, $\bar{C}_R'$ represents the extractant concentration of membrane liquid initially impregnated

Fig. 8 Long-term operation of SLM (Method II) in V10-Cu system

At A, membrane liquid in the reservoir was sucked out. At B, resumption of supply with the membrane liquid of $\bar{C}_R' = 25 \text{ vol}\%$. At C, membrane liquid in the reservoir was changed from $\bar{C}_R' = 25 \text{ vol}\%$ to $50 \text{ vol}\%$.

Other experimental conditions are the same as in Fig. 6

の油相の溶解損失に伴う液膜厚さの減少と膜内抽出剤濃度の低下との相互作用によるものと考えられる。しかし、補給を再開(図中B点)することで透過流束は増加し、補給液中の抽出剤濃度を変えること(図中C点)によって透過流束の回復値は変化する。数日に一回補給用膜液を全量(約7ml)を交換することで20日間以上に渡る長寿命型液膜を実現できた。なお15日目以降で透過流束が

Fig. 9 Continuous supplying of membrane liquid to reservoir (Method III)

徐々に低下しているのはテフロン膜と不織布が剥離し始め液膜厚さが増大することに起因すると思われる。現在のGT-PPラミネート膜を液膜の支持体として応用する場合、剥離に対する強度が不十分で、今後ラミネート膜製造法を含めた改良が必要である。

2.3 水に対する溶解度の大きな系への適用

ここではTBP, IPE, MIBKに代表される水相への溶解度の大きな系に対して本補給法の適用可能性について検討する。これらの抽出剤を膜液として用いた場合 Fig. 4の膜液溜では容量不足で膜液の枯渇が生じた。そこで Fig. 9に示すような膜液の連続供給機構を備えた支持液膜装置を使用した。なお、膜液補給速度は溶解損失速度より若干多めとし、余分の膜液はセパレータで分離した。

2.3.1 TBP-In 系 Fig. 10にTBP-In系の実験結果を示す。TBPは粘度が比較的高く膜安定化剤を使用することなく支持体中に保持できるので膜液としては100% TBP溶液を使用した。膜液の補給が無い場合、実験開始後約60時間で膜破壊が観測されたが膜液の連続補給(供給速度: 0.32 ml/h)を行うことで液膜の破壊を起こすことなく一定透過流束を得ることができた。

2.3.2 IPE-Ga系 TBP-In系と同じく最初は100% IPEを含浸液とした実験を行ったが、実験開始直後に膜破壊が観測された。これはIPEの溶解度が大きくまた粘度が小さいことによると考えられる。そこで膜補強剤としてn-ドデカンを追加することで安定な支持液膜を形成させることを検討した。Fig. 11に含浸液としてIPE, 50vol%のn-ドデカン溶液、補給用膜液として100% IPE溶液を用いた実験結果を示す。補給用膜液の連続供給が無い場合、透過流束はIPEの溶出のため短時間の内に急激に低下したが膜破壊には至らずn-ドデカンが膜補強剤として有効に働いていると考えられる。膜液の連続供給(供給速度: 2.73 ml/h)を行った場合には安定な透過流

Fig. 10 Long-term operation of SLM in TBP-In system with Method III

Fig. 11 Effect of membrane liquid supplying on J in IPE-Ga system

Other experimental conditions ; support : GT-PP film feed soln.: $C_{Ga}=0.043M, 6N\ HCl$, strip soln.: $0.1N\ HCl$

束が得られ劣化を防止できることが判る。100% IPEを連続供給することで一見劣化を防げたように見えたが、実験開始後約70時間で膜破壊が確認された。これは膜補強剤であるn-ドデカンも長時間の内には水相中へ溶解するためであると考え、補給用膜液にも少量のn-ドデカンを添加した。Fig. 12に補給用膜液へのn-ドデカンの添加量を変化させて行った実験結果を示す。なお含浸液にはIPE, 90vol%のn-ドデカン溶液を用いた。補給用膜液中へのn-ドデカンの添加量が10及び2vol%ではいずれも性能劣化が起こった。これは、n-ドデカンの水相への溶解度がIPEのそれに比べはるかに小さいため、液膜内にn-ドデカンが蓄積しIPE濃度が減少するためと考えられる。一方図中には示していないが、n-ドデカン添加量を0.5 vol%とした場合には、実験開始から約20時間で膜破壊を生じた。従って、補給用膜液へのn-ドデカンの添加量には最適値が存在する。n-ドデカンの添加量を1vol%として実験を行った結果、TBP-In系と同様長寿命の支持

Fig. 12 Effect of the concentration of stabilizer (n-dodecane) on the performance of SLM in IPE-Ga system with the Method III
Initially, SLM was prepared with membrane liquid of $\bar{C}_R' = 90 \text{ vol\%}$

液膜を実現できた。

2.3.3 MIBK-Fe系 MIBKの水に対する溶解度は工業用抽出剤の中でも最も大きな部類に属する。従って、この系において安定な支持液膜を実現することは実用上いかなる抽出剤も支持液膜法の対象となりうることを意味する。MIBKを用いた抽出系への本補給法を試みた結果をFig. 13に示す。実験結果は膜補強剤として1 vol%, n-ドデカンを添加し膜液を液溜に連続的に供給（供給速度：3.2 ml/h）することでMIBK系が支持液膜法で使用可能であることを示しており、GT-PP膜と膜液溜を用いる本方法がどのような抽出系へも適用可能であることがわかった。なお、実操作においては膜液補給量が問題となるが、本実験における膜液供給速度はLévéque式から推算した理論溶解量の約3倍程度である。

2.4 支持体厚さの透過流束への影響

以上において支持体としてGT-PP膜を使用することで長寿命型支持液膜が実現できることを示した。しかしGT-PP膜は単純なGT膜に比べ膜厚が約3倍も厚いため透過流束の低下が問題となる。既に、2.2で述べたように主抵抗が液膜内拡散過程となるよう実験条件を設定したV10-Cu系においては透過流束が膜厚に逆比例することを示した。他方IPE-Ga系の初期透過流束に及ぼす膜厚の影響をFig. 14に示す。この際使用した支持体はそれぞれGT膜（膜厚50 μm ）、GT-PP膜（全膜厚150 μm ）、GT-テフロン不織布ラミネート膜（全膜厚400 μm ）である。この系の抽出速度は本実験条件下では正抽出側水相境膜物質移動抵抗律速となっているため膜厚の依存性を示さない。従って、IPE-Ga系のように油膜内拡散抵抗以外の抵抗が主抵抗となる場合にはラミネート膜を用いることに問題はないが、油膜内拡散抵抗が無視できない系においては透過流束が低下し、装置寸法が単独GT膜使用の場合より増加することを考慮する必要がある。

Fig. 13 Long-term operation of SLM (Method III) in MIBK-Fe system

Fig. 14 Effect of membrane thickness on J in IPE-Ga system
Other experimental conditions are the same as in Fig. 11

結 言

膜支持体としてポリプロピレン不織布を裏打ちしたラミネート膜を用い、液膜の一部を絶えず膜液と接触した状態に保つことで不織布層の毛管現象を利用して膜面全体に膜液の補給を行う方法を開発した。この方法によれば抽出剤の溶解損失に起因する物質移動速度の低下を回避し、長時間に渡って安定な特性を有する支持液膜を形成できる。本補給法を用いれば支持液膜法に利用できる抽出剤は水に対する溶解度が大きくこれまでの支持体を利用する限り液膜形成が不可能であったTBP, IPE, MIBKにまで拡張が可能である。

[謝 辞] 本研究は昭和61年度文部省科学研究費補助金（試験研究（2）、No. 61850162）の援助を受けました。また、支持体を供与していただいたジャパンゴアテックス社^{（株）}および抽出剤を提供していただいた大八化学工業所^{（株）}の両社に対して深く感謝申し上げます。

Nomenclature

C = Concentration	[mol/dm ³]
C' = Volume fraction	[vol%]
J = mass flux of metal	[mol/cm ² ·s]
l = thickness of membrane	[μ m]
t = time	[h] or [d]
<Subscripts>	
Cu = copper	
Fe = iron	
Ga = gallium	
In = indium	
M = metal	
R = extractant	
<Superscript>	
— = oil phase	

Literature cited

- 1) Danesi, P.R., R. Chiarizia, P. Rickert, and E.P. Horwitz: *Solv. Extr. Ion Exch.*, **3**, 111, (1985)
- 2) Danesi, P.R. and P.G. Rickert: *ibid.*, **4**, 149 (1986)
- 3) Fujinawa, K. and M. Hozawa: Proceedings of World Congress III of Chem. Eng., Tokyo, 1986, p. 344
- 4) Guerriero, R. and L. Meregalli: *Hydrometallurgy*, **20**, 109, 1988
- 5) Largman, T. and S. Sifniades: *ibid.*, **3**, 153 (1978)
- 6) Lo, T.C., M.H.I. Baird and C. Hanson: "Handbook of Solvent Extraction", John Wiley, New York (1983)
- 7) Nakano, M., K. Takahashi and H. Takeuchi: *J. Chem. Eng. Japan*, **20**, 326 (1987)
- 8) Ritcey, C.M. and A.W. Ashbrook: "Solvent Extraction, Part I", Elsevier, Amsterdam (1984)
- 9) Tanigaki, M., W. Eguchi and Y. Mori: Proceedings of World Congress III of Chem. Eng., Tokyo, 1986, p. 334
- 10) Tanigaki, M., Y. Hashiguchi, T. Shiode, Y. Mori and W. Eguchi: *Solv. Extr. Ion Exch.*, **5**, 325 (1987)
- 11) Teramoto, M. and H. Tanimoto: *Sep. Sci Technol.*, **18**, 871 (1983)

Development of a Long-Life Supported Liquid Membrane

Katsuhiko Fujinawa, Makoto Akiyama*, Iwao Akiba**,
 Hidenori Adachi***, Atsushi Shono, Nobuyuki Imaishi****
 and Mitsunori Hozawa

Chem. Research Inst. of Non-Aqueous Solutions Tohoku Univ., Sendai 980

Key Words : Membrane Separation, Supported Liquid Membrane, Extraction, Deterioration, Long Life

To prevent deterioration of supported liquid membrane (SLM) which is caused by wash-out of extractant from the SLM, a new method is proposed in which. Teflon porous plane film laminated with nonwoven polypropylene fibers is used as the support. The capillarity of the laminated polypropylene layer plays an important role in supplying membrane liquid to SLM. To investigate the applicability of this method, five extractants having different solubilities in water, from LIX64N to MIBK (methyl isobutyl ketone), were tested for long-term operation. It was found that even in the MIBK system, which has the greatest solubility in water in these systems, a long-life SLM can be realized with this method.

* Sumitomo Metal Ind. Ltd.

** Idemitsu Petrochemical Co. Ltd.

*** DIC-Hercules Chemicals Inc.

**** Institute of Advanced Material Study, Kyushu Univ.