乳化型液膜操作による硫酸水溶液中の6価クロムの連続回収[†]

森 康維・日比野信吾*・上前英幸**
谷垣昌敬・(故)江口 彌

京都大学工学部 化学工学教室^{††}

乳化型液膜操作による硫酸水溶液中の6価クロムの連続回収を、1段および3段のミキサー・セッター型抽出装置を用いて検討した。液膜の有機(膜)相成分は、12 vol. %の2エチルヘキシルアルコールと2 vol. %のポリアミン(エクソン化学, ECA 4360J)の他には抽出剤を含まないケロシン溶液である。

外水相中のクロムは、内水相である水酸化リチウム水溶液に移動・濃縮された。外水相クロム濃度を減少させるには、抽出槽の多段化が、内水相への濃縮をさらに高めるには、セッターから流出したエマルションの一部を再び同じ撹拌槽に戻すリサイクル操作が、有効であることを見いだした。連続操作実験結果は、回分操作のデータを基にした修正クロム移動モデルでほぼ説明された。

緒 言

液膜による分離操作の研究は、N.N.Li^{5,6)}によって開始され、今日まで数多くの研究^{4,10)}が報告されているが、工業的規模の運転報告例²⁾は少ない。著者らは、クロムメッキ廃水の小規模処理に、乳化型液膜法を適用することを考え、一連の基礎研究を行ってきた^{8,9)}。その過程で、内水相をアルカリ性になるとSPAN 80界面活性剤では液膜が不安定になることや、乳化剤のポリアミンは2-エチルヘキシルアルコールと協同して抽出剤としても働くことを明らかにした⁹⁾。さらに回分実験結果に基づき、クロムの抽出、液膜破壊による内水相の外水相への洩出、撹拌による外水相の内水相への取り込み、および内外水相のイオン濃度差に基づく水の浸透を考慮したクロム移動モデルを提出した。

本報では、乳化型液膜操作を実用化するための基礎研究として、ミキサー・セッター型抽出装置を用い、多段連続操作実験を行い、操作法の検討を行った。さらに回分実験結果に基づくクロム移動モデルを多段連続操作作用に修正・拡張し、その計算結果と実測値とを比較検討した。

1. 実験装置および実験方法

液膜である油相は、界面活性剤ポリアミン(エクソン化学製ECA 4360J)2 vol. %と2-エチルヘキシルアルコール12 vol. %を含むケロシン溶液とした。クロム回収液である内水相は、500 mol·m⁻³の水酸化リチウム水溶液とした。

連続実験に主として使用した装置の概要をFig. 1に、抽出槽の詳細をFig. 2に示す。槽底部のエマルション供給口を除き回分実験^{8,9)}に用いた槽と同一寸法である。Fig. 1に示す装置全体を298±2Kの定温室内に設置した。貯槽FSに、クロム含有量1.9 mol·m⁻³(100 ppm)の50 mol·m⁻³硫酸酸性の重クロム酸カリウム水溶液を原料外水相として供給した。貯槽FEのエマルションは、内水相と油相の体積比を1:1とし、回分実験と同一条件で作成したものである。外水相溶液は抽出槽Vj(j=1~3)の側壁下部流入口(Fig. 2参照)から、エマルションは槽底に設けられたノズルから供給される。槽内で分散したエマルションは外水相と混相のまま槽側壁上部の流出口から溢流し、セッターに導かれる。セッターSjで分離された外水相は重力で次の抽出槽V(j+1)に送られ、エマルションは中間貯槽E(j-1)を経て、抽出槽V(j-1)に供給される。Fig. 1の流れ図では外水相とエマルションは全体として向流に流れる。S1から流出したエマルションは、連続解乳化器EDに送られ、8kV、1800Hzの交流高電圧によって解乳化され、高濃度のクロムを含む内水相と油相に分けられる。連続解乳化器の寸法形状は、回分式装置⁷⁾を流れ方向に延長した形式である。すなわ

[†] 1991年2月12日受理；化学工学会第21回秋季大会(福岡、1988年10月)にて発表

^{††} 〒606 京都市左京区吉田本町

* 日立化成(株)

** サントリー(株)

Fig. 1 Flow diagram of the three-stages counter current mixer-settler LSM system. (FS:feed tank for external aqueous phase, WS:tank for treated external aqueous phase, FA:feed tank for internal aqueous phase, VE:emulsifier, FE:fresh emulsion tank, V1,V2,V3: extractors, S1,S2,S3:settlers, E1,E2,E3:intermediate tanks for emulsion, D1,D2,D3:emulsion dividers, PE,P1,P2,P3:pumps to send emulsion, ED:demulsifier, HV:high voltage generator, TA:demulsified internal aqueous phase containing concentrated chromium, TO:tank for organic (membrane) phase).

ち、高さ（流れ方向）43cm、厚さ3mmのアクリル製角ダクト（内寸法1×1cm）である。エマルションは解乳化器下部からノズルで送入され、内水相は底部から、油相は上部から回収される。なお連続解乳化器の性能等の報告は別報に譲るが、含水率約2%の油相を回収することができた。

一定時間毎に、各セッター出口の外水相と、解乳化して得られた内水相とをサンプリングし、両水相中のクロム、リチウムおよびカリウム濃度を原子吸光法で測定した。

一部の実験では、Sjから流出するエマルションを分割器Djで二分して、一部を中間貯槽Ejに戻すことにより、エマルションを内部循環させるリサイクル操作による濃縮効果について検討した。また、セッターS1,S2、分割器D1,D2,D3、中間貯槽E1,E2,E3を取除き、新エマルションを第1抽出槽V1に供給し、外水相とエマルションを混相のまま次の抽出槽V2、さらにV3へと送る並流操作についても試験した。

すべての実験を通して各抽出槽内の液量を550 cm³とし、FSからの外水相流量とFEからのエマルション流量を一定として操作した。したがって、水の移動によるエマルションの体積変化のため、各抽出槽における外水相とエマルションの滞留時間は操作条件によって変化することになる。

2. クロム移動モデルの近似化

回分実験結果に基づくクロム移動モデルでは、外水相の水素イオン濃度とクロム酸水素イオン濃度の関数とし

Fig. 2 Mixer type extractor with water jacket for continuous operation. (A:inlet of external aqueous phase, E:inlet of emulsion phase, O:outlet of external aqueous and emulsion phase, W:water jacket)

てクロムの抽出速度を表現した⁹⁾。しかしこれを多段連続操作に拡張するには、モデルが複雑すぎる。そこでクロムの抽出に関する項の簡略化を検討した。クロムとともに移動する水素イオン量や、膜破壊によって洩出する水酸基イオンとの中和で消失する水素イオン量を推定すると、本報の外水相中の水素イオン量に比べて無視できることが判った。水素イオン濃度を一定とし、クロム抽出速度の外水相の全クロム濃度に対する依存性を検討すると、次のような一次式で近似できることが判明した。

$$-d(V_I[Cr]_I)/dt = \{(k+k_i)[Cr]_I - k_b[Cr]_m\}aV_T \quad (1)$$

リチウム、カリウム濃度、内水相の体積などに関する収支式は、前報⁹⁾のモデルに従った。ただし外水相の水素イオン濃度を一定と仮定することで、外水相の全イオン濃度の経時変化が計算できなくなる。そこで外水相の全イオン濃度を原料外水相の値108 mol·m⁻³で一定とした。

本報で新たに求めたクロムの抽出速度に関するパラメータ $k = 5.5 \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ の他は、前報⁹⁾のモデルの速度パラメータ $k_b = 3 \times 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_i = 2 \times 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_p = 3.6 \times 10^{-15} \text{ m}^4 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ を採用する。その結果、本報で近似したモデルと、前報のクロム移動モデルによる計算

Fig. 3 Comparison of chromium concentration in the external aqueous phase calculated by the model in the previous report⁹⁾ (broken line) and by the model modified in this report (solid line). Experimental results are those reported as Run G in reference No. 8.

結果の大きな相違点は、Fig. 3に示した外水相のクロム濃度だけであった。抽出時間が増加するにつれて、近似モデルの方がクロムをよく抽出し、外水相のクロム濃度が低下している。これは水素イオン濃度を一定としたことに起因していると推定される。しかしながら、両モデルともクロム濃度の実測値（引用文献番号8におけるRun G）を誤差内でよく表現していると考えられる。

3. 連続向流多段抽出操作のモデル化

第 j 抽出槽に出入りする各相の流量および組成をFig. 4のように定める。定常状態において各抽出槽を通過する油相体積流量 q_m は一定であり、また、油相中に保持される各金属の量は両水相中に含まれる各金属総量に比べて無視小であると仮定する。

第 j 段抽出器における各金属についての収支から

$$q_I^{(j-1)} [M]_I^{(j-1)} + q_m^{(j+1)} [M]_m^{(j+1)} = q_I^{(j)} [M]_I^{(j)} + q_m^{(j)} [M]_m^{(j)} \quad (2)$$

が成立する。ここで、MはCr, Li, Kであり、上つき (j) は第 j 抽出槽からの流出を意味する。また、内外水相の水の収支から次式が得られる。

$$q_I^{(j-1)} + q_m^{(j+1)} = q_I^{(j)} + q_m^{(j)} \quad (3)$$

抽出槽内が完全混合状態であり、セッラーでの物質移動は抽出槽における移動に比べて十分に少ないと仮定すると、第 j 抽出槽における外水相から内水相へのクロ

Fig. 4 Flows at j -th stage extractor

ムの移動量は、Eq.(1)を用いると次式で与えられる。

$$q_I^{(j-1)} [Cr]_I^{(j-1)} - q_I^{(j)} [Cr]_I^{(j)} = \{(k + k_t) [Cr]_I^{(j)} - k_b [Cr]_m^{(j)}\} a^{(j)} V_T^{(j)} \quad (4)$$

リチウムおよびカリウムに対する内外水相間の移動は、

$$q_I^{(j-1)} [M]_I^{(j-1)} - q_I^{(j)} [M]_I^{(j)} = \{k_t [M]_I^{(j)} - k_b [M]_m^{(j)}\} a^{(j)} V_T^{(j)} \quad (5)$$

となる。また、水の移動は次式で与えられる。

$$q_m^{(j)} - q_m^{(j+1)} = \{k_p (C_{s,m}^{(j)} - C_{s,I}^{(j)}) - k_b + k_t\} a^{(j)} V_T^{(j)} \quad (6)$$

以上の諸式を第1抽出槽に供給される外水相、および最終抽出槽中間タンクに供給される新エマルジョンの条件を境界条件として解くことにより、各抽出槽から流出する外水相およびエマルジョン相の流量および組成が計算される。

エマルジョンの一部を内部循環するリサイクル操作に対しては、第 j 抽出槽への送入エマルジョンの流量および内水相組成を、第 $(j+1)$ および第 j 抽出槽から流出するエマルジョンのうち中間タンク E j に送られるエマルジョンの体積流量和および体積平均組成を求める計算が加わる他は、前述の向流多段操作に対する諸関係と同様である。

また、並流多段操作に対しても、Fig. 4の外水相およびエマルジョンの流れ方向を同一とすることで、向流操作の場合と同様に基礎式を導くことができる。

4. 実験結果と考察

4.1 単一抽出槽の連続操作

外水相およびエマルジョンの供給流量をそれぞれ50および $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ として操作したときの実験結果の一例を、Table 1に示す。本報で提出したモデルによるクロム、リチウムおよびカリウム濃度の計算値も合わせて示す。実験開始後、各金属濃度の実験値はただちに一定値に漸近し、計算値とはほぼ一致している。

内水相へのクロムの濃縮比を高める目的で、抽出槽から流出し、セッラーで分相されたエマルジョンを分割器で等体積流量に2分割し、その一方を中間タンクで、新しいエマルジョン $2.5 \text{ cm}^3 / \text{min}^{-1}$ と混合して抽出槽に供給する操作を検討した。攪拌槽での外水相およびエマルジョンの滞留時間は10分であるが、リサイクル操作のためエマルジョンは平均20分滞留することになる。この

Table 1 Chromium, lithium and potassium concentration in both the external and the internal aqueous phases at the outlet for one-stage mixer-settler LSM system

Concentration [mol·m ⁻³]	Normal operation		Emulsion recycle	
	experiment	calculation	experiment	calculation
External				
Chromium	0.38–0.41	0.43	0.24–0.28	0.42
Lithium	0.30–0.62	0.75	0.39–0.49	0.71
Potassium	1.8–2.0	1.9	1.9–2.0	2.0
Internal				
Chromium	23–24	23	28–36	42
Lithium	253–321	379	263–283	322
Potassium	0.03–0.05	0.04	0.02–0.03	0.07
Normal operation : $\tau = 10$ min.				
Emulsion recycle : $\tau = 10$ min for the external phase $\tau = 20$ min for the emulsion phase				

様な内部循環を伴うリサイクル操作の実験結果を、計算値とともに Table 1 に示す。通常の操作と比較すると、内水相クロム濃度が約 2 倍に濃縮されているほかは、ほとんど同様である。すなわち、エマルジョンの内部循環が内水相へのクロムの濃縮に有効であることがわかる。またこの内部循環による抽出率の低下はほとんど見られなかった。

4・2 連続向流三段抽出操作

回分操作では、10 分の抽出処理により抽出率は約 95% に達するが、単一抽出槽で外水相の平均滞留時間を 10 分で連続操作したときの抽出率は Table 1 に示したように約 80% に低下する。このため抽出率の増大を計るには、抽出工程の多段化が必要である。三段の抽出工程を持つ連続液膜操作の結果を、Fig. 5 に示す。各セッター出口の外水相と、解乳化後の内水相におけるクロム濃度の平均値を Fig. 5 (a) に示す。

Run 1 に各抽出槽での平均滞留時間 $\tau = 10$ min の向流三段操作の結果を示す。Fig. 1 での FS からの外水相流量 $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 、F3 からのエマルジョン流量 $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ と Fig. 5 の単一槽の実験条件と一致させた。各抽出槽における抽出率はほぼ等しく、最終抽出率は 98 ないし 99% に達する。図中の実線は、抽出モデル計算による定常濃

度であり、実験値は計算値にはほぼ一致する。

しかしながら Fig. 5 (a) の結果では、第 3 段抽出槽から流出する外水相中の全クロム濃度は $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 前後であり、なお排水規制値より高い。そこで、抽出率を高めるために、原料外水相と新エマルジョンの供給流量比を 10:1 に保ったまま流量を減じ、各抽出槽の平均滞留時間を 15 分で操作した。Run 2 の実験結果では、第 1 および第 2 抽出槽中の全クロム濃度は Run 1 に比較して低下し、第 1 および第 2 抽出槽における抽出率はほぼ等しく、計算値とも一致する。しかし、第 3 抽出槽における抽出率は低く、最終外水相中の全クロム濃度は計算値を大きく上回り、Run 1 と大差がない。この差は本報の簡略化モデルに取り込まなかった水素イオン濃度のクロム抽出速度への影響もあるが、抽出され難い 3 価クロムの存在の影響と考えられる*。なお、Run 2 の外水相中のリチウム濃度は Run 1 の値より高く、滞留時間の増大は膜破壊による洩出を増大させることを示している。

Run 3 は、内水相へのクロムの濃縮比を高める目的の実験である。すなわち、Fig. 1 で FS からの外水相流量を $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 、FE からのエマルジョン補給流量を $2.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ にし、各セッターから流出するエマルジョンを等体積流量に二分割して二つのエマルジョン中間タンクに送るエマルジョンのリサイクル操作について実験した。エマルジョンの内部循環により内水相中のクロム濃度は増加することが確認される。モデル上の計算および単一槽の実験では、エマルジョンの内部循環は抽出率に影響を与えない。しかし Run 3 では抽出率の低下が見られ、外水相リチウム濃度が計算値より大きくなっていることから、多段化に必要なセッター、エマルジョン中間タンク、配管部での膜破壊が増加したと考えざるを得な

* 全クロム濃度と 6 価クロム濃度の測定にはジフェニルカルバジド法^{1,3)}を用いた。3 価クロム濃度は両者の差として求める。Run 2 の第 3 抽出槽の外水相では、全クロム濃度および 6 価クロム濃度は、それぞれ 2.5×10^{-2} 、 $6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ と測定された。この 6 価クロム濃度値は、計算値と一致する。

本報に記載の他の実験では、この方法による全クロム濃度と 6 価クロム濃度の測定を行っていないが、回分実験によると、約 30 分の液膜操作によって、外水相中に約 $2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ の 3 価クロムの存在が確認された。

Fig. 5 Experimental results in three-stages mixer-settler LSM system. (a) Chromium concentration. (b) Lithium concentration.

- , dotted line: external phase at outlet of first stage extractor ;
- △, broken line: external phase at outlet of second stage extractor ;
- , solid line: external phase at outlet of third stage extractor ;
- ▼, solid line: internal phase after demulsifier.
- Run 1 : Counter current operation with $\tau = 10$ min.
- Run 2 : Counter current operation with $\tau = 15$ min.
- Run 3 : Counter current operation with $\tau = 10$ min. (external aqueous phase)
A half amount of emulsion from the settler was recycled by the flow divider.
- Run 4 : Parallel flow operation with $\tau = 10$ min.

い。

なお、Run 1 から 3 までの内水相のクロムおよびリチウム濃度が、一般に計算値より低下している理由として、

エマルジョンと水相の密度差が小さいことにより、セッターでの分相時における外水相のエマルジョンへの混入が考えられる。このことは、乳化型液膜の実用化における一つの問題点であろう。

4.3 連続並流三段抽出操作

抽出速度に比べて、撹拌槽内での外水相のエマルジョン滴への取り込みおよび膜破壊による内水相の外水相への洩出の速度が小さいものとする、Eq.(1) から抽出速度は外水相クロム濃度のみで決定し、流れ方式の影響をうけないことになる。換言すれば、向流多段操作と並流多段操作による抽出効果に大差はないと考えられる。しかも、並流操作は向流操作に比べると装置も操作もはるかに簡単となる。そこで、各抽出槽の平均滞留時間10分の並流3段の連続操作を行った。結果をFig. 5 のRun 4 に示す。Run 1 と比較して、抽出率が若干低下するものの大差はなく、並流操作も十分適用可能である。抽出率低下の主な原因は、並流操作の方が向流操作よりも膜破壊による内水相の高濃度金属の洩出の影響を顕著にうけるからである。なお、図中の実線は並流操作に対する計算値である。実測値と計算値の一致は、向流操作の場合に比べて悪いが、この原因は明らかではない。

結 言

乳化型液膜による水相中の希薄重金属の濃縮回収の実用化のための基礎研究として、撹拌抽出槽を用い、抽出、分相、解乳化の一連の工程を結合したシステムの連続試験を行った。液膜にはポリアミンと2エチルヘキシルアルコールを含むケロシン溶液を用いた。6価クロムは、硫酸酸性の重クロム酸カリウム水溶液の外水相から、内水相である水酸化リチウム水溶液に選択的に濃縮回収されることを連続操作実験で確認した。

抽出率の増大のためには抽出槽の多段化による滞留時間の増大が有効であること、内水相への濃縮比の増大にはエマルジョンの内部循環が有効なことを確認した。さらに、並流操作は向流操作に比べて膜破壊による総括抽出率の低下を招くが、装置ならびに操作が単純であり、実用的には十分評価できることを明らかにした。

また回分実験結果に基づくクロムの移動モデルを、連続操作に拡張・修正し、実験結果をほぼ説明できるモデルを提出した。

Nomenclature

- a = specific surface area of the emulsion [m^{-1}]
- C_s = total ion concentration [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
- k = overall extraction rate coefficient of chromium [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

k_b = rate coefficient of leakage of the internal aqueous phase [m·s⁻¹]

k_p = rate coefficient of water permeation due to the difference in the total ionic concentrations between both aqueous phases [m⁴·s⁻¹·mol⁻¹]

k_t = rate coefficient of entrainment of the external aqueous phase caused by stirring [m·s⁻¹]

q = flow rate from the extractor [m³·s⁻¹]

t = time [s]

V_t = volume of external aqueous phase in the extractor [m³]

V_T = total liquid volume in the extractor [m³]

τ = average residence time in the extractor [s]

[] = concentration of species in square brackets [mol·m⁻³]

<Subscripts>

I = external aqueous phase

II = organic (liquid membrane) phase

III = internal aqueous phase

<Superscript>

(j) = j -th stage of the extractor

Literature cited

- 1) Allen, T.L.: *Anal. Chem.*, **30**, 447 (1958)
- 2) Draxler, J. and R. Marr: *Chem. Eng. Process.*, **20**, 319 (1986)
- 3) JIS K 0120: "Testing Methods for Industrial Waste-water", Japan Standards Assoc. (1986)
- 4) Kataoka, T.: *Kagaku Kōgaku*, **51**, 577 (1987)
- 5) Li, N.N.: *U. S. Patent*, 3410794 (1968)
- 6) idem: *AIChE J.*, **17**, 459 (1971)
- 7) Mori, Y. and E. Eguchi: World Congress III of Chemical Engineering, vol. III, pp.235, Tokyo (1986)
- 8) Mori, Y., H. Uemae, S. Hibino and W. Eguchi: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **13**, 412 (1987)
- 9) Mori, Y., K. Shimokawa, H. Katho, M. Tanigaki and W. Eguchi: *ibid.*, **17**, 395 (1991)
- 10) Teramoto, M., Y. Miyake and H. Matsuyama: *Hyomen*, **25**, 715 (1987)

Continuous Operation of Chromium (VI) Recovery from Sulfuric Acid Solution by Liquid Surfactant Membrane

Yasushige Mori, Shingo Hibino*, Hideyuki Uemae**,
Masataka Tanigaki and the late Wataru Eguchi

Dept. of Chem. Eng., Kyoto Univ., Kyoto 606

Key Words: Extraction, Liquid Membrane, Chromium, Waste Water, Continuous Operation, Transport Model, Sulfuric Acid

Continuous operation of the liquid surfactant membrane (LSM) process was tested for chromium (VI) recovery from a sulfuric acid solution using one-stage and three-stage mixer-settler extractors. The organic (membrane) phase of LSM was kerosene with 12 vol. % 2-ethylhexyl alcohol and 2 vol. % polyamine (Exxon Chem., ECA4360J) without extractant.

Chromium in the external aqueous phase was successfully transported and concentrated into the internal aqueous phase containing lithium hydroxide. It was found that multistage operation was effectively decreased the chromium concentration in the external aqueous phase, and that chromium concentration in the internal aqueous phase was further increased when half the emulsion flow from the settler was recycled to the same extractor. The experimental results of the continuous operation were found to be satisfactorily-simulated by a model of the chromium transport with experimental parameters determined from batch experiments.

* Hitachi Chemical Co., Ltd.

** Suntory