sion flow in a circular pipe was investigated by using the similarity law of energy dissipation. The relation obtained between modified friction factor and modified Reynolds number is the same relation as that of a Newtonian fluid. Making use of this relation it is possible to calculate the pressure drops of pulp-suspension if apparent viscosity, supplementary coefficient, fiber concentration and pipe inner diameter are known.

TOA を担体とする乳化型液体膜によるクロムの抽出[†] —外部水相、油相、内部水相中のクロム濃度の経時変化—

叶 偉清^{*}・小幡英二・安藤公二

室蘭工業大学 応用化学科^{††}

環境保全や資源の有効活用を目的として、低濃度のクロムイオンを乳化型液体膜によって濃縮分離する基礎研究および実用化への研究が盛んに行われている^{1-5, 8-10, 12-15, 17-20, 22, 23)}。これらの多くは外部水相中のクロムイオン濃度の経時変化に関するものであるが、油相や内部水相等に関する報告もある。Hochhauser⁹⁾はSpan 類を界面活性剤に用い内部水相中のクロムイオンの経時変化の一部について報告している。江口ら⁴⁾、森ら¹²⁻¹⁵⁾はクロムイオンの分離について一連の研究を行い、外部水相と内部水相中のクロムイオン濃度を実測して、TOA(tri-n-octylamine)を担体とする場合には油相中にその大部分が停滞していると推測している。しかし、油相と内部水相中のクロムイオン濃度の経時変化の測定は行っていない。

筆者らは、市販の界面活性剤Span 80、ポリアミンを用いてTOAを担体とするクロムイオンの抽出実験を行った。クロムイオンの濃縮回収過程における外部水相、油相および内部水相三相中のクロムイオン濃度、W/Oエマルジョンの膨潤を実測した。三相中のクロムイオン含有率の経時変化も示した。

1. 実験装置および方法

実験装置および実験方法は、ほとんど前報³⁾の通りである。前報では油相にn-ヘプタンを用いたが、本報ではW/Oエマルジョンがより安定なケロシンを用いた。界面活性剤Span 80およびポリアミンとして三洋化成のSpan 80相当品(インネット S-80, Q306003)1銘柄およびポリア

ミン-E(エクソン化学, ECA4360J), ポリアミン-L(日本ルーブリゾール, Lubrizol 6401)の二種類を用いた。W/Oエマルジョンの注入は、外部水相の取り込みが最も少ないと報告⁷⁾されているピペット注入法を用いた。緩衝液は酢酸・酢酸ナトリウムであるが、抽出実験中外部水相のpHを一定に保持するために酢酸(17 kmol/m³)を滴下した。W/Oエマルジョンを半量注入した時点(注入開始後20秒)を抽出開始時間($\theta=0$)とした。所定の時間抽出後W/O/Wエマルジョンの全量を分液ロートに移した。300秒間静置し、外部水相とW/Oエマルジョンを分離した。分離された外部水相の体積とクロムイオン濃度^{*}を測定した。W/Oエマルジョンを十分に混合後、その一部分約20 cm³を江口ら⁴⁾、森ら¹²⁾の電気解乳化法(8 kV, 1800 Hz)で1200秒間解乳化し、分離した内部水相と油相の体積およびクロムイオン濃度^{**}を測定した。クロムイオン濃度はICP発光分析装置(島津製ICPS-500)により測定した。

実験条件をTable 1に示したが、Table 1と異なる点は文中または図中に明記した。

^{*} この濃度は、抽出操作中のW/O/Wエマルジョンをガラスパイプ(内径 7×10^{-3} m)で所定の時間にサンプリング(8×10^{-6} m³)し、ただちに濾過した濾液中のクロムイオン濃度と一致した。

^{**} TOAが0.2 wt%の場合、油水界面に森ら¹³⁾の指摘した橙色ゲル状物質は認められなかった。しかし、Span 80の場合には電気解乳化により得られた油相に若干濁りが認められた。そこで、油相を遠心分離機(国産 H-30, 2.2×10^2 r.p.s.)で2700秒間遠心分離した。遠心分離後の油相は透明で、クロムイオン濃度は遠心分離前と変化が認められなかった。

[†] 1993年11月29日受理；化学工学会室蘭大会(室蘭, 1992年7月)にて一部発表

^{††} 〒050 室蘭市水元町27-1

^{*} 中国上海伝輸線研究所

Fig. 1 Time courses of chromium concentrations in the internal (C_i), organic (C_{org}) and external phase (C_e)

Table 1 Experimental conditions of W/O/W type liquid membranes in the extraction of chromium

W/O emulsion	
Internal phases	0.34 kmol/m ³ (NaOH)
Organic phases	4 wt% Span80 (or 2 wt% Polyamine-E, 2 wt% Polyamine-L) - 0.2 wt% TOA - Kerosene
(Internal volume)/(Organic volume) = 200 cm ³ / 400 cm ³	
Stirring speed = 25 s ⁻¹	
External phases	
$C_e^0 = 3.85 \text{ mol/m}^3$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), pH = 3.4 ($\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{CH}_3\text{COONa}$)	
(W/O Emulsion volume)/(External volume) = 100 cm ³ / 700 cm ³	
Stirring speed = 4.2 s ⁻¹	
Operating temperature = 298 K	

2. 実験結果および考察

2.1 外部水相, 油相および内部水相中のクロムイオン濃度の経時変化

Fig. 1 に, Span 80, ポリアミン-E および ポリアミン-L について, 外部水相, 油相および内部水相中のクロムイオン濃度, C_e , C_{org} および C_i の経時変化を示した。

外部水相中のクロムイオン濃度 C_e の経時変化は, Span 80 の場合, 初期値 C_e^0 の 3.8 mol/m^3 から 300 ~ 540 秒で最低値 0.9 mol/m^3 に達し, その後わずかに増しつづける。界面活性剤の種類により最低値に至る時間は, Span 80 が 300 ~ 540 秒に対し ポリアミン-E が 2700 秒, ポリアミン-L が 1200 秒と大きく異なるが, 最低値はほぼ等しい。

油相中のクロムイオン濃度 C_{org} は, 3 種類の界面活性剤とも短時間にはほぼ一定値に達する。厳密には ポリアミン-E, L は $\theta = 10^3$ 秒以後も C_{org} がわずかに増加している。 $\theta = 2 \times 10^3$ 秒における C_{org} の値は, ポリアミン-E が約 8.5, ポリアミン-L が約 2.5, Span 80 が約 1.5 mol/

m^3 である。データは割愛したが TOA 濃度の増加 (実験範囲 0.2 ~ 4.0 wt%), pH の低下 (pH = 3.4 ~ 2.6) は C_{org} の増加に寄与する。例えば, Span 80 の場合 TOA が 4.0 wt% では C_{org} は約 22.5 mol/m^3 にも達する。

内部水相中のクロムイオン濃度 C_i は, 最大値に達し, その後減少しつづける。最大値 $C_{i \max}$ および最大値に達する時間 $\theta_{\max}$ は界面活性剤の種類により異なっている。また, $C_{i \max}$ と外部水相初濃度との比, $C_{i \max}/C_e^0$ は Span 80, ポリアミン-E, L それぞれ 10.9, 8.5, 11.4 である。データは示さなかったが, pH の低下および TOA 濃度の増加は最大値に達する時間 $\theta_{\max}$ を小さくする効果がある。また, 油相への polybutadiene の添加割合 (0.5 ~ 4 wt%) の増加は $\theta_{\max}$ を大きくした。

森ら¹³⁾ は Span 80 あるいは ポリアミン-E, 1 ~ 4 vol% の TOA あるいは TDA (tridodecylamine) を含むケロシンを油相として同様の実験を行い, $\theta = 1800$ 秒における内部水相中のクロム濃度を測定し, その値と外部水相初濃度の比 C_i/C_e^0 が 0.23 ~ 0.87 と非常に小さく, 第三級アミンを担体とする乳化型液膜ではクロムイオンの濃縮回収を実現できないとしている。Fig. 1(a) において, $\theta_{\max}$ より大きい $\theta = 1800$ 秒の C_i は $C_{i \max}$ の約 1/2 であり $C_i/C_e^0 = 5$ と森らより大きい。また, TOA を 0.2 wt% から 4 wt% に増加した場合は, $C_i/C_e^0 = 1.63$ と小さくなる。森らの C_i/C_e^0 が非常に小さいのは, 実験条件が本実験と比べ pH が低く TOA 濃度が大きいためと考えられる。Hochhauser ら⁹⁾ は TDA, Span 類, hexachlorobutadiene と polybutadiene (75 wt%) から成る油相による抽出実験を行い, 内部水相中のクロムイオン濃度 C_i は約 480 秒で外部水相濃度の約 10 倍に達することを報告している。なお, 480 秒以後は測定していない。Hochhauser らの実験条件は, 森らと同様本実験条件より pH が低く TDA 濃度は

Fig. 2 Time courses of water content in W/O emulsion

高いが, polybutadiene を使用しているため最高濃度に至る時間が大きくなったと考えられる。

2.2 W/O エマルジョンの膨潤による内部水相体積の経時変化

W/O エマルジョンの解乳化より求めた内部水相体積 V_i と初期内部水相体積 V_i^0 との比 V_i/V_i^0 ¹¹⁾ の経時変化を Fig. 2 に示した。内部水相体積の増加量 ($V_i - V_i^0$) は W/O/W エマルジョンを 300 秒静置後分液ロートで分離して得られた外部水相体積の減少量とほぼ一致した。なお, W/O エマルジョンの電気解乳化より求めた油相体積は, 抽出時間, 界面活性剤の種類に関係なく, 本実験範囲では初期油相体積の 0.99~1.02 倍であった。また, 坪井ら²¹⁾, 藤縄ら⁶⁾ によれば, ケロシン中への水の溶解度は Span 80 の添加量に応じて増加するが, Span 80 が 4wt% では 0.1~0.2% 程度と非常に小さい。そこで本報では油相体積は一定とした。

内部水相体積比の増加は中塩¹⁶⁾と同様 Span 80 が特に大きい。この内部水相体積の増加が, 内部水相中のクロムイオン濃度 C_i が急激に減少していく主な原因と考えられる。

2.3 内部水相, 油相および外部水相中のクロムイオン含有率の経時変化

内部水相中のクロムイオン含有率 r_i (内部水相中のクロムイオン量と全クロムイオン量との比) を Eq. (1), 油相中のクロムイオン含有率 r_{org} を Eq. (2), 外部水相中のクロムイオン含有率 r_e を Eq. (3) で定義した。

$$r_i = V_i \cdot C_i / (V_e^0 \cdot C_e^0) \quad (1)$$

$$r_{org} = V_{org} \cdot C_{org} / (V_e^0 \cdot C_e^0) \quad (2)$$

$$r_e = V_e \cdot C_e / (V_e^0 \cdot C_e^0) \quad (3)$$

Figs. 1, 2 のデータを用い, クロムイオンの内部水相, 油相および外部水相中の含有率の計算値 r_i , r_{org} および r_e を Fig. 3 に示した。

Span 80 の場合には, Fig. 3(a) より, r_i は 540 秒で最高値 0.75 に達し, その後徐々に減少しつつある。0 から 540 秒までの時間帯に, Fig. 1(a) の C_i は既に減少しつつある。また, C_i の減少は r_i より激しい。これは, C_i が W/O エマルジョンの膨潤の影響を強く受けるのに対し r_i は膨潤の影響を受けないためと考えられる。Figs. 3(b), (c) におけるポリアミン-E, L についても, 最大値を与える時間は異なるが, Span 80 と同様の傾向が認められる。即ち, r_i が増加しつつある時間帯で C_i は既に最大値に達している。 r_i と C_i の最大値を与える時間が異なることは抽出時間選定の留意点の一つであろう。 r_i の最大値は Span 80, ポリアミン-L が共に約 0.75, ポリアミン-E はやや小さく約 0.6 である。

油相中のクロムイオン含有率 r_{org} は短時間ではほぼ一定値に達する。 r_{org} の値はポリアミン-E が最も多く約 0.2, ポリアミン-L は約 0.06, Span 80 は約 0.03 である。

外部水相中のクロムイオン含有率 r_e は, r_i と逆に経時変化し, 3 界面活性剤とも最小値約 0.2 に達した後増加している。

r_i , r_{org} および r_e の全量 r_T を Fig. 3 に示した。3 界面活性剤とも r_T は 1 ± 0.05 である。

結 言

外部水相, 油相, 内部水相中のクロムイオン濃度, C_e , C_{org} , C_i およびクロムイオン含有率 r_e , r_{org} , r_i を測定し, 次の結果を得た。

- 1) r_i は, C_i より遅く最大値に達する。
- 2) r_{org} は短時間にはほぼ一定値に達する。 r_{org} の値は Span 80 が 0.03, ポリアミン-L が 0.06, ポリアミン-E が 0.2 であり, ポリアミン-E が特に大きい。
- 3) TOA が低濃度 (0.2wt%) であれば Span 80, ポリアミン-E を用いてクロムイオンの濃縮回収ができる。またポリアミン-L は Span 80, ポリアミン-E に劣らない有望な界面活性剤である。

[謝 辞] 三洋化成工業(株), 日本ルーブリゾール(株) およびエクソン化学(株)より界面活性剤を提供していただきました。電気解乳化装置の製作に本学電気電子工学科中尾好隆教授のご指導をいただきました。また実験には, 笹嶋三穂, 斎藤佳洋, 湯口 実および原 新一氏のご協力をいただきました。ここに記して謝意を表します。

Nomenclature

C = chromium concentration [mol·m⁻³]

Fig.3 Time courses of chromium fractions γ_i , γ_{org} , γ_e , and $\gamma_T (= \gamma_i + \gamma_{org} + \gamma_e)$

V = volume [m³]

τ = molar fraction of chromium defined by Eqs. (1), (2), (3) [-]

θ = time [s]

<Subscripts>

max = maximum value

i = internal phase

org = organic phase

e = external phase

T = total

<Superscript>

0 = initial value

Literature cited

- 1) Ando, K., M. Akiyoshi, K. Mukaida and E. Obata: *Kogyo Yosui*, **348**, 17-21 (1987)
- 2) Ando, K., S. Masaoka, M. Akiyoshi and E. Obata: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **14**, 417-420 (1988)
- 3) Ando, K., S. Masaoka, T. Kohama, M. Akiyoshi and E. Obata: *Kogyo Yosui*, **339**, 2-6 (1986)
- 4) Eguchi, W., Y. Mori, H. Uemae and S. Hibino: *Kagaku Kogaku Symp. Ser.*, **12**, 19-25 (1987)
- 5) Frankenfeld, J.W. and N.N. Li: "Recent Developments in Separation Science (Ed. Li, N.N.)", vol. III, Part B, pp.285-292, CRC Press, Boca Raton, FL. (1977)
- 6) Fujinawa, K., T. Komatsu, M. Hozawa, N. Imaishi and H. Ino: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **10**, 226-232 (1984)
- 7) Fujinawa, K., T. Morishita, M. Hozawa and H. Ino: *ibid.*, **11**, 293-299 (1985)
- 8) Fuller, E.J. and N.N. Li: *J. Membr. Sci.*, **18**, 251-271 (1984)
- 9) Hochhauser, A.M. and E.L. Cussler: *AIChE Symp. Ser.*, **71**, 136-142 (1975)
- 10) Huang, Y., C. Chen and J. Kuo: *J. Chem. Eng. Japan*, **24**, 149-154 (1991)
- 11) Matsumoto, M., K. Kondo and F. Nakashio: *Nippon Kagaku Kaishi*, 731-737 (1983)
- 12) Mori, Y. and W. Eguchi: World Congress III of Chemical Engineering, vol. III, pp.235-238, Tokyo (1986)
- 13) Mori, Y., H. Uemae, S. Hibino and W. Eguchi: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **13**, 412-420 (1987)
- 14) Mori, Y., K. Shimokawa, H. Katho, M. Tanigaki and W. Eguchi: *ibid.*, **17**, 395-401 (1991)
- 15) Mori, Y., S. Hibino, H. Uemae, M. Tanigaki and W. Eguchi: *ibid.*, **17**, 1104-1109 (1991)
- 16) Nakashio, F., K. Kondo, J. Irie, M. Matsumoto and M. Goto: *Kagaku Kogaku Symp. Ser.*, **12**, 1-10 (1987)
- 17) Salazar, E., M.I. Ortiz, A.M. Urtiaga and J.A. Irabien: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1516-1522 (1992)
- 18) Salazar, E., M.I. Ortiz, A.M. Urtiaga and J.A. Irabien: *ibid.*, **31**, 1523-1529 (1992)
- 19) Salazar, E., M.I. Ortiz and A. Irabien: "Chemistry for the Protection of the Environment (Eds. Pawlowski, L., et al.)", pp.641-646, Plenum Press, New York (1991)
- 20) Strzelbicki, J., W.A. Charewicz and A. Mackiewicz: *Sep. Sci. Tech.*, **19**, 321-336 (1984)
- 21) Tsuboi, K., S. Akita, K. Takahashi and H. Takeuchi: *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **13**, 110-113 (1987)
- 22) Yan, Z., X. Ting and H. Liu: *Huanjing Kexue*, **3**, 1-5 (1982)
- 23) Zhang, L.: "Yemo Fenli Jishu", pp.198-208, Jiangxi Renmin Press, Jiangxi, China (1984)

Extraction of Chromium with Liquid Surfactant Membranes Containing TOA Carrier

— Time courses of chromium concentrations in the external, organic and internal phase —

Weiying Ye*, Eiji Obata and Koji Ando

Dept. of Appl. Chem., Muroran Inst. of Tech., Muroran 050

Key Words : Extraction, Membrane Separation, Liquid Surfactant Membrane, Chromium, Chromium Fraction, Tri-*n*-octylamine

This study dealt with the extraction of chromium in an acetic acid solution with liquid surfactant membranes in which the carrier was a small quantity of tri-*n*-octylamine, TOA, and three surfactants, Span80, Polyamine-E and Polyamine-L, were used. The chromium concentrations in the external, organic and internal phases, and the swelling of the W/O emulsion, were measured. Further, the chromium molar ratios changes with time in the external, organic and internal phases were calculated.

* Shanghai Transmission Lines Research Institute, P.O. Box 433-833, Shanghai, P.R. China

中空糸型逆浸透モジュールの海水淡水化適用事例評価[†]

関野政昭

東洋紡績(株) 岩国機能膜工場^{††}

緒 言

中空糸型逆浸透モジュールの解析モデルとして、著者らは、既に、中空糸内圧損、膜面濃度分極などを考慮した新規なモデルを提案した⁹⁾。ところで、近年、逆浸透モジュールの海水淡水化分野での普及が本格化するに至り、本解析モデルの海水淡水化分野での適応精度を確認する必要性が生じてきた。そこで、実海水を使用して、中空糸膜の海水での膜透過係数値を実験的に算定し、更に、海水による淡水化モジュール実験より、中空糸型逆浸透モジュールの諸特性を検証した。その結果、塩化ナトリウム溶液で得られた物質移動特性結果と差異の無いことが確認された。更に、この海水物性、膜特性値を挿入した解析モデルを使用して、各種の大型海水淡水化プラントでの中空糸型逆浸透モジュールの性能を検証した。

1. 理 論

膜輸送式、流動圧損式、物質収支式よりなる解析モデルに海水物性式および、海水での膜透過係数値を適用して、海水淡水化における中空糸型逆浸透モジュールの解析を行う。

1.1 海水物性

膜輸送式、流動圧損式などの解析において、海水の浸透圧、密度、粘度および拡散係数が必要となる。

ここでは、諸文献^{1,3,7,8,11)}に記載のデータを数式化して使用することとした。Table 1 に上記の海水物性推算式をまとめて示した。

1.2 解析法

本報では、中空糸型逆浸透モジュールについての既報⁹⁾のモデル式に従って、解析を進めるものとした。この解析モデルの特徴は、中空糸内流動圧損および中空糸膜面での濃度分極を考慮している点である。

実際の計算は、膜輸送式、流動圧損式および物質収支式から成る連立微分方程式を数値解析法にて解析し、計

[†] 1993年11月29日受理

^{††} 〒740 山口県岩国市灘町1番1号