the experiments are the same as those in the counterflow column. (3) The crossflow cascade operation can be performed normally even at gas velocities above the flooding point in the counterflow column. (4) The pressure drop of gas is considerably less than that in the counterflow column under the same operating conditions, In particular, the crossflow cascade column exhibits excellent perfomance at increasing liquid and/or gas velocities.

TOAを担体とする乳化型液体膜によるクロムの初期抽出速度†

安藤公二・正岡　諭・秋吉　亮・小幡英二

室蘭工業大学工学部　化学工学科††

排水等に低濃度で存在する重クロム酸イオンの分離・濃縮プロセスは乳化型液体膜による抽出分離操作の工業的適用が期待される分野の一つである．

A.M.Hochhauserら[6]はTri Dodecylamineを担体(carrier)とし，ポリブタジェンとヘキシルクロロブタジェンから成る比較的高価な油相溶媒を用いて，乳化型液体膜によるクロムイオンの濃縮に成功し，クロムイオンの初期抽出速度とクロムイオン初濃度および水素イオン濃度との関係を明らかにしている．加藤ら[7]は，2相液液平界面接触攪拌槽を用い，トルエンを油相溶媒，TOA(Tri Octylamine)を担体として初期抽出速度（流束）を求め，TOA濃度，クロムイオン初濃度，水素イオン濃度の影響を検討している．しかし，加藤らの実験結果とA.M.Hochhauserらのそれとは，クロムイオンの初期抽出速度への影響が大いに異なっている．著者らは，前報[1]において，担体，油相溶媒，界面活性剤としてそれぞれTOA，n-ヘプタン，Span 80より成る乳化型液体膜を用いて，酸性水溶液中に低濃度で存在するクロムイオンの抽出を行い，初期抽出速度におよぼす各濃度の影響を実験的に明らかにし，A.M.Hochhauserら，加藤らの濃度の指数と比較検討した．一方，江口ら[3]は，乳化型液体膜によるクロムの濃縮回収に関する諸工程の一連の研究の一つとして各種の担体と界面活性剤について検討を加え，TOAとSpan 80を用いた場合は安定なW/O/Wエマルションが形成されないと報告している．

本報は，前報[1]の実験を補充発展させ，TOA濃度の低減によってクロムの抽出率の増大を試みた．また初期抽出速度を流束で表し加藤らの結果と比較した．さらに得られた結果を解析し反応律速であることを示した．また，W/O/Wエマルションの安定性についても言及した．

実験装置および方法

用いた実験装置および実験方法は前報[1]と同じである．すなわち，界面活性剤Span 80 (4 wt%)，所定量のTOA（濃度は油相基準）を含むn-ヘプタン400cm^{3}と濃度0.33 kmol/m^{3}の水酸化ナトリウム水溶液200cm^{3}を内径12cmの攪拌槽中で25rps，20分間攪拌してW/Oエマルションを作った．

W/O/Wエマルションの調製および抽出実験には，ステンレス製井内H型攪拌羽根を2段に取りつけた内径12cmの4枚邪摩板付攪拌槽を用いた．緩衝液によってpHを調整した所定濃度の重クロム酸カリウム水溶液700cm^{3}を所定の速度で攪拌しながら上記W/Oエマルション100cm^{3}をホールピペットより約40秒間で注入し，外部水相中のクロムイオン濃度$C_{Cr\,III}$の経時変化を求めた．外部水相中のpHは抽出実験中ほとんど変化しなかった．

実験結果および考察

$C_{Cr\,III}/C^{\circ}_{Cr\,III}$の経時変化の一例を**Fig. 1**に示した．$C_{Cr\,III}/C^{\circ}_{Cr\,III}$はいずれのpHの場合も抽出時間$\theta$の経過とともに減少している．またpHが小さいほど$C_{Cr\,III}/C^{\circ}_{Cr\,III}$の減少速度が大きくなっている．

江口ら[3]は，各種担体と界面活性剤を含むケロシンを油相として本実験と同様の実験を行い，TOAとSpan 80を用いた場合にはW/Oエマルション滴の内部水相がほとんど外部水相に漏れ出し，安定なW/O/Wエマルションが形成されず，濃縮分離の目的を達成出来ないと報告している．藤縄ら[4]の定義にしたがうと，Fig. 1中の実線データのθ=1500秒における膜破壊率は，3%程度であり，小さくない[4,5]．しかし，pH=2.6のデータではθ=1500秒で$C_{Cr\,III}/C^{\circ}_{Cr\,III}$は，ほぼ0.01に達している．江口らと

† 1987年6月29日受理；日本工業用水協会第21回研究発表会（東京，1986年3月）にて一部発表

†† 〒050 室蘭市水元町27−1

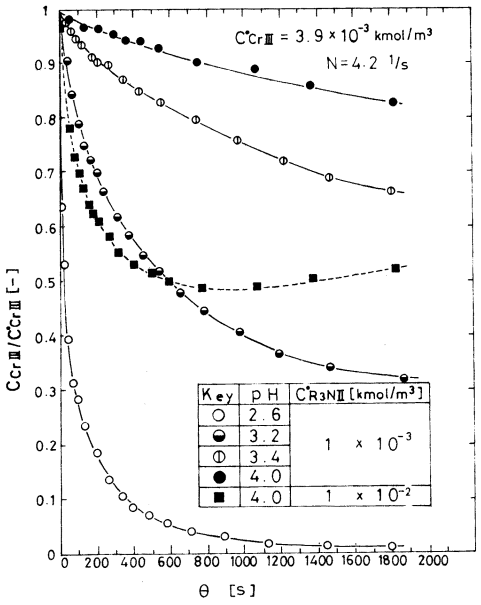

Fig. 1 Effect of pH and $C^{\circ}_{R_3NII}$ on relation between $C_{CrIII}/C^{\circ}_{CrIII}$ and θ

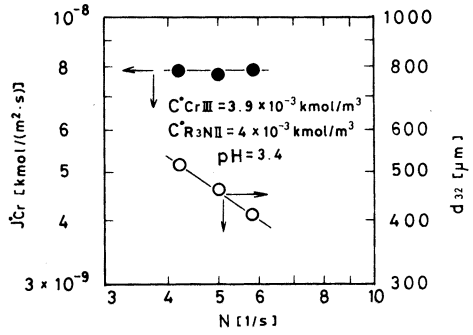

Fig. 2 Effect of N on J°_{Cr} and d_{32}

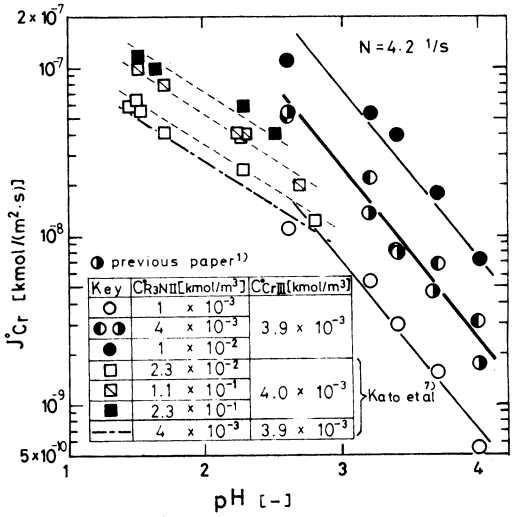

Fig. 3 Effect of pH on J°_{Cr} for various $C^{\circ}_{R_3NII}$

のW/O/Wエマルションの安定性の違いの原因は，油相と内部水相との量比の違い等種々考えられるが，おそらく，最大の原因はTOA濃度の違いであろう．Fig. 1に破線で示したデータのTOA濃度は，実線で示したデータのTOA濃度0.05 wt%の10倍である．破線のデータでは，抽出初期に於いては$C_{CrIII}/C^{\circ}_{CrIII}$の減少速度は大きいが$\theta$が900秒より大きくなると$C_{CrIII}/C^{\circ}_{CrIII}$が増大し内部水相の漏出の影響が顕著に現れている．江口らのTOA濃度は4 vol%であり，さらに漏出の程度が大きいことが推測される．

クロムイオンの初期抽出速度（流束）J°_{Cr}は，外部水相中のクロムイオンの経時変化から$J^{\circ}_{Cr}=-(1/A_{IIm})\cdot(dC_{CrIII}/d\theta)_{\theta=0}$として求めた．$A_{IIm}$はW/Oエマルション滴の平均径$d_{32}$[2]より算出した．**Fig. 2**に$J^{\circ}_{Cr}$に及ぼす攪拌速度$N$の影響および$d_{32}$を示した．図より，本実験範囲では，攪拌速度は初期抽出速度に影響しない．攪拌速度をさらに小さくすると槽上部にエマルションが凝集し，大きくすると膜破壊が増大する．図示の攪拌速度の範囲は小さいが，実際の抽出操作の条件に対応している．

Figs. 3～5にJ°_{Cr}におよぼすpH，C°_{CrIII}およびC_{R_3NII}の影響を示した．図中の◑印は前報[1]のデータである．図より，J°_{Cr}は次式で表される．

$$J^{\circ}_{Cr}=2.8(C^{\circ}_{HIII})\cdot(C^{\circ}_{CrIII})^{1.1}\cdot(C^{\circ}_{R_3NII}) \quad (1)$$

なお，C°_{NaOH}は，J°_{Cr}に影響しない[1]．

A.M.Hochhauser ら[6]，加藤ら[7]は初期抽出速度としてそれぞれ次式を示した．

$$J^{\circ}_{Cr}\propto(C^{\circ}_{HIII})\cdot(C^{\circ}_{CrIII}) \quad (2)$$

$$J^{\circ}_{Cr}=1.38\times10^{-3}(C_H)^{1/2}(C_{Cr})^{1.2}(C_{R_3N})^{1/3} \quad (3)$$

Eq. (1)とEq. (3)を比較すれば明らかなごとく，本実験と類似の油相，同一の担体を使用した加藤らの結果はC°_H, $C^{\circ}_{R_3N}$の指数が本実験結果と大きく異なっている．一方，本実験と異なる油相，担体を使用して求めたEq. (2)では，$C^{\circ}_{R_3NII}$の影響は明らかではないが，本実験結果とほとんど一致している．本実験およびA.M.Hochhauser らは共に乳化型液体膜による抽出であるのに対し，加藤らは液液平界面接触攪拌槽による正抽出である．本実験の内部界面積は外部界面積の約20倍[2]もあるので初期抽出速度の律速段階が正抽出過程にあると仮定すれば，本実験およびA.M.Hochhauser らと加藤らの結果の相違の原因は，前報[1]で指摘したごとく，油相担体の違いによるものではなく液液2相の接触方法の違いによるものと考えられる．Figs. 3～5中の一点鎖線は，Eq. (3)に本

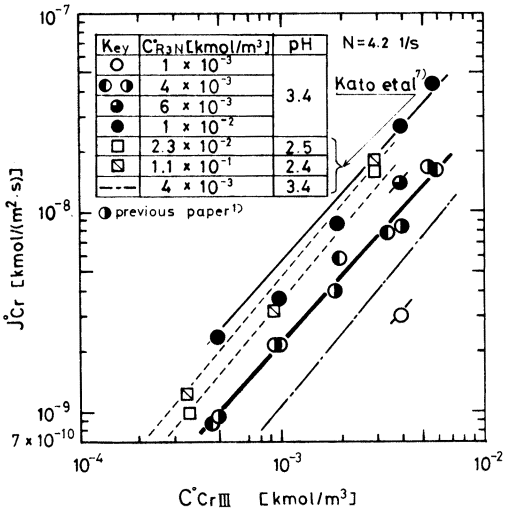

Fig. 4 Effect of $C^{\circ}_{Cr\,III}$ on J°_{Cr} for various $C^{\circ}_{R_3N\,II}$

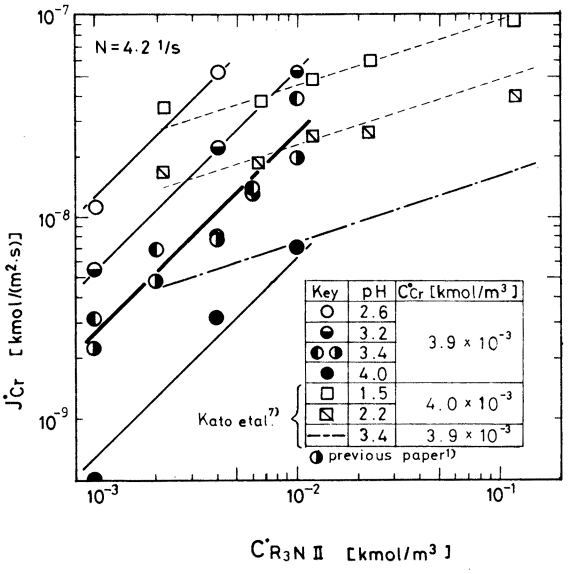

Fig. 5 Effect of $C^{\circ}_{R_3N\,II}$ on J°_{Cr} for various $C^{\circ}_{Cr\,III}$

実験の太実線のデータの条件を代入した計算値である．一点鎖線はすべて太実線より小さい．2相液液平界面接触攪拌槽の物質移動係数が対応する条件における乳化型液体膜の係数より小さいことを示している．すなわち，平界面接触攪拌槽は，界面積が既知であるという利点をもっているが，結果をそのまま乳化型液体膜による抽出に適用するのは危険である．

外部界面での錯体形成反応が外部水相側境膜内で起こるとし[8,9]，次の素反応から成り，

$$R_3N_{II} = R_3N_{III} : K_4 \qquad (4)$$

$$R_3N_{III} + H^+_{III} = R_3NH^+_{III} : K_5 \qquad (5)$$

$$R_3NH^+_{III} + Cr_2O_7^{2-}{}_{III} \underset{-k_6}{\overset{k_6}{\rightleftharpoons}} R_3NHCr_2O_7^-{}_{III} : K_6 \qquad (6)$$

$$R_3NHCr_2O_7^-{}_{III} + R_3NH^+{}_{III} = (R_3NH)_2Cr_2O_{7\,III} : K_7 \qquad (7)$$

$$(R_3NH)_2Cr_2O_{7\,III} = (R_3NH)_2Cr_2O_{7\,II} : K_8 \qquad (8)$$

Eq. (6)を律速と仮定して逆反応を無視すると，反応速度 r は次式で表される．

$$r = k_6K_5C_{H\,III} \cdot C_{R_3N\,III} \cdot C_{Cr_2O_7^{2-}\,III} \qquad (9)$$

近藤ら[8]中塩ら[9]の方法により反応律速，拡散律速，反応と拡散の両者律速について J°_{Cr} を求め，それぞれの濃度についての指数を**Table 1**に示した．本実験結果は反応律速に対応している．

［謝　辞］ 本研究を進めるにあたり有益な御助言と御指導を頂いた室蘭工業大学名誉教授・杉田治八郎博士，並びに実験に協力いただいた池部薫氏，小田順一氏に厚く感謝致します．

Table 1 Powers of concentration for initial extraction rate

Rate-determining step	$C_{H\,III}$	$C_{R_3N\,II}$	$C_{Cr\,III}$
Diffusion	0	0	1
Reaction	1	1	1
Diffusion and reaction	1/2	1	1/2

Nomenclature

$A_{II\,III}$ = area of interface between II and III [1/m]
C = concentration [kmol/m^3]
d_{32} = volume-surface mean diameter [m]
K_4, K_8 = partition constant in Eqs. (4) and (8) [−]
K_5, K_6, K_7 = equilibrium constant in Eqs. (5) ~ (7) [m^3/kmol]
k_3 = forward reaction rate constant in Eq. (6) [m^3/(kmol·s)]
$-k_3$ = reverse reaction rate constant in Eq. (6) [1/s]
J°_{Cr} = initial extraction rate of chromiun-ion (flux) [kmol/(m^2·s)]
N = stirring speed [1/s]
r = reaction rate [kmol/(m^3·s)]
θ = time [s]

<Subscripts>
Cr = Chromium-ion
H = hydrogen-ion
R_3N = TOA (Tri-Octylamine)

I = inner water phase

II = organic phase

III = outer water phase

<Superscript>

° = initial value

Literature cited

1) Ando, K., S.Masaoka, T.Kohama, M.Akiyoshi and E.Obata: *Kogyo Yosui,* **339,** 2 (1986)
2) Ando, K., M.Akiyoshi, K.Mukaida and E.Obata: *ibid.,* **348,** 17 (1987)
3) Eguchi, W., Y.Mori, H.Uemae and S.Hibino: *Kagaku Kogaku Symp. Ser.,* **12,** 19,(1987)
4) Fujinawa, K., T.Morishita, M.Hozawa and H.Ino: *Kagaku Kogaku Ronbunshu,* **11,** 293 (1985)
5) Goto, M., M.Matsumoto, K.Kondo and F.Nakashio: *J. Chem. Eng. Japan,* **20,** 157 (1987)
6) Hochhauser, A.M. and E.L.Cussler: *AIChE Symp. Ser.,* **71,** 136 (1975)
7) Kato, M., K.Takahashi and H.Takeuch: *Preprints of the 18th Autumn Meeting of The Soc. of Chem. Engrs. Japan,* p. 379 (1984)
8) Kondo, K, S.Takahashi, T.Tsuneyuki and F.Nakashio: *J. Chem. Eng. Japan,* **11,** 193 (1978)
9) Nakashio, F., K.Inoue and K.Kondo: *Kagaku Kōgaku,* **42,** 182 (1978)

Initial Extraction Rate of Chromium with Liquid Surfactant Membrane Containing TOA Carrier

Koji Ando, Satoshi Masaoka, Makoto Akiyoshi and Eiji Obata

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

Key Words: Extraction, Liquid Surfactant Membrane, Chromium Ion, Trioctylamine, Initial Extraction Rate, Rate-Determining Step, Liquid Membrane Separation, Industrial Wastewater Treatment

Chromium ion was extracted from acidic solution by a surfactant membrane composed of carrier of trioctylamine (R_3N), oily solvents of *n*-heptane and Span 80, surfactant. Effects of each concentration, C[kmol/m^3], on the initial extraction rate, J_{Cr}° [kmol/(m^{2}s)], were expressed as follows:

$$J_{Cr}^{\circ}=2.8(C_H)^{1.0}(C_{Cr})^{1.1}(C_{R_3N})^{1.0}$$

The powers of each concentration agreed well with the powers estimated from the rate-determining step in the reaction sequence. The known rate, $(J_{Cr}^{\circ})_f$ measured for the liquid-liquid flat interface in a stirred vessel was not consistent with the above rate. Therefore, $(J_{Cr}^{\circ})_f$ was inapplicable to this liquid membrane separation.