



Title	高分子量のアミンによる溶媒抽出速度：拡散係数の実測
Author(s)	酒井, 信; 東海林, 祐三; 三木, 正之
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 26(4), 345-355
Issue Date	1976-03
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/23573
Type	bulletin (article)
File Information	26(4)_P345-355.pdf



[Instructions for use](#)

高分子量のアミンによる溶媒抽出速度

— 拡散係数の実測 —

酒井 信*・東海林 祐三**・三木 正之*

The Rate of Solvent Extraction with Macro-Molecular Amine

— Measurement of the diffusion coefficients —

Makoto SAKAI*, Yuzo TOKAIRIN** and Masayuki MIKI*

Abstract

In the investigation of the solvent extraction rate with macro-molecular amine, the diffusion coefficients were measured in the systems of kerosene-Amberlite LA2 (amine type), kerosene-HCl type of LA2 and kerosene-H₂SO₄ type of LA2 by Sato's improved scale method. The results were shown graphically as LA2 concentration vs. D.

緒 言

高分子量のアミンを使用した溶媒抽出による水処理の方法、利点およびその工業的利用の基礎となる物質移動機構については既に前報¹⁾で述べた。本報においては物質移動の基本的物性の一つである拡散係数を高分子量アミンのケロシン溶液について実測した結果を報告する。高分子量のアミンとしては陰イオン交換液として市販されている Amberlite LA2 を用いた。このような物質の拡散係数はほとんど報告されておらず、またそれを塩酸塩や硫酸塩にした場合の拡散係数の変化などを調べた例もなく、拡散係数の実測は極めて興味深いものがある。

液相における拡散係数に関する研究は気相のそれと比較して遅れており、拡散係数に及ぼす濃度の影響が大きいため信頼できる推算法もなく実測によらなければならない。一方、拡散係数はその測定がむずかしい物性の一つであり、古くから多くの測定法が考案されてきた²⁾。最近では光学的方法は拡散係数を乱すことなく拡散過程を観察できるため拡散係数の測定によく採用されている。ここでは光学的方法の中でも比較的簡単に、しかも拡散の過程が直接観察でき、一回の測定で広い濃度範囲にわたって拡散係数が求められる方法として佐藤ら³⁾が提案した改良スケール法を採用して測定した。

理 論

2成分系液相拡散において拡散が1次元であるとする、拡散の基礎式は(1)式で表わされる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

* 北海道大学水産学部化学工学講座

(Laboratory of Chemical Engineering, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

** 札幌市衛生研究所 (Sapporo City Institute of Public Health)

ここで C は溶質濃度, t は時間, D は拡散係数である。 $t=0$ において溶質濃度が $x<0$ において C_1 , $x>0$ において C_2 の 2 液 ($C_2>C_1$) が $x=0$ で接触し, 拡散が半無限平板への拡散とみなせる場合, (1) 式を解くと拡散係数 D が濃度の関数でない場合には (2) 式で表わされる。

$$D = \frac{x^2}{4t} \left[\frac{1}{\operatorname{erf}^*\{1-2(C-C_1)/(C_2-C_1)\}} \right]^2 \quad (2)$$

ここで erf^* は逆誤差関数である。また D が濃度の関数である場合, 拡散は x と t のみの関数であるとして $Z=x/t^{1/2}$ なる Boltzmann のパラメータを用いて (1) 式を書き直すと (3) 式になり, これを D について解くと (4), (5) 式になる。

$$-\frac{Z}{2} \frac{dC}{dZ} = \frac{d}{dZ} \left(D \frac{dC}{dZ} \right) \quad (3)$$

$$D = -\frac{dZ}{2dC} \int_0^C Z dC \quad (4)$$

$$D = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{dC} \int_{-\infty}^x x \frac{dC}{dx} dx \quad (5)$$

(5) 式によると時間 t における x と濃度勾配 dC/dx の関係が測定できれば任意の濃度における拡散係数, すなわち微分拡散係数を求めることができる。

測定装置および方法

測定装置の概略を図 1 に示す。(1) は光源で 500 ワットのヨウ素電球, (2) は焦点距離 95mm の凸レンズ, (3) は第 1 スクリーン, (4) は縦 45mm, 横 40mm, 厚さ 20mm の拡散セル, (5) は第 2 スクリーン, (6) はスリガラス, (7) はカメラである。なおスクリーンは 40mm×40mm×3mm (厚さ) のガラス板に, 100 本/インチの割合で太さ 0.06mm の平行直線が等間隔に引かれたものである。

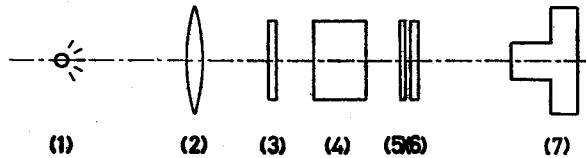


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus. (1) Light source, (2) lens, (3) first screen, (4) diffusion cell, (5) ground glass, (6) second screen, (7) camera.

光源を出た光はレンズにより平行光線となり第 1 スクリーン, 拡散セルを経てスリガラス上に第 1 スクリーンの影を写す。第 1 スクリーンを通じた光は拡散セル内の濃度勾配にもとづく屈折率勾配により屈折を起し, 等間隔の平行直線群は等間隔でなくなる。この平行直線群の位置を直接読みとる方法が Lamm のスケール法であるが, さらに第 1 スクリーンに対しわずかに傾けた第 2 スクリーンを通すことによりモアレ図形 (moiré pattern) を作るができる。この方法が佐藤らによる改良スケール法である。このようにして得られたモアレ図形は屈折率勾配曲線を表わしている。一般的には溶液濃度と屈折率の間には (6) 式の関係があるので, 屈折率勾配曲線は濃度分布曲線でもある。

$$n = n_0 + kC \quad (6)$$

n, n_0 はそれぞれ溶液濃度 C および 0 における屈折率, k は比例定数である。このようにして得られた

モワレ図形を写真にとり (5) 式にしたがって D を計算する。

2液の界面は次のごとく作った。すなわち軽液をセルの約 1/2 迄入れ、先端をたいらに切断した注射針をセルの下端まで挿入し、これを通して重液を乱れを生じさせないように徐々に入れ、両液の界面がセルの中央付近にくるまで軽液を押し上げる。

試料の高分子量アミンは市販の Amberlite LA2 の原液を 20vol. % ケロシン溶液にしたもので、アミン、HCl 塩および H_2SO_4 塩のそれぞれに調整して使用した。調整法および濃度決定などは前報¹⁾と同様である。Amberlite LA2 は *N*-Lauryl (trialkylmethyl) amine, trialkylmethyl は炭素数 12~15 の同族体混合物である⁴⁾。またケロシンは比重 (15/4°C) = 0.793 のものを使用した。屈折率の測定はアップの屈折計によった。

測定結果

NaCl の水中における拡散係数

LA2 溶液の拡散係数の測定に先だて既に実測値の出されている食塩の水中における拡散係数の測定をおこない、佐藤らのおこなったと同じ方法で解析法、計算法の確認をおこなった。

図 2 は食塩の水溶液中の拡散過程におけるモワレ図形の一例である。接触させた 2 液の濃度はそれぞれ 4.345N および 0, また温度は 23°C である。図 3 は種々の時間における拡散の過程における写真から読み取り顕微鏡を使って読み取った屈折率勾配曲線である。なお縦軸 v は写真の上での屈折率勾配曲線の高さ、横軸は実際の距離である。これは他の系においても同様である。水-NaCl 系をはじめ本実験において使用した系に対して測定した屈折率と濃度の関係は (6) 式で表わせるため、屈折率勾配曲線は濃度勾配曲線と一致する。図 3 では既に拡散の原点を定めてあるが、原点は次のようにして定める。すなわち図 3 を積分すると図 4 に示したような濃度分布曲線が得られ、原点をはきんで移動により減少した量と移動により増加した量、すなわち図 4 中のハッチングを施した部分の面積 BDM が ACM に等しくなるように直線 DMC を定める。つぎに界面を作る時にはどうしても多少の混合が起るため、これに相当すると考えられる時間を実際の拡散時間に対し補正しなければならない。図 4 において一定濃度の直線群で切って得られる x, t の組み合わせを t 対 x^2 の関係としてプロットする。この結果が図 5 である。各濃度一定に対する t と x^2 の関係は直線となり一点に集束する。この点を時間

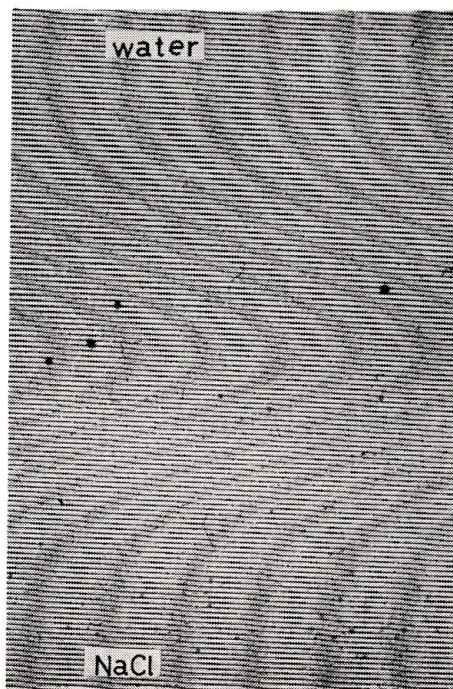


Fig. 2. Photograph of the moiré pattern, 102 minutes after contacting of NaCl aqueous solution (4.345N) with water at 23°C.

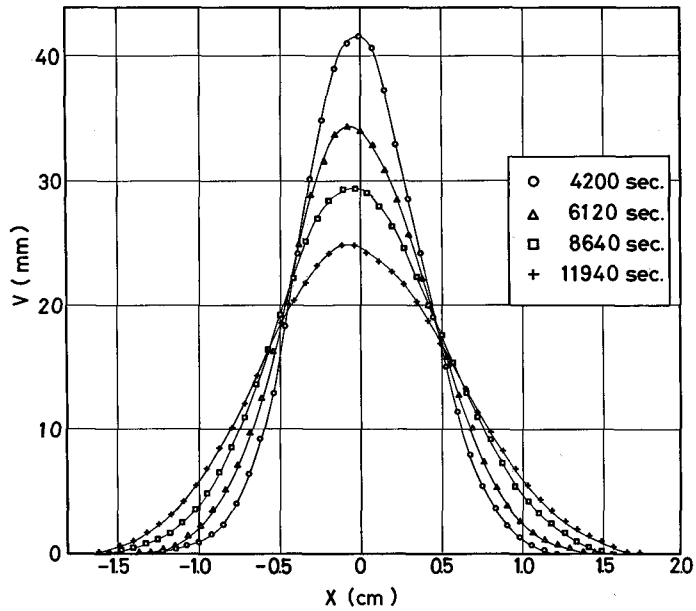


Fig. 3. Curves of refractive index gradient rewritten from moiré pattern. Water-NaCl system, at 23°C. v : Height of refractive index gradient measured on the photograph.

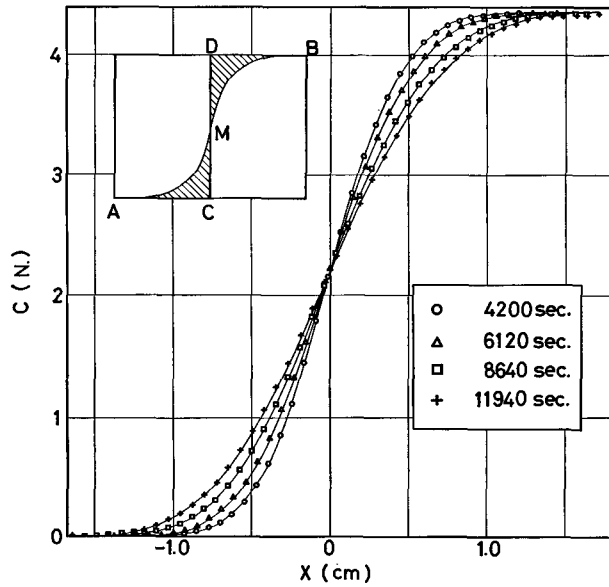


Fig. 4. Curves of concentration distribution. Water-NaCl system.

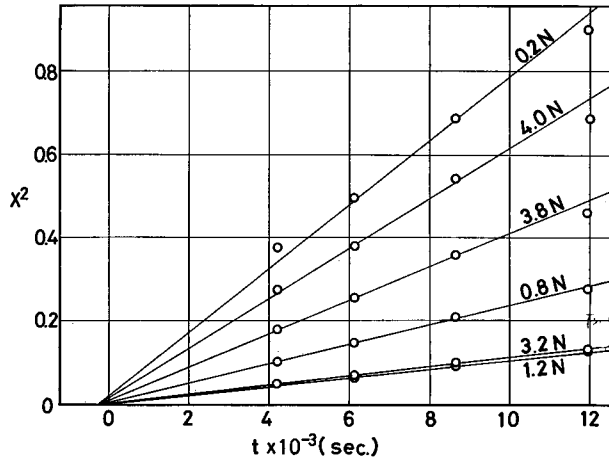


Fig. 5. Determination of the time origine. Water-NaCl system.

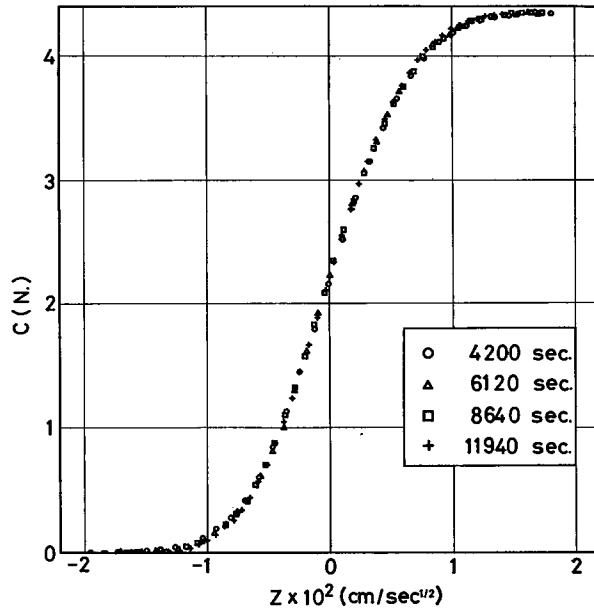


Fig. 6. Curves of concentration distribution, $Z=x/t^{1/2}$ vs. C . Water-NaCl system.

の原点とする。

図6はパラメータ Z に対し種々の時間における図5の結果を書き直したものである。各時間における結果は一本の曲線になっており、 D が濃度の影響を受ける場合に (4), (5) 式導出のために採用したパラメータ Z が有効であることを示している。

図7は拡散係数を求めた結果である。屈折率勾配曲線の両端における部分は測定が不正確になり誤

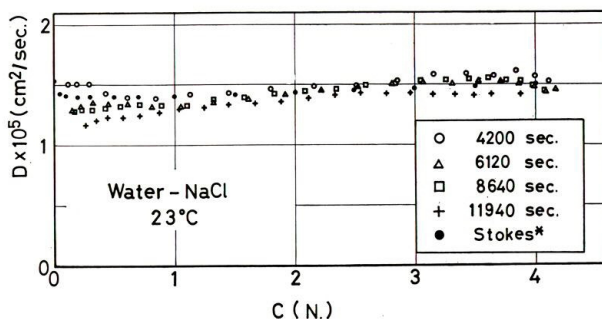


Fig. 7. Diffusion coefficient vs. concentration. Water-NaCl system.
 (*) Author corrected Stokes' data at 25°C to 23°C according to the theory about the diffusion coefficient of electrolyte.

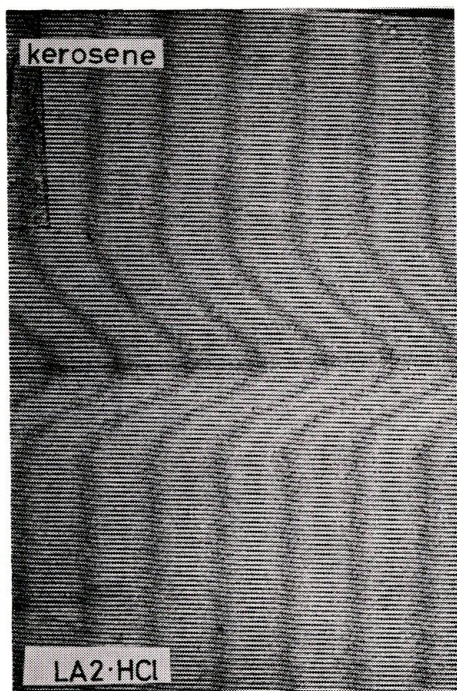


Fig. 8. Photograph of the moiré pattern, 327 minutes after contacting of HCl type of Amberlite LA2 20% kerosene solution (0.4345 mol/l) with kerosene at 22°C.

差が大きく、したがって D の結果にも誤差を多く含むものと思われる。なお図中には Stokes⁵⁾ が 25°C においてダイヤフラム・セル法によって測定した値に対し 23°C に温度補正を行なった結果も併々示した。なお補正は電解質溶液の拡散係数に関する Nernst の式およびイオンの当量電導度の温度変化のデータから推算によった⁷⁾。

HCl 型 のケロシン中の拡散係数

図 8 は塩酸塩とした LA2 のケロシン中の拡散過程におけるモアレ図形の一例である。接触させた 2 液の濃度はそれぞれ 0.4345 mol/l および 0, また温度は 22°C である。図 9 は種々の時間における屈折率勾配曲線, また図 10 はパラメータ Z に対してプロットした濃度分布曲線である。なお位置および時間の原点は食塩の拡散の場合と全く同様にして定めた。図 11 はこれらの結果から計算した拡散係数の値である。

アミン型 LA2 のケロシン中の拡散係数

図 12 はアミン型 LA2 のケロシン中の拡散過程におけるモアレ図形の一例である。接触させた 2 液の濃度はそれぞれ 0.4425 mol/l および 0, また温度は 23°C である。この系にお

ける場合、特に屈折率は濃度が変わっても変化が少いためモアレ図形も山が小さく読み取りに困難をともない、したがって誤差も大きくなると思われる。図 13 は他の系と同様にして得られた Z に対する

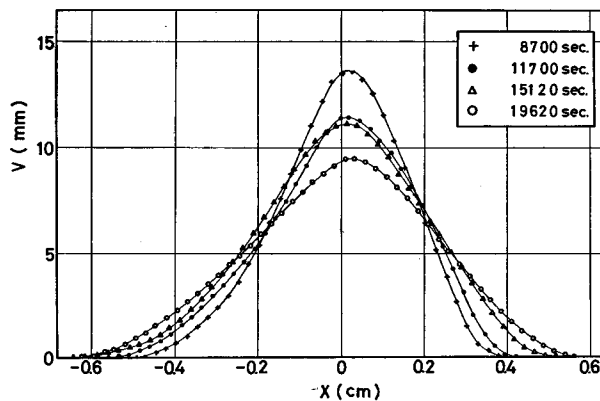


Fig. 9. Curves of refractive index gradient rewritten from moiré pattern. HCl type of LA2-kerosene system, at 22°C. v : Height of refractive index gradient measured on the photograph.

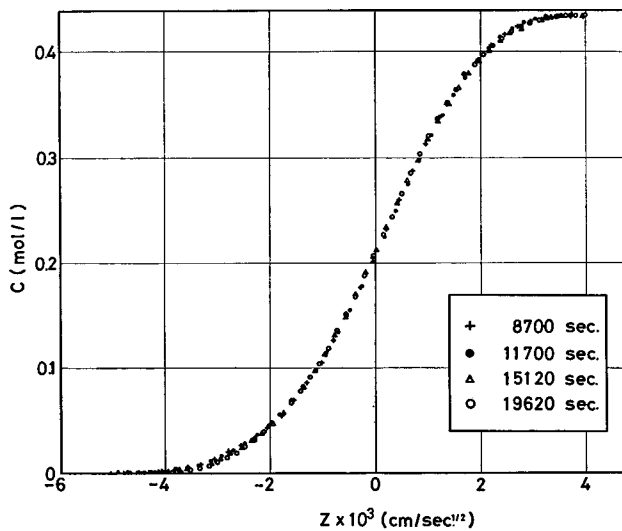


Fig. 10. Curves of concentration distribution, $Z=x/t^{1/2}$ vs. C . HCl type of LA2-kerosene system, at 22°C.

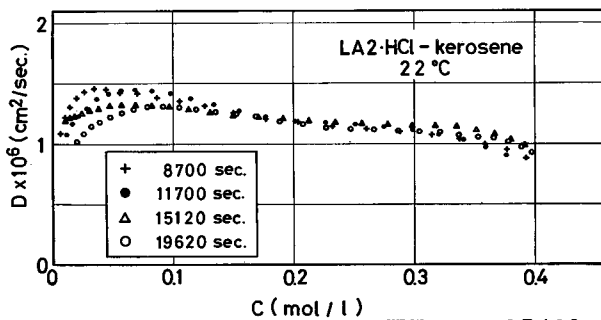


Fig. 11. Diffusion coefficient vs. concentration. HCl type of LA2-kerosene system.

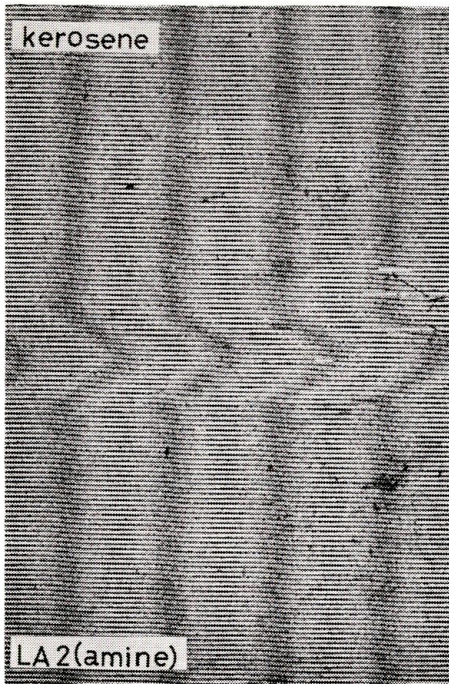


Fig. 12. Photograph of the moiré pattern, 45 minutes after contacting of amine type of Amberlite LA2 20% kerosene solution (0.4425 mol/l) with kerosene at 23°C.

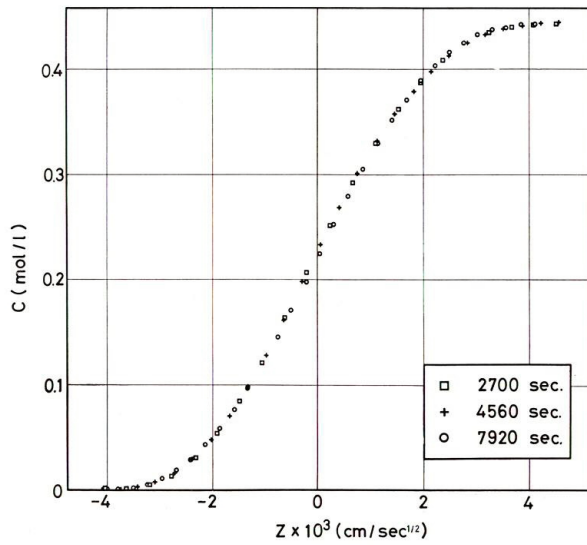


Fig. 13. Curves of concentration distribution, $Z=x/t^{1/2}$ vs. C. HCl type of LA2-kerosene system, at 22°C.

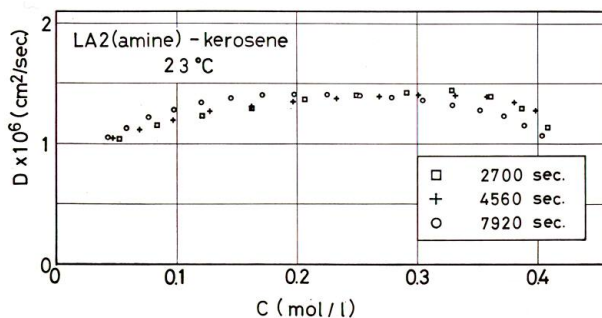


Fig. 14. Diffusion coefficient vs. concentration. Amine type of LA2-kerosene system.

Fig. 15. Photograph of the moiré pattern, 526 minutes after contacting of H_2SO_4 type of Amberlite LA2 20% kerosene solution (0.2113mol/l) with kerosene at 19.8°C.



濃度分布, また図 14 は拡散係数である。前述のように誤差を多く含むと思われるにもかかわらず HCl 型 LA2 の結果と比較してはば妥当な値となっている。

H_2SO_4 型 LA2 のケロシン中の拡散係数

図 15 は硫酸塩とした LA2 のケロシン中の拡散過程におけるモワレ図形の一例である。接触させた 2 液の濃度はそれぞれ 0.2113mol/l および 0, また温度は 19.8°C である。図 16 および図 17 はそれぞれ他の系と同様に求めたパラメータ Z に対する濃度分布および拡散係数の値である。

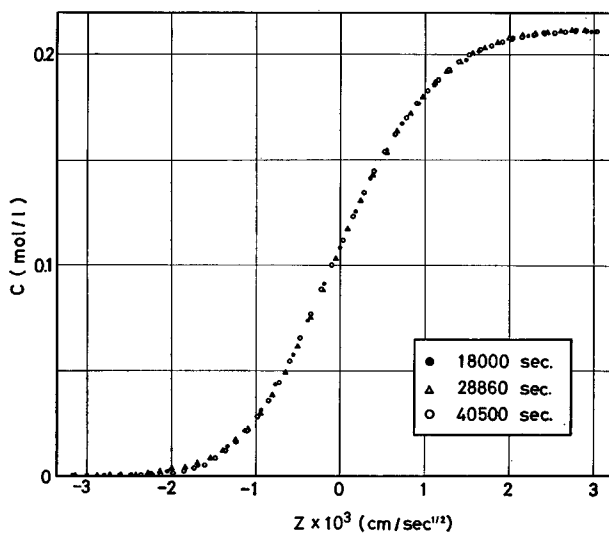


Fig. 16. Curves of concentration distribution, $Z=x/t^{1/2}$ vs. C . H_2SO_4 type of LA2-kerosene system, at $19.8^\circ C$.

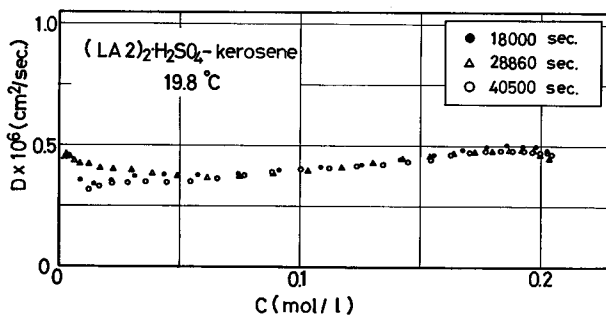


Fig. 17. Diffusion coefficient vs. concentration. H_2SO_4 type of LA2-kerosene system.

要 約

高分子量のアミンを利用した溶媒抽出において、その物質移動速度を規定する物性の一つである拡散係数を、高分子量アミンとして市販されている Amberlite LA2 のケロシン溶液を選んで実測した。

測定は佐藤らによる改良スケール法を採用し、まず測定法、計算法および精度を確認するため既にデータの出されている食塩水系について行ない、次に LA2 のアミン型、塩酸塩型および硫酸塩型について行なった。この結果を拡散係数と濃度の関係として図示した。

文 献

- 1) 酒井 信 (1976). 高分子量のアミンによる溶媒抽出速度. 北大水産彙報 26, 327-344.
- 2) 佐藤一雄 (1963). 液相における拡散係数. p. 21-29. 化学工学協会編 物性定数1集. 丸善, 東京.

酒井ら：高分子量アミンの拡散係数

- 3) 佐藤一雄・星野定司・宮本康司 (1964). 2成分系液相における拡散係数の測定. 化学工学 **28**, 445-451.
- 4) 垣花秀武・中川元吉 (1962). 液状イオン交換体による溶媒抽出. 化学の領域 **16**, 100-113.
- 5) Stokes, R.H. (1950). The diffusion coefficients of eight uni-univalent electrolytes in aqueous solution at 25°. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2243-2247.
- 6) Liley, P.E. and Gambill, W.R. (1973). Prediction and correlation of physical properties - diffusion coefficients. p. 3-230-3-235. In Perry, R.H. and Chilton, C.H. (ed.), *Chemical Engineers' Handbook* 5th ed. McGraw-Hill Kogakusha, Tokyo.