



Title	高分子量のアミンによる溶媒抽出速度：液-液界面を通しての拡散
Author(s)	酒井, 信; SAKAI, Makoto
Citation	北海道大學水産學部研究彙報, 26(4), 327-344
Issue Date	1976-03
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/23572">https://hdl.handle.net/2115/23572</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	26(4)_P327-344.pdf



高分子量のアミンによる溶媒抽出速度  
— 液-液界面を通過しての拡散 —

酒 井 信\*

The Rate of Solvent Extraction with Macro-Molecular Amine  
— Diffusion through the liquid-liquid interface —

Makoto SAKAI\*

Abstract

Extraction rates with macro-molecular amine were investigated.

Part I is concerned with the transfer of diethylamine and benzoic acid across benzene-water interface using the laminar liquid-liquid jet technique. Considering the velocity gradients in both phases at the neighbourhood of interface, the mass transfer rate across the moving interface was calculated with theoretically analysed equations of interfacial velocity by Vandegrift et al. The experimental results corrected end effects, the method of which was developed in this work, were agreed well with predicted values in spite of the difference of diffusing substances and of the flow type of jet systems.

Part II is concerned with the extraction of HCl with macro-molecular amine, the reverse extraction of HCl with NaOH aqueous solution, and the anion exchange between the HCl salt of amine with  $\text{NO}_3^-$  or  $\text{SO}_4^{2-}$  using laminar liquid-liquid jet. The experimental results were well explained by the following considerations about the mechanism of the transfer rate. The transfer process is regarded as the counter-diffusion accompanied with instantaneous hetero-geneous reaction at the liquid-liquid interface. The overall mass transfer rate is controlled by the smaller one of the mass transfer rates of reactant and product which are evaluated by assuming that they are independent of each other.

緒 言

高分子量のアミンによる溶媒抽出法は近年無機物質の優れた分離法として注目されている。この方法は水に不溶性のアミンの反応を利用したものである。すなわち、(1). 水相中の酸はアミンと塩を作り有機相中に抽出される。(2). (1) の逆操作でアミンに結合した酸が水相中のアルカリにより逆抽出され、有機相中のアミンは再生される。(3). アミンの酸塩の陰イオンは水相中の他の陰イオンと交換される。平衡恒数は陰イオン交換樹脂と同様に  $\text{ClO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$  の順になっているのでアミンの硫酸塩を用いることにより水中の  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  等を  $\text{Cl}^-$  とおきかえることが可能となる。また陰イオンとして金属が重クロム酸イオンのようなオキシ錯陰イオン、または他の錯陰イオンとして水中に存在する場合にもイオン交換により有機相中に抽出され、逆に適当な水溶液により金属イオ

\* 北海道大学水産学部化学工学講座  
(Laboratory of Chemical Engineering, Faculty of Fisheries, Hokkaido University)

ンは水相中に逆抽出される。

一方、このような応用の基礎となる化学工学的研究はほとんどなされていない。そこで著者は基礎的研究として上記三種の基本反応に対し液-液系層流液柱法を用い、その物質移動機構の解析を試みた。なお、液-液系層流液柱法を用いた物質移動機構の研究は少く、その解析法も確立していない。そこでこの研究では通常の抽出系を用いて解析法に検討を加え、次にこの結果を用いて高分子量アミンの物質移動機構を解析した。

### I 液-液系層流液柱法における物質移動

液-液異相系における物質移動の基礎研究方法として従来単一液滴法および transfer cell 法が主として採用されてきた。しかし前者は流動機構が極めて複雑であり、また後者は界面の作成に困難を伴なう。液-液系層流液柱法による物質移動の研究は近年 Quinnら<sup>1)</sup>、Kimuraら<sup>2)</sup> によって行なわれているが解析は余り進んでいない。この方法は従来の方法と比較して流動機構が比較的解明されており、また界面が作りやすく短い接触時間が得られる等の利点を持っている。その反面、この方法は界面における剪断力が大きいため液柱の内外に速度勾配を生じたり、界面速度が液柱長さ方向に変化し正確な接触時間が得られにくい等の欠点を持っている。著者は液-液異相系の基礎研究の方法として上記欠点は持っているがより優れていると思われる液-液系層流液柱法を採用して物質移動の解析法を検討した。

## 理 論

### 1. 物質移動係数および液柱内平均濃度

液柱塔においては接触時間が極めて短いので拡散は半無限平板への非定常拡散と考えられる。

拡散方向に速度勾配を持たない場合 この場合の拡散は静止界面を通しての非定常拡散と全く一致する。このような場合の物質移動係数  $k$  は次式で表示できる。

$$k = \sqrt{\frac{D}{\pi\theta}} = \sqrt{\frac{D}{\pi} \cdot \frac{\bar{u}_i}{x}} \quad (I-1)$$

ここで  $D$  は拡散係数、 $\theta$  は接触時間、 $\bar{u}_i$  は液柱長さ  $x$  までの平均界面速度である。また、長さ  $l$  の液柱塔の界面からの物質移動速度  $N$  は (I-2) 式で表わされる。

$$N = \int_0^l \pi a C_i k_j(x) dx = 2C_i \sqrt{D_j v} \int_0^l \sqrt{\frac{\bar{u}_i}{u_{av} x}} dx \quad (I-2)$$

$v$  は液柱液流量、 $C_i$  は液柱界面濃度、 $a$  は液柱径、 $u_{av}$  は  $x$  における液柱内平均流速である。なお、以後添字  $j$  は液柱相、 $c$  は連続相をそれぞれ表わす。(I-2) 式を液柱内の平均濃度  $\bar{C}_j$  で表示すると (I-3) 式になる。

$$\frac{\bar{C}_j}{C_i} = 2 \sqrt{\frac{D_j}{v}} \int_0^l \sqrt{\frac{\bar{u}_i}{u_{av} x}} dx \quad (I-3)$$

(I-3) 式は一般には数値積分によらなければならないが特別な場合には次のようになる。 $\bar{u}_i = u_{av} =$ 一定なる rod like flow では (I-4) 式になる。

$$\frac{\bar{C}_j}{C_i} = 4 \sqrt{D_j} \sqrt{\frac{l}{v}} \quad (I-4)$$

$\bar{u}_i = u_{av}$  で  $\bar{u}_i, u_{av}$  がそれぞれ一定の場合 (I-5) 式になる

$$\frac{\bar{C}_j}{C_i} = 4\sqrt{D_j} \sqrt{\frac{\bar{u}_i}{u_{av}} \cdot \frac{l}{v}} \quad (I-5)$$

界面付近で拡散方向に速度勾配を持つ場合 液-液系液柱は界面で大きな剪断力を受け界面付近に大きな速度勾配を形成する。Beekら<sup>3)</sup>は  $u = u_i + by$  なる速度分布がある場合の  $y$  方向への拡散に対する物質移動係数を導出し次式を得た。

$$k = \sqrt{\frac{D\bar{u}_i}{x}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + \frac{1}{4} \left( \frac{b^2 Dx}{\bar{u}_i^3} \right)^{1/2} \right] \quad (I-6)$$

液柱に (I-6) 式を適用する場合、液柱内の半径方向の速度分布を放物線と仮定すると界面付近の速度勾配  $b_j$  は次式で近似される。

$$b_j = \frac{8}{a} (u_{av} - u_i) \quad (I-7)$$

また両相の剪断力の条件から連続相の速度勾配  $b_c$  は (I-8) 式になる。

$$b_c = \frac{\mu_j}{\mu_c} b_j \quad (I-8)$$

ここで  $\mu_j, \mu_c$  はそれぞれ液柱相および連続相の粘度である。なお、界面速度  $u_i$  は長さ方向に変化するるので (I-9) 式に示す平均界面速度を用いる。

$$\bar{u}_i = \frac{x}{\int_0^x \frac{1}{u_i} dx} \quad (I-9)$$

次に図 I-1 に示すごとく濃度  $C_0$  の連続相から両相の界面を通して濃度 0 の液柱内への物質の移動速度を、それぞれの相の物質移動係数  $k_c$  および  $k_j$  を使って求める。界面を通しての両相の流束が等しく界面で平衡が成立しているとする (I-10) 式が成り立つ。

$$\left. \begin{aligned} k_c(x) (C_0 - C_{ci}(x)) &= k_j(x) (C_i - 0) \\ C_i &= m(C_{ci}) C_{ci} \end{aligned} \right\} \quad (I-10)$$

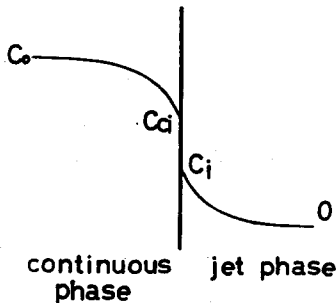


Fig. I-1 Schematic representation of concentration distribution.

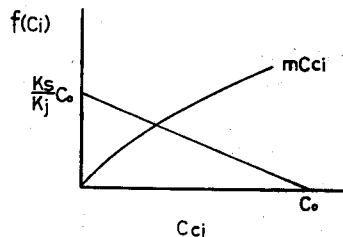
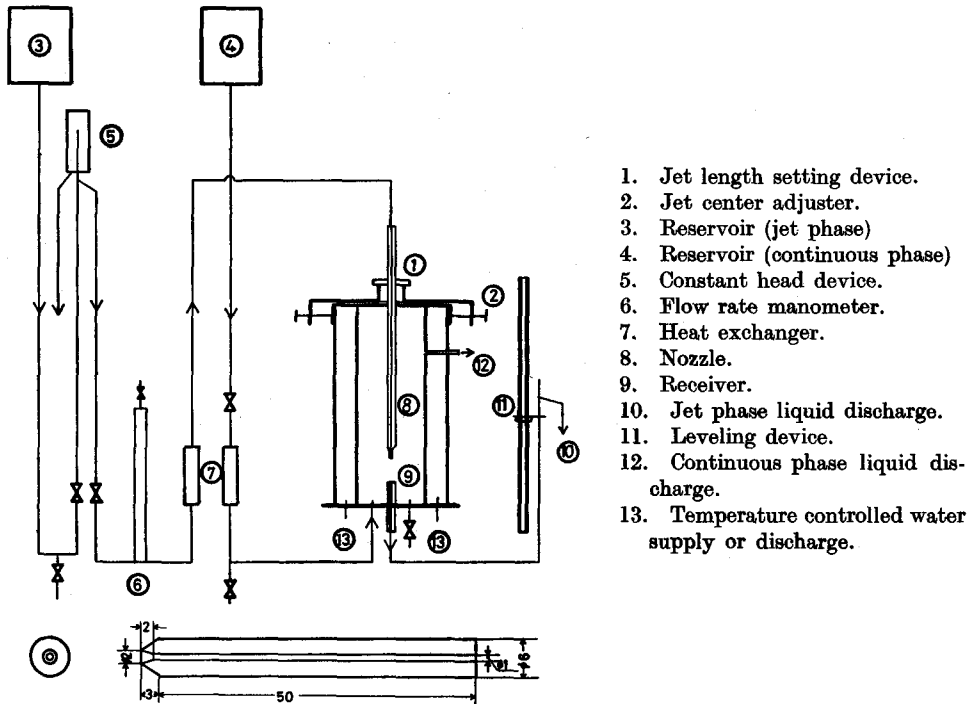


Fig. I-2 Determination of interfacial concentration in the case of  $m$  depends on concentration.



1. Jet length setting device.
2. Jet center adjuster.
3. Reservoir (jet phase)
4. Reservoir (continuous phase)
5. Constant head device.
6. Flow rate manometer.
7. Heat exchanger.
8. Nozzle.
9. Receiver.
10. Jet phase liquid discharge.
11. Leveling device.
12. Continuous phase liquid discharge.
13. Temperature controlled water supply or discharge.

Fig. I-3 Experimental apparatus, down-flow type jet apparatus and detail of receiver.

ここで  $C_{ci}$  は連続相側界面濃度,  $m$  は分配係数である。したがって液柱内に移動した物質の平均濃度は (I-2) 式, (I-10) 式より (I-11) 式になる。

$$\frac{\bar{C}_j}{C_0} = \int_0^{lv} \frac{m(\pi a k_j(x)) \cdot (\pi a k_c(x))}{m(\pi a k_j(x)) + (\pi a k_c(x))} d\left(\frac{x}{v}\right) \quad (I-11)$$

(I-11) 式の計算において分配係数が濃度に依存する場合は以下のように扱う。(I-10) 式を変形すると (I-12) 式になる。

$$f(C_{ci}(x)) \equiv \frac{k_c(x)}{k_j(x)} (C_0 - C_{ci}(x)) = m(C_{ci})C_{ci} \quad (I-12)$$

図 I-2 に示したように横軸に  $C_{ci}$ , 縦軸に  $f(C_{ci}(x))$  をとり右辺および左辺を任意の  $x$  に対し点綴すると交点を得る。この交点が  $C_{ci}(x)$  および  $m(C_{ci})C_{ci}$  であり, したがって  $m$  を求めることができる。実際にはこのようにして求めた  $m$  は水-安息香酸-ベンゼン系ではほとんど  $x$  に関係なく一定で  $m=0.063$  となる。

界面速度は物質移動係数の算出上極めて重要な値であるにもかかわらず, 冒頭に述べたようにこの値を正確に求められないのが液-液系液柱法の欠点になっている。Kimuraら<sup>2)</sup> は界面速度の実測を試みているがかなりの誤差を伴っており, また Fosbergら<sup>4)</sup> も実測を試み Garnerら<sup>5)</sup> の理論的解析値と比較しているが一致していない。正確な界面速度の測定は極めて困難と思われる。一方理論的解析としては先述の Garner らの他に Vandegriftら<sup>6)</sup> による解析がある。著者は Vandegriftらによる

界面速度式を採用して解析を進めた。

## 2. 端効果の補正法

液-液系液柱法における解析において端効果は無視できないにもかかわらずその有効な補正法は未だない。液柱における端効果はノズル部および受器部における形状の変化および流れの変化による影響をさす場合、および次の例に示すような現象による端効果の2種が考えられる。すなわち、例えば水-ベンゼン系に界面活性剤 poly ethylene glycol (以下 P·E·G と略す) を微量添加した場合、受器付近から約 2mm にわたって全くよどんだ被膜により液柱がおおわれ、その部分の物質移動速度は極端に低下する。物質移動に及ぼす影響は後者の場合が大きいと思われる。そこで著者は主として後者の端効果を次のように補正した。すなわち液柱長さ  $l$  のうち最後の  $l'$  の部分に端効果があるとして (I-11) 式を (I-13) 式のごとくに分けて表わす。

$$\frac{\bar{C}_j}{C_0} = \int_0^{(l-l')/v} \frac{m(\pi a k_j(x)) \cdot (\pi a k_c(x))}{m(\pi a k_j(x)) + (\pi a k_c(x))} d\left(\frac{x}{v}\right) + \int_{(l-l')/v}^{lv} \frac{m(\pi a k_j(x)) \cdot (\pi a k_c(x))}{m(\pi a k_j(x)) + (\pi a k_c(x))} d\left(\frac{x}{v}\right) \quad (I-13)$$

いま上式の右辺第2項において、物質移動係数中の  $b$  を無視し、 $u_i$  を一定と仮定すると端効果を受ける右辺第2項は (I-14) 式で表示できる。

$$\int_{(l-l')/v}^{lv} \frac{m(\pi a k_j(x)) \cdot (\pi a k_c(x))}{m(\pi a k_j(x)) + (\pi a k_c(x))} d\left(\frac{x}{v}\right) = \frac{4m\sqrt{D_j}}{1+m\sqrt{\frac{D_j}{D_c}}} \cdot \sqrt{\frac{u_i}{u_{av}}} \cdot \left(\sqrt{\frac{l}{v}} - \sqrt{\frac{l-l'}{v}}\right) = \alpha \left(\sqrt{\frac{l}{v}} - \sqrt{\frac{l-l'}{v}}\right) \quad (I-14)$$

端効果の原因となる因子は複雑であり、(I-14) 式右辺の物質移動係数にかかわる理論的な係数は無意味である。そこで (I-14) 式右辺のごとく係数  $\alpha$  を使って端効果に関係ある項を記述した。 $\alpha$  の値は (I-14) 式において  $l=l'$  とおいて得られる (I-15) 式および  $l=l'$  の液柱における実験結果から定める。

$$\frac{\bar{C}_j}{C_0} \Big|_{l=l'} = \alpha \sqrt{\frac{l'}{v}} \quad (I-15)$$

(I-15) 式を使って (I-13) 式を書き直すと  $(l-l')/v$  における  $\bar{C}_j/C_0$  の値は (I-16) 式のように表示できる。

$$\frac{\bar{C}_j}{C_0} \Big|_{(l-l')/v} = \frac{\bar{C}_j}{C_0} \Big|_{l=l'} - \alpha \left(\sqrt{\frac{l}{v}} - \sqrt{\frac{l-l'}{v}}\right) \quad (I-16)$$

## 実験装置および方法

実験は流上式および流下式の液柱塔を用いて行なった。流上式液柱塔は液柱相液の密度が連続相液の密度より小さい時に用い、液柱相液は下方から上方に向かって噴出するように作られている。また流下式液柱塔はこの逆の場合に使用する。一例として流下式液柱塔の略図を図 I-3 に示す。装置本体はガラス製二重管からなり外部には恒温水を流せるようになっている。この装置は液柱流量を一定に保ち、液柱長さを任意に変化させる事ができる。すなわち図中①のネジによりノズルを垂直に保った状態で上下に移動させることができる。ノズルは内径 0.75 mm のステンレス製毛細管を、受器としては図示したように先端を抜けたガラス製肉厚毛細管を使用した。

③のタンクの液柱相液は定水位器、熱交換器を経てノズルから液柱となって噴出し、④のタンクから供給される連続相液と接触し受器⑤に達する。受器に達した液柱相液は⑥のレベル調節装置により排出速度を調節され連続相液と分離され⑦のサンプリング口から排出される。なお、液柱と受器の中

心の調節はネジ②による。このようにして液柱が安定し定常状態に達したらサンプリング口から分析用の試料を取る。なお実験中 20°C の恒温水を熱交換器および Jet chamber の外側に流し系を恒温に保った。流上式液柱塔の装置も流下式装置とほぼ同様である。

実験に使用した系は分配係数が一定の場合として水-ジエチルアミン-ベンゼン系を、一定でない場合として水-安息香酸-ベンゼン系を採用した。またジエチルアミンを使用した系では界面活性剤 P.E.G の物質移動速度に及ぼす影響を調べた。

溶質の分析は次のごとく行なった。すなわちベンゼン中のジエチルアミンの分析は試料に等量の 1:1 メタノール・ブタノール混液を加え、メタノール塩酸でブロム・クレゾール・グリーン(B.C.G)を指示薬として中和滴定を行なった。また水中のジエチルアミンは塩酸で電導度滴定を、また水中の安息香酸は試料の電導度を測定しあらかじめ作成した校正用グラフから濃度を決定した。

実験結果および考察

1. 界面活性剤の物質移動速度に及ぼす影響

液柱における物質移動において界面攪乱現象が存在するかどうか、また起っている場合これを抑制するために必要な界面活性剤の濃度を調べるため、流上式液柱塔を用い、液柱長さを 1cm に保ち、

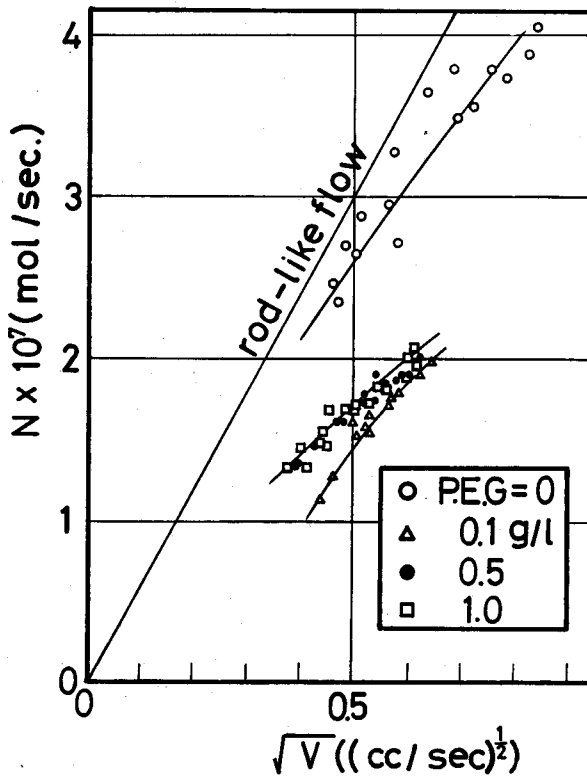


Fig. I-4. Effect of surface active agent on mass transfer of diethylamine in water phase to benzene phase using up-flow type jet apparatus.

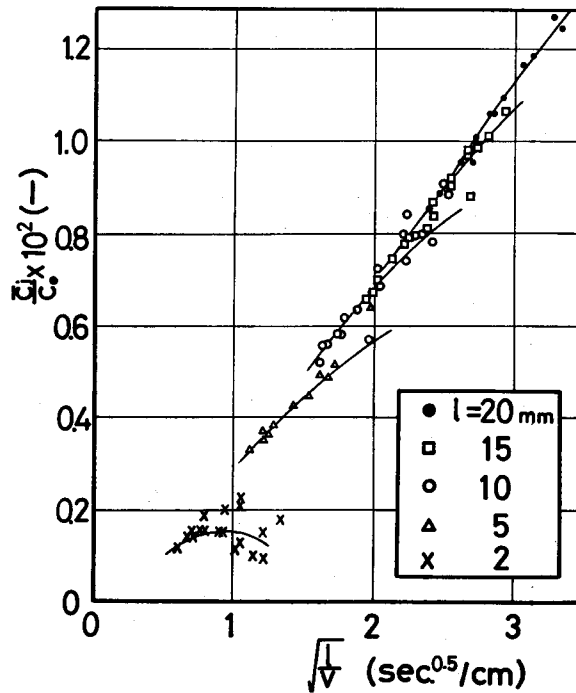


Fig. I-5 Transfer of diethylamine in water phase to benzene phase using up-flow type jet apparatus.

水相中の活性剤の P・E・G 濃度を 0~1.0 gr/l に変化させて水相中のジエチルアミンのベンゼン相 (液柱相) への移動速度を調べた。この結果を図 I-4 に示す。活性剤を含まない場合の移動量は含む場合に比べて大きな値を示すとともに実験結果はばらついており、界面攪乱が起り界面が不安定になっている事を予想させる。また逆に活性剤 P・E・G はこのような界面攪乱をよく抑制する事がわかる。また活性剤濃度 0.5~1.0 gr/l で一定の移動速度となっており、活性剤濃度の物質移動速度への影響がほとんどないと思われる。しかし活性剤濃度 0.1 gr/l ではより高い活性剤濃度におけるより移動速度が低下している。この原因については詳細な検討が必要であろう。以上の結果から以後の実験は界面攪乱を抑制するため界面活性剤 P・E・G を 1.0 gr/l 水相に加えるのが適当と思われる。

## 2. 端効果の補正の検討

先に述べた端効果の補正法を検討するため流上式液柱塔を用い、水相中のジエチルアミンがベンゼン相 (液柱相) に移動する場合について  $\bar{C}_j/C_0$  におよぼす液流量  $v$  および液柱長さ  $l$  の影響を調べた。実験は活性剤濃度 1.0 gr/l に保ち、さらに液柱長さを 0.2~2cm の一定に保った場合について液流量を変化させて移動速度を調べた。この結果を図 I-5 に示す。Vandegrift らの式および (I-11) 式によると、 $\bar{C}_j/C_0$  と  $\sqrt{l/v}$  の関係は一本の曲線で表わされる。しかし図から明らかなように実験結果は液柱長さによってそれぞれ異なった曲線になっている。特に液柱長さが短くなるに従って、また同じ長さの液柱でも流量が小さくなるに従って、すなわち  $\sqrt{l/v}$  が大きい方で一本の曲線からはずれる傾向を示している。このことは前述したように液柱の受器付近に被膜あるいは何らかの移動速度を低下

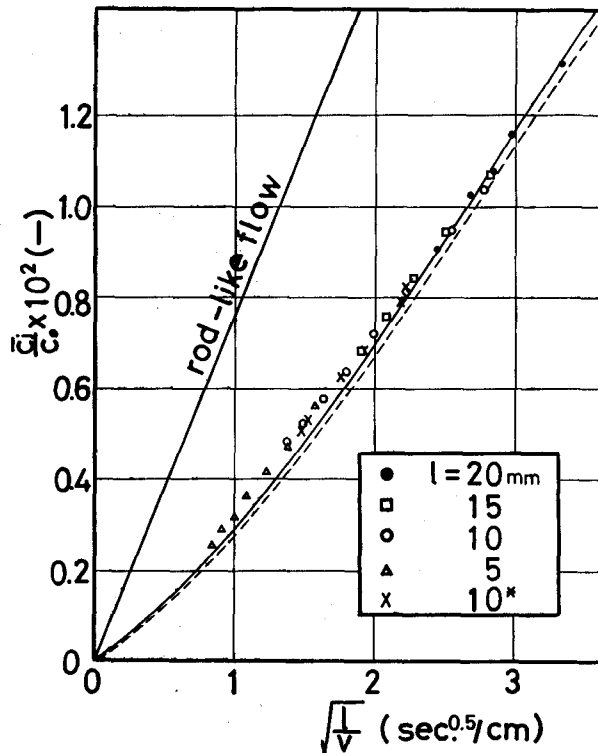


Fig. I-6 Comparison of experimental results corrected end effect with predicted rate.  
 (—) theoretical line, (-----) theoretical line,  $b=0$ .  
 (\*) P.E.G. concentration 0.5 gr/l, and others 1 gr/l in water phase.

させる原因が生じた事を示している。この実験結果に (I-15), (I-16) 式を使って端効果の補正を施すと図 I-6 になる。なお端効果補正長さ  $l'$  は 2mm である。図から明らかなように  $\bar{C}_j/C_0$  と  $\sqrt{1/v}$  の関係は液柱長さに関係なく一本の曲線で表わすことができた。また図 I-6 にはジエチルアミン濃度 0.2N の実験結果に同様の補正を施した場合の結果を併示したが 0.1N の場合とよく一致している。さらに後述する流下式液柱塔を用いた同じ系および水-安息香酸-ベンゼン系についても同様な結果が得られた。これらの結果から先述の端効果補正法は極めて有効であることが判明した。

### 3. 理論値との比較

図 I-6 中の実線は (I-11) 式から計算した理論線である。端効果を補正した実験結果は理論値とよく一致している。また図中に界面付近の速度勾配  $b$  を無視した場合の理論線を破線で示したが速度勾配を考慮した場合の約 5% 程度低い値を示している。

図 I-7 は流下式液柱を使用し、水 (液柱相) -ジエチルアミン-ベンゼン系におけるアミンの液柱相への移動実験の結果に端効果の補正をした結果である。図中の実線は理論線であり、この場合も流量のいかんにかかわらず実験結果は理論値とよく一致している。

図 I-8 には水-安息香酸-ベンゼン系の実験結果を示した。実験には流下式液柱塔を用い、流量  $v$  を

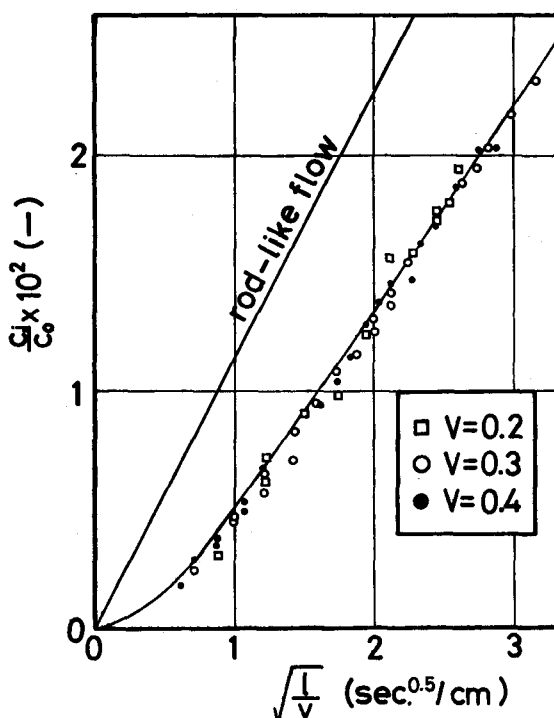


Fig. I-7 Transfer of diethylamine in benzene phase to water phase using down-flow type jet apparatus. (P.E.G. concentration 1 gr/l in water phase.)

0.3, 0.4, 0.5 cc/sec のそれぞれ一定に保ち、液柱長さを 0~3.6 cm に変化させ、ベンゼン中の安息香酸の水相（液柱相）への移動速度を調べた。図中には理論線も併せ示したが、分配係数が一定でない系においても (I-10)~(I-12) 式を用いて計算した結果と実験値は良く一致することがわかった。

以上の理論値を算出するに際し用いた各系の拡散係数の値を表 I-1 に示す。また分配係数は水-ジエチルアミン-ベンゼン系の流下式液柱において  $m = 0.67^{(2)}$ 、また水-安息香酸-ベンゼン系では既に述べたように  $m = 0.063$  である。

### 結 論

液-液系層流液柱法における液-液三成分系の物質移動速度を調べ次の事が明らかになった。

1. 液-液系液柱塔における物質移動においても界面攪乱が発生し、これは界面活性剤 P·E·G で抑制でき、その濃度としては水相に 0.5~1.0 gr/l が適当である。
2. 液柱における端効果は (I-15), (I-16) 式で有効に補正できる。
3. 分配係数の一定な水-ジエチルアミン-ベンゼン系においても、また一定でない水-安息香酸-ベンゼン系においても、流上式、流下式液柱法にかかわらず端効果の補正を行なった実験結果は、界面速度式に Vandegrift らの式を適用し、両相に速度勾配を持つとして算出した理論値とよく一致することがわかった。

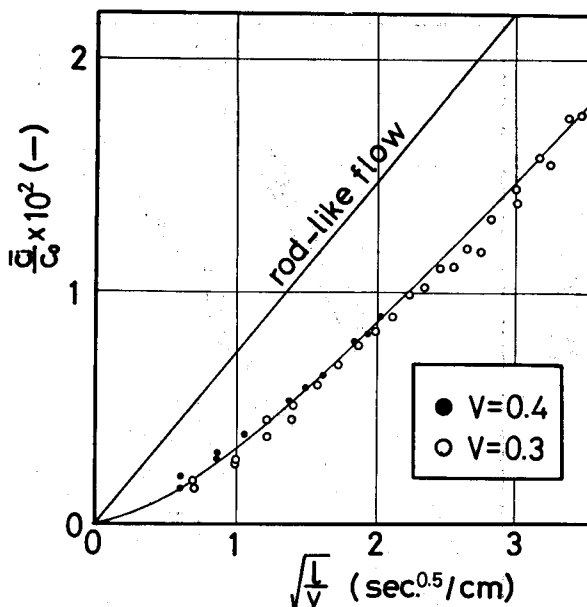


Fig. I-8 Transfer of benzoic acid in benzene phase to water phase using down-flow type jet apparatus. (P.E.G. concentration 1 gr/l in water phase.)

Table I-1 Diffusivities.

System	Diffusivity $D \times 10^5$ (cm <sup>2</sup> /sec.)	Literature
Diethylamine in water	0.78	(2)
Diethylamine in benzene	2.45	(2)
Benzoic acid in water	0.94	(7)
Benzoic acid in benzene	1.36	(7)

## II 高分子量アミンによる溶媒抽出における物質移動機構

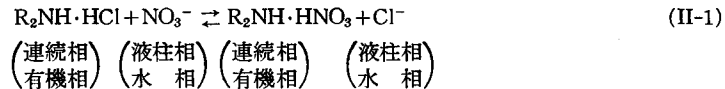
高分子量アミンによる溶媒抽出における反応については既に述べたとおりである。ここではその工業的応用に必要な抽出速度を規定する物質移動機構を調べる。アミンによる溶媒抽出における物質移動機構の概略としては以下のものであると思われる。すなわち、有機相が水相と接触し、その界面でのみ反応が起り、反応生成物は界面から相本体に向かって、また未反応物は界面に向かって相互拡散が起るとされる。一方水相側においても拡散過程があり、酸の抽出においては一方拡散が、またイオン交換操作および酸の逆抽出操作の時には水相においても相互拡散が起りかなり複雑な移動となる。このようなアミンにおける溶媒抽出の速度に関する研究はほとんどなく、わずかに Wert<sup>6)</sup>、宮内<sup>7)</sup>のアミンによる酸の抽出実験があるにすぎない。著者は I 部で明らかにした液-液系層流液柱法の解析法を使ってアミンの三種の反応について移動速度実験を行なった。すなわち、高分子量アミンとして、陰イオン交換液として市販されている Amberlite LA2 を用い、塩酸の抽出、水酸化ナトリウム水溶液による塩酸の逆抽出、Cl<sup>-</sup>-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 系および Cl<sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 系のイオン交換系のそれぞれについて移動速度を測定し理論と比較した。なお LA2 は R<sub>2</sub>NH で表わされる 2 級アミンである。

## 理 論

## 1. 移動速度式

先述のごとく3種の反応において接触界面でのみ反応が起り未反応物質と反応生成物が相互拡散すると仮定すると物質移動機構は全て同様に考えられる。なお以下の移動速度式の算出において、それぞれの反応速度は極めて速く拡散律速であるとする。

イオン交換速度式 アミンの塩酸塩の  $\text{Cl}^-$  と  $\text{NO}_3^-$  のイオン交換反応は (II-1) 式で表わされる。



有機相を連続相に、水相を液柱相にした場合、(II-1) 式で表わされる反応における移動速度式は以下のようなになる。連続相本体中のアミンの塩酸塩溶液中の  $\text{Cl}^-$  濃度を  $Q$  (eq./l), 水相の全陰イオン濃度を  $C_0$  (eq./l) とし、また  $q_i$  および  $C_i$  をそれぞれ有機相および水相の界面における  $\text{Cl}^-$  濃度とする。移動が起っている時の濃度分布図は図 II-1 のごとくである。界面において流速が等しく、界面における両相間の濃度は平衡にあるとすると (II-2) 式がなり立つ。

$$k_c(x)(Q - q_i) = k_j(x)(C_i - 0) \quad (\text{II-2})$$

平衡関係を (II-3) 式のように分配係数の形で表わすと (II-2) 式より (II-4) 式を得る。

$$\frac{C_i}{C_0} = m \cdot \frac{q_i}{Q} \quad (\text{II-3})$$

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{mk_c(x)}{m\left(\frac{C_0}{Q}\right)k_j(x) + k_c(x)} \quad (\text{II-4})$$

液柱への全移動量は (II-5) 式になる。

$$N = \int_0^l \pi a k_j(x) C_i(x) dx \quad (\text{II-5})$$

(II-5) 式に (II-4) 式を代入して整理すると (II-6) 式になる。

$$\frac{\bar{C}_j}{Q} = \int_0^{lv} \frac{m(\pi a k_j(x)) \cdot (\pi a k_c(x))}{m(\pi a k_j(x)) + \left(\frac{Q}{C_0}\right)(\pi a k_c(x))} d\left(\frac{x}{v}\right) \quad (\text{II-6})$$

ここで  $\bar{C}_j$  は液柱相の平均濃度である。いま (II-6) 式において、 $(Q/mC_0) \cdot (k_c(x)/k_j(x))$  が 1 と比べて小さい場合液柱相の拡散は無視でき連続相の拡散律速となり、(II-7) 式が成立する。

$$\frac{\bar{C}_j}{Q} = \int_0^{lv} \pi a k_c(x) d\left(\frac{x}{v}\right) \quad (\text{II-7})$$

実際には  $\text{Cl}^-$ - $\text{NO}_3^-$  の系においては  $m$  は大きく適当な  $C_0$  をとれば容易にアミン相の拡散律速となる。以上の記述は注目イオン  $\text{Cl}^-$  について述べたものであるが、 $\text{NO}_3^-$  についても  $\text{Cl}^-$  の移動量と全く等量の移動が逆方向に起っている。このような場合の物質移動係数の取り扱いについて考察した。相互拡散においては図 II-2 に示すようにそれぞれの物質の拡散方向に座標をとると流れの速度勾配は、例えば有機相を例にとると塩酸塩の拡散に対しては正の値を、また硝酸塩の拡散に対して負の値をと

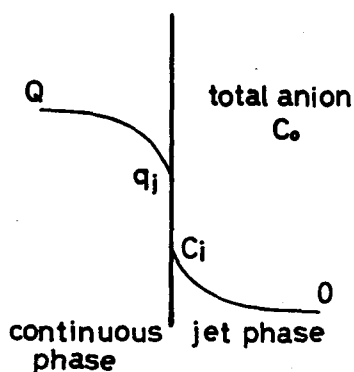


Fig. II-1 Schematic representation of concentration distribution of Cl.

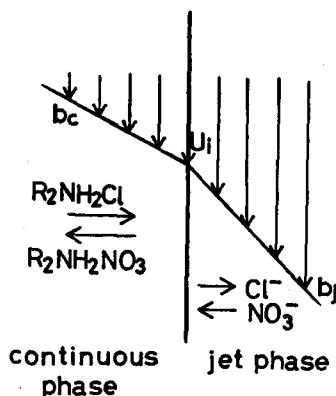


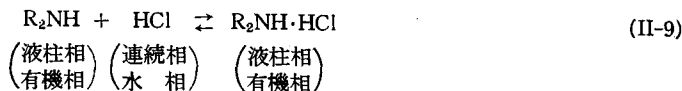
Fig. II-2 Schematic representation of velocity gradients and directions of diffusion of products and reactants.

る。(I-6) 式は特に記さなかったが速度勾配が正の場合である。速度勾配が負になる場合の物質移動係数は Beek らの式をそのまま適用することはできないが同様に導びかれ (II-8) 式で表わされる。

$$k = \sqrt{\frac{D\bar{u}_i}{x}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} - \frac{1}{4} \left( \frac{b^2 Dx}{\bar{u}_i^3} \right)^{1/3} \right] \quad (II-8)$$

本研究で取り扱った系のように界面で反応が起り、物質移動の推進力が相互に拡散する物質に対し同じになる場合には物質移動係数の小さい方が支配的になると考えられる。したがって (II-6), (II-7) 式の理論計算における物質移動係数は (II-8) 式を適用すべきものと思われる。

**酸の抽出速度式** 酸の抽出反応は酸として塩酸を選ぶと (II-9) 式で表わされる。



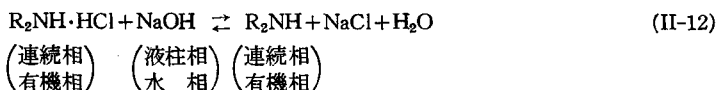
(II-9) 式に示したように連続相の塩酸が液柱相に反応して抽出される場合を考える。この場合の移動速度式はイオン交換の場合と同様にして  $Q$  をアミン本体の濃度 (eq./l),  $q$  を液柱内平均のアミン塩酸塩濃度とし、また  $C_0$  を水相本体の塩酸濃度とすると (II-10) 式で表わされる。

$$\frac{q}{Q} = \int_0^{l/v} \frac{(\pi a k_j(x)) \cdot (\pi a k_e(x))}{\left(\frac{Q}{C_0}\right) (\pi a k_j(x)) + m (\pi a k_e(x))} d\left(\frac{x}{v}\right) \quad (II-10)$$

いま  $C_0$  が  $Q$  に比べて大きくなると  $m$  が 1 に近づき、水相の拡散抵抗が無視できアミン相の拡散が律速となる。この場合 (II-10) 式は (II-11) 式になる。

$$\frac{q}{Q} = \int_0^{l/v} \pi a k_j(x) d\left(\frac{x}{v}\right) \quad (II-11)$$

**酸の逆抽出速度式** アミンの塩酸塩と水酸化ナトリウムの反応は (II-12) 式で表わされる。



連続相に有機相を、液柱相に水相を使った場合の移動速度式はイオン交換の場合の式、(II-6), (II-7)式が適用される。

## 2. 拡散係数

アミンの拡散係数は Wilke の方法により推算した。アミンおよびその塩酸塩、硝酸塩の拡散係数はアミンの分子容が大きいのので全て同じであるとした。硫酸塩の場合は2分子のアミンと酸が結合するので拡散係数は他の塩と異なる。この結果 LA2 10% ベンゼン溶液およびその塩酸塩、硝酸塩では 20°C で  $D=5.81 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、同じく硫酸塩では  $D=3.91 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$  となった。

## 3. 界面速度

I 部と同様、Vandegrift らの式を使用した。

### 実験装置および方法

実験装置は I 部で用いた両装置を使用した。実験にはアミン溶液として市販の Amberlite LA2 をベンゼンに 10 vol. % 溶解させたものを使用した。なお実験は全て有機相の拡散律速になる領域で行なった。

アミン溶液の調整は以下によった。10 vol. % ベンゼン溶液をよく水洗し、水溶性の不純物質および低分子量のアミンを除去する。次にほぼ同容積の 1N 塩酸水溶液とよく振ってアミンを塩酸塩に変え水相を分離する。次に得られた有機相にほぼ同容積の 1N 水酸化ナトリウム水溶液を加えよく振って再び遊離のアミンを分離する。このような操作を数回くり返したのち、酸の抽出実験の場合は遊離のアミンに、また酸の逆抽出実験およびイオン交換実験の場合には塩酸塩の型にし、よく水洗して保存する。なお上記の全ての操作に使用する水はベンゼンで飽和したものを使用した。

アミン溶液および試料の分析は次によった。遊離アミンの濃度は試料にはば等量のメタノール・ブタノール 1:1 混液を加え、プロム・クレゾール・グリーン (B·C·G) を指示薬として 0.2N メタノール塩酸溶液で中和滴定により定めた。アミンの塩酸塩の濃度はメタノールで試料を希釈し、メタノールに水酸化ナトリウムを溶解させた試薬で電導度滴定を行なって定めた。水相中の  $Cl^-$  は硝酸銀水溶液により滴定した。

### 実験結果および考察

#### 1. LA2 10% ベンゼン溶液による塩酸の抽出

LA2 10% ベンゼン溶液による塩酸の抽出速度を測定した。使用した装置は流上式液柱塔で、液柱相が有機相、連続相が水相である。水相の塩酸濃度は 0.5N および 1.0N である。液柱長さを 0.2~2.0cm に変化させて行なった実験の結果は一本の曲線で表示できず端効果を受けているものと思われる。そこで I 部において記述した方法により端効果の補正を行なった。この結果を図 II-3 に示す。図中実線は (II-8) 式の物質移動係数を使い (II-11) 式から計算した理論線である。図から明らかに塩酸濃度 0.5N および 1.0N の実験結果は一致しており有機相の拡散律速になっていることが確かめられる。実測値はかなりばらつきが見られ、また端効果も観察によると I 部の補正法の導出

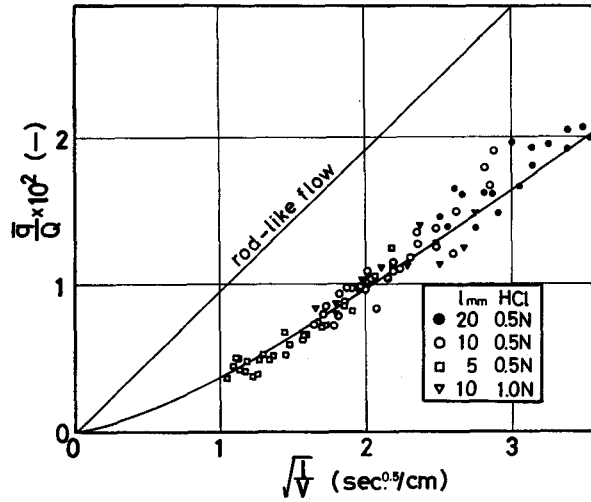


Fig. II-3 Extraction of HCl with LA-2 10% benzene solution (jet phase) using up-flow type jet apparatus.

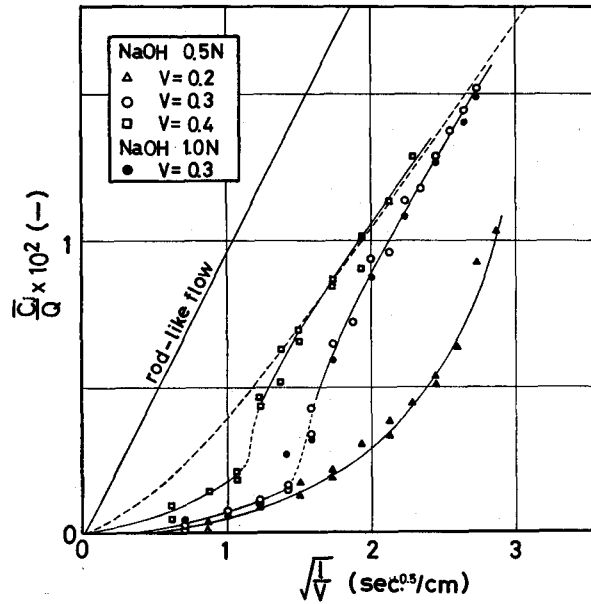


Fig. II-4 Reverse extraction of HCl (continuous phase) with NaOH aqueous solution using down-flow type jet apparatus.

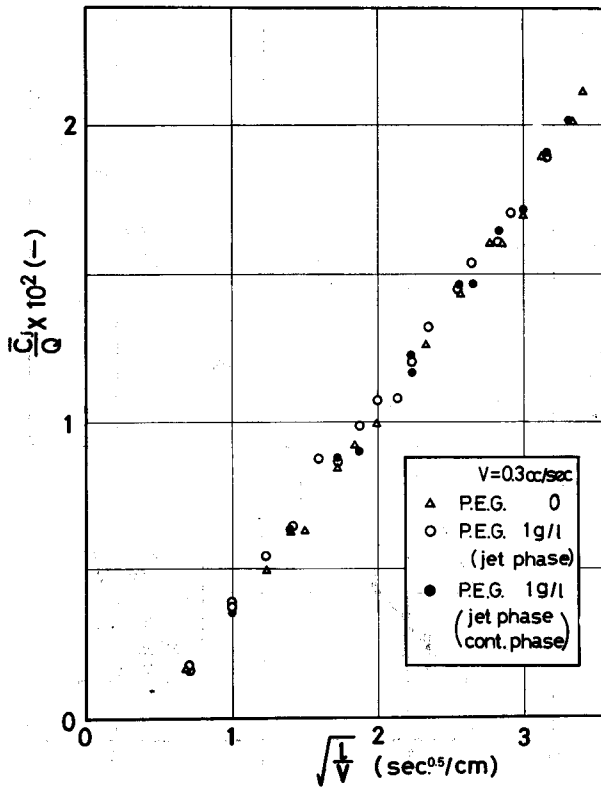


Fig. II-5 Effect of surface active agent on mass transfer accompanied ion exchange reaction between HCl salt of LA-2 10% benzene solution and NaNO<sub>3</sub> aqueous solution using down-flow type jet apparatus.

の対象となった端効果といくぶん異なるようにも思われ実験精度はよくない。しかしほぼ理論値との一致がみられる。

## 2. HCl 型 LA2 10% ベンゼン溶液の水酸化ナトリウム水溶液による酸の逆抽出

流下式液柱塔を用い酸の逆抽出速度を測定した。連続相は HCl 型 LA2 10% ベンゼン溶液、液柱相は 0.5N および 1.0N の水酸化ナトリウム水溶液である。実験結果を図 II-4 に示す。図から明らかのように水酸化ナトリウム水溶液濃度が 0.5N および 1.0N の場合の実験結果は一致しており有機相の拡散律速になっていることが確かめられる。液流速の移動速度への影響をみるとそれぞれの流速に対し異なった曲線になっている。すなわちある液柱長さ以上になると液流速が大きいほど移動量が急激に増加し、この時の液柱長さは流速の大きいものほど短くなっている。このような現象は I 部における活性剤を添加した場合にわずかに見られたがこのような著しい効果はみられなかった。また後述するイオン交換系にも見られないこの系特有の現象と思われる。この原因として、反応により生成した塩化ナトリウムを含め界面にエマルジョンが発生し、液流に押し流されて下流の受器付近で液柱界面をおおったためであろうと推測される。図中の破線は (II-7), (II-8) 式から計算した理論値で

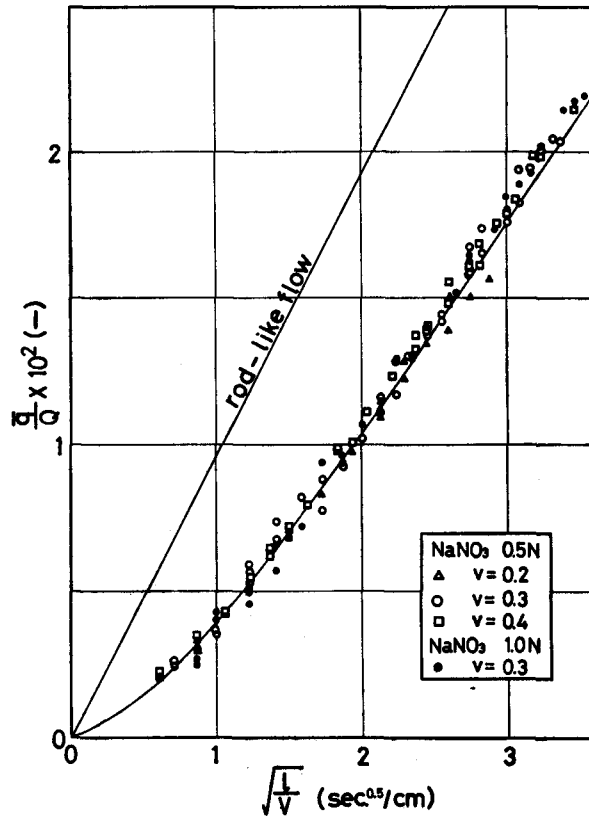


Fig. II-6 Mass transfer accompanied ion exchange reaction between HCl salt of LA-2 10% benzene solution and  $\text{NaNO}_3$  aqueous solution using down-flow type jet apparatus.

ある。  $v=0.4 \text{ cc/sec}$  の実測値は  $l$  の長い所で上記効果の影響が少く理論値と一致する。

### 3. イオン交換系

#### (1). HCl 型 LA2 10% ベンゼン溶液による $\text{Cl}^- - \text{NO}_3^-$ 交換系

流下式液柱塔を用い、HCl 型 LA2 10% ベンゼン溶液の連続相と硝酸ナトリウム水溶液の液柱相の間でイオン交換を行なった。まずイオン交換系における界面攪乱の存否および界面活性剤 P・E・G による界面抵抗の存否を調べるため、液柱流量  $v$  を  $0.3 \text{ cc/sec}$  の一定に保ち、硝酸ナトリウム水溶液濃度  $0.5N$  において、活性剤を添加しない場合、水相に  $1 \text{ gr/l}$  添加した場合および両相にそれぞれ  $1 \text{ gr/l}$  添加したそれぞれの場合について交換速度実験を行なった。この結果を図 II-5 に示す。図から明らかなように全ての結果がほぼ一致し、界面攪乱現象も見られず、また評価しうる界面抵抗も存在しない事がわかる。次に硝酸ナトリウム水溶液濃度  $0.5N$  および  $1.0N$  の交換速度実験の結果に対し端効果の補正を行なった結果を図 II-6 に示す。図から明らかなように両濃度における実測値は一致しており、アミンの塩の拡散律速になっていることが確認できる。図中の実線は (II-7), (II-8) 式か

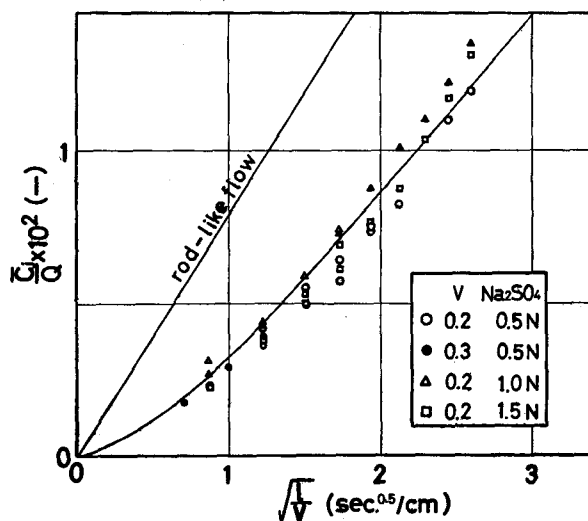
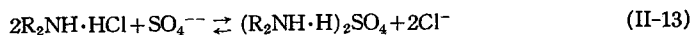


Fig. II-7 Mass transfer accompanied ion exchange reaction between HCl salt of LA-2 10% benzene solution and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution using down-flow type jet apparatus.

ら計算した理論値であり実験値とよく一致している。

(2). HCl 型 LA-2 10% ベンゼン溶液による Cl<sup>-</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 交換系

1価-2価交換系におけるイオン交換速度を調べるため流下式液柱塔を用い、HCl 型 LA2 10% ベンゼン溶液の連続相と硫酸ナトリウム水溶液の液柱相の間でイオン交換を行なった。反応式は (II-13) 式で表わされる。



この結果を図 II-7 に示す。図から明らかなように硫酸ナトリウム水溶液の濃度 1.0N および 1.5N で両結果は一致しており、有機相の拡散律速になっていることが確認できる。図中の実線は (II-7), (II-8) 式から計算した理論値である。なお計算における拡算係数の値は、相互拡散であるが前述のように拡散の遅い方が律速になると考え、アミンの硫酸塩の拡散係数を用いた。実験結果は理論値とほぼ一致している。

結 論

高分子量アミンによる溶媒抽出の3種の反応における物質移動機構を、I部でその解析法を確立した液-液系層流液柱法を採用して調べた。移動機構として反応の種類のかんにかかわらず次のように考えて計算した理論値は実験結果によく一致した。すなわち、

- (1) 反応は界面で瞬間的に起り生成物は相本体に、未反応物は界面に向かって相互拡散する。
- (2) 界面付近における流れの拡散方向の速度勾配は、相互拡散の2方向にそれぞれ座標をとれば正および負の両値になり、それぞれの場合の物質移動係数は異なる。負の場合の物質移動係数を導いた。

- (3) (1) および (2) のとき相互拡散における物質移動係数は実際には2方向に対して同じ値であるが、仮にそれぞれの方向の物質移動係数を求めれば、その小さい方の物質移動係数が相互拡散における物質移動係数を支配する。

文 献

- 1) Quinn, J.A. and Jeannin, P.G. (1961). Interfacial resistance: diffusion into a laminar liquid-liquid jet. *Chem. Eng. Sci.* **15**, 243-250.
- 2) Kimura, S. and Miyauchi, T. (1966). Mass transfer in a liquid-liquid laminar jet. *Ibid.* **21**, 1057-1065.
- 3) Beek, W.J. and Bakker, C.A.P. (1961). Mass transfer with a moving interface. *Appl. Sci. Res.* **A10**, 241-252.
- 4) Fosberg, T.M. and Heideger, W.J. (1967). Interface mass transfer in binary liquid systems - laminar liquid jets. *Canad. J. Chem. Eng.* **45**, 82-89.
- 5) Garner, F.H., Mina, P. and Jenson, V.G. (1958). Surface ageing at liquid-liquid interfaces. Appendix. Velocity distribution inside liquid-liquid jets. *Trans. Farad. Soc.* **55**, 1627-1630.
- 6) Vandegrift, A.E., Tenny, P.N. and Vermeulen, T. (1963). Liquid-liquid interfacial-tension measurement with an oscillating jet. *UCRL* 10717. University of California Radiation Laboratory.
- 7) Olander, D.R. (1961). Diffusivity of water in organic solvents. *A.I. Ch. E.J.* **7**, 175.
- 8) Wert, J.L., Brown, G.M. and Dranoff, J.S. (1963). The rate of acid removal by liquid ion exchangers. *Ibid.* **9**, 857-860.
- 9) 宮内照勝・木村尚史 (1964). 液-液系層流ジェットによる物質移動. 第10回 研究談話会前刷集 47-59. 化学工学協会東海支部.