

水平思考から鉛直思考へ

## 高性能多段抽出装置 MS カラムの開発

兵庫県立大学 元教授 山口 學

関西化学機械製作（株）技術部 金田 万平

### 1. はじめに . . . 分離技術における液液抽出の役割

液液抽出は蒸留の補助的な分離プロセスとして利用されていた時期もありましたが、最近のハイテク産業における付加価値の高い高純度素材を供給するための要素技術として発展しています。最近では、医薬品・ファインケミカル等の分野から広く希少金属の湿式精錬等の分野まで応用され、必要に応じて装置開発もなされています。液々相間での物質移動操作や化学反応操作は相間の接触面積を大きくするために、一方の液相を液滴（分散相という）として他方の液相（連続相という）中に分散させて行われます。

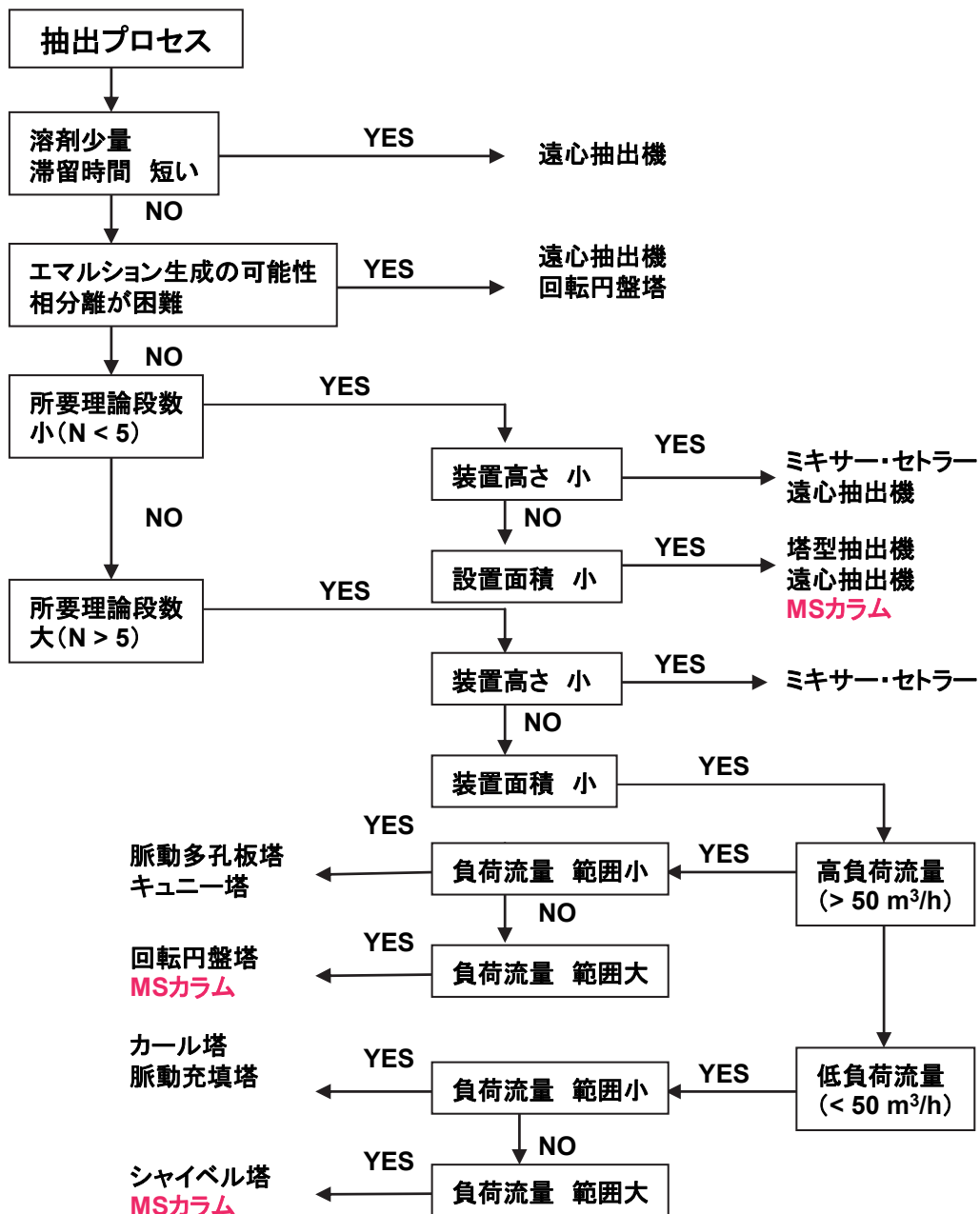
液々抽出装置の基本型は1960年代に完成し、数多くの機種が実働しています。ヨーロッパ化学工学連合（液々抽出部会）は各種抽出装置の性能・特性評価と価格評価を行うためにテスト溶液と分散相／連続相の流量比を指定して「液々抽出の標準化システム」を提案して、その共同作業（実験）と設計手法の確立を進めてきました。その結果、その性能評価法を念頭に、それぞれの装置特徴を生かしながら種々の改良がなされています。装置開発や運転の際の留意点として、以下の項目が要求されます。

①コンパクトである、②負荷変動に対して柔軟性がある、③スケール・アップ法・設計法が確立されている、④溶剤使用量・溶剤損失量が少ない、⑤運転・操作が容易、かつ長期連続運転が可能である、⑥保守が容易である、⑦低コストかつ安全である、等です。

## 2. 液々抽出装置選定基準

「標準化システム」を基に得られた実験結果から、液々抽出部会は液々抽出装置を選定する際のガイドラインを提案しています。その選定基準と当該機種名との関係を表1に示します。

表1 液々抽出装置選定基準



### 3. ミキサー・セトラー

ここで注目するミキサー・セトラー装置に関しては装置の要求項目のうち②、③、⑤、⑥を満たすものとして、数多くの装置が開発されています。大別して(A1)ミキサー部（攪拌・混合）とセトラー部（相分離）が直結している型式、(A2)ミキサーとセトラーが独立している型式があります。

ミキサー・セトラー装置のミキサー部では物質移動の促進と同時にセトラー部での相分離の促進に有効な液滴径の生成が要求されます。特に、セトラー部での相分離の良否は飛沫同伴に関係して抽出効率の良否を決定するといっても過言ではありません。セトラー効率は経験的に界面積に比例しますので、分散相の合一速度を促進してセトラー容積を小さくするため装置内部に1) 充填物や邪魔板を設けたり、2) 遠心力や電気力を利用するなど様々の工夫がなされています。

従来の槽列型ミキサー・セトラーの多くは(A2)タイプで、処理流量を大きくできるという利点がありますが、広い床面積やミキサー・セトラー1段毎に攪拌機、輸送ポンプの付設を必要とします。一方、塔型装置として回転円盤型やパルス型などがありますが、運転が難しく、後述するように操作範囲が狭いという難点があります。当社はミキサー・セトラーの長所と塔型の機能を融合させ、ミキサーとセトラーを鉛直方向に交互に重ねた段塔型MSカラム（商標）を開発しました。MSカラムは塔型でありながら塔内にセトラー部をもち、軽液と重液の分離性が良く、高い段効率を得ることができます。当社のMSカラムの工業規模の装置の実績として、既に16基が運転・使用されています。

### 4. MSカラムの抽出機構について

塔型のミキサー・セトラーにおいては基本的には一段間の制限空間内で液々分散（ミキサー部）と相分離（セトラー部）の相反することを行わせ、さらには、1) 液滴分散・混合、2) 分散相の滞留時間、3) 逆混合の抑制、4) 相分離を如何に効果

的に行わせるかの設計思想が重要であります。この観点から当社は新規に開発した「アクティブタービン翼」を攪拌翼とする多段塔型ミキサーセトラーを提供するものです。その内部構造を図1に示し、塔内の流動パターンを概略を説明します。

#### 4-1 構造と流動様式

上段のセトラー部（沈降室）の降水管（ダウンカマー）から降りてきた重液相と下段のセトラー室中央の開口部から上昇してきた軽液相の2相のいずれかの液相がミ

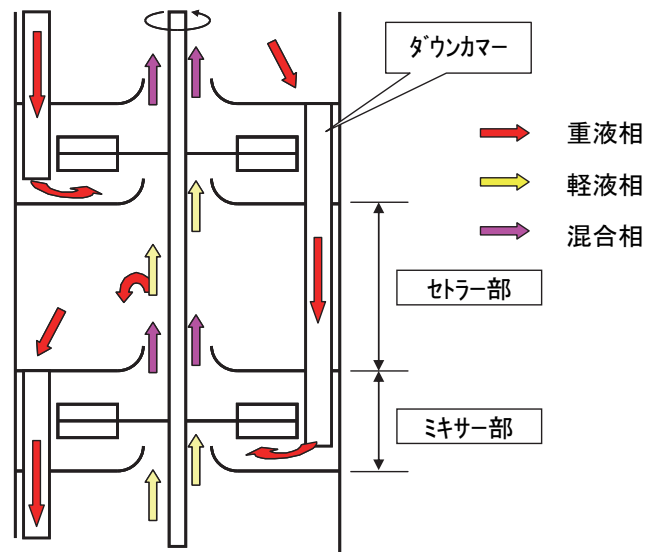


図1 MS カラムの内部構造と液流路パターン

キサー部（混合室）のアクティブタービンで液滴分散され、攪拌・混合されます。混合された2液相はミキサー部の上部にあるセトラー部に押し出され、重液相と軽液相に分離されます。軽液相は浮上してセトラー部中央の開口部から1段上のミキサー部に、重液相は降水管を通り1段下のミキサー部にそれぞれ比重差により別方向に別れて上昇あるいは下降して逐次各段を移動します。このように重液相と軽液相の流路が完全に分離されているため、本カラムは逆混合の抑制や攪拌翼内部に設けた流路からの液滴分散など従来の抽出塔にはない優れた機能を有しています。また、塔内各段にセトラー部を設けたことにより両相の分離性能が大きく向上し、高い段効率が得られるようになりました。以下に攪拌翼とその機能について実験結果と共に説明します。

## 4-2 攪拌翼と液滴分散機構

当社 MS カラムの優れた機能の一つに攪拌翼（図 2）があります。攪拌翼は当社開発のアクティブタービン翼<sup>1)</sup>（特許 No.3174235）で、円盤の表裏に長方形の流路を 24 個取り付けたものです。その構造と機能、流動パターンは以下の通りです。図 2 に示すように約 140° に折り曲げた平板が二枚隣り合わせて固定され、スタティックミキサーの機能を有する 2 つの流路を形成しています。

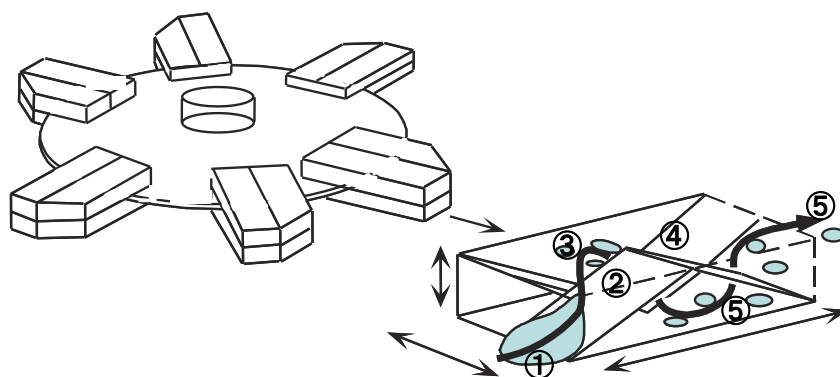


図 2 アクティブタービン翼と翼内部構造（液滴の分裂分散）

翼の回転・遠心力により図中①より吸引された連続相（無色透明）と分散相（薄い青色）の両相は②で堰き止められて③に流路を変え、④で再び堰き止められて⑤に流路を変えて吐出されます。即ち、①→③→⑤と吸引・吐出されます。もう一方の流路でも同様の吸引・吐出が生じます。両相は流路内の捻り流れの過程で分散・攪拌・混合されます。流路の流動抵抗が大きく、流路出口から液滴を生成するためには、両相を流路に吸引する遠心力を必要とします。流路内に流入する両相の量比は分散相流量および攪拌翼回転数に依存して変化し、液滴の生成機構は異なります。

## 4-3 生成液滴径<sup>2)</sup>

液滴生成の可視化実験の結果から以下のことがわかりました。翼の低回転数域（回転数<50rpm）では、分散相は流路内に流入できず円盤下部縁より生成される液糸から液滴が生成されます（流路外の液滴生成）。高回転数域（回転数>50rpm）では、遠

心力により両相は流路内に吸引され、流路内での捻じれ流れにより分散相は連続相中に液滴として分散され2液混相となって流路出口より吐出されます（流路内液滴生成）。生成液滴の分布は150rpm以上で単分散となり、200rpm程度で約3mm径の液滴を形成します。流路端より吐出する平均液滴径は前述のように分散相流量と翼回転数に依存しますが、液滴径に及ぼす分散相流量の影響は小さく、回転数に依存して図3のようになり、次式の相関式で表されることがわかりました。

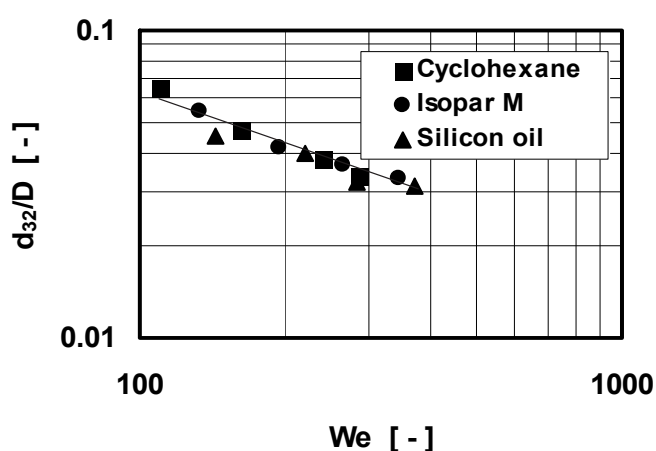


図3 アクティブタービン翼から生成される平均液滴径とウェーバー数（翼回転数）の関係

$$\frac{d_{32}}{D} \approx We^{-0.59}$$

$$d_{32} : \text{体面積平均径、} D : \text{翼径、} We = \frac{N^2 D^3 \rho_c}{\sigma}$$

$N$  : 翼回転数、 $\rho_c$  : 連続相密度、 $\sigma$  : 界面張力

図中の  $We$  は流体のせん断流れにより液滴を変形させようとする力（動圧）とそれに抵抗しようとする力（界面張力）の比でウェーバー数（無次元）といいます。

#### 4-4 分散相ホールドアップ分率

分散相ホールドアップ分率 ( $\phi = \frac{V_d}{(V_d + V_c)}$ ) は分散相、連続相の流量および攪拌速

度に依存して変化します。攪拌速度の増加は液滴を微細化し、滞留時間を長くするため、 $\phi$ の制御因子となります。一方、両相の流量の影響はそれほど大きくはありません。

#### 4-5 限界処理液流量<sup>3)</sup>

限界処理液流量 ( $Q_T : m^3/m^2 \cdot h$ ) はフラッシング総流量 ( $Q_T = Q_{cf} + Q_{df}$ ) であり、抽出塔の操作性を評価する重要な指標の一つです。MS カラムの実験結果 (図 4) では、重液分散系 (黒抜き記号) の場合、 $Q_T$  は軽液分散系 (白抜き記号) の場合に比べて 1.2~2.3 倍となりました。重液分散系の場合、相分離の速度 (セトリング速度) は速く、軽液分散系の場合よりも操作性は良好となります。軽液分散系の場合でも他の装置に比べて、 $Q_T = 3 \sim 5$  倍と優れていることがわかりました。

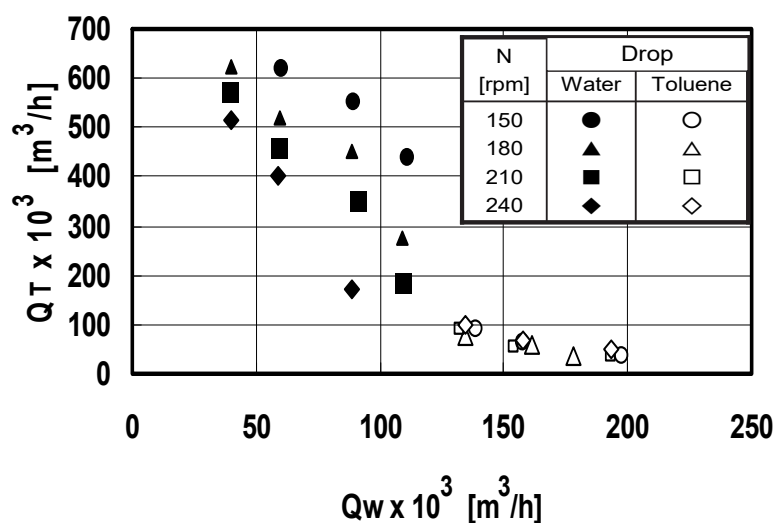


図 4 フラディング総液流量

#### 4-6 抽出特性

ヨーロッパ化学工学連合 (液々抽出部会) が提案した「標準化システム」に従って当社のMSカラムの性能評価を調べた結果の一例を以下に示します。廃液 (抽料: 塩化メチレン 94wt% + メタノール 6wt%) の水 (抽剤) によるメタノール回収の結果例 (塔径 100 × 9 段) を図 5 に示します<sup>4)</sup>。

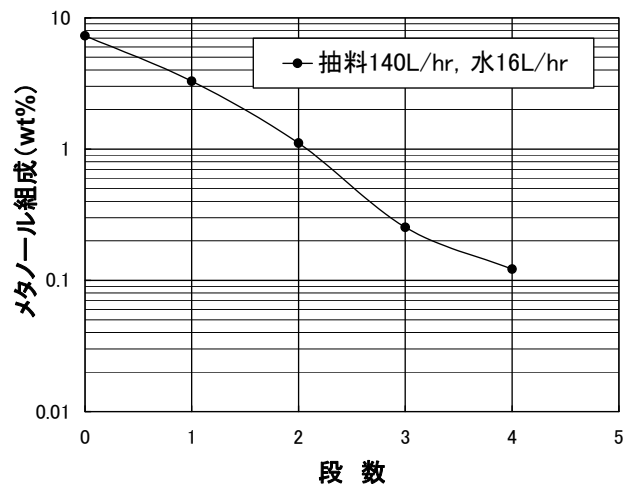


図5 塩化メチレン廃液からメタノールの抽出による回収

廃液の約 1 / 10 の水でメタノール濃度が約 1 / 60 まで減少していることがわかります。また、負荷流量：単位時間当たり・塔単位断面積当たりの総流量 ( $Q_T = Q_{df} + Q_{cf}$ ) と段効率の関係を図 6 に示しています<sup>5)</sup>。

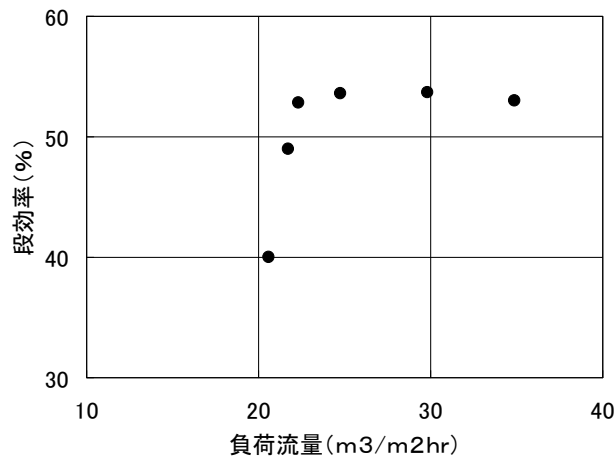


図6 負荷流量と段効率の関係

(塩化メチレン・メタノール・水系)

運転操作範囲（負荷流量）に対する単位塔高さ当りの理論段数の関係を各種既存抽出装置と当社 MS カラムの比較を図 7 に示しています<sup>4)</sup>。この図は、各種抽出装置の



性能評価の指標を示すもので、MS カラム（当社）は従来のミキサー・セトラーと比べて運転の操作範囲および抽出効率共に数倍も優れているのがわかります。また、表 1 の抽出装置選定ガイドラインでも MS カラムは従来のミキサー・セトラーと異なり、キューニー塔、カール塔、回転円盤塔（RDC）などの既存の塔型装置と同等に位置することになります。

以上、当社 MS カラムの利点は以下のように特徴づけられます。

- 1) セトラー部の良好な相分離性により段効率が良い。
- 2) セトラー部の監視により運転操作の範囲が決定できる。
- 3) アクティブタービンの優れた攪拌・混合特性により抽出効率が良い。
- 4) 処理流量が大きい。
- 5) 設置面積が小さい。
- 6) 装置の小型化が可能となります。

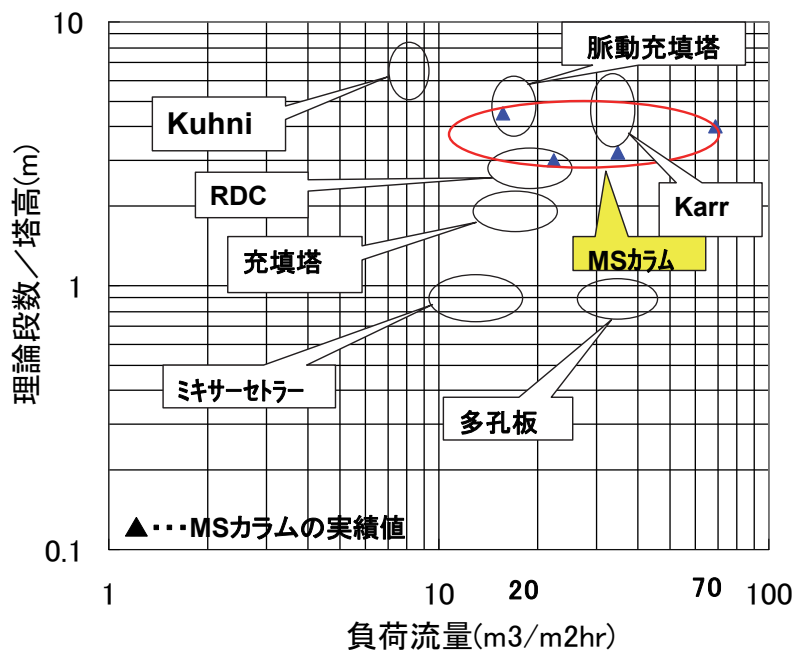


図 7 運転操作範囲とカラム高さ当たりの理論段数の関係  
(当社 MS カラムと既存装置の比較)

#### 4-7 他分野への適用

MS カラムは多段塔型液々抽出装置として開発を進めてきましたが、その他、以下の場合にも適用した実績があります。

##### (1) 金属分除去洗浄

微量の金属粉が含まれた疎水性原料に水を向流接触させ金属粉を除去しました。

##### (2) 脱水

微量水分を含む疎水性の有機溶剤中の濃アルカリ水溶液を向流接触させ、水分含有量を低下させました。

##### (3) 気液接触装置

ガスを下部から液を上部から流入し接触させました。

##### (4) 連続反応器

ミキサー室のみが多段あるカラムで、下部より2原料液を流入し、カラム通過中に高収率で反応させることができました。

現在、当社には塔径100mmと50mmの実験室用装置を用意しており、原料液量の少ない場合は塔径50mmカラムを使用してテストができます。ミキサーとセトラが一体となっています。そのため実験室の分液ロートと類似のシステムで抽出できますので、抽出操作が理解しやすく、扱いやすいものとなります。当社には50mmφ×4段と100mmφ×15段のガラス製実験機を所有していますので、実験依頼に即座に対応することも可能です。また、サンプルをいただければ容易に確認実験の対応が可能です。

#### 5. アクティバタービン翼気液多段攪拌塔について<sup>6)</sup>

通気攪拌装置は、気液系反応の物質移動促進に適用され、攪拌の目的は一般に気液混合の促進、連続液相側拡散抵抗の減少、滞留量（ガスホールドアップ）の増加およ

び気泡の微細化により気液間接触界面積を増加させることにあります。段塔型にすることにより逆混合の抑制や設置床面積を小さくするなどの利点があります。

アクティブタービン翼による気泡生成機構は4-2. と同じです。

### 5-1 気泡径分布

気泡径分布は攪拌回転数の影響は大きく、低回転数領域の多分散性から高回転数領域 ( $N > 300 \text{rpm}$ ) の単分散性に移行します (図8)。この結果は当社のアクティブタービン翼の優れた特徴であります。

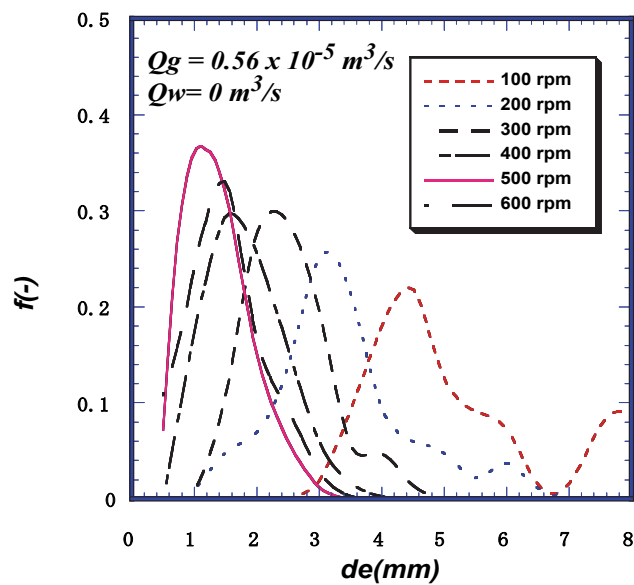


図8 気泡径と頻度分布

### 5-2 ガスホールドアップ

単分散領域のガスホールドアップ分率の実験相関式は次式で表されます。

$$\phi = 5.1 \times 10^{-6} W_e - 5.0 \times 10^{-5} W_e^{0.7} + 0.62 F_r^{0.3} + 0.016$$

ここで、 $W_e = \rho_c N^2 D^3 / \sigma$ 、 $F_r = u_g / \sqrt{Dg}$ 、 $u_g = Q_g / A$  : 空塔ガス速度

式中の  $We$  はウェーバー数 (前述)、 $Fr$  は流体流れの動圧と気泡の浮力との比でフ

ルード数(無次元)といいます。上式と計算値と実験値の相関関係を図9に示します。

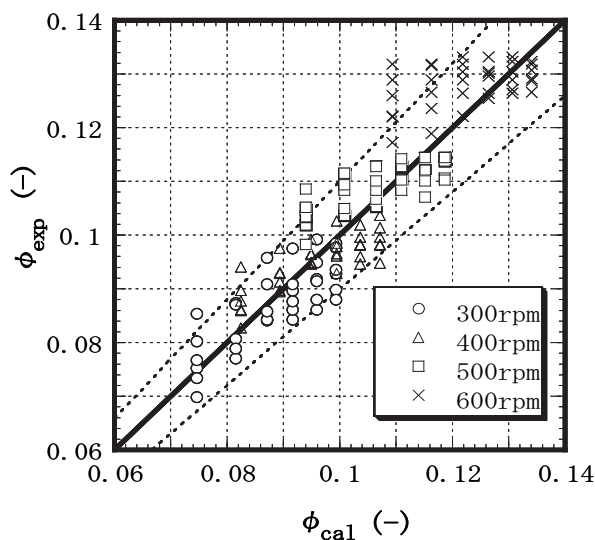


図9 ガスホールドアップの実測値と相関値との関係

## 6. おわりに

当社の開発したMSカラムは液々抽出装置としてばかりでなく、洗浄、脱水、気泡塔、液々および気液反応器など汎用性のある接触装置として利用できます。

## 参考文献

- 1) アクティブタービン翼の特許：日本 No.3174235
- 2) スタティックミキサー付き攪拌翼からの液滴生成：化学工学論文集、25、478-481 (1999)
- 3) 重液分散型ミキサーセトラ多段抽出塔の流動特性：化学工学論文集、24、711-715 (1998)
- 4) MSカラム：社内技報、No.NHT151113-1
- 5) MSカラムの応用：化学工学会、姫路大会講演要旨集、E204、126 (2000)
- 6) アクティブタービン翼気液多段攪拌塔の流動特性：混相流シンポジウム'99講演論文集、125-126 (1999)