

液滴層を分離場とする塔型液-液抽出装置に  
おける物質移動特性

Mass-transfer in An Extraction Column  
Characterized by Dropwise Contact between  
Two Phases in the Middle of the Column

2021 年 3 月

平山 幹朗

# 目次

## 第 1 章 序論

1.1	SDGs の達成に向けた活動と現状の課題	1
1.2	液-液抽出技術における回分操作から連続向流操作への展開と工業装置	12
1.3	抽出装置の種類と特徴	16
1.3.1	攪拌型装置：攪拌による 2 相混合	16
1.3.2	静的装置：攪拌を行わない 2 相接触	17
1.4	エマルションフロー塔に関する先行研究のまとめと課題	20
1.5	抽出装置の性能	20
1.6	研究の目的	21
1.7	本論文の概要	21
	第 1 章の参考文献	22

## 第 2 章 エマルション相高さと総括物質移動容量係数の液流速に対する相関

2.1	緒言 エマルションフロー塔の特徴付けの目標	23
2.2	理論 ヨウ素の抽出平衡と総括物質移動容量係数	23
2.3	実験 エマルションフロー塔でのヨウ素抽出実験	28
2.3.1	抽出系と試薬	28
2.3.2	実験装置と操作	28
2.4	結果と考察	32
2.4.1	エマルション相での液滴の挙動	32
2.4.2	エマルション相高さと水相または油相流速との相関	35
2.4.3	水相基準の総括物質移動容量係数の相関	38
2.5	結言 第 2 章のまとめ	43
	第 2 章の参考文献	43

## 第 3 章 エマルションフロー塔内で生じる軸方向混合の定量

3.1	緒言 軸方向混合の定量化の目的	45
-----	-----------------	----

3.2	理論 Dispersion Plug Flow モデルを用いた軸方向混合強度の定量	46
3.3	実験 トレーサー実験による軸方向混合の定量	48
3.3.1	抽出系と試薬	48
3.3.2	実験操作	48
3.4	滞留時間分布とペクレ数の決定	50
3.4.1	観察されるエマルション相の様子	50
3.4.2	水相と油相の滞留時間分布の流速依存性	52
3.4.3	エマルションフロー塔の混合強度のスプレー塔と充填塔との比較	56
3.5	結言 第3章のまとめ	59
	第3章の参考文献	59

#### 第4章 EF 塔と抽出性能 ( $HTU$ と $N_{th}$ ) と他の抽出装置との比較

4.1	緒言 エマルションフロー塔の抽出性能の定量的目的	61
4.2	理論 $HTU$ と $N_{th}$	62
4.2.1	移動単位高さ, $HTU$	62
4.2.2	理論段数, $N_{th}$	62
4.3	実験 $HTU$ と理論段数の決定	65
4.3.1	抽出系と試薬	65
4.3.2	実験操作	65
4.4	結果と考察	67
4.4.1	$HTU$ の決定と2液の流速に対する相関式	67
4.4.2	理論段数, $N_{th}$ の決定	72
4.4.3	抽出装置の間での $HTU$ の比較	75
4.5	結言 第4章のまとめ	81
	第4章の参考文献	81

#### 第5章 エマルションフロー塔の設計手法の確立に向けた課題

5.1	エマルション相内の流動状態	83
5.2	エマルション相の設計方針に及ぼす液滴とその合一の影響	84

第 5 章の参考文献	85
第 6 章 総論	87
謝辞	89

## 第1章 序論

### 1.1 SDGs の達成に向けた活動と現状の課題

我々人類は常に技術革新を続けてきた。古代ではそのスピードは遅く、現代では5年後の未来も予想できないようなスピードで新しい技術が開発され、洗練されて、次世代に脈々と伝えられてきた。

例えば、紀元前1200年から1400年の現在のトルコ東側に位置するアナトリア周辺で繁栄したとされるヒッタイト帝国では、精錬された鉄が用いられ早く鉄器時代を迎えたと考えられてきた。近年の調査では、鉄器の登場はもっと古い時代から始まったと考えられる説も登場している。例えば1935年から48年に行われた遺跡調査では、紀元前2500年から2000年の初期青銅器時代の王墓から鉄製の短剣が出土し<sup>3</sup>、さらに2019年の遺跡調査によれば、紀元前2300年から2200年の地層から人工の鉄の塊が発掘された<sup>4</sup>。こうした事実から、人類は4000年以上も昔から金属精錬を行ってきたことが示されている。鉄器はこれまで用いられてきた銅器や青銅器よりも硬くて軽く、農耕や建築に便利であった。また、戦争では鍔や兵器の材料として使用され、戦争も含めて、都市や国の発展に大きく貢献した。国家が隆盛を極めて衰退期に入れば、古代ローマ帝国やオスマン帝国、ビザンツ帝国、モンゴル帝国といった大国もいずれは滅亡し、その知識や技術は後続の国家に伝わっていった。時代を経て、イギリスから始まったとされる産業革命では金属の精錬のために大量の木材が伐採されて燃料になった。

こうした活動は環境に大きな負荷を与えてきた。特に近現代では「公害」と呼ばれ、日本人が環境問題に対して意識を高く持つきっかけとなった。過ちを繰り返さないために、平成以降の世代は公害を初等教育課程で深く勉強する。例えば江戸時代から明治期にかけて、愛媛の別子銅山では銅鉱石が採掘された。採掘後の鉱石は、別子山から手軽に調達できる木材を燃やして精錬され、良質な銅棒にして世界に輸出された。

この当時、自然環境に対する意識は低く、Fig. 1-1(A)に示すようなリニア型の経済<sup>1</sup>と呼ばれるような形で原料から製品を作り、それを消費した後は廃棄物だけが残るようなモノの循環が行われない体制であった。別子銅山でも、時代を経るごとに銅鉱石の品位が低下したため採掘箇所が深くなり、坑道だらけの山

となった。さらには別子山の森林のほとんどが伐採されたため、地肌が露出した禿山となった。落盤事故が相次いだため、坑道の一部は埋められたが、山林の保全活動や植林活動はしばらく行われなかった。このため、別子山では動物や植物、菌類の食物連鎖は破壊され、雨水の貯水能力も低下し、これらの要因が巡って麓の人間の生活にも大きな影響を与えた。問題視されてからは植林による自然環境の修復活動が長年続けられ、およそ半世紀近くの時間を要し、現在は緑豊かな山として別子山は再生している。

このように、人間だけの利益を追求すれば短時間で環境を破壊してしまい、その修復には何倍もの時間がかかることを知った我々は、地球環境を財産として考えるようになり、「環境に配慮する」という言葉を頻繁に用いるようになった。すなわち、資源を利用して製品を作り使用した後、それをそのまま破棄せずに再利用して原料の一部にしたり、別の用途に使用したりして廃棄物量を減らす取り組みが注目を集め始めた。このような循環は、Fig. 1 – 1(B)に示すような再利用型の経済<sup>1</sup>と呼ばれる。

再利用型の経済では、環境負荷低減に一定の効果はあるものの、クリティカルな効果は得られにくい。環境省の報告<sup>2</sup>によると、H29年度における日本の市町村から排出されたゴミの総排出量は4,289万tで、一日一人当たりのゴミの排出量は920gであった（Fig. 1 – 2）。この排出量は、H20年度から見れば減少傾向にあり、生活系ゴミと事業系ゴミの両方の排出量が年々減少したことが報告されている。しかしながら、ゴミ処理のうち再生利用された量と再生事業者に搬入された量は合わせて高々868万tで、排出された総量のわずか20%であり、これはH20年度から見て横ばいに変化がない（Fig. 1 – 3）。ごみの処理方法の内訳も、H20年度からほぼ横ばいである（Fig. 1 – 4）。つまり、再利用を進め環境に配慮する風潮になって時が経っても、リサイクルの割合は依然として低く、再利用型の経済は停滞していることを明確に示している。

リサイクル率が低い最大の原因は、リサイクルにかかるエネルギーに対して得られる製品の品位が低いことである。Figs. 1 – 5に示す資源化されて再利用される品目の内訳を見ると、例えば紙のリサイクル率はとても高く、日常生活でも再生紙として一般的に認知され、教育現場や企業の事務用品として頻繁に用いられている。これは再生紙が紙として低品位でも紙の機能を十分に果たし、使用者が低品位でも問題なく使用できるので、需要と供給のバランスが良くリサイ

クルを行っても商業的に利益が得られるためである。反対に、金属類のリサイクル率はわずか 11 %でとても低く、ハイテク製品などで用いられる高価な金属資源がそのまま破棄されている。紙のリサイクルとは反対に、近年のハイテク製品には高純度の金属材料が望まれ、ファイブナインやシックスナイン以上の純度が求められるのに対し、金属製品の廃棄物は多様な金属成分とプラスチックなどの非金属成分を含み、これから特定の成分を高純度で得るためには多くのエネルギーを要するため、商業的な利益が得られない。市民団体が回収して資源化できたものは、ほぼすべて紙類であることから、商業的な利益が得られにくいことがわかる。技術的には可能であるが商業的に成り立たないため、市場原則に従い金属資源のリサイクルは進んでいない。日本のような木材資源が豊富で金属資源が少ない国としては、このようなリサイクル状況は早急に改善しなければならない。

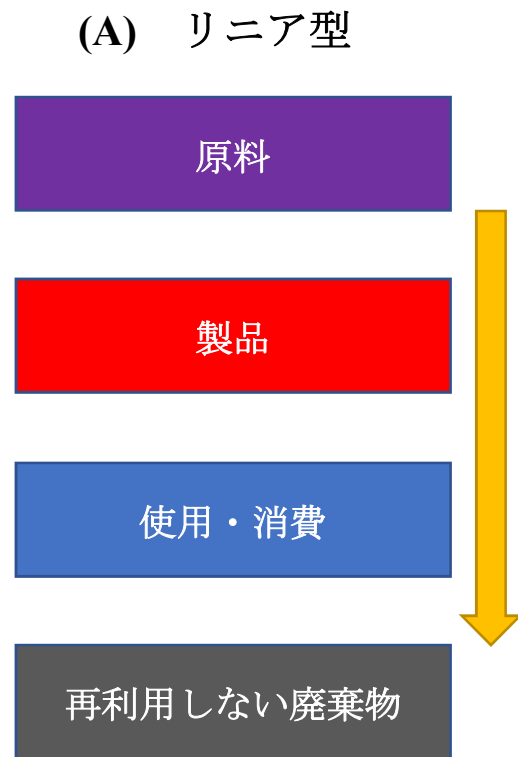
世界規模でこの環境問題を考え、地球資源を後世に残しつつ我々人類がより幸福に発展するために、「環境と開発に関する世界委員会」が 1987 年に公表した報告書「Our Common Future」の中で、「持続可能な開発(Sustainable Development)」という概念が打ち出され、「将来の世代の欲求を満たしつつ、現在の世代の欲求も満足させるような開発」の必要性が提唱された。この概念には多くの国が賛同したが、その活動の貢献度は国によってさまざまであり、日本でもこの概念が浸透したのは比較的最近である。日本のゴミ処理に関して言及すれば、上述のようにリサイクル率は横ばいで全く達成できていない。2015 年 9 月には国連サミットで「持続可能な開発目標(Sustainable Development Goals)」として、2030 年までに達成すべき 17 のゴールと 169 の目標が掲げられた。自然環境への負荷低減や保全活動以外にも、CO<sub>2</sub> 削減に代表されるエネルギーのグリーン化や、気候変動への具体的な対策が盛り込まれている。

こうした自然環境を強く意識しながらモノづくりを行うためには、使用済みのモノの一部を低品位のものとして再利用するだけでは、決して達成しえない。これからの時代は、使用済みのモノをできる限り多く回収し、元の品位と同等かそれ以上に価値を高める必要がある。こうした経済体制は循環型の経済<sup>1</sup>とも言われる。この経済体制が再利用型と決定的に異なる点は、再利用するものの品位を高める点にある。日本のリサイクル率の問題で上述したように、現在の再利用とは回収したものを元よりも低い品位で再利用するため再利用品の価値は低く、

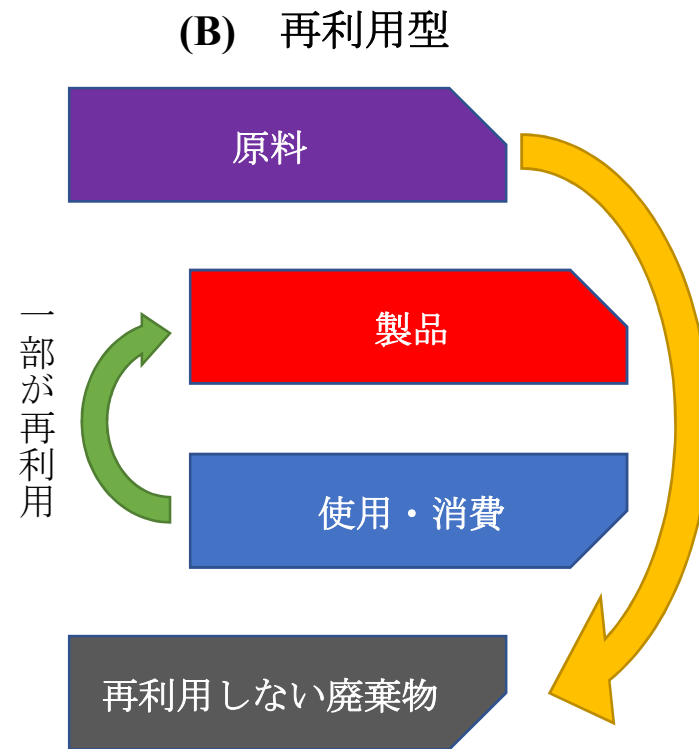
利用できる範囲が限定される。日本では、都市鉱山と比喻されるようなハイテク製品や半導体製品などの高価な金属成分を含む廃棄物の有効利用が長い間提唱されてきたが、オリンピックの金メダルに利用されるようなキャンペーン以外では有効利用はほとんどされていないのが現実である。都市鉱山だけに限らず、再利用のための品位の向上を廃棄物に関して全体的に目指す必要があり、そのためには低環境負荷で効果的に特定成分を分離する技術の開発が極めて重要である。

我々は、この SDGs を循環型の経済により達成するために、分離プロセスの性能向上を目指して、研究活動を展開してきた。産業における分離プロセスには様々なものがあるが、本研究では特に、化学工業の分離操作の中でも金属成分の分離操作に必要で、金属資源が極めて少ない日本が取り組むべき金属資源の再利用課題に大きく貢献できる理由から、液-液抽出の分離プロセスに着目している。





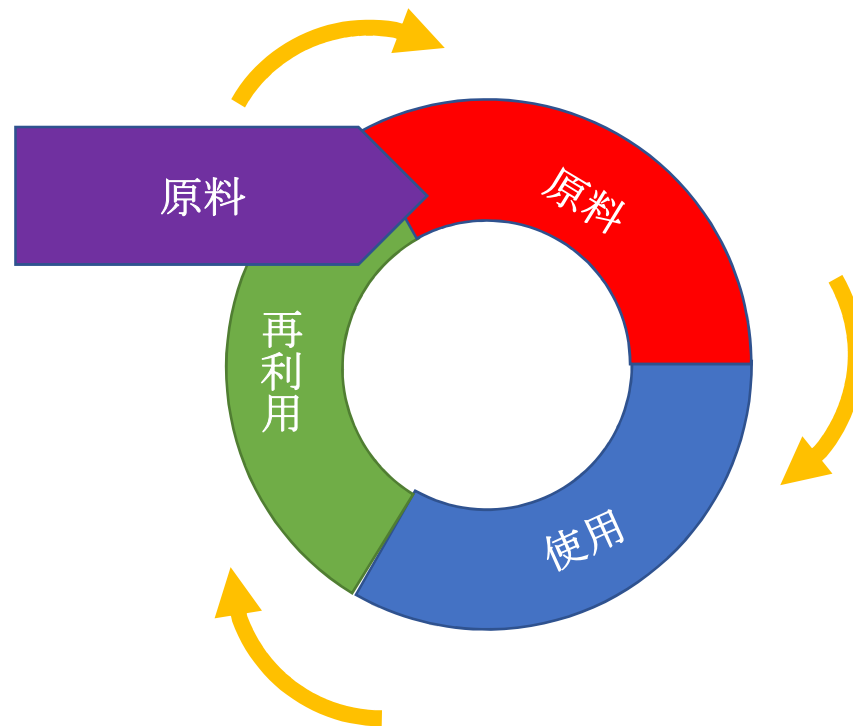
再利用を考えない経済構造



使用したモノの一部を再利用する経済構造

Figs. 1 - 1 経済構造 (A)リニア型 (B)再利用型<sup>1</sup>

(C) 循環型



再利用できるモノを生産する経済構造

Figs. 1 - 1 経済構造 (C)循環型<sup>1</sup>

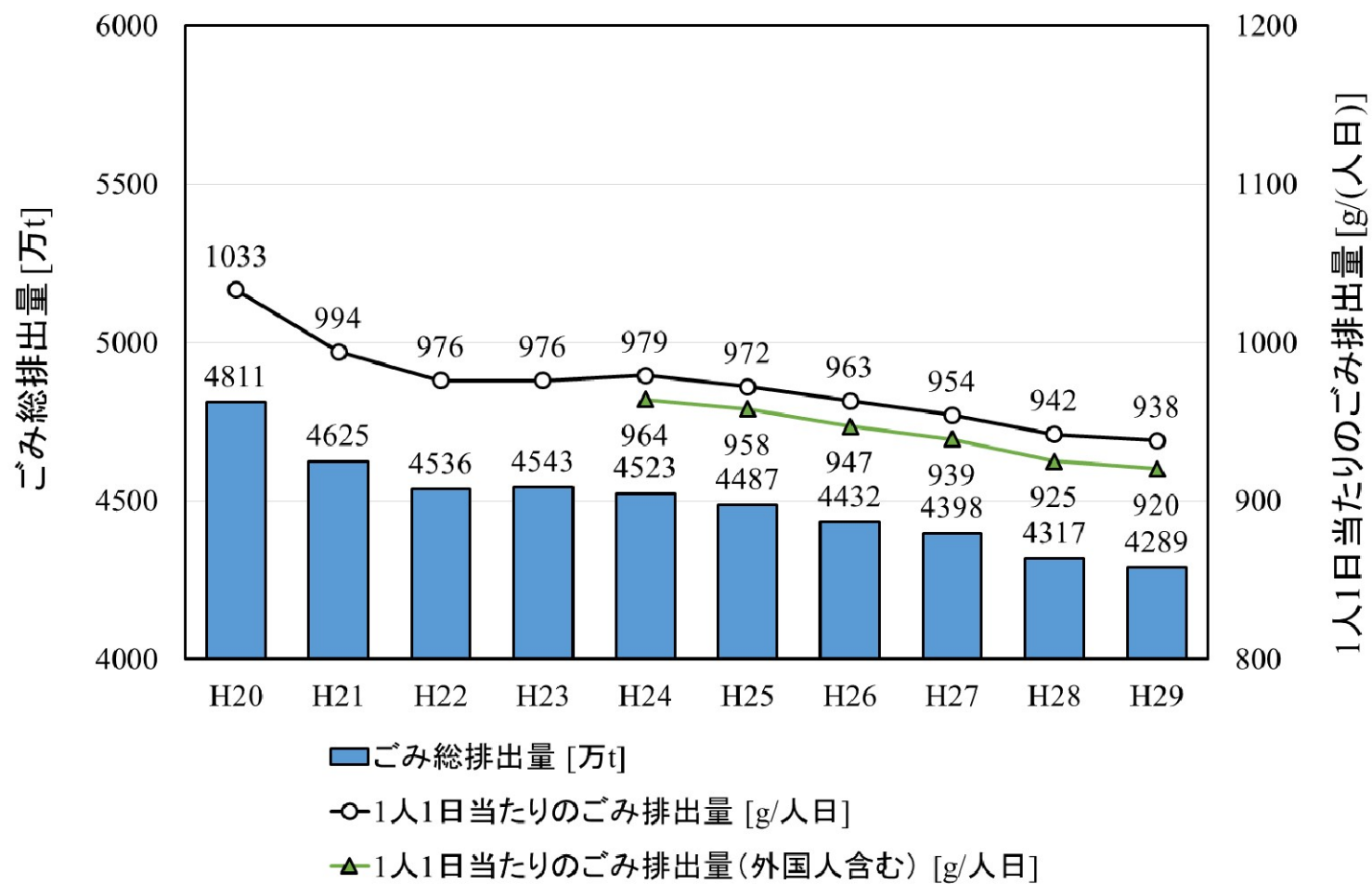


Fig. 1-2 日本のごみ総排出量の推移<sup>2</sup>

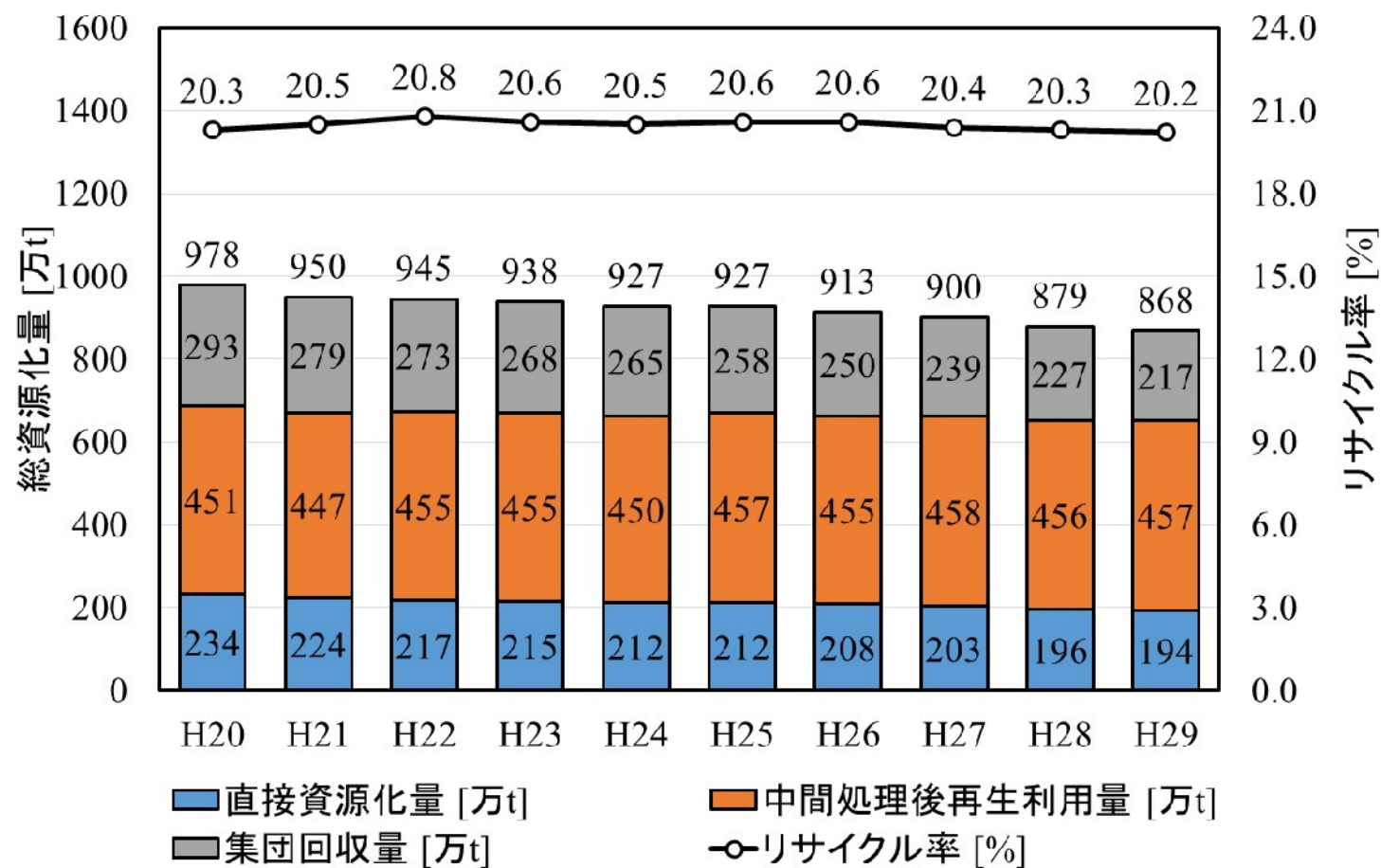


Fig. 1-3 総資源化量とリサイクル率の推移<sup>2</sup>

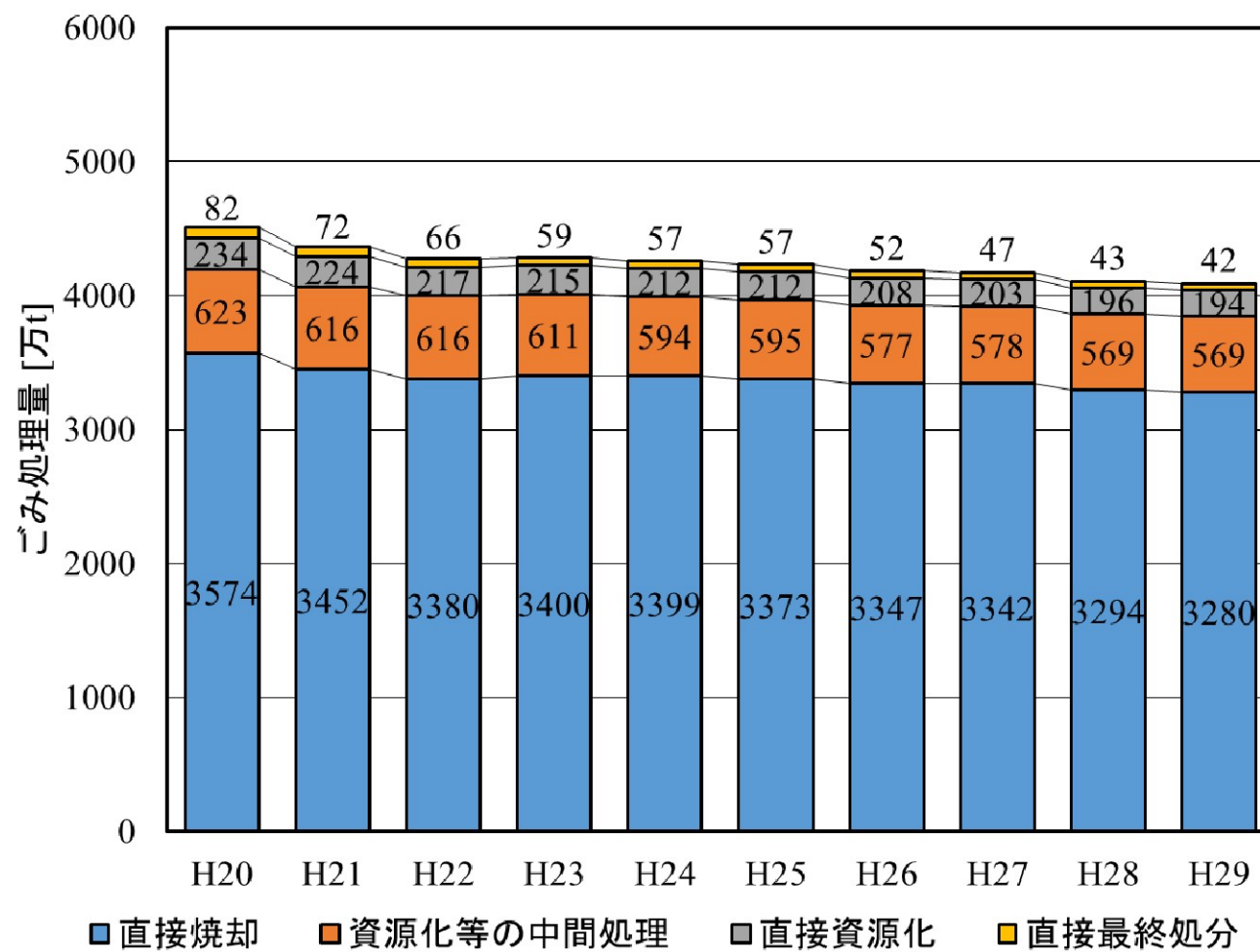
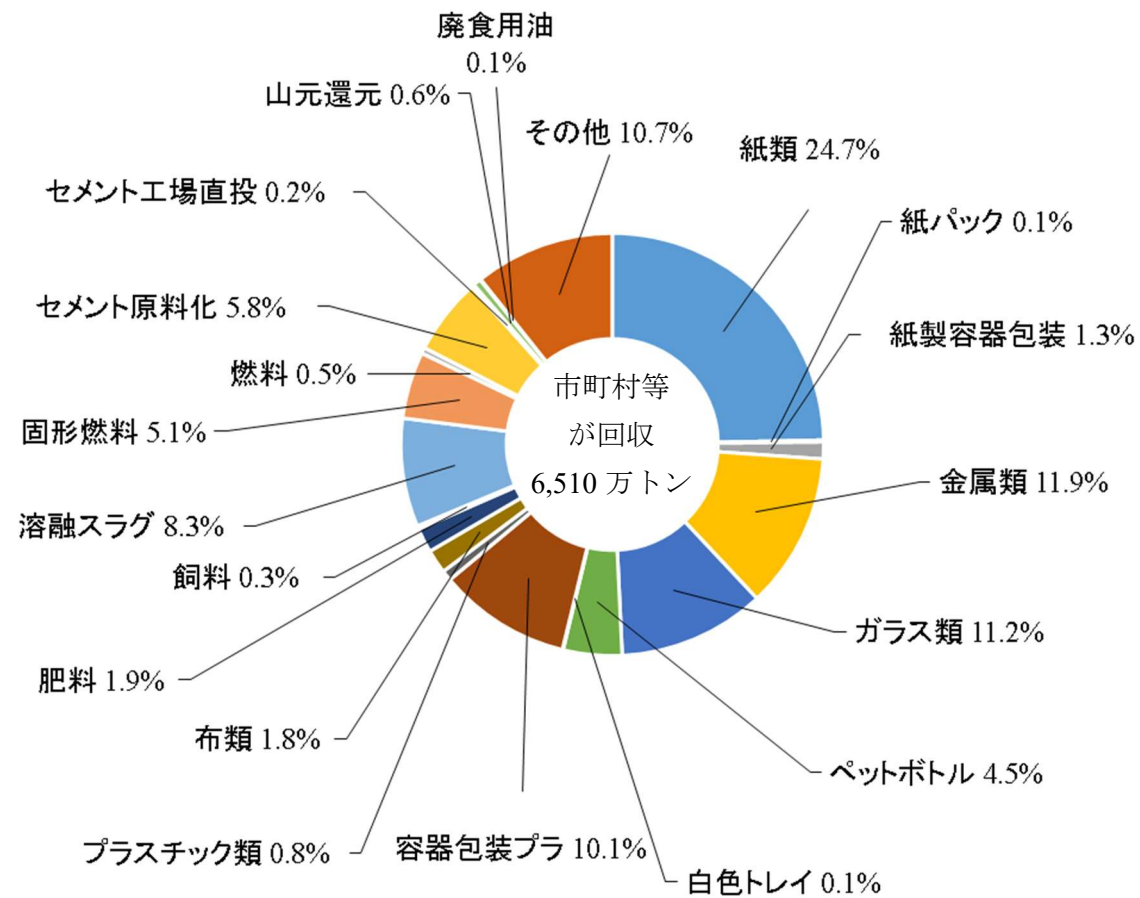
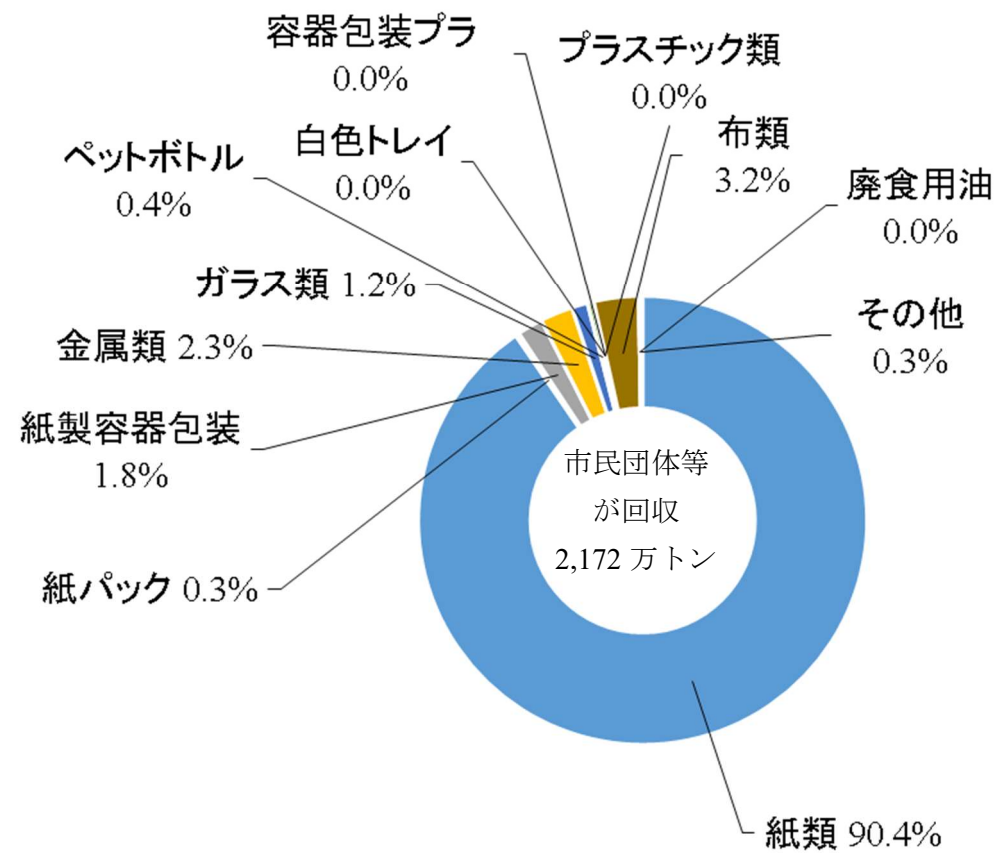


Fig. 1-4 ごみ総処理量の推移<sup>2</sup>



Figs. 1 – 5 資源化された品目の内訳(A)市町村等から回収<sup>2</sup>



Figs. 1－5 資源化された品目の内訳(B)市民団体等から回収<sup>2</sup>

## 1.2 液-液抽出技術における回分操作から連続向流操作への展開と工業装置

化学工業におけるモノづくりプロセスにおいて、原料の前処理・反応生成物の精製・有価成分の分離回収・有害成分の除去分離など、さまざまな分離精製プロセスが必要不可欠である。こうしたプロセスで行われる分離操作は、物質移動操作と言われ、例えば液体と液体の間で溶質を分ける場合には、この操作は特に液-液抽出または溶媒抽出と呼ばれる。

液-液抽出操作とは、標的物質の溶質を含む液を互いに溶け合わない 2 液と接触させ、両相に対する親和性の差、すなわち分配関係を利用して分離する操作である。標的が溶けている溶媒を希釈溶媒、2 液相をつくる液を溶媒と呼び、2 液の組み合わせの多くは水と有機溶媒である。例えば、ヨウ化カリウム水溶液に溶解したヨウ素を考える。この操作では、ヨウ素の KI 水溶液とヘプタンへの溶解度差を利用して分ける。分液漏斗にこの KI 水溶液と有機溶媒として *n*-ヘプタンを混ぜて良く混合すれば、KI 水溶液中のヨウ素はより溶解しやすいヘプタンへと抽出され、KI 水溶液中のヨウ素濃度は減少する。抽出後のヘプタンを除去し、新しいヘプタンを加えて再び同様の操作を行えば、KI 水溶液中のヨウ素は複数回の操作で完全に抽出される。このような抽出機構が単純な物理抽出であれば、抽出操作は容易に行える。

標的物質の 2 液に対する溶解度差が小さい場合は、分離に要する抽出回数が膨大になるため、非現実的である。この問題を解決するためには、抽出剤と呼ばれる対象物に対して選択的に親和性を有する物質が用いられる。例として、Cu と Ni が溶解した硝酸水溶液から Cu のみをケロシン（灯油）へ抽出する場合を考える。抽出剤には、古典的な酸性有機リン系の化合物である、Bis(2,4,4-Trimethylpentyl)Phosphinic Acid（商品名、Cyanex 272）が用いられる。Cyanex 272 の金属イオンに対する親和性は水相の pH に依存しており、pH が 4 付近では Cu(II)に対して高い親和性を示すが、Ni(II)に対しては親和性をほぼ示さない。この性質を利用すれば、pH が 4 付近で抽出を行うことで Cu のみを高い選択率で抽出できる。他にも様々な抽出剤が標的物質に応じて用いられる。例えば、原子力発電で得られる使用済み核燃料の再処理工程では、ウランやプルトニウムの抽出剤として TBP（Tributyl Phosphate）が使用され、貴金属成分を含む廃棄物か

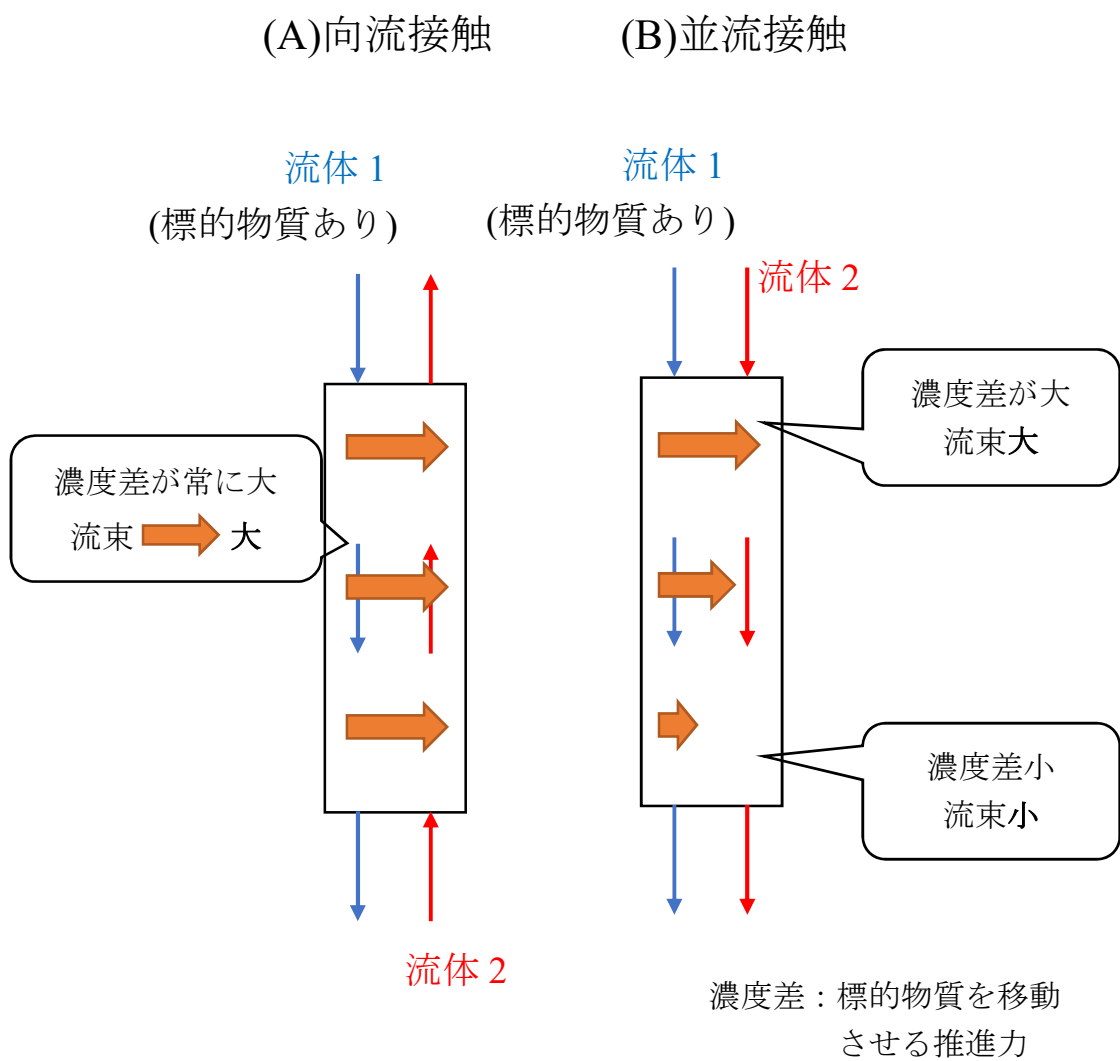


らの貴金属回収工程では、PC-88A (2-Ethylhexyl Phosphonic Acid Mono-2-Ethylhexyl Ester) や D2EHPA (Bis(2-ethylhexyl) Hydrogen Phosphate) が用いられる。銅の湿式プロセスでは 1960 年代頃は LIX 64N (2-Hydroxy-5-Nonyl Benzophenone Oxime と 5,8-Diethyl-7-Hydroxy-6-Dodecanone Oxime の混合物) が用いられ、LIX シリーズはその後も改良が続けられている。このように、抽出剤を含んだ液系での抽出操作は、そのままでは分離が困難な分離操作において極めて有効な方法であり、古くから研究が盛んに行われてきた。これまで選択抽出が困難であったランタノイド種や、重希土類向けの抽出剤も開発されている<sup>5-8</sup>。これら抽出剤の開発と同じく、大規模工場での連続処理を行うための抽出装置の研究開発もまた、古くから今日に至るまで脈々と行われてきた。そのうちの 1 つは抽出装置の高性能化に関する研究である。抽出装置の高性能化とは、目的成分の抽出速度を促進させるために向流で 2 液を接触させることと、多段化によって 2 液の抽出効率を高めることである。

標的物質の抽出速度を促進するためには、2 液を向かい合うように流す向流操作が効果的である。Figs. 1 – 6 に 2 液の流通接触の様式を模式的に示す。また、2 液間の標的物質の物質移動流束は Eq. 1 – 1 のように表される。

$$(\text{物質移動流束}) = (\text{物質移動係数})(\text{濃度差}) \quad (1-1)$$

Fig. 1 – 6 (A)の向流接触では、2 液を向流で接触させると、ある装置高さでの標的物質の 2 液間での濃度差が入口から出口まで常に十分に保たれるため、Eq. 1 – 1 の右辺の項が小さくなりやすく、高い物質移動流束（抽出速度）を維持しやすい。したがって、2 液が接する単位面積当たりの標的物質の移動速度は平均的に大きい。反対に、(B)の並流式で流通させた場合、装置入口付近での濃度差は向流式よりも大きいため物質移動流束は局所的に大きい、2 液が装置内を出口に向かって移動するにつれて 2 液間の標的物質の濃度差は小さくなり、装置出口での最終的な物質移動流束は小さくなる。このような理由と、塔型装置では 2 液の密度差にしたがってそれぞれの液相が沈降あるいは浮上するため、塔型の抽出装置で安定的に高い抽出速度を得たい場合は向流接触型になるのが一般的である。



Figs. 1 – 6 2 液の流通接触様式の違い(A)向流 (B)並流

多段化の 1 つとして、複数の同じ抽出装置を連結させたり、仕切りで区切られた 1 つの区画の中で抽出と相分離を完結させたものを塔内に複数個設置させたりする手法である。これは、冒頭でも述べた分液漏斗内で抽出が終わった古い溶媒を取り除いて新しい溶媒を加える操作に等しい。これを自動で連続的に行うことが多段操作（多階抽出操作）である。対象成分が目標濃度になるまでに必要な段数や、各段での抽出効率（段効率）は実験と理論あるいは経験則に基づく計算によって推測され、これらをもとに装置諸元が決定させる。

抽出装置の開発における最も重要な要素は安定な連続運転の実現であり、この「安定な」というキーワードが理学的な抽出の研究と工学的な抽出の研究を分ける境目である。例えば、Ni が溶解した塩酸水溶液と LIX-84I が溶解したケロシン(灯油)を分液漏斗に入れて激しく振とうすると、2 液が剪断されて液滴が形成され、分液漏斗内にエマルションや分散した微小液滴が集まった第 3 層が生じる。液滴の径が小さければ小さいほど、油水界面積が指数関数的に増加するので、抽出がより速く進み平衡に達しやすくなる。この時のエマルション中では、液滴同士あるいは液滴と水相または油相が時間の経過とともに合一して元の透明な 2 液に戻ろうとする。実験室スケールでは、エマルションが生じたとしてもその体積は小さく、エマルションが消失するまでの時間は実験に大きく影響しないため、全く問題にはならない。しかし、実際の工場スケールでの液-液抽出プロセスでは、エマルションの体積は処理量に相応して大きくなり、たとえ抽出効率が高かったとしてもエマルションの破壊までの待ち時間は運転時間のロスにつながる。もしもこれらを見做してエマルションのまま液を回収してしまえば、エマルションが消失した後に水相と油相の混合液が得られてしまい、次の工程で再び水相と油相を分離するプロセスを必要としてしまう。そこで、実際のプロセスでは、工程中に発生したエマルションは合一器へ流通させて相分離を促進させる、油水分離のための巨大な静置槽を設けて重力による相分離を行う、もしくは遠心分離機を用いて連続運転を持続させたりしている。塔型装置の場合は、各段の間に合一機構を設置するか、相分離が迅速に行える程度にまで混合を弱くする操作が行われている。

### 1.3 抽出装置の種類と特徴

多くの化学工学の研究者らは、そのような安定で連続的に抽出が行える装置を開発するために長い年月を費やしていくつもの抽出装置を開発して実験式や相関式を提案してきた。本研究で扱ったエマルションフロー塔もその1つである。

抽出装置の1つの分類法として、液の攪拌の有無によるものがある。インペラーによる液の攪拌や脈動による液の混合などの、外力によって液を剪断する攪拌型装置と、外力による攪拌を行わずに液の流通様式に依存して2液が接触する静的装置の2種類に大別できる。それぞれの特徴と代表的な装置を以下で説明する。詳細な特徴と抽出性能については第4章で述べる。

#### 1.3.1 攪拌型装置：攪拌による2相混合

##### ① ミキサーセトラー

ミキサーセトラーは最も代表的な液-液抽出装置であり、抽出装置として最も古いものの1つである。装置は混合槽と静置槽からなり、混合槽では導入された水相と油相を攪拌翼によって攪拌し、2液を混合する。滴形成が容易で、液滴径分布は広いものの直径が0.1~1 mm オーダーの液滴が生成される。生成された液滴は静置槽に送られ、重力による相分離が行われる。一般的に相分離には多大な時間を要するため、静置槽は混合槽に比べて容積が大きい。

##### ② Scheibel 塔

Scheibel 塔は攪拌機を備えた最初に工業化された塔型抽出装置である。攪拌翼が回転して液を剪断する攪拌室の上下を金属メッシュで区切ったコンパートメントが塔状に積み重ねられた構造が特徴である。塔構造は複雑だが、液滴の合一と分散が繰り返し発生することで物質移動が促進され、逆混合も少ないため高い抽出効率が得られる。

##### ③ 回転円盤塔

塔内に固定板を設置し、塔中心軸に回転する円盤を用いて液を混合する抽

出器である。Scheibel 塔のような金属メッシュの充填物がなく液の処理量  
が大きい。

#### ④ 非対称回転円盤塔

回転円盤塔の回転軸を中心からずらして設置し、空いたスペースにセトラ  
一部を設けた塔型抽出器である。各段は仕切板で区切られており、次段と  
はセトラ一部でつながっている。攪拌によって生じた液滴はこのセトラ一  
部で相分離し、次段に送られる。

#### ⑤ Kühni 塔

攪拌翼のコンパートメントを多孔板で区切った抽出装置。剪断された液滴  
が開口比を調整した多孔板によって適度にせき止められるので滞留時間を  
稼ぎやすく、抽出効率が低い。

#### ⑥ パルスカラム

塔内の液を脈動させて多孔板を通過させることで液滴を生じさせて抽出を  
行う装置である。反対に、液をそのまま流通させて多孔板側を脈動させる  
ことで液を分散させるタイプのものもある。

### 1.3.2 静的装置：攪拌を行わない2相接触

#### ⑦ スプレー塔

スプレー塔は塔型の向流微分型抽出塔で、抽出装置の中で最も装置構造が  
簡単である。塔底から軽液成分を液滴として供給し、塔頂から重液を一相  
で向流接触させることで抽出を行う。

#### ⑧ 充填塔

スプレー塔をベースに塔内に充填物を仕込んだもので、充填物の形状や大  
きさ、材質によって、塔内を流れる液の流動状態をコントロールできるこ  
とが利点である。また、塔内に供給された液滴が充填物に衝突して再分散  
が起きるので、比界面積を大きく維持できることも特徴である。

#### ⑨ 多孔板塔

塔内に多数の孔を開けた多孔板を一定間隔ごとに設置した塔型の抽出装置。軽液と重液はそれぞれ一相として供給され、この多孔板を通過する際に液滴として分散される。分散した滴は合一して再び液に戻るが、多数の多孔板を通過する度に分散と合一を繰り返すため、物質移動が促進されて抽出効率は高い。

#### ⑩ エマルションフロー塔

エマルションフロー塔は軽液と重液のそれぞれを液滴として供給して向流接触を行う塔型装置である。塔構造はスプレー塔に近いが、2液とも液滴として供給する点が異なる。運転開始直後は塔内の油水界面付近には液滴が蓄積し、やがて塔内には液滴が積み重なった層が形成される。長縄ら<sup>9</sup>はこれをエマルション相と呼んでおり、このエマルション相が高い抽出率と安定な向流操作の実現に寄与しているとされている。

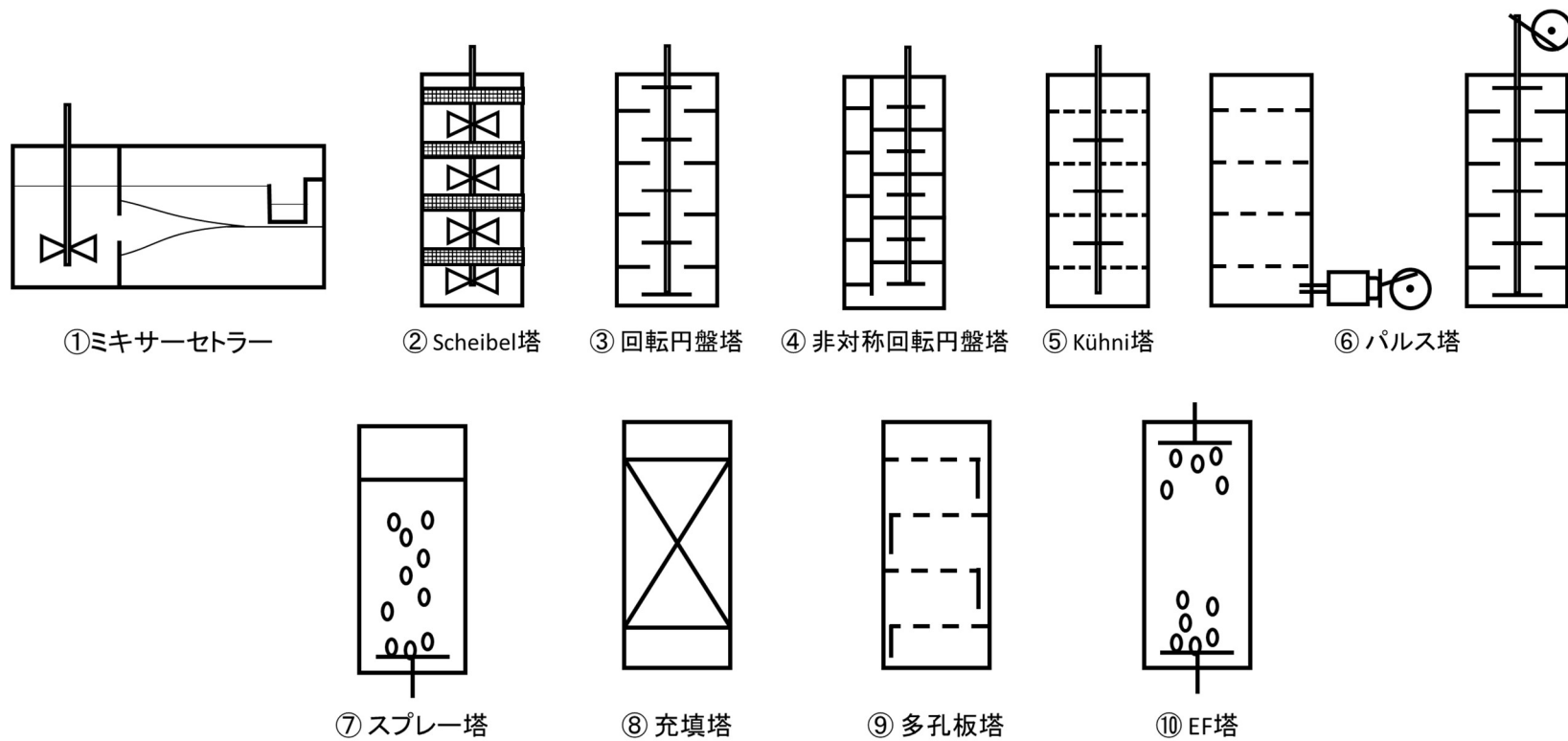


Fig. 1-7 代表的な抽出装置の種類

## 1.4 エマルションフロー塔の先行研究のまとめと課題

エマルションフロー塔に関するこれまでの研究では、主にエマルションフロー塔の実用利用における有用性が示されてきた。Yanase ら<sup>10</sup>は、Yb(III)と U(VI)を溶解させた硝酸水溶液と、抽出剤 D2EHPA を溶解させたイソオクタンを向流接触させ、安定的に運転できることを示した。Nagano ら<sup>11</sup>はエマルションフロー法を用いて使用済みの無電解ニッケルメッキ液からニッケルを液-液抽出によって分離・回収するプロセスを検討した。その結果、ミキサーセトラーと比べて少ない床面積で、連続で安定運転ができたことを報告している。またエマルションフロー塔は密閉装置であるため、ミキサーセトラーのような溶媒の揮発ロスがほぼなくなり、操作員の作業環境の向上にも大きく貢献した。長縄<sup>9</sup>は他にも様々な液系や工場で破棄された有価な金属成分を含む浸出液に対してエマルションフロー塔を用いた検討を行っており、エマルションフロー塔の有用性を示した。

このような液系に関する検討の一方で、エマルション相中の液滴に着目した工学的な研究も実施されている。Shimogouchi ら<sup>12</sup>は、エマルション相中の液滴径分布をミキサーセトラーと比較する研究を行い、エマルションフロー塔の分散器周辺の液滴径分布は単一分散であるのに対して、ミキサーセトラーでは液滴径分布は多分散であることを報告している。

エマルションフロー塔で観察されるエマルション相は、ミキサーセトラーで観察される分散帯（分散相）と類似したものである。液滴の供給方法は両者で異なるが、分散した液滴が滴同士で合一しながらバルク液とエマルション相（もしくは分散帯）の間の界面に移動していく様子は、両者とも同様である。この分散帯が形成される高さに関する研究は 1950 年代から論文でも報告されており、これまでに多数の実験式や、モデルに基づく理論式が提案されている。

## 1.5 抽出装置の性能

2.2 節でも述べたように、これまでに様々な抽出装置が開発されてきた。攪拌型の抽出装置における開発方針は、2 液の効果的な混合と迅速な相分離を両立することである。特に塔型装置では、1 つの塔内に複数の段を設けるため、各段内で混合と相分離を完結させる必要がある。繰り返しとなるが、強い 2 液の混合



は 2 液間の比界面積を増大させるが相分離を困難にするため、混合と相分離のバランスが重要である。

## 1.6 研究の目的

SDGs への貢献として優れた分離装置を社会に提案するために、我々は効率的で環境負荷が小さい液液抽出装置、エマルションフロー塔の合理的な設計に関する研究を行った。現在のエマルションフロー塔の設計指針は経験則によるものが多く、抽出速度から考える装置設計は行われていない。我々の研究は、エマルションフロー塔の抽出挙動を物質移動の概念に基づいて調査し、抽出速度の観点から装置工学に基づいて設計を定量的に行うことを目的にした。

## 1.7 本論文の概要

本論文では、エマルションフロー塔の合理的な設計のための指針を明らかにするため、塔径 28 mm 塔高 300 mm のエマルションフロー塔を用いて、ヨウ素抽出実験を行った。様々な流量条件で操作し、液流速がエマルション相高さに与える影響を調査し、エマルション相高さの相関式を得た。また、ヨウ素を移動溶質とした場合の水相基準の総括物質移動容量係数を決定し、流速とエマルション相高さに対して相関させた。塔高さ方向の混合の強さは無次元数（ペクレ数）を使って定量した。さらにエマルションフロー塔の混合強度を比較するために、混合が弱いスプレー塔と比較的混合が強い充填塔の混合強度と比較し、エマルションフロー塔の混合強度はスプレー塔と充填塔の間であることを示した。また、エマルションフロー塔内の流動状態を可視化し、エマルション相内を油滴と水滴がどのように流動するかを明らかにした。エマルションフロー塔の抽出性能を、移動単位高さ( $HTU$ )と理論段数 ( $N_{th}$ ) を使って決定した。 $HTU$  は上述した総括物質移動容量係数を使って相関した。エマルションフロー塔の  $HTU$  を 2.2 節で示したような様々な抽出装置と比較した結果、エマルションフロー塔の  $HTU$  は攪拌タイプの抽出装置  $HTU$  に匹敵することがわかった。

## 第 1 章の参考文献

1. オランダ政府 HP<<https://www.government.nl/topics/circular-economy/from-a-linear-to-a-circular-economy>>.
2. 環境省環境再生・資源循環局廃棄物適正処理推進課. 報道発表資料「一般廃棄物の排出及び処理状況等（平成 29 年度）について」. 2019.
3. 大村幸弘. アナトリア考古学の現況. *オリエント*. 1978;21(2):71-84.
4. 産経新聞. 【学ナビ】考古学一筋 ヒッタイトの鉄追う. 2019.5.7.
5. Billard I, Ouadi A, Gaillard C. Liquid-Liquid Extraction of Actinides, Lanthanides, and Fission Products by Use of Ionic Liquids: From Discovery to Understanding. *Anal. Bioanal. Chem.* 2011;400(6):1555-1566.
6. Narita H, Yaita T, Tamura K, Tachimori S. Solvent Extraction of Trivalent Lanthanoid Ions with N,N'-Dimethyl-N,N'-Diphenyl-3-Oxapentanediamide. *Radiochim. Acta*. 1998;81(4):223-226.
7. Yaita T, Narita H, Suzuki S, Tachimori S, Motohashi H, Shiwaku H. Structural Study of Lanthanides(III) in Aqueous Nitrate and Chloride Solutions by EXAFS. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1999;239(2):371-375.
8. Ogata T, Narita H, Tanaka M, Hoshino M, Kon Y, Watanabe Y. Selective Recovery of Heavy Rare Earth Elements from Apatite with an Adsorbent Bearing Immobilized Tridentate Amido Ligands. *Sep. Purif. Technol.* 2016;159:157-160.
9. Naganawa H. New Liquid-Liquid Extraction Apparatus, "Emulsion-flow" Extractor. *Bunseki Kagaku*. 2017;66(11):797-808 (in Japanese).
10. Yanase N, Naganawa H, Nagano T, Noro AJ. New Apparatus for Liquid-Liquid Extraction, "Emulsion Flow" Extractor. *Anal. Sci.* 2011;27(2):171-176.
11. Nagano T, Mitamura H, Yamashita Y, Yanase N, Suzuki H, Naganawa H. Continuous Liquid-Liquid Extraction of Nickel from Simulated Electroless Nickel Plating Liquid Wastes by Using a Counter Current Emulsion Flow Extractor. *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.* 2014;21(1):111-117.
12. Shimogouchi T, Naganawa H, Nagano T, Grambow B, Nagame Y. Size Distribution of Droplets in a Two Liquid-phase Mixture Compared Between Liquid Spraying and Mechanical Stirring. *Anal. Sci.* 2019;35(9):955-960.

## 第2章 エマルション相高さと総括物質移動容量係数の 液流速に対する相関

### 2.1 緒言 エマルションフロー塔の特徴付けの目標

本章では、エマルションフロー塔の合理的な設計指針を得るための第一歩として、エマルションフロー塔の運転で形成されるエマルション相の高さと、物質移動速度の特徴付けに取り組んだ。第1章で述べたように、エマルションフロー塔の特徴はエマルション相を用いた運転様式であり、水滴と油滴が向流接触しながら安定に運転できる点にある。これまでこのエマルション相は、物質移動と相分離が同時に行われる場として機能していると考えられてきた。近年の他の研究者のエマルションフロー塔に関する報告やパイロットプラントでの検証によれば、高い抽出率を得るために安定運転が可能な範囲で塔内をすべてエマルション相で満たして運転されており、エマルション相が抽出率や運転条件に与える影響は明らかにされていない。このエマルション相を定量的に特徴付けて運転条件との関係を明らかにできれば、所定の仕様を満たすために必要な操作条件を合理的に決定した運転が可能になり、運転コストの低減につながる。

そこで、本実験ではヨウ素抽出をモデル抽出系として抽出実験を行い、エマルション相高さ（体積）の供給する二相の液流速に対する依存性を相関式で表すことを目標にした。さらに、ヨウ素の抽出量を測定することにより物質収支から導かれるヨウ素抽出の容易さを示す指標である、水相基準の総括物質移動容量係数,  $K_{wa}$  を決定した。さらに、運転条件に対する  $K_{wa}$  の依存性を調べて、運転条件から抽出性能を予測する方法の確立を目標とした。

### 2.2 理論 ヨウ素の抽出平衡と総括物質移動容量係数

ヨウ素の抽出系は抽出機構が簡単であること、平衡定数が既知で平衡関係が単純であることから選択した。水相にヨウ化カリウム水溶液を用い、油相に  $n$ -ヘプタンを用いた。実験では水相のヨウ素を油相に抽出する、正抽出のみを行った。

ヨウ素の水に対する溶解度は極めて小さく、293 K の水では飽和水溶液  $1 \text{ dm}^3$

あたり 0.285 g である<sup>1</sup>。しかし、水中にヨウ化物イオンが存在する場合、Eq. 2-1 式に示すように、ヨウ化物イオンがヨウ素と反応して三ヨウ化物イオンを形成し、水に可溶になる。この場合の平衡定数,  $K_{eq}$  は Eq. 2-2 で表される。



$$K_{eq} = \frac{[I_3^-]}{[I_2][I^-]} \quad (2-2)$$

また、この水溶液がヘプタンと接触した場合、水相と油相間でヨウ素がそれぞれの液相への溶解度に従って分配される。この場合の分配定数,  $K_D$  は Eq. 2-4 で表される。



$$K_D = \frac{[\hat{I}_2]}{[I_2]} \quad (2-4)$$

ここで、ヘプタン中のヨウ素を  $\hat{I}_2$  で表す。平衡に達した場合の水相と油相中のヨウ素濃度は Eq. 2-1 と Eq. 2-3 の平衡で決定される。ヨウ素濃度の水相と油相中の濃度比である分配比,  $m$  は、Eq. 2-5 で表される。

$$m = \frac{[\hat{I}_2]_{total}}{[I_2]_{total}} = \frac{[\hat{I}_2]}{[I_2] + [I_3^-]} \quad (2-5)$$

$$m = \frac{K_D}{1 + K_{eq}[I^-]}$$

Eq. 2-3 から明らかなように、液温が一定で平衡定数が一定である場合は、分配比はヨウ化物イオン濃度に強く依存し、ヨウ化物イオン濃度が大きいほど分配は低下し、ヨウ素は水相側に溶解しやすくなる。この性質を利用し、実験中に塔内部で油相中のヨウ素濃度が平衡に達して物質移動が見かけ上止まることを避けるために、ヨウ化物イオン濃度を調整して分配比が小さい値になるように設定した。Fig. 2-1 に分配比のヨウ化カリウム濃度に対する依存性を示す。ここで、Eq. 2-5 中の  $K_D$  の値は、Takahashi ら<sup>2</sup>の報告より 36.6 を採用した。 $K_{eq}$  は Palmer ら<sup>3</sup>が提案した液温との相関式を用いて決定した。

$$\log K_{eq} = \frac{A}{T} + B + C \log T \quad (2-6)$$

ここで、 $A, B, C$  は定数、 $T$  は絶対温度を示す。

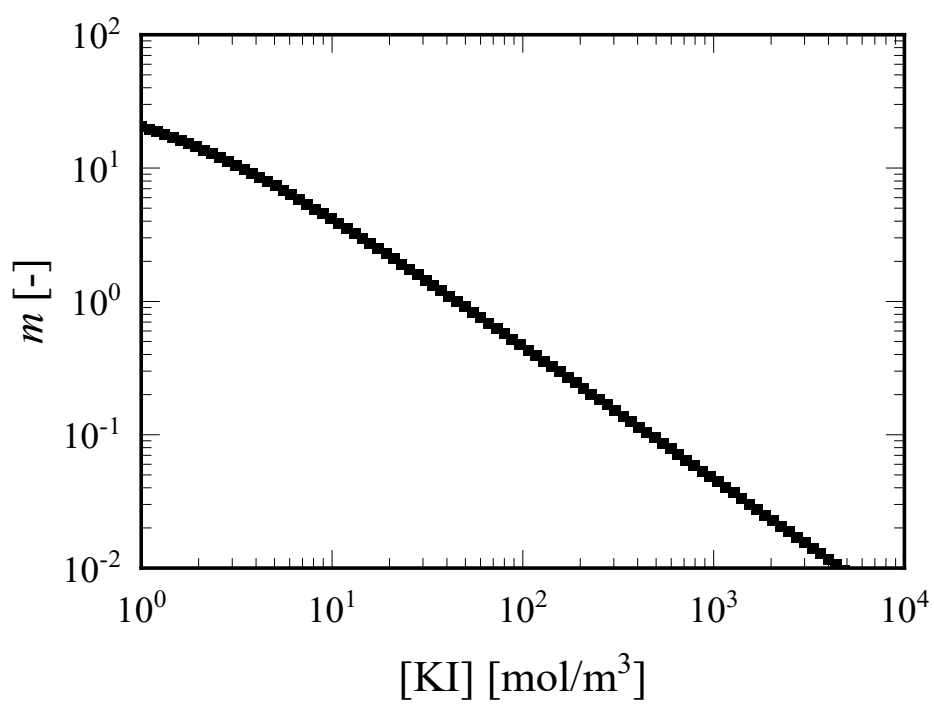


Fig. 2-1 ヨウ素分配比のヨウ化カリウム濃度への依存

ヨウ素抽出における物質移動速度を評価するため、水相基準の総括物質移動容量係数,  $K_w a$  を求める。 $K_w a$  を求めるためのモデルには大別して2つあり、液が装置内を栓流で流れる栓流モデルと、装置内で液の一部の滞留や逆流を考慮した、混合モデルがある。本実験では、第3章で示すように、塔内に供給された液が栓流に近い状態で流れるため、栓流モデルを適用して  $K_w a$  を求めた。

Fig. 2-2 にヨウ素抽出における栓流モデルの概略を示す。塔内の微小区間,  $dz$  に流出入する液の物質収支と、水相から油相への物質移動流束を表す2式が、以下のように書かれる。

$$U_w dC_w = N_A a dz \quad (2-7)$$

$$N_A = K_w (C_w - C_w^*) \quad (2-8)$$

ここで、 $C, U, N_A, a, K$  はそれぞれヨウ素濃度、供給した液の空塔速度、ヨウ素の水相から油相への物質移動流束、比界面積および総括物質移動係数を示す。添字  $w$  は水相を表し、 $C_w^*$  は油相中のヨウ素濃度を分配比で除したものである。Eq. 2-7 に Eq. 2-8 を代入し、塔の入口から出口まで変化 ( $z = 0 \rightarrow Z$ ) させたときの塔底から塔頂までの濃度変化 ( $C_w = C_{w \text{ top}} \rightarrow C_{w \text{ btm}}$ ) で積分することによって、 $K_w a$  は以下のように表される。

$$K_w a = \frac{U_w}{Z} \int_{C_{w \text{ top}}}^{C_{w \text{ btm}}} \frac{dC_w}{C_w - C_w^*} \quad (2-9)$$

水相基準の総括物質移動容量係数,  $K_w a$  は水相基準の総括物質移動係数  $K_w$  と比界面積  $a$  の積で表される。積分項  $\int dC_w / (C_w - C_w^*)$  は標的物質の移動に必要な推進力の総和に対応しており、移動単位数,  $NTU$  とも表される。本実験では、高さ  $Z$  としては抽出部で液が供給されるノズルから採水口までの距離 0.3 m を採用した。

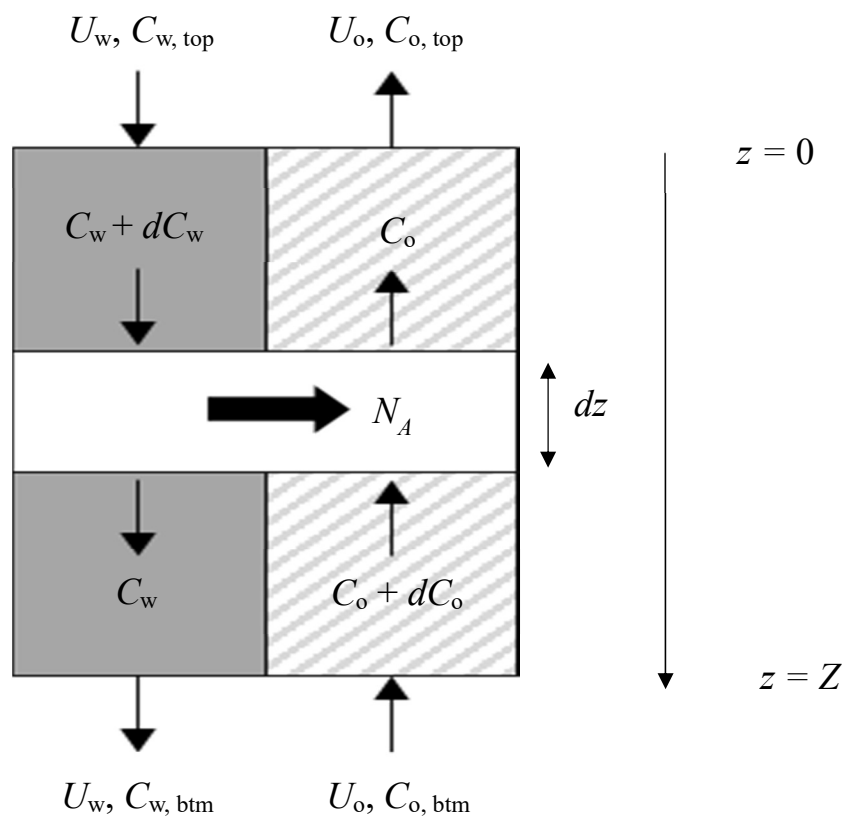


Fig. 2-2 塔内で両相が栓流で流れる場合の物質移動モデル

## 2.3 実験 エマルションフロー塔でのヨウ素抽出実験

### 2.3.1 抽出系と試薬

実験には、富士フイルム和光純薬株式会社製のヨウ素、ヨウ化カリウム、*n*-ヘプタン、チオ硫酸ナトリウム、可溶性でんぷんの特級を用いた。溶媒の *n*-ヘプタンは購入したものを精製せずにそのまま用いた。また、抽出実験後の *n*-ヘプタンはチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いて逆抽出して再利用しているため、*n*-ヘプタンは水でほぼ完全に飽和している。水相フィード溶液は、ヨウ素のヘプタンへの溶解度を下げて塔内で抽出平衡に達するのを避けるために、ヨウ化カリウムを脱イオン水に溶解させ、ヨウ化カリウム濃度を 50 または 100 mol/m<sup>3</sup> とし、ヨウ素濃度を 1 mol/m<sup>3</sup> に調製した。

### 2.3.2 実験装置と操作

Fig. 2-3 に実験装置の模式図を示す。エマルションフロー塔は透明塩ビ製で、塔の内径 28 mm、高さ 300 mm である。塔の下部には、油相を液滴として分散させるために、細孔径が 40 から 50  $\mu\text{m}$  の焼結ガラスフィルターを設置した。上部には、水相の液滴を形成するために、複数の孔を有する外径 10 mm プラスチックチューブを設置した。水相を上部分散器から供給し、油相を下部分散器から供給して塔運転を開始した。水相の流量を 10 から 50 cm<sup>3</sup>/min の範囲の所定値に設定し、油相の流量を 30 から 70 cm<sup>3</sup>/min まで変化させて液を供給した。各溶液がそれぞれの分散器を通過する際に、各相の液滴が形成された。両相の液滴が塔内を向流接触しながら流れることにより、塔の中央部に液滴が積み重なってエマルション相が形成された。時間経過とともに、エマルション相の高さは一定の値に達した。相高さが一定になった後、エマルション相高さをメジャーで測定した。エマルション相中の液滴は、マクロレンズ（光学ガラス 12 倍、ケンコー・トキナー（株））を装着したスマートフォン

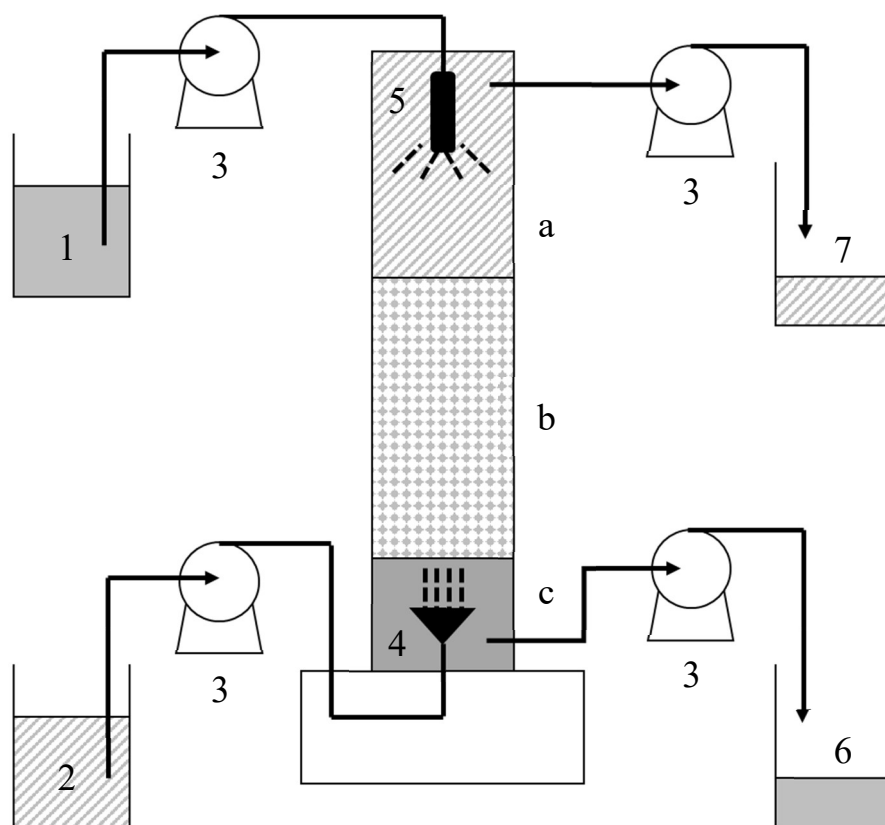
（AQUOS-R SHV41, シャープ株式会社）を用いて撮影された。定常状態に達した後、水相と油相の出口で液を採取し、ヨウ素濃度を測定した。油相中のヨウ素濃度は、紫外可視吸光光度計（UV-160, 島津製作所）を用いて  $\lambda = 523 \text{ nm}$  での吸光度分析を行い、Fig. 2-4 に示す検量線から求めた。水相中のヨウ素濃度は指示薬として可溶性でんぷんを溶解させてヨウ素滴定によって決定した。還元剤としてチオ硫酸ナトリウム水溶液を用いてサンプルを滴定した。

全ての実験の温度は、293 から 298 K の範囲で一定の値に設定した。Eq. 2-6 より、例えば液温が 288 から 298 K まで変化した場合、 $K_{\text{eq}}$  はおよそ 0.2 m<sup>3</sup>/mol



変化する。この差は、ヨウ化カリウム濃度を  $100 \text{ mol/m}^3$  で実験した場合、分配比の差が約 0.1 に対応する。本実験では、分配平衡を正確に把握するため、実験ごとに液温を測定して  $K_{eq}$  を決定した。

実験操作上の注意として、エマルション相高さを先行研究<sup>4</sup>では高い抽出率を実現するためにエマルション相高さを塔高に近い条件に設定されていた。本研究では塔内で抽出平衡に達するのを防ぐために、エマルション相高さを抑えた条件を設定している。



- 1: 水相フィード溶液 ( $I_2$ -KI 水溶液) 2: 油相 ( $n$ -ヘプタン)  
 3: ダイアフラムポンプ 4: 油相用分散器  
 5: 水相用分散器 6: 水相廃液 7:  $I_2$  を含む油相抽出液  
 a: 均一な油相バルク液 b: エマルション相 c: 均一な水相バルク液

Fig. 2-3 エマルションフロー塔の概略図

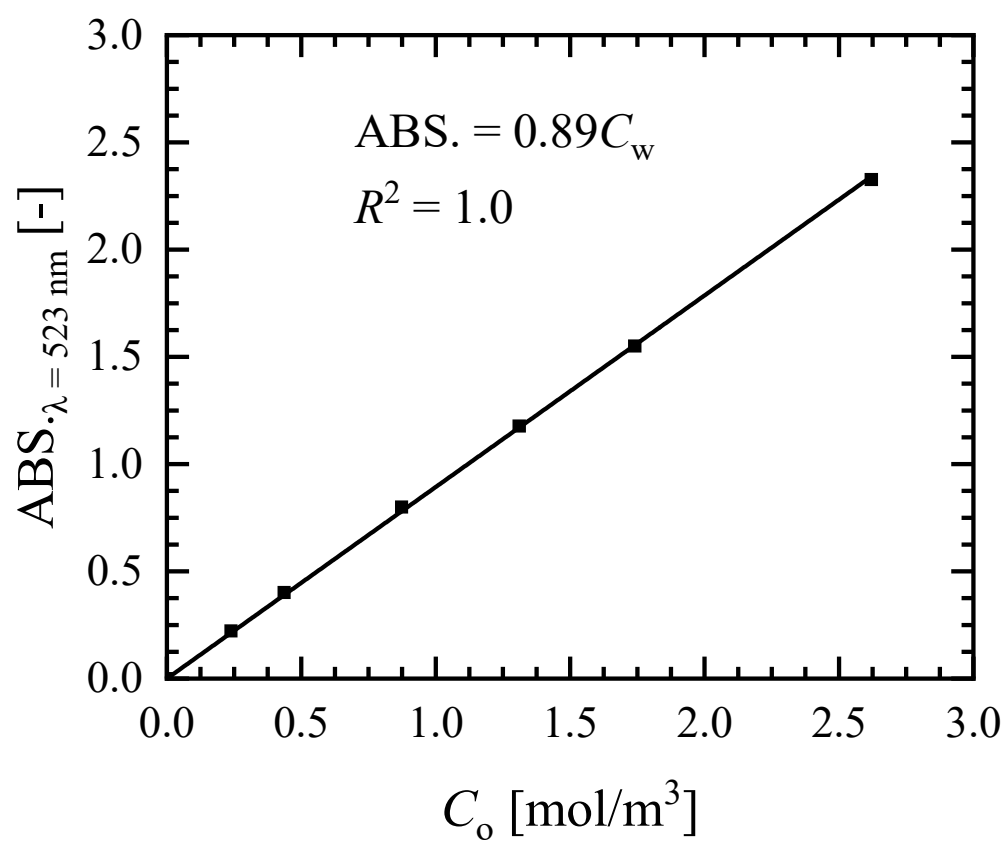


Fig. 2-4  $\lambda = 523\text{nm}$  におけるヨウ素濃度の検量線

## 2.4 結果と考察

### 2.4.1 エマルション相での液滴の挙動

エマルション相の定量化に先立ち、エマルション相の形成過程の様子と、エマルション相中の液滴の挙動を肉眼で観察した。

エマルション相は水相と油相の導入開始後に形成が始まり、10～15分で高さは一定に達した。この高さは、液流速条件によって0.01 mから0.1 mまで変化した。エマルション相を構成する滴の大きさは鉛直方向の位置により単調に変化した。Figs. 2–5にエマルション相中の液滴の外観を示す。(A)は、エマルション相の塔頂部付近の画像であり、(B)はエマルション相の塔底付近の画像である。(A)では0.2 mm以下から1 mmを超える径の液滴が観察された。また、塔壁面に長時間付着して停滞する液滴も観察された。一方、(B)の塔底側すなわちエマルション相の画像では、滴径が小さく径分布が揃った液滴が多く観察された。塔壁面に付着した液も同様に観察された。

また、液滴の運動に着目すると、エマルション相で観察される液滴の多くは塔頂方向に向かって移動する様子が観察された。塔頂部では、水相ノズルから落下する滴径が2 mm以上の水滴がエマルション相を流下して、油滴の上昇よりも大きい速度で塔底側の水相バルク液に達するか、エマルション相内を流下する途中で破裂した後に肉眼では観察されなくなった。このことから、画像(B)で撮影された液滴は大部分が油滴であり、これらの油滴が生成された後に密度差によって浮上し、エマルション相の上部に到達した油滴が油相のバルク液と合一すると考えられる。その塔底から塔頂への油滴の移動過程で、油滴同士が合一して滴径が大きくなったと考えられる。水滴は、エマルション相上部に滴下された後、エマルション相を速やかに流下して水相のバルク液に移動するか、エマルション相内を移動中に水滴が破裂したと考えられる。

このような液滴の挙動は、他のエマルションフローの研究者も報告している。Nagano ら<sup>5</sup>の報告では、塔底側の液滴径分布が塔頂部よりも明らかに狭くなっていることがわかっている。Shimogouchi ら<sup>6</sup>は、脱イオン水とシェルゾール(炭化水素が主成分の第2石油類)を混合した系において、エマルション相中の液滴合一に及ぼす液滴径と液滴径分布の影響を報告している。彼らの実験では、平均直径が0.2 mmで径分布が狭い油滴が生成され、エマルション相中の

液滴径は 0.2 から 1 mm の範囲で分布していた。エマルション相とバルク液との境界付近では、すべての液滴が安定して合一し、透明な油相バルクとなり流動していた。Shimogouchi らの研究で報告された液滴の挙動は本研究で見られたものと同様であり、微細な液滴の発生を抑制することが安定した向流操作の鍵となる。

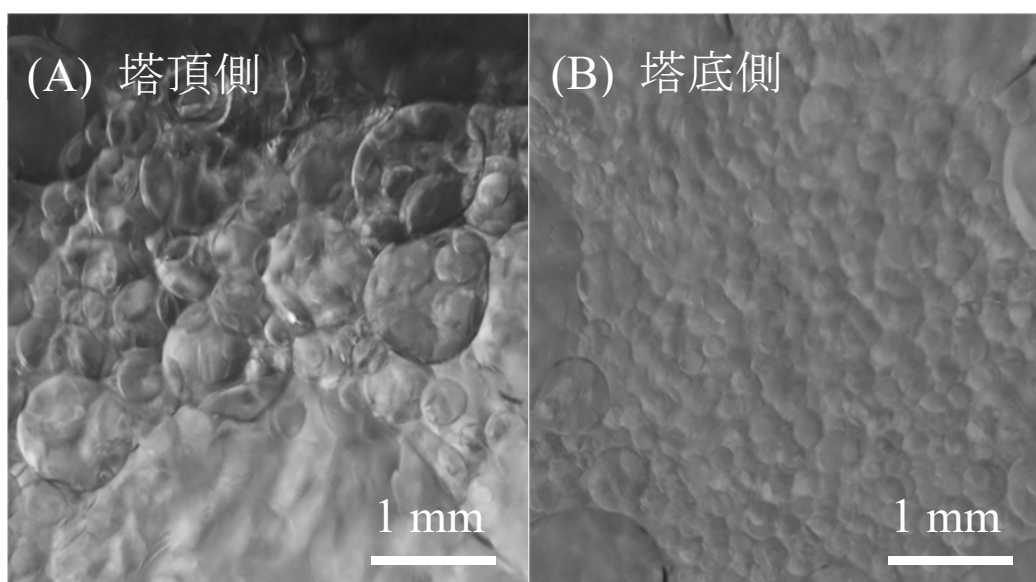


Fig. 2-5 エマルション相中の液滴 (A)塔頂側 (B)塔底側

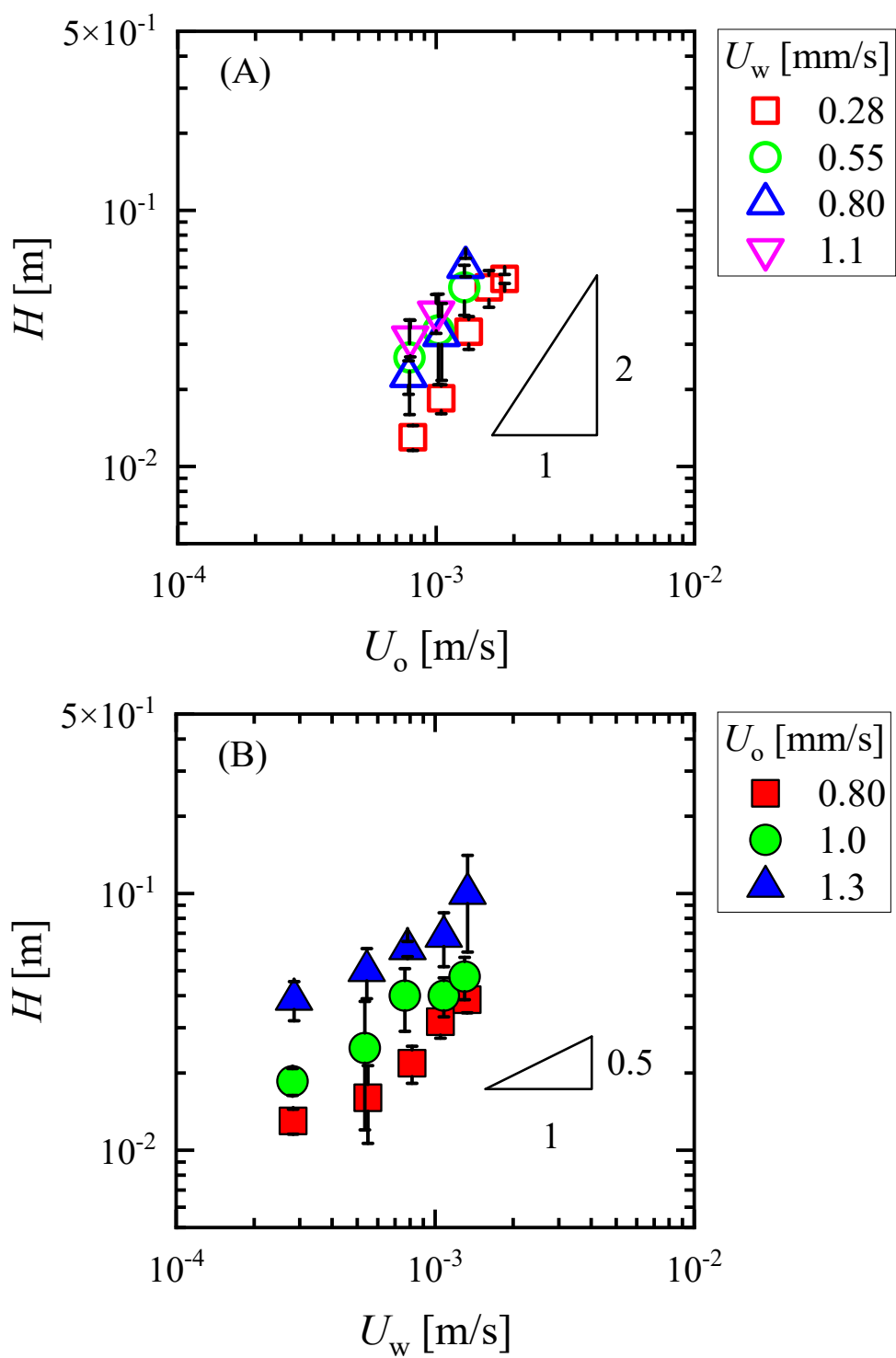
## 2.4.2 エマルション相高さと水相または油相流速との 相関

Figs. 2-6 (A)と(B)に、油相または水相流速を変化させた場合に観察されたエマルション相高さの変化をそれぞれの図に示す。(A)では、一定の水相空塔速度,  $U_w = 0.3 \times 10^{-3} \text{ m/s}$  で塔内に供給した場合に油相空塔速度,  $U_o$  を変化させた結果を示している。両対数プロット上でエマルション相高さは油相流速に対して直線で傾きは2に近い値となった。 $H$  が  $U_o^2$  に比例することは、エマルション相を形成して流れる油相のエネルギー収支をベルヌーイの式で表した場合に、浮力と流量の関係から導かれる油相流速  $U_o$  と  $H$  の関係と同様に表されることから、エマルション相高さが力（エネルギー）のバランスで決まることを示している。

Fig. 2-6 (B)に、異なる3つの油相流速で供給した場合の、エマルション相高さの水相流速に対する依存性を示す。(A)の場合と比較して、水相流速に対する相高さ変化の相関は弱く、水相流速に対する相高さの傾きはほぼ0.5であり、(A)に示した傾き2よりも小さい。このことから、エマルション相高さへの影響は、水相流速よりも油相流速の方が強いことがわかった。またこの事実は、エマルション相内での水相の流れの様式が油相とは異なることも示している。装置設計にはエマルション相高さの予測が重要でエマルション相高さの相関式を構築するために、実験結果を用いて定式化を行った。エマルション相高さは水相と油相流速に対して独立して影響すると見なし、Eq. 2-10に示す指数則が成り立つと仮定してこの式中の未知の定数,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  を Excel のソルバー機能を用いて決定した。

$$H = \gamma U_w^\alpha U_o^\beta \quad (2-10)$$

計算結果から、 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  をそれぞれ 0.65, 2.0,  $2.7 \times 10^6$  としたとき誤差が最も小さくなった。Fig. 2-6 に、これらの定数を用いて Eq. 2-10 から計算された値を、実験値に対してプロットしたグラフを示す。凡例は Figs. 2-6 と同様である。グラフ中の破線は、実験値に対して誤差 15 %を示している。Eq. 2-10 の計算結果は誤差 15 %の範囲内で良く一致した。このことから、ヨウ素抽出においてはエマルション相高さを簡便に予測できるようになった。



Figs. 2-6 エマルション相高さ  $H$  の各相の流速に対する依存性

(A)油相流速  $U_o$ . (B)水相流速  $U_w$



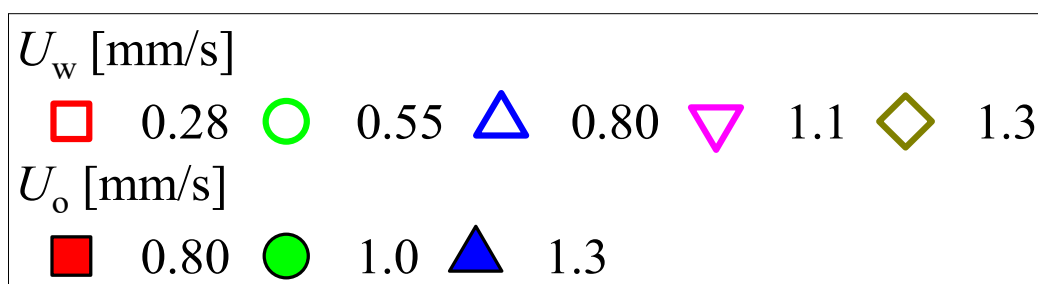
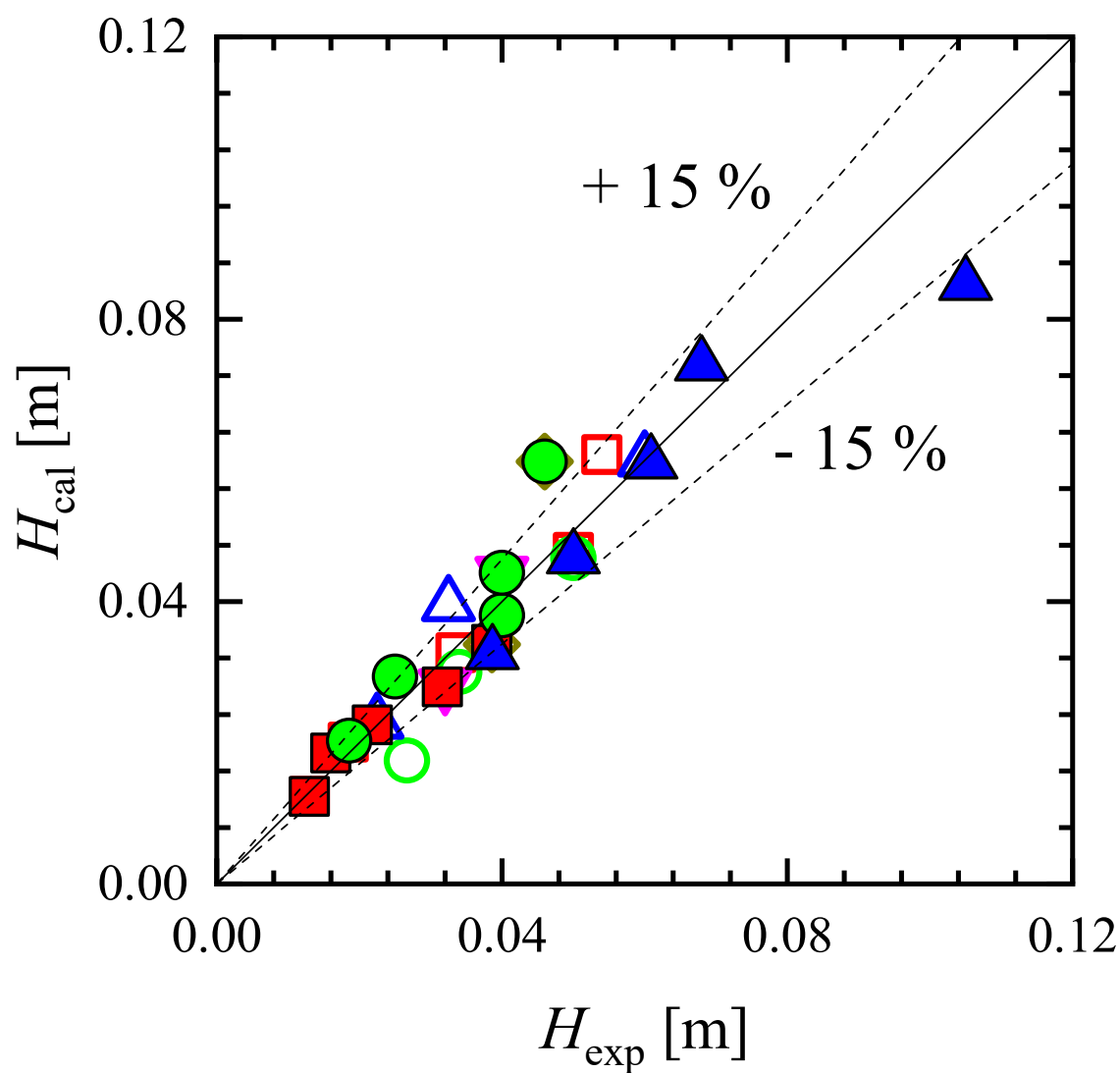


Fig. 2-7 エマルション相高さ  $H$  の実験値と計算値の比較

### 2.4.3 水相基準の総括物質移動容量係数の相関

次に、エマルションフロー塔における物質移動速度を運転条件の液流速で特徴付けるために、Eq. 2-7 を用いて各種の実験条件の下で水相基準の総括物質移動容量係数,  $K_{wa}$  を決定した。Figs. 2-8 に水相または油相の空塔速度を変化させた場合の  $K_{wa}$  の変化を示す。 $K_{wa}$  [1/s]の大きさは  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  の範囲で変化した。値の大きさは、ミキサーセトラを用いて同じ抽出液系(*n*-ヘプタン/ $I_2$ /KI 水溶液)よりも小さく<sup>7</sup> ( $0.01 \sim 0.5 \text{ s}^{-1}$ )、石油中の多環芳香族炭化水素や窒素化合物をメタノールに抽出した場合のスプレー塔と同程度<sup>8</sup> ( $5 \times 10^{-4}$  から  $3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ) であった。物質移動係数や界面積の観点から見ると、エマルションフロー塔はミリまたはサブミリサイズの液滴で運転しているため、 $K_{wa}$  は必ずしも大きいとは言えない。ミキサーセトラでは相分離が困難になる代わりに液を激しく混合して剪断を強めて滴径をサブミリメートル以下にするため、 $a$  を拡大することで大きい  $K_{wa}$  を得ることが知られている。仮にエマルションフロー塔でも極めて大きな  $K_{wa}$  を得るために微細な液滴を生成させた場合、液滴が安定するためエマルション相高さが大きく伸び、所要塔高が大きくなることが容易に予測できる。つまりエマルションフロー塔の利点は、簡単な装置で安定した液滴合一や連続向流操作が得られる程度の、適度に速い物質移動速度を実現できることである。また、長縄<sup>9</sup>によれば、ニッケル抽出のためのエマルションフロー塔の処理量は、ミキサーセトラの10倍以上であることを報告しており、エマルションフロー塔の優位性を定量的に示している。このように、 $K_{wa}$  の値の大小のみで抽出装置を評価することは、運転の安定性などの要因が見落とされることに注意が必要である。抽出性能に関する深い議論は、第4章にて行う。

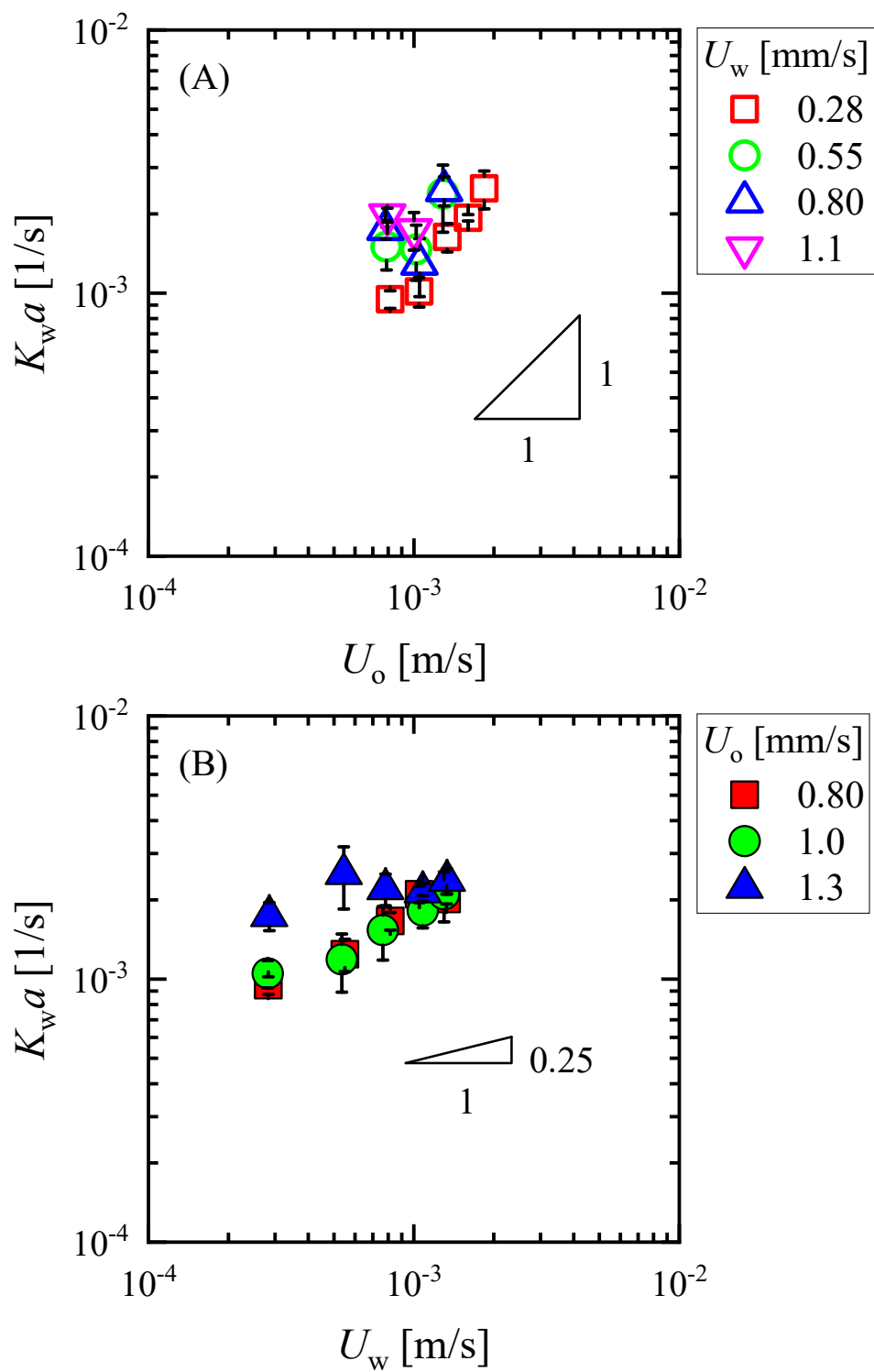
ここで、 $K_{wa}$  の2液の流速に対する依存性を議論する。油相流速を変化させた(A)の場合、 $K_{wa}$  は  $U_o$  の1乗にほぼ比例して増加する傾向が見られた。一方で、水相流速を変化させた(B)の場合、 $K_{wa}$  は  $U_w$  の0.25乗とともに増加した。エマルション相高さの場合と同様に、物質移動速度も油相流速の方が水相流速よりも強く依存する。 $K_{wa}$  が油相流速に強く依存する理由は、油相が水相バルク液に分散される、すなわち油滴の生成時に物質移動が活発に生じるためだと考えられる。

興味深いことに、 $K_{wa}$  の2相の液流速に対する依存性にも、エマルション相高さの場合と同じく指数則が見られた。そこで、 $K_{wa}$  を予測する式を Eq. 2-10 と

同様に指数則で相関させ、流速への依存性を乗数で表した。さらに、エマルション相高さに対する  $K_{wa}$  のプロット( Fig. 2-9 )に示すように、 $K_{wa}$  はエマルション相高さの 0.5 乗に比例した。これらの事実から、 $K_{wa}$  を流速の指数則で表し、なおかつエマルション相高さの 0.5 乗で相関した結果、以下に示す Eq. 2-11 を得た。

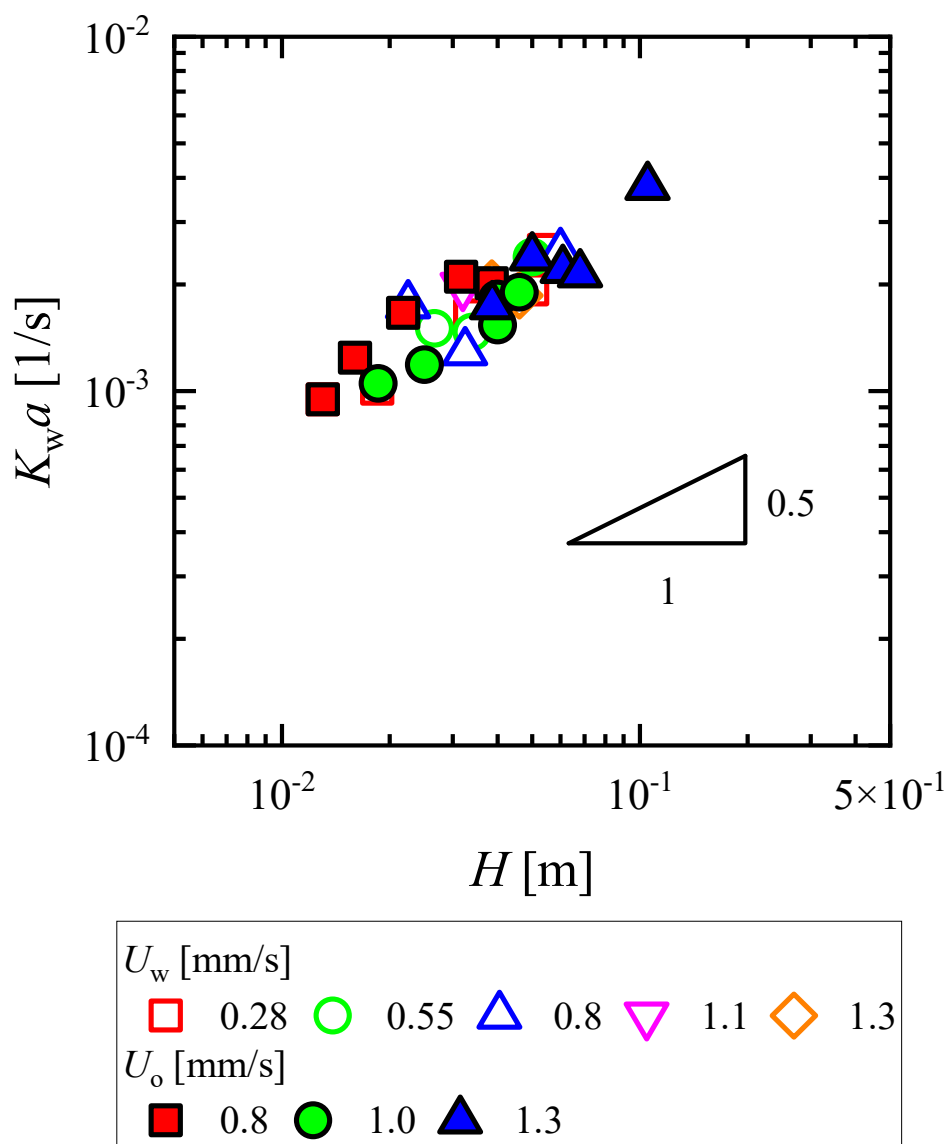
$$K_{wa} = 0.15 \times 10^{-2} U_w^{0.32} U_o^{0.97} = 8.3 \times 10^{-3} H^{0.47} \quad (2-11)$$

Fig. 2-10 に、 $K_{wa}$  の実験値に対する計算値の結果を示す。計算値は誤差 15% の範囲内で実験値と一致した。塔内での物質移動速度を運転条件と観察されるエマルション相高さから予測することは、最適な運転条件の決定に資するもので、エマルションフロー塔の合理的な設計に大きく寄与すると言える。

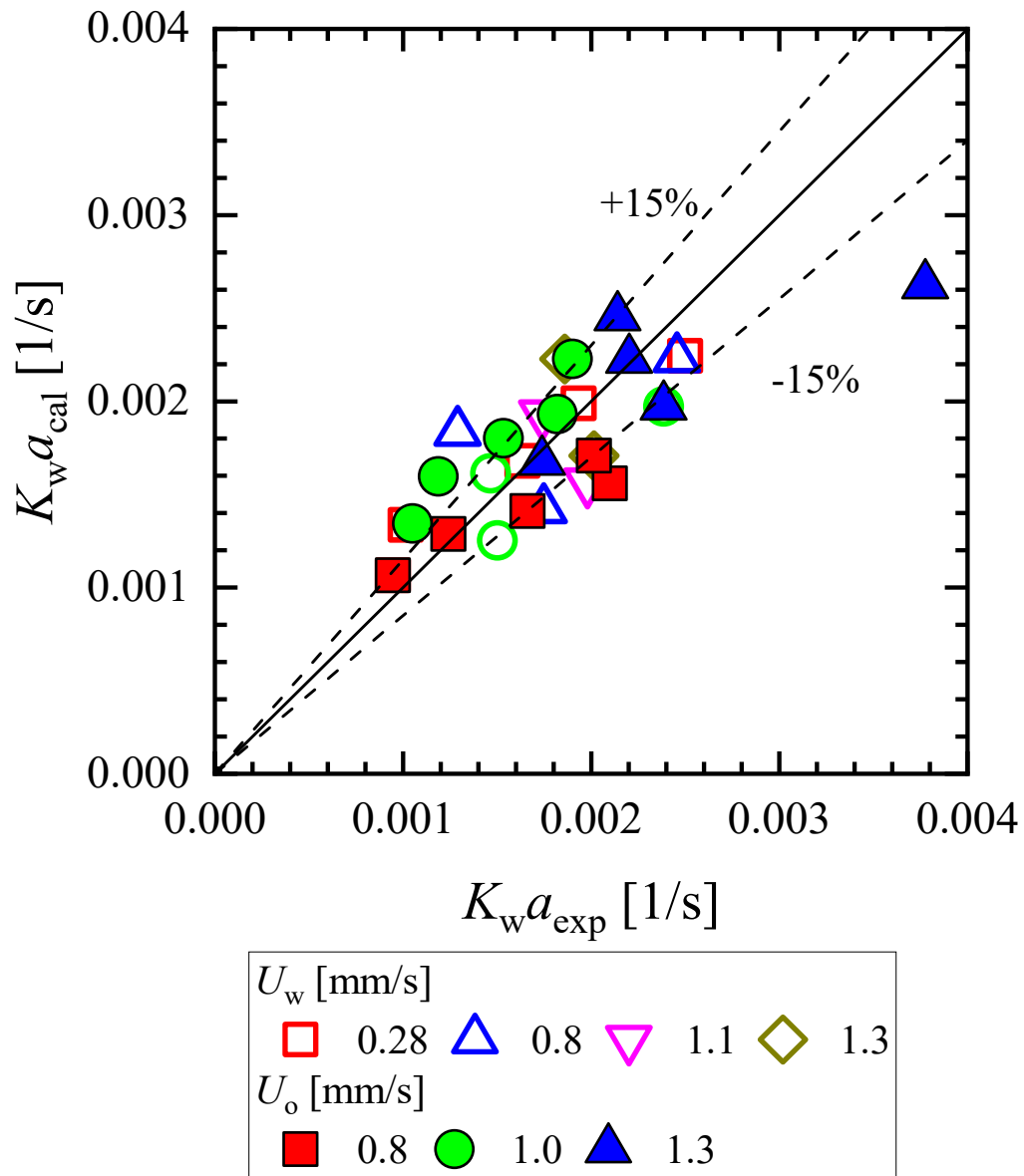


Figs. 2 – 8  $K_w a$  の水相または油相空塔速度に対する変化

(A)  $U_o$  を変化させた場合 (B)  $U_w$  を変化させた場合



Figs. 2-9  $K_w a$  のエマルション相高さに対する相関



Figs. 2 – 10  $K_w a$  の実験値に対する計算値の比較

## 2.5 結言 第2章のまとめ

第2章では、エマルションフロー塔を用いてヨウ素抽出実験を行い、エマルション相の高さと物質移動速度を決定して、主な操作条件である各相の流速で整理した。エマルション相高さは油相流速に強く依存し、水相流速の0.5乗に比例し、油相流速の2乗に比例して指数的に増加した。エマルション相高さを供給液の流速の関数で Eq. 2-12 のように表した。

$$H = 2.5 \times 10^6 U_w^{0.65} U_o^{2.0} \quad (2-12)$$

また、液流速条件が水相基準の総括物質移動容量係数に与える影響について、水相流速の0.25乗に比例し、油相流速の1乗に比例することがわかった。物質移動速度も油相流速の影響を強く受けており、物質移動速度のエマルション相高さとの相関関係は相高さの0.5乗に比例した。これらの結果から、塔内での物質移動速度を表す実験式を下記のように示した。

$$K_w a = 0.15 \times 10^2 U_w^{0.32} U_o^{0.97} = 8.3 \times 10^{-3} H^{0.47} \quad (2-13)$$

これらの実験式を用いることで、運転条件からエマルションフロー塔内での物質移動速度を計算でき、抽出性能を予測できる。したがって、エマルションフロー塔の合理的な設計指針の1つを確立した<sup>10</sup>。

## 第2章の参考文献

1. 日本化学会. 化学便覧(基礎編) 改訂4版.
2. Takahashi K, Nakano M, Takeuchi H. Mass Transfer Coefficients in a Flat Type Supported Liquid Membrane. *Kagaku Kogaku Ronbunshu*. 1987;13(2):256-259.
3. Palmer DA, Ramette RW, Mesmer RE. Triiodide Ion Formation Equilibrium and Activity Coefficients in Aqueous Solution. *J Solution Chem*. 1984;13(9):673-683.
4. Nagano T, Naganawa H, Suzuki H, et al. Continuous Liquid-Liquid Extraction of Uranium from Uranium-containing Wastewater Using an Organic Phase-refining-type Emulsion Flow Extractor. *Anal. Sci*. 2018;34(9):1099-1102.
5. Nagano T, Mitamura H, Yamashita Y, Yanase N, Suzuki H, Naganawa H. Continuous Liquid-Liquid Extraction of Nickel from Simulated Electroless Nickel Plating Liquid Wastes by Using a Counter Current Emulsion Flow Extractor. *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn*. 2014;21(1):111-117.

6. Shimogouchi T, Naganawa H, Nagano T, Grambow B, Nagame Y. Size Distribution of Droplets in a Two Liquid-phase Mixture Compared between Liquid Spraying and Mechanical Stirring. *Anal. Sci.* 2019;35(9):955-960.
7. Nii S, Suzuki J, Tani K, Takahashi K. Mass Transfer Coefficients in Mixer-settler Extraction Column. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1997;30(6):1083-1089.
8. Egashira R, Saito J. Solvent Extraction of Coal Tar Absorption Oil with Continuous Countercurrent Spray Column. *J. Jpn. Pet. Inst.* 2003;46(3):196-202.
9. Naganawa H. New liquid-liquid extraction apparatus, “emulsion-flow” extractor. *Bunseki Kagaku.* 2017;66(11):797-808.
10. Hirayama M, Goshima T, Mizuta K, Nii S. Quantification of Iodine Mass Transfer and Height of Emulsion Phase in “Emulsion-flow” Column. *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.* 2020;27(2):125-133.



## 第3章 エマルションフロー塔における軸方向混合 の定量

### 3.1 緒言 軸方向混合の定量の目的

第3章では、物質移動速度がどのような混合状態に起因するかを調べるために、トレーサー実験を通して塔内の液の混合状態を定量した。これによって、塔内の流れの様式が栓流から完全混合の間でどの程度の混合強度であるかを判断できる。例えば典型的な抽出装置であるミキサーセトラーでは、混合槽内での強い攪拌によって液が激しく混合されるため、液を静置槽に送る際に液滴の一部が混合槽に残留する現象や、分散滴が連続相の流れに同伴されて逆流する現象が起きる。これらを逆混合と呼び、物質移動が平衡に達した液滴が装置内に多く留まる程、抽出効率が低下する。塔型装置では逆混合が強まると理論段数が低下して装置高さを有効に使えなくなるので、混合を抑えて栓流に近づけるのが望ましい。エマルションフロー塔ではエマルション相中での滴の流動状態が流速によって変化する可能性があること、また相内での滴の運動を直接観察することは困難なので、混合の強さを定量的に把握することが望まれる。第2章で既述したように、液滴を微細化すると比界面積が増大するため抽出速度が増大するが相対速度は小さくなるので、逆混合が起きやすくなり、装置全体の抽出効率は低下する傾向にある。

塔軸方向の混合強度の決定には、様々な反応器やあらゆる種類の抽出装置の評価に一般的に適用されるトレーサー技術を用いた<sup>1-3</sup>。この方法は、装置にトレーサーを短時間で注入した後に装置出口でトレーサー濃度の時間変化を調べるという簡単な操作により、混合強度を定量できる。混合の強さはペクレ数や軸方向混合係数によって特徴づけられる。

本章では、ヨウ素正抽出実験を様々な液流速条件で行う場合のペクレ数を決定した。次に、従来の典型的な塔型抽出装置であるスプレー塔及び充填塔とエマルションフロー塔との比較を行い、エマルションフロー塔の流動条件と混合条件の特徴付けを行った。

## 3.2 理論 Dispersion Plug Flow モデルを用いた軸方向

### 混合強度の定量

Dispersion plug flow モデルは、軸方向混合の強度を決定するために化学装置に広く適用される一般的なモデルである<sup>1-3</sup>。このモデルを用いてペクレ数の決定を試みた。液が塔軸方向に流れる場合の一次元非定常移流拡散方程式は、塔半径方向への流速分布がないと仮定される場合、Eq. 3-1 で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3-1)$$

ここで、 $D$ ,  $U$ ,  $t$ ,  $x$  はそれぞれ空塔の軸方向分散係数 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]と、液の体積流量を空塔断面積で除した空塔速度 [ $\text{m/s}$ ]、有次元の時間 [ $\text{s}$ ]および距離 [ $\text{m}$ ]を表す。右辺の第1項は Fick の法則で与えられる分子拡散に類似し、第2項は液の流れによる溶質の移動の影響を表している。Eq. 3-1 は、無次元濃度  $C_\theta$ 、無次元時間  $\theta$ 、無次元長さ  $X (= (Ut - x)/L)$  の関係を用いることで、Eq. 3-2 のように無次元式に変換できる。

$$\frac{\partial C_\theta}{\partial \theta} = \left( \frac{D}{UL} \right) \frac{\partial^2 C_\theta}{\partial X^2} - \frac{\partial C_\theta}{\partial X} \quad (3-2)$$

$$Pe = \frac{UL}{D} \quad (3-3)$$

ここで、二階微分の係数を分散数と呼び、分散数の逆数 (Eq. 3-3) はペクレ数と呼ばれる無次元数で、 $L$  は代表長さを表す。ペクレ数の物理的意味は分散による移動量に対して流れにより移動する量の比である。無次元式に変換することで、混合と移流の影響を1つに総括して表せるため、このような変換が行われる。ここで、先行研究によるペクレ数の決定方法を見ると、研究者によって代表長さ  $L$  と代表速度  $U$  の取り方は様々であり<sup>4,5</sup>、研究の目的に応じて適切に選択する必要がある。本研究では、塔全体の混合状態を総括的に定量することを目的とし、 $L$  を塔高さ、 $U$  を水相または油相の空塔速度とした。

塔出口でトレーサー濃度の時間変化,  $C(t)$  を求めた後、滞留時間分布関数  $E(t)$ 、平均滞留時間  $t_m$ 、 $E(t)$  の統計的な分散  $\sigma^2$  を以下のように求めた。

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^\infty C(t) dt} \quad (3-4)$$

$$t_m = \int_0^\infty t E(t) dt \quad (3-5)$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - t_m)^2 E(t) dt \quad (3-6)$$

様々な流速に対する滞留時間分布を表すために、Eq. 3-4～6 の関数を無次元式に変換して Eq. 3-7～9 を得た。

$$\theta = \frac{t}{t_m} \quad (3-7)$$

$$E(\theta) = t_m E(t) \quad (3-8)$$

$$\sigma_\theta^2 = \frac{\sigma^2}{t_m^2} \quad (3-9)$$

無次元時間  $\theta$  に対する無次元の滞留時間分布関数  $E(\theta)$  を種々の流速について比較することで、エマルションフロー塔内の滞留時間分布の流速依存性がわかる。また、ペクレ数を求めるためには、Eq. 3-9 で求めた無次元の統計的分散値を用いる。トレーサー濃度をモニタリングする箇所で液の混合が起きない ( $D=0$ ) と仮定される場合、 $\sigma_\theta^2$  は  $Pe$  を用いて次のように表される<sup>3,6</sup>。

$$\sigma_\theta^2 = 2\left(\frac{1}{Pe}\right) - 2\left(\frac{1}{Pe}\right)^2 (1 - e^{-Pe}) \quad (3-10)$$

Eq. 3-10 を数値計算することで、各流速におけるペクレ数を決定した。

ここで得られたペクレ数を他の化学装置と比較する場合、代表長さと代表速度の設定に注意しなければならない。スプレー塔や充填塔では、沈降あるいは上昇する液滴径や充填物の大きさが混合特性に与える影響を比較するために、液滴または充填物の直径を代表長さ、 $d_p$  とした  $Pe_p$  が用いられる<sup>3,7-18</sup>。 $Pe_p$  は Eq. 3-11 で表され、代表長さの比を用いて塔高さを代表長さにしたペクレ数からでも計算できる。

$$Pe_p = \frac{U d_p}{D}, \quad Pe = Pe_p \cdot \frac{L}{d_p} \quad (3-1)$$

$L/d_p$  の項は、塔高さと液滴径あるいは充填物径間の幾何学的因子とみなされるので、Eq. 3-3 で与えられるペクレ数は分散の強さと幾何学的因子の積とみなされる<sup>3</sup>。一般に、異なる塔や充填物での軸方向混合を比較するために、 $Pe_p$  は修正レイノルズ数、 $Re_p$  に対してプロットされる<sup>7-18</sup>。 $Re_p$  の定義は次のように表される。

$$Re_p = \frac{\rho U d_p}{\mu} \quad (3-2)$$

ここで、 $\rho$  は液体(連続相)の密度、 $\mu$  は液体(連続相)の粘度である。エマルションフロー塔で求めた  $Pe_p$  をスプレー塔と充填塔の報告値とともに、 $Re_p$  に対する  $Pe_p$  をプロットすることで、装置ごとのマップが示され、これにより異なる装置間での混合の強度を比較できる。

### 3.3 実験 トレーサー実験による軸方向混合の定量

#### 3.3.1 抽出系と試薬

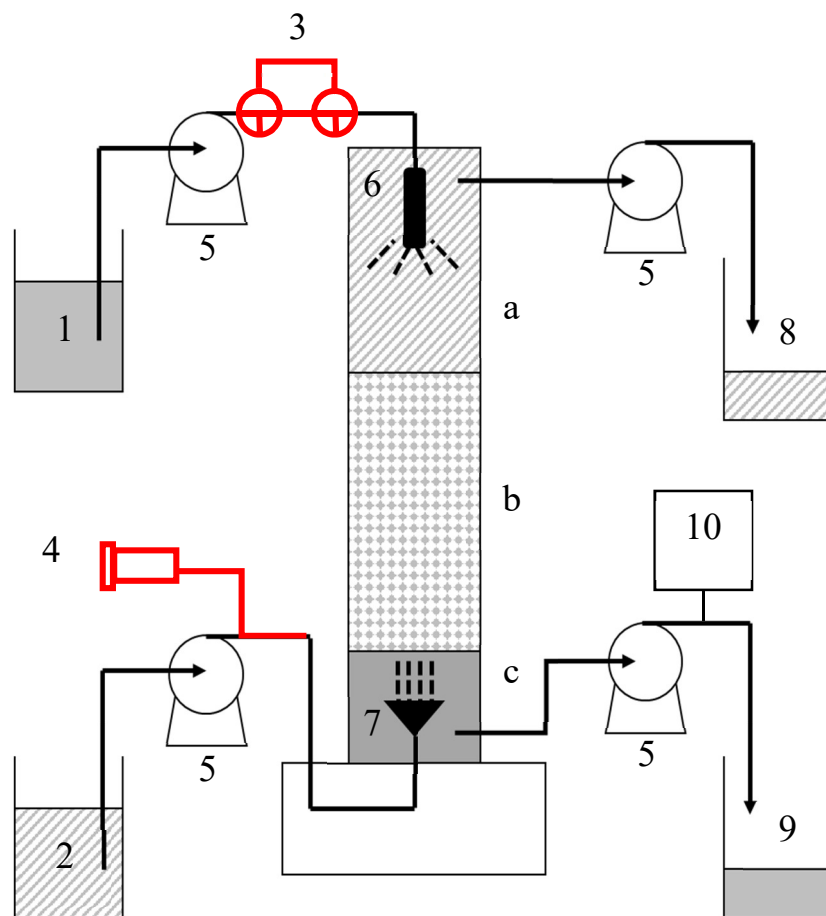
エマルションフロー塔内の軸方向の混合状態を検討するために、移動現象が単純な物理抽出系を選択し、第 2 章と同じヨウ素抽出系で実験を行った。水相と油相で異なるトレーサー溶液を用い、水相のトレーサーには試薬特級の塩化ナトリウム(フジフィルム和光純薬株式会社製)を使用した。油相のトレーサーには、油溶性で水への溶解度が非常に小さい黄色染料、愛熊繊維業株式会社のオイルイエロー3Gを用いた。水相と油相に用いた試薬と各液の組成は第 2 章と同じで、水相フィード溶液は脱イオン水にヨウ素とヨウ化カリウムをそれぞれ  $1 \text{ mol/m}^3$ 、 $100 \text{ mol/m}^3$  に調製したものとした。水相トレーサー溶液には、あらかじめ分取した  $100 \text{ mL}$  の水相フィード溶液に塩化ナトリウムを  $4 \text{ g}$  溶解させたものを用いた。油相には  $n$ -ヘプタンを精製せずにそのまま用い、油相トレーサー溶液は少量のオイルイエロー3G を  $100 \text{ mL}$  の  $n$ -ヘプタンに溶解させたものを使用した。

#### 3.3.2 実験操作

Fig. 3 – 1 に、実験装置の概略図を示す。用いた塔は、第 2 章で使用したものと同一のものである。送液回路には  $1 \sim 2 \text{ mL}$  のトレーサー溶液を塔内に素早く供給する機構を加えた。水相トレーサー溶液の供給は、Fig. 3 – 1 の No. 3 に示す迂回路内に仕込んだトレーサーを、3 方弁の開閉によって流路を切り替えることで行った。トレーサーの濃度は塔出口で電気伝導度計 (MM-60R、DDK-TOA 株式会社製) を用いて自動で連続的に記録した。水相トレーサー溶液が塔内に供給された瞬間を  $0 \text{ 秒}$  とし、電気伝導度が初期値に戻るまでの時間に対する電気伝導度の変化から、滞留時間分布を決定した。

油相トレーサー溶液は、Fig. 3 – 1 の No. 4 に示すシリンジを使って瞬間的に油相の供給流路内に  $1 \text{ mL}$  注入した。トレーサー濃度は塔出口で一定時間ごとに  $5 \text{ mL}$  ずつ採取し、紫外可視吸光分光光度計 (UV-160、島津製作所製) を用いて測定した。油相の滞留時間は水相の場合と同様に、トレーサー溶液が塔内に供給されてから経過した時間ごとのトレーサー濃度変化を求め、滞留時間分布を決定した。

液の流速条件は、水相と油相の滞留時間を測定するそれぞれの場合に応じて、それぞれ設定した。水相の滞留時間を測定する場合、油相流速を  $0.8 \text{ mm/s}$  とし、水相の流速を  $0.80, 1.4 \text{ mm/s}$  に変化させた。油相の滞留時間測定の場合は水相流速を  $0.3 \text{ mm/s}$  で一定として油相の流速を  $0.80, 1.4 \text{ mm/s}$  とした。



1: 水相フィード溶液( $I_2$ -KI 水溶液) 2: 油相 ( $n$ -ヘプタン) 3: 水相トレーサーを仕込んだ迂回路 4: 油相トレーサー注入用注射器 5: ダイアフラムポンプ 6: 水相用分散器 7: 油相用分散器 8:  $I_2$ を含む油相抽出液 9: 水相廃液 10: 電気伝導度計  
a: 均一な油相バルク液 b: エマルション相 c: 均一な水相バルク液

Fig. 3-1 トレーサー実験の装置概略図

### 3.4 滞留時間分布からペクレ数の決定

#### 3.4.1 観察されるエマルション相の様子

Fig. 3-2 は、塔内のエマルション相の典型的な外観を示している。蓄積された液滴の厚い層がエマルション相であり、充填層のように見える。より正確に表現すると、ほぼ全ての液滴がエマルション相の底部から連続的に上昇しているため、固定層よりも移動層と見るべきである。これらの液滴は相の上部で合一して油相バルク液になるのが観察されることから、これらの液滴の大部分は油相から成り立っている。一方水相は、エマルション相中の経路を辿って塔底方向に流れ落ちるのが観察された。いくつかの大きな水滴はエマルション相の上部に達した後に速やかに流下し、いくつかの水滴は油相液滴の表面に渡って広がって、膜状に下に流れ落ちた。さらに一部の小さな水滴は、油滴の隙間を流れ落ちるのが見られた。このような水相の独特の流動パターンは、エマルションフロー塔における物質移動に重要な役割を果たしていると考えられる。

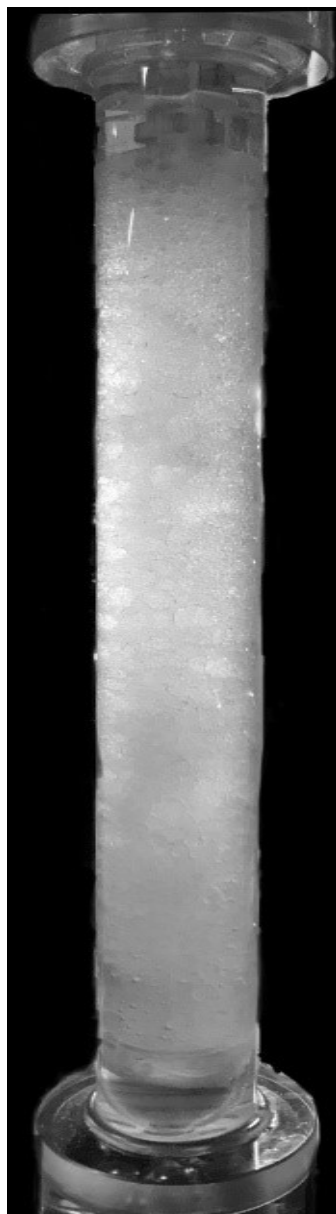


Fig. 3-2 エマルション相の外観

### 3.4.2 水相と油相の滞留時間分布の流速依存性

両相の滞留時間分布について、条件と結果を Table 3-1 にまとめた。ここで、 $U_o$  および  $U_w$  は油相および水相の空塔速度、 $H$  はエマルション相の高さ、 $d_{pw}$  および  $d_{po}$  は各相の平均液滴径を示す。第 2 章で述べたように、エマルション相高さは油相の液流速に強く依存する。油相流速を 0.8 mm/s から 1.4 mm/s に変化させた結果、エマルション相高さは 10 mm から 31 mm に変化したものの、油滴径の変化は小さかった。これらの条件での時間を変数とする油相の滞留時間分布関数、 $E(t)$  を Fig. 3-3 (A) に示す。トレーサーを油相入口から供給してから約 200 s で、ほぼ全量が油相出口に到達したことがわかる。油相の液流速によって、滞留時間分布のピークの位置と幅は大きく異なるが、この関数により液混合の強さを比較することはできない。液流速を増加させる操作は、単に塔高さを短くしたことに相当し、その結果トレーサーが短時間で塔出口に到達したと解釈できる。そこで、この実時間、 $t$  に対する滞留時間分布を Eq. 3-7 から 9 の式を用いて無次元の滞留時間分布関数、 $E(\theta)$  に変換したものを、Fig. 3-4 (A) に示す。油相流速を変化させた場合も、無次元の滞留時間分布の形状とピーク位置はほぼ等しかった。Eq. 3-10 からペクレ数を計算した結果、ペクレ数は 3 から 4 の値をとることがわかった。このことから、油相流速が 0.8 から 1.4 mm/s の範囲では、塔内を流れる油相の混合状態は比較的栓流に近いことがわかった。

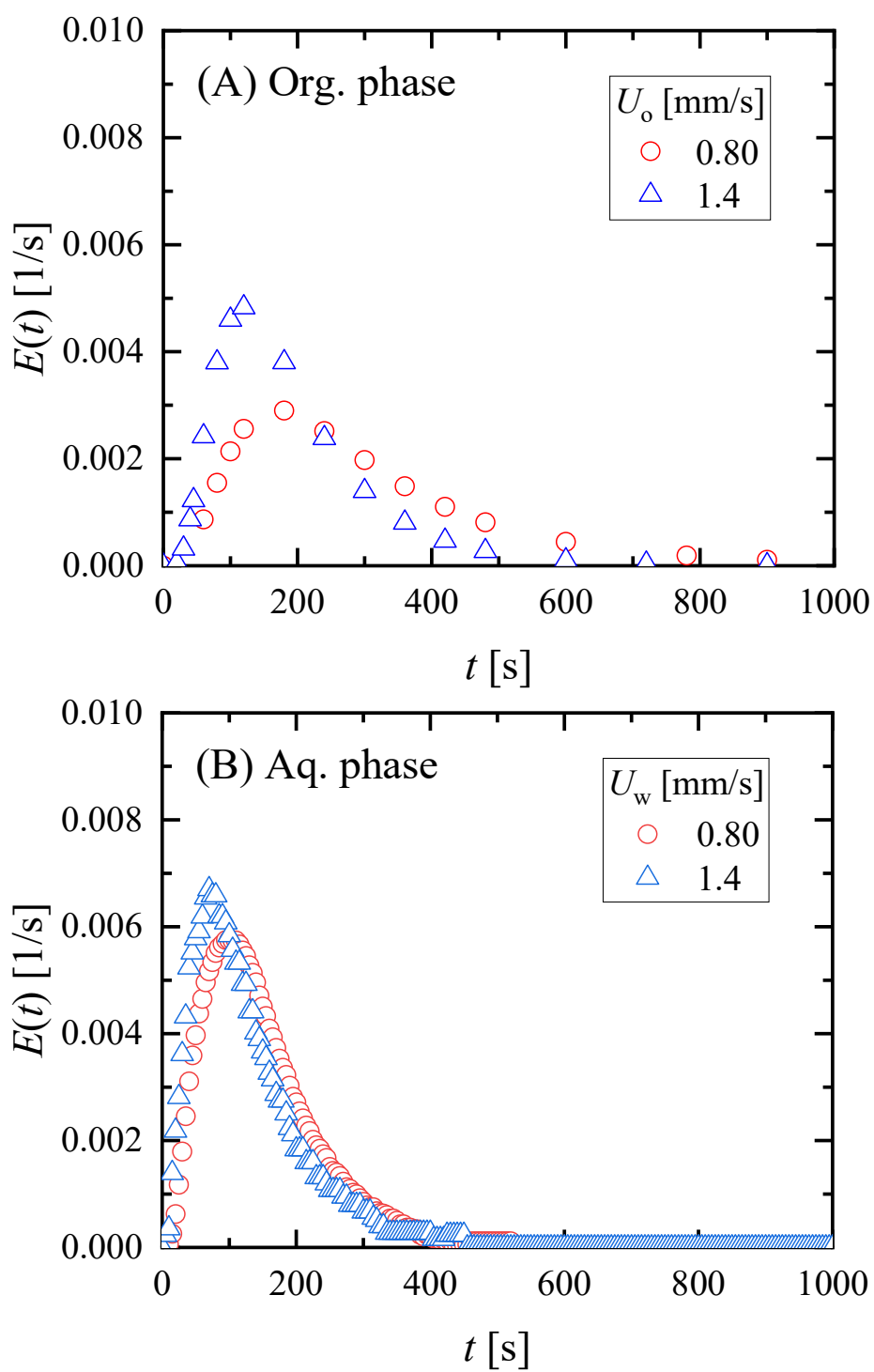
一方、水相流速を変化させた場合に、油相と同様の処理を行った結果を、Table 3-1 と Fig. 3-3 (B) と Fig. 3-4 (B) に示す。水相流速の変化に対して有次元の滞留時間分布の形状とピーク位置は異なり、流速が大きいほどピークの時間が小さく分布幅が狭くなった。無次元の滞留時間分布のピークは、どの水相流速の場合も同じで分布形状もほぼ等しかった。ペクレ数を求めたところ油相の場合と近い 3 から 4 の値が得られた。水相も比較的栓流に近い状態で流れることがわかった。

この結果から、エマルションフロー塔内の 2 液の混合の強さはともに比較的小さいことが示された。



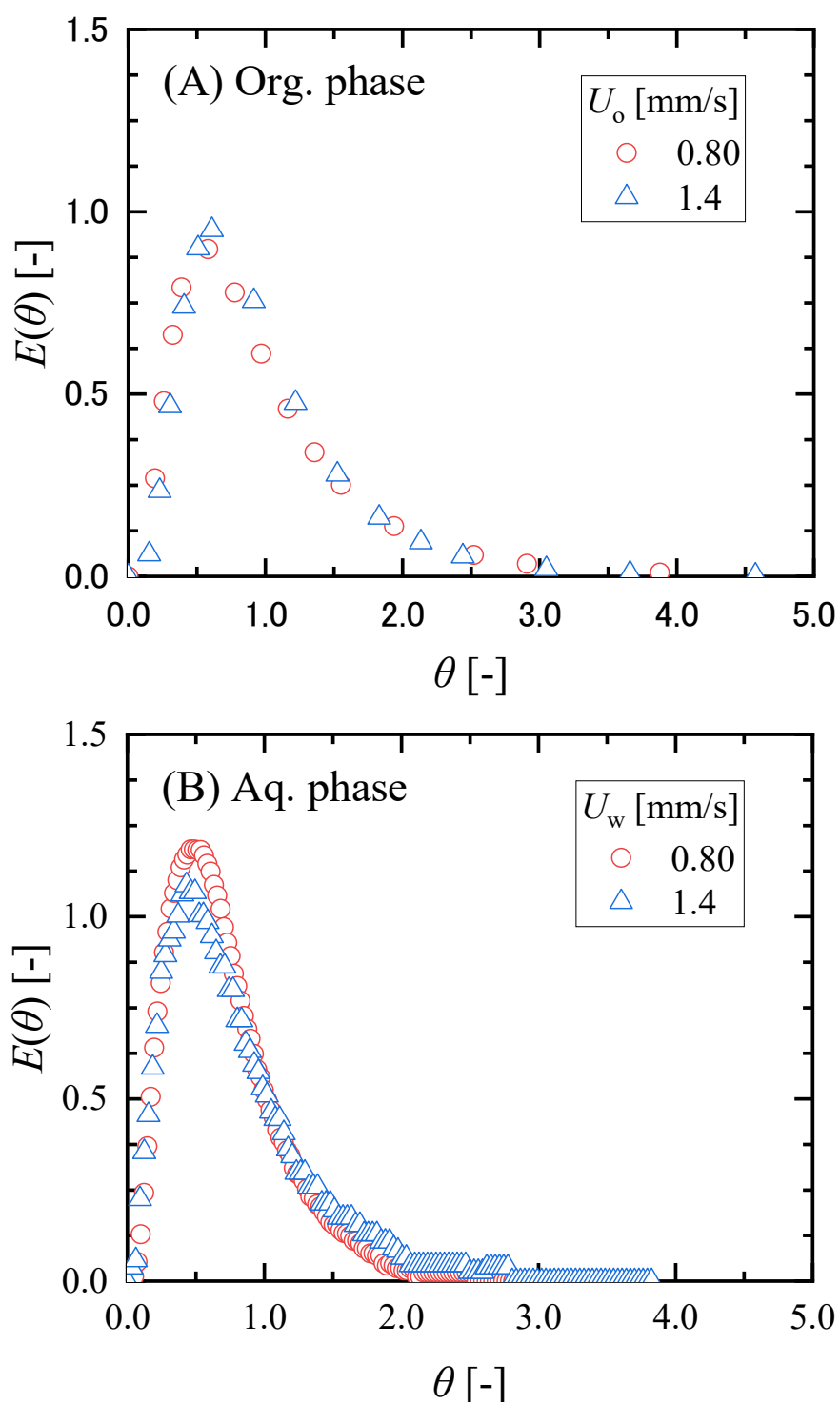
Table 3 – 1 各相の流動条件と結果のまとめ

Run No.	Test phase	$U_w$ [mm/s]	$U_o$ [mm/s]	$H$ [mm]	$d_{p,w}$ [mm]	$d_{p,o}$ [mm]	$Pe$ [-]
R – 1	Organic	0.3	0.80	10	3.6	0.6	3.1
R – 2			1.4	31		0.5	4.0
R – 3	Aqueous	0.80	0.8	28	3.6	0.6	3.2
R – 4		1.4		44	3.4		3.9



Figs. 3 – 3 実時間における滞留時間分布の変化

(A) 油相 (B) 水相



Figs. 3–4 無次元時間に対する滞留時間分布の変化

(A) 油相 (B) 水相

### 3.4.3 エマルションフロー塔の混合強度のスプレー塔と

#### 充填塔との比較

3.4.2 節でエマルションフロー塔内の液の混合強度を定量し、塔内では液はほとんど混合せず、栓流に近い状態で流れることを明らかにした。次に、エマルションフロー塔の混合強度を他の塔型装置と比較して特徴付けた。

充填塔やスプレー塔内の混合状態に関する研究は 1950 年代から盛んに行われてきた<sup>1</sup>。多くの場合、装置には内径が約 30 mm から 100 mm の塔を用いて、物質移動がない液系で行われた。当時のトレーサー濃度の測定には本章で用いた KCl 水溶液の電気伝導度測定の外に、 $K_2CrO_4$  や  $KMnO_4$  をトレーサーとして測定部に照射した光の透過量測定が一般的であったため、多くの研究は水相の混合強度が定量された。スプレー塔では、操作条件や塔幾何形状が軸方向混合に与える影響が調査され、ペクレ数や軸方向混合係数  $D$  を用いて系統的に調査された。充填塔の場合は、直径が数ミリメートルのガラスビーズや磁性のラシヒリングなどの一般的な充填物が仕込まれ、充填物径や充填率が混合強度に与える影響が調査された。特に充填塔は液-液抽出の分野以外にも触媒反応器設計の分野で強い関心を集め、また気液系の混合も詳しく調査された<sup>7</sup>。

その中でも、1950 年代から 80 年代のおよそ 30 年間で Geankoplis とその同僚らは、スプレー塔内で生じる混合の本質を明らかにした<sup>10</sup>。スプレー塔内の混合強度の流速依存性は、研究者によって異なった傾向が報告されていた<sup>8,9,19</sup> が、Geankoplis らはこの現象に 1 つの解を与えた。塔幾何形状と液滴の運動に着目した研究から、塔内の混合強度は塔高さに依存し塔が高くなるにしたがって混合は強くなり、ある一定の高さを超えると混合強度は変化しないことを突き止めた。また、塔径が大きいと液の混合が強くなることも明らかにした。これらの結果は液滴の運動による寄与のためと考えられ、塔底で生成された液滴が塔頂に移動するまでに自由に動ける空間が大きいほど、液滴の運動が連続相の液を混合するためである。こうした塔幾何形状の影響を考慮した上で流速依存性について改めて検討し、混合強度の流速依存性は水相流速の増加に伴って増加し、油相流速の増加にしたがって減少することを示した。この理由は、水相と油相を塔内に導入するノズル周辺の流動状態の差異が原因である。スプレー塔では連続相側の液を分散させずにバルク液内に供給するので水相が油膜によって隔てら

られず、混合が起きやすい状態となる。一方、分散相側（油相）の液はノズルを通じて分散されるためジェット流が形成され、ノズル周辺の油相の流動状態は栓流に近い。そのため、水相流速を増加させると混合の強度が強くなり、油相流速を増加させると混合強度が弱くなって栓流に近くなる。また、Geankoplis はスプレー塔と充填塔の類似性にも言及しており、スプレー塔は充填物を大きな隙間を空けながら設置した充填塔であると結論付けている。エマルションフロー塔の液滴の供給様式はスプレー塔と類似しており、一方で塔内に形成されるエマルション相は充填塔内の充填物層と類似している。つまりエマルションフロー塔はスプレー塔内に充填物を密に充填した装置と見なすことができる。そこで、スプレー塔や充填塔の混合状態をエマルションフロー塔と比較するために、ペクレ数で比較した。Fig. 3 – 5 に、Eq. 3 – 11 と 12 を使って換算した液滴径基準のレイノルズ数,  $Re_p$  に対するペクレ数,  $Pe_p$  をプロットし、さらに従来のスプレー塔<sup>8-12</sup>と充填塔<sup>13-18</sup>の報告されているペクレ数をプロットした。

$Re_p$  の値が 10 以下の範囲では、充填塔の方がスプレー塔よりも大きな  $Pe_p$  が得られ、これは充填層のよく知られた栓流に近い流動特性を反映している。スプレー塔の液滴は連続相の流れによって乱されやすいので滴の運動が生じやすく、スプレー塔の  $Pe_p$  は充填塔よりも低かった。また、 $Re_p$  が 1 から 10 の範囲内では、エマルションフロー塔の  $Pe_p$  値はスプレー塔よりも 1 から 2 桁大きい値を示した。エマルションフロー塔の  $Pe_p$  値は、充填塔の  $Pe_p$  のプロット範囲とスプレー塔の  $Pe_p$  の分布範囲の中間に位置した。このことは、エマルション相の軸方向混合強度が、充填塔とスプレー塔の 2 つの流動状態の中間にあることを示している。これらの結果は、固形物でできた充填層よりも、粗大かつ柔軟な液滴の状態からなるエマルション相の特徴を良く表している。3.4.1 で述べたように、エマルション相は充填層ではなく移動層として見られ、水相の流動パターンは液滴の層構造に強く依存している。液滴はわずかに動いたり変形したりするため、エマルション相中の水相の流路はそれに応じて厚さや形状が変化する。このような揺らぎは、エマルション相中の混合を適度に高めるため、物質移動速度を高めることにつながる。

以上の混合強度の比較から、エマルションフロー塔の混合強度は栓流の充填塔と混合流れのスプレー塔の中間であることがわかった。

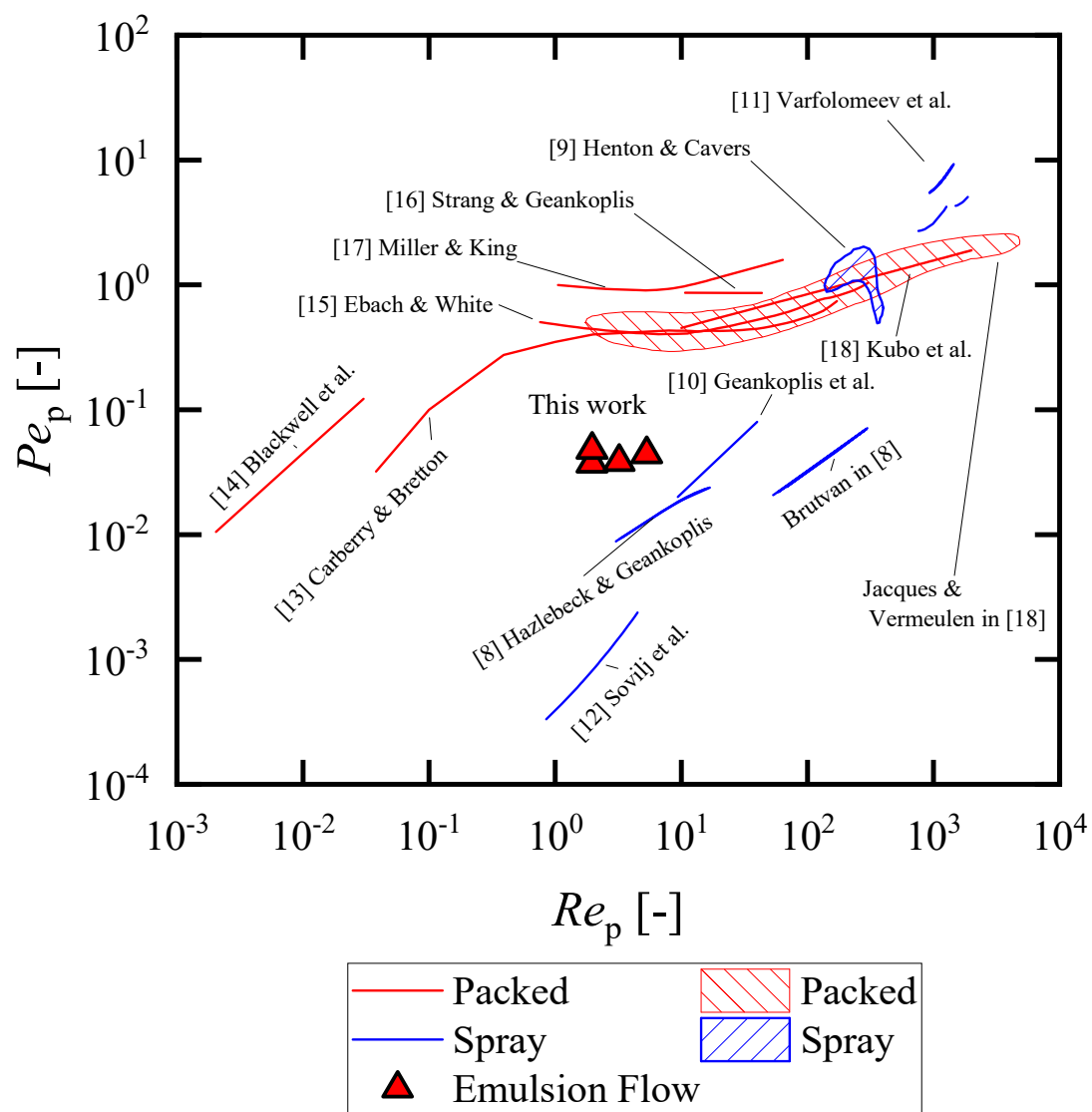


Fig. 3-5 エマルションフロー塔の  $Pe_p$  の比較（スプレー塔と充填塔）

### 3.5 結言 第3章のまとめ

第3章では、エマルションフロー塔内の混合状態をトレーサー実験によってペクレ数を求めることで定量した。塔内を流れる水相と油相はほとんど混合せずに栓流に近い状態で流れることを明らかにした。塔高さを代表長さとしたペクレ数は  $10^0$  のオーダーであった。これをスプレー塔と充填塔と比較するために液滴径基準のペクレ数に換算すると  $10^{-2}$  のオーダーであり、充填塔よりも混合するがスプレー塔より混合が起きないことがわかった。

このような結果から、エマルションフロー塔の性能予測において、強い混合によって生じる逆混合のような抽出性能の低下は起きにくいと結論付ける<sup>20</sup>。次章では、塔内の液の流動状態を栓流と仮定して、第2章で得た物質移動容量係数の結果を用いて<sup>21</sup>、エマルションフロー塔の抽出性能を定量する。

### 第3章の参考文献

1. Danckwerts PV. Continuous Flow Systems. Distribution of Residence Times. *Chem. Eng. Sci.* 1953;2(1):1-13.
2. Levenspiel O, Smith WK. Notes on The Diffusion-type Model for The Longitudinal Mixing of Fluids in Flow. *Chem. Eng. Sci.* 1957;6(4-5):227-235.
3. Levenspiel O. *Chemical Reaction Engineering*. 2nd ed: John Wiley and Sons Ltd; 1974.
4. Bischoff KB, Levenspiel O. Fluid Dispersion-generalization and Comparison of Mathematical Models-II Comparison of Models. *Chem. Eng. Sci.* 1962;17(4):257-264.
5. Miyauchi T, Kikuchi T. Axial Dispersion in Packed Beds. *Chem. Eng. Sci.* 1975;30(3):343-348.
6. Van Der Laan ET. Letters to The Editors, "Note on The Diffusion-type Model for The Longitudinal Mixing in Flow(O.Lievenspiel and W.K.Smith)". *Chem. Eng. Sci.* 17 September 1958;7(3):187-191.
7. Kulkarni BD, Doraiswamy LK. Estimation of Effective Transport Properties in Packed Bed Reactors. *Catal Rev. Sci. Eng.* 1980;22(3):431-483.
8. Hazlebeck DE, Geankoplis CJ. Axial Dispersion in A Spray-type Extraction Tower. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1963;2(4):310-315.

9. Henton JE, Cavers SD. Continuous-Phase Axial Dispersion in Liquid-Liquid Spray Towers. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1970;9(3):384-392.
10. Geankoplis CJ, Arnold FC, Sapp JB, Marroquin G. Axial Dispersion Coefficients of The Continuous Phase in Liquid-Liquid Spray Towers. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1982;21(3):306-311.
11. Varfolomeev BG, Pebalk VL, Chigogidze KS, Fernando RS, Lan NN. Longitudinal Dispersion of The Continuous Phase in Spray Extraction Columns. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2001;35(4):377-382.
12. Sovilj MN, Nikolovski BG, Spasojević MĐ. Hydrodynamics of A Pilot Plant Spray Extraction Column. *Acta Period. Technol.* 2018;49:159-168.
13. Carberry JJ, Bretton RH. Axial Dispersion of Mass in Flow Through Fixed Beds. *AIChE J.* 1958;4(3):367-375.
14. Blackwell RJ, Rayne JR, Terry WM. Factors Influencing The Efficiency of Miscible Displacement. *Transactions of the AIIME.* 1959;217(1):1-8.
15. Ebach EA, White RR. Mixing of Fluids Flowing Through Beds of Packed Solids. *AIChE J.* 1958;4(2):161-169.
16. Strang DA, Geankoplis CJ. Longitudinal Diffusivity of Liquids in Packed Beds. *Ind. Eng. Chem.* 1958;50(9):1305-1308.
17. Miller SF, King CJ. Axial Dispersion in Liquid Flow Through Packed Beds. *AIChE J.* 1966;12(4):767-773.
18. Kubo K, Aratani T, Mishima A. Axial Mixing Characteristics in Packed Beds - Analysis based on Side Mixing Model -. *Kagaku Kogaku Ronbunshu.* 1981;7(3):304-308.
19. Brutvan D. A Study of Longitudinal Backmixing in Liquid-liquid Spray Towers. *Ph.D. Thesis.* 1958.
20. Hirayama M, Goshima T, Mizuta K, Nii S. Axial Mixing in Emulsion-flow Column under Iodine Extraction. *Solvent. Extr. Res. Dev., Jpn.* 2021;in press.
21. Hirayama M, Goshima T, Mizuta K, Nii S. Quantification of Iodine Mass-transfer and Height of Emulsion Phase in “Emulsion-flow” Column. *Solvent. Extr. Res. Dev., Jpn.* 2020;27(2):125-133.



## 第4章 EF 塔と抽出性能 ( $HTU$ と $N_{th}$ ) と他の抽出装置との比較

### 4.1 緒言 エマルションフロー塔の抽出性能の定量的目的

第3章では、エマルション塔内を流れる2液の流動状態は栓流に近いことをペクレ数を用いて評価した<sup>1</sup>。ペクレ数の値が3から4であることに基づき抽出性能の低下を引き起こす逆混合の影響を小さいと仮定できる。本章では、この仮定に依りエマルションフロー塔の抽出性能を表す指標を決定して、液流速から抽出性能を予測する式を提案する。抽出性能の指標には、移動単位高さ, Height of Transfer Unit ( $HTU$ )と、分配平衡関係と物質収支から得られる操作線から求めた理論段数, Number of Theoretical Plate ( $N_{th}$ ) で評価した。

$HTU$  の概念は、歴史的には充填塔の充填物が分離性能に与える影響を評価するために導入されたもの<sup>2</sup>であり、定義の容易さと論理的背景から、あらゆる微分接触式の物質移動装置の評価に適用されている。物質移動の効率が高いほど、 $HTU$  の値は小さくなり、物質移動に必要な塔高さは小さくなる。充填塔では塔高が  $HTU$  と移動単位数と呼ばれる、物質移動の推進力の程度を表す指標の積として表され、 $HTU$  の値は塔高さを決定する重要な因子である。一方で塔高さは、直列に複数の平衡段があるという別の概念を適用して決定することもできる。この場合、塔高さは理論段数相当高さ,  $HETP$  に  $N_{th}$  を乗じた値で決定される。

工業的な抽出装置の一つの分類法として、強制攪拌を伴うものと無しのものに分けられる。攪拌は物質移動速度の促進のために行われるが、一方で相分離速度を低下させることから、2つの作用のバランスを考慮して強度が決められる。そこで本章ではエマルションフロー塔の  $HTU$  値を、攪拌機を用いた抽出装置と攪拌機を備えていない抽出装置との間で比較した。これにより、一般的な抽出装置の中でエマルションフロー塔の位置づけを明らかにするとともに、他の抽出装置と比較した場合の優位性と課題を示す。

## 4.2 理論 $HTU$ と $N_{th}$

### 4.2.1 移動単位高さ, $HTU$

$HTU$  は水相基準の総括物質移動容量係数  $K_w a$  を用いて決定される値である。ヨウ素の水相から油相への物質移動流束を表す式を Eq. 4-1 に示す。

$$N_A = K_w (C_w - C_w^*) \quad (4-1)$$

ここで、 $C_w$ 、 $K_w$  はそれぞれ水相中のヨウ素濃度、ヨウ素の水相基準の総括物質移動係数である。 $C_w^*$  は、バルクの油相と平衡状態にある水相中のヨウ素濃度である。塔の微小高さ  $dz$  における物質収支式は次のように表される。

$$U_w dC_w = N_A dz \quad (4-2)$$

ここで、 $U_w$  は水相の空塔速度、 $a$  は比界面積、 $dC_w$  はカラムの微小高さに対する水相中のヨウ素の濃度変化である。上記の 2 つの式を組み合わせ、項  $(C_w - C_w^*)^{-1}$  を塔底から塔頂に向かって積分することにより、 $K_w a$  の値を決定するための以下の式が得られる。

$$K_w a = \frac{U_w}{Z} \int_{btm}^{top} \frac{dC}{C_w - C_w^*} \quad (4-3)$$

ここで、 $Z$  はカラムの総高さである。Eq. 4-3 の積分は、物質移動の推進力の程度を表し分離の難しさを表す移動単位数、 $NTU$  として知られている。分離が難しい液系であるほど、 $NTU$  の値は大きくなる。 $HTU$  は Eq. 4-3 中の  $U_w$  を  $K_w a$  で除した値で、Eq. 4-4 のように定義される。 $HTU$  は物質移動の標的物質を含む液流速と、標的物質の物質移動速度の比であり、供給する液流速よりも物質移動速度が大きければ  $HTU$  値は小さくなり、抽出装置としての性能は高いと言える。

$$HTU = \frac{U_w}{K_w a} \quad (4-4)$$

### 4.2.2 理論段数, $N_{th}$

理論段数は、 $HTU$  と並んで物質移動装置の性能評価に用いられる指標であり、カラムクロマトグラフィーにおける分離カラムの性能の評価や、ミキサーセトラの設計によく用いられる。 $HTU$  とは異なり、理論段数の決定には物質移動速度の計算は不要で、理論段数は液系や液温によって決まる分配比と装置の入口出口での対象物の濃度測定から、簡単に作図や数列計算で求められる。

理論段数の意味は、装置内で平衡状態に達したと仮定される抽出分配が生じた回数であり、例えば理論段数が 5 段であれば、その装置内で回分式の抽出操作が 5 回行われたことを意味する。抽出性能が高ければ、理論段数は大きくなり、直感的に抽出性能を理解できるため便利な指標である。理論段数を用いて塔高さを考える場合は、理論段数と 1 理論段数当たりの高さ, Height of Equivalent Theoretical Plate, *HETP* の値を掛け合わせて Eq. 4-5 で表される。

$$Z = (HTU)(NTU) = (HETP)(N_{th}) \quad (4-5)$$

$N_{th}$  の値は、Fig. 4-1 に示すように操作線(Operating Line)と平衡線をプロットして求めた。ここで、操作線は塔内と入口もしくは出口との物質収支から決まる関係式であり、塔の入口と出口の組成を表す点を通る曲線である。本研究では、用いた水相フィード液中のヨウ素濃度が十分に低いことと、第 3 章で示したように軸方向の混合強度が小さいことから<sup>1</sup>、操作線を直線と仮定した。Fig. 4-1 のように、塔頂から供給された水相フィード液中のヨウ素が、油相に抽出されて平衡濃度になると、段数が 1 段と数えられる。これが塔底から水相が排出されるまでに起こる回数は階段作図によって決定され、Fig. 4-1 では段数は 1.5 段と決定される。

なお、平衡線と操作線の両方が直線である場合、*HTU* と *HETP* は次の関係にあることが知られている<sup>3</sup>。

$$\frac{HTU}{HETP} = \frac{(mU_o/U_w) - 1}{\ln(mU_o/U_w)} \quad (4-6)$$

ここで  $m$  は平衡線の傾きである。

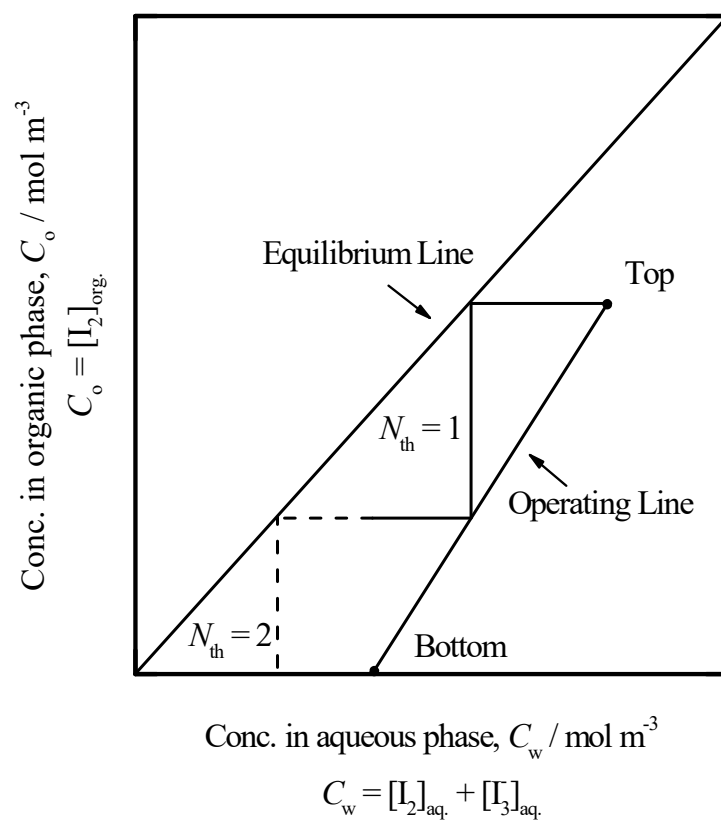


Fig. 4 – 1 理論段数の決定方法

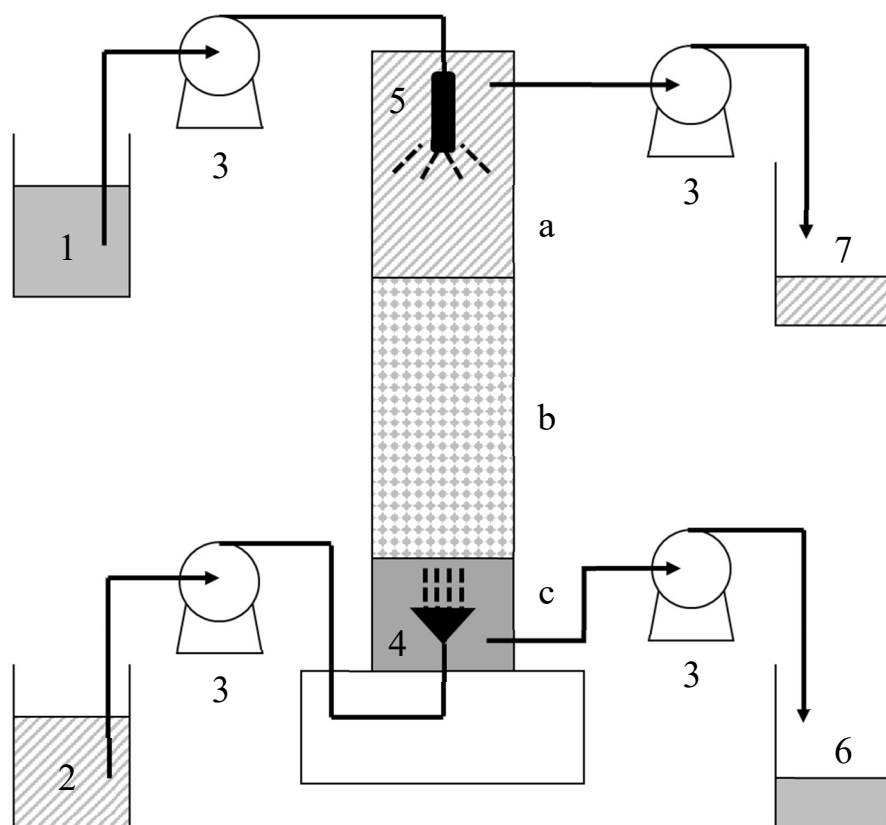
## 4.3 実験 HTU と理論段数の決定

### 4.3.1 抽出系と試薬

抽出系と試薬は、第 2 章と同様のものを用いた。本章でも抽出性能を精度よく評価するために、塔出口で抽出が完了しない条件、すなわちエマルション相高さを低くして抽出平衡に容易に達することのないようにするため、ヨウ化カリウム濃度を  $100 \text{ mol/m}^3$  に設定した。

### 4.3.2 実験操作

Fig. 4-2 に実験装置の概略図を示す。用いた装置は第 2, 3 章で示した装置と同様のもので、材質は透明塩ビ樹脂製、内径 28 mm、高さ 300 mm の円筒形の装置である。水相フィード液は、塔上部から直径 1 mm の複数の孔を有する分散器を通過させて滴状に分散させて供給した。油相は、細孔径が 40 から 50  $\mu\text{m}$  の焼結ガラスフィルターを通じて塔下部から供給した。水相流量は、10 から 50  $\text{cm}^3/\text{min}$  の範囲に設定し、油相流量は 30 から 70  $\text{cm}^3/\text{min}$  の範囲で供給した。定常状態に達した後、装置出口の水相と油相の液を採取しヨウ素濃度を測定した。水相中のヨウ素濃度はチオ硫酸ナトリウムを用いて酸化還元滴定を行った。油相中のヨウ素濃度は UV-vis 分光光度計 (UV-160、島津製作所) を用いて、523 nm での吸光度から測定した。



- 1: 水相フィード溶液 ( $I_2$ -KI 水溶液) 2: 油相 ( $n$ -ヘプタン)  
 3: ダイアフラムポンプ 4: 油相用分散器  
 5: 水相用分散器 6: 水相廃液 7:  $I_2$ を含む油相抽出液  
 a: 均一な油相バルク液 b: エマルション相 c: 均一な水相バルク液

Fig. 4-2 エマルションフロー装置概略図

## 4.4 結果と考察

### 4.4.1 HTU の決定と 2 液の流速に対する相関式

Fig. 4-3 (A)に、Eq. 4-3, 4 を用いて  $HTU$  値を水相流速に対してプロットしたものを示す。油相流速を 3 つの異なる条件で一定にした上で水相流速のみを減少させた結果、 $HTU$  は水相流速の低下にともなって 0.58 乗に比例して減少し、抽出性能が高くなった。この理由は、水相流速が小さいほど滞留時間が長くなり、水相に仕込まれたヨウ素が移動したためと考えられる。さらに、油相流速を 0.80 から 1.3 mm/s に増加させると、 $HTU$  は減少した。これは油相に対する水相の相対速度が増加したことで、水相と油相間のヨウ素の濃度差が大きく物質移動のための推進力が大きく保たれたためだと考えられる。

一方、Fig. 4-3 (B)に油相流速に対する  $HTU$  の依存性を示す。水相流速を一定にした条件で油相流速を増加させた場合、 $HTU$  は単調に変化しなかった。油相流速が 1 mm/s 未満の場合、油相流速の増加とともに  $HTU$  は増加した。さらに、その増加量は水相流速の大きさに依存し、水相流速が 0.29 mm/s から 1.3 mm/s に増加すると  $HTU$  は最大で 2.6 倍増加した。しかし、油相流速が 1 mm/s を超えると、油相流速の増加にともなって  $HTU$  は油相流速の 2.8 乗で減少した。 $U_o < 1$  mm/s の領域では、水相流速の増加とともに水相の滞留時間が減少することと、油相流速が物質移動に与える影響が小さいため、 $HTU$  は減少したと考えられる。 $U_o \geq 1$  mm/s の領域では、油相速度の増大とともに水相との相対速度が増加して物質移動が大きく促進されたため  $HTU$  が減少したと考えられる。このように  $U_o = 1$  mm/s を境として  $HTU$  の挙動に大きな変化が表れた理由は、塔内、特にエマルション相内での液滴の運動が変わったためと考えられる。

$HTU$  の流速依存性が確認されたことから、エマルションフロー塔の  $HTU$  を予測するための相関式を検討した。Fig. 4-3 (B)の結果から、 $HTU$  の水相流速と油相流速への依存性は独立ではないと考えられる。そのため、Excel のソルバー機能を用いて、 $HTU$  の計算値を求めるために未定係数  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  を最小二乗法で決定した。

$$HTU_{cal} = \gamma U_w^\alpha U_o^\beta$$
$$HTU_{cal1} = 3.8 U_w^{0.58} U_o^{-0.31} \quad (4-7)$$

計算の結果、 $\alpha = 0.58$ ,  $\beta = -0.31$ ,  $\gamma = 3.8$  であった。このときの計算値  $HTU_{cal1}$

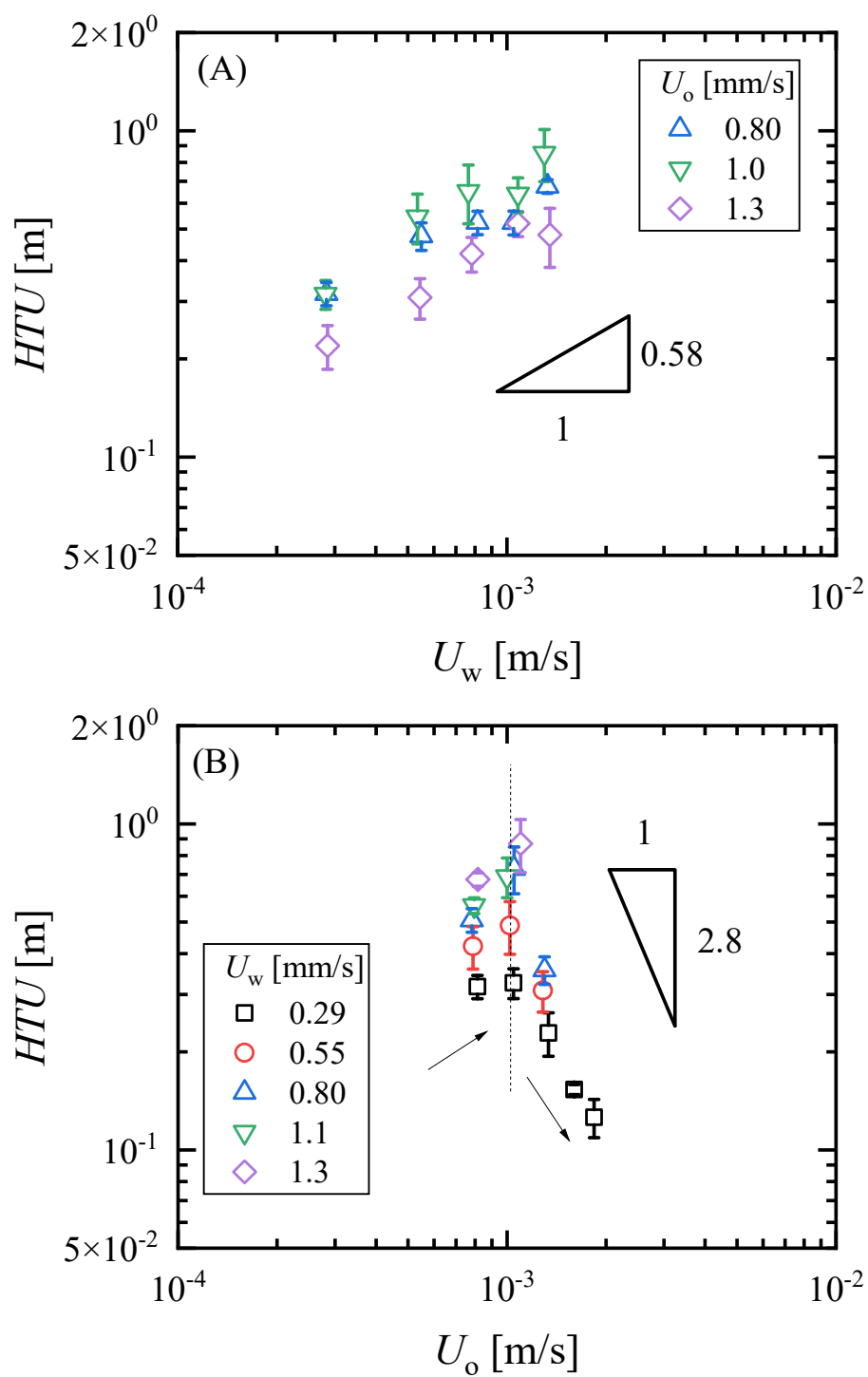
を Fig. 4-4 (A)に示す。計算値は、誤差 20 %以内で一致した。水相流速への依存性を示す係数  $\alpha$  は、Fig. 4-3 (A)で示した傾き 0.58 と等しかった。反対に、油相流速に対する依存性を示す係数は-0.31 で、スローブ解析から得られた傾きは -2.8 であり、オーダーが 1 桁異なった。このような  $HTU$  の液流速に与える影響が、これまで示してきたエマルション相高さや  $K_{wa}$  が液流速に与える影響と傾向が反転した結果はとても興味深い。一方で、Eq. 2-11 に  $K_{wa}$  の流速依存性を示したが、この予測式を Eq. 4-4 に代入することで、 $K_{wa}$  の流速依存性から予測される  $HTU$  の計算値が得られる。(Eq. 4-8)

$$HTU_{cal2} = \frac{U_w}{K_{wa}} = \frac{U_w}{0.15 \times 10^2 U_w^{0.32} U_o^{0.97}} = 0.068 U_w^{0.68} U_o^{-0.97} \quad (4-8)$$

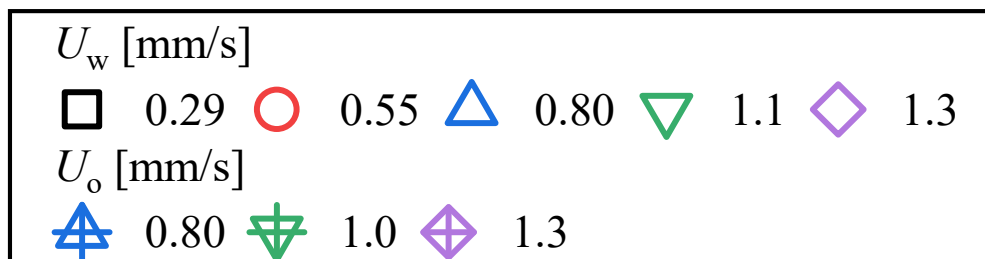
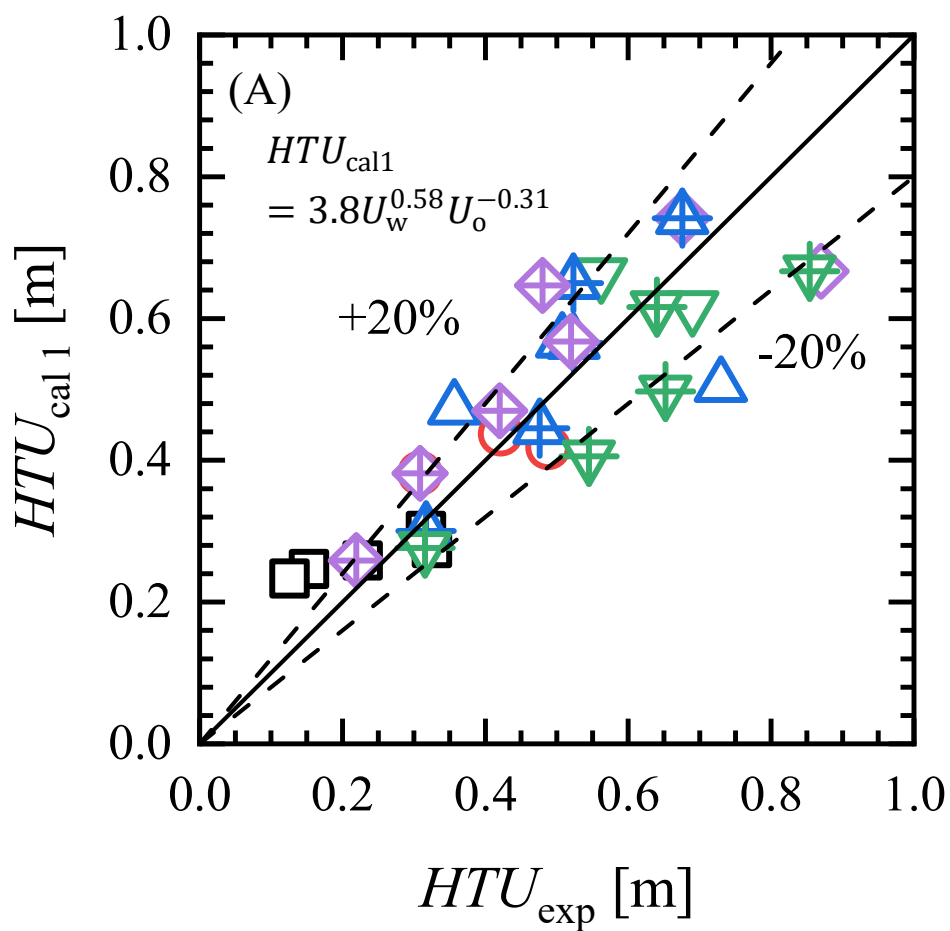
Fig. 4-4 (B)に Eq. 4-8 の計算結果を示す。実験値と計算値の誤差は(A)よりも大きく、全体の平均誤差は 28 %であった。 $K_{wa}$  の予測式から算出した場合、 $HTU$  の油相流速への依存性は水相流速への依存性よりも強くなり、Eq. 4-7 で得られた流速への依存性と反対の傾向を示した。また、誤差の大きさに着目すると、抽出性能が高い低  $HTU$  付近では、Eq. 4-8 の計算値の方が良く一致した。 $K_{wa}$  値が高く抽出性能が高い、低  $HTU$  が得られる条件では油相流速の影響が強かった。反対に抽出性能が低い、高  $HTU$  の条件では水相流速の影響が強かった。このことから、エマルションフロー塔の設計指針として、抽出のために必要な推進力が小さく済み抽出速度が速い液系であれば、油相流速や油相分散器の設計に注力すべきであり、反対に抽出に必要な推進力が大きく抽出速度が低い液系の場合、水相流速や水相分散器の設計を工夫する必要がある。

以上の検討から、エマルションフロー塔の抽出性能を  $HTU$  を用いて評価した場合の装置設計では、 $HTU$  値の程度に応じて適切な予測式を選択する必要があり、その 2 つの予測式は誤差 20 %もしくは 30 %以内で実験値とよく一致することを明らかにした。

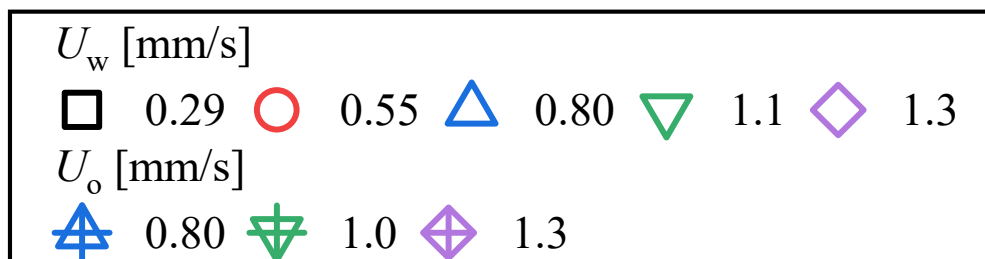
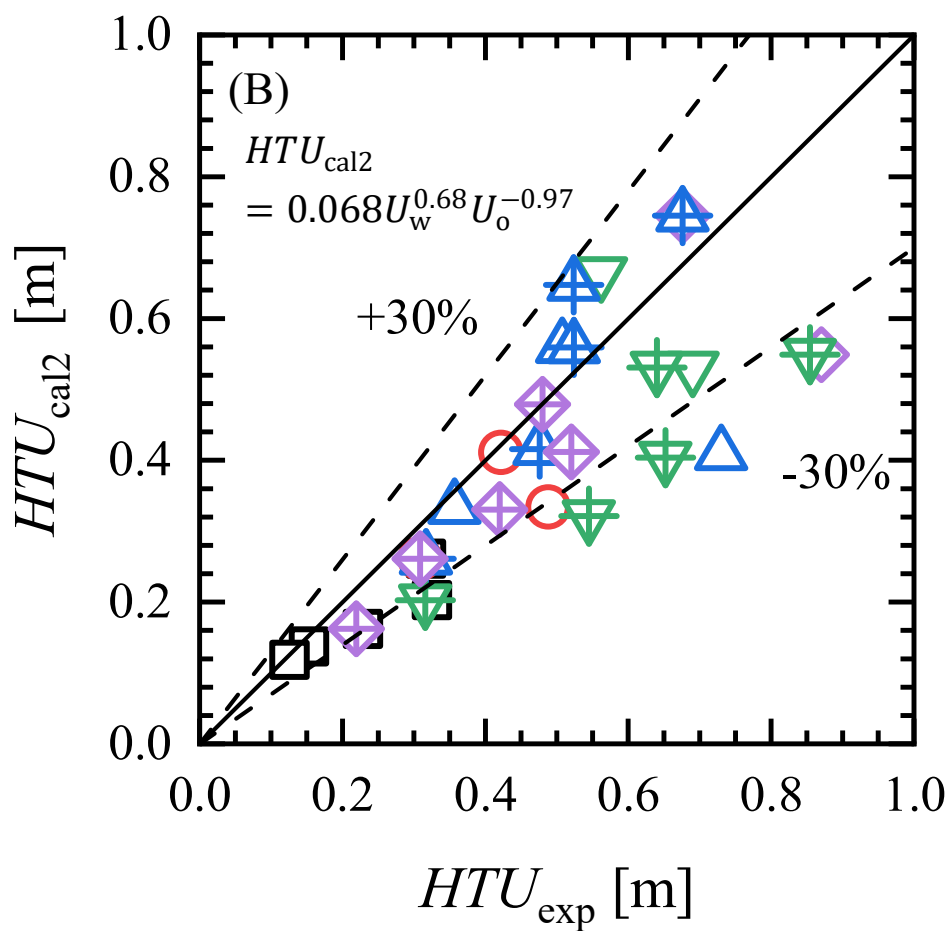




Figs. 4 – 3  $HTU$  の流速依存性 (A)水相流速 (B)油相流速



Figs. 4-4  $HTU$  の予測式 (A)最小 2 乗法によるフィッティング



Figs. 4-4  $HTU$  の予測式 (B)  $K_w a$  の予測式から導出

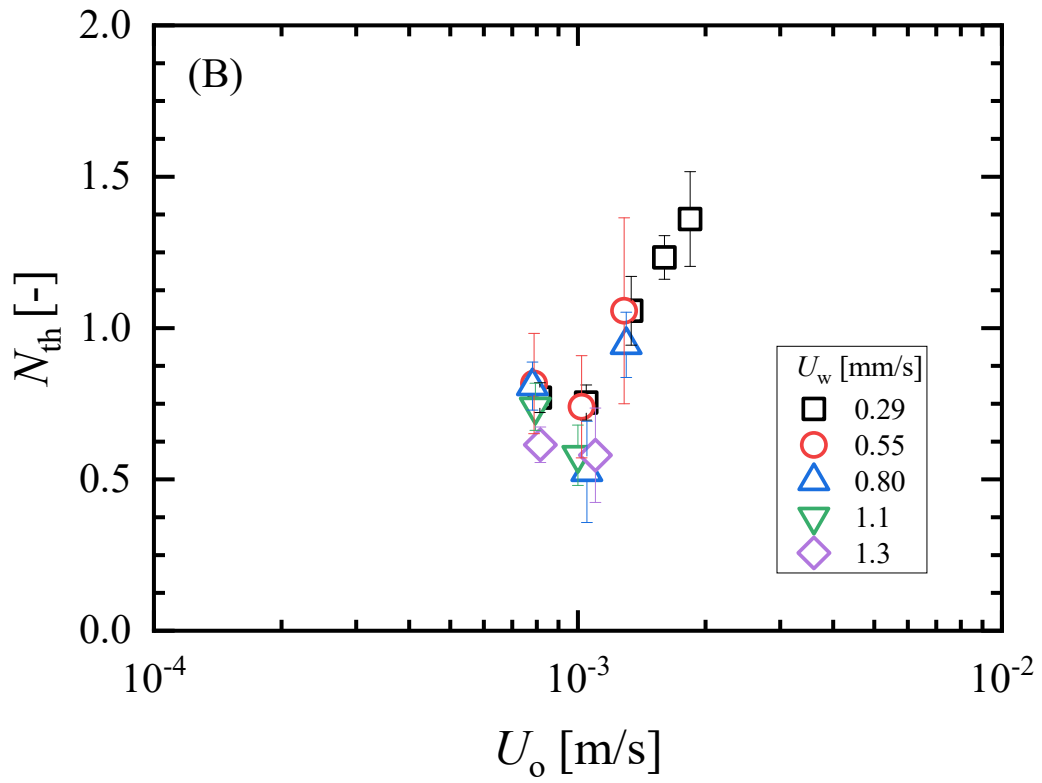
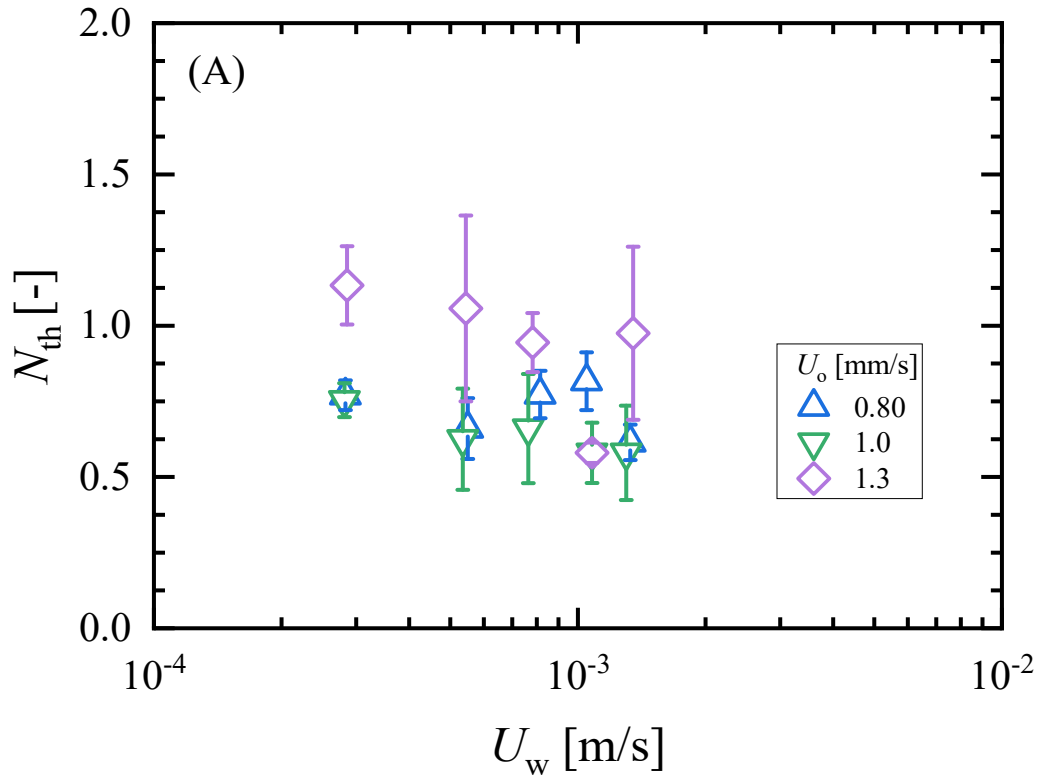
#### 4.4.2 理論段数, $N_{th}$ の決定

Figs. 4 – 5 (A)と(B)に、水相または油相流速に対する  $N_{th}$  の変化を示す。 $N_{th}$  の定義から容易に予想されるように、2つのプロットにおける  $N_{th}$  の傾向は、Figs. 4 – 3 (A)と(B)の液流速に対する  $HTU$  の傾向とは反対である。水相流速の増加に伴い  $N_{th}$  は緩やかに減少し、油相流速の増加に伴い  $N_{th}$  は増加した。Fig. 4 – 5 (B)では、Fig. 4 – 3 (B)と同様に油相流速が 1 mm/s を境にして油相流速に対する依存性の変化が見られた。

エマルションフロー塔の抽出性能を  $N_{th}$  でも予測するために、Eq. 4 – 7 のように流速の指数則でフィッティングした結果、Eq. 4 – 9 を得た。

$$N_{th\,cal} = 1.5U_w^{-0.25}U_o^{0.36} \quad (4-9)$$

理論段数の計算値は油相流速に強く依存することがわかった。Eq. 4 – 9 の計算値を実験値と比較した結果を Fig. 4 – 6 に示す。計算値は実験値に対して誤差 20 %以内の範囲で一致した。高い抽出性能を示す高  $N_{th}$  付近の計算値は実験値とよく一致したが、低  $N_{th}$  付近の計算値は実験値と誤差が大きかった。Eq. 4 – 8 の計算値の精度と油相流速との関係性でも同様であることから、エマルションフロー塔の高い抽出性能には、相流速の運転条件が強く影響することがわかった。



Figs. 4 – 5  $N_{th}$  の比較 (A)水相流速 (B)油相流速

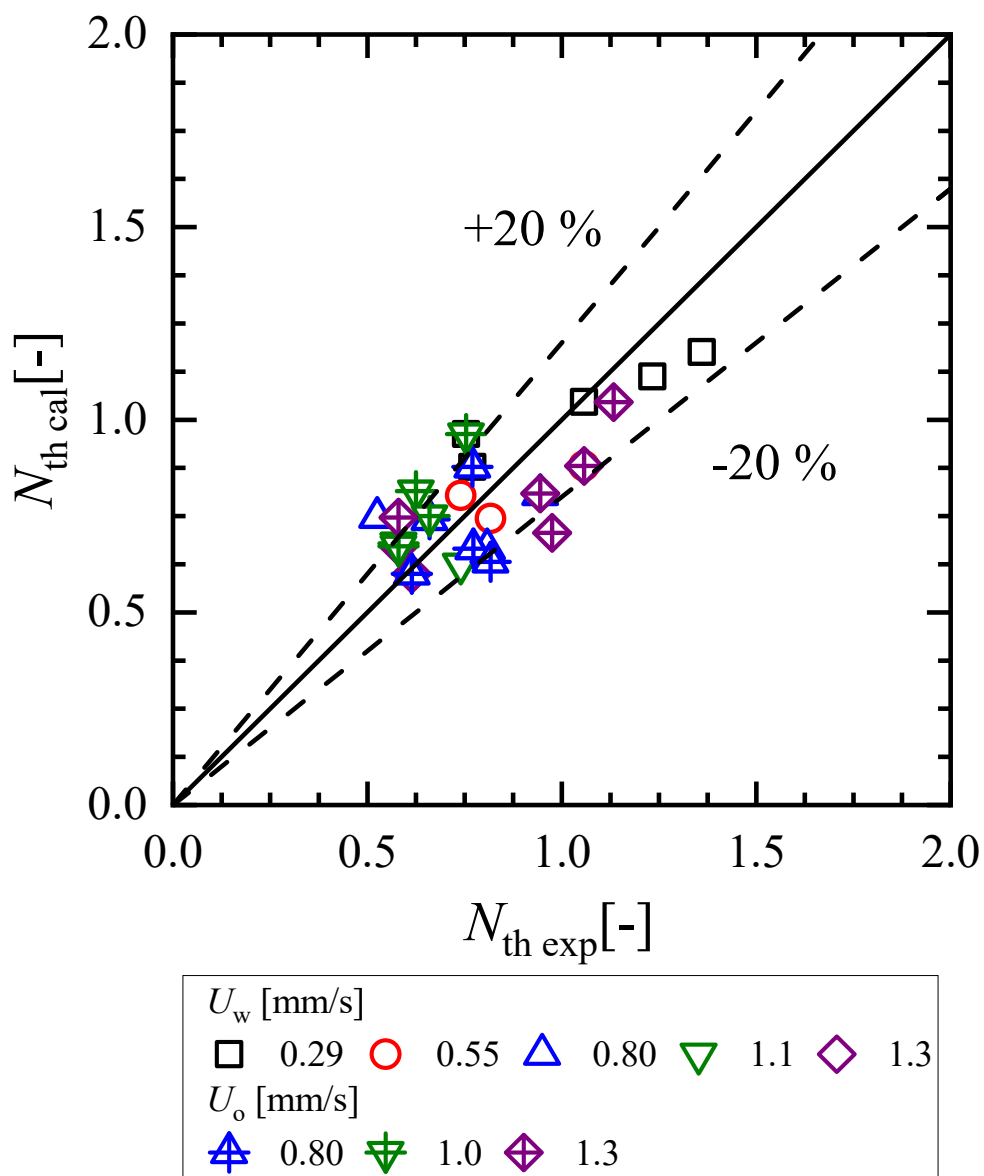


Fig. 4-6  $N_{th}$  の予測値と実験値との比較

### 4.4.3 抽出装置の間での $HTU$ の比較

本節では、エマルションフロー塔の抽出性能について、他の抽出装置と比較した。この比較によって、抽出装置の利点や課題点の特徴を抽出性能に関連付けることと、抽出装置の設計指針を提案することができる。

Table 4-1(A)に示す抽出装置は、水相と油相の混合を促進するために機械的な攪拌機構または液体振動の機構を備えている<sup>4-11</sup>。激しい混合は液を強く剪断して液滴形成を促進させ、その結果として分散相中の液滴径分布の分布幅が大きくなる。特に、微細な液滴が形成されれば、物質移動のための比界面積が反比例に近い割合で増加するため、混合操作は物質移動量の向上に寄与する。しかし、液滴径が小さくなると液滴の安定性は高くなるため、抽出終了後の 2 液の相分離に時間を要してしまう。Table 4-1(A)に示す研究者らは、この物質移動速度の向上を目指した液滴の微細化と、相分離性を向上させる滴の合一機構の追加あるいは改良によって、高い相分離速度を維持しながら高い抽出性能を実現している。それぞれの装置について、装置の特徴と  $HTU$  の値について述べる。

工業用抽出装置として良く使用されるものの 1 つは Kühni 塔である。Kühni 塔は複数のインペラーを備えた回転軸が塔内に設置しており、各段は塔内壁に固定されたドーナツリングで仕切られている。Mansur ら<sup>4</sup>は、4 段の Kühni カラムを用いて亜鉛を移動物質として物質移動特性を調査した。彼らは、 $HTU$  は化学反応の有無に影響されることを報告している。反応速度が小さい系では  $HTU$  の値は約 3 m であるのに対し、単純な物理的抽出系では  $HTU$  は約 0.5 m であったと報告している。

Scheibel 塔は、塔内部のバッフル間で回転するタービンインペラーを有することを特徴としている。Miller と Eastburn<sup>5</sup>は、金属製のワイヤーメッシュを仕込んだ改良型 Scheibel 塔を研究した。この装置の  $HTU$  値は 0.3 m と小さく、高い抽出性能を示している。有機溶媒に濡れやすい金属製のワイヤーメッシュによって液滴合一が促進するため、液滴径を微細にして油水界面積を増加させたまま安定して運転できることを報告している。

Takahashi ら<sup>6</sup>は、独特な構造を持つミキサーセトラータの  $HTU$  値が極めて小さいことを報告している。ミキサーセトラータとは、ミキサーセトラータを縦に積み上げた構造をした塔型の抽出装置である。ミキサー内の攪拌は、単一の回転棒に複数のリフタータービン攪拌翼を取り付けたものによって行われる。ミキサ

一部の上部にセトラー部を設置し、リフタータービン翼の回転で発生された吸引力でミキサー部の混合物をセトラーに導き、専用に開発したメッシュ合一器によりほぼ完全な相分離を実現している。この構造によって分散相の合一速度が大幅に促進されるため、他の回転式抽出機よりも強力な混合が可能である。また、強い攪拌による滴の微細化によって  $K_{\text{wa}}$  値が大きくなるため、 $HTU$  値は非常に低く抽出性能が高い。この塔の課題は合一器の内部構造が複雑で安定運転が可能な操作条件が狭いことが挙げられる。

比較的小さな  $HTU$  値は、パルス多孔板塔<sup>7,9</sup>、Karr 塔<sup>8</sup>、パルスシーブトレイ塔<sup>10</sup>、充填物を塔内に導入したパルスシーブトレイ塔<sup>11</sup>などのパルス型抽出装置を用いて得られることが報告された。Baird ら<sup>9</sup>は、物理抽出系と化学的抽出系の両方でパルス型抽出装置を用いた  $HTU$  の研究を行った。また、 $HTU$  に対する物質移動方向の影響についても、同じ抽出液系で検討した。その結果、多孔板を横切るパルス状の流れによって引き起こされる強い剪断により、物質移動が著しく促進され、結果として低い  $HTU$  が得られた。その一方で、相分離の速度が遅くなると、合一しにくい微細な液滴が形成されることがわかった。このような遅い相分離下では、塔のフラッディングを防止するために、水相及び油相の供給流速を小さい値に制限せざるを得ない。Yi ら<sup>11</sup>は、高い攪拌強度を維持しながら相分離を改善するために、濡れ性の異なる充填物をパルス多孔板塔に導入して問題解決を図っている。

以上のように、攪拌機構を有する抽出装置は総じて攪拌によって微細化した液滴を、どのようにして安定に素早く合一させるかに焦点を置いて装置開発が行われている。合一促進機構として金属メッシュや充填剤といった液の素材への濡れ性を利用しているものが多い。しかし、メッシュや充填物を塔内に仕込むための装置スペースを設ける必要があり、また合一器内を通過する液の圧力損失の増大による液流路の閉塞を解消しなければならず、安定運転が可能な液流速範囲を制限してしまう。その結果、装置構造が複雑になる。このような攪拌機構を有する抽出装置に対して、スプレー塔や充填塔などの攪拌を伴わない抽出装置群がある。

Table 4-1(B)に、エマルションフロー塔を含む攪拌機構をもたない抽出装置<sup>12-15</sup>の  $HTU$  値を示す。これらの  $HTU$  値は、Table 4-1(A)に見られる値よりも比較的大きい値であった。Table 4-1(B)に示した装置で共通する特徴は、液滴径と滴



径分布である。混合機構を持たないシンプルな塔構造では、混合機構を備えた抽出装置に比べて液滴径が大きく、滴径分布の幅が狭くなっている。そのため2液間の比界面積が小さく  $K_{wa}$  値は低くなる傾向がある。以下に代表的な装置としてスプレー塔と充填塔について考察する。

充填塔は適切な充填物を仕込むことで、様々な抽出系に適用できる特徴がある。充填塔の利点は、塔構造が単純であること、多目的な用途への汎用性があること、処理量が多いことが挙げられる。Millen と Murphy<sup>12</sup> が報告した結果に見られるように、同じ抽出液系内でも充填物の変更により  $HTU$  値に大きな差が見られる。比較的大きな界面積を持つ金属メッシュ充填物, Multifil は、物質移動を促進させ、高い抽出性能を示した。しかし、物質移動速度が向上した一方で、液の流れの自由度が減ることで圧力損失が増大したと思われ、安定に運転できる流速域が狭くなって処理量が低下している。

スプレー塔は、抽出装置の中で最もシンプルな構造で、逆抽出工程や吸収塔などの低理論段数で行われる操作によく使用される。従来のスプレー塔はフラッシング（相分離が十分に達成されず、相分離部から分散滴を含む液が溢れること）を防ぐために、ミリオーダーの比較的大きな液滴をバルク液中に分散させたり、相分離に十分な量の空間とバルク液を設けたりして運転される。これらのスプレー塔の代表的な  $HTU$  値は Millen と Murphy<sup>12</sup> が報告している。この値は最小でも数メートルである。 $HTU$  を改善する試みは行われており、Pawar ら<sup>13</sup> は、分散相の液滴を合一させるための大きな空間を設けた。これによってフラッシングが起きる流速を緩和できるため、より高い流速で分散相を供給でき  $HTU$  の顕著な低下を実現した。Hayakawa と Shigeta<sup>15</sup> は、気泡を含む油滴を作るために油相分散器を設計することを提案している。これは、油相と水相間の見掛けの密度差を大きくして両液間のスリップ速度（相対速度）を向上させることを目指している。その結果、小さい油滴を用いて高い流速で安定に運転でき、 $HTU$  値は 0.06 m を達成した。

上記の抽出装置と比較して、エマルションフロー塔はシンプルな構造でありながら、一般的な充填塔やスプレー塔よりも優れた  $HTU$  値を有していることがわかった。エマルションフロー塔は、スプレー塔の一種と考えることができ、スプレー塔の連続相側の液も分散させて液滴として供給する手法でもあり、スプレー塔の相分離部に蓄積する液滴がエマルションフロー塔のエマルション相に

相当する。エマルションフロー塔では、ミリサイズの液滴を生成する分散器を使用し、滴径分布の狭い液滴を生成することで低い  $HTU$  値を達成した。充填物を設置することなく、広い液速範囲で安定した向流運転を実現しており、構造も単純であるため、スケールアップの可能性も高い。実際に、レアアース回収のための実証プラントでは、塔径 20 cm、塔高さ 1~2 m 規模のエマルションフロー塔を用いてネオジム磁石廃品の酸浸出液からの金属抽出が行われ、300 kg/h の処理流量で安定に操作された<sup>16</sup>。また、別の実証プラントでは、光学レンズ廃材の酸浸出液からの金属抽出が行われ、塔径 1 m、塔高 2 m 規模の装置を使って 1500 kg/h の処理流量で安定して運転できることを実証している<sup>16</sup>。

攪拌を伴わない装置は相分離性が比較的高いが、界面積が小さいため抽出性能は小さくなる傾向にある。そのような中でエマルションフロー塔は、2 液を滴として向流接触させてエマルション相を形成させることで抽出性能を高め、シンプルな装置でありながら相分離が速く、安定に運転できることが最大の特徴であると言える。

Table 4 – 1(A) *HTU* 値の比較 (攪拌機構がある抽出装置)

塔の種類	文献	$D \times H$ [mm]	液系 (分散相(c) / 溶質 / 連続相(d))	抽出方向	<i>HTU</i> [m]
Kühni 塔	Mansur <i>et al.</i> <sup>4</sup> (2003)	150 × 480	<i>n</i> -Heptane (D2EHPA) / Zn <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sol.	$c \rightarrow d$	3
Scheibel 塔	Miller and Eastburn <sup>5</sup> (1970)	25 × 480	Isobutanol (water-sat.) / Isobutanol / Water	$c \rightarrow d$	0.32 - 4.8
				$d \rightarrow c$	0.31 - 0.73
ミキサー セトラータ	Takahashi <i>et al.</i> <sup>6</sup> (1993)	60 × 270	<i>n</i> -Heptane / Iodine / KI sol.	$c \rightarrow d$	0.033 - 0.10
パルス多孔板塔	Murty and Rao <sup>7</sup> (1968)	122 × 1400	MIBK / Butyric acid / Water	$d \rightarrow c$	0.30 - 2.3
Karr 塔	Sharma and Baird <sup>8</sup> (1978)	50 × 2550	Kerosene (D2EHPA <sup>*a</sup> ) / Cu <sup>2+</sup> / CuSO <sub>4</sub> sol.	$c \rightarrow d$	0.25 - 2.0
			Kerosene / Acetic acid / Water	$c \rightarrow d$	0.25 - 2.4
			Kerosene / Butyric acid / Water	$d \rightarrow c$	0.13 - 0.35
パルス多孔板塔	Baird <i>et al.</i> <sup>9</sup> (1992)	50 × 1000	Kerosene / Benzoic acid / Water	$c \rightarrow d$	0.10 - 0.32
				$d \rightarrow c$	0.15 - 0.28
			Kerosene (TBP) / Benzoic acid / Water	$d \rightarrow c$	0.07 - 0.08
			Kerosene / Phenol / Water	$c \rightarrow d$	0.27 - 0.53
パルスシーブ トレイ塔	Luo <i>et al.</i> <sup>10</sup> (1998)	150 × 2000	Kerosene (TBP) / HNO <sub>3</sub> / Water	$c \rightarrow d$	0.20 - 1.3
パルスシーブ トレイ塔 (充填物あり)	Yi <i>et al.</i> <sup>11</sup> (2017)	72.5 × 1000	Shellsol2046 (TBP) / Acetic acid / Water	$c \rightarrow d$	0.30 - 2.4 (only plate)
					0.14 - 1.8 (plate + packing)

Table 4 – 1(B) *HTU* 値の比較 (攪拌機構がない抽出装置)

塔の種類	文献	$D \times H$ [mm]	液系 (分散相(c) / 溶質 / 連続相(d))	抽出方向	<i>HTU</i> [m]
エマルション フロー塔	This work	$30 \times 300$	<i>n</i> -Heptane / Iodine / KI sol.	$c \rightarrow d$	0.15 - 0.78
充填塔	Han and Hong <sup>14</sup> (1998)	$50 \times 1000$	1-Chlorobutane (TOA) / Lactic acid / Water	$c \rightarrow d$	0.44 - 0.96 (Raschig ring)
充填塔	Millen and Murphy <sup>12</sup> (1993)	$57 \times 1920$	Kerosene / Nicotine / Tobacco juice	$c \rightarrow d$	1.9 - 5.1 (Raschig ring)
					1.8 - 2.9 (Multifil)
			<i>n</i> -Hexane / Nicotine / Tobacco juice		1.0 - 2.6 (Raschig ring)
					0.7 - 0.9 (Multifil)
スプレー塔			Kerosene / Nicotine / Tobacco juice		5.5 - 10.1
			<i>n</i> -Hexane / Nicotine / Tobacco juice		3.0 - 5.5
スプレー塔	Pawar <i>et al.</i> <sup>13</sup> (1997)	$50 \times 500$	PEG-buffer / AMG / Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> -buffer	$d \rightarrow c$	0.5
				$c \rightarrow d$	0.3 - 1
スプレー塔	Hayakawa and Shigeta <sup>15</sup> (1974)	$42 \times 1000$	Toluene + Air <sup>*b</sup> / Acetic acid / Water	$c \rightarrow d$	0.06 - 0.40

a. アンモニウム塩の D2EHPA を使用。 b. 気泡を含んだトルエンを使用。

## 4.5 結言 第4章のまとめ

第4章では、エマルションフロー塔でヨウ素抽出を行った場合の抽出性能を  $HTU$  と  $N_{th}$  を用いて評価した。 $HTU$  及び  $N_{th}$  はいずれも水相及び油相の流速に依存した。 $HTU$  と  $N_{th}$  を運転条件から予測する式を提案した。

エマルションフロー塔の  $HTU$  値を、攪拌の有無により分けた様々な塔型抽出装置と比較した。その結果、エマルションフロー塔の性能は、スプレー塔や充填塔のような攪拌を伴わない抽出装置のトップレベルと、攪拌を伴う抽出装置のミドルレンジとの間であることがわかった。エマルションフロー塔の最大の利点は、ミリサイズの液滴を均一に供給することで比較的な大きな界面積を得て抽出速度を高めつつ、シンプルな塔構造で相分離を迅速に行えるため、安定した向流操作を実現できることである<sup>17</sup>。

## 第4章の参考文献

1. Hirayama. M, Goshima. T, Mizuta. K, Nii. S. Axial Mixing in Emulsion-flow Column under Iodine Extraction. *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.* 2020;in press.
2. Chilton TH, Colburn AP. Distillation and Absorption in Packed Columns A Convenient Design and Correlation Method. *Ind. Eng. Chem.* 1935;27(3):255-260.
3. Rousseau RW. Handbook of Separation Process Technology. 1987.
4. Mansur MB, Slater MJ, Biscaia Jr EC. Reactive Extraction of Zinc Sulfate with Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid in A Short Kühni Column Used in Batch Mode. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003;42(17):4068-4076.
5. Miller JW, Eastburn FJ. Individual Film Resistances in Liquid Extraction in A 1 - Inch ID York-Scheibel Column. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1970;9(4):601-604.
6. Takahashi K, Nil S, Nakanishi K, Takeuchi H. Stage Efficiency of Mixer-Settler Extraction Column. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1993;26(6):715-719.
7. Murty RK, Rao CV. Perforated-plate Liquid-Liquid Extraction Towers: Effect of Plate Spacing in The Methyl Isobutyl Ketone—Butyric Acid—Water System. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 1968;7(2):166-172.
8. Sharma RN, Baird MHI. Solvent Extraction of Copper in A Reciprocating Plate Column. *Can. J. Chem. Eng.* 1978;56(3):310-315.

9. Baird MHI, Rao NVR, Vijayan S. Axial Mixing and Mass Transfer in A Vibrating Perforated Plate Extraction Column. *Can. J. Chem. Eng.* 1992;70(1):69-76.
10. Luo G, Li H, Fei W, Wang J. A Simplified Correlation of Mass Transfer in A Pulsed Sieve Plate Extraction Column. *Chem. Eng. Technol.* 1998;21(10):823-827.
11. Yi H, Wang Y, Smith KH, Fei W, Stevens GW. Axial Dispersion and Mass Transfer of A Pulsed Solvent Extraction Column with Novel Ceramic Internals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017;56(11):3049-3058.
12. Millen DLC, Murphy WR. Countercurrent Extraction of Nicotine from Tobacco Juice. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993;32(12):3056-3060.
13. Pawar PA, Parasu Veera V, Sawant SB, Joshi JB. Enzyme Mass Transfer Coefficient in Aqueous Two-Phase Systems: Modified Spray Extraction Columns. *Can. J. Chem. Eng.* 1997;75(4):751-758.
14. Han DH, Hong WH. Reactive Extraction of Lactic Acid in A Packed Column. *Korean J. Chem. Eng.* 1998;15(3):324-329.
15. Hayakawa T, Shigeta M. Correlation of H.T.U. for The Extraction from Two-phase Droplets. *J. Chem. Eng. Jpn.* 1974;6(6):545-547.
16. Naganawa H. New Liquid-Liquid Extraction Apparatus, "Emulsion-flow" Extractor. *Bunseki Kagaku (in Jpn.)*. 2017;66(11):797-808.
17. Hirayama. M, Goshima. T, Mizuta. K, Nii. S. Evaluation of Mass-transfer Performance of Emulsion-flow Column with Height of Transfer Unit (HTU) and Number of Theoretical Plates, and Comparison of HTU with Column-type Extractors. *Anal. Sci.* 2021;in press.

## 第5章 エマルションフロー塔の設計手法の確立に向けた課題

これまでの議論で、エマルションフロー塔の合理的な設計に向けて、物質移動速度や混合状態、抽出性能について報告してきた。しかし、SDGs を実現するためには、不十分な点も多い。例えばカーボンニュートラルのような CO<sub>2</sub> 排出量を考えれば、従来のミキサーセトラの開発指針のような大型ユニットを大量に製作して連結させる方法は、装置製作の段階でたくさんの CO<sub>2</sub> を排出することにつながる。特に日本の電力の 8 割近くを火力発電によって賄っているため、SDGs の実現と逆行する。そのため、可能な限り規模が小さい装置サイズで運用することを念頭にして、設計法を提案する必要がある。エマルションフロー塔は小型装置でありながら十分高い抽出性能を有するため、この利点を伸ばすためにも、エマルションフロー塔の特徴を論理的に理解する必要がある。以下に、エマルションフロー塔の設計法をより詳しく明らかにするために、エマルションフロー塔の未解明な課題を示す。

### 5.1 エマルション相内の流動状態

第 2, 3 章で論じたように抽出性能は塔内の混合状態に強く影響される。本研究では塔径が 28 mm の抽出装置を用いたが、エマルションフローの実装には、この規模で処理し得る原料の量は限られており、処理量の増大すなわちスケールアップが求められる。実際に工場で稼働しているエマルションフロー装置は塔径が 1 m 高さは 2 m を超えており、実験室レベルの小型塔を実機レベルの大型塔での流動状態の相似性は未解明である。さらに、小型塔においても、目視で観察されるエマルション相の流動は液面近くのものだけであり、相内部で液滴がどのように運動しているか十分にわかっていない。

そこで、6 cm(幅)×2 cm(奥)×30 cm(高)の矩形型エマルションフロー装置を製作し、塔内の混合状態を調査した。水相と油相の流れを可視化するためのトレーサーとして顔料を仕込んで、エマルション相内の流れをビデオカメラで録画した。動画を本研究室で開発された画像処理ソフト、BlueSky を用いて、輝度値の変化から装置内の流動状態を数値化した。その結果、塔径に相当する横

幅が長い装置では、横方向で液の流れが部分的に不均一になり、局所的に弱い混合が観察された。このような局所的な混合は、本報告で用いた塔径 28 mm 塔でも生じている可能性があり、このような局所混合は第 2 章で報告した総括物質移動容量係数が水相または油相の高流速域でばらつく原因の一つであるかもしれない。化学装置のスケールアップに際して、内部の流動状態の変化による性能に及ぼす影響は大きいことが多く見られることから、エマルションフロー塔においても装置スケールの変化がエマルション相内部の流動状態に与える影響を精査すべきである。

## 5.2 エマルション相の設計方針に及ぼす液滴と

### その合一の影響

エマルションフロー塔において、エマルション相は物質移動の場であると同時に液滴合一の場であると述べた。本研究では主に物質移動特性に着目して特徴を明らかにしたが、もうひとつの重要な機能である液滴合一の促進についての研究課題が残されている。液滴が積み重なった堆積物を形成する、という点においてエマルション相は、代表的な抽出装置であるミキサーセトラーにおいて、特にセトラー部で堆積するエマルション相と相似である。ミキサーセトラーの設計では、分散滴の堆積物（ミキサーセトラーの分野では分散帯や分散相と呼ばれる）として扱われている<sup>1,2</sup>。セトラー設計に関する研究は古く、1950 年代から主に原子力分野で精力的に研究され、経験則に基づく設計手法<sup>3,4</sup>と理論に基づく設計手法<sup>5</sup>が提案されている。多くの場合は、Eq. 5-1 に示すような実験式が提案され、流量条件や物性値が分散帯の高さに与える影響が調査された<sup>6,7</sup>。

$$H = C \left( Q/A \right)^y \quad (5-1)$$

$H, Q, A$  はそれぞれ分散帯高さ、セトラー部に流入する分散帯流量、流入部の断面積を示し、 $C, y$  はそれぞれ定数である。特に  $y$  は経験的に  $0.5 < y < 3$  の範囲で変化することが Rommel と Blass によって報告されている<sup>8</sup>。また、物質移動が生じる場合は物質移動がない場合に比べて誤差が大きくなることもわかっている。Barrea と Mizrahi は、この式を出発点として攪拌強度を変えてセトラ



一に導かれる液滴の径分布やホールドアップを変化させることで、液滴の状態が $y$ に与える影響を考察している<sup>9</sup>。ここで、第2章で報告したエマルション相高さの流速依存性を示す実験式 (Eq. 2-6) と、Eq. 5-1 と類似性は非常に興味深い。

一方で、モデルによる分散帯挙動の表現も、報告数は少ないものの着実に行われている。Hartland ら<sup>10</sup>は縦置き型のセトラーに蓄積する分散帯の状態を考えており、この状態はエマルションフロー塔で水滴を塔上部から供給しない場合と等しい。著者らは分散帯に流出入する分散滴の個数に関する収支と液の組成に関する収支を考えてモデル式を提案した。この式を得るにあたり、液滴径やホールドアップ（油水体積比）の変化率を示す実験パラメータを導入することで、分散帯内の状態を論理的に説明することに成功している。この実験パラメータは液滴の合一しやすさの指標であり、彼らのモデルは分散帯内の液滴径やホールドアップの影響を簡潔に説明しているので分散帯での液滴合一の理解が大きく進んだと言える。

このように、Eq. 5-1 のような実験式を用いたセトラーの特徴付けの方法と、Hartland らのモデルによる分散帯内の流動状態を表す手法をエマルションフロー塔の設計に適用すれば、巨視的な観点と微視的な観点の両方からエマルション相内の流動状態をより深く明らかにできる。これが達成されれば、液滴径がエマルション相の状態に与える影響や、相分離速度に与える影響を定量的に説明が可能になり、より精密なエマルション相や塔高さの設計が期待される。

## 第5章の参考文献

1. Ryon AD, Daley FL, Lowrie RS. Scale-up of Mixer-settlers. *Chem. Eng. Prog.* 1959;55(10):70-75.
2. Barnea E, Mizrahi J. Separate Mechanisms of Liquid-Liquid Dispersions in A Deep Layer Gravity Settler: PART III Hindered Settling and Drop-to-Drop Coalescing in The Dispersion Band. *Trans.Inst.Chem.Eng.* 1975;53(2):75-82.
3. Hanson C. *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*. 1971.

4. Vieler AMS, Glasser D, Bryson AW. The Relationship Between Batch and Continuous Phase - Disengagement. *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference*. 1977;1:399-405.
5. Jeelani SAK, Hartland S. Variation of Drop Size and Hold-up in A Dense-packed Dispersion. *Chem. Eng. Proc.* 1986;20(5):271-276.
6. Gondo S, Kusunoki K. A New Look at Gravity Settlers. *Hydrocarbon Processing*. 1969:209-210.
7. Davies GA, Smith DV. Coalescence in Droplet Dispersions. *Can. J. Chem. Eng.* 1970;48:628-637.
8. Rommel W, Blass E. Hydrodynamic Modeling of Droplet Coalescence at Liquid-Liquid Interfaces. *Sep. Sci. Technol.* 1992;27(2):129-159.
9. Barrea E, Mizrahi J. Separation Mechanism of Liquid-Liquid Dispersions in A Deep-Laye Gravity Settler: Part IV. *Trans.Inst.Chem.Eng.* 1975;53(2):83-92.
10. Jeelani SAK, Hartland S. Prediction of Steady State Dispersion Height from Batch Settling Data. *AIChE J.* 1985;31(5):711-720.

## 第 6 章 総論

本論文では、環境負荷が小さく高性能な分離装置である、液液抽出装置「エマルションフロー塔」を合理的に設計するための開発指針を提案するために、ヨウ素抽出をモデルとした抽出実験を第 2 章から第 4 章まで行い、以下の結論を得た。

第 1 章では、液-液抽出装置の歴史的背景からエマルションフロー塔の特徴を述べるとともに、本研究の目的を示した。エマルションフロー塔は塔内部のエマルション滴の層を分離場として向流操作を行うことが特徴で、従来の塔型液-液抽出装置よりも大幅に安定な向流操作を小さい液滴径で実現できる。また、広く工業的に用いられる液-液抽出装置であるミキサーセトラーでは実現できなかった密閉化と所要床面積の低減に成功し、溶媒の揮発ロスを抑えて環境負荷を低減している。これまで経験的に行われてきた装置設計を合理的に行うための指針として、本研究では液滴層高さ、総括物質移動容量係数、混合の強度、移動単位高さ及び理論段数を操作条件と相関付けた。さらに、この塔の性能を従来から報告されている多くの抽出塔と比較するためのマップを作成して優れる点を明確に示した。

第 2 章ではエマルションフロー塔の特徴である液滴層に着目し、定常状態に達した後の層高さと、ヨウ素を水相から  $n$ -ヘプタン相へ抽出する実験から決定された総括物質移動容量係数を、操作条件である水相流速と油相流速で特徴付け、相関式を得た。この成果により、分離性能と操作条件との間の定量的な関係が初めて明らかになり、要求される性能を達成するための条件決定が可能となった。

第 3 章は、エマルションフロー塔内での混合の強さを定量化するとともに、現在幅広く利用されている抽出装置である各種スプレー塔と充填塔との比較を行った。混合強度の指標として無次元数のペクレ数を選択し、この値をインパルス応答実験から決定し、既報の多数のスプレー塔と充填塔のペクレ数とともにレイノルズ数に対してプロットした。本装置の混合強度が、一般的に混合が弱いとされる充填塔と混合が強いとされるスプレーの中間にあることがわかり、液滴層という独特な分離場での混合の強さを定量的に評価した。

第 4 章は、抽出装置の分離性能の指標として広く用いられている移動単位高

さ( $HTU$ )と理論段数( $N_{th}$ )について、産業応用や研究報告されている抽出装置とエマルションフロー塔を比較することで、分離性能と装置構造、安定運転の難易さの観点で特徴付けを行った。 $HTU$  及び  $N_{th}$  の値を第 2, 3 章で示す研究成果から決定し、それらの値を水相および油相流速で相関した。 $HTU$  値と  $N_{th}$  の値は互いに関係しており、 $HTU$  が小さいほど分離性能が高く  $N_{th}$  は大きい。小さい  $HTU$  値を有する既存装置の内部で強い攪拌が行われて微細滴が生成されるが、微細滴は安定な向流操作を妨げるので、滴を合一させる仕組みが必要で塔内構造が複雑になる。一方、スプレー塔のように攪拌を行わないものは、抽出性能は低いものの簡単な塔構造で運転が容易である。エマルションフロー塔はスプレー塔のようにシンプルな塔構造でありながら、抽出性能は攪拌型の装置に匹敵する性能を有している。これらの検討から、液-液抽出装置におけるエマルションフロー塔の特徴をより明確かつ定量的に表すことができた。

第 5 章では、さらなる精密な設計と現象理解を深めるためには、液滴の合一現象を制御することが課題であることを認識し、取り組むべき課題を明確に示した。

第 6 章では本研究の総括を行い、各種抽出装置の中でエマルションフロー塔の位置づけの明確化と合理的な設計を行うための指針を示した。

## 謝辞

会社を退職し、学生として一から博士後期課程での研究活動を進めるにあたり、徹頭徹尾親切丁寧なご指導を賜りました鹿児島大学理工学研究科 二井晋教授に深く感謝の意を表します。研究活動のみならず、社会人としての礼儀作法や人脈形成に至るまで、あらゆる面でお世話になりました。改めて厚く御礼申し上げます。