Taylor-Couette 流を伴う液々向流型遠心抽出装置の開発

Development of Liquid-liquid Countercurrent Centrifugal Extractor

with Taylor-Couette Flow

竹 下 健 二**

TAKESHITA Kenji

Abstract Extraction of metal ion was studied by a countercurrent centrifugal extractor, in which oil and water were flowed countercurrently through the narrow gap between a rotated inner rotor and a static outer cylinder. Oil (dodecane) was dispersed finely by increasing the rotating speed of the inner rotor and flowed up against the downflow of water. The small drops of dispersed oil were sucked down by Taylor vortices accumulated on the inner-cylinder surface. Stable belt-shaped structures of the oil phase were observed at even intervals on the surface of the inner rotor. The extraction of Zn(II) with di-2-ethylhexylphosphoric acid dissolved in dodecane was examined. The extraction of Zn was promoted by the increase of oil hold-up and the improvement of oil dispersion, which were observed by increasing the rotating speed of the inner rotor and the flow rates of oil and water. The number of theoretical stages was evaluated as about 3 stages under the conditions that the rotating speed and the flow rates of oil and water were given as 1200 rpm and 17 ml/min, respectively. The multistage extraction was achievable successfully by the proposed centrifugal extractor with Taylor-Couette flow.

Keywords: Centrifugal extractor, Liquid-liquid extraction, Countercurrent, Taylor-Couette flow, Theoretical stage, Axial mixing

1. はじめに

溶媒抽出法は混じり合わない2相間で溶質が2相間に分配される現象を利用した物質分離操作である。この分離技術は古くは鉱物からの有価金属回収に、最近では生体物質や合成薬剤の高度精製などに利用されており、効率的な分離を実現するために Fig.1 に示すように数々のタイプの抽出装置が開発されている[1]。最も汎用的に用いられる抽出装置は槽型のミキサーセトラであるが、この装置では油水攪拌と密度差による油水分相（重力式セトリング）を行うため、十分な分相を達成するためには装置の大型化が避けられない。更に高度分離を行うためには多段化が必要に

なるために分離システム設置に広大な面積を必要とする。一方、塔型抽出装置として一般的に用いられるパルスカラムは液々間の向流接触が可能で、高理論段数を伴う分離操作が期待できるが、油水間の接触効率が悪く、一般に高いカラム長が必要になる。これらの装置はいずれも大型で、効率的な分離が難しいものの、油水の流れが安定しており、大量に水処理ができることから、鉱石からの有価金属抽出や核燃料再処理の主工程など大型の抽出分離プロセスを必要とする化学プラントに実装されている。

それに対して生体物質や合成薬剤の高度精製などの新しい用途に対しては高速抽出・高純度

* 2010.8.27 受付

** 東京工業大学原子炉工学研究所 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1

TEL& FAX: (03) 5734-3845 E-mail: takeshita@nr.titech.ac.jp

Fig. 1 Classification of liquid-liquid extractors.

精製・少量生産が求められており、従来型の装置とは全く異なった特性が要求されている。これらの特性を達成するには従来の抽出装置に比べて油水分持量が低く、分散相の微粒化が可能で、かつ安定した油水分向流が可能な抽出装置の開発が望まれる。こうした要求に対して近年、マイクロリアクター[2]や新型遠心抽出器[3-5]の開発が行われてきた。マイクロリアクターでは微細な流路に油水を並流で流し抽出を行うことから油水の低保持量や高速抽出は達成できるものの、生産性が大変低く、生産量を稼ぐにはマイクロリアクターを直列に並べたカスケードを複数系統並列に並べるなどの工夫が必要がある。新型遠心抽出器は主に米国 Wisconsin 大学のグループが研究しており、内筒外筒を回転させることで円環部に油水分相を向流で流し、油相と水相の両方に Taylor 渦を発生させて物質移動を促進しようとした。アイデアは斬新であるが安定した油水分の流れが維持しにくく、抽出性能が変動しやすい欠点があり、研究開発は実験室段階で滞っている。

そこで著者らのグループでは二重円筒型の油水分向流遠心抽出装置 (Fig.2) の開発を進めている[6,7]。この抽出装置では、油水分の流れを制御して向流型管型反応器の特徴である高理論段分離(向流接触により多数の理論段を伴う高度分離を達成すること)を期待している。分離を効率的に行うためには、油水分間の物質移動速度を高める必要があり、油水分間の接触面積を高める

ためにある程度の乱流化は必要であるが、それと同時に装置の軸方向の混合効果を抑制しなければ高理論段は得られない。そこで、我々は、水相(連続相)の流れを制御するために、内筒回転に伴う流動不安定性によって発生する Taylor 渦列の利用を考えている。Taylor 渦列は旋回流の層流から乱流への遷移域で形成される特異な渦流であり、比較的広い回転数域で観察される。更に、有機相(分散相)の流れを制御するために、内筒表面の材質を選択して、内筒表面と有機相の間に弱い化学的相互作用を作用さ

Fig.2 Proposed counter-current centrifugal extractor.

せ、有機相を内筒表面に集積させやすくしている。Taylor 渦の吸い込み部に有機相を集めて内筒の回転に伴うせん断力によって、有機相を分散・微粒化できると考えている。このような安定した油水向流が達成されれば、従来にない小型・高性能で少量生産用に適した抽出装置が期待できる。

本稿では、液々向流型遠心抽出装置を使ったリン酸エステルへの亜鉛 (Zn) の連続抽出試験を中心に、操作条件と油水流動、Zn 抽出性能の関係についてこれまでの知見を述べ、高度分離プロセスへの本抽出装置の適用性について論議する。

2. 液々向流型遠心抽出装置による連続抽出試験

2.1 液々向流型遠心抽出装置

本研究で用いた液々向流型遠心抽出装置の概略図を Fig.2 に示す。本装置はテフロン製の内筒(外径 30 mm)とアクリル製の外筒(内径 40 mm)からなる二重円筒型構造であり、二円筒間には流路幅 5 mm、流路長さ 180 mm、流路体積 100 mL の隙間が存在する。装置には上部と下部に液の流入孔があり、装置下部の孔から有機相(分散相)を、装置上部の孔から水相(連続相)を隙間に流入させて油水を向流で流した。次いで内筒を回転させると、ある回転数以上では流動不安定性により流路内に図に示すような Taylor 渦列が形成された (Taylor-Couette 流)。また装置の上部から 2cm までは薄いステンレス製カバーで覆れており、上昇してきた有機相は水相から分離され、装置外に流出させた。流下してきた水相は装置下部の孔より流出させた。こうした運転でほとんど飛沫同伴のない安定な油水向流が達成できた。

2.2 D2EHPA/ドデカン溶液系による Zn 連続抽出試験

酸性有機リン抽出剤である Di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA)を含むドデカン溶液を有機相に、硝酸亜鉛($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)水溶液を水相に用い、水相と有機相を向流接触させて Zn の連続抽出試験を行った。D2EHPA は希土類元素、貴金属、遷移金属の抽出に一般的に使用される代表的な抽出剤である。ドデカンで希釈された D2EHPA への Zn の抽出過程はよく知られており、次式で表される[8]。

HR は D2EHPA を表しており、 $(\text{HR})_2$ は D2EHPA がドデカン溶液中で 2 量体を形成していることを意味している。式(1)の抽出反応に対する平衡定数 (K_{ex}) は次式で与えられる[8]。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{ZnR}_2(\text{HR})_{2(\text{org})}][\text{H}^+_{(\text{aq})}]^2}{[\text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})}][(\text{HR})_{2(\text{org})}]^2} = 0.73 \quad (25^\circ\text{C}) \quad (2)$$

水相には硝酸、硝酸ナトリウムを用いて pH2.5、イオン強度 0.02 に調整した 1mM 硝酸亜鉛水溶液を用いた。有機相にはドデカンで 10 mM に希釈した D2EHPA 溶液を用いた。水相と有機相を所定の流量で流し、内筒が所定の回転数(600～1500rpm)に達した時点を試験開始時刻とした。装置から流出する有機相と水相を適当な時間間隔でサンプリングした。分取された水相は純水で希釈され、希釈液中の Zn 濃度は ICP 発光分析装置(ICPE-9000、島津製作所)で測定された。また有機相は同体積の 0.5 M 硝酸溶液とバイアル瓶内で接触させ、有機相に抽出された Zn を硝酸溶液中に逆抽出させた。水相サンプルと同様、逆抽出液を純水で希釈し、希釈液中の Zn 濃度を ICP 発光分析装置で測定した。これらの測定結果から Zn 抽出率を算出した。

3. 試験結果

3.1 油水向流操作下における有機相の流動

装置内の流動状態を観察するために有機相を少量の赤色染料(Oil Red O)で着色し、有機相の流動を可視化した。Fig.3 に内筒回転数 800～1500rpm における有機相の可視化試験の結果を示す。図中には式 (3)、(4) で定義される水相の回転方向の Reynolds 数 Re_{rot} と軸方向の流れに対する Reynolds 数 Re_{th} の値を示した。

$$Re_{\text{rot}} = \frac{d\Omega R_i}{\nu} \quad (3)$$

$$Re_{\text{th}} = \frac{du}{\nu} \quad (4)$$

ここで d 、 Ω 、 R_i 、 ν 、 u はそれぞれ内筒・外筒間の隙間幅、内筒の角速度、内筒半径、動粘度、水相の軸方向速度を表している。800～1200rpm ($Re_{\text{rot}}=7040 \sim 10600$) において、規則的な有機

Fig.3 Visualization of oil flow in the rotating speed range of 800 to 1500rpm
(Volume flow rates of water and oil : $L_{aq} = L_{org} = 17\text{ml/min}$).

Fig.4 High-speed photographs of oil phase at 800 and 1500 rpm
(Volume flow rates of water and oil : $L_{aq} = L_{org} = 17\text{ml/min}$).

相の帯状構造が観察された。これは内筒の回転により水相に Taylor 渦列が発生しており、有機相が Taylor 渦間に蓄積され、更に内筒表面でその一部がせん断・微粒化されて帯状構造を形成したものである[7]。更に回転数を増加させて 1500rpm ($Re_{rot} = 13200$) になると有機相の帯状構造は崩壊し、装置内で様な油水エマルジョンが形成された。高速度カメラ(フォトロン製 FASTCAM SA1.1)を用いて 800rpm ($Re_{rot} = 7040$)と 1500rpm ($Re_{rot} = 13200$)において水相を浮上する有機相の油

滴径を観察した。Fig.4 には水相の軸方向流れの Reynolds 数 $Re_{th} = 62$ ($L_{aq} = 17\text{ml/min}$)における観察結果を示す。有機相(分散相)の流量は水相と同じ $L_{org} = 17\text{ml/min}$ とした。水相が Taylor-Couette 流れを形成している 800rpm では水相を浮上する有機相は比較的大きな油滴(平均液滴径 3.3 mm)を形成していたが、油水エマルジョンを形成する 1500rpm では、油滴は細かく微粒化し、平均液滴径は 0.26 mm であり、800rpm の油滴径の 1/10 以下であった。エマルジョン形成領域では有機相は

Fig.5 Evaluation of axial mixing of oil flow
(Volume flow rates of water and oil :

$$L_{aq}=L_{org}=17\text{ml/min}).$$

微粒化され、高い油水接触面積を有していることがわかった。

次いで、向流接触操作の評価において重要な軸方向の有機相の流れの特性を検討した。有機相にトレーサー物質（β-カロテン）をステップ上に添加して有機相出口でのトレーサーの流出濃度の時間変化を調べた（ステップ応答試験）。Fig.5には応答曲線を示す。縦軸はトレーサー物質の相対濃度であり、横軸は有機相の平均滞留時間で規格化した無次元時間である。内筒の回転数が低いほど応答曲線は立っており（ステップ状に近くなり）、軸方向の混合効果が小さいと評価される。ここで完全混合槽列モデル[9]

$$\frac{C}{C_0} = 1 - e^{-\frac{Nt}{Tr}} \sum_{n=1}^N \frac{(Nt/Tr)^{n-1}}{(n-1)!} \quad (5)$$

を使って、この応答曲線に対応する完全混合槽列数 N を評価した。ここで C 、 C_0 、 Tr はそれぞれ流出する有機相中のトレーサー濃度、有機相に加えられたトレーサー濃度、平均滞留時間を意味する。図中の曲線は式(5)の計算結果である。Taylor-Couette 流領域の 800rpm では完全混合槽数が 10 と大きく、軸方向の流れが栓流に近いが、内筒回転数の増加と共に完全混合槽列数が小さ

くなり、軸方向の混合効果が増加する。エマルジョン形成領域（1500rpm）では完全混合槽列数は 2 以下であり、有機相の軸方向の混合効果が大きく、完全混合に近い流れになっていることがわかる。

以上の結果から、Taylor-Couette 流領域では有機相は Taylor 渦間に帯状構造を形成し、帯状構造を上昇していくために有機相の軸方向の混合が抑制されているものと考えられる。それに対してエマルジョン形成域では有機相は微粒化し、効率的な油水接触が期待できるものの、流れの状態は完全混合に近い乱流であると思われる。遠心抽出装置のような管型反応器で異相間向流接触により高度分離を行うには、大きな異相間接触面積をもつ（有機相（分散相）の微粒化）と同時に、流動は軸方向の混合効果が小さい栓流に近いことが望ましい。高い理論段数を稼ぐには軸方向の混合は避ける必要があり、遠心抽出装置は Taylor-Couette 流領域で運転されるべきであろう。

3.2 Zn 連続抽出特性

Fig.6 には内筒回転数と Zn 抽出率の関係を示す。有機相と水相の体積流量(L_{org} 、 L_{aq})は 17ml/min で一定とし、内筒回転数は 800 から 1500rpm に変化させた。800rpm から 1400rpm までは Taylor-Couette 流れが維持され、内筒回転数の増加に従って Zn 抽出率は増加した。Zn 抽出率は 1300rpm で最大値であり、油水エマルジョンが形成される 1500rpm では Zn 抽出率がやや低下した。また同図には装置内の有機相の装置内保持量(ホールドアップ)と内筒回転数の関係を示す。Taylor-Couette 流領域 (1400rpm 以下) では内筒回転数の増加に従って有機相保持量が増加し、それに伴って Zn 抽出率が増加した。これは有機相の保持量の増加に伴う油水界面積の増加に起因するものと考えられる。液々抽出のような異相系反応の促進には有機相（分散相）の微粒化と装置内の有機相の保持量の増加が重要である。

それに対して、エマルジョン形成領域(1500rpm 以上)では有機相の保持量が更に増加しており、かつ前項の高速カメラで観察した有機相の油滴の大きさが Taylor-Couette 流領域 (1200rpm) の 1/10 以下と高分散化されている。それにも関わらず、Zn 抽出率は低下する傾向を示した。これは前節 (Fig.5) で解析されたようにエマルジョン領域では軸方向の流れは完全混合に近く、向流多

Fig.6 Effects of rotating speed of inner cylinder on Zn extraction and oil hold-up
(Volume flow rates of water and oil : $L_{aq} = L_{org} = 17 \text{ ml/min}$).

段抽出操作が難しいことが原因しているものと思われる。向流多段抽出を安定に行うためには、Taylor-Couette 流領域での操作が好ましいと言えよう。

これらの Zn 抽出試験結果に対して理論段数解析を行った。理論段数とは、Fig.7 に示すように向流型遠心装置の性能が何台の抽出平衡器（ミキサセトラ）を直列に置いたことに相当するかを意味しており、向流型遠心機の性能を評価するための有効な指標となる。ここで L_{aqj} 、 L_{orgj} 、 X_j 、 Y_j は j 段における水相流量、有機相流量、水相中の Zn モル分率、有機相の Zn モル分率を表す。各抽出平衡器では流出する水相と有機相の間には抽出平衡関係が成立していると仮定される。 n 段の抽出平衡器のカスケードに対する物質収支式は次のような連立方程式で表すことができる⁽¹⁰⁾。

$$\begin{bmatrix} Q_1 & R_1 & 0 & \cdots & \cdots \\ P_2 & Q_2 & R_2 & 0 & \cdots \\ 0 & P_3 & Q_3 & R_3 & 0 & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & 0 & P_{n-2} & Q_{n-2} & R_{n-2} & 0 \\ \cdots & \cdots & 0 & P_{n-1} & Q_{n-1} & R_{n-1} \\ \cdots & \cdots & 0 & P_n & Q_n & \cdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ \cdots \\ X_{n-2} \\ X_{n-1} \\ X_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \\ \cdots \\ S_{n-2} \\ S_{n-1} \\ S_n \end{bmatrix} \quad (6)$$

ここで行列要素 P_j 、 Q_j 、 R_j 、 S_j は以下のように与えられる。

$$P_j = -L_{aqj-1} \quad (7)$$

$$Q_j = L_{aqj} + L_{orgj} \frac{K_{ex} Y_{(HR)2j}^2}{X_{H^+j}^2} \quad (8)$$

$$R_j = L_{orgj+1} \frac{K_{ex} Y_{(HR)2j+1}^2}{X_{H^+j+1}^2} \quad (9)$$

$$S_1 = L_{aqin} X_{in} (j=1) \text{ and } S_j = 0 (2 \leq j \leq n) \quad (10)$$

式(6)の連立方程式の解は Newton-Raphson 法のような数値計算法で容易に解くことができる^[10]。Fig.6 に計算結果を示した。図中の点線は理論段数 1 段と 3 段における Zn 抽出率を表している。内筒回転数の増加に伴って理論段数が増加した。800rpm では 1.7 段、1300rpm では 3 段を越えている。以上の解析結果は、内筒回転数の高い Taylor-Couette 流領域で効率的な向流多段抽出が達成できることを示唆している。

4. おわりに

Taylor-Couette 流を利用した内筒回転型の新しい遠心抽出装置について最近の研究成果を紹介

Fig.7 Evaluation of theoretical stages for a countercurrent column.

した。この装置によって安定した液々向流操作が可能で、向流多段抽出を首尾よく達成することができた。本稿ではエマルジョン形成領域の利用についてあまり触れてこなかったが、この領域では一般に有機相を微粒化でき、高い抽出速度を達成できる反面、軸混合効果が大きく効率的な向流多段抽出が難しい。しかしながら最近、我々は乱流域で形成されたエマルジョンを Taylor-Couette 流領域で安定化させる高分子保護剤を発見しており、低回転数でのエマルジョン操作によって理論段数 10 段以上の超高度分離に成功している⁽¹¹⁾。この遠心抽出装置によって同位体分離などの精密分離への応用すらも可能になりつつある。これについてはまた別の機会に紹介しようと思う。有機相と水相、有機相と内筒の弱い化学的相互作用を駆使した混相流制御技術によって混相流利用の新しい扉が開かれようとしている。

Nomenclature

C	: concentration of tracer	[mol/m ³]
D	: axial dispersion coefficient	[m ² /s]
d	: gap width	[m]
K_{ex}	: extraction equilibrium constant	[-]
L	: volume flow rate	[m ³ /s]
N	: number of perfect mixing tanks	[-]
n	: local number of perfect mixing tanks	[-]
P, Q, R, S	: matrix elements	
R_1	: radius of inner rotor	[m]
Re	: Reynolds number	[-]
Tr	: mean residence time	[s]
t	: time	[s]
u	: axial flow rate of aqueous phase	[m/s]
V	: gap volume	[m ³]
X	: concentration of Zn in aq. phase	[mol/m ³]
X_{H^+}	: concentration of H ⁺ in aq. phase	[mol/m ³]
Y	: concentration of Zn in org. phase	[mol/m ³]
$Y_{(HR)_2}$	: concentration of (HR) ₂ in org. phase	[mol/m ³]

Greek letters

Ω	: angular velocity	[rad/s]
ν	: kinematic viscosity	[m ² /s]

Subscripts

0	: initial
aq	: aqueous phase
in	: input
j	: j-th stage
org	: organic phase

参考文献

- [1] Takeshita, K., Fundamentals of Separation Processes, Chapter 4. Extraction, Asakura Shoten (2009).
- [2] Fries, D. M., Voith, T., and Rohr, P. R., Liquid Extraction of Vanillin in Rectangular Microreactors, Chem. Eng. Technol., Vol. 31(8), 1182-1187 (2008).
- [3] Baier, G., Graham, M.D., Two-fluid Taylor-Couette Flow: Experiments and Linear Theory for Immiscible Liquids between Co-rotating Cylinders, Phys. Fluid, Vol.10, 3045-3055 (1998).
- [4] Baier, G., Grateful, T.M., Graham, M.D., Lightfoot, E.N., Prediction of Mass Transfer Rates in Spatially Periodic Flows, Chem. Eng. Sci., Vol.54, 343-355 (1999).
- [5] Baier, G., Graham, M.D., Lightfoot, E.N., Mass Transport in a Novel Two-fluid Taylor Vortex Extractor, AIChE J, Vol.46, 2395-2407 (2000)

- [6] Takeshita, K. and Okada, Y., Continuous Counter-current Multistage Extraction by Centrifuge Extractor with Taylor-Couette Flow, Proc. of International Workshop on Process Intensification in Fluid and Particle Engineering, 121–122 (2006).
 - [7] Takahashi, H., Kikura, H., Takeshita, K., Aritomi, M., Characteristics of Taylor Vortex on Counter Flow, 5th International Symposium on Advanced Science and Technology in Experimental Mechanics, CD-ROM (2010).
 - [8] Forrest, C., Hughes, M.A., The separation of zinc from copper by di-2-ethylhexyl phosphoric acid - an equilibrium study, Hydrometallurgy, Vol.3(4), 327-342 (1978).
 - [9] Kagaku-kogaku Kai Ed., Handbook of Chemical Engineering, 5th Edition, p.990 (1988).
 - [10] Hirose, Y., Fundamentals of computational distillation calculation, Baifukan Co., Ltd (1975).
 - [11] Takeshita, K., Rokkaku, H., Development of liquid-liquid countercurrent centrifugal extractor with Taylor-Couette flow, Preprint of the 74th annual meeting of the Society of Chemical Engineers, Japan, D207 (2009)
-