(一社)環境資源工学会シンポジウム「リサイクル設計と分離精製技術」
第41回 希土類元素分離精製技術開発の最前線　Online　2023/11/7

エマルションフロー塔の流動および物質移動特性

鹿児島大学工学部　化学工学プログラム
二井　晋
niisus@cen.kagoshima-u.ac.jp

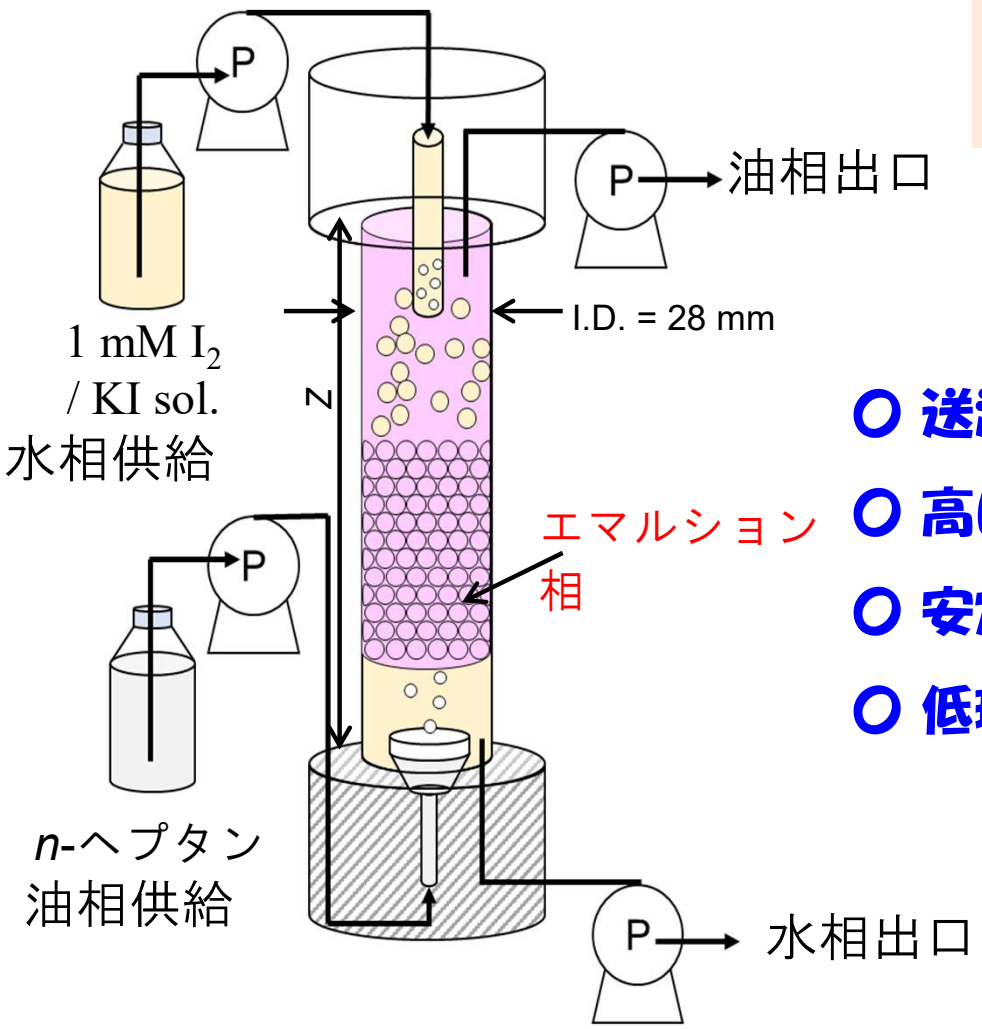
目次

エマルションフロー法とは
　液―液抽出分離とは
　液―液抽出装置で考えるべきこと一向流多段の難しさ

エマルションフロー塔研究の目的
　ヨウ素抽出での物質移動容量係数の相関式
　エマルション相の状態解明

　エマルションフロー塔の混合特性―ペクレ数による評価
　既存装置とエマルションフロー塔との混合特性の比較
結言

エマルションフロー法とは



水相と油相を滴で供給して向流接触させる塔型抽出装置

(独)日本原子力機構の長縄弘親氏による発明

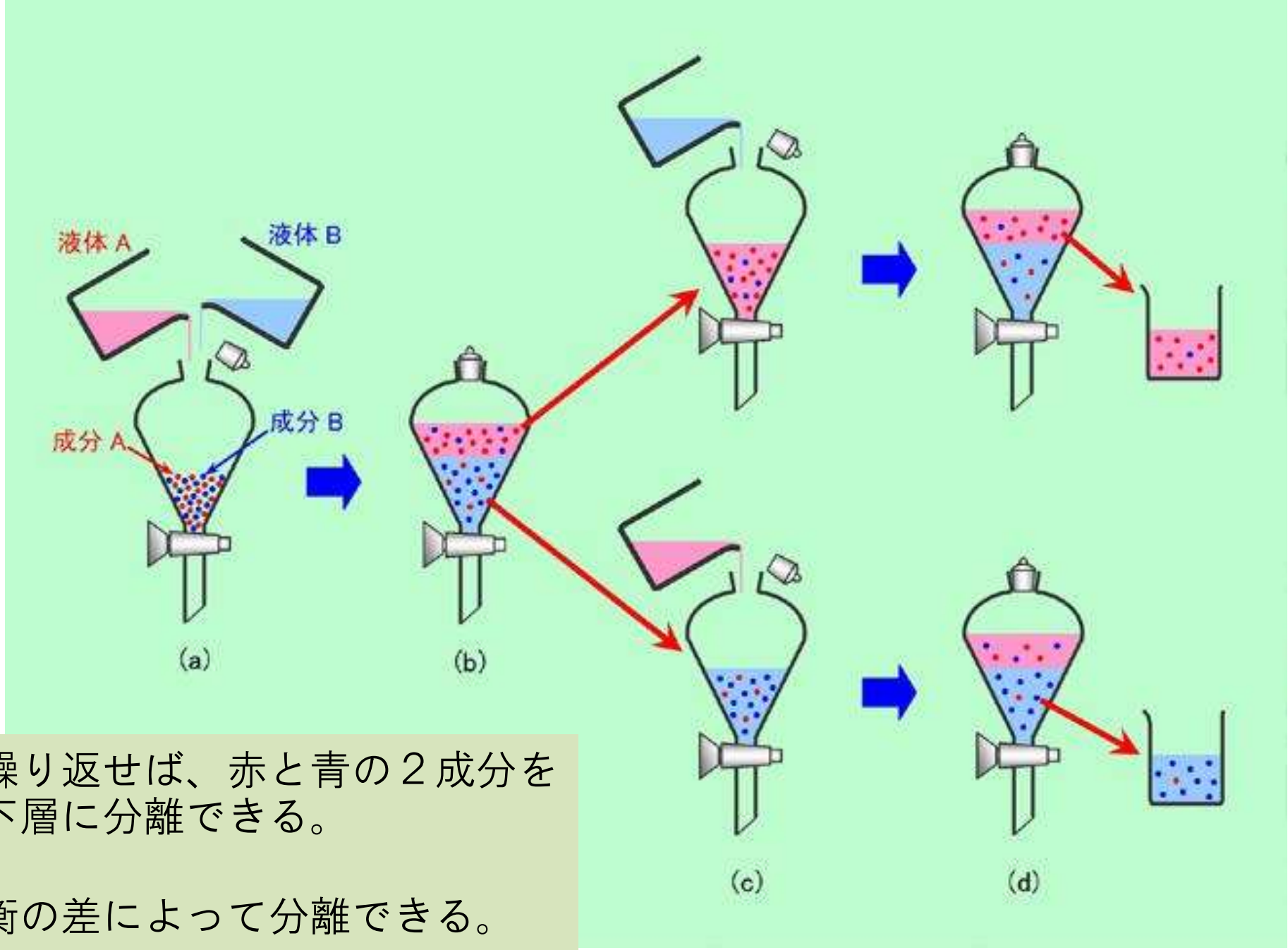
- **送液のみで簡単**
- **高い抽出率**
- **安定な向流操作**
- **低環境負荷**

エマルションフロー実機 (㈱アサカ理研)

長縄氏により
ミキサーセトラーの10倍の処理速度
ミキサーセトラーの5分の１のコスト

レアメタル回収で実用化

液ー液抽出で混合物を分けるとは？



抽出を繰り返せば、赤と青の２成分を上層と下層に分離できる。

分配平衡の差によって分離できる。

なぜ問題が起こるのか？　工業装置ではどのように解決？

油相と水相が**微小液滴として分散**しているから

多くの油の密度は約0.7 g/cm^{3}で水の密度 1 g/cm^{3}と差が小

(ストークスの法則から浮上(沈降)速度は計算できる。)

抽出試薬は界面に吸着する性質があり、界面張力は低下する。

滴同士が接触しても界面が動きにくいために合一に至りにくい。

相分離速度は、密度差と界面特性に影響される

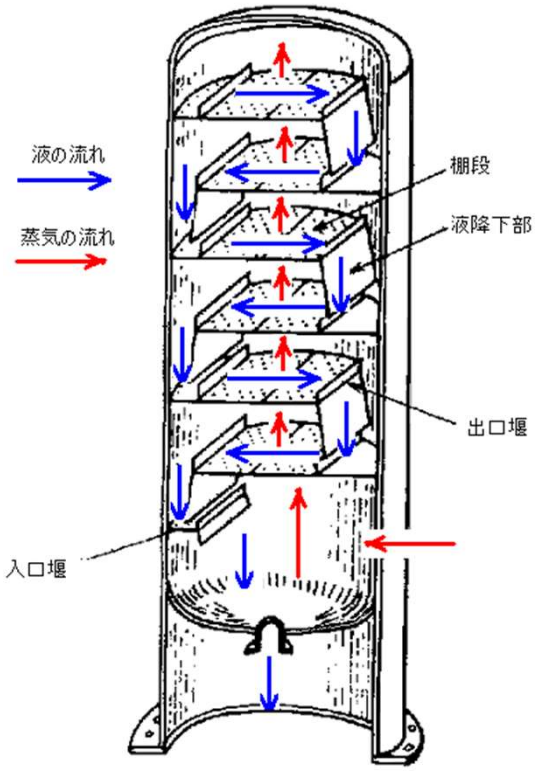
混合を抑えて大きい液滴サイズで運転

混合を強め、重力下で滞留時間を長くして運転

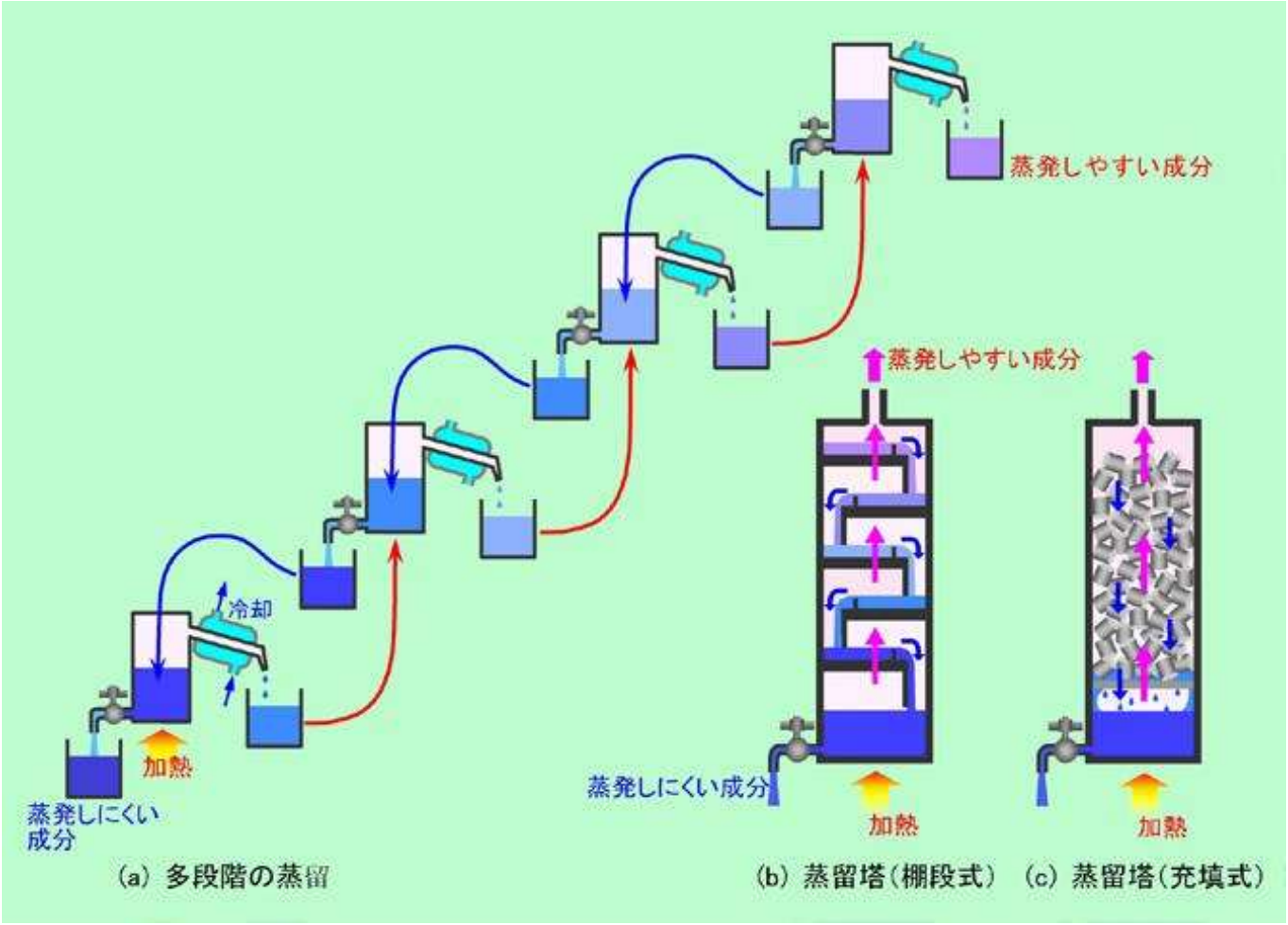
遠心力で密度差分離を促進して運転

分離装置の『母』は蒸留塔

- 最も歴史がある装置で、向流・多段・連続操作のお手本



大江修造著，「蒸留工学」、
講談社，1990



気相(蒸気)と液相が『向流』かつ『多段』で接触

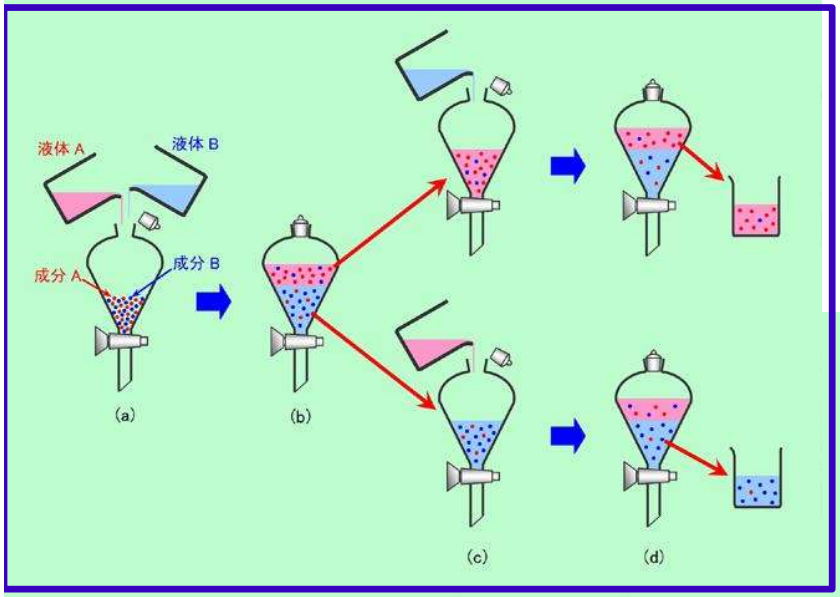
http://hr-inoue.net

分離の原理は気液平衡

なぜ多段？高い分離度が得られるから

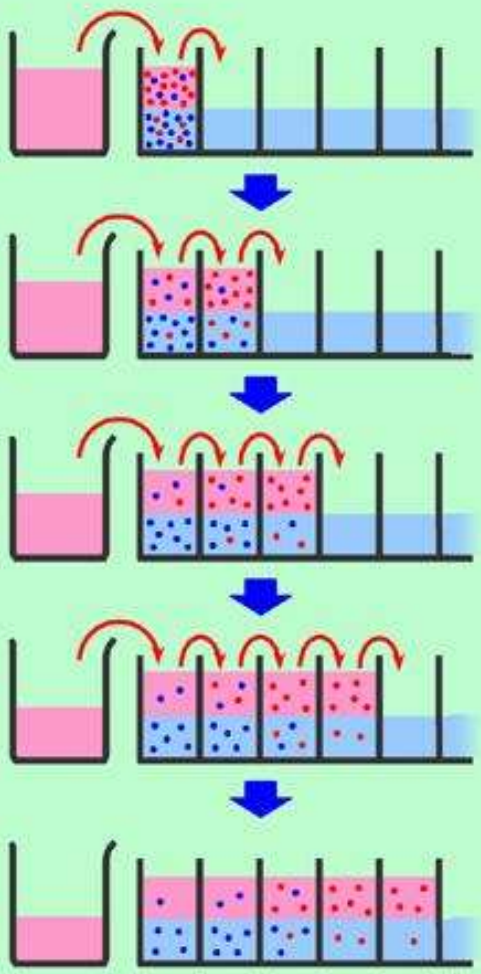
気相(蒸気)と液相で密度は1000倍異なるので迅速に相分離

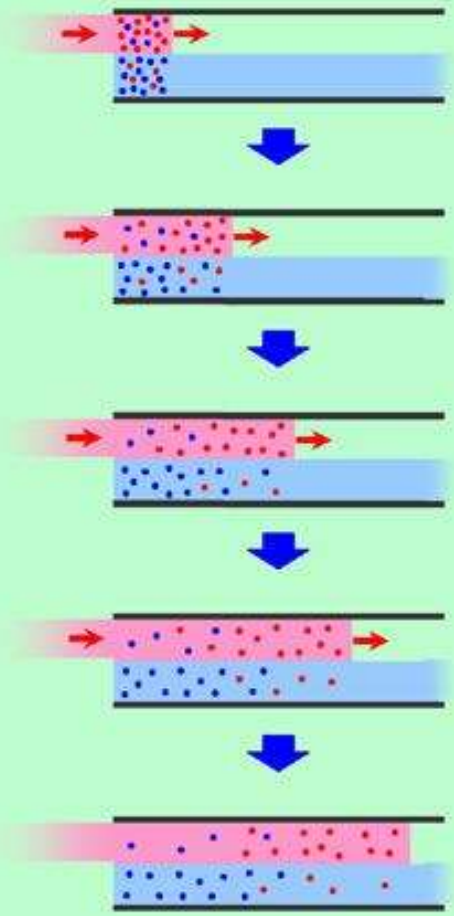
液ー液抽出装置・・・向流多段を目指せ！



a) 分液ロートを使わずに、仕切り部屋の中で抽出して、液を次の部屋につぎつぎ送る。

b) 仕切りを取っても同じことが起こる。





右図　a), b)では、青い液が止まっていて、赤い液が動いているが、

２つの青い液と赤い液が逆向きに動いても同じこと

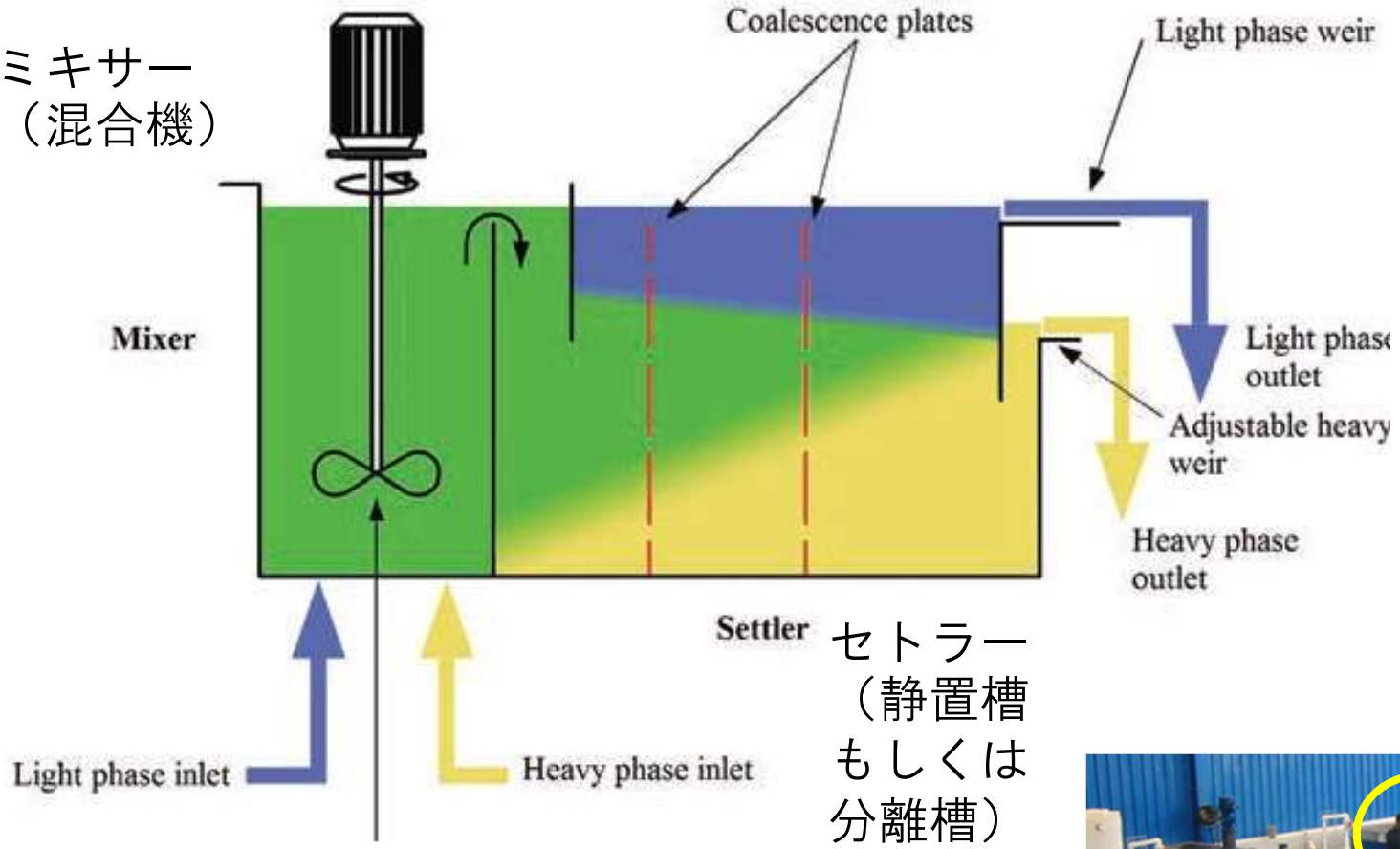
これが
向流多段抽出のしくみ

実はクロマトグラフィーと同じである。

http://hr-inoue.net

最もシンプルかつ代表的な抽出装置・・・ミキサーセトラー

ミキサー
（混合機）



セトラー
（静置槽
もしくは
分離槽）

代表的な段型の
抽出装置

**あまりにも
巨大なセトラー
（分離槽）**

ここに人間がいます

希土類金属の分離では、百数十段の槽が並ぶ。セトラー体積が大きく、多数のポンプとモーターが必要。

安定な操作ができるので、確実に向流多段が実現できる。

塔型ミキサーセトラーの開発・・・蒸留塔を目指せ

S. Nii, J. Suzuki, K. Takahashi, Effects of Internal Structure on Throughput of Mixer-Settler Extraction Column, *J. Chem. Eng. Jpn*, 30(2), 253-259, 1997

→ 微小滴の合一を促進できれば、塔型装置で床面積を小さくできる

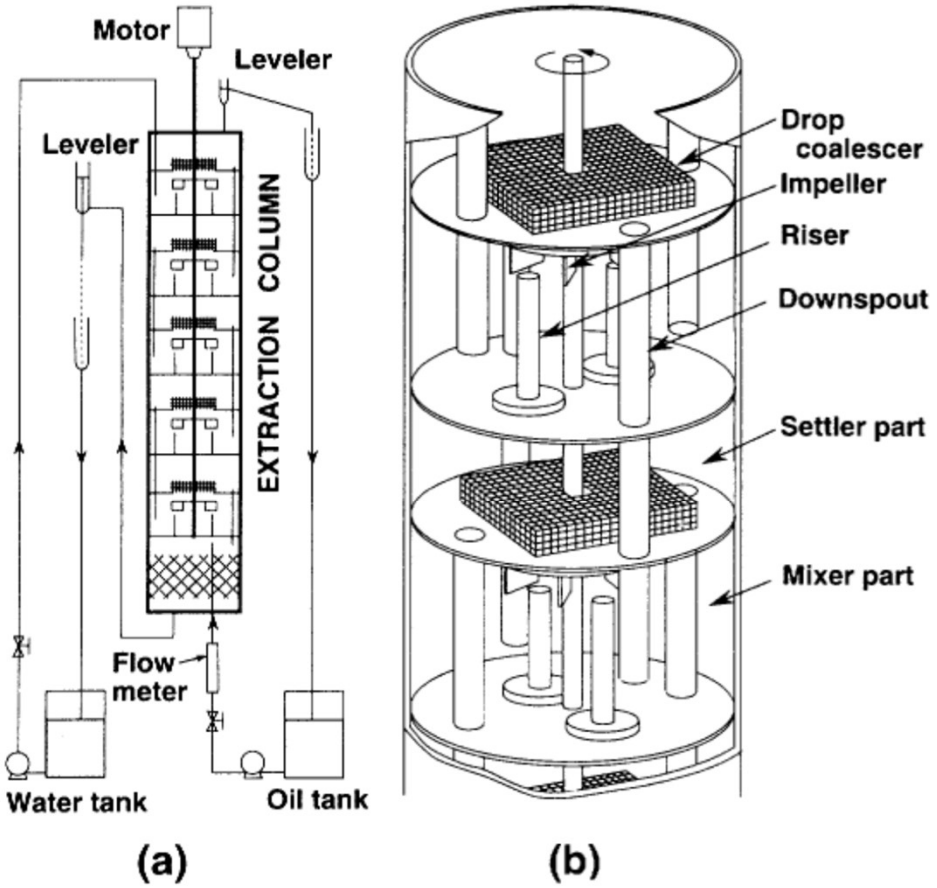
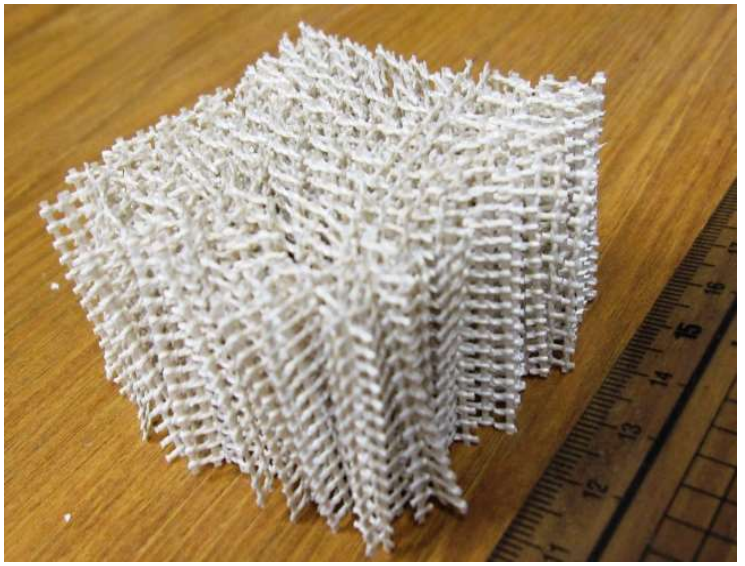


Fig. 1 Mixer-settler extraction column: (a) flow sheet, (b) column internals



油滴の合一促進のため
コアレッサーが鍵

塔型ミキサーセトラーの開発

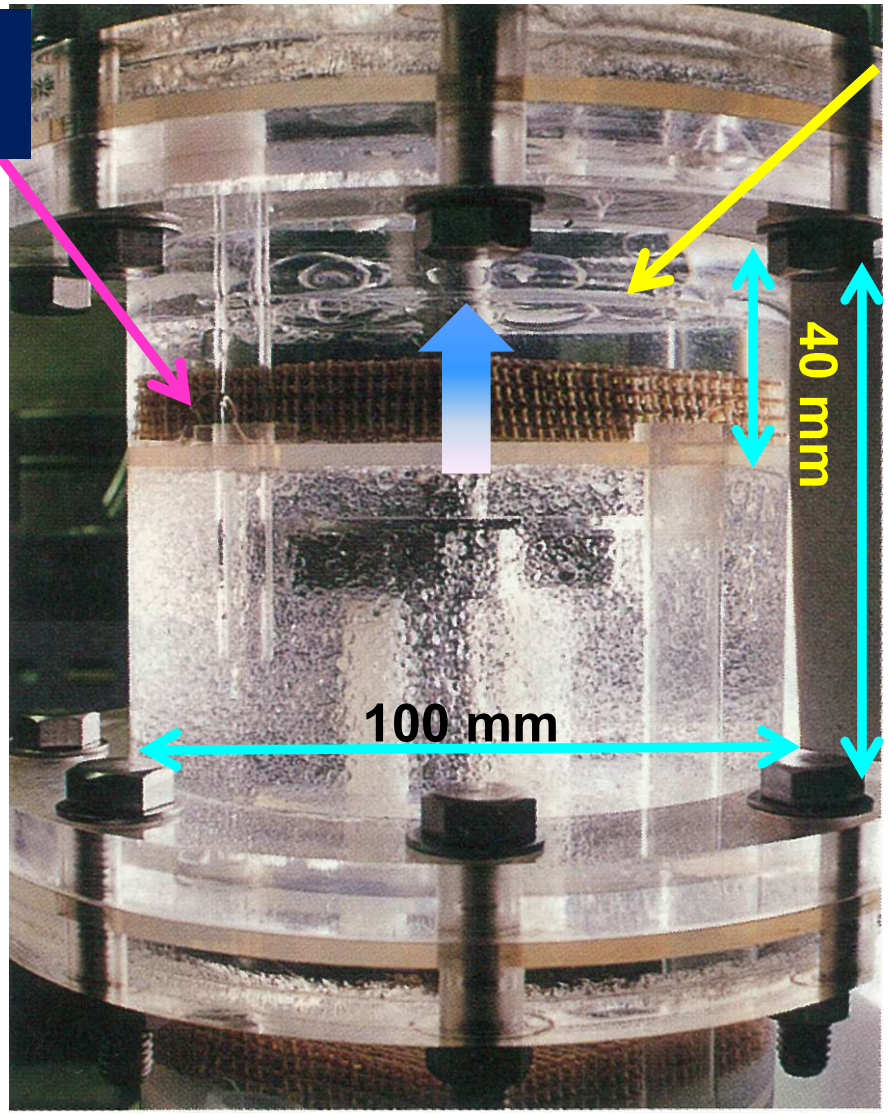
強く撹拌して滴を微細化すると同時に滴合一を促進できれば超コンパクト化が可能

格子メッシュ
(油滴コアレッサー)

油滴分散水が通ると、微細油滴(数百ミクロン)を瞬時に合一

油/水分離を高速化し、装置体積を大幅低減

コンパクトな抽出装置の開発に成功

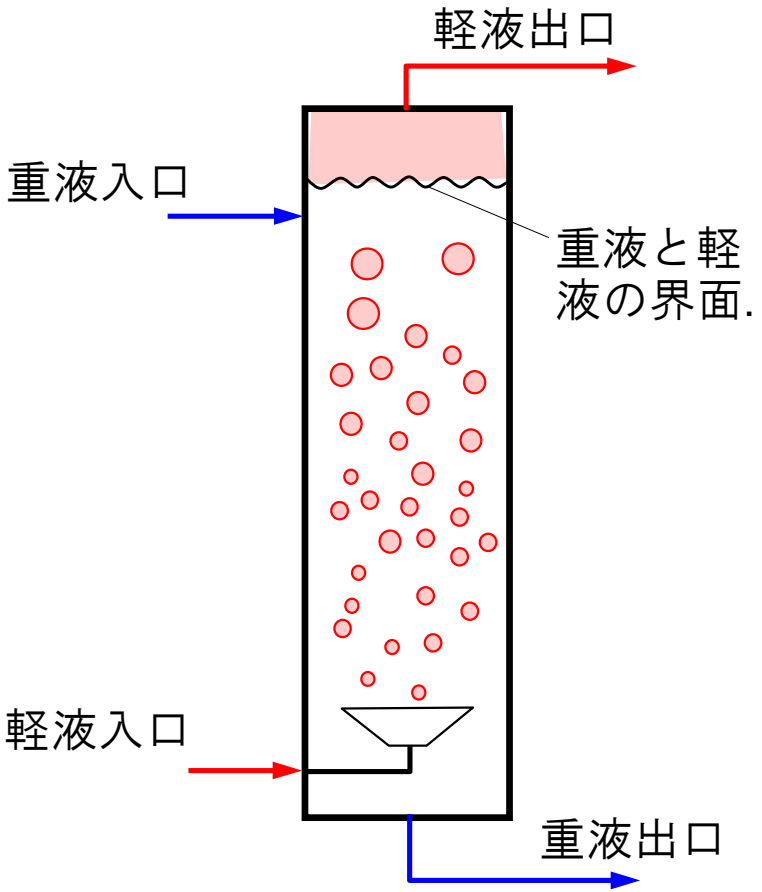


セトラー部
(小体積で完全に油/水分離)

ミキサー部

リフタータービンの強い吸引力で混合物をセトラーに搬送

塔型で高い操作安定性を実現するには・・・スプレー塔



スプレー塔

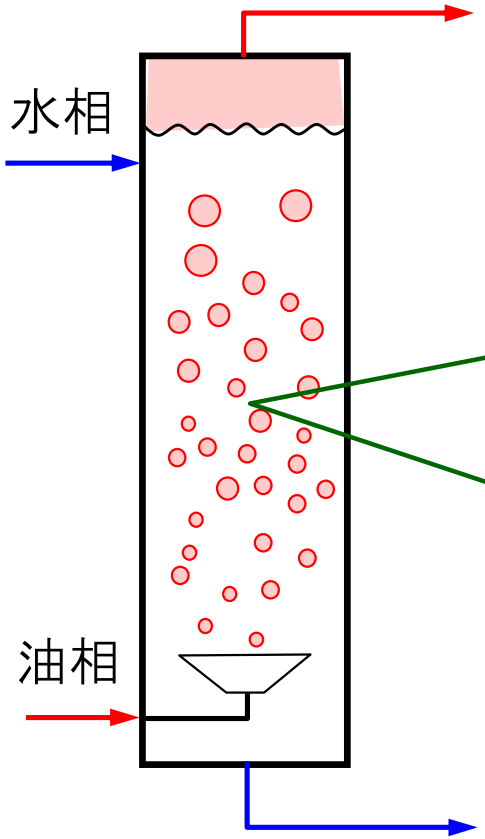
流下する重液（主に水相）に対して軽液（主に油相）を液滴として上昇させるため、
液滴径は数ｍｍで操作される。

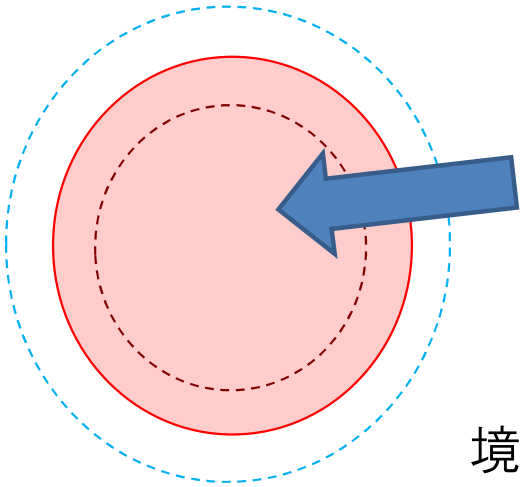
物質移動のための界面積が小さいため、
物質移動流束が小さい。

大きさの割に段数(理論段数)は小さいが、
処理量は大きい。

代表的な微分型の抽出塔だが、実施例は限られる

液ー液分散系における物質移動





水相にある標的物質は、水相の境膜と油相の２つの境膜を通って抽出される

界面を通る物質移動流束は『二重境膜モデル』で表される

境膜物質移動係数、総括物質移動係数、推進力（濃度差）

(抽出速度[mol/s]) = (物質移動流束[mol/(m²s)]) (界面積[m²])

界面積 [m²] = (比表面積 [m²/m³]) (体積[m³])

(比表面積 , a [m²/m³]) = $6\phi / d_{32}$

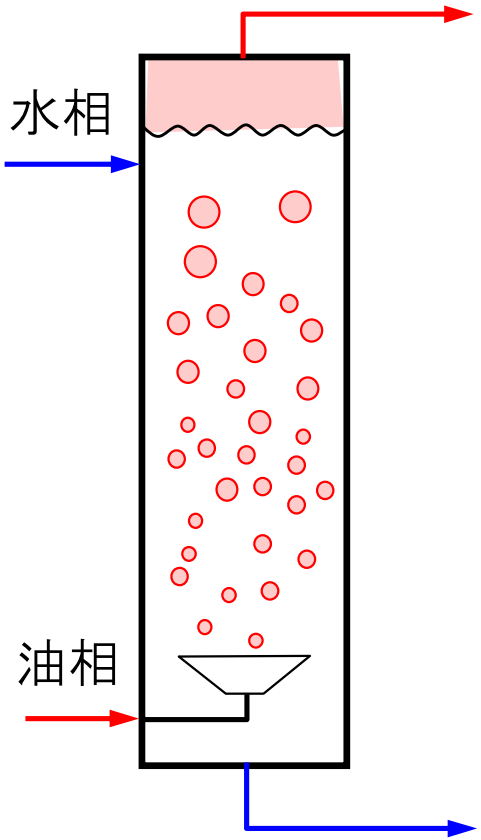
液滴径, d_{32}が小さいほど、ϕが大きいほど界面積が大きくなる

Φ [-]：分散相(この例では油相)ホールドアップ [-]

Φ とは、油相体積／（油相と水相あわせた全体積）

d_{32} とは、液滴(油滴)の体面積平均径

フラッディング･･･塔型抽出装置での安定運転限界となる現象



安定な接触状態とは、流下する重液に対して、軽液の液滴が上昇して、塔内で向流が実現されている状態

たとえば、重液の流量を大きくしすぎると、軽液の液滴が上昇できなくなり、やがて重液とともに軽液が下から排出されてしまう。

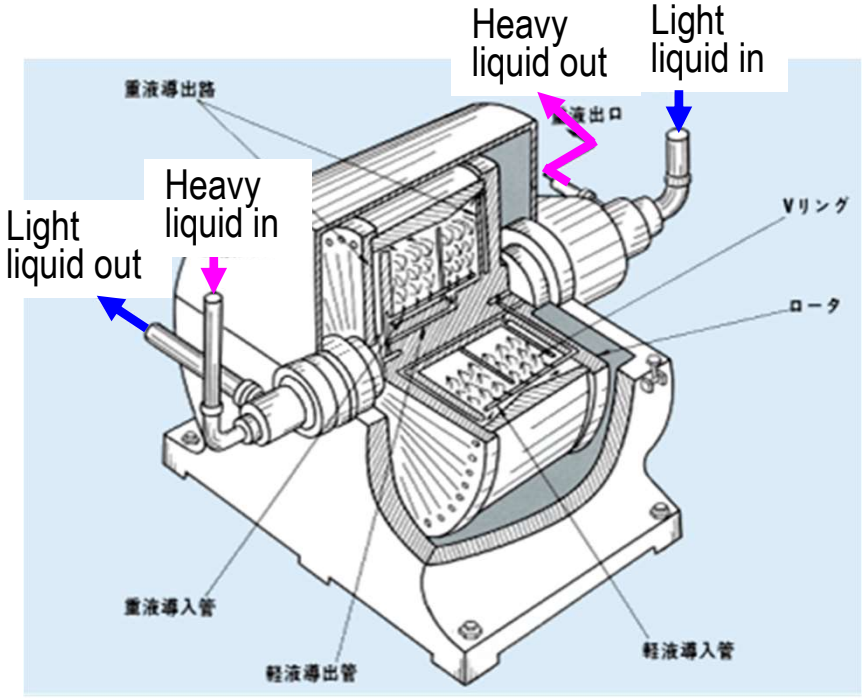
あるいは、軽液の流量を大きくしすぎると、重液が下降できなくなり、やがて軽液とともに上から排出されてしまう。

フラッディングが生じると運転不能になるため、
フラッディングを起こす流速をフラッディング流速と呼び、安定運転の限界の指標とする。ただし接触効率としては、フラッディング流速近くで最高となる。

フラッディング問題を克服する装置･･･遠心抽出機

塔型装置よりも小さい液滴径で運転でき、

安定な向流操作を高い流量で実現できる



遠心力により、液滴合一速度を大きくできる

利点

接触時間を短くでき、不安定物質も抽出できる

装置が小型

装置体積あたりの処理量が比較的大

欠点

装置コストが高い

第１部のまとめ

分離装置では、安定な向流多段操作を実現することが課題である。

液―液抽出装置では、２相の密度差が小さいために相分離速度が小さく、相分離速度が、装置の大きさや処理量を決定する。

相分離速度を促進する方策として、遠心分離やコアレッサーが適用できる。

文献で塔型装置の特徴を調べよう，参考文献

化学工学会監修　最新 拡散分離工学の基礎と応用，三恵社 (2010)

第3章　段塔型抽出装置･･･多孔板型抽出塔　と　WINTRAY

第4章　振動板型抽出装置･･･カールカラム

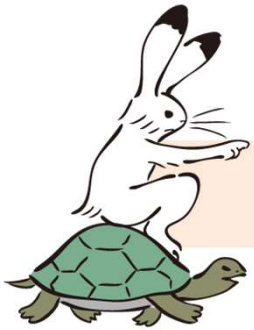
さらに詳しく設計法を学びたい方には

化学工学便覧　第7版 9･5　液ー液抽出装置の設計 pp502-512，丸善(2011)

例題として、多孔板塔と、RDC塔(回転円盤抽出塔)での段数計算、
スケールアップ事例が掲載されている。

R.E. Treybal, Mass-transfer operations, third edition, McGraw-Hill(1981)

エマルションフロー塔の研究に着手･･･平山幹朗氏の博論



合理的な設計指針の確立

速度論による評価

流動状態と
迅速な液滴合一現象の解明

＜研究の目的＞

- なぜ、どれくらいエマルションフロー塔が優れているかを明らかにすること
- 抽出性能の予測法（＝設計法）を提案すること

エマルションフロー法の速度論･･･物質移動容量係数の相関式をつくる

ヨウ素の抽出を先行研究より 短いエマルション相で 行い速度を評価

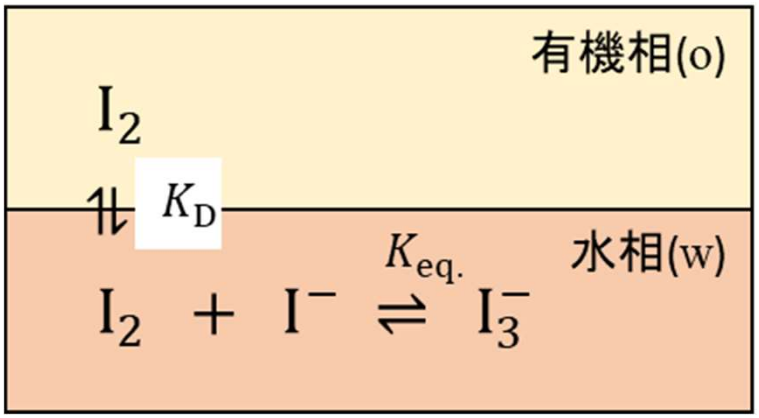
ヨウ素抽出のメリット

油相と水相が着色され、抽出の進行や流動の可視化が容易

抽出平衡が良く調べられており、分配比を水相のKI濃度で変えることができる

吸光分析や酸化還元滴定により分析が容易

ヨウ素の抽出平衡・・・KI–I_2水溶液と*n*–ヘプタン系



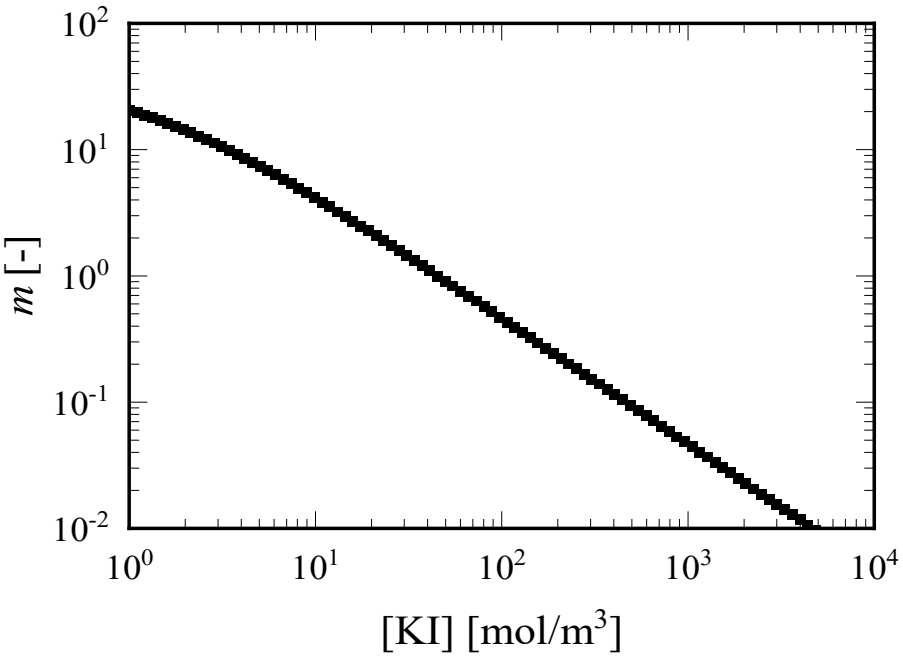
① 分配係数, K_D　② 水相中の平衡定数, K_{eq}

$$K_D = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_w} \qquad K_{eq} = \frac{[I_3^-]_w}{[I_2]_w[I^-]_w}$$

分配比, m [-]

$$m = \frac{[I_2]_{o\,total}}{[I_2]_{w\,total}} = \frac{[I_2]_o}{[I_2]_w + [I_3^-]_w}$$

$$= \frac{K_p}{1 + K_{eq}[I^-]_w}$$



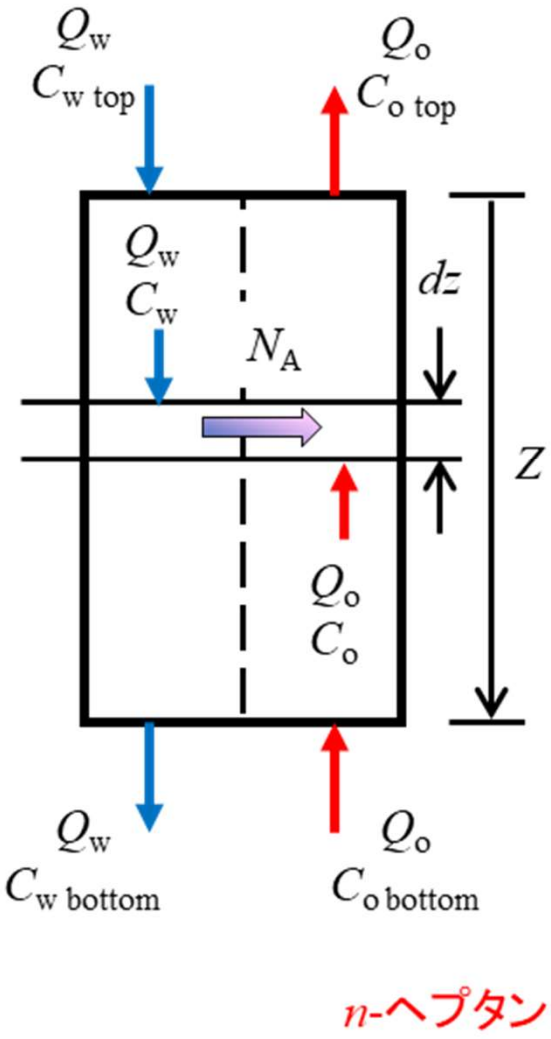
水相中 KI 濃度によるヨウ素分配比 *m* の変化

高橋勝六，中野誠，竹内寛，化学工学論文集，　13(2)，256–259(1987)

ヨウ素の水相基準の総括物質移動容量係数, $K_w a$

I_2 –KI 水溶液

断面積, S



物質収支（水相と油相間）

$$Q_w\, dC_w = Q_o\, dC_o$$

物質移動（水相と液滴間）　＊a；比界面積 [m^2/m^3]

$$Q_w\, dC_w = N_A\, a\, S\, dz$$

水相の物質移動

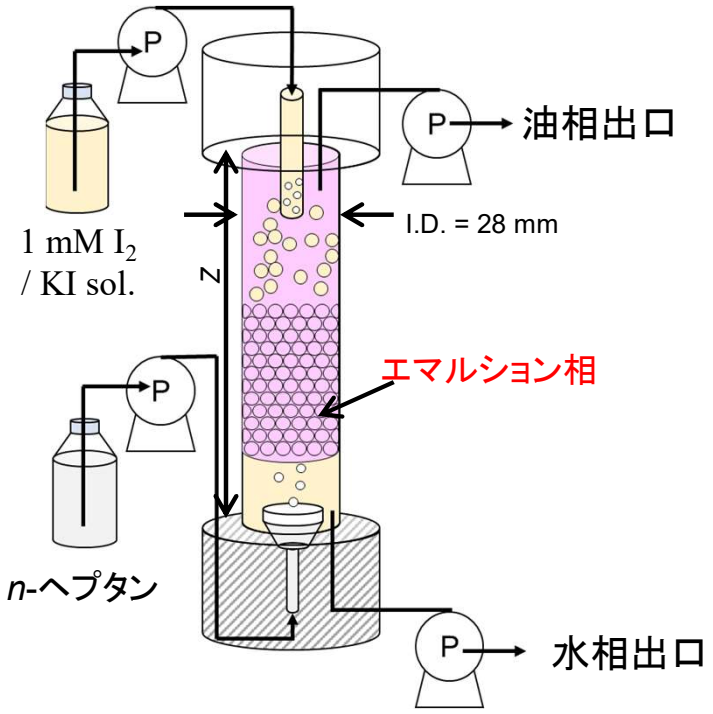
$$N_A = K_w(C_w - C_w^*)$$

境界条件で積分（$z: 0 \rightarrow Z$, $C_w: C_{w\,top} \rightarrow C_{w\,btm}$）

$$\therefore K_w a = \frac{Q_w/S}{Z} \int_{C_{w\,top}}^{C_{w\,btm.}} \frac{dC_w}{C_w - C_w^*}$$

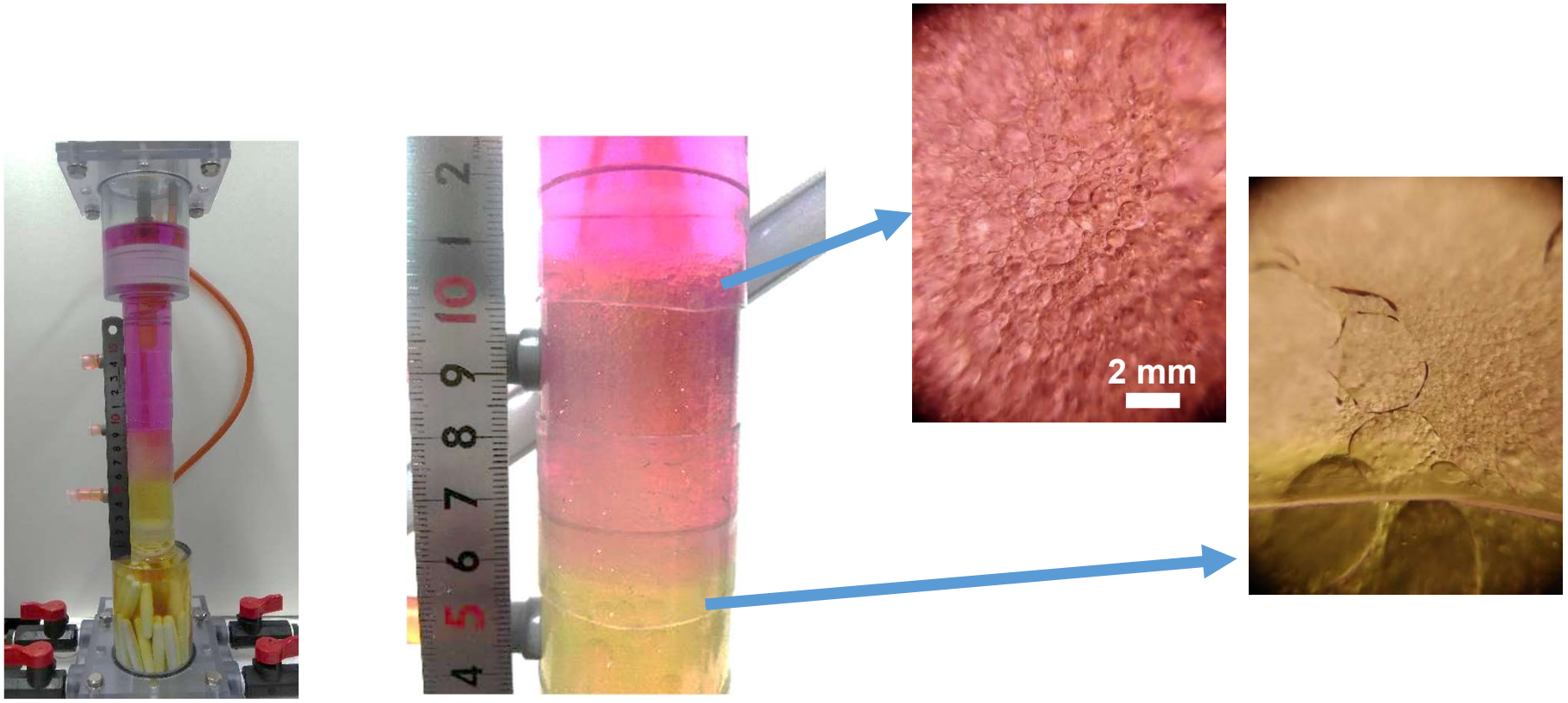
ヨウ素抽出の実験条件

	溶液	分散器	流量, Q [mL/min]
水相	1 mM I_2 100 mM KI 水溶液	プラスチックチューブ （Φ1mm）	10 – 60
油相	*n* – ヘプタン	ガラス分散器 （40 – 50 μm）	30 – 70



	ヨウ素濃度測定
水相	酸化還元滴定 （$Na_2S_2O_3$）
油相	吸光度

エマルション相と液滴径

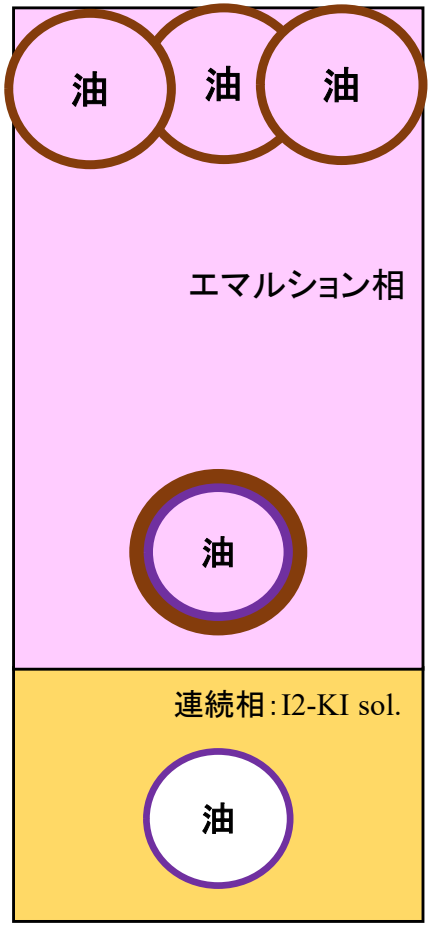


ヨウ素抽出時のエマルション相の外観

- 塔底から塔頂になるにつれて液滴径は増加。
- 0.3 ～ 1 mm の液滴が観察された。

油滴と水滴の挙動

油滴の挙動　径はサブmmオーダー



上部まで移動した滴は、油相バルクと合一して消滅

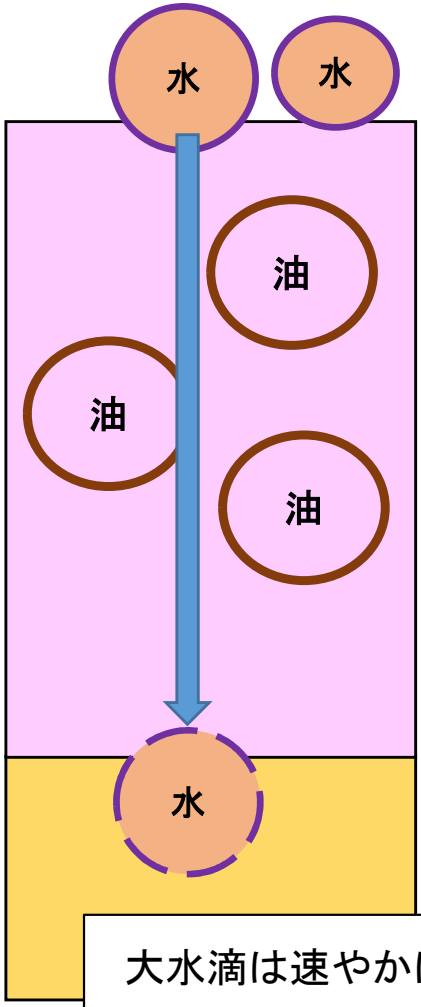
滴は相の中部まで、浮上しながら移動

滴はエマルション相上部に移動
（浮上する油滴が観察される）

油滴が水相中に噴霧されて上昇

水滴の挙動　径はmmオーダー

エマルション相上部に到達した水滴の多くはすぐに消滅



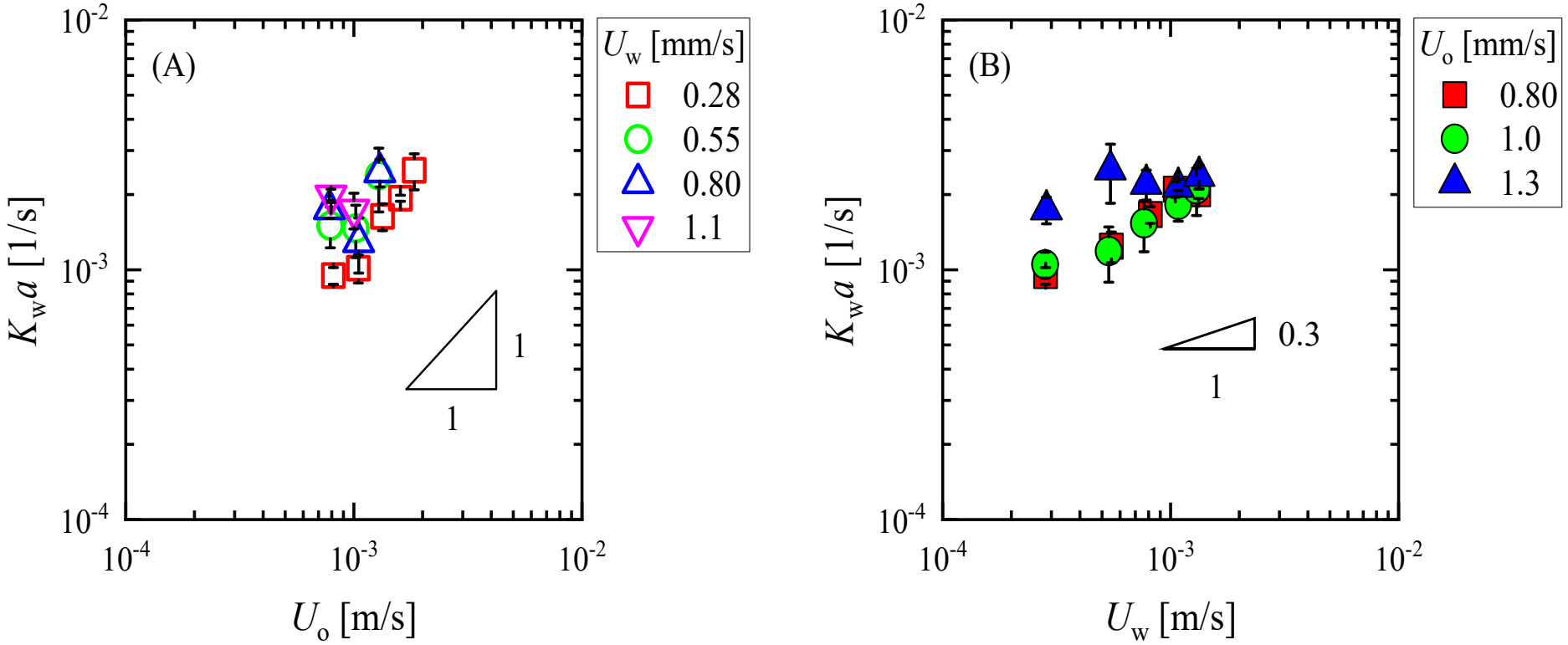
エマルション相

||

O/W/Oエマルションで油相が連続相

大水滴は速やかにエマルション相下部に落下・合一

$K_w a$の流速依存性

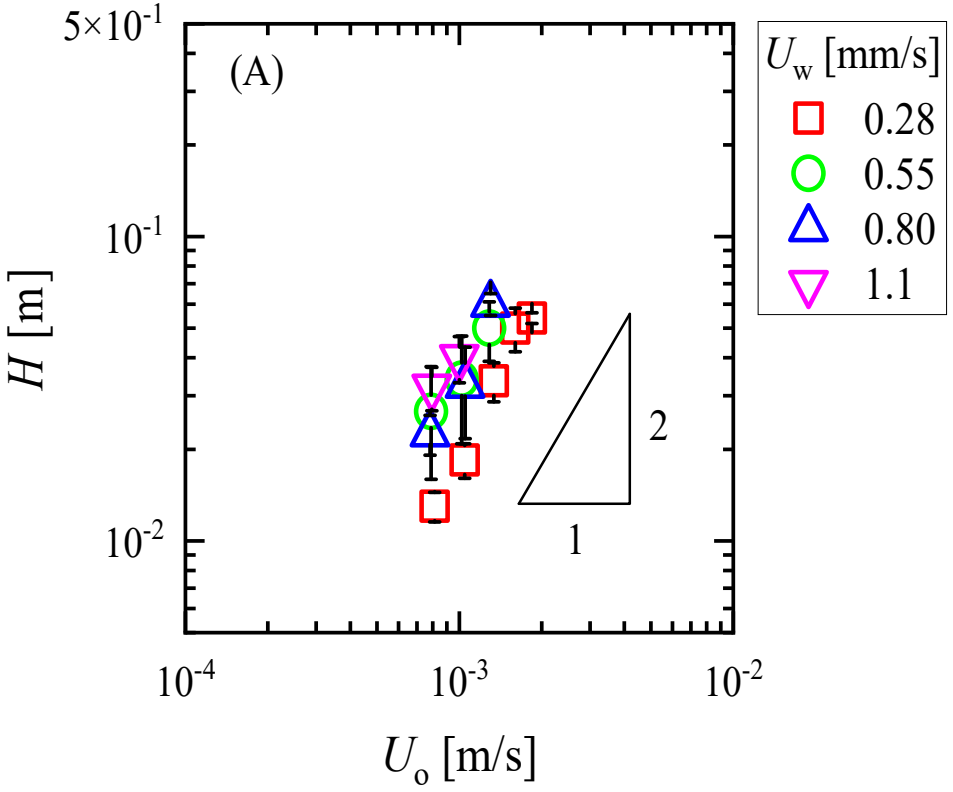


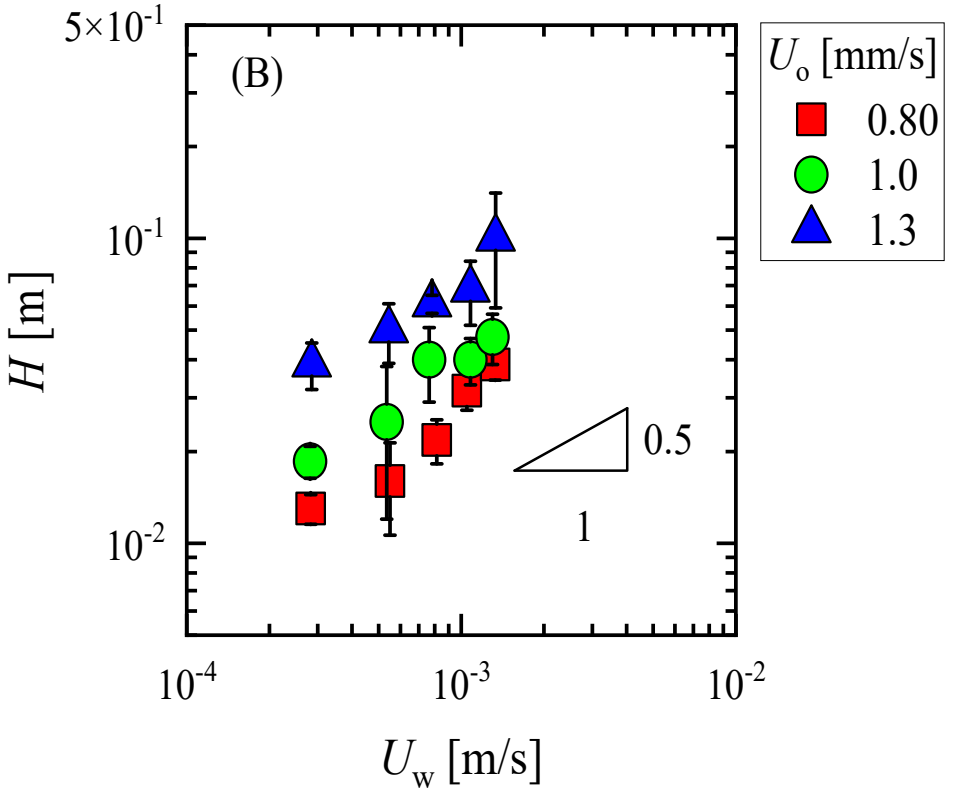
$K_w a$の水相または油相空塔速度に対する変化

- 油相流速の増加 ⇒ $K_w a$は 1乗 で増加
- 水相流速の増加 ⇒ $K_w a$は 0.3 乗 で増加
  - ➢ 油相流速の影響が大きい。

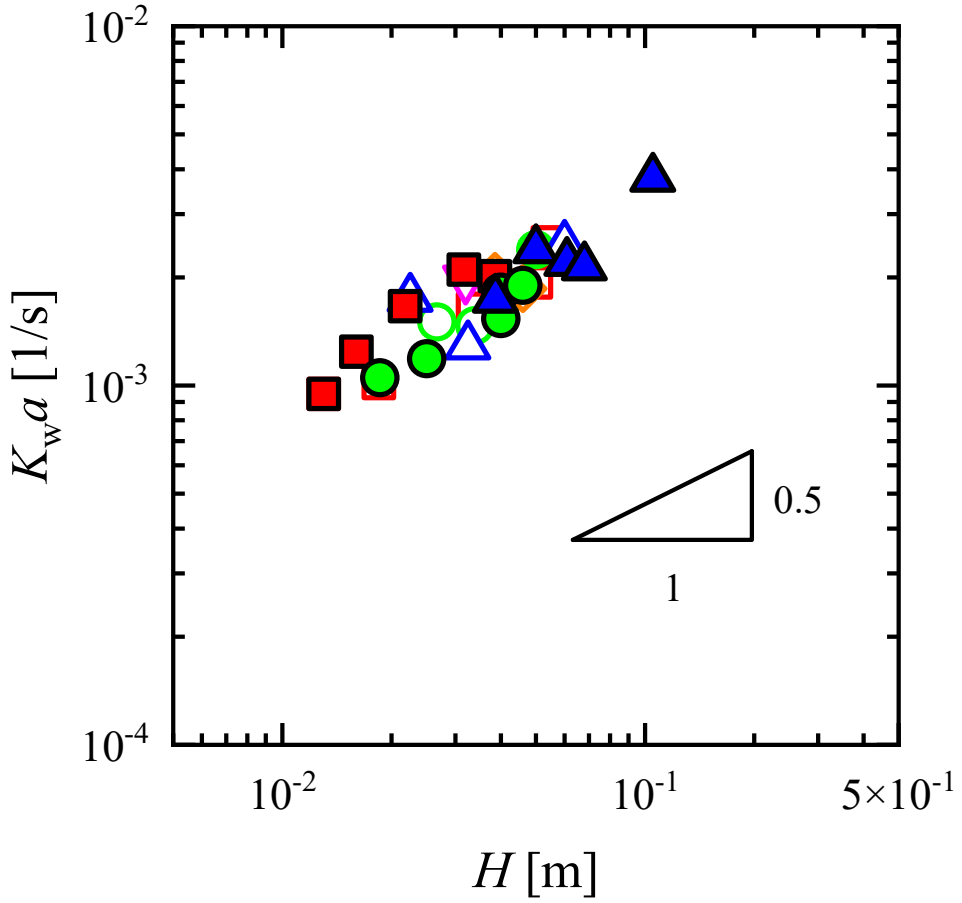
$$K_w a = 0.15 \times 10^{-2} U_w^{0.32} U_o^{0.97}$$

エマルション相高さ Hも 流速に依存する

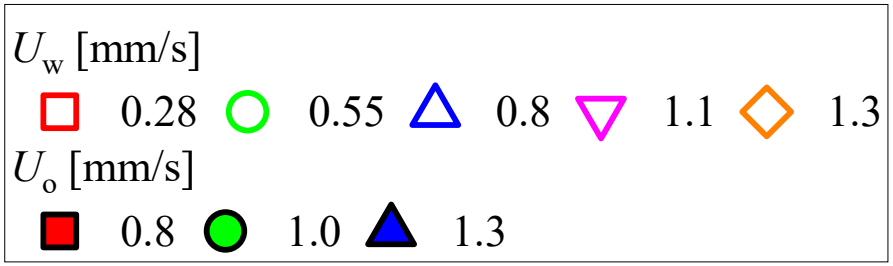




$K_w a$とエマルション相高さ H の相関



$K_w a$のエマルション相高さに対する相関



$$K_w a = 0.0083 H^{0.47}$$

エマルション相高さから物質移動容量係数を見積もれる

第２部のまとめ

エマルションフロー塔でのヨウ素抽出実験から２相の流動とヨウ素の物質移動特性を調査した。

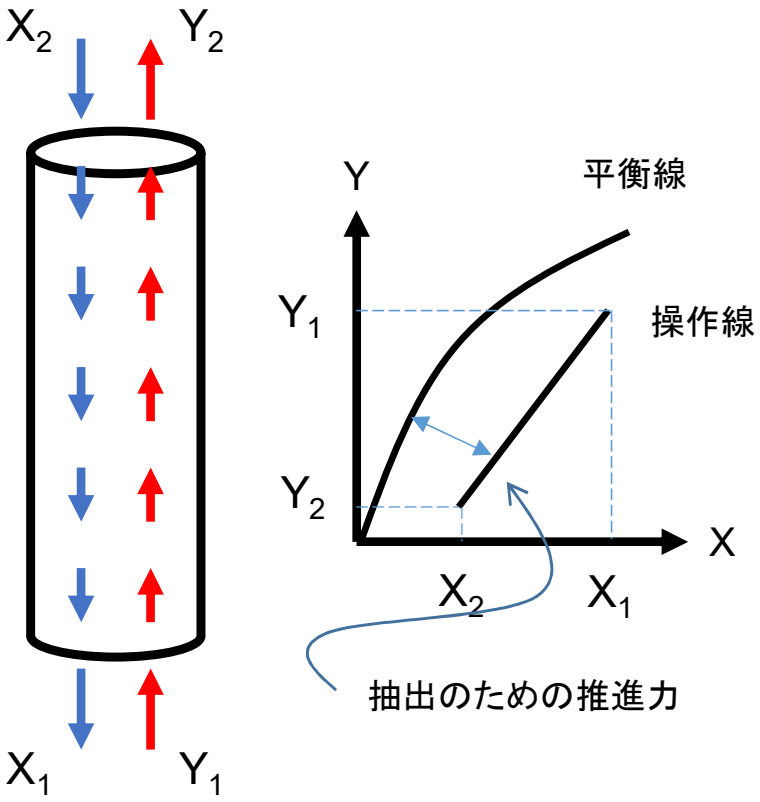
ヨウ素抽出系において２相が可視化され、液滴層（エマルション相）の液滴観察から、液滴は主に油相で連続相も油相であるため、O/W/O型の滴として存在している。水相は主に膜状で流下している。

ヨウ素の水相基準物質移動容量係数 $K_w a$ の相関式を得た。
$K_w a$値はエマルション相高さHでも相関された。

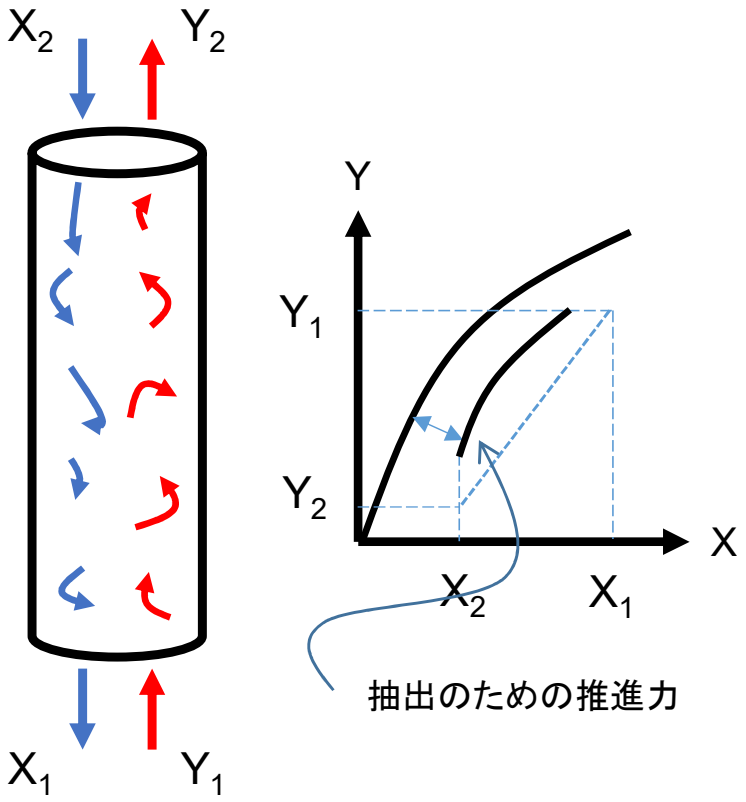
$$K_{\mathrm{w}}a = 0.15 \times 10^{-2} U_{\mathrm{w}}^{0.32} U_{\mathrm{o}}^{0.97} = 0.0083 H^{0.47}$$

エマルションフロー塔での混合特性･･･ペクレ数で評価

栓流



混合分散流れ

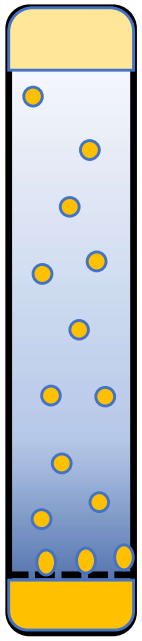


トレーサー実験でペクレ数を求め、従来型装置で報告の多い、スプレー塔･充填塔と比較する

代表的な抽出装置　スプレー塔と充填塔での流動

エマルションフロー塔はどちらに近いのか？

スプレー塔



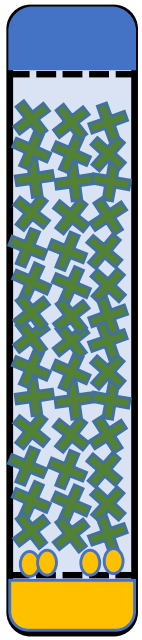
＜スプレー塔の特徴＞

- 塔底では油相がジェット流で押し出されるため栓流に近い。
- 滴運動の自由度が高いと混合が強い。（塔高が高い，塔径が大きい場合）
- 連続相では混合が起きやすい。

Geankoplisらの見解*

「スプレー塔は、充填物を緩く詰めた充填塔」

充填塔



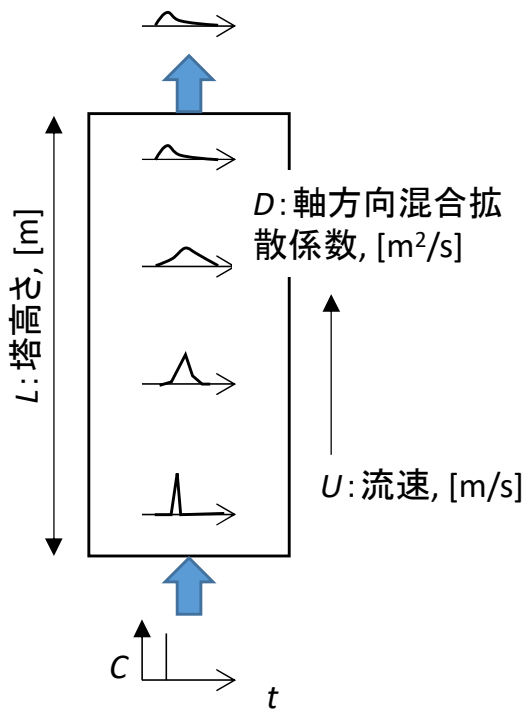
＜充填塔の特徴＞

- 滴が整流され、混合が起きにくい。

* CJ. Geankoplis, *et al.* , *Ind. Eng. Chem. Fundam.,* 21(3), 306-311(1982).

エマルションフロー塔内の軸方向混合の定量

（例）油相の滞留時間分布



非定常一次元移流拡散方程式

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U\frac{\partial C}{\partial x}$$

塔内の混合状態を調べる方法はいくつか報告されている。

- 式を解いて$C(t)$を求めて混合拡散係数Dを決定する。
- 無次元化して、ペクレ数を求める。

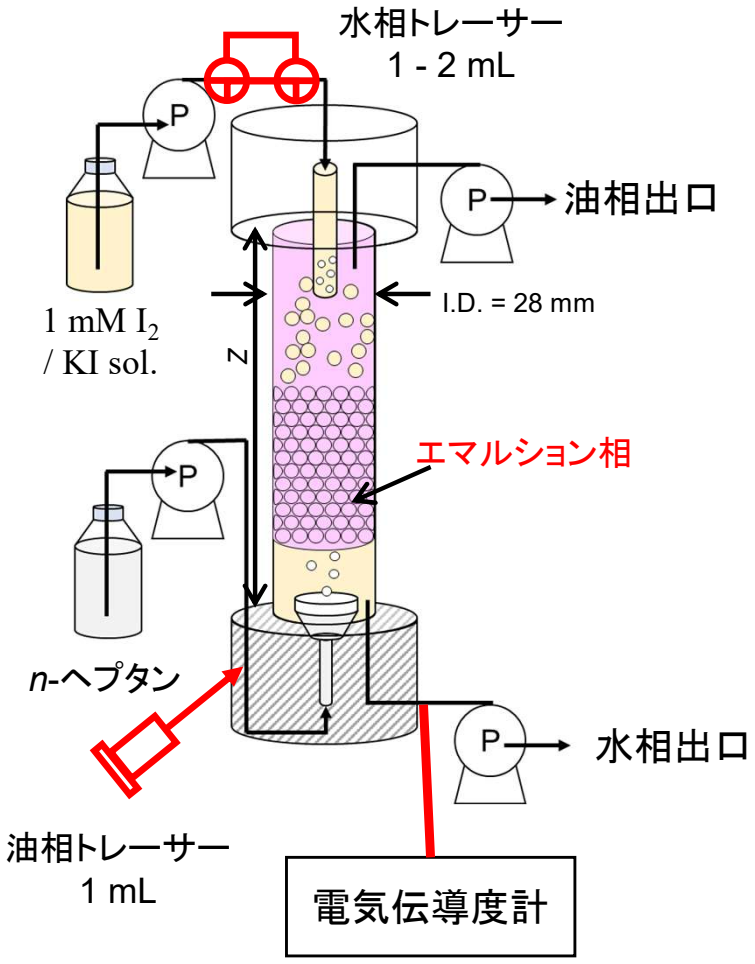
➢ 塔内の流動状態の総括的な評価のために、ペクレ数を求める。

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

ペクレ数の定義　$Pe = \dfrac{UL}{D}$

* O. Levenspiel. “*Chemical Reaction Engineering*”. 2nd ed: John Wiley and Sons Ltd (1974).

トレーサーによる滞留時間分布測定実験



	溶液	分散器	流量, Q [mL/min]
水相	1 mM I_2 100 mM KI 水溶液	プラスチックチューブ（Φ 1mm）	30 , 50
油相	*n*－ヘプタン	ガラス分散器（40－50 μm）	30 , 50

トレーサー条件

	トレーサー溶液	測定方法
水相	4 g/L NaCl	電気伝導度計
油相	オイルイエロー3G溶液	UV-vis

トレーサー溶液を塔内に瞬間的に供給した瞬間（t = 0）から、出口で濃度をモニタリングし、滞留時間分布を求めた。

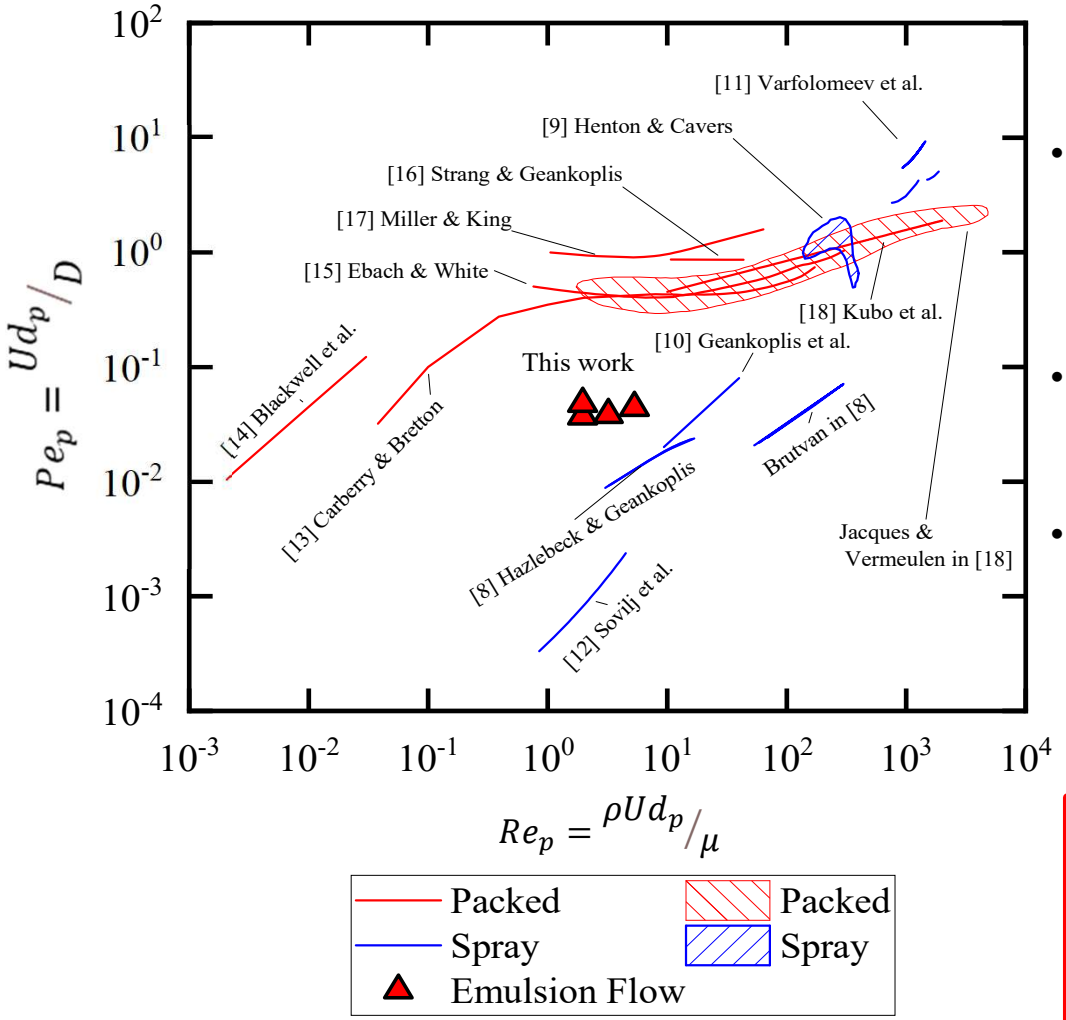
決定された水相と油相のペクレ数

Test phase	U_w [mm/s]	U_o [mm/s]	H [mm]	$d_{p,w}$ [mm]	$d_{p,o}$ [mm]	Pe [-]
Organic	0.3	0.80	10	3.6	0.6	3.1
		1.4	31		0.5	4.0
Aqueous	0.80	0.8	28	3.6	0.6	3.2
	1.4		44	3.4		3.9

ヨウ素抽出の条件ではペクレ数が約4で、比較的栓流に近い混合状態であった。

エマルションフロー塔と既存装置とのペクレ数を比較

液滴レイノルズ数 Re_p vs 液滴ペクレ数 Pe_pでの比較



- *Pe*と*Re*の代表長さ, *L* を、液滴径, d_p に変換した Pe_p, Re_p でスプレー塔と充填塔と比較。（充填塔では充填物径が代表長さ）
- エマルションフロー塔のペクレ数はスプレー塔と充填塔の中間であった。
- エマルションフロー塔は液滴で充填層を形成しているとも見なせる。

EF塔は、安定な連続運転を妨げない範囲で混合が起き、物質移動が速い抽出装置である。

結言・・・得られた知見と課題

エマルションフロー法は向流液—液抽出操作において、相分離が迅速で安定な操作を簡単に実現する手法である。

塔の中央部の液滴層は主に油滴であり、油相を連続相として、O/W/Oエマルションとなっている。水相は液滴層を膜状に広がって流下している。

ヨウ素抽出実験から物質移動容量係数を求め、各相流速に対する相関式を得た。

トレーサー実験から水相と油相でのペクレ数を求め、比較的栓流に近い混合状態にあることを示した。

液滴ペクレ数から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中間に位置することがわかった。

課題

迅速な相分離を導く理由の解明と、抽出試薬が含まれる系での物質移動、流動の特性を明らかにすること

1．開発内容

研究開発項目①：未利用資源からの重レアアース回収技術の開発

夾雑物（きょうざつぶつ）が多い未利用資源からディスプロシウムやテルビウムなどの重レアアース群を選択的に濃縮し、回収するプロセスの開発

研究開発項目②：ディスプロシウム/テルビウムの高精密相互分離技術及び精錬技術の開発

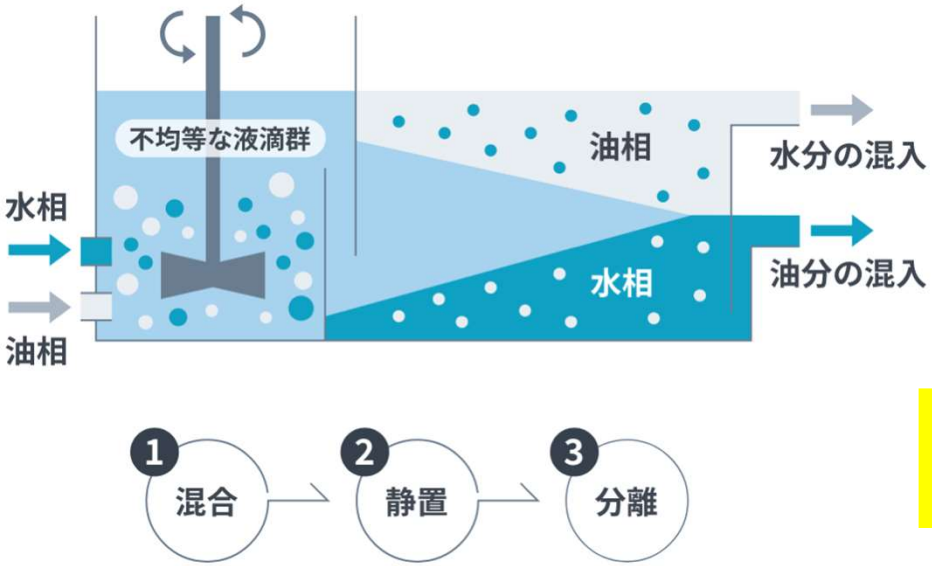
(1) 高精密相互分離技術の開発

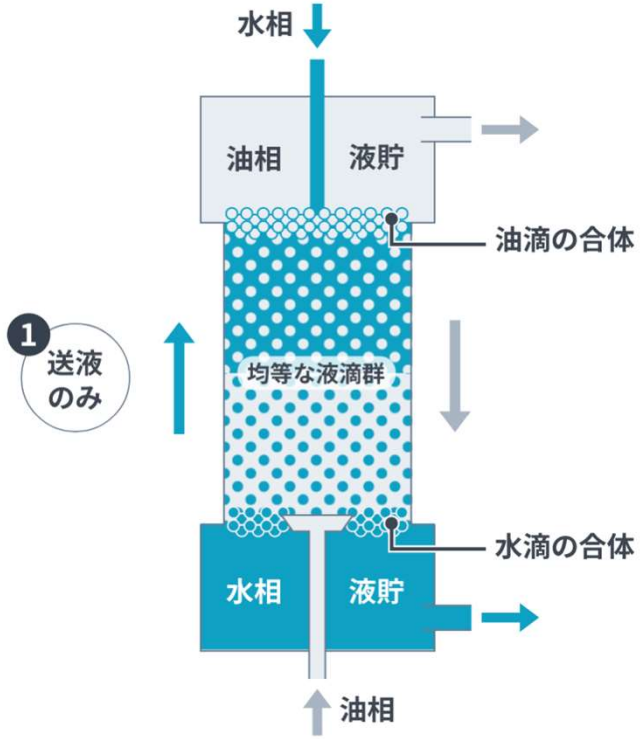
ディスプロシウムとテルビウムを高精密で相互に分離する技術の開発

(2) 新規電解還元法の開発

省エネルギー化および環境負荷の低減での実施を可能にする精錬技術としての新規電解還元法の開発

従来型の抽出装置（ミキサセトラー） から エマルションフロー装置へ





- 広大な設置床面積
- 多量の抽出剤・溶媒
- 複雑な調整作業
- 排水への油分混入

乳濁状態までの混合と静置を待たないクリアな相分離

→処理時間短縮及び設置床面積削減による
装置の大幅ダウンサイズ

→抽出剤・溶媒の使用量の大幅削減

→高い相分離能による排水への油分混入の大幅削減

→水相/油相の流量比の自在な設定による高い操作性

国内で実施できるほどの装置規模の低減化を目指す

研究成果リストとエマルションフロー文献

1) M. Hirayama, T. Goshima, K. Mizuta and S. Nii, Quantification of Iodine Mass-transfer and Height of Emulsion Phase in “Emulsion-flow” Column, *Solvent Extraction Research and Development, Japan,* 27(2), 125 – 133 (2020)

2) M. Hirayama, T. Goshima, K. Mizuta and S. Nii, Axial Mixing in Emulsion-flow Column under Iodine Extraction, *Solvent Extraction Research and Development, Japan,* 28(1), 11 – 19 (2021)

3) M. Hirayama, T. Goshima, K. Mizuta and S. Nii, 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, *Analytical Sciences,* 37, 859 – 864 (2021)

4) K. Akahoshi, M. Hirayama, M. Zhang, T. Goshima, K. Mizuta and S. Nii, Flow Characteristics and Mass-Transfer in Droplet Layer Formed in an Emulsion-Flow Column by Using Extraction of Iodine from Organic Phase, *Solvent Extraction Research and Development, Japan,* 30(2), 159 – 133 (2023)

エマルションフローに関する文献

1) 長縄弘親, 新しい液液抽出法“エマルションフロー法”, *分析化学*, Vol.66(11)797 – 808 (2017)

2) 長縄弘親, エマルションフロー法を利用したレアメタル等の回収・リサイクル技術, 日本原子力研究開発機構新技術説明会スライド、(2015/2/20)
https://shingi.jst.go.jp/past_abst/abst/p/14/1479/jaea02.pdf

謝　辞

エマルションフロー塔の研究は、平山幹朗氏、赤星薫氏、長森弘晃氏、牧島美輝氏、五島崇助教、水田敬准教授とともに行われたものです。記して感謝を申し上げます。