

液液抽出におけるノズルの影響について

平井英二 中木和彦 小森友明

The Effect of the Distributor Nozzles in Liquid-Liquid Extraction

by Eiji HIRAI, Kazuhiko NAKAKI, Tomoaki KOMORI

In studies on a spray column for liquid-liquid extraction, the decision on the number and diameter of the dispersing nozzles appears to be a very important problem for large scale operations.

Row, Koffolt and Withrow¹⁾ employed a solvent distributor having 1/16 in., 3/32 in. and 1/8 in. holes and indicated that best results were obtained with 1/16 in. holes. However, many of the necessary basic and fundamental data for design and performance of a distributor nozzle are still lacking.

This paper deals with the effect of the number and diameter of the dispersing nozzles on the chemical engineering operation of liquid-liquid extraction using a 5.0 cm in diameter and 45 cm long Acrilite resin column, as shown in Fig. 1.

Chemical systems used in this investigation are water-benzene-phenol and benzene-water-ethanol. In the former system, the continuous liquid was aqueous solution containing 5 wt. % phenol and the dispersed liquid was pure benzene. In the latter, the continuous liquid was water and dispersed liquids were three ethanol-benzene solutions containing 9.98 wt. %, 20.2 wt. % and 26.2 wt. % ethanol.

As reliable calculation of the interfacial surface between phases is impossible, results were expressed in terms of height of over-all transfer units based on the continuous phase, $(H.T.U.)_{oc}$.

$(H.T.U.)_{oc}$ for these two chemical systems increases with increased ratio U_c/U_D , the numbers of holes and the diameter of the dispersing nozzles. In other words, the rate of transfer of solute between phases is affected by the drop size formed with the dispersing nozzles and velocity of the dispersed liquid U_D .

When the dispersed droplets are very fine and numerous in the spray column, the droplets have a tendency to coalesce and to vary in shape from the spherical, and consequently $(H.T.U.)_{oc}$ is not influenced by the drop size under such conditions.

The empirical equation on $(H.T.U.)_{oc}$ was given by

$$(H.T.U.)_{oc}/nd = \alpha (U_c/U_D)^{0.5}$$

where α represents a factor which has been found to depend on the concentration of solution, n is the numbers of holes and d is the diameter of the dispersing nozzle.

For the ethanol-benzene solutions of three different concentrations in ethanol, values of α are 9.8 for 9.98 wt. %, 14.1 for 20.2 wt. %, and 16.5 for 26.2 wt. % in ethanol.

This paper reduces considerations on chemical and physical properties of chemical systems used in this work, but it is probably due to the unequal Schmidt numbers that the

solutions of three different concentrations of ethanol give different values for α .

The end effects are very important in spray columns. Since it is considered that very appreciable amounts of extraction occur during the formation of droplets at the dispersing nozzle, on the other hand, relatively little extraction may occur while the droplet rises up to the end of the spray tower opposite from the dispersing nozzles through the continuous phase.

1 緒 言

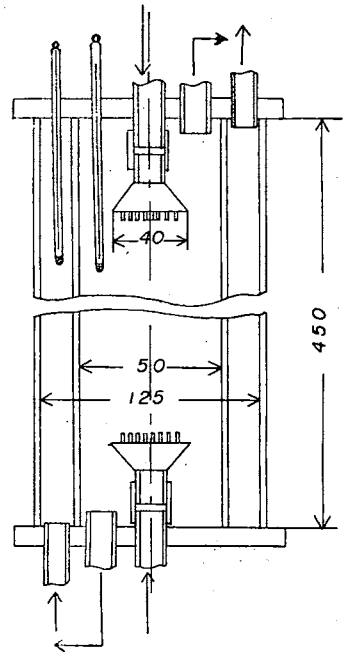
溶液中のある成分を分離する方法として蒸発、蒸溜などがあるが、液液抽出も場合によってはきわめて有利な分離方法である。蒸溜やガス吸収はもっとも簡単な場合は二成分系として扱えるのに抽出は最小三成分系を扱わねばならない。また抽出は蒸溜のように沸点とか揮発度のような物理的性質よりむしろ化学的性質を利用するものである。さらに抽出操作は実験室的にはかなり古くから行なわれているが、工業的には比較的新しいので拡散操作としての装置の設計に関するデータはまだ少ない。

スプレ塔による液液抽出に関する研究は総括物質容量係数と抽出液や抽残液の流量の関係を示したのが大部分である。しかし工業的規模にスケール・アップする場合にノズルの孔径や孔数は大切な問題である。この方面の研究はほとんどなく、わずかに Row¹⁾らによってノズルの孔径を変化させた場合の報告があるのみである。よって本研究ではノズルの孔径および孔数が液液抽出にどのように影響するかを検討する。

2 実験装置および実験方法

本実験では Fig. 1 に示すような寸法のスプレ塔を使用した。ノズル部分の寸法は Fig. 1 に、内径および孔数については別表に示す。フローシートは Fig. 2 に示すごとくである。塔頂および下部貯蔵タンクは # 30 番亜鉛引き鉄板を使用し、外壁にはアスベストまたは珪藻土にて保温した。スプレ塔本体はアクリル樹脂円筒を使用し、塔内温度を一定にするため二重円筒とし恒温槽より温水を循環させる。分散相系統配管は下部タンクから塔頂タンクまでは $\frac{1}{2}$ " ガス管を使用し、2 個の塔頂タンクよりの溢流部分も $\frac{1}{2}$ " ガス管を使用しその他はすべて腐蝕を考慮して内径 11 mm 銅管を使用した。

Fig. 1 Structure of spray tower.



分散相ノズル寸法

ノズル番号	ノズル内径	孔数	配列	ノズル番号	ノズル内径	孔数	配列
1	4 mm	5個	5mm 正方形	1'	2.4mm	28個	4mm 正方形
2	3.5	9	"	2'	3.0	19	"
3	1.75	13	"	3'	3.5	17	3mm 正方形

抽料には石炭酸 5wt.% 水溶液とエタノール 9.98 wt.%, 20.2 wt.%, 26.2 wt.% ベンゼン溶液を使用し, 前者は抽剤としてベンゼンを, 後者は水をそれぞれ使用した。

換言すれば連続相の石炭酸-水に対して分散相はベンゼンを使用し, 連続相の水に対してはエタノール-ベンゼンを分散相とした二種類の系を用いた。

これらの溶液はあらかじめ一定温度 25°C となるようプレスタを通さずに循環し, 連続相溶液を塔頂より, 分散相溶液を塔底よりスプレ塔に供給し, 塔内で向流接触せしめる。塔内に形成される両相の接触界面高さが一定になった後に抽料, 抽剤および抽出液, 抽残液を採取し, その組成を分析した。それと同時にそれら溶液の流量を測定した。

採取した各溶液の組成の分析はアツベ屈折計を用い, あらかじめ求めに濃度対屈折率の関係グラフよりその組成を求めた。また密度は比重天秤で, 粘度はオストワルドの粘度計で測定を行なった。

抽出理論は二重境膜説によるのが最も都合がよい。実験から総括物質容量係数を測定し, この結果を使用して境膜性質移動係数でデータを整理するのがよいわけであるが, 抽出においては境膜物質移動係数の使用の困難さから, こんにちまではほとんど総括物質容量係数を使用しているのが多い。

本研究ではノズルの影響を知るのが目的であるので総括物質容量係数を使用した。なお抽出理論は多くの参考文献²³⁾にあるので簡単に述べる。

Fig. 3 に示すような抽出塔を考えた場合, 塔の任意の位置における微小高さ dz において, 塔の単位容積内の平均有効接触面積を a (m^2/m^3) とすれば, 塔単位断面積につき高さ dz なる部分の接触面積は $a dz$ となるから, 塔の単位断面積当りの抽出速度 dN は次式のような物質収支の微分形が成立する。

$$dN = Kca(x - x^*)dz = KDa(y^* - y)dz \quad (1)$$

ここで x は抽残液層における抽質濃度を表わし, y は抽出液層の抽質濃度を表わす。そして x^* は y と平衡にある抽残液層の抽質濃度を表わし, y^* は x と平衡にある抽出液層の抽質濃度を表わす。

Kc , KD は抽残液層, 抽出液層基準の総括物質移動係数 [$kg\text{-mol}/m^2 \cdot hr \cdot \text{mole fraction}$] であり, Kca , KDa は抽残液層, 抽出液層基準の総括物質容量係数 [$kg\text{-mol}/m^3 \cdot hr \cdot \text{mole fraction}$] である。そして抽出速度 N の単位は [$kg\text{-mol}/m^2 \cdot hr$] である。

抽残液層, 抽出液層における拡散抵抗は同じように取扱えるので抽残液層について記す。抽残液および抽出液の抽質濃度は塔頂から塔底ではことになっているが, 抽質を溶かしている溶媒と抽剤の相互溶解度が変化しないとすれば, 抽質を溶かしている溶媒の量は変化しない。すなわち抽残液における抽質の移動量は次式で示される。

$$dN = d(Rx) = R(1-x)d \frac{x}{1-x} = \frac{Rdx}{1-x} \quad (2)$$

Fig. 2 Flow sheet of apparatus

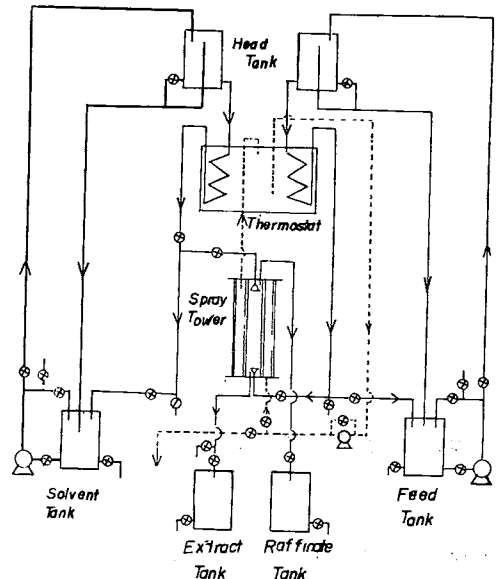
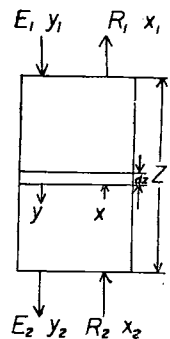


Fig. 3 Continuous contact tower



また塔長さを通じて抽出濃度 x が変化するならば、 Kc , K_D は変化する。抽残液と界面との溶媒の濃度の平均値を $(1-x)_M$ とすれば、 Kc よりも $Kc(1-x)_M$ のほうが一定になる。よって(1)式は次式のようになる。

$$\frac{Rdx}{1-x} = \frac{Kca(1-x)_M(x-x^*)dz}{(1-x)_M} \quad (3)$$

または

$$\left(\frac{(1-x)_M}{1-x}\right) \frac{dx}{x-x^*} = \frac{Kca(1-x)_M dz}{R} \quad (3')$$

なお $(1-x)_M$ は稀薄溶液の場合は算術平均を使用できるから

$$(1-x)_M = \frac{(1-x^*) + (1-x)}{2} \quad (4)$$

さらに(3)式または(3')式を積分すると

$$Z = \frac{R}{Kca(1-x)_M} \int_{x_2}^{x_1} \frac{(1-x)_M}{(1-x)} \frac{dx}{x-x^*} \quad (5)$$

となる。(4)式を(5)式に代入すると

$$Z = \frac{R}{Kca(1-x)_M} \left(\int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x-x^*} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-x_2}{1-x_1} \right) \quad (6)$$

となる。また(H.T.U.)を使用すれば次式のように書ける。

$$Z = N_{oc} \cdot H_{oc} = N_{od} \cdot H_{od} \quad (7)$$

よって移動単位数 N_{oc} , N_{od} および移動単位数が1.0のときの塔の高さである H_{oc} , H_{od} は次式のようになる。

$$N_{oc} = \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x-x^*} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-x_2}{1-x_1} \quad (8) \quad N_{od} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{dy}{y^*-y} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-y_2}{1-y_1} \quad (8')$$

$$H_{oc} = \frac{R}{Kca(1-x)_M} \quad (9) \quad H_{od} = \frac{E}{K_{Da}(1-y)_M} \quad (9')$$

ここで R , E は連続相および分散相の塔内平均のモル質量速度 [kg-mol/m²hr] である。

理論抽出率 η^* は次式によって定義される。

$$\eta^* = \frac{x_1 - x_2}{x_1 - y_2/k} \quad (10)$$

(10)式中の k は分配係数であり、抽剤中に抽質が含まれないときは $y_2=0$ であり、この場合に(10)式はいわゆる抽出率 η となり、次式で示される。

$$\eta = \frac{x_1 - x_2}{x_1} \quad (11)$$

なお抽出率 η は抽残液基準として表わしてある。

3 実験結果および考案

実験方法で述べた方法によって実験を行ない、(8)式から N_{oc} を図積分によって計算した。ただし平衡データのベンゼン—水—エタノール系は平田⁵⁾らおよび Philip⁶⁾らを使用し、水—ベンゼン—石炭酸系は I.C.T.⁷⁾ のを使用した。そして H_{oc} は(9)式から計算した。この結果を Fig. 4 および 5 に示す。

抽出液層、抽残液層基準の物質移動係数は分散相と連続相各液の流れの状態と、その拡散度合に支配されて、Fig. 4 のように (Uc/U_D) の増大とともに $(H.T.U.)_{oc}$ も増大する。ここに Uc , U_D は連続相および分散相液の空塔速度 [m/hr] である。すなわち (Uc/U_D) の減少は抽出率の増大を意味すると同時に Kca の増大をも意味する。Fig. 4 はエタノール 20.2 wt. % のベンゼン溶液を分散相

とし、水を連続相として使用したものであり、 U_c は6.68~28.8 m/hr、 U_D は3.0~44.2 m/hrである。 $(H.T.U.)_{oc}$ の最小は0.19 mで、最大は0.8 mである。これに対して石炭酸 5 wt. % の水溶液を連続相とし、ベンゼンを分散相とした場合は Fig. 5 のように $(H.T.U.)_{oc}$ の最小は 0.25 m で、最大は 1.6 m である。これらの場合に (U_c/U_D) のべき数は 0.5 である。また多くの研究結果⁹⁾をみるに、 $(H.T.U.)_{oc}$ は (U_c/U_D) に比例し、そのべき数は 0.54~1.01 である。

Fig. 4 から明らかなように分散ノズル内径 d によって $(H.T.U.)_{oc}$ が変化している。ノズル径を三種類変化させた場合に Row¹⁾らの研究がある。Row らは内径 8.75", 長さ 82" (有効長さ 69") のガラス円筒において、トルエン-水-安息香酸系による抽出実験を行なった。上部ノズルから水を流入させて、濃度 0.0113 lb-mol/ft³ 安息香酸のトルエン溶液を抽剤である水で抽出させた。このデータを筆者らが再整理したのが Fig. 6 である。ノズル径が最小のとき一番よい結果をえている。なおノズルの個数であるが、Row らの論文に明記してないようで不明である。しかしながらノズル径が違っても同じ個数を使用したものと思われる。すなわち分散ノズルによって作られた液滴の大きさは抽出速度を大きく左右する。その液滴形成の大きな因子はノズル孔径に関係することは藤縄⁹⁾らによって明らかである。

Fig. 6 の場合に (U_c/U_D) を一定として $(H.T.U.)_{oc}$ とノズル径 d [m] の関係は、Fig. 7 のようにほぼ 45° の傾斜の直線となり、Fig. 4 の場合は $(H.T.U.)_{oc}$ と d の関係は不規則となった。これはノズル数が相当に変化しているからだと思われる。よって $(H.T.U.)_{oc}$ と nd (n はノズル数) の関係は (U_c/U_D) が一定の場合に、Fig. 7 のようにほぼ 45° の直線となり、 $(H.T.U.)_{oc}$ が nd に比例することがわかった。換言すればこの範囲では nd が小さいほど $(H.T.U.)_{oc}$ が低くなるわけである。 $(H.T.U.)_{oc}/nd$ と

Fig. 4 Correlation between U_c/U_D and $(H.T.U.)_{oc}$

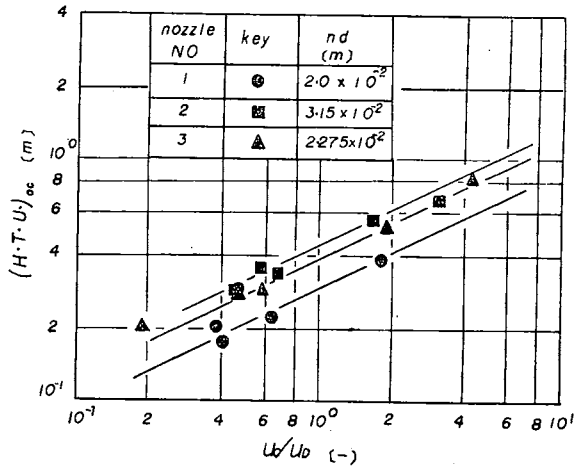


Fig. 5 Correlation between U_c/U_D and $(H.T.U.)_{oc}$

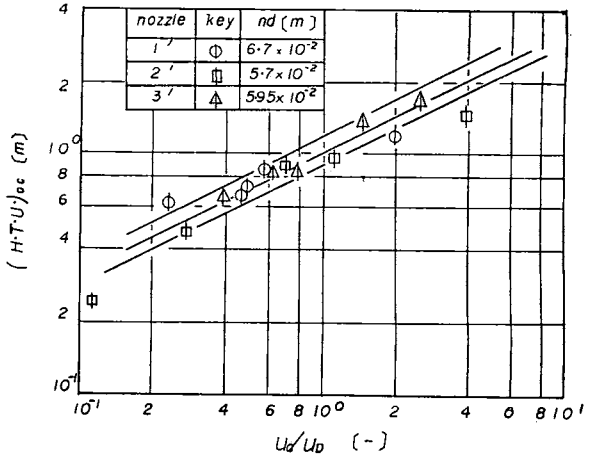


Fig. 6 Correlation between U_c/U_D and $(H.T.U.)_{oc}$

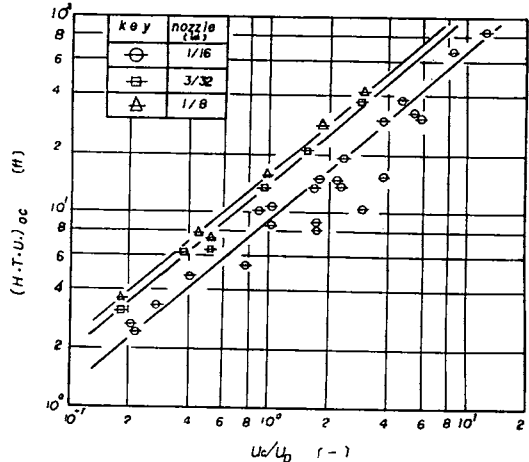
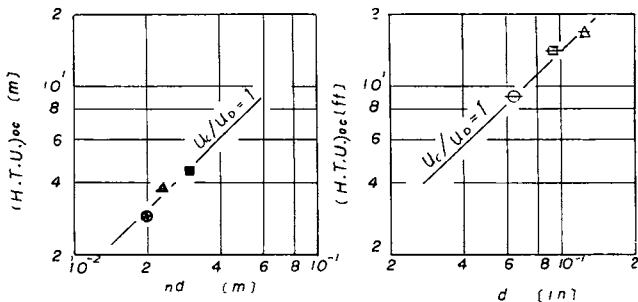


Fig. 7 Effect of nozzle



(U_c/U_D) の関係を Fig. 8, 9 に示す。Fig. 8, 9 においては直線の傾斜は 0.5 であり、Fig. 8 ではベンゼン中のエタノール濃度によって異なった直線となっている。この理由は明らかではないが、シュミット数に関係するものと思われる。しかし本研究ではシュミット数の影響については検討しなかった。

nd や d を小さくすればするほど ($H.T.U.$) oc が低くなることがわかったが、これには限界があると考えられる。それで Row らのデータを再整理したのが Fig. 10 である。Fig. 10 の泡鐘キャップは下部ノズルの代わりに、高さ 4" で幅 4" の円すい部分に $1/16$ ", $3/32$ " および $1/8$ " の孔をあけたもので、各キャップとも孔数は 120 個である。多孔板は蒸溜の場合の多孔板と同様に、 $3/32$ ", $1/8$ " の孔をあけた板で、各板とも孔数 465 個である。Fig. 10 をみるに個数が約 4 倍になっても、($H.T.U.$) oc はほとんど同一線上にならぶ。よってノズルの個数を非常に多くしても ($H.T.U.$) oc を低下させることはできず、これが ($H.T.U.$) oc の限界ではないかと思う。これらは塔径に対する nd や塔断面積に対するノズルの断面積などの問題を含んでいると思われるので、今後この問題について究明する考えである。

Fig. 11 は (11) 式から計算した抽出率と流量比の関係を示す。抽出率は U_D の増加とともに増大している。 U_D の低いところはほとんどノズル孔径に関係なく抽出率は一定となっている。これは液滴の形成時間が比較的に長いので液滴形成中に連続相と接触する表面

Fig. 8 Correlation between U_c/U_D and $(H.T.U.)_{oc}/nd$

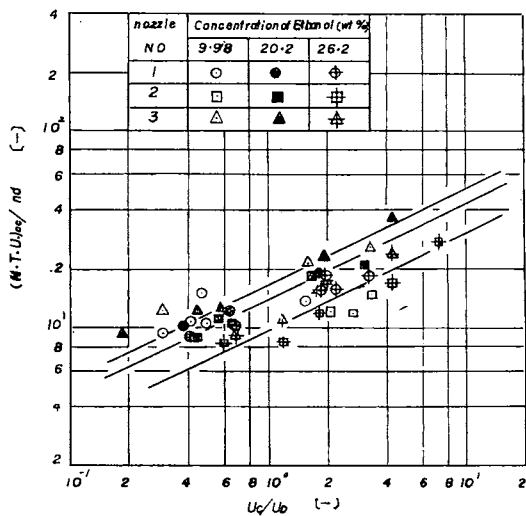
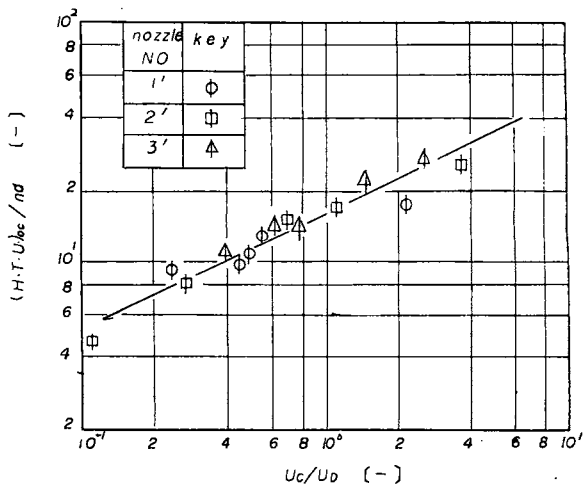


Fig. 9 Correlation between U_c/U_D and $(H.T.U.)_{oc}/nd$



は平衡状態に近づき、液滴上昇中は形成時よりも抽出率が低いと考えられる。さらに U_D の少ないところでは単位体積当りの液滴数が少ないから、有効表面積が小さくて抽出率が低くなる。したがって U_D の小さい場合の抽出率はほとんど末端効果によるものと考えられる。このことは分散ノズルで液滴が形成される間にほとんどが抽出され、比較的少量の抽質が分散相液滴が連続相を通過上昇する際に抽出されるという事実を認めさせる。

水—ベンゼン—石炭酸系を取扱った永田¹⁰⁾らの攪拌式抽出塔では、抽出率は60~90%の範囲である。これは当然攪拌翼による接触面積の増大も示すものであり、液滴の形成が大きな因子の一つになっていることを示すものである。

Fig. 10 Correlation between U_C/U_D and $(H.T.U.)_{oc}$

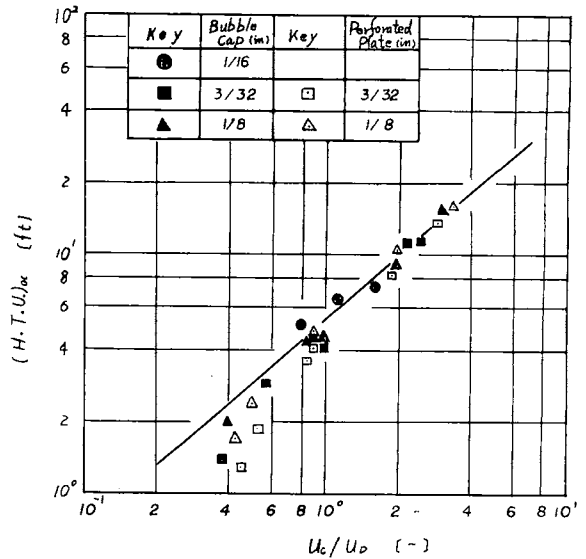
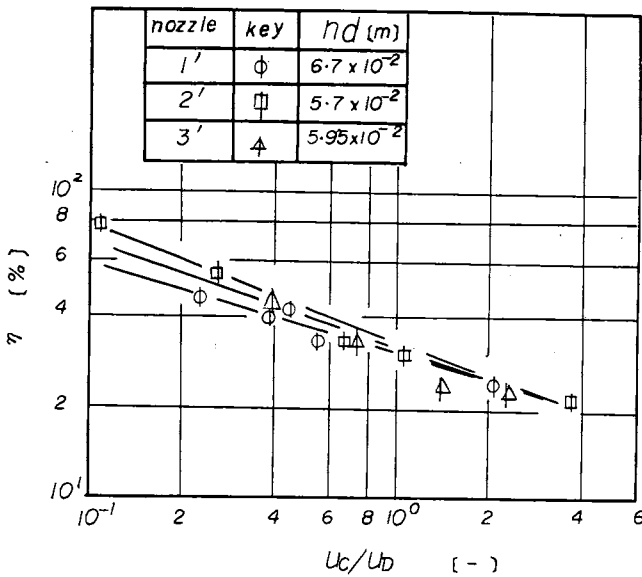


Fig. 11 Correlation between U_C/U_D and fraction of extracted



4 結 言

本実験ではベンゼン—水—エタノール系について次の実験式をえた。

ベンゼン中のエタノール濃度 9.98 wt. % の場合は

$$(H.T.U.)_{oc}/nd = 16.5 (U_C/U_D)^{0.5}$$

20.2 wt. % の場合は

$$(H.T.U.)_{oc}/nd = 14.1 (U_C/U_D)^{0.5}$$

26.2 wt. % の場合は

$$(H.T.U.)_{oc}/nd = 9.8 (Uc/U_D)^{0.5}$$

である。

いずれの場合も分散ノズルの孔径および個数が $(H.T.U.)_{oc}$ に大きな影響を与えることは事実であり、液滴形成にも密接に関係していることは明らかである。

本研究ではシュミット数についての検討を控え、流量比 (Uc/U_D) を使用したが、これはレイノルズ数の比のごとき無次元項に置換えて考慮する必要があると思う。よって $(H.T.U.)_{oc}$ とシュミット数やレイノルズ数の関係、境膜物質移動係数に関する研究および分散ノズルの孔径や個数についての詳細な研究を進める予定である。

(附記) 本研究に要した費用の一部は文部省科学研究費によった。なお本研究は佐古文男、坂本英明、蠟清登志夫、北村忠捷の諸君の協力をえた。記して感謝の意を表します。

参 考 文 献

- 1) Row, S. B. and Others : *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **37**, 559 (1941).
- 2) Treybal, R. E. "Mass Transfer Operations," 426 (1955).
- 3) Sherwood, T. K. and Pigford, R. L. "Absorption and Extraction", 422 (1952).
- 4) Treybal, R. E. "Liquid Extraction", 242 (1951).
- 5) 平田・藤田 : 化学工学, **21**, 201 (1957).
- 6) Philip, J. C. and Clark, C. H. D. : *J. Chem. Soc.*, **127**, 1274 (1925).
- 7) "International Critical Tables", Vol. 3 398 (1928).
- 8) Treybal, R. E. "Liquid Extraction", 323 (1951).
- 9) 藤縄・他 : 化学工学, **21**, 194 (1957).
- 10) 永田・他 : 化学工学, **20**, 2 (1956).

(原稿受付 1962年6月30日)