

WINTRAY®抽出塔の進歩と湿式非鉄精錬プロセスへの適用

Progress in WINTRAY® Extraction Column Technology and Its Application to Non-ferrous Hydrometallurgical Processing

中山喬*1

Takashi Nakayama*1

*1 技術開発本部 技術推進部

*1 Research & Development Division, Technology Promotion Department

要旨

WINTRAY®抽出塔（以後、WINTRAY 塔と略称）は石油化学工業で多数採用され、順調に稼働している。近年、その適用分野はこれまでの石油化学から石炭化学、湿式非鉄製錬へと拡大している。本稿では、WINTRAY 塔の進歩ならびにコバルト抽出プロセスへの適用について報告する。

Abstract:

A number of WINTRAY® extraction columns have been commercialized in the petrochemical industry. In recent years, the application areas have extended from the field of petrochemicals to the treatment of coal chemicals and to non-ferrous hydrometallurgy. The progress in WINTRAY® column technology and its application to the cobalt extraction process are reported.

1. はじめに

液液抽出装置は各種のプロセス工業で広範に使用され、特に多孔板抽出塔、回転円板抽出塔（RDC, Rotating Disc Contactor）は 50 年以上に亘り不動の地位を確立している。一方、今世紀に入り、当社開発の高処理量高効率型抽出塔である WINTRAY 塔^{1,2,3)}が石油化学分野で多数採用され、多孔板塔、RDC などの既往抽出塔を代替する事例が増えている。さらに、1～3 年前から、WINTRAY 塔の適用分野がこれまでの石油化学から石炭化学、非鉄湿式製錬等へと拡大しつつある。今回、WINTRAY 塔の進歩とコバルト抽出プロセスへの適用について報告する。

2. 抽出装置の進歩と具備すべき条件

液液抽出プロセスが工業的に使用され始めたのは約 100 年前である。抽出装置は当初、ミキサーセトラーであったが、1930 年前後から充填塔、バツフル塔、多孔板塔などの可動部のない装置で代替されていった。1950 年前後に、シャイベル塔、RDC、オールドシューラシュトン塔などの攪拌型抽出塔が工業化された後、ARD 塔（偏心式回転円板抽出塔）、クーニ塔へと発展した。1935 年に提案された脈動抽出塔や振動抽出塔は、特許の有効期限後の 1960～1970 年代に工業化された。多種多様の装置が工業化され、改良され、相互に競合しながら生き残り、今日では、表 1 のように共存共栄で普及している^{4,5)}。しかし、今世紀に、高処理量高効率型

抽出塔である WINTRAY 塔が工業化され、多孔板塔、RDC、オールドシュ・ラシュトン塔などの既往抽出塔を置き換え始め、共存状態が崩れつつある。

表1 塔型抽出装置の多様化と普及⁵⁾

機械的な手段	塔型抽出装置 (重力向流式抽出装置)	特許	工業化	雑誌 学会発表	化学工学便覧						
					第1版	第2版	第3版	第4版	第5版	第6版	第7版
					1950	1958	1968	1978	1988	1999	2011
なし	スプレー塔			1935	○	○	○	○	○	○	○
	バツフル塔	1932*				△	△	○	○	○	○
	充填塔		>1920	1937	○	○	○	○	○	○	○
	多孔板抽出塔			1941		○	○	○	○	○	○
	WINTRAY塔	1994	2000	2002							○
攪拌	RDC	1952	<1955	1955			○	○	○	○	○
	シャイベル塔	1950		1948			△	△	○	○	○
	オールドシュ・ラシュトン塔		<1950	1950			△	△	○	○	○
	ARD塔			1963			△	○	○	○	○
	クーニ塔			1971			△	○	○	○	○
脈動	脈動多孔板塔	1935		1954			○	○	○	○	○
	脈動充填塔			1952			○	○	○	○	○
	振動プレート塔	1935		1971			△	○	○	○	○

○：抽出塔名と説明が記載されている。 △：抽出塔名のみが記載されている。

*)ディスクアンドーナツ

さらに、抽出装置を取り巻く環境は技術、経済性、地球環境、安全・設備管理の視点から図1のようにまとめられる^{4,5)}。技術面から高処理量、高抽出効率、耐汚性、広い運転範囲が望まれ、経済性から高回収率、省エネルギー、低溶剤比、装置コンパクト化、プラント性能強化が求められ、環境面からVOC規制を達成し、省エネルギー、装置コンパクト化が期待され、安全・設備管理面からノーリーク、耐汚性、耐食性が不可欠であるうえ、付帯設備なしが望まれる。これからの抽出装置は環境、安全・設備管理に十分に配慮のうえ、卓越した技術と経済性を有することが求められる。耐汚性は充填塔や多孔板塔の利用を困難にし、付帯設備なしは攪拌型抽出塔、脈動塔、振動板塔を不利にする。ノーリークと耐食性は攪拌型抽出塔の選定を困難にし、VOC規制はミキサーセトラーに不利である。スプレー塔、バツフル塔、WINTRAY塔は安全・設備管理上の不備はないが、前2者は経済性の面で課題がある。WINTRAY塔を除く塔型抽出装置は経済性、安全・設備管理、環境の面で1あるいは2以上の難点があるが、WINTRAY塔は特記すべき欠点がない。

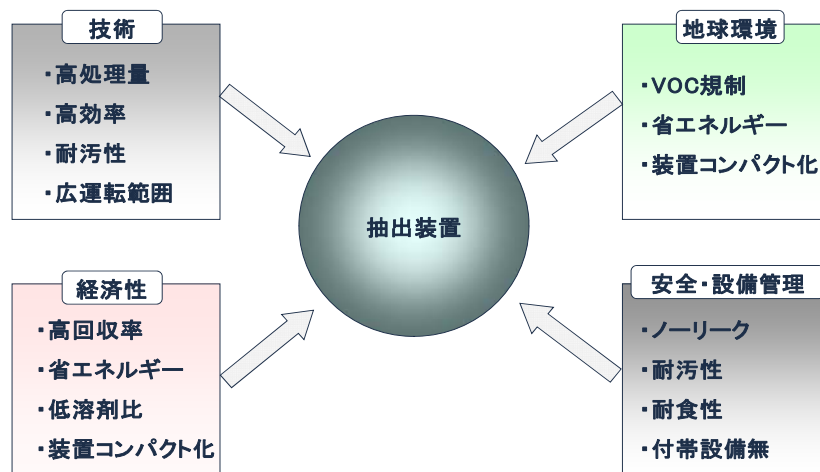


図1 抽出装置を取巻く環境⁵⁾

3. WINTRAY 塔の特長

WINTRAY 塔の技術面の特長を概説する。既往の抽出塔はいずれも共通の性能パターンを持っている。図 2⁶⁾ の左側の実線で示されるように、流量増加に伴い、効率が増加し、最大値を経て、下降し、フラッシングに到る。一方、右側の実線で示される WINTRAY 塔の性能は、単位断面積当りの処理量が既往塔の 2 倍以上で、抽出効率も同等以上に高く維持される。

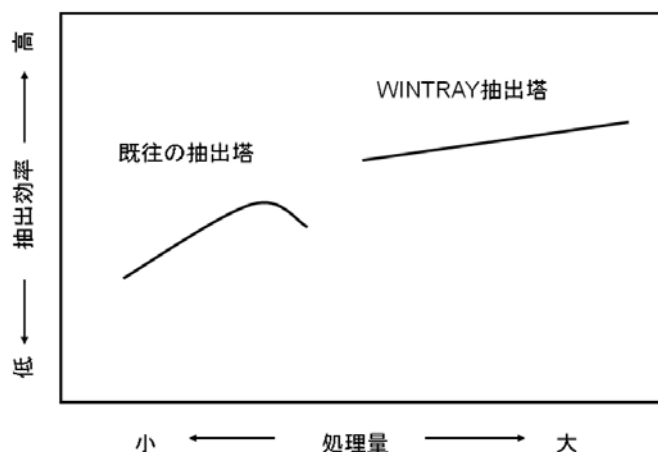


図 2 WINTRAY 抽出塔の性能⁶⁾

WINTRAY 塔 (図 3b⁷⁾) は開口部付きの垂直板を備えた 2 種類のトレイを交互に組み合わせ、トレイ下に累積する分散相 (図 3 では軽液) を開口部から水平方向に薄板状に流出させ、分散液滴を生成させる。液滴生成時の液液界面積が大きく、液滴径は多孔板塔 (図 3a) のものより大きい。液滴の分散・合一を多孔板塔のように垂直方向ではなく水平方向で行わせるため、トレイ間隔が狭く、液滴の分散合一の頻度が高い。さらに、広い面積の開口部が汚れによる閉塞を防止する。その結果、本抽出塔は高処理量、高抽出効率、耐汚性を同時に達成する。

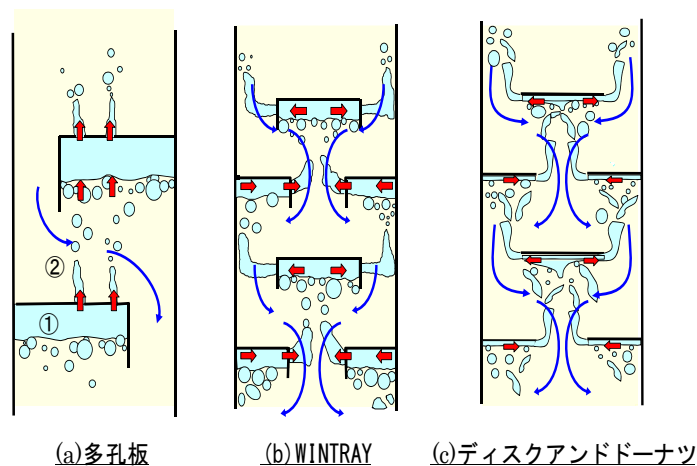


図 3 段塔型抽出装置(①:分散相累積層、②:ジェット)⁷⁾

CFD (計算流体力学) 解析による軽液連続相の等流速線ならびに高流速域分布⁴⁾ を図 4 に示す。塔中心と壁寄り位置の各縦断面の流速分布、高流速域分布はいずれも酷似している。すなわち、流速が急上昇し、最大(空塔速度の 10 倍以上)となり、急低下する空間が堰板開口部に沿って広く存在する。この箇所に開口部から流出した分散相の液薄板が衝突すると、その表面に多数の凹凸状の起伏と表面の法線方向への振動を伴いながら、水平方向に移動し、多数の液

滴が生成する。液薄板の生成・消滅に伴う表面形状の経時変化は表面更新を促し、抽出速度の向上に寄与する。

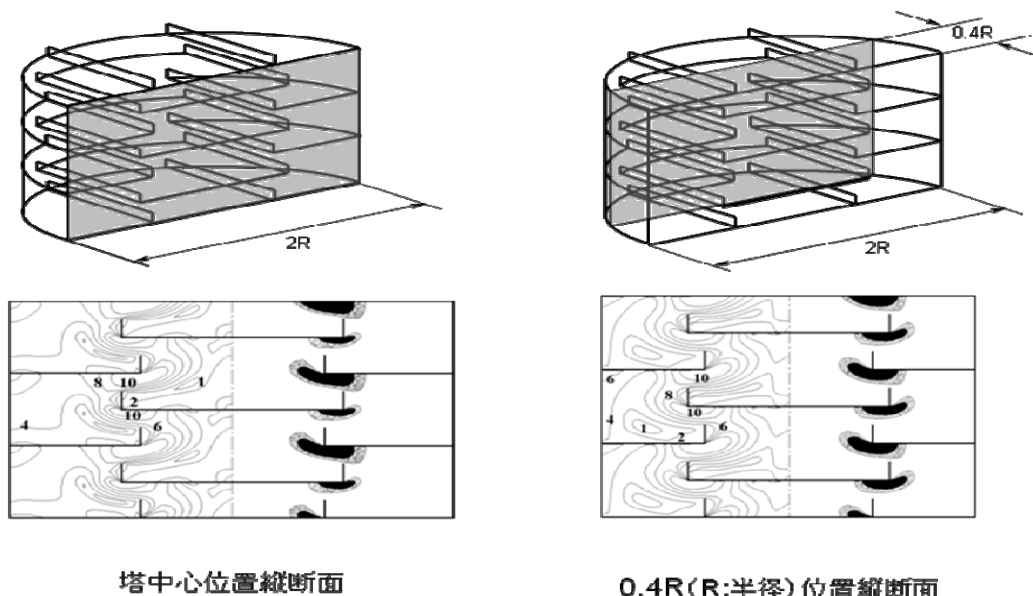


図 4 WINTRAY 塔内の軽液の等流速線ならびに高流速域分布図
 (等流速線 1、2、・・・、10 は空塔速度基準の流速比、■は流速 10 以上の空間の断面、▨は流速比 8~10 の空間の断面を示す。) 4)

4. WINTRAY 塔のコバルト抽出プロセスへの適用

ニッケル、コバルト、ウランなどの非鉄湿式製錬プラントは金属の抽出、洗浄、逆抽出から成る抽出工程を含み、ここに汚れに強いミキサーセトラレーや脈動塔 (PC, Pulsed Column、ディスクアンドドーナツ塔 (図 3c) に脈動を付加し、抽出効率を向上させる装置 7)) が多用される。湿式ニッケル製錬プロセスのコバルト抽出工程に WINTRAY 塔を適用して、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、マンガン (Mn) 等を含む硫酸マグネシウム (MgSO₄) 水溶液からコバルトを選択的に抽出する例を取り上げる。溶剤として 5Vol%抽出剤 Cyanex302 (bis(2,4,4-trimethylpentyl) monothiophosphinic acid) +95Vol%希釈剤 (EXXSOL D80) を選ぶ場合の 50℃における金属の抽出率曲線 8) を図 5 に示す。pH=4.5 近辺でコバルト (Co) が選択的に抽出される。

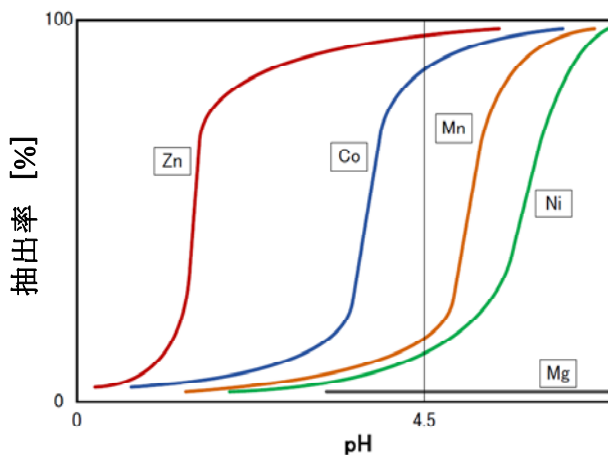


図 5 Cyanex302(5%)+EXXSOL D80(95%)の抽出率曲線 (50℃) 8)

4. 1 総括物質移動容量係数の測定と相関⁸⁾

Co の分配平衡は pH=4.5、温度 50°Cにおいて次の一次式で表される⁸⁾。

$$y = 57.0x^* - 0.0614 \quad (y < 0.269 \text{ kg/m}^3) \quad (1)$$

ここで、 y は抽出液相中の Co 濃度、 x^* は y に対応する抽残液の平衡 Co 濃度である。

Co、Ni、Mn を含む MgSO₄水溶液と Cyanex302 を Na₂CO₃水溶液で予備中和** した溶剤を抽出部高さ 0.9mのカラムに供給し、pH=4.5、50°Cで抽出試験を行なった。測定された水相と有機相の Co 濃度、空塔速度、(1) 式による Co 分配平衡を Appendix (A-1) 式に代入し、総括物質移動容量係数 K_{Ra} が求められる。図 6 に示すように全流速 (=連続相の空塔速度+分散相の空塔速度) の増加に伴い、総括物質移動容量係数の値は高くなる。これは全流速の増加がホールドアップを増加させ、比接触界面積 a を増加させるためである。比較のため、図中にディスクアンドドーナツ脈動塔 (PC) のデータで効率が最大となる点 (全流速=1.11 cm/s で K_{Ra} =0.00536 1/s) を示す。PC で運転が困難な全流速 1.7 cm/s 以上では、WINTRAY の K_{Ra} は PC より高い。WINTRAY の 80%フラッディング流速 (全流速 2.89 cm/s) は PC の 2.6 倍である。

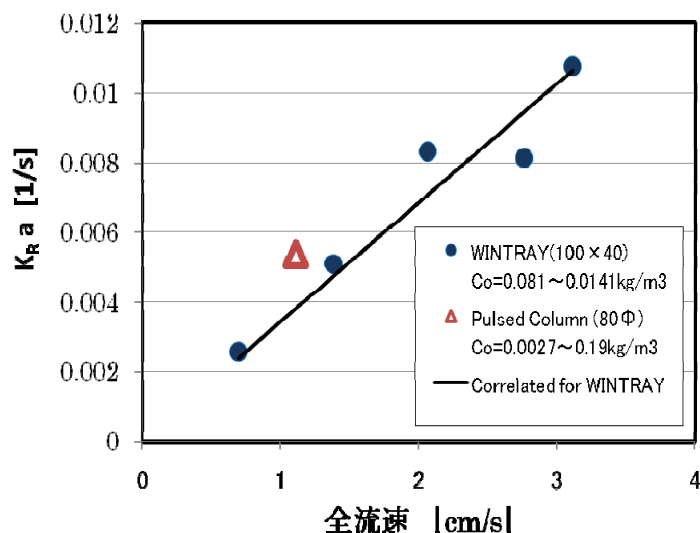
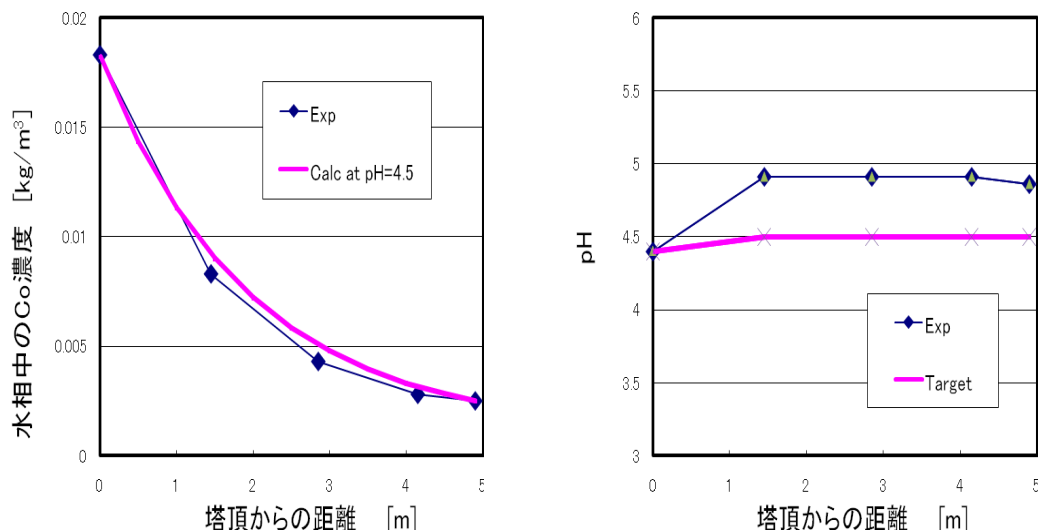


図 6 総括物質移動容量係数と全流速の関係(A/O=1.8, 有機相連続)⁸⁾

4. 2 カラム内 Co 濃度分布⁸⁾

抽出部高さ 4.9mのカラムを用い、全流速=2.89 cm/s で塔内の Co 濃度分布、pH 分布を測定した (図 7)。Co 濃度分布の実験値は pH=4.5 の平衡曲線 (1) 式と物質収支 (A-1) 式から計算された塔内濃度分布よりも低めに推移する。pH 分布の実験値が目標 pH=4.5 より高いため、図 5 に示されるように Co の抽出率が増加し、水相 (抽残液) の Co 濃度が計算値より低くなるものと考えられる。WINTRAY 塔内の Co 濃度分布は (A-1) 式で表され、軸混合拡散の影響が無視小である。

**Cyanex302 は 2 量体で存在し、H₂A₂ で記す。予備中和しない場合、Co 抽出が進むと、Co²⁺ (Aq) + H₂A₂ (Org) → CoA₂ (Org) + 2H⁺ (Aq) により pH が低下する。これを回避するため、今回、予備中和する方法を用いた。Co²⁺ (Aq) + 2NaA (Org) → CoA₂ (Org) + 2Na⁺ (Aq) この抽出反応の反応速度は Co の拡散速度より早く、反応は液液界面で進むと考えられるので、通常の (拡散による) 抽出と同じように扱い、総括物質移動容量係数を算出した。



(a) Co の塔内濃度分布

(b) pH の塔内分布

図7 コバルトの塔内濃度分布 (A/O=1.8 、 pH=4.5)⁸⁾

4. 3 WINTRAY 塔の工業化イメージ⁸⁾

WINTRAY 塔の工業化イメージを表2に示す。

表2 コバルト抽出向 WINTRAY 塔の実機イメージ

		脈動塔 (PC)	WINTRAY 塔	WINTRAY/PC [-]
実験結果				
断面寸法	mm	80Φ	100×40	
全流速	m ³ /m ² /h	0.0111	0.0289	2.6
K_{Ra}	1/s	0.00536	0.00753	1.4
HTU	m	1.33	2.49	1.9
実機 (1)				
塔径	mm	1,500Φ	1,500Φ ^{**}	
全流速	m ³ /m ² /h	0.0111	0.0289	2.6
HTU	m	3.82 [*]	3.27	0.86
実機 (2) ^{***}				
塔径	mm	3,000Φ	3,000Φ ^{**}	
全流速	m ³ /m ² /h	0.0111	0.0289	2.6
HTU	m	4.45 [*]	3.72	0.84

^{*}) 脈動塔の HTU は塔径の 1/3 乗に比例すると仮定。実機の HTU は WINTRAY のものより大。

^{**}) 1,500Φ の段間隔を 160mm、3,000Φ の段間隔を 200mm と仮定

^{***}) WINTRAY 塔は 3,000Φ 以上でも製造可能

実験結果による WINTRAY 塔の処理量は PC の 2.6 倍 (0.0289 m³/m²/s、80%フラッシング)、総括物質移動容量係数 K_{Ra} が 1.4 倍、 HTU が 1.9 倍である。このデータに基づきスケールアップした 1.5m φ、3m φ の WINTRAY 塔は処理量が PC の 2.6 倍、 HTU がそれぞれ 0.86、0.84 倍と推算した。WINTRAY 導入により装置が小型化し、抽出塔の内容積が縮小するので、設備費の低減、初期の仕込み溶剤費の低減に寄与する。さらに、パルス発生装置、攪拌装置などの動的機器を必要としないので、省エネ、付帯設備費の低減が図られ、CAPEX (設備費)、OPEX (運転費) が低下する。WINTRAY がスカムやクラッドなどの汚れに強い点は PC と同様である。

5. おわりに

WINTRAY 塔の進歩ならびにコバルト抽出プロセスへの適用について概説した。WINTRAY 塔をコバルト抽出に適用すると、実機は単位断面積当りの処理量が PC の 2.6 倍、効率も同等以上と推算される。WINTRAY 塔は非鉄製錬プロセスにも十分適用できることを例示した。

本原稿を提出する段階で、2 案件が大きく進歩したので、追記する。一つ目は石炭化学分野で WINTRAY 反応塔を正式受注したことである。これは反応塔(中和反応塔)の第 1 号基であり、抽出塔を加えた実績は 14 基となる。二つ目は海外でウラン精錬向 WINTRAY 塔の実証試験を実施し、極めて良好な結果を得たことである。本件は複数の WINTRAY 塔を駆使した大型非鉄製錬プロジェクトであり、CAPEX、OPEX が既往競合プロセスよりも大幅に低減でき、受注が期待される。

(Appendix) 総括物質移動容量係数、 HTU 、塔高

WINTRAY 塔を微分接触塔として扱う場合、抽残液相、抽出液相の各軸混合拡散係数は無視できるので、物質収支式より次式が得られる^{7,8)}。

$$L = U_R / K_{Ra} \int_{x_R}^{x_F} dx / (x - x^*) \quad (A-1)$$

$$= HTU \cdot NTU$$

$$\text{ここで、} HTU = U_R / K_{Ra}, \quad NTU = \int_{x_R}^{x_F} dx / (x - x^*)$$

使用記号

a : 比接触界面積	[m ² /m ³]
HTU : 移動単位高さ	[m]
Ka : 総括物質移動容量係数	[1/s]
L : 塔高	[m]
NTU : 移動単位数	[-]
U : 空塔速度	[m/s]
x, y : 抽残液相、抽出液相の溶質の濃度	[kg/m ³]
x^* : 抽出液の溶質濃度 y に対応する抽残液の平衡溶質濃度	[kg/m ³]

添字

F, R : 原料、抽残液

引用文献

- 1) T. Nakayama and H. Sagara: US Patent 5,500,116 (1996).
- 2) 中山喬: 公開特許広報、特開 2010-5604 (2010).
- 3) 中山喬: 化学工学会編 “改訂七版 化学工学便覧 9・5 液液抽出装置の設計”、丸善出版、502-512 (2011).
- 4) 中山喬: PETROTECH, Vol.32, No.5, 353 (2009).
- 5) 中山喬: 第 44 回化学工学の進歩講習会、[抽出応用] 段塔型抽出装置、講演資料 (2010).
- 6) 中山喬、一丸史郎、亀井正雄、川島定男: 化学工学会第 72 年会、化学工学会技術賞、講演資料 (2007).
- 7) 中山喬: 化学工学会監修 “化学工学の進歩 44 最新 拡散分離工学の基礎と応用 第 3 章段塔型抽出装置”、三恵社、188-202 (2010).
- 8) T. Nakayama, F. Iwamoto, M. Sato, S. Kumagai, K. Sauda, A. Ito and Y. Nozoe: ALTA 2010, Proceedings (2010).