



## 固定層における安息香酸の水抽出

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-06-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 谷口, 允, 杉田, 治八郎 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10258/3268">http://hdl.handle.net/10258/3268</a>

# 固定層における安息香酸の水抽出

谷口 允・杉田治八郎

Studies on Aqueous Extraction of Benzoic Acid in Fixed Bed.

Makoto Taniguchi and Jihachiro Sugita

## Abstract

The present writers attempted to study the mechanism of solid-liquid extraction by using benzoic acid-paraffin spheres.

On some experimental results, the rates of extraction were calculated from the theoretical equations that were derived by J. Sugita, for the concentration of extracted solution, the rate of extraction, etc., at any time and height of bed and they were compared with the experimentally observed data. And the pore factor  $\kappa$  was determined so that the values corrected by  $\kappa$  might agree with the observed data.

In the beginning of extraction, the rate of recession of solid-liquid interface in a sphere was very high, but it decreased gradually and  $\phi_c$  became to be about 0.95. When  $\phi_c$  was more than 0.95,  $\kappa$  showed a constant value ranging from 2 to 4, but  $\kappa$  took slightly high values for the initial 15 minutes of the tests. These results showed that the diffusion resistance in the film might be existent. And at lower temperatures, the rate of extraction decreased rapidly, and  $\tau_c$  kept nearly constant, but  $\kappa$  increased slowly. This fact suggested that the outside solution of spheres might flow into the pore of a sphere.

## I. 緒 言

固液抽出においては、固体抽料内部に不規則に配列する細孔内の可溶性物が固液界面を後退させながら固体表面部へと移動し、ついでこの固体表面部から外部抽剤へと二次的に物質移動が行なわれ、他の化学工学単位操作とは著しく相違する。このため、固液抽出機構の解明には抽料内部および外部における二つの物質移動を同時に考慮することが必要とされる。しかしながら、従来はこの二つの物質移動現象に関しておのおの別個に種々の研究が行なわれ、両者を同時に考慮した固液抽出機構の研究はあまり見られず、しかも固体内外液濃度が平衡にある場合に関するものが大部分である。すでにかんがりの研究がなされている大豆油抽出についても、多くは Newman<sup>1)</sup>の平板拡散式にもとづき濃度平衡を想定して種々の理論的考察が行なわれてきている。八田<sup>2)</sup>、Piret ら<sup>3)</sup>、鞭ら<sup>4)</sup>の提出した固液抽出式も、濃度未平衡の場合のものではあるけれども、実際の操作条件とはかなり懸隔したものである。

さきに杉田は、固液抽出操作の実際に出来るだけ合致させるように球状抽料からなる固定層について球細孔内固液界面の後退をとまらぬ非常固液抽出理論式<sup>5)</sup>を導き、さらに球内細

孔係数  $\kappa$  を導入して本式を用いて別に行なった実験結果を検討し解析を行なった。本実験においては、クロム鉄鉱ソーダ焙焼物からなる固定層についてクロム酸ソーダの水抽出<sup>5),6),7),8)</sup>を行ない、得られた結果の解析を試みたが、クロム酸ソーダの溶解度が大きく各種条件下 20~30 分でほとんどの抽出が完了するために、抽出のきわめて初期についての解析がいささか困難であった。

以上のことから今回は、溶解度の非常に小さい安息香酸を固形パラフィンと共融させ、球状抽料を作り、固定層による水抽出実験を行ない、すでにえた諸式によって特に抽出の初期における解析、検討を試みた。

## II. 実験装置および方法

### 1. 試料の作製

安息香酸 (純度 99.5% 以上) と、固形パラフィン (m.p. 62~64°C) の粉末との混合粉末を作製し、熔融試験を種々行ない、顕微鏡検査の結果、二種の粉末の重量混合割合 50%-50% がおおむね好都合であることが知られ、この両者をよく混合し、一端を密栓した内径 0.55 cm の硝子管内に充填、熔融し、冷却固化後管外側を徐熱して内容物を管外へ押し出す。これを管径にほぼ等しい長さに多数切断してからほぼ球状に成型し、さらに鉄板上でわずかに加熱しながら転動して球形度を増加せしめた。このようにしてほぼ同一粒径  $D_p=0.55$  cm の充填球を作製した。

### 2. 実験装置および方法

実験装置は図-1 に示した通りであり、まず水道水を第 1 恒温槽を経て第 2 恒温槽に送り込み、所定温度に調節して、さきに調製した試料の充填した抽出管 (内径 2.73 cm) を上昇させて抽出を行ない、計量管、冷却器を通過させて受器に送る。なお抽出管の底部に硝子多孔板を熔着しさらに、充填層上層部には、銅製のえのついた金網を用いて充填層を上から軽くおさえて、層の膨脹を防いだ。また計量管では、抽出開始後 10 分まで 2 分ごと、30 分まで 5 分ごと、1 時間まで 10 分ごと、以下 30 分ごとにサンプリングおよび流量測定を行ない、また 30 分ごとに受器を取り替えて積算抽出率の算出に利用した。

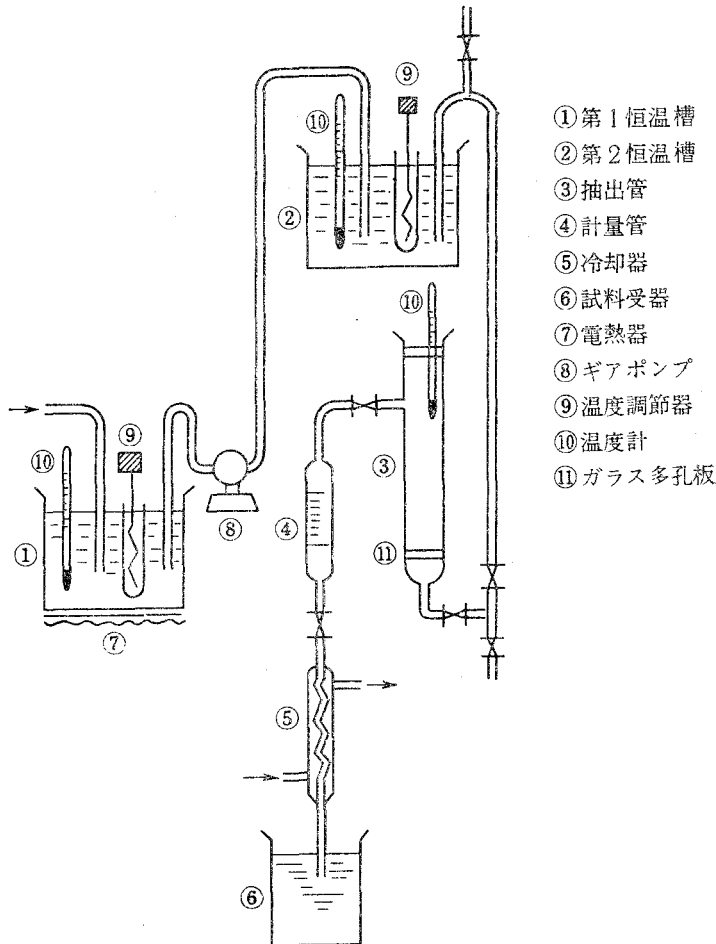
### 3. 積算抽出率の算出

積算抽出率の算出は次の様に行なった (例-実験 3)。

任意抽出時間における抽出液をフェノールフタレインを指示薬として 0.01 N-NaOH で滴定し、その消費量の時間的变化を図に描くと例えば図-2 のようになる。

この消費量から対応する安息香酸濃度の時間的变化が求められ図-3 がえられる。

つぎに、微少時間における 0.01 N-NaOH 消費量の平均値を求めると図-2 の中の  $\bar{V}$  [ml] の各数値となる。さらに、表-2 に示した空塔平均流量値を使用して任意微小時間  $4\theta$  における抽出物量を求めこれらの総和と、実験開始から 30 分までに得られたものの総抽出物量との差から、抽出の極めて初期における抽出物量を算出し、これに前記の  $4\theta$  時間における数値を逐



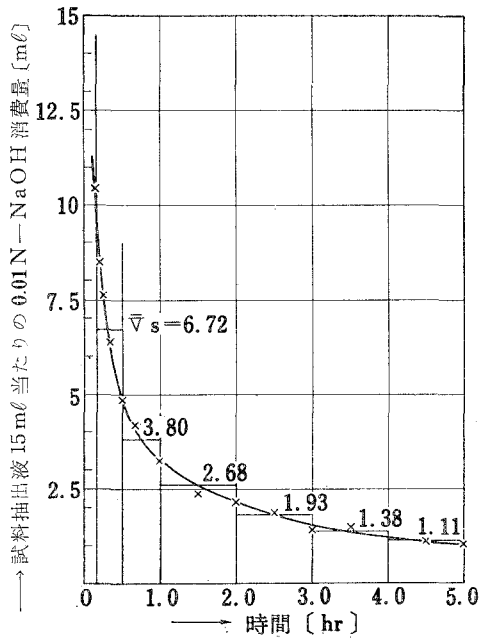
- ① 第1恒温槽
- ② 第2恒温槽
- ③ 抽出管
- ④ 計量管
- ⑤ 冷却器
- ⑥ 試料受器
- ⑦ 電熱器
- ⑧ ギアポンプ
- ⑨ 温度調節器
- ⑩ 温度計
- ⑪ ガラス多孔板

図-1 実験装置

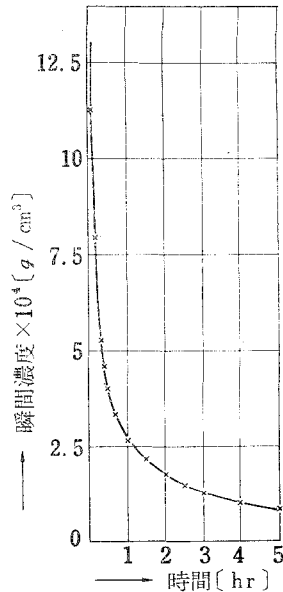
次積算して任意時間までの総抽出物量を求める。このようにしてえられた各数値と、最初に充填した安息香酸の重量との比から積算抽出率は図-4および表-1のごとくえられる。

#### 4. 実験結果

実験の条件は表-2に示すごとくで、えられた結果についてすでに述べた方法で抽出液濃度および積算抽出率を各実験番号および任意時間について求めたものを表-3に示した。また実験番号1~7の順に、充填量は約35.5, 36.1, 35.4, 34.0, 35.9, 45.3, 63.8 g, 空塔における平均流速は、 $5.0 \times 10^{-2}$ ,  $5.7 \times 10^{-2}$ ,  $1.1 \times 10^{-1}$ ,  $2.1 \times 10^{-1}$ ,  $2.7 \times 10^{-1}$ ,  $2.7 \times 10^{-1}$ ,  $2.7 \times 10^{-1}$  cm/sec, 平均空隙率  $\epsilon = 0.385$ ,  $Re$  数は, 3, 5, 10, 16, 17, 22, 23,  $Sc$  数は, 720, 590, 550, 640, 1,740, 530, 550, で, 固体抽質密度  $\rho_s = 1.32$  g/cm<sup>3</sup> である。なおここで用いた安息香酸の水に対する拡散係数  $D$  [cm<sup>2</sup>/sec] は, 実測値がえられぬため E. G. Scheibel<sup>9)</sup> の提出した式,



図一2 試料抽出液の瞬間濃度と、僅少時間平均濃度の時間的变化 (実験 3)



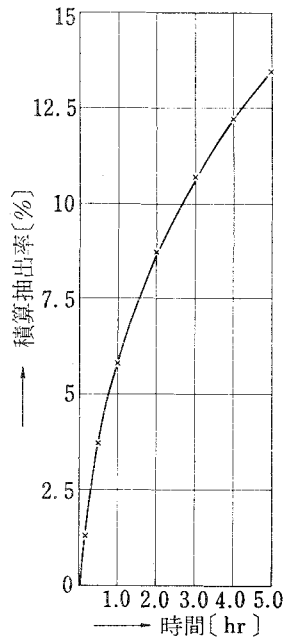
図一3 瞬間濃度 (実験 3)

表一 実験 3 における積算抽出率

抽出時間 $\theta$ [min]	15 ml 当たりの 0.01N-NaOH の $\Delta\theta$ におけ る平均消費量 [ml]	$\Delta\theta$ にえられ る抽出物量 [g]	抽出開始から の総抽出物量 [g]	積算抽出率 $\times 10^2$ [-]
10	—	—	0.231	1.30
30	6.72	0.434	0.665	3.75
60	3.80	0.368	1.033	5.83
120	2.68	0.516	1.549	8.73
180	1.93	0.357	1.906	10.73
240	1.38	0.268	2.174	12.22
300	1.11	0.216	2.390	13.47

表二 実験条件

実験番号	抽出温度 [°C]	抽出時間 [hr]	層 高 [cm]	空塔平均流量 [ml/min]
1	38.6	3	10	17.7
2	37.7	3	10	20.1
3	39.7	5	10	39.5
4	36.1	3	10	74.6
5	24.9	3	10	95.2
6	40.7	3	13	93.3
7	40.0	3	19	94.9



図一4 積算抽出率 (実験 3)

$$D = 8.2 \times 10^{-8} \frac{[1 + (3V_2/V_1)^{2/3}]T}{\mu V_1^{1/3}}$$

によって算出した。

上式で  $\mu$ : 溶媒粘度 [c.p.],  $V_1, V_2$ : 溶質および溶媒の沸点分子容 [cm<sup>3</sup>/mol],  $T$ : 温度 [°K] を示す。さらに C. R. Wilke & P. Chang<sup>10)</sup> の方法によって拡散係数を算出して比較してみたが、その数値はさきの場合とほぼ同様であった。

表-1 および 図-4 からも見られるように、えられた結果の積算抽出率の変化が小さくはなはだ長時間にわたって抽出が行なわれ、また抽出温度の影響を大きくうけることが知られるが、このことは本抽出に用いた安息香酸の溶解度が極めて小さく、100 g の水について、25, 40°C で、0.35 および 0.60 g で温度による溶解度変化も著しいことに基因するものと考えられる。

表-3 理論式による抽出率計算諸数値

実験番号	抽出時間 [min]	拡散係数 ×10 <sup>5</sup> [cm <sup>2</sup> /sec]	飽和濃度 ×10 <sup>3</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	濃度 ×10 <sup>4</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	$\xi$ ×10 <sup>3</sup> [-]	$\tau$ [-]	$\psi$ [-]	$1 + \delta' - \delta$ [-]	計算値 $E$ ×10 <sup>2</sup> [-]	実測値 $E$ ×10 <sup>2</sup> [-]
1	15	0.96	5.65	11.13	10.54	1.49	0.958	4.28	12.13	2.33
	20			9.90		1.29	0.952	3.18	13.77	2.85
	40			7.02		0.91	0.930	1.55	19.49	4.50
	60			5.73		0.75	0.914	1.02	23.70	5.75
	90			4.95		0.61	0.900	0.68	27.00	7.39
	120			4.15		0.53	0.882	0.50	31.40	8.71
	150			3.65		0.47	0.867	0.39	34.90	9.88
	180			3.35		0.43	0.856	0.32	37.20	10.90
2	15	1.16	5.47	5.48	11.19	1.35	0.916	3.32	23.00	1.34
	20			4.95		1.17	0.906	2.49	25.63	1.63
	40			3.85		0.83	0.876	1.22	32.82	2.60
	60			3.36		0.68	0.858	0.80	36.85	3.40
	90			2.56		0.55	0.851	0.49	45.79	4.38
	120			2.12		0.48	0.785	0.39	51.51	5.15
	150			1.92		0.43	0.766	0.30	54.94	5.81
	180			1.88		0.39	0.763	0.27	55.43	6.45
3	15	1.21	5.88	6.28	5.94	1.32	0.953	3.34	13.33	2.09
	30			4.01		0.94	0.926	1.62	20.45	3.75
	60			2.68		0.66	0.891	0.79	29.15	5.83
	90			2.17		0.54	0.867	0.51	34.74	7.46
	120			1.75		0.47	0.838	0.37	41.07	8.72
	150			1.49		0.42	0.826	0.30	43.55	9.82
	180			1.29		0.38	0.791	0.26	50.36	10.72
	240			1.01		0.33	0.749	0.20	57.89	12.20
	300			0.85		0.30	0.713	0.16	63.56	13.50

実験番号	抽出時間 [min]	拡散係数 $\times 10^5$ [cm <sup>2</sup> /sec]	飽和濃度 $\times 10^3$ [g/cm <sup>3</sup> ]	濃度 $\times 10^4$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\xi$ $\times 10^3$ [-]	$\tau$ [-]	$\phi$ [-]	$1+\delta'-\delta$ [-]	計算値 $E$ $\times 10^2$ [-]	実測値 $E$ $\times 10^2$ [-]
4	15	1.11	5.18	2.29	2.90	1.38	0.945	3.60	15.66	1.20
	30			1.39		0.98	0.911	1.74	24.30	3.70
	60			0.82		0.69	0.855	0.81	37.35	5.15
	90			0.67		0.56	0.823	0.51	44.19	6.13
	120			0.56		0.49	0.798	0.40	49.09	6.92
	150			0.47		0.44	0.768	0.32	54.76	7.61
	180			0.40		0.40	0.734	0.25	60.34	8.20
5	30	0.83	3.44	0.41	1.72	1.12	0.889	2.25	29.61	1.78
	60			0.21		0.79	0.803	0.97	48.18	2.50
	90			0.14		0.65	0.732	0.62	60.80	2.78
	120			0.10		0.56	0.670	0.44	69.92	2.97
	150			0.08		0.50	0.614	0.35	76.83	3.12
	180			0.07		0.46	0.562	0.29	82.21	3.24
6	20	1.23	6.10	2.10	3.33	1.14	0.922	2.40	21.74	2.74
	30			1.72		0.93	0.903	1.54	26.41	3.51
	40			1.64		0.80	0.898	1.15	27.62	4.18
	60			1.39		0.66	0.880	0.78	31.77	5.38
	90			0.74		0.54	0.796	0.46	49.47	6.46
	120			0.61		0.47	0.757	0.32	56.53	7.28
	150			0.53		0.42	0.734	0.26	60.35	7.96
180	0.49	0.38	0.718	0.22	62.87	8.58				
7	15	1.21	5.93	3.72	4.72	1.32	0.939	3.27	17.30	2.80
	30			2.55		0.94	0.911	1.60	24.43	4.52
	60			1.72		0.66	0.869	0.77	34.37	6.83
	90			1.29		0.54	0.828	0.48	39.18	8.52
	120			1.09		0.47	0.834	0.37	41.91	9.84
	150			0.97		0.42	0.782	0.27	52.10	11.03
	180			0.88		0.38	0.766	0.24	54.93	12.10

### III. 実験結果の解析および考察

#### 1. 理論積算抽出率の算出

今、任意層高における濃度は各断面について一様であるものと仮定し、塔底、塔壁、充填方法の影響は無視するとする。また、球内細孔は球中心を頂点とする円錐状に配列し、出口濃度は球外流動液濃度に等しく連続相の状態にあるものとし、流体境膜における拡散抵抗は無視することとする。さらに任意細孔中の固液界面部は同一時間において同一半径にあるものと考え、任意抽出時間における  $r=S$  および  $R$  間の溶液部について界面の後退に伴う球外液の流入

の影響は無視出来るものとする。このような仮定のもとに杉田<sup>5)</sup>はさきに次の諸式をえた。

ここで、 $h$ : 層高 [cm],  $\theta$ : 抽出時間 [sec],  $C$ :  $h$  および  $\theta$  における抽料外部液濃度 [g/cm<sup>3</sup>],  $C_s$ : 飽和濃度 [g/cm<sup>3</sup>],  $E$ :  $h, \theta$  における積算抽出率 [-],  $\bar{E}$ :  $h, \theta$  における平均積算抽出率,  $\rho_s$ : 固体抽質密度 [g/cm<sup>3</sup>],  $R$ : 抽料半径 [cm],  $S$ : 球状抽料中心からの細孔内固液界面までの距離 [cm],  $\varepsilon$ : 層空隙率 [-],  $D$ : 拡散係数 [cm<sup>2</sup>/sec],  $P$ : 球内細孔率 [-],  $\bar{u}_{pa}$ : 層内平均流速 [cm/sec] とする。なお  $\phi$ : 平均積算抽出率  $\bar{E}$  に対する  $\phi$  を示す。

$$1 - \frac{C/C_s}{\phi\delta/(\delta-1)} = \exp\{-\xi(\delta-1)\} \quad (1)$$

$$E = (1-\phi^3) + \frac{3}{2\rho_s}(\phi^3 C_s - C) - \frac{3D\theta}{\rho_s R^2}(\phi C_s - C)(1+\delta'-\delta) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \bar{E} = (1-\bar{\phi}^3) + \frac{3}{2\rho_s}\bar{\phi}^3 C_s - \frac{3}{4\rho_s}\frac{\bar{\phi} C_s}{\tau^2}(1+\delta'-\delta) + \frac{3}{2\rho_s}\frac{\bar{\phi}\delta C_s}{(\delta-1)}\left(1 - \frac{1+\delta'-\delta}{2\tau^2}\right) \\ \times \left\{1 - \frac{1 - \exp\{-\xi(\delta-1)\}}{\xi(\delta-1)}\right\} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\left. \begin{aligned} \phi = \frac{S}{R}, \quad \tau = \frac{R}{2\sqrt{D\theta}}, \quad \xi = \frac{3(1-\varepsilon)^2 PD}{\varepsilon R^2} \times \frac{h}{\bar{u}_{pa}}, \\ \delta = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)\left(\frac{\tau \exp(-\tau^2)}{\operatorname{erf} \tau - \operatorname{erf} \phi\tau}\right), \quad \delta' = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)\left(\frac{\phi\tau \exp(-\phi^2\tau^2)}{\operatorname{erf} \tau - \operatorname{erf} \phi\tau}\right), \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

(4)式については、 $\phi$  をパラメーターとして、 $\tau$  に対する  $\delta-1$ ,  $\phi\delta/(\delta-1)$ ,  $1+\delta'-\delta$  の関係を図示すれば、図-5、図-6、図-7、図-8、図-9 が得られる。そこでこれらの結果を理論抽出率計算に利用した。さらに本実験に関しては、(2)式による  $E$  と、(3)式による  $E$  との計算結果にはほとんど差異はみとめられず、ここでは便宜的に計算の容易な(2)式を用いて抽出率を求めた。

今(1)~(4)式を用いて計算を行なえば表-3の諸数値がえられる。ここで実験-1の  $\theta=15$  min を例にして抽出率の計算法を示すと次の通りである。

計算に必要な諸数値をまず列举すると次のごとくである。

抽出温度  $t=38.6^\circ\text{C}$ ,  $C_s=0.005654$  g/cm<sup>3</sup>,  $C=0.001113$  g/cm<sup>3</sup>,  $C/C_s=0.1968$ ,  $h=10$  cm,  $\varepsilon=0.385$ ,  $D=0.955 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/sec,  $\bar{u}=0.0502$  cm/sec,  $R=0.276$  cm,  $P=0.372$ ,  $\rho_s=1.32$  g/cm<sup>3</sup>,  $\bar{u}_{pa}=\bar{u}/\varepsilon=0.1303$  cm/sec,  $\theta=900$  sec.

そこで(4)式より、 $\tau=1.49$ ,  $\xi=1.054 \times 10^{-2}$  となる。

$\phi=0.9600$  の場合、図-5 より  $\delta-1=21.91$ , 図-7 より、 $\phi\delta/(\delta-1)=1.0039$ , 図-9 より、 $1+\delta'-\delta=4.285$ .

今  $\phi\delta/(\delta-1)=1.0039$  を用いて計算を進める。式(1)から、

$$1 - \frac{C/C_s}{\phi\delta/(\delta-1)} = 1 - 0.196035 = 0.803965 = \exp\{-\xi(\delta-1)\}$$

指数函数表<sup>12)</sup>を用いて、 $0.803965 = \exp(-0.21820)$ ,  $\delta-1=20.70$  がえられ、これは図-5



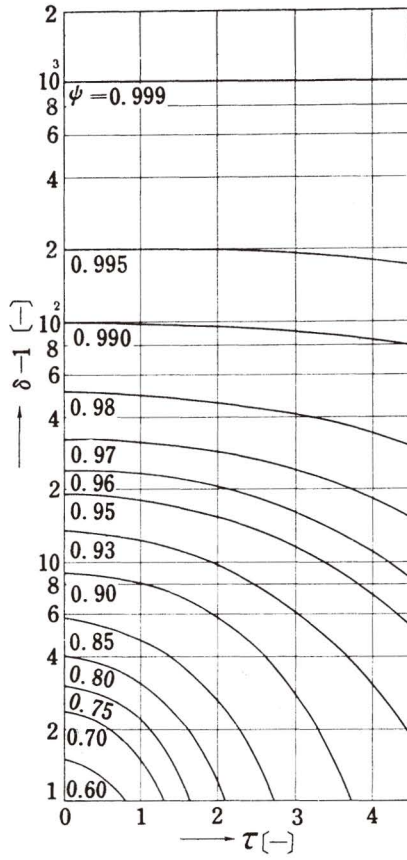


図-5  $\tau \sim \delta-1$

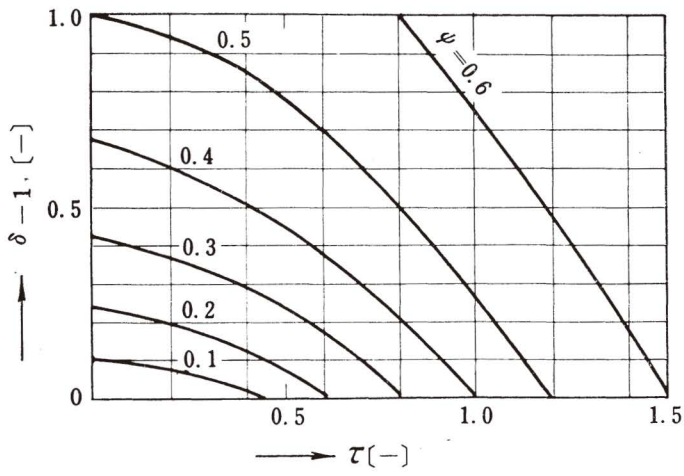


図-6  $\tau \sim \delta-1$

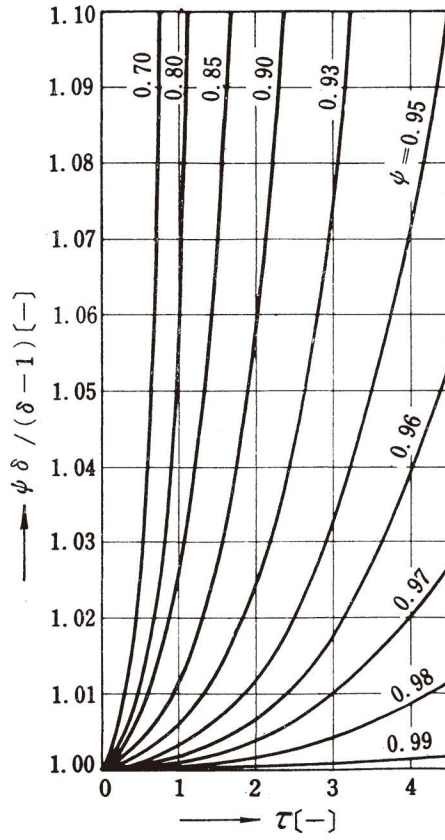


図-7  $\tau \sim \psi\delta / (\delta - 1)$

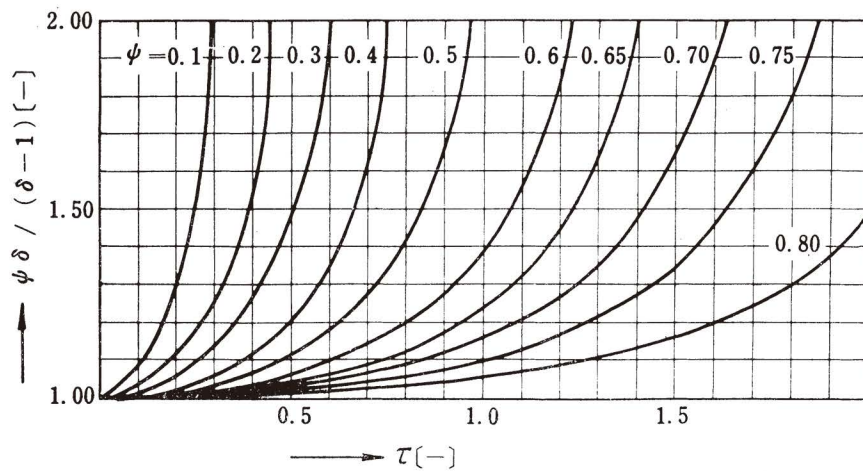


図-8  $\tau \sim \psi\delta / (\delta - 1)$

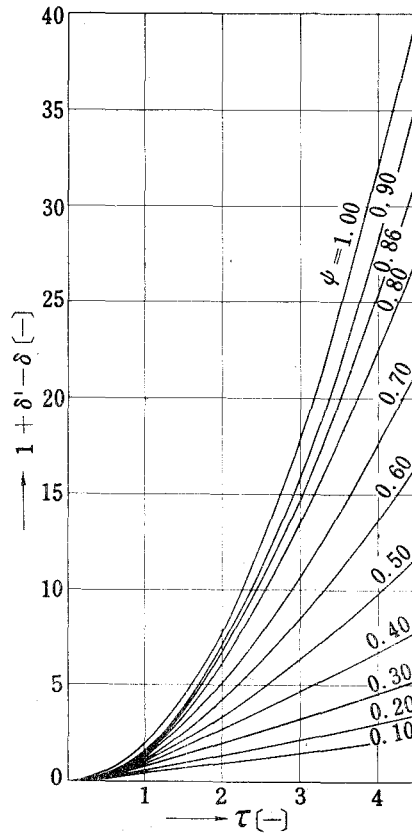


図-9  $\tau \sim 1 + \delta' - \delta$

から求めた数値よりわずかに小さい。

$\psi = 0.9500$  の場合、前と同様にして図から、 $\delta - 1 = 16.88$ 、 $\psi\delta/(\delta - 1) = 1.0063$ 、 $1 + \delta' - \delta = 4.240$  がえられ、これから  $\psi\delta/(\delta - 1) = 1.0063$  を用いて、式(1)から、

$$1 - \frac{C/C_s}{\psi\delta/(\delta - 1)} = 0.804433 = \exp\{-\xi(\delta - 1)\} = \exp(-0.21762)$$

これより、 $\delta - 1 = 20.65$  をえ、これは図より求めた値より大きい。

今、 $\psi$  値の狭い範囲内では、 $\psi$  と  $\delta - 1$  が直線関係にあるものと考えた近似計算法を用い、普通方眼紙上の縦軸に  $\psi$ 、横軸に  $\delta - 1$  をとり、 $\psi\delta/(\delta - 1)$  値を使用して、式(1)からえた各  $\psi$  に対応する二つの  $\delta - 1$  を結ぶ直線と、図-5 からえられる二つの  $\delta - 1$  を結ぶ直線の交点から  $\psi = 0.9577$  をうる。これから  $\delta - 1 = 20.69$ 、 $1 + \delta' - \delta = 4.275$  となり、これらを用いて、式(2)から  $E$  を計算する。

式(2)の第1項、第2項、第3項の順に整理して、さらに第1項、第2と第3項の和として整理すると、

$$E = 0.12161 + 0.00439 - 0.00473 = 0.12161 - 0.00034 = 0.1213$$

となる。

こうしてえられた理論抽出率  $E$  は、実測の抽出率  $E_{\text{obs}} = 2.33\%$  に対し、 $E_{\text{calc}} = 12.13\%$  と非常に大きな値となった。このようにして計算された  $E_{\text{calc}}$  を表-3 に示した。

この計算例の結果からも明らかなように、 $E$  は  $1 - \phi^3$  の第1項が支配的であることがわかる。この理由として次のことがあげられる。

- 1) 安息香酸について、 $3/(2\rho_s)$  の第2項の値が1に近いこと。
- 2) 第3項の  $\{3D\theta/(\rho_s R^2)\} (1 + \delta' - \delta)$  の値が  $\theta$  の変化によらずほぼ1に近く一定であること。
- 3) 安息香酸の水に対する溶解度が小さいので、抽出時間5時間以内では、抽料細孔内の固液界面の後退度がわずかであるために  $\phi$  が非常に大きく1に近く、 $\phi \approx \phi^3 \approx 1.00$  であり、さらに濃度  $C$  も非常に小さく飽和濃度  $C_s$  に対して比較にならない程度であり、 $C_s$  自体もまた小さい値ゆえに、 $\phi^3 C_s - C$ 、 $\phi C_s - C$  の各値は  $1 - \phi^3$  に比較してずっと小さい。

4) 第2項と第3項の値は、1~3)の理由で大体等しく、互いに符号を異にするためその和は消し合って非常に小さい値となり第1項に比較して1%以下である。

上述の理由から、本実験結果について  $E_{\text{calc}}$  はすべて第1項支配であることが知られる。

以上のことから、球細孔における拡散抵抗を考慮する必要があることが推察される。

## 2. $\kappa$ 補正による実測値との対応

すでに述べたように、(2)式より計算してえた抽出率  $E_{\text{calc}}$  は実測値  $E_{\text{obs}}$  とかなり懸隔している。このことは、球内細孔のよじれ、断面積変化、不規則配列などにもとづく拡散抵抗を無視した球モデルを想定したことにより、実際とはかなり懸隔した結果値が得られたものと考えられる。

これについて、前述の理論式検討結果より、細孔内拡散抵抗を一括して表わす細孔係数  $\kappa (\geq 1)$  の導入を考え、実際球半径を  $\kappa R$  で示すこととした。このように補正することにより、 $\kappa$  の種々値に対して球半径  $R$  を含む  $\tau$ 、 $\xi$  が変化し、従って  $\phi$ 、 $\delta'$ 、 $\delta$  も変化する。

これら  $\kappa$  で補正した  $\tau$ 、 $\xi$ 、 $\phi$ 、 $\delta$ 、 $\delta'$ 、 $E$  を Subscript  $c$  を付し、それぞれ  $\tau_c$ 、 $\xi_c$ 、 $\phi_c$ 、 $E_c$  などと示すこととする。なお、 $\phi_c$  は  $R$  を  $\kappa$  で補正したため他のパラメーターと関連して変化した結果を示す。 $\tau_c$  は  $\kappa$  に比例して増大するが、これに対し  $\xi_c$  は  $\kappa^2$  に逆比例して減少するため、一定の  $C/C_s$  について  $\kappa$  の増大と共に  $\phi_c$  も増大し、抽出率の補正計算値  $E_c$  が次第に減少すると予想される。このようにして実験結果からの抽出率  $E_{\text{obs}}$  と計算により求められた値の一致する点が存在し、この時の  $\kappa$ 、更には  $\tau_c$ 、 $\phi_c$  などが見出されるはずである。このような考えのもとに再び計算を進めた。このようにしてえられた数値を、表-3と同じように各補正  $\kappa$  に応じて求めれば、表-4がえられる。ただし  $\kappa = 1.0$  の場合は、 $\kappa$  補正しない場合と同一である。

$\kappa$  補正による積算抽出率の一例を1. で示したと同じ 実験番号-1 の  $\theta = 15 \text{ min}$  について  $\kappa = 2.0$  に対して計算例をここにあげる。

$$\tau_c = 2.98, \xi_c = 0.00264 \text{ となり,}$$

$$\phi_c = 0.9800 \text{ で, 図より, } \delta_c - 1 = 40.70, \phi\delta/(\delta - 1) = 1.0040, 1 + \delta' - \delta = 17.36$$

(1) 式から,  $\delta_c - 1 = 82.83$

$$\phi_c = 0.9900 \text{ で, 図より, } \delta_c - 1 = 90.50, \phi\delta/(\delta - 1) = 1.0010, 1 + \delta' - \delta = 17.55$$

(1) 式から,  $\delta_c - 1 = 83.11$

ここで,  $\phi_c = 0.9800, 0.9900$  について図より求めた  $\delta_c - 1 = 40.70, 90.50$  に対し, すでに述べた近似計算法を適用すると,  $\phi_c = 0.9884, \delta_c - 1 = 83.00, 1 + \delta'_c - \delta_c = 17.52$  がえられる。さらに(2)式を用いて抽出率を計算する。

$$E_c = 0.034398 + 0.00495 - 0.00504 = 0.0343$$

このようにして, 各実験番号を通して  $E_c$  を算出し, 実測値前後の  $E$  に関して出来るだけ多くの計算を行ない表-4に示したが, 1. で明示した通り抽出率  $E_c$  は第1項支配であることを確認した。

表-4 理論式による抽出率補正計算諸数値

実験番号	抽出時間 [min]	$\kappa$ [-]	$\xi_c \times 10^3$ [-]	$\tau_c$ [-]	$\phi_c$ [-]	$1 + \delta'_c - \delta_c$ [-]	計算値 $E_c \times 10^2$ [-]
1	15	1.5	4.68	2.24	0.980	9.70	5.83
	20			1.94	0.977	7.32	6.64
	40			1.37	0.969	3.60	8.98
	60			1.12	0.960	2.42	11.52
	90			0.91	0.949	1.59	14.46
	120			0.79	0.940	1.18	16.96
	150			0.71	0.936	0.94	17.86
	180			0.65	0.923	0.76	21.40
	15	2.0	2.63	2.98	0.988	17.52	3.43
	20			2.58	0.986	13.14	4.13
	40			1.83	0.981	6.52	5.64
	60			1.49	0.976	4.35	7.01
	90			1.22	0.972	2.90	8.09
	120			1.05	0.967	2.16	9.55
	150			0.94	0.963	1.70	10.78
	180			0.86	0.960	1.41	11.53
	15	2.5	1.69	3.73	0.993	26.80	2.30
	20			3.23	0.991	20.70	2.49
	40			2.28	0.987	10.30	3.90
	60			1.86	0.984	6.81	4.83
	90			1.52	0.982	4.59	5.40
	120			1.32	0.977	3.39	6.64
	150			1.18	0.975	2.73	7.41
	180			1.08	0.973	2.27	7.92

実験番号	抽出時間 [min]	$\kappa$ [-]	$\xi_c \times 10^3$ [-]	$\tau_c$ [-]	$\phi_c$ [-]	$1 + \delta'_c - \delta_c$ [-]	計算値 $E_c \times 10^2$ [-]
1	15	3.0	1.17	4.47	0.995	37.80	1.52
	20			3.87	0.994	29.70	1.90
	40			2.74	0.990	15.70	2.96
	60			2.24	0.989	9.90	3.15
	90			1.83	0.986	6.82	3.96
	120			1.58	0.984	4.94	4.98
	150			1.41	0.982	3.92	5.35
	180			1.29	0.981	3.27	6.64
2	15	2.0	2.80	2.70	0.978	17.33	6.33
	40			1.66	0.965	5.33	10.03
	60			1.36	0.960	3.56	11.41
	90			1.10	0.948	2.31	14.91
	120			0.96	0.937	1.73	17.69
	150			0.86	0.931	1.38	19.39
	180	0.78	0.928	1.13	19.94		
	15	3.0	1.24	4.05	0.990	31.26	2.98
	40			2.49	0.983	12.19	4.97
	60			2.04	0.981	8.17	5.51
	90			1.65	0.975	5.32	7.30
	120			1.44	0.971	4.02	8.49
	150			1.29	0.967	3.23	9.46
	180	1.17	0.966	2.67	9.72		
	40	4.0	0.70	3.32	0.991	22.10	2.73
	60			2.72	0.990	14.49	3.11
	90			2.20	0.985	9.53	4.51
	120			1.92	0.982	7.23	5.26
	150			1.72	0.981	5.80	5.60
	180			1.56	0.981	4.78	5.72
	40	5.0	0.45	4.15	0.994	32.66	1.72
	60			3.40	0.993	23.03	2.19
	90			2.75	0.991	14.92	2.70
	120			2.40	0.989	11.42	3.27
150	2.15			0.987	9.12	3.83	
180	1.95			0.986	7.49	4.02	
3	15	2.0	1.49	2.65	0.987	13.84	3.96
	30			1.87	0.980	6.84	5.76
	60			1.32	0.970	3.38	8.60
	90			1.08	0.963	3.36	10.44
	120			0.94	0.954	1.66	13.09
	150			0.84	0.947	1.32	15.12
	180			0.77	0.939	1.09	17.25
	240			0.66	0.926	0.81	20.56
	300			0.59	0.909	0.65	24.79
	15			3.0	0.66	3.97	0.994
	30	2.80	0.991			15.42	2.73
	60	1.98	0.985			7.72	4.42
	90	1.62	0.982			5.64	5.27
	120	1.40	0.979			3.92	6.20
	150	1.25	0.974			3.09	7.46
	180	1.15	0.971			2.57	8.34
	240	0.99	0.964			1.89	10.51
	300	0.89	0.957			1.51	12.33
	30	4.0	0.37			3.74	0.995
	60			2.64	0.992	13.81	2.50
	90			2.16	0.990	9.21	2.98
	120			1.87	0.987	6.88	3.84
	150			1.67	0.984	5.49	4.60

実験番号	抽出時間 [min]	$\kappa$ [-]	$\xi_c \times 10^3$ [-]	$\tau_c$ [-]	$\psi_c$ [-]	$1 + \delta'_c - \delta_c$ [-]	計算値 $E_c \times 10^2$ [-]
3	180	4.0	0.37	1.53	0.982	4.61	5.17
	240			1.32	0.979	3.41	6.16
	300			1.18	0.975	2.74	7.44
4	15	2.5	0.46	3.46	0.991	23.69	2.82
	20			2.99	0.988	17.65	3.67
	30			2.44	0.983	11.72	5.00
	60			1.73	0.973	5.78	7.96
	90			1.41	0.965	3.84	10.26
	120			1.22	0.961	2.88	11.25
	150	1.09	0.957	2.88	12.22		
	15	3.0	0.32	4.15	0.993	32.63	2.10
	20			3.58	0.991	25.27	2.59
	30			2.93	0.989	16.86	3.35
	60			2.07	0.981	8.41	5.64
	90			1.69	0.976	5.58	6.86
	120			1.46	0.972	4.15	8.15
	150	1.31	0.967	3.32	9.47		
	180	1.19	0.962	2.75	11.09		
	30	3.5	0.24	3.42	0.991	23.22	2.55
	60			2.42	0.985	11.55	4.48
	90			1.97	0.982	7.61	5.35
	120			1.70	0.980	5.66	5.96
	150			1.53	0.975	4.60	7.29
	180			1.39	0.971	3.75	8.38
	120	4.0	0.18	1.95	0.983	7.67	4.99
	150			1.74	0.981	6.00	5.67
	180			1.59	0.977	4.95	6.62
5	90	5.5	0.06	3.58	0.987	25.13	3.84
	90	6.0	0.05	3.90	0.990	29.30	2.95
	120			3.36	0.985	22.36	4.39
	90	6.5	0.04	4.23	0.991	33.54	2.72
	90	7.0	0.04	4.55	0.992	37.74	2.46
	120			3.92	0.990	29.59	3.12
	150			3.51	0.986	24.25	4.20
	120	7.5	0.03	4.21	0.991	33.35	2.73
	150			3.76	0.988	27.51	3.50
	120	8.0	0.03	4.49	0.992	36.99	2.53
	150			4.01	0.990	30.61	3.01
	180			3.66	0.987	26.21	3.85
180	8.5		3.90	0.989	29.15	3.24	
6	20	1.5	1.48	1.71	0.963	5.62	10.64
	30			1.39	0.954	3.71	13.10
	20	2.0	0.83	2.27	0.979	10.14	6.81
	30			1.86	0.974	6.70	7.69
	40			1.61	0.972	5.05	8.26
	90			1.07	0.940	2.17	16.88
	120			0.93	0.926	1.60	20.55
	150			0.83	0.918	1.27	22.64

実験番号	抽出時間 [min]	$\kappa$ [-]	$\xi_c \times 10^3$ [-]	$\tau_c$ [-]	$\phi_c$ [-]	$1 + \delta'_c - \delta_c$ [-]	計算値 $E_c \times 10^2$ [-]
6	20	2.5	0.53	2.84	0.985	15.78	4.43
	30			2.32	0.982	10.60	5.32
	40			2.01	0.981	7.95	5.55
	60			1.64	0.978	5.27	6.41
	90			1.34	0.964	3.39	10.48
	120			1.16	0.952	2.48	13.82
	150			1.04	0.946	2.04	15.39
	180			0.95	0.981	1.70	16.64
	20	3.0	0.37	3.41	0.990	23.09	2.84
	30			2.78	0.987	15.19	3.79
	40			2.47	0.986	11.47	4.13
	60			1.97	0.984	7.62	4.86
	90			1.61	0.972	5.23	8.10
	120			1.40	0.965	3.77	10.09
	150			1.25	0.961	3.00	11.11
	180			1.14	0.958	2.51	11.97
	20	3.5	0.27	3.98	0.992	30.42	2.31
	30			3.25	0.991	20.93	2.72
	40			2.81	0.990	15.51	2.86
	60			2.30	0.988	10.46	3.46
	90			1.88	0.979	6.92	6.04
	120			1.63	0.974	5.19	7.66
	150			1.45	0.971	4.11	8.46
	180			1.33	0.969	3.41	9.02
	30	4.0	0.21	3.71	0.993	26.98	2.20
	40			3.22	0.992	20.57	2.82
	60			2.62	0.991	13.63	2.82
	90			2.15	0.983	9.08	5.07
120	1.86			0.980	6.71	5.88	
150	1.66			0.977	5.39	6.65	
180	1.52			0.975	4.50	7.27	
40	4.5			0.16	3.62	0.994	25.86
120		2.09	0.983		8.62	5.00	
150		1.87	0.982		6.85	5.44	
180		1.71	0.981		5.70	5.67	
180	5.0	0.13	1.90	0.983	7.05	5.00	
7	15	2.0	1.18	2.64	0.983	13.68	5.15
	30			1.88	0.975	6.90	7.29
	60			1.32	0.963	3.36	10.67
	90			1.08	0.952	2.23	13.77
	120			0.94	0.943	1.66	16.24
	150			0.84	0.935	1.32	18.11
	180			0.76	0.930	1.08	19.60
	15			3.0	0.53	3.96	0.992
	30	2.82	0.989			15.60	3.40
	60	1.98	0.982			7.71	5.29
	90	1.62	0.977			5.11	6.68
	120	1.41	0.973			3.87	7.97
	150	1.26	0.970			3.10	8.58
	180	1.14	0.967			2.54	9.61



さらに以上の表-4の結果から、これを 実験-3 の  $\theta = 15, 120, 300$  min について算出した  $E_c$  と  $\kappa$  との関係为例として図に示し  $\kappa$  の値 (実測値  $E$  に対応する) を決定する方法を述べてみると、図-10のごとく、さきの各抽出時間における実測値  $E_{obs}$ , 2.10, 8.72, 13.50% に対応する  $\kappa$  の値は図の  $\bigcirc$ 印から、それぞれ 2.72, 2.45, 2.81 と読むことにより決定できた。さらにこの  $\kappa$  に対応する  $\tau_c$  の値を求めると、3.60, 1.14, 0.945 となり、 $\psi_c$  の対応値は、0.992, 0.965, 0.948 が求められる。これらの  $E_{obs}$  に対応する  $\kappa, \tau_c, \psi_c$  を抽出時間  $\theta$  に対して図示したのが 図-13 である。同じように他の各実験番号について対応値  $\kappa, \tau_c, \psi_c$  を求め  $\theta$  に対して図に示せば 図-11~17のごとくである。

以上の結果から、抽出時間の経過と共に、通常  $\psi_c$  は 0.99~0.95,  $\tau_c$  は 4~1 と急激な減少を示すが、約3時間以降は減少度はなはだゆるやかとなり、一方  $\kappa$  は 2~4 の範囲でほとんど変化がないが、わずかに増加の傾向が認められ、このことは、恐らくは細孔内拡散抵抗の影響が次第に現われて来ることを示していると思われる。なお、抽出時間15分前後までは  $\kappa$  の

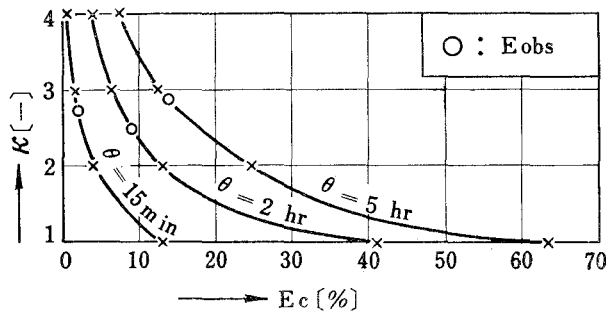


図-10  $E_c \sim \kappa$  (実験3)

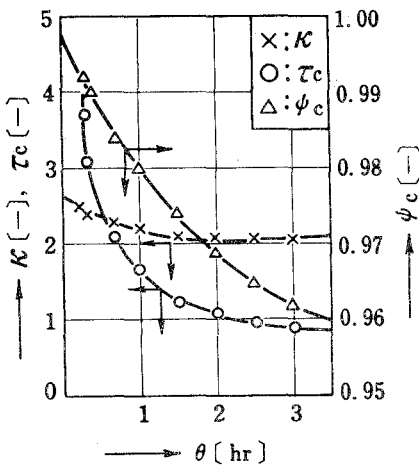


図-11  $\theta \sim \kappa, \tau_c, \psi_c$  (実験1)

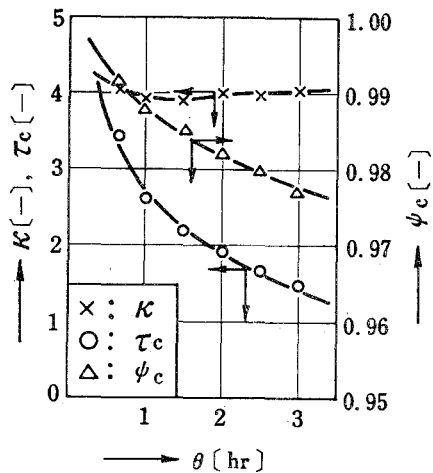


図-12  $\theta \sim \kappa, \tau_c, \psi_c$  (実験2)

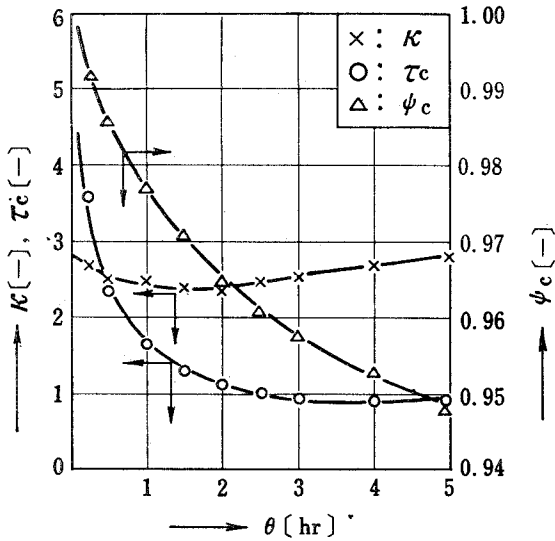


図-13  $\theta \sim \kappa, \tau_c, \psi_c$  (実験 3)

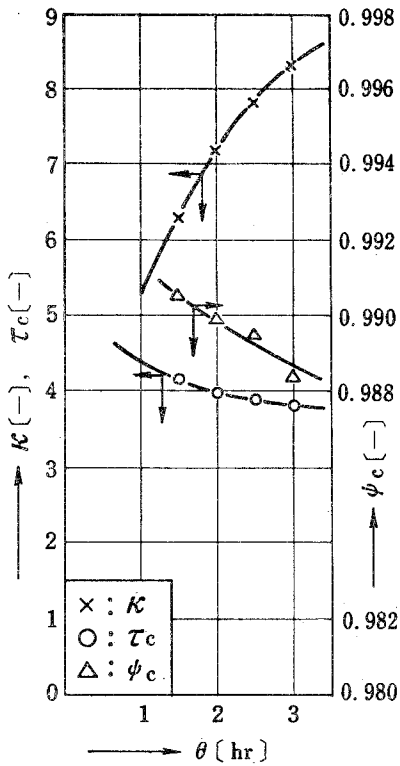


図-15  $\theta \sim \kappa, \tau_c, \psi_c$  (実験 5)

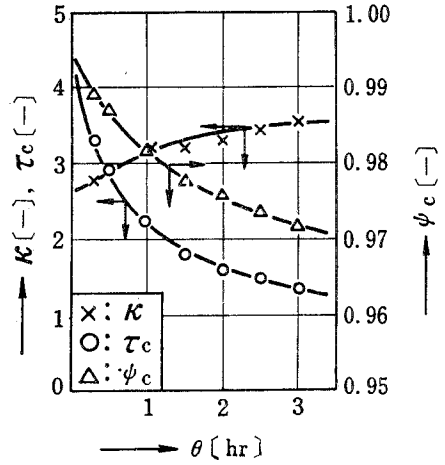


図-14  $\theta \sim \kappa, \tau_c, \psi_c$  (実験 4)

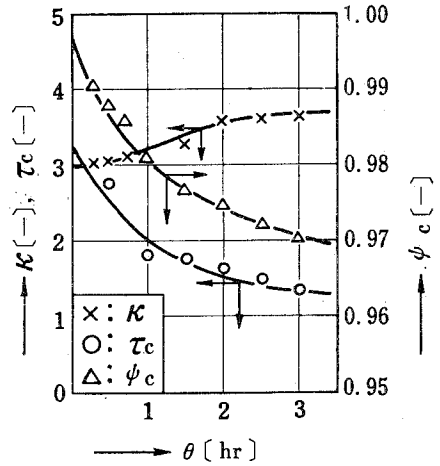


図-16  $\theta \sim \kappa, \tau_c, \psi_c$  (実験 6)

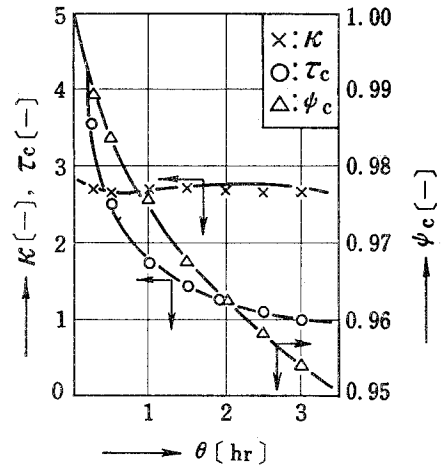


図-17  $\theta \sim \kappa, \tau_c, \psi_c$  (実験 7)

値がわずかに大きい、これは境膜内拡散抵抗の存在を示すものと思われる。

ただ、抽出温度の低い場合、 $\phi_e$ は0.99~0.98、 $\tau_e$ は4~3とあまり変化せず、 $\kappa$ は3~8と大きい増加度を示すことが知られるが、このことは球外液の細孔内流入の影響などによるものではないかと考えられる。

#### IV. 結 言

安息香酸-パラフィン球からなる固定層での上昇流水抽出は、抽出速度が極めて遅く、数時間にわたって非常に微量の初期抽出が行なわれ、筆者らがすでに行なったクロム鉄鉱ソーダ焙焼物の水抽出とは異なり、球表面部近くの細孔内変化を検討することができた。

はじめは球細孔内固液界面後退速度が大きい、 $\phi_e$ がおよそ0.95程度で次第にゆるやかとなり、しかも $\phi_e > 0.95$ の球表面部では $\kappa$ がほぼ一定値を示すことが知られた。また抽出時間15分前後までは $\kappa$ がわずかに大きく、これは境膜内拡散抵抗の存在を示すものと思われる。また、低温度における抽出について、抽出速度が極めて遅く、 $\tau_e$ はほとんど変化しないが、 $\kappa$ 値は次第に大きくなることが知られ、球外液の細孔内流入などの影響が現われてくるのではないかとと思われる。今後は、更に条件を変化させて実験および結果の解析を進めたいと思う。

最後に、本研究において、実験および計算に終始御協力いただいた、村元 喬君に厚く感謝の意を表する（昭和40年7月20日、日本化学会北海道大会（札幌）にて一部講演<sup>11)</sup>）。

(昭和41年4月28日受理)

#### 記 号 説 明

- $C_e$ : 内部液飽和濃度 [M/L<sup>3</sup>]
- $C$ : 外部液濃度 [M/L<sup>3</sup>]
- $D$ : 拡散係数 [L<sup>2</sup>/θ]
- $D_p$ : 粒 径 [L]
- $E$ : 積算抽出率 [-]
- $E_{\text{calc}}, E_{\text{obs}}$ : 計算および実測による  $E$  [-]
- $\bar{E}$ : 平均積算抽出率 [-]
- $h$ : 層 高 [L]
- $P$ : 球 細 孔 率 [-]
- $R$ : 球 半 径 [-]
- $Re$ : Reynolds 数 [-]
- $r$ : 球半径距離 [L]
- $S$ : 細孔内固液界面距離 [L]
- $Sc$ : Schmidt 数 [-]

- $t$ : 温度 [T]  
 $T$ : 絶対温度 [T]  
 $\bar{u}$ : 空塔平均速度 [L/ $\theta$ ]  
 $\bar{u}_{pa}$ :  $=\bar{u}/\epsilon$ , 充填層内平均流速 [L/ $\theta$ ]  
 $V_1, V_2$ : 溶質および溶媒の沸点分子容 [L<sup>3</sup>/mol]  
 $\bar{V}$ : 任意  $\Delta\theta$  時間における 0.01N-NaOH 平均消費量 [L<sup>3</sup>]

- $\delta$ :  $= (2/\sqrt{\pi}) [\tau \exp(-\tau^2)] / (\text{erf } \tau - \text{erf } \phi\tau)$  [-]  
 $\delta'$ :  $= (2/\sqrt{\pi}) [\phi\tau \exp(-\phi^2\tau^2)] / (\text{erf } \tau - \text{erf } \phi\tau)$  [-]  
 $\epsilon$ : 充填層空隙率 [-]  
 $\theta$ : 抽出時間 [ $\theta$ ]  
 $\Delta\theta$ : 微量抽出時間 [ $\theta$ ]  
 $\kappa$ : 細孔係数 [-]  
 $\mu$ : 流体粘度 [M/L $\theta$ ]  
 $\xi$ :  $= [3(1-\epsilon)^2 PD / \epsilon R^2] (h/\bar{u}_{pa})$  [-]  
 $\rho$ : 溶媒粘度 [M/L $\theta$ ]  
 $\rho_s$ : 固体抽質密度 [M/L<sup>3</sup>]  
 $\tau$ :  $= R/2\sqrt{D\theta}$  [-]  
 $\phi$ :  $= S/R$  [-]

下付記号  $c$ :  $\kappa$  による補正を示す。

上記において、次元に関しては、質量:  $M$ , 長さ:  $L$ , 時間:  $\theta$ , 温度:  $T$  を用いて括弧内に示した。

## 文 献

- 1) Newman, A. B.: *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **27**, 310 (1931).
- 2) 八田四郎次: *工化誌*, **39**, 990 (1936).
- 3) Piret, E. L., R. A. Ebel, C. T. Kiang & W. P. Armstrong: *Chem. Eng. Progr.* **47**, 405, 628 (1951).
- 4) 鞭 巖・中野満・間室規: *化学工学*, **25**, 877 (1961).
- 5) 杉田治八郎: *化学工学* (投稿中).
- 6) 杉田治八郎・本田重司: *室工大研究報告*, **3**, 49 (1961).
- 7) 杉田治八郎・本田重司: *室工大研究報告*, **4**, 349 (1962).
- 8) 杉田治八郎・本田重司・谷口允・久新正三郎: *工化誌*, **69**, 377 (1966).
- 9) Scheibel, E. G.: *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 2007 (1954).
- 10) Wilke, C. R., P. Chang: *A. I. Ch. E. J.*, **1**, 264 (1955).
- 11) 谷口允・村元喬・杉田治八郎: *日本化学会北海道大会講演要旨集*, 26 (1965).
- 12) 新対数シリーズ編集委員会: *指数函数表*, 第25巻, コロナ社 (1961).