HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	液々抽出に関する研究（第2報） ： 液滴法による抽出機構の解析
Author(s)	久郷, 昌夫; 柴田, 俊春; 玉堀, 為彦
Citation	北海道大學工學部研究報告, 35, 27-82
Issue Date	1964-06-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/40725
Type	departmental bulletin paper
File Information	35_27-82.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

液々抽出に関する研究 (第2報)

液滴法による抽出機構の解析

久郷昌夫
柴田俊春
玉堀為彦

A Study on Interface Mass Transfer

Masao KUGO
Toshiharu SHIBATA
Tamehiko TAMAHORI

Abstract

The transfer of benzene in the *n*-heptane-benzene-diethylene glycol (D.E.G.) system was examined by the drops method. A rate equation of the transfer where the benzene-heptane mixture is as the dispersed phase, could be obtained as

$$R=1-\frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-4n^2\pi D_2 t/d^2\right)-\frac{14.2+18C_f}{d}\sqrt{\frac{D_1}{\pi}}\times t^{\frac{1}{2}-\sqrt[3]{0.1\left(\frac{Re}{Sc}\right)^2\left(\frac{ut}{\pi d}\right)^2}}$$

The dispersed phase being D.E.G., the rate was represented by a Newman equation in which the diffusion coefficient was modified as $60\,C_e dDt^{-0.63}$ to illustrate some turbulency that reduces the resistance of transfer in the drops.

The transfer rate (W) of acetic acid in the benzene-acetic acid-water system through the holizontal interface was also examined; the value W was much higher than that by a theoretical equation obtained by the authors such as

$$W=\frac{C_{I0}-C_{II0}m}{\sqrt{D_I}m+\sqrt{D_{II}}}\sqrt{\frac{4D_I D_{II}t}{\pi}}$$

In spite of the difference, however, the value was recognized as to show a straight line relation to the root of contact time. In experiments of adding a surface active agent to D.E.G., the difference was observed to decrease approaching a certain value, but never below the theoretical value by the authers, with the increasing amount of addition of a surface active agent.

It would, hence, be concluded that the deviation from the theoretical value might be owing to some turbulency of fluid in the neighbourhood of the interface; the turbulency might be caused by variations of physical properties of the liquid, such as densities and interfacial tensions, which were expected to accompanied with the mass transfer.

1. 序　　説

本研究は元来石炭液化研究の一環として開始されたものである。即ち，石炭の高圧水素化分解により生成する粗油の軽質油分を改質芳香族化を行なった後，その芳香族組成分を抽出分離することが必要である。この抽出法としては既に工業化されている Udex 法があるので当研究室においてまずこの Udex 法の研究から着手した。当時 D.E.G.(ジェチレングリコール)を溶剤とする芳香族—脂肪族炭化水素混合物からの芳香族抽出に関する基礎平衡データーはベンゼンーヘプタン系に対する 25°C の場合[1]について得られているにすぎなかった。従って当研究室においては加圧特殊容器を設計試作し，100，125，150°C についても実験し，測定値を得たが[2]，その後ソ連において 15～50°C 間の結果が得られている[3]。なおこの場合筆者等は D.E.G. に代るものとして E.G.(エチレングリコール)にフェノールを添加した混合溶剤が溶解性のみならず，選択性に対しても優秀であることを見出している。

一方以上の Udex 法並びに新しい抽剤の探索研究に平行して実施された抽出の速度論的研究においては，全くの基礎から出発せねばならない程未知の分野であることが次第に明らかとなり，従って研究方針も逐次より基礎間期へと逆行せざるを得ず，又取扱われるモデルも次第に単純化されざるを得なかったのである。

周知のように液々抽出の機構モデルとしては，Lewis-Whitman の境膜説，Higbie の浸透説，Danckwerts 等の表面更新説[5]，Toor 等の境膜浸透説[6]等がある。この内最も取扱いが容易である境膜説も現象を説明するにはあまりにその理論値と実測値の差が大きすぎるし，場合によってはその現象の説明さえ不可能である。他の諸説にしてもそたぞれ一長一短ですべての現象を説明するのに充分なもののないことも既によく知られている。

たとえば計算値と実測値の照合に用いる拡散係数自身の問題にしても，推算値の場合その拡散係数が真に正しいか，自己の実験方法にそのまま適用できるか，又実験値であればその実験方法で得られた拡散係数値があらゆる場合に適用出来る真の値であるかどうか等の問題が出てくる。この問題に関しても本研究の進行するにつけ明らかにしてゆく予定であるが，本報告ではまず基礎研究の第一歩として従来研究室で行なった諸実験の結果を整理統合して見解を述べることにする。

2. 液滴法による実験結果と半理論式の導出

液滴法にも，分散相と連続相の比重により上昇法と落下法がある。本実験においては両法とも実施しており，不銹製注射針より液滴を連続相中に放出せしめる方法をとり，温度はすべて室温 (20±3°C) の範囲である。実験に用いた試料は D.E.G.-ベンゼン，D.E.G.-ベンゼン-ヘプタン，酢酸-ベンゼン-水系等である。

2. 1 D.E.G.-ベンゼン系

ベンゼンを分散相とし，D.E.G. を連続相として，液滴上昇法により実験を行なった。抽出塔としては内径 25 mm のガラス管を種々長さを変えて使用した。結果をし Table 1 に示したが，本実験は純ベンゼンを使用しているのであるから滴外抵抗のみを考慮すればよく，一応，Higbie の式との照合が考えられた。即ち，抽出率を R とすれば次式で表わされる。

$$R=\frac{12}{d}\sqrt{\frac{D_1 t}{\pi}}\,C_i$$

この式では滴径と抽出率が反比例の関係にあるが，実験値では滴径の小さい場合上昇時間

Table 1. Benzene–D.E.G. System
Continuous Phase D.E.G. Dispersed Phase Benzene.

Feed volume (cc)	Raffinate volume (cc)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop rise (sec)	Column height (cm)	Drop dia. d (cm)	Extraction ratio R (%)	$R\times d$
0.20	0.1262	0.1593	19.8	9.2	8.0	0.1154	36.9	4.26
0.30	0.1890	0.0364	35.0	8.2	8.0	0.1250	37.0	4.63
0.30	0.1593	0.0127	29.6	23.8	8.0	0.0932	46.9	4.37
0.20	0.0998	0.0115	29.4	18.0	8.0	0.0907	50.1	4.55
0.13	0.0658	0.0126	30.5	18.5	8.0	0.0935	50.6	4.73
0.32	0.1812	0.0067	15.6	29.2	20.0	0.0939	43.3	4.07
0.17	0.0813	0.0188	21.3	25.0	20.0	0.1190	52.2	6.22
0.20	0.0867	0.0188	24.4	29.3	20.0	0.1140	56.6	6.46
0.15	0.0423	0.0109	24.6	44.7	20.5	0.0939	71.8	6.75
0.22	0.0614	0.0120	47.7	44.8	20.5	0.0784	79.5	6.23
0.23	0.0530	0.0056	14.9	64.1	30.5	0.0895	77.3	6.92
0.13	0.0498	0.0133	13.4	45.5	31.0	0.1240	61.7	7.65
0.30	0.1212	0.0187	19.8	37.3	31.0	0.1220	62.9	7.68
0.30	0.0795	0.0100	24.8	83.8	31.0	0,0919	73.5	6.76
0.20	0.0374	0.0113	33.2	66.1	31.0	0.0869	82.3	7.16
0.18	0.0700	0.0167	20.9	35.3	31.5	0.1154	61.1	7.05
0.10	0.0204	0.0100	23.9	96.2	40.5	0.0931	79.6	7.42
0.50	0.1820	0.0100	12.3	51.2	41.0	0.1150	63.7	7.33
0.13	1.0410	0.0200	21.5	44.6	41.0	0.1210	68.5	8.30
0.05	0.0092	0.0126	29.5	107.5	41.0	0.0933	81.6	7.62
0.10	0.0115	0.0125	29.0	100.0	41.0	0.0936	88.5	8.30
0.15	0.0539	0.0155	17.8	46.3	41.5	0.1185	64.1	7.60
0.15	0.0000	0.0070	20.9	145.0	48.0	0.0863	100.0	8.63
0.20	0.0715	0.0195	14.0	57.3	48.5	0.1185	64.3	7.63
0.15	0.0507	0.0136	16.1	60.1	48.5	0.1175	66.2	7.78
0.17	0.0498	0.0133	13.4	60.3	48.5	0.1238	70.7	8.75
0.15	0.0320	0.0190	20.5	73.5	48.5	0.1207	78.7	9.50

も長いので滴径と抽出率の関係はあまり明らかではない。加えて純ベンゼンを使用しているので抽出率が比較的大きく，従って実験中に滴径が減少して行く割合が大きい。そこで滴径の修正を行ない平均滴径を求めることとした。

即ち，抽出が行なわれない生成終期の滴径を d_0 とすると滴容積は $\frac{\pi}{6}d_0^3$ である。$R\%$ 抽出された時の滴容積は $\frac{\pi}{6}d_0^3(1-R)$ であり，従って滴径は $d_0\sqrt[3]{1-R}$ となる。この場合の滴径の減少割合は $\sqrt[3]{1-R}$ で，抽出率が 0 から R まで滴がこの割合で減少しているのであるから，滴径の平均の減少割合は

$$\frac{1}{R}\int_0^R \sqrt[3]{1-R}\,dR = \frac{3}{4R}\left\{1-(1-R)^{\frac{4}{3}}\right\}$$

で示される。この式を用いて修正した滴径と抽出率 R の積，即ち，単位供給容積について滴表面積(容積基準比表面積)あたりの抽出率と接触時間の関係を示すと Fig. 1 の様になる。なお本実験では滴生成時，消滅時における抽出量は省略出来る位小さいことを確認してある。又同図中に書かれた Higbie の式による計算値は拡散係数を Boltzmann 法で求めた実験値であり，界面濃度は平衡濃度に等しいとして

$$D_1 = 5.6\times10^{-6}\ \mathrm{cm^2/sec}$$
$$C_i = 0.58\ \mathrm{cc}\ \text{ベンゼン/cc D.E.G.}$$

の数値を使用して求めたものである。この図から明らかなように接触時間があまり長くない範囲ではよく計算値と一致しているが，接触時間が長い場合には実測値が大分小さく出ている。

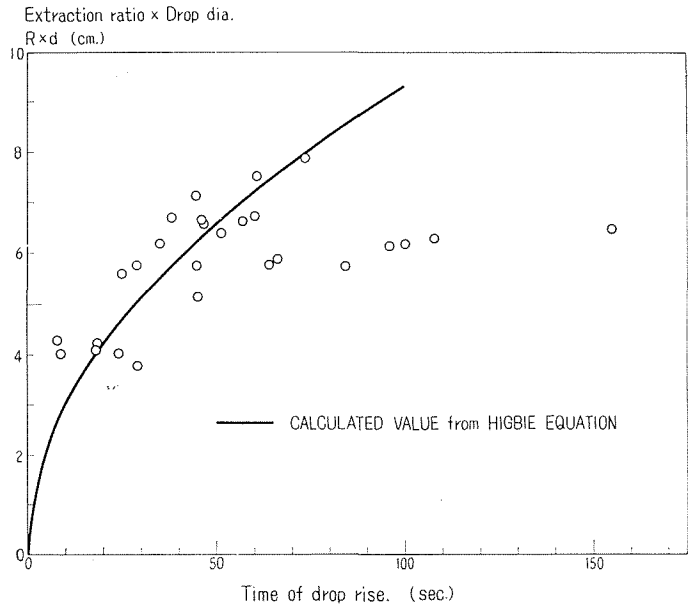

Fig. 1. Relation between transfered benzene per volumetric specific surface and time of drop rise

これは抽出率が大きいので滴径が小となって浮力が減少し，そのため上昇速度がおそくなって連続相である D.E.G. が滴内周辺に浸入してベンゼンの濃度に分布を形成することによる滴内抵抗の増大に基ずくものと推察される。

2. 2 ベンゼン—ヘプタン—D.E.G. 系

ベンゼン—ヘプタン混合物を分散相とし，D.E.G. を連続相とした滴上昇法と D.E.G. を分散相とした滴落下法の両法について実験を行なった。

90% ベンゼン—10% ヘプタンのキのの結果を Table 2 に，80% ベンゼン—20% ヘプタン

Table 2. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase D.E.G. Dispersed Phase 90% Benzene-10% Heptane

Feed conc. (%)	Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop rise (sec)	Column height (cm)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
90.0	87.5	0.1000	40.0	6.4	8.0	0.167	2.8
90.0	87.5	0.1050	38.0	6.4	8.0	0.174	2.8
90.0	87.5	0.0950	46.0	6.4	8.0	0.158	2.8
89.5	86.5	0.0600	44.4	12.6	8.0	0.132	3.4
89.5	85.5	0.0292	34.5	13.2	8.0	0.117	4.5
89.5	85.3	0.0277	26.0	13.2	8.0	0.127	4.7
90.2	85.6	0.0145	19.3	13.0	8.0	0.113	5.1
90.2	85.5	0.0198	25.0	12.0	8.0	0.114	5.2
90.2	84.8	0.0141	23.8	9.6	8.0	0.113	5.9
89.5	87.5	0.0410	25.0	20.4	20.0	0.147	2.3
89.5	87.3	0.0500	33.0	19.0	20.0	0.143	2.5
89.5	87.0	0.0410	27.0	20.2	20.0	0.143	2.8
90.2	86.5	0.0348	38.0	23.4	20.0	0.120	4.1
90.2	86.5	0.0600	44.5	22.2	20.0	0.130	4.1
89.5	84.5	0.0240	33.0	34.2	20.0	0.112	5.6
90.2	84.7	0.0267	24.5	24.6	20.0	0.129	6.1
89.5	83.0	0.0146	19.8	36.8	20.0	0.113	7.3
90.2	83.0	0.0197	25.1	34.0	20.0	0.114	7.9
89.5	85.5	0.0485	33.1	25.5	20.0	0.141	4.5
89.5	85.3	0.0435	27.0	25.5	20.0	0.146	4.8
89.5	85.0	0.0560	34.0	30.0	30.0	0.147	5.1
89.5	83.0	0.0435	26.5	30.8	30.0	0.147	6.7
90.2	84.0	0.0200	35.7	55.8	30.0	0.103	6.9
90.2	84.0	0.0255	30.3	44.5	30.0	0.125	6.9
89.5	83.0	0.0377	16.1	26.6	30.0	0.163	7.3
89.5	82.5	0.0324	17.5	31.8	30.0	0.152	7.8
89.5	82.3	0.0170	25.0	54.2	30.0	0.109	8.1
90.2	82.3	0.0169	25.9	54.2	30.0	0.108	8.8
90.2	82.0	0.0197	31.8	53.5	30.0	0.105	9.1
89.5	84.5	0.0450	27.5	47.8	35.0	0.146	5.6
90.2	84.0	0.0143	18.0	57.4	35.0	0.120	6.9
89.5	83.0	0.0368	23.0	49.2	35.0	0.145	7.3
89.5	82.5	0.0610	37.0	47.1	35.0	0.147	7.8
90.2	83.0	0.0147	16.3	57.8	35.0	0.120	8.0
90.2	81.1	0.0213	30.3	63.0	35.0	0.110	10.1
90.2	79.2	0.0102	16.9	69.6	35.0	0.105	12.2
90.2	79.2	0.0123	20.1	67.0	35.0	0.105	12.2
90.2	81.0	0.0255	30.2	83.2	40.0	0.125	10.2
90.2	80.2	0.0304	34.5	77.4	40.0	0.119	11.0
90.2	80.0	0.0127	19.5	90.8	40.0	0.107	11.6
90.2	79.3	0.0123	13.6	87.6	40.0	0.120	12.1
90.2	78.0	0.0156	28.8	90.6	40.0	0.103	12.6
90.2	78.0	0.0184	27.6	85.7	40.0	0.109	12.6

を Table 3 に，50% ベンゼン—50% ヘプタンを Table 4 に，30% ンベンゼン—70% ヘプタンを Table 5 に，10% ベンゼン—90% ヘプタンを Table 6 に，5% ベンゼン—95% ヘプタンを

Table 3. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase D.E.G. Dispersed Phase 80% Benzene-20% Heptane

Feed conc. (%)	Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop rise (sec)	Column height (cm)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
79.25	78.00	0.0750	17.6	3.0	8.0	0.2020	1.6
79.25	78.30	0.0933	21.1	3.0	8.0	0.2040	1.2
79.25	78.25	0.0859	19.2	3.0	8.0	0.2050	1.3
79.25	76.50	0.0395	23.4	5.0	8.0	0.1500	3.5
79.25	76.00	0.0400	63.7	10.0	8.0	0.1048	4.1
79.25	73.75	0.0115	27.3	10.8	8.0	0.0921	7.0
79.25	76.50	0.1420	27.4	8.6	18.0	0.2150	3.5
79.25	76.25	0.0695	13.9	8.5	18.0	0.2220	3.8
79.25	75.15	0.0500	26.9	10.6	18.0	0.1530	5.2
79.25	75.00	0.0334	19·5	11.0	18.0	0.1510	5.4
79.25	73.75	0.0375	20.6	10.4	18.0	0.1480	6.9
78.25	71.90	0.0118	20.3	2.44	18.5	0.1034	8.1
78.25	69.30	0.0250	40.8	23.0	18.5	0.1055	11.4
78.25	69.30	0.0099	16.9	24.9	18.5	1.1040	11.4
79.25	76.00	0.1592	30.4	10.5	29.0	0.2160	4.1
79.25	75.50	0.1667	31.5	10.7	29.0	0.2163	4.7
79.25	75.50	0.1690	32.3	10.9	29.0	0.2160	4.7
79.25	73.50	0.0343	22.7	25.3	29.0	0.1429	7.3
79.25	72.50	0.0300	17.7	22.0	29.0	0.1480	8.5
79.25	72.50	0.0314	21.3	23.9	29.0	0.1412	8.5
79.25	72.00	0.0255	15.7	20.4	29.0	0.1463	9.2
78.25	65.25	0.0167	17.5	43.2	30.0	0.1225	16.6
78.25	65.00	0.0074	15.6	49.6	30.0	0.0970	16.9
78.25	62.50	0.0091	14.9	45.0	30.0	0.1057	20.2
79.25	75.20	0.1970	37.2	15.0	35.0	0.2162	4.1
79.25	74.20	0.0830	42.8	25.9	35.0	0.1540	6.4
79.25	73.50	0.0551	35.3	25.1	35.0	0.1440	7.3
79.25	72.60	0.0246	17.7	27.8	35.0	0.1373	8.4
79.25	72.50	0.0315	21.6	26.0	35.0	0.1415	8.5
79.25	71.75	0.0255	15.8	28.6	35.0	0.1463	9.5
79.25	74.50	0.2907	46.3	16.5	48.0	0.2288	5.9
79.25	73.50	0.2290	39.7	16.8	48.0	0.2220	7.3
79.25	73.25	0.0704	14.1	18.8	48.5	0.2120	7.6
78.25	59.50	0.0120	14.1	77.2	49.5	0.1170	24.0
78.25	57.50	0.0100	9.2	78.0	49.5	0.1275	26.5
79.25	70.25	0.0347	22.1	45.4	50.0	0.1442	11.4
79.25	70.50	0.0564	8.0	31.4	50.0	0.1570	11.0
79.25	69.25	0.0302	19.6	33.8	50.0	0.1435	12.6
79.25	69.25	0.0490	31.4	32.1	50.0	0.1438	12.6
79.25	69.50	0.0302	19.6	36.5	50.0	0.1435	13.6

Table 4. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase D.E.G. Dispersed Phase 50% Benzene-50% Heptane

Feed conc. (%)	Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop rise (sec)	Column height (cm)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
48.0	45.5	0.1814	44.8	3.7	8.5	0.1970	5.2
48.0	45.5	0.1565	40.8	3.7	8.5	0.1940	5.2
48.0	45.5	0.1223	34.2	3.8	8.5	0.1900	5.2
47.5	40.5	0.0149	17.3	9.7	8.5	0.1182	14.7
47.5	39.5	0.0149	17.3	9.0	8.7	0.1180	16.8
48.0	44.5	0.1867	40.6	5.7	18.5	0.2060	7.3
48.0	43.5	0.0833	19.3	5.7	18.5	0.2020	9.4
49.0	38.5	0.0396	39.8	15.0	19.0	0.1237	21.4
47.0	36.75	0.0333	40.6	17.1	19.0	0.1160	25.0
48.0	40.6	0.0461	14.0	12.2	30.0	0.1850	15.4
48.0	39.5	0.0538	16.0	12.1	30.0	0.1860	17.7
49.0	31.0	0.0283	33.4	32.4	30.0	0.1177	36.7
49.2	41.5	0.0814	23.6	13.4	35.0	0.1870	15.6
49.2	41.5	0.0786	23.4	13.4	35.0	0.1860	15.7
49.0	29.5	0.0253	27.0	32.5	35.0	0.1213	39.8
48.0	39.0	0.0899	20.6	15.1	35.5	0.2020	15.5
48.0	39.0	0.0941	16.8	15.1	35.5	0.2210	15.5
48.0	39.0	0.0942	17.1	13.8	35.5	0.2190	15.5
48.0	36.7	0.1045	33.4	17.5	48.5	0.1820	23.4
48.0	36.8	0.1004	23.6	17.1	48.5	0.2010	23.4
49.2	40.5	0.0533	15.6	18.1	49.5	0.1870	17.7
49.2	39.5	0.0563	16.2	18.0	49.5	0.1880	19.7
47.5	28.3	0.0354	27.1	44.5	50.0	0.1190	40.4

Table 5. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase D.E.G. Dispersed Phase 30% Benzene-70% Heptane

Feed conc. (%)	Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop rise (sec)	Column height (cm)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
30.0	28.20	0.1572	33.1	2.7	9.0	0.2080	6.0
30.0	27.20	0.1531	34.3	2.7	9.0	0.2036	9.3
30.0	27.20	0.1500	45.0	4.9	19.0	0.1848	9.3
30.0	27.20	0.2069	42.5	4.9	19.0	0.2110	9.3
30.0	26.25	0.0856	28.8	9.0	30.5	0.1786	12.5
30.0	26.25	0.1375	27.7	9.0	30.5	0.2108	12.5
29.0	25.10	0.0543	16.0	9.9	35.5	0.1860	13.5
29.0	25.10	0.0707	16.2	10.0	35.5	0.2034	13.5
29.0	23.25	0.1703	36.5	15.0	49.5	0.2070	18.1
29.0	23.25	0.1777	37.4	16.0	49.5	0.2083	19.8
29.0	23.20	0.1593	34.8	16.5	49.5	0.2058	20.0
29.0	22.50	0.1765	36.3	15.0	49.5	0.2096	22.4
29.0	22.50	0.1695	36.9	15.0	49.5	0.2060	22.4

Table 7 にそれぞれ示してある。この場合も滴生成時における抽出量は全体の抽出量の数%なので一応考慮外とした。

Table 6. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase D.E.G. Dispersed Phase 10% Benzene-90% Heptane

Feed conc. (%)	Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop rise (sec)	Column height (cm)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
9.75	9.55	0.290	72.3	2.0	8.0	0.197	2.5
9.75	9.00	0.140	21.8	2.6	8.0	0.230	7.7
9.75	8.98	0.192	46.1	3.8	8.0	0·200	8.0
9.50	7.85	0.074	26.1	4.4	8.0	0.176	16.9
9.50	7.85	0.108	40.0	3.9	8.0	0.169	17.4
9.50	7.80	0.070	29.7	4.4	8.0	0.165	17.9
9.50	7.70	0.112	42.8	4.0	8.0	0.171	18.9
9.75	8.00	0.080	29.4	3.8	8.0	0.173	18.9
9.50	7.70	0.061	21.8	4.0	8.0	0.175	18.9
9.75	9.40	0.300	46.8	5.1	20.0	0.230	3.6
9.75	8.83	0.224	40.5	5.4	20.0	0.221	9.5
9.75	8.18	0.132	22.7	5.4	20.0	0.228	15.1
9.75	8.25	0.090	27.2	6.8	20.0	0.183	15.8
9.50	7.70	0.131	52.3	8.5	20.0	0.167	17.9
9.75	8.00	0.110	30.9	6.8	20.0	0.196	18.9
9.75	8.00	0.076	24.2	6.8	20.0	0.163	19.0
9.50	7.40	0.111	45.0	8.6	20.0	0.161	22.1
9.50	7.40	0.078	26.6	8.5	20.0	0.178	22.1
9.75	8.75	0.212	35.9	8.8	30.0	0.224	10.3
9.75	8.45	0.235	42.5	8.2	30.0	0.221	13.35
9.75	7.85	0.119	41.4	14.1	30.0	0.175	19.5
9.75	7.83	0.133	35.0	11.7	30.0	0.193	19.7
9.75	7.15	0.148	48.8	13.6	30.0	0.180	26.6
9.50	6.75	0.063	34.9	14.8	30.0	0.151	29.0
9.50	6.75	0.151	59.4	17.4	30.0	0.169	29.0
9.75	6.90	0.150	55.5	13.5	30.0	0.173	29.2
9.50	6.55	0.145	60.0	15.6	30.0	0.167	31.1
9.50	6.35	0.075	24.2	17.2	30.0	0.163	33.2
7.50	6.15	0.059	27.5	14.8	30.0	0.159	35.3
9.75	6.05	0.064	28.0	15.6	30.0	0.164	38.0
9.75	8.35	0.405	58.3	9.0	35.0	0.237	14.4
9.75	7.45	0.170	26.1	10.0	35.0	0.232	24.7
9.75	7.05	0.186	61.3	15.6	35.0	0.180	27.7
9.75	6.95	0.136	15.2	9.9	35.0	0.232	28.7
9.50	6.75	0.154	49.2	15.8	35.0	0.181	29.0
9.75	6.85	0.116	40.8	15.6	35.0	0.175	29.8
9.50	6.35	0.088	29.7	16.0	35.0	0.179	33.1
9.50	4.70	0.079	33.7	24.0	35.0	0.165	50.5
9.50	4.70	0.051	26.9	25.2	35.0	0.154	50.5
9.50	4.40	0.068	30.0	25.5	35.0	0.163	53.7
9.75	7.85	0.335	37.0	12.4	50.0	0.258	19.5
9.75	7.85	0.270	44.8	12.3	50.0	0.225	19.5
9.75	7.60	0.150	24.3	12.5	50.0	0.227	22.0
9.75	5.88	0.181	57.7	21.0	50.0	0.182	39.7
9.75	5.15	0.117	20.9	21.2	50.0	0.178	49.2

Table 7. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase D.E.G. Dispersed Phase 5% Benzene-95% Heptane

Feed conc. (%)	Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop rise (sec)	Column height (cm)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
5.3	5.0	0.065	24.5	2.8	8.0	0.201	5.7
5.3	4.8	0.094	17.6	2.8	8.0	0.216	10.4
5.3	4.7	0.212	30.5	2.9	8.0	0.237	11.3
5.3	4.7	0.121	39.1	3.3	8.0	0.184	12.1
5.3	4.4	0.178	55.4	3.3	8.0	0.183	17.0
5.3	4.3	0.095	29.7	3.3	8.0	0.183	18.9
5.3	4.6	0.124	22.4	5.1	20.0	0.220	13.2
5.3	4.5	0.246	40.0	5.3	20.0	0.227	15.1
5.3	4.5	0.144	25.4	5.1	20.0	0.220	15.1
5.3	4.3	0.076	24.6	7.1	20.0	0.180	18.9
5.3	4.1	0.084	27.3	7.5	20.0	0.180	22.0
5.3	3.8	0.190	65.3	7.3	20.0	0.179	28.3
5.3	4.6	0.229	34.7	7.9	30.0	0.232	13.2
5.3	4.5	0.124	22.5	8.1	30.0	0.221	15.1
5.3	4.4	0.132	21.5	8.0	30.0	0.227	17.0
5.3	4.0	0.141	51.3	12.5	30.0	0.174	25.2
5.3	3.8	0.098	33.6	12.5	30.0	0.177	28.3
5.3	3.7	0.087	33.4	13.3	30.0	0.167	30.1
5.3	4.5	0.200	32.5	10.2	35.0	0.228	15.1
5.3	4.5	0.274	45.5	9.7	35.0	0.226	15.1
5.3	4.3	0.197	30.5	9.7	35.0	0.230	18.9
5.3	3.6	0.102	35.5	18.5	35.0	0.177	32.0
5.3	3.6	0.123	44.1	18.1	35.0	0.175	32.0
5.3	3.5	0.129	42.9	18.0	35.0	0.176	33.9
5.3	4.0	0.111	20.0	14.4	50.0	0.220	24.5
5.3	3.9	0.245	40.1	14.3	50.0	0.226	26.4
5.3	3.8	0.096	31.4	24.4	50.0	0.181	28.9
5.3	3.8	0.068	22.2	22.2	50.0	0.181	28.9
5.3	3.5	0.154	50.4	19.8	50.0	0.182	34.0

この系では分散相が二成分であるから，滴内に激しい循環運動がない限り，濃度分布が形成される。従ってまず滴内抵抗の最も大きい Newman モデルによると抽出率は次式で与えられる。

$$R=1-\frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-4n^2\pi^2D_2t/d^2\right)$$

上式にヘプタン中のベンゼンの拡散係数，$D_2=1.28\times10^{-5}$ cm^2/sec を入れ $n=5\sim6$ まで計算した値と実験値を Fig. 2 に示す。これによると本実験条件のような滴径 ($d=0.1\sim0.25$ cm) の場合では Newman の式による計算値より実験値が遙かに小さく，滴内剛体とした滴内抵抗

値が最大と考えられる値より更に小さいのであるから滴外抵抗も考慮する必要のあることを明示している。

即ち，滴内外の抵抗を考慮せねばならないのであるから，前述の Higbie モデルとこの Newman モデルの線型結合で抵抗を表わすことを試みた。つまり Newman モデルによる抽出率を実測値との差を Higbie モデルによる抵抗とすると抽出率 R は次のように示される。

$$R=1-\frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-4n^2\pi^2D_2t/d^2\right)-\frac{12}{d}\sqrt{\frac{D_1t}{\pi}}C_i$$

この場合 C_i は 2.1 で述べた場合と異なり，供給液初濃度の影響を受ける変数定数とする。Newman の式からの計算値と実測値の差 R' と接触時間との相関を求めると接触時間の短い範囲では

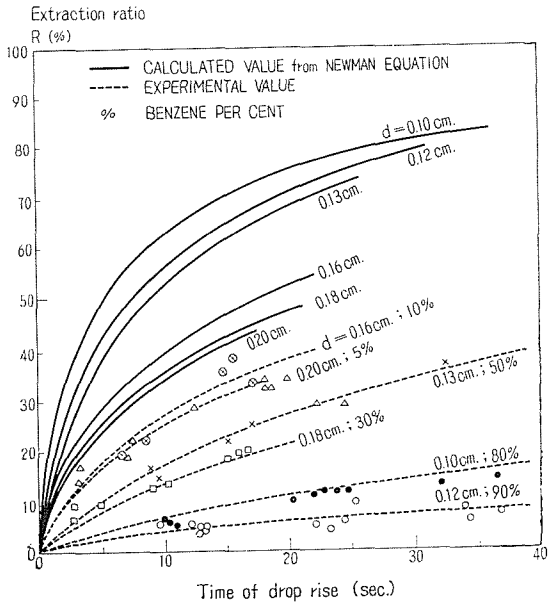

Fig. 2. Comparison of calculated value with experimental value extraction ratio vs. time of drop rise

$$R'\propto\sqrt{t}$$

が成立するが，t の増大と共に R' が減少する。ここでこの減少を考慮に入れて

$$R'=At^{\frac{1}{2}-0.04t2/3}$$

とし，t の係数 A は供給液初濃度 C_f と滴径によって変化するので次式で表されるものとした。

$$A=\frac{0.019+0.024\,C_f}{d}$$

かくして得られた R' を更に変形して Higbie の式に見合うように係数を整理すると次式が得られた。

$$R'=\frac{14.2+18C_f}{d}\sqrt{\frac{D_1}{\pi}}\,t^{\frac{1}{2}-\sqrt[3]{0.1\left(\frac{Re}{Sc}\right)^2\left(\frac{ut}{\pi d}\right)^2}}$$

従って全体の抽出率は

$$R=1-\frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp\left(-\frac{4n^2\pi^2D_2t}{d^2}\right)-\frac{14.2+18\,C_f}{d}\,\frac{D_1}{\pi}\,t^{\frac{1}{2}-\sqrt[3]{0.1\left(\frac{Re}{Sc}\right)^2\left(\frac{ut}{\pi d}\right)^2}}$$

となる。この式による計算値と実測値の関係の一例を Fig. 3 に示した。この図では抽出時間が 30 秒以下の所では非常によい一致が見られる。又ベンゼン濃度が非常に薄い場合には実験

値の方が計算値より大きくなり，滴内抵抗が殆んどない場合に相当する結果を与えた。

しかし以上の式はこの系について得られたもので，他の系に対する適用性については更に検討の要があろうし，又拡散係数を定数として処理しているところにも問題がある。

ついで界面活性剤を添加した実験について述べる。

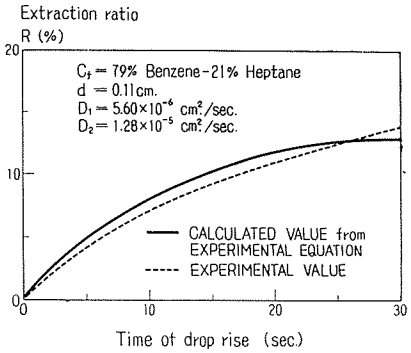

Fig. 3. Comparison of experimental curve with experimental equation

添加すべき界面活性剤として Tween 20 を選び D.E.G. に添加した。添加量は 1000 p.p.m. と 5000 p.p.m. につき実験を行なった。結果を Table 8-1～8-4 並びに Fig. 4 に示した。この結果では抽出率に若干の低下は見られるが，著しいものではなく，又 1000 p.p.m. 以上ではその差は殆んどない。この場合では連続相である D.E.G. に添加されているのであり，又滴内に対し Newman モデルより更に小さい実験値を与えたという前述の結果からも滴外における抵抗を界面活性剤の添加が招来していることは明らかである。その原因が，Goodridge 等[7] の言う "energybarrier" の増大に基づくのか，Sawistowski 等[8] の言う界面張力の変化によるものかは明らかでない。

以上の結果は液滴上昇法であるのに対し，ベンゼン—ヘプタン混合物を連続相とし，D.G.E.

Table 8-1. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase D.E.G.+Tween 20 1000 p.p.m.
Dispersed Phase 90% Benzene-10% Heptane

Feed conc. (%)	Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop rise (sec)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
90.0	88.0	0.0572	35.7	0.145	7.8	2.2
	88.5	0.0545	31.6	0.148	7.5	1.6
	88.1	0.0416	23.8	0.149	7.6	2.1
	87.5	0.0486	35.3	0.142	18.1	2.8
	86.5	0.0418	35.0	0.132	16.0	3.9
	86.3	0.0293	19.8	0.155	17.0	4.2
	86.5	0.0389	28.3	0.139	27.4	3.9
	85.8	0.0429	27.7	0.144	27.8	4.7
	86.6	0.0295	17.1	0.150	28.2	3.8
	86.5	0.0814	45.4	0.151	25.9	3.9
	86.5	0.0338	20.7	0.148	29.8	3.9
	86.3	0.0342	21.4	0.145	39.7	4.2
	86.5	0.0376	25.8	0.141	43.7	3.9
	86.3	0.0334	21.7	0.144	45.2	4.2

Table 8-2. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase D.E.G.+Tween 20 5000 p.p.m.
Dispersed Phase 90% Benzene-10% Heptane

Feed conc. (%)	Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop rise (sec)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
90.0	87.5	0.0317	25.4	13.8	0.153	2.7
	88.0	0.1570	85.8	12.0	0.150	2.2
	87.5	0.0730	48.0	21.3	0.143	2.7
	87.3	0.0600	41.8	20.5	0.140	2.8
	87.3	0.0800	53.1	21.0	0.142	2.8
	87.2	0.0450	25.2	26.9	0.150	3.1
	87.0	0.0390	23.5	23.5	0.146	3.3
	86.8	0.0540	32.8	26.1	0.147	3.5
	85.8	0.0590	35.3	42.0	0.147	4.7
	86.5	0.0507	31.7	43.0	0.145	3.9

Table 3-8. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase D.E.G.+Tween 20 1000 p.p.m.
Dispersed Phase 10% Benzene-90% Heptane

Feed conc. (%)	Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop rise (sec)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
9.52	9.00	0.0877	16.9	3.2	0.216	5.4
	9.10	0.1560	29.3	3.0	0.216	4.4
	9.20	0.1550	28.6	3.0	0.218	3.5
	8.95	0.1770	31.6	7.0	0.220	6.0
	8.92	0.2520	45.1	6.7	0.220	6.6
	8.92	0.1540	29.6	6.9	0.215	6.6
	8.33	0.2660	43.5	10.5	0.226	12.5
	7.95	0.1520	26.0	10.4	0.223	16.5
	7.85	0.1600	30.2	12.4	0.216	17.6
	8.33	0.1460	25.0	12.8	0.224	12.5
	8.04	0.0830	15.6	13.6	0.216	15.6
	7.73	0.1750	30.3	18.0	0.222	18.8
	7.73	0.0980	17.7	18.3	0.219	18.8
	7.61	0.1140	22.0	20.0	0·215	20.5
	7.95	0.0710	32.8	5.4	0.161	16.5
	7.93	0.0730	34.9	5.2	0.159	16.8
	8.14	0.0390	19.2	5.4	0.157	14.6
	7.43	0.0720	33.9	11.4	0.159	22.1
	7.53	0.0806	39.5	11.6	0.157	21.0
	7.63	0.0690	32.3	11.8	0.160	19.9
	6.76	0.0386	18.2	18.3	0.160	29.0
	6.82	0.0452	19.4	18.0	0.164	28.5
	6.43	0.1130	51.7	24.5	0.161	32.5
	6.75	0.0400	15.5	24.7	0.173	29.2
	6.47	0.1140	41.9	24.2	0.172	32.0
	6.45	0.0308	14.0	31.0	0.161	32.3
	6.16	0.0860	40.0	31.2	0.160	35.3
	6.17	0.0696	32.4	27.9	0.160	35.3

Table 8-4. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase D.E.G.+Tween 20 5000 p.p.m.
Dispersed Phase 10% Benzene-90% Heptane

Feed conc. (%)	Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop rise (sec)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
9.52	9.00	0.1280	31.4	4.2	0.198	5.5
	9.10	0.0810	16.6	4.3	0.196	4.4
	9.10	0.1420	33.4	3.8	0.201	4.4
	8.80	0.2160	50.4	8.0	0.202	7.6
	8.90	0.1540	35.3	7.9	0.203	6.5
	8.70	0.0920	21.8	8.5	0.201	8.4
	8.22	0.1230	28.3	13.0	0.203	13.7
	8.13	0.1710	39.2	13.0	0.202	14.6
	8.13	0.1350	31.6	13.6	0.202	14.6
	8.22	0.1980	45.1	14.6	0.204	13.7
	8.13	0.1980	45.1	14.2	0.204	14.6
	8.13	0.0940	25.1	15.5	0.199	14.6
	7.93	0.2480	54.1	21.2	0.206	16.7
	7.83	0.1220	28.0	22.0	0.201	17.8
	7.72	0.1220	28.6	21.7	0.201	18.9
	8.01	0.0560	29.7	7.3	0.153	15.9
	7.82	0.0880	44.5	6.9	0.156	17.8
	8.12	0.0732	39.2	7.1	0.153	14.7
	7.83	0.0985	43.8	12.0	0.162	17.8
	7.64	0.0550	25.4	12.2	0.161	19.8
	7.72	0.0470	22.2	12.3	0.160	18.9
	7.05	0.0500	24.2	19.7	0.158	26.0
	7.15	0.0490	22.6	19.2	0.160	24.9
	7.05	0.0380	18.2	21.0	0.159	26.0
	6.95	0.0740	36.0	22.3	0.158	27.0
	6.85	0.0367	16.1	24.0	0.163	28.1
	6.96	0.0740	35.5	22.3	0.158	27.0
	6.85	0.0890	46.1	30.0	0.155	28.1
	6.45	0.0304	13.9	32.9	0.161	32.3
	6.52	0.0320	14.6	32.9	0.157	31.5

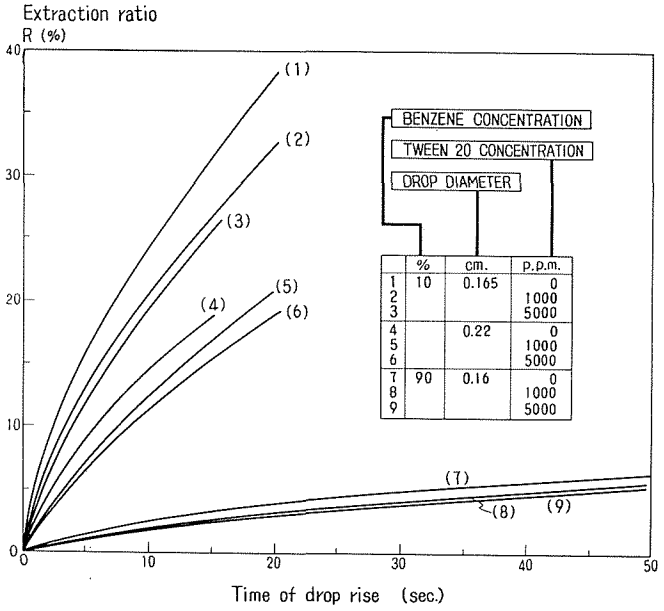

Fig. 4. Effect of surface active agent on extraction ratio

を分散相として実験を行なった。その結果は Table 6～12 に示されているが，これによると Newman の式による値より一般に大きい抽出率を与えている (Fig. 5-1～5-4)。このことは滴内になんらかの運動のあることを意味しており，又現象的にも滴上昇法で得られた。ベンゼン—ヘプタン混合物が連続相であった場合とは全く逆である。即ち，この場合では滴内に向かってベンゼンの移動があるわけで，従ってこれに伴うなんらかの運動が滴内に起こると考えざるを

Table 9. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase 90% Benzene-10% Heptane
Dispersed Phase D.E.G.

Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop fall (sec)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
14.5	0.0254	57.1	1.5	0.095	39.0
16.0	0.0105	34.5	3.3	0.099	43.1
17.0	0.0419	88.2	3.4	0.097	46.8
17.9	0.0481	100.0	5.2	0.097	48.2
19.0	0.0324	63.8	5.6	0.099	51.2
19.0	0.0329	60.0	9.0	0.101	51.2
18.8	0.0340	65.4	8.5	0.097	50.6
20.1	0.0391	65.4	17.3	0.095	54.1
19.8	0.0333	55.4	16.9	0.092	53.3
14.3	0.0265	40.0	1.0	0.108	38.5
14.0	0.0410	44.1	0.9	0.104	37.7
14.7	0.0313	41.6	2.6	0.113	39.6
15.4	0.0233	38.2	2.7	0.105	41.4
17.4	0.0644	69.8	4.5	0.122	46.4
17.8	0.0325	53.1	5.0	0.105	47.9
19.0	0.0467	56.1	7.6	0.110	51.1
19.6	0.0500	68.2	7.7	0.112	52.7
19.3	0.0338	61.2	12.1	0.113	52.0
20.0	0.0218	39.0	13.2	0.102	53.8
12.7	0.0440	47.6	0.8	0.130	33.4
14.3	0.0473	36.4	2.4	0.135	37.5
14.4	0.0371	28.8	2.5	0.135	37.8
14.6	0.0272	22.7	5.0	0.132	38.2
14.8	0.0441	47.5	4.6	0.131	38.8
15.8	0.1000	80.0	6.8	0.134	41.4
15.8	0.0420	30.0	10.8	0.138	41.4
17.2	0.0781	50.0	10.2	0.144	45.1
12.5	0.0675	28.0	1.0	0.166	29.7
8.8	0.1590	59.0	0.9	0.173	23.1
12.7	0.0490	20.0	2.3	0.172	33.2
14.3	—	55.1	2.2	0.170	30.2
14.4	0.0634	30.0	4.8	0.158	38.8
14.6	0.1100	48.4	6.8	0.156	39.3
14.8	0.1180	44.4	7.0	0.172	39.8
15.1	0.1330	46.1	10.4	0.177	40.6
15.2	0.1230	44.1	10.2	0.174	40.7

Table 10. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase 70% Benzene-30% Heptane
Dispersed Phase D.E.G.

Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop fall (sec)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
11.0	0.0747	67.1	1.2	0.108	29.6
10.9	0.0540	66.0	1.1	0.110	29.4
12.3	0.0506	60.0	2.5	0.117	33.4
14.4	0.0723	80.4	4.0	0.119	39.1
13.0	0.0710	80.0	3.9	0.117	35.0
15.2	0.0477	56.5	7.0	.0118	40.9
14.0	0.0471	53.2	6.8	0.119	38.8
14.4	0.0527	63.2	10.0	0.116	38.8
14.4	0.0540	65.4	10.3	0.117	38.8
10.6	0.0900	64.5	1.0	0.137	29.6
10.6	0.1080	70.0	2.2	0.143	28.6
10.6	0.0940	61.8	2.2	0.142	28.6
11.0	0.1130	70.0	3.8	0.145	29.6
12.4	0.0935	64.7	6.0	0.141	33.5
12.5	0.0890	66.9	5.8	0.137	33.7
14.8	0.0680	45.2	9.5	0.141	39.9
16.2	0.0745	52.2	9.0	0.140	43.7
8.4	0.1850	43.5	0.8	0.201	22.7
8.0	0.1380	34.7	0.8	0.197	21.6
7.9	0.1460	31.1	1.8	0.208	21.3
8.1	0.2380	46.9	1.8	0.213	21.9
9.4	0.2600	54.7	3.6	0.208	25.4
9.2	0.2460	61.7	3.5	0.206	24.8
11.4	0.1600	46.3	5.6	0.188	30.7
12.7	0.1520	44.6	5.6	0.194	33.7
12.7	0.1810	46.9	8.6	0.195	33.7
11.8	0.1820	46.9	8.6	0.195	31.8

Table 11. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase 50% Benzene-50% Heptane
Dispersed Phase D.E.G.

Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop fall (sec)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
8.06	0.171	105.3	0.7	0.146	21.7
7.54	0.087	60.0	0.7	0.147	20.3
9.91	0.142	93.8	1.6	0.140	26.7
9.84	0.081	56.1	1.7	0.140	26.5
10.70	0.111	75.9	3.2	0.141	28.9
11.00	0.084	60.0	3.4	0.139	29.7
12.50	0.087	56.6	5.2	0.143	33.7
11.50	0.106	66.7	5.2	0.145	31.0
12.80	0.098	71.4	7.8	0.141	34.5
12.20	0.090	63.2	7.8	0.140	33.9
7.50	0.122	53.6	0.6	0.163	20.2

Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop fall (sec)	Drop dia. (cm)	Extraction ratio (%)
6.90	0.231	90.9	0.6	0.166	18.6
8.32	0.147	70.6	1.5	0.159	22.7
9.25	0.119	54.6	1.5	0.161	24.9
11.00	0.160	73.2	3.2	0.161	29.6
9.40	0.130	58.8	3.3	0.161	25.3
11.30	0.176	77.9	4.8	0.163	30.5
11.20	0.166	75.0	4.7	0.162	30.2
11.80	0.093	54.5	7.7	0.162	31.8
11.80	0.087	47.2	7.7	0.163	31.8
7.27	0.170	51.7	0.6	0.182	19.6
7.50	0.186	56.6	0.6	0.184	20.9
7.80	0.206	65.9	1.8	0.181	21.0
8.10	0.169	51.6	2.8	0.182	21.8
9.60	0.237	76.0	4.5	0.181	25.9
9.00	0.203	61.9	4.6	0.184	24.2
10.50	0.159	53.6	7.1	0.179	28.2
9.72	0.262	78.9	7.0	0.185	26.2

Table 12. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase 10%Benzene-90% Heptane
Dispersed Phase D.E.G.

Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop fall (sec)	Drp dia. (om)	Extractiocn ratio (%)
6.30	0.0760	61.0	0.9	0.133	17.0
6.53	0.1020	81.1	0.9	0.136	17.6
7.40	0.1230	90.8	2.0	0.141	20.0
7.50	0.1050	74.0	1.9	0.140	20.2
8.80	0.0868	54.6	3.3	0.145	23.7
9.40	0.0764	60.0	3.3	0.134	25.3
9.10	0.0672	52.2	5.5	0.135	29.5
11.70	0.1010	91.5	8.3	0.129	31.5
5.24	0.1500	60.0	0.8	0.168	14.1
5.42	0.1090	48.4	0.8	0.162	14.6
5.60	0.1100	53.1	1.7	0.158	15.1
6.00	0.1380	71.5	1.7	0.155	16.2
7.72	0.0901	49.2	3.1	0.152	20.8
8.85	0.1520	69.0	3.2	0.162	23.8
10.20	0.0930	46.1	5.1	0.157	27.1
10.50	0.0899	48.2	7.8	0.154	28.3
9.70	0.0978	56.1	7.9	0.150	26.1
5.16	0.1070	57.1	0.8	0.177	13.9
5.00	0.1950	56.7	0.8	0.187	13.4
7.00	0.3170	99.9	1.7	0.182	18.8
6.10	0.1780	58.3	1.7	0.180	16.4
7.40	0.1570	53.4	3.0	0.178	19.9
7.30	0.1000	56.5	4.9	0.179	19.7
8.40	0.1610	54.6	4.9	0.178	22.6
8.20	0.1650	54.6	4.8	0.179	22.1
9.00	0.1780	57.7	7.3	0.178	24.2
9.10	0.1840	61.2	7.5	0.179	24.5

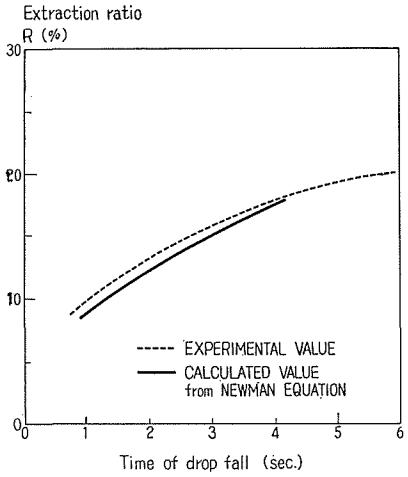

Fig. 5-1. Comparison of experimental value with calculated value.
C_c=10% Benzene-90% Heptane,
d=0.25 cm

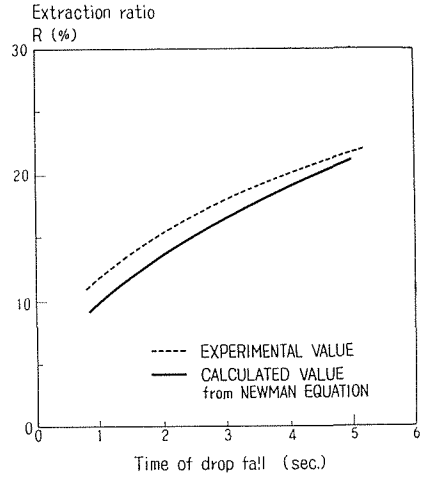

Fig. 5-2. Comparison of experimental value with calculated value.
C_c=10% Benzene-90% Heptane,
d=0.22 cm

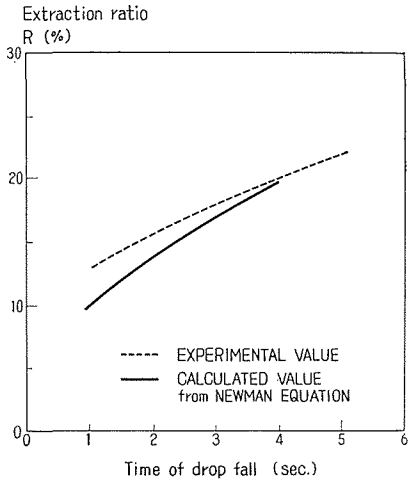

Fig. 5-3. Comparison of experimental value with calculated value.
C_c=10% Benzene-90% Heptane,
d=0.20 cm

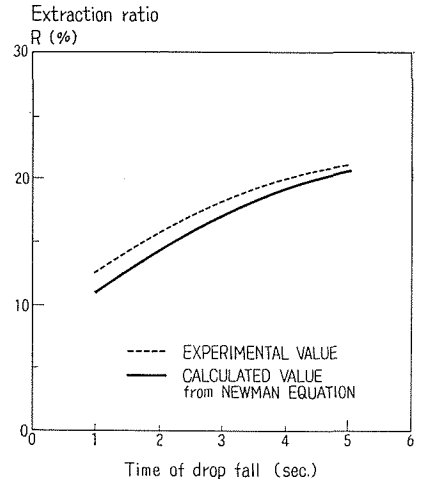

Fig. 5-4. Comparison of experimental value with calculated value.
C_c=10% Benzene-90% Heptane,
d=0.175 cm

得ない。可能な推論としては，ベンゼンの滴内浸入に伴う，粘度，界面，張力の変化による滴内界面近傍に起こる流動があげられる。しかし一方これらの実験値は滴外抵抗のみを考えるHigbie の式からの計算値よりはかなり小さい値であることから滴内は無抵抗の完全混合と考えることは出来ないで，滴内にはやはり抵抗は存在することになる。

なお分散相である D.E.G. に Tween 20 を加えた結果の一例を Fig. 6-1～6-3 に示したが，抽出量は明らかに低下しており，滴内抵抗の増大を示している。

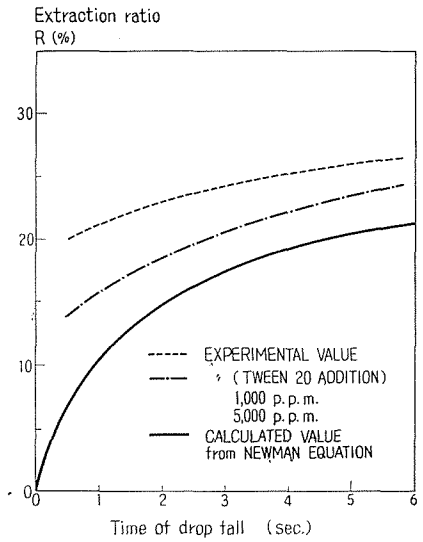

Fig. 6-1. Effect of surface active agent on extraction
C_c=50% Benzene-50% Heptane,
d=0.18 cm

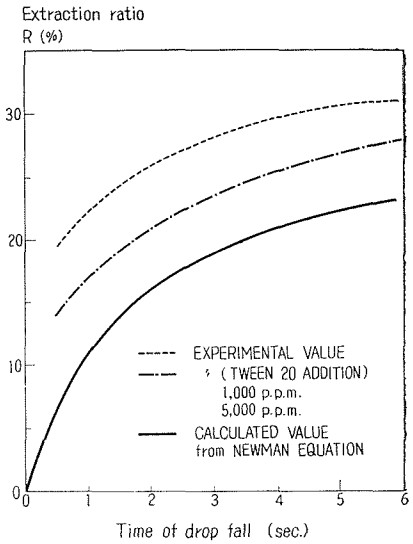

Fig. 6-2. Effect of surface active agent on extraction
C_c=50% Benzene-50% Heptane,
d=0.16 cm

以上の結果を Newman の式に適用し，滴内流動に基づく内部抵抗の減少を拡散係数の修正により補正する立場をとった。即ち分子拡散に対する修正因子を，滴径，接触時間，連続相濃度 C_c の関数として求め，それを分子拡散係数に乗じたものを有効拡散係数 D' とすると

$$D' = 60\, C_c dt^{-0.63} D$$

で与えられ，上式中の $60\, C_c dt^{-0.63}$ の値は大体1～8の間に入るものである。

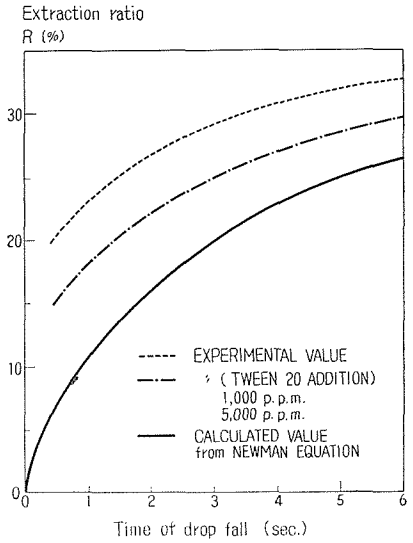

Fig. 6-3. Effect of surface active agent on extraction
C_c=50% Benzene-50% Heptane,
d=0.14 cm

2. 3 ベンゼン—酢酸—水系

酢酸，ベンゼン混合物を分散相とし，水を連続相として，滴上昇法により前の場合と同様な実験を行なった。結果は Table 15～20 に示されている。元来この系での実験の目的は，前の系に得られた半理論式の適合性と，滴内に運動があるとすれば，それの物質移動量に及ぼす影響度等を検討することであった。

しかし結果はかなり異なったものになっている。先ず滴生成時における抽出量は前の系に比べて大きく，その程度は分散相の酢酸濃度により異なるとは言え無視出来ない量である。

Table 13. Benzene-Heptane-D.E.G. System
Continuous Phase 90% Benzene-10% Heptane
Dispersed Phase D.E.G.+Tween 20 1000 p.p.m.

Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Drop dia. (cm)	Time of drop fall (sec)	Extraction ratio (%)
13.5	0.0346	67.9	0.096	1.2	36.4
11.5	0.0392	77.9	0.097	1.2	30.4
13.1	0.0427	83.3	0.099	3.3	35.2
15.8	0.0238	54.5	0.087	5.0	45.3
18.1	0.0280	43.8	0.107	9.2	48.8
19.5	0.0571	85.0	0.103	8.0	52.5
20.0	0.0204	75.9	0.081	17.6	53.9
10.7	0.0659	90.9	0.112	1.2	28.8
10.5	0.0250	52.2	0.114	1.3	28.3
13.7	0.0439	52.6	0.116	2.6	36.8
13.0	0.0417	50.8	0.116	2.6	35.1
14.7	0.0430	60.0	0.112	5.0	39.6
14.2	0.0641	89.8	0.110	4.9	38.3
16.2	0.0516	63.2	0.115	8.0	43.6
17.2	0.0466	48.0	0.121	8.0	46.4
17.9	0.0400	47.6	0.116	12.4	48.2
18.9	0.0471	53.3	0.116	12.0	50.9
10.2	0.0730	57.7	0.134	1.0	27.5
9.1	0.0857	68.2	0.144	0.9	24.5
12.8	0.0720	59.6	0.132	2.4	34.5
11.4	0.0830	70.6	0.131	2.2	30.7
14.0	0.0478	42.3	0.129	4.6	37.7
13.6	0.1345	96.8	0.148	4.4	36.6
15.1	0.0763	65.9	0.131	7.0	40.7
15.0	0.0640	53.6	0.132	7.2	40.4
16.4	0.6370	51.3	0.133	11.0	44.1
16.2	0.7050	56.1	0.134	10.9	43.6
7.8	0.1250	53.6	0.164	0.9	21.0
6.3	0.0926	36.8	0.169	1.0	16.9
7.5	0.1250	44.8	0.171	2.4	20.2
7.6	0.1360	44.8	0.176	2.3	20.5
10.2	0.1250	41.1	0.174	4.5	27.5
10.4	0.1290	42.0	0.178	4.6	28.0
13.5	0.1250	42.9	0.174	7.2	36.4
12.7	0.0800	28.0	0.178	7.0	34.2
14.2	0.1220	40.8	0.177	10.3	38.3
14.6	0.1150	36.8	0.180	10.5	39.3

Table 14. Benzene-Heptane-D.E.G. System
ContinuousPhase 50% Benzene-50% Heptane
Dispersed Phase D.E.G.+Tween 20 1000 p.p.m.

Raffinate conc. (%)	Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Drop dia. (cm)	Time of drop fall (sec)	Extraction ratio (%)
4.70	0.145	53.1	0.174	0.7	12.7
5.10	0.123	40.0	0.181	0.8	13.8
5.40	0.216	71.5	0.180	1.5	14.5
5.40	0.178	58.3	0.181	1.5	14.5
6.40	0.183	41.4	0.180	2.6	17.3
7.20	0.138	48.9	0.176	4.0	19.6
8.32	0.159	53.6	0.179	6.0	22.7
4.40	0.127	32.2	0.196	0.7	11.9
4.20	0.187	45.4	0.197	0.7	11.3
4.40	0.145	35.9	0.198	1.4	11.9
5.60	0.119	25.5	0.207	2.4	15.1
5.60	0.203	40.0	0.212	2.5	15.1
6.70	0.144	30.3	0.208	3.7	18.1
7.30	0.218	50.0	0.202	3.8	19.7
7.79	0.164	29.8	0.199	5.9	21.0
3.80	0.132	21.8	0.226	0.7	10.2
4.00	0.179	29.5	0.226	0.7	10.8
4.40	0.278	50.9	0.218	1.4	11.9
5.40	0.242	41.1	0.224	2.5	14.6
5.40	0.159	26.8	0.224	2.4	14.6
6.50	0.287	50.4	0.222	3.6	17.5
6.50	0.173	29.0	0.224	3.7	17.2
7.40	0.278	50.5	0.223	5.8	20.0
3.60	0.184	24.1	0.244	0.7	9.7
3.90	0.326	42.3	0.244	1.4	10.5
4.00	0.162	22.3	0.240	1.4	10.8
5.00	0.180	22.4	0.248	2.3	13.5
4.79	0.280	36.6	0.244	2.4	12.9
6.24	0.210	27.3	0.245	3.5	16.8
6.30	0.350	46.4	0.243	3.5	17.0
7.05	0.130	18.5	0.238	5.6	19.0
7.01	0.221	31.2	0.239	5.7	18.9

今酢酸濃度の大きい場合として 6.2 N, 小さい場合として 0.184 N について, その状態を示す。

Fig. 7 に 0.184 N の場合について縦軸に Rd, 横軸に滴生成所要時間（滴生成速度の逆数）の平方根 $\sqrt{t}$ をとり，各塔長についての結果を示す。この図から $Rd-\sqrt{t}$ の間には実験誤差の範囲で直線関係が成立し，その勾配は塔長，即ち，滴上昇距離に関係なく一定である。従って

Table 15. Benzene-Acetic acid-Water System
Continuous Phase H_2O Dispersed Phase 0.13 N AcOH in Benzene

Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop formation (sec)	Time of drop rise (sec)	Column height (cm)	Drop dia. d (cm)	Extraction ratio R (%)	Rd
1.648	17.3	3.46	0.8	8	0.565	28.5	16.1
1.304	13.2	4.56	0.8	8	0.574	31.0	17.8
2.239	31.4	1.91	0.8	8	0.515	31.8	16.4
1.402	14.0	4.29	0.8	8	0.575	34.3	19.7
2.500	19.3	3.11	1.0	8	0.626	36.9	23.1
2.521	19.5	3.08	0.9	8	0.626	38.0	23.8
3.000	30.0	2.00	0.9	8	0.575	40.0	23.0
1.887	26.4	2.27	0.9	8	0.515	40.9	21.1
1.555	56.1	1.07	1.0	8	0.376	40.9	15.4
2.308	14.0	4.28	1.0	8	0.683	41.2	28.1
0.875	35.4	1.70	1.1	8	0.362	44.5	16.1
2.239	32.3	1.86	0.9	8	0.510	52.6	16.8
1.981	12.0	5.10	1.0	8	0.684	43.0	29.4
1.613	60.0	1.00	1.0	8	0.372	54.0	20.1
1.304	7.5	8.00	1.0	8	0.692	46.3	32.0
1.429	15.0	4.00	1.9	18	0.565	29.6	16.7
3.371	50.0	1.20	1.9	18	0.506	40.5	20.5
2.419	18.8	3.20	1.8	18	0.626	71.7	44.9
2.326	26.8	2.24	1.9	18	0.549	42.3	23.2
2.564	38.2	1.57	1.7	18	0.505	44.5	22.5
2.339	18.2	3.47	1.7	18	0.625	48.2	30.1
2.174	17.3	3.30	1.8	18	0.626	53.3	33.4
1.923	27.3	2.20	1.9	18	0.512	54.7	28.0
1.523	51.7	1.16	2.3	18	0.383	55.5	21.3
1.579	54.6	1.10	2.5	18	0.380	56.2	21.3
1.695	65.9	0.91	2.5	18	0.367	56.2	20.6
4.762	26.0	2.31	1.9	18	0.704	58.1	40.9
3.529	20.0	3.00	2.0	18	0.696	58.8	40.9
2.273	25.6	2.34	1.9	18	0.553	59.5	32.9
1.875	10.4	5.77	1.9	18	0.701	64.7	45.4
2.752	41.4	1.45	3.0	28	0.503	48.2	24.2
2.439	35.9	1.67	3.0	28	0.506	50.4	25.5
2.362	27.5	2.18	2.9	28	0.548	52.2	28.6
1.724	24.5	2.45	3.0	28	0.512	52.6	26.9
2.778	30.9	1.94	2.9	28	0.556	58.4	32.5
1.911	22.4	2.68	2.9	28	0.547	61.3	33.5
3.488	19.0	3.16	2.9	28	0.704	61.8	43.5
2.143	104.5	0.57	3.5	28	0.340	63.5	21.6
0.949	7.3	8.28	2.8	28	0.630	66.4	41.8
3.614	19.0	3.16	3.0	28	0.711	66.9	47.5
3.571	27.0	2.22	2.8	28	0.631	67.2	42.4
3.569	21.0	2.86	2.8	28	0.688	69.9	48.1
1.288	40.0	1.50	3.5	28	0.394	70.1	27.6
1.685	56.1	1.07	8.6	80	0.386	67.9	26.2
1.875	22.7	2.64	7.5	80	0.539	70.8	38.1
2.542	37.5	1.60	7.6	80	0.506	74.1	37.5
2.206	26.3	2.28	7.7	80	0.544	76.6	41.6
2.158	33.3	1.80	7.6	80	0.498	76.6	38.1
1.478	18.0	3.33	7.4	80	0.539	78.1	42.1
2.239	27.0	2.22	7.5	80	0.541	80.7	43.7
3.261	18.6	3.23	7.2	80	0.694	80.9	56.1
3.947	23.0	2.61	7.2	80	0.689	83.1	57.2
1.875	15.0	4.00	7.2	80	0.620	84.7	52.5
2.459	20.0	3.00	7.1	80	0.618	85.4	52.7
2.256	18.2	3.30	7.0	80	0.619	86.1	53.3
3.191	18.5	3.24	7.0	80	0.690	88.2	60.8
1.563	51.3	1.17	8.8	80	0.388	92.7	35.9

Table 16. Benzene-Acetic acid-Water System
Continuous Phase H_2O Dispersed Phase 0.184 N AcOH in Benzene

Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop formation (sec)	Time of drop rise (sec)	Column height (cm)	Drop dia. d (cm)	Extraction ratio R (%)	Rd
1.596	9.0	6.67	0.6	8	0.697	34.1	23.8
4.615	77.0	0.78	1.0	8	0.486	34.6	16.8
2.727	32.0	1.88	1.0	8	0.545	36.8	20.1
1.935	22.6	2.65	1.0	8	0.546	39.6	21.6
2.273	13.0	4.62	0.7	8	0.695	44.5	31.0
2.000	12.0	5.50	0.6	8	0.683	45.1	30.8
3.226	23.0	2.61	0.8	8	0.645	45.1	29.1
2.679	34.0	1.76	1.0	8	0.532	48.4	25.8
1.639	58.0	1.03	1.0	8	0.378	48.4	18.6
1.128	32.0	1.80	1.1	8	0.407	49.5	20.2
2.970	49.0	1.22	1.0	8	0.488	50.0	24.4
2.083	15.0	4.00	0.8	8	0.643	51.1	32.9
1.579	27.0	2.22	1.0	8	0.484	53.3	25.8
1.667	27.0	2.22	1.0	8	0.489	54.4	26.6
2.439	113.0	0.53	1.1	8	0.346	62.1	21.5
1.974	82.0	0.73	1.0	8	0.359	63.2	22.7
1.376	51.0	1.18	1.0	8	0.372	64.8	24.2
1.266	45.0	1.33	1.0	8	0.377	67.2	25.4
2.564	32.0	1.88	2.1	18	0.535	42.3	22.7
2.586	115.0	0.40	2.0	18	0.321	42.9	13.8
1.554	56.0	1.07	2.3	18	0.376	47.8	18.0
5.172	39.0	1.54	1.8	18	0.634	53.9	34.2
2.857	35.0	1.71	2.2	18	0.538	54.4	29.3
3.333	27.0	2.22	1.9	18	0.618	56.0	34.7
1.765	73.0	0.82	2.3	18	0.358	56.0	20.1
2.655	38.0	1.58	1.8	18	0.511	57.1	29.2
2.273	27.5	2.18	2.0	18	0.541	57.7	31.2
4.412	34.5	1.74	1.8	18	0.627	58.8	36.9
3.061	49.0	1.22	1.9	18	0.493	65.9	32.5
1.685	69.0	0.87	2.3	18	0.360	68.1	24.5
2.190	36.0	1.67	2.1	18	0.488	69.8	34.1
3.750	32.0	1.88	3.1	28	0.608	47.3	28.8
3.191	25.0	2.40	2.8	28	0.625	53.0	33.2
1.875	10.5	5.71	2.8	28	0.697	53.3	37.2
2.419	14.6	4.11	3.0	28	0.682	60.4	41.2
2.727	36.0	1.67	3.1	28	0.525	62.1	32.6
4.110	48.0	1.25	3.2	28	0.547	62.1	34.0
3.000	43.5	1.38	3.1	28	0.508	62.1	31.6
4.286	37.0	1.62	2.9	28	0.605	64.3	39.0
2.885	37.0	1.62	3.2	28	0.531	64.3	34.2
3.226	47.0	1.28	3.0	28	0.508	65.9	33.5
2.419	14.0	4.29	3.0	28	0.691	69.8	48.3
3.846	49.0	1.22	3.2	28	0.530	73.1	38.8
1.471	49.0	1.22	3.5	28	0.386	74.7	28.8
1.818	83.0	1.22	3.5	28	0.348	76.9	26.8
1.546	67.4	0.68	3.6	28	0.352	77.5	27.3
3.448	45.0	1.33	7.8	80	0.527	67.6	35.6
3.000	44.0	1.36	7.8	80	0.507	70.3	35.6
3.448	45.0	1.33	7.8	80	0.527	67.6	35.6
2.400	43.0	1.40	7.9	80	0.474	72.0	34.2
4.839	44.0	1.36	7.5	80	0.595	74.7	44.5
2.727	24.8	1.40	7.5	80	0.596	74.7	44.5
2.830	17.0	3.53	7.6	80	0.683	75.3	51.5
1.304	8.0	7.50	7.3	80	0.677	79.7	54.0
2.804	47.0	1.28	8.0	80	0.485	80.2	38.9
2.564	40.0	1.50	7.7	80	0.486	80.8	39.3
2.308	18.0	3.33	7.4	80	0.626	81.9	51.3
1.899	84.5	0.71	9.2	80	0.350	83.0	29.0
1.596	10.0	6.00	7.4	80	0.673	83.5	56.2
3.093	24.6	2.44	7.4	80	0.621	85.7	53.3
1.639	65.5	0.92	9.2	80	0.362	86.3	31.3
1.471	57.0	1.05	9.0	80	0.367	87.4	32.1

Table 17. Benzene-Acetic acdi-Water System
Continuous Phase H_2O Dispersed Phase 0.625 N AcOH in Benzene

Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop formation (sec)	Time of drop rise (sec)	Column height (cm)	Drop dia. d (cm)	Extraction ratio R (%)	Rd
4.839	50.0	1.20	1.0	8	0.570	58.3	33.2
4.286	37.0	1.62	0.8	8	0.605	59.1	35.8
2.362	21.0	2.86	0.8	8	0.600	59.2	35.5
5.000	50.0	1.20	0.8	8	0.577	60.8	35.1
3.568	26.0	2.31	0.9	8	0.640	63.1	40.4
3.571	29.0	2.07	0.9	8	0.618	63.2	39.1
5.000	75.0	0.80	0.8	8	0.504	63.2	31.8
2.143	39.0	1.54	0.8	8	0.472	64.8	30.6
4.918	78.0	0.77	0.9	8	0.494	64.8	31.9
3.000	61.5	0.98	0.8	8	0.454	66.3	30.1
3.750	84.0	0.71	0.9	8	0.440	66.3	29.2
3.448	45.0	1.33	0.9	8	0.530	66.3	35.1
1.987	102.6	0.58	1.2	8	0.334	68.7	22.9
1.875	103.4	0.58	1.2	8	0.326	69.5	22.7
2.069	120.0	0.50	1.1	8	0.318	72.0	22.9
3.333	33.0	1.82	1.9	18	0.578	61.5	35.5
4.688	52.0	1.15	1.8	18	0.555	62.4	34.6
1.961	22.0	2.73	2.0	18	0.654	63.1	41.2
4.054	86.0	0.69	2.2	18	0.448	76.3	29.7
7.143	136.0	0.44	2.1	18	0.464	61.2	33.0
4.762	70.0	0.86	2.0	18	0.506	72.0	36.4
4.286	69.0	0.87	1.8	18	0.491	72.8	35.7
3.846	34.0	1.76	1.9	18	0.600	76.0	45.6
3.333	30.0	2.00	1.9	18	0.597	76.0	45.4
4.688	37.0	1.62	1.9	18	0.623	76.8	47.8
4.054	82.0	0.73	2.2	18	0.455	77.6	35.3
4.478	111.0	0.54	2.2	18	0.426	79.2	33.7
1.807	109.0	0.55	2.4	18	0.316	79.2	35.0
1.456	68.0	0.88	2.6	18	0.345	80.7	27.8
1.911	120.0	0.50	2.6	18	0.313	84.8	26.5
3.896	75.0	0.80	3.3	28	0.463	74.4	34.5
7.143	75.0	0.80	2.9	28	0.570	79.2	45.1
3.659	35.0	1.71	3.0	28	0.585	80.0	46.8
6.818	59.0	1.02	2.7	28	0.603	80.8	48.7
5.000	40.0	1.50	3.0	28	0.600	83.2	49.9
5.556	98.0	0.61	3.1	28	0.477	83.2	39.7
4.000	34.0	1.76	2.9	28	0.608	84.0	51.1
6.250	119.0	0.50	3.0	28	0.464	84.0	38.9
5.000	86.0	0.70	3.1	28	0.482	84.0	40.5
4.615	109.0	0.55	3.3	28	0.432	84.0	36.3
2.970	56.0	1.07	3.4	28	0.467	84.0	39.3
1.579	81.0	0.74	3.7	28	0.334	86.4	28.8
1.852	104.0	0.60	3.8	28	0.324	87.2	28.3
1.765	99.0	0.60	3.7	28	0.324	88.8	28.8
3.614	60.6	0.99	7.7	80	0.485	52.0	25.2
3.000	35.0	1.71	7.6	80	0.547	83.2	45.6
3.636	43.6	1.38	7.7	80	0.542	89.2	48.4
3.488	26.5	2.26	7.1	80	0.631	90.4	57.0
6.000	52.0	1.15	7.5	80	0.605	90.4	54.6
2.632	30.0	2.00	7.6	80	0.551	92.0	50.7
3.093	25.0	2.40	7.3	80	0.618	93.6	57.8
2.778	56.0	1.07	7.8	80	0.457	93.6	42.8
3.571	78.0	0.77	8.0	80	0.444	93.6	41.6
2.778	54.5	1.10	8.0	80	0.460	93.6	43.1
3.529	74.0	0.81	8.2	80	0.450	93.6	42.1
3.704	73.0	0.82	8.4	80	0.459	95.2	43.7
1.538	71.4	0.84	9.2	80	0.345	95.2	32.8
1.648	72.0	0.83	9.2	80	0.352	95.2	33.5
1.807	111.0	0.54	9.2	80	0.314	96.8	30.4

Table 18. Benzene-Acetic acid-Water System
Continuous Phase H_2O Dispersed Phase 1.65 N AcOH in Benzene

Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop formation (sec)	Time of drop rise (sec)	Column height (cm)	Drop dia. d (cm)	Extraction ratio R (%)	Rd
4.839	84.5	0.71	0.8	8	0.479	77.6	37.2
3.846	77.6	0.77	1.0	8	0.457	78.2	35.8
3.571	67.4	0.89	1.1	8	0.466	78.8	36.8
3.141	105.0	0.57	1.1	8	0.384	83.0	31.9
1.613	88.0	0.68	1.2	8	0.328	83.4	27.4
4.110	180.0	0.33	1.1	8	0.352	83.6	29.4
3.903	120.0	0.62	1.2	8	0.395	84.8	33.5
1.786	116.0	0.52	1.2	8	0.309	88.5	27.4
1.974	121.6	0.49	1.2	8	0.314	89.7	28.2
4.412	89.0	0.67	2.2	18	0.447	85.1	38.1
2.727	53.0	0.13	2.2	18	0.461	86.4	39.8
4.412	89.0	0.67	2.2	18	0.456	86.7	39.6
3.448	116.0	0.52	2.2	18	0.384	92.1	35.4
1.485	79.0	0.76	2.4	18	0.330	92.2	30.4
3.750	126.0	0.48	2.2	18	0.384	92.7	35.6
3.571	127.0	0.47	2.2	18	0.377	93.3	29.2
2.326	180.0	0.33	2.4	18	0.291	95.8	27.9
1.304	88.0	0.68	2.4	18	0.305	95.9	29.2
1.786	115.0	0.50	4.4	35	0.310	90.1	28.0
1.604	106.0	0.57	4.7	35	0.308	90.9	29.5
3.846	67.0	0.69	4.0	35	0.479	95.2	45.7
6.818	174.0	0.34	4.0	35	0.422	95.2	40.2
4.225	80.0	0.75	4.2	35	0.465	95.2	44.3
3.226	105.0	0.57	4.1	35	0.388	96.4	37.4
3.530	135.0	0.34	4.0	35	0.369	97.3	35.9
2.913	88.0	0.68	4.1	35	0.398	97.6	38.9
1.579	100.0	0.60	4.8	35	0.311	99.4	30.9
1.429	91.0	0.59	9.4	80	0.310	90.9	28.2
2.703	66.0	0.91	8.7	80	0.428	95.2	40.8
3.030	61.0	0.98	8.6	80	0.456	97.0	44.3
2.727	55.6	1.08	8.6	80	0.454	97.3	44.2
1.271	96.0	0.63	10.0	80	0.292	99.0	28.9
2.027	70.0	0.86	8.8	80	0.382	99.1	37.9
2.083	58.0	1.04	8.8	80	0.367	99.1	36.4
1.852	56.6	1.06	8.9	80	0.397	99.1	39.4
1.449	98.0	0.60	10.1	80	0.305	99.2	30.3

Table 19. Benzene-Acetic acid-Water System
Continuous Phase H_2O Dispersed Phase 2.95 N AcOH in Benzene

Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop formation (sec)	Time of drop rise (sec)	Column height (cm)	Drop dia. d (cm)	Extraction ratio R (%)	Rd
4.230	114.0	0.53	1.1	8	0.414	79.0	32.7
2.540	64.0	0.90	1.0	8	0.423	79.2	33.5
2.590	65.0	0.90	1.1	8	0.424	86.8	36.8
2.273	101.0	0.60	1.2	8	0.350	91.9	32.1
1.923	76.6	0.80	1.0	8	0.363	92.2	33.5
0.960	97.0	0.60	1.5	8	0.266	93.2	24.8
0.560	36.0	1.67	1.4	8	0.310	93.6	29.0
1.734	84.5	0.70	1.2	8	0.340	93.9	31.9
3.160	86.0	0.70	2.2	18	0.413	95.2	39.3
2.080	63.0	0.95	2.4	18	0.398	95.2	37.9
0.725	51.0	1.18	2.5	18	0.300	95.6	28.7
0.904	75.6	0.80	2.8	18	0.284	95.6	27.1
2.680	76.0	0.80	2.4	18	0.407	95.9	39.0
1.705	74.0	0.80	2.9	18	0.352	97.0	34.1
2.084	93.0	0.65	2.7	18	0.350	97.3	34.1
2.174	101.0	0.60	2.9	18	0.345	97.3	33.5
0.541	33.0	1.80	2.5	18	0.314	97.3	30.5
1.449	156.0	0.40	4.8	35	0.260	96.6	25.1
1.064	101.0	0.60	5.0	35	0.271	96.6	26.2
1.167	103.0	0.60	5.0	35	0.278	96.6	26.9
1.950	59.0	1.00	4.4	35	0.398	97.9	28.9
3.530	96.0	0.60	4.3	35	0.413	98.0	40.4
3.230	85.7	0.70	4.3	35	0.417	98.0	40.8
1.744	66.0	0.91	4.5	35	0.370	98.0	36.3
2.655	150.0	0.40	4.5	35	0.324	98.3	31.8
1.765	74.0	0.80	4.6	35	0.357	98.6	35.2
1.064	92.0	0.65	10.6	80	0.280	97.3	27.2
1.128	106.0	0.57	10.4	80	0.273	98.0	26.7
1.053	94.0	0.64	10.5	80	0.278	98.0	27.2
2.190	51.7	1.16	8.2	80	0.433	98.3	42.6
2.340	113.0	0.80	9.5	80	0.341	98.3	33.5
2.210	107.0	0.56	9.4	80	0.341	98.6	33.6
1.850	75.0	0.80	9.8	80	0.362	98.6	35.7
2.210	64.5	0.93	8.5	80	0.403	99.0	39.9
2.730	92.0	0.65	8.8	80	0.384	99.3	38.1

Table 20. Benzene-Acetic acid-Water System
Continuous Phase H_2O Dispersed Phase 0.60 N AcOH in Benzene

Feed rate (cc/min)	Velocity of drop formation (drops/min)	Time of drop formation (sec)	Time of drop rise (sec)	Column height (cm)	Drop dia. d (cm)	Extraction ratio R (%)	Rd
1.000	46.0	1.30	1.8	8	0.346	96.4	33.4
1.130	52.5	1.14	1.8	8	0.345	96.8	33.4
1.280	168.0	0.36	1.6	8	0.244	97.0	23.7
1.400	86.0	0.70	2.0	8	0.318	97.8	31.1
1.210	93.0	0.65	2.0	8	0.291	97.9	28.5
0.660	78.0	1.30	2.0	8	0.255	97.9	25.0
1.090	81.0	0.74	2.0	8	0.296	98.0	29.0
0.700	66.0	0.90	2.2	8	0.273	98.1	26.8
1.300	66.0	0.90	1.7	8	0.335	98.4	33.0
0.660	55.0	0.90	2.0	8	0.284	99.0	28.1
1.750	76.0	0.80	3.5	28	0.353	98.7	34.9
1.186	80.0	0.75	3.6	28	0.305	98.7	30.1
1.760	98.6	0.60	3.7	28	0.324	98.7	32.0
2.070	133.0	0.45	3.9	28	0.310	98.7	30.6
1.316	96.0	0.60	3.7	28	0.286	98.7	38.2
1.150	67.0	0.90	3.5	28	0.320	98.9	31.6
0.800	67.0	0.90	3.5	28	0.283	99.2	28.1
0.540	60.0	1.20	3.6	28	0.258	99.4	25.7
0.570	107.0	0.60	4.0	35	0.217	99.0	21.5
0.350	30.0	2.80	5.4	35	0.281	99.0	27.8
0.440	40.0	1.40	6.0	35	0.273	99.0	27.0
1.970	109.7	0.55	5.7	50	0.325	98.8	32.2
1.760	81.0	0.74	7.4	50	0.346	99.0	34.3
2.070	87.0	0.70	7.5	50	0.357	99.0	35.4
0.980	63.0	1.00	5.6	50	0.310	99.0	30.7
1.250	86.0	0.70	5.7	50	0.303	99.0	30.0
1.000	65.0	0.90	6.0	50	0.309	99.0	30.6
0.860	60.0	1.10	6.0	50	0.314	99.0	31.1
0.250	19.0	4.00	5.6	50	0.293	99.2	29.1
0.315	19.0	0.36	6.0	50	0.316	99.2	31.4
1.560	99.0	0.60	5.7	50	0.311	99.7	31.0
0.520	52.0	1.40	10.6	80	0.268	96.6	25.9
0.500	53.0	1.40	10.8	80	0.262	96.8	25.4
0.330	33.0	2.20	15.2	80	0.268	97.4	26.1
1.280	40.0	2.00	10.6	80	0.394	98.2	38.7
0.290	27.0	2.40	14.4	80	0.274	98.4	27.0
0.700	25.0	0.70	10.0	80	0.377	98.7	37.2
1.000	74.0	2.60	10.0	80	0.295	98.7	29.2
0.550	23.0	0.68	9.3	80	0.357	99.0	35.4
1.600	55.0	1.09	11.2	80	0.382	99.0	37.8
1.400	74.4	0.80	11.4	80	0.330	99.0	32.7
2.560	112.0	0.54	11.8	80	0.352	99.0	34.9
2.260	140.0	0.43	7.5	80	0.312	99.0	30.9
0.260	25.0	2.60	11.0	80	0.270	99.0	26.8
0.280	23.0	2.90	13.4	80	0.285	99.0	28.2
0.300	26.0	2.70	14.2	80	0.280	99.0	27.8
1.000	70.0	1.10	9.3	80	0.302	99.4	30.0
1.000	73.0	1.00	7.6	80	0.298	99.5	29.6
0.830	50.0	1.20	7.6	80	0.318	99.7	31.8

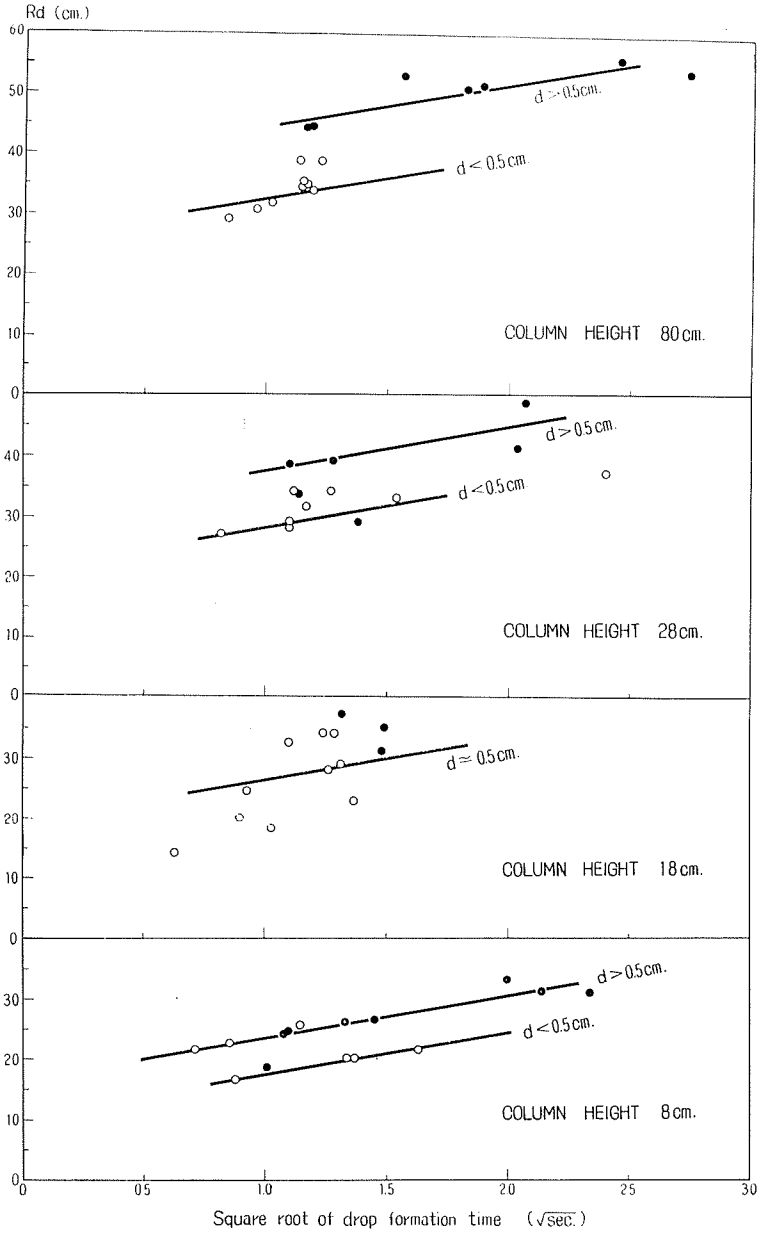

Fig. 7. Relation between *Rd* and time of drop formation
Conc. of AcOH in benzene : 0.184 N

滴生成時の物質移動は Higbie 型で行なわれると考えられる。しかし分散相濃度 C_f が変化するとこの勾配はその影響をうける。即ち，C_f が 1.6 N より小さい範囲においては

$$Rd = 18\, C_f^{0.605}\sqrt{t}$$

なる関係が成立し，Higbie の式の係数と比較すると

$$12\sqrt{\frac{D}{\pi}}C_i = 18\,C_f^{0.605}$$

となる (Fig. 8)。

ところで Fig. 7 に示した R は滴生成時と上昇時を両方含んだ抽出率であり，滴上昇時のみにうける抽出は同図においての直線関係で，$t=0$ に外挿した Rd の値をもって示される。この外挿値 Rd は塔長即ち，滴上昇時間の増加と共に増加している。この外挿値と滴上昇時間の関係を Fig. 9 に示す。付記した計算値は滴内に拡散抵抗ありとする Newman の式に，$D=1.92\times10^{-5}$ cm/sec (ベンゼン中の酢酸の拡散係数) を代入して計算した抽出率 R に滴径 d を乗じたものである。

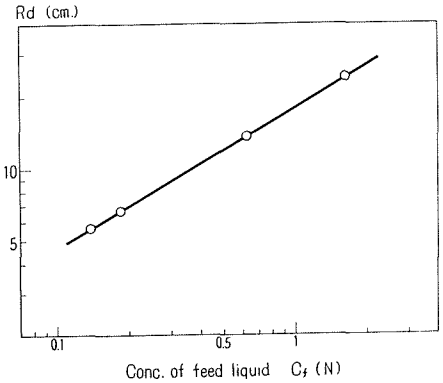

Fig. 8. Relation between Rd and conc of feed liquid

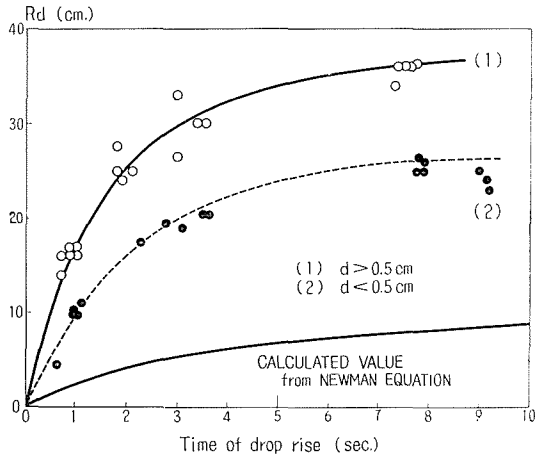

Fig. 9. AcOH transfered vs. time of drop rise Dispersed phase 0.184 N AcOH in benzene Continuous phase water

なお $d=0.3\sim0.7$ cm の範囲では Rd 直径に略々無関係になる事を Newman の式での計算で確かめた。

この図から物質移動に際しては滴内の拡散抵抗はあまり関係せず，むしろ滴外抵抗のみを考える Higbie 型の式との照合が適当と考えられる。そこで滴上昇時間の平方根と Rd の関係をみた。その結果近似的に直線関係が成立した。しかし物質移動が純粋に Higbie 型の拡散で行なわれるなら当然この滴上昇時の Rd は滴径 d に無関係でなければならないはずであるが，実験結果から C_f が 0.137～1.65 N 位の範囲では Rd は d と直線関係にあり，次式のように表される (Fig. 10)。

$$Rd = \frac{2}{9}\,d\sqrt{t}$$

これは前のベンゼン—ヘプタン—D.E.G. 系において D.E.G. を分散相とした滴落下法の実験結果と類似している。即ち，移動が分子拡散でなく滴の形状等の影響をうける移動機構となる。

しかし物質移動が分散相へ行なわれ

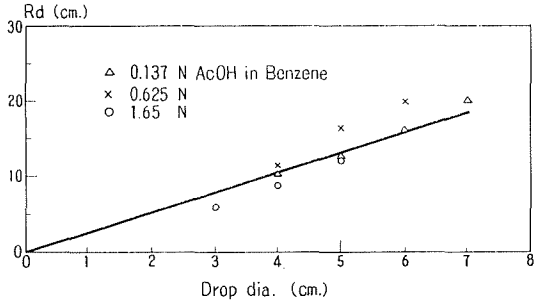

Fig. 10. Relation between Rd and d

るから先の場合とは逆に滴外拡散抵抗の減少と考え同様に有効拡散係数 D' の形で形式的にまとめて次式のように表した。

$$D' = 123\left(\frac{d}{C_I}\right)^2 D$$

上式における d の物質移動への寄与は，表面積へのものでなく滴内完全混合の程度，並び

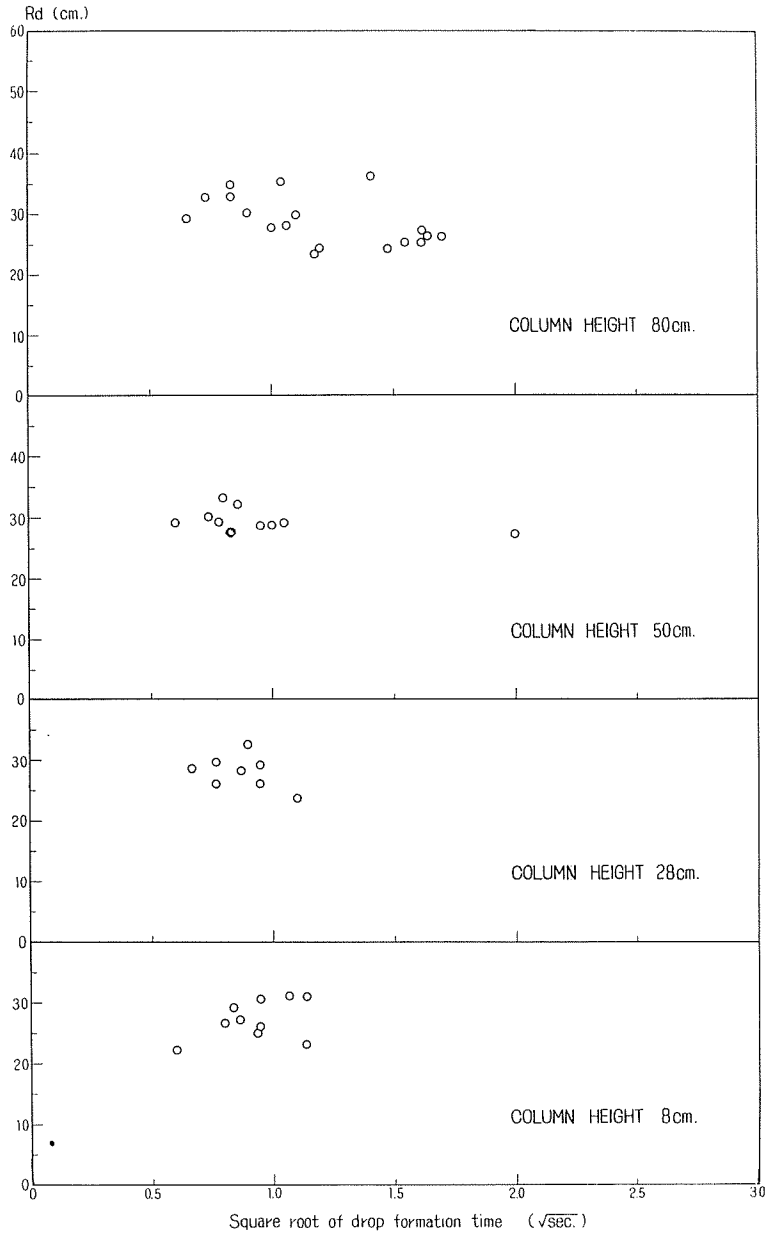

Fig. 11. Relation between Rd and time of drop formation.
Conc. of AcOH in benzene : 6.20 N

に滴外流動状態等へのものと考えられる。

一方 6.2 N のような濃い場合では Fig. 11 のように滴生成時に既に平衡値に近い抽出が行なわれるため，滴生成時間に関係なく Rd 値が大体一定値を示すものと考える。即ち，接触時間の短い範囲で物質移動量の大きいのは，元来酢酸の分配係数が水側に非常に有利であり，滴生成時の多量の酢酸の移動に対し，水側の比重，及び界面張力の変化等により自然対流が発生し，これが激しい界面撹乱となって現われ，その結果移動量が更に増大するものと推察する。更に見逃すことの出来ないことは，酢酸の水に対する大きい溶解熱 (240 cal/mol 酢酸/100 mol 水) で，酢酸の水側移動と同時に発生するこの溶解熱により対流現象がおこりうることである。従ってこの現象を含めて解析するためには，基本式に流れによる移動量の項を入れるか，或いはかなり大きな乱流拡散係数を入れて検討されねばならぬ。

濃度の小さい場合も滴生成時では略々 $\sqrt{t}$ に比例する結果が得られ，一応 Higbie モデルによる物質移動が起こるかのように見えるが，この場合の拡散係数値は分子拡散係数値に対し桁違いの大きさを示しており，これらの現象の一般的説明は更に今後の課題と考えている。

2. 4 液滴法に対する基本式

抽出量の少ない系では抽出率を Newman と Higbie モデルの線型結合で表わした半理論式で解析することも可能であるが，更に物質移動の基礎方程式が得られるならば，そしてそれが単一化されたモデルに対してのものであっても，それからの理論値と実測値の差からむしろ複雑な付随現象を逆に解明して行くことも考えられる。以上の立場から両相内での拡散及び分配関係を考慮に入れ，かつ常法通り界面では平衡が成り立つものとして新しい基本式を導出した。

即ち

$$R=\frac{6}{\pi}\sqrt{\lambda}\,m\left(1-m\frac{C_{10}}{C_{20}}\right)\int_0^\infty \frac{1-e^{-\frac{4D_2 t x^2}{d_0^2}}}{x^2}\cdot\frac{dx}{\alpha^2+\beta^2}$$

但し

$$\lambda=D_1/D_2$$

$$m=C_{2i}/C_{1i}$$

$$\alpha=\lambda\left\{\frac{1}{x\cot x-1}\right\}+\mathrm{m}$$

$$\beta=\sqrt{\lambda}\,\frac{x}{x\cot x-1}$$

上式においては何等かの流れがあって，それによる物質移動があることを考慮に入れてはいない。一方この式の積分項は複雑であり，従って現在のところ数値解が困難であるため，これと実測値の照合は今後の機会にゆずる。

3. 静止水平面を通しての物質移動

以上の液滴実験において複雑な現象，特に滴界面近傍における流動或いは攪乱現象が物質移動に大きな影響を与えることが考えられたので，更に簡単な系でこの基礎問題を追究する必要を生じたのである。つまり液滴実験では分散液供給時の運動，即ち，滴生成時の流動等があるとすればそれの影響，滴球の数と供給液量から滴容積を算出して滴径を求めている等の不正確因子を消去する方が得策となる。

これらの点を考慮してより簡単な既知接触面積を有する静止水平面を通じて物質移動を行なわせることとした。即ち，基本式としては通常の拡散方程式を次の仮定及び境界条件で解いたものである。

$$\frac{\partial C}{\partial t} D\nabla^2 C - \nabla uC$$

即ち，1) 物質移動は拡散のみにより，2) 拡散係数は濃度に関係なく一定，3) 二相接触界面では平衡関係が成立し，経時変化がない。

又境界条件は

$$t = 0, \quad C_{\mathrm{I}} = C_{\mathrm{I}0}; \quad C_{\mathrm{II}} = C_{\mathrm{II}0}$$
$$t > 0, \quad x = 0 \quad \text{で} \quad C_{\mathrm{I}} = C_{\mathrm{I}i}; \quad C_{\mathrm{II}} = C_{\mathrm{II}i}$$
$$C_{\mathrm{I}i} = mC_{\mathrm{II}i}$$
$$x = -\infty, \quad \frac{\partial C_{\mathrm{I}}}{\partial x} = 0$$
$$x = \infty \quad \frac{\partial C_{\mathrm{II}}}{\partial x} = 0$$

上式を解いて単位接触面積あたりの移動量 W を求めると次式のようになる。

$$W = \frac{C_{\mathrm{I}0} - C_{\mathrm{II}0} m}{\sqrt{D_{\mathrm{I}}}\, m + \sqrt{D_{\mathrm{II}}}} \sqrt{\frac{4 D_{\mathrm{I}} D_{\mathrm{II}} t}{\pi}}$$

3. 1 酢酸—ベンゼン—水素での実験結果

酢酸—ベンゼン混合物を相Iとし，水を相IIとして，20°C の恒温槽中で実験を行なった。約 1 cm^2 の断面積を有するガラス製容器に一定量の水を入れた後，酢酸—ベンゼン混合物を静かに注射針で流下せしめて充填する方法をとった。結果を Table 21～25 に示したが，濃度が比較的低い ($C_{\mathrm{I}0} < 1\ N$) 場合は単位接触面積あたりの移動量と接触時間の平方根との間には直線関係が得られている (Fig 12)。しかしいずれの濃度の場合も前に導出された基礎式からの計算値に比較して 10 倍位大きい値を示している。この場合計算に使用した酢酸の拡散係数は

$$D_{\mathrm{I}} = 1.92 \times 10^{-5}\ \mathrm{cm^2/sec} \quad (\text{ベンゼン中})$$
$$D_{\mathrm{II}} = 0.88 \times 10^{-5}\ \mathrm{cm^2/sec} \quad (\text{水　中})$$

である。

一方酢酸濃度が大きくなると，この移動量と接触時間の平方根の間の直線関係が現われてこない。しかしいずれにしても計算値より大きい移動量を示すことは前に述べた液滴法の場合と同様に，酢酸の水に対する分配係数の大きいことから，短時間内に大きい物質移動が起こりその結果生ずる大きい流動現象による乱れに基ずくものと考えられる。従って物質移動を支配するものは単に濃度差のみならず，大きい分配係数によって示されるような大きい移動量が他

Table 21. Benzene-Acetic acid-Water System
0.0932 N AcOH in Benzene at 20°C

Contact time (hr)	Contact time (min)	Contact time (sec)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
	15		30.0	0.838	0.1248	0.1488	13.36
	15		30.0	0.838	0.1272	0.1520	13.63
	15		30.0	0.838	0.1300	0.1550	13.94
	30		42.4	0.838	0.1637	0.1955	17.52
1			60.0	0.838	0.2300	0.2750	24.68
1	30		73.5	0.838	0.2900	0.3460	31.07
2			84.9	0.838	0.3980	0.4740	42.59
3	30		112.2	0.838	0.5110	0.6100	54.79
25			—	0.837	0.7590	—	81.29
	15		30.0	1.695	0.1850	0.1090	19.84
	15		30.0	1.704	0.1608	0.0943	15.70
	17		31.9	1.639	0.1976	0.1210	21.20
	25		38.7	1.704	0.2350	0.1380	25.17
	30		42.4	1.639	0.2530	0.1540	27.10
	30		42.4	1.639	0.2660	0.1620	25.92
	30		42.4	1.639	0.2660	0.1620	28.56
	40		49.0	1.695	0.3110	0.1830	33.30
	50		54.8	1.639	0.3620	0.2200	38.72
1			60.0	1.695	0.3460	0.2040	33.77
1			60.0	1.704	0.3710	0.2180	39.79
1			60.0	1.639	0.3800	0.2320	40.75
1	30		73.5	1.695	0.4375	0.2580	46.85
1	30		73.5	1.704	0.4750	0.2780	50.82
1	30		73.5	1.639	0.4900	0.2990	53.56
2			84.9	0.695	0.5520	0.3260	59.24
2			84.9	1.639	0.5780	0.3520	61.95
3			103.9	1.695	0.6780	0.4000	72.70
4			120.0	1.695	0.7470	0.4350	79.09
4			120.0	1.639	0.7390	0.4510	79.28
4			120.0	1.704	0.7460	0.4380	80.15
25			—	1.639	0.9140	—	97.97

Table 22. Benzene-Acetic acid-Water System
0.0176 N AcOH in Benzene at 20°C

Contact time (hr)	Contact time (min)	Contact time (sec)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area ($mmole/cm^2$)	Extraction ratio (%)
	15	5	30.0	0.837	0.0200	0.0238	11.24
	30	10	42.5	0.838	0.0317	0.0376	18.35
1			60.0	0.837	0.0367	0.0436	20.60
1	30	25	73.7	0.838	0.0450	0.0536	25.84
2		20	85.0	0.838	0.0617	0.0735	35.21
2	30		94.9	0.837	0.0766	0.0915	43.45
3			103.9	0.838	0.0784	0.0934	44.19
3	30		112.2	0.837	0.0900	0.1075	51.31
4	15	10	123.7	0.838	0.0984	0.1170	56.18
5			134.2	0.838	0.0883	0.1052	50.19
5			134.2	0.837	0.1133	0.1352	64.42
6			147.0	0.837	0.1082	0.1293	61.80
	15	15	30.2	1.704	0.0333	0.0195	19.10
	30		42.4	1.695	0.0475	0.0280	26.97
	45	10	52.1	1.639	0.0533	0.0325	30.34
1		50	60.4	1.639	0.0750	0.0458	42.70
1	15	55	67.5	1.695	0.0700	0.0413	39.33
1	30	30	73.7	1.639	0.0867	0.0533	49.06
1	45	25	79.5	1.704	0.1050	0.0616	59.55
2		20	85.0	1.704	0.1030	0.0600	58.80
2	30	5	94.9	1.704	0.1050	0.0617	59.55
2	45	30	99.6	1.704	0.1267	0.0742	72.28
3		35	104.1	1.639	0.1150	0.0700	65.17
3	15	10	108.2	1.695	0.1250	0.0733	71.16
3	30	15	112.3	1.695	0.1300	0.0766	73.41
3	46	25	116.6	1.639	0.1300	0.0782	73.41
4		20	120.8	1.695	0.1417	0.0834	80.15
4	30	45	127.2	1.704	0.1430	0.0832	81.65
5		35	134.3	1.639	0.1468	0.0900	83.15
	30	15	42.6	1.980	0.0566	0.0287	32.21
1			60.0	1.980	0.0734	0.0370	41.57
1	30		73.5	1.980	0.0950	0.0480	54.31
2		20	85.0	1.980	0.1100	0.0555	62.17
2	30		94.9	1.980	0.1200	0.0605	68.54
3	15		108.2	1.980	0.1334	0.0674	75.66
4			120.0	1.980	0.1467	0.0740	83.52
5			134.2	1.980	0.1583	0.0800	90.26

Table 23. Benzene-Acetic acid-Water System
0.625 N AcOH in Benzene at 20°C

Contact time (hr)	Contact time (min)	Contact time (sec)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
	21	10	35.6	0.838	0.930	1.110	14.88
	30		42.4	0.838	1.230	1.468	19.65
1			60.0	0.838	1.640	1.960	26.24
1	15	20	67.2	0.837	2.450	2.940	39.26
1	30		73.5	0.838	2.720	3.260	43.58
1	30	25	73.6	0.837	3.170	3.790	50.69
2			84.9	0.838	3.030	3.620	48.48
2			84.9	0.837	3.330	3.990	53.45
2	30		94.9	0.838	3.235	3.860	51.69
3		20	104.0	0.837	4.060	4.850	64.92
4			120.0	0.838	4.210	5.020	67.33
5		5	134.2	0.838	4.850	5.780	77.50
	10		24.5	1.695	1.344	0.793	21.51
	20		34.6	1.704	2.260	1.330	36.22
	30	20	42.7	1.639	2.590	1.580	41.37
	40	20	49.2	1.639	2.820	1.720	45.06
	45		52.0	1.639	3.130	1.910	50.07
1		40	60.3	1.704	3.530	2.077	56.46
2	1		85.2	1.695	4.450	2.620	71.13
2	30	35	95.1	1.639	5.020	3.060	80.28
3		45	104.1	1.704	5.400	3.180	86.33
4		20	120.1	1.639	5.640	3.440	90.19
5		40	134.3	1.695	5.850	3.450	93.58
24			—	1.695	6.120	—	97.93

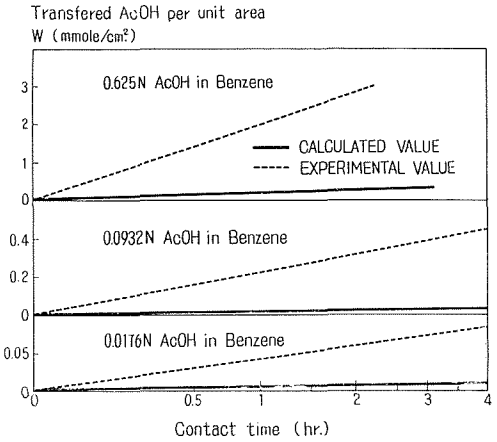

Fig. 12. AcOH transfer form benzene phase to water phase
—holizontal interface contact—

Table 24. Benzene-Acetic acid-Water System
1.021 N AcOH in Benzene at 20°C

Contact time hr				Contact area	AcOH transfered	AcOH transfered per unit area	Extraction ratio
(hr)	(min)	(sec)	($\sqrt{sec}$)	(cm^2)	(mmole)	(mmole/cm)	(%)
	15		30.0	0.838	1.662	1.986	16.30
	30		42.4	0.838	2.890	3.450	28.28
1			60.0	0.838	3.650	4.340	35.68
2			84.9	0.838	5.520	6.580	53.98
2			84.9	0.838	5.960	7.100	58.30
3			103.9	0.838	7.060	8.440	69.20
4			120.0	0.837	7.760	9.280	76.04
5			134.2	0.837	8.270	9.870	80.93
24			—	0.838	9.480	—	92.75
	15		30.0	0.639	3.380	2.070	33.16
	30		42.4	1.695	4.980	2.940	48.69
	45		52.0	1.704	5.450	3.199	53.26
	55		57.4	1.639	5.130	3.065	50.16
1			60.0	1.695	0.020	3.535	58.87
1			60.0	1.639	6.160	3.760	60.26
1	30		73.5	1.695	7.560	4.470	74.09
1	30		73.5	1.704	7.700	4.520	75.37
2			84.9	1.639	7.980	4.875	78.15
2			84.9	1.695	9.040	8.330	88.43
2	30		94.9	1.704	8.550	5.020	83.70
3	15		108.2	1.639	9.100	5.550	89.05
4			120.0	1.704	9.680	5.680	94.81
5			134.2	1.639	9.200	5.620	90.13
24			—	1.695	10.100	—	98.87
	15		30.0	1.980	3.970	2.000	38.82
	15		30.0	1.980	3.990	2.010	39.08
	15		30.0	2.096	4.480	2.070	43.78
	30		42.4	1.980	4.750	2.385	46.45
1			60.0	2.096	6.880	3.280	67.30
1			60.0	1.980	7.025	3.545	68.69
1	30		73.5	1.980	8.060	4.075	78.87
2			84.9	1.096	8.510	4.060	83.29
4			120.0	1.096	9.570	4.550	93.62
4	1	30	120.4	1.980	9.790	4.550	93.62
24			—	1.980	9.790	—	95.73

Table 25. Benzene-Acetic acid-Water System
5.077 N AcOH in Benzene at 20°C

Contact time (hr)	Contact time (min)	Contact time (sec)	$(\sqrt{sec})$	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
	15		30.0	0.838	14.33	17.12	28.99
	30		42.4	0.838	20.90	24.90	42.21
	45	25	51.7	0.837	24.60	29.40	50.37
1			60.0	0.838	25.60	30.55	51.74
1			60.0	0.838	27.00	32.30	54.68
1	30	15	73.6	0.837	30.00	35.80	61.47
2			84.8	0.837	34.80	41.50	71.19
2	30		94.8	0.838	37.80	45.20	76.51
3			103.9	0.838	39.90	47.60	80.73
3	15		108.2	0.838	40.25	48.10	81.45
4	15		123.7	0.838	41.80	50.00	84.65
5			134.2	0.837	49.50	59.10	100.00
5	1	20	134.0	0.837	42.90	51.30	87.96
6			147.0	0.837	44.15	52.80	90.50
	15	40	30.7	0.704	30.85	18.12	60.79
	30		42.4	0.704	36.80	21.60	72.50
	45	30	52.3	1.639	38.10	23.20	74.89
1		5	60.0	1.639	36.75	22.40	72.36
1	15	25	67.3	1.639	44.90	26.90	86.65
1	31		74.4	1.639	43.60	26.60	85.84
2		15	84.9	1.639	43,10	26.30	84.84
2	30	30	95.0	1.639	47.20	28.80	92.96
3		40	104.1	1.639	47.40	28.90	93.20
4		15	121.0	1.704	49.20	28.90	96.83
5			134.2	1.704	48.50	28.55	95.60
6		15	147.0	1.704	49.90	29.30	98.21
	15		30.0	1.980	29.90	15.10	58.86
	30	15	42.6	1.980	37.10	18.72	72.97
	45		52.0	1.980	39.70	20.05	78.15
1		15	60.1	1.980	43.20	21.80	84.97
1		20	60.2	1.980	43.20	21.80	84.92
1	30		73.5	1.980	45.90	23.20	90.32
2			84.9	1.980	47.10	23.85	92.91
3			103.9	1.980	48.70	24.60	95.81
4			120.0	1.980	49.20	24.85	96.73
6			147.0	1.980	49.40	24.95	97.19

の現象を派生し，その派生した現象が更に物質移動を促進すると言うような事実のあることを考慮しなければならないものと考える。

更に詳細にこの系での現象を観察するために，ベンゼンと酢酸水溶液を接触させて，酢酸

Table 26. Benzene-Acetic acid-Water System
1.107 N AcOH aq.-solution at 20°C

Contact time (hr)	Contact time (min)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
5		134.2	1.091	0.0992	0.0910	1.120
			1.047	0.0928	0.0887	1.120
			0.993	0.0844	0.0850	1.050
			0.964	0.0840	0.0835	1.050
			1.190	0.1007	0.0901	1.110
4		120.0	1.091	0.0780	0.0713	0.892
			1.047	0.0745	0.0712	0.879
			0.993	0.0794	0.0800	0.956
			0.964	0.0971	0.1008	1.270
			1.119	0.0853	0.0762	0.960
1		60.0	1.119	0.0347	0.0311	0.388
			0.964	0.0406	0.0422	0.531
			0.993	0.0298	0.0300	0.393
			1.047	0.0377	0.0360	0.451
			1.091	0.0407	0.0372	0.488
2		84.7	1.091	0.0750	0.0522	0.663
			1.047	0.0471	0.0450	0.591
			0.993	0.0486	0.0490	0.644
			0.964	0.0630	0.0654	0.848
			1.190	0.0571	0.0510	0.601
3		103.8	1.119	0.0660	0.0590	0.700
			0.964	0.0546	0.0566	0.710
			0.993	0.0620	0.0624	0.735
			1.047	0.0806	0.0767	0.898
			1.091	0.0730	0.0669	0.844
6		147.0	1.091	0.1002	0.0917	1.170
			1.047	0.0697	0.0923	1.170
			0.993	0.0837	0.0845	1.050
			0.964	0.0873	0.0906	1.100
			1.119	0.1009	0.0902	1.070
			1.091	0.1067	0.0977	1.220
			1.047	0.0968	0.0925	1.150
	30	42.4	1.091	0.0189	0.0173	0.227
	15	30.0	1.047	0.0149	0.0142	0.177
	30	42.4	0.964	0.0149	0.0155	0.193
			1.119	0.0248	0.0222	0.265
			1.096	0.0223	0.0204	0.234
			1.090	0.074_4	0.0682	0.848

を下方の水溶液相より上方のベンゼン相への移動量を測定した。その結果を Table 26～33 及び Fig. 13 に示した。その結果は分配係数からも推測されるように，酢酸の移動量は少ないが，得られた値は理論式よりの計算値に比較し，この前の逆の場合程大きくはないが，大きいを値示し，その差は酢酸初濃度の大きい程大きい。初濃度の大きい程，即ち，移動量の大きい程差

Table 27. Benzene-Acetic acid-Water System
2.034 N AcOH aq.-solution at 20°C

Contact time (hr)	Contact time (miu)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
4		120.0	1.047	0.1830	0.1750	1.110
			0.993	0.1560	0.1580	1.010
			0.964	0.1600	0.1660	1.075
			1.119	0.1770	0.1580	0.996
5		134.2	1.091	0.1740	0.1590	1.045
			1.047	0.1290	0.1230	0.775
			1.119	0.1540	0.1380	0.860
			1.091	0.1400	0.1290	0.843
4		120.0	0.993	0.1160	0.1170	0.725
			0.964	0.1100	0.1130	0.713
			1.119	0.1300	0.1160	0.715
1		60.0	1.091	0.0868	0.0795	0.487
			1.047	0.0868	0.0830	0.526
			0.964	0.0685	0.0711	0.447
			1.119	0.0912	0.0816	0.507
2		84.9	1.091	0.0868	0.0795	0.493
			1.047	0.0967	0.0925	0.597
			0.964	0.1030	0.1070	0.637
2	30	94.9	1.091	0.1040	0.0954	0.663
			1.047	0.1290	0.1230	0.811
			0.964	0.0943	0.0978	0.627
			1.119	0.1640	0.1460	0.875
3		103.9	1.091	0.1120	0.1020	0.703
			1.047	0.1040	0.0995	0.648
			0.993	0.1240	0.1250	0.805
			0.964	0.1030	0.1070	0.646
			1.119	0.1300	0.1160	0.723
6		147.0	0.993	0.1690	0.1700	1.052
			1.119	0.1660	0.1490	0.793
			0.995	0.1710	0.1720	1.075
	30	42.4	0.993	0.0496	0.0500	0.314
			0.995	0.0743	0.0747	0.460
			1.002	0.0581	0.5790	0.366

Table 28. Benzene-Acetic acid-Water System
3.13 N AcOH aq.-solution at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm)	Extraction ratio (%)
4	120.0	1.091	0.227	0.208	0.854
		1.047	0.166	0.159	0.656
		0.993	0.159	0.160	0.641
		0.964	0.171	0.178	0.710
		1.119	0.197	0.177	0.706
3	103.9	1.091	0.168	0.154	0.618
		1.047	0.144	0.138	0.578
		0.993	0.139	0.140	0.575
		0.964	0.180	0.187	0.734
		0.119	0.142	0.127	0.497
2	84.7	1.091	0.213	0.195	0.743
		1.047	0.153	0.146	0.635
		0.993	0.145	0.146	0.614
		0.964	0.162	0.168	0.648
		1.119	0.159	0.142	0.572
1	60.0	0.993	0.144	0.145	0.603
		0.964	0.120	0.125	0.490
		1.119	0.140	0.125	0.485

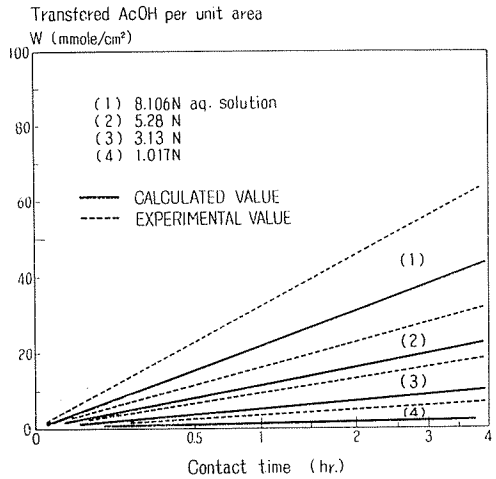

Fig. 13. AcOH transfer from water phase to benzene phase
—holizontal interface contact—

の大きいことはやはり移動量に伴う攪乱現象に基づくものと考えられるが，この場合では下方の水相から酢酸が上方に移動するので，水溶液相の界面近傍で，過激な酢酸移動に伴う比重の減少が起こっても，比重差による対流現象は起こらないはずである。それにもかかわらず移動量が$\sqrt{t}$と直線関係を示しながらも計算値より大きいのは比重差によらざる，たとえば界面張

Table 29. Benzene-Acetic acid-Water System
3.79 N AcOH aq.-solution+Tween 20 100 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
4	120.0	1.090	0.2380	0.2180	0.732
		1.126	0.2990	0.2660	0.822
		1.002	0.2630	0.2610	0.848
		1.091	0.2830	0.2590	0.852
5	134.2	1.091	0.2830	0.2590	0.910
		1.047	0.2450	0.2340	0.798
		0.993	0.2350	0.2360	0.797
		0.964	0.2420	0.2520	0.823
6	147.0	1.119	0.2990	0.2660	0.877
		0.995	0.2790	0.2810	0.990
		1.123	0.3420	0.3050	1.078
		1.096	0.2860	0.2620	0.847
3	103.9	1.090	0.2330	0.2140	0.735
		1.126	0.2240	0.1990	0.674
		1.002	0.2410	0.2400	0.808
		1.091	0.3290	0.3020	1.051
2	84.8	1.091	0.1980	0.1820	0.607
		1.047	0.1570	0.1510	0.505
		0.993	0.1870	0.1880	0.609
		0.964	0.1980	0.2050	0.672
1	60.0	1.119	0.1230	0.1100	0.353
		0.995	0.1495	0.1500	0.530
		1.096	0.1270	0.1160	0.373
6	147.0	1.090	0.2740	0.2510	0.856
		1.126	0.2560	0.2280	0.802
5	134.2	1.002	0.2380	0.2380	0.788
		1.091	0.2450	0.2240	0.773
		1.119	0.2490	0.2230	0.726
		0.995	0.2090	0.2100	0.734
4	120.0	1.123	0.2110	0.1870	0.633
		1.096	0.2050	0.1870	0.602
		1.091	0.2430	0.2230	0.769
		1.047	0.2040	0.1950	0.647

Table 30. Benzene-Acetic acid-Water System
4.153 N AcOH aq.-solution at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
2	84.8	0.993	0.244	0.245	0.746
		1.091	0.218	0.200	0.625
		1.047	0.243	0.232	0.721
		0.993	0.155	0.157	0.480
3	103.8	1.119	0.325	0.291	0.865
5	134.2	1.091	0.282	0.258	0.817
		1.047	0.348	0.333	1.032
		0.993	0.241	0.243	0.728
4	120.0	0.964	0.228	0.237	0.703
		1.119	0.298	0.266	0.822
1	60.0	1.091	0.201	0.184	0.577
		1.047	0.194	0.185	0.590
		0.993	0.166	0.168	0.498
4	120.0	1.091	0.281	0.257	0.790
		1.047	0.269	0.257	0.786
		0.993	0.254	0.256	0.839
3	103.8	0.964	0.219	0.227	0.693
		1.119	0.254	0.227	0.675
1	60.0	0.964	0.203	0.212	0.655
		1.091	0.164	0.150	0.493
		0.993	0.144	0.145	0.466

Table 31. Benzene-Acetic acid-Water System
4.20 N AcOH aq.-solution at 20°C

Contact time (hr)	Contact time (min)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
3		103.8	1.091	0.248	0.228	0.722
			1.047	0.175	0.168	0.502
			0.993	0.185	0.186	0.571
			0.964	0.217	0.227	0.675
2		84.7	1.119	0.167	0.149	0.436
			0.995	0.172	0.172	0.541
			1.123	0.236	0.210	0.650
			1.096	0.236	0.216	0.633
1		60.0	1.090	0.128	0.117	0.347
1	15	67.0	1.126	0.175	0.155	0.491
4		120.0	1.096	0.244	0.223	0.646
			1.090	0.327	0.300	0.937
			1.126	0.277	0.246	0.744

Table 32. Benzene-Acetic acid-Water System
5.280 N AcOH aq.-solution at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
8	170.0	1.090	0.472	0.433	1.065
		1.126	0.515	0.457	1.128
		1.002	0.367	0.366	0.842
6	147.0	1.119	0.408	0.366	0.857
		0.995	0.435	0.437	1.092
		1.123	0.472	0.420	0.909
		1.196	0.472	0.431	1.010
5	134.2	1.090	0.379	0.348	0.856
		1.126	0.406	0.361	0.874
		1.002	0.322	0.322	0.764
		1.091	0.393	0.360	0.884
4	120.0	1.091	0.344	0.315	0.776
		1.047	0.304	0.291	0.717
		0.993	0.292	0.294	0.701
		0.964	0.321	0.333	0.785
3	103.8	1.091	0.293	0.269	0.650
		1.047	0.352	0.337	0.824
		0.993	0.304	0.307	0.736
		0.964	0.281	0.292	0.698
2	84.8	1.119	0.319	0.285	0.670
		0.995	0.296	0.298	0.734
		1.123	0.380	0.338	0.831
		1.096	0.285	0.260	0.604
1	60.0	1.090	0.192	0.176	0.423
		1.126	0.187	0.166	0.393
		1.002	0.157	0.157	0.383
		1.091	0.272	0.249	0.610
2	84.8	1.091	0.291	0.266	0.671
		1.047	0.327	0.313	0.770
		0.993	0.288	0.290	0.701
		0.964	0.275	0.285	0.674
		1.119	0.259	0.232	0.533

Table 33. Benzene-Acetic acid-Water System
8.106 N AcOH aq.-solution at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm)	Extraction ratio (%)
6	147.0	1.091	0.991	0.908	1.478
		1.047	0.805	0.768	1.242
		0.993	0.756	0.762	1.213
		0.964	0.711	0.738	1.155
5	134.2	1.123	0.885	0.787	1.172
		1.096	0.664	0.605	0.935
4	120.0	1.090	0.718	0.658	1.054
		1.126	0.697	0.618	0.981
		1.002	0.626	0.625	0.987
3	103.9	0.964	0.501	0.520	0.797
		1.119	0.606	0.542	0.806
		0.995	0.541	0.544	0.875
2	84.8	1.123	0.545	0.485	0.758
		1.096	0.517	0.475	0.723
1	60.0	1.126	0.450	0.400	0.620

力の変化，エネルギー準位の差により生ずる温度差等により流れが生ずるものと推察される。

今この移動に伴う攪乱現象を考察する一手段として，移動量を接触時間の平方根で割った値，即ち，理論式における $W/\sqrt{t}$ で，物質移動量を左右する，初濃度，拡散係数，分配係数等を含んだ $\sqrt{t}$ の係数 $\frac{C_{I_0}-C_{II_0}m}{\sqrt{D_I}m+\sqrt{D_{II}}}\sqrt{\frac{4D_ID_{II}}{\pi}}$ に相当する値の実測値と混合液初濃度 C_{I_0} との関係を求めてみると Fig. 14 に示されるように，この実験範囲では log-log 間で直線関係が認められる範囲がある。その直線の勾配はほとんど1であるので普通座標上でも略々直線関係が認められるはずである。本実験では $C_{II_0}=0$ であるから $\frac{\sqrt{\frac{4}{\pi}D_ID_{II}}}{\sqrt{D_I}m+\sqrt{D_{II}}}$ に或る一定値を乗ずるか，或いは D_I, D_{II} 数を増大せしめれば理論値と実験値は一致してくる。これらはいずれも界面付近における攪乱現象にもとづく移動量の増大を示すものと考えられる。

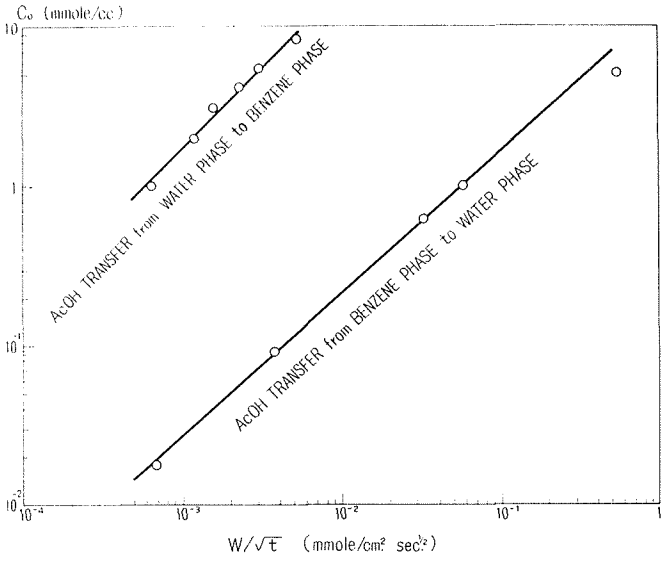

Fig. 14. Relation between $W/\sqrt{t}$ and initial conc. of AcOH

3. 2 界面活性剤添加の影響

以上に述べた攪乱現象を更に検討するために界面活性剤を添加して移動量の測定を行なった。

界面活性剤として水溶性の Tween 20 を使用した。結果を Table 34～48 にあげたが一例を Fig. 15 に示す。同図中に書かれた計算値とは前に述べた理論式からの値である。この結果では実測値は添加量の増大と共に或る一定値に近づきつつ減少しており，その一定値は計算値よりは大きい値である。又濃度の小さい程その収束値は計算値に近い。この事は界面活性剤の添加が界面近傍における攪拌現象を阻止する傾向があり，添加量の多い程その阻止力が大きく従って理論値に近い一定値に近づくと考えることが出来よう。しかしその収束値と理論値の差

Table 34. Benzene-Acetic acid-Water System
0.912 N AcOH aq.-solution+Tween 20 100 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
3	103.9	1.123	0.0685	0.0609	0.882
		1.126	0.0801	0.0712	1.025
		1.002	0.0685	0.0683	0.979
		1.091	0.0897	0.0822	0.210
		0.995	0.0685	0.0690	1.025
6	147.0	1.091	0.0725	0.0664	0.971
		1.047	0.0771	0.0737	1.085
		0.993	0.0913	0.0920	1.355
		0.964	0.0735	0.0763	1.088
2	84.8	1.119	0.0431	0.0385	0.534
		0.995	0.0406	0.0408	0.607
		1.123	0.0456	0.0406	0.576
		1.096	0.0850	0.0776	1.085
4	120.0	1.090	0.0745	0.0683	0.972
		1.126	0.0725	0.0643	0.918
		1.002	0.0608	0.0604	0.836
		1.091	0.0658	0.0602	0.858
5	134.2	1.047	0.0688	0.0658	0.898
		0.964	0.0710	0.0737	0.998
		0.995	0.0658	0.0664	0.929
		1.096	0.0821	0.0750	0.997
1	60.0	1.091	0.0426	0.0390	0.556
		0.993	0.0264	0.0266	0.373
		1.119	0.0284	0.0254	0.343
		1.123	0.0334	0.0297	0.427

Table 35. Benzene-Acetic acid-Water System
1.865 N AcOH aq.-solution+Tween 20 100 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
6	147.0	1.091	0.1359	0.1244	0.855
		1.047	0.1611	0.1542	1.052
		0.993	0.1858	0.1870	1.282
		0.964	0.1382	0.1440	0.912
5	134.2	1.119	0.1288	0.1150	0.780
		0.995	0.1055	0.1060	0.762
		1.123	0.1268	0.1125	0.777
		1.096	0.1544	0.1410	0.922
4	120.0	1.002	0.1370	0.1370	0.911
		1.091	0.1040	0.0953	0.665
1	60.0	1.090	0.0507	0.0465	0.313
		1.126	0.0608	0.0540	0.359
		1.091	0.0911	0.0835	0.577

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
		1.047	0.0659	0.0630	0.416
2	84.8	1.123	0.0963	0.0856	0.562
		1.096	0.1220	0.1110	0.727
		1.002	0.0993	0.0990	0.647
3	103.8	0.993	0.0735	0.0740	0.498
		0.964	0.0886	0.0920	0.594
		1.119	0.1063	0.0953	0.672
		0.995	0.1021	0.1021	0.696

Table 36. Benzene-Acetic acid-Water System
2.838 N AcOH aq.-solution+Tween 20 100 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm)	Extraction ratio (%)
4	120.0	1.090	0.1765	0.1620	0.740
		1.126	0.2420	0.2150	0.973
		1.002	0.1860	0.1860	0.813
		1.091	0.1880	0.1720	0.777
3	103.9	1.090	0.1500	0.1370	0.623
		1.126	0.1995	0.1770	0.821
		1.002	0.1330	0.1330	0.588
		1.091	0.1675	0.1530	0.693
2	84.8	1.119	0.1115	0.0997	0.436
		0.995	0.1270	0.1275	0.588
		1.123	0.1495	0.1330	0.610
		1.096	0.1058	0.0965	0.418
1	60.0	1.091	0.0862	0.0790	0.363
		0.993	0.0837	0.0841	0.369
		0.964	0.0990	0.1025	0.446
6	147.0	1.090	0.2435	0.2230	1.002
		0.995	0.1825	0.1840	0.843
		1.123	0.2480	0.2210	1.008
		1.096	0.2460	0.2240	0.973
5	134.2	1.091	0.2070	0.1895	0.860
		1.047	0.1880	0.1800	0.827
		0.993	0.1775	0.1790	0.817
		0.964	0.1765	0.1830	0.796
3	103.9	0.995	0.1190	0.1200	0.548
		1.123	0.1410	0.1250	0.568
2	84.8	1.090	0.1135	0.1042	0.453
		1.126	0.0963	0.0855	0.373
		1.002	0.1215	0.1210	0.537
		1.091	0.1035	0.0975	0.422
1	60.0	1.090	0.1040	0.0955	0.428
		1.126	0.0999	0.0887	0.404
		1.002	0.0812	0.0810	0.364
		1.091	0.0903	0.0826	0.381

Table 37. Benzene-Acetic acid-Water System
4.75 N AcOH aq.-solution+Tween 20 100 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
3	103.9	1.091	0.3050	0.2790	0.774
		1.047	0.2740	0.2620	0.712
		0.993	0.2490	0.2500	0.670
		0.964	0.2450	0.2540	0.675
2	84.8	1.119	0.2610	0.2340	0.607
		0.995	0.2080	0.2090	0.581
		1.123	0.2180	0.1940	0.529
		1.096	0.2260	0.2060	0.542
1	60.0	1.090	0.1610	0.1480	0.406
		1.126	0.2000	0.1780	0.483
		1.002	0.1780	0.1780	0.459
		1.091	0.1795	0.1650	0.461
6	147.0	1.091	0.3700	0.3390	0.962
		1.047	0.3440	0.3290	0.894
		0.993	0.2990	0.3000	0.826
		0.964	0.3010	0.3130	0.818
5	134.2	1.119	0.3300	0.2950	0.742
		0.995	0.2980	0.3000	0.847
		1.123	0.3340	0.2980	0.832
		1.096	0.3060	0.2790	0.734
4	120.0	1.090	0.3020	0.2770	0.733
		1.126	0.2760	0.2450	0.645
		1.002	0.2840	0.2840	0.774
		1.091	0.3050	0.2790	0.774

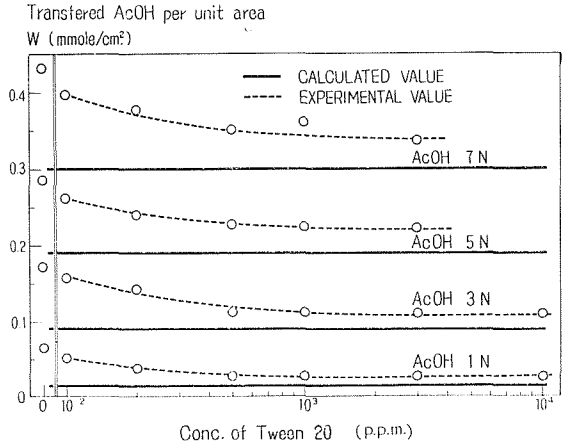

Fig. 15. Effect of surface active agent on AcOH transfer

は何故に起こるかという問題が残る。

これについては更に今後の問題として究明してゆくが，現在の段階で考えられる可能性は界面活性剤が加えられていない相の界面近傍における物質移動に基づく攪拌現象による移動量の増大ではないかと言うことである。もしこれが正しいとすれば濃度の小さい場合，即ち，移動量の少ない場合に，収束値と理論値の差が次第に小さくなることも首肯されるのである。

本研究はまだその過程にあるためまだまだ不明な点が多く，推論も多いが，出来る限りにおいて逐次追究を続ける予定である。

Table 38. Benzene-Acetic acid-Water System
1.30 N AcOH aq.-solution+Tween 20 100 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
1	60.0	1.090	0.2860	0.2630	0.463
		1.126	0.3030	0.2690	0.465
		1.002	0.2490	0.2490	0.423
2	84.8	1.123	0.3690	0.3280	0.575
		1.096	0.3610	0.3290	0.554
3	103.9	1.091	0.3990	0.3650	0.652
		1.047	0.4170	0.3990	0.703
		0.993	0.4140	0.4160	0.719
4	120.0	1.090	0.4880	0.4480	0.787
		1.126	0.5410	0.4810	0.848
		1.002	0.4520	0.4500	0.788
		0.964	0.4790	0.4970	0.852
		1.119	0.5170	0.4620	0.768
		0.995	0.5150	0.5170	0.922
5	134.2	0.995	0.5360	0.5390	0.964
		1.123	0.5700	0.5060	0.902
		1.096	0.5160	0.4710	0.804
6	147.0	0.964	0.5150	0.5350	0.917
		1.119	0.5450	0.4880	0.632
7	158.9	1.091	0.6180	0.5660	1.007
		1.047	0.5650	0.5400	0.954
		0.993	0.5500	0.5540	0.971

Table 39. Benzene-Acetic acid-Water System
0.912 N AcOH aq.-solution+Tween 20 1000 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
1	60.0	1.090	0.0311	0.0285	0.465
		1.126	0.0197	0.0175	0.242
		1.002	0.0261	0.0260	0.361
2	84.8	1.123	0.0202	0.0180	0.249
		1.096	0.0296	0.0270	0.366
3	103.9	1.119	0.0276	0.0247	0.332
		0.995	0.0281	0.0283	0.403
4	120.0	0.993	0.0276	0.0278	0.399
		0.964	0.0247	0.0256	0.352
5	134.2	1.091	0.0335	0.0307	0.435
		1.047	0.0256	0.0245	0.351
6	147.0	0.964	0.0305	0.0317	0.435
		1.119	0.0345	0.0309	0.410
7	158.8	1.091	0.0399	0.0366	0.515
		1.047	0.0428	0.0410	0.578
		0.993	0.0385	0.0387	0.540

Table 40. Benzene-Acetic acid-Water System
1.805 N AcOH aq.-solution+Tween 20 1000 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
1	60.0	1.090	0.0276	0.0254	0.181
		1.126	0.0301	0.0267	0.187
		1.002	0.0301	0.0299	0.209
2	84.8	1.123	0.0488	0.0434	0.315
		1.096	0.0434	0.0396	0.271
3	103.9	1.002	0.0567	0.0565	0.401
		0.995	0.0641	0.0643	0.465
4	120.0	1.090	0.0616	0.0566	0.397
		1.126	0.0675	0.0600	0.424
5	134.2	0.995	0.0730	0.0732	0.523
		1.123	0.0780	0.0692	0.505
		1.096	0.0651	0.0594	0.401
6	147.0	0.964	0.0641	0.0666	0.470
		1.119	0.0691	0.0618	0.418
7	158.8	1.091	0.0790	0.0722	0.526
		1.047	0.0750	0.0716	0.526
		0.993	0.0731	0.0736	0.535

Table 41. Benzene-Acetic acid-Water System
3.79 N AcOH aq.-solution+Tween 20 1000 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
1	60.0	1.090	0.102	0.0935	0.310
		1.126	0.104	0.0927	0.300
		1.002	0.099	0.0994	0.320
		1.091	0.109	0.1000	0.346
2	84.8	1.119	0.128	0.1140	0.372
		0.995	0.119	0.1200	0.302
		1.123	0.175	0.1560	0.532
		1.096	0.130	0.1190	0.387
3	103.9	1.091	0.175	0.1600	0.544
		1.047	0.113	0.1080	0.367
		0.993	0.144	0.1460	0.477
		0.964	0.170	0.1770	0.582
4	120.0	1.090	0.171	0.1570	0.532
		1.126	0.198	0.1750	0.604
		1.002	0.193	0.1930	0.640
		1.091	0.205	0.1880	0.653
5	134.2	1.119	0.176	0.1570	0.503
		0.995	0.182	0.1830	0.625
		1.123	0.193	0.1720	0.571
		1.096	0.192	0.1750	0.560
6	147.0	1.091	0.241	0.2200	0.765
		1.047	0.274	0.2620	0.893
		0.993	0.186	0.1870	0.638
		0.964	0.189	0.1970	0.639

Table 42. Benzene-Acetic acid-Water System
4.75 N AcOH aq.-solution+Tween 20 1000 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
1	60.0	1.119	0.137	0.1230	0.305
		0.995	0.117	0.1180	0.320
		1.123	0.157	0.1400	0.382
		1.096	0.118	0.1080	0.267
2	84.8	1.091	0.190	0.1740	0.463
		1.047	0.179	0.1700	0.458
		0.993	0.171	0.1720	0.456
		0.964	0.143	0.1490	0.384
3	103.9	1.091	0.275	0.2520	0.680
		1.047	0.236	0.2260	0.604
		0.993	0.289	0.2920	0.742
		0.964	0.201	0.2080	0.535
		1.119	0.224	0.2000	0.505

Contact time (hr)			Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
4			120.0	1.119	0.256	0.2290	0.574
				0.995	0.257	0.2580	0.708
				1.123	0.284	0.2520	0.675
				1.096	0.261	0.2380	0.617
5			134.2	1.091	0.299	0.2740	0.744
				1.047	0.293	0.2800	0.751
				0.993	0.249	0.2510	0.682
				0.964	0.255	0.2650	0.706
6			147.0	1.091	0.319	0.2920	0.790
				1.047	0.281	0.2690	0.718
				0.993	0.281	0.2830	0.747
				0.964	0.259	0.2690	0.698
				1.119	0.293	0.2620	0.680

Table 43. Benzene-Acetic acid-Water System
7.30 N AcOH aq.-solution+Tween 20 1000 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	(min)		Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
1			60.0	1.090	0.283	0.260	0.452
				1.126	0.279	0.248	0.426
				1.002	0.208	0.208	0.355
1	15		67.0	1.096	0.330	0.300	0.508
1	30		73.5	1.123	0.336	0.299	0.529
2			84.8	0.964	0.308	0.320	0.540
				1.119	0.381	0.340	0.575
				0.995	0.273	0.275	0.497
3			103.9	1.091	0.440	0.403	0.708
				1.047	0.405	0.387	0.682
				0.993	0.386	0.389	0.670
4			120.0	1.090	0.483	0.443	0.749
				1.126	0.573	0.509	0.860
				1.002	0.496	0.495	0.863
5			134.2	0.995	0.474	0.476	0.853
				1.123	0.528	0.470	0.823
				1.096	0.540	0.492	0.819
6			147.0	0.964	0.517	0.536	0.907
				1.119	0.588	0.525	0.880
7			158.7	1.091	0.636	0.583	1.036
				1.047	0.626	0.598	1.045
				0.993	0.595	0.600	1.047

Table 44. Benzene-Acetic acid-Water System
2.94 N AcOH aq.-solution+Tween 20 3000 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
1	60.0	1.096	0.0664	0.0606	0.253
		1.126	0.0712	0.0632	0.277
		1.002	0.0735	0.0720	0.313
2	84.8	1.119	0.0875	0.0785	0.334
		0.995	0.0821	0.0825	0.384
		1.123	0.0840	0.0746	0.331
		1.090	0.0878	0.0805	0.351
3	103.9	1.091	0.1090	0.1000	0.447
		1.047	0.1210	0.1160	0.496
		0.993	0.1050	0.1060	0.469
		0.964	0.1060	0.1100	0.474
4	120.0	1.090	0.0925	0.0850	0.363
		1.126	0.1330	0.1180	0.508
		1.002	0.1180	0.1160	0.506
5	134.2	1.119	0.1240	0.1110	0.465
		0.995	0.1180	0.1180	0.525
		1.123	0.1680	0.1500	0.651
		1.096	0.1250	0.1150	0.486
6	147.0	1.091	0.1620	0.1490	0.644
		1.047	0.1370	0.1300	0.566
		0.993	0.1280	0.1290	0.556
		0.964	0.1310	0.1350	0.575

Table 45. Benzene-Acetic acid-Water System
3.69 N AcOH aq.-solution+Tween 20 3000 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	Contact time ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
1	60.0	1.090	0.0973	0.0892	0.307
		1.126	0.1058	0.0940	0.318
		1.002	0.0825	0.0825	0.277
		1.091	0.0987	0.0907	0.322
2	84.8	1.119	0.1240	0.1110	0.367
		0.995	0.1250	0.1250	0.430
		1.123	0.1410	0.1250	0.440
		1.096	0.1230	0.1130	0.364
3	103.9	1.091	0.1530	0.1400	0.487
		1.047	0.1800	0.1720	0.604
		0.993	0.1420	0.1430	0.495
		0.964	0.1510	0.1560	0.524

Table 46. Benzene-Acetic acid-Water System
3.75 N AcOH aq.-solution with Tween 20. 3000 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)			Contact area ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
4			120.0	1.090	0.2130	0.1950	0.672
				1.126	0.2280	0.2020	0.670
				1.002	0.2330	0.2310	0.590
				1.091	0.2170	0.1990	0.693
5			134.2	1.119	0.2260	0.2020	0.656
				0.995	0.2220	0.2230	0.765
				1.123	0.2210	0.1970	0.678
				1.096	0.2440	0.2230	0.728
6			147.0	1.091	0.3020	0.2760	0.975
				1.047	0.2700	0.2580	0.891
				0.993	0.2420	0.2430	0.815
				0.964	0.2320	0.2410	0.792

Table 47. Benzene-Acetic acid-Water System
5.67 N AcOH aq.-solution+Tween 20 3000 p.p.m. at 20°C

Contact time (hr)	(min)		Contact area ($\sqrt{sec}$)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
	30		42.4	1.126	0.142	0.126	0.292
				1.002	0.120	0.119	0.264
1			60.0	1.096	0.189	0.173	0.371
				1.090	0.192	0.177	0.409
1	30		73.5	1.123	0.213	0.190	0.444
2			84.8	0.964	0.204	0.212	0.480
				1.119	0.251	0.225	0.500
				0.995	0.235	0.236	0.560
3			103.9	1.091	0.305	0.280	0.640
				1.047	0.289	0.276	0.619
				0.993	0.292	0.294	0.666
4			120.0	1.090	0.326	0.299	0.690
				1.126	0.335	0.298	0.654
				1.002	0.284	0.284	0.635
5			134.2	1.123	0.388	0.345	0.802
				1.096	0.345	0.315	0.700
6			147.0	0.964	0.365	0.379	0.852
				1.119	0.426	0.381	0.814
				0.995	0.379	0.382	0.963
7			158.7	1.091	0.455	0.416	0.978
				1.047	0.431	0.412	0.907
				0.993	0.407	0.411	1.079

Table 48. Benzene-Acetic acid-Water System Contact time 3 hours at 20°C

AcOH conc. of aq.-soln. (N)	Tween 20 conc. (p.p.m.)	Contact area (cm^2)	AcOH transfered (mmole)	AcOH transfered per unit area (mmole/cm^2)	Extraction ratio (%)
1.607	200	1.091	0.0612	0.0560	0.455
		1.047	0.0593	0.0566	0.457
		0.993	0.0576	0.0581	0.467
3.36	200	0.964	0.1640	0.1700	0.635
		1.119	0.1270	0.1130	0.420
4.225	200	0.995	0.2090	0.2100	0.657
		1.123	0.2300	0.2050	0.627
		1.096	0.1990	0.1820	0.540
6.53	200	1.090	0.3550	0.3260	0.641
		1.126	0.4170	0.3710	0.735
		1.002	0.3420	0.3440	0.665
2.99	500	1.091	0.1070	0.0980	0.433
		1.047	0.0996	0.0953	0.405
		0.993	0.1010	0.1020	0.430
5.01	500	1.091	0.2490	0.2280	0.592
		1.047	0.2210	0.2110	0.536
		0.993	0.2120	0.2130	0.552
7.76	500	1.091	0.4590	0.4210	0.732
		1.047	0.4440	0.4230	0.713
		0.993	0.3830	0.3860	0.641
2.84	2000	0.964	0.0936	0.0972	0.428
		1.119	0.1085	0.0970	0.417
4.76	2000	0.964	0.1902	0.1970	0.520
		1.119	0.2005	0.1790	0.473
6.51	2000	0.964	0.3210	0.3330	0.650
		1.119	0.3530	0.3150	0.598
2.36	5000	0.995	0.0779	0.0783	0.438
		1.123	0.1055	0.0938	0.522
		1.096	0.0976	0.0891	0.470
3.95	5000	0.995	0.1430	0.1440	0.483
		1.123	0.1670	0.1480	0.492
		1.096	0.1950	0.1780	0.562
4.083	5000	0.995	0.1690	0.1700	0.545
		1.123	0.1940	0.1730	0.548
		1.096	0.1990	0.1820	0.640
1.576	10000	1.090	0.0493	0.0452	0.369
		1.126	0.0601	0.0535	0.430
		1.002	0.0360	0.0360	0.290
2.64	10000	1.090	0.1100	0.1010	0.491
		1.126	0.1020	0.0937	0.455
		1.002	0.0735	0.0735	0.352
4.083	10000	1.090	0.1815	0.1670	0.525
		1.126	0.1940	0.1720	0.554
		1.002	0.1570	0.1570	0.488

4. 総　　括

1) 最初にベンゼン—ヘプタン—D.E.G. 系に対し液上昇法により実験し，滴内無流動とする Newman モデルを用いての計算値より実測値が更に小さい事から，滴外抵抗も考慮せざるを得ないので，滴外抵抗値として Higbie モデルの抵抗値を滴内抵抗値と線型結合した半理論式を誘導した。元来ベンゼンの D.E.G. への抽出量はその分配係数から推察される如く，低い上に，速度もおそいものである。ソ連における研究[4]でも D.E.G. 中での移動はヘプタン中での移動にくらべておそいことを認め，その理由として界面抵抗の存在を指摘し，その抵抗は物理化学的のものであることを攪拌度を増しても抵抗が減少しないことから示唆している。ところが筆者等が行なった回分式攪拌実験では，ベンゼン—ガソリン—D.E.G. 系で攪拌回転数 400 r.p.m. で同一の場合，界面活性剤 Tween 20 を添加したが抽出率は Fig. 16 に示される如く差がなく，更に添加量を 5000 r.p.m. まで増大しても，増大による抽出量の変化に規則性がまったく認められなかった。この実験条件は極めて激しい攪拌状態であり，分散相（ガソリン—ベンゼン）の微粒子化のため抽出速度も速い場合であるから，もし界面抵抗が存在するとすれば界面活性剤添加のため少なくとも抽出量に何等かの変化が現われるべきと考えられる。又前に述べた滴上昇法でも Tween 20 の添加により抽出量は減少しているがその低下量は著しいものでない。従って筆者等はこの系について特に界面抵抗の存在を主張する理由はないものと考える。即ち，抵抗値は D.E.G. 側の滴外抵抗であって，Newman の式による計算値と実測値の差が $\sqrt{t}$ に比例することから拡散抵抗とし，滴内抵抗と線型結合せしめる方がより合理的と考える。一方 Higbie モデルでは界面濃度一定としての式であるのに対し，実際では滴内濃度に対応し，滴界面濃度は変化するものであるから，初濃度と滴径による因子を $(0.019+0.024\,C_f)/d$

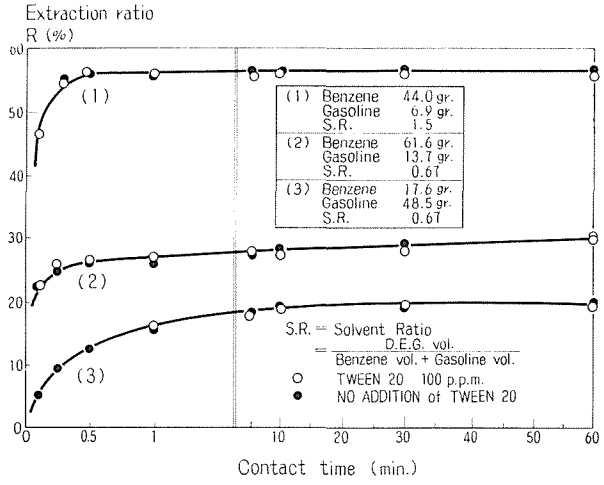

Fig. 16. Effect of surface active agent on extraction Benzene-Gasoline-D.E.G. system liquid-liquid extraction in agitated vessel

とし，時間的変化因子として $t^{-\sqrt{0.1\left(\frac{Re}{Sc}\right)^2\left(\frac{ut}{\pi d^2}\right)^2}}$ を $\sqrt{t}$ に乗じたのである。しかしこれらの計算値の意義については更に研究を要するものであることは否定できない。

2) 滴落下法による場合は前とは全く逆に分散相である D.E.G. 滴内に何等かの流動を考えねば説明されず，一方，その流動は完全混合とするには実測値が，滴外抵抗のみを考える Higbie モデルより小さいことから否定され，結局 Newman モデルに乱流有効拡散係数 D' を挿入する結果となった。

3) 以上の結果はいずれも抽出量の計算には適用出来るが，抽出機構解明の立場から言えば，同一系で連続相，分散相が逆転したことによりまったく異なるモデルを想定しており，極めて不手際であるそしりは免れないものと考える。両者統一する面から見れば，むしろ全抵抗を D.E.G. 側にのみ求めて統一解を提出すべきであったかと考えるが，この点は前に述べた理論式の数値解と実験値の照合より今後の課題として研究をすすめたい。よく用いられる酢酸—ベンゼン—水系については従って前の系を特殊なものとして，その系での実験式の適合をはからず，等しい滴径では抽出率が滴生成時においても $\sqrt{t}$ に比例することが認められたが，この系についての詳細は静止界面を通じての物質移動現象の項にゆずることとした。

4) 静止水平界面を通しての物質移動の基本式を導出し，酢酸—ベンゼン—水系についての実測値と照合したところ，酢酸初濃度のあまり大きくない範囲では移動量と $\sqrt{t}$ との間に直線関係が認められ，その点では理論式からの計算値と一致したが，実測値が理論値の 10 数倍大きく，その理由として，物質移動に伴なう比重，界面張力の変化，或いは両相中における溶剤のエネルギー準位に差による熱現象等に基づく界面付近における流動現象を推定した。またこの流動攪乱現象を証拠立てる実験例として界面活性剤を添加した場合をあげたが，これらはいずれも前に述べたこと等とともに今後の研究課題である。

なお最後に本実験に尽力された越田和弘，小林正俊，熊川善紀の諸君に感謝の意を表わすと共に，本研究は文部省科学研究補助金(試験研究費)を一助して行なわれたものであることを記す。

Notation

C:	concentration	(cc/cc or N)
C_c:	concentration of continuous phase	(cc/cc)
C_f:	concentration of dispersed phase	(cc/cc)
D:	diffusion coefficient	(cm^2/sec)
D':	effective diffusion coefficient	(cm^2/sec)
d:	drop diameter	(cm)
m:	distribution coefficient	
R:	extraction ratio	(%)
t:	contact time	(sec)
W:	transfered material per unit area	(mmole/cm^2)

Subscript

I: phase I
II: phase II
i: interface
0: $t=0$
1: outside of drop
2: inside of drop

References

1) The Dow Chem. Co.: The Patent in Japan, 9137 (1956).
2) Kugo, M. et al.: Memoirs of the Fac. of Eng. (Hokkaido Univ.), Vol. XI, No. 1 (No. 47), 41 (1960).
3) Kishinevskii, M. Kh. et al.: J. Applied Chem (U.S.S.R.)., **33**, 2023, 2312 (1960).
4) Higbie, R.: Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., **31**, 365 (1935).
5) Danckwerts, P. V.: A.I.Ch.E. Journal, **1**, 456 (1955).
6) Toor, H. L. and Marchello, J. M.: A.I.Ch.E. Journal, **4**, 97 (1958).
7) Goodridge, F. and Bricknell, D. J.: Trans. Inst. Chem. Engrs., **40**, 54 (1962).
8) Sawistowski, H. and Goltz, G. E.: Trans. Inst. Chem. Engrs., **41**, 174 (1963).