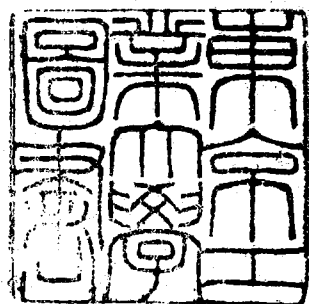


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	懸滴系の物質移動に関する界面化学的研究
Title(English)	
著者(和文)	森川陽
Author(English)	Akira Morikawa
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第150号, 授与年月日:1966年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:慶伊 富長
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第150号, Conferred date:1966/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis



懸滴系の物質移動に関する

界面化学的研究

1966. 2. 7.

橋爪大三郎

森川 陽

東京大学 215492

目 次

まえがき		頁
第 I 章	序 説	1
§ 1.	異相間物質移動に関する既往の研究と本研究の目標	
§ 2.	界面規定の諸量	
§ 3.	物質移動中の界面濃度と移動過程の速度論	
§ 4.	懸滴法による界面張力測定	
第 II 章	蒸発中の水表面温度、ならびに蒸発速度におよぼす 界面活性剤の影響	17
§ 1.	はじめに	
§ 2.	実験装置と実験方法	
§ 3.	表面温度測定の結果と考察	
§ 4.	界面活性剤の影響についての結果と考察	
第 III 章	水溶液懸滴から空気流中への n -ブロパノールの放散	35
§ 1.	はじめに	
§ 2.	実験装置と実験方法	
§ 3.	実験結果と考察	
第 IV 章	水溶液懸滴から空気流中への n -ブタノールの放散	48
§ 1.	はじめに	
§ 2.	実験装置と実験方法	
§ 3.	実験結果と考察	
第 V 章	水溶液からのアルコール放散速度の無次元項による整理	61
§ 1.	はじめに	
§ 2.	実験方法	
§ 3.	実験結果の整理と考察	

	頁
第VI章 水懸滴によるベンゼン溶液からの固形物抽出	72
§ 1. はじめに	
§ 2. 実験装置と実験方法	
§ 3. 実験結果と考察	
第VII章 水溶液懸滴からのベンゼンによるアセトン抽出	111
§ 1. はじめに	
§ 2. 実験装置と実験方法	
§ 3. 実験結果と考察	
第VIII章 総括	146
文 献	

まえがき

ガス吸収、液々抽出、蒸発などの異相間物質移動現象は化学工学の重要な対象である。いうまでもなく、この現象は界面の存在によって特徴づけることが出来る。近年、この界面の役割に對し多大の関心が払われ、多くの研究がなされるようになった。それらのほとんどは化学工学的観測によるものである。物理化学的観測からの研究は、Langmuirの水蒸発に對する単分子膜の量の影響を明らかにした先馬臣の業績を以て、専ら蒸発の分子論的理論の構成等に向けられて来た。本研究は物理化学的観測に立ちつつ、化学工学的対象の動力学的挙動を明らかにしようとするものである。おなわち、物質移動中の界面張力(動的界面張力)を知り、それより導かれる知見を採用して物質移動現象を解釈しようとするものである。

第I章序説においては、まず異相間物質移動に關する既往の研究を概観しつつ、本研究の目標を明らかにする。ついで本研究で用いられる界面化学の方法を述べる。さらに物質移動現象における推進力について熱力学的反省を行い、本研究における動力学的方法を述べる。第II章では蒸発中の水表面温度測定の見込みと、水蒸発速度に及ぼす界面活性剤の影響について述べる。第III章、第IV章は、空気流中への水溶液からの各種アルコール放散の研究結果を示す。第V章は、アルコール放散速度の無次元項による整理を試みた結果を示す。第VI章はベンゼン溶液からの水による酢酸抽出について、第VII章は水溶液からのベンゼンによるアセトン抽出についての研究結果をそれぞれ示す。第VIII章は総括である。

主な使用記号

懸滴表面積	cm^2
移動物質等の濃度	wt% または mole/l
拡散係数	cm^2/sec
クラフト数	-
ヘンリ定数	-
分配平衡定数	-
移動物質分子数	$mole/cm^2 \cdot sec$
物質移動速度	-
気体定数	-
レイルス数	-
シュミット数	-
シャーウッド数	-
絶対温度	$^{\circ}K$
懸滴体積	cm^3
吸着平衡定数	$wt\%^{-1}$
懸滴赤道径	cm
重力の加速度	cm/sec^2
懸滴濃度変化速度定数	sec^{-1}
物質移動係数	cm/sec
吸着平衡速度定数	-
定数	-
移動物質の分圧	sec
時間	cm/sec
空気流速	-
定数	$mole/cm^2, molecules/cm^2$
界面吸着量	-
定数, または蒸発係数	dyn/cm
界面張力	sec または $min.$
時間	$stokes, cm^2/sec.$
動力粘度	-
密度	g/cc
蒸発速度	$cm^3/cm^2 \cdot sec.$

主な使用記号

添字(下付き)の意味

B	ベンゼン相の または ベンゼン相側の
G	気相の または 気側の
L	液相の または 液側の
W	水相の または 水側の
b	液本体 相は気本体の (bulk)
i	界面の
m	飽和の
o	時間零 または 初めの
s	界面の, または 界面近傍の
t	時間 t にあける
θ	時間 θ にあける
∞	∞ 時間後の, (平衡時の)

添字(上付き)の意味

+	気相 または 液相 と平衡にあるべき 液相 相
*	界面張力 または 界面吸着量 と平衡にあるべき
-	平均の (bar)

第 I 章

序 説

§ 1. 異相間物質移動に関する既往の研究と本研究の目標

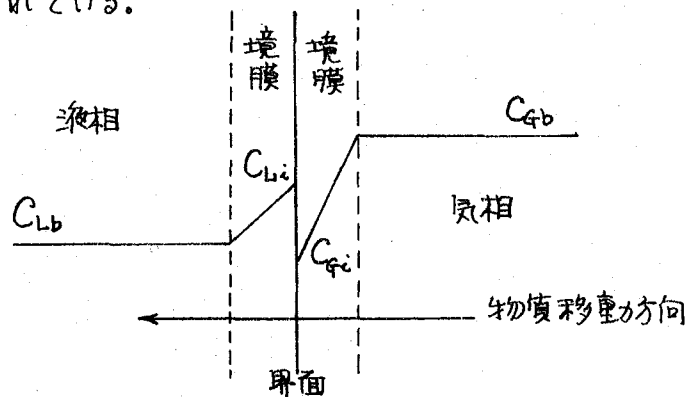
異相間物質移動には、ガス吸収、液々抽出、固液抽出、蒸発、凝縮、昇華、晶析などが含まれる。ここでは、ガス吸収、液々抽出、蒸発の様な、流体系の異相間物質移動について言論する。

まず問題の所在を明らかにするために、対象の性格、従来の研究方法の有効性と限界について考察する。

1923年、Whitman¹⁾により、ガス吸収のモデルとして二重境膜説が提唱され、異相間物質移動一般に適用されて、物質移動速度の整理は飛躍的に進展した。以来、異相間物質移動過程の研究結果の整理解釈において二重境膜説が基調をなしていると言っても過言ではない。二重境膜説を気液系について考える。界面の両側に相内部の攪拌に無関係な層(境膜)の存在を仮定し(仮定1.)、物質移動速度は境膜内の拡散速度であるとする。境膜内で定常的に物質移動が起っていると*、単位面積当りの物質移動速度 N は、気相、液相の移動物質の内部濃度をそれぞれ C_{qb} , C_{lb} , 界面における両相の濃度をそれぞれ C_{qi} , C_{li} とすると(下図参照), $(C_{qb} - C_{qi})$, $(C_{li} - C_{lb})$ を推進力として、

$$N = k_g(C_{qb} - C_{qi}) = k_L(C_{li} - C_{lb}), \quad (1-1)$$

但し、気相から液相へ物質移動が起っているとした。 k_g , k_L は比例定数で、物質移動係数と呼ばれている。



C_{qi} , C_{li} は平衡にあると仮定する(仮定2.). ヘンリ定数を H とすると

* 気相と液相の接触した直後の境膜内の物質移動は定常でなく、非定常拡散と考えられる。この様な状況に対する物質移動理論としては Higbie の浸透説²⁾がある。

$$C_{qi} = H C_{Li} \quad (1-2)$$

この関係を用い、

$$\left. \begin{aligned} C_{Lb}^+ &= \frac{1}{H} C_{qb} \\ C_{qb}^+ &= H C_{Lb} \end{aligned} \right\} \quad (1-3)$$

とおけば (1-1) 式は次式となる。

$$\left. \begin{aligned} N &= K_L (C_{Lb}^+ - C_{Lb}) \\ &= K_G (C_{qb} - C_{qb}^+) \end{aligned} \right\} \quad (1-4)$$

但し、

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{K_G H} = \frac{1}{k_G H} + \frac{1}{k_L} \quad (1-5)$$

こゝに K_L , K_G は総括物質移動係数と呼ばれている。 C_{Lb}^+ は、 C_{qb} を液相濃度に換算したものであり、「気相内部濃度と平衡にあるべき液相の仮想濃度」である。

以上から、「二重境膜説」の仮定 1, 2, として示した様に、実験的に検証されねばならぬ仮定を含んでいる。固体に接した流体の流れにおいて、固体表面附近に比較的安定な層流底層(境膜)の存在する事は流体力学の保証する所であり、これを流体流体間と拡大解釈した仮定 1 は、一般に受け入れられて来た。仮定 2 は、いわゆる界面抵抗無視の仮定である。界面抵抗が存在する時 (1-2) 式は成立しない。定常状態における界面抵抗を $1/k_i$ とすると物質移動の速度 (1-1) 式は、

$$N = k_i \left(\frac{C_{qi}}{H} - C_{Li} \right) \quad (1-6)$$

とも書ける。したがって (1-1) 式, (1-3) 式 と (1-6) 式 とから

$$\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{k_i} + \frac{1}{k_G H} \quad (1-5')$$

となる。

仮定 1. に関する反例は最近のことである。Lewis と Pratt²⁾ が見出した界面攪乱現象について、その後多くの研究がなされた。攪乱の原因が、物質移動に

よって生じる界面付近の濃度の乱れから生じた界面張力の部分的な差による不規則な界面流動現象, いわゆる Marangoni effect である, という事が定説となっている。Stearling と Scriven³⁾ の界面攪乱モデルの提出と, これに基づく攪乱の流体力学的解析により, 一層正確なものとなった。ここで注意すべきことは, 界面攪乱という語は, 界面自体の乱れの他に, 界面近傍の相本体の乱れを含めて, しばしば用いられていることである。

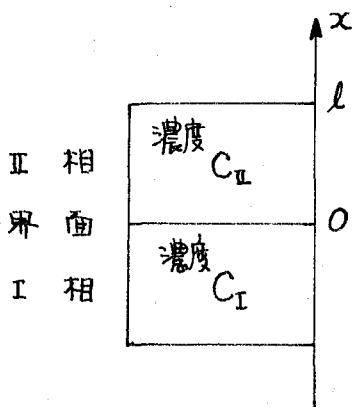
ところで, 界面攪乱により, 物質移動の速度は一般に増大する。これは界面から相内部への物質移動が, 拡散によるばかりでなく, 界面近傍の相本体の乱れによる移動を含むからである。^{*} 従って物質移動機構を論ずる場合に, 界面攪乱は重要な因子となる。しかし界面抵抗は一心これと切離して考え得る概念である。界面攪乱がある場合でも, 物質移動は必ず界面を通過して起るからである。

以上の議論から, 異相間物質移動の過程は, 次の素過程に大別して考えることができる。

1. Ⅰ相内部から, 何らかの機構で界面に接する部分まで物質が移動する過程。
2. Ⅰ相の界面に接する部分から, 界面を通過し, Ⅱ相の界面に接する部分へ到達する過程。
3. Ⅱ相の界面に接する部分から, 相内部へ何らかの機構で物質が移動する過程。

Ⅱの過程が界面抵抗を示す部分である。二重境界膜説は, ⅠとⅢの過程は定常拡散であり, Ⅱの過程の速度を, Ⅰ, Ⅲの過程の速度に比して非常に速いと仮定したものに当る。

界面抵抗存在の検証の方法には次に示すいくつかの方法がある。図の様には相接するⅡ相(Ⅰ相, Ⅱ相とする)を考える。Ⅰ相の初濃度 C_{I0} , Ⅱ相の初濃度零の状態から始まる, 各相内での非定常拡散による物質移動を考える。界面抵抗 $1/k_i$ を, 拡散方程式の界面における条件として次の様に導入する。



ら始まる, 各相内での非定常拡散による物質移動を考える。界面抵抗 $1/k_i$ を, 拡散方程式の界面における条件として次の様に導入する。

$$-D_I \frac{\partial C_I}{\partial x} \Big|_{x=0-} = k_i (C_I|_{x=0-} - m C_{II}|_{x=0+}), \quad (1-7)$$

但し D_I はⅠ相における拡散定数, m は分配係数

^{*} 攪乱に伴い, 新しい界面が生じ, 古い界面が消失する為であると考えられる。この状況に対するガス吸収理論として Danckwerts の界面更新説²⁵⁾がある。

である。拡散方程式を解くと、 k_i をパラメータとして $C_{II}|_{x=l}$ の時間変化が決る。一方実験から $C_{II}|_{x=l}$ の時間変化を求めれば、 k_i を推定出来る。Drickamer 等^(4), 52, 6) は水石炭酸界面を通じ硫酸が移動する場合などの液々系について、この方法を適用し、大きな界面抵抗を見出している。

この方法の応用として、燃料ガス (I相) が、流下する液柱 (II相) に吸収される場合についての取扱いがある。拡散方程式の境界条件に界面抵抗を次の様に導入する。

$$-D_{II} \frac{\partial C_{II}}{\partial x} \Big|_{x=0+} = k_i \left(\frac{1}{H} C_{I}|_{x<0} - C_{II}|_{x=0+} \right), \quad (1-7)$$

但し D_{II} は II 相における移動物質の拡散係数、 H はヘンリ定数である。液柱の長さ l についての全物質移動量

$$Q = \int_0^l -D_{II} \frac{\partial C_{II}}{\partial x} \Big|_{x=0+} dy$$

は k_i をパラメータとして表わされる。勿論 Q を求めるには、液柱の流動状態の完全な把握を必要とする。Scriven と Pigford¹⁰⁾ は、 CO_2 の水に対する吸収について、この方法を厳密に適用し、界面抵抗なしと結論している。又 Quinn と Jeannin¹¹⁾ は、水に対する n -ブタノールの溶解にこの方法を適用し、界面抵抗の存在を結論している。

このほかにも種々方法があるが、この二つの方法と共に、いずれも仮定した理論式と実験結果との比較から界面抵抗の存在を決定しようとするものである。ただ、Harvey と Smith¹²⁾ は CO_2 (純粋) の水への吸収について、 $C_{II}|_{x=0+}$ を光干渉計により求める方法を探っており、直接的な方法と思われる。

次に k_i の内容についてなされている説明を見よう。

(1-7) 式の k_i については、次に示す気体運動論的説明^{(10), (11)} がある。気相から界面への移動物質分子の衝突数 (surface collision number, 単位面積 単位時間当り) は Herz-Knudsen 式より

$$I_a = \frac{RT C_{I}|_{x<0}}{\sqrt{2\pi M RT}}, \quad (1-8)$$

ここで M は移動物質の分子量、 R は気体定数、 T は絶対温度である。衝突分子数

の分率 α が吸収されるとすれば、吸収速度は $I_a \cdot \alpha$ である。平衡では吸収速度と放散速度が等しくなければならぬ。従って濃度 $C_{II}|_{x=0+}$ における放散速度は、

$$I_a \cdot \alpha = \frac{H \cdot RT \cdot C_{II}|_{x=0+}}{\sqrt{2\pi MRT}} \cdot \alpha \quad (1-9)$$

非平衡系の観測される正味の吸収速度は次式となる。

$$(I_a - I_d) \cdot \alpha = \frac{\alpha \cdot H \cdot RT}{\sqrt{2\pi MRT}} \left(\frac{C_I|_{x=0-}}{H} - C_{II}|_{x=0+} \right) \quad (1-10)$$

(1-7)式との比較から

$$k_i = \frac{\alpha \cdot RT \cdot H}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (1-11)$$

となるから、この場合の界面抵抗は α そのものとなる。 α は、純液体の蒸発、凝縮における蒸発係数あるいは凝縮係数に当る。Eyring は、気相分子が液相分子となる時は一定の配向を必要とするとして、凝縮速度を絶対反応速度論により取扱ひ、凝縮係数を free angle ratio により説明し、見事に一致を得ている。⁽¹²⁾

液々系の場合、(1-7)式の k_i についての説明は Drickamer 等によりなされている。液相内の拡散係数 D_I は、絶対反応速度論から

$$D_I = \lambda^2 \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^\ddagger/kT} \quad (1-12)$$

と与えられている。⁽¹³⁾ λ は拡散分子一飛躍の二莫間の距離、 ΔF^\ddagger はその間の自由エネルギー障壁を示す。Drickamer 等⁽⁶⁾はこのアナロジーとして

$$k_i = \lambda \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^\ddagger/kT} \quad (1-13)$$

が成立するとし、実験で得た k_i から ΔF^\ddagger を計算して、(1-12)式の ΔF^\ddagger よりも著しく大きい値を得た。彼等は、II相表面へのエネルギー障壁 ΔF^\ddagger を越えて走る及び着が界面抵抗であると云っている。

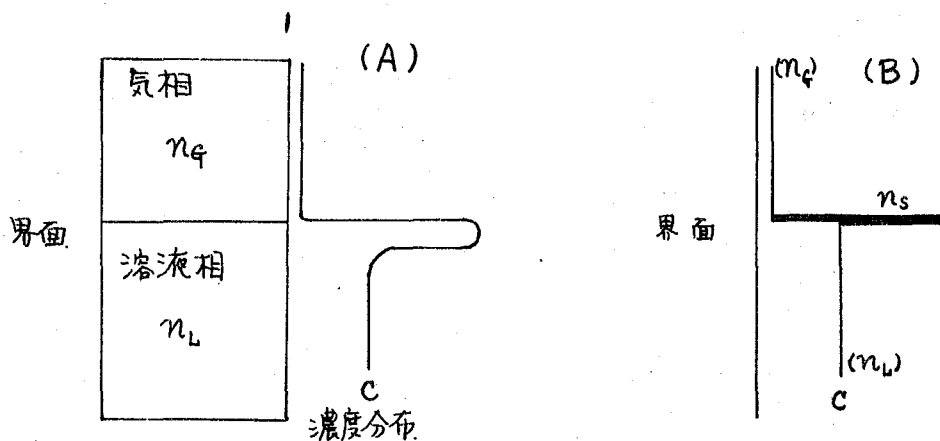
汚染界面が著しく物質移動速度を低下させる事から、界面活性剤を加えた系につき、Terjesen 等^{(14), (15)}は、界面活性剤濃度と液々抽出速度の関係を研究した。彼等は、界面活性剤のない場合の物質移動抵抗と、ある場合の抵抗との差として、界面活性剤による界面抵抗の増加をとらえ、これが界面活性剤の界面吸着量と平行関係にある事を示した。

以上、界面抵抗に関する基礎的研究を述べた。ここで界面化学の立場から異相間物質移動力を検討する必要があると考える。異相界面には、一般に、有機性溶質の著しい正吸着、無機性溶質のわずかな負吸着の現象が存在する事は、界面化学の常識である。先に物質移動過程を三つの素過程に大別したが、 α の過程は、I相からの界面への吸着、界面からのII相への脱離という二つの素過程に分離して考えるべきであろう。⁽⁶⁾ すなわち界面抵抗は、吸着抵抗と脱離抵抗の和としてとらえるのである。物質移動中の界面吸着量を知れば、反応速度論的手法により吸着・脱離の速度あるいは抵抗として、界面抵抗をさらに分解して取扱う事が可能である。このような方法により、界面抵抗存在の直接的な検証に一歩近づくことが可能となり、物質移動機構のより微視的な考察が可能となると考える。本研究の目標は、界面化学的・速度論的方法による異相間物質移動機構の解明にある。

α で界面における吸着量および濃度の概念を界面化学的に整理して、工学的記述方式との関係を明かにする。 α で、物質移動速度の反応速度論的取扱いと、本研究の実験方法の基礎をよす事にする。

§ 2. 界面規定の諸量

界面とは相接触面であるが、その定義としては、Gibbsの示した熱力学的定義が一般に使用されている。いま濃度 C なる溶液と気相(溶媒・溶質の蒸気を含む)との界面を考えよう。溶質は正吸着を起しているとする。界面付近の実際の溶質濃度分布は α 1回(A)の如くであろう。溶媒の濃度分布も界面付近で急激とはいえ連



第1回. 界面付近の濃度分布(A)とGibbsのモデル(B)

系統的な変化をしているであろう。このような濃度異常の存在する部分の厚さは実際には判らない。Gibbsは⁽¹⁷⁾図(B)に示すような幾何学的平面をもつて界面と呼ぶ。いま溶質について、系全体のモル数 n 、気相、液相共に内部から界面まで濃度一定とした時の各相の全モル数をそれぞれ n_g, n_L とする。濃度異常分は次式の過剰量 n_s として評価される。

$$n - n_g - n_L = n_s > 0 \quad ; \text{(正吸着)}, \quad (1-14)$$

n_s を表面積 A に割付けた値 $\Gamma = n_s/A$ が界面化学でいう表面過剰濃度である。一般の吸着測定で与えるものはすべてこの n_s であるから、 n_s あるいは Γ が吸着量である。同様に、系の全エネルギー、各相のエネルギー(相内部で一定とした)をそれぞれ E, E_g, E_L とかけば、濃度異常の存在に伴うエネルギー異常は

$$E - E_g - E_L = E_s$$

となり、界面に割当てねばならないエネルギーが定義される。エントロピについても同様である。したがって、二次元平面の界面は三次元相と同じく熱力学状態量を持つことになり、熱力学対象としての二次元相となる。これを界面相と呼ぶ。

界面相は二次元であるから PdV 仕事をしないが γdA (γ は表面張力)仕事をなし得る。さらに界面相は、気相、溶液相との間で溶質、溶媒物質の交換を行うから開いた系である。界面相のエントロピを S_s 、成分 i の化学ポテンシャルを μ^i と書けば、その熱力学基礎式は、 T を絶対温度として

$$dE_s = TdS_s + \gamma dA + \sum_i \mu^i dn_s^i, \quad (1-15)$$

である。(1-15)式を A に関して $\rightarrow A$ まで積分し、全微分して出発式に等置して、次式を得る。

$$0 = (S_s/A)dT + d\gamma + \sum_i \Gamma_i d\mu^i, \quad (1-16)$$

温度一定のとき

$$-d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\mu^i, \quad (1-17)$$

簡単のために2成分系を考え、溶液を低濃度であるとするは

$$\mu = \mu^0(T) + RT \ln C, \quad (1-18)$$

但し $\mu^0(T)$ は温度のみによる定数である。(1-17)式より

$$-\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln C} = \Gamma \quad (1-19)$$

(1-19)式がいわゆる Gibbs の吸着式である。この吸着式は、 Γ を直接求め、左辺を $\gamma-C$ 曲線から求めて比較する方法により直接検証され、⁽¹⁸⁾ 妥当性が認められている。又液々界面でも (1-19) 式の成立することが認められている。⁽¹⁹⁾

アルコール、脂肪酸の水溶液の広い濃度範囲について Szyszkowski の式

$$\gamma_0 - \gamma = a \ln(1 + bC) \quad (1-20)$$

が成立する。 γ_0 は濃度零すなわち溶媒の表面張力である。 $\gamma_0 - \gamma \leq 0.15 \text{ dyne/cm}$ に対し、

$$\gamma_0 - \gamma \propto C \quad (1-21)$$

がよく成立するか、(1-20)式の濃度の極く低い場合に含まれる。

(1-20)式を濃度について微分し、(1-19)式を用いると Langmuir 吸着式

$$\begin{aligned} \Gamma &= \frac{a}{RT} \cdot \frac{bC}{1 + bC} \\ &= \Gamma_m \cdot \frac{bC}{1 + bC} \end{aligned} \quad (1-22)$$

となる。 $(a/RT) = \Gamma_m$ は飽和吸着量に相当する。(1-21)式の成立する状況では、 $1 \gg bC$ とする事が出来る。(1-22)式は

$$\Gamma = (\Gamma_m b) C \quad (1-22)'$$

となり、ヘンリ型吸着式の成立していることになる。

Γ の逆数は溶質モル当りの占有面積である。(1-22)式の成立は単分子膜吸着を示唆している。 Γ_m の逆数より求めた分子断面積は、van der Waals 分子断面積に一致することから Gibbs の想定した界面の妥当性が認められている。すなわち、第 1 回(A) に示した濃度異常の存在する厚さは一分子的厚さと考えてよいのである。

$n-702101$ の水溶液の場合、 35.4°C 、 $C=2 \text{ wt\%}$ で $\Gamma = 2.5 \times 10^{14} \text{ molecules/cm}^2$ である。 $n-702101$ の分子断面積は約 25 \AA^2 ($5 \times 10^{14} \text{ molecules/cm}^2$ に相当) であるから、この濃度で界面構成分子の半数は $n-702101$ である。

以上、温度一定の場合を述べた。界面相の熱力学基礎式、(1-16)式、において、一成分系を考えると

$$-d\gamma = \left(\frac{\partial \gamma}{\partial A} \right) dT \quad (1-16)'$$

となる。すなわち純液体の表面温度変化は界面張力変化と一義的に結びついている

ことがわかる。これを利用すれば蒸発中の表面温度を界面張力測定によって決定しうることになる。実施は第二章に示してある。

§ 3. 物質移動中の界面濃度と物質移動の過程の速度論

3-1. 異相間物質移動の推進力²⁰⁾

物質移動の推進力として、しばしば2気相の濃度差すなわち濃度勾配がとられる。これはいうまでもなく、溶液相内のいたる所で、他の熱力学的パラメータ(温度、静水圧、移動物質に働く力場)が等しい時にのみ云えることである。というのは、2気相の化学ポテンシャルが等しければ、2気相は互いに平衡にある。すなわち2気相に変化の推進力はない。従って濃度勾配があっても物質移動は起らない。逆に物質移動が起る為には必ず化学ポテンシャル差が必要である。

従って、物質移動推進力として化学ポテンシャル差を考えるのが一般的である。

さて、稀蒸気相とこれに接する稀蒸気相を考える。各相の化学ポテンシャルを μ_L , μ_G とする。

$$\mu_L = \mu_L^0(T) + RT \ln C_{Lb}, \quad (1-23)$$

$$\mu_G = \mu_G^0(T) + RT \ln C_{Gb}, \quad (1-24)$$

C_{Gb}, C_{Lb} は気相、溶液相内の移動物質の濃度、 $\mu_G^0(T)$, $\mu_L^0(T)$ は温度のみによる定数である。平衡のときは(添字 e を付して区別する)。

$$\mu_L^e = \mu_G^e, \quad (1-25)$$

故に

$$\exp\left(\frac{\mu_G^0(T) - \mu_L^0(T)}{RT}\right) = \frac{C_{Lb}^e}{C_{Gb}^e} = \frac{1}{H}, \quad (1-26)$$

H はヘンリ定数である。

次に溶液相から気相へ物質移動(放散)が起っている場合には

$$\mu_L > \mu_G, \quad (1-27)$$

(1-23)式, (1-24)式から

$$\mu_L - \mu_G = (\mu_L^0(T) - \mu_G^0(T)) + RT \ln \frac{C_{Lb}}{C_{Gb}}, \quad (1-28)$$

(1-26)式を用いて, (1-28)式は

$$\mu_L - \mu_G = RT \ln \frac{C_{Lb}}{C_{Gb}^+} = RT \ln \frac{C_{Gb}^+}{C_{Gb}}, \quad (1-29)$$

となる。但し、 C_{Gb}^+ , C_{Lb}^+ は(1-3)式を充てるものである。

二重境膜説によつて導いた(1-4)式における物質移動力の推進力 $C_{Lb}^{\dagger} - C_{Lb}$, $C_{Gb} - C_{Gb}^{\dagger}$ は、化学ポテンシャル差 $\mu_G - \mu_L$ から導かれていることがわかる。(1-4)式は物質移動方向が(1-27)式と逆).

次に界面、相内部分間の物質移動力推進力を考えよう。溶液相内部(濃度 C_{Lb})から界面へ物質移動力が起っているときには、界面相の移動物質の化学ポテンシャルを μ_s とし

$$\mu_L > \mu_s \quad (1-30)$$

でなければならぬ。この時の界面吸着量 Γ は C_{Lb} に平衡する界面吸着量 Γ_e より小さい値でなければならぬ。ところで μ_s を次の様に表わしてもよい。

$$\mu_s = \mu_s^{\circ}(T) + RT \ln \frac{\Gamma}{f(\Gamma)} \quad (1-31)$$

$\mu_s^{\circ}(T)$ は温度のみによる定数である。 $f(\Gamma)$ は、 $\Gamma \rightarrow 0$ のとき $f(\Gamma) \rightarrow 1$ となるべき補正因子(表面運動度係数の逆数)である。理想溶液、理想気体として三元相を取扱つてよい場合においても、界面相にあつてはこの因子を無視することは出来ない。このことこそ界面の特徴である。このことは8頁に示したように理想溶液として取扱える低濃度溶液の表面に Langmuir 吸着式が成立することからも明らかである。Langmuir 吸着の場合 $f(\Gamma) = 1 - (\Gamma/\Gamma_m)$ である。(1-31)式は

$$\mu_s = \mu_s^{\circ}(T) + RT \ln \frac{\Gamma}{1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m}} \quad (1-31)'$$

となる。(1-31)'式と(1-23)式から化学ポテンシャル差を求めると

$$\mu_L - \mu_s = \mu_L^{\circ}(T) - \mu_s^{\circ}(T) + RT \ln \frac{C_{Lb}}{\left(\frac{\Gamma}{1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m}}\right)} \quad (1-32)$$

平衡では $\mu_s^e = \mu_L^e$ であり、(1-22)式を用いて

$$\begin{aligned} \mu_L^{\circ}(T) - \mu_s^{\circ}(T) &= RT \ln \frac{\Gamma_e \left(1 - \frac{\Gamma_e}{\Gamma_m}\right)}{C_{Lb}} \quad (1-33) \\ &= RT \ln (b\Gamma_m) \end{aligned}$$

次に物質移動中、 Γ と平衡にあるべき仮想濃度を C_{Ls}^* と書けば

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{bC_{Ls}^*}{1 + bC_{Ls}^*} \quad (1-34)$$

変形して次の様にも書ける。

$$\frac{\Gamma}{1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m}} = \Gamma_m b C_{Ls}^* \quad (1-34)'$$

(1-33)式, (1-34)'式を用いて (1-32)式は次式となる。

$$\mu_L - \mu_s = RT \ln \frac{C_{Lb}}{C_{Ls}^*} \quad (1-35)$$

界面相にヘンリ型吸着の起っている状況では, $1 \gg \Gamma/\Gamma_m$, $1 \gg b C_{Ls}^*$ であるが, この場合でも (1-35)式に到達する。

(1-35)式は, $C_{Lb} = C_{Ls}^*$ となった時界面相と溶液相との間の物質移動が止むことを示す。 C_{Ls}^* の定義を繰返すと, 「物質移動中の界面吸着量 Γ , あるいは界面張力 γ , と平衡にあるべき溶液相の仮想濃度 (mole/cm³)」である。

3-2. 異相間物質移動の熱力学的考察.

溶液相から気相への溶質放散を例にとり, 反応速度論的手法の適用を検討する。

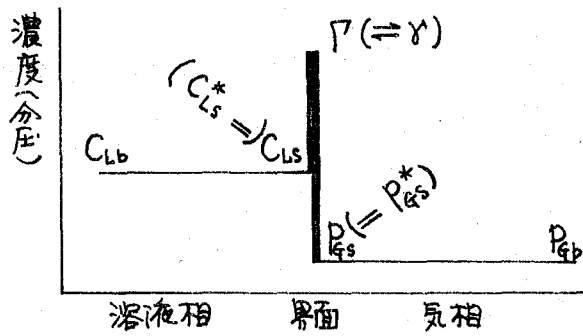
移動物質分子は, §1.2で述べたように, 次の四素過程の総起によって, 溶液相内部より気相内部に達する。

- (1) 溶液相内部から界面直下までの拡散.
- (2) 界面への吸着.
- (3) 界面から気相への脱離.
- (4) 気相内部への拡散.

ここで反応速度論における律速段階という概念を適用しよう。律速段階とは, 全過程を構成するいくつかの素過程のうち, 最も速度が小さく, それ以外の段階は全て部分平衡にあるとみなせる素過程(段階)を云う。溶液相の内部および界面直下の濃度をそれぞれ C_{Lb} , C_{Ls} , 界面吸着量 Γ , 界面張力 γ , γ あるいは Γ と平衡にあるべき溶液相の仮想濃度を C_{Ls}^* と書く。界面と平衡にあるべき気相分圧を P_{qs}^* , 界面と接する部分の気相分圧を P_{qs} , 気相内部の分圧を P_{qb} とする。

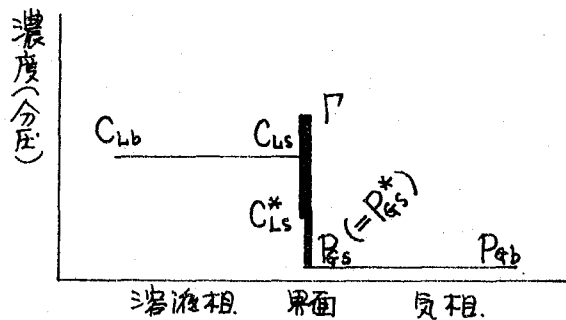
両相が平衡にあるとき, 濃度分布が第2回(次頁)の様に表示されるとしよう。

又, 上記諸量の間に右の様に $C_{Lb} \rightleftharpoons C_{Ls} \rightleftharpoons (\Gamma \text{ or } \gamma) \rightleftharpoons P_{qs} \rightleftharpoons P_{qb}$
 平行関係が成立している。
 \parallel
 C_{Ls}^*, P_{qs}^*



第2図. 平衡時の濃度および分圧分布.

次に放散が起っていて、(2)が律速、すなわち吸着律速の場合の濃度分布は第3図の様になる。



第3図. 吸着律速時の濃度および分圧分布.

すなわち諸量の関係は、次の様になる。

$$C_{Lb} \rightleftharpoons C_{Ls} > C_{Ls}^* \rightleftharpoons P_{Gs}^* \rightleftharpoons P_{Gs} \rightleftharpoons P_{Gb}$$

\Downarrow
 $\Gamma \neq \Gamma^*$

放散速度 N は、界面での吸着速度に Langmuir 型の吸着速度式が成立すると仮定し、 \bar{k}_L , \bar{k}_s を定数とすれば

$$N = \bar{k}_L C_{Lst} \left(1 - \frac{\Gamma_t}{\Gamma_m}\right) - \bar{k}_s \frac{\Gamma_t}{\Gamma_m} - \frac{d\Gamma_t}{dt} \quad (1-36)$$

添字 t を付して 時間 t における諸量を表わす。定常である場合を考える。(1-36)式は

$$N = \bar{k}_L C_{Lst} \left(1 - \frac{\Gamma_t}{\Gamma_m}\right) - \bar{k}_s \frac{\Gamma_t}{\Gamma_m} \quad (1-37)$$

平衡のときは勿論 $N=0$ であり、(1-37)式は、Langmuir 吸着式 (1-22) 式を

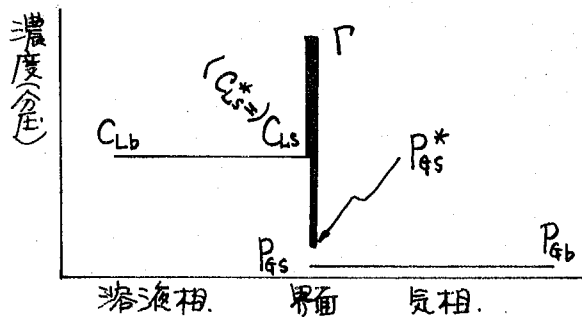
与える。ここで $b = \bar{k}_L / \bar{k}_L$ である。 Γ_x と C_{Lst}^* は平衡関係も充しているから

$$\frac{\Gamma_x}{\Gamma_m} = \frac{b C_{Lst}^*}{1 + b C_{Lst}^*}$$

である。 $C_{Lbt} = C_{Lst}$ であることを援用して、(1-37)式を書き直せば次式となる。

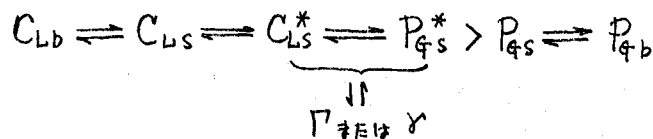
$$N = \frac{\bar{k}_L}{1 + b C_{Lst}^*} (C_{Lbt} - C_{Lst}^*), \quad (1-37)'$$

(3) の律速、すなわち脱離律速の時の状況を第4図に示す。



第4図. 脱離律速時の濃度および分圧分布.

諸量の関係は次になる。



放散速度 N は、 \bar{k}_g 、 \bar{k}_g を定数として、Langmuir 吸着速度式を仮定し

$$N = \bar{k}_g \frac{\Gamma_x}{\Gamma_m} - \bar{k}_g P_{qst} \left(1 - \frac{\Gamma_x}{\Gamma_m}\right), \quad (1-38)$$

平衡の時は勿論 $N=0$ であり、Langmuir 吸着式を与える。ヘンリ定数を H' として

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{(\bar{k}_g / \bar{k}_g) P_{qs}}{1 + (\bar{k}_g / \bar{k}_g) P_{qs}} \equiv \frac{(\bar{k}_g / \bar{k}_g) \cdot H' \cdot C_{Ls}}{1 + (\bar{k}_g / \bar{k}_g) \cdot H' \cdot C_{Ls}}, \quad (1-39)$$

である。ここで $b = (\bar{k}_g / \bar{k}_g) \cdot H'$ である。 Γ_x と P_{qst}^* とは (1-39)式を充すから、 $P_{qst} = P_{qbt}$ を考慮し、

$$N = \frac{\bar{k}_g}{1 + (b/H') P_{qst}^*} (P_{qst}^* - P_{qbt}), \quad (1-40)$$

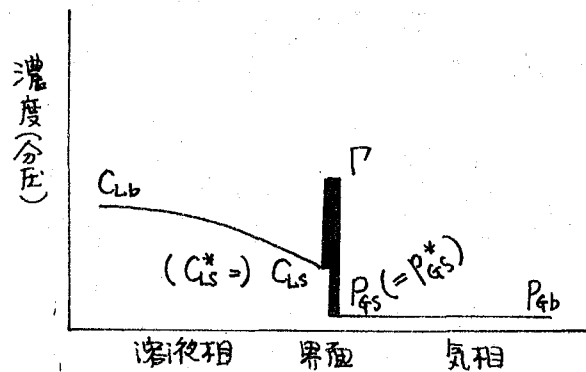
界面抵抗が存在しないということは、(2), (3) とともに律速段階でないということである。

その場合には

$$\left. \begin{aligned} P_{gst}^* &= P_{gst} \\ C_{lst}^* &= C_{lst} \end{aligned} \right\} \quad (1-41)$$

となる。すなわち、界面抵抗の存在しない時に限って、 P_{gst} , C_{lst} あるいは (1-1) 式における C_{gi} , C_{li} は界面濃度 (mole/cm³) の意味を獲得するのである。

(1) が律速の場合、すなわち溶液相内におけ拡散律速の場合、濃度分布は第5図となり、



第5図. 溶液相内拡散律速時の濃度および分圧分布.

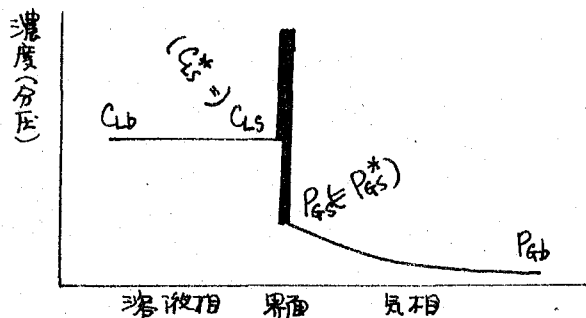
諸量の関係は、

$$C_{Lb} > C_{Ls} \Rightarrow \underbrace{C_{Ls}^* = P_{gst}^*}_{\substack{\downarrow \\ P \text{ または } \gamma}} = P_{gst} = P_{gb}$$

となる。拡散速度 N は、物質移動係数を k_L として

$$\begin{aligned} N &= k_L (C_{Lbt} - C_{Lst}) \\ &\equiv k_L (C_{Lbt} - C_{Lst}^*). \end{aligned} \quad (1-42)$$

(4) が律速すなわち気相内拡散律速である場合の濃度分布は第6図となり



第6図. 気相拡散律速時の濃度および分圧分布.

諸量の間に

$$C_{Lb} \rightleftharpoons C_{Ls} \rightleftharpoons C_{Ls}^* \rightleftharpoons P_{Gs}^* \rightleftharpoons P_{Gs} > P_{Gb}$$

なる関係が成立する。放散速度 N は、物質移動の係数を k_G として

$$\begin{aligned} N &= k_G (P_{Gst} - P_{Gbt}) / RT \\ &= k_G (P_{Gst}^* - P_{Gbt}) / RT \end{aligned} \quad (1-43)$$

以上の議論より、物質移動中の界面張力を知れば、平衡関係より直ちに C_{Lst} または P_{Gst}^* を知り得るから、移動の過程における律速段階を、実測速度式と、(1-37)式、(1-40)式、(1-42)式、(1-43)式と比較することにより、決定出来る。また、 P_{Gst}^* および C_{Lst} を、物質移動中の P_{Gbt} または C_{Lbt} と比較することにより、律速段階が (1) または (2) であるか、(3) または (4) であるかを区別することが可能である。

3-3. 実験の方法.

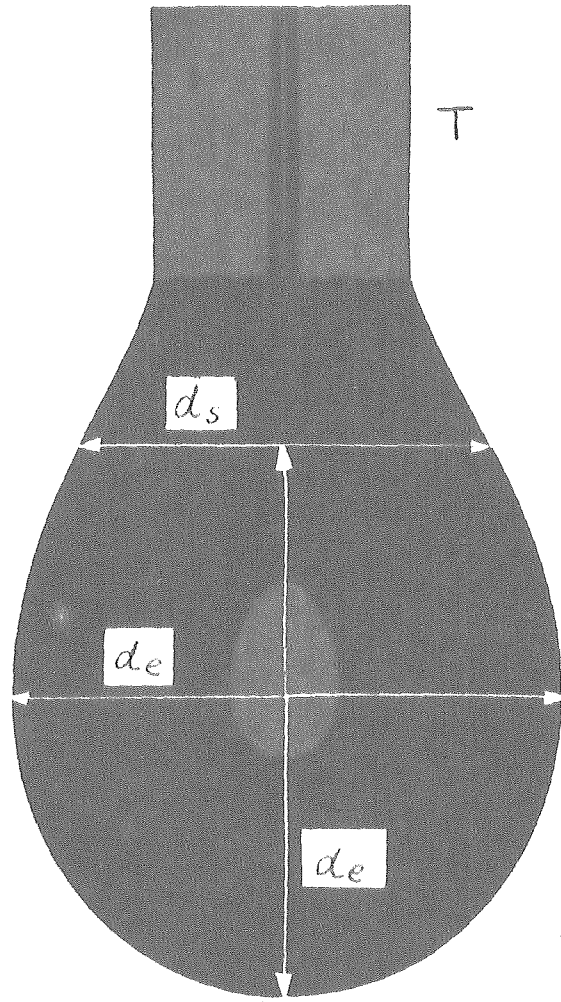
以上の議論によって本研究の目標が明らかになった。その目標に基づいて、所望の実験の方法は次のものであると考える。観測対象は、物質移動の速度と、物質移動中の界面張力²¹⁾である。界面張力の測定方法には種々存在するが、吊環法およびそれに類似する方法はいずれも界面に擾乱を与えるので使用不可能である。非破壊的方法であり、精度の高い測定方法が要求される。この要求を充す方法は、懸滴法である。この方法は密閉容器内でも行い得るので、本研究の目的に合致する。これに従って、物質移動の現象は、懸滴²²⁾より、または懸滴²³⁾への、気液、液々間のものに限られる。実験の詳細については、以下の各章でそれぞれ述べる。

§4 懸滴法²²⁾による界面張力測定.

ガラス製注射器の先端に作った懸滴の形は円錐のようになる。Tは注射器先端である。懸滴の赤道径を d_e 、滴の底から d_e 離れた部分の径を d_s (図参照) として、界面張力 γ は次式により計算される。

$$\gamma = (p_1 - p_2) g d_e^2 \cdot \frac{1}{F} \quad (1-44)$$

p_1 は懸滴液の密度、 p_2 は雰囲気気体の密度、 g は重力の加速度である。Fは d_s/d_e により決まる形状係数であり、実験的に²²⁾、また理論的に²³⁾ 求められている。 d_e 、 d_s の測定誤差は、 γ の精度を大きく左右する。従って d_s 、 d_e の精密な測定を必要とする。本研究では写真測定を採用した。 d_e の値は注射器先端Tを基準として求める。 g は東京における値 979.8 cm/sec^2 を用いる。



第7図. 懸滴の形.

第 II 章

蒸発中の水表面温度²⁶⁾

ならびに蒸発速度におよぼす界面活性剤の影響²⁷⁾

§ 1. はじめに.

異相間物質移動の速度を取扱う場合、界面の温度の評価が問題となる。今最も極端な温度変化の期待される純粋液体の蒸発について考える。すなわち、液相分子は蒸発熱を奪い、気相分子となる。蒸発は表面から起るのであるから、液表面の熱が奪われ、表面温度は低下するであろう。蒸発速度は、液表面の温度に依ると思われるから、蒸発速度を取扱う場合に、蒸発中の液表面温度を知ることがある。

表面温度を決定しようとする試みは多くある。液中にサーミスタを没入し、出来る限り表面に近づけて蒸発中の温度を計る方法²⁷⁾、蒸発中の液表面からの赤外線放射の測定から温度を求める方法²⁸⁾が提案されている。しかし、これらの方法は、表面温度ばかりでなく、液本体の温度まで計りこんでしまう恐れがある。ここで問題とする表面温度は、一分子程度の厚さの層の温度である。

ところで、水工学²⁹⁾の(1-16)式(8頁)から解る通り、純粋液体の表面張力は温度のみの関数である。表面張力が表面の状態を表わす量であり、従って表面の温度によって決まると見られる。これを逆用し、蒸発中に求めた表面張力から対応する温度として、表面温度を決定することが出来る。この方法は、Alty²⁹⁾により、適応係数、凝縮係数を求める実験のなかで用いられている。しかし、液本体の温度との比較、気相の流れの影響など、工学的な面からの検討は行われていない。そこで本章では、蒸発中の液本体の温度、気相流速の変化に伴う蒸発速度の変化を調べるのと同時に、蒸発中に表面張力を測定し、表面温度についての議論を行う。

一般に表面張力の温度変化は大きくない。³⁰⁾本章に示す実験では、表面張力の温度変化が出来るだけ大きく、しかも適当な蒸発速度が得られる液体として水をとらねる。

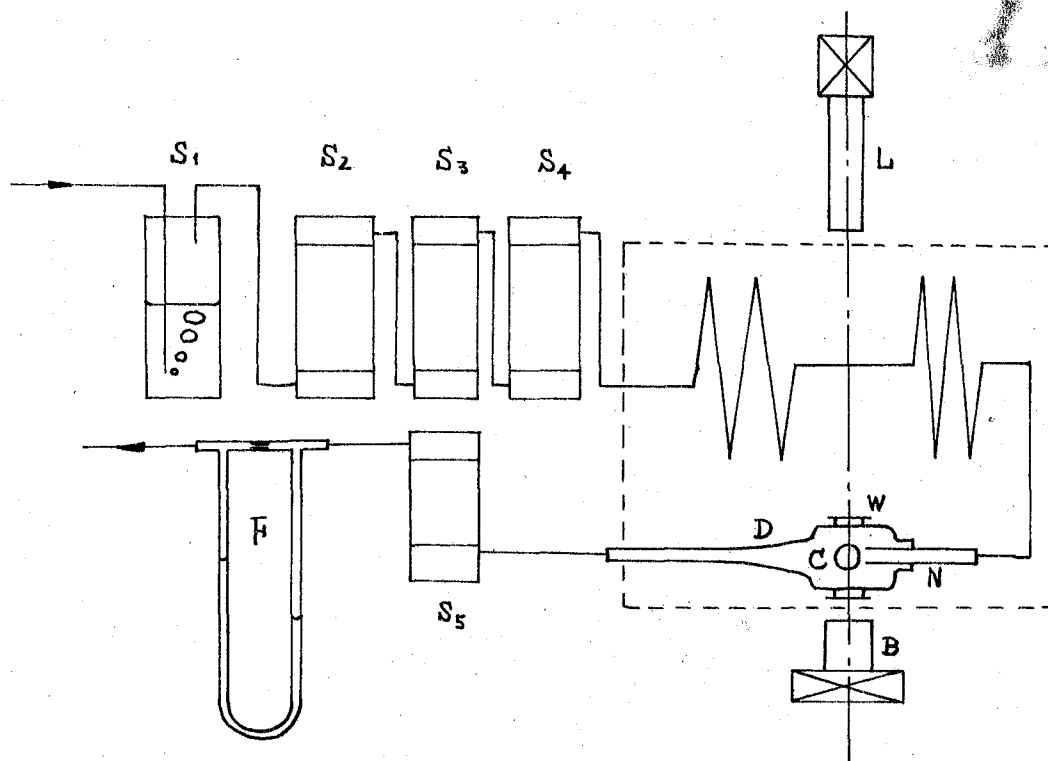
実験の方法は、乾燥空気流中に、水を懸滴として吊し、体積の時間的变化から蒸発速度を求めること、蒸発中に滴内温度と熱電対を用いて測定すること、蒸発中の表面張力を測定することの三つからなる。

液表面への単分子膜の存在により蒸発速度は低下することが知られている。³¹⁾界面活性剤が表面に吸着することから、界面活性剤の蒸発速度におよぼす影響³²⁾が考えられる。本章では、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS)を用い、SDS水溶液からの水の蒸発におけるSDSの挙動を、蒸発中に求めた表面張力を予懸りとして明らかにする。

§2. 実験装置と実験方法.

2-1. 実験装置.

用いた実験装置を第8図, 第9図に示す.

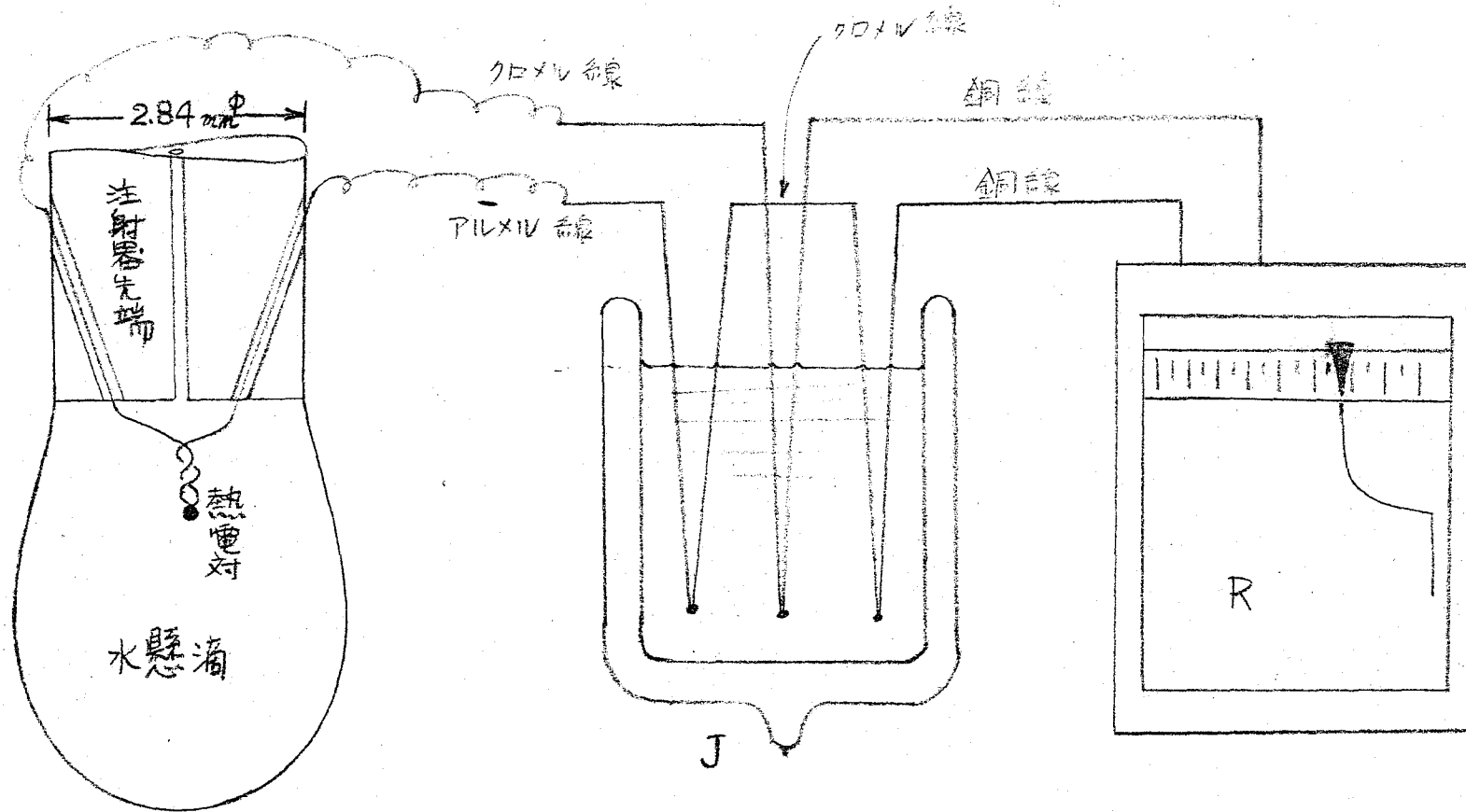


第8図. 実験装置

特殊なガラス製先端を有する注射器に水を入れ, ガラス製の蒸発セルD(詳細は第IV章第29図(51頁)に示す)の穴Cに取付ける。注射器より水を押し出し, 懸滴を作る。空気はクロム酸混液 S_1 を通して洗滌し, 苛性ソーダ S_2 で脱酸し, シリカゲル S_3 , 活性炭 S_4 を通して乾燥し, 恒温槽内(第8図の実験装置の囲まれた部分)に導く。充分熱交換した後, ノズルNより懸滴に吹付ける。ノズルの径は 6.90 mm^ϕ である。セルを出た空気は塩化カルシウムで乾燥(S_5)し, フローメータFで流量を計る。懸滴は, 光学ガラスをはり付けた窓Wから平行光源Lにより照らされ, カメラBでシルエットが撮影される。注射器の先端に, 第9図に示す如く斜め穴をあけ, $1/10\text{ mm}^\phi$ のピルニール-クロメル熱電対をエポキシ樹脂により固定する。熱電対の出力は冷接点J(氷水)を経て, 自記記録計Rに送られている。注射器先端の外径は 0.284 cm^ϕ である。

2-2. 試料.

水は三回蒸留水を用いた。表面張力は文献値³²⁾とよく一致した。ドデシル硫酸ソーダ(SDS)は, 市販品を, 長時間エタノール抽出し, さらにエタノールから再結晶したものをを用いた。



第 9 圖 滴内部温度測定系統圖

2-3. 実験方法.

セルに乾燥空気を一定流速で流しておく。注射器から、空気流と温度平衡にある水を吊し、時間的にカメラで滴を撮影する。熱電対の出力は自記記録計に記録されている。表面張力は、懸滴法を用いて写真測定により求めた。滴の写真から滴体積を求め、その時間的変化から蒸発速度を求めた。界面活性剤水溶液の蒸発実験も全く同じ手続きによる。

§3. 表面温度測定の結果と考察.

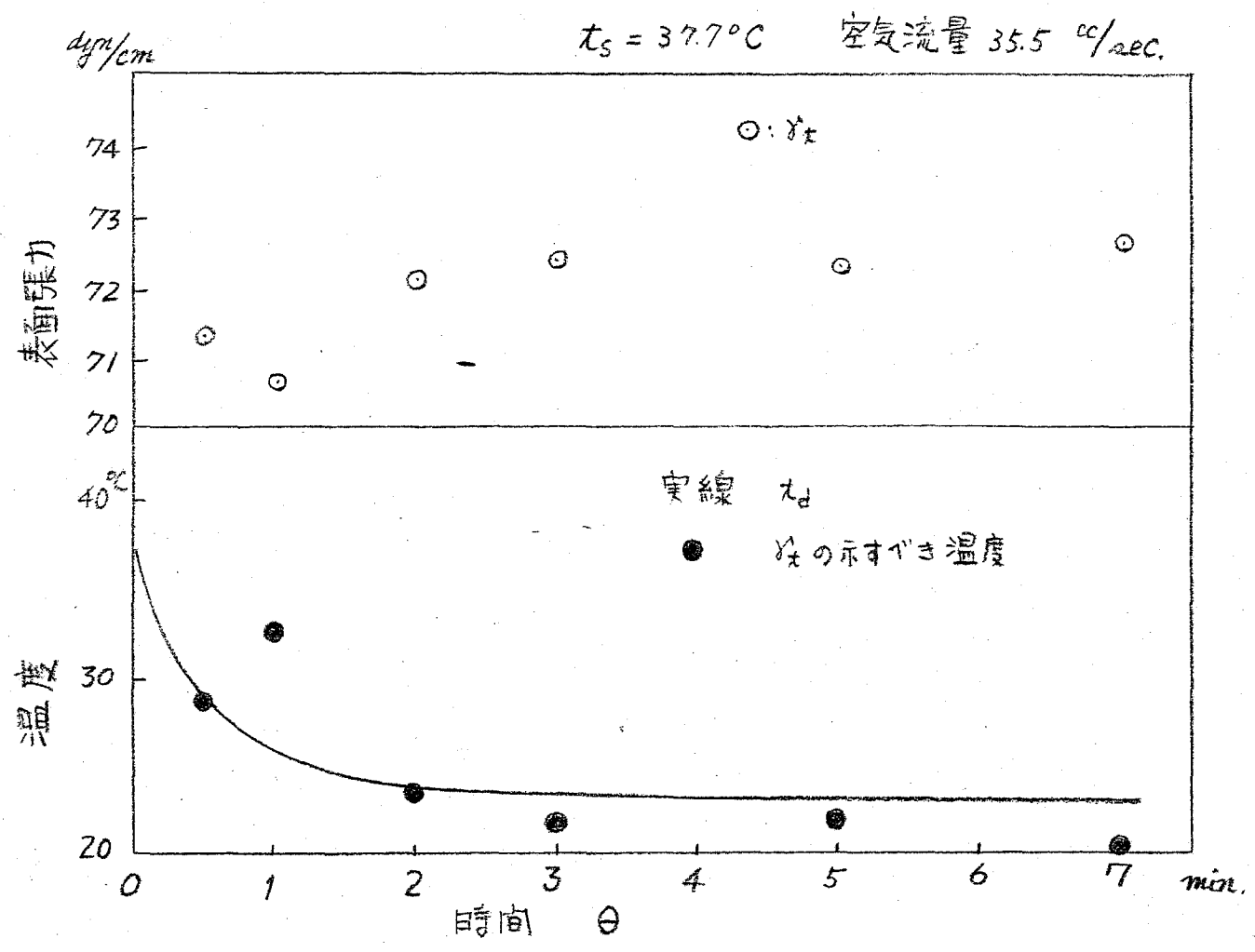
図10, 図11に、空気流温度 (t_b) = 37.7°C, 空気流量 35.5 cc/sec で行った実験結果を示す。滴内部温度 t_d は滴生成と同時に指数函数的に低下し、やがて一定値 t_d^0 に達する。蒸発により奪われる熱量と、滴内温度低下により生じた周囲との温度差を推進力とする滴への流入熱量とが平衡した時の温度を t_d^0 が示すものである。蒸発中の表面張力 γ の変化も図10上部に○印で示す。表面張力と温度との平衡点³²⁾を用い、 t_d の示すべき温度を求め、時間に対し裏綴したものを、図10下部に●印で示してある。実験で示した懸滴内部の温度と表面温度は、実験誤差内で一致していると思われる。おなわち蒸発中の表面温度は滴内温度の著しい低下にも拘らず滴内温度に等しい。この結論は、他の空気流量, 空気流温度についても変わらない。図11は図10と同じ滴についての体積の経時変化を示す。初期よりほぼ直線的に体積減少が起っている。蒸発速度 N を、単位時間単位面積当りの蒸発量 (q) とすると、

$$N = -\frac{1}{A} \frac{d(V\rho)}{d\theta}, \quad \theta: \text{時間} \quad (2-1)$$

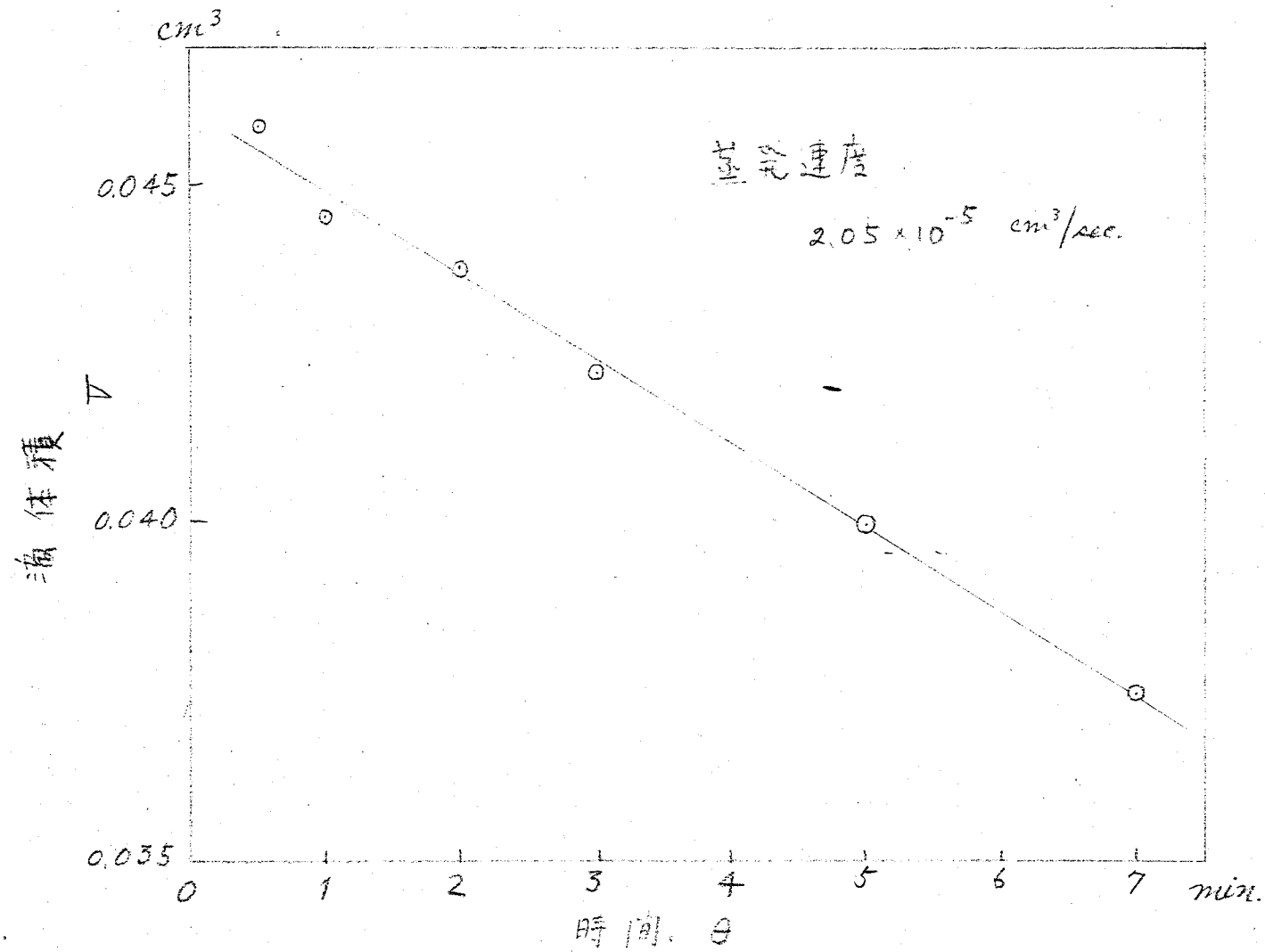
但し、 A は滴表面積、 ρ は水の密度、 V は滴体積である。水の密度は温度により変化するが、その程度は小さい。 ρ を定数として (2-1) 式は

$$N = -\frac{\rho}{A} \frac{dV}{d\theta} \equiv \frac{\rho V}{A} \quad (2-2)$$

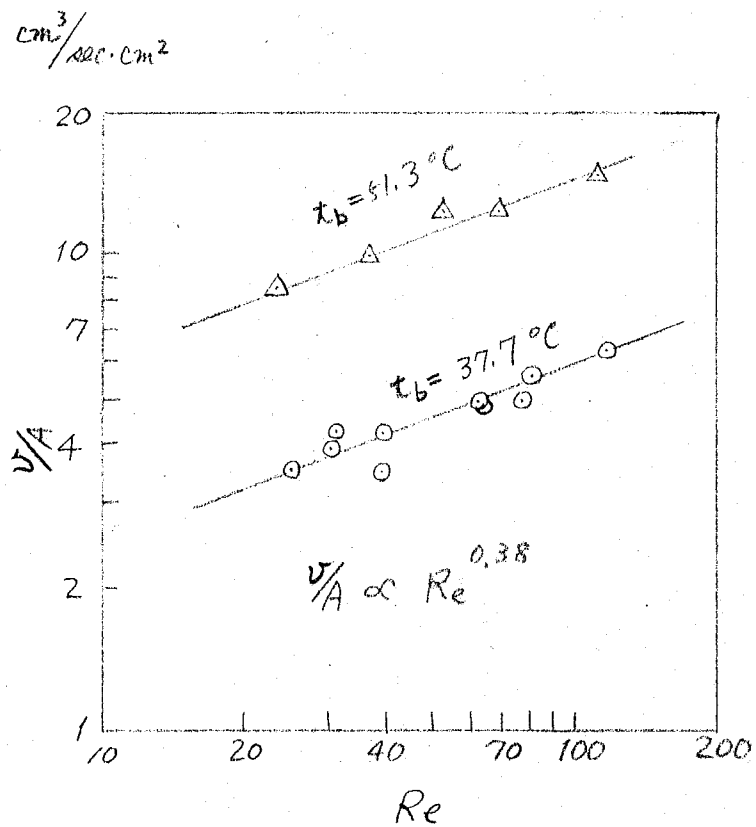
となり、蒸発速度は、滴体積変化速度 $\frac{dV}{d\theta}$ おなわち図11の勾配 $-V$ を用いて表わすことが出来る。図11より勾配一定、おなわち蒸発速度一定が得られる。以後蒸発速度として $\frac{V}{A}$ を用いる。 $\frac{V}{A}$ は空気流量によって変化する。 $\frac{V}{A}$ を空気流量に対し裏綴すると図12も得る。但し、空気流量をレイノルズ数 Re で表わした。レイノルズ数は、空気流速を \bar{u} (cm/sec), 空気の動粘度を ν (cm²/sec, stokes), 滴の赤道径を d_e (cm) として、 $Re = \frac{d_e \bar{u}}{\nu}$ により計算する。 \bar{u} は空気流量 (cc/sec) を1スルの断面積 (cm²) で除したものを採った。蒸発速度は $Re^{0.38}$ に比例している。 Frössling によつて、球体からの純液体の蒸発について得ら



第 10 図 滴内部温度 および 表面張力の 蒸発 時間による変化



第 11 圖 蒸気中の滴体積変化 (10 回の場合)



第12図、面積当りの蒸発速度のレイリス数(Re)依存性。

れた蒸発速度とレイノルズ³³⁾数の関係と傾向が一致する。

以上より、次の結論を得る。空気流中の水懸滴からの水の蒸発について、既往の結果と矛盾しない結果が得られた。この場合において、蒸発中の表面温度は、滴内温度の著しい低下があるにも拘らず、滴内温度に等しい。

前にも述べたように、滴内温度が一定となる部分は、蒸発により奪われる熱量と、空気流と滴との温度差 $(t_b - t_a^\infty)$ により、滴へ流入する熱量とが動的平衡を保っている状況に対応している。蒸発熱を $L \text{ cal/gr}$ とすると、蒸発により奪われる熱量は

$$L \cdot N = P \left(\frac{V}{A} \right) \cdot L, \quad (2-3)$$

一方、雰囲気より滴への単位面積当りの熱流入速度 q は、熱伝達係数を h として、

$$q = h(t_b - t_a^\infty). \quad (2-4)$$

動的平衡成立時は、 $N \cdot L = q$ であるから

$$h = P \left(\frac{V}{A} \right) \cdot L / (t_b - t_a^\infty). \quad (2-5)$$

(2-5)式より h を算出し、レイノルズ³⁴⁾数 Re に対し図を得る。この結果は既往の結果と矛盾しない。本実験では、滴の大きさに比較して、注射器先端の太さが大きい為、先端から滴への熱流入が無視出来ないと考えられる。この点^{!!}不明確であるので、滴内温度に関する議論はこれ以上行わない。

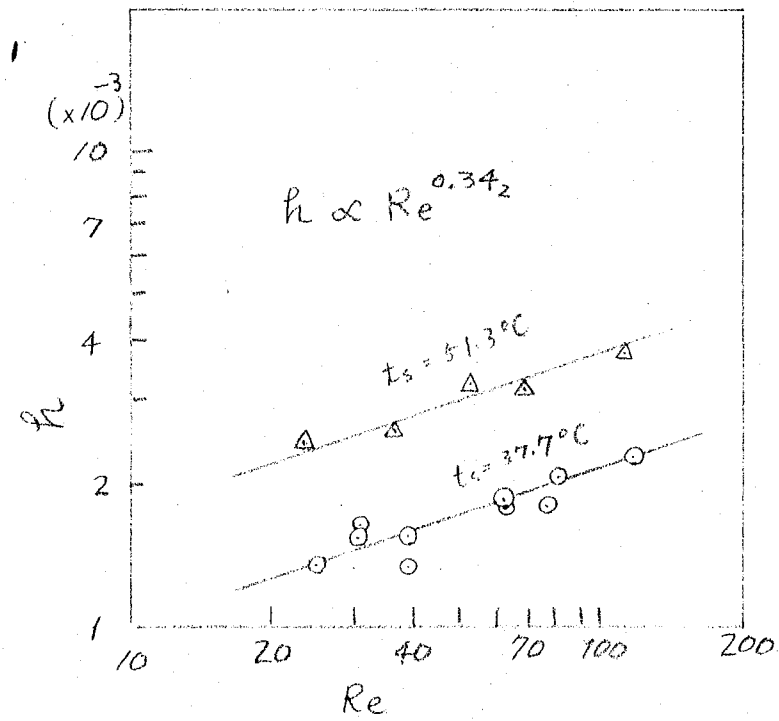
§4. 界面活性剤の影響についての結果と考察

蒸発水の代りに、一定濃度の「デシル硫酸ソーダ」(SDS)水溶液を懸滴として吊し、蒸発実験を行った。蒸発中の表面張力変化、滴内部温度変化も前と同様の方法で追跡した。

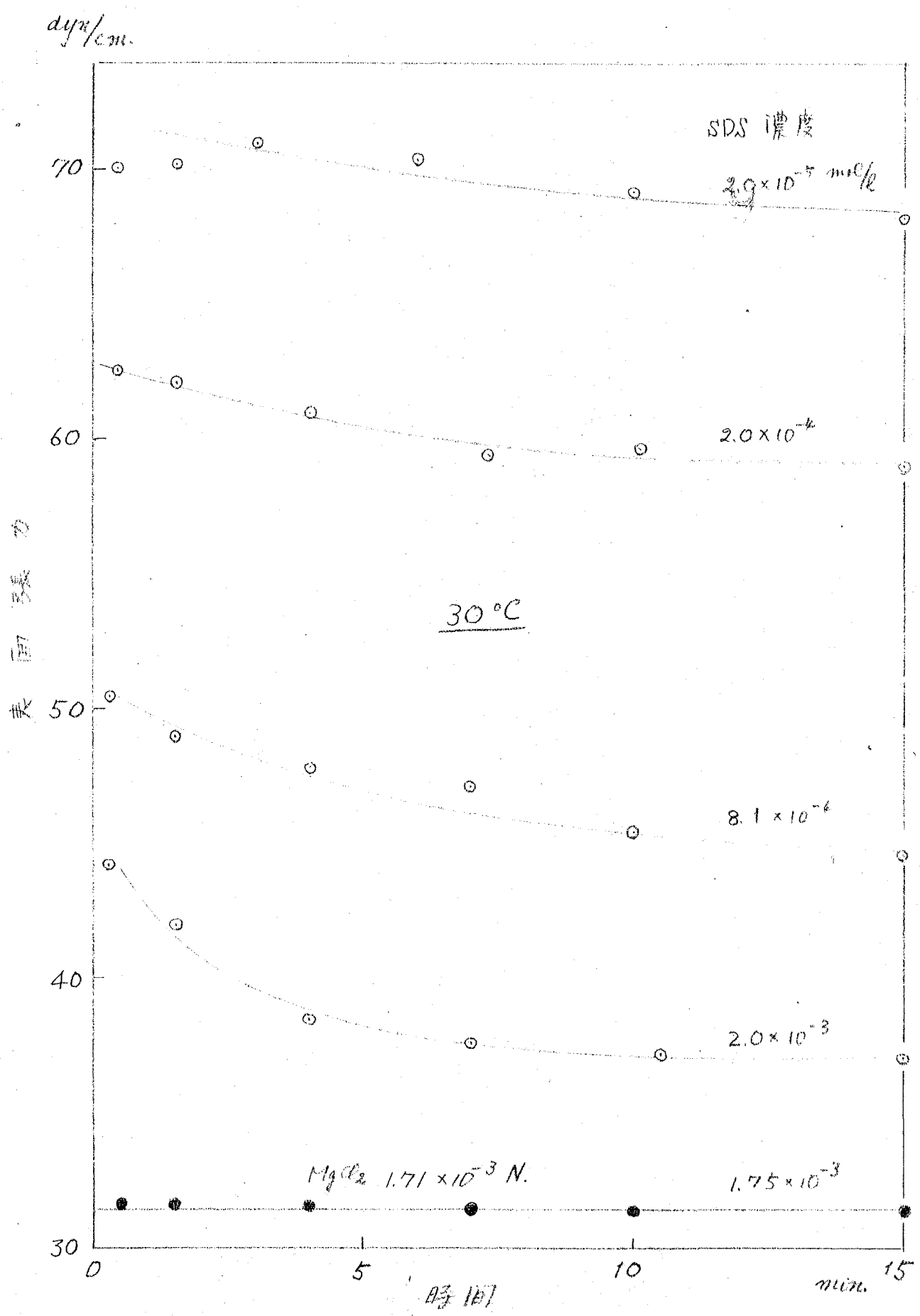
まず平衡状態で SDS 水溶液の表面張力を求めた結果を述べる。その空気流入口、流出口を閉じ、その中に SDS 水溶液を注入し、熱平衡に達した後、同じ濃度の SDS 水溶液を注射器より押し出して懸滴を作り、表面張力を測定した。懸滴生成後の経過時間と表面張力の関係を Fig. 14 に示す。各 SDS 濃度について、表面張力に経時変化が見られる。無機イオンの共存が平衡到達を促進することが知られている³⁵⁾。そこで塩化マグネシウムを SDS と同当量加えた溶液について表面張力を測定すると、Fig. 14 ●印で示す結果が得られた。15分間経時変化は殆くない。この表面張力値を平衡値とした。以後に述べる SDS 水溶液には、SDS とほぼ同当量の塩化マグネシウムを添加してある。

Fig. 15 に、表面張力と SDS 濃度の関係を示す。この関係は Gibbs の吸着

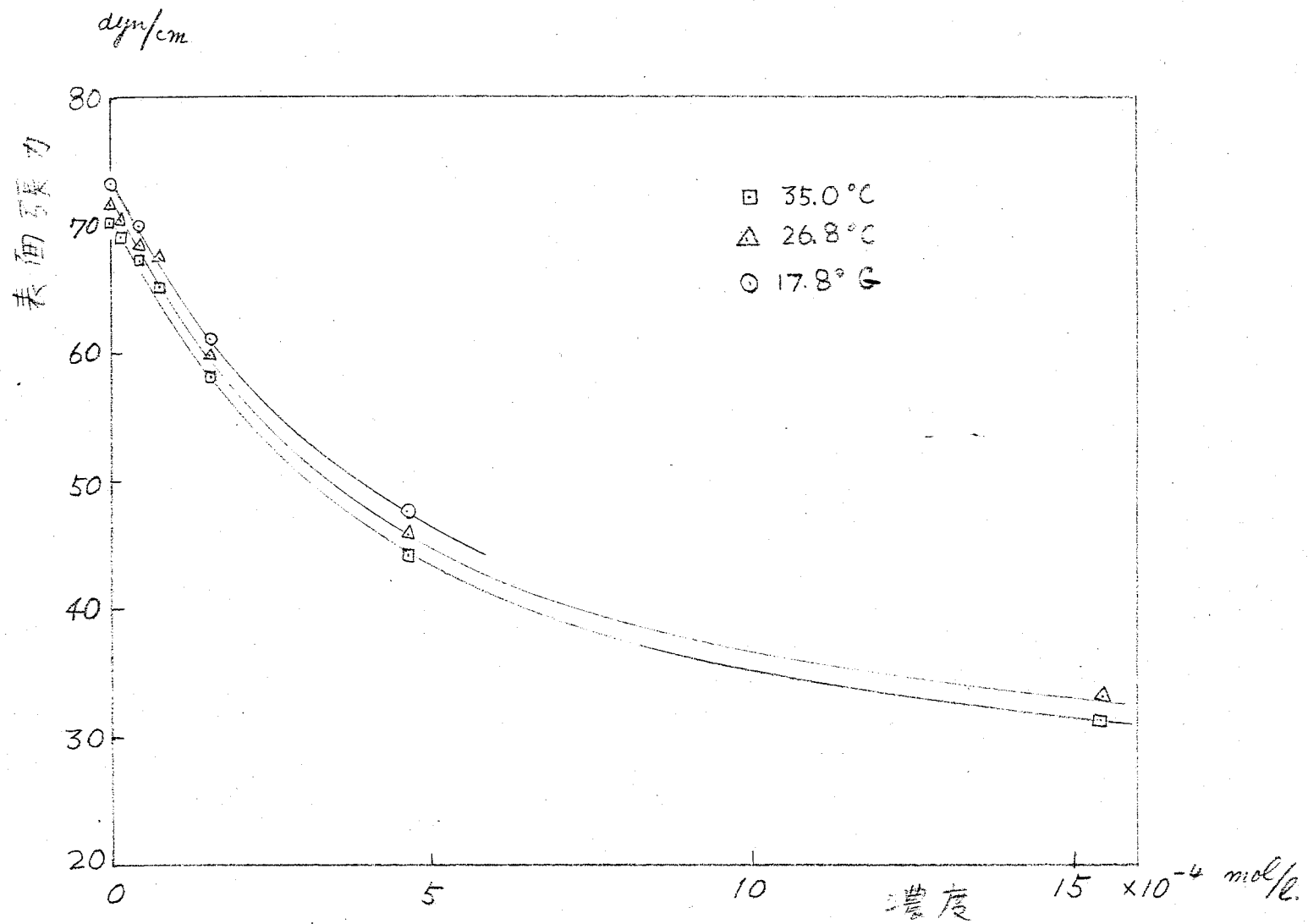
cal/cm²·deg·sec



第13圖 熱伝達係数 h の Re 依存性.



第 14 圖。 SDS 水溶液の表面張力の時間変化



第 15 圖 SDS 水溶液の表面張力

式を適用し、求めた表面のSDS吸着量 Γ のSDS濃度に対する関係をFig. 16に示す。SDS濃度の高いところで Γ が傾化する傾向を示すが、理由は不明である。SDS濃度-表面張力平衡関係(Fig. 15)が不完全であったのかも知れない。Fig. 16の真線より表面吸着量から、SDS一分子当りの表面占有面積を求めると $36.3 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ となる。脂肪酸の分子断面積は 25 \AA^2 であるから、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 基で約 30 \AA^2 である。表面はSDSでかなり満員であると考えられる。

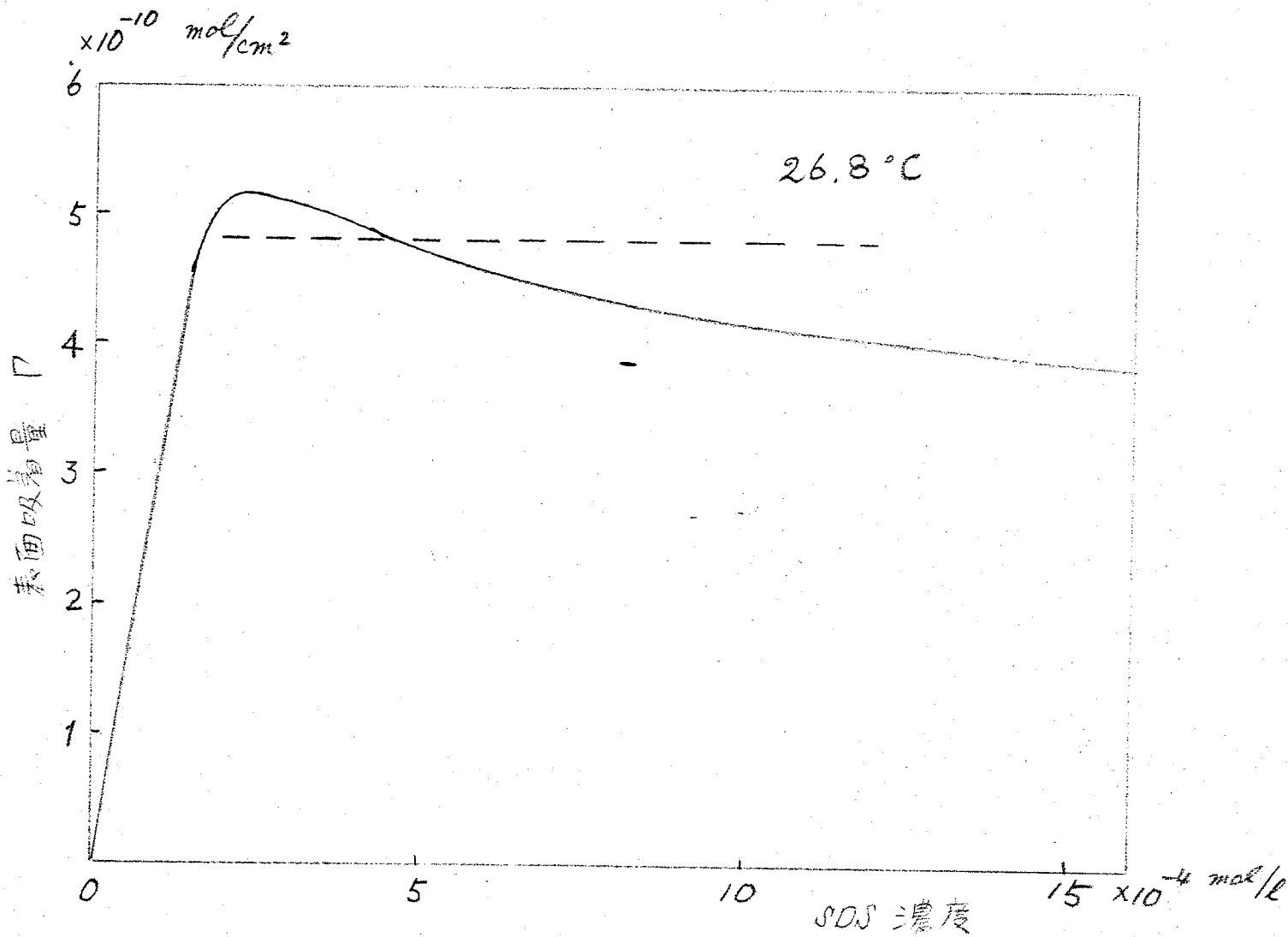
Fig. 16を Γ と表面張力 γ の関係に書き直しておく。(Fig. 17)

蒸発実験の結果の例をFig. 18およびFig. 19に示す。空気流温度 T_a は 35.5°C である。他の条件は図中に示した。蒸発による滴体積 V の変化(○印)、滴内部温度 T_d の変化(実線)の様子は純水の場合と同様である。表面張力 γ_{ob} の変化は、 ΔP でもお通り、純水の場合と異なる。今、表面温度は滴内部温度に等しいと仮定する(前節の結果の引用)。又、滴体積変化曲線を時間 $\theta=0$ に外挿した値を $\theta=0$ に対する滴体積 V_0 とする。SDS濃度は、滴の水蒸発により濃縮されて行く。時間 θ におけるSDS濃度 C_θ は、SDS初濃度を C_0 として、次式により計算される。

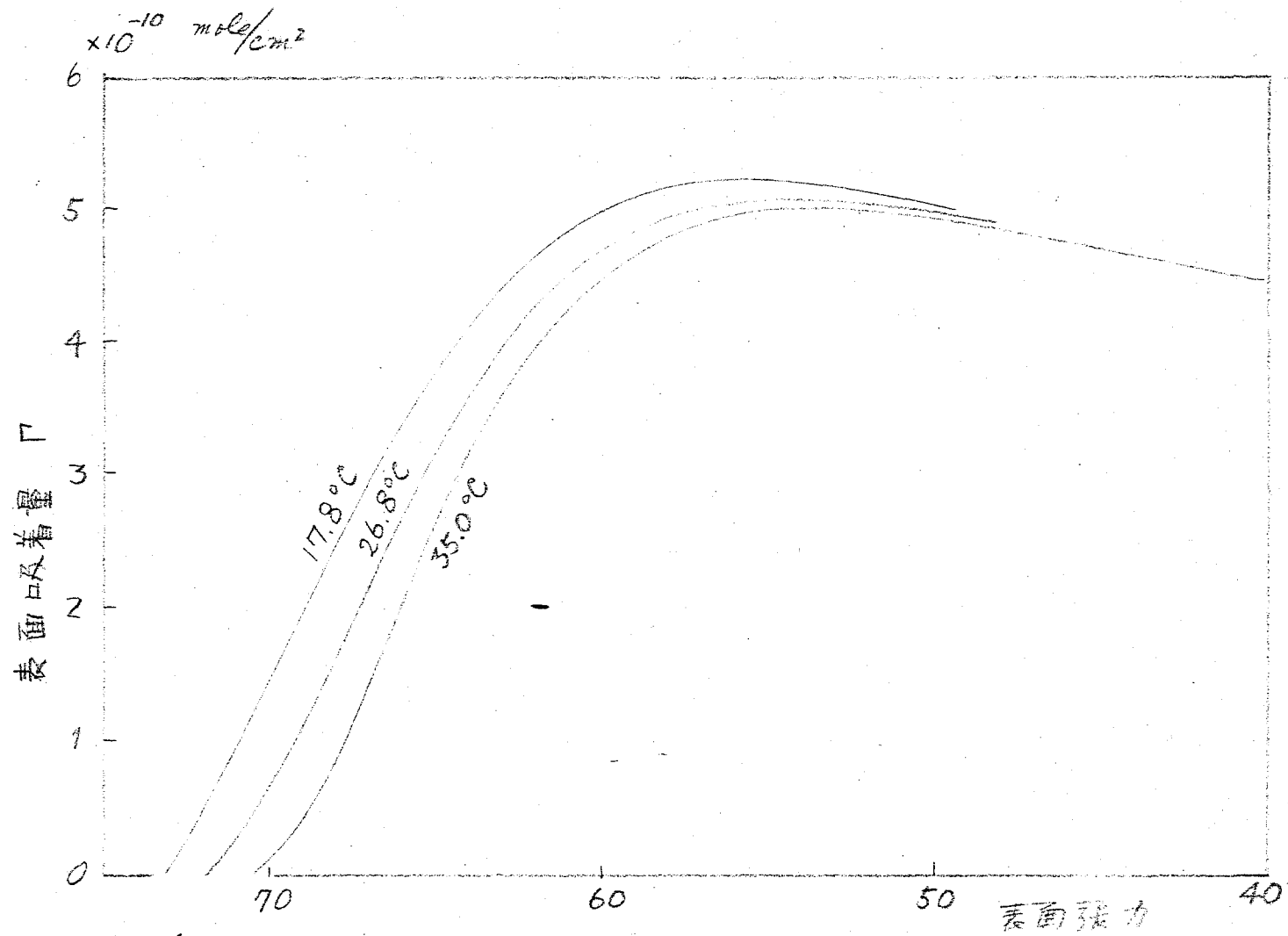
$$C_\theta = C_0 \cdot \frac{V_0}{V} \quad (2-6)$$

各時刻で滴のSDS濃度および(表面の)温度が判る。これらから表面張力を $\gamma_{calc.}$ と書く。Fig. 18, 19に、破線で $\gamma_{calc.}$ を示した。 γ_{ob} , $\gamma_{calc.}$ に対応するSDS表面吸着量を、Fig. 17を用いて求め、Fig. 18, 19に真線したものをそれぞれ Γ_{ob} , $\Gamma_{calc.}$ とし、 ΔP および $-\Delta P$ 破線を示した。 Γ_{ob} は $\Gamma_{calc.}$ より大きい。すなわち、蒸発に伴うSDS濃縮の表面吸着量増加以上に、表面のSDS吸着量が増加している。水の蒸発に伴いSDS分子は表面にとり残され、その為には表面にSDSの基質が起ると結論される。

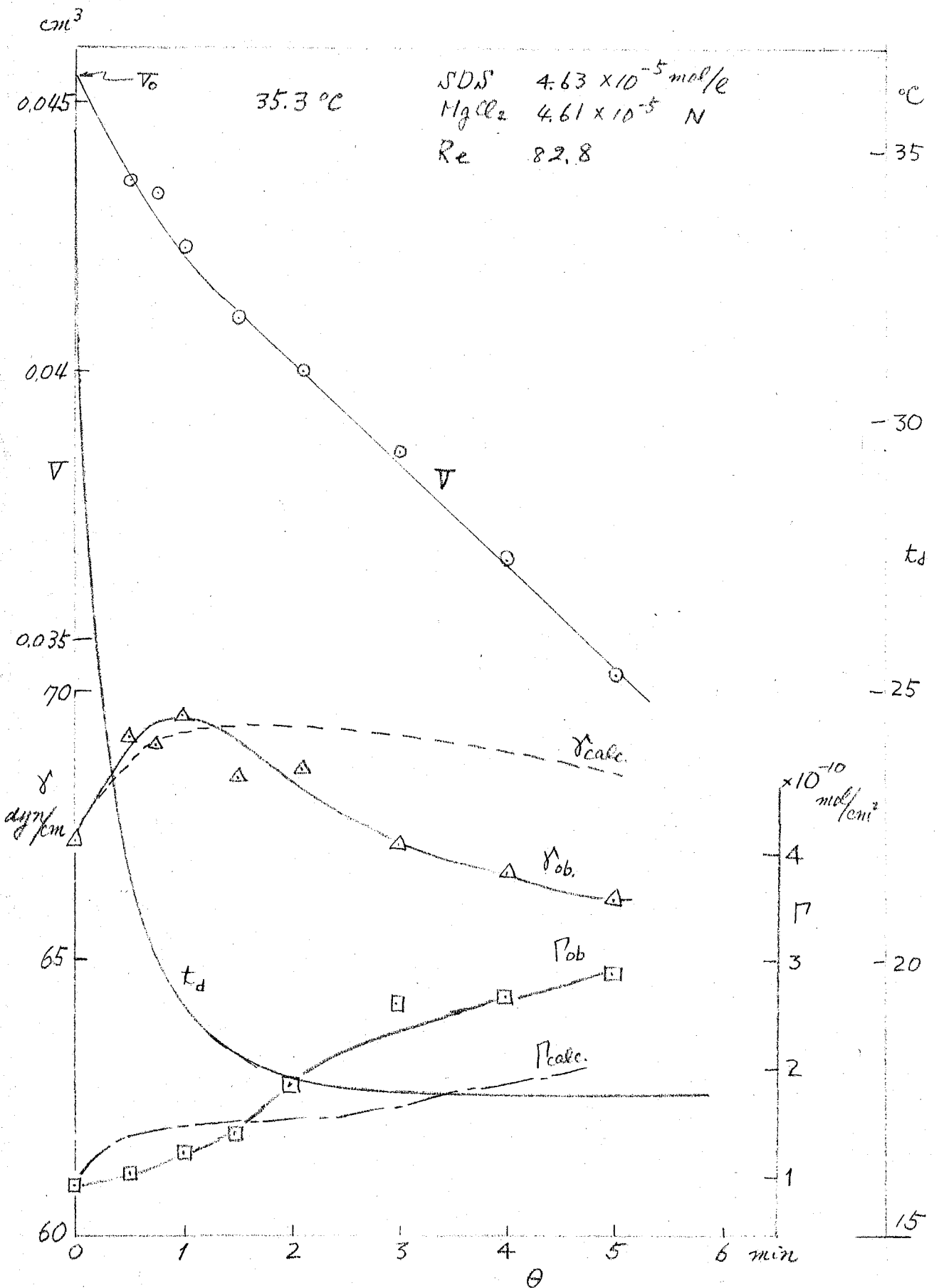
蒸発速度を滴体積の時間変化より求める。Fig. 18 Fig. 19から滴体積の時間的变化は初期に、後期と比べ僅かに大きい。滴内温度 T_d と対応させてみると、 T_d はほぼ一定となった所で、滴体積変化速度も一定となっている。すなわち、定常的に蒸発が起っている。この定常部分について、蒸発速度 $\frac{1}{A} \frac{dV}{dt}$ を求めレイルス数 $Re = v \cdot r$ とFig. 20を得る。SDS各濃度について、同じ相関をもっている。しかもSDS濃度零(純水)の場合の蒸発速度と一致している。単分子膜が蒸発速度を低下させる理由は、表面に存在する単分子膜構成分子による蒸発面積の被覆により、有効蒸発面積が減少する者と説明されている。 $-\text{CH}_2-$ 連鎖の断面積を 20 \AA^2 とすると、SDSが飽和吸着しているとして、 $(20/36.3) \times 100 = 55\%$ 蒸発表面を覆っていることになる。表面からの水蒸発速度は55%減少しなければならぬ。然るに実験事実、SDSが表面に飽和吸着している



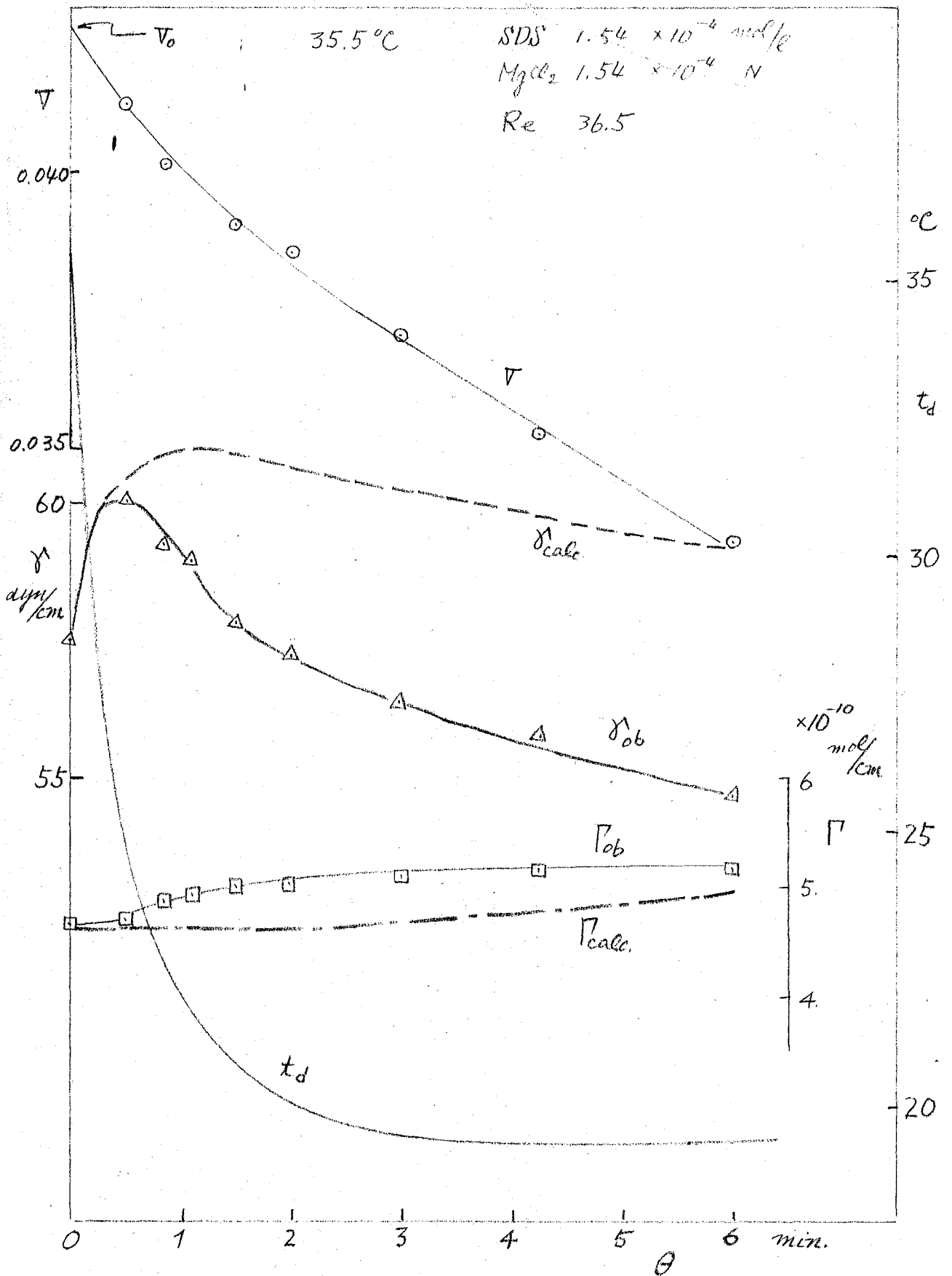
第16圖 SDS-水系吸着等温線



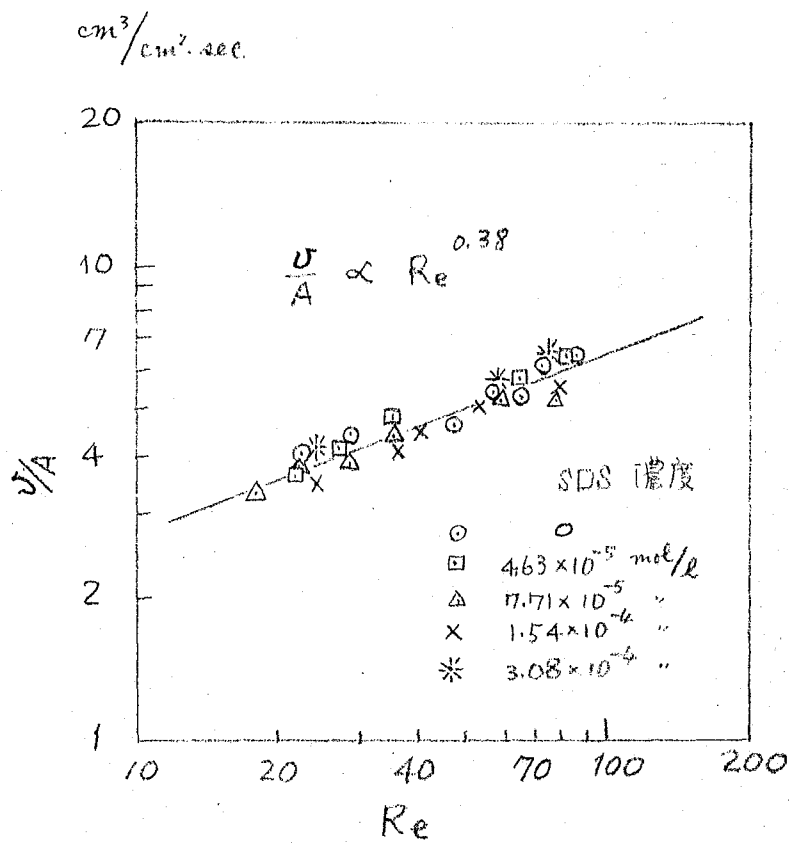
第17回 SDS水溶液の Γ - σ 図録



第18圖 蒸發實驗結果



第19圖 蒸氣實驗結果



第 20 図 蒸発速度の Re 依存性

1)と思われるSDS濃度の水溶液からの水蒸発速度は純水の蒸発速度と同程度である。以上から、蒸発速度は、空気相内の水分子の拡散により律せられていると推論される。この推論は、蒸発速度が空気流量に依存する事実により支持される。

分子運動論より蒸発速度は次のHertz-Knudsen式で与えられる。

$$\alpha \cdot \frac{P N_A}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (2-7)$$

但し、 P は蒸発物質の分圧、 N_A はアボガドロ数、 M は分子量、 R は気体定数、 T は絶対温度、 α は蒸発係数である。SDS水溶液からの蒸発において、最も蒸発速度の速い例は、

$$t_0^{\circ} = 17.6^{\circ}\text{C}, \quad U/A = 6.684 \times 10^{-5} \text{ cc/sec}\cdot\text{cm}^2, \quad \text{SDS} = 3.084 \times 10^{-4} \text{ mole/l.}$$

t_0° に対する水の蒸気圧は 15.1 mmHg 。SDSは表面に飽和吸着しているとみられる。表面有効度は 0.45 ($100-55\%$)、 $\alpha = 0.036$ ³⁶⁾ である。

$$p = 15.1 \text{ mmHg} = 1333 \times 15.1 \text{ dyn/cm}^2$$

$$N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ molecules/mole.}$$

$$M = 18 \text{ g/mole}$$

$$R = 8.314 \times 10^7 \text{ erg/}^{\circ}\text{K}\cdot\text{mole.}$$

$$T = 273.2 + 17.6 = 290.8^{\circ}\text{K.}$$

$$\alpha = 0.036$$

(2-7)式に表面有効度を乗じた値として蒸発速度は、

$$11.9 \times 10^{19} \text{ molecules/cm}^2\cdot\text{sec.}$$

U/A を同じ単位に換算すると

$$4.0 \times 10^{19} \text{ molecules/cm}^2\cdot\text{sec}$$

となる。従って表面からの蒸発律速はならなかった若くは界面活性剤の効果が現われなかったと考えられる。不溶性アルコールの単分子膜により、表面を十分に覆った場合には、蒸発速度は著しい低下が見られる³¹⁾。本実験では、水溶性の界面活性剤を使用した若くは、表面を十分に覆うことが出来なかったと考えられる。

第三章

水溶液懸滴から空気流中への n -プロピルアルコールの放散^{38), 39)}

§ 1. はじめに

第I章§3で議論した実験方法に都合のよい物質移動力の例として、水蒸気で飽和した空気流中に吊した n -プロピルアルコール水溶液懸滴から n -プロピルアルコールが放散する場合をとりあげ、実験を行う。放散中に表面張力および懸滴濃度を測定する。放散速度は、懸滴濃度の時間的変化から求める事にある。

§ 2. 実験装置と実験方法

2-1. 実験装置

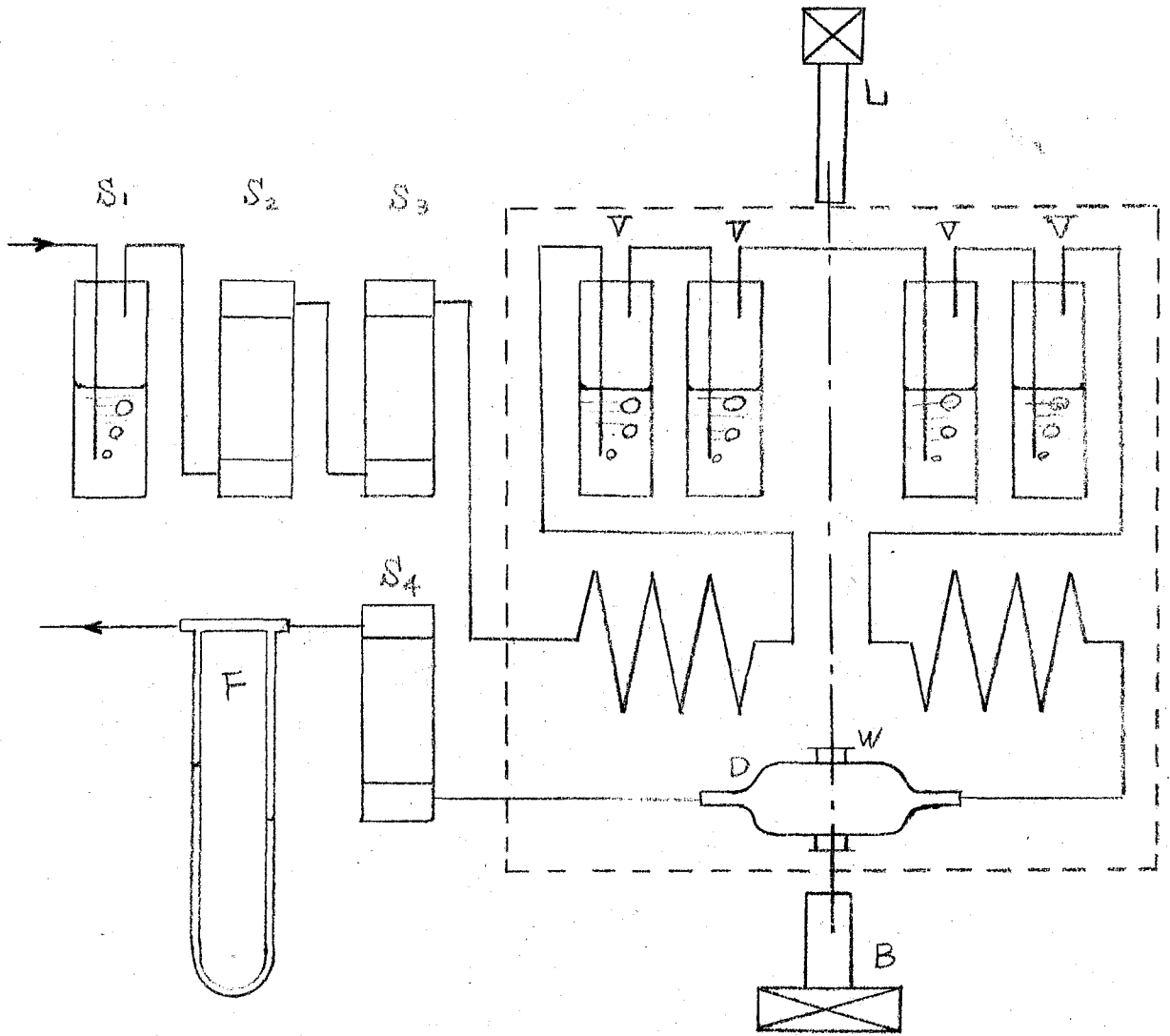
使用した実験装置を第21図および第22図に示す。Aはガラス製注射器で、先端を円筒形に仕上げたものである。先端の内径は約 0.05 mm^{ϕ} である。Dはガラス製のセルで、その窓 W, 温度計 T, ドレイン H がついている。Gは懸滴を吸取するための注射器である。穴 C の栓にはセラムキャップを用いた。コンプレッサを出た空気は、洗滌瓶 S_1 を通り、可溶性ソーダ S_2 で脱酸され、シカゲルカラム S_3 を通り、飽和器 V を通り、水蒸気を飽和して、セルに導かれる。セルを出た空気は、塩化カルシウム乾式塔 S_4 を通過後、フローメータ F で流量が測定される。第21図の点線で囲んだ部分は空気恒温槽内に収めてある。Lは緑色の平行光源であり、Bは懸滴を撮影するためのカメラである。

2-2. 試薬

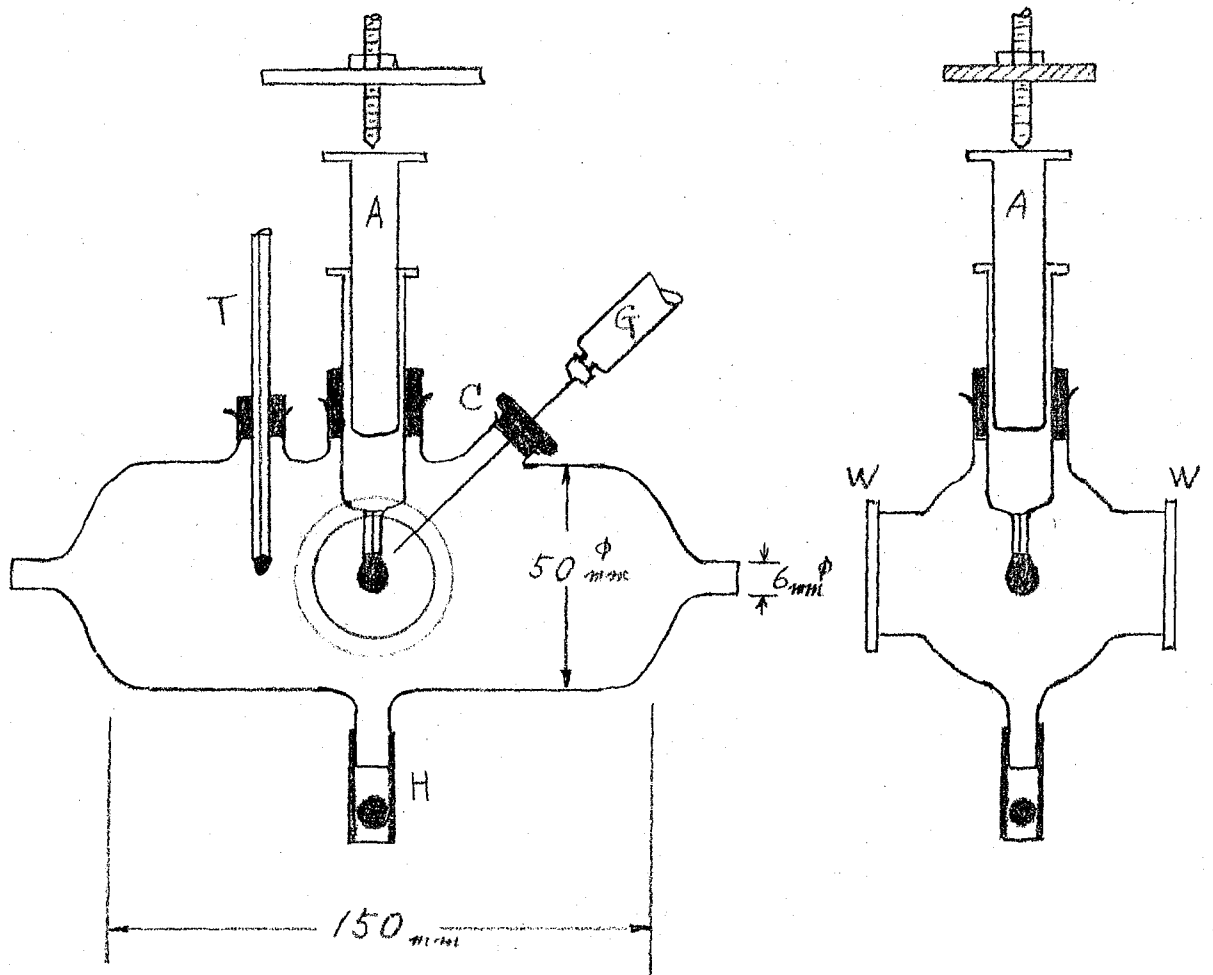
n -プロピルアルコールは、市販特級品を用いた。純度は、表面張力の測定およびガスクロマトグラフィによって、充分なものであることを確かめた。 n -プロピルアルコール水溶液は、この n -プロピルアルコールと、三回蒸留水（硬質ガラス製蒸留器を用いて、稀アルカリ性過マンガン酸カリ水溶液を蒸留し、得た水を稀硫酸を中性として再蒸留し、更に単蒸留したもの）とから調整した。三回蒸留水は表面張力測定値が文献値とよく一致したことから、汚染の混入がないと考えた。空気の純度および水蒸気による飽和の程度を調べる為に、空気流中に水滴を吊し、写真測定によって、体積、表面張力を求めた。15分以上経過後も、両者に変化が認められない事から、空気は水蒸気で充分飽和され、汚染がないと考えられる。

2-3. 実験方法

一定濃度の n -プロピルアルコール水溶液を注射器 A に入れる。水溶液を押し出し、空気流中に懸滴を作る。一定時刻後、別の注射器 G で懸滴を吸取り、懸滴液の



第21圖 實驗裝置



第22圖 放散世IV

屈折率もアッペの屈折計で測定する。これより求めた n -700 1-1-1 濃度を懸滴平均濃度 \bar{C}_{Lbt} とする。

2-4. 表面張力測定法

表面張力は、懸滴法を用い、写真測定より求めた(第I章 §4, 15頁)。 d_e の値は、注射器先端の径 ($3.09 \pm 0.01 \text{ mm}^\phi$) を基準として求める。懸滴液の密度 $\rho_l \equiv \rho_L$ の各 n -700 1-1-1 濃度 1 に対する値は、International Critical Tables⁽⁴⁰⁾ から引用した。雰囲気密度 $\rho_g \equiv \rho_g$ は、水蒸気飽和の空気を理想気体として算出した値を用いた。

§3. 実験結果と考察

3-1. 分散速度測定

典型的な結果を次23図に示す。図上部に示したものは、種々の時間に撮影した懸滴のシルエットである。図中の減少曲線上に○印で示したものが懸滴平均濃度 \bar{C}_{Lbt} である。増加曲線は各時間 t における表面張力 σ の変化を示す。裏に示された番号は、懸滴シルエットの番号と対応している。実験条件は、 n -700 1-1-1 初濃度 5.02 wt%, 温度 35.3°C , 空気流量 653 cc/min . である。次23図に示した実験において、懸滴体積は、 0.0337 cc から 0.0318 cc まで変化した。次24図から、 \bar{C}_{Lbt} の変化速度は \bar{C}_{Lbt} に一次であることが解る。すなわち

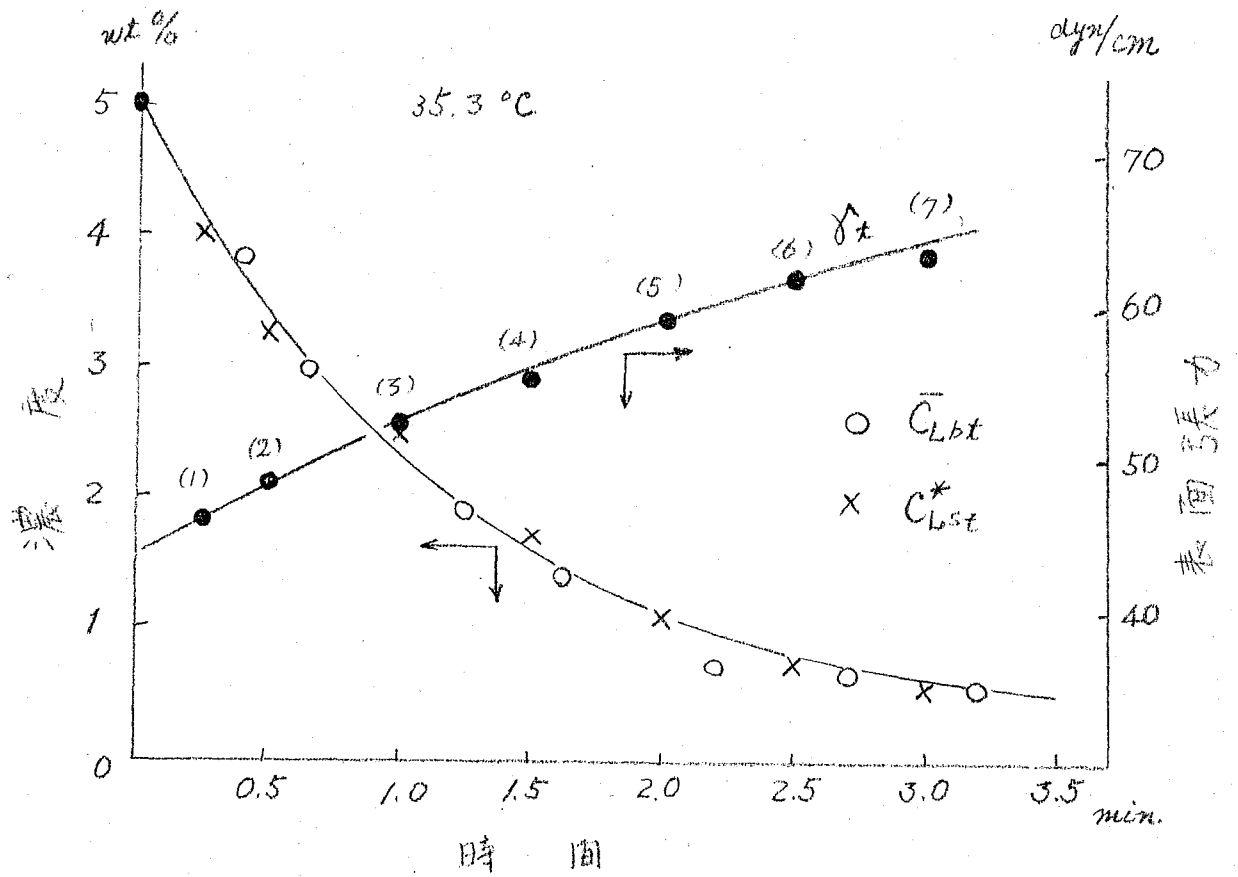
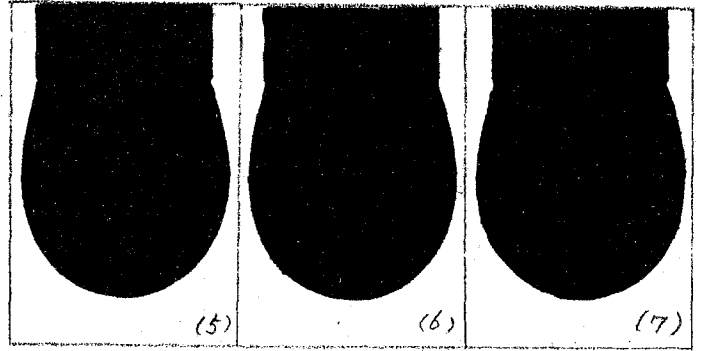
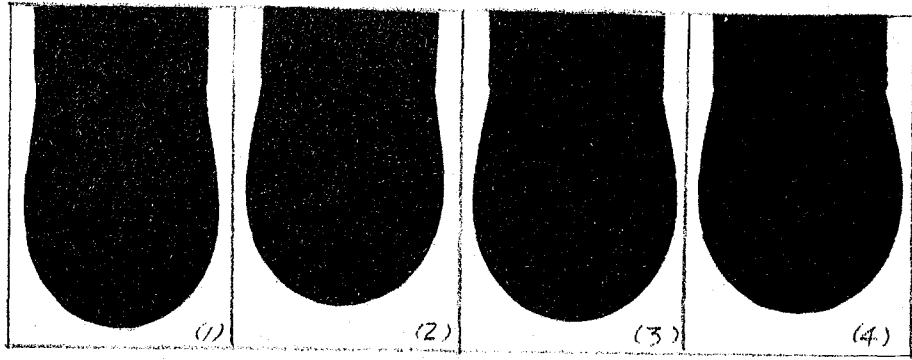
$$-\frac{d\bar{C}_{Lbt}}{dt} = k \bar{C}_{Lbt} \quad (3-1)$$

k は速度定数である。次24図の、直線の勾配が k である。

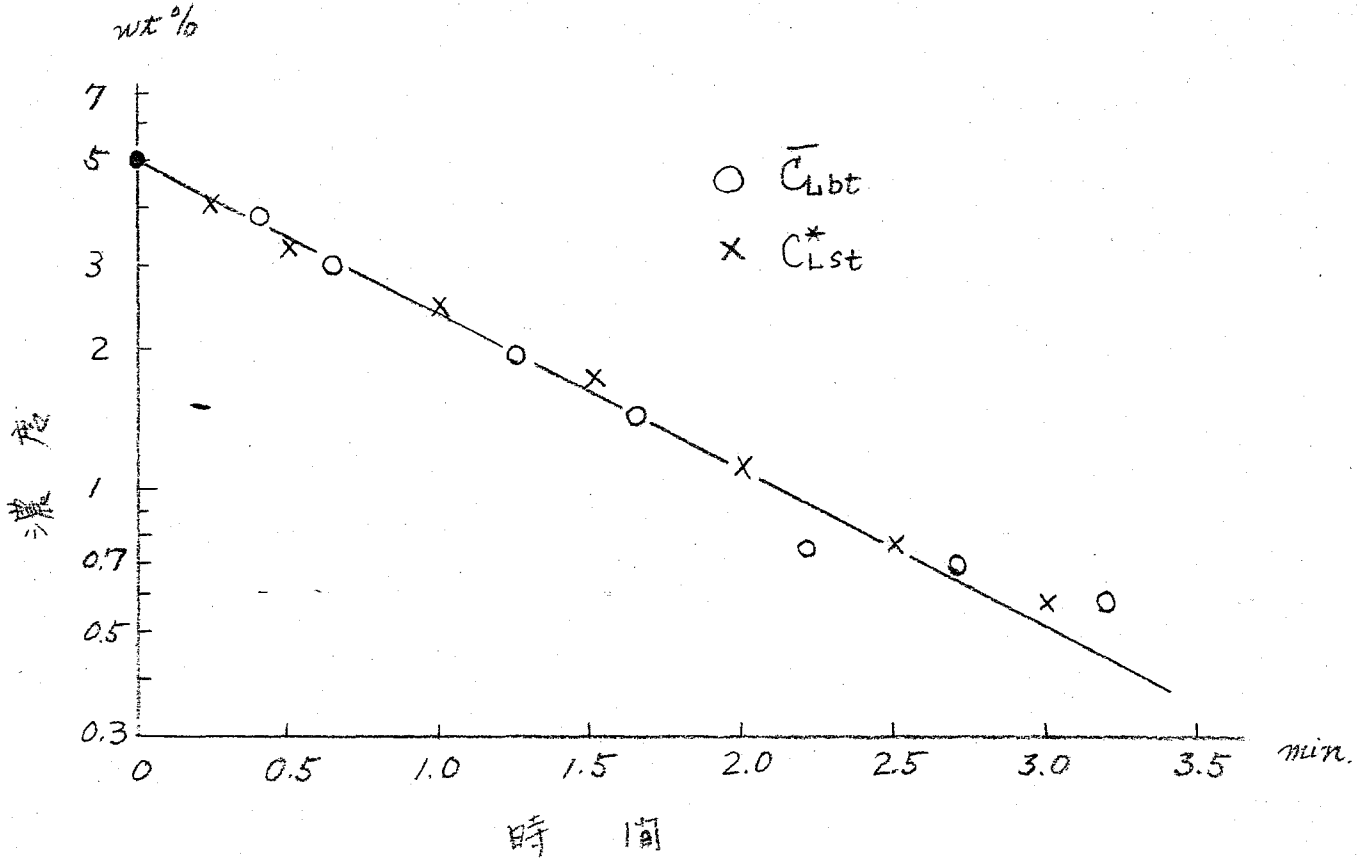
温度、 45.3°C , 35.3°C , 24.9°C , 空気流量 $300 \sim 900 \text{ cc/min}$. で行った分散実験結果も同様であった。 k は、空気流量および温度に依存する。セルの形から判断して、空気流はセル中心部を吹抜けていると思われる。滴付近の空気流速は、セル入口の空気流速 u_1 と仮定する。セル入口における空気流速 u を、空気流量をセル入口断面積(入口径 0.6 mm^ϕ) で除して求め、これと空気(乾燥)の動粘度 ν , 懸滴の赤道径 d_e とから、レイリス数 $Re \equiv d_e u / \nu$ を計算する。 Re と k の関係を次25図に示す。同図より

$$k = k_0 Re^{0.845} \quad (3-2)$$

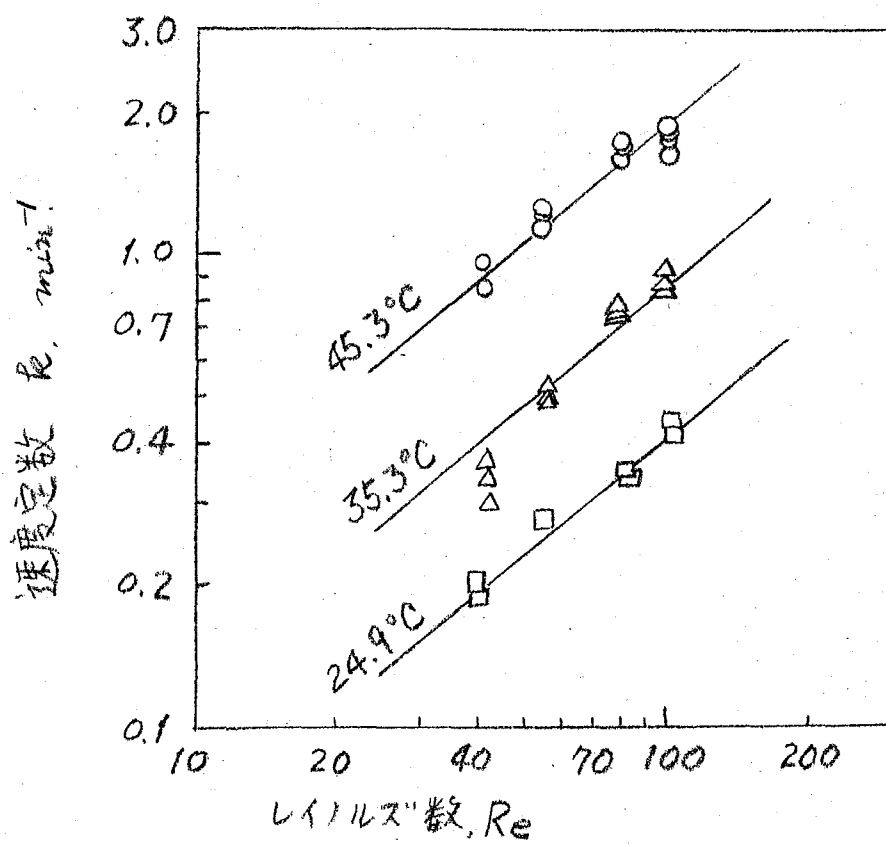
k_0 は定数である。



第23圖 單滴平均濃度および表面張力の時間的変化



第24圖 單滴平均濃度の時間的変化



第25図. 速度定数の Re 依存性

k_0 は温度に依存する。 k_0 のアレキサンダープロットから、放散過程の見かけの活性化エネルギー 13.5 kcal/mole が求まった。以上の結果を統合し、 n -702ハロール放散による懸滴平均濃度変化の速度式は次となる。

$$-\frac{d\bar{C}_{Lbt}}{dt} = k_0 e^{-13,500/RT} \cdot Re^{0.845} \cdot \bar{C}_{Lbt} \quad (3-3)$$

n -702ハロール放散に伴う懸滴体積変化がおよそ、濃度の変化 (5 wt% から 0.5 wt% まで) に対処していることから、(3-3)式は放散速度式に対処していると考えられる。さらに、 n -702ハロール水溶液 (5 wt% 以下) の水蒸気圧が、空気の飽和蒸気圧より僅かに低いために起る水蒸気の懸滴への吸収は無視出来ることが保証された。

懸滴の体積を V 、表面積を A 、 n -702ハロールの分子量を M と書く。 V_{PL} の濃度による変化は小さいので定数とすれば、放散速度 N ($\text{mole/cm}^2 \cdot \text{min}$) は、

$$N = -\frac{1}{100MA} \cdot \frac{d(V_{PL} \bar{C}_{Lbt})}{dt} \quad *)$$

$$= -\frac{V_{PL}}{100MA} \cdot \frac{d\bar{C}_{Lbt}}{dt}$$

*) 界面の蓄積 $\frac{dV}{dt}$ は量的に非常に小さく、ここでは無視した。

(3-3)式を使って、放散速度は次式と書ける。

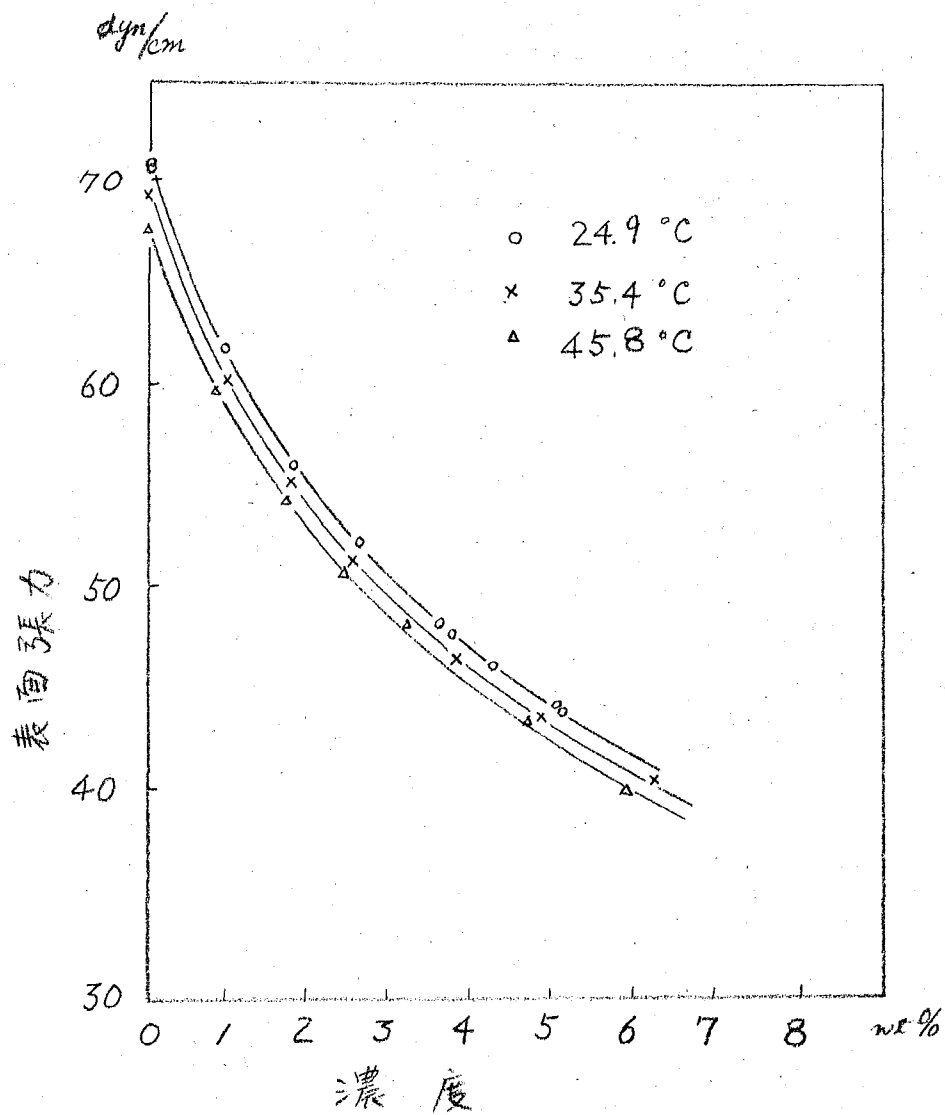
$$N = \frac{V_{PL} k_0}{100MA} e^{-13,500/RT} \cdot Re^{0.845} \cdot \bar{C}_{Lbt} \quad (3-4)$$

$$\left(\equiv \frac{V_{PL} k_0}{100MA} \bar{C}_{Lbt} \right)$$

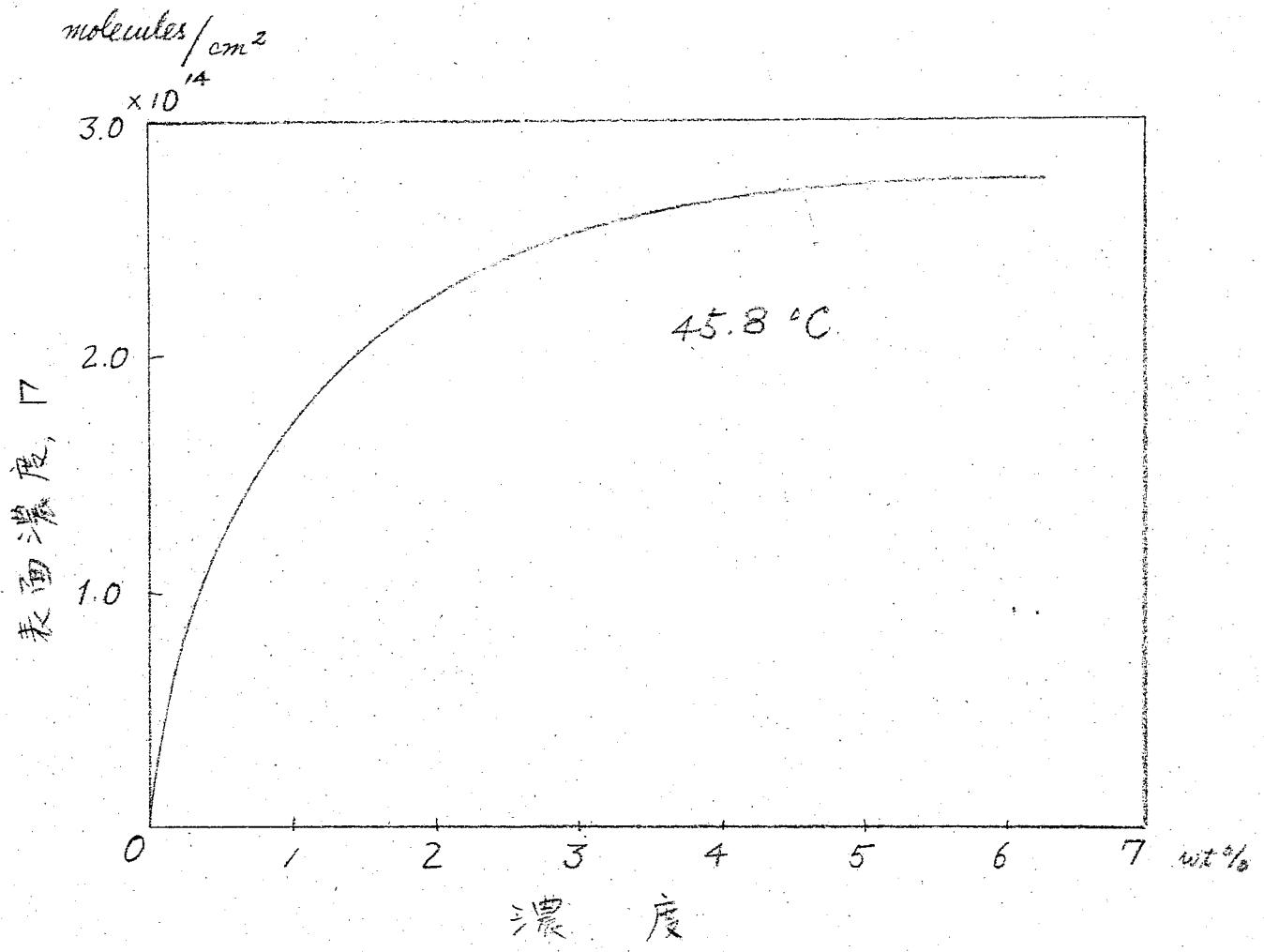
3-2. 表面張力測定.

まず平衡系で表面張力と n -702ハロール濃度との関係を探めた。セルの、空気の流入口と流出口を閉じ、セルの底に、注射器 A に入れた水溶液と同じ濃度の水溶液を数 cc 注入し、充分な時間の経過後、注射器 A から水溶液を押し出して懸滴を作り、懸滴法を用い、写真測定による、表面張力を求める。24.9°C, 35.4°C, 45.8°C で求めた表面張力の濃度に対する関係を Fig. 26 に示す。

Fig. 26 を用い、放散中の表面張力 γ_t と平衡系にあるべき仮想濃度 C_{Lst}^* を求め、時間に対し、裏写したものを Fig. 23 の X 印で示す。但し、放散が起っているにもかかわらず、表面温度はセル内の空気温度に等しいと仮定した。図から明らかに、放散中を通じて、



第26圖 n-7^o12^o1^o1-IV 水溶液の表面張力



第 27 圖 n-プロパノール—水蒸気の吸着等温線

$$\bar{C}_{Lbt} = C_{Lst}^* \quad (3-5)$$

である。ところで、第II章§3の結果より、表面温度と滴内温度は、本実験の場合にも等しいと認められる。つぎに放射に伴う滴内の温度低下について議論する。第26図から解る通り、表面張力は、同じ濃度では、温度の低下とともに増大する。若し、滴内温度が低下しているならば、低下していないと仮定してみよりに求めた C_{Lst}^* は、実際の値よりも少なく見積られたことになる。ところで、物質移動力は懸滴内部から表面を通じて、気相へ起っているから、 C_{Lst}^* は \bar{C}_{Lbt} を越える事はない。故に(3-5)式の關係が成立する事は、滴内の温度が低下していないことを示すものである。

第I章§3の3-2項での議論から、(3-5)式の成立により、放射中の界面と滴内部分は部分平衡にある、すなわち、滴内部分の拡散および吸着律速でない、と結論出来る。

第26図の表面張力と濃度の關係に Gibbs の吸着式(1-19)式(7頁)を適用し、表面吸着量(単位面積当りの吸着量) Γ と濃度 C の關係として、Langmuir型吸着等温線を得た(第27図)。すなわち次式である。

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m b C}{1 + b C} \quad (3-6)$$

Γ_m は飽和吸着量、 b は吸着平衡定数である。45.8°Cにおける Γ_m は 3.2×10^{14} molecules/cm²、すなわち $31.2 \text{ \AA}^2/\text{molecule}$ であった。これは-CH₂-鎖の断面積 25 \AA^2 に近い値である。

3-3. 動力学的考察.

前項の議論から、 n -フオルノールが滴内部から界面直下まで拡散する段階、および界面に吸着する段階は律速でないことが解った。故に、 n -フオルノールが界面から気相へ脱離する段階、または気相内部への拡散段階のいずれかが律速である。

脱離律速としよう。拡散律速でないから、脱離した n -フオルノールは、直ちに空気流で運び去られる。従って脱離した n -フオルノールの表面への再吸着は無い(空気流中に n -フオルノールは含まれていない)。時間 t における表面吸着量を Γ_t と書けば、放射速度 N は、脱離速度で表わされ

$$N = k_d \Gamma_t \quad (3-7)$$

となる。 k_d は脱離速度定数である。 Γ_t と C_{Lst}^* は平衡關係(3-6)式を満すから(3-7)式は次となる。

$$N = k_g \Gamma_m \frac{b C_{Lst}^*}{1 + b C_{Lst}^*}, \quad (3-8)$$

(3-5)式を援用し

$$N = k_g \Gamma_m \frac{b \bar{C}_{Lbt}}{1 + b \bar{C}_{Lbt}}, \quad (3-9)$$

(3-9)式より, n -プロパノール濃度の大きい場合 ($1 \ll b \bar{C}_{Lbt}$) は, 放散速度は \bar{C}_{Lbt} に零次, 濃度の小さい場合 ($1 \gg b \bar{C}_{Lbt}$) で一次, となるべきことが判る。実験結果は, 終始一次である。故に脱離は律速でないことになる。

以上の議論から, n -プロパノールの界面への吸着および, 気相への脱離は律速でない, すなわち 界面抵抗はないと結論する。

さて, 気相内部の n -プロパノールの拡散律速の場合が残った。土壌膜物質移動係数を k_g とする。表面に接した部分の n -プロパノールの気相分圧を P_{gst} と書く。 n -プロパノール放散速度は, 気相内部の n -プロパノール分圧 零 であるから

$$N = k_g \left(\frac{P_{gst}}{RT} \right), \quad (3-10)$$

へり定数を H' とし, P_{gst} は P_g と平衡にある, すなわち \bar{C}_{Lbt} と平衡にあることに注意して, (3-10)式は

$$N = k_g \frac{H'}{RT} \bar{C}_{Lbt}, \quad (3-10')$$

(3-10)式を, (3-4)式と比較して

$$k_g \equiv \frac{100 \text{ MA} \cdot k_g \cdot H'}{V \rho_L \cdot RT}, \quad (3-11)$$

を得る。 k_g の内容は, 二重境膜説によれば, n -プロパノールの空気中拡散係数と境膜厚の比である。従って, k_g の温度変化は, 拡散係数の温度変化程度と考えられる。拡散係数の温度変化は一般に小さい。従って, (3-11)式から, k_g の温度変化は H' の温度変化によると考えられる。 H' の温度係数は, 放散熱である。放散熱は, n -プロパノールの蒸発熱⁴¹⁾と, n -プロパノールの水への溶解熱⁴²⁾の和である。前者は 11.3 kcal/mole , 後者は 2.24 kcal/mole である。両者の和は実験結果 13.5 kcal/mole とよく一致している。故に, 水溶液からの n -プロパノールの空気液中への放散過程の律速段階は, 気相内拡散律速であると結論出来る。放散速度が空気流量により変化する事は気相拡散律速を支持する。

3-4. まとめ.

水溶液懸滴からの n -プロピル-1 ν の空気流中への放散につき

1. 放散速度は懸滴平均濃度に一次であった。
2. 放散過程の活性化エネルギーは $13.5 \text{ kcal/mole.}^{\circ}$, n -プロピル-1 ν の放散熱に等しい。
3. 放散中, 表面張力と平衡にあるべき濃度は懸滴平均濃度に等しい。

以上から, 放散過程の律速段階は, n -プロピル-1 ν の気相内拡散であり, 溶液内の物質移動の抵抗はなく, 界面抵抗も無視出来る, と結論した。

ところで, (3-2)式は, 既往の結果と一致しない。気流中にある球体からの物質移動速度は, レイノルス^{33), 44), 45)} 数の大きい場合は, γ の 0.5 乗に比例することから理論的にも実験的にも確かめられている。レイノルス³³⁾ 数が小さくなると冪数は 0.5 より小さくなる。本実験におけるレイノルス⁴³⁾ 数 (38頁に示した方法により求めたもの) 範囲では, 冪数 0.4 を与えるべきことを既往の結果は示している。片柳⁴³⁾ 等は, エタ ν -水-窒素系, 30°C , 窒素流速 $110 \sim 1250 \text{ cc/min.}$ の条件で, 本章と同様の実験から, (3-1)式, (3-5)式と同じ結果を得ているが, 放散速度の窒素流速依存性は, 流速の 0.5 乗に比例するものであった*。窒素流速は, レイノルス³³⁾ 数にして $13 \sim 150$ である (38頁に示した方法により求めた)。以上事柄を考へ, 又セルの開クから見ても, セル内の気流の動状態, 滴周囲の流れ, には問題はあつたのではないかと考えられる。この点については次章で確かめることにする。

*

この系についても 3-3. 項と同じ考察を進め, 気相内エタ ν 拡散律速であることと結論出来る。

第IV章

水溶液懸滴から空気流中への n -ブタノール^{46), 47)}の分散

§1. はじめに

気流中におかれた球体からの純液体の蒸発について、Frössling 等^{37), 48)}は、気流流速を球径基準のレイノルズ数で表わしたとき、高レイノルズ数領域で、蒸発速度がレイノルズ数の $1/2$ 乗に比例する結果を得ている。第III章で扱った懸滴は球径ではない。球体からなり変形している懸滴の場合も、気流流速の蒸発速度における寄与は、 $1/2$ 乗から大きくはなれないと Hsu 等⁴⁹⁾が報告している。

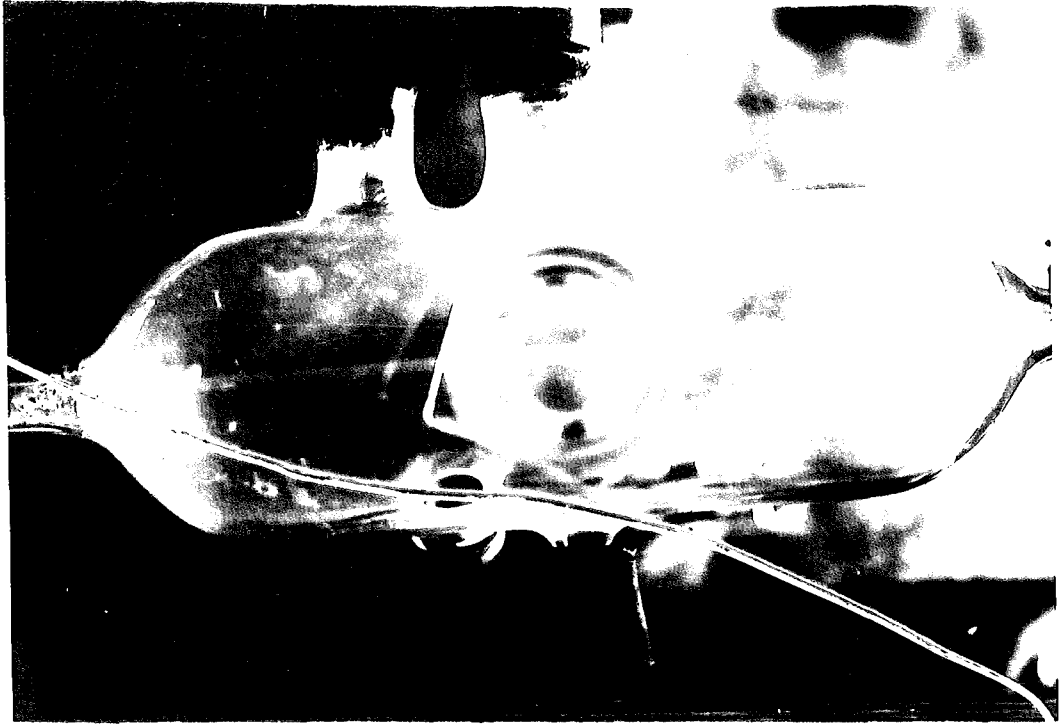
第III章で、空気流中への n -ブタノール⁴⁶⁾の分散につき、界面抵抗および水溶液相内拡散抵抗はなく、気相内拡散律速であると結論した。しかし、 n -ブタノール⁴⁶⁾分散速度は、空気流速の 0.845 乗に比例し、既往の結果と一致しなかった。これより、分散セル内の気流流動状態に問題があると前章で推察した。そこで、空気流中に煙を混入し、第III章に用いた分散セルと同形のセルに、流して流線の観察を行った。煙の動きから流線の状態を確認出来た。第28図に写真を示す(次頁)。白い線状様のものが煙である。上の写真(1)は空気流量 600 cc/min 。下の写真(2)は 300 cc/min の場合である。流量の大きい場合は、流線はセル入口(左方)から出口(右方)へ完全に吹抜けており、流量の小さい場合は、流線の一部がセル出口付近の壁で反射し、セル内を循環する流れを生じている。この様に、流量によりセル内流動状態は大きく変化している。従って、第III章に用いた分散セルは分散速度の流速依存性を言明するには不適当である。

本章では、分散セルを改良し、実験を行う。ノズルより空気を懸滴に吹付ける型式をとることにする。ノズルと懸滴の距離を小さくすれば、懸滴位置付近での流線の拡張は殆んどないと考えることが出来る。従って、レイノルズ数の算出に必要な、平均流速を、空気流量(cc/sec)をノズル断面積(cm^2)で除して求めることが出来る。

取扱う物質移動は、 n -ブタノール⁴⁶⁾水溶液から、水蒸気飽和の空気流中への n -ブタノール⁴⁶⁾の分散である。実験方法は第III章と全く同じである。

§2. 実験装置と実験方法.

実験方法、分散用セル以外の実験装置は第III章のものと同様である。本章に用



写真(1)



写真(2)

第28圖. Ⅲ章で用いた放散セル内の流動状態

いる放散セルを第29図に示す。Mはマノメータである。穴Cに第30図に示すノズルNを継ぎ、懸滴に空気を吹付ける。ノズル先端と懸滴の間隔は約15mmとした。ノズルは3種類を用いた。いずれもガラス製である。No.1. ノズルは、空気流中の乱れを抑える目的で、120メッシュの不銹鋼製金網Gを8枚張ってある。

n-ブタノールは市販特級品を、デイクソン型充填物を詰めた1.5mの精溜塔を用い、還流比3.5以上で精溜し、用いた。使用した水は三回蒸溜水である。

§ 3. 実験の結果と考察.

3-1 放散速度測定.

典型的な結果を第31図に示す。初濃度は、n-ブタノール-水系の気液平衡データ⁵⁰⁾からみて、ヘンリ則が成立していると推定される範囲にとり、2.2 wt%とした。第31図の実験条件は温度30.1°C、空気流量311 ml/minである。図中、増加曲線は放散中の表面張力 γ_t と、時間tとの関係を示す。単滴平均濃度 \bar{C}_{Lbt} の変化速度は \bar{C}_{Lbt} に一次である(●印)。速度定数をkとして次式が成立する。

$$-\frac{d\bar{C}_{Lbt}}{dt} = k \bar{C}_{Lbt}, \quad (4-1)$$

kは空気流量、温度に依存する。空気の動粘度を ν 、空気流の線速度を \bar{u} 、懸滴の赤道径を d_e と書き、次式からレイノルズ数を計算する。

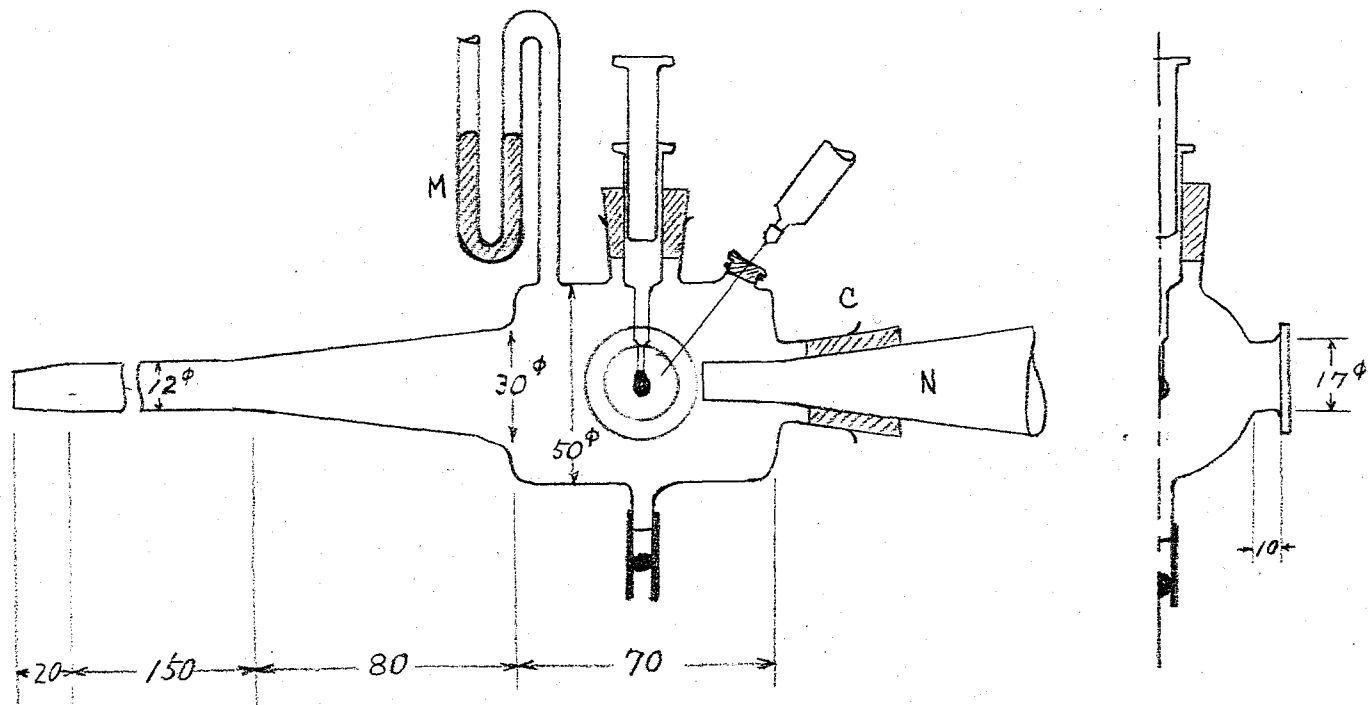
$$Re = \frac{d_e \bar{u}}{\nu}, \quad (4-2)$$

但し、 \bar{u} として、空気流の体積速度をノズル断面積で除した値を使う。このReと、速度定数kの関係を各温度(20.2°C, 25.2°C, 30.1°C, 35.3°C, 40.2°C)で求めると、第32図となる。ノズルによる差は認められない。図より次式の関係を得る。

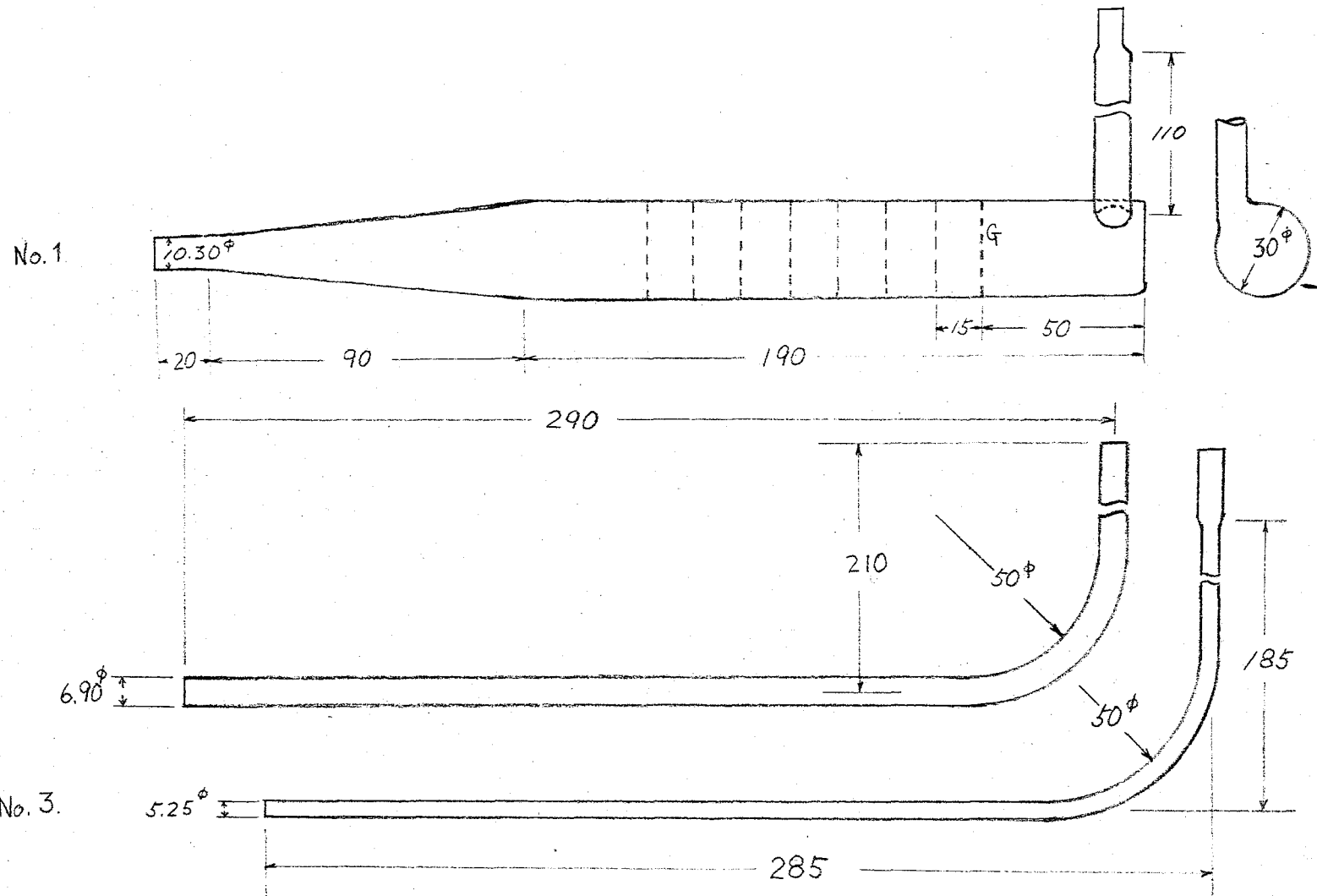
$$k = k_{00} \cdot Re^{0.450} \exp(-13,300/RT), \quad (4-3)$$

n-ブタノール放散に伴う滴体積V、密度 ρ_L の変化は無視出来る。放散速度Nは次式となる。

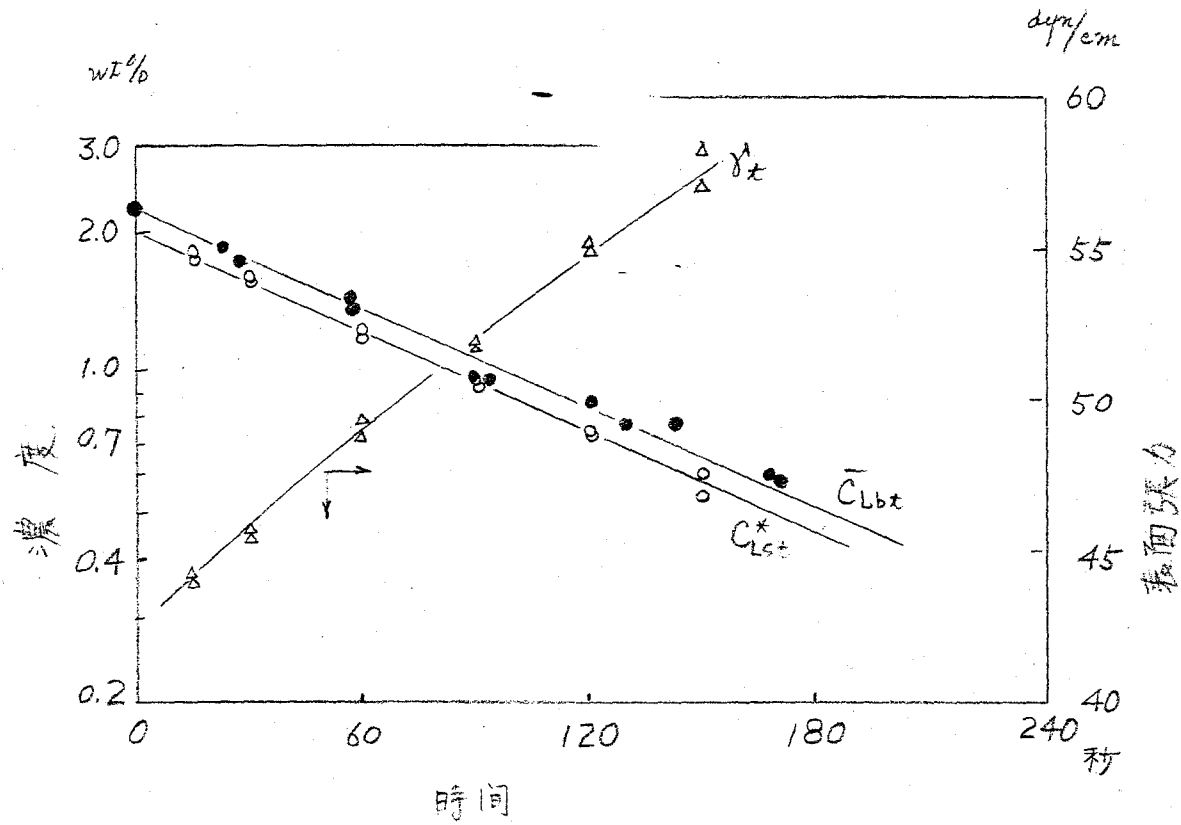
$$\begin{aligned} N &= \frac{V \rho_L}{100 M A} k \bar{C}_{Lbt} \\ &= \frac{V \rho_L}{100 M A} k_{00} \exp(-13,300/RT) \cdot Re^{0.450} \bar{C}_{Lbt}, \end{aligned} \quad (4-4)$$



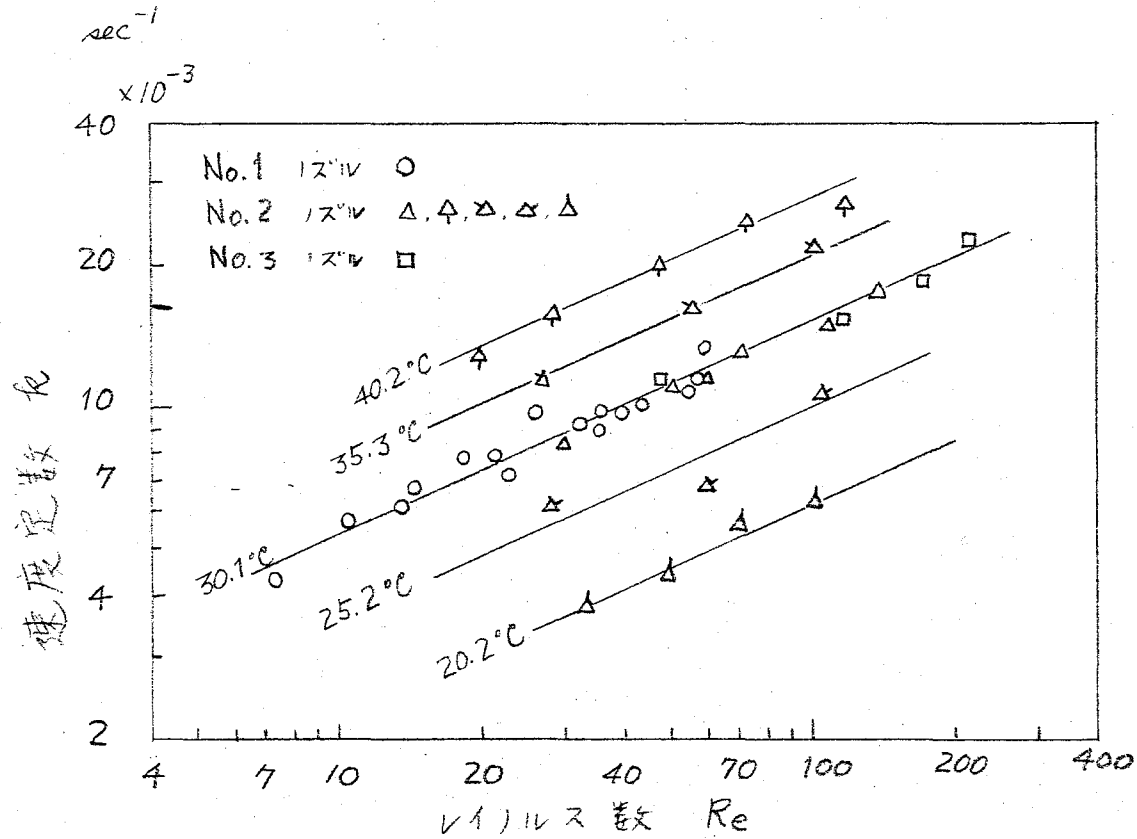
第 29 圖 放散七 IV. 單位 mm.



第 30 图 1 2 1 V 单位 mm.



第31回 單滴平均濃度および表面張力の時間的变化



第32圖 速度定数の Re 依存性

(4-4)式の、 A は懸滴表面積、 M は n -ブタールの分子量である。 \bar{C}_{Lbt} の単位はwt%である。

3-2. 放散中の表面張力.

放散中の表面張力 γ_t を、第III章と同じ方法により求めた。 ρ_L (懸滴液密度)の各 n -ブタール濃度に対する値は、20°Cにおける文献値⁵¹⁾および、30°C, 40°C, 50°Cにおいて各 n -ブタール濃度につき、オストワルドの比重計を用いて実測した値を用いた。文献値および実測値を第33図に示しておく。

放散中の表面張力 γ_t と平衡にあるべき濃度 C_{Lst}^* を、表面張力と濃度の平衡関係第34図を用いて求め、時間に対して実験すると、第31図O印で示した結果を得る。 C_{Lst}^* は、滴表面温度が気相温度に等しいと仮定して求めた。 C_{Lst}^* は \bar{C}_{Lbt} を僅か下げる。 C_{Lst}^* , \bar{C}_{Lbt} の手取曲線が平行であることから(第31図)。

$$C_{Lst}^* = \alpha \bar{C}_{Lbt}, \text{ 即ち } \bar{C}_{Lbt} - C_{Lst}^* = (1-\alpha) \bar{C}_{Lbt}, \quad (4-5)$$

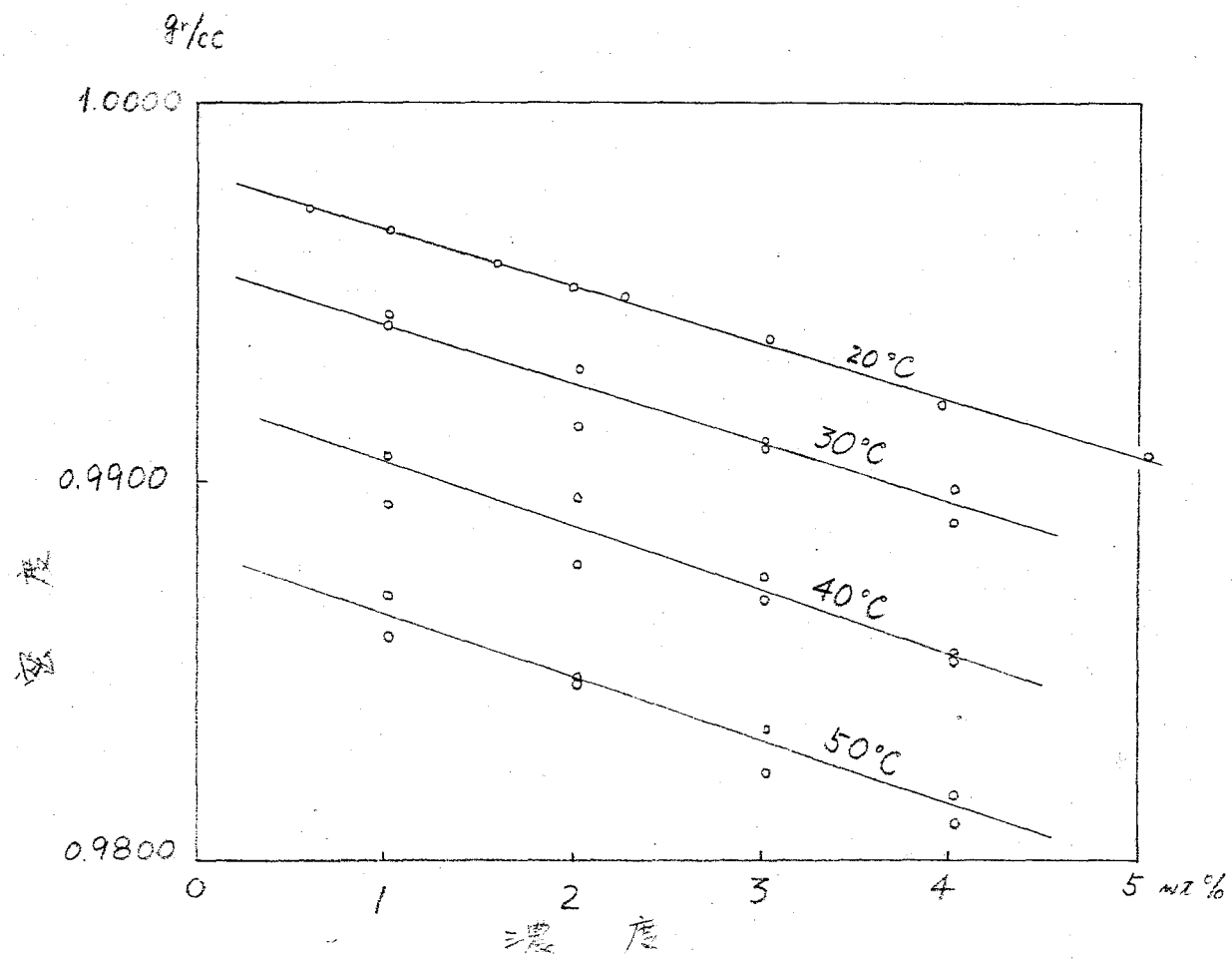
なる関係が成立する。ここで α は1より小さい正の定数である。 α の、 \bar{C}_{Lbt} 変化速度定数 k (4-1式)に対する実験第35図から、 $\alpha=0.9$ である。 α は k に依存しない。又温度にも依存しない。

さて、(4-5)式を得る過程に含まれる、滴表面温度は気相温度に等しいという仮定を検討する。第II章§3の結果を援用し、放散中の滴内温度と表面温度は等しいと云える。次に、 n -ブタールの放散中に、懸滴内に $1/10$ mm³のピリル-クロミル熱電対を挿入し、温度測定を行ったところ、懸滴生成後、気相温度より低下し、再び気相温度まで回復するという経過を辿り、温度低下の最大は1°Cであった。したがって、放散中を通じ、気相温度と滴表面温度の差は殆んどないとして差支えない。すなわち、上記仮定の成立が保証されること云える。

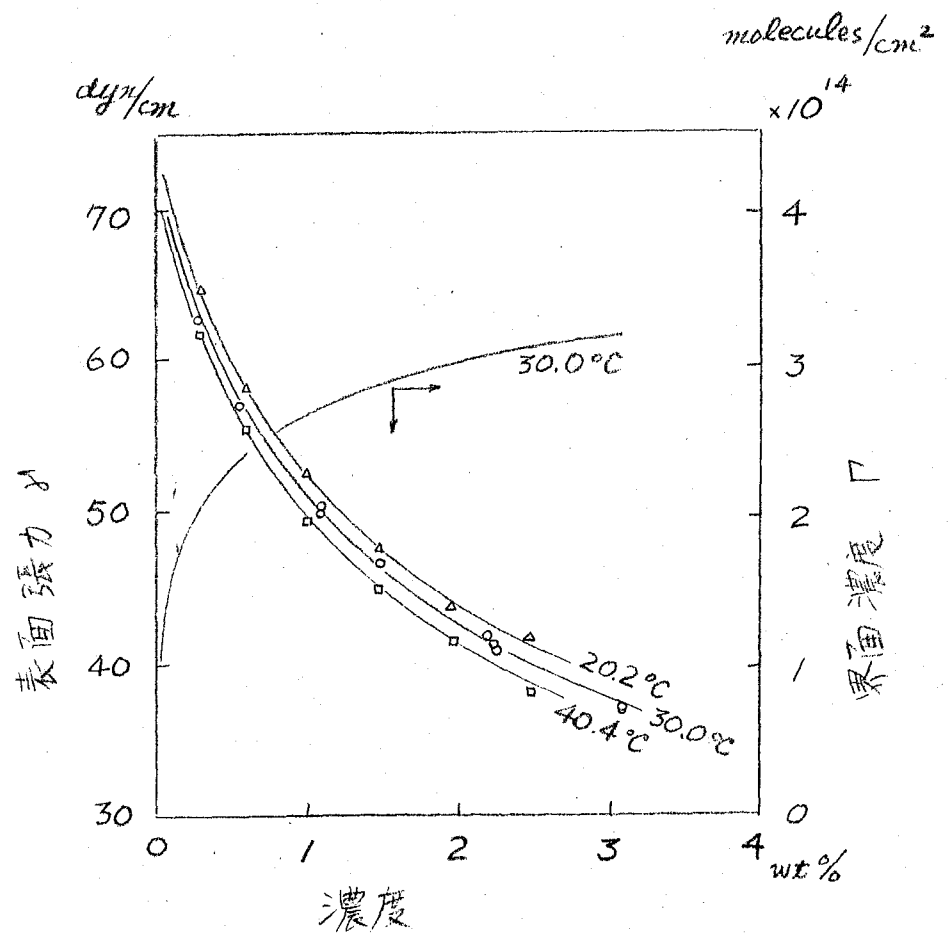
(4-5)式の関係は、見掛けではなく、水溶液側の物質移動抵抗の存在を示すものであるという。すなわち、(4-4)式および(4-5)式から放散速度式は次式としても表わしうる。

$$N = \frac{V \rho_L}{100 M A} \cdot \frac{k}{1-\alpha} (\bar{C}_{Lbt} - C_{Lst}^*), \quad (4-6)$$

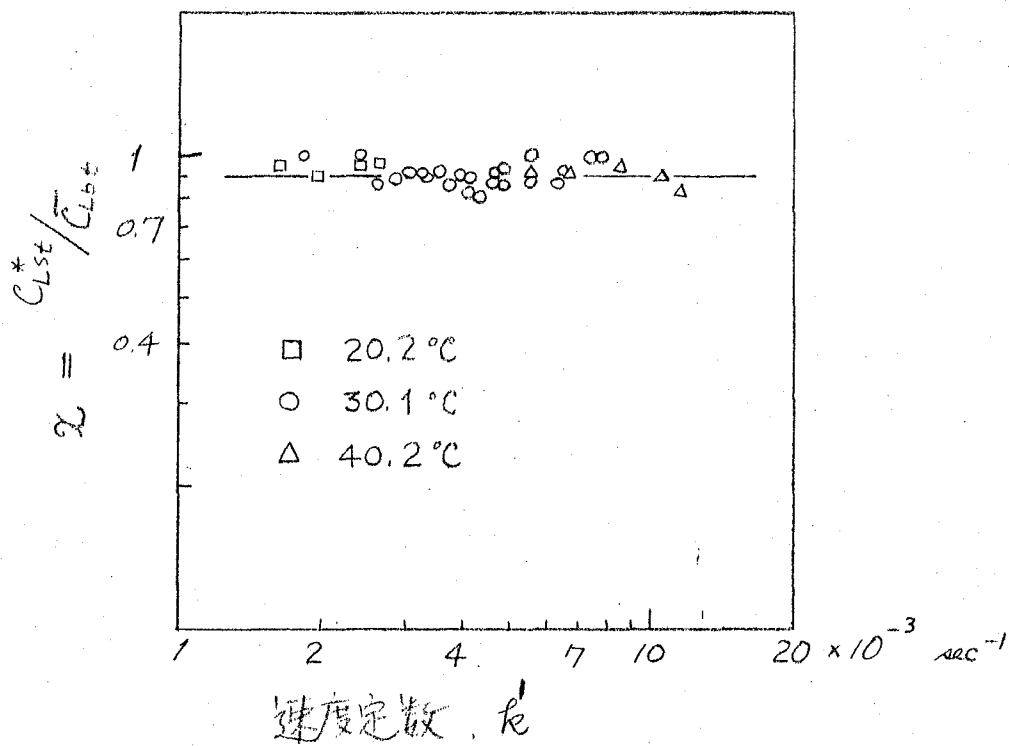
(4-6)式は、全物質移動抵抗の(1- α)分率が水溶液側にあることを示しているのである。



第33回 n-7"タール水溶液の密度



第 34 図 n-ブタノール-水溶液の表面張力および n-ブタノール-水系の吸着等温線



第 35 図 α の速度定数に対するプロット

3-3. 速度論的考察

議論に先立って、*n*-ブタール表面吸着量 Γ と水溶液濃度の関係を求めておく。*n*-ブタール水溶液の濃度 C と表面張力の関係 (図34) に Gibbs の吸着式を適用し、 Γ を求めると、図34に示す結果を得る。Langmuir 吸着式 ((1-22)式) が成立する。飽和吸着量 Γ_m から分子断面積 28 \AA^2 (30°C) が得られる。これは *n*-ブタール分子断面積として妥当である。

液側濃度差 $\bar{C}_{Lbt} - C_{Lst}^*$ が、液側の吸着段階の抵抗によるものであると仮定しよう。時間 t における *n*-ブタールの表面吸着量を Γ_t と書くと、(1-37)式、すなわち

$$N = \bar{k}_L \bar{C}_{Lbt} \left(1 - \frac{\Gamma_t}{\Gamma_m}\right) - \bar{k}_L \frac{\Gamma_t}{\Gamma_m}, \quad (\text{拡散抵抗はないから } \bar{C}_{Lbt} = C_{Lst})$$

が成立する。 Γ_t と C_{Lst}^* は平衡関係 ((1-22)式) を充てているから、放散速度式は次式となる。

$$N = \frac{\bar{k}_L}{1 + b C_{Lst}^*} (\bar{C}_{Lbt} - C_{Lst}^*) \quad (1-37')$$

(4-6)式と(1-37')式の比較から

$$\frac{\bar{k}_L}{1 + b C_{Lst}^*} = \frac{v_p A}{100MA} \cdot \frac{k}{1 - \alpha} \quad (4-7)$$

(4-7)式の右辺は、 $v_p A$ が放散中殆んど変化しない故、定数である。左辺分子は定数であるが、分母は 7.2 から 2.6 まで変化する。従って、(4-7)式は実験結果と合致しない。故に、液相側吸着抵抗はなく、液相内拡散抵抗であることとなる。次式が成立する。

$$C_{Lst} = C_{Lst}^* \quad (4-8)$$

気相側物質移動の抵抗が、*n*-ブタールの表面から気相への脱離抵抗であると仮定する。空気中には *n*-ブタールを含まれていない故、*n*-ブタール表面への吸着を考へる必要がない。従って放散速度は、13頁 (1-38)式、(1-40)式において $P_{gst} = P_{gbt} = 0$ とした式で表わすことが出来る。すなわち、

$$N = \frac{\bar{R}_g}{1 + (b/H') P_{gst}^*} P_{gst}^* \quad (1-40')$$

但し、 H' は α より定数である。 P_{gst}^* と C_{Lst}^* は平衡関係を充てるから、 $P_{gst}^* = H' C_{Lst}^*$ 。これより(4-5)式を用いて

$$N = \frac{\bar{R}_g H' \alpha}{1 + b \alpha C_{Lbt}} \bar{C}_{Lbt} \quad (4-9)$$

(4-9)式より、放散速度は、 n -ブチル濃度大なる場合 ($1 < b \times \bar{C}_{Lbt}$) は、 \bar{C}_{Lbt} に零次、濃度小なる場合 ($1 >> b \times \bar{C}_{Lbt}$) は \bar{C}_{Lbt} に一次と存するべきである。初濃度 2.2 wt% は濃度大なる場合に相当する。実験結果では、放散速度は終始一次である。故に気側脱離抵抗は存在しないと考える。

結局、気相側では拡散抵抗が支配的であると結論される。この結論は、放散速度が空気流速に依存している事、放散過程の活性化エネルギー 13.3 kcal/mole が n -ブチルの放散熱すなわち n -ブチルの水の溶解熱 4.14 kcal/mole ⁽⁵²⁾ と蒸発熱 10.61 kcal/mole ⁽⁵³⁾ の和にほぼ等しいこと、によって裏付けされる。

3-4. まとめ

以上の実験結果および議論から結論されることは

1. 水溶液液から空気液中への n -ブチルの放散の抵抗は、気相側と液相側とに 9:1 の比で分割されている。
2. 気側、液側ともに拡散抵抗であり、液側吸着および気側脱離の抵抗すなわち界面抵抗は無視出来る。

の2点である。また放散速度が空気流速の 0.45 乗に比例する結果は、従来のものと矛盾しないものである。

次章では、エタール、 n -フクロブチル-1 の水溶液から空気液中への放散速度を本章に用いた放散セルによって求め、本章の n -ブチル放散の結果を合せて、放散速度の無次元項による整理を行う。

第 V 章

水溶液からのアルコール放散速度の 無次元項による整理

§ 1. はじめに

第 III 章, 第 IV 章で, 水溶液懸滴から空気流中へのアルコールの放散過程は, 気相内の拡散過程が律速である事が判った。

固体流体間の物質移動において, 移動過程が拡散支配である場合には, 物質移動速度を Sherwood 数 Sh , 流体の流速をレイノルズ数 Re として無次元化し, 拡散物質, 流体の物性に無関係に

$$Sh = \text{function}(Re, Sc),$$

と整理される。但し Sc はシュミット数である。函数形は物質移動の方式, 流体の流動状態によって異なるが, 多くの場合

$$Sh = \alpha \cdot Re^\beta \cdot Sc^\gamma, \quad (5-1)$$

の形式となる。 α, β, γ は定数である。

流れの中に置かれた球体についての物質移動は, 理論的にも実験的にも研究されている。Frössling 等^{33), 48)} は気流中への各種色液体の蒸発について, 高レイノルズ数領域では $\alpha = 0.552$, $\beta = 1/2$, $\gamma = 1/3$ となり, 低レイノルズ数領域では $Sh = 2$ に収斂する結果を与えている。又理論的裏付けもなされている。

本章では第 IV 章で用いた放散セルにより, n-プロパノール, エタノールの各水溶液から水蒸気飽和の空気流中への放散速度を求め, 第 IV 章 n-ブタノールにおける結果を合せ, (5-1) 式による無次元項整理を試みる。

§ 2. 実験方法

放散速度測定法, 装置は第 IV 章に用いたものと同じである。エタノール, n-プロパノールともに市販特級品を, 第 IV 章に示した精留法により精製して実験に供した。水は三回蒸留水を用いた。各アルコールの濃度は, エタノール 9.50 wt%, n-プロパノール 4.97 wt% である。

§ 3. 実験結果の整理と考察

エタノール, n-プロパノールともに, 懸滴平均濃度の変化速度は, 懸滴平均濃度に一次であった。速度定数 k は空気流量, 温度に依存する。放散速度式は次を示す。

$$N = \frac{V P_L}{100 MA} \cdot k \cdot \bar{C}_{Lbt}$$

$$= \frac{V P_L}{100 MA} \cdot k_{00} \exp(-E_e/RT) \cdot Re^\beta \cdot \bar{C}_{Lbt} \quad (5-2)$$

但し、 \bar{C}_{Lbt} は懸滴平均濃度、 E_e は放射過程の見掛けの活性化エネルギーである。
 第36図にエタノールの、第37図にn-ブタノールの放射速度定数の Re に対する実験
 を示す。 Re は第IV章(4-2)式(50頁)により計算した。第1表に懸滴の体積 V 、表面
 積 A 、 k_{00} 、 β 、 E_e の値 およびその他の定数を各種アルコールについて示しておく。

第1表 諸定数

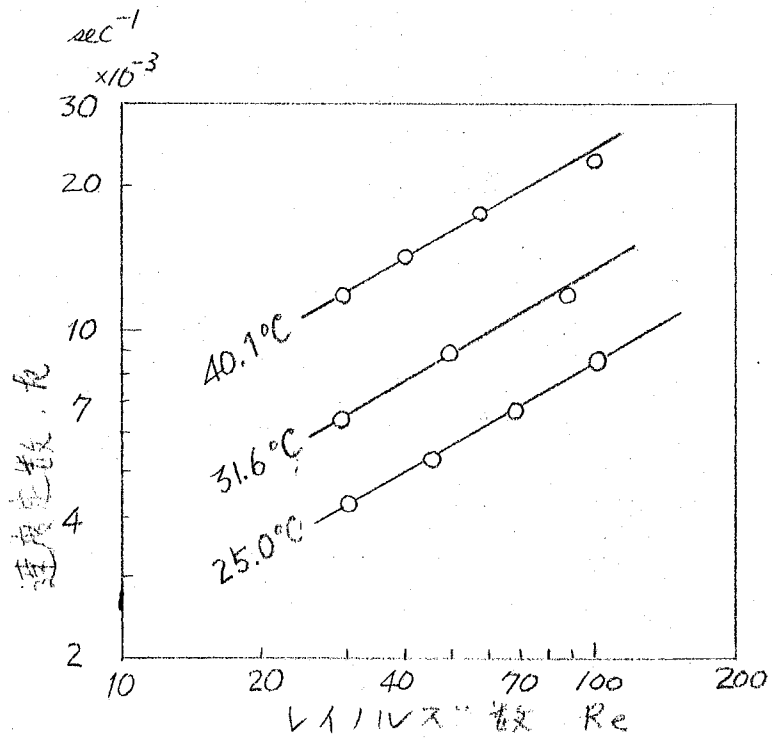
定数	単位	エタノール	n-ブタノール	n-ブタノール
l	cm	1.15	1.11	1.05
d_e	cm	0.351	0.341	0.335
V	cm ³	0.0356	0.0329	0.0296
A	cm ²	0.494	0.467	0.429
k_{00}	sec ⁻¹ × 10 ⁻⁶	1.92	2.64	6.62
β	-	0.578	0.530	0.450
E_e	kcal/mole.	13.0	13.0	13.3
$D_{G0}^{54)}$	cm ² /sec	0.102	0.085	0.0703
Sc	-	1.29	1.55	1.87

エタノール、n-ブタノールの放射は気相側拡散律速であった。空気流中にアルコール蒸気は
 含まれていないから、気相内部のアルコール分圧 $P_{Gbt} = 0$ である。表面に接する部分のアル
 コール分圧を P_{Gst} とかけば(1-43)式から(3-10)式が成り立ち。

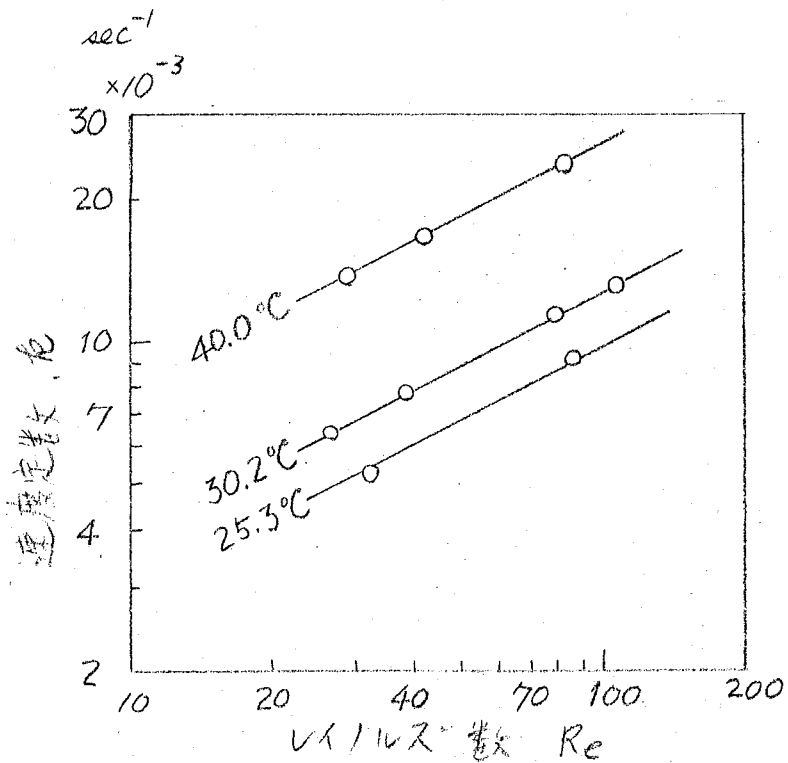
$$N = k_g \frac{P_{Gst}}{RT} \quad (3-10)$$

を得る。脱離律速でないから、 P_{Gst} は界面張力と平衡にあるアルコール分圧 P_{Gst}^* と等しい。

$$N = k_g \frac{P_{Gst}^*}{RT} \quad (3-10')$$



第36図 水溶液からのエチル酢酸の放散における速度定数のRe依存性



第37図 水溶液からのn-700の放散における速度定数のRe依存性

アルコールの水溶液相の濃度を C_L (wt%), 気相分圧を P_g と書き、両者にヘンリ則が成立しているとする。ヘンリ定数を H として、

$$H \cdot \left(\frac{C_L P_L}{100 M} \right) = \left(\frac{P_g}{RT} \right), \quad (5-3)$$

H は無次元 $(\text{mole/cc}) / (\text{mole/cc})$ である。(3-10)式は、 P_{gst}^* と C_{Lst}^* と平衡関係にあつたから、

$$N = \frac{P_L \cdot k_g \cdot H}{100 M} \cdot C_{Lst}^*, \quad (5-4)$$

C_{Lst}^* は界面張力と平衡にあるべき溶液相濃度であり、液相側抵抗の無きことから、懸滴平均濃度 \bar{C}_{Lbt} に等しい。

$$N = \frac{P_L \cdot k_g \cdot H}{100 M} \cdot \bar{C}_{Lbt}, \quad (5-4')$$

(5-4)'式と(5-2)式の比較から

$$\frac{k V}{A} = k_g H, \quad (5-5)$$

1-7)タ-ル放散の場合、(5-4)式に、(4-5)式を用いて放散速度は、

$$N = \frac{P_L \cdot k_g \cdot H}{100 M} \cdot x \cdot \bar{C}_{Lbt}, \quad (5-6)$$

となる。(5-6)式と(5-2)式の比較から

$$\frac{k V}{A} \cdot \frac{1}{x} = k_g H, \quad (5-7)$$

となる。第IV章の結果において $x=0.9$ であつた。そこで(5-7)式を(5-5)式に近似して、以後の議論を進めることにする。

シャーウッド数 Sh は、空気中のアルコールの拡散係数を D_g として次式で表わすことにする。

$$Sh = \frac{k_g \cdot d_e}{D_g}, \quad (5-8)$$

懸滴の代表径として、赤道径 d_e を採用した。(5-5)式を用いて、(5-8)式は、

$$Sh = \frac{V d_e k}{A D_g H}, \quad (5-9)$$

と書ける。

D_G は次式 $D_G = D_{G0} \left(\frac{T}{273.2} \right)^2 \frac{1}{P}$ により計算した値を用いる。但し T は絶対温度、 P は気相全圧 (atm) である。 D_{G0} は定数である。各種アルコールの D_{G0} を第1表に掲げておく。

エタノール放散の場合に、エタノール-水系の気液平衡データ⁵⁵⁾ から H を求め (第2表)、 Sh を計算する。球体についての物性係数では $\gamma = 1/3$ が多い研究者による報告されている。本章の実験では、 Sc の値を変化させ得ないので、 $\gamma = 1/3$ を採用する。乾燥空気の変動粘度 ν_g を用い、 $Sc = \nu_g / D_G$ より Sc を計算する。 Sh の $Re^{0.578} Sc^{1/3}$ に対する実験を第38図に示す (○印)。勾配より $\alpha = 0.46$ を得る。

n-プロパノール-IV, n-ブタノール-IV の場合はヘンリ定数が不明であり、これを求める適当な気液平衡データもない。そこで次の如く整理を進める。

第2表. エタノール-水系のヘンリ定数.

温度 (°C)	$H^{*)}$
20	1.73×10^{-4}
40	6.56×10^{-4}

各種アルコールに対し、放散速度のレイノルズ⁵⁶⁾ 数に対する依存性は同じ $\beta = 1/2$ であると仮定する。実験値も $1/2$ と大差ないので無理な仮定ではないと思われる。(5-9)式

*) データは 10 wt% 以上についてはあるが、9.5 wt% 以外押し、以下はヘンリ則が成立するとして求めた。

から $\nu_g \alpha Re / AD_G$ を抜出して計算し、

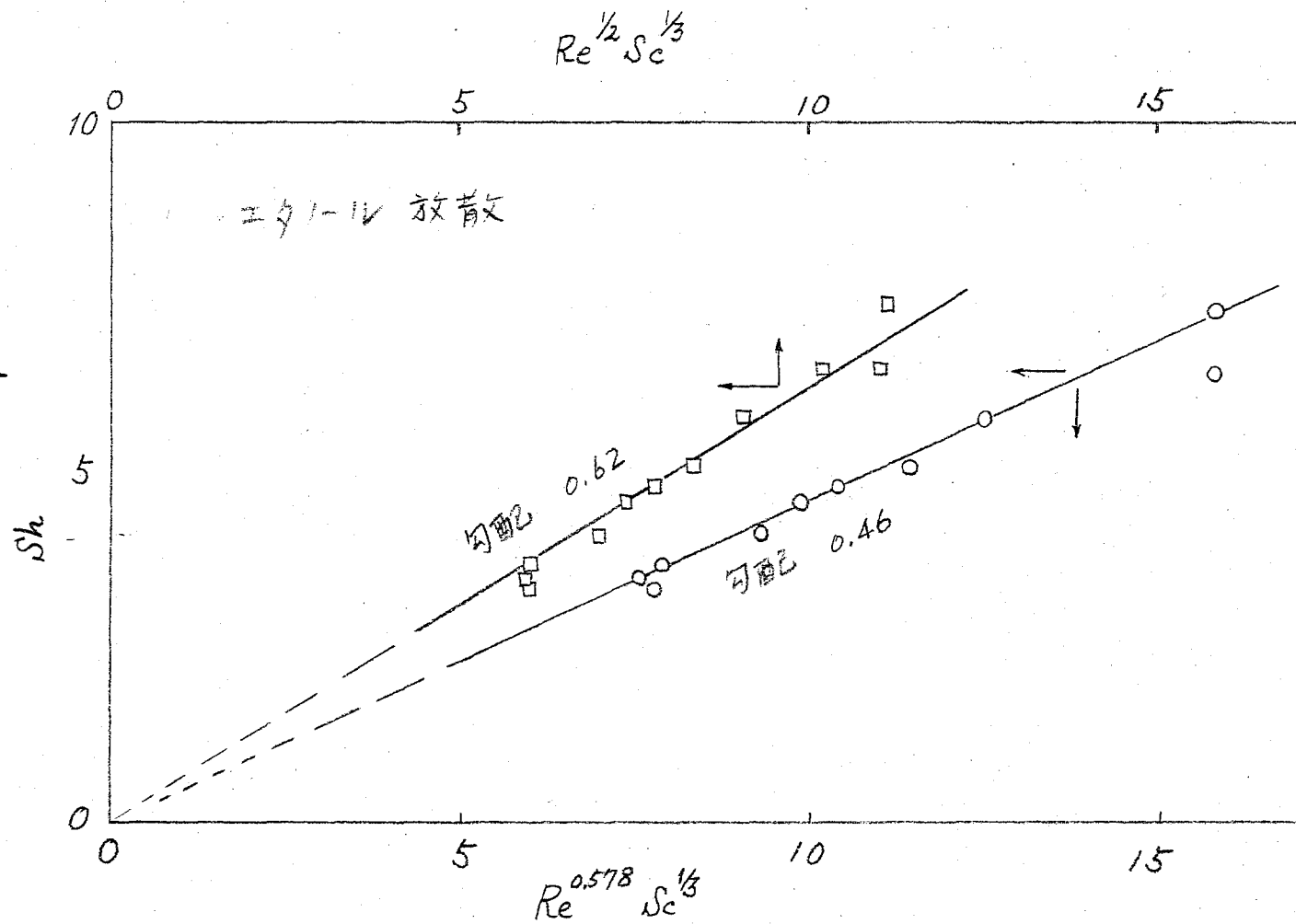
$Re^{1/2} Sc^{1/3}$ に対して実験する。(5-1)式、(5-9)式の比較から、その勾配は αH を与えることか解る。実験を第39図に示す。 α は定数でなければならぬから、次式が成立する。

$$\alpha H = \alpha H_0 \exp(-E_h/RT), \quad (5-10)$$

E_h はヘンリ定数の温度係数を表わす放散熱である。 αH の対数の $1/T$ に対する実験を第40図に示す。エタノールの放散の場合につき、 Sh の $Re^{1/2} Sc^{1/3}$ に対する実験を行い (第38図口印) α を求めると 0.62 となる。この値を用い、第40図より求めた αH_0 から H_0 を求める。 E_h, H_0 を第3表に掲げる。第2表のデータより求めた E_h, H_0 を第3表に附記する。

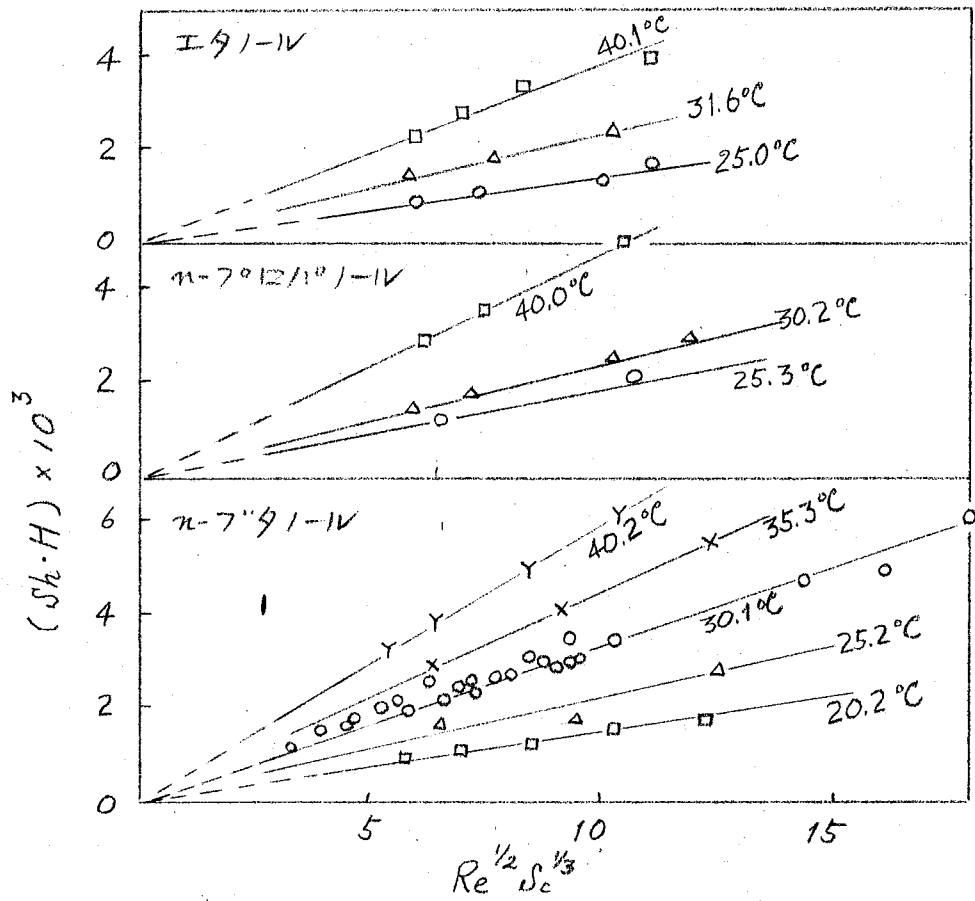
第3表 放散熱および H_0

単位	エタノール 第2表データより (4-10)式より		n-プロパノール-IV	n-ブタノール-IV
	E_h	H_0		
E_h kcal/mole.	12.2	11.9	12.0	12.3
H_0 10^{-5}	2.07	1.37	1.96	3.88

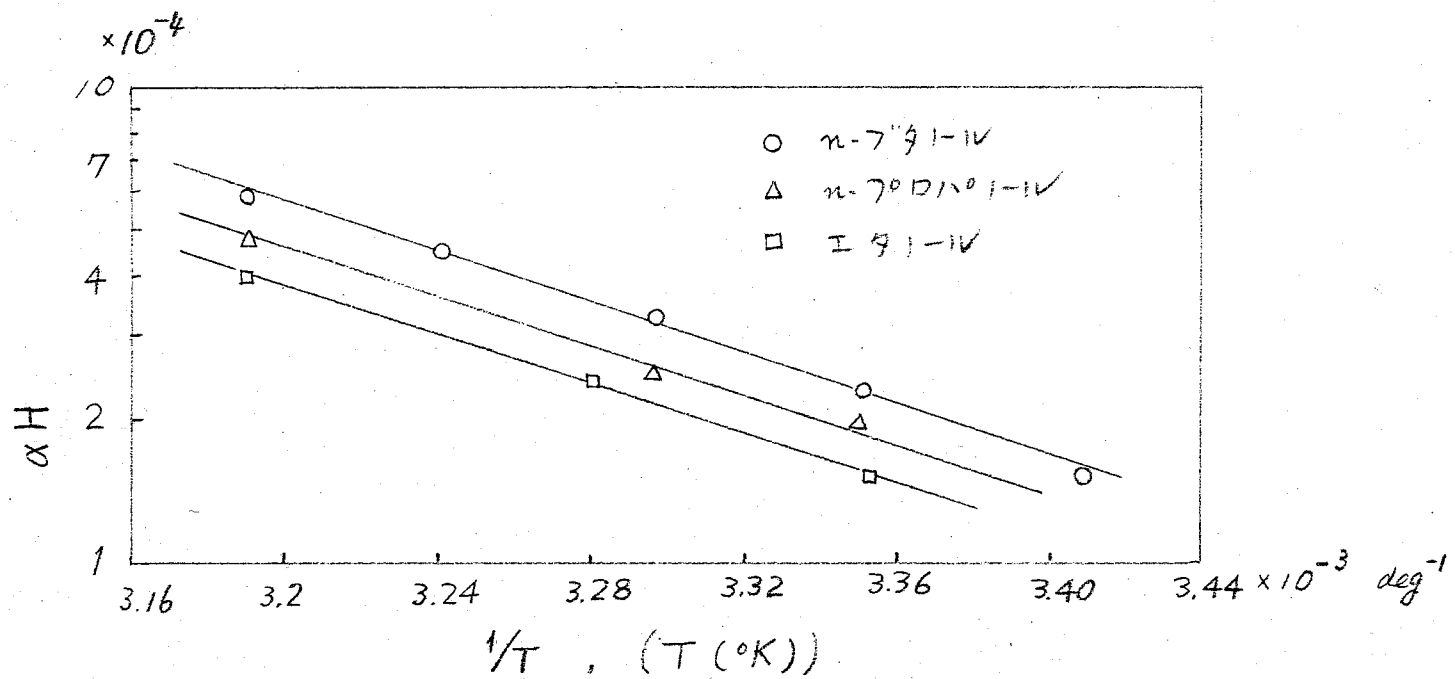


第38図 シャーウッド数の $Re^{0.578} Sc^{1/3}$ 対 $Re^{1/2} Sc^{1/3}$ に対する70%の
エタール-ル-木系の場合

$$Sh \cdot H = \frac{V d e k}{A D_G}$$



第 39 回 $\left(\frac{V d e k}{A D_G}\right) - (Re^{1/2} Sc^{1/3})$ 7° 12 10 夕

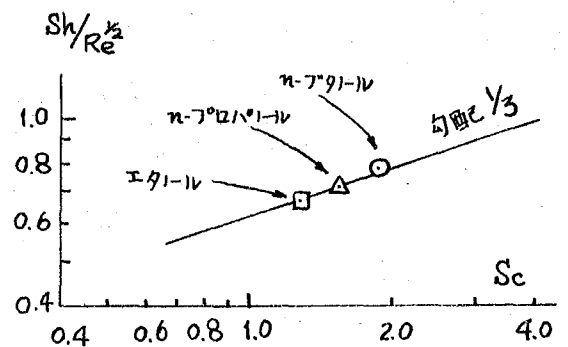


第 40 圖 $(\alpha H) - (1/T)$ 7°D.ト

各種アルコールについて、各温度で H が決った。 Sh を計算し、 $Re^{1/2} Sc^{1/3}$ に対し英綴すると、
 第41図となる。各アルコールについて同じ相関があることが判る。すなわち、各アルコール
 について次式が成立している。

$$Sh = 0.62 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (5-11)$$

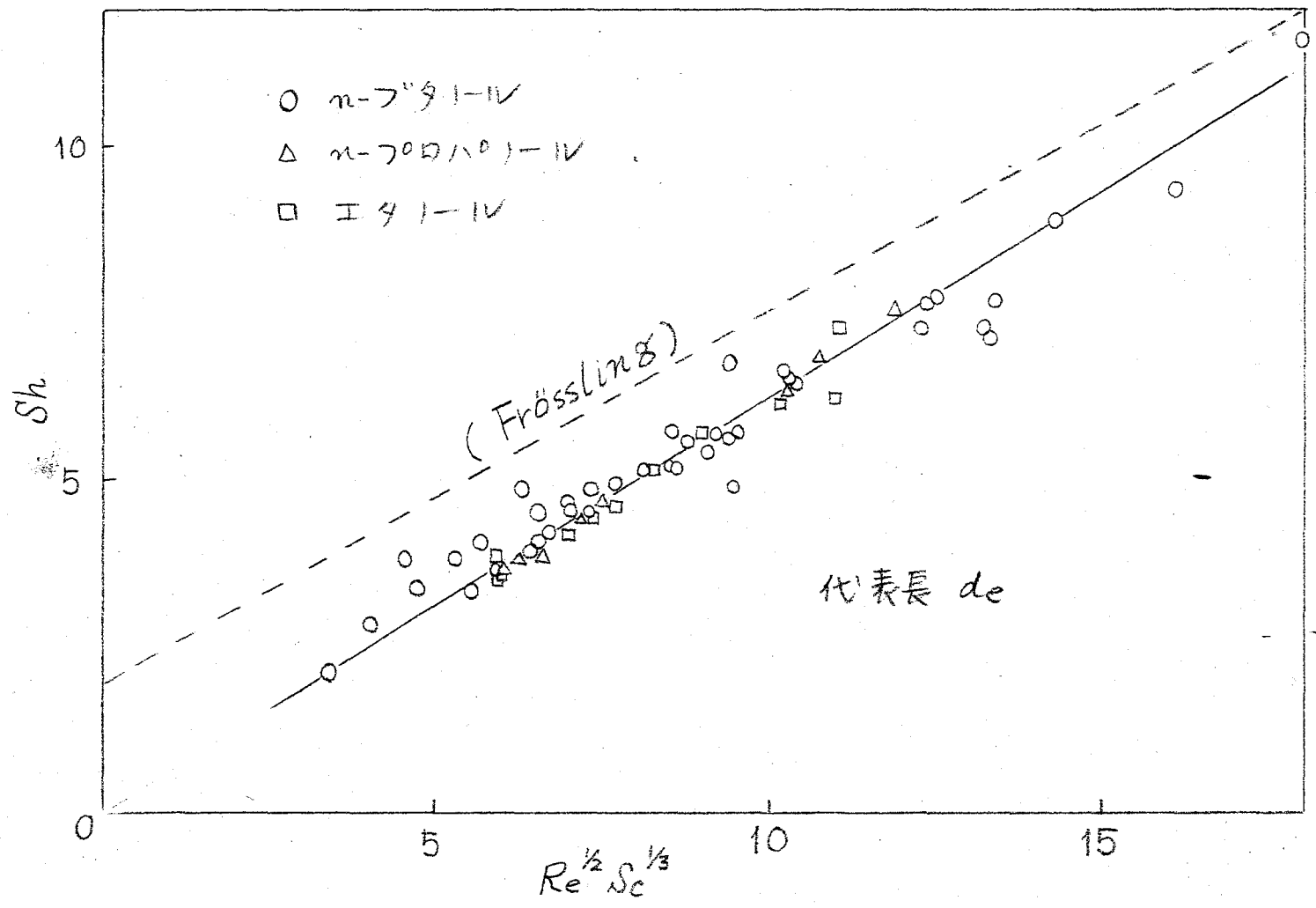
ここで、 Sh に対する Sc の寄与は $1/3$ 乗であると仮定して議論してきた。第1表から判る
 通り、各アルコールにつき Sc の値が必ずかたはあがあるが異なっている。そこで各アルコールに
 $Sh/Re^{1/2}$ の平均値と Sc を、それぞれ対数目盛に
 英綴すると、第42図(右図)を得る。直線は
 勾配を $1/3$ にとり引いてある。図よりシャウ
 ヲット数 Sh に対する Sc の寄与は $1/3$ 乗である
 という仮定は満足するものであると思われる。
 以上より、水溶液懸濁から空気流中へのアル
 コールの放散につき、(5-11)式の関係が成立す
 ると結論できよう。



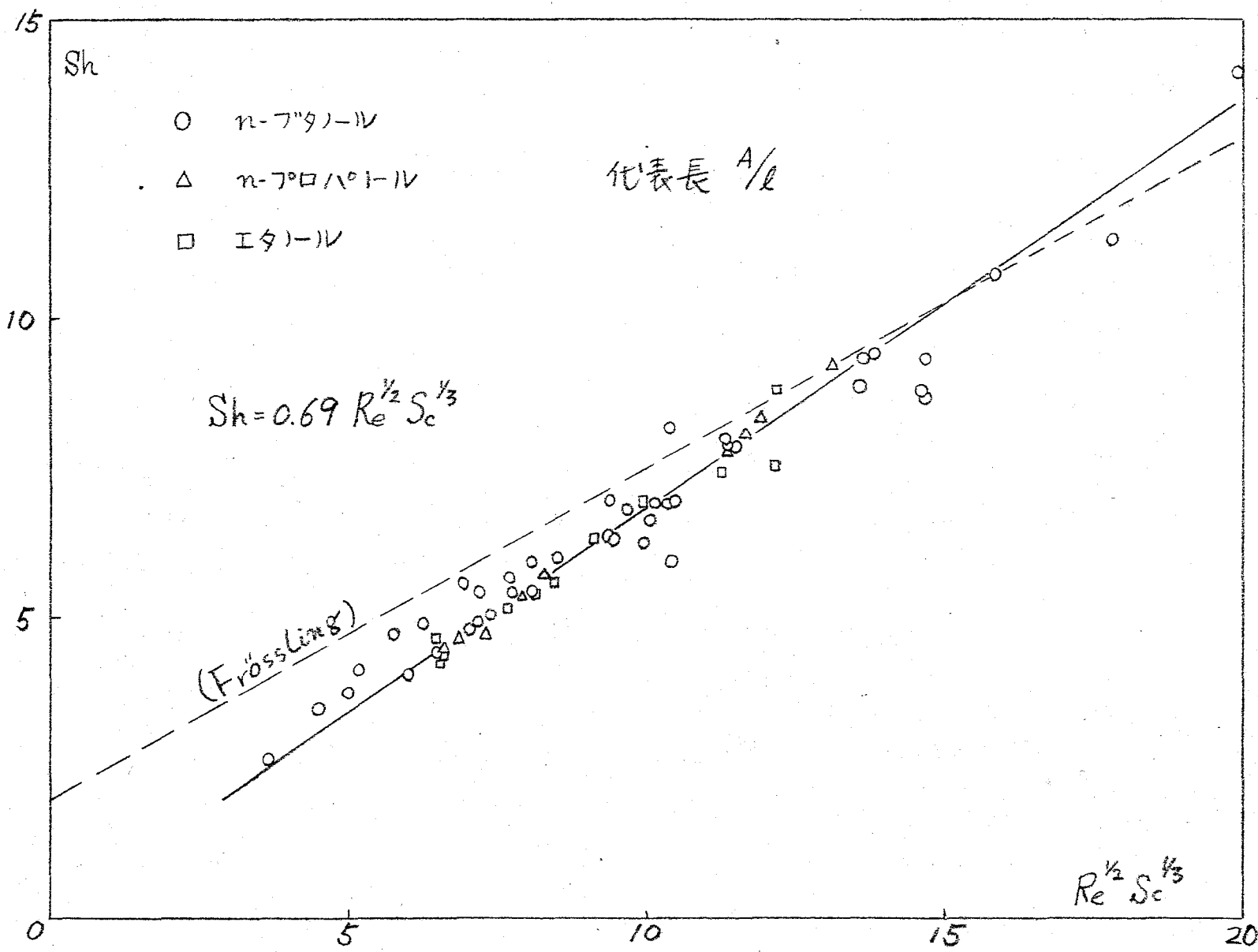
第42図. シャウツット数 Sh に対する
 シュミット数 Sc の寄与。

(5-11)式で表わされる関係は、Frössling
 の与えた球形液滴からの蒸発についての関係
 (第41図中に破線を示した)より下まわる。 n -ブタールについて(5-7)式を(5-5)式に近似した
 が、(5-7)式によってシャウツット数を求めると、第41図の Sh 値より1.1倍大きい値となり、
 Frössling式に近づく。しかし他アルコールとの相違も生ずる。

(5-8)式において、懸濁の代表長さに赤道径 d_e をもちいた。この代表長さのとり方には
 問題がある。球形でない物体についての物質移動率に關し、代表長さとして、全表面積を、
 流れに直角な最大の周辺長で除したものを採用すれば、球形に關する結果と一致すると報告
 されている。^{56), 57)} そこで第41図に示した結果につき、シャウツット数 Sh およびレイリス数
 Re 中に含まれる d_e を、懸濁表面積 A と流れに直角な最大周辺長 l (本実験の場合は懸濁
 のシルエットの周長をとる。第1表に示してある。)との比 A/l に置き換えて、 Sh の $Re^{1/2} Sc^{1/3}$ に対
 する英綴を行うと、第42図の様になる。第41図の場合よりも Frössling式に接近している
 が、(5-11)式と同様の関係式、すなわち $Sh = 0.69 Re^{1/2} Sc^{1/3}$ を得る。(Hsu等⁴⁹⁾は、懸濁につ
 いて、これとは別の補正を提案している。しかし補正式中の符号の混乱がありこゝでは検討しない。
 代表長さに d_e を用いても A/l を用いても整理式に大きな差違は生じていない。故に本章の結論と
 して(5-11)式を提出することとする。



第41図. 水溶液からのアルコールの放散におけるシャープウッド数 Sh の $Re^{1/2} Sc^{1/3}$ 依存性.



第42図. 水溶液からのアルコールの放散におけるシャーウッド数Shの $Re^{1/2} Sc^{1/3}$ 依存性

第 VI 章

水懸滴によるベンゼン溶液からの酢酸抽出⁵⁸⁾

§ 1. はじめに.

第 III, IV, V 章で気液間物質移動の例として、水溶液から空気流中への各種アルコールの放散をとりあげて実験し、放散機構、とくに界面抵抗の存在について議論した。気相の拡散が支配的であり、界面抵抗は重要でないと結論した。

本章および次章(第 VII 章)は、液相間物質移動の例として抽出をとりあげ、これはアルコール放散について用いた実験方法を適用し、抽出機構を解明することが目的である。また、抽出速度におよぼす界面活性剤の交効果についても調べる。

本章では、ベンゼン中の酢酸を水で抽出する場合をとりあげる。一般に二液間の密度差が小さく、液滴は周囲の液体の動きにより変形されやすいので、静止系で抽出実験を行うことにした。

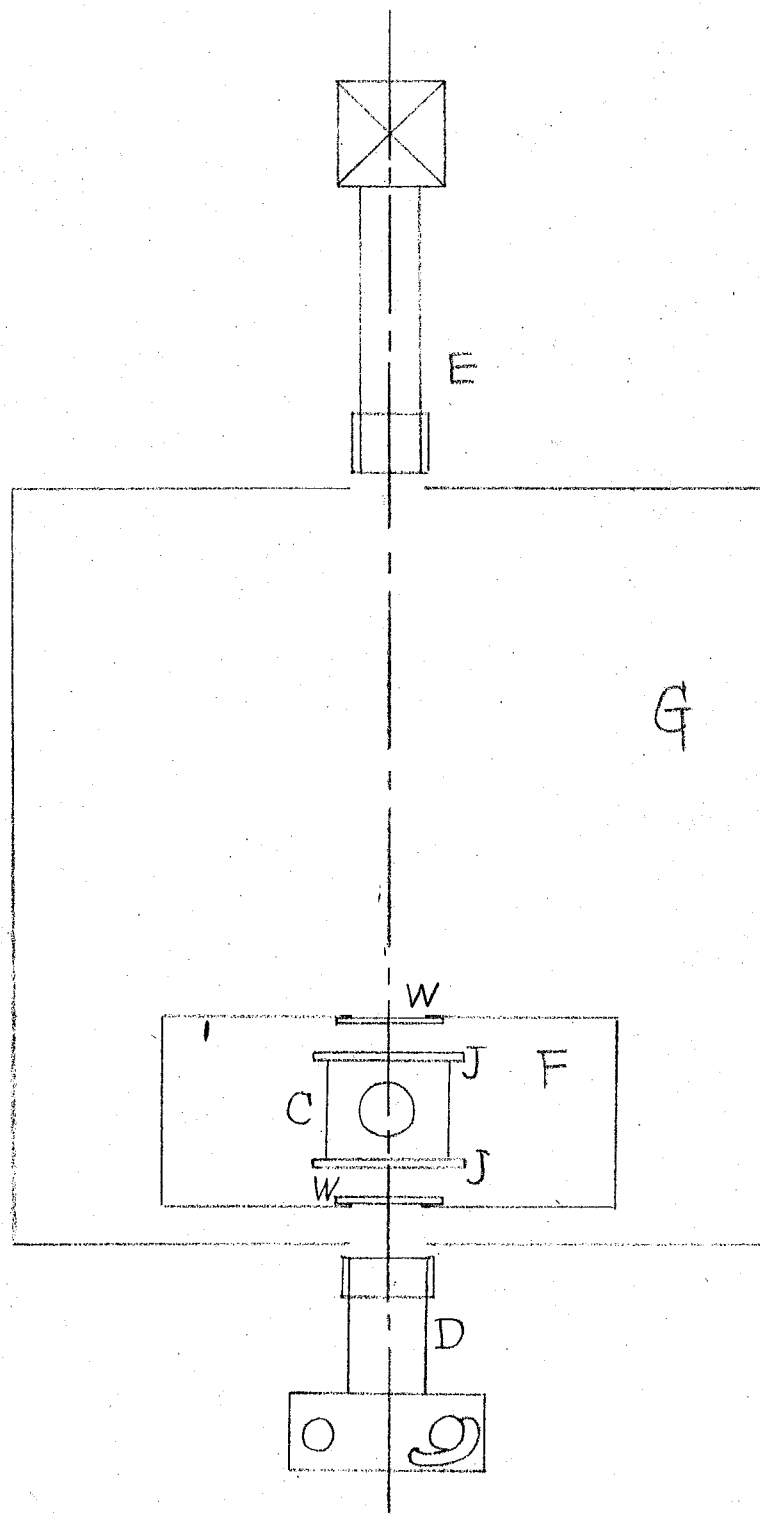
§ 2. 実験装置と実験方法. 2-1. 実験装置.

用いた装置の概略を 44 図に示す。抽出用セル C を 44 図に示す。セルはガラス製で、コルク栓 H を介して注射器 A をとりつけてある。注射器は硬質ガラス製で、先端を直径 0.290 cm の円柱に仕上げたものである。T はテフロンシートであり、セル内への汚れの侵入を抑えるために用いた。K は注射器内の液を押し出すためのネジである。懸滴は別の注射器 B で、セルに取付けた枝管 I から吸取ることができる。セルの前後、および水恒温槽下の観測用窓 W は、光学用カーガラス J を用いた。実験中はセル全体を水恒温槽中に沈め、恒温に保つ。L は温度計である。抽出装置全体は、水恒温槽とほぼ同温度に調節された空気恒温槽 G に収められている。懸滴は光源 E (緑色平行) で照らされ、カメラ D で撮影される。

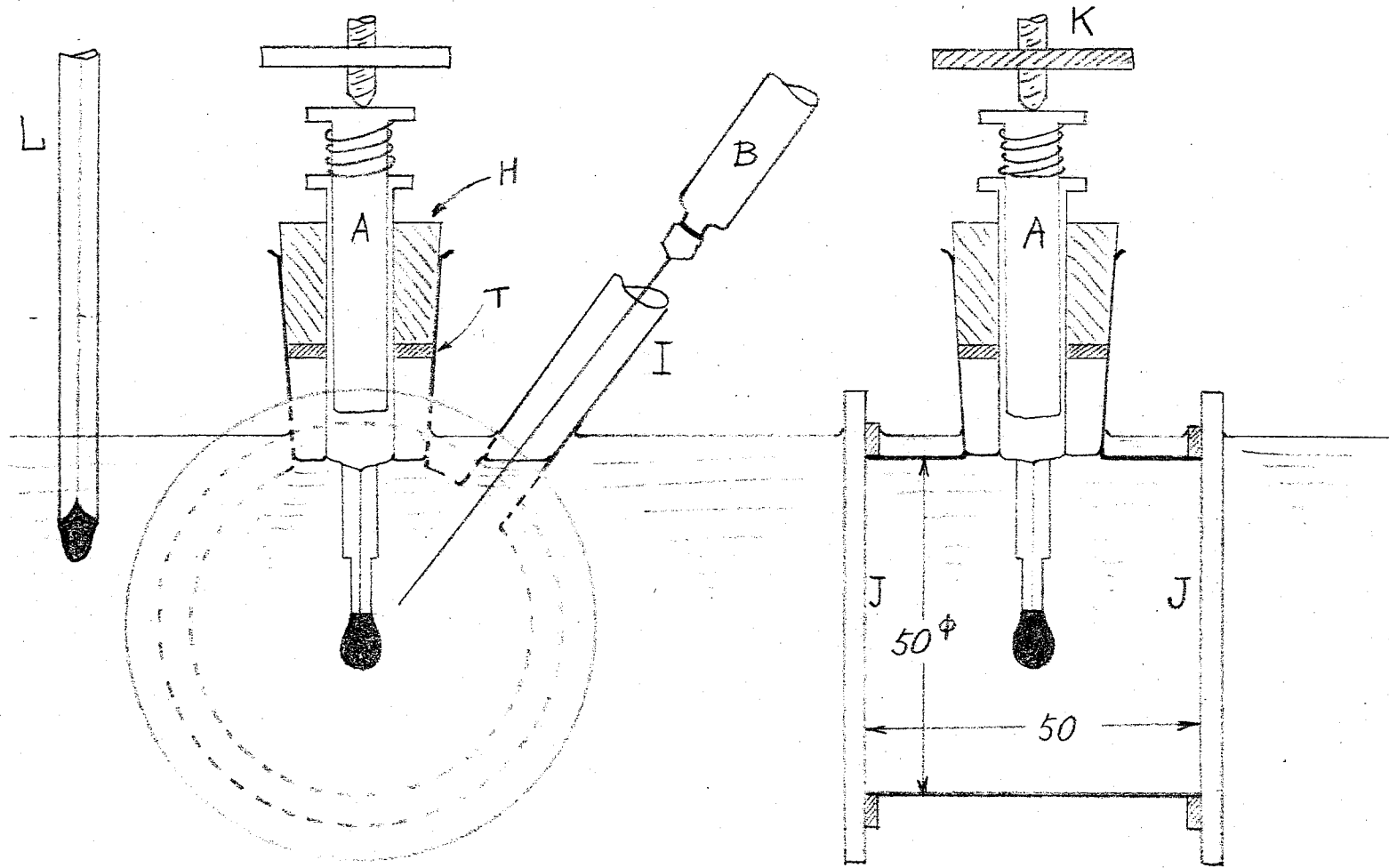
2-2. 試薬.

水は三回蒸留水を用いた。純度は、測定した表面張力値が、文献値とよく一致したことから、充分なものであると考えた。酢酸およびベンゼンは、市販特級品を、Dixon 型充填剤を詰めた 1.5 m の精溜塔をつけた蒸溜装置により精溜し、実験に供した。ベンゼンは少量のチオフェンを含んでいる。精溜後先立ち、シリカゲルにより吸着処理した。酢酸、ベンゼンともに、ガスクロマトグラフにより純度を確かめた。ベンゼンと水の界面張力を測定したところ、30 分以上一定値を示し、文献値⁵⁹⁾と比較し、充分な純度を両者が持つており、外部からの汚れの侵入もない、と思われる。

* Terjjeen 等^{(4), (5)} Davies 等⁽⁷⁰⁾ の研究があるがここでは反動的な論議的方法による検討を試みる。



第 43 圖 實驗裝置



第 44 图

抽出セロ

单位 mm.

2-3. 実験方法.

1 wt% の酢酸のベンゼン溶液(あらかじめ水で飽和しておく)をセルに満し、注射器 A にハルゼンも飽和した水を入れ、抽出セルに取付ける。セルを水恒温槽中に沈め、充分な時間経過後、K を操作し、注射器内の水を押し出して注射器先端に懸滴を作り抽出を始める。一定時刻後、カメラ D で滴を撮影後、直ちに注射器 B で懸滴を吸取る。懸滴液の屈折率を Abbe の屈折計により測定し、これより求めた濃度を懸滴平均濃度とした。界面張力は懸滴法を用い、写真測定により求めた。

§ 3. 実験結果と考察.

懸滴平均濃度 \bar{C}_{wbt} および界面張力 γ_t の時間的变化の一例を Fig. 45 に示す。実験温度は 25°C である。同じ条件で実験を 2 回繰返し、再現性を確かめた。 \bar{C}_{wbt} (○印) は時間と共に増大し、1 wt% 酢酸のベンゼン溶液と分配平衡にあるべき濃度 $C_{w\infty}$ に近づく。 γ_t は、水-ベンゼン系の手前界面張力値から減らし、分配平衡成立時の界面張力 γ_{∞} に近づく。

水相酢酸濃度 C_w と界面張力 γ の平衡関係 Fig. 46 を用い、抽出中の界面張力 γ_t と平衡にあるべき仮想水相酢酸濃度 C_{ws}^* を求め、時間に対する変動したものが Fig. 45 の × 印である。但し、界面温度は、ベンゼン相内あるいは滴内温度と等しいとして C_{ws}^* を求めた。図より次式の成立していることが判る。

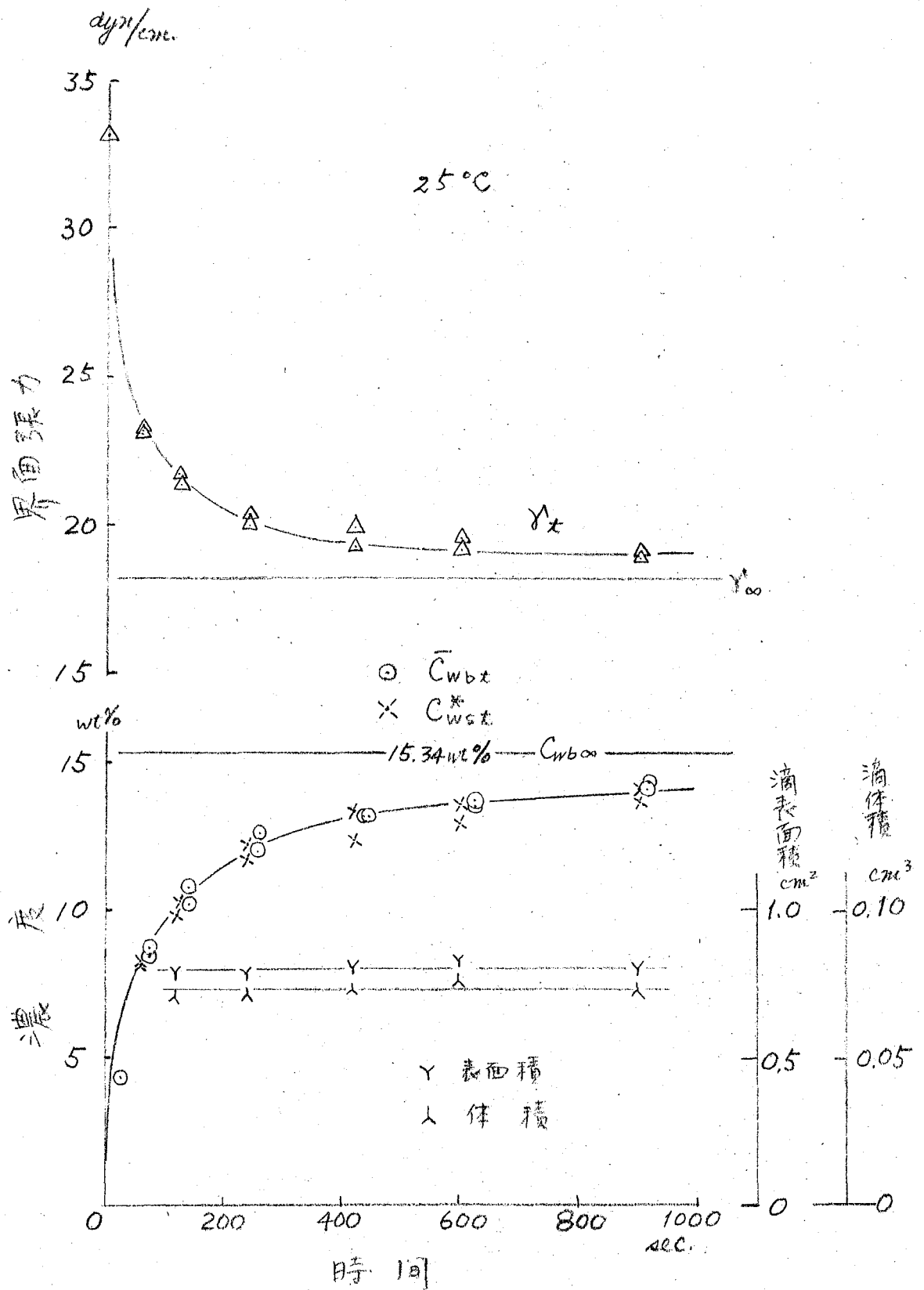
$$\bar{C}_{wbt} = C_{ws}^* \quad (6-1)$$

酢酸のベンゼン-水相の分配係数は温度により強くと変化しない。故に、酢酸の相間移動に際し、熱の出入を伴はず、等温的に移動が進行すると考えてよい。従って (6-1) 式は見掛けでないといえる。(6-1) 式は、水側の物質移動抵抗(界面からの月見島⁶⁰⁾ および滴内側の拡散抵抗)が存在しないことを示す。すなわち全物質移動抵抗はベンゼン側にある。

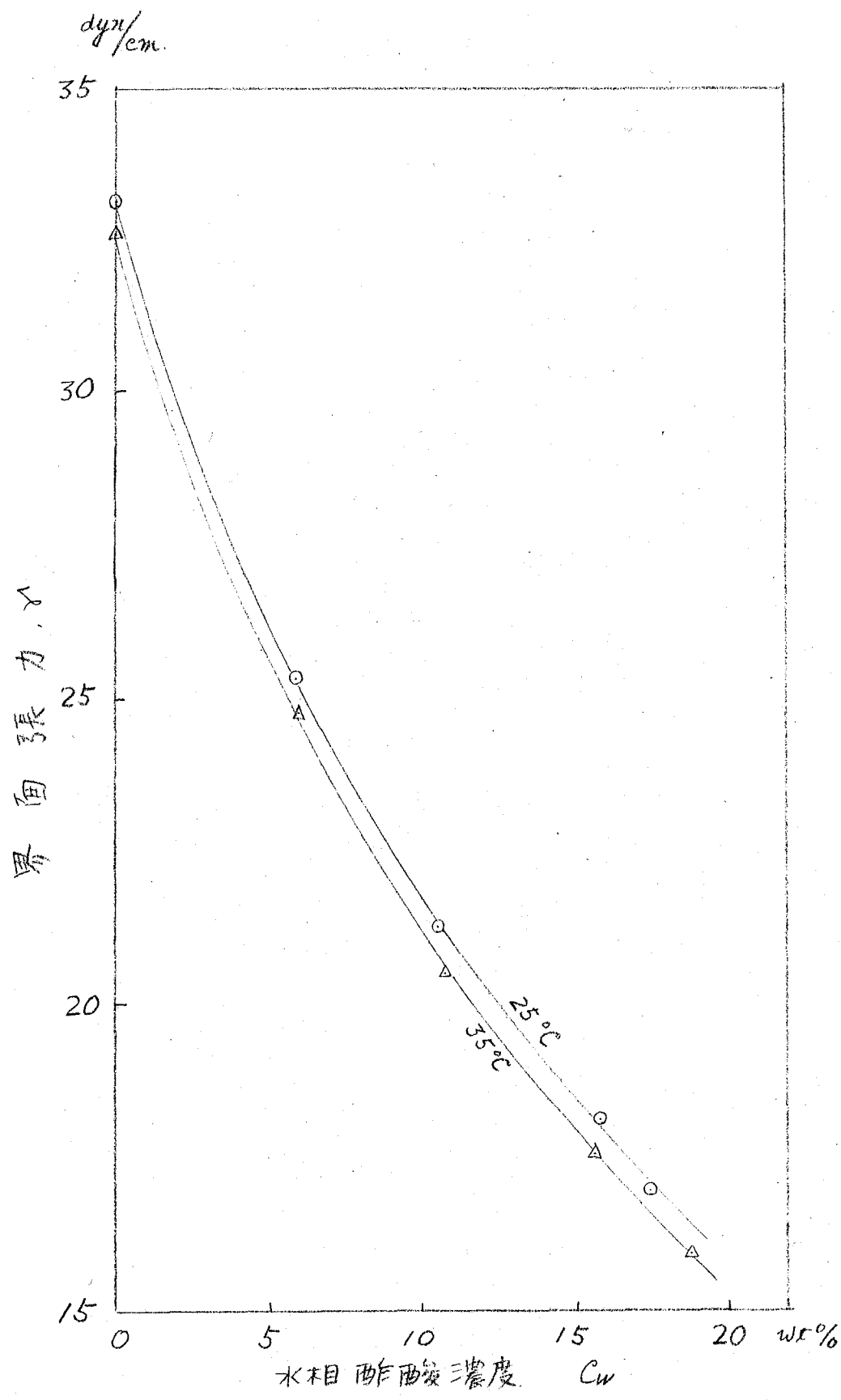
次にベンゼン相側の拡散抵抗か、界面での酢酸吸着抵抗かを議論するが、これに先立ち、抽出速度および酢酸の界面吸着量について言明しておく。抽出速度 N ($\text{mole}/\text{sec}\cdot\text{cm}^2$) は、懸滴の体積 V (cm^3)、表面積 (cm^2)、密度 ρ_w (g/cc)、酢酸分子量を M (g/mole) と書き、次式で表わせる。

$$N = \frac{1}{100MA} \frac{d(V\rho_w\bar{C}_{wbt})}{dt}$$

V の変化は Fig. 45 に示す如く強くとない。 ρ_w の濃度による変化も強くとない。故に $V\rho_w$ は



第45圖. 滴平均濃度, 界面張力, 滴体積
および滴表面積の時間変化



第46図 水-酢酸-ベンゼン系の界面張力

界面で $(\text{CH}_3\text{COOH})_{1.75}$ であると仮定しよう。第46図の横軸 C_w を書換え、 C_B として、 $\gamma-C_B$ の関係 (第47図) を得る。これに Gibbs の吸着式を適用し、求めた界面吸着量 Γ と C_B の関係を第47図に示す。 $\Gamma-C$ 曲線は Langmuir 吸着等温線

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m b C_B}{1 + b C_B} \quad (6-5)$$

の成立を平説する。(6-5)式の変形式

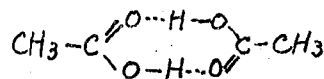
$$\frac{C_B}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m b} + \frac{1}{\Gamma_m} C_B \quad (6-5)'$$

に従い、 C_B/Γ の C_B に対する実験を行うと第47図に示す如くよい直線性が存在する。勾配と切片から Γ_m , b を求め第5表に示す。但し Γ_m は飽和吸着量、 b は吸着平衡定数である。

第5表 水-酢酸-ベンゼン系の酢酸の界面飽和吸着量および吸着平衡定数

温度 (°C)	Γ_m (mole/cm ²)	$\frac{1}{\Gamma_m}$ (Å ² /molecule)	b (wt% ⁻¹)
25	2.02×10^{-10}	82.3	17.7
35	2.01×10^{-10}	82.5	13.8

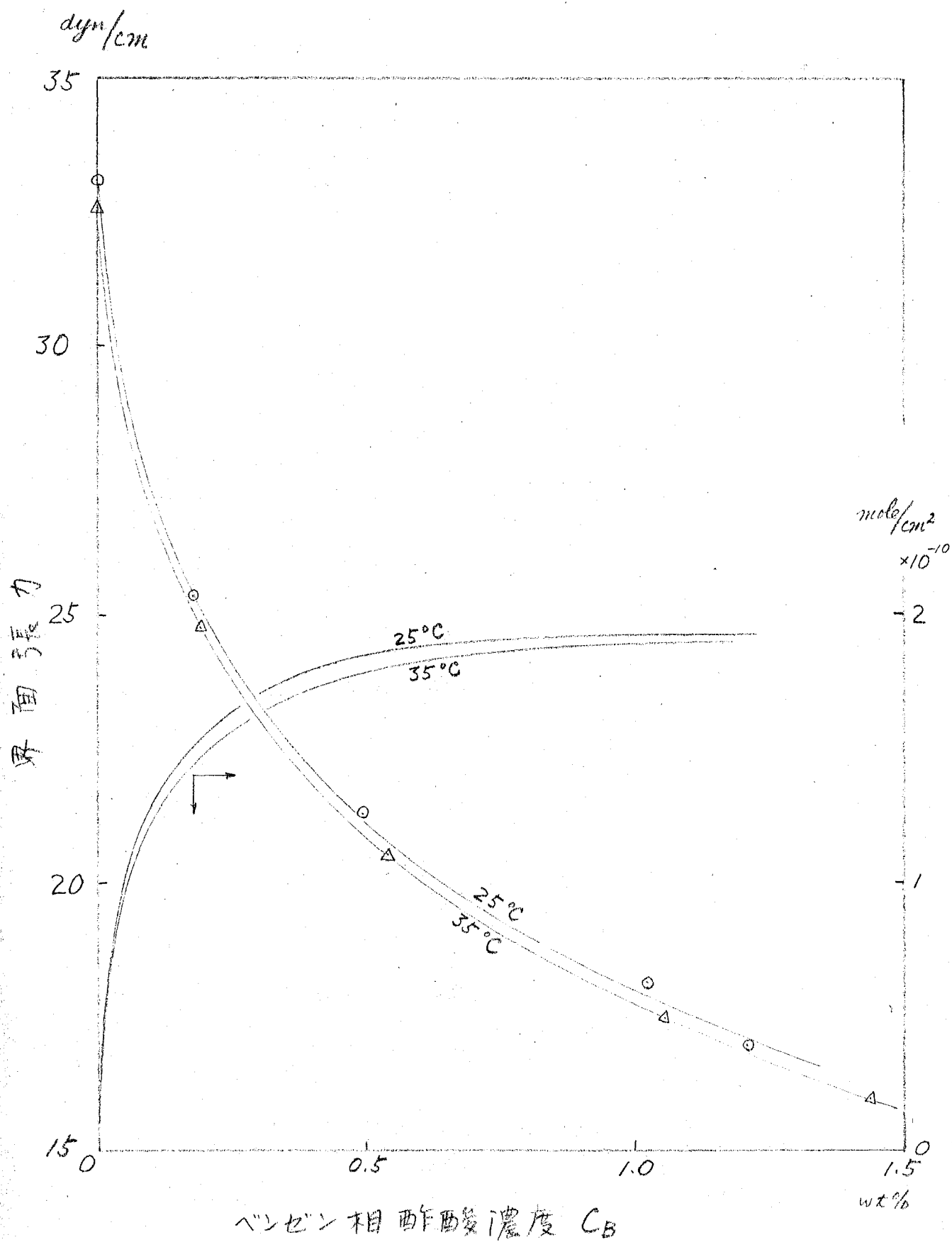
(6-3)式からベンゼン中の酢酸の会合度は1.75とみられる。2分子会合の酢酸と単分子酢酸の混合物であると考えると、全酢酸分子の88.6%が会合している事になる。界面の状況も同様と思われる。第5表に示す酢酸の界面上の占有面積(飽和のとき)は、次に示す酢酸の2分子会合構造を考えれば、過大であると思はれない。



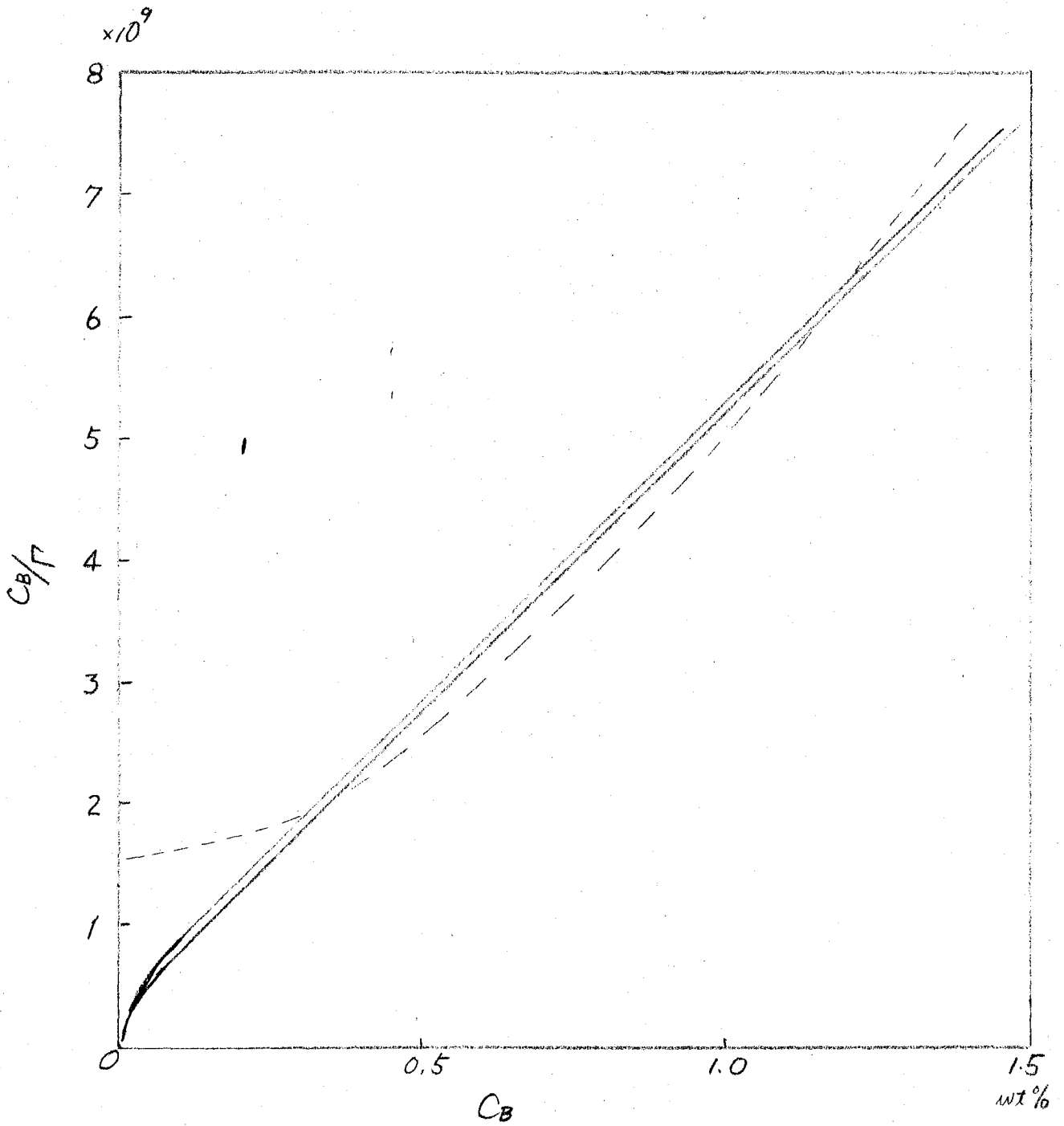
以上より(6-5)式は妥当性を得たものとする。第46図の $\gamma-C_w$ 関係に Gibbs の吸着式を適用し、求めた $\Gamma-C_w$ の関係は(6-5)'式形の実験を満足せず、第48図破線の如くなる。

ベンゼン相側における酢酸の界面への吸着段階が律速であると仮定する。抽出速度はベンゼン相の濃度一定 C_B^0 (ベンゼンは懸滴液に対し多量にある) である。時間 t における界面吸着量を Γ_t とおき、 N は次式とする (Langmuir 型吸着速度式)。

$$N = \frac{\Gamma_t}{k_B} C_B^0 \left(1 - \frac{\Gamma_t}{\Gamma_m}\right) - \frac{\Gamma_t}{k_B} \frac{\Gamma_t}{\Gamma_m} \quad (6-6)$$



第47図 水-酢酸-ベンゼン系界面張力
および吸着等温線



第48圖 ラングミア吸着式の直線式によるプロット

但し \bar{K}_B, \bar{k}_B は定数である。平衡では勿論 $N=0$ であり Langmuir 吸着式 (6-5) 式を与える。
 $b = \bar{K}_B / \bar{k}_B$ である。 P_x と平衡にあるべきアンゼン相の仮想酢酸濃度を C_{Bst}^* と書けば、
 P_x と C_{Bst}^* は平衡関係 (6-5) 式を充たすから、(6-6) 式は次となる。

$$N = \frac{\bar{K}_B}{1 + b C_{Bst}^*} (C_B^0 - C_{Bst}^*), \quad (6-7)$$

C_{Bst}^* は C_{wst}^*, \bar{C}_{wst} と平衡関係にある (6-1) 式および C_{wst}^* の定義より) から、(6-7) 式は
(6-3), (6-2), (6-1) 式を用いて次となる。

$$\frac{VP_w}{100MA} \cdot \frac{d\bar{C}_{wst}}{dt} = \bar{K} K \frac{C_{wb00}^{1.75} - \bar{C}_{wst}^{1.75}}{1 + Kb \bar{C}_{wst}^{1.75}}, \quad (6-8)$$

(6-8) 式を積分し ($t=0$ とき), 整理すると次式を得る。 $\bar{C}_{wst}/C_{wb00} = \xi$ とおけば

$$\int_0^\xi \frac{d\xi}{1 - \xi^{1.75}} - \frac{Kb C_{wb00}^{1.75}}{1 + Kb C_{wb00}^{1.75}} \int_0^\xi d\xi = \frac{\bar{K}_B}{b} \left(\frac{100MA}{VP_w} \right) \cdot \frac{1}{C_{wb00}} \cdot \frac{Kb C_{wb00}^{1.75}}{1 + Kb C_{wb00}^{1.75}} t, \quad (6-9)$$

C_B^0 と平衡する界面吸着量を Γ_0 とする。 C_B^0 と Γ_0 は平衡関係 (5-5) 式を、 C_B^0 と C_{wb00} は平衡関係 (6-3) 式を充たす。 故に次式が成立する。

$$\frac{b C_B^0}{1 + b C_B^0} = \frac{\Gamma_0}{\Gamma_m} = \frac{b K C_{wb00}^{1.75}}{1 + b K C_{wb00}^{1.75}}, \quad (6-10)$$

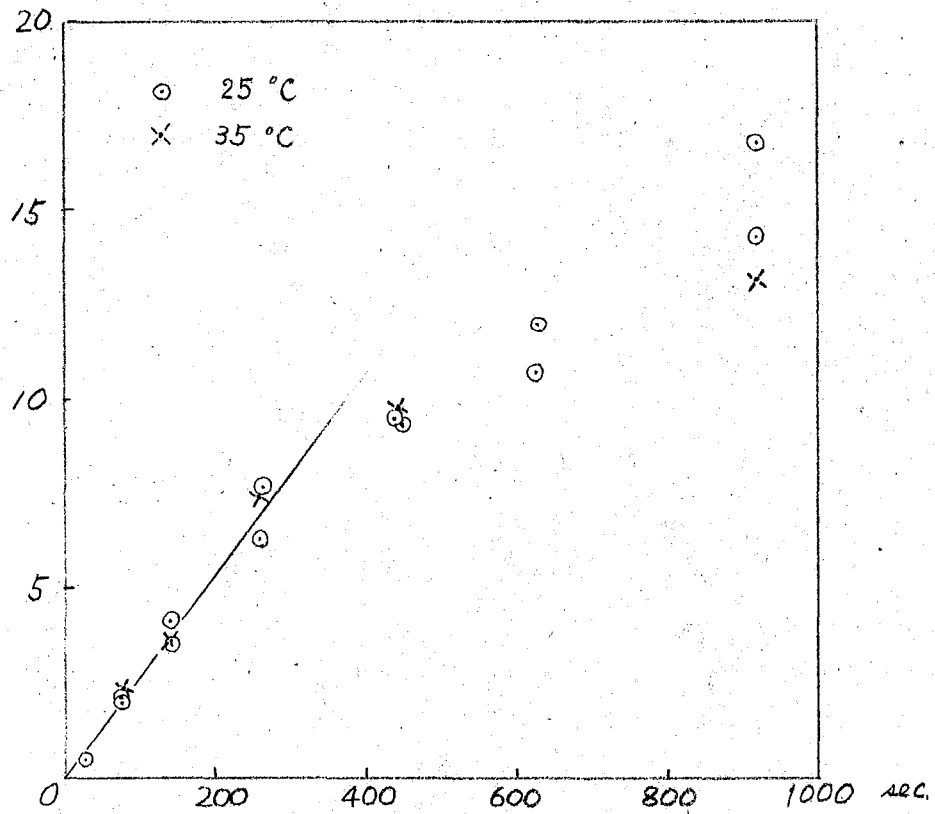
(6-10) 式を用いて、(6-9) 式は次となる。

$$C_{wb00} \frac{\Gamma_m}{\Gamma_0} \int_0^\xi \frac{d\xi}{1 - \xi^{1.75}} - C_{wb00} \xi = \bar{K}_B \left(\frac{100MA}{VP_w} \right) t, \quad (6-11)$$

(6-11) 式左辺と時間 t の真数は直線となるべきである。左辺第一項の積分は、解析解を与えないので、数値積分を行う。 4.5 図の結果について (6-11) 式を適用した結果を 4.9 図に示す。初期直線性を有するか、後期部分ははずれる。抽出初期は吸着律速の可能性がある。 35°C で行った抽出実験の結果に (6-11) 式を適用し、4.9 図に真線があると \times 印となる。他の温度で行った抽出実験結果も 4.9 図と同様の傾向を示した。 4.9 図より、初期勾配は温度変化を有しない。ところで勾配は、(6-11) 式より $\left(\frac{100MA}{VP_w} \right) \bar{K}_B$ である。 VP_w は、 25°C で 1.082, 35°C で 1.073 であり、温度によらずほぼ一定と見られる。従って \bar{K}_B の温度係数を求め、界面からアンゼン相への酢酸の脱離活性化エネルギーは零である。一方表 5 に示す b の値の対数と $1/T$ (T : 絶対温度) との真線より

$$b \left(= \frac{\bar{K}_B}{\bar{k}_B} \right) = b_0 e^{3400/RT}, \quad b_0: \text{定数}, \quad (6-12)$$

$$C_{wb00} \frac{P_{211}}{P_0} \int_0^{\xi} \frac{d\xi}{1 - \xi^{1.75}} - \xi C_{wb00}$$



第49圖 吸着律速の速度式検証

(6-12)式を得る。酢酸のベンゼン相から界面への吸着熱は 3.4 kcal/mole である。従って、脱離の活性化熱は 3.4 kcal/mole 以上でなければならぬ。先にも述べた様に実際には零であった。これは矛盾である。第49回で明らかであるが、 \bar{C}_{wbt} の時間的变化を吸着律速として説明できない。又吸着律速の様に思えた初期も、エネルギー的に有り得ぬことが判った。故に、ベンゼン相から界面への酢酸吸着は律速でないとの結論出来る。

以上の意義論から、(1) 水相内の酢酸の拡散抵抗はない。又 (2)、酢酸の、ベンゼン相から水-ベンゼン界面への吸着および水相内への脱離は律速とならない、すなわち界面抵抗は無視出来ることになる。尚後者の結論に導いた吸着抵抗無視に関する議論は、諸データのばらつきなどを考え、確固たるものであるという自信はない。この点の確認は今後の問題として残したい。

次に、ベンゼン相側の拡散抵抗と仮定し、議論してみる。滴生成時の物質移動速度が非常に大きいことが Sherwood 等⁶²⁾ により指摘されてから、多くの研究がなされてきている。^{63, 64, 65)} 本章の実験においては、次の結果から、液滴生成時の物質移動は無視出来る。あらかじめ、水懸滴に一定濃度の酢酸を含ませておく。この濃度(初濃度と呼ぶ)を変えて行った抽出実験結果が第50回である。初濃度はそれぞれ $4.46, 6.45, 9.11 \text{ wt}\%$ 、温度 40°C である。初濃度 $9.11 \text{ wt}\%$ 、 $6.45 \text{ wt}\%$ の各曲線は、初濃度 $4.46 \text{ wt}\%$ の曲線上でそれぞれ $9.11, 6.45 \text{ wt}\%$ の点から始まる曲線と合致する。滴生成時の著しい物質移動があれば、重なることはないであろう。従って滴生成時の物質移動は無視出来る程度と思われる。

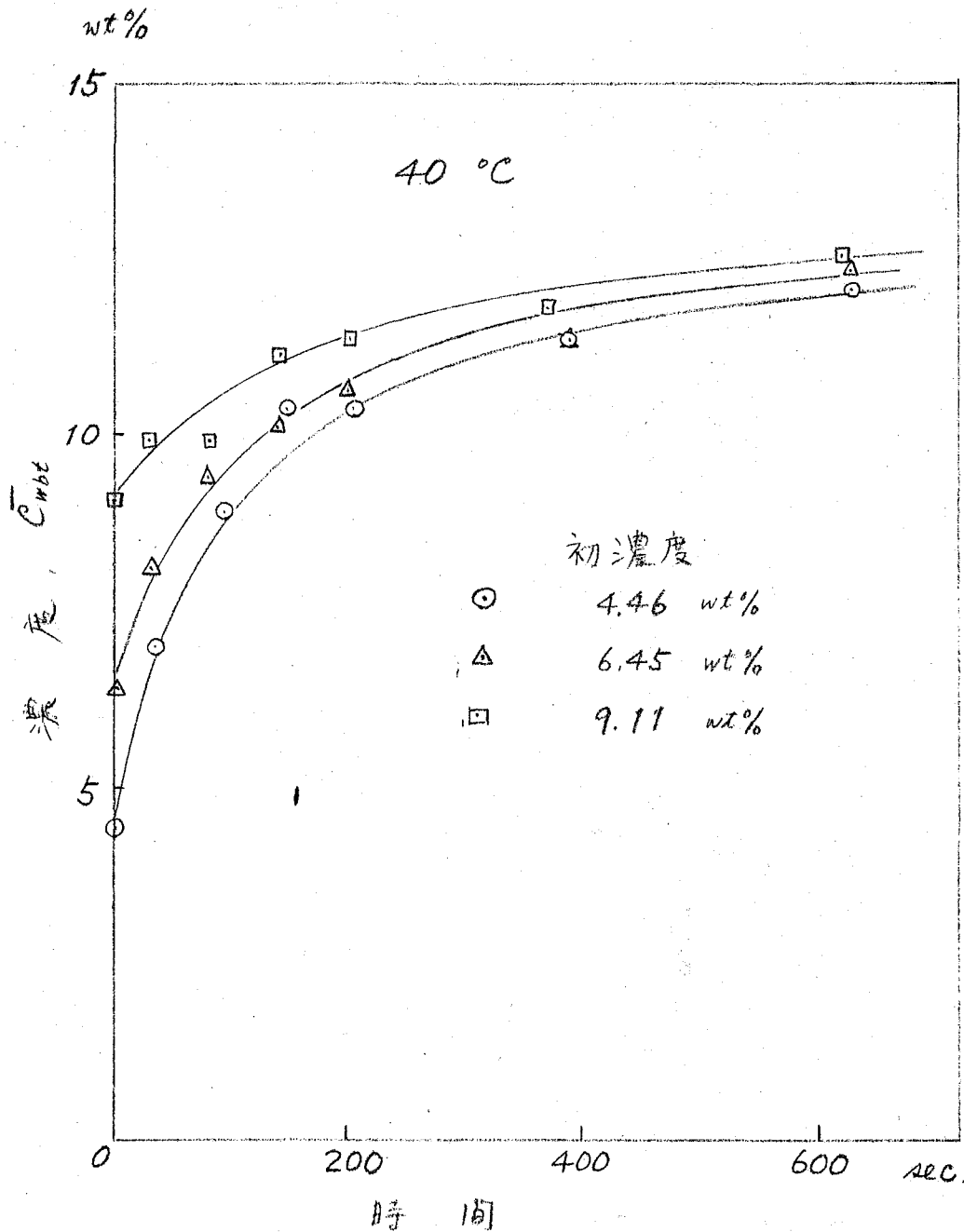
物質移動係数を k_B と書き、ベンゼン相の密度は、酢酸濃度によらず一定とすると、抽出速度 $N (\text{mole/cm}^2 \cdot \text{sec})$ は次式となる。

$$N = k_B (C_B^0 - C_{Bst}) \frac{P_B}{100M} \quad (6-13)$$

C_{Bst} は懸滴平均濃度 \bar{C}_{wbt} と平衡するベンゼン相濃度 (wt%) である。ベンゼン相密度 P_B は、濃度の $0 \rightarrow 1 \text{ wt}\%$ の変化に対し、 25°C で、 $0.8737 \text{ g/cc} \rightarrow 0.8748 \text{ g/cc}$ の変化を示すに過ぎない。従って P_B 一定とみなして差支えない。分配平衡式(6-3)式を次の式で近似する。

$$C_B = K_1 (C_w - K_2) \quad (6-3)'$$

但し K_1, K_2 は定数である。第4表に示した K_1, K_2 を用いると、水相濃度 $C_w = 7.217 \text{ wt}\%$ で(6-3)式に対する絶対誤差を、ベンゼン相内濃度 C_B として $\pm 0.05 \text{ wt}\%$ 以下に収め得る。



第50圖，初濃度を変えた時の滴平均濃度の時間的变化

実験で得た懸滴平均濃度 \bar{C}_{wbt} の変化範囲が殆んど 17 wt% 以上にある場合が多い。そこで以後の議論において (6-3) 式を用いることとする。(6-13) 式は (6-3) 式を用いて次となる。

$$N = \frac{r_B K_1}{100M} (C_{wbo} - \bar{C}_{wbt}), \quad (6-13)'$$

(6-2) 式を用いて、(6-13) 式から次式を得る。

$$-\frac{d(C_{wbo} - \bar{C}_{wbt})}{dt} = \frac{A P_B}{V \rho_w} K_1 r_B (C_{wbo} - \bar{C}_{wbt}), \quad (6-14)$$

r_B が定数であれば、 $(C_{wbo} - \bar{C}_{wbt})$ の対数と時間 t の関係は直線となり、勾配は $\frac{A P_B}{V \rho_w} K_1 r_B$ に相当する。第 45 図の実験結果の関係を第 51 図に示す。時間とともに勾配が減少し、やがて一定となる傾向を示している。後期 (300 秒以上) を直線とみなし勾配を求めると次となる。

$$\frac{P_B A}{\rho_w V} K_1 r_B = 1.37 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$$

$A/\rho_w = 1.082 \frac{\text{cm}^2}{\text{g}}$, $K_1 = 0.0943$, $P_B = 0.8743 \text{ g/cc}$ ($C_B = 0.5 \text{ wt\%}$ に対する値) を用い r_B を求める。

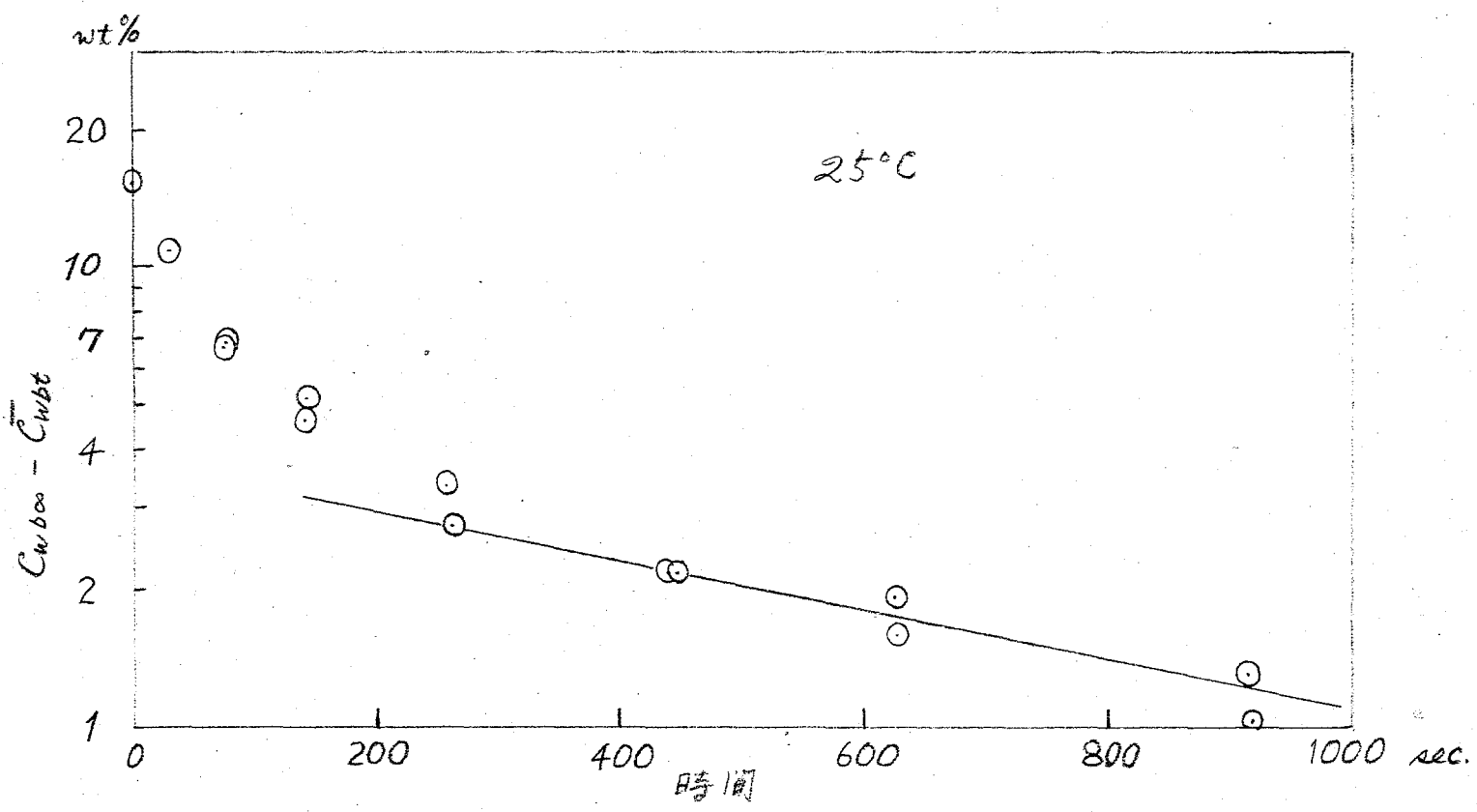
$$r_B = 1.54 \times 10^{-2} \text{ cm/sec}$$

シャーロット数 $Sh = \frac{r_B d_e}{D_B}$ を計算しよう。但し d_e を懸滴径、 D_B をベンゼン中の酢酸の拡散定数とする。 D_B は 20°C で $1.92 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。これらの数値を用いて、

$$Sh = 4.65 \times 10^2$$

但し $d_e = 0.580 \text{ cm}$ とした。第 51 図後期の直線部分は全体の濃度変化に対して、小さい濃度変化しかないことを得る (300 秒 ~ 900 秒間 1.4 wt\% , 全体の变化は 15.34 wt\%)。これは定常の近似が成立すると考へる。球体からの分子拡散が定常的に起っている場合には $Sh = 2$ である。他の温度で行った抽出実験の結果も第 51 図と同様であった。従って、本実験の抽出機構は、ベンゼン相内の単なる分子拡散ではなく、物質移動速度を増大させる現象を伴っており、抽出の初期においてさらに著しい加速現象が存在すると考へねばならない。それは界面攪乱である。^{2), 66)}

抽出中の懸滴のシュリーレン像を第 52 図 (写真 5 枚) に示す。各写真の下に懸滴生成後の経過時間を示す。写真は、ピンを懸滴の後に合せて撮影したものである。模様は、ベンゼン中の酢酸が水懸滴により抽出され、濃度変化をきたし、屈折率変化として現われたものである。界面付近に激しい攪乱の存在が見られる。模様は上方に移る。これは酢酸が抽出され濃度の急ぐったベンゼン相の密度が小さくなる若くは起る自然対流の結果である。又間欠的に噴火様の急激な攪乱が起り、この時懸滴は "kicking" を起している。これらの攪乱は時間とともに減衰し、やがて殆んど見られなくなる。この状態が、第 51 図の直線を示す様になる部分

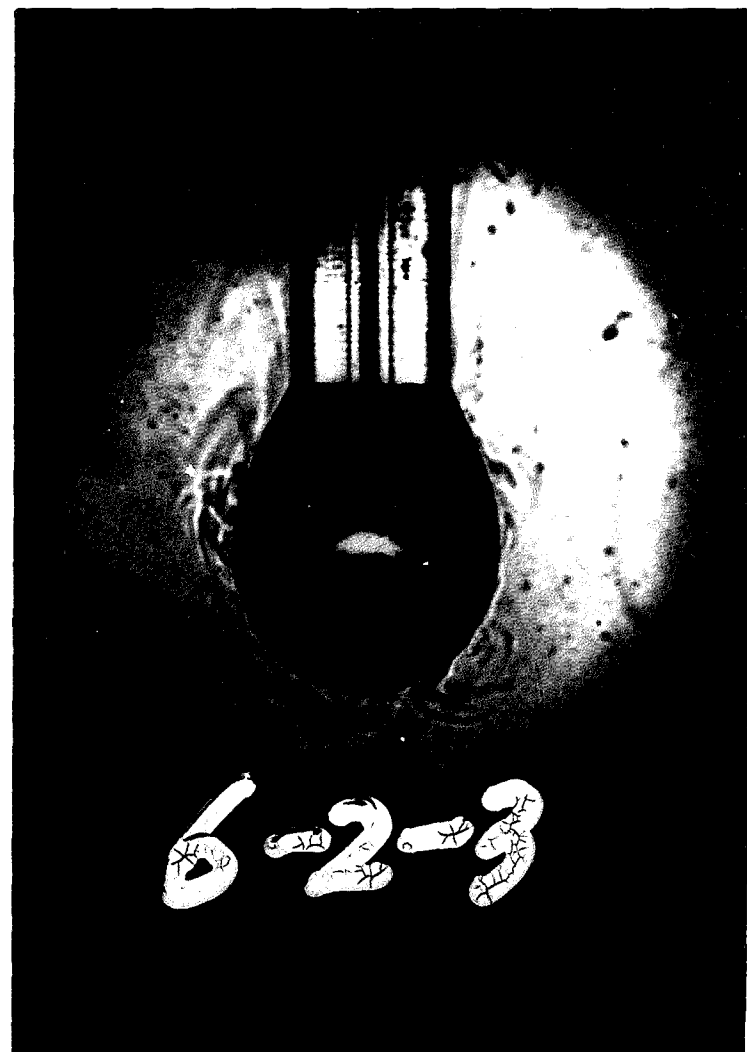


第 51 圖. $(C_{wbo} - \bar{C}_{wbt})$ の時間的変化



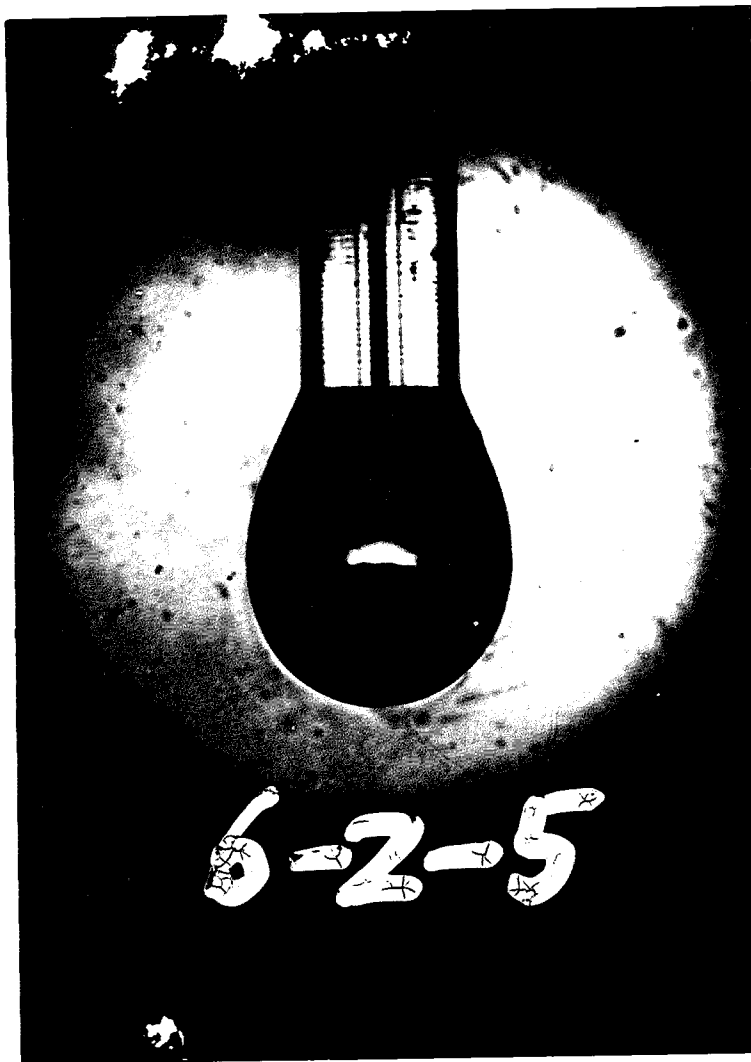
30 秒

第52圖 懸滴のシリレン像 (1)

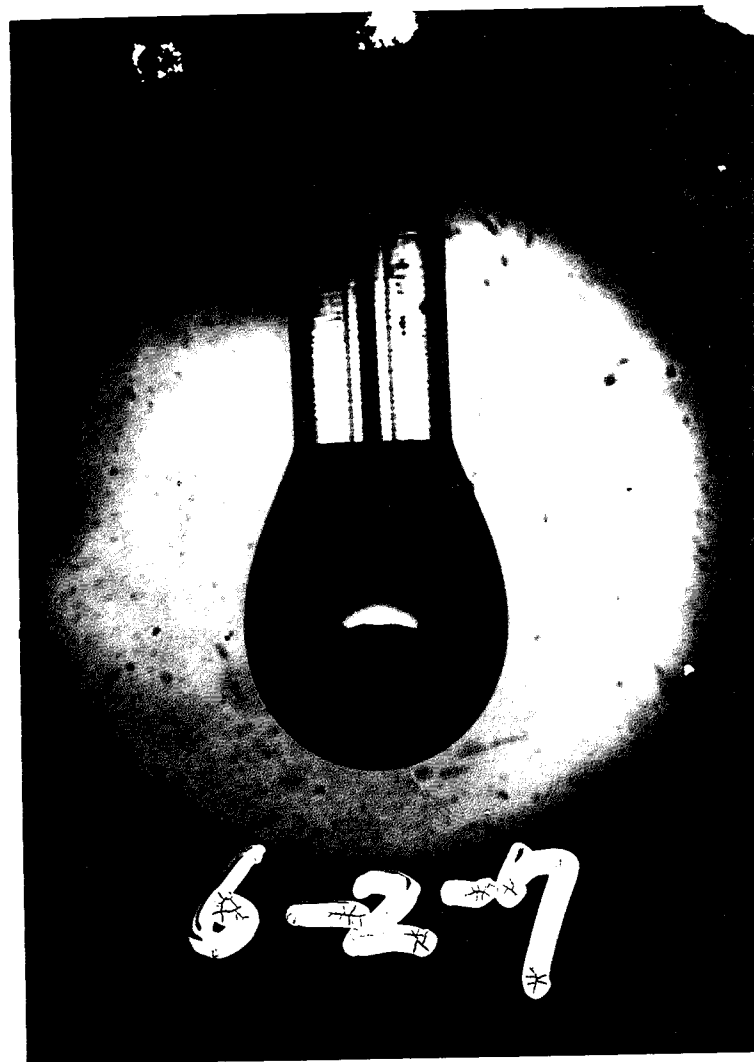


120 秒

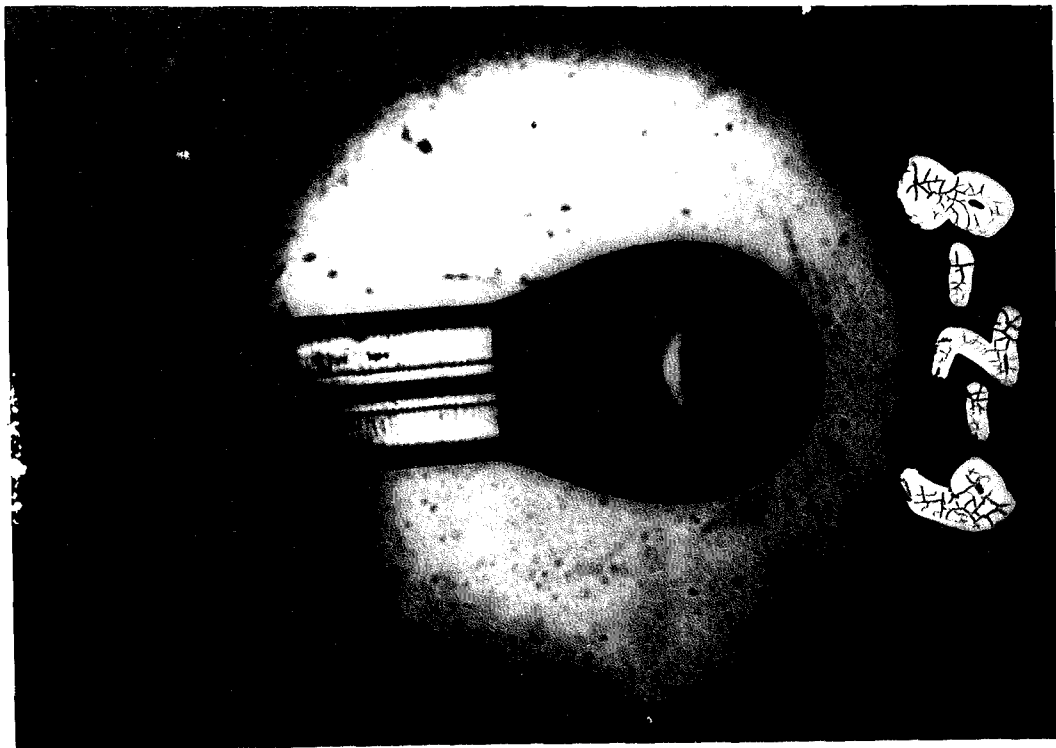
第52圖 (2)



240 秒
第 52 圖 (3)

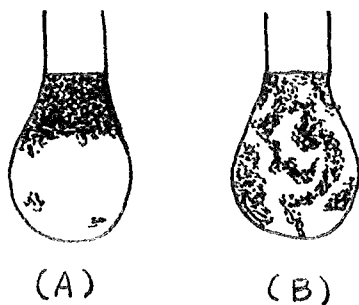


600 秒
第 52 圖 (4)



960 粒
第 52 図 (5)

に相当する。以上の写真から懸滴外側の攪乱状況は観察されたが、懸滴内側の状況は不明である。そこで、懸滴中に、クマ酸混液で充分洗浄したアルミニウム微粉末を混入し、その動きを観察した。滴内にあるアルミニウム粉末はかなり激しい運動をしている。抽出初期はとくに激しい。抽出後期においても急激であるが運動は停止しない。この事実は、(6-1)式を支持するものである。すなわち、激しい滴内流動で、水相内抗分散抵抗が無視出来る状況を作り出したと考えられる。アルミニウム粉末は大部分界面に集合する。界面上のアルミニウム粉末は、抽出初期には大部分懸滴上部に密集している。第 53 図その状況を示す。



(A)

(B)

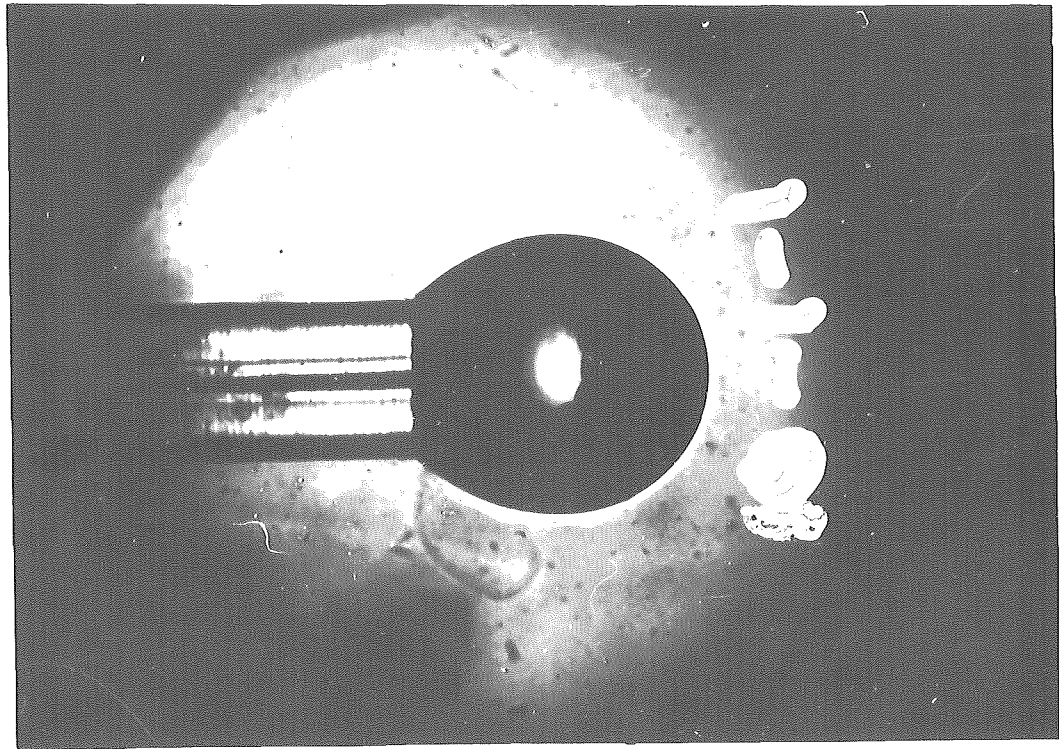
第 53 図

第 53 図 (A) が抽出初期の状態である。密集は同方向的に急激な割れを生ずる。その時生じた密集アルミニウムの破片は界面を伴い、又上部に集合する。この急激な割れが "kicking" に対応していると思われる。抽出速度の小さくなる後期では、密集が緩み、アマーハ状の運動をはじめ。滴生成から 15 分後には界面のかなりの部分を覆い、20 分後には滴底部に於

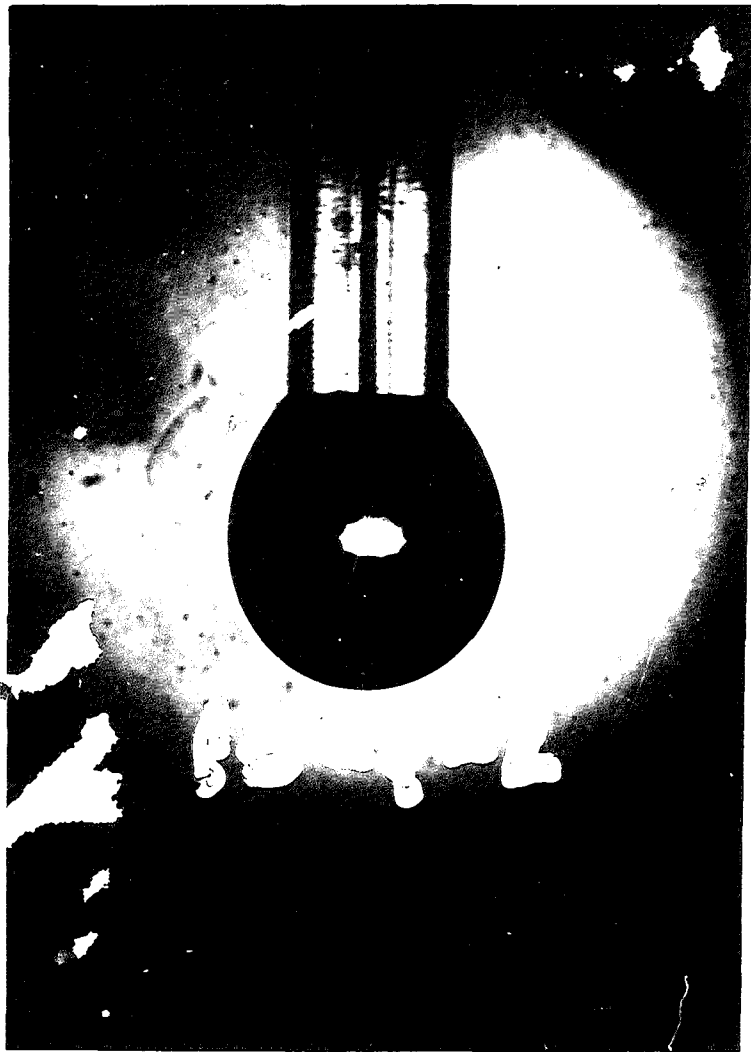
達する(や53図(B))。

以上懸滴のシュリーレン像観察ならびにアルミニウム粉末混入による滴内および界面の流量状態観察から、界面では懸滴下部から上部へ向う激しい流れが存在すること、滴内部は攪拌されていること、滴周囲のバリエーションに攪乱があり、しかも上方へ向う自然対流の存在すること、が明らかになった。

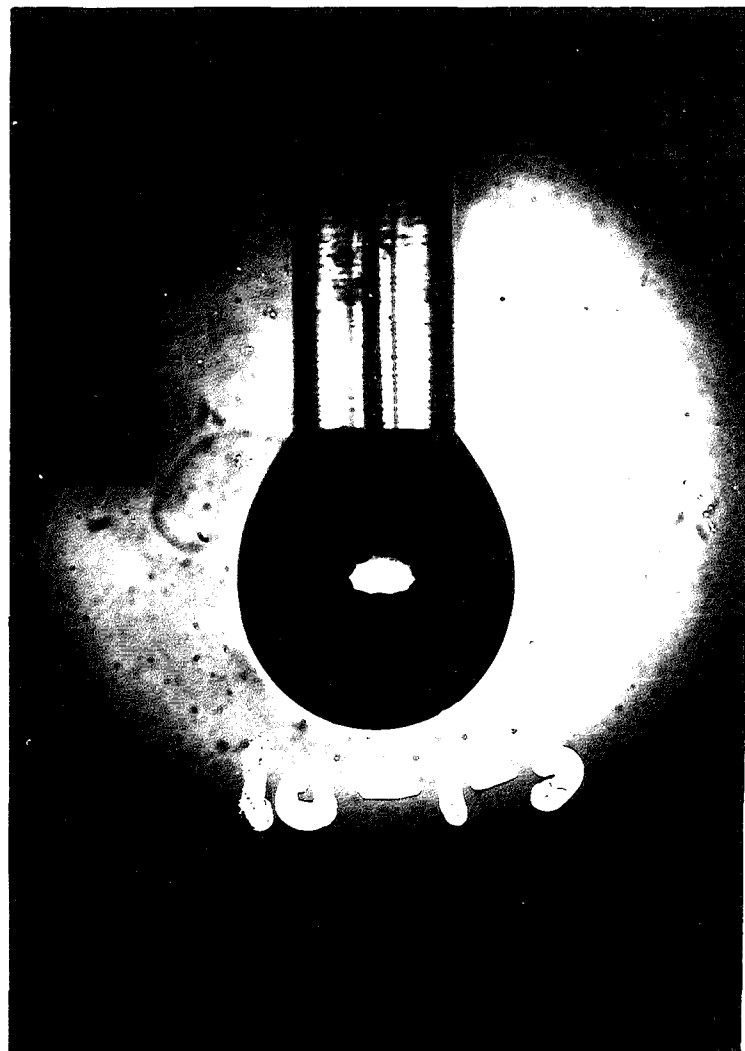
攪乱が界面活性剤の添加により抑制されることが知られている。そこで極めて稀なドデシル硫酸ソーダ(以下SDSと書く)の水溶液を懸滴として抽出実験を行った。SDS濃度 1.05×10^{-6} mole/l の場合の抽出中のシュリーレン像をや54図に示す(写真5枚)。各写真の下に滴生成後の経過時間を示す。界面近傍の攪乱は、抽出初期からみられず、滴周囲に上方へ向う自然対流のみが観察された。界面流量もみられなかった。懸滴平均濃度 \bar{C}_{wb} の時間的変化をや55図に示す。 \bar{C}_{wb} の時間的変化は、や45図の場合に比して著しく遅い。や55図は 30°C および 40°C で SDS濃度 1.05×10^{-6} , 1.05×10^{-5} , 1.05×10^{-4} mole/l の各場合についての結果である。



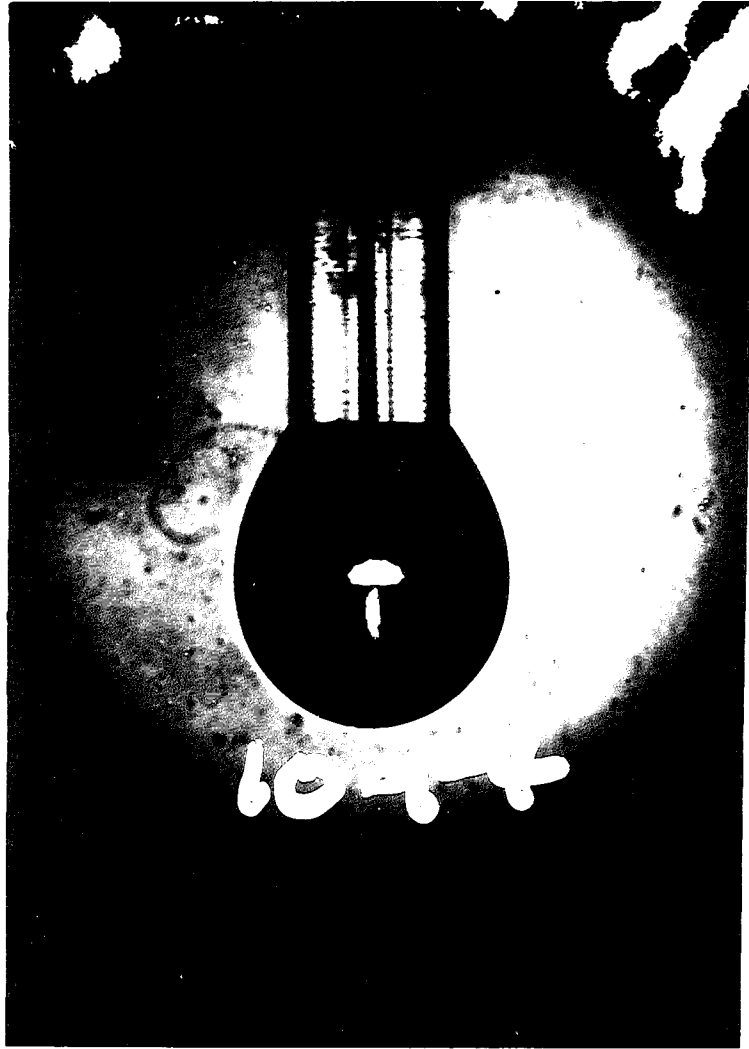
60秒
や54図 懸滴のシュリーレン像(SDS添加)(1)



120 秒
第54图 (2)

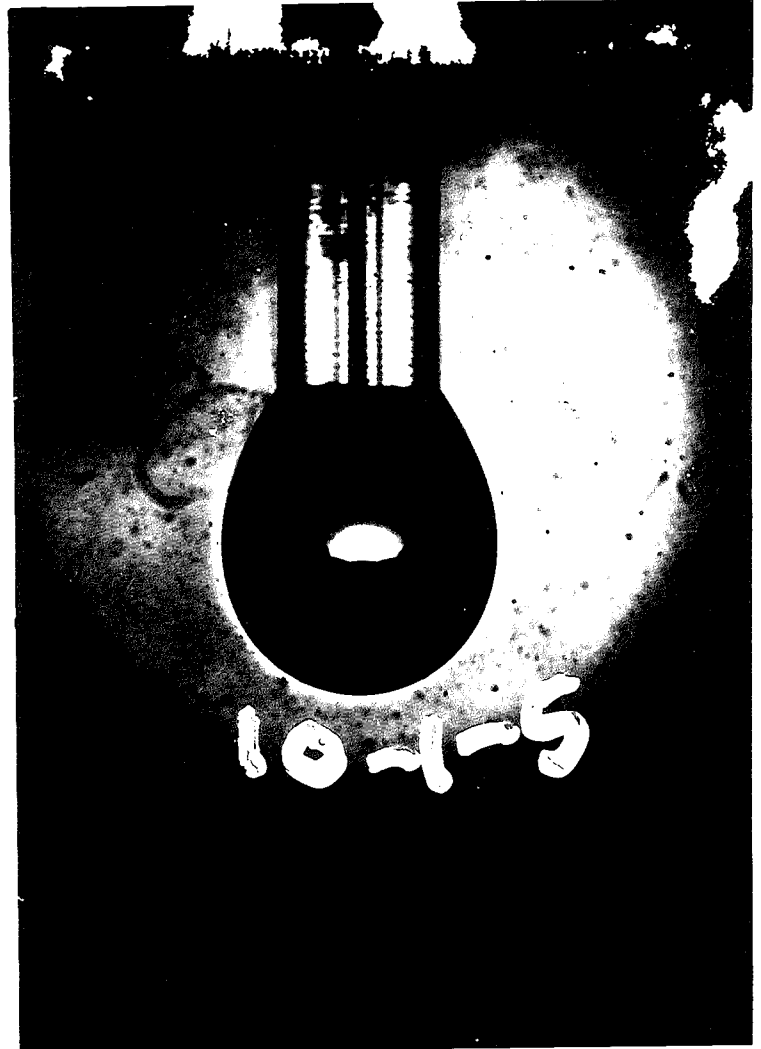


240 秒
第54图 (3)



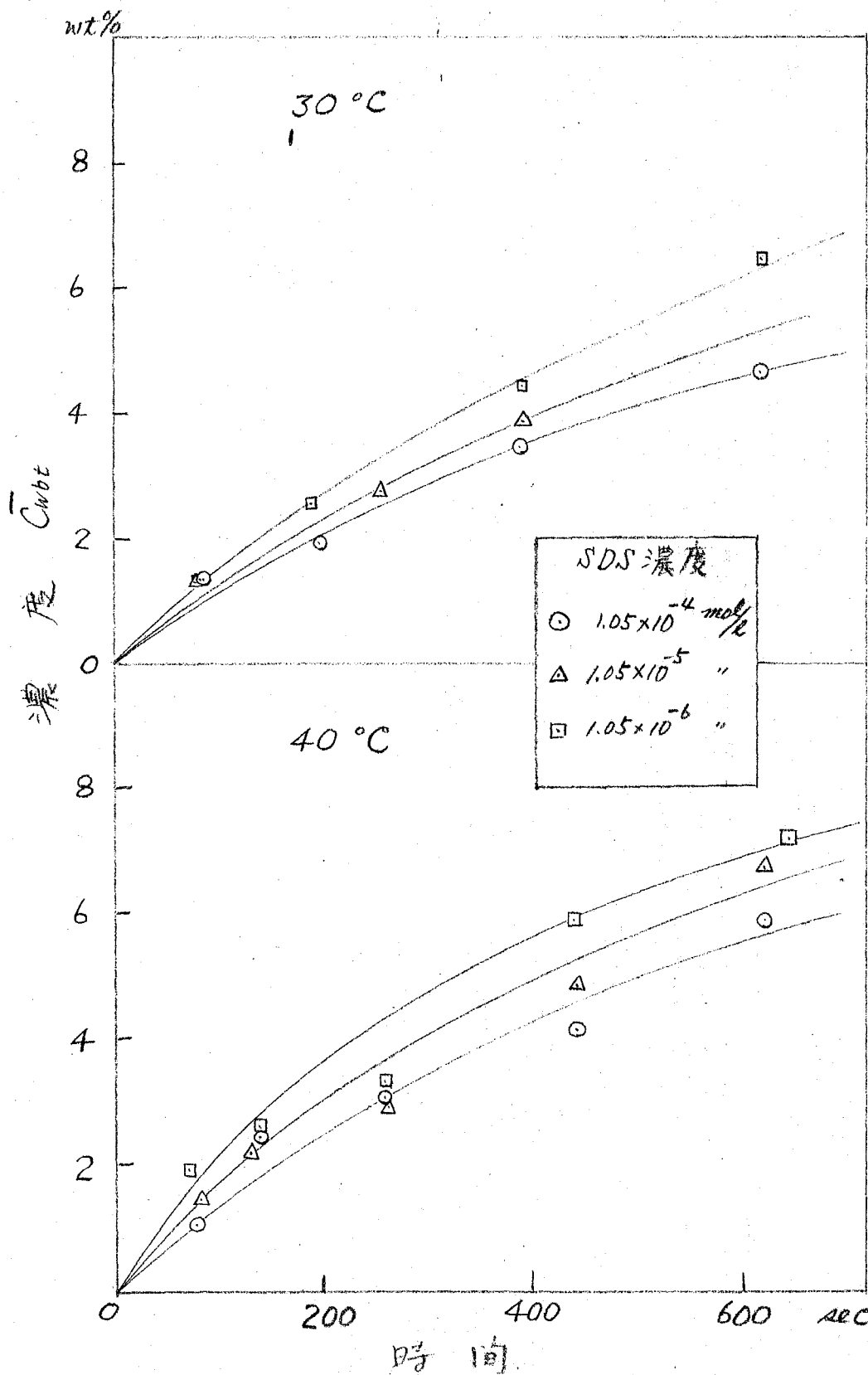
420 秒

第54圖 (4)



600 秒

第54圖



第 55 圖 ドデシル硫酸ソーダ水溶液
による抽出

水相への界面活性剤の添加により、界面および界面近傍の攪乱が抑制されることが判った。また抽出速度も界面活性剤の存在により著しく低下する。滴のシリコン像の観察から、界面活性剤の存在する場合の抽出の状況が、界面活性剤の存在しない、抽出速度の小さい場合の状況に類似している。そこで両状況における抽出速度の比較検討を行い、界面活性剤の役割を考察する。第51回の直線と近似出来る部分(後期)の懸滴平均濃度 $\bar{C}_{wb,t}$ の時間的変化を詳しく調べる為には次の実験を行った。10.34 wt% 濃度の酢酸水溶液と懸滴を 1 wt% 濃度の酢酸のベンゼン溶液中に吊り、抽出実験を行った。35°C における実験結果を第56図に示す。濃度差 $C_{wbo} - \bar{C}_{wb,t}$ の対数の時間に対する実験結果を第57図に示す。後期では直線性が成立しているとみられる。その勾配を k とすれば、(6-14)式より

$$k = \frac{A \rho_0}{V \rho_w} K_1 \cdot k_B \quad (6-15)$$

の関係がある。 k_B の温度変化を第58図に示す。第58図より、抽出過程後期の貝掛汁の活性化エネルギー 2 kcal/mole を得る。(6-15)式において、右辺のうち温度変化を有するのは K_1 と k_B である。 K_1 は第4表のデータより、温度係数は 0.8 kcal/mole である。 k_B の温度変化は拡散係数の温度変化程度とみられる。従って、 k の温度係数は 2 kcal/mole は妥当と思われる。次に界面活性剤 SDS の存在する場合の結果第55図を同様に議論する。第55図より $\bar{C}_{wb,t}$ の変化範囲は $0 \sim 7 \text{ wt\%}$ である。ベンゼン相内部濃度 C_B^0 は 1 wt\% であり平衡する水相濃度は約 15 wt\% である。従って C_B^0 に対しては次式が成立する。

$$C_B^0 = K_1 (C_{wbo} - K_2) \quad (6-16)$$

$\bar{C}_{wb,t}$ と平衡するベンゼン相濃度 C_{Bst} は、次の近似式により関係づけられる。

$$C_{Bst} = K_1' (\bar{C}_{wb,t} - K_2') \quad (6-17)$$

(6-17)式は K_1' , K_2' に第4表に示す値を用いれば $\bar{C}_{wb,t} = 0 \sim 7 \text{ wt\%}$ に対し、 C_{Bst} は $\pm 0.03 \text{ wt\%}$ 以内で収めうる(6-3)式の近似式となる。

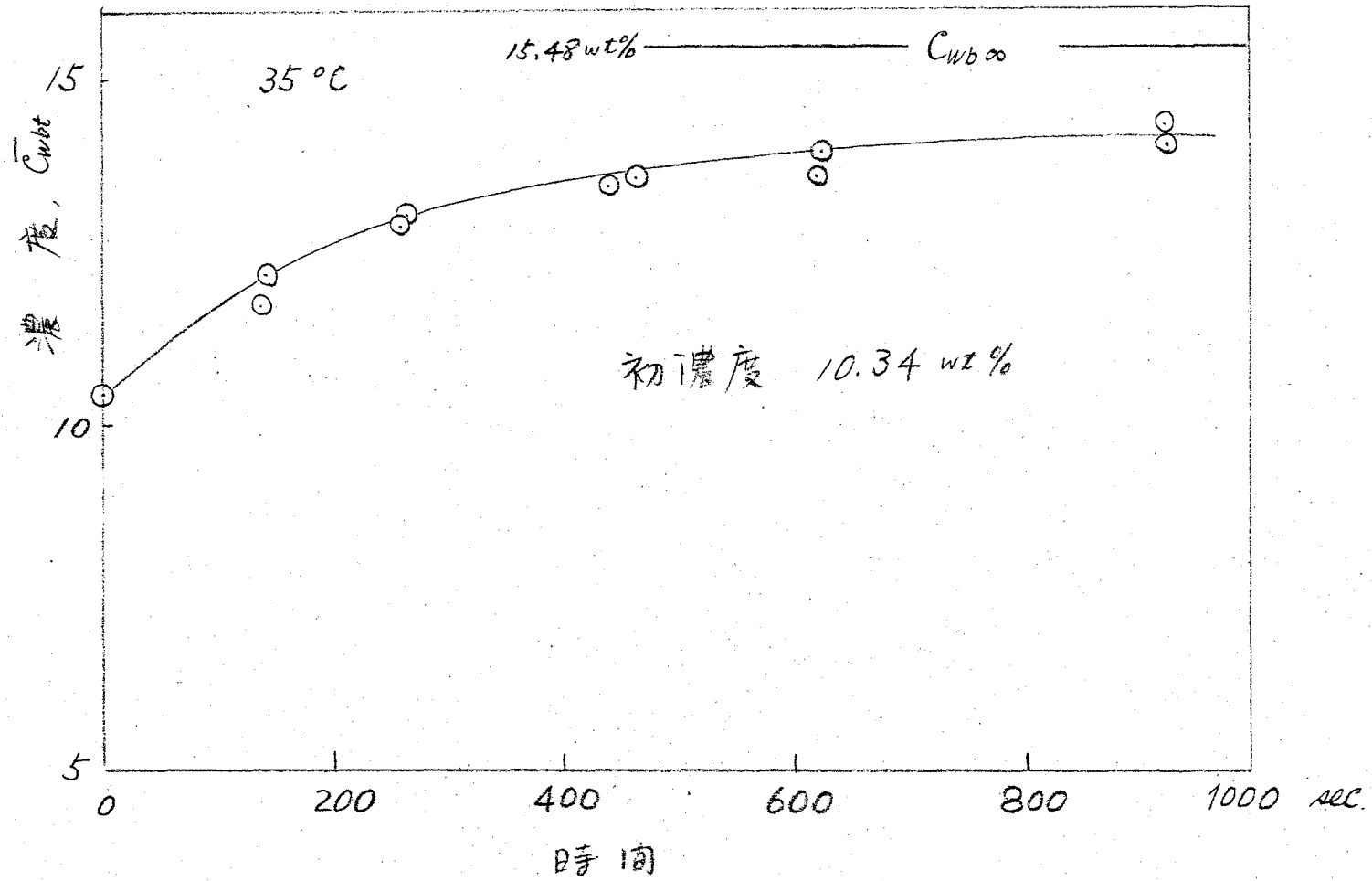
(6-16)式、(6-17)式より次式

$$C_B^0 - C_{Bst} = K_1 (C_{wbo} - \bar{C}_{wb,t}) + \{ (K_1 - K_1') \bar{C}_{wb,t} - K_1 K_2 + K_1' K_2' \} \quad (6-18)$$

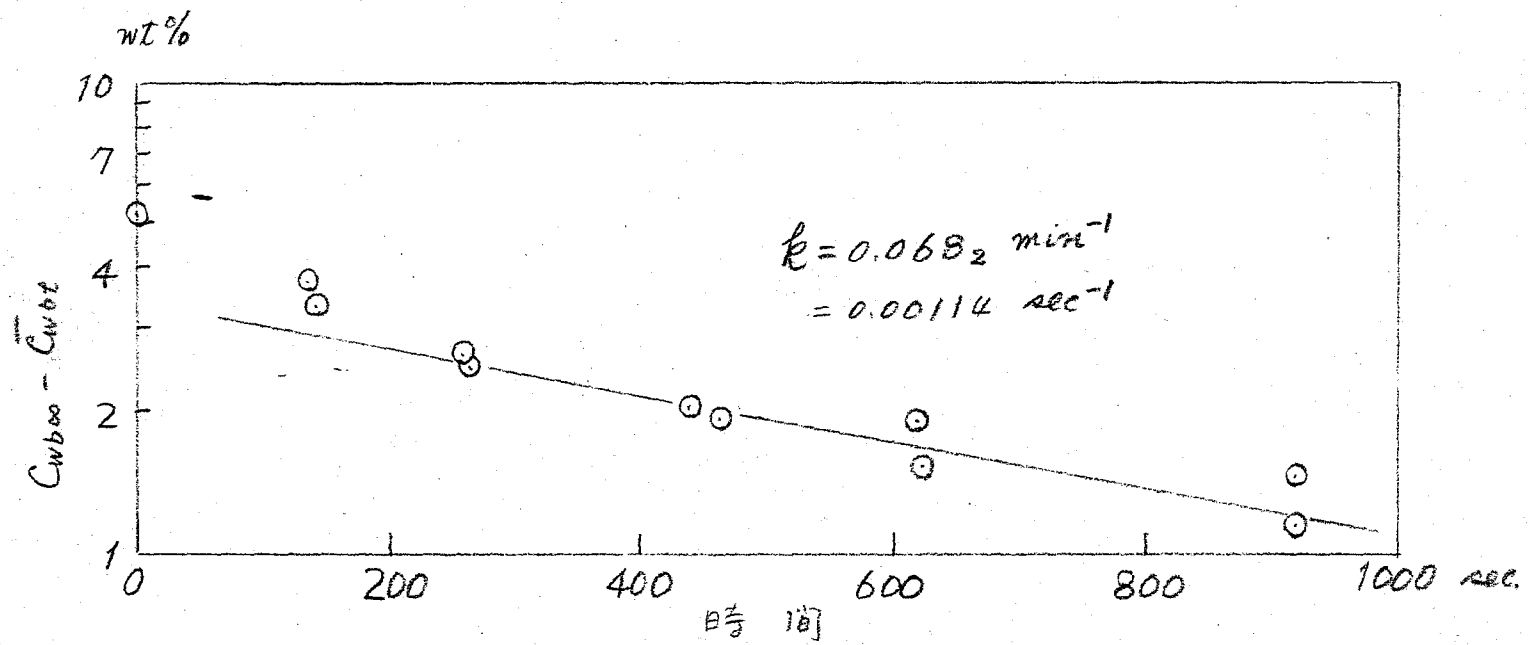
を得る。 $\bar{C}_{wb,t} = 0 \sim 7 \text{ wt\%}$ に対し、第2項は第1項のたかだか 10% 程度を与えるにすぎない。従って第2項を無視して次式を得る。

$$C_B^0 - C_{Bst} = K_1 (C_{wbo} - \bar{C}_{wb,t}) \quad (6-18')$$

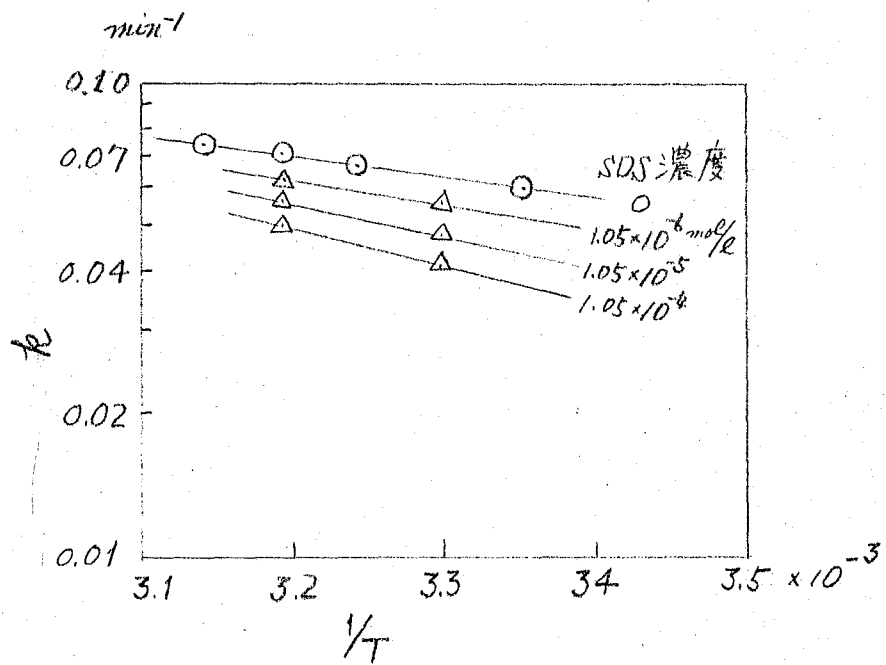
(6-13)式に(6-18)'式を用い(6-2)式と比較して(6-14)式を得る。第55図の実験結果に基づき、 $(C_{wbo} - \bar{C}_{wb,t})$ の対数と時間 t の実験結果を第59図(30°Cの場合)、第60図(40°Cの場合)



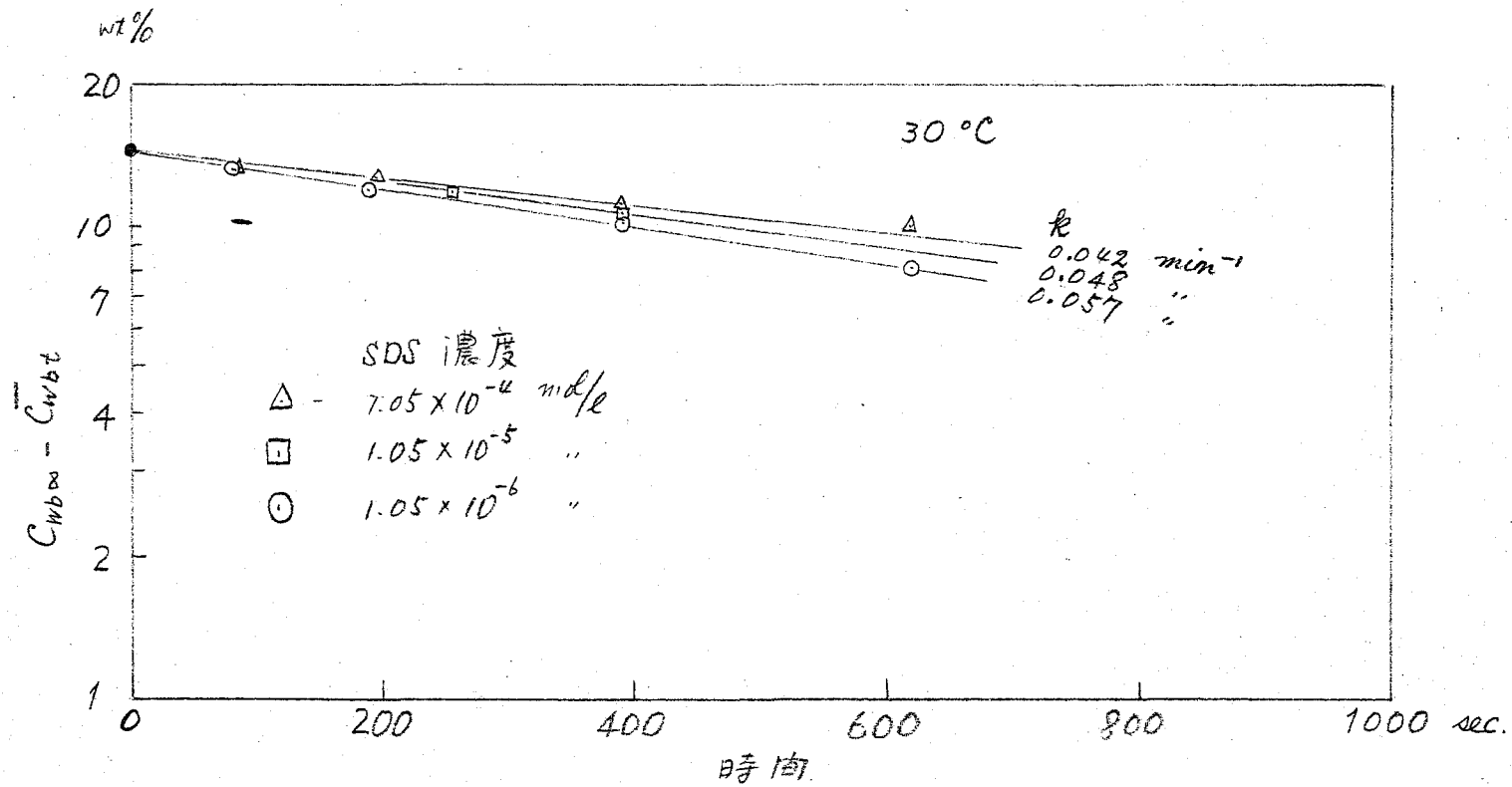
第 56 圖 初濃度 10.34 wt% における抽出結果



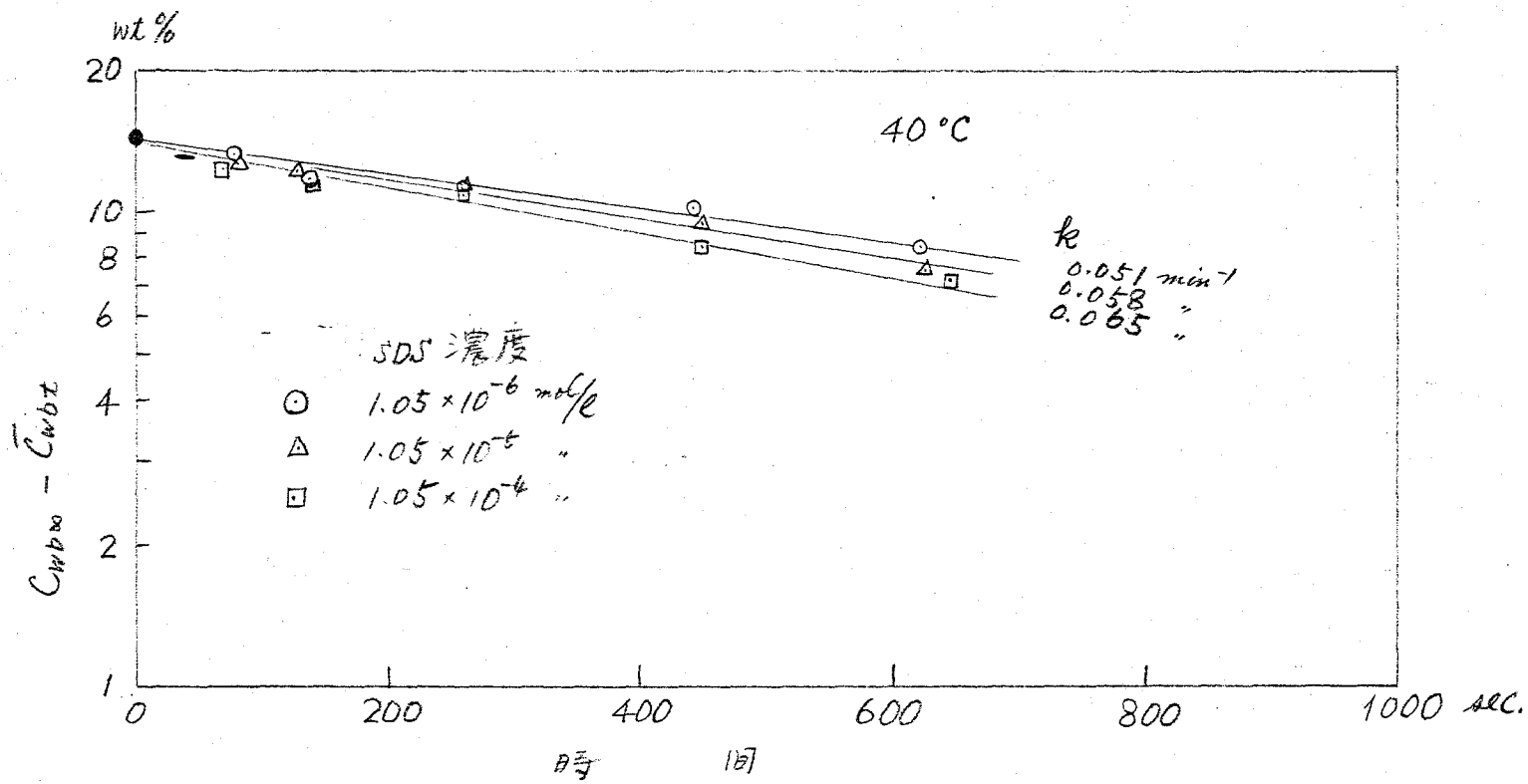
第58圖. $(C_{w\infty} - \bar{C}_{wbt})$ の時間的变化



第 58 図. k のアレニウスプロット



第 59 圖 ($C_{wbo} - C_{wbt}$) の時間的変化 (30°C).



第 60 圖, $(C_{wb\infty} - \bar{C}_{wb,t})$ の時間的変化 (40°C)

に示す。界面活性剤の存在しない場合には見られた抽出初期の著しい加速現象は見られない。シリコン像の観察結果を考へ合せ、加速現象は、界面および界面近傍の攪乱によると見える。Fig. 59, Fig. 60より、各 SDS 濃度について求めた $(C_{w00} - C_{wt})$ の変化速度定数 k の温度に対する直線を Fig. 58 図に示す。 k と SDS 濃度の関係を Fig. 61 図に示す。SDS 水溶液とベンゼンの界面張力を求め SDS 濃度に対して直線を Fig. 62 図を得る。Fig. 62 図の界面張力と濃度の関係に Gibbs の吸着式を適用し、界面吸着量を求める。界面吸着量を SDS 1 分子当りの占有面積として表わすと、Fig. 6 表となる。

第6表 水-ベンゼン界面における SDS 吸着量

SDS 濃度, mole/l	吸着量 mole/cm ²	占有面積 Å ² /molecule	温度
1×10^{-6}	0.08×10^{-10}	2,100	} 35°C
1×10^{-5}	0.27×10^{-10}	570	
1×10^{-4}	1.46×10^{-10}	120	

SDS の分子断面積を $-CH_2-$ 鎖の値に近くとし、約 25 \AA^2 と考えれば、占有面積より界面の SDS に対する被覆率が計算出来る。その結果は、SDS 濃度 1×10^{-6} , 1×10^{-5} , $1 \times 10^{-4} \text{ mole/l}$ に対してそれぞれ 1.2%, 4.4%, 20.8% となる。温度が異なり直接比較は出来ないが、Fig. 61 図の k と被覆率の間に直線関係はない。従って、酢酸のベンゼンより水への移動に対する界面活性剤の効果は、殆んどないと言ってよい。このことは抽出速度がベンゼン側から散乱律であるという事実と矛盾しない。SDS 濃度 10^{-5} mole/l の場合、抽出過程の見かけの活性化エネルギーとして 3.5 kcal/mole が得られる (Fig. 58 図)。したがって、エネルギー的にも SDS は抽出速度に影響していないと考えられる。界面活性剤は攪乱を抑制する因子であると結論される。

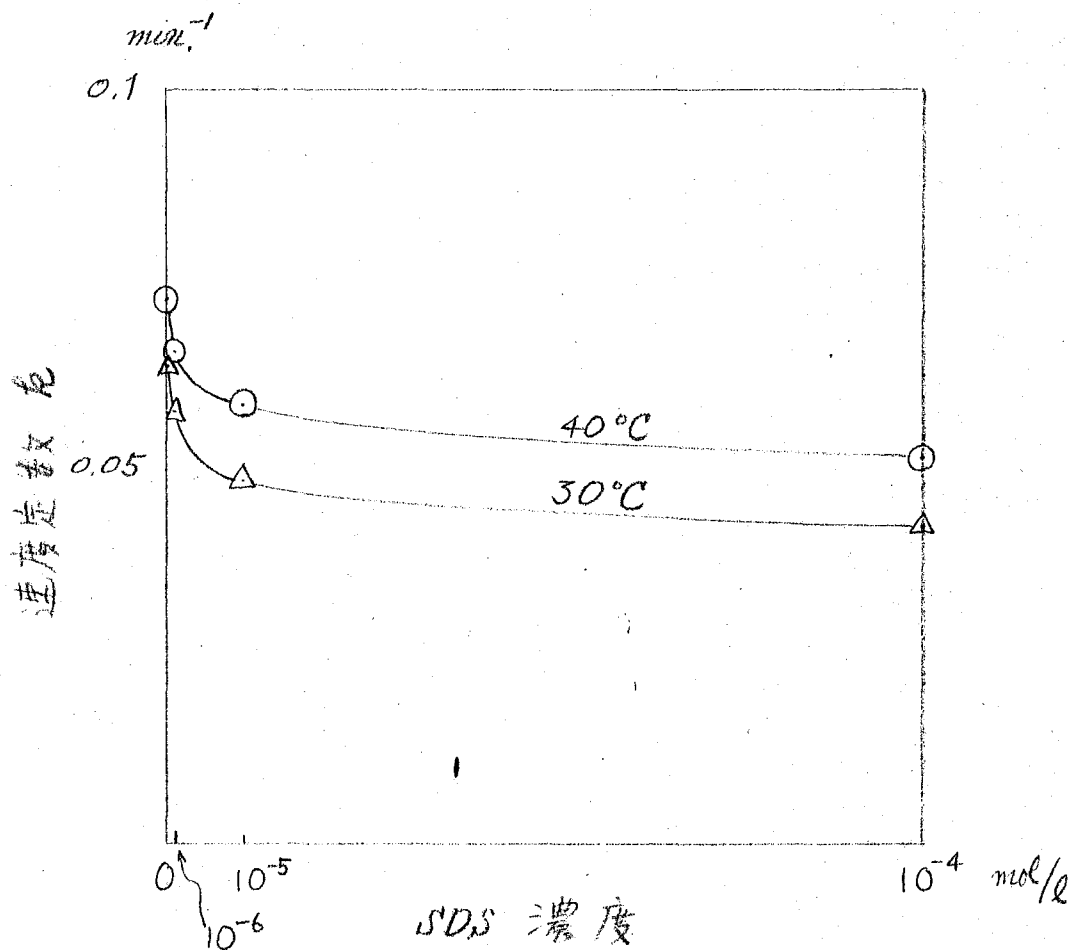
次に抽出速度の無次元項による整理を検討する。固体球からの物質移動において、自然対流のみを伴う場合については理論的にも⁶⁸⁾ 実験的にも⁶⁷⁾ 研究されている。それらの結果によれば、シャープ数 Sh , グラスホフ数 Gr , シュミット数 Sc の間に次の関係がある。

$$Sh = 0.556 (Gr \cdot Sc)^{1/4}, \quad Sc \gg 1, \quad (6-19)$$

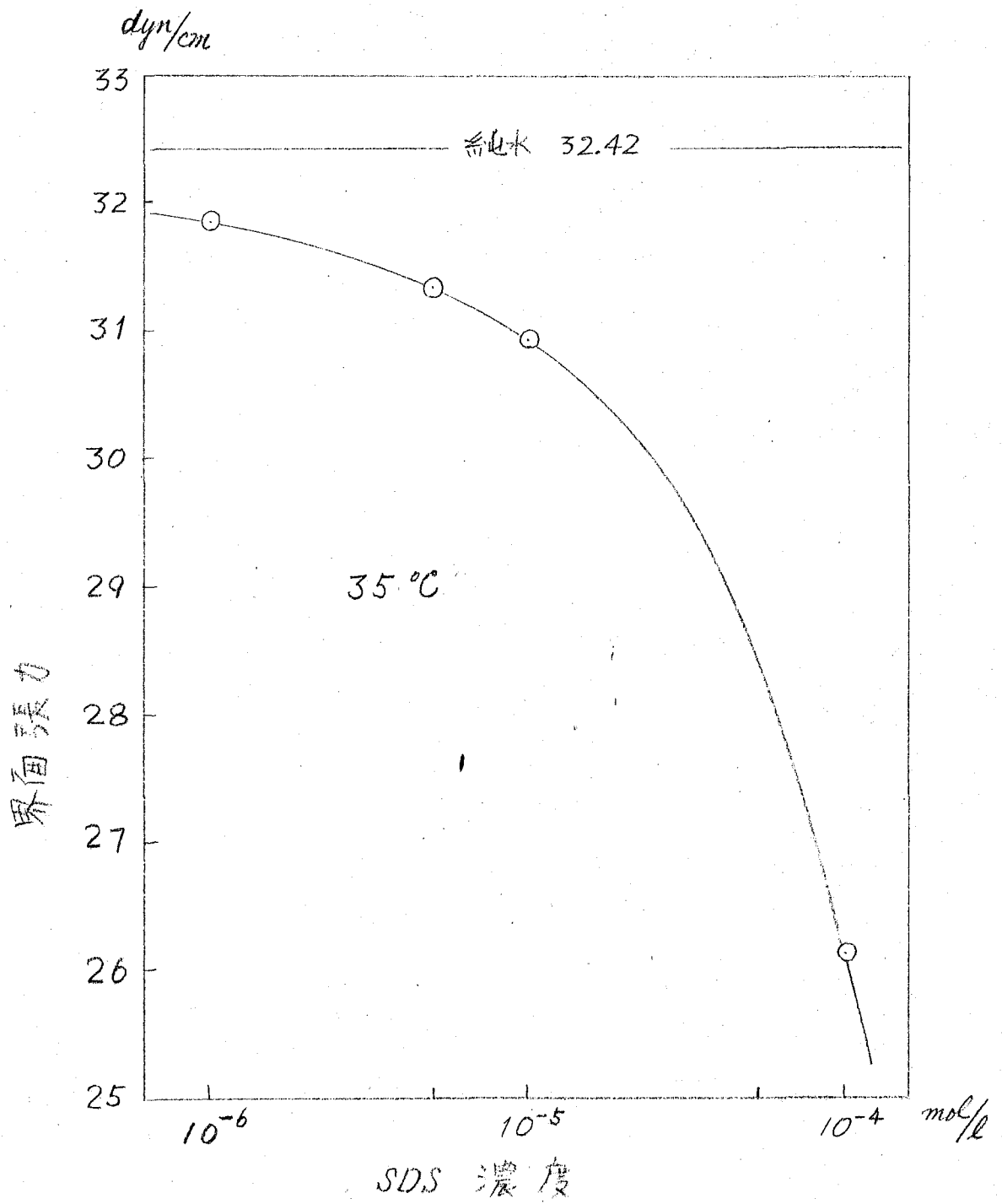
$$Sh = 0.10 (Gr \cdot Sc)^{1/3}, \quad 10^9 < Gr \cdot Sc < 10^{12}, \quad (6-20)$$

ここで、 Sh , Gr , Sc はそれぞれ次式で表される。

$$Sh = \frac{kd}{D}, \quad Gr = \frac{gd^3 \Delta \rho}{\nu^2 \rho}, \quad Sc = \frac{\nu}{D}, \quad (6-21)$$



第 61 図 速度定数の SDS 濃度 依存性.



第62図 水-SDS-ベンゼン系の界面張力

こゝに、 k は物質移動係数、 d は球径、 D は拡散係数、 ν は流体の動粘度、 ρ は密度、 $\Delta\rho$ は密度差、 g は重力の加速度である。本章の実験で、懸滴のミクリン像観察から、抽出速度の著しく速い初期に界面および界面近傍の攪乱があるが、抽出速度の遅くなる後期では攪乱が見られなくなること、界面活性剤を水相に添加すると攪乱は抑制され、むしろ相側には自然対流の存在が判じた。そこで、抽出の後期および界面活性剤添加の場合につき、(6-19)式、(6-20)式に基づいた整理の検討を行う。(6-20)式は、自然対流が乱流である場合に適用される式である。

(6-19)式(6-20)式は、物質移動が定常である場合に適用される。こゝには(6-14)式における k_B は時間により変化するため、各時刻で、(6-19)、(6-20)式が適用されると考える。(6-19)式より、

$$k_B = \left(\frac{g d e^3 \Delta\rho_B}{\nu_B^2 \rho_B} \right)^{1/4} \left(\frac{\nu_B}{D_B} \right)^{1/4} \times 0.556 \times \left(\frac{D_B}{de} \right) \quad (6-21)$$

但し球径 d の代りに懸滴赤道径 de を用いた。添字 B により水相の各諸量を示した。酢酸のベンゼン溶液の密度 C_B と密度 ρ_B の関係は次式とあつた。⁶⁹⁾

$$\rho_B = \rho_{B0} + \varepsilon C_B \quad (6-22)$$

ε は定数、 ρ_{B0} は純粋ベンゼンの密度である。 C_B^0 、 C_{Bst} に対する密度 ρ_B^0 、 ρ_{Bst} は、(6-22)式より、(6-3)'を用いて

$$\left. \begin{aligned} \rho_B^0 &= \rho_{B0} + \varepsilon C_B^0 = \rho_{B0} + \varepsilon K_1 (C_{wb00} - K_2), \\ \rho_{Bst} &= \rho_{B0} + \varepsilon C_{Bst} = \rho_{B0} + \varepsilon K_1 (\bar{C}_{wbst} - K_2), \end{aligned} \right\} (6-23)$$

故に密度差 $\Delta\rho_B$ は

$$\Delta\rho_B = \varepsilon K_1 (C_{wb00} - \bar{C}_{wbst}), \quad (6-24)$$

SDS存在の場合も(6-18)式(6-19)式を無視して(6-24)式を得る。

(6-21)式の $\Delta\rho_B$ に(6-24)式を代入し、得られる k_B を(6-14)式に用いて次式を得る。

$$\begin{aligned} -\frac{d(C_{wb00} - \bar{C}_{wbst})}{dt} &= \frac{A\rho_B}{V\rho_w} K_1 \left(\frac{g d e^3}{\rho_B \nu_B^2} \right)^{1/4} (\varepsilon K_1)^{1/4} \times 0.556 \times \left(\frac{D_B}{de} \right) \left(\frac{\nu_B}{D_B} \right)^{1/4} \\ &\quad \times (C_{wb00} - \bar{C}_{wbst})^{5/4}, \end{aligned} \quad (6-25)$$

(6-25)式を整理し、

$$(C_{wb00} - \bar{C}_{wbst})^{-1/4} - (C_{wb00})^{-1/4} = (k_4/4) t \quad (6-26)$$

$$\text{但し、} k_4 = \frac{A\rho_B}{V\rho_w} K_1 \left(\frac{g d e^3}{\rho_B \nu_B^2} \right)^{1/4} (\varepsilon K_1)^{1/4} \left(\frac{\nu_B}{D_B} \right)^{1/4} \left(\frac{D_B}{de} \right) \times 0.556, \quad (6-27)$$

従って、 $(C_{wbo} - \bar{C}_{wbt})^{-1/4}$ を時間 t に対して実験すると直線が得られる筈である。その勾配は $k_4/4$ を示す。ところで (6-21)式および (6-24)式より下式を得る。

$$Gr \cdot Sc = \frac{q d_e^3 K_1 \epsilon}{\rho_B \nu_B^2} (C_{wbo} - \bar{C}_{wbt}) \cdot \frac{\nu_B}{D_B} \quad (6-28)$$

$Gr \cdot Sc$ の最大値は $\bar{C}_{wbt} = 0$ 時の値であり、約 2.5×10^6 となる。従って、本実験結果に基づき (6-20) の適用を考慮する必要はない。

(6-26)式を、実験結果が45図および455図の30°Cの場合に適用した結果が463~64図である。463図より、初期における加速現象の存在がどうかをみる。463図については、後期直線部分の勾配から k_4 を求め、 k_4^{obs} と書く。果糖活性剤添加の場合(464'図)にはよい直線性が初期から存在する。勾配より k_4^{obs} を求める。463~64図において、直線性の存在する範囲内の $Gr \cdot Sc$ の最大値(図中↑印で示した点に対応)を(6-28)式により求める。これを $(Gr \cdot Sc)'$ と書き、実験条件、計算に必要な数値、 k_4^{obs} と共に表7に示す。

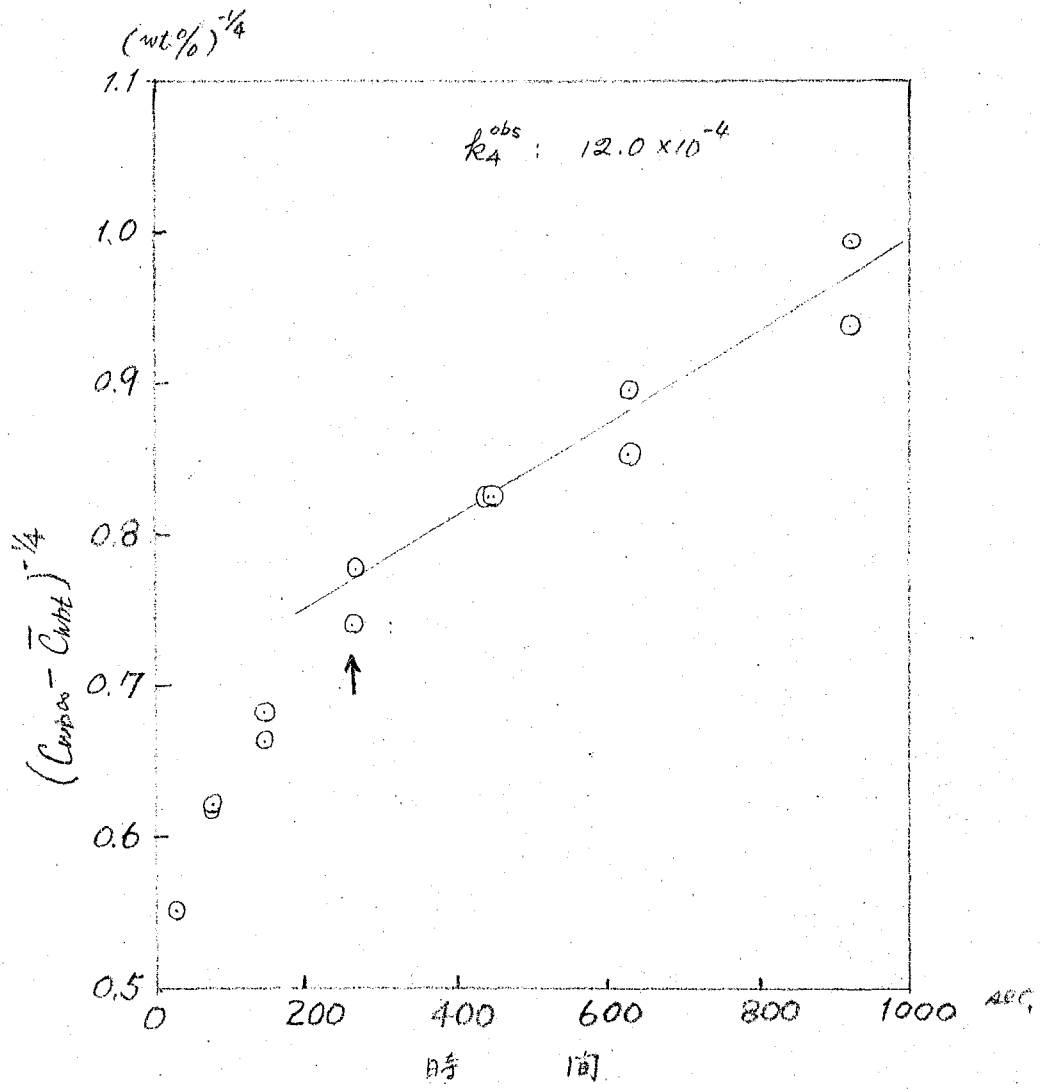
(6-21)式と(6-27)式の比較から、(6-24)式を考慮して、

$$k_B = k_4^{obs} \cdot \frac{\nu_B \rho_w}{A \rho_B} \cdot \frac{1}{K_1} (C_{wbo} - \bar{C}_{wbt})^{1/4} \quad (6-29)$$

シャーロット数 Sh は、次となる。

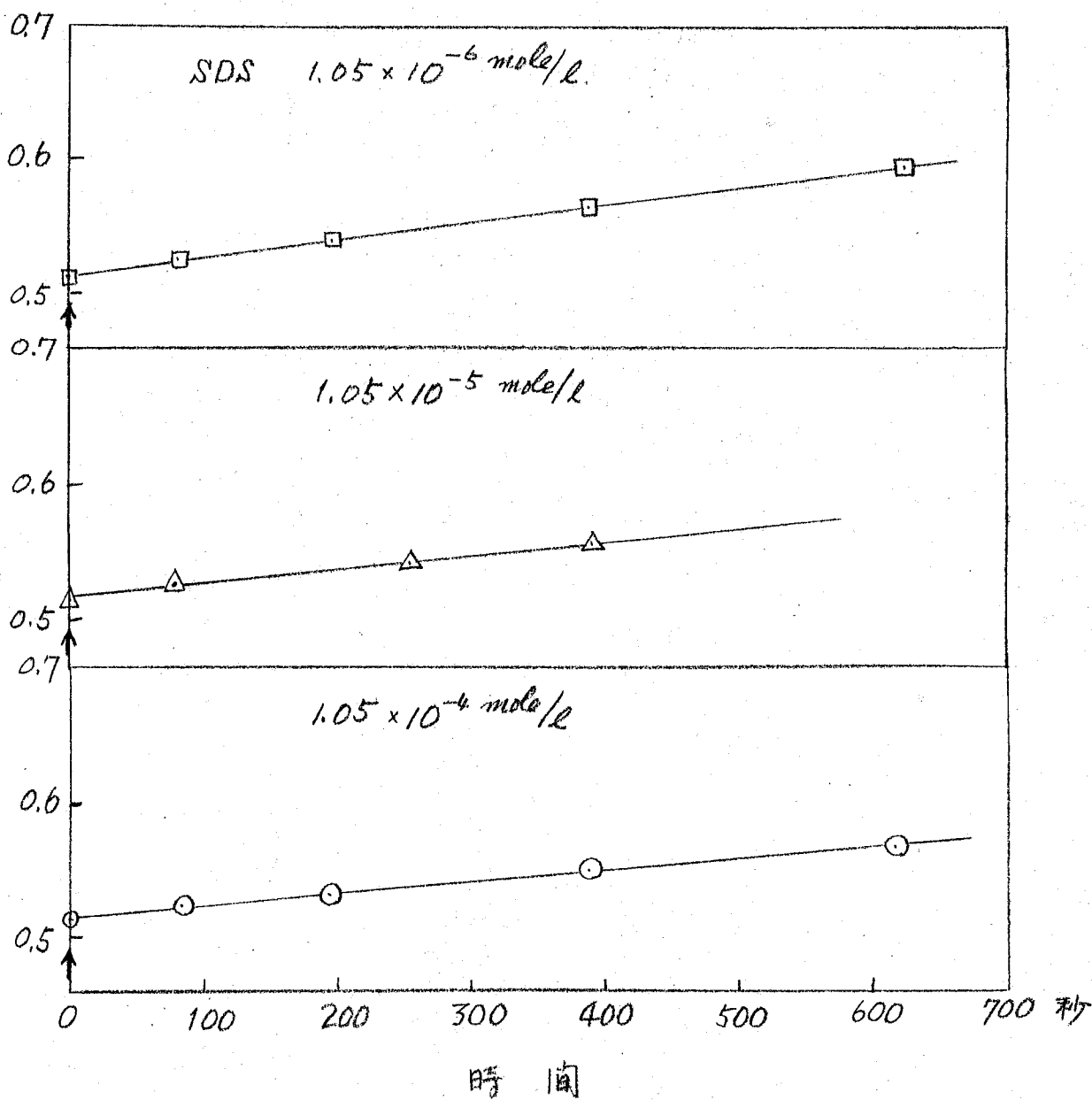
$$Sh = k_4^{obs} \cdot \frac{\nu_B \rho_w}{A \rho_B} \cdot \frac{1}{K_1} (C_{wbo} - \bar{C}_{wbt})^{1/4} \cdot \frac{d_e}{D_B} \quad (6-30)$$

(6-30)式から、 Sh は、 \bar{C}_{wbt} の時間変化とともに変化する。463~64図の直線性の存在する範囲内の \bar{C}_{wbt} の最小値をとり図中↑印で示された点における Sh を計算し、 Sh' と書いて、表7に示す。 Sh' の対数の $\log (Gr \cdot Sc)'$ に対する実験値を対数目盛で行ったものを465図に示す。(6-19)式による実験値を実線とする。 $(C_{wbo} - \bar{C}_{wbt})$ の変化に対応し、 $Gr \cdot Sc$ は(6-28)式により、 Sh は(6-30)式により変化する。故に、463~64図の直線部分に対応する曲線は465図における各点を出発点とし、実線と平行し $Gr \cdot Sc$ の減少方向へ向う直線(図中↑印)となる。465図より、SDS添加の場合(△印)は実線によく一致し、SDSを添加しない場合(○印)は実線より上方にある。(6-27)式より、 k_4 は全て既知の数値からなる。従って計算により求めることか出来る。この値を k_4^{calc} として表7に示す。SDS添加の場合には $k_4^{obs} \approx k_4^{calc}$ 、SDSを添加しない場合には $k_4^{obs} \gg k_4^{calc}$ なる傾向を示している。以上の説明として次の様に考える。SDSの添加されていない場合は、酢酸が抽出され密度が小さくなる為には起るべし相側の自然対流が、滴の下から上方へ向う界面流動により加速を受ける為、理論値より大きい抽



第 63 圖 酢酸を抽出に於ける $(C_{wbo} - \bar{C}_{wbt})^{-1/4}$
 対 時間 の プロット
 (第 28 圖 の 例 に 準 じて)

$$(C_{wbo} - \bar{C}_{wb})^{-1/4}$$

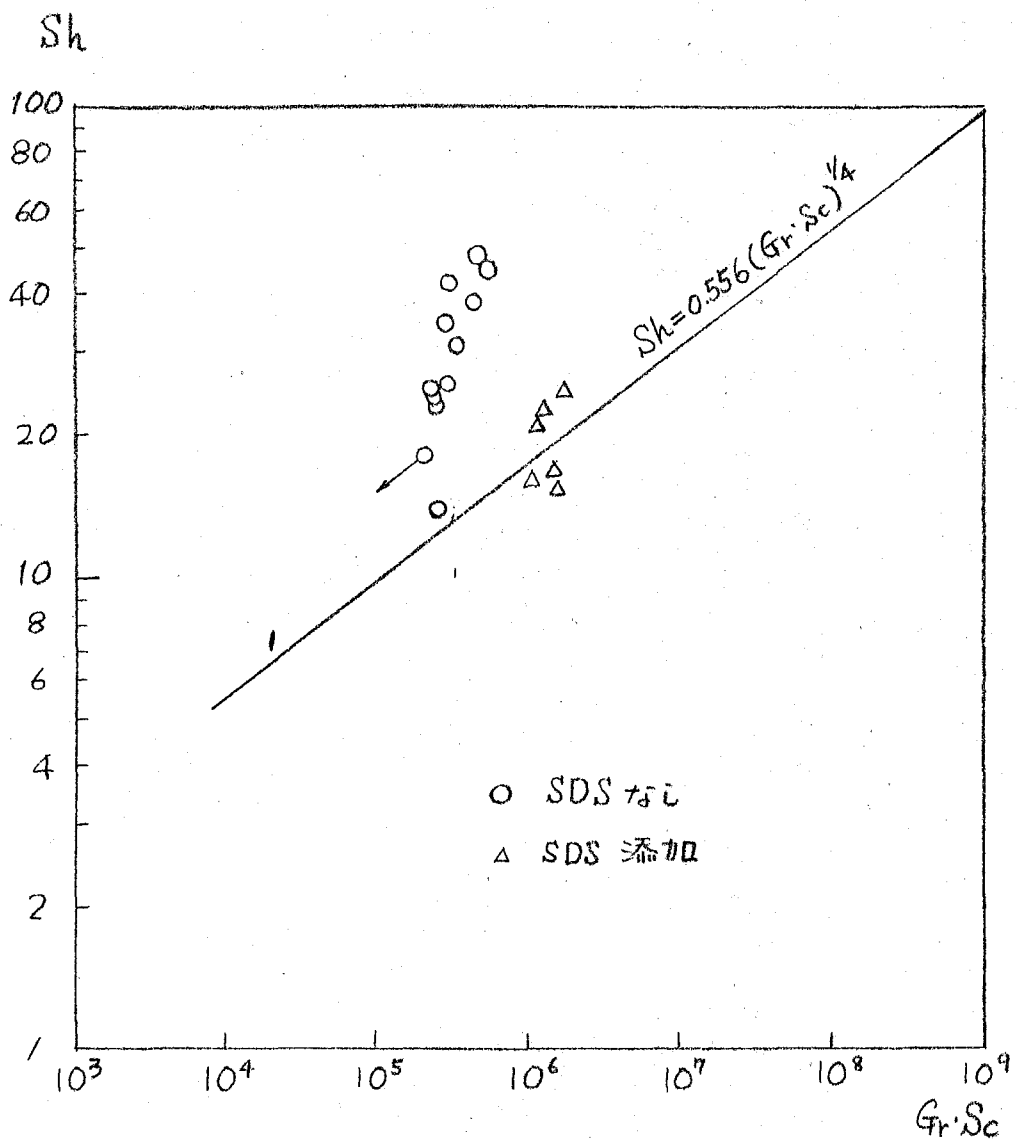


第64図、脂肪酸抽出における $(C_{wbo} - \bar{C}_{wb})^{-1/4}$ の時間 t に対するプロット。第55図 30°C における結果について。

第7表 R_+ , Sh, Gr, Sc およびその他の定数.

Run No.	温度 °C	SDS mole/l	de cm	A cm ²	V cm ³	D _B cm ² /sec × 10 ⁵	ν _B cm ² /sec × 10 ³	ρ _B g/cc	ρ _w g/cc	ε -	R ₊ ^{obs.} × 10 ⁴	(Gr·Sc) ['] × 10 ⁵	Sh [']	R ₊ ^{calc.} × 10 ⁴
5	30	0	0.479	0.800	0.0685	2.33	6.40	0.8686	1.0112	1.13	10.88	3.33	30.6	4.75
7	40	0	0.481	0.836	0.0707	2.75	5.65	0.8578	1.0056	0.93	5.68	2.52	13.9	5.07
8-1	40	0	0.483	0.833	0.0760	2.75	5.65	0.8578	1.0056	0.93	9.36	2.88	25.8	4.66
8-2	40	0	0.475	0.849	0.0823	-2.75	5.65	0.8578	1.0056	0.93	11.16	2.83	34.2	4.43
8-3	40	0	0.480	0.796	0.0725	2.75	5.65	0.8578	1.0056	0.93	10.08	2.28	26.0	4.70
9-1	40	1.05×10 ⁻⁴	0.483	0.857	0.0782	2.75	5.65	0.8578	1.0056	0.93	4.10	10.6	16.0	4.68
9-2	40	1.05×10 ⁻⁵	0.495	0.824	0.0765	2.75	5.65	0.8578	1.0056	0.93	5.20	11.4	21.1	4.57
9-3	40	1.05×10 ⁻⁶	0.510	0.895	0.0858	2.75	5.65	0.8578	1.0056	0.93	5.40	12.4	22.8	4.40
10-1	30	1.05×10 ⁻⁶	0.514	0.900	0.0866	2.33	6.40	0.8686	1.0112	1.13	5.00	16.8	24.1	4.16
10-2	30	1.05×10 ⁻⁴	0.500	0.861	0.0811	2.33	6.40	0.8686	1.0112	1.13	3.32	15.5	15.2	4.27
10-3	30	1.05×10 ⁻⁵	0.494	0.819	0.0760	2.33	6.40	0.8686	1.0112	1.13	3.80	14.9	16.9	4.36
17	35	0	0.488	0.835	0.0772	2.54	6.00	0.8632	1.0085	1.10	7.00	2.04	18.0	4.59
19	35	0	0.488	0.835	0.0772	2.54	6.00	0.8632	1.0085	1.10	8.64	2.30	23.9	4.40
20	45	0	0.464	0.797	0.0665	3.00	5.31	0.8524	1.0026	1.00	11.24	2.47	23.0	5.97
21	25	0	0.580	0.805	0.0733	2.12	6.88	0.8743	1.0135	1.10	10.84	5.29	45.0	3.60
22	25	0	0.580	0.805	0.0733	2.12	6.88	0.8743	1.0135	1.10	12.00	4.55	48.1	3.60
26	30	0	0.482	0.820	0.0739	2.33	6.40	0.8686	1.0112	1.13	12.32	4.22	38.6	4.52
27	40	0	0.464	0.757	0.0665	2.75	5.65	0.8578	1.0056	0.93	16.04	2.89	42.0	4.92

物性値は International Critical Tables より引用。データの無いものは化工便覧による推算法により求めた。



第65圖 シェーヴッド数 Sh の ヲイリ-数 $Gr \cdot Sc$ に対する
プロット

出速度を与えることになったと考える。SDS添加の場合は界面流動が抑制され、固体球と同様の取扱いが可能になるのである。

以上、無次元項による整理に関する議論は、データ数も少なく、測定値のバラツキの比較的大きい場合もあるので、詳しい議論は行わない。

水懸滴によるベンゼン溶液からの酢酸抽出について、結論を以下にまとめる。

1. 抽出機構は、界面抵抗は重要でなく、ベンゼン相内拡散律速機構である。
2. 界面攪乱の存在により抽出速度は加速される。
3. 界面活性剤「ドデシル硫酸ソーダ」の添加により、界面攪乱は完全に停止し、自然対流を伴う物質移動として、無次元項による抽出速度の整理が可能である。
4. 界面活性剤は、物質移動速度を直接支離するものではなく、界面攪乱を抑制する効果のみである。

第 VII 章

水溶液懸滴からのベンゼンによるアセトン抽出⁷¹⁾

§1 はじめに.

第IV章で、ベンゼン溶液より水への酢酸移動を懸滴系につき実験し、抽出速度はベンゼン相内の拡散により律せられ、界面抵抗は重要でないと結論した。物質移動中、懸滴のシュリーレン像を観察し、界面攪乱の存在が認められた。この攪乱により抽出速度は加速される。攪乱は界面活性剤の本相への添加により完全に抑制された。又抽出速度も低下した。以上の攪乱に関する知見は従来の多くの研究者による結果と矛盾するものではない。分配平衡に近付き抽出速度が遅くなる状況で界面攪乱は強くなる。又界面活性剤添加系のシュリーレン写真から懸滴周囲に自然対流が生じている事が判った。自然対流を伴う固体球からの物質移動に対するシャウルト⁷²⁾数とレイノルズ数⁷³⁾による整理を拡大解釈し、攪乱の強さと抽出速度および界面活性剤添加系の抽出速度の整理を行った。その結果、界面攪乱の存在する場合、別の方向と自然対流の方向の整合が問題になると推論した。本章では水-アセトン-ベンゼン系について第IV章と同様の方法により、抽出機構を明らかにすること、および第IV章で行った抽出速度の無次元項による取扱いを検討することを目的とする。

§2. 実験装置と実験方法.

第IV章に用いた実験装置を用い、第IV章と同じ方法により実験を行った。使用したアセトンは市販特級品を第IV章に示した方法で精留したものである。

§3. 実験結果と考察.

3-1. 分配平衡測定.

水相のアセトン濃度 C_w とベンゼン相の濃度 C_B の関係を、35°C, 25°C, 17°C で求めた。結果は第66図に示す。 C_w, C_B は屈折率測定によった。第66図より

$$C_w = K C_B, \quad (7-1)$$

但し K は定数である。 $\log K$ と $1/T$ (T : 絶対温度) の関係から(第67図)、

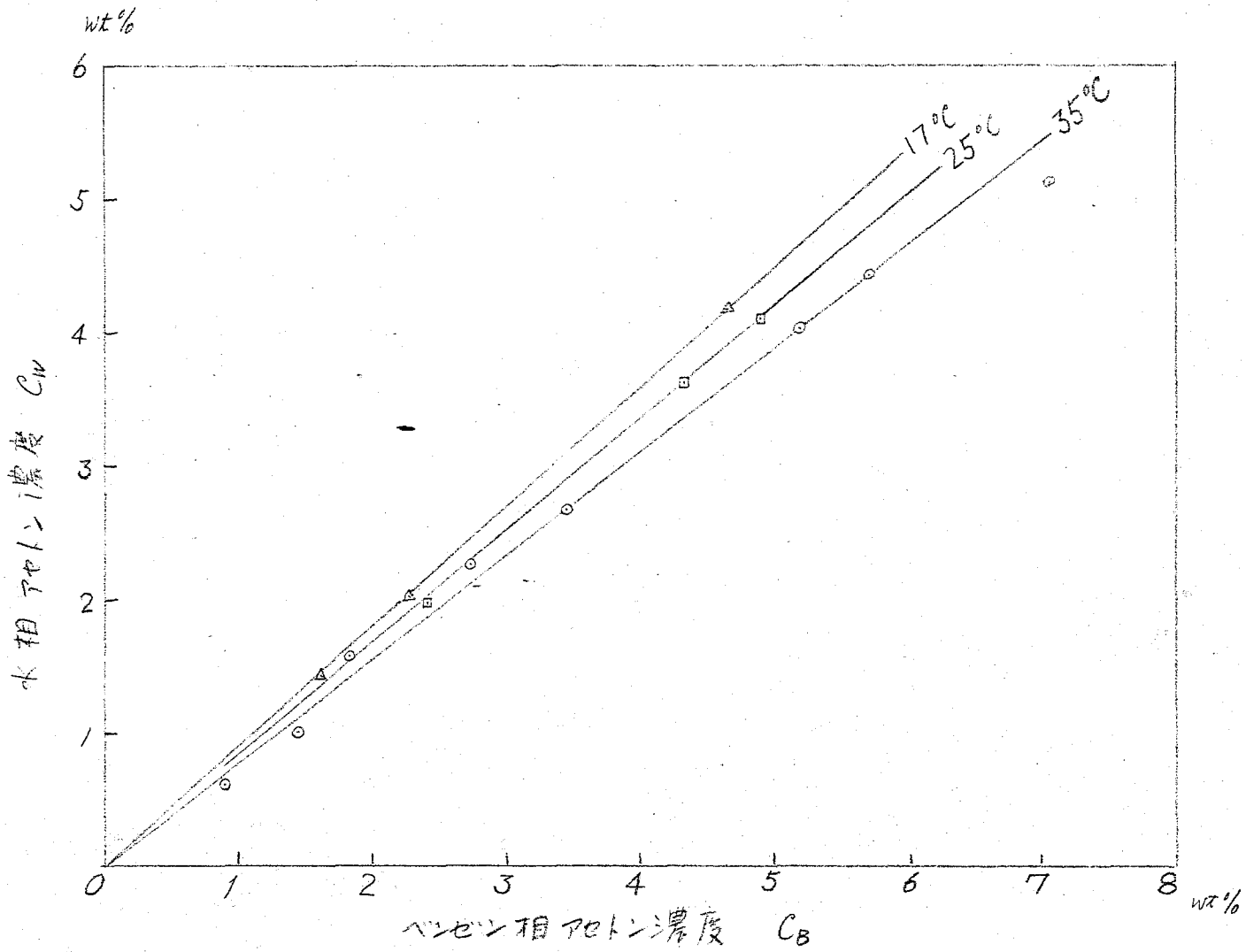
$$K = K_0 \exp(1,400/RT), \quad (6-2)$$

但し K_0 は定数である。

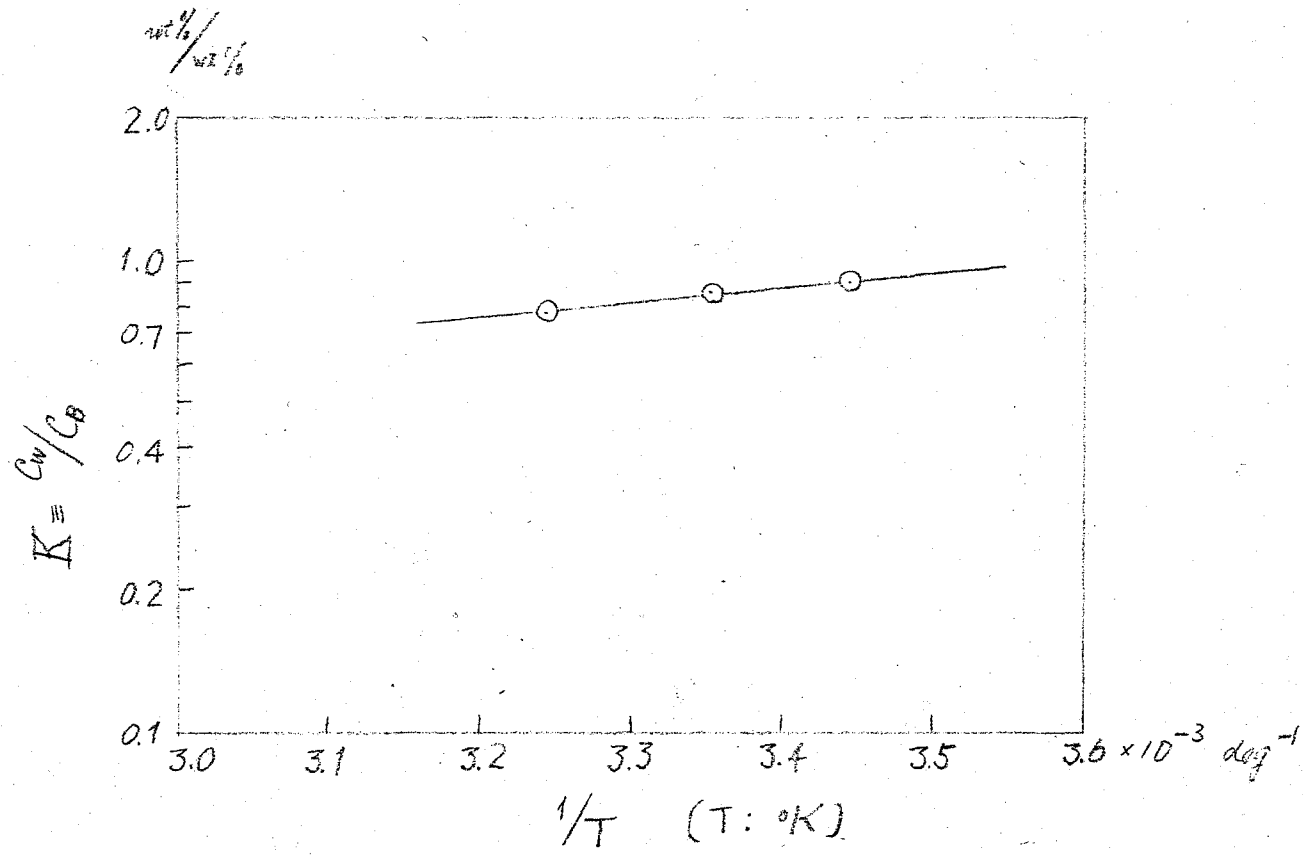
3-2. 平衡系での界面張力測定.

水-アセトン-ベンゼン系の界面張力 γ と C_w の関係を第53図に示す。第68図の $\gamma-C_w$ 関係に Gibbs の吸着式を適用し、アセトンの界面吸着量 Γ と C_w との間は Langmuir 吸着式

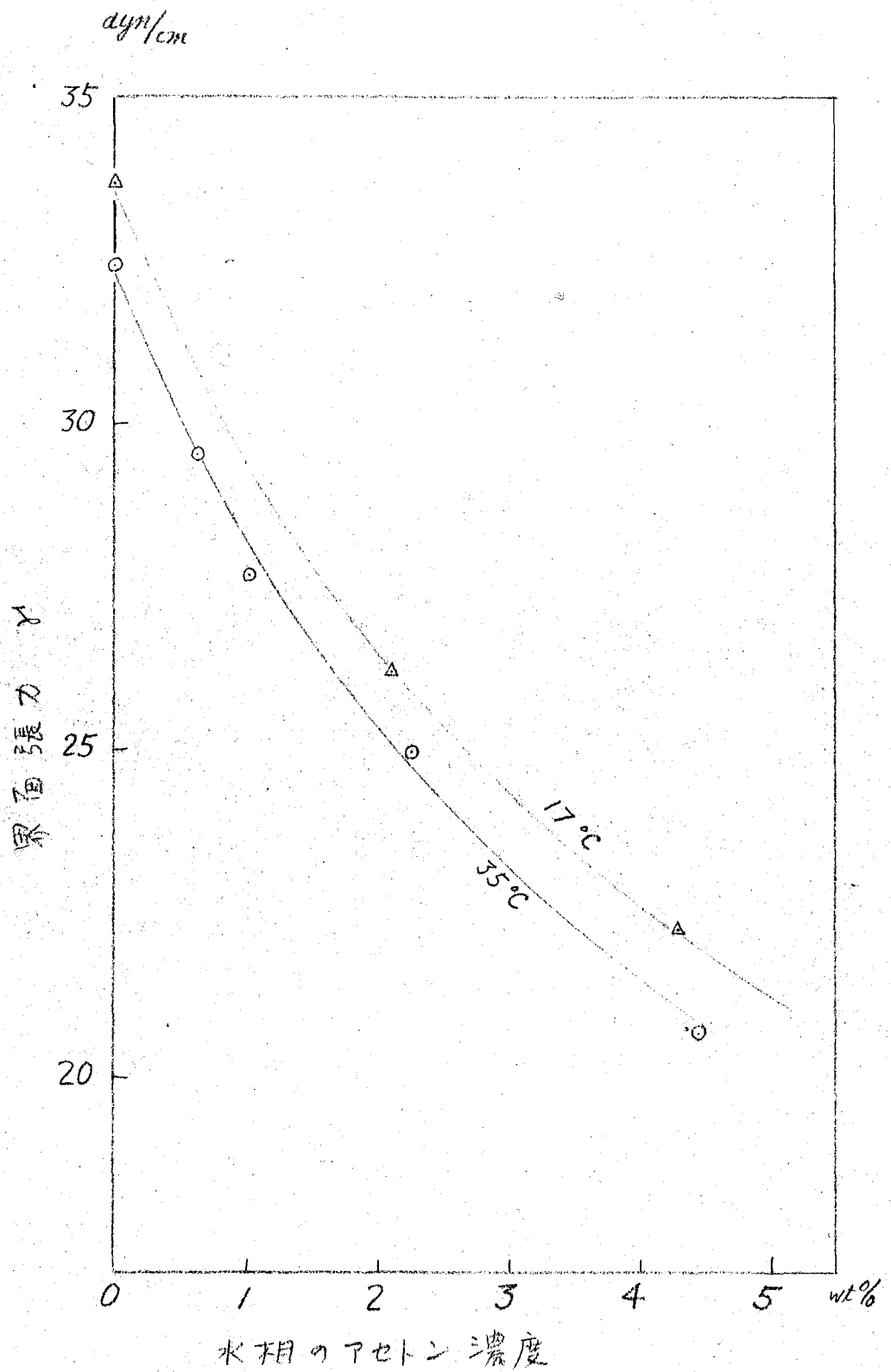
$$\frac{\Gamma}{\Gamma_m} = \frac{b C_w}{1 + b C_w}, \quad (7-3)$$



第66図 水-アセトン-ベンゼン系分配平衡



第 67 図 水-アセトン-ヘンゼン系分配係数 K の $1/T$ に対するプロット。



第68図. 水-アセトン-ベンゼン系の界面張力

の成立が判った。 Γ_m は飽和吸着量, b は吸着平衡定数である。17°C および 35°C における Γ_m より, アセトンの分子断面積として, それぞれ 43.5 \AA^2 , 48.9 \AA^2 を得る。妥当な値と見られる。

水相に $5 \times 10^{-6} \text{ mole/l}$ のドデシル硫酸ナトリウム (以下 SDS と書く) を含ませた場合の, 界面張力と濃度の関係を 図 69 図に示す。比較の爲に SDS を含まない場合の $\gamma-C_w$ を示してある。SDS 濃度がこの程度の際に, 図 69 表から判る通り, SDS 界面吸着量が小さい。そこで SDS を無視して, Gibbs 吸着式を 図 69 図に適用し, アセトンの界面吸着量を求めると, (7-3) 式の成立している事が判った。 Γ_m より求めた分子断面積は 37.7 \AA^2 である。

3-3. 抽出実験の結果

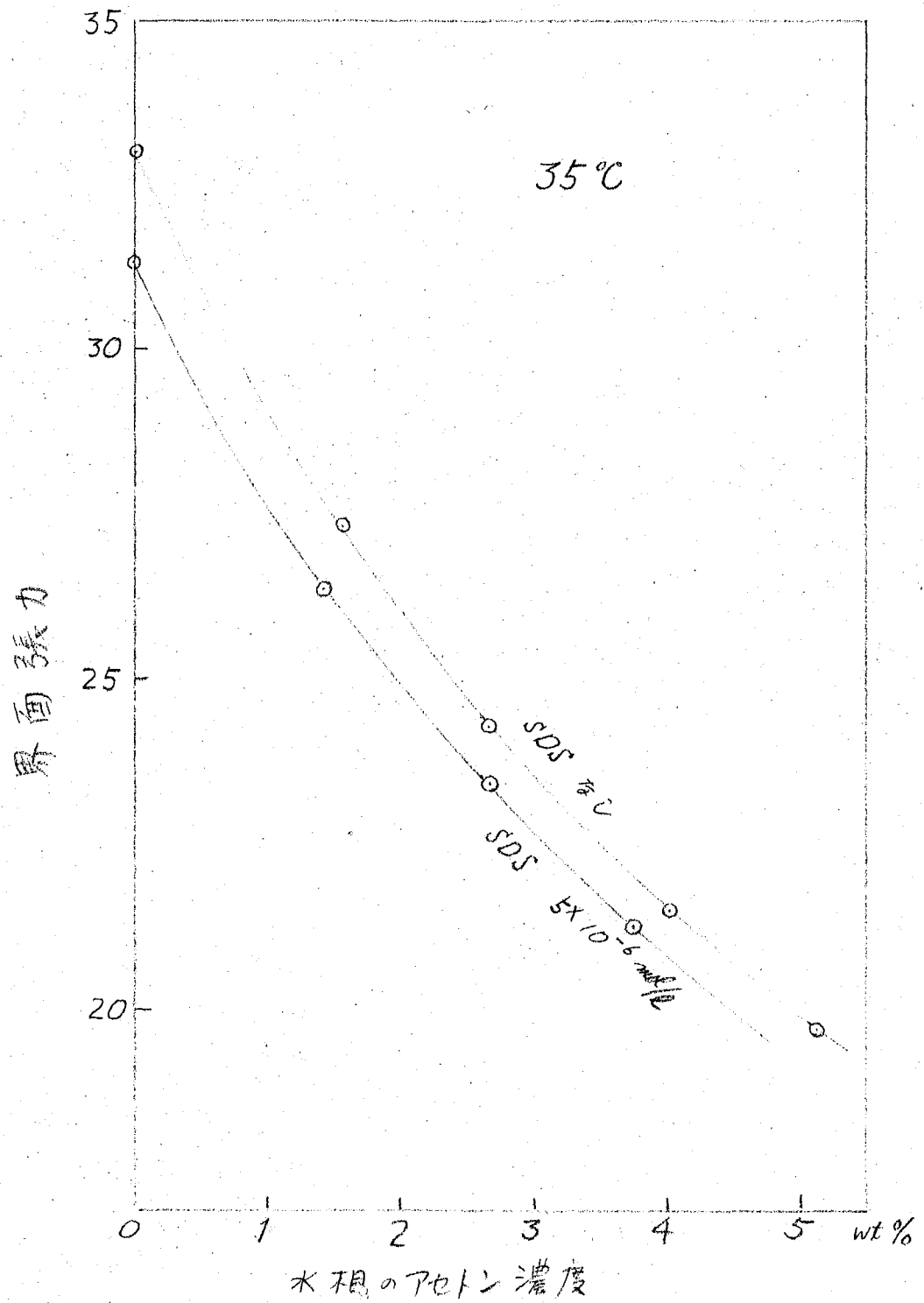
図 70 図に, 懸滴平均濃度 $\bar{C}_{wb,t}$ および 界面張力 γ_t の時間 t に対する実線を示す。初濃度 $C_{wb,0}$ は 4.95 wt% である。図 71 図に $C_{wb,0} = 9.94 \text{ wt\%}$ の場合についての実験結果を示す。図 70 図および 図 71 図の実験で, 懸滴生成に要する時間はたかだか 10 秒である。この期間を 図中に実線で区切り示した。両図から判る通り, 滴生成時の物性移動が著しい。この事は 図 72 図と異なる。 $\gamma-C_w$ 関係 (図 68 図) を用い, γ_t と平衡にあるべきアセトンの水相仮想濃度 C_{wst}^* を求め, 図 70 図, 図 71 図にそれぞれ \times 印で実線した。図より次の関係が明らかである。

$$C_{wst}^* = \bar{C}_{wb,t} \quad (7-4)$$

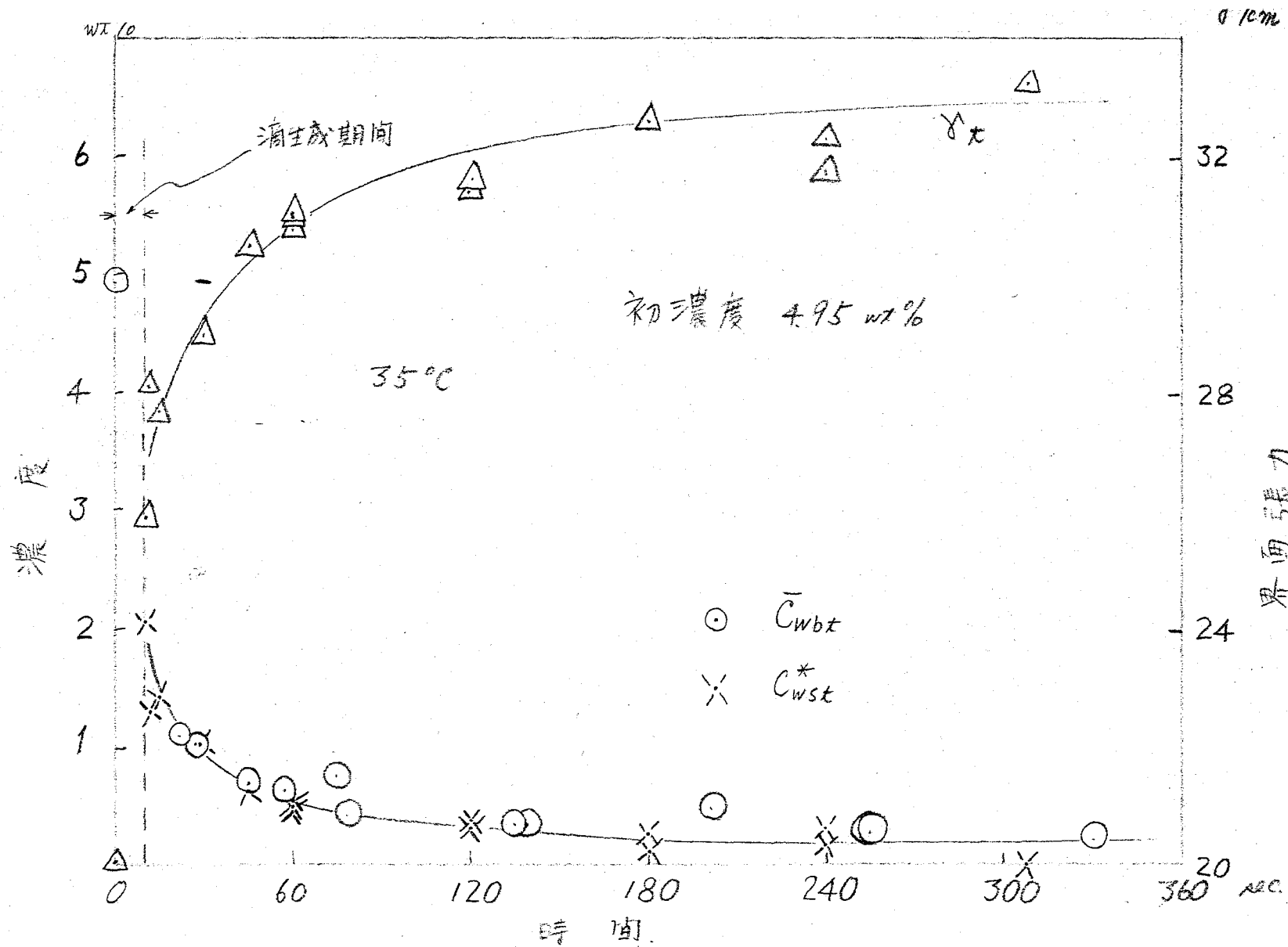
すなわち水側には物性移動の抵抗はない。

次に水懸滴に $5 \times 10^{-6} \text{ mole/l}$ の SDS を含ませて実験した結果を 図 72 図に示す。懸滴平均濃度 $\bar{C}_{wb,t}$ の時間変化は 図 70 図, 図 71 図の場合に比し非常に遅いことが判る。抽出中の界面張力 γ_t と平衡にあるべき濃度 C_{wst}^* を 図 54 図の平衡関係 (SDS を含んでいない場合) を使って求め, 時間 t に対する実線に \times 印で示した。図から (7-4) 式の成立が明らかである。界面活性剤が存在し, 速度が遅くなっている状況でも, 水相側には物性移動の抵抗はない。

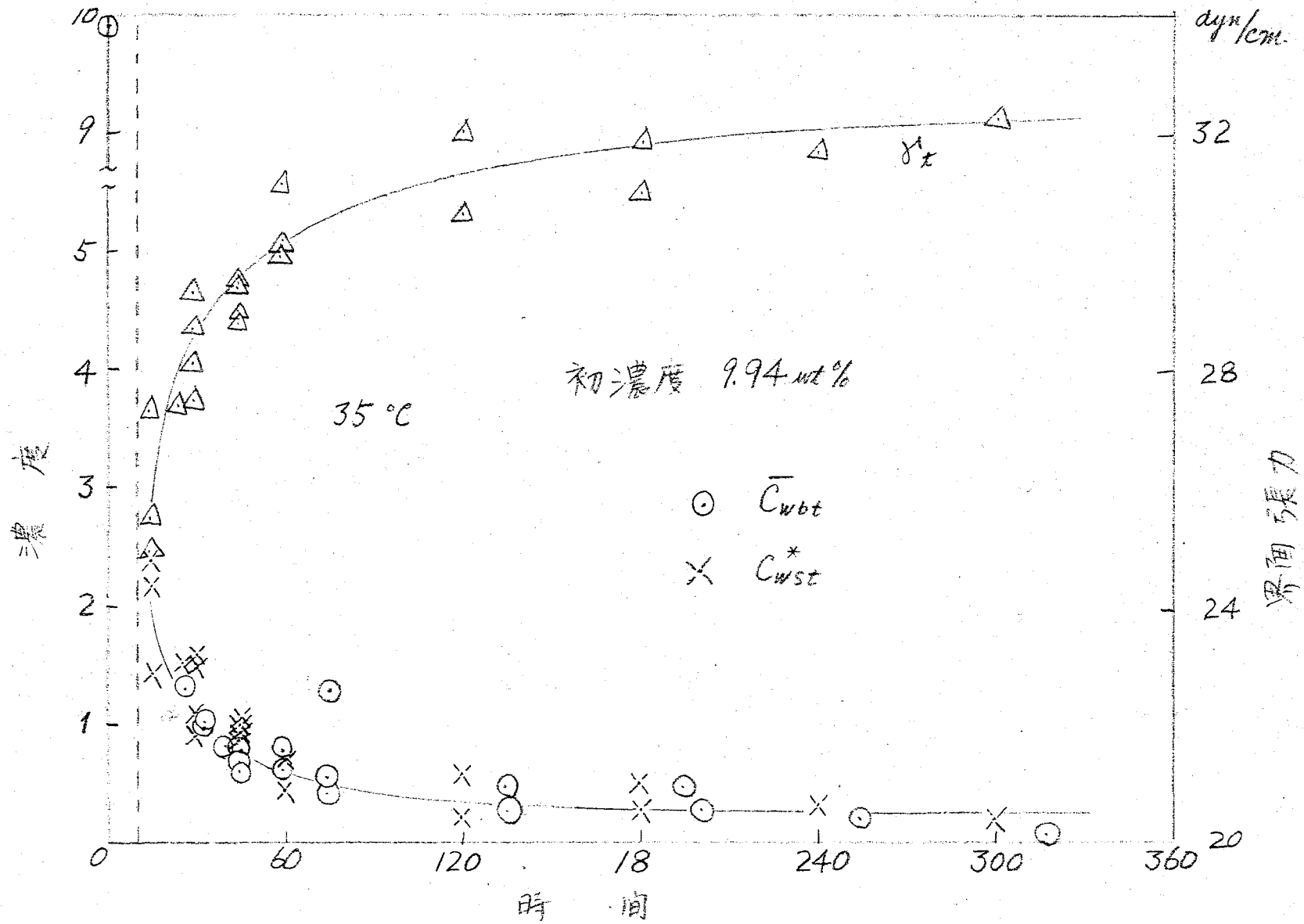
後の議論の都合上, 図 70, 71, 72 図の結果を, $\log \bar{C}_{wb,t}$ の時間 t に対する実線に書き直しておく。それぞれ 図 73, 74, 75 図に示す。17°C で SDS の存在しない場合についての実験結果を 図 76 図に示す。35°C, SDS 濃度, 1×10^{-5} , 5×10^{-6} , $1 \times 10^{-6} \text{ mole/l}$ を含ませた場合の結果をそれぞれ 図 77, 78, 79 図に, SDS 濃度 5×10^{-6} , 温度 20.5°C, 45°C の結果をそれぞれ 図 80, 81 図に示す。図 71 図又は 図 74 図以外の実験は $C_{wb,0}$ (初濃度) は約 5 wt% の水溶液懸滴を用いた。これらの図から SDS を添加した場合に著しい抽出速度の低下はあるが, SDS 濃度および温度に対してほとんど変化しないこと (図 76~81 図) が判る。SDS 添加の場合, $\log \bar{C}_{wb,t}$ と t の実線は後期直線系に近似出来るが初期は曲線である。図 73~76 図の実線も亦さういふ曲線の各時間における接線は, その時間における抽出速度を示す。図 73~76 図の全てについて, 初期の抽出速度は後期に比べかなり遅いと云えよう。



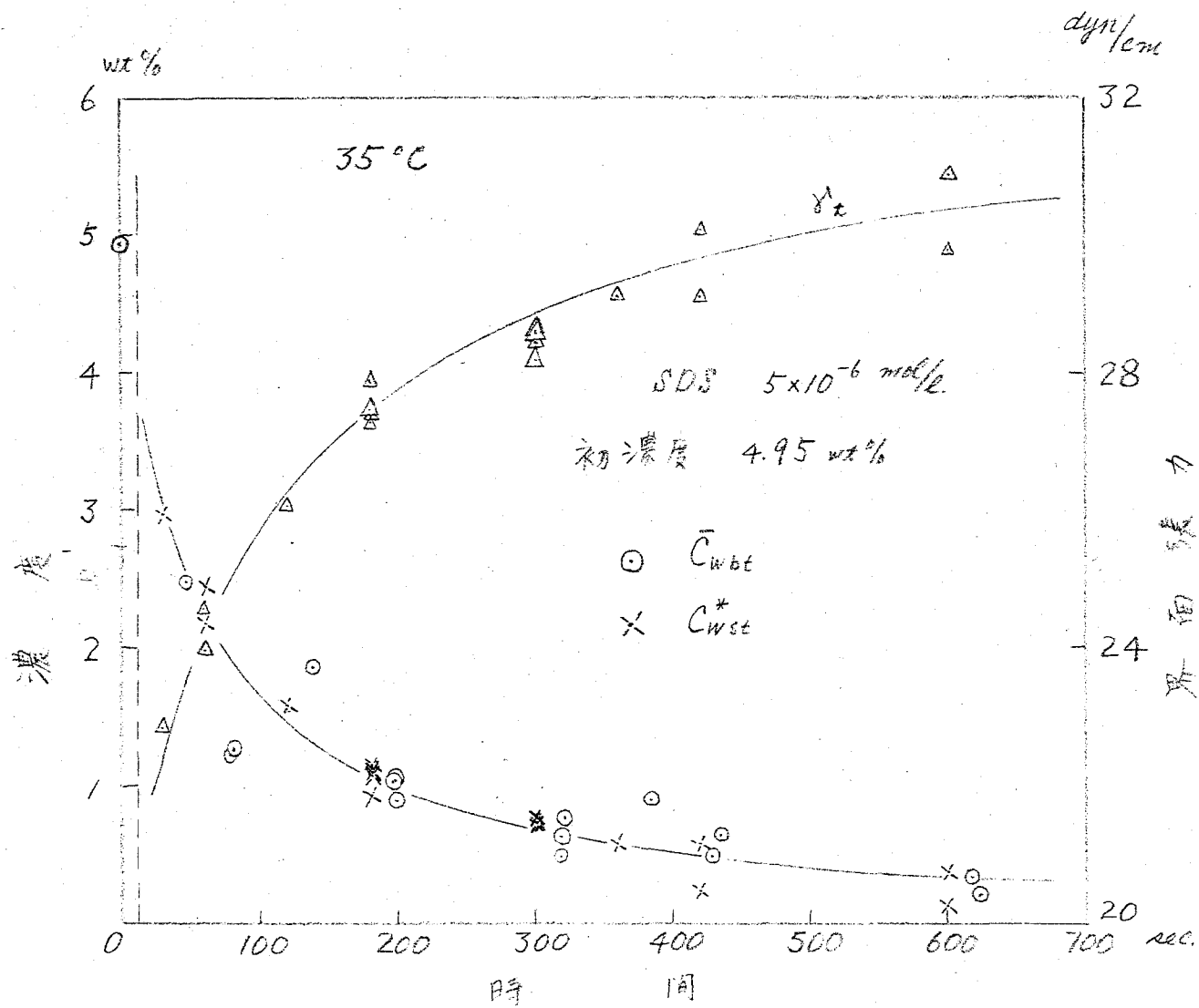
第 69 図 水-アセトン-ベンゼン系界面張力
(水相に SDS を加えた場合)



第70圖 アセトン抽出中の界面張力および滴平均濃度の変化

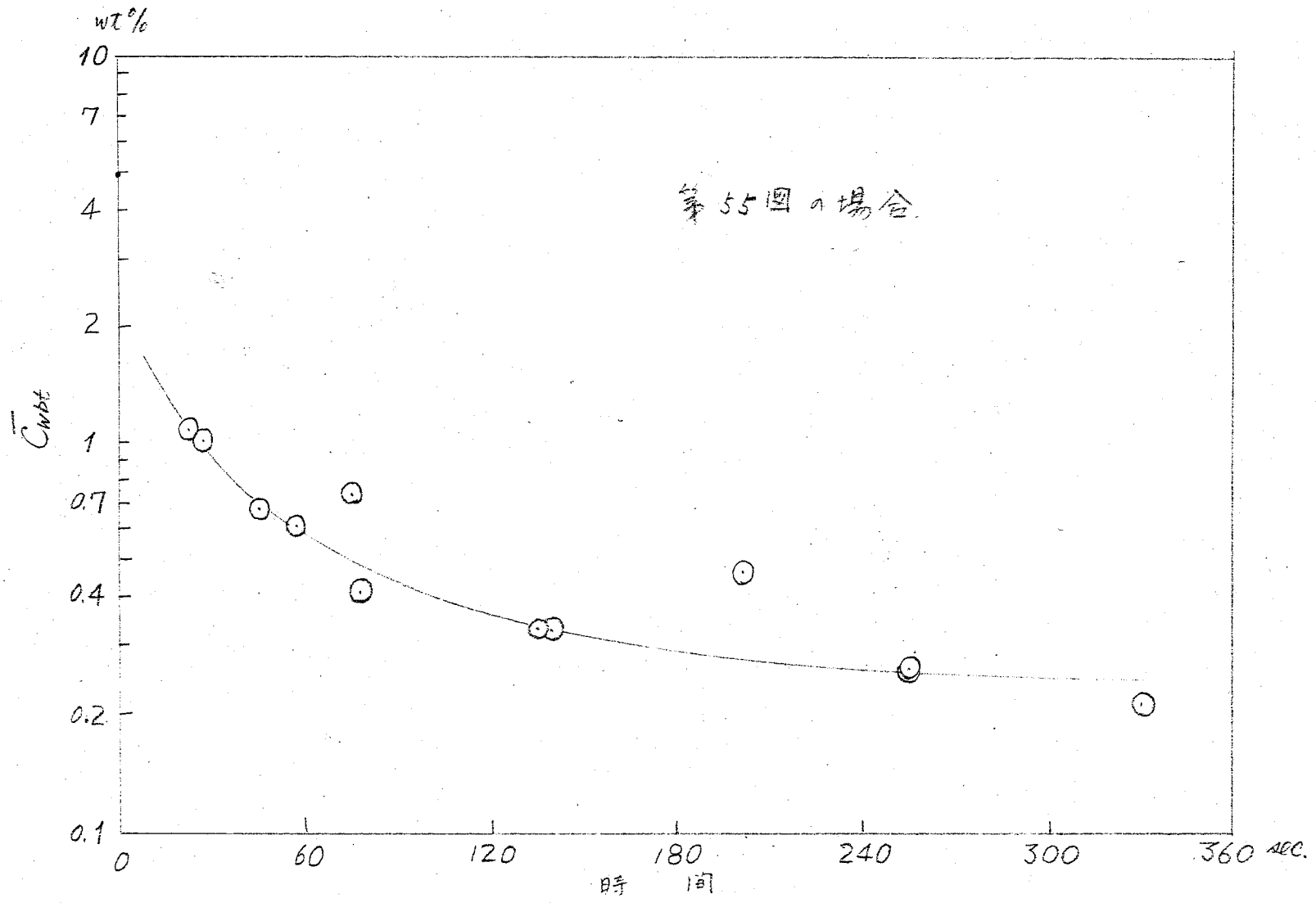


第71図 アルトン抽出中の界面張力および油平均濃度変化

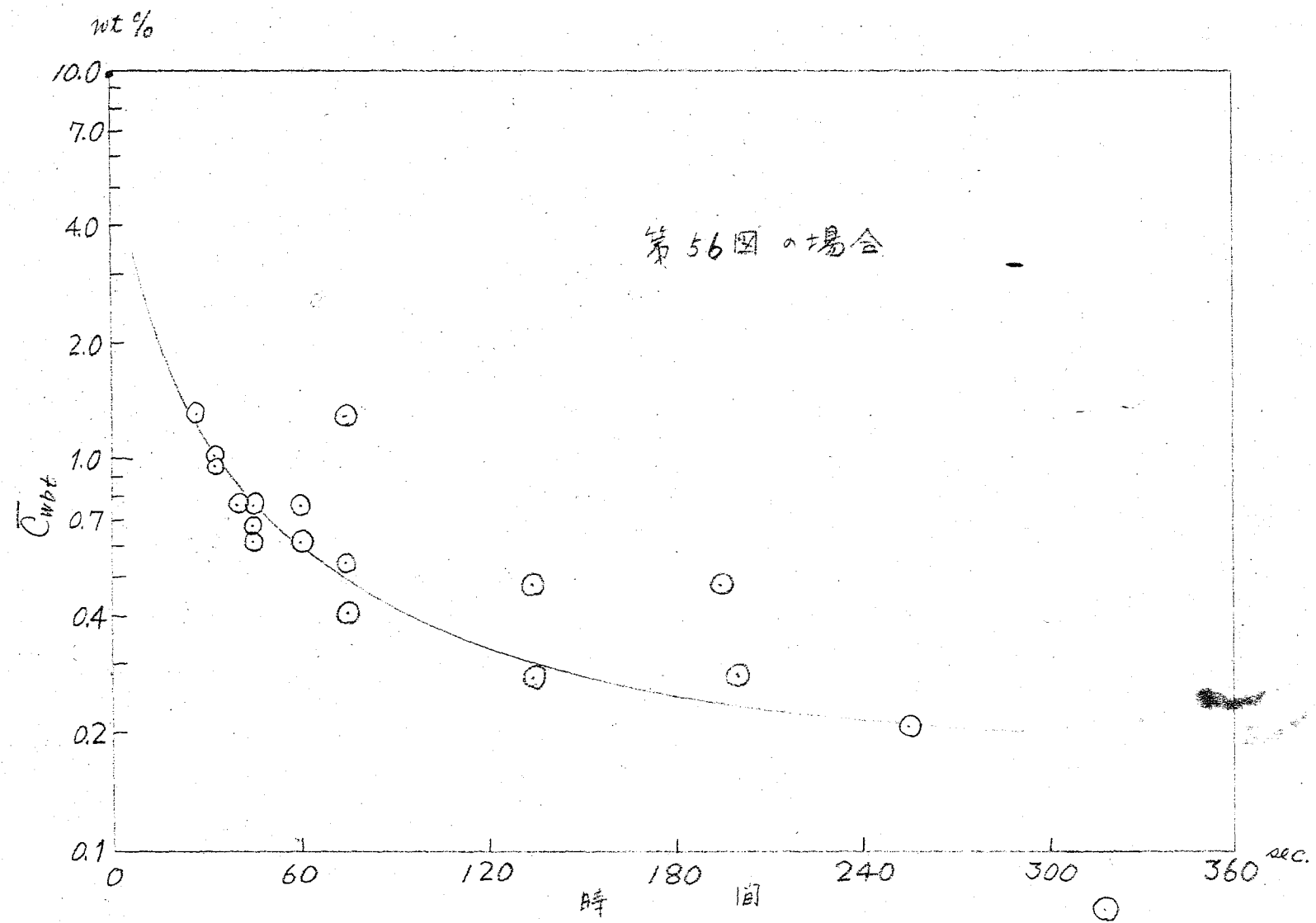


第 72 圖 水中抽出中の界面張力と平均濃度変化

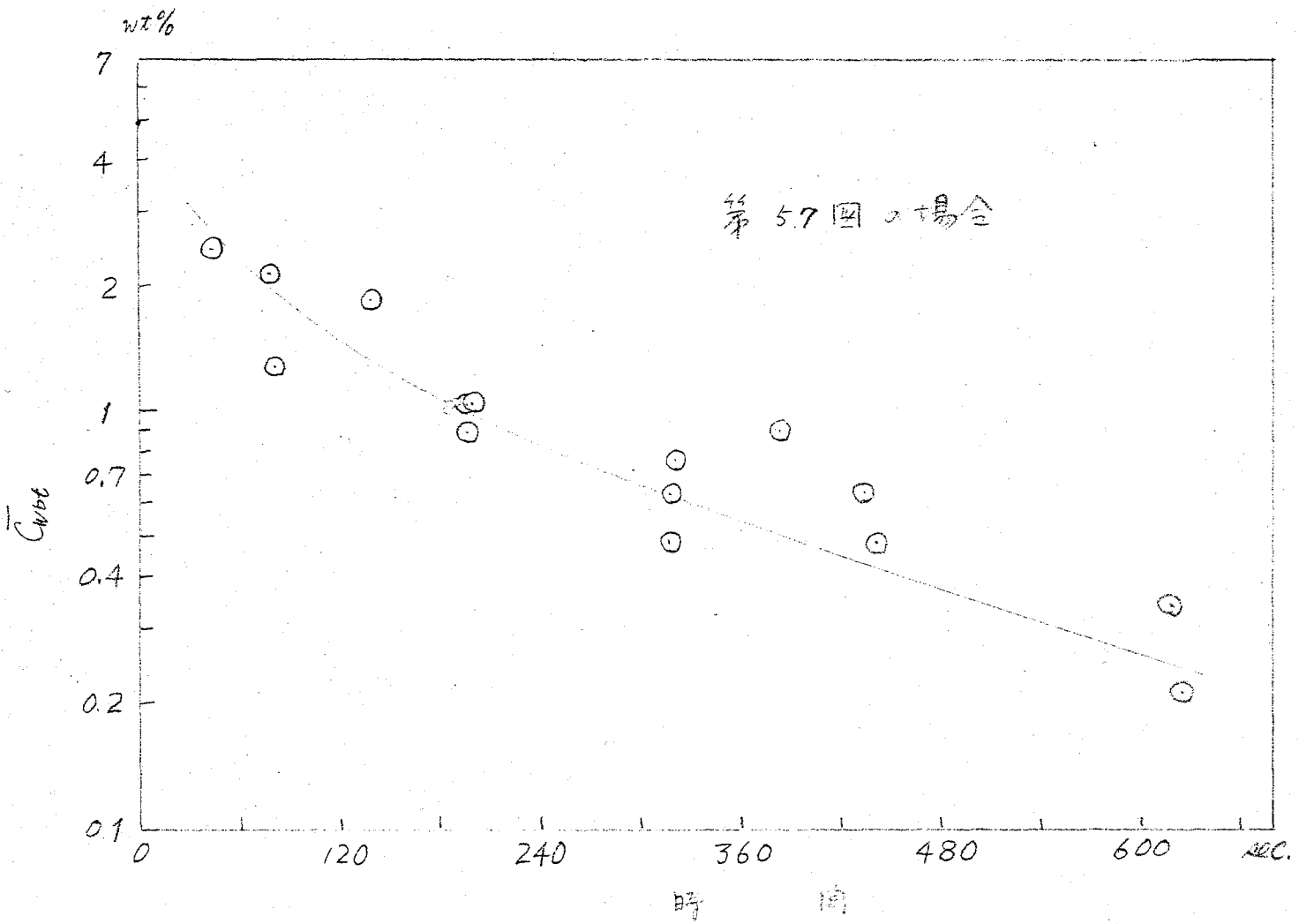
—120—



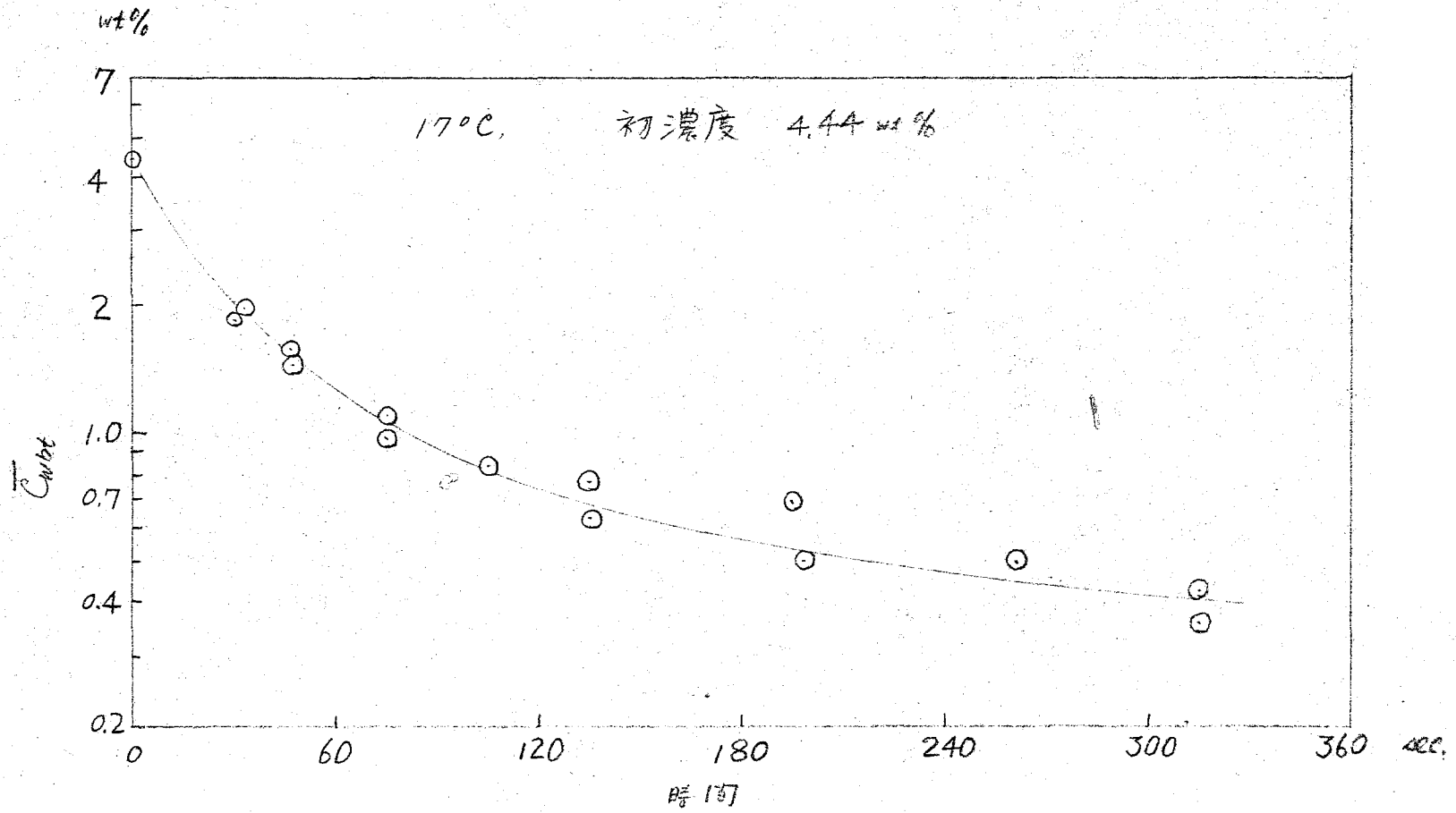
第73圖 $\log \bar{C}_{wb} - t$ 70°C



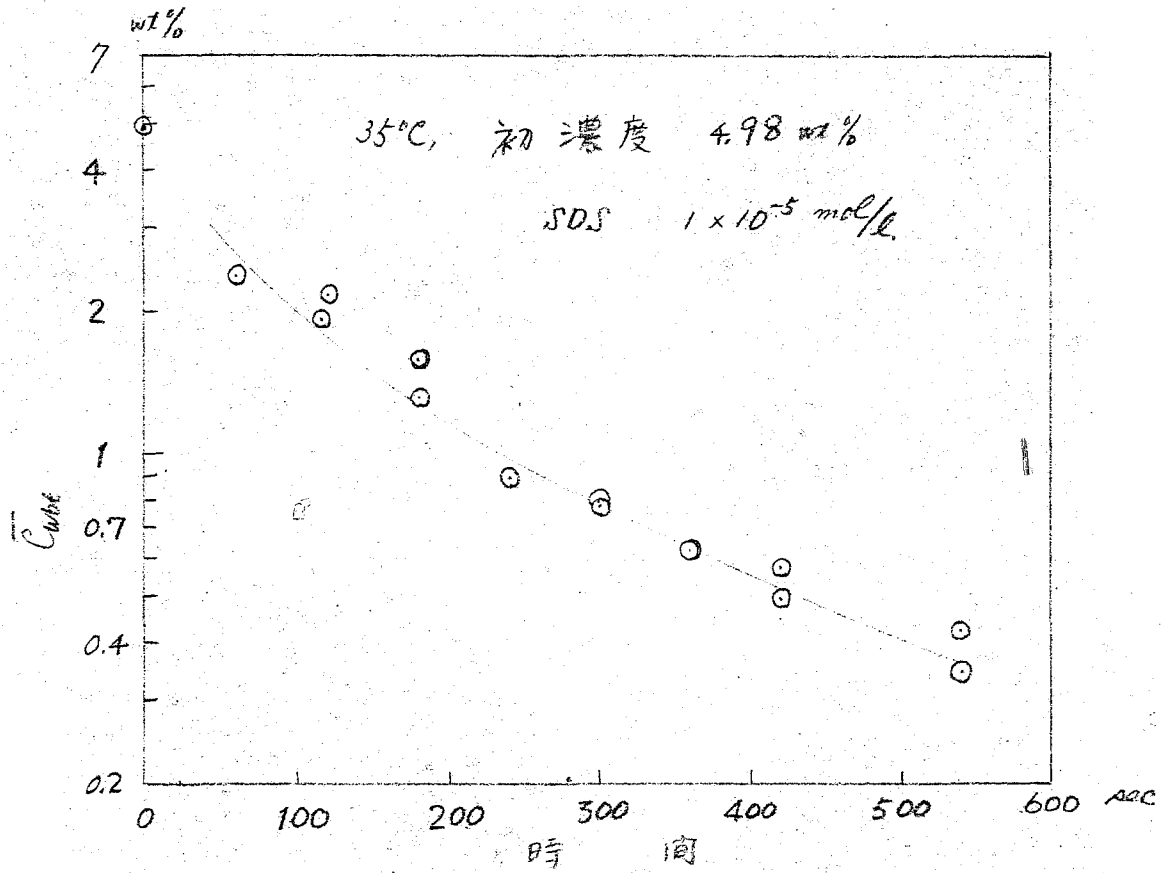
第74図 $\log \bar{C}_{wbt} - t$ 70°C



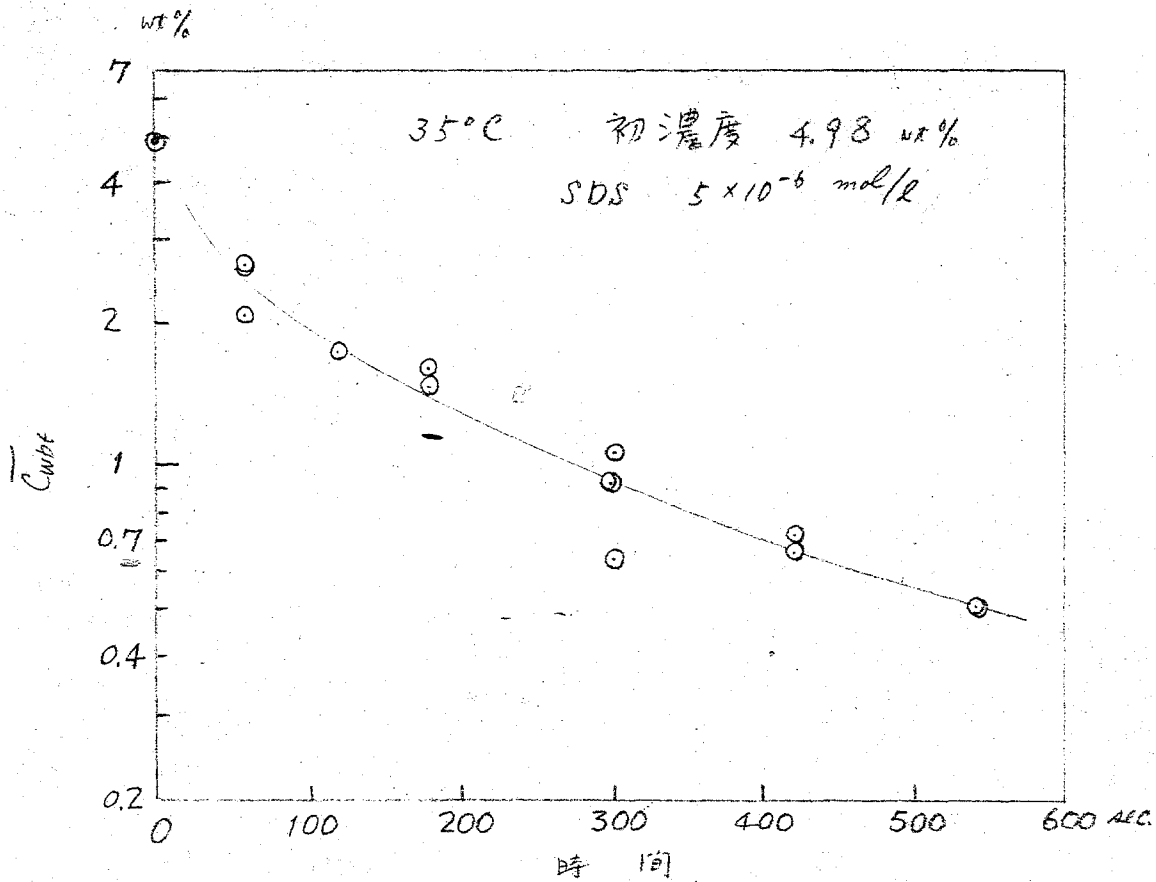
第 75 図 $\log \bar{C}_{wt\%} - t$ $20^{\circ}\text{C} \rightarrow t$



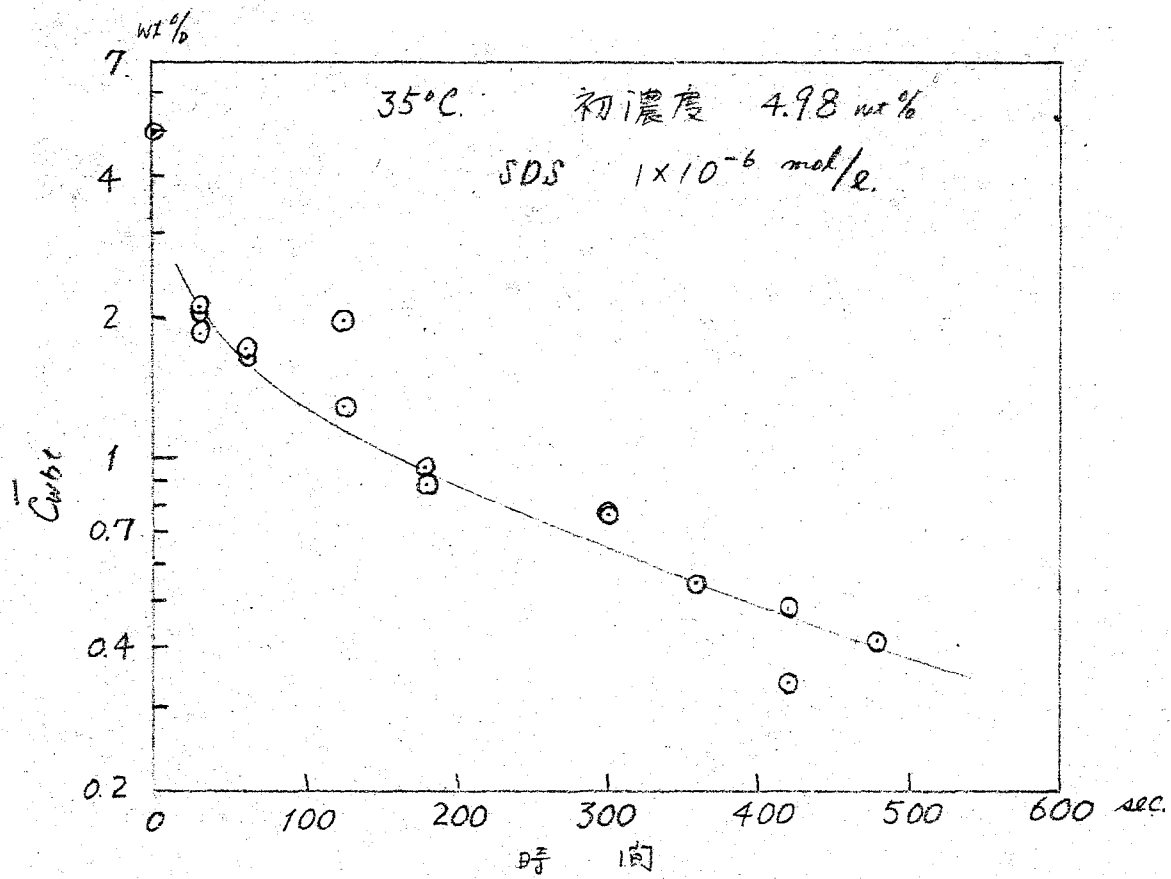
第 76 圖 $\log \bar{C}_{wbt} - t$ 17°C



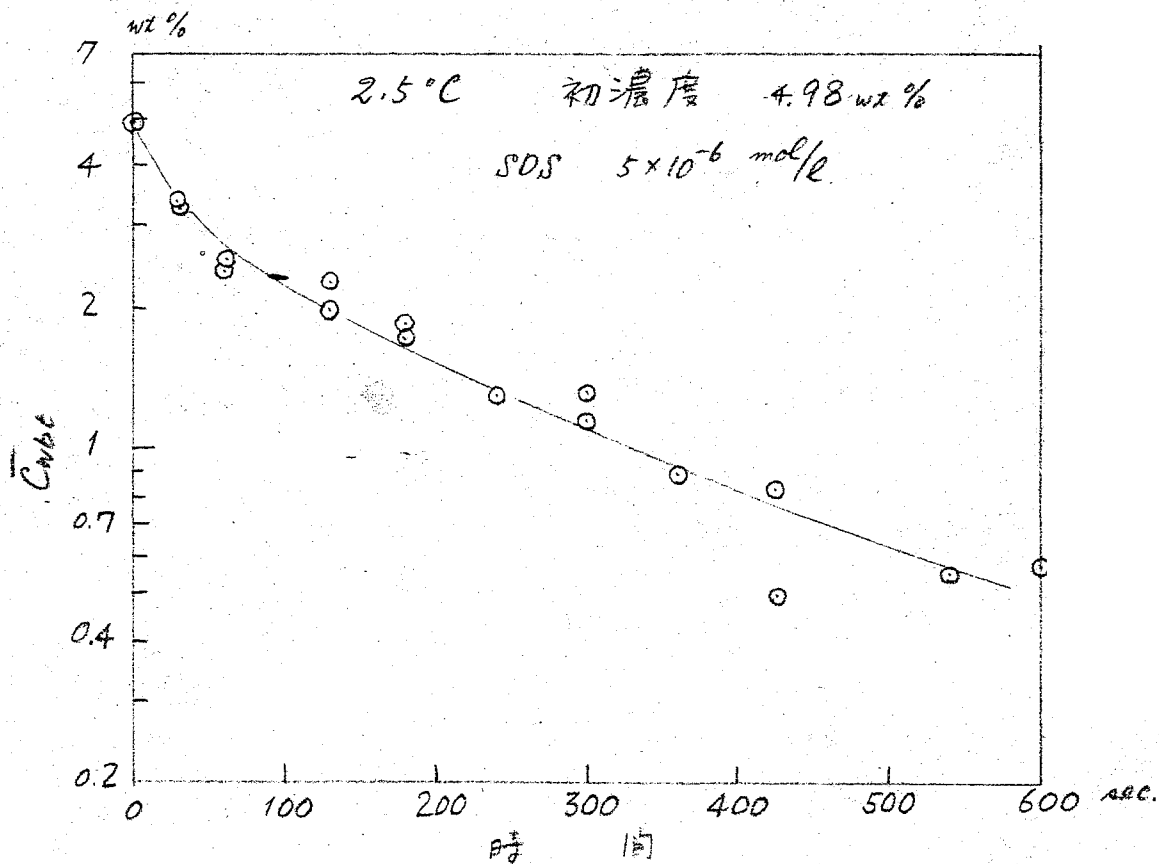
第 77 圖, $\log \bar{C}_{\text{平均}} - t$ 700 → t.



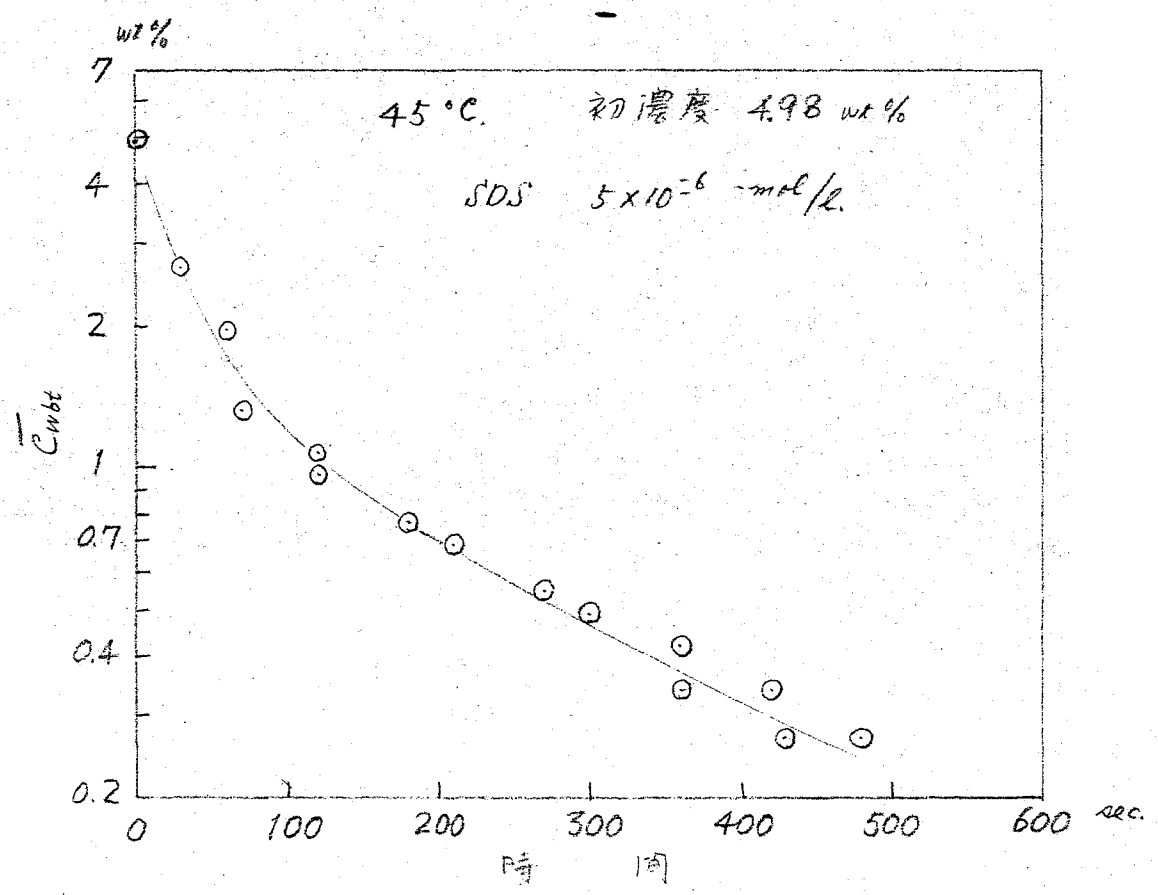
第 78 圖, $\log \bar{C}_{wat} - t$ のプロット



第 79 回 $\log \bar{C}_{wbt} - t$ 700 \rightarrow t



第80圖 $\log \bar{C}_{wbt} - t$ 70口口



第 81 圖 $\log \bar{C}_{wb}(t) - t$ の関係

3-4. 速度論的考察.

(7-4)式から水相側の抵抗, および, アセトンの滴内部から界面直下まで拡散する段階の抵抗および界面にアセトンが吸着する段階の抵抗はない。従って, 界面からベンゼン相への脱離が, 相内部への拡散のいつれかが律速段階となっている。

脱離律速と仮定しよう。抽出速度 N ($\text{mole}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$) は, ベンゼン相が大量でありベンゼン相内濃度は殆んど零として無視し, 次式と書ける。

$$N = \bar{k}_B \frac{\Gamma_x}{\Gamma_m} \quad (7-5)$$

但し \bar{k}_B は脱離速度定数, Γ_x は時間 t におけるアセトンの界面吸着量である。 Γ_x と C_{wst}^* は平衡関係(7-3)式を充すと, (7-4)式の成立していることを利用して,

$$\begin{aligned} N &= \bar{k}_B \frac{b C_{wst}^*}{1 + b C_{wst}^*} \\ &= \bar{k}_B \frac{b \bar{C}_{wbt}}{1 + b \bar{C}_{wbt}} \end{aligned} \quad (7-6)$$

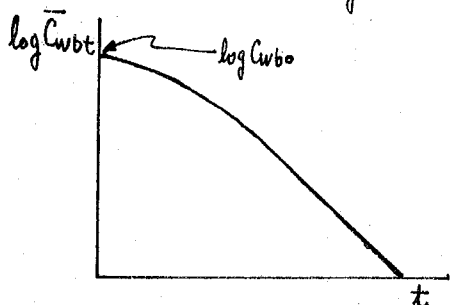
(7-6)式は, 抽出速度が, \bar{C}_{wbt} の高濃度域 ($1 \ll b \bar{C}_{wbt}$) で \bar{C}_{wbt} に零次, 低濃度域 ($1 \gg b \bar{C}_{wbt}$) で一次と取るべきことを示している。本章の実験でも, 懸滴の体積 V , 密度 ρ_w , 表面積 A は抽出中に殆んど変化しなかった。 \bar{C}_{wbt} を wt% であらわしているから, 抽出速度 N ($\text{mole}/\text{sec} \cdot \text{cm}^2$) は次式となる。但し, アセトンの分子量を M とする。

$$N = - \frac{d(V \rho_w \bar{C}_{wbt})}{100 M A dt} \approx - \frac{V \rho_w}{100 M A} \frac{d \bar{C}_{wbt}}{dt} \quad (7-7)$$

(7-7)式を(7-6)式に用い

$$- \frac{d \bar{C}_{wbt}}{dt} = \frac{100 M A}{V \rho_w} \bar{k}_B \frac{b \bar{C}_{wbt}}{1 + b \bar{C}_{wbt}} \quad (7-8)$$

従って \bar{C}_{wbt} の変化速度は \bar{C}_{wbt} の高濃度域で \bar{C}_{wbt} に零次, 低濃度域で \bar{C}_{wbt} に一次と仮定はならない。すなわち $\log \bar{C}_{wbt}$ の時間的変化は第82図の如くなるべきである。実験の結果は全て



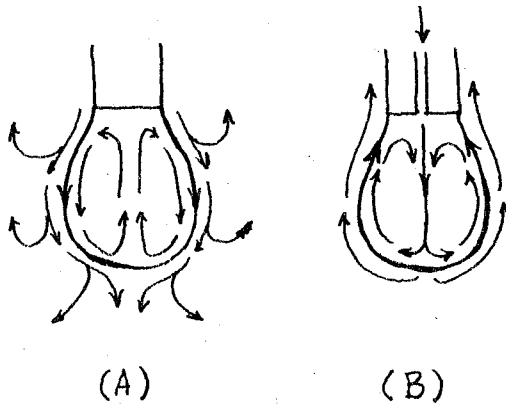
第82図, 脱離律速の場合の \bar{C}_{wbt} 時間変化

が82図とは逆の傾向を示している。従って脱離律速とは考えにくい。

以上の議論から, 水溶液懸滴からベンゼンよりアセトンが抽出される場合について, 水相側の拡散抵抗が無く, 界面抵抗(吸着・脱離抵抗)も無視出来る。ベンゼン側拡散律速であると結論出来る。

3-5. 抽出中の懸滴のシュリーレン像

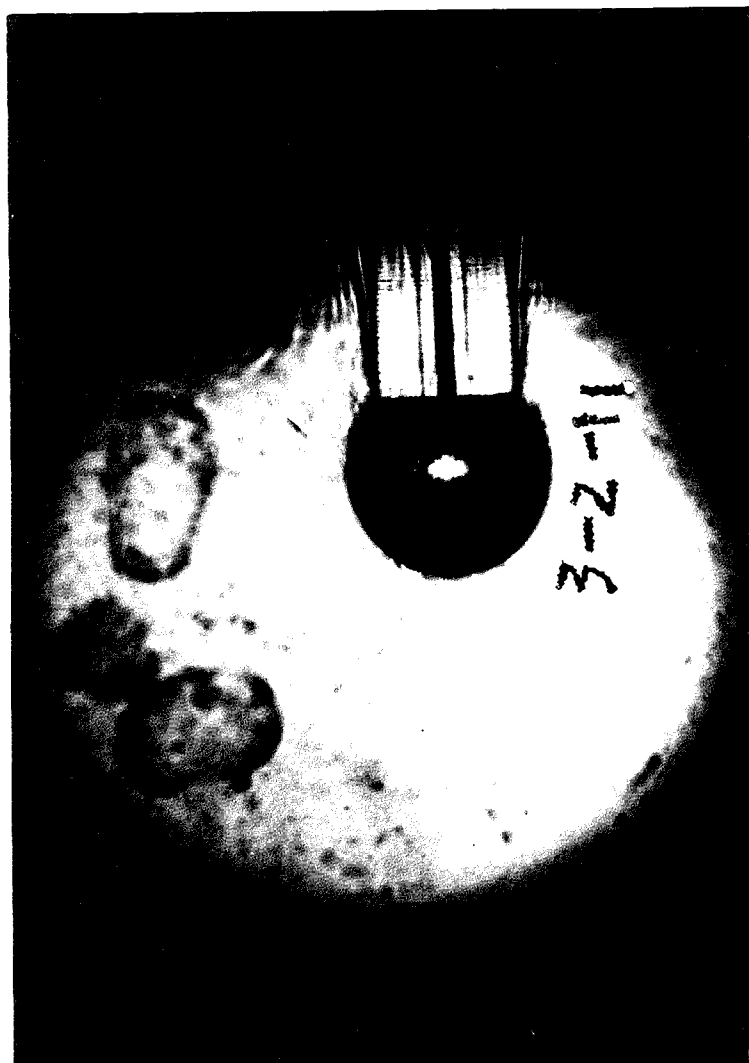
※83図に $C_{w0} = 4.95 \text{ wt\%}$ 温度 35°C , SDS濃度零の場合の抽出中のシュリーレン像を示す(写真8枚)。写真中の記号 3-2-11 および 3-2-12 (はじめの2枚) は滴生成中の状態であり、他は抽出中の状態を示す。写真の下に滴生成開始後の経過時間を示す。※84図に, $C_{w0} = 4.95 \text{ wt\%}$, $\text{SDS} = 5 \times 10^{-6} \text{ mole/l}$, 温度 35°C の時の抽出中のシュリーレン像を示す(写真7枚)。写真中の記号 5-5-1 の写真(1枚目)は滴生成中のもので他は抽出中のものである。写真下に滴生成開始後の経過時間を示す。※83図※84図共に激しい攪乱がある。SDSの存在しない場合(※83図), 攪乱は複雑で激しいが, SDSの存在する場合は攪乱が滴の周囲に大きく層状をなして, 比較的緩慢に走っている。ベンゼン溶液も水溶液も, アセトン濃度が増加するとともに密度は減少する。故にベンゼン相はアセトンを抽出して密度が小さくなり, 自然対流は上方へ向うべきである。しかしに ※83図, ※84図の様子の運動は, 滴生成時の場合を除き, 逆の方向(下方)へ走っている。※84図の場合, 滴から離れた部分の様子は上方へ向うが, 滴の極く近傍で局部的に急激に下方へ模様を引下げる様な変化が観られた。この下方への動きは, 界面運動によるとみられる。SDSのない場合には下方への界面運動が激しく, 自然対流に打勝って, 下方へ向く模様を呈するとみられる。これ等の様子の運動, 界面運動の方向は ※85図に示す滴内流動を考慮すると説明出来る。滴内で, ベンゼンによりアセトンの抽出された界面付近の水相は密度が大き



第85図 滴内流動想像図

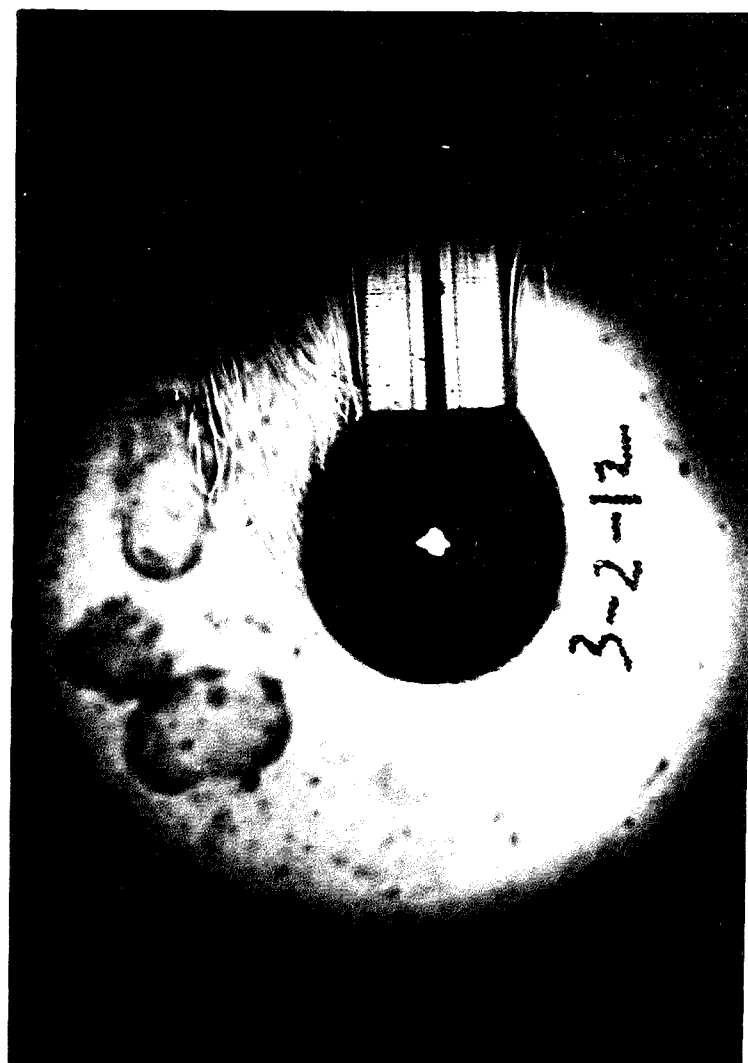
なり, 下方へ流れる。これを補う為には滴内の濃度の高い溶剤が滴上部から界面付近へ流れる。この様にして滴内の流動が生じる(A)。高濃度溶剤に接した上方界面は, 低濃度溶剤に接した下方界面より拡張圧が大であり, 界面運動は下方へ向けて走る。この運動が滴内流動を助長し, 界面運動が滴内流動によりさらに助長される。従って滴内は激しく攪拌される(17-4)式の結果が支持される。

この界面運動によりベンゼン相は下方への運動を余儀なくされる。滴生成中は注射器よりの噴流により, 滴下方の界面付近の濃度が高くなる。又噴流により滴内流動は ※85図(B)の如く強制され, 滴上部界面付近の濃度はベンゼンにより抽出されて低くなる。従って界面の拡張圧は滴下方が上方より大となり, 界面運動は滴上方へ向う。ベンゼン相の運動も界面運動に従う。アセトンを含むベンゼンの密度は小さく, 従って自然対流は界面運動と同方向になる。これは※83図の写真のはじめの2枚に見られる通りである。



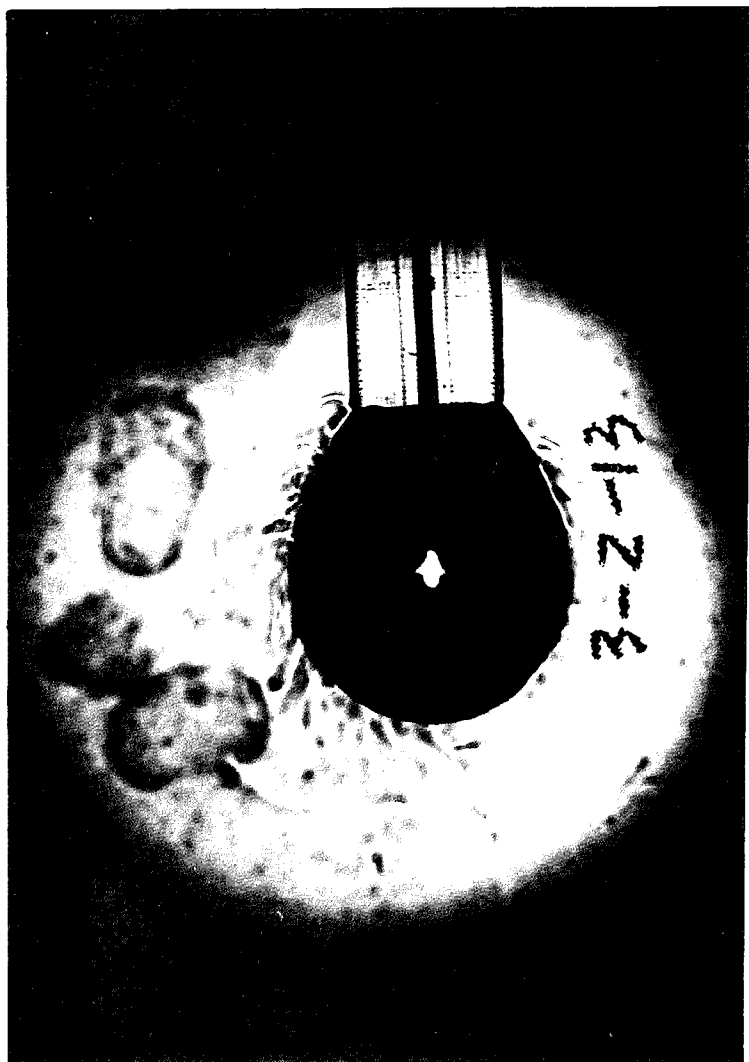
2秒(滴生成中)

第83図 懸滴のシェリリン像(1)

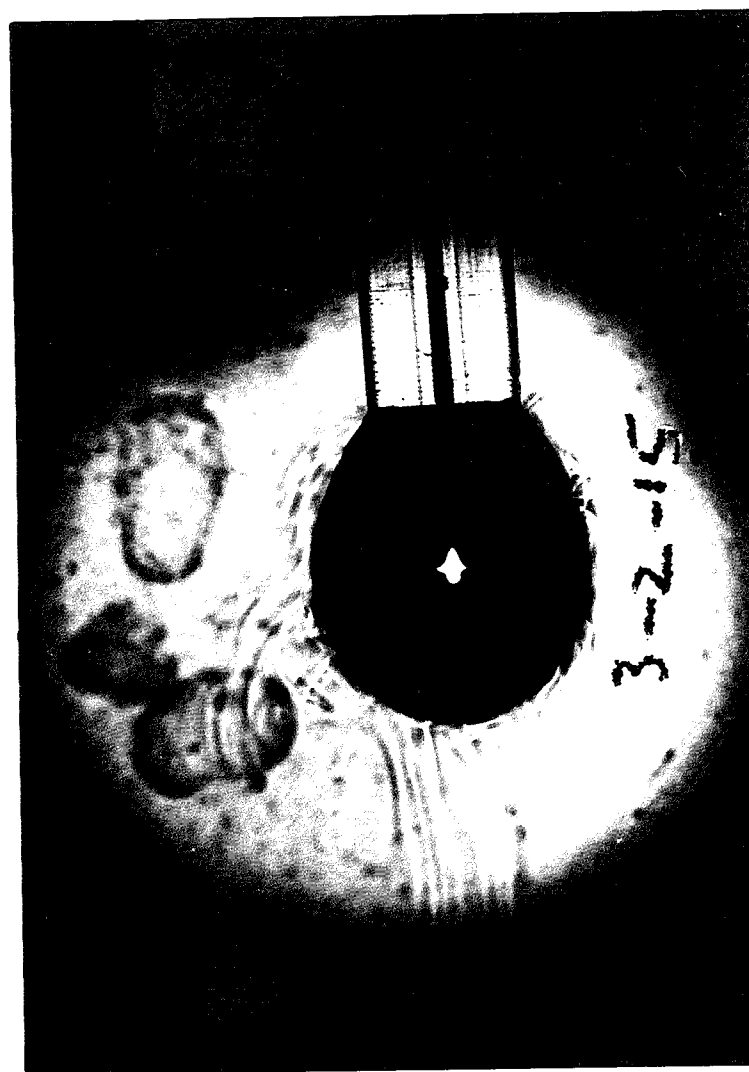


5秒(滴生成中)

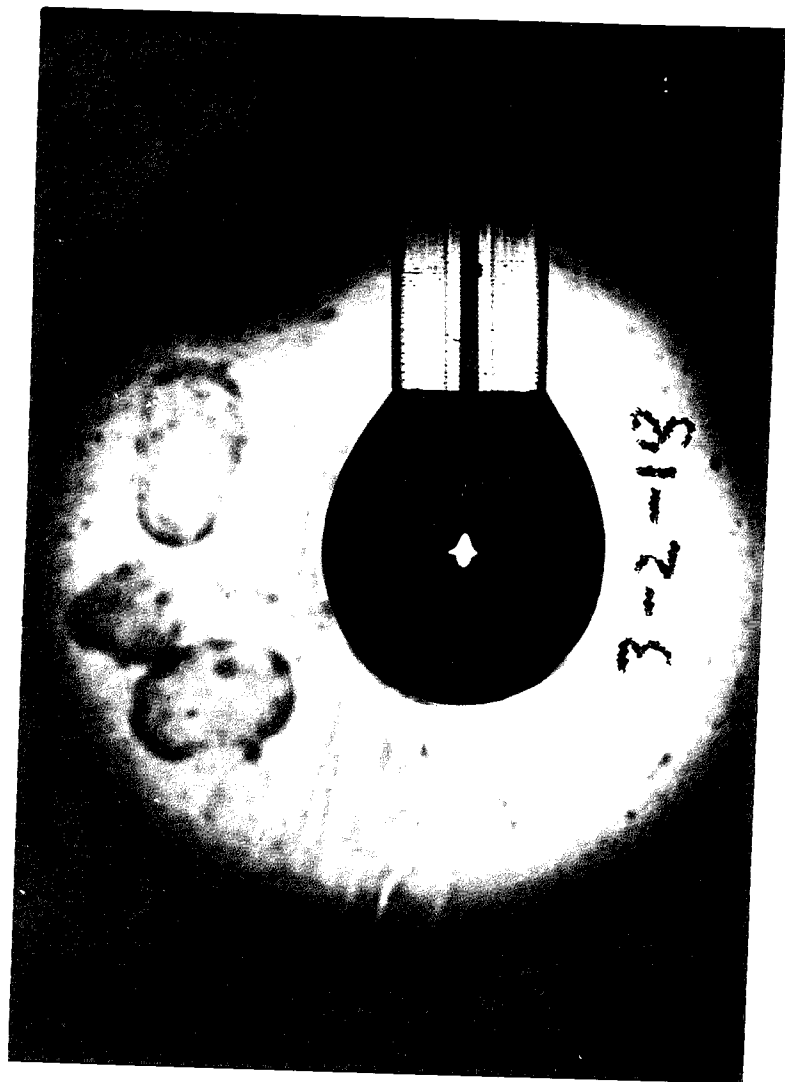
第83図 (2)



12 秒
第83圖 (3)

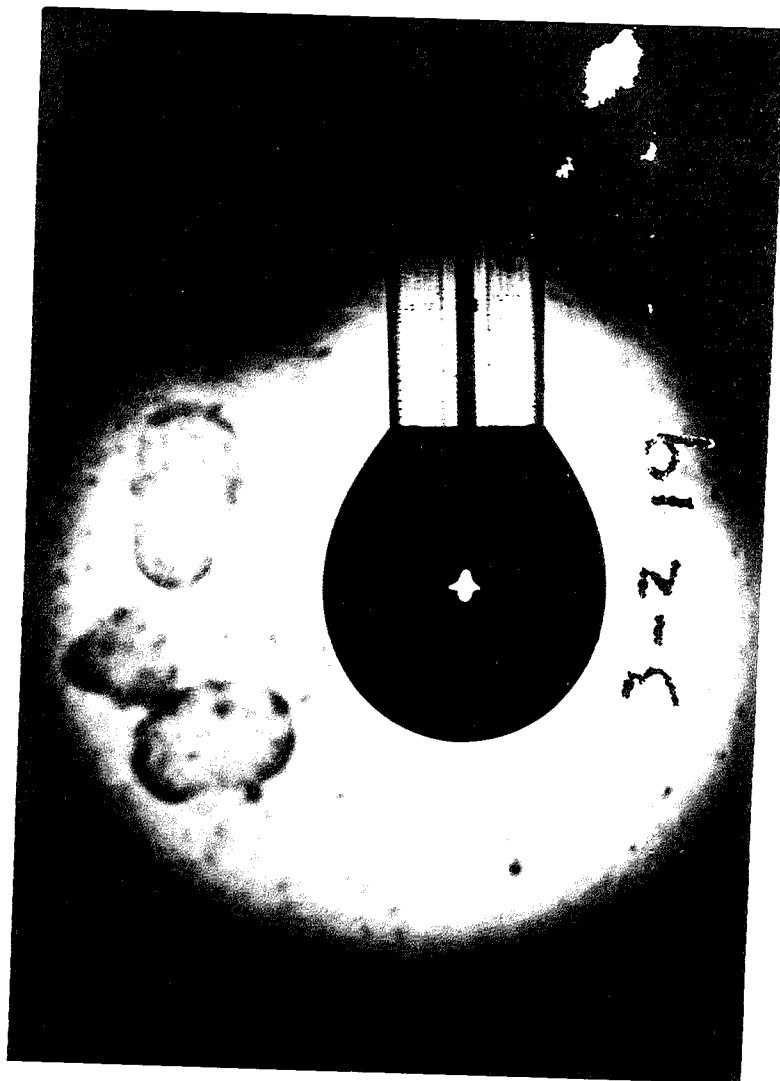


24 秒
第83圖 (4)



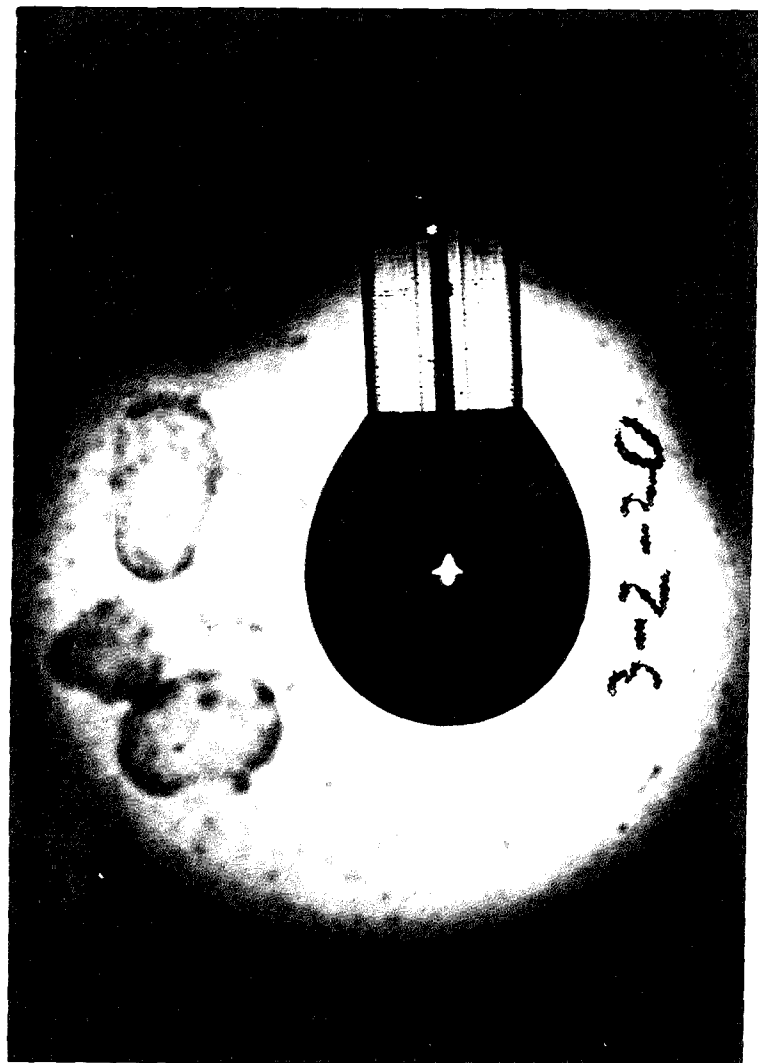
60秒

第83圖 (5)



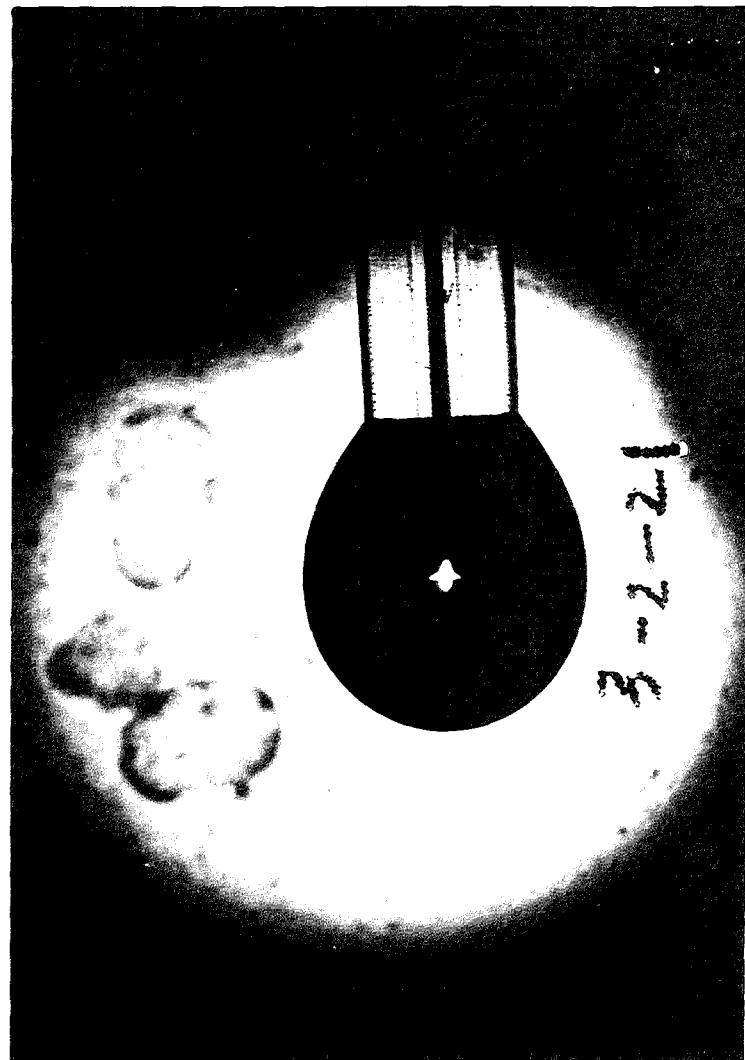
120秒

第83圖 (6)



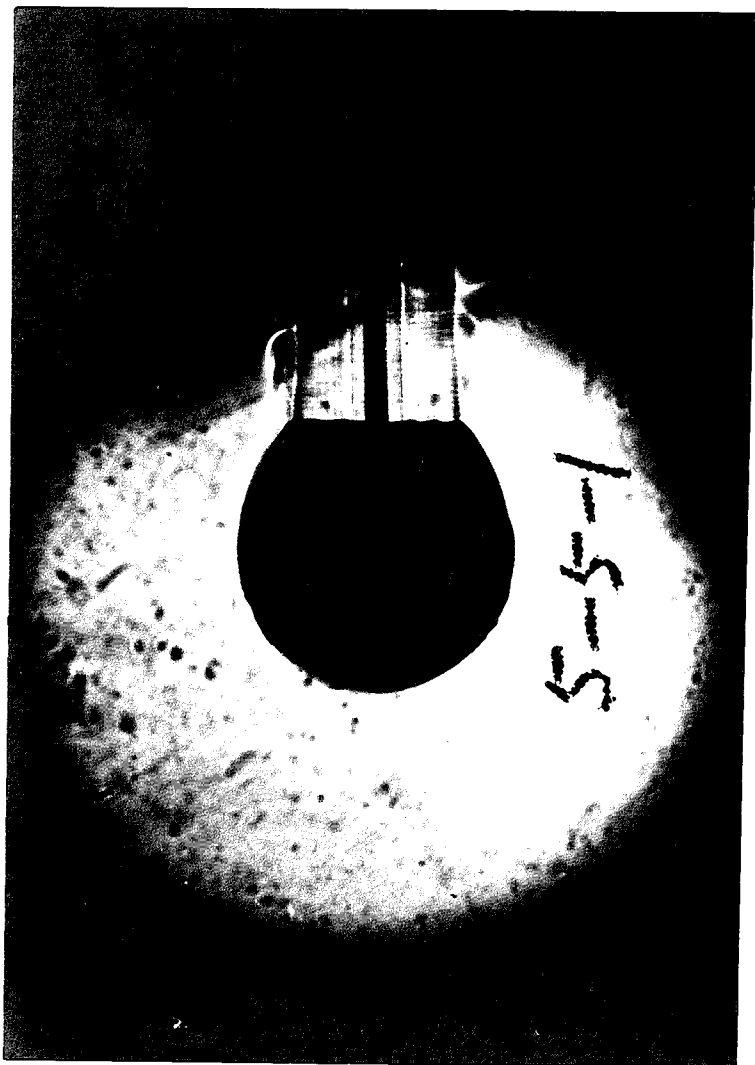
180 秒

第83圖 (7)



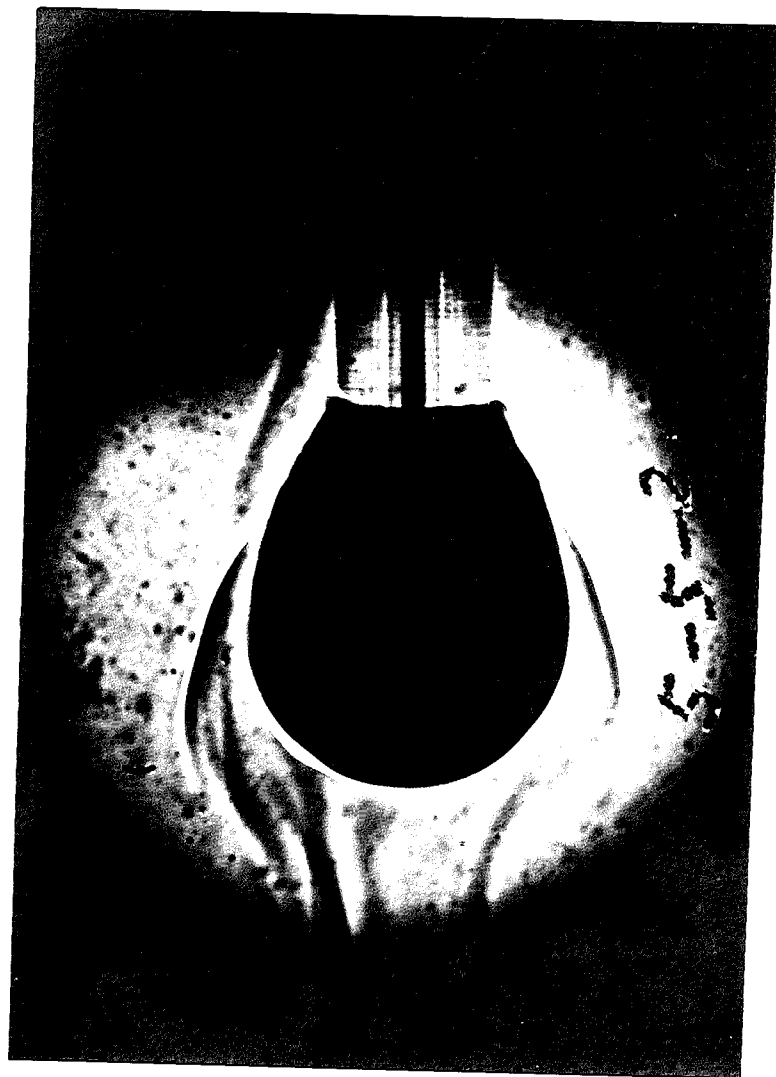
300 秒

第83圖 (8)



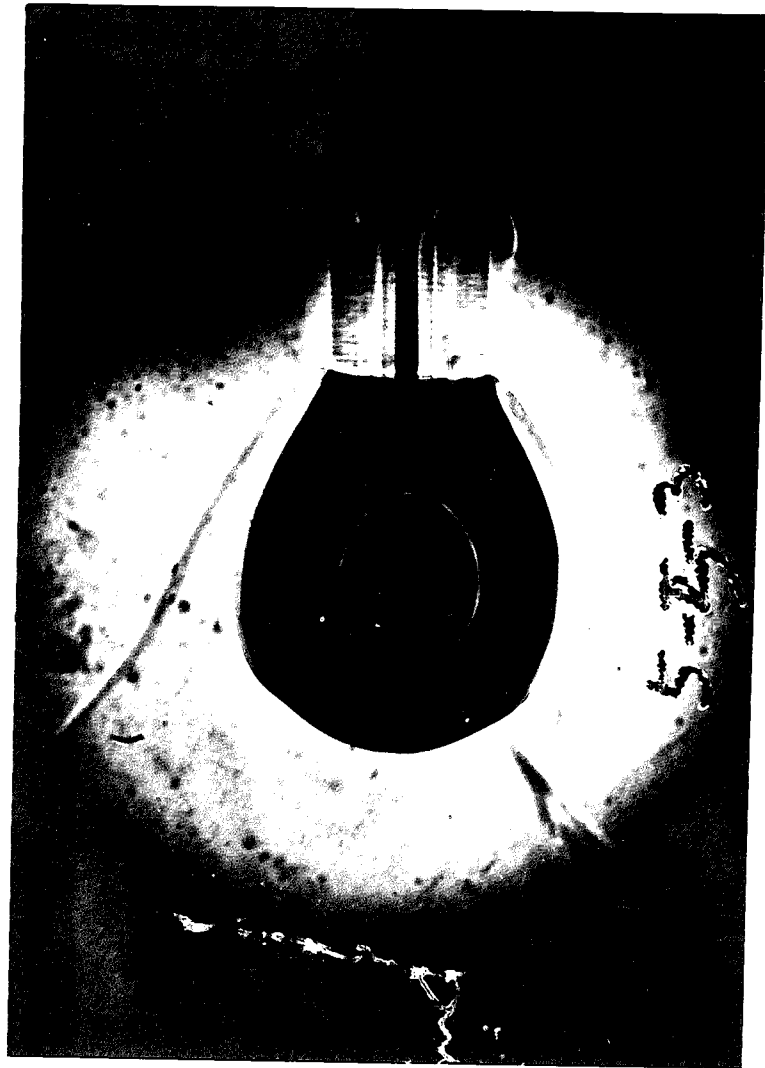
5秒(滴性液中)

第84回 懸滴のシリコン像(SDS添加)(1)



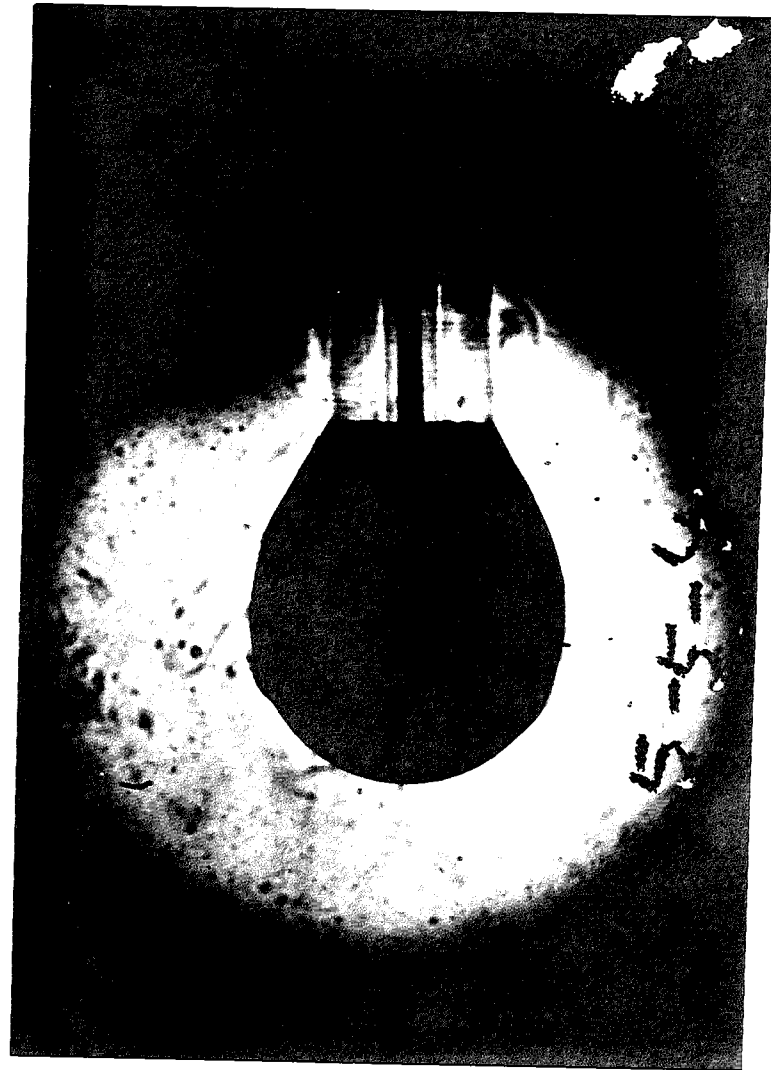
30秒

第84回 (2)



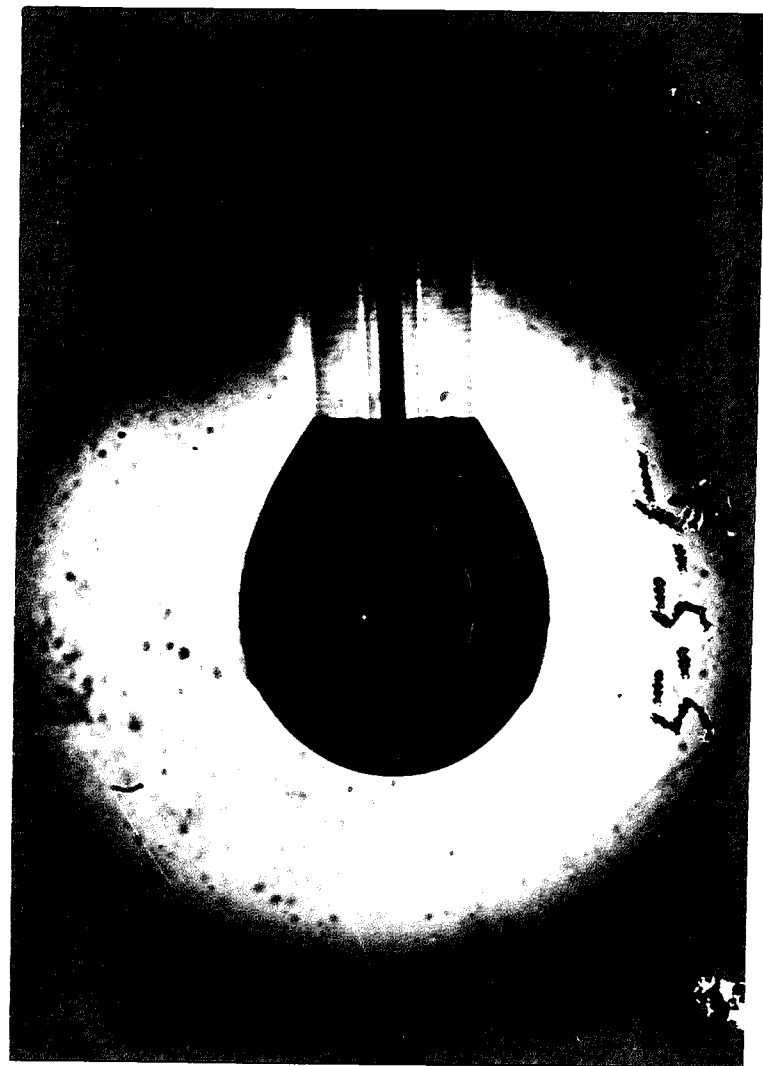
60秒

第84圖 (3)



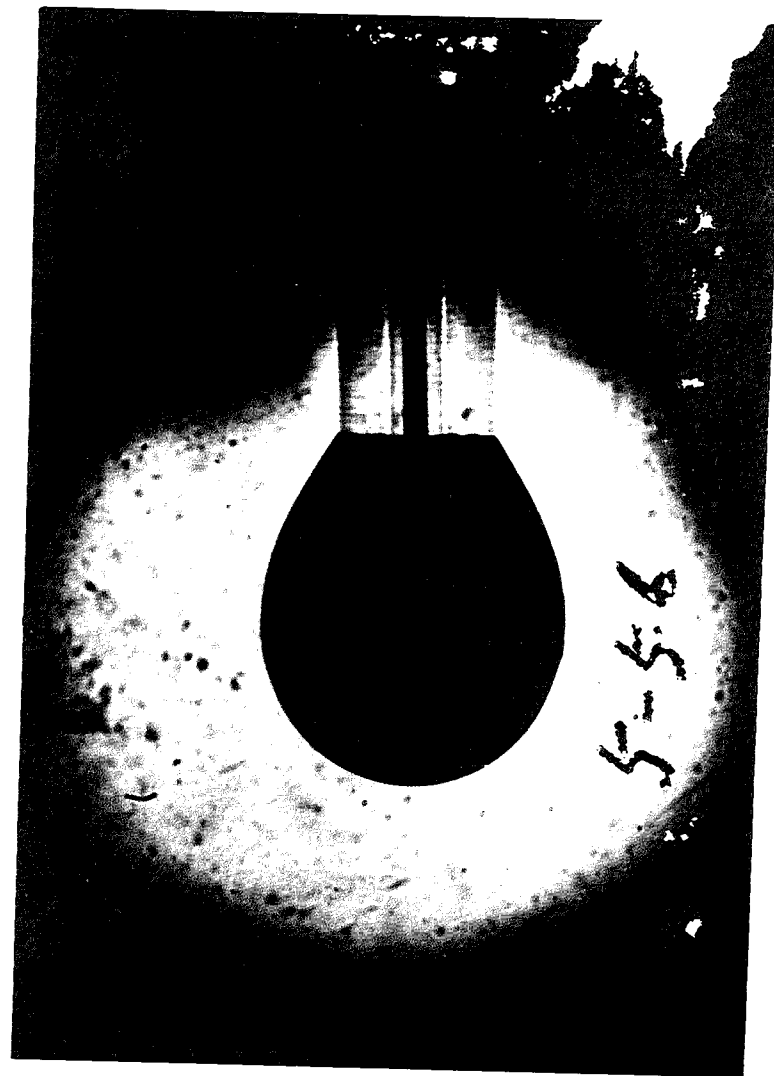
120秒

第84圖 (4)



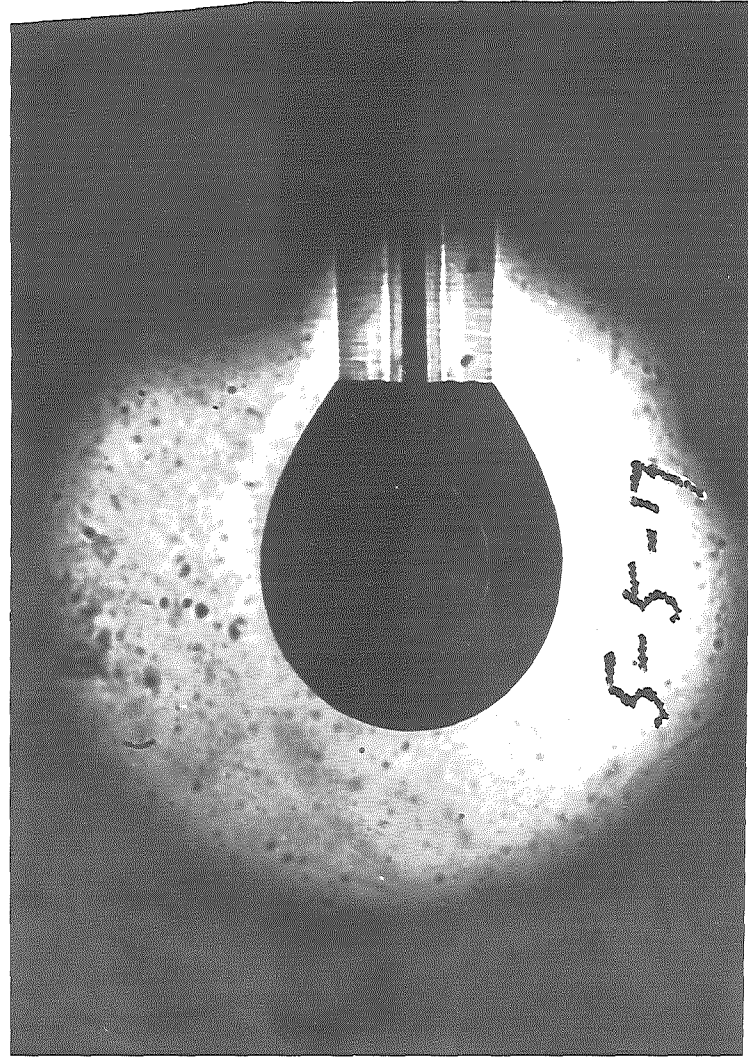
180 秒

第84圖 (5)



300 秒

第84圖 (6)



420 秒

第84圖 (7)

3-6. 抽出速度の無次元項による整理.

攪乱は抽出が進行し、抽出速度が遅くなるとともに消滅していく。とくに SDS 添加の場合における攪乱の消え方が早い。消えた以後の情況は酢酸の場合と同様に、自然対流がみられる。そこで、前章に行った、無次元項による整理を言式みる。

物質移動係数を k_B 、界面に接する部分のベンゼン相のアセトン濃度を C_{bst} (脱離抵抗がないから、界面張力と平衡にある) wt% とすると速度 N は、

$$N = -\frac{VP_w}{100MA} \cdot \frac{d\bar{C}_{wbt}}{dt} = k_B \cdot \frac{\rho_B C_{bst}}{100M} \quad (7-9)$$

ベンゼン相内部の濃度は、ベンゼン相が大量に存在するので殆んど零であり無視した。 ρ_B は C_{bst} に対応するベンゼン相密度であるが、 ρ_B の濃度変化による変化は小さいので一定として扱う。 C_{bst} は \bar{C}_{wbt} と平衡にあり (7-1) 式を充すから、(7-9) 式は次となる。

$$-\frac{d\bar{C}_{wbt}}{dt} = \frac{A\rho_B}{VP_w} \cdot \frac{k_B}{K} \bar{C}_{wbt} \quad (7-10)$$

アセトンのベンゼン溶液の密度 ρ_B は濃度 C_B と次の関係にある⁷²⁾。

$$\rho_B = \rho_{B0} - \epsilon C_B \quad (7-11)$$

但し ρ_{B0} は純粋ベンゼンの密度、 ϵ は定数である。 C_{bst} に対する密度 ρ_{bst} は (7-11) 式を用いて

$$\rho_{bst} = \rho_{B0} - \epsilon C_{bst} = \rho_{B0} - (\epsilon/K) \bar{C}_{wbt} \quad (7-12)$$

滴から離れたベンゼン相内の密度は ρ_{B0} である(濃度零)。故に密度差 $\Delta\rho_B$ は

$$\Delta\rho_B = \rho_{B0} - \rho_{bst} = \frac{\epsilon}{K} \bar{C}_{wbt} \quad (7-13)$$

k_B は (6-21) 式 (104頁) と表わされているから (7-13) 式を (6-21) 式に代入し、(7-9) 式を用い、次となる。

$$-\frac{d\bar{C}_{wbt}}{dt} = k_4 \bar{C}_{wbt}^{\frac{5}{4}} \quad (7-14)$$

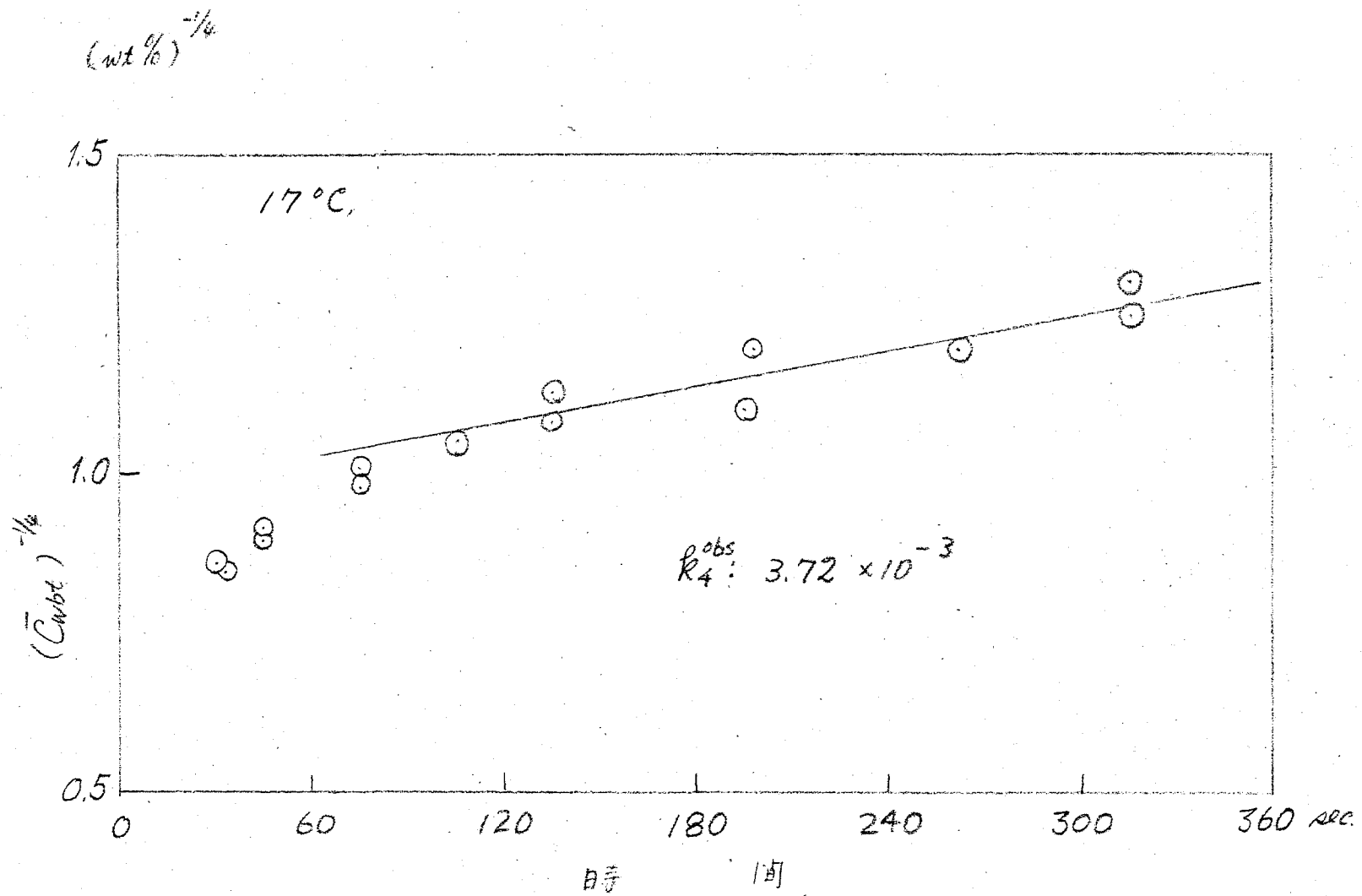
但し

$$k_4 = \frac{A\rho_B}{VP_w} \cdot \frac{1}{K} \left(\frac{g d_c^3 \epsilon}{\rho_B \rho_B K D_B} \right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{D_B}{d_c} \right) \times 0.556 \quad (7-15)$$

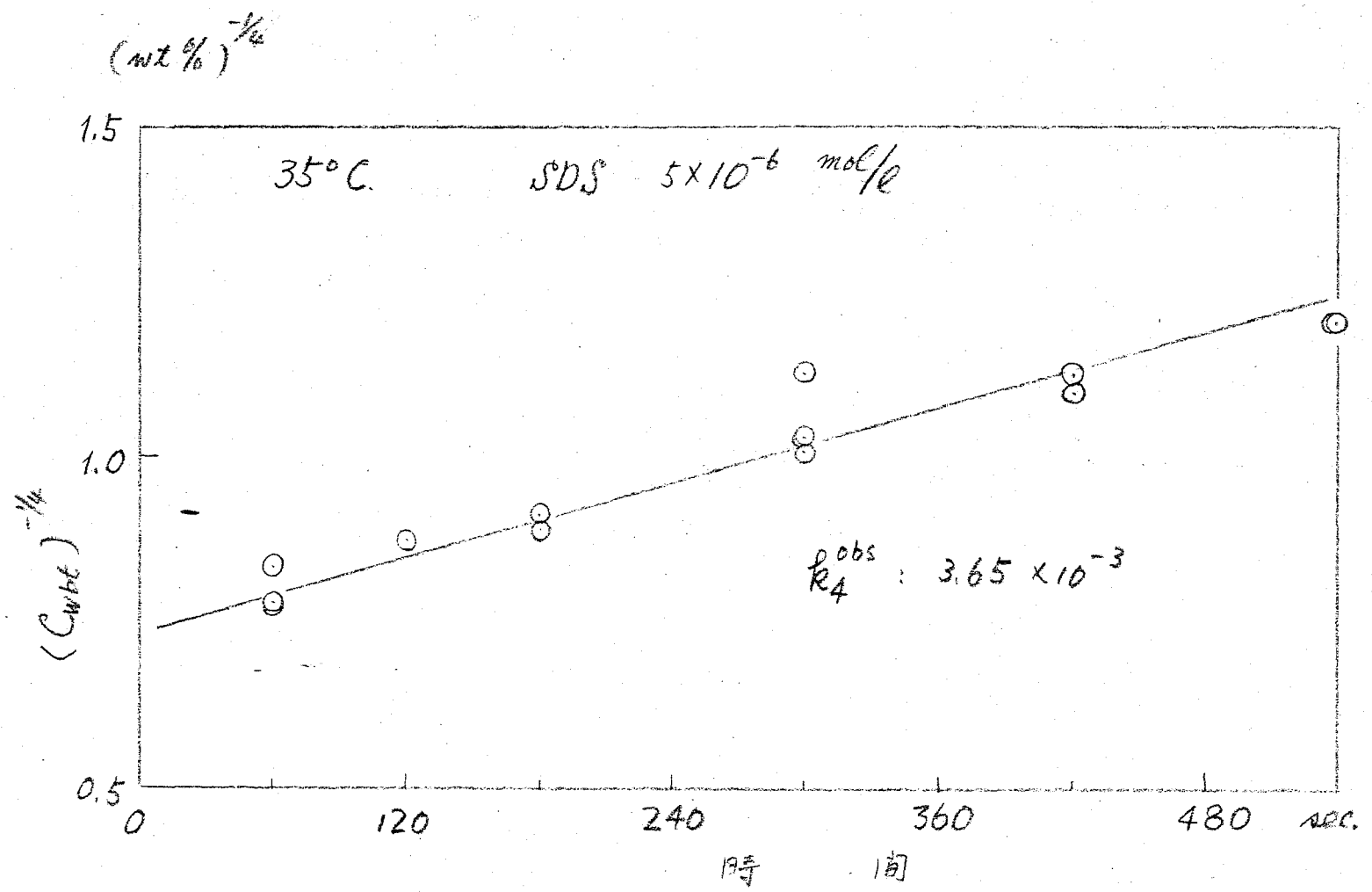
(7-14) 式を積分し、

$$\bar{C}_{wbt}^{-\frac{1}{4}} - C_{wbt0}^{-\frac{1}{4}} = \frac{k_4}{4} t \quad (7-16)$$

(7-16) 式より、 $\bar{C}_{wbt}^{-\frac{1}{4}}$ の時間 t に対する直線関係と存在でき、勾配から、 k_4 を得ることが出来る。 $\bar{C}_{wbt}^{-\frac{1}{4}}$ の t に対する直線の傾きを、界面活性剤の存在しない場合について第86図に、存在する場合について第87図にそれぞれ示す。界面活性剤の存在しない場合は直線性



第86図 アセトン抽出における $(\bar{C}_{wbt})^{-1/4}$ の値に対するプロット
(第76図の場合)



第87圖 アセトン抽出における (C_{wbt})^{-1/4} の t に対するプロット
(第78圖の場合)

が初期には存在しないが、後期に存在する。界面活性剤の存在する場合は直線性がある。直線部分の勾配から k_4 を求める。これを k_4^{obs} と書く。ここで (7-13) 式を (6-21) 式 (101頁) に用いて、代表長さに懸滴赤道径 d_e をとって、

$$G_r = \frac{g d_e^3 \varepsilon \bar{C}_{wbt}}{\rho_B \nu_B^2 K} \cdot \frac{\nu_B}{D_B} \quad (7-17)$$

と存る。 $G_r \cdot Sc$ の最大値すなわち $\bar{C}_{wbt} = C_{wb0}$ (初濃度) 時の値は約 6.5×10^6 となり、(6-20) 式 (101頁) の成立条件よりかなり小さい。従って (6-20) 式の本実験結果への適用は考えない。(6-21) 式と (7-15) 式の比較から、(7-13) 式を考慮して、

$$k_0 = k_4^{obs} \frac{\nu_B \rho_w}{A \rho_B} K \bar{C}_{wbt}^{1/4} \quad (7-18)$$

を得る。シャープ数 Sh は

$$Sh = k_4^{obs} \frac{\nu_B \rho_w}{A \rho_B} K \bar{C}_{wbt}^{1/4} \cdot \frac{d_e}{D_B} \quad (7-19)$$

が 86, 87 図において、直線関係の成立しはじめる点 (↑印で示した) に対する Sh および $G_r \cdot Sc$ の値を求め、それぞれ Sh' , $(G_r \cdot Sc)'$ と書き、表 8 表に、 k_4^{obs} , 実験条件, その他の定数と共に表示。又 (7-16) 式より、 k_4 を計算より求めることができる。これを k_4^{calc} として同じく表 8 表に示す。 Sh' の $(G_r \cdot Sc)'$ に対する関係も、前章の酢酸の結果と共に表 88 図に示す。表 88 図より、本章実験結果 (●印および▲印) は全て (6-19) 式 (101頁) の関係 (実線) よりも下まわっている。表 8 表の k_4^{obs} と k_4^{calc} の比較からも明らかである。これは、アトニ抽出の場合、自然対流の方向と界面流動の方向が逆であり、対流が界面流動により抑制されている者と考えられる。表 90 図より、SDS の存在する場合 (▲印) と存在しない場合 (●印) の比較から、抽出速度に対する界面活性剤の影響はないと考えられる。この点については、さらに多くのデータをとり検討が必要がある。

前章酢酸の抽出についての結果を考慮合せ、物質移動速度の整理において、界面擾乱の存在する場合は、界面流動の方向と自然対流の方向との整合不整合が向題となり、と云えよう。この向題は、強制対流下の物質移動についても同様であると思われる。今後の研究向題の一つとなる。

以上、ベンゼンによる水溶液からのアトニ抽出について、次の結論を得る。

1. 機構は、界面抵抗が重要でなく、7.2.2 節の拡散律速である。
2. 界面活性剤を水相に添加した場合も抽出機構は変わらない。
3. 界面擾乱が存在し、界面活性剤の添加によっても完全に抑制出来ない。

また前章の結果と本章の結果を考へ合せ、物質移動速度の比較検討、整理において界面攪乱が存在する場合は、界面流速の方向と、自然対流、強制対流の方向との整合不整合が問題となると推論した。

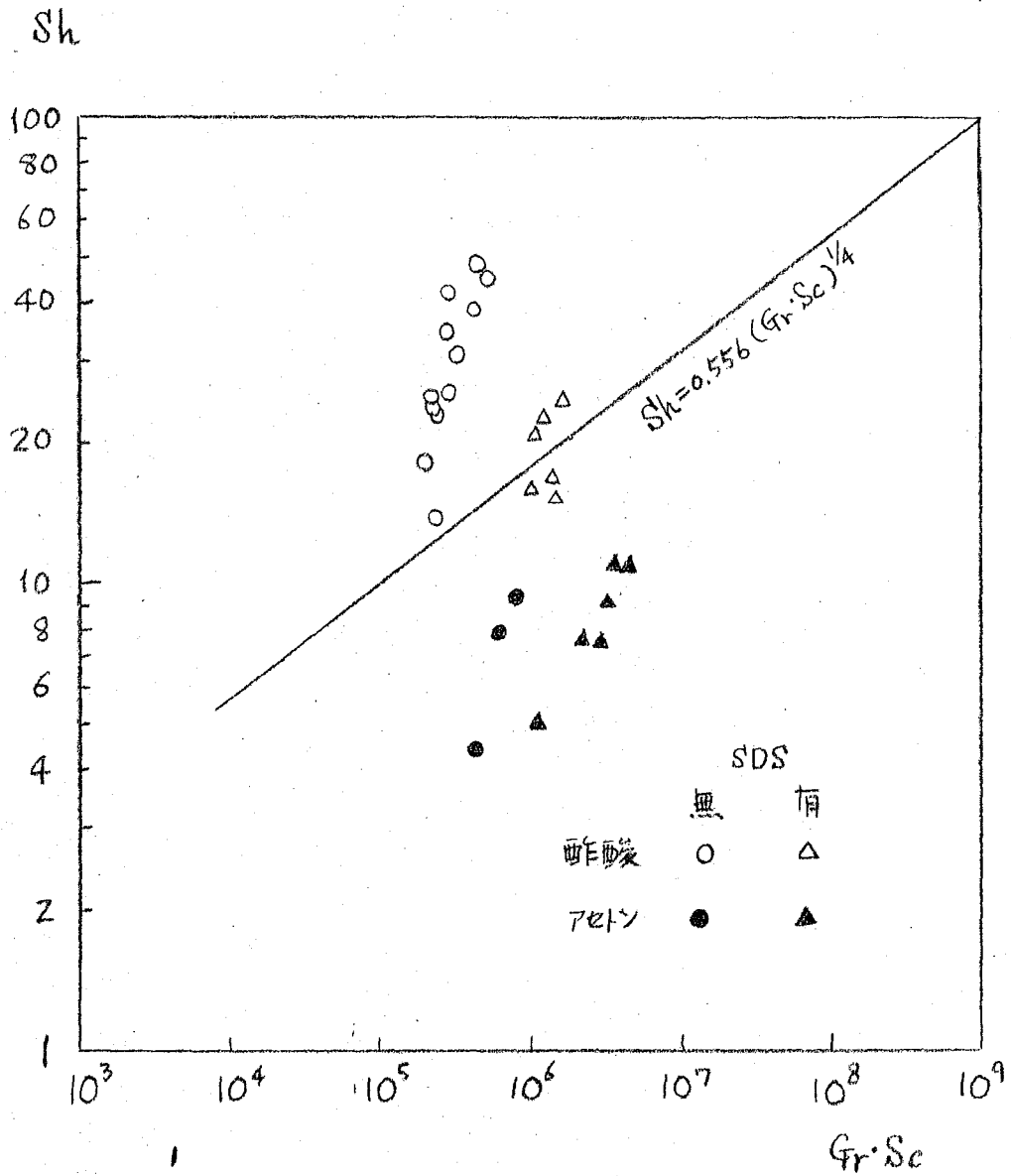
第8表 Sh' , $(Gr \cdot Sc)'$, R_4^{obs} およびその他の定数

Run No.	温度 °C	SDS mole/l	d_e cm	A cm ²	V cm ³	D_B cm ² /sec $\times 10^5$	ν_B cm ² /sec $\times 10^3$	ρ_B g/cc	ρ_w g/cc	K -	R_4^{obs} $\times 10^{-3}$	$(Gr \cdot Sc)'$ $\times 10^5$	Sh'	R_4^{calc} $\times 10^{-3}$
3	35	0	0.547	0.994	0.1013	2.95	5.89	0.8597	0.9903	0.778	3.48	4.50	4.40	10.9
4	35	0	0.531	0.924	0.0919	2.95	5.78	0.8570	0.9865	0.778	6.39	6.35	7.80	13.0
5	35	5×10^{-6}	0.533	0.958	0.0955	2.95	5.89	0.8597	0.9903	0.778	5.04	39.6	11.0	11.3
9	35	1×10^{-6}	0.531	0.924	0.0908	2.95	5.90	0.8597	0.9903	0.778	3.94	23.6	7.53	11.4
10	35	5×10^{-6}	0.536	0.961	0.0955	2.95	5.90	0.8597	0.9903	0.778	3.65	31.2	7.49	11.3
11	35	1×10^{-5}	0.528	0.932	0.0916	2.95	5.90	0.8597	0.9903	0.778	4.84	47.7	10.9	11.5
12	20.5	5×10^{-6}	0.542	0.963	0.0967	2.26	7.08	0.8572	0.9949	0.880	2.92	33.7	9.14	7.62
13	45	5×10^{-6}	0.524	0.916	0.0888	3.47	5.17	0.8487	0.9862	0.730	4.57	12.2	5.00	16.9
20	17	0	0.558	1.016	0.1045	2.10	7.55	0.8804	0.9959	0.894	3.72	8.62	9.35	6.75

$\epsilon = 0.00093$

物性値は International Critical Tables 引引用。下二つの値は化学工学便覧による推算法で求めた。

144



第88図. シャーウッド数 Sh のレイリー数 $Gr \cdot Sc$ に対するプロット. 水-酢酸-ベンゼン系および水-アセトン-ベンゼン系

第 VIII 章

総 括

次 I 章序説 §1 「異相間物質移動に関する既往の研究と本研究の目的」において、物質移動中の界面現象、とくに界面抵抗現象に関する既往の研究を概観した。界面化学の観点から、界面抵抗は界面への吸着と脱離の二要素過程の抵抗に分解されることを強調し、本研究の目標を、界面化学的、速度論的方法による異相間物質移動機構の解明にあると、明確化した。§2 「界面規定の諸量」では、界面に溶質の吸着のあることを示し、界面吸着量、界面温度と界面張力の関係も整理した。§3 「物質移動中の界面濃度と移動過程の速度論」 3-1. 「異相間物質移動の推進力」において、物質移動の推進力としては、化学ポテンシャル差に注目すべきであることを述べた。物質移動中の、界面と相内の化学ポテンシャル差を考へる上に必要な界面濃度として「界面吸着量と平衡にあるべき仮定の三次元濃度」を用いるべきことを明らかにした。ついで 3-2. 「異相間物質移動の動力学的考察」では、異相間物質移動を次の四要素過程

- (1) 相内から界面への拡散
- (2) 界面への吸着
- (3) 界面より反対側相への脱着
- (4) 相内への拡散

の総合結果であるとし、反応速度論における律速段階の概念を適用して、物質移動中の界面濃度と相内濃度の比較から、(1) または (2) が律速であるか (3) または (4) が律速であるかの判定が可能となり、(1) と (2)、(3) と (4) の区別は物質移動速度式の比較により行いうることを示した。観測すべき対象は、界面張力と物質移動速度および相内濃度である。精度の高い、界面に攪乱を与えない界面張力測定法は懸滴法であり、この方法を適用するに適した方法を 3-3. 「実験方法」にのべた。§4 「懸滴法による界面張力測定」では、懸滴法について述べた。

次 II 章では、物質移動中の界面温度の評価が必要であることから、系を純液体の表面張力が温度のみの函数であることを利用し、最も極端な表面温度変化の期待される、乾燥空気流中で蒸発中の水表面温度の決定を試みた。水表面温度は、水本体の温度が著しく低下するにも拘らず、水本体の温度に等しかった。水蒸発速度の空気流速依存性は既往の研究結果と矛盾しないものであった。水蒸発速度に及ぼす界面活性剤ドデシル硫酸ソーダ(以下 SDS と略記する)の効果を調べた。蒸発中の表面張力変化より、水蒸

発により、SDSの表面蓄積が起っていることが判明した。この様な情況にありながら、蒸発速度に対するSDS添加効果はみられなかった。これは、水蒸発が、気相内拡散支配により進行していることを示す。

第三章では、水溶液懸滴から100%湿度の空気流中へのn-ブタノール-1の放散についての実験結果を示した。放散中の界面濃度は、放散中を通じ、懸滴の内部濃度に等しかった。この事実は、水溶液側の物質移動の抵抗が存在しないことを示す。放散速度は、放散中を通じ、懸滴内部濃度に一次で、空気流速に依存した。放散過程の見かけの活性化エネルギーは、n-ブタノール-1の放散熱に等しかった。以上の結果より、この放散は、気相内拡散支配で進行し、界面抵抗(吸着・脱離抵抗)および水溶液側相内拡散抵抗は無視できると結論した。

第四章では、水溶液懸滴から100%湿度の空気流中へのn-ブタノール-1の放散につき実験した結果を示す。前章に用いた放散セルを改良し、用いた。放散中、界面濃度は、懸滴内部濃度よりやや低い値を示した。すなわち、全物質移動の抵抗の10%が水溶液側にあると結論した。放散速度は、放散中を通じ、懸滴濃度に一次であった。以上の事案から、水溶液側の抵抗は拡散抵抗であり、気相側抵抗も気相内拡散抵抗であると結論した。すなわち、界面抵抗は無視できる。又放散速度は、空気流速をレイノルズ数 Re で表わると、 $Re^{0.45}$ 乗に比例し、従来の結果と一致した。

第五章では、エタノール、n-ブタノール-1、n-ブタノール-1の各水溶液懸滴からのアルコール放散速度の空気流速依存性を調べ、シャープウッド数 Sh 、レイノルズ数 Re 、シュミット数 Sc による放散速度の系統的整理を行った。放散速度は、エタノール、n-ブタノール-1、n-ブタノール-1各場合に、 Re のそれぞれ0.578, 0.538, 0.450 乗に比例した。これらを系統として、 $1/2$ 乗に比例するとし、各アルコールについて、 $Sh = 0.62 Re^{1/2} Sc^{1/3}$ の相関関係がよく成立していることを確かめた。

第六章では、液液系の物質移動として、水懸滴によるベンゼン溶液からの酢酸抽出(静止系)につき実験した結果を示した。界面濃度は、抽出中、懸滴濃度に等しかったことから、水側の物質移動抵抗なしと結論した。ベンゼン相側の酢酸の界面への吸着律速を仮定して求めた抽出速度式は、実験結果を説明出来なかった。以上より、この抽出は、ベンゼン相内の拡散律速機構で進み、界面抵抗は重要でないとは結論した。しかし、抽出初期に吸着律速がないと確定するためのデータがないことから、この点に関する検討は今後の問題とした。ベンゼン相内の分子拡散とした場合でも抽出速度は大きく、

特に抽出初期は著しく大きい。この事実は、抽出中の懸滴のシュリーレン像観察から界面攪乱を確認し、これが原因であるとして定性的に説明した。界面攪乱は、水相への SDS の添加により抑制される。同時に抽出速度も著しく低下する。SDS 添加量を変え、SDS 界面吸着量を変化させ、抽出速度を求めたところ、SDS 界面吸着量の大幅な変化にも拘らず、抽出速度に大きな変化はなく、比例関係もなかった。故に添加 SDS は、抽出速度には直影響なしと結論した。すなわち SDS 添加効果は界面攪乱抑制効果のみであると考えられる。SDS 添加の場合、懸滴のシュリーレン像から、ベンゼン相側には自然対流の存在が確認された。この場合、自然対流を伴う固体球からの物質移動力に対する、無次元項 シャーウッド数 Sh とレイリー数(すなわちグラスホフ数 Gr とシュミット数 Sc の積)による移動速度の整理 ($Sh = 0.556(Gr \cdot Sc)^{1/4}$) が適用できる。SDS 非添加の場合にはこの整理は適用出来ない。理由は、自然対流が、界面流動力において影響を及ぼしている、と考えた。

第四章では、水相液懸滴からのインゼンによるアセトン抽出についての実験結果を示した。抽出中、界面濃度は懸滴内部濃度に等しかった。故に水側の物質移動抵抗なしと結論した。アセトンの界面よりインゼン相内への脱離律速を仮定して求めた抽出速度式は、懸滴内部濃度の時間変化を説明しえない。故に、抽出機構はベンゼン相内拡散律速であると結論した。抽出中の懸滴のシュリーレン像より、界面攪乱が確認された。SDS の水相への添加によっても、界面攪乱は完全には抑制出来ない。ベンゼン相内には自然対流がみられる。界面の流動力方向が自然対流の方向と逆であり、界面攪乱の激しい場合は、懸滴近傍に自然対流の方向と逆の流れがみられるが、攪乱の減衰する抽出後期ならびに SDS 添加の場合は自然対流が界面流動力の影響に打勝っている。抽出速度のシャーウッド数およびレイリー数による整理は適用出来なかった。

本研究の結果、物質移動中に界面張力を測定する方法は、物質移動の速度論的考察における情報を一つ増やす事になり、物質移動機構解明の手段となると考える。また、界面張力を手懸りとした、物質移動中の界面状態の界面化学的解析ならびに物質移動過程の速度論的取扱いにより、物質移動の微視的機構への接近が可能となる、と信ずる。

最後に

終始御指導下さいました慶伊教授に深甚なる謝意を表します。
また有益な助言を賜りました斯波教授、青沼助教授、長年お世話
に存りました高木助手に厚く御礼申し上げます。
さらに、実験の一部をやって戴いた卒論生、清田隆君、土屋武彦君、
諸事に亘っていろいろと御手伝い下さいました研究室の皆様にも、
御礼申し上げます。

文 献

- 1). W. G. Whitman, *Chem. Metall. Engng.*, 29, 146 (1923).
- 2). J. B. Lewis, H. R. C. Pratt, *Nature*, 171, 1155 (1953).
- 3). C. V. Sterling, L. E. Scriven, *Am. Inst. Chem. Engrs. J.*, 5, 514 (1959).
- 4). L. H. Tung, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 20, 6 (1952).
- 5). L. H. Tung, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 20, 10 (1952).
- 6). J. H. Sinfelt, H. G. Drickamer, *J. Chem. Phys.*, 23, 1095 (1955).
- 7). L. E. Scriven, R. L. Pigford, *Am. Inst. Chem. Engrs. J.* 5, 397 (1959).
- 8). J. A. Quinn, P. G. Jeannin, *Chem. Engng. Sci.*, 15, 243 (1961).
- 9). E. A. Harvey, W. Smith, *Chem. Engng. Sci.*, 10, 274 (1959).
- 10). P. V. Danckwerts, *Research*, 2, 494 (1949).
- 11). R. E. Emmert, R. L. Pigford, *Chem. Engng. Prog.*, 50, 87 (1954).
- 12). E. M. Mortensen, H. Eyring, *J. Phys. Chem.*, 64, 846 (1962).
- 13). S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, "The Theory of The Rate Processes",
McGraw-Hill Co., New York, 1941.
- 14). G. Boye-Christensen, S. G. Terjesean, *Chem. Engng. Sci.*, 7, 222 (1958).
- 15). G. Thorsen, S. G. Terjesean, *Chem. Engng. Sci.*, 17, 137 (1962).
- 16). 慶伊富長, 斯波忠夫, 片柳 著, 森川 陽, 第2回反心工学シンポジウム講演要旨集 pp 19 (1960).
- 17). J. W. Gibbs, *Collected Works*, 1, 219 (1948).
- 18). J. W. McBain, R. C. Swain, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A154, 608 (1936).
- 19). E. G. Cockbain, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 894 (1954).
- 20). 慶伊富長, 森川 陽, 第2回統合シンポジウム講演要旨集 pp 144, 化学工学協会 (1963).
- 21). 慶伊富長, 斯波忠夫, 日本化学会第12年会講演要旨集 pp 245 (1959).
- 22). J. M. Andreas, E. A. Hauser, W. B. Tucker, *J. Phys. Chem.*, 42, 1001 (1948).
- 23). S. Foldham, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A194, 1 (1948).
- 24). R. Hixie, *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, 31, 365 (1935).
- 25). P. V. Danckwerts, *Ind. Engng. Chem.*, 43, 1460 (1951).
- 26). 森川 陽, 慶伊富長, 日本化学会第17年会講演要旨集 pp 448 (1964).
- 27). N. L. Jarvis, *J. Colloid Sci.*, 17, 512 (1962).
- 28). N. L. Jarvis, R. E. Kagarse, *J. Colloid Sci.*, 17, 501 (1962).
- 29). T. Alty, *Phil. Mag.*, 15, 82 (1933).

文 献

- 30). E. K. Rideal, "An Introduction to Surface Chemistry" pp 19,
Cambridge, Univ. Press, (1926).
- 31). A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", pp 138,
Interscience Publishers, Inc. New York (1960).
- 32). 化学便覧 pp 497, 日本化学会編, 丸善出版 (1960).
- 33). N. Frösling, *Gerlands Beitr. Geophys.*, 32, 170 (1938).
- 34). W. E. Ranz, W. R. Marshall, *Chem. Engng. Prog.*, 48, 141 (1952).
- 35). J. Burcik, *J. Colloid Sci.*, 5, 421 (1950); 5, 520 (1953).
- 36). T. Alty, C. A. Mackay, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A149, 104 (1935).
- 37). 土屋武彦, 森川陽, 慶伊富長, 日本化学会第19年会発表予定 (1966).
- 38). A. Morikawa, T. Keii, *Chem. Engng. Sci.*, 20, 255 (1965).
- 39). 森川陽, 慶伊富長, 日本化学会第15年会講演要旨集 pp 385 (1962).
- 40). *International Critical Tables*, 3, pp 119.
- 41). *International Critical Tables*, 5, pp 137.
- 42). *International Critical Tables*, 5, pp 248.
- 43). 片柳菊, 慶伊富長, 斯波忠夫, 日本化学会第13年会講演要旨集 pp 273 (1960).
- 44). 北浦嘉之, 田中久弥, *化学工学*, 27, 567 (1963).
- 45). D. S. Maisel, T. K. Sherwood, *Chem. Engng. Prog.*, 46, 131 (1950).
- 46). A. Morikawa, T. Keii, *Chem. Engng. Sci.*, 投稿中.
- 47). 森川陽, 慶伊富長, 日本化学会第16年会講演要旨集 pp 385 (1963).
- 48). R. W. Powell, *Proc. Brit. Assoc. Refrig.*, 36, 61 (1939~1940).
- 49). N. T. Hui, K. Sato, B. H. Sage, *Ind. Engng. Chem.*, 46, 870 (1954).
- 50). E. Bose, *Z. phys. Chem.*, 58, 585 ().
- 51). J. Reilly, Ralph, *Proc. Roy. Soc. (Dublin)*, 15, 597 (1920);
J. Timmermans, "Physico-Chemical Constants of Binary Systems", 4, pp 368,
Interscience Publishers, Inc. New York (1960).
- 52). 化学便覧 pp 716, 日本化学会編, 丸善出版 (1960).
- 53). 化学便覧 pp 709, 日本化学会編, 丸善出版 (1960).
- 54). *International Critical Tables*, 5, pp 62.
- 55). H. W. Foste, S. R. Scholes, *J. Am. Chem. Soc.*, 33, 1309 (1931);
International Critical Tables, 3, pp 290.

文 献

- 56). I. S. Pasternak, W. H. Gamwin, *Can. J. Chem. Engng.*, 38, 35 (1960).
- 57). A. H. Skelland, A. R. H. Cornish, *Am. Inst. Chem. Engrs. J.*, 9, 73 (1963).
- 58). 清田 隆, 森川 陽, 慶伊 富長, 日本化学会第18年会講演要旨集 pp 146 (1965).
- 59). W. D. Harkins, Y. C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, 43, 49 (1921).
- 60). F. H. Garner, S. R. M. Ellis, U. N. G. Roy, *Chem. Engng. Sci.*, 2, 14 (1953).
- 61). 熊川 善紀, 柴田 俊春, 久郷 昌夫, 化学工学学会第30年会講演要旨集 pp 193 (1965).
- 62). T. K. Sherwood, J. E. Evans, J. V. A. Longcor, *Ind. Engng. Chem.*, 31, 1144 (1939);
Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 37, 559 (1941).
- 63). W. Licht Jr., J. B. Conway, *Ind. Engng. Chem.*, 42, 1151 (1950).
- 64). J. M. Coulson, S. J. Skinner, *Chem. Engng. Sci.*, 1, 197 (1952).
- 65). H.-G. Künnecke, R. Zwirner, *Z. phys. Chem.*, 222, 173 (1963).
- 66). T. V. Davies, Haydon, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A243, 492 (1958).
- 67). F. H. Garner, J. M. Hoffman, *Am. Inst. Chem. Engrs. J.*, 7, 148 (1961).
- 68). F. H. Garner, R. B. Keezy, *Chem. Engng. Sci.*, 9, 218 (1958).
- 69). J. Timmermans, "Physico-Chemical Constants of Binary Systems", 2, pp 222,
Interscience Publishers, Inc. New York (1959).
- 70). J. T. Davies, G. R. A. Mayers, *Chem. Engng. Sci.*, 16, 5-5 (1961).
- 71). 森川 陽, 慶伊 富長, 日本化学会第19年会発表予定 (1966).
- 72). *International Critical Tables*, 3, pp 163.