向流多重段抽出法に関する計算* (第1報)

佐藤 忠正**・辻野 喜郎***

半向流連続抽出の間歇操作についての平衡論としてこの Baker¹⁾ の式を拡張して平衡恒数を導入した。次にこれを連続操作に拡張した理論式を導出し、抽出の濃度線図を作製して Baker の式と比較した。なお本理論式に速度的な解釈を加味することについて研究中である。

1. 緒 言

各種の化学工業に於て広く用いられている抽出法の理論に関しては、従来速度論的な研究は余り行われておらず、多くの研究は殆んど平衡論的に見た量的理論に関するものである。その中単一抽出缶に於ける反復抽出の理論に関しては Hunter and Nash²⁾ の両氏が次の式を提出している。

$$x_n = x_0 \left(\frac{V_W}{V_W + V_E/C} \right)^n \quad (1-1)$$

式中 n : 抽出回数, x_n : 抽残物中の抽質の含有量, x_0 : 原料中の抽質含有量, V_W : 残渣の容積, V_E : 使用溶剤の容積, C : 平衡恒数〔被抽出物中の吸着抽質含量/平衡溶液中の抽質濃度〕である。この場合 V_E を n 回に分割して抽出した時の次の極限值については Evans³⁾ が解決している。

$$x_{n \rightarrow \infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} x_0 \left(\frac{V_W}{V_W + V_E/c_n} \right)^n = x_0 e^{-V_E/cV_W} \quad (1-2)$$

次に向流多重段抽出に関する理論は古く Hawley⁴⁾ の特殊理論を Baker¹⁾ によつて一般式として次の形で解決せられた。

$$F = \frac{s_D}{s_f} = \frac{1}{\frac{1 + \alpha_m(1 + \alpha + \alpha^2 \dots \alpha^{m-1}) - s_f}{s_D[1 + \alpha_m(1 + \alpha + \alpha^2 \dots \alpha^{m-2})]}} \quad (1-3)$$

式中 s_D は m 缶目の抽質含有量 kg, s_f は最初の被抽出物中の抽質含有量 kg, m は抽出槽数, α は抽剤比である。(1-3) 式は underflow が一定の場合についてのみ成立するのであるが、これが変化する場合については Rovenscroft⁵⁾, Armstrong and Kammermeyer⁶⁾ らが図式解法を與えている。

しかるに上述の諸式を検討して見るに (1-2) 式に於て Evans は (1-

1) 式の極限值とのみ解釋しているがこれは抽剤比が V_E/V_W なる溶剤によつて連続的に流下抽出せしめた時の最終濃度式に等しいことを知る。勿論この場合時間を充分取り理想的な攪拌操作によつて均一な濃度分布を得ることを必要条件とする。このように解釋した連続抽出操作を半向流連続抽出缶に適用し定常状態に於ける濃度式にして (1-3) 式に相当するものを導出すべく努力した。さらにまた (1-3) 式を拡張して平衡恒数を導入した。次にこれらの理論式による濃度線図を作製して比較検討した。

§ 2. Baker 式の拡張

Baker の式(1-3)は抽質が完全に溶剤中に溶解し吸着等の現象が無視できる場合に対するものであるが、実際には吸着平衡を考慮せねばならぬことが多い。従つて次に (1-3) 式を平衡の無視できぬ場合に対して拡張する。

Fig. 1 の如き向流多重段抽出を考え、新しい溶剤の入る槽から順次 1, 2, 3... m と番号をつける。計算の基準としてこの系を通過する純抽残物 1 kg を採り、加えられる純抽剤または排出される純抽剤の量を W kg, その組成を X [kg 抽質/kg 純抽剤] その中に含まれる抽質の量を S kg とし抽残物に同伴する純抽剤を w kg, その組成を x [kg 抽質/kg 純物質] 抽残物に同伴する抽質量を s kg とすれば r 槽については

FIG. 1

* 25, 3, 27 受理

** 北海道大学工学部

*** 昭和製油株式会社

Fig. 2

$$S_r = X_r W_r$$

$$s_r = w_r x_r + a_r = w_r x_r + c_r x_r = (w_r + c_r) x_r \quad (2-1)$$

ここに a_r は吸着抽質量 (kg/kg 純抽残物), c_r は平衡恒数 [a_r/x_r] である。今操作範囲に於て W_r , w_r , c_r が r に拘らず一定であり $X_r = x_r$ である時には

$$\frac{S_r}{s_r} = \frac{W_r X_r}{(w_r + c_r) x_r} = \frac{W}{w + c} = \beta \quad (2-2)$$

最後の第 m 槽に対しては一般に $W_D \approx W_r$, $w_m \approx w_r$ であるから

$$\frac{S_m}{s_m} = \frac{S_D}{s_m} = \frac{W_D X_D}{(w_m + c_m) x_m} = \frac{W_D}{w + c} = \beta_m \quad (2-3)$$

第1槽に対して (2-2) 式を適用すれば

$$S_1 = \beta s_D$$

第1槽に対して物質収支を行えば

$$s_2 = S_1 + s_D - S_f = s_D(\beta + 1) - S_f$$

第2槽に対して $S_2 = \beta s_2 = s_D\beta(\beta + 1) - S_f\beta$

第1, 第2槽に対する物質収支より

$$s_3 = s_D(\beta + \beta^2) - S_f\beta + s_D - S_f \\ = s_D(1 + \beta + \beta^2) - S_f(1 + \beta)$$

同様にして第 m 槽に対しては

$$s_m = s_D(1 + \beta + \beta^2 + \dots + \beta^{m-1}) \\ - S_f(1 + \beta + \beta^2 + \dots + \beta^{m-2})$$

$$\text{また } S_m = S_D = s_m \beta_m = s_D \beta_m (1 + \beta + \beta^2 + \dots + \beta^{m-1}) \\ - S_f \beta_m (1 + \beta + \beta^2 + \dots + \beta^{m-2})$$

しかして

$$s_f = S_D + s_D - S_f = s_D[1 + \beta_m(1 + \beta + \beta^2 + \dots + \beta^{m-1})] \\ - S_f[1 + \beta_m(1 + \beta + \beta^2 + \dots + \beta^{m-2})]$$

$$\therefore \bar{F} = \frac{s_D}{s_f}$$

$$= \frac{1}{\frac{1 + \beta_m(1 + \beta + \beta^2 + \dots + \beta^{m-1}) - S_f}{s_D[1 + \beta_m(1 + \beta + \beta^2 + \dots + \beta^{m-2})]}} \quad (2-4)$$

即ち本式は (1-3) 式の $\alpha = W/w$ および $\alpha_m = W_D/w$ に $\beta = W/w + c$ および $\beta_m = W_D/w + c$ を代入した形となる。しかして原料と溶剤が一定している時には w と c が一定となるから β の値は W によつて定まる。

いま (1-3) 式によつて槽数 m と濃度比 $1/\bar{F}$ をグラフに画けば Fig. 2 のようになる。但し最終槽について $W_D = W_r$, $w_m = w_r$ の場合についてである。従つて $W_D \approx W_r$, $w_m \approx w_r$ のときには $m-1$ 槽までは Fig. 2 が適用される。また α の代りに β を求めてその値について表を利用することもできる。ここに $c = a/x$ を平衡恒数に至るまでの時間によつて変化する函数と解釋すれば β もまた時間の函数となるから Fig. 2 はまた時間的濃度比との関係をも示すべきことが考えられる。

§ 3. 多重段連続抽出における理論式の導出

前述の Baker 式 (2-3) およびこれが拡張式 (2-4) はいずれも溶剤移動が間歇的であるが、実際抽出操作においては溶剤の移動に相当の時間を必要とするか、或は連続操作であることが多い。

ここに Fig. 1 の如き抽出缶群を考え、連続操作の場合について以下の推論を進める。

〔A〕 最初の抽出槽における濃度変化

第1抽出槽に於て任意の瞬間に供給される抽剤 dW の濃度は一定で X_f , 排出される液 dW' の濃度はその瞬間における槽内の液の濃度と等しく X_1' であるから、抽質について物質収支を行えば $-(w+c)dX_1' = X_1'dW' - X_f dW$ いま $\phi_1 = X_1' - X_f$ とおけば X_f は一定であるから $d\phi_1 = dX_1'$ 従つて上式を書換えれば

$$\frac{d\phi_1}{\phi_1} = -\frac{dW'}{w+c} \quad (3-1)$$

$$\text{積分して } \ln \phi_1 = -\frac{W'}{w+c} + c_1 = -\beta' + c_1$$

但し c_1 は積分常数, $\beta' = W'/w + c$ である。 $W' = 0$ 即 $\beta' = 0$ において $X_1' = x_2$, 従つて $\phi_2 = x_2 - X_f$ とおけば

$$\phi_1 = X_1' - X_f = x_2 - X_f = \phi_2 \quad \therefore c_1 = \ln \phi_2$$

$$\therefore \ln \phi_1 / \phi_2 = -\beta' \quad \therefore \phi_1 / \phi_2 = e^{-\beta'}$$

$$\therefore \phi_1 = \phi_2 e^{-\beta'}$$

$W' = W$ 即ち $\beta' = \beta$ において $X_1' = x_D$, 従つて $\phi_D = x_D - X_f$ とおけば $\phi_1 = x_D - X_f = \phi_D \quad \therefore \phi_D = \phi_2 e^{-\beta}$

$$\text{故に } \phi_2 = \phi_D e^{\beta} \quad (3-2)$$

$$\text{故に } \phi_1 = \phi_D e^{\beta - \beta'} \quad (3-3)$$

〔B〕 第2番目の抽出槽における濃度変化

第2抽出槽について抽出収支を行えば

$$-(w+c)dX_2' = X_2'dW' - X_1'dW'$$

前同様 $\phi_2 = X_2' - X_f$ とおけば

$$-(w+c)d\phi_2 = \phi_2 dW' - \phi_1 dW'$$

整理して

$$\frac{d\phi_2}{dW'} + \frac{\phi_2}{w+c} = \frac{\phi_1}{w+c}$$

本式は一階線型微分方程式であるから、これを解いて

$$\phi_2 = e^{-\int \frac{dW'}{w+c}} \int \frac{\phi_1}{w+c} e^{-\int \frac{dW'}{w+c}} dW' + e^{-\int \frac{dW'}{w+c}} c_2$$

$$= e^{-\beta'} \int \frac{\phi_D}{w+c} e^{\beta} dW' + e^{-\beta'} c_2$$

$$= e^{-\beta'} \phi_D e^{\beta} \frac{W'}{w+c} + e^{-\beta'} c_2$$

$$= \phi_D e^{\beta-\beta'} \beta' + e^{-\beta'} c_2$$

$W'=0$ 即ち $\beta'=0$ において $X'_2=x_2$ なる故 $\phi_2=x_2-X_f$ とおけば $\phi_2=x_3-x_f=\phi_3$ 従つて $c_2=\phi_3$ なる故

$$\begin{aligned} \phi_2 &= \phi_D e^{\beta-\beta'} \beta' + \phi_3 e^{-\beta'} \\ &= \phi_D e^{\beta-\beta'} (\beta' + \lambda_3) \end{aligned} \quad (3-4)$$

$W'=W$ 即ち $\beta'=\beta$ において $\phi_2=x_2-X_f=\phi_3$

従つて $\phi_2 = \phi_D e^{\beta} = \phi_D e^{\beta-\beta} \beta + \phi_3 e^{-\beta}$

$$\begin{aligned} \phi_3 &= \phi_D e^{\beta+\beta} - \phi_D e^{\beta} \beta = \phi_D e^{\beta} (e^{\beta} - \beta) \\ &= \phi_D e^{\beta} \lambda_3 \end{aligned} \quad (3-5)$$

ここに $\lambda_3 = e^{\beta} - \beta$ (3-6)

〔C〕 第3番目の抽出槽における濃度変化

第3番目の抽出槽について同様に抽出収支を行えば

故に $-(w+c)d\phi_3 = \phi_3 dW' - \phi_2 dW'$

$$\begin{aligned} \phi_3 &= e^{-\int \frac{dW'}{w+c}} \int \frac{\phi_2}{w+c} dW' + e^{-\int \frac{dW'}{w+c}} c_3 \\ &= e^{-\beta'} \int \frac{\phi_D (\beta' + \lambda_3) e^{\beta'}}{w+c} dW' + e^{-\beta'} c_3 \\ &= e^{-\beta'} \phi_D e^{\beta} (\beta'^2/2! + \beta' \lambda_3) + e^{-\beta'} c_3 \\ &= \phi_D e^{\beta-\beta'} (\beta'^2/2! + \beta' \lambda_3) + e^{-\beta'} c_3 \end{aligned}$$

$W'=0$ 即ち $\beta'=0$ に於て $\phi_3=x_3-x_f=\phi_4$

従つて $c_3=\phi_4$

$$\begin{aligned} \text{故に } \phi_3 &= \phi_D e^{\beta-\beta'} \left(\frac{\beta'^2}{2!} + \beta' \lambda_3 \right) + \phi_4 e^{-\beta'} \\ &= \phi_D e^{\beta-\beta'} (\beta'^2/2! + \beta' \lambda_3 + \lambda_4) \end{aligned} \quad (3-7)$$

$W'=W$, $\beta'=\beta$ に於て $\phi_3=x_3-X_f=\phi_3$ 従つて

$$\phi_3 = \phi_D e^{\beta} \lambda_3 = \phi_D (\beta^2/2! + \beta \lambda_3) + \phi_4 e^{-\beta}$$

$$\therefore \phi_4 = \phi_D e^{\beta} \{ e^{\beta} \lambda_3 - (\beta^2/2 + \beta \lambda_3) \}$$

$$= \phi_D e^{\beta} \{ \lambda_3 (e^{\beta} - \beta) - \beta^2/2 \}$$

$$= \phi_D e^{\beta} (\lambda_3 \lambda_3 - \beta^2/2)$$

或はまた $\phi_4 = \phi_D e^{\beta} (e^{\beta} - 2\beta e^{\beta} + \beta^2/2)$

$$= \phi_D e^{\beta} \lambda_4 \quad (3-8)$$

ここに $\lambda_4 = e^{\beta} \lambda_3 - (\beta^2/2 + \beta \lambda_3)$

$$= e^{\beta} - 2\beta e^{\beta} + \beta^2/2 \quad (3-9)$$

〔D〕 第4番目の抽出槽に於ける濃度変化

同様に第4抽出槽について

$$\begin{aligned} \phi_4 &= \phi_D e^{\beta-\beta'} \left(\frac{\beta'^3}{3!} + \frac{\beta'^2}{2!} \lambda_3 + \beta' \lambda_4 \right) + \phi_5 e^{-\beta'} \\ &= \phi_D e^{\beta-\beta'} \left(\frac{\beta'^3}{3!} + \frac{\beta'^2}{2!} \lambda_3 + \beta' \lambda_4 + \lambda_5 \right) \quad (3-10) \\ \phi_5 &= \phi_D e^{\beta} \left\{ \lambda_4 (e^{\beta} - \beta) - \frac{\beta^2}{2!} \lambda_3 - \frac{\beta^3}{3!} \right\} \\ &= \phi_D e^{\beta} \left(\lambda_4 \lambda_3 - \frac{\beta^2}{2!} \lambda_3 - \frac{\beta^3}{3!} \right) \end{aligned}$$

または

$$\begin{aligned} \phi_5 &= \phi_D e^{\beta} \left(e^{\beta} - 3\beta e^{\beta} + \frac{2}{3} \beta^2 e^{\beta} \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{3!} \beta^3 \right) = \phi_D e^{\beta} \lambda_5 \end{aligned} \quad (3-11)$$

〔E〕 第5番目の抽出槽における濃度変化

$$\begin{aligned} \phi_5 &= \phi_D e^{\beta-\beta'} \left(\frac{\beta'^4}{4!} + \frac{\beta'^3}{3!} \lambda_3 + \frac{\beta'^2}{2!} \lambda_4 \right. \\ &\quad \left. + \beta' \lambda_5 + \lambda_6 \right) \quad (3-12) \\ \phi_6 &= \phi_D e^{\beta} \left(\lambda_5 \lambda_3 - \frac{\beta^2}{2!} \lambda_4 - \frac{\beta^3}{3!} \lambda_3 - \frac{\beta^4}{4!} \right) \end{aligned}$$

または

$$\begin{aligned} \phi_6 &= \phi_D e^{\beta} \left(e^{\beta} - 4\beta e^{\beta} + \frac{3^2}{2!} \beta^2 e^{\beta} \right. \\ &\quad \left. - \frac{2^2}{3!} \beta^3 e^{\beta} + \frac{1}{4!} \beta^4 \right) = \phi_D e^{\beta} \lambda_6 \end{aligned} \quad (3-13)$$

〔F〕 第r抽出槽における濃度変化

$$\begin{aligned} \phi_r &= \phi_D e^{\beta-\beta'} \left\{ \frac{\beta'^{(r-1)}}{(r-1)!} + \frac{\beta'^{(r-2)}}{(r-2)!} \lambda_3 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta'^{(r-3)}}{(r-3)!} \lambda_4 + \dots + \lambda_{r+1} \right\} \quad (3-14) \\ \phi_{r+1} &= \phi_D e^{\beta} \left\{ e^{(r-1)\beta} + (1-r)\beta e^{(r-2)\beta} \right. \\ &\quad \left. + \frac{(2-r)^2}{2!} \beta^2 e^{(r-3)\beta} + \frac{(3-r)^3}{3!} \beta^3 e^{(r-4)\beta} \right. \\ &\quad \left. \dots \dots \dots \frac{(-1)^{m-1}}{(r-1)!} \beta^{m-1} \right\} \end{aligned}$$

または

$$\begin{aligned} \phi_{r+1} &= \phi_D e^{\beta} \left\{ \lambda_r \lambda_3 - \frac{\beta^2}{2!} \lambda_{r-1} - \frac{\beta^3}{3!} \lambda_{r-2} \right. \\ &\quad \left. \dots \dots \dots \frac{\beta^{r-2}}{(r-2)!} \lambda_3 - \frac{\beta^{r-1}}{(r-1)!} \right\} \\ &= \phi_D e^{\beta} \lambda_{r+1} \end{aligned} \quad (3-15)$$

〔G〕 第(m-1)抽出槽に於ける濃度変化

$$\begin{aligned} \phi_{m-1} &= \phi_D e^{\beta-\beta'} \left\{ \frac{\beta'^{m-2}}{(m-2)!} + \frac{\beta'^{m-3}}{(m-3)!} \lambda_3 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta'^{m-4}}{(m-4)!} \lambda_4 + \dots + \lambda_m \right\} \end{aligned} \quad (3-16)$$

$$\begin{aligned}\varphi_m &= \varphi_D e^{\beta} \left\{ \lambda_{m-1} \lambda_3 - \frac{\beta^2}{2!} \lambda_{m-2} \dots \frac{\beta^{r-3}}{(r-3)!} \lambda_3 - \frac{\beta^{r-2}}{(r-2)!} \right\} \\ &= \varphi_D e^{\beta} \left\{ e^{(m-2)\beta} + (2-m)\beta e^{(m-3)\beta} \right. \\ &\quad + \frac{(3-m)^2}{2!} \beta^2 e^{(m-4)\beta} + \frac{(4-m)^3}{3!} \beta^3 e^{(m-5)\beta} \\ &\quad \dots \left. \frac{(-1)^{m-2}}{(m-2)!} \beta^{m-2} \right\} = \varphi_D e^{\beta} \lambda_m \quad (3-17)\end{aligned}$$

以上によつて λ_r を書き換えれば

$$\lambda_r = \sum_{n=0}^{r-2} \frac{(n-r+1)^n \beta^n e^{(r-2-n)\beta}}{n!} \quad (3-18)$$

[H] 最終槽第 m 抽出槽における濃度変化

最後に第 m 抽出槽においては一般に $w_f < w$ であり, この場合は槽内の純抽剂量が w に達するまでは抽出液は排出されない。しかして w に達した後は $(m-1)$ 槽までと同様の経過をとる。

a) まず槽内の抽剂が w に達するまでの間について考える。この瞬間までに第 $(m-1)$ 槽から供給される純抽剂量を W_a とすれば $W_a = w - w_f$ であり, この時 $\beta' = W_a / w + c = \beta_a$ となる。いま $W' = W_a$ 即ち $\beta' = \beta_a$ になつた瞬間の抽出槽内の液の濃度を求めるために, この時まで $(m-1)$ 槽から供給された抽質の量を求める。このため第 1 槽から第 $(m-1)$ 槽に対して $W' = 0 \rightarrow W_a$, $\beta' = 0 \rightarrow \beta_a$ 間の抽質收支を行えば $W' = 0$, $\beta' = 0$ において各槽中にある抽質の和は

$$(w+c)(x_2+x_3+x_4+\dots+x_m)$$

$W' = 0 \rightarrow W_a$, $\beta' = 0 \rightarrow \beta_a$ の間に供給される抽質は

$$\int_0^{W_a} X_f dW' = W_a X_f$$

$W' = W_a$, $\beta' = \beta_a$ において各槽中にある抽質の和はその瞬間の各槽の液濃度をそれぞれ X_{1a} , X_{2a} , X_{3a} , $\dots$, $X_{(m-1)a}$ とすれば

$$(w+c)(X_{1a}+X_{2a}+X_{3a}+\dots+X_{(m-1)a})$$

従つて $W' = 0 \rightarrow W_a$, $\beta' = 0 \rightarrow \beta_a$ の間に第 $(m-1)$ 槽から排出され第 m 槽に供給された抽質の量は

$$(w+c)\{x_2+x_3+x_4+\dots+x_m - (X_{1a}+X_{2a}+X_{3a}+\dots+X_{(m-1)a})\} + W_a X_f$$

である。次に $W' = W_a$, $\beta' = \beta_a$ なる時第 m 槽内の液濃度を x_{fa} とすれば

$$(w+c)x_{fa} = (w_f+c)x_f + (w+c)\{x_2+x_3+x_4+\dots+x_m - (X_{1a}+X_{2a}+\dots+X_{(m-1)a})\} + W_a X_f$$

書換えれば

$$(w+c)\varphi_{fa} = (w_f+c)(\varphi_f+X_f) + (w+c)\{\varphi_2+\varphi_3+\varphi_4+\dots+\varphi_m - (\phi_{1a}+\phi_{2a}+\phi_{3a}+\dots+\phi_{(m-1)a})\} + W_a X_f - (w+c)X_f$$

$$\therefore \varphi_{fa} \frac{w_f+c}{w+c} (\varphi_f+X_f) + \left\{ \varphi_2+\varphi_3+\dots+\varphi_m - (\phi_{1a}+\phi_{2a}+\dots+\phi_{(m-1)a}) \right\} + \frac{W_a}{w+c} X_f - X_f \quad (3-19)$$

b) $W' = W_a$, $\beta' = \beta_a$ 以後の抽質收支は前と同様にして

$$-(w+c)d\phi_m = \phi_m dW' - \phi_{m-1} dW'$$

これを解いて

$$\begin{aligned}\phi_m &= \varphi_D e^{\beta-\beta'} \left\{ \frac{\beta'^{m-1}}{(m-1)!} + \frac{\beta'^{m-2}}{(m-2)!} \lambda_3 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta'^{m-3}}{(m-3)!} \lambda_4 + \dots + \beta' \lambda_m \right\} + e^{-\beta'} c_m\end{aligned}$$

$\beta' = \beta_a$ に於て $\phi_m = \varphi_{fa}$ なる故積分定数 C_m は

$$\begin{aligned}C_m &= e^{\beta_a} \varphi_{fa} - \varphi_D e^{\beta} \left\{ \frac{\beta^{m-1}}{(m-1)!} + \frac{\beta^{m-2}}{(m-2)!} \lambda_3 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta^{m-3}}{(m-3)!} \lambda_4 + \dots + \beta \lambda_m \right\}\end{aligned}$$

故に

$$\begin{aligned}\phi_m &= \varphi_D e^{\beta-\beta'} \left\{ \frac{\beta'^{m-1}-\beta^{m-1}}{(m-1)!} + \frac{\beta'^{m-2}-\beta^{m-2}}{(m-2)!} \lambda_3 \right. \\ &\quad \left. + \dots + (\beta' - \beta) \lambda_m \right\} + \varphi_{fa} e^{\beta_a - \beta'}\end{aligned}$$

$\beta' = \beta_a$ に於て $\phi_m = \varphi_m = \varphi_D e^{\beta} \lambda_m$ なる故

$$\begin{aligned}\varphi_D e^{\beta} \lambda_m &= \varphi_D \left\{ \frac{\beta^{m-1}-\beta_a^{m-1}}{(m-1)!} + \frac{\beta^{m-2}-\beta_a^{m-2}}{(m-2)!} \lambda_3 \right. \\ &\quad \left. + \dots + (\beta - \beta_a) \lambda_m \right\} + \varphi_{fa} e^{\beta_a - \beta}\end{aligned}$$

従つて

$$\begin{aligned}\varphi_{fa} &= \varphi_D e^{2\beta-\beta_a} \lambda_m - \varphi_D e^{\beta-\beta_a} \left\{ \frac{\beta^{m-1}-\beta_a^{m-1}}{(m-1)!} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta^{m-2}-\beta_a^{m-2}}{(m-2)!} \lambda_3 + \dots + (\beta - \beta_a) \lambda_m \right\} \\ &= \varphi_D e^{\beta-\beta_a} \left\{ e^{\beta} \lambda_m - \left(\frac{\beta^{m-1}-\beta_a^{m-1}}{(m-1)!} \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \frac{\beta^{m-2}-\beta_a^{m-2}}{(m-2)!} \lambda_3 + \dots + (\beta - \beta_a) \lambda_m \right) \right\} \\ &= \varphi_D e^{\beta-\beta_a} \left\{ \lambda_{m+1} + \left(\frac{\beta_a^{m-1}}{(m-1)!} + \frac{\beta_a^{m-2}}{(m-2)!} \lambda_3 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \dots + \beta_a \lambda_m \right) \right\} = \phi_{ma}\end{aligned}$$

(3-19) 式を代入して整理すれば

$$\begin{aligned}\frac{w_f+c}{w+c} (\varphi_f+X_f) &= \phi_{ma} + \left\{ \phi_{1a} + \phi_{2a} + \dots + \phi_{(m-1)a} \right. \\ &\quad \left. - (\varphi_2 + \varphi_3 + \dots + \varphi_m) \right\} - \beta_a X_f + X_f \\ &= \phi_{1a} + \phi_{2a} + \dots + \phi_{ma} - (\varphi_2 + \varphi_3 + \varphi_4 + \dots + \varphi_m) - X_f (\beta_a - 1) \\ &= \varphi_D e^{\beta-\beta_a} \left(1 + \beta_a + \frac{\beta_a^2}{2!} + \frac{\beta_a^3}{3!} + \dots \right. \\ &\quad \left. + \frac{\beta_a^{m-1}}{(m-1)!} + \left(1 + \beta_a + \frac{\beta_a^2}{2!} + \dots + \frac{\beta_a^{m-2}}{(m-2)!} \right) \lambda_3 \right. \\ &\quad \left. + \left(1 + \beta_a + \frac{\beta_a^2}{2!} + \frac{\beta_a^3}{3!} + \dots + \frac{\beta_a^{m-3}}{(m-3)!} \right) \lambda_4 + \dots \right)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \cdots (1+\beta_a)\lambda_m + \lambda_{m+1} - e^{\beta_a} \\
& (1+\lambda_3+\lambda_4+\cdots\lambda_m)] \\
& - (\beta_a-1)X_f = \varphi_D \psi - (\beta_a-1)X_f \\
\text{但し } \psi &= e^{\beta-\beta_a} \left\{ 1 + \beta_a + \frac{\beta_a^2}{2!} \cdots \frac{\beta_a^{m-1}}{(m-1)!} + (1+\beta_a \right. \\
& \left. + \frac{\beta_a^2}{2!} \cdots \frac{\beta_a^{m-2}}{(m-2)!})\lambda_3 + \cdots (1+\beta_a)\lambda_m + \lambda_{m+1} \right. \\
& \left. - e^{\beta_a}(1+\lambda_3+\lambda_4+\cdots\lambda_m) \right\} \\
& = e^{\beta-\beta_a} \left\{ 1 + \sum_{n=1}^{m-1} \frac{\beta_a^n}{n!} + \left(1 + \sum_{n=1}^{m-2} \frac{\beta_a^n}{n!} \right) \lambda_3 \right. \\
& \left. + \left(1 + \sum_{n=1}^{m-3} \frac{\beta_a^n}{n!} \right) \lambda_4 + \cdots (1+\beta_a)\lambda_m + \lambda_{m+1} \right. \\
& \left. - e^{\beta_a}(1+\lambda_3+\lambda_4+\cdots\lambda_m) \right\} \quad (3-20)
\end{aligned}$$

しかるに

$$\begin{aligned}
F &= \frac{s_D}{s_f} = \frac{(w+c)x_D}{(w_f+c)x_f} = \frac{x_D}{w_f+c/w+c(\varphi_f+X_f)} \\
&= \frac{x_D}{\varphi_D \psi - (\beta_a-1)X_f} = \frac{x_D}{(x_D-x_f)\psi - (\beta_a-1)X_f} \\
&= \frac{1}{\psi - X_f/x_D(\varphi+\beta_a-1)} \quad (3-21)
\end{aligned}$$

$X_f=0$ の時には

$$F = 1/\psi \quad (3-22)$$

$w_f=w$ の時は $\beta_a=0$ なる故

$$\psi = e^{\beta} \lambda_{m+1}$$

$$\therefore F = \frac{1}{e^{\beta} \lambda_{m+1} - X_f/x_D(e^{\beta} \lambda_{m+1} - 1)} \quad (3-23)$$

$X_f=0, w_f=w$ の時は

$$F = \frac{1}{e^{\beta} \lambda_{m+1}} \quad (3-24)$$

いま (3-24) 式によつて抽出槽数 m と濃度比 $1/F$ との関係を図示すれば Fig. 3 のようになる。これは Fig. 2 と同様に最終槽に適用されないで $(m-1)$ 槽までに適用できる。また α の代りに $\beta=W/w+c$ を求めておいて利用してもよい。ここに c を任意の瞬間に於ける濃度比 a/x と考えれば、 β は時間の函数となるから Fig. 3 にもまた時間的解釋を與え得べき事が考えられる。

§ 4. 結 論

向流多重段抽出に関する理論として用いられている Baker の間歇および連続操作の場合の理論式に平衡恒数を導入した。次に操作中に装置内の充分な攪拌によつて均一な濃度分布を得るとする仮定のもとに抽剤の注入を連続的に行い、原料の充填は間歇的に行う場合について理論式を導出した。

本式は溶剤移動時間を 0 と見ているに反し、溶剤移動即抽出と見做す点に於て Baker の式と対称的なものであ

る。

また本式に平衡恒数が含まれているが、これは看方を変えて被抽出物と抽液間の抽質の濃度比と解釋すれば、これは時間の函数となりその時間的な変化は抽出速度を示すこととなるので、その時間的な解釋については目下研究中である。

以上二つの方程式を基礎として抽出槽数、抽剤比の三者の關係を示す図表を作製した。

記 号

- a : 吸着抽質量 [kg/kg 純抽残物]
- c : 平衡恒数 (a/x)
- m : 抽出槽の総数
- n : 任意の数
- r : 任意の抽出槽の番号
- S : $(=WX)$ 各抽出槽に供給または排出される液中の抽質量 [kg/kg 純抽残物]
- s : $[(w+c)x]$ 抽残物に同伴する抽質量 [kg/kg 純抽残物]
- W : 各抽出槽に供給または排出される純抽剤総量 [kg/kg 抽残物]
- W' : 任意の瞬間までに各抽出槽に供給または排出される純抽剤量 [kg/kg 抽残物]
- w : 各抽出槽の抽残物に同伴する純抽剤量 [kg/kg 抽残物]
- X : W の濃度 [kg/kg 純抽剤]
- X' : W' を供給または排出し終つた瞬間の濃度 [kg/kg 純抽剤]
- x : w の濃度 [kg/kg 抽残物]
- α : 抽剤比 $(=W/w)$
- β : $=W/w+c$
- β' : $=W'/w+c$
- β_a : $=W-w_f+c/w+c$
- λ_r : $\sum_{n=0}^{r-2} \frac{(m-r+1)^n \beta^n e^{(r-2-n)\beta}}{n!}$
- ϕ : $=X-X_f$
- φ : $=x-X_f$

$$\phi f_a : = x f_a - X_f$$

$$\psi : = e^{\beta - \beta a} \left[1 + \beta a + \frac{\beta a^2}{2!} \cdots \frac{\beta a^{m-1}}{(m-1)!} + \left(1 + \beta a + \frac{\beta a^2}{2!} \cdots \frac{\beta a^{m-2}}{(m-2)!} \right) \lambda_3 + \cdots \right. \\ \left. - (\beta a + 1) \lambda_m + \lambda_{m+1} - e^{\beta a} (1 + \lambda_3 + \lambda_4 \cdots \lambda_m) \right]$$

文 献

- 1) Baker, E. M ; *Chem. Met. Eng.* : 42, 869, (1935)
- 2) Hunter and Nash ; *Ind. Chemist.* 9, 246, (1933)
- 3) Evans, T. W. ; *Ind. Eng. Chem.* : 26, 439, (1934)
- 4) Hawley, L. F. ; *J. Ind. Eng. Chem.* : 9, 866, (1917)
; *ibid.* 12, 492, (1920)
- 5) Ravenscroft ; *Ind. Eng. Chem.* : 28, 251 (1936)
- 6) Armstrong and Kammermeyer ; *Ind. Eng. Chem.* :
34, 1228 (1942)

Calculation of Semi-countercurrent Extraction

Tadamasa Sato and Yoshiro Tsujino

Introducing the equilibrium constant, we extended the Baker's equation, which is now widely applied to the calculation of intermitted and continuous countercurrent extraction of the battery process.

We proceeded with this extension mathematically on the assumption of a possibility of homogeneous concentration of solution in the apparatus and reached the equation of continuous extraction of battery process.

The results are :

1) In the first case in which the process is intermitted and continuous, the extended equation is similar with the Baker's equation when α is substituted with β , where α is the ratio of the weight of solvent drained off W to that retained w , in the respective cells, β is equal to $W/w+c$ and c is the equilibrium constant.

2) In the second case where the injection of solvent is continuous and the supply of material is intermitted, the equation is :

$$F = \frac{s_D}{s_f} = \frac{1}{\psi - x_f/x_D(\psi + \beta a - 1)}$$

in which s_D is the weight of extraction in the material to be extracted, s_f the weight of extract in the remaining material, x_f the concentration of extract in the solvent for use, x_D the concentration of extract contained in the remaining material, $\beta a = W_a/w+c$ where W_a is the weight of solvent absorbed in the last cell between the beginning of injection and discharge of solvent, and ψ is the following progression :

$$\psi = e^{\beta - \beta a} \left[1 + \beta a + \frac{\beta a^2}{2!} + \frac{\beta a^3}{3!} \cdots \frac{\beta a^{m-1}}{(m-1)!} + \left(1 + \beta a + \frac{\beta a^2}{2!} \cdots \right. \right. \\ \left. \left. \cdots \frac{\beta a^{m-2}}{(m-2)!} \right) \lambda_3 \cdots (1 + \beta a) \lambda_m + \lambda_{m+1} - e^{\beta a} (1 + \lambda_3 + \lambda_4 \cdots \lambda_m) \right]$$

In this equation β is $W/w+c$ as mentioned above, m the number of cells of this process, $\lambda_3, \lambda_4, \cdots, \lambda_m$ are the following progression :

$$\lambda_m = \sum_{n=0}^{m-2} \frac{(n-m+1)^n \beta^n e^{(m-n-2)\beta}}{n!}$$

3) From these two results we obtained the concentration-stage curves and compared with them.