Π = dimensionless number defined by $P^2 g_e / g \rho \mu$ [—]
 μ = viscosity [kg/m·hr]
 ρ = density [kg/m³]
 $\Delta\rho$ = density difference between liquid and vapor [kg/m³]

σ = surface tension

[Kg/m]

Subscripts

l = liquid
 v = vapor

Literature cited

- 1) Bonilla, C.F. and C.H. Perry: *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **37**, 685 (1941)
- 2) Cichelli, M.T. and C.F. Bonilla: *ibid.*, **41**, 755 (1945)
- 3) Cryder, D.S. and E.R. Gilliland: *Ind. Eng. Chem.*, **24**, 1382 (1932)
- 4) McAdams, W.H., Addoms, J.H., Rinalds, P.M. and R.S. Day: *Chem. Eng. Progr.*, **44**, 639 (1948)
- 5) Jakob, M.: "Heat transfer", Vol. 1, Wiley and Sons (1949)
- 6) Nukiyama, S.: *Nihon Kikai Ronbun-shu (Trans. J. S. M. E., Japan.)* **37**—206, 367 (1954)
- 7) Nihon Kikai Gakai: "Futto Netsu Den Tatsu" (Boiling heat transmission) (1965)
- 8) Van Stralen, S.T.D.: *Brit. Chem. Eng.*, **4**, January, 8 (1959)

連続向流抽出塔における分散滴径分布の影響*

江 口 弥**・塩 田 三 郎***
 森 素 明***

京都大学 工学研究所**

緒 言

向流接触操作における流体混合の影響については Miyauchi⁷⁾, Sleicher¹¹⁾, および西川⁹⁾をはじめとして、両相それぞれの中で起こる混合をともに混合拡散で代表させた考察が報告されている。

しかしながら、工業的な向流接触操作は通常分散系で行なわれる。分散系において、重力による比重差によって連続相中を運動する分散滴群の挙動を統計的事象としてとらえ、分散相を第二の均相とみなして取扱うことのできるのは特殊な場合に限定されると思われる。たとえば、気泡塔あるいは液液スプレ塔では生成する気泡あるいは液滴径に分布が生じ、それらが異なる上昇あるいは下降速度で連続相中を運動するために分散相の滞留時間に分布が現われる。このように分散滴が速度分布をもつことが、結果的に分散相内の流体混合の原因になって

いるが、個々の分散滴の挙動は決してランダムな運動とは限らない。Olney¹⁰⁾は分散相滴径分布を考慮した数式モデルを提出しているが、そのモデル計算に必要な諸因子の値について十分な知見が得られていないことを理由として実際の計算は行なっていない。

本報では、液液スプレ塔を対象として、筆者らの行なったホートルエン系の液液抽出の実験結果よりモデル計算に必要な諸因子の値を推定して、分散滴径分布を考慮した向流接触操作の数値実験を行ない、物質移動操作における滴径分布の影響について考察する。

1. 数式モデル

液液スプレ塔に関する多くの研究によれば、連続相濃度は塔径方向にはほぼ均一であり、連続相内の流体混合は1次元混合拡散モデルによって代表される。

液液抽出塔では分散相ホールドアップが10%以下の場合液滴の合一による干渉効果は無視できると報告されている²⁾が、通常のスプレ塔操作条件ではホールドアップは数%程度であるから、特異な系を除くと分散滴の合一および再分裂は無視できる。さらに、簡単化のために希薄溶液を考えると、物質移動の進行による容積流量変化が無視できるので、前述の仮定とともに分散滴径分布

* <The Effect of the Diameter Distribution of Dispersed Droplets in a Continuous Countercurrent Extraction Column>

Received on November 10, 1969

** Wataru Eguchi (Engineering Research Inst., Kyoto Univ., Uji, Kyoto)

*** Saburo Shiota (水島有機合成(株) Mizushima Org. Synth. Inc.)

Motoaki Mori (三菱油化(株) Mitsubishi Petr. Chem. Co. Ltd.)

は塔を通じて一定としてよい。しかも、分散相ホールドアップが小さく分散滴はほとんど相互干渉をうけずに運動する考えるならば、各分散滴はその滴径によって定まる一定の速度で上昇または下降するものと考えてよい。もちろん、厳密には生成滴が終端速度に達するまでに若干の加速圏が存在するし、また同一径の液滴の終端速度に幾分かのパラッキも存在するであろうが、それらの効果は無視する。また、生成分散滴中に微小径のものが存在するとランダムに近い挙動を示すものが現われる可能性はあるが、ここではそのような滴は考えない。

以上の仮定の下で、単位容積あたりの分散滴総数を N 、個数基準の分散滴径分布密度を $P_N(d_p)$ とすると、定常状態における連続相の物質収支から次式が得られる。

$$E_c(1-\bar{\epsilon}_D) \frac{d^2 C_c}{dx^2} - u_c \frac{dC_c}{dx} + \int_{d_{pm}}^{d_{pM}} K_c(d_p) \cdot \pi d_p^2 \cdot NP_N(d_p) \cdot (C_c^* - C_c) d(d_p) = 0 \quad (1)$$

ここで、 d_{pm} および d_{pM} はそれぞれ分散滴の最小および最大径、 E_c は連続相の混合拡散係数、 x は連続相入口端面からの距離、 $\bar{\epsilon}_D$ は分散相ホールドアップである。 $\bar{\epsilon}_D$ は

$$\bar{\epsilon}_D = \int_{d_{pm}}^{d_{pM}} \frac{\pi d_p^3}{6} \cdot NP_N(d_p) \cdot d(d_p) \quad (2)$$

で与えられるから、分散滴の容積累積率 $Y(d_p)$ を

$$Y(d_p) = \frac{\int_{d_{pm}}^{d_p} \frac{\pi d_p^3}{6} \cdot NP_N(d_p) \cdot d(d_p)}{\int_{d_{pm}}^{d_{pM}} \frac{\pi d_p^3}{6} \cdot NP_N(d_p) \cdot d(d_p)} = \int_{d_{pm}}^{d_p} P_V(d_p) d(d_p) \quad (3)$$

で定義し、抽出塔の有効高さを L として $X=1-(x/L)$ および $M_c = Lu_c / 2E_c(1-\bar{\epsilon}_D)$ を導入すると、Eq. (1) は次のように変形される。

$$\frac{d^2 C_c}{dX^2} + 2M_c \frac{dC_c}{dX} + 2M_c \frac{L}{u_c} \int_0^1 K_c(d_p) \cdot \frac{6\bar{\epsilon}_D}{d_p} \cdot (C_c^* - C_c) dY = 0 \quad (4)$$

Eq. (4) の境界条件は塔端効果を見無視すると、次の Danckwerts¹⁾ の境界条件で与えられる。

$$\left. \frac{dC_c}{dX} \right|_{X=0^+} = 0 \quad (5a)$$

$$\left. \frac{dC_c}{dX} \right|_{X=1^-} = -2M_c(C_c|_{X=1^-} - C_{ci}) \quad (5b)$$

一方、滴径 d_p の分散滴について微小高さ dx の区間における物質収支をとると

$$\frac{\pi d_p^3}{6} \frac{dC_{D,d_p}}{dx/u_p(d_p)} = -K_c(d_p) \cdot \pi d_p^2 \cdot (C_c^* - C_c) \quad (6)$$

が得られるが、これを変形すると次式となる。

$$\frac{dC_{D,r}(X)}{dX} = - \frac{K_c(d_p) \cdot (6\bar{\epsilon}_D/d_p)L}{\bar{\epsilon}_D \cdot u_p(d_p)} [C_{D,r}(X) - C_c(X)] \quad (7)$$

ここに、 $u_p(d_p)$ は滴径 d_p の分散滴の上昇速度であり、同一滴の静止連続相中の上昇速度を u_p^* とすれば

$$u_p = u_p^* - u_c / (1 - \bar{\epsilon}_D)$$

である。

いま、線型平衡関係

$$C_c^* = mC_D \quad (8)$$

を仮定して、境界条件

$$C_{D,r}(0) = C_{Di} \quad (9)$$

の下で Eq. (7) を $X=0 \sim X$ で積分すると次の関係が得られる。

$$C_{D,r}(X) = \exp[-mN(Y)X] \cdot \left\{ C_{Di} + N(Y) \int_0^X C_c(X) \exp[mN(Y)X] dX \right\} \quad (10)$$

ここに、 $N(Y)$ は次式で定義される移動単位数である。

$$N(Y) = K_c(d_p) \cdot \frac{6\bar{\epsilon}_D}{d_p} \cdot \frac{L}{\bar{\epsilon}_D u_p(d_p)} \quad (11)$$

断面 X における分散相平均濃度 $\bar{C}_D$ は Eq. (10) の C_D に $P_V(d_p)$ を乗じて積分平均して得られる。

$$\begin{aligned} \bar{C}_D(X) &= \int_0^1 C_{D,r}(X) dY = \int_{d_{pm}}^{d_{pM}} C_{D,d_p} \cdot P_V(d_p) d(d_p) \\ &= \int_0^1 N(Y) \exp[-mN(Y)X] \left\{ \int_0^X C_c(X) \exp[mN(Y)X] dY \right. \\ &\quad \left. + C_{Di} \int_0^1 \exp[-mN(Y)X] dY \right\} dY \quad (12) \end{aligned}$$

さらに、塔底から断面 X までの物質収支をとることにより操作線方程式として

$$\frac{dC_c(X)}{dX} = 2M_c \left[C_c(0) - C_c(X) - \frac{u_D}{u_c} \{ C_{Di} - \bar{C}_D(X) \} \right] \quad (13)$$

が得られるので、連続相濃度 $C_c(X)$ は Eq. (4) を Eqs. (5a) および (5b) の境界条件の下でとく代りに、増分 ΔX を十分に小さくすることにより次の階差方程式

$$C_c(n\Delta X) = C_c[(n-1)\Delta X] + \frac{dC_c[(n-1)\Delta X]}{dX} \Delta X \quad (14)$$

を Eqs. (5a) および (5b) の下で計算することにより近似的に求められる。

以上が分散相滴径分布ならびに上昇速度分布を考慮した向流接触操作の数式モデルである。

ところで、基礎方程式 Eqs. (4) および (7) の意味は模式的に Fig. 1 に示される。すなわち、断面積 S の塔は (a) に示すように単位間口 $y=1$ 、奥行 z をもつ矩形断面 $yz=S$ の塔におきかえる。そして連続相は $yz(1-\bar{\epsilon}_D)$ の部分を平坦な速度 $u_c/(1-\bar{\epsilon}_D)$ で x 方向に流下す

る。この連続相流れは y および z 方向に完全混合し、 x 方向には混合拡散係数 E_c で混合する。一方、分散相は $yz\bar{\epsilon}_D$ の部分を上昇するが、(a) に示すように z 方向に平坦であるが、 y 方向に流速分布をもつ。この y 方向の流速分布は (c) に示したように、 d_p 対 Y の関係から、 d_p 対 u_p^* の関係を仲介として、 u_p 対 Y の関係を求め、この曲線の Y 軸が (a) の y 軸に重なるように 90° だけ反転させたものである。このようにして、分散相流れを y 方向にのみ速度分布をもち、 z 方向に完全に均一であるが、 x および y 方向に混合のおこらない第二の均相におきかえる。このような流動モデルから微小部分 $zdx dy$ をとり出して、この要素における物質の流れを示したものが (b) である。(b) で両相は $dx dy$ で接しているが、ここにおける両相間の接触界面積は $\pi d_p^2 \cdot NP_N(d_p) d(d_p) \cdot \bar{\epsilon}_D z dx = (6\bar{\epsilon}_D/d_p) z dx dy$ である。

2. 液液スプレ塔における諸因子

前節で述べた数式モデルによる数値実験によって滴径分布の影響を正しく把握するためには、計算に必要な諸因子についての正しい知見が必要である。それらを筆者らの実験室で行なわれた多孔板スプレ塔（塔径 50φ，塔高 650，多孔板ノズル 1φ×7 個）および単一孔抽出塔（塔径 40φ，ノズル孔径 0.733φ，1.17φ，1.75φ の 3 種）による水-トルエン系の実験結果^{4,5)} を整理して使用した。これらの実験結果の詳細は別報⁶⁾ にゆずり、ここでは本研究の計算に用いた液滴の上昇速度、物質移動係数などの相関関係について簡単にふれておく。

重力場で連続相中を自由運動する液滴の挙動は、剛体真球状滴、滴内循環流を伴う偏平回転楕円体状滴、および振動運動を伴う滴の 3 つに大別されるが、それらの領域は液液系の物性と滴径によりかなり明確に区別される。水-トルエン系では、故意に活性剤等の汚染物質を添加しない限り、 $d_p < 0.2\text{cm}$ が剛体真球状滴、 $0.2\text{cm} < d_p < 0.5\text{cm}$ が偏平回転楕円体滴、 $d_p > 0.5\text{cm}$ が振動滴である。

上昇速度 u_p^* は Fig. 2 に示されるように上述の 3 領域ごとにその傾向ははっきり異なり、実験式として次の関係が得られる。

$$\left. \begin{aligned} d_p < 0.2\text{cm} & \quad u_p^* = 33.3 d_p \\ 0.2\text{cm} < d_p < 0.25\text{cm} & \quad u_p^* = 6.67 + 61.8(d_p - 0.2) \\ 0.25\text{cm} < d_p < 0.5\text{cm} & \quad u_p^* = 6 + 15 d_p \\ 0.5\text{cm} < d_p & \quad u_p^* = 9.55/d_p^{1/2} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Fig. 1 Scheme diagram of mathematical model

Fig. 2 Freely rising velocity of toluene drop in water

物質移動係数も液滴の流動状態と密接な関係を有し、先に述べた 3 領域でその様相を異にする。詳細は別報⁶⁾ で論ずるが、その結果を水-トルエン系の希薄溶液に適用して次の実験式を得た。

$$\left. \begin{aligned} d_p < 0.2\text{cm} & \quad \left. \begin{aligned} k_c/D_o^{1/2} &= 1.83 \\ k_D/D_p^{1/2} &= 0.84 \end{aligned} \right\} \\ 0.2\text{cm} < d_p < 0.5\text{cm} & \quad \left. \begin{aligned} k_c/D_o^{1/2} &= 0.106(u_p^*)^{2/3} \\ k_D/D_p^{1/2} &= 21.0 d_p^2 \end{aligned} \right\} \\ 0.5\text{cm} < d_p & \quad \frac{k_G}{D_o^{1/2}} = \frac{k_D}{D_p^{1/2}} = 3.12 d_p^{-3/4} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Fig. 3 に上の相関式と実測データとの比較を示す。

総括移動抵抗に対する加成性の成立を仮定して、総括移動係数は次式より算出した。

Table 1 Size distribution of dispersed droplets

Run No.	$d_{\min}$	$d_{\max}$	s	σ_η	d_{pm}	$d_{\bar{u}_p}$	d_{ys}	d_{qv}	d_{pM}	$\left(\frac{\sigma_d}{d_{qv}}\right)^2$
B 01					0.170	0.230	0.240	0.246	0.350	0.0260
B 02					0.200	0.338	0.340	0.344	0.428	0.0121
C 001	0.100	1.000	2.5	0.25	0.240	0.355	0.355	0.358	0.505	0.0010
C 006	"	"	3.5	0.50	0.150	0.281	0.296	0.305	0.575	0.0328
C 008	"	"	3.5	2.00	0.100	0.222	0.260	0.357	0.995	0.3264
C 010	"	"	4.5	0.50	0.140	0.242	0.261	0.269	0.520	0.0321
C 011	"	"	4.5	1.00	0.105	0.230	0.253	0.283	0.850	0.1215
C 101	0.010	0.190	1.0	1.00	0.0190	0.0882	0.0905	0.1000	0.1830	0.0822
C 102	"	"	2.0	1.00	0.0190	0.0625	0.0630	0.0728	0.1750	0.1312
C 103	0.0	0.180	2.5	0.50	0.0190	0.0489	0.0492	0.0524	0.1160	0.0602

Fig. 3 Film mass transfer coefficient between toluene drop and water

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_c} + \frac{m}{k_d} \quad (17)$$

なお、滴生成時および消滅時における塔端効果はかなり大きいと予想されるが、本報の計算では無視している。

数値実験に用いた分散滴径分布の代表的な例を Fig. 4 に示す。これらは3グループに分けられる。

第一のグループは実験スプレ抽出塔における実測データであり、図中 B01, B02 がその例である。実測された滴径分布は不規則な形を示しているが、これは多孔板ノズルからの噴出速度が不均一であることによるものであろう。しかし、実測された滴径分布の幅は比較的せまく、滴径分布の影響を考察する目的には必ずしも適していない。

そこで、第二および第三のグループとして計算式による分布を用いた。用いた計算式は液液スプレに最もよい相関を与えるといわれる⁸⁾ 次式である。

$$\frac{dv}{d\eta} = \frac{1}{\sigma_\eta \sqrt{\pi}} \exp \left[-\left(\frac{\eta}{\sigma_\eta} \right)^2 \right] \quad (18)$$

ただし、

$$\eta = \ln \frac{s(d_p - d_{\min})}{d_{\max} - d_p}$$

Fig. 4 Illustrations of size distribution

上の関係より $P_V(d_p)$ は次式で与えられる。

$$P_V(d_p) = \frac{1}{\sigma_\eta \sqrt{\pi}} \frac{d_{\max} - d_{\min}}{(d_p - d_{\min})(d_{\max} - d_p)} \exp \left[-\left(\frac{\ln[s(d_p - d_{\min})/(d_{\max} - d_p)]}{\sigma_\eta} \right)^2 \right] \quad (19)$$

$d_{\min}$, $d_{\max}$, s および σ_η を与えたとき、その条件によって P_V は両端で非常になだらかな長い裾を引くことがある。そのような場合には $P_V < 3 \times 10^{-3}$ の範囲をカットして $d_{\min}$ および $d_{\max}$ とは別に最小および最大径 d_{pm} および d_{pM} を与えた。この両端カットによる分布密度の規格化条件の誤差は 10^{-5} 以下である。

第二および第三のグループは共に上述の計算式による滴径分布を用いているが、第二のグループは d_p が 0.1 ~ 1.0 cm の範囲のものであり、第三グループは $d_p < 0.2$ cm の範囲のものである。これらの二つのグループを用いた理由は滴の挙動が $d_p = 0.2$ cm を境として大きく異なっているからである。

Table 1 に Fig. 4 の滴径分布の条件を示した。

滴径分布および速度分布を考える場合、分散相の平均接触時間 $\bar{t}_D$ は

$$\bar{t}_D = \int_{d_{pm}}^{d_{pM}} \frac{L}{u_p(d_p)} P_V(d_p) d(d_p) = \int_0^1 \frac{L}{u_p(d_p)} dY \quad (20)$$

Table 2 Comparison between size distribution model and dispersed phase uniform plug flow

Run No.	u_G	u_D	L	$\bar{u}_p$	$\bar{\varepsilon}_D$	E_G	Percentage of solute extracted [%]				
	$\left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right]$	$\left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right]$	[cm]	$\left[\frac{\text{cm}}{\text{sec}}\right]$	[—]	$\left[\frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}\right]$	Size distribution	Dispersed phase uniform plug flow			
								(1)*	(2)*	(3)*	(4)*
B 01—1	0.256	0.128	50	8.53	0.0150	2.21	46.55	46.61	46.45	47.98	48.92
—2	"	"	100	"	"	"	69.13	69.22	69.06	71.06	71.60
—3	"	"	200	"	"	"	88.66	88.75	88.65	89.69	90.30
* —4	"	"	300	"	"	"	95.61	95.67	95.60	96.18	96.50
B 02	0.170	0.085	100	11.08	0.0077	6.27	69.45	69.57	69.32	69.42	69.80
C 001	0.200	0.100	100	11.32	0.0088	7.18	63.39	63.44	63.54	63.54	63.59
C 006	"	"	"	10.21	0.0098	4.13	65.86	66.10	66.19	66.60	66.85
C 008	"	"	"	8.05	0.0124	2.80	67.76	72.78	68.81	73.43	75.75
C 010	"	"	"	9.27	0.0108	2.83	67.63	68.02	67.69	69.24	69.51
C 011	"	"	"	8.55	0.0117	2.60	68.91	70.50	68.47	71.58	72.53
C 013	"	"	"	7.81	0.0128	1.69	70.02	70.18	69.77	69.98	70.27
C 101—1	"	"	50	2.94	0.0340	1.18	86.50	92.13	92.57	92.21	90.62
—2	"	"	100	"	"	"	96.70	99.08	99.20	99.12	98.76
C 102	"	"	50	2.08	0.0480	0.40	95.62	99.40	99.37	99.35	98.85
C 103	"	"	"	1.63	0.0614	0.19	99.60	99.97	99.97	99.97	99.95

* (1) $\overline{K_G a} = \int_0^1 N(Y) dY / (L / u_D),$

(2) $\overline{K_G a} = K_G(d_{\bar{u}_p}) \cdot (6 \bar{\varepsilon}_D / d_{\bar{u}_p})$

(3) $\overline{K_G a} = K_G(d_{\bar{v}_S}) \cdot (6 \bar{\varepsilon}_D / d_{\bar{v}_S}),$

(4) $\overline{K_G a} = K_G(d_{Q_V}) \cdot (6 \bar{\varepsilon}_D / d_{Q_V})$

で与えられるから、液滴の平均上昇速度 $\bar{u}_p$ は

$$\bar{u}_p = 1 / \int_0^1 \frac{dY}{u_p(d_p)} \quad (21)$$

で定義されるべきであり、また分散相ホールドアップは次式から求められる。

$$\bar{\varepsilon}_D = u_D / \bar{u}_p \quad (22)$$

滴径分布の存在するとき、その滴群を代表する平均径には種々の定義が考えられる。本報では次の二式で定義される三乗二乗平均径（面積平均径） d_{vs} と四乗三乗平均径（容積平均径） d_{qv} を用いた。

$$\frac{1}{d_{vs}} = \int_0^1 \frac{dY}{d_p}, \quad d_{qv} = \int_0^1 d_p dY \quad (23)$$

d_{vs} は従来からよく使用されているからであり、また d_{qv} は数式モデルが容積基準分布密度に基づいて導かれているからである。さらに、 d_{vs} および d_{qv} のほかに、 $\bar{u}_p$ を与えるような上昇速度平均径 $d_{\bar{u}_p}$ も Eq. (7) から考えると重要な平均径であると思われる。

3. 滴径分布および上昇速度分布の影響

Table 2 に Fig. 4 に示した滴径分布について数値実験を行なった結果を要約している。前節に示したものおよび Table 2 に示されたもののほか、数値実験に用いた条件はトルエン（分散相）-水（連続相）系におけるアセトン抽出を対象として次の値を使用した。

$$m = 1.55, \quad D_G = 1.29 \times 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{sec}], \\ D_D = 2.83 \times 10^{-5} [\text{cm}^2/\text{sec}], \quad C_{G1} = 0 [\text{g}/\text{cm}^3], \\ C_{D1} = 5.0 \times 10^{-3} [\text{g}/\text{cm}^3]$$

Fig. 5 に B01 の滴径分布を用い、抽出塔高を変えたときの塔内両相の濃度分布を、Fig. 6 にこのうち $L = 200$ cm のデータについて各断面における分散相濃度分布を

Fig. 5 Illustrations of longitudinal concentration distribution

示す。抽出の最も早く進行する分散滴は常に最小径の液滴であり、滴径が大きくなるほど抽出の進行は遅れる。この傾向は数値実験を行なった全てについて共通である。このことは、滴径増大による移動係数の変化の効果よりも滴径減少による界面積の増大ならびに上昇速度減少に基づく接触時間の増大の効果が大きいことを示している。

Fig. 5 によると抽出率の低い条件では分散相濃度は抽出進行とともにその分布が広がるが、抽出率の高い条件ではいったん広がった濃度分布が、さらに抽出の進行によりしだいに濃度分布の幅をせばめていくことが知られる。これは滴径の小さいもののほど物質移動界面積が大きい上に同一距離を移動する接触時間も長いので接触直後には滴径の小さい滴には大きな濃度変化がおこる。それにもなって小径滴の濃度推進力減少の割合は大径

Fig. 6 Concentration distribution of dispersed phase at any cross section on Run B 01-3

Fig. 7 Concentration distribution on Run C 101-2

滴よりも大きく、ある程度まで抽出が進行すると逆に大径滴の方が小径滴よりも物質移動量が大きくなるためである。このような現象のために、分散相平均濃度は接触直後においては小径滴濃度に近いが、抽出の進行とともにしだいに小径滴のそれに接近する。

上述の現象は Fig. 7 において一層顕著である。すなわち、ここではパルス状濃度分布で流入した分散相は、はじめ高濃度側にピークをもち低濃度側に裾をひいた分布を示すが、抽出の進行にともなって濃度分布幅が広くなるとともに最低濃度付近にもピークを生じ、遂には高濃度側のピークは消滅して最後には低濃度側に高いピークをもつ幅のせまい分布へと変化している。

なお、Fig. 6 において濃度分布の形状に不規則な屈折点や異常な極大値が見られるが、これは実測滴径分布の形によるほか計算に用いた \$u_p^*\$ および \$k_c, k_d\$ に対する実験式の形によるものである。

さて、滴径分布を有する分散滴群の濃度変化は上述の

Fig. 8 Comparison between size distribution model and dispersed phase uniform plug flow model

とおりであるが、もしこのような滴群を均一滴群として扱うことができると装置の設計あるいは実測データの解析上非常に簡便となる。均一滴群の分散相はプラグ流をなす第二の均相として取扱えるから、そのときの塔内濃度変化は次式³⁾で与えられる。

$$\frac{C_D - \alpha}{C_{D1} - \alpha} = \frac{2M_C(1+p)e^{-r(1-p)X} - 2M_C(1-p)e^{-r(1+p)X}}{[r(1+p) - 2M_C](1-p)e^{-r(1+p)X} - [r(1-p) - 2M_C](1+p)e^{-r(1-p)X}} \quad (24)$$

ここに、

$$\alpha = \frac{mC_{D1} - (muc/ud)C_{D0}}{1 - (muc/ud)}, \quad r = M_C + N_C Q$$

$$p = \left[1 + \frac{2M_C N_C}{r^2} \right]^{1/2}, \quad Q = \frac{1}{2} \frac{muc/ud}{1 - (muc/ud)}$$

$$N_C = \bar{K}_{Ca} \frac{L}{u_C} \left(1 - \frac{muc}{ud} \right)$$

Fig. 8 は滴径分布モデルによって計算された平均濃度を Eq. (24) から計算される値と比較した一例であり、また Table 2 にはその結果を抽出率の形で比較している。Eq. (24) を用いるにあたり、平均容量係数 \$\bar{K}_{Ca}\$ は次の 4 通りを用いた。

i) 平均移動単位数に基づくもの

$$\bar{K}_{Ca} = \int_0^1 N(Y) dY / (L/ud) \quad (25)$$

ii) 平均滴径に基づくもの

a 上昇速度平均径基準 \$\bar{K}_{Ca} = K_C(d_{u_s}) 6 \bar{\epsilon}_D / du_s\$

b 面積平均径基準 \$\bar{K}_{Ca} = K_C(d_{VS}) 6 \bar{\epsilon}_D / d_{VS}\$

c 容積平均径基準 \$\bar{K}_{Ca} = K_C(d_{QV}) 6 \bar{\epsilon}_D / d_{QV}\$

Table 2 および Fig. 8 から明らかなように滴径分布の幅が広いときには上述した 4 通りの平均容量係数を用い

た分散相プラグ流モデルでは真の濃度変化と大きな誤差を生ずる。滴径分布の分散 $(\sigma_d/d_{qv})^2$ が約 0.03 以下ならば分散相プラグ流モデルによって滴径分布の存在する場合の平均濃度を近似することができる。

しかしながら、この場合においても従来からよく用いられている面積平均径に基づく平均容量係数は必ずしも妥当なものではなく、Eq. (25) に示されるように平均移動単位数に基づいて $\overline{K_{ca}}$ を求めるべきであるが、滴径分布の分散が 0.01 以下ならば d_{vs} を用いることができる。

結 言

連続相に対して混合拡散モデルを、分散相に対して滴径分布に基づく諸因子の影響を考慮したモデルを適用して連続向流接触操作における濃度変化を数値実験により考察した。

滴径の分布は移動係数、界面積比および接触時間の分

布の原因であるが、接触時間分布の効果は界面積比分布の効果と同程度に大きい。

滴径分布の分散が 0.03 以下ならば、本研究の範囲では平均径の大小に関係なく、均一滴群としての取扱いが可能である。ただし、均一滴群としての取扱いにあたり、平均容量係数は平均移動単位数に基づいて求めるのが正しく、面積平均径あるいは容積平均径基準で取扱いうる条件は滴径分布の分散が約 0.01 以下でなければならない。しかし、十分によく設計されたスプレ抽出塔では、分散相の分散板からの噴出状態が層流滴化の条件を満足すれば、滴径分布の分散はきわめて小さいので、一般には均一滴群として取扱いてさしつかえないものと思われる。

〔付 記〕 本研究の計算には工学研究所のハイブリッド原子炉計算システム (FACOM 270—20) を使用した。計算機の利用について配慮いただいた若林二郎教授に謝意を表す。

本研究は昭和40年度文部省科学研究費補助金「液体抽出の機構と抽出速度の研究」の交付をうけて行なった研究の一部である。

Nomenclature

C_c = solute concentration in continuous phase		continuous phase	[—]
	[g/cm ³]	m = partition coefficient	[—]
C_{ci} = C_c in inlet stream	[g/cm ³]	N = number of droplets per unit volume	[cm ⁻³]
C_{co} = C_c in outlet stream	[g/cm ³]	$N(Y)$ = number of transfer unit defined by Eq. (11)	[—]
C_c^* = equilibrium concentration for C_D	[g/cm ³]	$P_N(d_p)$ = distribution density of drop diameter based on number	[cm ⁻¹]
C_D = solute concentration in droplet	[g/cm ³]	$P_V(d_p)$ = distribution density of drop diameter based on volume	[cm ⁻¹]
C_{Di} = C_D in inlet stream	[g/cm ³]	S = cross sectional area of extraction column	[cm ²]
$\bar{C}_D(X)$ = mean value of C_D at X	[g/cm ³]	s = skewness in Eq. (18)	[—]
D_c = molecular diffusivity in continuous phase	[cm ² /sec]	i_D = mean contacting time of dispersed phase	[sec]
D_D = molecular diffusivity in dispersed phase	[cm ² /sec]	u_c = superficial linear velocity of continuous phase	[cm/sec]
d_{max} = maximum diameter in Eq. (18)	[cm]	u_D = superficial linear velocity of dispersed phase	[cm/sec]
d_{min} = minimum diameter in Eq. (18)	[cm]	u_p = freely rising velocity of droplet	[cm/sec]
d_p = diameter of dispersed droplet	[cm]	u_p^* = relative rising velocity of droplet	[cm/sec]
d_{pM} = maximum value of d_p	[cm]	$\bar{u}_p$ = mean rising velocity of droplet defined by Eq. (21)	[cm/sec]
d_{pM} = minimum value of d_p	[cm]	v = volume of dispersed phase	[cm ³]
d_{qv} = volume mean diameter	[cm]	X = $1-(x/L)$: nondimensional distance from exit of continuous phase	[—]
d_{up} = rising velocity mean diameter	[cm]	x = distance from inlet of continuous phase	[cm]
d_{vs} = surface mean diameter	[cm]	$Y(d_p)$ = accumulative volume distribution of droplets	[—]
E_c = longitudinal mixing diffusivity in continuous phase	[cm ² /sec]	$\bar{\epsilon}_D$ = holdup volume of droplets per unit volume	[—]
K_c = overall mass transfer coefficient in continuous phase	[cm/sec]	η = variable in Eq. (18)	[—]
k_c = film mass transfer coefficient in continuous phase	[cm/sec]	$(\sigma_d/d_{qv})^2$ = variance of diameter distribution	[—]
k_D = film mass transfer coefficient in dispersed droplet	[cm/sec]	σ_d = standard deviation in Eq. (18)	[—]
L = effective length of extraction column	[cm]		
M_c = $Lu_c/2E_c(1-\bar{\epsilon}_D)$: mixing parameter in			

Literature cited

- 1) Danckwerts, P. V.: *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 1 (1953)
- 2) Davies, J. T., et al.: *Trans. Inst. Chem. Engers.*, **38**, 331 (1960)
- 3) Eguchi, W. and Nagata, S.: *Kagaku Kōgaku*, **23**, 146 (1959)
- 4) Fujiki, A., Harada, M. and Eguchi, W.: Preprint of 30th Annual Meeting of Soc. Chem. Eng. Japan, p.179 (1965)
- 5) Harada, M., Eguchi, W. and Fujiwara, K.: Preprint of 1st Autumn Meeting of Soc. Chem. Eng., Japan, p.233 (1967)
- 6) Harada, M., Fujiki, A. and Eguchi, W.: Print prearranged on *Kagaku Kōgaku*, **34**, No.8 (1970)
- 7) Miyauchi, T.: U.S. Atom. Ener. Comm., UCRL-3911(1967)
- 8) Mugele, R. A.: *A. I. Ch. E. Journal*, **6**, 3 (1960)
- 9) Nishikawa, K., Eguchi, W. and Nagata, S.: Preprint of 24th Annual Meeting of Soc. Chem. Eng. Japan, p.239 (1959)
- 10) Olney, R. B.: *A. I. Ch. E. Journal*, **10**, 827 (1964)
- 11) Sleicher, C. A.: *A. I. Ch. E. Journal*, **5**, 145 (1959)

二重管式気泡塔の物質移動について*

菊池 淳**・只木 楨 力**
前田 四 郎**

東北大学 工学部 化学工学科

緒 言

気泡塔における物質移動に関する研究は数多くなされ

Fig. 1 Schematic diagram of the double-tube bubble column

* <Mass Transfer in the Double-tube Bubble Column>
Received on October 6, 1969

昭和39年10月東北地方大会(盛岡)にて発表

** Atsushi Kikuchi, Teiriki Tadaki and Siro Maeda (Department of Chemical Engineering, Tohoku University, Sendai)

ており^{1,2,5,15~18}，これに関する総説もいくつか発表されている^{4,9,13,14}。

しかしながらこれら研究の多くは装置全体の容量係数または物質移動係数に対する操作条件，物性などの影響を実験的に求めたもので，装置内における単一気泡の運動および物質移動を考慮して解析した研究⁶⁻⁸は少ない。

そこでここでは八田ら³⁾がベンゼンの塩素化反応に用いた並流式気泡塔の一種である二重管式気泡塔における物質移動特性に関する一考察として気泡と接触する液の初濃度を考慮した連続気泡モデルを考え，ついでベンゼン・塩素系の吸収実験を行ない比較検討した。

1. 二重管式気泡塔の物質移動モデル

1.1 二重管式気泡塔について

この装置はFig. 1に示したように内管および外管とからなる垂直二重管で，内管下部の壁には外管と連絡する数個の孔がある。これに内管の頂上あたりまで液を満たし，内管下部よりガスを送入すると液は気泡とともに内管内を上昇し，環状部を流下して下部の孔から内管に入り循環する。

いま，この装置における液・気泡間の化学吸収について考えると，液が内管内を上昇する間にいくつかの気泡が並流接触しながらこれを追い越して行くので，液中には前に上昇していった気泡から溶けたガスが含まれているはずで，したがってつぎの気泡と接触する液中の被吸収ガスの濃度は一般に零でない。すなわち外管から内管

Q関数を用いる Wilson パラメータの決定法 (宮原星中・北村和彦・佐渡友秀夫, 化学工学, 34, 739~744 (1970)) Q関数のピークから Wilson のパラメータを決定する方法を提案し, パラメータを求めるチャートと, 得られたピークから T, Q の形を検討するためのチャートを作成した。この方法によると工学的に十分な精度のパラメータがきわめて簡単に求められる。

筆者らの方法をベンゼン-エタノール系 (正に偏倚), アセトン-クロロホルム系 (負に偏倚) に適用しほぼ満足なパラメータを決定できることを確認した。

同様な手法を NRTL 式, Heil の式にも適用することができる。

溢流管のない多孔板上の液停滯量 (高橋照男・須藤尚・田中三男, 化学工学, 34, 744~750 (1970)) 溢流管のない気液向流型の段塔の棚段上に形成される泡沫層の流動機構を明らかにする目的で, 多孔板上の液停滯量に及ぼす多孔板形状, 操作因子などの影響を考察して液停滯量の推算式をえた。さらに水-空気系の実験によって諸因子間の相関関係を明らかにし, 推算式中の諸係数値を決定した。

2成分混合液体の核沸騰熱伝達 (武田紘雄・早川豊彦・藤田重文, 34, 751~755 (1970)) メタノール, エタノール, アセトン, メチルエチルケトンおよびこれらの水溶液について銅の水平円板と白金線を用い核沸騰熱伝達の実験を行ない核沸騰熱伝達係数を求めた。実験結果を次元解析により整理し次の無次元実験式を得た。

核沸騰未発達領域 ($25 < Re < 150$)

$$j_H \equiv St \cdot Pr^{1/3} = 7.50 \times 10^{-3} Re^{-0.80} \Pi^{0.25} \quad (1)$$

核沸騰領域 ($150 < Re < 5000$)

$$j_H \equiv St \cdot Pr^{1/3} = 1.00 \times 10^{-2} Re^{-0.35} \Pi^{0.25} \quad (2)$$

諸家の実験結果を式 (1), 式 (2) によって整理した結果, 核沸騰未発達領域では多少のばらつきが認められたが, 核沸騰領域では良い一致を示した。

連続向流抽出塔における分散滴径分布の影響 (江口 弥・塩田三郎・森 素明, 化学工学, 34, 755~762 (1970)) 連続相と向流に接触する滴径分布の存在する分散相との間で物質移動が進行する場合について, その数式モデルを提出し, 水-トルエン滴系を用いた液液スプレッド塔の実験結果より得られた諸因子の知見を用いて数値実験を行なった。滴径分布のために, 物質移動係数, 界面積および接触時間にも分布を生ずるが, 接触時間分布は界面積分布と同程度の大きな影響を有する。径分布の無次元分散が約 0.03 以下ならば, 滴群を均一径滴群とみなしてプラグ流をなす分散相流としての取扱いができる。

二重管式気泡塔の物質移動について (菊池 淳・只木植力・前田四郎, 化学工学, 34, 762~767 (1970)) 二重管式気泡塔は内管および外管とからなる垂直二重管で, 吸収液が環状部から内管内へ循環し, 内管内では気泡と並流接触している。この装置における物質移動を表わすために, 被吸収ガスがある程度溶解している液と気泡が接触して化学吸収が起こると考え, 連続的に発生する気泡からの物質移動モデルを提出した。このモデルはベンゼン・塩素系の吸収実験結果を大略表わすことができた。

Fan nozzle によるスプレーの粒径分布の分散について (松本史朗・池田三樹夫・高島洋一, 化学工学, 34, 768~772 (1970)) Fan nozzle による微粒化実験から, 液膜の分裂距離と波長の分布を測定し, それらが生成される液滴の粒径分布に及ぼす影響を与えるかを, 二つの微粒化モデルと対比して考察した結果, 粒径分布の分散は液膜の分裂距離, 波長の分布によるのではなく, むしろ液膜の分裂後の微粒化過程にあると考えられる。なお, 液膜の分裂距離の分布は正規分布, 波長の分布は対数正規分布を示すことがわかった。

透過を伴う粒子層の限界掃流条件 (白戸紋平・大佐々邦久・高奥芳伸, 化学工学, 34, 773~779 (1970)) 流通式戸過濃縮操作に関する基礎的研究を目的として, 粒子充填層における透過を伴う限界掃流条件を考察した。粒子の移動に関する限界掃流式は, 粒子径および密度, 液特性ならびに粒子相互間の効果を表わす遮蔽係数の影響を考慮して, 粒子の力学的平衡関係より導かれた。

異なる三種の粒子層について得られた実測値は, 計算値とかなり良い一致を示し, 粒子特性既知の場合与えられた透過流速下での粒子の限界掃流流速が計算できる。

高粘性液の搅拌槽における循環時間分布 ——らせん帯翼, 錨型翼, らせん軸翼について—— (弓削 耕・大島栄次, 化学工学, 34, 779~785 (1970)) 搅拌槽内の対流混合は搅拌翼の作用により生ずる循環流によって行なわれ, これは槽内の検査面を基準として測定された循環時間分布で表わすことができる。この観点から, 高粘性液をらせん帯翼, 錨型翼, らせん軸翼で搅拌したときの循環時間分布を追跡粒子法で測定した。その分布を槽内の流動状態と対応させ2つの関数型で近似し, 翼, 粘度, 回転数などの因子との関係を検討し, とくに翼, 粘度との特徴的な関係を明らかにした。

<寄書>

Wilson, Heil, NRTL 式中のパラメーターについて (長田 勇・太田建彦, 化学工学, 34, 785~787 (1970)) Wilson, Heil, NRTL 式中のエネルギーパラメーター間の相互関係について, 三成分系を構成する各二成分系に着目して一考察を行った。その結果それらの推算式は半経験的な式として扱った方が適当であることを確めた。また NRTL 式中のパラメーター α_{12} の温度依存性と α_{12} の値が気相組成 y と蒸気圧 P に及ぼす影響を検討した。

Circulation Time Distribution of Viscous Liquid in a Mixing Vessel —Helical ribbon type, anchor type and helical screw impellers— K. Yuge and E. O'Shima (University of Tokyo)

Kagaku Kōgaku, **34**, 779~785 (1970)

It is considered that the convective flow mixing in a vessel is achieved by circulation flow, which is caused by the impeller rotation. This convective flow mixing can be characterized by circulation time distribution which is measured on the basis of a measuring plane in a vessel.

From this point of view, the circulation time distribution of viscous liquid was measured with the use of a small tracer particle. Three types of impellers, helical ribbon type impeller, anchor type impeller and helical screw type impeller with a draught tube were used in the experiments. It was found that the circulation time distribution function can be represented by the sum of two mathematical functions, i.e. trigonometrical and exponential functions, according to the flow patterns in a vessel. The shape of the distribution function depends on the shape of impeller, viscosity of liquid and speed of revolution.

<Short Communication>

A Note on the Parameters in the Wilson, Heil, and NRTL Equations. Isamu Nagata and Tatsuhiko Ohta (Kanazawa University)

Kagaku Kōgaku, **34**, 785~787 (1970)

In the Wilson, Heil, and NRTL equations, the mutual relationship among three set of energy parameters obtained from binary systems which compose a ternary system is discussed.

Numerical results are presented concerning the effect of the temperature on the nonrandomness constant α_{12} .

Mass Transfer in the Double-tube Bubble Column. A. Kikuchi, T. Tadaki and S. Maeda (Tohoku University)

Kagaku Kōgaku, **34**, 762~767 (1970)

The double-tube bubble column is one of the gas-liquid contacting apparatus consisting of two concentric vertical tubes. The absorbing liquid in the inner tube flows up concurrently with bubbles, and circulates down through the annular section between the inner and the outer tubes.

The apparatus was tested for chlorination of benzene catalyzed by ferric chloride, under the condition of varying gas concentration, catalyst concentration and others.

Theoretical equations on solute concentration and mass transfer rate were derived, by assuming that chemical absorption by liquid containing the solute takes place during the time when liquid contacts with the bubble, and the solute simply reacts with the liquid except that duration of the time.

Experimental values on chlorine concentration in benzene fairly coincide with theoretical ones.

On the Variance of Sprayed Drop Size Distribution by a Fan Nozzle. S. Matsumoto, M. Ikeda and Y. Takashima (Research Laboratory of Nuclear Reactor, Tokyo Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 768~772 (1970)

The length of liquid sheet from a fan nozzle and its fluctuation were observed by taking numerous strobo photographs. The distribution of sheet length was Gaussian one, and its variance was very small as compared with the variance of drop size distribution. Therefore, we concluded that the broad distribution of drop size should not be due to the fluctuation of liquid sheet length from the fan nozzle.

Critical Tractive Condition of Particulate Beds under Permeation. Mompei Shirato, Kuniyoshi Osasa, Yoshinobu Takaoku (Nagoya University)

Kagaku Kōgaku, **34**, 773~779 (1970)

In order to afford a basic mathematical tool for the so-called filter-thickening operation, the critical tractive condition for particulate beds under permeation is studied.

On the basis of kinetics for a particle in the uppermost layer of beds, the critical tractive equation is derived in terms of the particle diameter d_p , its density ρ_p , the liquid characteristics and the exposure factor ϕ which is the ratio of the projected area of the exposed surface to main flow to that of the particle.

Experiments were executed by using three kinds of materials forming beds. Reasonable coincidence between the theory and experiments are obtained.

Evaluation of the Wilson Parameters by Q Function. K. Miyahara, K. Kitamura and H. Sadotomo (Mitsui Toatsu Chemical Inc.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 739~744 (1970)

The authors have proposed a method to evaluate the parameters in the Wilson equation from Q function, and have prepared charts necessary for the method. Using these charts, precise parameters can be determined without difficulty.

Applying the proposed procedure to benzene-ethanol (positive deviation) and acetone-chloroform (negative deviation) binary systems, we have determined the parameters which are sufficiently close to those obtained by more rigorous methods

Liquid Hold-up on a Perforated Plate without Downcomer. Teruo Takahashi, Sho Sudo (Okayama Univ.) and Mitsuo Tanaka (Okayama College of Sci.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 744~750 (1970)

In order to clear the flow mechanism of the foaming layer on a tray without downcomer, the liquid hold-up on a perforated plate were considered theoretically and experimentally. From the correlation between tray shapes, gas and liquid rates, physical properties of both fluid and pressure drop of gas through the foaming layer, a theoretical equation for the liquid hold-up on a perforated plate was derived. And also, some coefficients in this equation were determined by the experiment of water-air system

Boiling Heat Transfer Coefficients in Binary Liquid Mixtures. Hiroo Takeda, Toyohiko Hayakawa and Shigefumi Fujita (Tokyo Inst. of Tech.)

Kagaku Kōgaku, **34**, 751~755 (1970)

Boiling heat transfer coefficients on a horizontal copper plate and a platinum wire were measured experimentally for five pure liquids and ten liquid mixtures. These liquids were water, methanol, ethanol, acetone, methylethylketone and these binary water solutions (3,10,50 mol % MeOH-H₂O; 3,10,50 mol % EtOH-H₂O; 3,50 mol % Acetone-H₂O; 3,50 mol % MEK-H₂O).

All these experimental data were correlated by an equation derived from dimensional analysis. It was found that this equation was in good agreement with the other data of pure liquids and binary liquid mixtures on several heating surfaces (Cu-plate, Cr-plate, Brass pipe, Pt-wire).

The Effect of the Diameter Distribution of Dispersed Droplets in a Continuous Countercurrent Extraction Column. Wataru Eguchi, Saburo Shiota and Motoaki Mori (Kyoto University)

Kagaku Kōgaku, **34**, 755~762 (1970)

For countercurrent flow and solute transfer between a continuous phase and drop population of size distribution, the mathematical model was proposed and computation was performed based on the informations in toluene-water system.

The distributions of mass transfer coefficient, interfacial area per unit volume and contacting time of droplet result from the size distribution, but contacting time distribution is a potent influence in the same degree as the interfacial area.

If the dimensionless variance of size distribution is less than about 0.03, a drop population can be treated as one of uniform size.