液液静置平界面を通しての物質移動 ——水-ベンゼン系における *n*-ブタノールの抽出実験——

高橋 信次・阿部 悟
宝沢 光紀*・只木 楨力

東北大学工学部 化学工学科

緒 言

ガス吸収、放散または液液抽出などの操作の際、しばしば界面攪乱あるいは自然対流が生じ、そのためそれが生じない場合よりも物質移動速度が数倍大きくなるということが知られている^{1-4,10)}。しかし常にこれらの現象が起こるとは限らず、系の物性値、装置の形状など種々の要因が関与するものと思われる。

静置液液平界面を通しての物質移動に伴う自然対流の発生条件は、従来、線型安定理論に基づいて求められている^{6,9,12-14,17)}が、これによつては流れが発生した後の状態および物質移動速度に及ぼす流れの影響を知ることができない。そこで著者らはナヴィヤーストークスの式における慣性項をも考慮した2次元の数値解析を行い、流れが発生した後の流動状態および物質移動速度の時間的変化を理論的に考察した¹⁵⁾。本研究は、水-ベンゼン系における *n*-ブタノールの抽出実験結果と数値解を比較したものである。

1. 2次元モデルによる数値解析法

いま Fig. 1 のように固体容器内に静置されている2液相が、 $t=0$ で接触して溶質の移動が起こり、それによつて流れが生じたとする。溶質の濃度が小さく、粘度 μ および拡散係数 D が一定であることを仮定すると、系の状態を表す基礎式および境界条件は次式で示される。

$$\frac{\partial u_k}{\partial x} + \frac{\partial w_k}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

$$\rho_k \left(\frac{\partial u_k}{\partial t} + u_k \frac{\partial u_k}{\partial x} + w_k \frac{\partial u_k}{\partial z} \right) + \frac{\partial p_k}{\partial x} = \mu_k \nabla^2 u_k \quad (2)$$

$$\rho_k \left(\frac{\partial w_k}{\partial t} + u_k \frac{\partial w_k}{\partial x} + w_k \frac{\partial w_k}{\partial z} \right) + \frac{\partial p_k}{\partial z} = \mu_k \nabla^2 w_k - \rho_k g \quad (3)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} + u_k \frac{\partial c_k}{\partial x} + w_k \frac{\partial c_k}{\partial z} = D_k \nabla^2 c_k \quad (4)$$

ここで $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial z^2$, $k=1, 2$ はそれぞれ上相および下相を示す。

$t=0$ で

$$c_1 = c_{10} \quad (z > 0), \quad c_2 = c_{20} \quad (z < 0) \quad (5)$$

$x=0$ および $x=x_0$ で

$$u_1 = w_1 = 0, \quad \frac{\partial c_1}{\partial x} = 0 \quad (z > 0) \quad (6)$$

$$u_2 = w_2 = 0, \quad \frac{\partial c_2}{\partial x} = 0 \quad (z < 0) \quad (7)$$

$z=z_0$ で

$$u_1 = w_1 = 0, \quad \frac{\partial c_1}{\partial z} = 0 \quad (8)$$

$z=-z_0$ で

$$u_2 = w_2 = 0, \quad \frac{\partial c_2}{\partial z} = 0 \quad (9)$$

$z=0$ で

$$u_1 = u_2, \quad w_1 = w_2 = 0, \quad c_1 = mc_2 \quad (10)$$

$$D_1(\partial c_1/\partial z) = D_2(\partial c_2/\partial z) \quad (11)$$

$$\mu_2(\partial u_2/\partial z) - \mu_1(\partial u_1/\partial z) = \partial \sigma/\partial x \quad (12)$$

さらに密度 ρ が次式

$$\rho = \rho_0 + (c - c_0) \cdot (\partial \rho / \partial c)_{c=c_0} \quad (13)$$

のように変化すること、ならびに濃度による密度の変化は重力項にのみ影響し、慣性項に対する影響は無視しうることを仮定する。いま、 $X=x/z_0$, $Z=z/z_0$, $U_k=u_k z_0 \rho_{10}/\mu_1$, $W_k=w_k z_0 \rho_{10}/\mu_1$, $T=t \mu_1/\rho_{10} z_0$, $Y_1=(c_1 - mc_{20})/(c_{10} - mc_{20})$, $Y_2=m(c_2 - c_{20})/(c_{10} - mc_{20})$ において Eqs. (1)~(12) を無次元化し、さらに $U_k = \partial \varphi_k / \partial Z$, $W_k = -\partial \varphi_k / \partial X$, $\zeta_k = -\partial U_k / \partial Z + \partial W_k / \partial X$ において、流線関数 φ_k , 渦度 ζ_k を導入して整理すると以下の諸式を得る。

$$\frac{\partial \zeta_k}{\partial T} + U_k \frac{\partial \zeta_k}{\partial X} + W_k \frac{\partial \zeta_k}{\partial Z} = P_{k+4} \nabla^2 \zeta_k - P_{k+6} \frac{\partial Y_k}{\partial X} \quad (14)$$

$$\frac{\partial Y_k}{\partial T} + U_k \frac{\partial Y_k}{\partial X} + W_k \frac{\partial Y_k}{\partial Z} = P_{k+8} \nabla^2 Y_k \quad (15)$$

$T=0$ で

$$Y_1 = 1 \quad (Z > 0), \quad Y_2 = 0 \quad (Z < 0) \quad (16)$$

Fig. 1 Schematic illustration of the model

* 東北大学 非水溶液化学研究所

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus

Fig. 3 Detail of the extraction cell

$X=0$, $X=P_4$ で

$$\varphi_1 = \partial\varphi_1/\partial X = \partial Y_1/\partial X = 0 \quad (Z>0) \quad (17)$$

$$\varphi_2 = \partial\varphi_2/\partial X = \partial Y_2/\partial X = 0 \quad (Z<0) \quad (18)$$

$Z=1$ で

$$\varphi_1 = \partial\varphi_1/\partial Z = \partial Y_1/\partial Z = 0 \quad (19)$$

$Z=-1$ で

$$\varphi_2 = \partial\varphi_2/\partial Z = \partial Y_2/\partial Z = 0 \quad (20)$$

$Z=0$ で

$$\varphi_1 = \varphi_2, \quad \partial\varphi_1/\partial Z = \partial\varphi_2/\partial Z \quad (21)$$

$$Y_1 = Y_2, \quad \partial Y_1/\partial Z = \partial Y_2/\partial Z \quad (22)$$

$$P_1(\partial^2\varphi_2/\partial Z^2) = \partial^2\varphi_1/\partial Z^2 + P_3(\partial Y_1/\partial X) \quad (23)$$

ここで $\nabla^2 = \partial^2/\partial X^2 + \partial^2/\partial Z^2$, $P_1 = \mu_2/\mu_1$, $P_2 = D_2/mD_1$, $P_3 = (\partial\sigma/\partial c_1) \cdot (c_{10} - mc_{20})z_0\rho_{10}/\mu_1^2$, $P_4 = x_0/z_0$, $P_5 = 1$, $P_6 = \mu_2\rho_{10}/\mu_1\rho_{20}$, $P_7 = gz_0^3\rho_{10}(\partial\rho_1/\partial c_1) \cdot (c_{10} - mc_{20})/\mu_1^2$, $P_8 = gz_0^3\rho_{10}^2(\partial\rho_2/\partial c_2)(c_{10} - mc_{20})/m\rho_{20}\mu_1^2$, $P_9 = \rho_{10}D_1/\mu_1$, $P_{10} = \rho_{10}D_2/\mu_{10}$

Eqs. (14)~(23)を比較的安定な“upwind 法”¹¹⁾を用いて差分化し、 $\Delta X=0.05$, $\Delta Z=0.1$ として数値計算を行った。ただし、 $T=10^{-4}$ までは浸透説⁵⁾に従って溶質が移動し、 $T=10^{-4}$ の時点で $X=0.2$ および 0.25 における界面濃度に、それぞれ 0.01% の増加および減少が起こると仮定した。

2. 実験装置および方法

実験装置の概要を Fig. 2 に示した。液液接触装置 (Fig. 2 ⑤~⑧) の詳細を Fig. 3 に示した。セル ⑤~

⑧は、それぞれ、内径 10 mm、深さ 20 mm のしんちゅう管で、一方の端はガラスの毛細管に接続されており、他端は厚さ 10 mm のしんちゅう板に固定されている。2 枚のしんちゅう板は、その接触面 AA'、および BB' が容易にしゅう動できるように研磨してあり、かつ、位置を定めるためのピンホールおよびガイド用の枠が取り付けられている。

実験に先き立ち、Fig. 2 の①~⑫の容器を充分洗浄し、一晚流れる水道水に浸した後 Fig. 2 のように組み立てる。次に水およびベンゼンを、それぞれオーバーフロータンク①、②より、液液接触装置下部に設けたオーバーフロータンク③、④に導きしばらくオーバーフローさせる。しかる後、セル⑤、⑥の下側の毛細管をオーバーフロータンク③、④に差し込み、ガラスコックの開閉およびゴム球⑪、⑫の操作により接触装置⑤~⑧および上部のオーバーフロータンク⑨、⑩に、それぞれ液を吸い上げる。この操作を数回繰り返す、接触装置のセルに水およびベンゼンを満たす。この時、いずれか一方の相には所定濃度の n -ブタノールを含ませておく。その後時刻 $t=0$ でセル⑦、⑧をしゅう動させてセル⑤とセル⑧の液面を接触させ、溶質の移動を行わせる。一定時間後再びしゅう動して⑤と⑧を分離する。セル内の液を注射筒で取り出し、ガスクロマトグラフ法により各相における n -ブタノールの平均濃度を求め、その移動量を算出した。

実験操作の際、手の皮膚から界面汚染物質が混入することを避けるためにゴム手袋およびピンセットを使用した。①~④、⑨、⑩のオーバーフロータンクの使用も、界面汚染物質がオーバーフローしやすいことを利用して、その除去を図ったものである。実際に使用した水は使用直前に蒸留、精製したもの、ベンゼンは市販特級品を 1 回蒸留、精製したものである。

実験温度は $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ で、 n -ブタノールの濃度が 0.54 , 0.25 , および 0.125 mol/l の水相から n -ブタノールを含めぬベンゼン相への物質移動実験、ならびに n -ブタノールの濃度が 0.54 mol/l のベンゼン相から n -ブタノールを含めぬ水相への移動実験を行った。

移動相として水-ベンゼン系を選んだのは、それらの相互溶解度が非常に小さく、したがって相互移動を考慮する必要がないからであり、移動物質として n -ブタノールを選んだのは、水-ベンゼン系に対する分配係数が 1 に近く、両相にはほぼ同程度の物質移動抵抗が見込まれるからである。

実験によって得られた n -ブタノールの移動量は水相 (下相) における無次元平均濃度 $\bar{Y}_2 = m(\bar{c}_2 - c_{20})/(c_{10} - mc_{20})$ で表し、Fig. 4 に示した。

Table 1 Physical properties of the *n*-butanol-water-benzene system

Case	Phase	c_0 [mol/l]	μ_0 [c. p.]	ρ_0 [g/cm ³]	$\partial\rho/\partial c$ [g/mol]	$\partial\sigma/\partial c_1^*$ [dyne·cm ² /mol]
I	Benzene phase	0	0.602	0.874	-7.0	-3.4×10^4
	Water phase	0.54	1.05	0.991	-11.0	
II	Benzene phase	0	0.602	0.874	-7.0	-6.6×10^4
	Water phase	0.25	0.97	0.994	-11.0	
III	Benzene phase	0	0.602	0.874	-7.0	-8.3×10^4
	Water phase	0.125	0.93	0.996	-11.0	
IV	Benzene phase	0.54	0.602	0.870	-7.0	-4.1×10^4
	Water phase	0	0.89	0.997	-11.0	

* The values in the case that the interfacial concentrations in benzene phase are in equilibrium with those in water phase, i.e., 0.243, 0.113, 0.056 and 0.219 mol/l, respectively. These equilibrium concentrations are obtained from the expression for $Y_{1,p}$, see the foot note.

3. *n*-ブタノール-水-ベンゼン系の諸物性値

3.1 分配係数 m

この系の液液分配平衡データ¹⁶⁾は*n*-ブタノールの濃度の小さい場合のデータが少ないため、分配平衡実験を行い、データを補充した。分配係数 m は濃度の関数になっており一定ではない。しかし本実験ではベンゼン相の界面濃度が 0.06~0.24 mol/l の範囲*にあるので、平衡関係を直線とみなし、 $c_1=mc_2$, $m=1.11$ とした。

3.2 拡散係数 D

水中およびベンゼン中の拡散係数はいずれも実測されており、濃度の小さいところではそれぞれ 0.96×10^{-5} ⁷⁾ および 1.68×10^{-5} ⁸⁾ である。

3.3 密度 ρ , 粘度 μ および界面張力 σ

n-ブタノール水溶液およびベンゼン溶液の密度、水溶液の粘度、およびベンゼン溶液と水の間の界面張力は実測によって求めた。いずれも濃度とともに変化するが、数値計算においては密度および粘度を濃度の関数とはせず、両相の初濃度 c_{10} , c_{20} における値を使用した。Table 1 に実際に使用した数値を示した。

4. 結果と考察

4.1 移動量について

実験結果と数値計算結果の比較を Fig. 4 に示した。■印はベンゼン相から水相に移動させた場合の実測点であって、浸透説**により計算した値とほとんど同じであることがわかる。一方、○, ●, □は水相からベンゼン相に移動させた場合の実測点であって、浸透説による移動量よりはるかに大きいことがわかる。実線 a, b, c

* 液深さが無限大の場合の浸透説による上相の無次元濃度 $Y_{1,p}$ は $Y_{1,p} = (c_1 - mc_{20}) / (c_{10} - mc_{20}) = 1 - \{ \sqrt{D_2/D_1} / (m + \sqrt{D_2/D_1}) \} \operatorname{erfc}(x/2\sqrt{D_1 t})$ で表され、 $c_{10}=0$, c_{20} がそれぞれ、0.125, 0.25, 0.54 のとき界面 ($x=0$) における c_1 は、それぞれ 0.056, 0.113, 0.243 である。

** 液深さが無限大の場合の浸透説による下相無次元平均濃度 $Y_{2,p}$ は $Y_{2,p} = m(c_2 - c_{20}) / (c_{10} - mc_{20}) = (2\sqrt{D_1 t} / z_0 \sqrt{\pi}) \cdot (m\sqrt{D_2/D_1}) / (m + \sqrt{D_2/D_1})$ で表される。

*** 3次元でシミュレートすることは現在の計算機の容量を越える問題であり、断念せざるをえなかった。

Fig. 4 Comparison of the experimental results with those calculated

が数値計算の結果であって、数値的には実測値とかなり差があるが、定性的には実測値の傾向とほぼ一致する。このように数値的に差があるのは、実際は3次元であるものを2次元モデルで近似したこと、および計算の際の刻み幅が粗いことに主な原因があると思われる***。

4.2 流れ関数および濃度分布

水相からベンゼン相に移動させた場合の流れ関数の時間的变化を Fig. 5 に示した。初濃度が大きいほど流れが強いこと、流れの強さが時間とともに強弱の変動を繰り返すことがわかる。 $|\varphi_{2,\max}|$ が $|\varphi_{1,\max}|$ より大きいのは下相(水相)における $\partial\rho/\partial c$ の絶対値が上相(ベンゼン相)のそれよりも大きいためであると考えられる。

Figs. 6, 7 に流線分布および濃度分布を示した。Fig. 6 は水相からベンゼン相に移動させた場合で、移動初期に強い流れが発生し、それが弱まったり強まったりするのが認められる。また、流れの発生に対応して濃度分布の変化も著しく、比較的短時間で濃度変化が全領域に及んでいることがわかる。Fig. 7 はベンゼン相から水相に移動させた場合で、流れの発生は界面近傍でだけ起こり、したがって濃度の変化も非常に小さいことがわかる。

このような流れが発生すること、および流れの状態が時間的に変化することは、光学セルを用いた肉眼観察によっても確かめることができた。

Fig. 5 Variation of the stream functions with time in case that *n*-butanol transfers from water to benzene phase

Fig. 6 Streamlines and concentration profiles in case that *n*-butanol transfers from water to benzene phase

Fig. 7 Streamlines and concentration profiles in case that *n*-butanol transfers from benzene to water phase

結 言

n-ブタノールをベンゼン相から水相に移動させた場合、密度的にみて両相とも安定であるが界面張力勾配すなわちマランゴニ効果によって流れが生ずる。しかし、それは界面のごく近傍にのみとどまり、物質移動速度の増加もあまり顕著でない。一方、水相からベンゼン相に移動させた場合は、密度的にみて両相とも不安定であり、レイリー効果による強くかつ大きな対流が生じ、そのため移動速度も著しく増加する。従来マランゴニ効果によって生ずる界面攪乱現象が物質移動速度を大きく増加させると言われていたが、この場合はむしろレイリー効果の寄与の方がはるかに大きいものと思われる。

Nomenclature

c	= concentration of solute	[mol/l]
D	= diffusion coefficient	[cm ² /sec]

m	= distribution coefficient	[—]	z	= phase 2
g	= gravitational acceleration	[cm/sec ²]	k	= phase k ($k=1, 2$)
p	= pressure	[g/cm·sec ²]	ν	= values calculated by penetration theory
T	= dimensionless time ($t\mu_1/\rho_{10}z_0^2$)	[—]		
t	= contact time	[sec]		
U	= dimensionless velocity component ($uz_0\rho_1/\mu_1$)	[—]		
u	= x -component of fluid velocity	[cm/sec]		
W	= dimensionless velocity component ($wz_0\rho_{10}/\mu_1$)	[—]		
w	= z -component of fluid velocity	[cm/sec]		
X	= dimensionless co-ordinate (x/z_0)	[—]		
x	= rectangular co-ordinate	[cm]		
x_0	= surface width	[cm]		
Y_1	= dimensionless concentration in upper phase, ($(c_1-mc_{20})/(c_{10}-mc_{20})$)	[—]		
Y_2	= dimensionless concentration in lower phase, ($m(c_2-C_{20})/(c_{10}-mc_{20})$)	[—]		
$\bar{Y}_1$	= averaged dimensionless concentration in upper phase	[—]		
$\bar{Y}_2$	= averaged dimensionless concentration in lower phase	[—]		
Z	= dimensionless co-ordinate (z/z_0)	[—]		
z	= rectangular co-ordinate	[cm]		
z_0	= depth of each phase	[cm]		
ζ	= vorticity	[—]		
μ	= viscosity	[g/cm·sec]		
ρ	= density	[g/cm ³]		
ϕ	= stream function	[—]		
σ	= surface tension	[dyne/cm]		
<Subscripts>				
⁰	= initial condition			
¹	= phase 1			

Literature cited

- 1) Berg, J. C. and C. R. Morig: *Chem. Eng. Sci.*, **24**, 937 (1969)
- 2) Berg, J. C. and G. Hasselberger: *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 48 (1971)
- 3) Gross, B. and A. N. Hixon: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **8**, 288 (1969)
- 4) Gross, B. and A. N. Hixon: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **8**, 296 (1969)
- 5) Higbie, R.: *Trans. Am. Inst. Chem. Engrs.*, **31**, 365 (1935)
- 6) Imaishi, N. and K. Fujinawa: *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 81 (1974)
- 7) Kagaku Kogaku Kyokai, ed.: "Kagaku Kogaku Benran", Revised 3rd Ed., Maruzen, p. 62 (1968)
- 8) Lyons, P. A. and C. L. Sandquist: *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 3896 (1953)
- 9) Mahler, E. G. and R. S. Schechter: *Chem. Eng. Sci.*, **25**, 955 (1970)
- 10) Ruckenstein, E.: *Canadian J. Chem. Eng.*, **49**, 62 (1971)
- 11) Runchall, A. K., D. B. Spalding and M. Wolfstein: *Physics of Fluid Supplement*, **2**, 21 (1969)
- 12) Sternling, C. V. and L. F. Scriven: *AIChE J.*, **5**, 514 (1959)
- 13) Susana, E., P. de Ortiz and H. Sawistowski: *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 2051 (1973)
- 14) Susana, E., P. de Ortiz and H. Sawistowski: *Chem. Eng. Sci.*, **28**, 2063 (1973)
- 15) Takahashi, S., S. Abe, M. Hozawa and T. Tadaki: Submitted to *Chem. Eng. Sci.*
- 16) Washburn, E. R. and C. V. Strandkov: *J. Phys. Chem.*, **48**, 241 (1944)
- 17) Yatsuhashi, Y., T. Tadaki and S. Maeda: Preprints in the Meeting of The Soc. of Chem. Engrs., Japan, Akita, p. 27 (1971)

(1974年12月5日受理; 化学工学協会秋田大会(秋田, 1974年8月)にて発表)

Mass Transfer Across a Liquid-Liquid Plane Surface in an Unstirred System

—Extraction of *n*-Butanol in the Water-Benzene System—

Shinji Takahashi, Satoru Abe, Mitsunori Hozawa* and Teiriki Tadaki

Dept. of Chem. Eng., Tohoku Univ., Sendai

Extraction of *n*-butanol in the water-benzene system was carried out at 25°C across a liquid-liquid plane surface. Also, Navier-Stokes' equation was numerically solved for this system by using the two-dimensional model.

The experimental results have shown that the transfer rate from benzene to water phase is nearly the same as that calculated by the penetration theory; however, the transfer rate from water to benzene phase is considerably greater than the theory. The calculated results can explain qualitatively the experimental results.

Therefore, it seems that the effect of Rayleigh instability is considerably greater than that of Marangoni instability in the present system, although it has been generally considered that the interfacial disturbances due to Marangoni instability give rise to the increase of mass transfer rate.

* Chem. Res. Inst. of Non-Aqueous Solutions, Tohoku Univ., Sendai