総 説

超音波の化学工業における応用

福 島 健 重

日本石油株式会社中央技術研究所 (川崎市夜光町)

Applications of Ultrasonic in Chemical Industries

Takeshige FUKUSHIMA

Nippon Oil Co., Cent. Tech. Res. Lab., (Yakō, Kawasaki)

1 ま え が き

超音波 (ultrasonic) とは人間の可聴音以上の振動数を有する音波 (大体 16 kc/sec 以上) を総称するが、特に 10^9 c/sec 以上を別にして超々音波 (hypersonic) ということもある。しかし人間が聞くことを目的としないで、音波を利用する場合は、可聴音であるか否かは関係が無い。そこでこのような利用を研究する分野を全部含めて超音波と呼ぶことがあり、それを *sonics* と定義する人もある。この場合は集塵装置で使われるような数 kc の可聴音も含まれ、さらに低い振動数の弾性波が利用されることもあるので、明確な線を画することはむずかしい。

そこで本稿では大体 10 kc/sec 以上の振動数の音波に限ることとするが、この分野の実用データはあまり公表されないで、これまで発表された解説、報文、特許に基づいて、応用の可能性を主眼として取り上げる。

超音波の応用としては、1912 年にタイタニック号が氷山と衝突して沈没した事件に刺戟され、氷山の探知法として採用してはどうかという着想を発表した人が最初のようなのであるが、第二次大戦中に潜水艦対策として急激な進歩が見られ、それを契機として海洋学における研究手段として採用され、現在では航海の安全のためと、魚群の探知のため、多数の船舶で実用装置として設置されている。また金属装置の探傷とか厚み測定のため、機械工業の製造管理や、化学工場の安全管理にも実用化されているが、化学工業のプロセスに直接使われるものでないので、本稿では除外する。しかし工業一般にどのような応用があるかということを概観しておくことも意義があると思われるので、表-1 (超音波工業株式会社提供) に概要を示した。

超音波の工業的応用は、大きく分けると (1) エネルギー源とする場合と、(2) 計測手段とする場合とに大別されるが、Thompson¹⁾ はこれをつぎのように分類している。

I. 分析および計測

II. 工学測定—金属探傷、海洋測定、厚み測定、水中通信、魚群探知、超音波集塵など。

III. 単位操作—固体の分散、液体の分散 (乳化)、蒸留、抽出、結晶促進、凝集など。

IV. 単位反応—酸化、重合、解重合、反応促進

これらの応用の基礎となるのは超音波独特の性質 (たとえば指向性とか、キャビテーションなど) である。計測手段以外の応用では、その作用機構についてまだ十分解明されていない点が多く、従来の方法でも容易に達成される加熱とか混合と同等の作用だけでなく、超音波でなければ得られない効果が確認されることが、応用技術発展の第一条件となる。その意味でプロセスに対する応用に関しては、Uhl²⁾ が 10 年前に石油工業への応用を論じて「応用の可能性は多いが、まだ研究の段階で未知数である」と述べた当時と、あまり変わっていないといっても過言ではないであろう。したがってこの分野の研究を一層推進するとともに、工業的規模で超音波を利用する場合のコストに関連して、超音波の発生、集中、伝達、制御などの技術がさらに開発されなければならない。

これらの諸点については、下記の成書に詳しいので参照されたい。

- (R-1) 能本乙彦「超音波」(物理学集書)
- (R-2) 能本乙彦「分子音響学」
- (R-3) 佐多直康「音化学と音膠質学」(化学集書)
- (R-4) 佐多直康「超音波の応用」(化学実験学 I-4)
- (R-5) 雄山平三郎「超音波」(物理実験学 IV)
- (R-6) L. Bergmann "Der Ultraschall" (5 Aufl.) S. Hirzel Verlag (1949)
- (R-7) P. Vigoureux "Ultrasonics" Chapman & Hall Ltd. (1952)
- (R-8) T.F. Hueter & R.H. Bolt "Sonic" John Wiley & Sons (1955)
- (R-9) A.E. Crawford "Ultrasonic Engineering" Butterworths Scientific Publ. (1955)

表-1 超音波の工業的応用例

	動的応用									通信的応用 (通信および計測)
	分散・乳化	凝集	脱ボウ・脱気	反応促進	洗 浄	接 合	加 工	そ の 他		
機械工業	圧延油、切削油の分散 二硫化モリブデンの分散 静電塗装		金属の焼入れ 樹脂液の脱ボウ		各種機械部品の洗浄 メッキ前の洗浄 線引ダイスの洗浄 酸洗	金属溶接 同種金属の溶接 異種金属の溶接 電気溶接への応用 ハンダ付け 機械部品のプラスチック包装	超音波破砕加工 宝石、ガラス、ステアタイト Ge, Si, などの加工、超音波放電加工、振動切削加工、旋削、穴アケ、研マなど	疲労試験 エロージョン試験	金属探傷、厚み計、減衰測定装置	
電気工業	ケイ光物質 磁性体材料、カーボンなど 電子材料の分散		トランスオイルの脱ボウ	各種コイルのワニスの含浸	各種電気部品の洗浄 メッキ前の洗浄 半導体の水洗 電球フィラメントの洗浄 酸洗	金属溶接点、真空管電極、コンデンサなどの溶接、半導体への細線溶接 ハンダ付け、ロウ付け、電気用プラスチック材料の接合	超音波破砕加工 Ge, Si, ステアタイトなどの異形加工	粉体の乾燥	金属探傷、厚み計、液面計 減衰測定装置 水中通信 警報装置 風速計 遅延線 ロ波器	
化学工業一般	液-液、固-液、気-液系の均一分散	反応生成物の分離 工場用水、廃水の処理、集塵	溶存ガスの脱ボウ 脱気消泡	各種化学反応、触媒反応の促進、抽出、含浸の促進、重合、解重合	ろ布、ろ過管の洗浄、熱交換器、送液管などのスケール除去、顔料、ポリマーなどの水洗、各種容器の洗浄	金属筒包装および容器の接合 プラスチック包装および容器の接合		粉体、フィルムなどの乾燥	金属探傷、厚み計、流速計、流量計、濃度計、粘度計、液面計、粘弾性測定装置	
繊維工業	染料の分散 チタンの分散 樹脂加工液の分散	工場用水、廃水の処理	ビスコースの脱ボウ	染色 漂白 樹脂加工 タンニンの抽出除去 各種の繊維の化学処理	シミ抜き ノリ抜き 糸口金、感知器、精紡リシグ、紡機スピンデル原毛などの洗浄、ポリマーの水洗	プラスチックフィルム、およびシートとの接合 合成繊維織布および不織布との接合		繊維の機縮加工、繊維、織布、フィルムの乾燥	金属探傷、厚み計、流速計、流量計、濃度計、粘度計、液面計、粘弾性測定装置	
薬化粧品工業	各種乳化液の製造 粉末薬品の分散 香料および顔料の分散	懸濁粒子の分離		葉緑素の抽出 香料の溶解促進	ビン、容器類の洗浄、粉状薬品の洗浄	金属ハク包装および容器の接合 プラスチック包装および容器の接合		塗装被膜強度試験、粉体の乾燥	金属探傷、厚み計、流速計、流量計、濃度計、液面計、粘度計、粘弾性測定装置	
食品工業	ジュース、サイダー、ソフトビネール、チョコレート、オレンジ、ヨーグル、パーベスなどの分散 古米の処理	醤油、ソースの分離	サイダーの打栓検査 ビネールの脱空気処理	油脂類の精製、果皮の除去、果実への糖分の含浸、ウィスキーなどの熟成、脱臭	ビン、容器類の洗浄、デンブンの洗浄	金属包装および容器の接合 プラスチック包装および容器の接合		粉体の乾燥	金属探傷、厚み計、流速計、流量計、濃度計、粘度計、液面計 魚群探知 粘弾性測定装置	
電気工業		懸濁粒子の分離	H ₂ ガスなどの除去	電気メッキ 電気分解	極板の洗浄、メッキ前の部品洗浄	プラスチック包装および容器の接合			金属探傷、厚み計、流速計、流量計、濃度計、液面計	
冶金工業	鋳造	集塵	鋳造、焼き入れ		脱脂洗浄、酸洗、スケール除去	金属溶接			金属探傷、厚み計、流速計、流量計、濃度計、液面計、減衰測定装置	
鉱業	浮選油の分散	選炭、選鉱、浮選集塵			採鉱機械の洗浄			粉体の乾燥	金属探傷、厚み計、流速計、流量計、濃度計、液面計、地質検層	
窯業	セメントの分散、砥石結合剤の分散	集塵		ガラスなどの酸研マ	陶磁器、ガラスなどの洗浄		陶磁器、ガラス、ステアタイトなどの加工	粉体の乾燥	金属探傷、厚み計、流速計、流量計、液面計、粘弾性測定装置	
医学	電子顕微鏡の試料の作成				医療器具、手術用具の洗浄 薬品ビン、試験管などの洗浄		膀胱結石の除去	神経痛、腰痛、関節炎などの治療、ガン、腫瘍の治療、細菌破壊	血流量計 ガン、腫瘍の診断	

2 超音波処理装置

超音波の発生法としては、良く知られているように磁ワイ（歪）式か圧電式が代表的な方法であるが、液体ホイッスルも最近見直されてきており、気体ではサイレン方式が使われる。これらの発生装置は、照射される媒質の性質、周波数、強度、温度、経済性などを考慮して選定されるが、ここでは発生法ではなく、照射法、いいかえれば超音波処理装置に対して試みられた二、三の改良を紹介する。特許は実際の使用例ではないが、それによって超音波処理の場合にどのような問題があるかを知ることができるので参考になると思う。

図-1 は日本特許の二つの例で、昭 34-10329⁹⁾ は音源の振動面上に、共振周波数が使用周波数に一致するようなジメンジョンの金属製容器を乗せ、両者を上下の板バネでしめつけることを特徴とするものである。これによって指向性の少ない 5~20 kc 程度の低い周波数の超音波でも有効に集中でき、容器が音源と分かれているので、処理液の出し入れや殺菌、洗浄などに便利であり、またバネの静圧力がかかるので、音源と容器の接触面がおどらないと主張されている。

図-1 液体の超音波処理装置 (2 例)

昭 35-14358⁹⁾ は容器の底面が振動体を構成している場合に、音波の強度が中央軸に集中し、均等な照射が得られない点を改良したもので、薄いニッケル板などの多孔質側壁を通して数気圧の気体を送入し、処理液中に微小な気泡をつくり、その反射によって超音波エネルギーを均等に分布させることを特徴としている。なお気泡の運動による機械的かきまぜも同時に利用している。この種の装置は、気体と液体の反応を超音波で促進しよう

とする場合などに有効かもしれない。

図-2 は英国の Ultrasonics Ltd. が発売している RAPISONIC と称するホモジナイザーで、いわゆる液体ホイッスル型である⁹⁾。処理液は特殊のポンプによって平たい流れになつて、振動ブレードの両面を圧力下で通過する。流速が一定であればブレードは 20 kc で振動する。メーカーによれば、この装置は処理量が大きく、高粘度の原料でも処理でき、温度上昇はまったくなく、完全密閉が可能であるなどの特徴を持っている。型式としては 3 l/min(1/2 HP) から 90 l/min(5 HP) までであり、図-3 に示すようないろいろの使い方が推奨されている。

図-2 RAPISONIC HOMOGENIZER の概要図

図-3 RAPISONIC HOMOGENIZER の使用法

図-4 は超音波工業株式会社（東京）の超音波 ホモジナイザー（日本特許 27335, 306577, 310920）で、後で述べるような超音波乳化理論に基づいて、振動子に振幅拡大用のホーンを取りつけ、その先端を円板にし、かつ液の流通するスリット幅を設定したことを特徴としている。単位処理量当たりの所要高周波電力は、試料によって大きく変わるが、大体 0.4~15 W/l/hr とのことである⁹⁾。

図-5 は磁ワイ発振子を多段に用い、大きい流速で比較的処理時間の長い解重合などの連続処理を有効に行なわせるため提案されたものである⁹⁾。

以上の諸提案は、いずれも超音波エネルギーをいかに

図-4 超音波ホモジナイザー
(超音波工業株製)

図-6 工業的超音波機器の生産台数

集中して強度を増大する方法も行なわれ⁸⁾、特にチタン酸バリウムでは発振子自身の形態を集中型や円筒型に成型できるので有利であるが、キューリー点の低いことが難点である。また磁ワイ方式の場合は、発振子の発熱をどう処理するかが問題となる。もちろん超音波照射による処理物自体の温度上昇も、これとは別に考えなければならない。なお電磁波を超音波に変換する効率を向上する技術もさらに改良されるであろう。

3 単 位 操 作

3.1 超音波洗浄

超音波が利用される単位操作のうちで、現在最も実用化されているのは分散で、そのうちでも洗浄が一番大きい部門を占めている。最近のニュース⁹⁾によれば、一般に超音波洗浄では20~30 kcが使われ、機械的方法に比べて洗浄速度は2倍、洗浄効率は30倍であると報告されており、その実用化の状況は、米国と英国がほぼ同程度、ソ連はやや遅れ、欧州では西独が最も進んでいると

図-5 多段磁ワイ発振の連続処理装置

有効に利用するかという点に考慮が払われており、このほか高い周波数の超音波では指向性の良い性質を利用して一点に

のことである。

日本における状況については、大阪府立工業奨励館の松田の調査¹⁰⁾によると、図-6に見るように昭和34年の工業的超音波装置のうち75%が洗浄用装置になっている。このような状況はおそらく日本における精密機械工業の発展と併行しているものと思われる。

超音波による洗浄作用について高橋ら¹¹⁾は『その原理を実験的に確かめることは困難で、決定的な証拠は無いが、キャピテーションの機械的力により、付着した汚物が破壊ないし吸引されて離脱すること、振動により洗浄剤と汚物との結合を促進するためと考えられる』と述べている。超音波洗浄では大体下表のような条件が標準とされているようである。

小ネジ, セルフタイマー, マイクロスイッチ	500 kc	1 kW	コンソール型
カメラボディ, レンズ, 小型電流計	28 kc	2 kW	バケット型
自動車用部品, 小型ベアリング	28 kc	20 kW	フラット・コンベア型

図-7 は時計部品用超音波自動洗浄装置の1例¹²⁾で、洗浄剤にトリクレンを用い、第1工程で温浴、第2、第3工程で超音波洗浄、第4工程で蒸気浴、第5工程で乾燥となっており、自動的に回転浸セキする方式である。このほか各種のコンベア式連続装置も実用されている。

図-8 は白燈油中でベアリングを振り洗いたときと、40 kc (チタン酸バリウム, 2 W/cm²) で超音波洗浄したときの、除去物の量を比較したもので、洗浄時間、洗浄効率ともに、後者が非常にすぐれていることを示している。またそのベアリングの組立品を洗浄したときの音響試験は、表-2 に示すように、やはり超音波洗浄の方が良い。

表-2 ベアリング組立品洗浄後の音響試験

洗 浄 法	判 定	手回し試験	モーター試験
振 り 洗 い	良 品	14	25
	不良品	76	5
超 音 波 洗 浄	良 品	24	30
	不良品	6	0

放射性同位元素を用いる実験品具は、測定精度および安全のため、十分良く洗浄する必要があるが、器具の

図-7 超音波自動洗浄装置の1例

図-9 トレーサー実験器具の洗浄試験

あり、今後ますます利用されるようになる。図-9 はその1例を示したものである。

このような超音波洗浄において、洗浄液の性質も重要な因子であって、高橋¹¹⁾によれば

- (1) 被洗浄物と液との界面張力が小さいこと、
- (2) 音響減衰率が小さいこと、
- (3) 付着物の溶解性が良いこと、
- (4) 電気伝導度が小さいこと、
- (5) サビの発生が少ないこと、

などが望ましいとされており、このような要求から有機溶剤が使われているが、この場合に界面活性物質がどんな作用をするかは、あまり触れていない。

3・2 乳 化

超音波による乳化という考えは、かなり前からあったが、定量的研究は多くないようである。渡辺^{8,10)}は半径 a の球形粒子が振動面と液相との境にできる真空層で回転楕円体に変形し、それが衝突して破細分裂するという考えから、乳化係数 (N_0) なる量を導いた。 N_0 が大きいほど破細時の粒子変形量が小さく、したがって乳化分散が容易になるとした。図-10 は励振強度係数と N_0 の関係を、図-11 は周波数と N_0 との関係を計算した結果を示している。これによれば、励振強度を大きくするほど乳化分散効果は増大するが、その増加率は漸減していく

図-8 ベアリングの洗浄試験

さきに掲げた 図-4 の装置は、著者の理論に基づき、超音波の乳化作用が従来考えられていた液中のキャピテーション作用や界面カク乱作用ではなくて、液と振動面との衝突作用であるという見解から、衝突効果を上げるため振動子に振幅拡大用ホーンを付け、液と振動面との衝突を増大するため先端を円板にし、かつ液と円板との

図-10 超音波乳化における励振強度の効果

図-11 超音波乳化における周波数の効果

間に一定のスリット幅を置いている。

著者はこの装置を用い、漁網用樹脂加工液の安定化、固形パラフィンの乳化などを実験し、その有効性を報告しているが、またこれを油脂の連続精製に応用し、図-12 のような工程で実用試験を行なった結果、ケン化反応は 1/100~2/100 sec の短時間で完了し、フーツと精製油との分離が良く、表-3 に示すように損失率を低下さ

図-12 超音波による油脂精製工程

表-3 油脂の連続精製における損失率の比較

材 料	残留脂肪酸 (%)	損 失 率 (%)	
		従 来 法	超音波法
牛 脂	0.04	—	3.83
パーム油	0.04	11.1~13.9	9.64
イワシ油	0.04	5.6	4.40
マッコウ鯨油	0.03	3.2	2.70

せることができたという。

超音波乳化は、適当な条件を選べば、他の乳化法に比べてすぐれた乳化を示すことは確かであって、これをいろいろの単位操作に応用することが考えられる。しかし各種の超音波処理装置の相互の優劣を比較することは、多くの因子が加わるから慎重に行なわなければならない。図-13⁵⁾は落花生油 25% の O/W エマルジョンを同一乳化剤 (Acasia) で超音波発生装置を変えて製造したときの安定度を比較した結果として報告されたもので、Minisonic (前出の 図-2 の実験室用装置) が比較的良好な成績を示しているが、著者自身でこの種の比較を行なったことがないので確言はできない。

乳化の一つの利用法として、Ostroski ら¹³⁾はスチレン

図-14 ポリスチレンの乳化重合における超音波の効果

やブタジエンの乳化重合における超音波の作用を研究し、ポリスチレンの場合 15 kc, 0.03 W/cc で収率が 2 倍になり、ブタジエンでは 0.5 W/cc (加圧 60 psi) で反応速度が 2

図-13

倍になると報告し、その理由として、乳化が良くなることのほかに、抑制物質が酸化除去されること、誘導期間の原因となる遊離酸素が除かれることなどを推定し、正確な役割はまだわからないが、キャビテーションは不可欠であると認めている。図-14 はこの効果が単なる加熱効果でないことを示すため、発振子と同じ形状のアルミ棒を加熱して比較した結果で、A, C, E は試料 600 cc, B, D, F は 1200 cc である。

3.3 固体の分散、凝集

固体の分散は顔料の製造などで重要なプロセスで、超音波が利用されているとのことであるが、データを入手できなかった。図-15¹⁴⁾は二硫化モリブデンをモーターオイル中に分散させたときの安定度を比較したもので、沈降率は上澄層の高さを、溶液の高さで割った値の % である。この種のサスペンションは潤滑剤として最近ふたび興味を持たれているものである。

図-15 超音波による二硫化モリブデンサスペンションの安定化

固体の分散や凝集の場合には、粒子の大きさによって周波数の効果が変わることが知られている。Mathieu ら¹⁴⁾は直径約 1000 Å の硫酸バリウムについて実験した結果、960~1600 kc の間に最適周波数が存在することを報告している。しかし渡辺⁶⁾がデンプンを水洗したのち、650, 1150, 1600 kc の三つの周波数で沈降速度を比較した実験では、周波数の高いほど沈降率が大きいという結果を得ている。この問題は超音波の作用機構の上からばかりでなく、その効果を高める方法や、ふるい分けとも関係し、さらに検討する価値があると思われる。

3.4 抽出

多相抽出の場合に、分散を良くして異相間の接触面積を増大させるため、超音波が利用できることは、前項の分散効果からすぐ考えられるが、そのほか相の境界面における拡散を加速し、物質移動を促進するという説が主

張され、この目的には超音波ばかりでなく可聴周波数よりさらに低い振動も有効であると報告されている¹⁵⁾。

Woodle および Vilbrandt¹⁶⁾ は円筒型チタン酸バリウム発振子を用い、40 kc と 800 kc で併流抽出とスプレー抽出により、メタノール・トルエン溶液(濃度約 15 wt %) からメタノールを水で抽出する実験を行なった。併流抽出 (800 kc) の場合は、図-16 のような結果で、たとえば 20 W のとき照射時間を 5.9 sec から 18 sec に増すと、段効率率は約 3 倍になり、照射時間を 18 sec として照射強度を 20 W から 60 W に増すと、段効率は 1.3 倍であり、キャビテーションが起こる強度に限定すれば経済的には照射時間を長くしたほうが有利と考えている。なおこの実験を肉眼観察し、超音波照射によって両液相内部の液が循環することと、両相の境界に停滞しているメタノール濃厚層がかきまぜ作用によって消失することを認めている。

図-16 併流抽出における超音波照射の効果

スプレー塔の場合は図-17 に示すような結果で、スプレーチップ先端の液滴が超音波によって無数の小滴に分散することが認められ、それが物質移動率を増す主因と考えられる。また滴内部の流れや液相内の循環も影響する場合があると論じている。

図-18 は Thompson および Sutherland¹⁷⁾ が落花生から *n*-ヘキサンで油を抽出したときの実験結果で、周波数は 400 kc、溶剤比は 1:1~1:5、試料は浸水して皮を除き、24 hr 風乾、#16~#20 スクリーンの粒子を 110°C で 3 hr 乾燥したものである。抽出効率率はソックスレー抽出量に対する比で示した。

これによると溶剤比 3:1、400 kc、63.3 VA/cm²、6 min 照射という条件で、抽出率はソックスレー抽出に比べ 2.8 倍を示している。しかしこの場合に対照試験として行なった加熱効果でも、抽出率は 1.9 倍に上がっており、また 675~1242 rpm の速さで 6 min かきまぜたときも大体近い効果が得られているので、この研究だけで

図-17 スプレー塔抽出における超音波の効果

図-18 超音波照射による落花生油抽出率の変化

超音波の効果が著しいと判定することはむずかしい。しかし異相間の物質移動を促進することは、単位操作における一つの大きな課題であるから、さらに詳細な研究が望ましい。

3.5 その他の応用

単位操作における応用について上記以外の分野で行なわれた報告は少なくないが、実用データはあまり見当たらない。たとえば McKittrick の特許¹⁸⁾によると、蒸留塔の還流部に 50 c/sec~50 Mc の超音波を照射すると、精留効率が増加すると主張しているが、実際の効果は不明である。また Coffin および Funt¹⁹⁾ は精留塔で充填物を入れず、飽和蒸気中で圧縮層と膨張層が交互にできるように、塔の中に定常波を形成させれば、そこで平衡が成立し、また揮発性成分の分離が促進されると報告している。装置は 25 kc、200 W の磁ワイ発振子を用い、ベンゼン-四塩化炭素混合物 (モル分率 0.716:0.284) について、図-19 のような結果を得ている。上の線は下の線より 27 mol % 四塩化炭素が多く、これは理論段数にして約 50% の増加に相当すると述べ、機械的分散作用以外にも原因があると考えているが、本質的なことは明らかでない。

そのほかシリカゲルの乾燥に有効であったということ

図-19 精留に対する超音波の効果

も報告され、また殺菌効果を利用することも提案されている。後者の場合は放射線などと違って、細胞を機械的に破壊する作用が主となるので、酵母からプロテンを抽出する場合などに利用される。

なお本稿では単位反応および工業計測への応用についても触れる予定であったが、前者はまだアイデアの段階が多く、また実用例はほとんど発表されていない事情もあり、約束の紙数も大部超過したので、別の機会にゆずることとした。

最後に一言希望したいことは、超音波の応用分野をさらに開拓し発展させるため、超音波でなければ得られない効果を示す知見とデータの集積が必要であるから、民間会社でもできる範囲で成果を発表していただきたいということである。それには日本化学会主催の音響化学討論会が毎年開催されているので、その機会を利用されるようにおすすめしたい。そしてそれが結局は超音波の有

効な利用法の発展をうながし、各産業にフィードバックされることになると思うしだいである。

(昭和 39 年 6 月 3 日受理)

文 献

- 1) D. Thompson, *Chem. Eng. Progress*, **46**, 3 (1950)
- 2) W.C. Uhl, *Petr. Processing*, **5**, 39 (1950)
- 3) 実吉純一, 特許公告, 昭 34-10329
- 4) 久保田米三, 特許公告, 昭 35-14358
- 5) 小林通有, 化学機械と装置, **2** (9), 1 (1962)
- 6) 渡辺哲哉, 超音波応用技術懇談会資料, Vol. 4, No. 8 (1964)
- 7) R-9, p. 108
- 8) J.W. Butterworth, "Chem. Eng. Progress Symposium Series" No. 1, Vol. 47, p. 69 (1951)
- 9) *Times, Rev. of Ind. & Technol.*, **1** (10), 32 (1963)
- 10) 渡辺哲哉, 化学装置, **3** (9), 34 (1961)
- 11) 高橋勘次郎, 宮内栄, 高分子, **6**, 601 (1957)
- 12) 高橋勘次郎, 村山照男, 音響化学討論会要旨 No. 7 (1962)
- 13) A.S. Ostroski & R.B. Stambaugh, *J. App. Phys.*, **21**, 478 (1950)
- 14) A. Mathieu-Sicand & G. Levavasseur, *Compt. rend. Acad. Sci. Paris*, **227**, 196 (1948); R-9 p. 185
- 15) W.A. Chantry, R.L. van Berg, H.F. Wiegandt, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1153 (1955)
- 16) H.A. Woodle, Jr., & F.C. Vilbrandt, *A.I.Ch. E.J.*, **6**, 296 (1960)
- 17) D. Thomson & D.G. Sutherland, *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1167 (1955)
- 18) D.S. McKittrick & R.E. Cornish (Shell Develop. Co.) *U.S.*, 2,265, 762 (1941)
- 19) C.C. Coffin & B.L. Funt, *J. Phys. & Colloid Chem.*, **53**, 91 (1949)

統 計

昭和 38 年 界面活性剤 需要別 出荷実績 (単位 t)

用 途	陰イオン 界面活性剤	陽イオン 界面活性剤	非イオン 界面活性剤	両 界面活性剤	その他助剤	合 計
織 維	44,598	4,302	23,295	1,080	5,526	78,801
農 林 業	849	23	3,442	31	196	4,541
紙 パ ル プ	1,310	16	2,558	69	551	4,304
金 属	2,079	31	1,592	51	1,262	5,015
医 薬, 香 粧	1,236	378	988	94	40	2,736
家 庭 用	189,349	101	1,202		1	190,653
そ の 他	15,706	1,136	6,152	122	1,442	24,558
合 計	255,127	5,987	39,229	1,447	8,818	310,608

(界面活性剤等統計資料) (野中正夫)