研究報告

向流多段気泡塔における DBS 水溶液の逆混合

森 克 芳*, 佐々木 志津夫*
只 木 楨 力**

Back Mixing of DBS Solution in a Multistage Bubble Column

by

Katsuyoshi MORI† Shizuo SASAKI†
and Teiriki TADAKI††

In order to obtain a reasonable bubble column to separate surface active metal chelates, liquid mixing characteristics of DBS solution in a 6-stage counter current bubble column have been investigated. From the delta-response analysis by measuring the electrical conductivity at each stage, it proved that back flow model through perforated plates was applicable to the system with good approximation.

Back flow ratio took a clear maximum value at a certain gas velocity in DBS solution rather than in pure water, depending on gas velocity, liquid velocity and dimensions of perforated plates such as diameter of the hole and open area ratio. The authors introduced a conceptual mechanism that the back flow resulted from the viscous shear force at gas-liquid interface similar to a counter current wetted wall column, and obtained simple relations of $(r_G/r_0)^2$ with Reynolds number, Galilei number and open area ratio.

Key Words: Back Mixing, DBS Solution, Multistage Bubble Column, Viscous Shear Force, Counter Current, Reynolds Number, Galilei Number, Open Area Ratio

緒 言

水溶液中の微量金属イオンを分離回収する方法の一つとして、著者等はこれまで泡沫分離法の適用性を検

討してきた。すなわち、アルキルジエチレントリアミン等の配位子を金属イオンに作用させて界面活性のキレート化合物とし、それを気泡に吸着させ、泡沫の形で分離する方法が有効であることを実証してきた。この方法を具体的にプロセス化しようとする場合、回収率および装置寸法の観点から考えると、装置としては当然、液の逆混合の少ないものが望ましく、いわゆる多段気塔を採用すべきものと考えられる。

ところで、仕切板として多孔板を用いた多段気泡塔の逆混合に関する研究はこれまで数多く行われており、拡散モデル^{1,2,4,6)}、逆混合モデル^{1,3,7)}および、それらの組み合わせモデル^{8,9,10)}などで解析されているが、いず

平成元年8月1日受付

*通商産業省工業技術院東北工業技術試験所, 〒983 仙台市宮城野区苦竹四丁目2番1号

**東北大学工学部生物化学工学化, 〒980 仙台市青葉区荒巻字青葉

†Government Industrial Research Institute, Tohoku, Sendai, Japan 〒983

††Dept. of Biochem. & Eng., Tohoku Univ., Sendai, Japan 〒980

れもガス流速の大きい条件下の水-空気系で行われたものであり、当泡沫分離に適すると思われる条件、すなわち、低ガス流速条件下の界面活性剤水溶液-空気系で行われたものはほとんどみられない。そこで界面活性剤にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（以下DBSと略記）を代表として選び、デルタ応答法を用いてこれらの条件における向流多段気泡塔の液混合特性を求め段間における逆混合モデル適用の可否を検討するとともに、逆混合流を簡単なモデルで表現することを試みた。

1. 実験装置および方法

実験に使用した装置の概略を Fig. 1 に示した。気泡塔は4 cm × 4 cm、高さ30 cmの透明塩ビ製の角型塔を6本連結したもので、段間には仕切板として Table 1 に示す多孔板を用いた。また、この多段気泡塔の上部には Fig. 1 に示すように泡沫管および、泡沫輸送管

Fig. 1 Schematic Diagrams of the experimental apparatus.

Table 1 Dimensions of Perforated Plates

plate size : 40 × 40 × 1 t

d_0 [cm]	0.40	0.40	0.70	0.70	1.00	1.00	1.50
n [—]	49	64	13	16	5	9	4
Ar [—]	.348	.503	.313	.385	.245	.442	.442

が取付けられている*。

まず、気泡塔1段目（最上段）に供給されたDBS水溶液**は気泡と向流に接触しながら塔下部のガス分散器中央の管から流出する。

一方、空気は加湿・計量された後48本のステンレス毛細管***から気泡となって塔内に入り、仕切板の孔を通過して最上段に達し****泡沫層に入り、泡沫管および泡沫輸送管内を押し出されて塔外に出る。

泡沫層の位置は液オーバーフローの高さを加減することにより多段気泡塔と泡沫管の境目になるようにした。

液混合特性を調べるためにデルタ応答法を採用した。すなわち、飽和KCl水溶液2 cm³を注射器に採り、それを1段目または4段目の中央の孔から瞬間的に注入した後2, 3, 5, および6段目の液の電導度変化を追跡した†。

また、高さ方向のガスホールトアップ変化の有無を知るために、1～3, 2～5および4～6段間の静水圧差をそれぞれ測定した††ほか、写真撮影によって気

*泡沫管の断面積を気泡塔のそれぞれの約4倍にしてあるため、水切りが良く、泡沫に同伴されて泡沫輸送管から流出する液量は極めて少ない。本実験の場合、最も多い時でも供給液量のたかだか3%で、無視し得る程度であった。

**試薬1級のDBSを水道水で所定濃度 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ に調製したもので、塩ビ製液供給管（内径4 φ, 外径8 φ）の上側に開けられた4個の孔（直径4 φ）から上方に流出する。

***長さ50 mm, 外径0.41 mm, 肉厚0.1 mmで5 mm間隔の正方形配列とした。先端部5 mmだけが液中に入っている。

****開孔比が大きいこと、気泡より孔が大きいこと、ガス流速が小さいこと等のため仕切板下部に気泡が溜まるといった現象はなく、気泡はスムーズに孔を通過した。

†電極は長さ3 mm, 直径0.3 mmの白金線2本を3 mm間隔で対向させたもので、直下に液混合状態を乱さない程度に5 mm × 20 mm（厚さ1 mm）の塩ビ板を置き、気泡が直接白金線に触れないようにした。電極の位置は各段とも下から5 cmの所であり、測定と記録には東亜電波工業（株）製電導度ユニットFU22 A（4台）と6打点記録計EPR 6 Aを使用した。

††各段中央部壁面に軽合金製注射器用三方コックを取付け、その切り替えによってトレーサー注入口、または圧力タップとした。初め各段の静圧差からガスホールトアップを求めたが、圧力差が小さいためあまり精度が良くなかった。そこで1～3, 2～5および4～6段間の静圧差からガスホールトアップを算出し、それぞれ、上部、中部および下部のそれとしたが、それらにはほとんど差異が認められなかった。

泡径の測定もあわせ行った。

なお、実験温度は20～22℃、液の空塔速度 $\bar{u}_L$ は0.1, 0.24および0.5 cm/s、ガスのそれ $\bar{u}_G$ は0.3～2.2 cm/s であり、表面張力は34～37 mN/m であった。

2. 実験結果

2.1 ガスホールドアップと気泡径

静水圧差から算出したガスホールドアップ ϵ_G を $\bar{u}_G$ に対して点綴したのが Fig. 2 である。なお本実験条件下では液流速 $\bar{u}_L$ の影響はみられなかった。図より仕切板の孔直径 d_0 および開孔比 Ar に無関係であり、ガス流速 $\bar{u}_G$ に比例しているのが分かる。Fig. 2 中の実線は、実験式として得た Eq. (1) である。

$$\epsilon_G = 0.063 \cdot \bar{u}_G \quad (1)$$

この ϵ_G は水-空気系に関する既往の実験結果⁵⁾と比較するとかなり大きい。そこで、写真撮影によって体積平均の気泡径 d_v を測定したところ Table 2 に示すように、水-空気系の約1/2であった。また、水-空気系

Fig. 2 Relation between gas hold-up and gas velocity.

Table 2 Mean Volume Diameter of Bubbles

$\bar{u}_G$ [cm/s]	0.25	0.43	0.70	1.04	1.56	2.08
d_v [cm]	0.17	0.16	0.16	0.20	0.26	0.28

では仕切板を通過する際、破泡・合体が起こるのに対し、DBS水溶液ではそれがみられなかった。DBS水溶液の ϵ_G が大きいのはこの二つの原因によるものであろう。すなわち、水-空気系の場合、気泡径が大きいと上昇速度が大であり、 ϵ_G も小さくなるが、このほかに破泡合体も生じて、いわゆる、吹き抜け現象が重ね合わされるためと思われる。

2.2 逆混合比 α の測定

電導度の変化を追跡した結果の一例を Fig. 3 および

Fig. 3 Electrical conductivity change when the tracer was injected into 1st stage.

Fig. 4 Electrical conductivity change when the tracer was injected into 4th stage.

Fig. 4 に示した。1 段目にトレーサーを注入した Fig. 3 の場合、2 段目以降の電導度曲線に極大点 ($t_{i,max}$, $C_{i,max}$) が生ずること、下段になるにつれ $t_{i,max}$ が大になること等が分かる。4 段目に注入した Fig. 4 の場合も、各段の電導度曲線に極大が生ずるが、この場合は 3 と 5、2 と 6 の各段の $t_{i,max}$ がほとんど同じ値となった。

Fig. 5 Comparison of the measured $T_{i,max}$ with the theoretical one in case of injection of the tracer into 1st stage ($d_0 = 0.40$ cm, $Ar = 0.348$).

Fig. 6 Comparison of the measured $T_{i,max}$ with the theoretical one in case of injection of the tracer into 4th stage ($d_0 = 0.40$ cm, $Ar = 0.348$).

予備実験としてインクを中間段に注入して観察したところ、各段のインクの濃度は即座に均一になり、特に隣接段の濃度は1～2秒間内に一樣となることから各段の混合特性は極めて完全混合に近いことが確認された。また、注入段より上部も速やかに着色することから、気泡の上昇運動により液が多孔板を通過して一部逆流していること等も分かった。

そこで、実測の $t_{i,max}$ を段数6の逆混合モデルの理論値 (Appendix 参照) と比較した結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示した。

図より各段の $t_{i,max}$ から求めた α はほぼ同じであり逆混合モデルの適用が可能であることが分かる。また、同じ実験条件で1段目と4段目にトレーサーを注入した場合の α も Fig. 5 および Fig. 6、ならびに Table 3 にみるように、ほぼ同じ値であり、このことから逆混合モデルの適用が妥当であると考えられる。

Table 3 Comparison of α between Two Modes of Delta Response ($\bar{u}_G = 2.1$ cm/s, $d_0 = 0.4$ cm, $Ar = 0.348$)

$\bar{u}_G$ [cm/s]	0.5	0.1
injected stage		
# 1	0.22	1.9
# 4	0.20	2.0

2. 3 α に及ぼす諸因子の影響

前節のようにして求めた α に及ぼす諸因子の影響をみるため、若干例を Fig. 7 (1)～(2) に示した。

まず $\bar{u}_G$ を大にするにつれ α は初め大きくなっていくが、やがて極大に達し、以後低下していくのがみられる。 $\bar{u}_G$ が小さい領域では $\bar{u}_G$ とともに気泡の発生頻度が大きくなるため同伴される液量もまた大になるが、しかし、さらに $\bar{u}_G$ を大にすると気泡の径がさらに増大し、仕切板の孔を通過する際の液の流路が狭くなるため、同伴液量が減少するものと思われる。

このことは液流速の影響からも類推される。すなわち Fig. 7 にみるように $\bar{u}_L$ を0.1から0.5と5倍大にした場合、 α は1/5ではなく1/7とさらに小さくなっている。液流速を大にすれば孔のうち下降液によって占められる部分が大になり気泡の同伴する液の流路を狭めるものと考えられる。

Ar すなわち孔数 n を大にしたとき α が大になるの

Fig. 7 (1) Effect of $\bar{u}_G$, $\bar{u}_L$ and Ar on α ($d_0 = 0.4$ cm)
(Solid lines are calculated ones by Eqs. (10)~(12).)

Fig. 7 (2) Effect of $\bar{u}_G$, $\bar{u}_L$ and Ar on α ($d_0 = 1.0$ cm)
(Solid lines are calculated ones by Eqs. (10)~(12).)

も一個の孔を下降する液量が小さいため、気泡によって同伴される液の流路が大になるためと思われる。

水-空気系に関する既往の実験結果^{6,7,9)}は $\bar{u}_G$ ともに α が徐々に大になり、ほぼ一定値に近づくか、または極大を経て若干低下するものの、 $\bar{u}_G$ が 1~2 cm/s で極大になるとするもの¹⁰⁾等があるが、本実験の場合、 $\bar{u}_G$ が約 0.5 cm/s という比較的低い流速においても明瞭な極大が生じており、多少異なった結果となっている。

この理由は必ずしも明確ではないが、2.1 で述べたように本実験の場合、仕切板の全ての孔を気泡がほぼ一様に、しかもスムーズに通過するのに対し、水-空気系の場合、気泡が大きいため、仕切板のところで破泡・合体を繰り返す、いわゆる吹き抜け現象が起こり、全ての孔が一様に働かないということも、その原因の一つと考えられる。

いずれにしろ、 α に及ぼす $\bar{u}_G$, $\bar{u}_L$, Ar および d_0 の影響は極めて複雑であり、実験式の形を発見することはなかなか困難であった。そこで次節のように簡単なモデルで本現象を近似し、 α を解釈することを試みた。

3. α に関する一考察

いま多孔板の孔近傍の気液の流れを Fig. 8 のように十分に発達した向流濡壁塔内のそれで近似することを考える。すなわち、実際の流れは断続的な気泡流とその周りの液流であるが、気泡の流れを自由表面を有する連続気柱と近似的に考え、これによって上方へ持ち上げられる液量が逆混合流とみなすわけである。その場合、次式が成立する。

$$(\mu_G/r) \{d(r \cdot dv_G/dr)/dr\} = dp/dz - \rho_G \cdot g \quad (0 < r < r_G) \quad (2)$$

$$(\mu_L/r) \{d(r \cdot dv_L/dr)/dr\} = dp/dz - \rho_L \cdot g \quad (r_G < r < r_0) \quad (3)$$

$$r = 0 : v_G = \text{finite} \quad (4)$$

$$r = r_0 : v_L = 0 \quad (5)$$

$$r = r_G : v_G = v_L, \mu_G dv_G/dr = \mu_L dv_L/dr \quad (6)$$

$$G = n \int_0^{r_0} 2\pi r v_G dr \quad (7)$$

$$F = -n \int_{r_0}^{r_G} 2\pi r v_L dr \quad (8)$$

$$F' = n \int_{r_0}^{r_G} 2\pi r v_L dr \quad (9)$$

ここで、 r_G は $v_L = 0$ となる r である。

上式を解き、 $\alpha = F'/F$ を求めると

$$\alpha = (B_1/2) (\lambda c^4 - \lambda^4) + (B_2/2) \{\lambda c^2 \ln \lambda c^2$$

Fig. 8 Schematic diagram of the counter current wetted wall column model.

$$-\lambda^2 \ln \lambda^2 - (\lambda_c^2 - \lambda^2) - (B_1/2)(\lambda_c^2 - \lambda^2) \quad (10)$$

ここに,

$$\begin{aligned} \lambda &= r_G/r_0, \quad w = \bar{u}_G/\bar{u}_L, \quad k = \mu_G/\mu_L, \\ f &= \lambda^4 \{ \ln \lambda^2 - 1/(2k) \}, \\ g' &= (1/2) \{ (\lambda^2 - 1)(3\lambda^2 - 1) - 2\lambda^4 \ln \lambda^2 \}, \\ h &= \lambda^2(1 - \lambda^2 + \lambda^2 \ln \lambda^2), \\ D &= h^2 + f \cdot g', \\ B_1 &= (-w \cdot h + f)/D, \\ B_2 &= 2\lambda^2(h - f + w \cdot g' + w \cdot h)/D \end{aligned}$$

また, λ_c は $B_1 X^2 + B_2 \ln X - B_1 = 0$ の 1 以外の根である。

本モデルによれば Eq.(10) にみるように, α は $(r_G/r_0)^2$, $\bar{u}_G/\bar{u}_L$ および μ_G/μ_L によって決定されることになる。そこで, 実測の α および実験条件の $\bar{u}_G/\bar{u}_L$ ならびに μ_G/μ_L から逆に $(r_G/r_0)^2$ を求め, 種々の実験条件に対して点綴したものを Fig. 9 に示した。図より $(r_G/r_0)^2$ は $\bar{u}_L$ にはよらず, 主としてガス流速 $\bar{u}_G$, 多孔板の孔径 d_0 およびその開孔比 Ar によって変化することが分かる。

上記の変数以外に液密度 ρ_L , 液粘度 μ_L および重力

Fig. 9 Effect of $\bar{u}_G$, d_0 and Ar on $(r_G/r_0)^2$.

加速度 g の 6 変数によって $(r_G/r_0)^2$ が決定されるものと考え, 次元解析を試みたところ 3 個の無次元数 Ar , $Re = d_0 \bar{u}_G \rho_L / \mu_L$ および $Fr = \bar{u}_G^2 / (g \cdot d_0)$, または $Ga = d_0^3 \cdot g (\rho_L / \mu_L)^2$ の関数となることが分かった。実測の α から得られた $(r_G/r_0)^2$ に対し重回帰分析を適用して検討した結果, Re , Ga および Ar によって良好に相関出来ることを見いだした。その結果を Fig. 10 に示した。

図から明らかなように Ga および Ar を固定した場合, Re に対し, 気体柱の太さは曲線的に変化することが分かった。そのため, 重回帰分析の適用に際しては二本の折れ線近似を行った。すなわち, 実験式として次式を得た。

$$\begin{aligned} (r_G/r_0)^2_1 &\geq (r_G/r_0)^2_2 \text{ の場合,} \\ (r_G/r_0)^2_1 \cdot 10^3 &= \exp(-0.983) Re^{0.806} \\ &\quad \times (Ga/10^5)^{-0.262} Ar^{-0.178} \quad (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (r_G/r_0)^2_1 &< (r_G/r_0)^2_2 \text{ の場合,} \\ (r_G/r_0)^2_2 \cdot 10^3 &= \exp(-1.528) Re^{1.192} \\ &\quad \times (Ga/10^5)^{-0.440} Ar^{0.654} \quad (12) \end{aligned}$$

なお, Fig. 10 の実線および破線は各実験条件に対する $(r_G/r_0)^2$ の値を Eq.(11) および Eq.(12) から求めた結果

Fig. 10 Relation of $(r_G/r_0)^2$ with Re , Ga and Ar (lines: Eqs. (11)~(12)).

であり、全体を良好に近似していることが分かる。

Fig. 11は実験条件をEq.(11)またはEq.(12)に代入して $(r_G/r_0)^2$ を求め、それをEq.(10)に代入して算出した α_{cal} と実測の α 、すなわち α_{obs} とを比較したもので、 $\pm 30\%$ で一致している。また、Fig. 7には各々の実験条件に対する同実験式ならびに理論式から算出された α の

Fig. 11 Comparison of α_{obs} with α_{cal} obtained from Eqs. (10)~(12).

値を実線で併記したが、全体的傾向を良好に把握できることが分かった。

なお、Eqs.(2)~(6)を解きガス速度分布 v_G に及ぼす $\bar{u}_L$ の影響をみたところ、本実験範囲では極めて小さく、気体柱の太さ $(r_G/r_0)^2$ は $\bar{u}_L$ によってほとんど変わらなかった。

結 言

多孔板で仕切った向流多段気泡塔におけるDBS水溶液の混合特性をKClをトレーサーとしたデルタ応答法により検討したところ、孔を上昇する気泡に伴う逆混合モデルが適用できること、逆混合比 α は $\bar{u}_G$, $\bar{u}_L$, d_0 , Ar により変化し、ある $\bar{u}_G$ で極大になることが分かった。

逆混合比 α を表現する一モデルとして向流気液濡壁塔内の流れを適用し、混合特性を気柱の太さ $(r_G/r_0)^2$ に変換して検討を試みた結果、気柱の太さは Re , Ga , Ar の無次元数で相関できることを見だし、良好な実験式を得た (Eqs.(11)~(12))。

Appendix

各段の液体積 V が一定であること、段間の逆混合流量 F' が段によらず同じ値をとること、泡沫に伴われて流出する液流量が無視できることを仮定し、第 n 段にトレーサーを Q_{mol} だけ瞬間的に注入したとすれば、段数6の逆混合モデルは次式で示される。

$$dY_1/dT = -(1+\alpha)Y_1 + \alpha Y_2 \quad (A1)$$

$$dY_i/dT = (1+\alpha)Y_{i-1} - (1+2\alpha)Y_i + \alpha Y_{i+1} \quad (i=2\sim5) \quad (A2)$$

$$dY_6/dT = (1+\alpha)Y_5 - (1+\alpha)Y_6 \quad (A3)$$

$$T=0: Y_n=1, Y_i=0$$

$$(i=1\sim6, i \neq n) \quad (A4)$$

ここに、 $Y_i = VC_i/Q$, $T = Ft/V$, $\alpha = F'/F$ であり、 F は供給液流量、 t は時間、 C_i は第 i 段の液中のトレーサー濃度である。

Eqs.(A1)~(A4)は解析的にも解き得るが、ここではR・K・G法による数値解を求めた。得られた Y_i 対 T の関係はFig. 3およびFig. 4とほぼ同様な結果となった。そこで代表値として各段の極大点に着目し、 $T_{i,max}$ と α の関係で整理したのがFig. 5およびFig. 6である。

〔謝 辞〕

本研究を推進するにあたり、御懇篤な御指導を賜りました秋田大学鉱山学部資源化学工学科 故大橋弘保教授（元学部長）に心から御礼申し上げます。また、有益な御教示を頂きました秋田大学鉱山学部資源化学工学科菅原拓男教授、菊地賢一教授および当試験所機械金属部米谷道夫主任研究官に深く感謝致します。

Nomenclature

Ar	= open area ratio of perforated plate	[—]
C_i	= concentration of tracer in i'th stage	[mol/m ³]
d_0	= hole diameter of perforated plate	[m]
d_v	= mean volume diameter of bubbles	[m]
F	= flow rate of feed liquid	[m ³ /s]
F'	= back flow rate of liquid	[m ³ /s]
G	= flow rate of gas	[m ³ /s]
Ga	(= $d_0^3 \cdot g \cdot \rho_L^2 / \mu_L^2$) Galilei number	[—]
g	= gravitational acceleration	[m/s ²]
n	= number of holes of perforated plate	[—]
p	= pressure	[Pa]
Q	= amount of tracer	[mol]
Re	(= $d_0 \bar{u}_{G0} \rho_L / \mu_L$) Reynolds number	[—]
r	= radial co-ordinate	[m]
r_c	= radial distance where $v_L = 0$	[m]
r_G	= radius of gas core	[m]
r_0	= hole radius of perforated plate	[m]
T	(= $F \cdot t / V$) dimensionless time	[—]
$T_{i,max}$	= $F \cdot t_{i,max} / V$	[—]
t	= time	[s]
$t_{i,max}$	= time at maximum point in the response curve of i'th stage	[s]
$\bar{u}_G, \bar{u}_L$	= superficial gas and liquid velocities	[m/s]
$\bar{u}_{G0}, \bar{u}_{L0}$	= $\bar{u}_G / Ar, \bar{u}_L / Ar$	[m/s]

V	= liquid volume in each stage	[m ³]
v_G, v_L	= gas and liquid velocity profile	[m/s]
Y_i	(= $V \cdot C_i / Q$) dimensionless concentration	[—]
z	= axial co-ordinate	[m]
α	(= F' / F) back flow ratio	[—]
ϵ_G	= gas hold-up	[—]
μ_G, μ_L	= viscosity of gas and liquid	[Pa·s]
ρ_G, ρ_L	= density of gas and liquid	[kg/m ³]

References

- 1) Arai, T., H. Tsuge and S. Hibino : *Preprint of the 37th Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan*, No. B307 (1972).
- 2) Bishoff, K. B. and J. B. Phillips : *Ind. Eng. Chem., Process Design and Develop.*, **5**, 416 (1966).
- 3) Goto, S., A. Kitai and A. Ozaki : *Kagaku Kogaku*, **35**, 197 (1971).
- 4) Ichikawa, Y., Y. Adachi and K. Makino : *Kagaku Kogaku*, **30**, 1097 (1966).
- 5) Kagaku Kogaku Kyokai : "Kagaku Kogaku no shingo 3", p.88, Nikkan Kogyo Shinbunsha (1969).
- 6) Kato, Y. : *Preprint of the Hamamatsu Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan*, No.223 (1962) ; *Preprint of the 28th Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan*, No.133 (1963) ; *Preprint of the 30th Annual Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan*, No.2210 (1965).
- 7) Kats, M. B. and L. S. Genin : *Intern. Chem. Eng.*, **7**, 246 (1967).
- 8) Nishiwaki, A., T. Kago, Y. Kato, S. Tanaka and T. Fukuda : *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **1**, 86 (1975).
- 9) Sekizawa, T. and H. Kubota : *J. Chem. Eng. Japan*, **7**, 441 (1974).