continuous grinding mill [hr]
 u : linear velocity of the charge through the mill [m/hr]
 W : work input [kWh/ton]
 W_i : Bond's work index [kWh/short ton]

Subscripts

cl, F, p : referred to circulating load, feed and product
 t, N : referred to grinding time and mill revolution
 K, R, B : referred to Kick, Rittinger and Bond

Literature cited

- 1) Андреев, С. Е. «Закономерности измельчения и исчисление характеристик гранулометрического состава» (1959)
- 2) Arbiter, N., Bhargava, U. N.: *Trans. A. I. M. E. Min. Br.*, 217, 245 (1960)
- 3) Bowditch, F. W.: *Trans. A. I. M. E. Min. Br.*, 217, 194 (1960)
- 4) Fujino, K.: *Chem. Eng., Japan*, 24, 93 (1960)
- 5) Mori, Y., Jinbo, G.: *Chem. Eng., Japan*, 23, 138 (1959)
- 6) Miyawaki, I.: *Курсы Кōzangakkaishi*, 30, 73 (1962)
- 7) Nakagawa, Y., Matsui, K.: *Chem. Eng., Japan*, 19, 349 (1955)
- 8) Patat, F., Langemann, H.: *Chemie.-Ing.-Techn.*, 31, 561 (1959)
- 9) Шупов, Л. П.: Цветный Металлы, 14 (1962)
- 10) Tanaka, T.: *Chem. Eng., Japan*, 21, 358 (1957)

共沸蒸留の最小還流比図解法*

田中昭三**・山田二郎**

信越化学工業(株)直江津工場**

1. 緒言

共沸蒸留のような典型的な非理想溶液の蒸留では、最小還流比を求めるのにエンタルピー変化を考慮した逐次段法を用いるのが最も確実である。しかし一般に最小還流比は厳密な値を知る必要がなく実用上の目的からは簡単に速やかに計算できる方法が有用である。筆者らは、先に抽出蒸留の操作範囲を図上で計算する方法を見つけたが³⁾ この考え方を共沸蒸留にも応用してみた。ここで共沸蒸留の還流比について始めに定義すると一般には、Fig. 1A, Fig. 1B のとき共沸蒸留塔で留出蒸気を凝縮させたのち分離器に導いて溶剤と他の成分を分離し溶剤相は再び塔内に還流させるのであるが、ここでは簡単にするため溶剤の分離を行わずに濃縮部を去る蒸気組成のまま、留出および還流させると仮定する。そしてもちろん溶剤は新たに補給することにする。

抽出蒸留の最小還流比を図的に計算する場合ピンチポイントがフィード段に仮定できれば、Fig. 2A および Fig. 2B の z_{fs} 線上の x_f と y_f および x_w が直線で結ばれ得るときは、この直線の線分比から最小還流比を計算することができた³⁾。しかし共沸蒸留においては、この方法によって得られた還流比を直ちに最小還流比とす

るのは危険であって、それは次の理由による。すなわち抽出蒸留では一般に濃縮部の上昇蒸気量より下降液量が大であることが望ましくこの場合には z_{fs} 線を越えた初めての点を原料段としこれより濃縮部操作線に切換えたとき原料段の次の段もかならず z_{fs} 線より下側にあることは明らかである。一方共沸蒸留にあっては濃縮部上昇蒸気量は下降液量よりかならず大であって上記の関係は成立するとはかぎらないから、何らかの方法により回収部の条件から得られた最小還流比を吟味しなければならない。筆者らは濃縮部において各段の蒸気組成が留出蒸気組成に接近してゆくための条件を考えて、これより最小還流比を計算し、回収部の条件から得た最小還流比と比較して検討する方法を導いた。

2. 溶剤の供給位置と操作線の関係

共沸蒸留では溶剤の種類によって同一組成の原料液に対しても最適供給位置が異なるので、最も普通に行なわれている次の二通りの場合について検討してみたい。

1) 溶剤を塔頂から供給する場合

Fig. 1A で示される共沸蒸留塔で操作線の式と正味移動量は次式で表わされる。

(a) 濃縮部

フィード段より上で物質収支をとると、

$$V_n y_{n1} = L_{(n+1)} x_{(n+1)1} + (D-S) \frac{Dx_{dt} - Sx_{st}}{D-S} \quad (1)$$

* <Graphical Solution of Minimum Reflux Ratio in Azeotropic Distillation>

Received on August 26, 1963

** Shozo Tanaka and Jiro Yamada (Shin-etsu Chemical Industries, Co., Ltd., Naoetsu)

Fig. 3 Material balance for example

Fig. 4 Result of calculation for example

Fig. 5 Graphical solution in azeotropic distillation

ねばならない。

$$\bar{\delta}_n \cdot y_f > \bar{\delta}_n \cdot y_{(f+1)} > \bar{\delta}_n \cdot y_{(f+2)} \quad (7)$$

(7) 式の意味を図上で考えると、Fig. 2A で δ_n を中心として半径 $\bar{\delta}_n \cdot y_f$ なる円を描くと、 $x_{(f+1)}$ に平衡な蒸気組成 $y_{(f+1)}$ は、円周上より内側でなければならず、このときは $\bar{\delta}_n \cdot x_{(f+1)} > \bar{\delta}_n \cdot y_{(f+2)}$ となる。

結局濃縮部の最小還流比は $y_{(f+1)}$ が円周上に来るとなると $x_{(f+1)}$ を $\bar{\delta}_n \cdot y_f$ の延長上に trial and error 法で求め、

$$\rho' = \bar{\delta}_n \cdot y_f / x_{(f+1)} \cdot y_f \quad (8)$$

とすると (10) 式から濃縮部に対する最小還流比 r' を求めることができる。

$$\rho' = \frac{L_n}{\Delta_n} = \frac{r'D + S}{D - S} \quad (9)$$

$$r' = \frac{\rho'(D - S) - S}{D} \quad (10)$$

2) 溶剤がフィード段に供給される場合

Fig. 2B に示すように δ_n 点を変えるだけで 4~1) と全く同様に考えれば、最小還流比 r'' は (11), (12) 式から計算することができる。

$$\rho'' = \bar{\delta}_n \cdot y_f / x_{(n+1)} \cdot y_f \quad (11)$$

$$r'' = \frac{L_n}{\Delta_n} = \frac{r''D}{D} = \rho'' \quad (12)$$

5. 共沸蒸留塔の最小還流比

これまで濃縮部および回収部の必要条件から、各部に必要な還流比 r , r' , r'' を求めたが蒸留の操作が正常に行なわれるためには、濃縮部および回収部のいずれをも満足するような値でなければならないはずである。以上の結果を整理すると、

- i) 溶剤の供給位置を決定する。供給位置は共沸溶剤の揮発度から容易に推定することができるが本小文の目的外であるから省略する。
- ii) 回収部の必要条件から r を計算する。
- iii) 濃縮部について収束する条件から、 r または r'' を求める。
- iv) r と $r'(r'')$ のうち大なる方をこの蒸留における最小還流比とする。

6. 例題

AcOH 30 モル、H₂O 70 モルから成る混合物を EtOAc を溶剤として共沸蒸留をおこない、Table 1 のような分離をおこなうための最小還

流比を求めてみる。

[解]

気液平衡は Ellis & Rubin¹⁾ のデータを使用し、これを Lee-Kammermeyer²⁾ の表示法で書き換えたものをういた物質収支をとると Table 2 のようになる。

i. 溶剤供給位置；フィード段に加えるのが最適と思われる。

ii. 回収部の最小還流比

$$\rho = V_m/D_m = 9.25 \quad \therefore r = 0.17$$

iii. 濃縮部の最小還流比

$$\rho'' = L_n/D_n = r'' = 0.33$$

iv. 得られた結果を確認するため、種々の還流比で図計算した場合の還流比と理論段数を Fig. 4 に示した。

この結果にみられるように本文記載の方法で推定した最小還流比 0.33 は実用上差支えない精度を有していると考えられる。

Fig. 5 は段数計算の一例を示したものである。

Nomenclature

Rate of flow (moles per unit time)

D : distillate

Δ : net flow

F : feed mixture

L : liquid phase

V : vapor phase

S : extractant

W : waste (net flow in stripping section)

Composition and location on the ternary diagram

x : liquid phase

y : vapor phase

z : feed mixture

δ : net flow

Subscript

d : distillate

Table 1 Composition of overhead and waste

	Overhead	Waste
H ₂ O	0.305 mol frac.	0.01 mol frac.
AcOH	0.005	0.985
EtOAc	0.690	0.005

Table 2 Material balance

Feed	100 mol
Overhead	228.89
Waste	29.18
Solvent	158.07

w : waste

n : plate in rectifying section

m : plate in stripping section

i : individual component

f : feed

Mole ratio; vapor or liquid to net flow

$$\rho: \frac{V_m}{\Delta_m} = \frac{V_m}{W} = \frac{D(r+1)}{F+S-D}$$

$$\rho': \frac{L_n}{\Delta_n} = \frac{r'D+S}{D-S}$$

$$\rho'': \frac{L_n}{\Delta_n} = \frac{r''D}{D} = r''$$

Literature cited

- 1) Ellis, S. R. M.: *Brit. Chem. Engr.*, **2**, 648 (1957)
- 2) Lee, K. and K. Kammermeyer: *Chem. Eng. Progr. Symposium Ser.*, **48**, No. 6, 99 (1953)
- 3) Tanaka, S. and J. Yamada: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **28**, 661 (1964)

凝集性懸濁液の粘度 (北浦嘉之・長瀬洋一・吉田信之, 化学工学, 29, 76~82 (1965)) 凝集性懸濁液の毛細管内流れを高速写真で観察し, 球状の flocc が単位粒子になっている。 τ - $\dot{\gamma}$ の測定曲線と比較すると, τ - $\dot{\gamma}$ 曲線で $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_c$ と $\dot{\gamma} \geq \dot{\gamma}_c$ の 2 つの領域は粒子 (floc) 対の余分の接触角 ω_A が $\pi/4$ および $0 \sim \pi/4$ となることに対応することなどが認められた。 ω_A は粒子対の間の不動水分率 e_A とも関係する。Vand の理論を凝集系に拡張して, ω_A , e_A および凝集程度を表わす係数 k_A をパラメーターとする塑性粘度, 限界応力の表示式を導出した。これら諸式は実験結果をほぼ説明し, k_A は粒子比表面積に関係していた。

粒子層の毛管上昇現象について (山口賢治, 化学工学, 29, 83~88 (1965)) 湿潤粒子層の飽和域高さを Haines の装置を用い, ガラス球および珪砂-水系の場合について測定し, 飽和域高さ h と r および液の諸性質との間の関係を求めた。飽和域高さについてのキャピラリ定数が粒子層の空隙率によって変えることが実験から明らかになり, 両者間の半理論的な関係を示した。

粉粒体流量計の基礎実験 (井伊谷綱一・米田 佐・木村典夫, 29, 88~94 (1965)) 一端固定の片持梁を利用した傾斜樋形の粉粒体瞬間流量計を試作し, 流量計としての諸特性を各種条件下で調べた。この方法の測定原理は落下粒子群の運動量変化を梁のたわみ量で検出するもので, 樋傾斜角, 粒子落下高さなどが一定であれば, 落下粒子群の衝撃によって樋面が受ける力は粒子流量に正比例する。また粒子群が樋面上に滞留する形式にしても, 梁のたわみ量は粒子流量に比例することが明らかとなった。

2成分系気液平衡の性質と推算 (大江修造・平田光穂, 化学工学, 29, 94~101 (1965)) 2成分系の気液平衡関係において, 新しい事実の存在していることを見出した。即ち, x - y 線図上で, 実測による x - y 曲線と Raoult 則から計算して求めた x - y 曲線との交点の液組成が, 液組成対活量係数のグラフ上の両成分の活量係数曲線の交点の液組成と, 定圧の場合には大略一致し, 定温の場合には完全に一致している。この事実を使って, 定圧の場合に沸点曲線から推算する方法を得て応用してみたところ良い結果を得た。

シャフトキルンの反応帯の解析 (河野尚志, 化学工学, 29, 101~106 (1965)) 従来複雑な要因のため, 主として経験的に運転されてきたシャフトキルンの反応帯について, 定量的な取扱いをするのが, 本報の目的である。例として, セメントシャフトキルンを用いる。これまで筆者らが報告しているセメントおよびセメント原料の熱分解について速度的論なデータおよび本報で導入した簡略化モデル Eq. (1)~(6) を用いて, キルンの軸方向の温度および反応率の分布を, 数値計算により求めた。計算結果を, 実験が (300 ϕ $\times$ 1,500 mm) の測定結果と比較することにより, 熱伝達係数 (ha) の補正係数 λ を求め, これをその後の計算に用いた。このようにして, 温度および反応率分布におよぼす操作条件の影響を, 筆者らが提案した本方法によりかなり定量的に予測しうることがわかった。

段塔飛沫同伴に関する研究 (水科茂郎・高松武一郎・三石信雄・福本 勤・森友三郎, 化学工学, 29, 106~112 (1965)) 著者らは, 段塔内上昇蒸気中の同伴飛沫の段の通り抜けを考慮して, 飛沫同伴効果のために蒸留塔の段効率を修正した Colburn の式をさらに修正し, かつ飛沫同伴効果のために精留塔の留出液中に着色しない不揮発性不純物が出てくることを考えて導かれた Sherwood and Jenny の式を修正した。数値計算の結果, 通り抜けを考慮するときよりも考慮しないときの方が, E_a はかなり大になり, x_d/x_f は非常に小になる場合のあることがわかった。不揮発性不純物を蒸留する場合には, 気液平衡関係から出発して求められる段数と希望の x_d/x_f を得るに必要な段数のうち大なる方の段数を所要段数としなければならない。

閉回路粉砕過程の実験的研究 (三輪茂雄, 化学工学, 29, 113~118 (1965)) Bond のボールミル粉砕能測定法を粉砕速度論的に研究した。Shupov の閉回路粉砕に関する式 (6), (7) を用いて二つの速度定数 k_2 , m を求めた。Bond の方法におけるボールミル全回転数は, 普通試行錯誤法によって調整するが, 式 (12) によって予定することができる。

共沸蒸留の最小還流比図解法 (田中昭三・山田二郎, 化学工学, 29, 118~121 (1965)) Lee-Kammermeyer の図解法を用いた共沸蒸留の最小還流比の推定値を求める迅速且つ便利な方法で, この計算法はフーード段に仮定したピンチポイントの条件と濃縮部において正常な濃縮がおこなわれるための必要条件を用いる。

塩素酸ナトリウム水溶液よりの結晶成長速度 (城塚 正・豊倉 賢・後藤典弘, 化学工学, 29, 122~125 (1965)) 流動系にて塩素酸ナトリウム結晶の成長・溶解速度を求めた。同一結晶ではそれらの値はほぼ等しいが, 充分成長実験に用いたものや溶解実験に用いたものはそれぞれ特有な定値に収束した。その総括溶解速度係数 K_{os} は物質移動係数 K_D とほぼ等しく, それらの値には次の関係式が得られた。

$$\begin{aligned} 19.5 \pm 0.5^\circ\text{C} & \quad K_{os} = K_D = 9.2 \times 10^{-6} \sqrt{Re} / dp \\ 19 \sim 35.5^\circ\text{C} & \quad K_{os} = 4.5 \times 10^{11} \exp - 16.9 \times 10^3 / RT \\ 19 \pm 0.2^\circ\text{C} & \quad K_{os} = 1.02 \times 10^{-6} \sqrt{Re} / \{11.1 \times 10^{-2} dp + 9.2 \times 10^{-6} \sqrt{Re}\} \end{aligned}$$

多孔板型パルスコラムと逆混合モデル (宮内照勝・大矢晴彦, 化学工学, 29, 125~126 (1965)) 多孔板型パルスコラムによって液液抽出を行なう際, 塔内の一つの隔壁は塔構造と操作条件によって, しばしば見掛け β 個の完全混合槽が直列した逆混合モデルとして振舞うことが知られている。液滴をトレーサとして塔内の流動状態を写真撮影によって観測した結果, β の値は隔壁内での vortex 生成と密接に関係しており, 隔壁重さを増すと生成 vortex は 1 個から 2 個に増すが, その後は vortex 間の間隔が増えてゆくことによって β が増大した。