境界面の移動を伴う非定常熱伝導*

小 森 友 明**・平 井 英 二**

金沢大学工学部 化学工学科

緒 言

冷凍操作における凍結、末凍結層の層内温度分布と凍結厚さの時間的変化は固体の融解、凝固問題と同じく境界面の移動を伴う非定常熱伝導として取り扱うことができる。

工学的にこの種の問題の例として従来金属などの融解や凝固、あるいは数学的には氷のようなものについての検討が多かったが食品の凍結に関する工学的な実験や検討はほとんどなされていない。またこれまで食品の冷蔵や冷凍についての研究は農林、水産部門で独自の発展をとげてきたため工学的な解析がなされなかったのも事実であるので、食品の冷凍、凍結を化学工学的に検討を加えることは興味ある問題の一つであると思われる。

最近桐柴ら¹⁾は粒体、粉体材料層の減率乾燥第2段における層内温度分布、乾き層厚さについて Goodman²⁾らの提示した Heat Balance Integral 法を導入し、べき級数に展開して近似解を求め、近似解を Marray ら³⁾によって提示された数値解法によって正確度を検討し実験結果と比較検討している。

そこで筆者らは食品類の凍結においても各層内の温度分布、凍結厚さの時間的変化がこの種の熱伝導方程式を解くことによって求められると考え、方程式の近似解を求めて実験により得られた実測値と比較検討してみた。

Fig. 1 Schematic model of a semi-infinite solid in the refrigeration operation

* <An Analytical Solution of Transient Heat-Conduction Problems with Movement of Freezing Front>
Received on November 10, 1965
昭和 40 年 10 月 1 日化学工学協会関西支部岡山地方大会(岡山大学)にて講演発表

** Tomoaki Komori and Eiji Hirai (Department of Chemical Engineering, Kanazawa University, Kanazawa)

1. 近似解の誘導

冷却空気に接した末凍結固体は時間の経過とともに表面より内部へと凍結面が移動する。したがってある時間を経過した固体試料は Fig. 1 に示すようなモデルで表示することができる。このような場合の熱伝導は一次元の取り扱いとなり、この種の熱伝導方程式の解法としては Neumann¹⁾と Stefan⁴⁾の解法の 2 種類がある。後者の解法では初期条件として試料の温度が一様に凍結温度にあると仮定するため、筆者らの実験への適用は妥当ではない。よって Neuman の解法にしたがって解くことにする。Neumann の解法では凍結層、末凍結層について各々の特解を求め、それぞれの特解から各層の一般解を仮定して境界条件に適合させ、どのような場合に解が境界面での条件を満足するかを決定すればよい。

まず凍結層についての熱伝導方程式は

$$\frac{\partial T_1}{\partial \theta} = a_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} \quad (0 < x < \delta) \quad (1)$$

また末凍結層については

$$\frac{\partial T_2}{\partial \theta} = a_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} \quad (x > \delta) \quad (2)$$

そして表面では

$$K_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} = h T_1 \quad (x=0 \quad \theta > 0) \quad (3)$$

この実験においては末凍結層の初期温度がそれほど高くないので試料表面では冷却空気に接した瞬間に凍結温度になると考え、凍結層表面では最初からすでに凍結温度にあると仮定する。

また末凍結層の初期条件は

$$T_2 = T_{2i} \quad (\theta=0 \quad x > 0) \quad (4)$$

である。一方凝固がすべて境界面で行なわれるとすれば境界面での熱収支から境界条件は

$$K_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} - K_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} = \lambda \rho \frac{d\delta}{d\theta} \quad (x=\delta) \quad (5)$$

が成立し、そのほかの境界条件としてはつぎのような条件が与えられる。

$$T_1 = T_2 = T_f \quad (x=\delta) \quad (6)$$

$$T_2 = T_{2i} \quad (x=\infty) \quad (7)$$

ただしここで用いられる温度変数 T_1 , T_2 , T_{2i} , T_f はそ

* Ingersoll, L. R. and et al.: "Heat Conduction with Engineering and Geological Application" (1948)

れそれつぎのように示される。

$$T_1 = t_1 - t_a \quad (8)$$

$$T_2 = t_2 - t_a \quad (9)$$

$$T_{21} = t_{21} - t_a \quad (10)$$

$$T_f = t_f - t_a \quad (11)$$

さて近似解を導出するにあたって、あとで解の境界条件を満たす都合から便宜上仮に試料を半無限固体とし、凍結層については $x \rightarrow \infty$ で $T_1 = A$ で一定であるという条件を付加して Eq. (1), Eq. (3) よりその解を求めると^{1,2)}

$$\frac{T_1}{A} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_1\theta}}\right) + e^{h/K_1 \cdot x + h^2\alpha_1\theta/K_1^2} \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_1\theta}} + \frac{h\sqrt{\alpha_1\theta}}{K_1}\right) \quad (12)$$

また未凍結層は自然対流の影響がないものとして同じように半無限固体として取り扱えば Eq. (2), Eq. (4), Eq. (7) を満足する解は B を定数として

$$T_2 = T_{21} - B \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_2\theta}}\right) \quad (13)$$

ここで境界面 $x = \delta$ では時間に無関係に境界面温度は一定であるから Eq. (6) の条件を Eq. (12), Eq. (13) に代入すると

$$\frac{T_f}{A} = \text{erf}\left(\frac{\delta}{2\sqrt{\alpha_1\theta}}\right) + e^{h/K_1 \cdot \delta + h^2\alpha_1\theta/K_1^2} \text{erfc}\left(\frac{\delta}{2\sqrt{\alpha_1\theta}} + \frac{h\sqrt{\alpha_1\theta}}{K_1}\right) \quad (14)$$

$$T_f = T_{21} - B \text{erfc}\left(\frac{\delta}{2\sqrt{\alpha_2\theta}}\right) \quad (15)$$

となり Eq. (14), Eq. (15) はいかなる時間 θ においても成立しなければならぬ。

一般に静止している試料の水の厚さは外部温度が一定のとき

$$\delta = n\sqrt{\theta} \quad (16)$$

で示されることが多いので、本実験においても Eq. (16) の関係が成立するものとする。

Eq. (16) を Eq. (14), Eq. (15) に代入すると Eq. (15) は時間に無関係となるが Eq. (14) には時間 θ が残るので厳密な解は得られない。

ここで Eq. (12), Eq. (13) あるいは Eq. (14), Eq. (15), Eq. (16) からわかるように3個の未知数 A , B , n があるが、これらはそれぞれ A については Eq. (14) B については Eq. (15), そして n については境界面における熱収支を示す Eq. (5) によって決定することができる。よってこれらの未知数を決定すると

A は Eq. (14) より

$$A = T_f / Y \quad (17)$$

ここで

$$Y = \text{erf}\left(\frac{n}{2\sqrt{\alpha_1}}\right)$$

$$+ e^{h/K_1 \cdot \delta + h^2\alpha_1\theta/K_1^2} \text{erfc}\left(\frac{n}{2\sqrt{\alpha_1}} + \frac{h\sqrt{\alpha_1\theta}}{K_1}\right) \quad (18)$$

B は Eq. (15) より

$$B = \frac{T_2 - T_f}{X'} \quad (19)$$

$$X' = \text{erfc}\left(\frac{n}{2\sqrt{\alpha_2}}\right) \quad (20)$$

そして n は Eq. (15) の条件より

$$\frac{\sqrt{\theta} h T_f}{Y} \left\{ e^{h/K_1 \cdot \delta + h^2\alpha_1\theta/K_1^2} \text{erfc}\left(\frac{n}{2\sqrt{\alpha_1}} + \frac{h\sqrt{\alpha_1\theta}}{K_1}\right) \right\} - \frac{K_2(T_{21} - T_f)e^{-(n^2/4\alpha_2)}}{X'\sqrt{\pi\alpha_2}} = \frac{\lambda\rho n}{2} \quad (21)$$

ここで n を横軸にとり左辺を y_1 , 右辺を y_2 として普通方眼紙上に点綴する。そして点綴された y_1, y_2 の交点の横座標の値より n の値を決定することができる。

このようにして決定された未知数 A, B, n はいずれも時間の関数となるので厳密には基礎方程式 Eq. (1), Eq. (2) を満たすことはできない。したがってこれらの未知数の値の時間的変化が比較的小さい場合にのみ近似解として使用できる。もしこれらの未知数を定数と見なし得る程度に値の時間的変化が小さいならば各層の温度分布についての近似解はつぎのように示される。

$$\frac{T_1}{T_f} = \left\{ \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_1\theta}}\right) + e^{h/K_1 \cdot x + h^2\alpha_1\theta/K_1^2} \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_1\theta}} + \frac{h\sqrt{\alpha_1\theta}}{K_1}\right) \right\} / Y \quad (22)$$

$$T_2 = T_{21} - \frac{T_{21} - T_f}{X'} \text{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\alpha_2\theta}}\right) \quad (23)$$

ただしこれまでの演算において凍結による体積変化は考慮していない。

2. 実験装置および実験方法

実験装置は Fig. 2 に示す。側壁および底面には断熱材としてスチロフォーム樹脂を用いた。

断熱された容器の中央部に $12 \times 7 \times 3.7 \text{ cm}$, $12 \times 7 \times 8 \text{ cm}$ の2種類の大きさの豆乳ゲルを入れ、ゲルの一端から他端まで任意の位置に銅・コンスタンタン熱電対を入れ、温度をミリボルトメータと直流電位差計により測定した。また凍結厚さの測定には下部の測定孔より直径3 mm の軟鋼の丸棒を未凍結層下部より挿入し停止した位置を境界面としてその挿入長さから凍結厚さを知った。

なお実験に使用した冷却空気温度は -19°C でほとんど一定であった。

豆乳ゲルの各定数値は Table 1 に示す。これまでこれら定数値に関する実測データがなかったので実験的に求めた値を記載した。これら定数値のうち熱伝導率はコル

- 1 Sample Soy-bean gel
- 2 Thermocouples (Cu-Co)
- 3 Hole for measurement of fusion thickness
- 4 Insulated wall (styrofoam)
- 5 Elastic part (foam rubber)
- 6 Insulated wall (styrofoam)
- 7 Vessel (vinyl chloride plate put on asbestos)

Fig. 2 Details of the experimental apparatus (insulated box).

Fig. 3 An example of plotting to decide n in Eq.(14) y_1 and y_2 vs. n (for Run. 2)

Fig. 4 Relationship between X' , Y and $h\sqrt{\alpha_1\theta}/K_1$

ク板を用いて比較法により測定した。比熱は凍結層については流動パラフィン、未凍結層については水を用いて測定した。そしてこれらの定数値はこの実験において使用した空気温度の範囲ではほとんど一定であり変化しないものとして計算の際に使用した。

Table 1

Run No.	1	2	3
length L [m]	3.7×10^{-2}	3.7×10^{-2}	8.0×10^{-2}
h [kcal/m ² ·hr·°C]	28.8	42.0	18.9
K_1 [kcal/m·hr·°C]	1.05	1.05	1.03
K_2 ["]	0.361	0.361	0.344
α_1 [m ² /hr]	2.2×10^{-3}	2.2×10^{-3}	2.22×10^{-3}
α_2 [m ² /hr]	4.01×10^{-4}	4.01×10^{-4}	3.87×10^{-4}
Moist. Cont. [wt. %]	89.2	89.2	83.0
ρ_1 [kg/m ³]	987	987	980

また融解熱*は試料のほとんどが水であるので近似的に水の値にひとしいものとし、試料表面の熱伝達係数は実測値より試算的に求めた。

3. 実験結果と近似解との比較

Fig. 3 には Eq. (27) によって計算された値と n を横座標にとって点綴した一例を示す。Eq. (27) からわかるように n を決定するには $h\sqrt{\alpha_1\theta}/K_1$ をパラメータとして左辺、および右辺の値を点綴しなければならない。

一般に y_2 は n の増加とともに直線的に増加するが、 y_1 は n の増加につれて減少する。本実験で得られた n の値は Table 1 に示す Run 1 の試料については時間が約 18 倍に変化するにもかかわらず $4.34 \times 10^{-3} \sim 1.28 \times 10^{-2}$ の範囲であり、Run 2 については時間変化約 9 倍に対してその値は $8.3 \times 10^{-3} \sim 1.48 \times 10^{-2}$ 、Run 3 では時間変化約 8 倍に対して約 $1.0 \times 10^{-2} \sim 1.65 \times 10^{-2}$ の範囲で比較的その変化は小さい。

このようにして n の値は時間的に極端な変化をしないことがわかるが、理論的には X' , Y の値についても時間的な変化を検討する必要があるので以下その検討を行なう。

Fig. 4 には本実験における X' , Y と $h\sqrt{\alpha_1\theta}/K_1$ の関係を示した。図から明らかなようにこの場合、 X' は Y より時間的な変化が小さいのではほぼ定数と見なせるようである。

Y の値は $h\sqrt{\alpha_1\theta}/K_1$ の増加につれて減少するが $h\sqrt{\alpha_1\theta}/K_1 > 1.0$ では比較的長時間による変化が小さいので、この範囲では十分定数と見なすことができる。

一般に n の値が小さいとき X' , Y は $h\sqrt{\alpha_1\theta}/K_1$ が 0 に近づくにつれて時間的な変化は大きくなるが、 X' の値は Y

の変化ほど大きくはないようである。

一方 n の値**が大きき、 $h\sqrt{\alpha_1\theta}/K_1$ が小さいとき X'

* Run 1, 2 の試料では含水率が大きく水の凍結温度にほぼひとしいので 80 kcal/kg を用い、Run 3 については業界で一般に使用されている 80% 含水率の関係より算出された融解熱を用いた。

** 急速凍結、融解熱が非常に小さい場合

Fig. 5 Fusion front motion with time

Fig. 6 Comparison of experimental data with analytical solution line on the temperature histories of Run 1

は減少し値の時間的变化は大きくなり、逆に Y は大きくなって時間的变化が小さくなる。したがって n の値の小さいとき X' を定数として取り扱い得る $h\sqrt{\alpha_1\theta}/K_1$ の適用下限値が小さくなり、 n の値の大きい場合には Y を定数として取り扱い得る $h\sqrt{\alpha_1\theta}/K_1$ の適用範囲が広がるようである。

普通、空気あるいはブラインによる冷凍操作では短時間で凍結を完了することが少ないことや、一般の被冷凍試料では含水固体が多く、融解熱を除く他の物性値も試料によって大きな相違がないことを考えると、実際には $h\sqrt{\alpha_1\theta}/K_1 > 1.0$ で凍結過程を検討することが多いと思われる。

したがってこの範囲では試料、操作条件の違いにより n の値が多少変化しても X' 、 Y は時間的にはほぼ一定とすることができるので前述の近似解は十分適用できるであろう。また急速凍結では短時間で凍結が完了することから当然 n の値の増加が考えられる。したがって Y の値は $h\sqrt{\alpha_1\theta}/K_1$ の比較的小さいところで近似的に定数とすることができるだろうが、 X' についてはそのような取り扱いができなくなる。このような場合には便宜的に $K_1(\partial T_1/\partial x) \gg K_2(\partial T_2/\partial x)$ とし、Stefan問題としてEq.

Fig. 7 Comparison of experimental data with analytical solution line on the temperature histories of Run 2

Fig. 8 Comparison of experimental data with analytical solution line on the temperature histories of Run 3

(27) の左辺第一項と右辺より n を求め、Eq. (28)により凍結層のみを検討するのが妥当であろう。なおFig. 4には本実験における冷凍条件で融解熱 $\lambda = 40$ [kcal/kg]の場合の X' 、 Y の計算値を点綴したが、 X' の値がかなり変化するのに比べて Y の値はそれほど大きく変化せずまた両者はいずれも時間的に極端な変化を示さず、 Y より X' の値の方が n の値によって大きく変化することがわかった。

Fig. 5には凍結厚さの時間的变化を示すが、ここには前述の方法で決定された n の値をEq. (14)に代入して求めた理論値と実測値の一例を点綴した。

Murray ら⁹⁾は初期温度が溶融点以上 275°C 、厚さ1.6ftの平板状融解層を溶融点以下 556°C で固化させる問題の数値解法に $\theta=0$ の δ として非常に小さい凝固層があるものとして凝固層厚さの移動を点綴しているが、ここではEq. (14)により $\theta=0$ では $\delta=0$ として点綴した。

Figs. 6, 7, 8は各層の温度分布を示すが実線はEq. (28)、Eq. (29)によって求められた近似解であり、実測値も

同時に点綴した。Fig. 6, 7 では $t_f=0$ でほとんど両層の境界面温度に差がない場合であり、Fig. 8 は凍結温度 $t_f=-0.47$ の試料の温度分布である。氷点降下が起こる原因はおそらく前記二つの試料と比較してゲル組成の相違や、含有水分の差によるものと思われる。

実測値は概して長い時間を経過すると近似解の値よりいくらか低めに示されているが、おそらく断熱の不完全、あるいは凍結厚さ測定孔よりの冷却空気の侵入によるものと考えられるが、凍結厚さ、各層温度分布の実測値は近似解とよく一致している。

なお凍結厚さ、温度分布の計算にあたって $h\sqrt{\alpha_1\theta}/K_1 < 1.0$ では Eq. (28), Eq. (29) および Eq. (27) の X_n , Y の値は厳密には定数として取り扱えそうにないが、ここでは時間変化に比べてそれらの値の変化が小さいので $h\sqrt{\alpha_1\theta}/K_1 > 0.5$ において定数であるとしてそれぞれ近似解を求めた。

結 言

一般に表面への熱流が時間的に変化するような冷凍操作が多く、筆者らの近似解が実測値とよい一致を示すことからこのような熱伝導問題には Eq. (28), Eq. (29) によって温度分布が求められると考えられる。

桐柴らは数値解法に Murray らの提示した差分方程式を使用した³⁾が、 $\delta=0$ の場合に差分方程式の一部の項が不定となるので最初の温度分布と δ の微小値としてある短い特定時間後における近似解の値を初期温度分布と仮定し、時間の増分には $\alpha\theta/\Delta x < 0.2$ となるように $\Delta\theta$

を選んで計算を行なっている。このようなことを考えるとこの種の問題の解法として数値解法を用いると多少計算が不便になるように思われる。

桐柴らによって与えられた近似解とこの実験における結果との比較は操作が異なるので検討はできないが、ここで求められた近似解は Goodman らのように表面への熱流が一定であるような解、あるいは固体表面の熱伝達係数を考慮しない Neumann の解とを比較すればかなり広い実用例に適用できるものと思われる。またこれまで農林、水産学的に表示されているような試料のある点における温度変化を点綴した冷凍特性曲線を求めるには非常に多くの実験から経験的に求めねばならないが、試料を近似的に模型化し、実験的に物性値、定数値を求め本実験で行なったと同じような解法によって各層の温度分布や凍結厚さを知ることができれば、さらに有意義な冷凍特性曲線を表示することができると考えられる。

概してこの種の問題の計算には相当な煩雑さを伴うことは否定できない。ここで求められた近似解でも凍結層の時間的变化を知るには試算的に求め、これを用いて温度分布を求めるという煩雑な計算順序を経なければならぬ。このことから Eq. (14) の定数の決定が容易に行なうことができればいくらか計算の煩雑さは解消されるように思われる。しかし凍結厚さを容易に知る方法については今後さらに多く実験結果から検討を行なう必要があろう。

【謝 辞】 この実験は全国凍豆腐連合組合、羽二重豆腐株式会社、農林省食糧研究所、および金沢大学工学部後援会の協力と援助のもとに行なわれた。ここに深く感謝の意を表します。

Nomenclature

h : heat transfer coefficient of air film	
	[kcal/m ² ·hr·°C]
K : thermal conductivity of solid	
	[kcal/m·hr·°C]
L : length of solid	[m]
n : variable constant in Eq.(28)	[m/hr ^{0.5}]
t : temperature	[°C]
t_f : temperature referring to fusion condition	[°C]
T : reduced temperature	[°C]
x : distance from surface	[m]

Greek letter

α : thermal diffusivity	[m ² /hr]
δ : thickness of frozen layer	[m]
λ : latent heat of fusion	[kcal/kg]
ρ : bulk density of solid	[kg/m ³]
θ : time	[hr]

Subscript

1 : frozen layer
2 : melting layer
f : freezing point
i : initial condition

Literature cited

- 1) Carslaw, H. S. and J. C. Jaeger: *Conduction of Heat in Solids*, p. 283 (1957)
- 2) Churchill, R. V.: *Operational Mathematics in Engineering*, p. 328 (1958)
- 3) Goodman, T. R.: *Trans. ASME (Heat Trans.)*, **80**, 335 (1958)
- 4) Kawashimo, K.: *Netsudendō-ron*, p. 416 (1941)
- 5) Murray, W. D. and F. Landis: *Trans. ASME (Heat Trans.)*, **81**, 106 (1959)
- 6) Toei, R., S. Hayashi, S. Sawada and T. Fujitani: *Chem. Eng. (Japan)*, **28**, 25 (1965)

沸点曲線にもとづく気液平衡の決定 (小島和夫・栃木勝巳・関晴雄・渡瀬浩一, 化学工学, 32, 149~153 (1968)) 沸点曲線にもとづく気液平衡の決定を検討するために沸点計を作製し, メタノール-水系, エタノール-水系, *n*-プロパノール-水系, *i*-プロパノール-水系, アセトン-水系, メタノール-*n*-プロパノール系の 760 mmHg における沸点を実測した。Tao の式を基礎式として気液平衡を決定したところ, 計算値と文献値は良好な精度で一致した。沸点測定は比較的簡単であり, また正確に行ないうるので気液平衡実測値の検討にも役立つものと思う。

境界面の移動を伴う非定常熱伝導 (小森友明・平井英二, 化学工学, 32, 154~158 (1968)) 食品の冷凍は相変化を伴う非定常熱伝導として取り扱うことができる。このような問題の近似解は数学的によく検討されてきたが, その適用例は比較的少ないようである。そこで食品冷凍にこの問題を適用してみた。試料として豆乳ゲルを用いて凍結面の移動, 凍結, 凍結層の層内温度分布について熱伝導方程式を解いて近似解を求め, 実測値と比較してみたが両者はよく一致したので, 食品冷凍へこの理論的解析を拡張できることがわかった。

フィン付管による冷却凝縮操作の計算 (井内 哲・大島敏男・香川三郎・山本直恭, 化学工学, 32, 159~164 (1968)) フィン付管表面において熱と物質の同時移動が起こる場合のフィン効率を定義し, これより算出される伝熱量・フィン部温度分布の計算値と水蒸気-空気系の冷却凝縮の基礎的実験結果との比較を行なった。冷却凝縮器のように熱と物質の同時移動が起こる場合の計算には温度差と蒸気分圧差の二つの推進力を考えねばならないが, これによってフィン効率の問題が複雑になる。本研究はこれら二つの推進力を関連づける近似計算法を示した。

液柱塔において気液両相に抵抗のある場合の総括物質移動係数について (恩田格三郎・長坂実上・小野伴史郎, 化学工学, 32, 164~169 (1968)) 液柱塔において気液両相に拡散抵抗のある場合に対し, 液側を平面拡散, ガス側を円筒拡散として解析解 (Eq. (13), (14)) を得た。さらにその計算値と炭酸ガスの吸収 ($\text{CO}_2\text{--N}_2\text{--H}_2\text{O}$), 亜硫酸ガスの吸収および放散 ($\text{SO}_2\text{--N}_2\text{--H}_2\text{O}$), およびアンモニアの放散 ($\text{NH}_3\text{--N}_2\text{--H}_2\text{O}$) の実測値と比較検討し, 両者は $\pm 10\%$ 以内で一致する事を認めた。

パラメトリック・ポンピングによる液混合物の吸着分離 (若尾法昭・松本弘道・鈴木謙一郎・川原章雄, 化学工学, 32, 169~175 (1968)) 本研究はパラメトリック・ポンピング方式を応用して, シリカゲル吸着剤でベンゼン-シクロヘキサン混合物の吸着分離を行なったものである。分離度 (吸着塔両端での液濃度の差) の向上には塔内の交換液量を減少させることが最も効果的であることを理論的, 実験的に確め, また層高, 濃度域などの分離度に及ぼす影響を検討した。

イオン交換における物質移動の単粒子による研究 (河添邦太郎・竹内雅・橋本忠昭, 化学工学, 32, 175~181 (1968)) ガラス球充填層にイオン交換樹脂の標識単粒子を置き, NaCl 液を通じて Na^{22}Na 交換を行ない, 残留 ^{22}Na 量の時間的変化から境界物質移動係数 k_F と粒内拡散係数を同時に求めた。その結果, 多孔性イオン交換樹脂 (MR 型) では固相内拡散と並行的に液相細孔拡散が起こることを明らかにした。また k_F は既往の結果と一致することから, 固液界面で平衡成立と結論される。

気液平衡に及ぼす塩の影響および塩を加えた蒸留——エタノール-, *i*-プロパノール-, *n*-プロパノール-, 水-塩化カルシウム 3 成分系—— (橋谷元由・平田光穂・広瀬泰雄, 化学工学, 32, 182~187 (1968)) エタノール-水, *i*-プロパノール-水, *n*-プロパノール-水, の 2 成分系に塩化カルシウムを飽和させ, 常圧の気液平衡を測定した。すべての系において比揮発度が増大し, 共沸が消えた。これらの実測値は著者らが改良した Johnson らの式によって相関された。また, これらの効果的な実験結果の応用として, 還流液に塩化カルシウムを加えて全還流蒸留を行ない, 塔頂試料として高純度のエタノール, *i*-プロパノールが得られ, この方法による共沸混合物分離の可能性が示された。

充填塔による多成分非理想系の精留理論——摂動論の適用による近似解析解の導出—— (高松武一郎・遠坂登, 化学工学, 32, 188~195 (1968)) 筆者らは, 充填塔による多成分系の精留において比揮発度, H. T. U. およびモル流量が塔内で変わるとする非理想系に対してたてた基礎式に摂動論を適用し, 逐次近似法を用いて, 前報で解析した理想系を基準状態として塔内組成分布を求める近似解析解を導き, さらに非分配成分に対するそれらの漸近表現式を得た。そして, これらの式の反復使用によりアセトン-メタノール-水系についての例題を解いてその結果を数値解と比較することにより, この近似計算法は, 比揮発度の変化がこれほど大きい系でも最適原料供給位置に 20% 程度の誤差を見込めば実際の設計計算に十分に使用しうることを確かめた。

流通式水平回転円筒内を通過する粒子の滞留時間分布におよぼす媒体混入の効果 (杉本益規, 化学工学, 32, 196~202 (1968)) 本実験では, 流通式回転円筒内にて, 粒度分布を有する川砂粒子は粒径によって異なった滞留時間分布を示した。粉砕を伴わないゴムボール (直径 32 mmφ) を混入すれば, それらの分布は一致する傾向をなし, 臨界回転速度比 $N_c = 0.3, 0.5$ で, 粒子の滞留量に対するボールの混入容積比 $X = 0.3$ ではそれらの分布はほぼ一致した。全川砂粒子の軸方向混合係数 $\bar{E}$ は同じ N_c で, X のわずかの増加によって増大し, X に無関係に一定値を示した。

バッフルなし乱流搅拌槽の起動および正逆・断続回転における特性 (竹田邦彦・星野照彦・清水克夫・西畑隆男, 化学工学, 32, 202~208 (1968)) 乱流搅拌装置の起動の際の搅拌トルクおよび吐出流量の時間的変化を直接測定して, これらの記録と液体の流動状態の時間的変化を記録した映画とを対照して調べた結果, 搅拌羽根が起動する際は, 動力の大部分が, インペラーから乱れた吐出流が発生する際に消費されることが判明した。

このことから, 正逆あるいは断続回転によって, バッフルなし搅拌槽の混合時間が短縮できるであろうとの予想を得, この予想は混合時間対動力消費の測定結果により裏付けられた。