Subscripts

- 0: initial value
 n: number of cycle
 i, n: i-th stage in n-th cycle

∞ : asymptotic value

Superscripts

- C: cooling
 H: heating

Literature cited

- 1) Stuart, E. B. and J. Coull: *A. I. Ch. E. J.*, **4**, 383 (1958)
- 2) Wilhelm, R. H., A. W. Rice and A. R. Bendelius: *I. E. C. Fundamentals*, **5**, 141 (1966)

イオン交換における物質移動の単粒子による研究*

河添 邦太朗**・竹内 雍**
 橋本 忠昭***

東京大学 生産技術研究所**

緒 言

著者らはさきにゲル型の陽イオン交換樹脂では Na イオンの粒内拡散係数が液濃度によらずほぼ一定となること、したがって拡散の機構は固相内拡散であって液濃度により律速段階がきまることが報告した¹⁾。

最近連続イオン交換操作において機械的強度の大きい多孔性樹脂（いわゆる MR 型¹¹⁾）が使用されるが、この多孔性樹脂ではゲル型樹脂と異なり固相内拡散のほか細孔拡散が並列的に起こると想像される。

本報では単粒子法を用いてこれらの点を検討した。すなわち²²Na-Na の同位体交換を利用して ²²Na で標識した陽イオン交換樹脂の単粒子をガラス球充填層に置き、NaCl 溶液を通じる時の残留 ²²Na 量の時間的変化を測定し、理論式との対比から直接粒内拡散係数を求めた。その結果多孔性樹脂では明らかにその値が液濃度で変り、上記のごとき細孔液相拡散の寄与が相当存在することが認められた。

イオン交換における物質移動の研究は、従来攪拌系、充填層（deep bed および shallow bed）および単粒子などの方法を用い、また種々の系について研究されてい

る。しかしながら物質移動の機構としては粒内および境界膜における拡散抵抗、さらに固液接触界面における交換反応の抵抗が関与し、前二者とみても両者の寄与は交換平衡その他で変ること、また物質移動の推進力としては濃度差のほか電氣的ポテンシャルによる勾配の影響⁴⁾があり、現象自体が複雑なためまだ明確でないことが多い。それゆえ報告される物質移動係数としては粒内および境界膜抵抗の両者を含めた総括係数、あるいは一方が無視しうるごとき条件下での測定値である。著者らの前報⁷⁾も直線平衡系で両抵抗の和が総括の抵抗となることから境界膜抵抗の推算値を用いて粒内拡散係数を求めた訳で、また単粒子による研究でも Kuo ら⁸⁾、Rao ら¹⁰⁾によって総括係数から推定された粒内拡散係数が報告されているにすぎない。これに対して本研究では粒外境界膜と粒内拡散の両抵抗が存在するごとき条件下でイオン交換の速度を測定し、理論式と比較して境界膜物質移動係数 k_F と粒内拡散係数を同時に算出する方法をとった。このようにしてえられた数値を既往の数値と比較し、従来十分検討されなかった固液界面での交換反応の抵抗が無視小であるとの結論をえた。

以上のほか低 Re 域における k_F を充填層および空塔中の単粒子について測定し、従来の相関式の適用性を検討したのでこれらをまとめて報告する。

1. 基礎式

同位体交換による $R-^{22}\text{Na} + \text{NaCl} \rightarrow R-\text{Na} + ^{22}\text{NaCl}$

* <Studies on Mass Transfer in Ion Exchange by the Use of a Single Resin Particle>

Received on December 7, 1966

化学工学協会第 30 年会（大阪）にて一部発表

** Kunitaro Kawazoe and Yasushi Takeuchi (Inst. of Industrial Science, Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan)

*** Tadaaki Hashimoto (三井造船エンジニアリング(株) Mitsui Zosen Eng. Co., Ltd.)

Fig. 1 Calculated values of Eq.(6)

のごとく標識粒子からの ^{22}Na の除去量, あるいは残留量に注目すれば, 直線平衡であることから簡単につぎの二つの場合について残留量の時間的変化が求められる。

1.1 境膜および粒内に拡散抵抗が存在する場合

不活性球充填層または空塔中におかれた活性単粒子に関する物質収支の基礎式は次の通りである。

$$\text{(表面)} \quad -D \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_{r=r_0} = k_F (c_s - c_F) \quad (1)$$

$$\text{(粒内)} \quad \frac{D_i}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right) = \frac{\partial q}{\partial t} \quad (2)$$

粒子表面では平衡成立とみて

$$(q)_{r=r_0} = K c_s \quad (3)$$

ここに K は平衡定数である。

初期および境界条件は

$$t=0 \text{ で } q=q_0 \quad (4)$$

$$t>0 \text{ で } c_F=0 \quad (5)$$

これから単粒子全体における注目成分量 Q の変化は熱放散を伴う固体球の熱伝導, あるいは表面蒸発の場合²⁾と同様にして

$$\frac{Q}{Q_0} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\eta^2}{\mu_n^2 (\mu_n^2 + \eta(\eta-1))} e^{-\mu_n^2 \tau} \quad (6)$$

で表わされる。ここに $Q_0 = 4\pi r_0^3 q_0 / 3$, $\eta = k_F r_0 / K D_i$, $\tau = D_i t / r_0^2$ であり, μ_n は $1 - \eta = \mu \cot \mu$ の連続根である。なお粒内拡散律速の場合 Eq.(6) は

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 \tau} \quad (7)$$

となる。

なお Eq.(6) および (7) の理論値の数値計算はすでに行なわれている³⁾ が, データと比較して D_i などを求めるには不足であるのでさらに計算を行なった。結果を Fig. 1 に示した。

以上より, ^{22}Na で標識した粒径既知の樹脂粒の単粒子に一定濃度の NaCl 溶液を一定流速で通し, ^{22}Na に

関する残留イオン量比 Q/Q_0 の時間的変化を測定すれば Eq.(6) との対比から D_i および k_F が算出できる。その方法はまず測定値と理論曲線を合せて η をよみ, また特定の t (ここでは 60 sec をとっている) に対応する τ をよんで D_i を求める。つぎにこの D_i の値と, 液濃度および交換容量から後述の Eq. (11) により求められる K を用いて k_F が求められる訳である。

1.2 流体境膜拡散律速の場合

粒内濃度は到る所一様とみなせるので, Eq.(1), (2) の代りに

$$-dQ/dt = k_F (4\pi r_0^2) (c_s - c_F) \quad (8)$$

と Eqs.(3)~(5) を用いて直ちに

$$\frac{Q}{Q_0} = \exp(-3k_F t / K r_0) \quad (9)$$

がえられる。[したがってこの場合は $\ln(Q/Q_0)$ vs. t のプロットが直線となり, 勾配から k_F が算出できる。]

2. 実験方法および結果

2.1 試料

ゲル型の強酸性イオン交換樹脂 2 種 (A, B で示す) および実験室的に作られた粒径の比較的大きな多孔性樹脂 (MR 型樹脂とも称されるもの, L で示す) を用いた。これらを顕微鏡下で形状が球形でクラックがないものを選別して用い, 粒径を測定した。

Table 1 にこれらの物性値を示した。すべて Na 型とした時の値である。

2.2 残留標識イオン量の測定

Na 型の樹脂粒を $^{22}\text{NaCl}$ 溶液 (弱塩酸性, 無担体, 濃度約 $1 \sim 4 \mu\text{Ci/cc}$) 約 1 cc に 1~2 日浸した。樹脂粒に ^{22}Na が分配される。この粒子 1 ケを水洗後 Fig. 2 のごとく同一径のガラス球充填層の中央に置いた。カラム

の内径は 15mmφ、充填層高は 40mm で、蒸留水が満してある。

樹脂粒中の ^{22}Na からの γ 線をカラムの側方からシンチレーションプローブにて検出し、計数値をレートメータレコーダ、あるいはシンチレーションカウンタにより測定した。プローブは鉛ブロックにて遮蔽し、直径約 5 mm の孔を通してコリメートした γ 線ビームをうける。 Q_0 に対応する計数値は 10,000~40,000cpm である。

カラムに ^{22}Na を含まない一定濃度の NaCl 溶液を通じ、同様にして計数値を求め、その時間的变化から Q/Q_0 vs. t を算出した。測定は 20°C で行ない、液濃度は L 樹脂では 0.05~1N の範囲とした。A 樹脂について 20°C、0.1N にて測定し、 D_i を著者の前報と比較した。

液の流れは通液初期の蒸留水との混合を避けるため、0.64N、および 1N では上向きとし、その他は液と水との比重差が大きくないので、下向きとした。液流速から樹脂粒に所定の液が到達したとみなされる時刻を $t=0$ にとっている。

2.3 測定結果

結果の一例を Fig. 3 に示した。図に併記した実線は Eq.(6) の計算曲線であり、測定開始直後を除けば測定

値とよく一致している。これより前述のごとく D_i , k_F を算出した。これらをまとめて Table 2, 3 に示した。

つぎに液濃度 0.01N とし、樹脂 A および B を用いて温度 20°C にて同様に Q/Q_0 の時間的变化を測定した。この場合は境界拡散律速であって、Fig. 4 のごとく Eq.(9) が成立し、 k_F が求められる。

以上のほか空塔中に B 樹脂を置き、充填層の場合と同様にして Q/Q_0 の時間的变化を求め、Fig. 3 と同様の関係がえられた。樹脂粒は 0.08mmφ の白金線の端に接着し、他端をガラスの細管で支持しカラム中心に据えた。樹脂粒上部に整流用ガラス球充填層を置き、液濃度 0.002N、温度 20°C で測定した。さらに 0.01N で 4~60°C に液温を変化せしめ、 k_F に対する Sc の影響を検討した。

- ① NaCl solution ③ Flow meter
- ② Temperature control ④ Water supply
- ⑤ Column (black point shows the labelled resin particle)
- ⑥ Pb block ⑦ Scintillation probe
- ⑧ Counting rate meter
- ⑨ Recorder or otherwise
Scintillation counter and timer

Fig. 2 Experimental apparatus

Table 1 Properties of ion exchange resin

Resin	Particle diameter [cm]	True density [g/cc-resin]	Packed density [g/cc-resin bed]	Exchange capacity [meq./cc-bed]	Degree of cross linking [%]
L	0.24~0.29	1.24	0.74	1.52	10
A	0.06~0.08	1.36	0.76~0.81	2.00	8
B	0.08~0.12	1.36	0.76~0.81	2.00	8

note: 1) L: A porous resin prepared in the laboratory, A and B: Gel-type resins, Amberlite IR-120 and Diaion SK-1
2) Water Content of L resin [g-water/g-resin in wet state]: 0.38 under room temperature and humidity, 0.50 when dried in desiccator at room temperature and 0.85 when dried at 100°C, respectively.

3) Surface area of L resin [m²/g-resin] 50 for the specimen dried at 100°C

Table 2 Experimental results

Concentration of feed solution [meq./cc]	u [cm/sec]	d_p [cm]	Re [—]	τ^* [—]	η [—]	D_i [cm ² /sec]	k_F [cm/sec]	Resin
0.10	0.000477	0.238	0.0110	1.70×10^{-3}	1.7	0.40×10^{-6}	0.14×10^{-3}	L
	0.00090	0.238	0.0213	1.70	2.2	0.40	0.19	
	0.00273	0.286	0.0722	1.20	6.0	0.41	0.42	
	0.00618	0.238	0.146	1.72	5.0	0.41	0.43	
	0.00910	0.247	0.219	1.70	5.0	0.43	0.44	
	0.0241	0.238	0.568	1.72	8.0	0.41	0.69	
	0.0514	0.238	1.21	1.72	15	0.41	1.3	
	0.124	0.238	2.91	1.72	20	0.41	1.7	
	0.0028	0.0707	0.0186	0.58×10^{-1}	0.7	1.2×10^{-6}	0.85×10^{-3}	
	0.0080	0.0660	0.0502	0.58	1.6	1.1	1.7	
0.10	0.0452	0.0675	0.290	0.64	2.0	1.2	2.5	A
	0.0788	0.0617	0.466	0.74	2.5	1.2	3.4	
	0.217	0.0675	1.40	0.62	5.0	1.2	6.2	

* τ at 60 sec

Feed solution: 0.10 N NaCl, Temperature: 20°C, Resin: L, each point: the observed,
— : theoretical, Eq.(6)

Fig. 3 Results in the case of both fluid film and intraparticle diffusions are significant

Table 3 Experimental results

Resin: L, Temperature 20°C

Concentration of feed solution [meq./cc]	u [cm/sec]	d_p [cm]	Re [—]	τ [—]	η [—]	D_i [cm ² /sec]	k_F [cm/sec]
0.050	0.0487	0.220	1.06	1.94×10^{-3}	4.5	0.39×10^{-8}	0.79×10^{-3}
	0.105	0.225	2.34	1.84	7.0	0.39	1.2
	0.170	0.215	3.60	2.08	14.0	0.40	2.6
	0.191	0.230	4.37	1.70	9.0	0.38	1.5
0.20	0.0495	0.250	1.22	1.73	18	0.45	0.85
	0.0825	0.230	1.87	1.95	30	0.43	1.4
	0.124	0.240	2.95	1.80	40	0.43	1.9
	0.164	0.222	3.57	2.10	40	0.43	2.0
	0.232	0.240	5.48	1.80	50	0.43	2.3
0.30	0.0432	0.230	0.98	2.20	25	0.48	0.88
	0.0834	0.229	1.89	2.16	40	0.47	1.4
	0.176	0.223	3.86	2.30	60	0.48	2.2
	0.191	0.215	4.04	2.55	60	0.49	2.4
	0.227	0.237	5.28	2.05	60	0.48	2.1
0.40	0.0198	0.225	0.44	2.35	20	0.50	0.55
	0.0640	0.220	1.38	2.36	40	0.48	1.1
	0.0745	0.237	1.73	2.08	45	0.49	1.2
	0.107	0.221	2.31	2.42	50	0.49	1.4
	0.150	0.223	3.27	2.40	70	0.50	2.0
	0.208	0.220	4.47	2.42	70	0.49	2.0
0.64	0.0110	0.237	0.253	2.58	20	0.60	0.42
	0.0266	0.223	0.581	2.80	40	0.58	0.86
	0.0592	0.225	1.29	2.75	50	0.58	1.1
	0.0607	0.221	1.32	2.85	45	0.58	0.98
1.0	0.00731	0.230	0.160	3.05	25	0.67	0.36
	0.0124	0.240	0.282	2.80	30	0.67	0.42
	0.0148	0.215	0.300	3.50	40	0.68	0.63
	0.0482	0.220	1.00	3.40	70	0.68	1.1
	0.0578	0.230	1.26	3.05	80	0.67	1.1

3. 結果の解析および考察

3.1 多孔性樹脂の粒内拡散係数

Table 2 および 3 から明らかなごとく、各濃度ごとに

流速によらず一定の D_i がえられているが、L 樹脂ではその値が A 樹脂に比してかなり小で、かつ液濃度により変化することが注目される。

この L 樹脂は堅固な骨格構造と比較的大きな細孔を有

Feed solution 0.01 N NaCl
Temperature 20°C
Resin A

Fig. 4 Results in the case of liquid film diffusion controlling

するといわれる^{4,11)}。ゲル型に比して湿潤樹脂の比重が小で交換容量が小さいこともこのような内部構造の相違を示している。このようないわば多孔質固体に近い構造のゆえに、このL樹脂の粒内拡散の機構は通常ゲル型で生じる固相拡散のみでなく細孔内での液相拡散が並列的に生じると考えられる。この場合は Eq. (1) および Eq. (2) における D_i は

$$D_i = D_s + (1/K_0)D_e \quad (10)$$

で表わされる。 D_s は固相内拡散係数、 D_e は細孔における液相有効拡散係数、 K_0 は細孔の寄与を考えない時の平衡定数である。

なお Eq. (6) で問題となる平衡定数 K は K_0 より細孔の分だけ大、すなわち Eq. (11) で表わされる。

$$K = K_0 + \varepsilon_p \quad (11)$$

Fig. 5 は D_i と液濃度の関係を示したもので、多孔性樹脂では Eq. (10) が成立することを示している。図から $D_s = 0.38 \times 10^{-6}$ [cm²/sec]、 $D_e = 0.76 \times 10^{-6}$ [cm²/sec] がえられる。測定を行なった範囲での NaCl の水中における分子拡散係数はほぼ一定とみなせることも、このような簡単なプロットから Eq. (10) の成立を結論づけるのに役立っている。細孔率 ε_p はあまり明確でないが、風乾により自由水を除去した結果 0.40 程度の値がえられるのでそのように仮定した*。

Table 2 および 3 にはこの値を用いて Eq. (11) から求め

* ε_p は 0.3 程度とも考えられる。その値が変れば K には大きくひびくが、平衡定数 K 、したがってそれを用いて求められる k_F には、測定範囲ではたかだか数%の影響であってあまり問題はない。

Fig. 5 Dependency of intraparticle diffusivity on the concentration of feed solution and verification of Eq. (10)

Fig. 6 Correlation of k_F for packed bed

た K により算出された k_F を示してある。なお高濃度の場合以外は $K = K_0$ としても結果に大差ない。

$\varepsilon_p = 0.40$ を用いて parallel pore model により tortuosity factor k^2 を算出すると $k^2 \approx 6.8$ となる。この値は従来気相で吸着剤や触媒粒子について報告されている値⁶⁾に近い。

3.2 k_F の検討および Eq. (3) の妥当性

Table 2 および 3 に示した k_F および 0.01 N にて測

Fig. 7 Results for single particle in empty column

定した充填層に関する k_F をまとめて Re/ϵ vs. $1/J$ の形で Fig. 6 に示した。これらの値は主にイオン交換以外の系で求められた結果に基づいてえられた Carberry¹¹⁾ による

$$J = \frac{k_F}{u/\epsilon} Sc^{2/3} = 1.15 (Re/\epsilon)^{-0.5} \quad (12)$$

あるいは白井¹²⁾による

$$Sh \cdot \epsilon = 2.0 + 0.75 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (13)$$

に $Re/\epsilon > 1$ では十分近い。図で Eq. (13) は $\epsilon = 0.40$, $Sc = 738$ (0.01 N, 20°C) としている。

これより Eq. (3) で仮定した固液界面における平衡成立の条件が満足されていること、すなわち界面における交換反応速度は十分大きいことが結論される。

低 Re 域における k_F に関しては図のごとく Eq. (12) および Eq. (13) の中間にくる結果がえられた。標識単粒子周囲の流れは平均流速 u/ϵ と必ずしも等しくならないため、測定値にバラツキを生じたと思われるが、それでも Eq. (12) に近いといえよう。片岡ら⁵⁾ は shallow bed により種々の系について求めた k_F が $Re/\epsilon = 0.1$ 付近まで Eq. (12) とよく一致する結果をえており、この場合は断面平均流速と k_F がよく対応するためとみられる。

3.3 空塔中の単粒子に関する k_F

結果をまとめて $Re Sc^{2/3}$ vs. Sh の形で Fig. 7 に示した。測定した範囲では塔内の流れは層流であって、特に低 Re 域では粒子近傍の流速は断面平均の値よりかなり大きいことが染料をトレーサとした観測から知られたので、一つの試みとして、十分発達した層流とみられる $Re < 1$ では代表流速として $2u$ をとって示した。

ここで測定したとき低 Re では従来いずれの相関式が適用できるか十分明らかでないので、図に二三の式を併記した。これより

Garner らの式²⁾

$$Sh = 2.0 + 0.95 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad (14)$$

が測定値にもっとも近いこと、また空間率 $\epsilon = 1.0$ とした時の Eq. (12) も $Re \approx 0.1$ まではかなり近いことが判る。 $\epsilon = 1.0$ とした Eq. (13) は Re 大となるにつれて測定値とのズレが大となる。

なおここで温度を変えて Sc の影響を検討した結果では、指数 $1/3$ は妥当と思われる。自然対流の影響に関しては、ここで用いた方法では粒子および液は一定温度であって、また NaCl の濃度変化も生じないことから無視できると思われる。

3.4 単粒子による測定について

Fig. 3 に示したごとく Q/Q_0 大、したがって測定の初期を除けば理論曲線と測定結果との一致は良好で、特に図の例では同一直径の標識単粒子を用いているため同一の ϵ を示すのでカーブフィティングにより相当精度の高い測定が可能である。

通液初期の測定値と理論曲線との不一致は主として混合の影響により測定開始直後樹脂粒が所定濃度の液に接しないことによるもので、また L 樹脂の場合はさらに粒内の細孔内濃度がゼロであったため所定濃度近くなるに若干の時間を要すること、その時間は Eq. (7) と D_i によりきまり、液濃度が高いほど Q/Q_0 大の範囲の測定値は理論曲線より外れてくる。しかし時間の経過につれて両者は一致してくるので t の大きい範囲で測定すればよいであろう。このことから前述のごとき低 Re での k_F が検討できる訳である。

D_i に関しては従来総括物質移動係数から求める方法がとられ、特に境膜抵抗を無視して粒内拡散係数を求めたり、あるいは境膜抵抗を差し引いて粒内抵抗を求めているが、この方法によれば直接 D_i を求めうる利点がある。そのため、混合あるいは境膜抵抗の影響で充填層その他の場合低目の D_i がえられると思われる低 Re 域でも正確な値がえられ、また一粒の粒子ですむことなども利点であろう。

この方法でえられた A 樹脂の D_i は Fig. 5 に示したごとく著者らの前報⁷⁾ で充填層の破過曲線からえられた結果と一致している。また Table 2, 3 のごとく、同一樹脂では粒径によらず D_i が一定である。これも前報と同様である。

結 語

ガラス球充填層および空塔中に ^{22}Na 標識樹脂の単粒子を置き、NaCl 液を通して同位体交換による残留 ^{22}Na 量の時間的変化を測定した。その結果を、a) 粒内抵抗および境膜抵抗両者の存在する場合、および b) 後者の

みを考慮した場合の理論式と対比した。a) については粒内拡散係数 D_i および充填層に関する境膜物質移動係数 k_F が同時に求められた。

多孔性樹脂に関する D_i は通常のゲル型に比してかなり低く、かつ液濃度で変ること、これは細孔液相拡散の寄与によることが確認された。

k_F に関しては、充填層について a) および b) により測定した結果、 Re の大きい範囲の値は既往の結果と一致することから、固液界面では平衡が成立していること、換言すればイオン交換における交換反応の抵抗は無視しうることが結論される。 $Re/\epsilon < 1$ では従来の相関式の外挿値と合わなくなるが、単粒子近傍の流速と、断面平均流速の相違などを考慮すれば Carberry による Eq.

(12) に近いと思われる。また空塔の場合は、低 Re 域では粒子近傍の流速に着目した Re をとれば Garner らによる Eq.(14) あるいは前記の式で k_F の推算が可能と考えられる。

なおこの単粒子による方法は比較的低 Re の範囲でも精度よく D_i を求めうること、また一粒の粒子でよいため簡便であって、 D_i と k_F の同時測定が可能であることと併せて他の測定法にみられない利点を有すると考えられる。

〔付記〕 本研究に当り試料の調整について御援助御討論戴いた、三菱化成工業(株)の茂木光隆、淵脇饒の両氏に謝意を表します。

Nomenclature

c : concentration of key component in liquid [meq./cc]	Re : Reynolds number $(=d_p u \rho / \mu)$ [—]
D_e : effective liquid phase pore diffusivity [cm ² /sec]	r : radial length in spherical coordinate [cm]
D_i : intraparticle diffusivity based on solid phase concentration [cm ² /sec]	r_0 : radius of particle [cm]
D_L : molecular diffusivity [cm ² /sec]	Sc : Schmidt number $(= \mu / \rho D_L)$ [—]
D_s : solid phase diffusivity [cm ² /sec]	Sh : Sherwood number $(= k_F d_p / D_L)$ [—]
d_p : diameter of particle [cm]	t : time [sec]
$J = k_F Sc^{2/3} / (u/\epsilon)$ [—]	u : superficial velocity [cm/sec]
K : equilibrium distribution coefficient based on solid and liquid phases [—]	ϵ : void fraction [—]
K_0 : equilibrium distribution coefficient based on solid phase only (Eq.(11)) [—]	ϵ_p : porosity [—]
k_F : fluid film mass transfer coefficient [cm/sec]	μ : parameter in Eq.(6) or viscosity [g/cm·sec]
n : integer	η : parameter in Eq.(6) $(= k_F r_0 / K D_i)$ [—]
Q : total amount of key component in resin particle [meq./particle]	τ : parameter in Eq.(6) $(= D_i t / r_0^2)$ [—]
q : concentration of key component per unit volume of particle [meq./cc]	

Subscript

F : refer to fluid
 i : refer to intraparticle
 o : refer to initial state
 s : refer to solid phase

Literature cited

- 1) Carberry, J.J.: *A. I. Ch. E. Journal*, **8**, 460 (1960)
- 2) Crank, J.: "Mathematics of Diffusion" (Oxford Press (1956))
- 3) Garner, F.H. & R.H. Suckling: *A. I. Ch. E. Journal*, **4**, 114 (1958)
- 4) Helfferich, F.: "Ion Exchange" (McGraw Hill Book Co. (1962))
- 5) Kataoka, T., K. Takashima, I. Furuta & K. Ueyama: *Kagaku Kōgaku*, **20**, 368 (1965)
- 6) Kawazoe, K., I. Sugiyama & Y. Fukuda: *ibid.*, **30**, 1007 (1966)
- 7) Kawazoe, K., Y. Takeuchi, I. Sugiyama & T. Hashimoto: *ibid.*, **31**, 49 (1967)
- 8) Kuo, J.C.W. & M.M. David: *A. I. Ch. E. Journal*, **9**, 365 (1963)
- 9) Newman, A.B.: *Trans. Inst. Chem. Engrs*, **27**, 203 (1931)
- 10) Rao, M.G. & M.M. David: *A. I. Ch. E. Journal*, **10**, 213 (1964)
- 11) Shimizu, H.: *Kagaku Kōgaku*, **20**, 445 (1965)
- 12) Shirai, T.: "Kagaku-Kōgaku-Benran", p.394 (1958)

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膜物質移動係数 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。