一定温度、圧力における三成分系気液平衡における相関関係*

—— 1組または2組の二成分系に液相が存在しない場合 ——

佐藤 倉 治**・石 田 清 春**

静岡大学工学部 化学工学科**

緒 言

三成分系気液平衡の常圧附近におけるデータは一定圧力のもとで測定されたものが多く、気液両相における等温線は示されているが、タイラインの関係がどのようなか明確にされているものは少ない。三成分系液々平衡のタイラインの関係を表わすのに、Hand⁷⁾, Othmer¹⁰⁾, 石田⁹⁾らの方法がよく用いられるが、上西、鳥海⁶⁾は三成分系気液平衡の場合にも、液々平衡の場合と同様にこれらの方法によって満足な直線関係が得られることを報告した。著者の一人⁹⁾は、すでに三成分系液々平衡において溶解度曲線を対称形に、かつタイラインを基線に平行に表わし、正則溶液理論を応用して実測値の平滑化やわずかなデータからの内挿や外挿によって、他の濃度全般における平衡組成を推算する方法を報告した。この方法を三成分系気液平衡に適用した結果、三成分系液々平衡と全く同様な取り扱いができることを見出した。

1. 三成分系気液平衡図

三成分系気液平衡において相が気相と液相の2相ならば、一定温度、圧力における気液平衡関係は三成分系液々平衡と類似の関係にあり、ある液相の組成に対応してそれと平衡にある気相の組成は定まる。代表例として $n\text{-C}_4\text{H}_{10}(1)\text{-CH}_4(2)\text{-CO}_2(3)$ 系 (40°F, 800 psia)⁹⁾ と $\text{CO}_2(1)\text{-N}_2(2)\text{-O}_2(3)$ 系 (-40.3°C, 122.8 atm)¹⁰⁾ を Fig. 1 に示す。

○印で実測値を示した $n\text{-C}_4\text{H}_{10}\text{-CH}_4\text{-CO}_2$ 系は 40°F, 800 psia において CH_4 と $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ の二成分系で気液の2相が存在し、他の二成分系では1相となる。向って右側が液相線で左側が気相線である。+印で示した $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-O}_2$ 系は -40.3°C, 122.8 atm において $\text{CO}_2\text{-N}_2$ 系と $\text{CO}_2\text{-O}_2$ 系との各二成分系に気液の2相が存在する。向って

右側が液相線で左側が気相線となる。平衡状態にある気相と液相の組成を結んだ直線をタイラインとし、気相と液相の組成が一致し、均一相になる点 (擬臨界点) は三成分系液々平衡におけるブレイトポイントに相当する。

2. 対称形に表わす方法

液相の組成を x , 気相の組成を y とし、それに 1, 2, 3 の添字を付けて各成分を区別する。濃度単位を適当に変換して液相線と気相線とを対称形に表わしたときのそれぞれの組成を X, Y とすれば、

$$X_1 = \frac{x_1}{x_1 + ax_3 + bx_2}, \quad X_2 = \frac{bx_2}{x_1 + ax_3 + bx_2} \quad (1)$$

$$Y_1 = \frac{y_1}{y_1 + cy_3 + by_2}, \quad Y_2 = \frac{by_2}{y_1 + cy_3 + by_2} \quad (2)$$

X_3, Y_3 も同様に定義される。式中の a, b, c は実験定数である。

平衡曲線が対称形であり、タイラインが第1成分と第2成分の二成分系をあらわす基線に平行であるという条件から、

$$X_1 = Y_2, \quad X_2 = Y_1, \quad X_3 = Y_3 \quad (3)$$

が成り立つ。

これら X, Y を求めるには実験定数 a, b, c を求めなければならない。 b は Eq.(1) と Eq.(2) を Eq.(3) に代入して

$$b = \left(\frac{x_1 y_1}{x_2 y_2} \right)^{1/2} \quad (4)$$

となる。

次に三成分系における第2成分と第3成分の比揮発度を α_{2-3} とすれば

$$\alpha_{2-3} = \frac{y_2 x_3}{y_3 x_2} = \frac{K_2}{K_3} \quad (5)$$

となり、 $\alpha_{1-2}, \alpha_{3-1}$ 等も同様に定義し得る。ここで K_2, K_3 等は各成分の平衡係数である。

今 a を任意の定数とすると次の関係が成立する。

$$\frac{X_2}{X_1} = \frac{Y_1}{Y_2} = \left(\frac{x_2 y_1}{x_1 y_2} \right)^{1/2} = (\alpha_{1-2})^{1/2} = \left(\frac{K_1}{K_2} \right)^{1/2} \quad (6)$$

$$\frac{X_3}{X_1} = \frac{Y_3}{Y_1} = a \frac{x_3}{x_1} \quad (7)$$

* <Correlations for Ternary Vapor-Liquid Equilibria under Constant Temperature and Pressure — On the case of not forming liquid phase in one pair or two pairs of binary systems —>

Received on August 19, 1967

昭和42年4月4日化学工学協会第32年会にて講演

** Kuraaji Sato, Kiyoharu Ishida (Dept. of Chem. Eng., Shizuoka Univ., Hamamatsu, Japan)

Fig. 1 Calculated and experimental equilibria for $n\text{-C}_4\text{H}_{10}(1)\text{-CH}_4(2)\text{-CO}_2(3)$ at 40°F , 800 psia (○) and $\text{CO}_2(1)\text{-N}_2(2)\text{-O}_2(3)$ at -40.3°C , 122.8 atm (+)

Fig. 2 Transformed diagrams in symmetrical form for $n\text{-C}_4\text{H}_{10}(1)\text{-CH}_4(2)\text{-CO}_2(3)$ at 40°F , 800 psia (○) and $\text{CO}_2(1)\text{-N}_2(2)\text{-O}_2(3)$ at -40.3°C , 122.8 atm (+) ($a=1$)

c は Eq.(3) と Eq.(4) より a を使用して次式のようにになる。

$$c = aa_{2-3} \left(\frac{X_2}{X_1} \right) = a \frac{(K_1 K_2)^{1/2}}{K_1} \quad (8)$$

Eq.(6), Eq.(7) の関係は濃度がモル分率または重量分率のいずれかで表わされていても濃度単位に無関係に成立する。

以上の関係を用いて、まず Eq.(4) より b を求め、定数 a を任意に定めて Eq.(8) より c を計算する。これら

a, b, c の値を Eq.(1), Eq.(2) に代入して X, Y を求め、正三角形座標にプロットすれば気相線と液相線は対称形となり、タイラインは基線に平行になる。 $a=1$ として Fig. 1 を変換したのが Fig. 2 である。

3. 正則溶液理論との関係

Fig. 2 のように平衡曲線を対称形にし、タイラインを基線に平行に表わした相図は、対称な三成分系の正則溶液理論より得られる相図と極めてよく類似している。実際の系について単位を変換して対称に表わした相図が、対称な三成分系の正則溶液理論から得られるものと一致するかまたはそれらの間の関係が得られるならば、三成分系の正則溶液理論を応用することによって、わずかのデータから他の濃度全域における平衡組成を内挿または外挿によって求めることができ、また実測値の平滑化にも応用することができる。

三成分系正則溶液理論についてはすでに Bell¹⁾ の零次ならびに一次近似による解があり、また山田¹²⁾、平沼¹³⁾ らの零次近似についての方法も報告されている。液々平衡では零次近似と一次近似の間にはあまり差がないので¹⁴⁾ 計算の容易な零次近似を使用して気液平衡における組成間の関係を検討してみた。

対称な三成分系正則溶液においては第1成分と第2成分との間の対の interchange energy を W とすれば、第3成分のモル分率 x_3 と第1成分のモル分率 x_1 の比は零次近似の場合、次式より求まる^{1, 15)}。

$$\frac{x_3}{x_1} = \frac{(x_2/x_1 - 1)W/kT}{\ln(x_2/x_1)} - \left(\frac{x_2}{x_1} + 1 \right) \quad (9)$$

k は Boltzmann 定数、 T は絶対温度である。 W/kT は第3成分が存在しないときの第1成分と第2成分の二成分系における値より求まる。

$$\begin{aligned} \frac{W}{kT} &= \left[\frac{\ln x_2 - \ln x_1}{x_2 - x_1} \right]_0 \\ &= \left[\frac{(x_2/x_1 + 1) \ln(x_2/x_1)}{x_2/x_1 - 1} \right]_0 \end{aligned} \quad (10)$$

添字の0は第3成分のない場合を示す。

以上のような正則溶液理論から得られる値と、実際の系の単位を変換して対称に表わした系から求まる値との間の関係を調べるために、 $X_2/X_1 = x_2/x_1$ と仮定して X_3/X_1 と x_3/x_1 の関係を調べたのが Fig. 3 である。図より明らかなようにかなり良い直線関係が得られ、

Fig. 3 Plot of X_3/X_1 against $\bar{x}_3/\bar{x}_1$ on the double logarithmic coordinates for several systems

Fig. 4 Plot for several systems describes the existence of hyperbolic relation between $1/b$ and X_2/X_1 approximately

System	Temp.	Press.	Reference	System	Temp.	Press.	Reference
$\ominus$ ¹ n -C ₄ H ₁₀ - ² CH ₄ - ³ CO ₂	40°F	400 psia	9	$\bullet$ ¹ n -C ₄ H ₁₀ - ² N ₂ - ³ CH ₄	100°F	2500 psia	8
$\circ$ n -C ₄ H ₁₀ -CH ₄ -CO ₂	40°F	800 psia	9	ϕ C ₂ H ₆ -H ₂ -CH ₄	-100°F	500 psia	7
$\oplus$ n -C ₄ H ₁₀ -CH ₄ -CO ₂	100°F	400 psia	9	$\times$ CH ₄ -H ₂ -N ₂	-200°F	1000 psia	7
Δ n -C ₄ H ₁₀ -CH ₄ -CO ₂	100°F	1200 psia	9	$+$ CO ₂ -N ₂ -O ₂	-40.3°C	122.8 atm	13
$\ominus$ n -C ₄ H ₁₀ -N ₂ -CH ₄	100°F	1000 psia	8	$\bullet$ CO ₂ -N ₂ -O ₂	-55.0°C	102.1 atm	13
ϕ n -C ₄ H ₁₀ -N ₂ -CH ₄	100°F	2000 psia	8				

Table 1 Selected equilibrium mole fractions for the $n\text{-C}_4\text{H}_{10}(1)\text{-CH}_4(2)\text{-CO}_2(3)$ system at 40°F , 800 psia

x_3	x_2	x_1	y_3	y_2	y_1
0.000	0.296	0.704	0.000	0.945	0.055
0.343	0.212	0.445	0.400	0.599	0.061
0.590	0.169	0.241	0.600	0.335	0.065
$n_1=1.3601$		$n_2=-0.2420$		$n_3=0.03548$	
$k_1=1.2052$		$k_2=0.1851$		$k_3=1.1038$	

Table 2 Selected equilibrium mole fractions for the $\text{CO}_2(1)\text{-N}_2(2)\text{-O}_2(3)$ system at -40.3°C , 122.8 atm

x_3	x_2	x_1	y_3	y_2	y_1
0.000	0.219	0.781	0.000	0.733	0.267
0.1475	0.1215	0.731	0.3805	0.3575	0.2620
0.331	0.000	0.669	0.725	0.000	0.275

$$\log\left(\frac{X_3}{X_1}\right) = n_1 \log\left(\frac{x_3}{x_1}\right) + k_1 \quad (11)$$

が成立する。ここで n_1 , k_1 は定数である。この関係も Hand, Othmer らの方法と同様なタイラインデータの相関関係を示すものである。

また α_{2-3} と $X_2/X_1 = x_2/x_1$ の間の関係を検討してみると、これもやはり良い直線関係が得られる。

$$\log \alpha_{2-3} = n_2 \log\left(\frac{x_2}{x_1}\right) + k_2 = n_2 \log\left(\frac{X_2}{X_1}\right) + k_2 \quad (12)$$

擬似臨界点（共沸点）をもつ系では $k_2=0$ である。

この関係は Thodos¹¹⁾ が炭化水素のみの三成分系において平衡係数 K の推算により三成分系気液平衡を予測する方法を報告している中で、 K_1/K_i 対 K_1/K_h をプロットして温度、圧力に依存しない直線関係

$$\log\left(\frac{K_i}{K_1}\right) = m \log\left(\frac{K_1}{K_h}\right) \quad (13)$$

を得ているが、Eq.(12) はこれと全く同様な関係である。またこの関係は三成分系液々平衡における石田¹⁰⁾ の方法とまったく同様な相関関係であり、Eq.(12) の方がより一般的である。

Thodos¹¹⁾ は低圧のもとで $K_j = P_j^0/\pi$ となることから Eq.(13) における直線の傾斜 m は

$$m = \frac{\log(P_i^0/P_1^0)}{\log(P_i^0/P_h^0)} \quad (14)$$

となり、三成分系気液平衡データから K_1/K_i 対 K_1/K_h をプロットした直線の傾斜と Eq.(14) を用いて三種の純粋成分の蒸気圧から計算した m の値とが非常に良く一致することを報告しているが、この関係が成立するのは低圧で、かつ Raoult の法則に従うような非常に類似した成分の溶液に限定されることは Eq.(14) より明白である。

高圧における気液平衡では Eq.(14) の蒸気圧をフガシティに置きかえれば、Eq.(13) のプロットから求めた傾斜 m の値に近い値が得られる。

Eq.(4) で表わされる b について、 $1/\{(X_2/X_1)-(X_2/X_1)_0\}$ に対して $1/(1/b_0-1/b)$ をプロットすると Fig. 4 のようなかなり良い直線関係

$$\frac{1}{(1/b_0-1/b)} = n_3 \frac{1}{\{(X_2/X_1)-(X_2/X_1)_0\}} + k_3 \quad (15)$$

が得られる。

以上のような直線関係は三成分系液々平衡の相関関係と全く同様であり、わずかなデータから全濃度にわたる平衡の推算を行なうことができ、データの内挿、外挿、平滑化に有用であると思われる。

4. 計 算 例

Fig. 1 に示した $n\text{-C}_4\text{H}_{10}(1)\text{-CH}_4(2)\text{-CO}_2(3)$ 系 (40°F , 800 psia)⁹⁾ と $\text{CO}_2(1)\text{-N}_2(2)\text{-O}_2(3)$ 系 (-40.3°C , 122.8 atm)¹¹⁾ について3組の平衡データから全濃度にわたる平衡を求めてみる。

$n\text{-C}_4\text{H}_{10}(1)\text{-CH}_4(2)\text{-CO}_2(3)$ 系 (40°F , 800 psia) のような1組の二成分系に気液両相が存在し、他の2組の二成分系では気相だけの相となるような系についての計算例は液々平衡の場合⁹⁾ と全く同様である。計算に使用した平衡データ (Fig. 1 の●印) ならびに各定数の値を Table 1 に示す。

$\text{CO}_2(1)\text{-N}_2(2)\text{-O}_2(3)$ 系 (-40.3°C , 122.8 atm) のような2組の二成分系に気液両相が存在する系についての計算例を記載する。使用した平衡データを Table 2 (Fig. 1 の◆印) に示す。

$x_1 y_3 / y_1 x_3 = K_3 / K_1$ 対 $x_1 y_2 / y_1 x_2 = K_2 / K_1$ を両対数紙にプロットすると直線関係が得られ、この直線の両端の縦軸または横軸の値から第2成分又は第3成分の無限希釈における平衡定数が求まる⁹⁾ が、この計算例におけるような2組の二成分系に気液両相が存在する場合、1組の三成分系のデータからはこのプロットを作れないので、このままでは Eqs.(11), (12), (15) における定数は求まらない。そこで第1の近似として、 $\text{CO}_2(1)\text{-O}_2(3)$ の二成分系に N_2 が入ったときの N_2 の無限希釈における平衡定数 $y_2/x_2 = K_2$ は、 y_2/x_2 対 x_2 をプロットし、外挿により $x_2=0$ の y_2/x_2 の値に等しいと仮定して計算を行なった。図より $y_2/x_2=2.46$ を得、Eq.(5) より $\alpha_{2-3}=1.1240$ 、Eq.(6) より $X_2/X_1=0.4086$ が得られる。

これらのデータから Eqs.(11), (12), (15) の定数は

$$n_1=0.8664, n_2=-0.09295, n_3=0.05943$$

$$k_1=0.7981, k_2=0.01464, k_3=0.4721$$

となる。

これ以後の計算の方法は、液々平衡の場合⁹⁾ と全く同様である。

$X_2/X_1 = x_2/x_1$ の種々の値に対して計算を行なった結果を Fig. 1 の点線で示す。

Fig. 1 で実線で示した実測値と、点線で示した計算値とはかなり良い一致が得られている。

計算に使用する三成分系における測定値は、かなり正確な値を用いないと、それらの値のわずかの誤差でも定数 n , k 等は大きく左右されることもあるので、できるだけ精密な正しい値を用いた方が望ましい。今、試みに Table 2 の第 2 行の測定値が、液相の同じ値に対して気相の y_2 , y_3 に、測定誤差 5% を生じたと仮定して、 $y_2 = 0.340$, $y_3 = 0.398$ の値について同様の計算を行なった。(すなわち、気相における平衡組成は正しい値からずれたが、気相線上にある場合である。)

結果は、

$$n_1 = 1.3172, n_2 = 0.6609, n_3 = 0.1027$$

$$k_1 = 1.3725, k_2 = 0.3077, k_3 = -0.01411$$

となり、前出の定数の値とかなり異なる。しかし、この場合には、実測値とその実測値と同じ X_2/X_1 の値を使用した計算値とはかなり異なるのは当然であるが、液相の組成に対して平衡にある気相の組成(実測値から内挿して求めた値)と計算で求めた気相の組成との差 Δy の最大は実測値 $y_3 = 0.4120$ 附近にあらわれて、

$$\Delta y_1 = +0.1 \text{ モル\%} \quad \Delta y_2 = -1.5 \text{ モル\%}$$

$$\Delta y_3 = +1.4 \text{ モル\%}$$

となる。これ以外の組成においては、 Δy は ± 1.4 モル%以下である。以上のように、たとえ気相の平衡組成に測定誤差が 5% 程度あったとしても、液相の組成が正しくかつ、気相の組成が正しい気相線上にあれば、得られる定数の値は大きく変化するが、計算で求めた組成は、液相はもちろんのこと液相線上にあり、気相の組成も気

相線上にのり、平衡組成は測定誤差の程度しか違わない。もし気相線上にのらない測定値を使用すれば、その誤差の分だけ正しい気相線からずれた気相線が得られる。同じことが液相の測定誤差についてもいえる。ただし、このことは Table 2 に示したような 1 組の二成分系に液相が存在しない系についてであって、Table 1 に示したような 2 組の二成分系に液相の存在しない系では定数がかわると第 3 成分の少ないところでの誤差は小さいが、擬似臨界点付近で大きな誤差を生ずる。

三成分系気液平衡を測定する場合、ただ一点だけ測定するということはまれで普通は数点の測定を行うから、測定し易い濃度で測定されたできるだけ測定誤差の少ない値を使用するか、2 個以上の測定値を使用して計算すれば、それだけ定数を精度よく算出することができ、より一層正しい結果を予測することができる。

結 言

二成分系では測定も比較的容易であり、かつ精度よく求めることができるので、二成分系における定温定圧での気液平衡データと三成分系の 1 組(1 組の二成分系に液相のない場合)または 2 組(2 組の二成分系に液相のない場合)の定温、定圧の気液平衡データがあれば、全組成範囲にわたる推算が可能であり、従来の等温線または等圧線のみで示されているデータを使用して、一定温度での圧力の異なる平衡や一定圧力における温度の影響を検討することもできる。

Nomenclature

α : constant
 h : constant, Eq.(4)
 c : constant, Eq.(8)
 k : Boltzmann's constant
 k_1, k_2, k_3 : empirical constants
 K : vapour-liquid equilibrium constant
 m : slope of linear relationships resulting from the ratio of K values
 n_1, n_2, n_3 : empirical coefficients
 P^0 : vapour pressure of pure component [psia, atm]
 T : absolute temperature [$^{\circ}\text{R}$, $^{\circ}\text{K}$]
 W : interchange energy of pair of nearest neighbors, one, of species 1; other, of species 2
 x : mole (or weight) fraction in liquid phase
 X : mole (or weight) fraction of the component

in liquid phase after unit change
 $\bar{x}$: mole (or weight) fraction of component for symmetrical ternary regular mixtures
 y : mole (or weight) fraction in gas phase
 Y : mole (or weight) fraction of the component in gas phase after unit change
 α : relative volatility
 π : total pressure [psia, atm]
Subscript
 $1, 2, 3, j$: kind of component
 0 : values for binary mixtures of component 1 and 2
 h : heavy component
 i : intermediate component
 l : light component

Literature cited

- 1) Bell, G.M.: *Trans. Faraday Soc.*, 48, 122 (1953)
- 2) Hand, D.B.: *J. Phys. Chem.*, 34, 1961 (1930)

- 3) Hiranuma, M.: *Kagaku Kōgaku*, **30**, 311 (1966)
- 4) Ishida, K.: *Bull. Chem. Soc., Japan*, **33**, 693 (1960)
- 5) Ishida, K.: *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 489 (1961)
- 6) Kaminishi, G. and Toriumi, T.: Text of the 8th Meeting of the High Pressure, Japan (1966)
- 7) Katz, D. L. and Cosway, H. F.: *A. I. Ch. E. Journal*, **5**, 46 (1959)
- 8) McKetta, J. J. and Roberts, L. R.: *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 161 (1963)
- 9) McKetta, J. J. and Wang, R. H.: *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 30 (1964)
- 10) Othmer, D. F. and Tobias, P. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 693 (1942)
- 11) Thodos, G. and Dastur, S. P.: *Brit. Chem. Eng.*, **11**, 198 (1966)
- 12) Yamada, I.: *Kagaku Kōgaku*, **25**, 158 (1961)
- 13) Zenner, G. H. and Dana, L. I.: *Chem. Eng. Prog., Symp. Ser.*, **44**, 36 (1963)

球表面におけるキャビテーション衝撃圧の発生機構*

末 沢 慶 忠**・松 村 昌 信**

津 田 健***

東京工業大学 化学工学科**

緒 言

流体を取扱う機械・装置などが高速化されると、機械部分と流体との相対速度は必然的に増大し、静圧は低下して条件によっては液の蒸気圧程度にまで達する。その結果、装置内に局部的沸騰現象であるキャビテーションが発生して種々の弊害が生じてくる。それらの内、低圧部で発生した気泡が高圧部へ移動して消滅するとき生ずる大きな衝撃圧による装置材料の損傷、すなわちキャビテーション・エロージョンは装置の高速化に対する重大な障害である。したがって、キャビテーションの発生を避け得ない機械・装置の設計においては損傷の大きさと流速との関連を解明することが要求される。

キャビテーション・エロージョンにおよぼす流速の影響については古くから研究が行なわれているが、それらの結果は必ずしも一致していない。例えば Knapp¹⁾ は損傷速度は流速の6乗に比例して増大するという結果を得たが、Hammitt²⁾ らは流速に伴って損傷はある程度増大するが、その後はかえって減少すると述べている。これらの相違が生じた原因は、直接に流速と損傷速度との関係を求めたために得られた結果がそれぞれの異なった特定条件下でしか成立しないためである。いいかえれば、これらはともに普遍的な結論ではない。任意な条件

下の両者の関連を予測するには、まず流速と気泡挙動の関連、つぎに気泡挙動と衝撃圧、さらに衝撃圧と損傷の関連などエロージョンに関与する諸因子の相互関係を明らかにする必要がある。しかし、今までのところ単一気泡の挙動に関しては解析が行なわれているが^{3,4)}、それらと損傷速度との関連は得られていない。

そこで著者らはさきに球のまわりに発生するキャビテーション気泡群の挙動には流速に関して3種類の状態があることを見出し、それらと鋼球の受ける損傷速度とを比較した⁵⁾。本報では、前報においては単にそれぞれ単独にしか用いなかった高速度カメラ、ストロボスコープおよびビエゾメーターを連動させて使用し、球表面においてキャビテーション衝撃圧が発生した瞬間の気泡群挙動を撮影した。得られた写真の観察に基づいて気泡群挙動と衝撃圧発生回数の関連および球表面における衝撃圧発生機構を解明した。

1. 実験装置および実験方法

実験に用いたウォータートンネル、その試験部分および試験球はそれぞれ既報⁵⁾の Fig. 1, Fig. 2 および Fig. 9 に示されたものとまったく同一である。すなわち、その表面にビエゾメーターを埋込んだ直径 22.22mm の黄銅製試験球が内径 52.9mm の透明アクリル樹脂製円管の中心部に固定されている。実験条件も既報⁵⁾と同様で、40°C の水道水を空気飽和状態で最大流速 15m/sec で循環した。

衝撃圧発生瞬間における気泡群挙動を撮影するため高速度カメラ、ビエゾメーターおよびストロボスコープを

* <Mechanism of Impulsive High Pressure Generation by Cavitation over a Sphere Surface>

Received on July 24, 1967

** Yoshitada Suezawa and Ken Tsuda (Dept. of Chem. Eng., Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan)

*** Masanobu Matsumura (広島大学工学部化学工学科 Dept. of Chem. Eng., Hiroshima Univ., Hiroshima, Japan)

本 号 の 研 究 論 文 要 旨

三成分系液相活量係数と組成との関係式（小島和夫・越智健二・中沢豊，化学工学，32，441～446（1968）） 三成分系過剰自由エネルギーを，成分1および成分2の組成をそれぞれ一定とする条件下で，液組成の関数で表わし，任意組成における活量係数を求める計算式を示した。

また比較的極性の強い物質からなるエタノール～イソプロパノール～水系の760 mmHgにおける気液平衡を実測し，あらたに求めた計算式で気相組成を計算した結果，計算値と実験値との一致は良好であった。

一定温度，圧力における三成分系気液平衡における相関関係——1組または2組の二成分系に液相が存在しない場合——（佐藤倉治，石田清春，化学工学，32，417～452（1968）） 一定温度，圧力における三成分系気液平衡図は三成分系液々平衡図と類似の関係にある。濃度単位を変換することによって，この三成分系気液平衡データは対称形に表わされ，タイラインは基線に平行になる。単位変換後の三成分系気液平衡は三成分系正則溶液理論を関係づけられ，これらの相関関係は最小のデータから平衡を予測するのに有用である。

球表面におけるキャピテーション衝撃圧の発生機構（末沢慶忠・松村昌信・津田健，化学工学，32，452～455（1968）） 円管の中心部に置かれた球のまわりのキャピテーションに関し，衝撃圧の発生機構を明らかにするため高速度カメラ，ピエゾメーターおよびストロボスコープを組合せて衝撃圧発生の際における気泡群挙動を撮影した。

得られた写真に基づいて衝撃圧発生機構を論じ，さらにそれに基づいて流速の大きい特性流速域においても球材の受けるキャピテーション損傷が減少する既報の結果の理由を解明した。

ウォータートンネル法による鋼球のキャピテーション侵食（末沢慶忠・松村昌信，化学工学，32，455～459（1968）） 円管の中心部に置かれた鋼球が受けるキャピテーション侵食の内，コロージョンの影響を除く防食法によって除き，エロージョン速度のみをキャピテーション気泡挙動に関する特性流速域について比較した。その結果，流速最大の流速域におけるエロージョン速度は周期的気泡群発生流速域のその1/3程度となり，既報のキャピテーション衝撃圧測定結果と定量的に一致した。また，各流速域におけるエロージョン量とコロージョン量の比較も行なった。

流動層装置による鶏糞の焼却（石田愈，白井隆，化学工学，32，459～464（1968）） 多量の水分を含んでいる鶏糞を流動層装置により焼却させる実験を行なった。流動層は層内に設けたバーナを用いて加熱し，一方，空気分散板のすぐ上を機械的に攪拌して粒子の凝着を防いだ。一定量の鶏糞を投入したときの層の温度変化ならびに熱収支を解析して燃焼速度定数 k を求め，層温度や粒子の U_m などの影響を検討した。同時に層出口ガスを採取，分析し，酸素消費量に基づいた燃焼速度定数 k' を求めた。 k と k' とを比較したところ，層内の流れをピストン流れとみなすと両者はよい一致を示した。

2次元層流拡散焰の燃焼機構について（城塚正，酒井清孝，化学工学，32，464～470（1968）） 2次元層流拡散焰について，燃料成分の物質移動におよぼす燃焼反応の影響を実験的，理論的に検討した。燃料としてはプロパンを用い流速は1.932 cm/sec と 2.90 cm/sec の2種類について実験を行なった。そしてバーナ口近傍において噴流作用による多量の空気同伴のために燃料成分の物質移動が大きくなり，また k_{comb} と反応係数の理論値と実験値とはよく一致し火焰の先端部，物質移動におよぼす燃焼反応の影響が大きいことが分かった。

振動するオリフィスからの粉体の流出速度（吉田哲夫，向阪保雄，油谷昭夫，化学工学，32，470～474（1968）） 粉体に振動を作用させるとその流動性が改善される場合が多いが，オリフィスからの粉体の流出に対してどのような効果があるかを考察した。その結果，（i）重力場において自然流出可能なオリフィスを用いたときには，流出量は振動によって時々刻々変化する加速度の1/2乗にはほぼ比例すること，および（ii）重力場において自然流出不可能な小径のオリフィスを用いたとき，1g以上の加速度の振動によって強制的に粉体を流出させることが可能となるが，これには加振によって作用する衝撃力が粉体の静的架橋の崩壊に役立っていることを見出した。

液々不均一相反応に関する研究——完全混合槽における分散相の分散合—頻度について——（大竹伝雄，駒沢誠，化学工学，32，475～479（1968）） トルエンの硝酸化によるモノトロ化反応を用いて完全混合槽における分散相の分散合—頻度について検討した。混雑組成については硝酸に関する次数が1次または1/2次となる組成で，そして酸相を連続相または分散相とした各種の操作条件下で反応率を測定した。測定された反応率の比較から本実験の操作条件下では酸相を分散相とした場合，分散相の分散合—頻度は反応速度と比較すれば無視されることが判明した。

多孔板上での液体混合について——乱流拡散の考え方の応用——（井上一郎・海野榛，化学工学，32，480～485（1968）） 乱流拡散の考え方を適用することにより，多孔板上での液体の混合特性の検討が可能であることを示した。連続点源トレーサー法による実験から濃度分布を実測し，乱流拡散係数を流体要素の乱れの平均速度とLagrangeのタイムスケールに分離し，おのおのに影響する因子は泡注層高と孔間隔であることを認めた。