井 上 一 郎**・山 口 賢 治**

理化学研究所

緒 言

固体の混合は、容器の回転や流体の流れなどによって固体粒子の運動を誘発し、その結果として混合状態を得る方法である。それゆえ、その混合過程の解明には、まず混合機内の粒子の運動やその特徴を知ることが必要不可欠である。

混合時における粒子の運動を考えてみると、全体として周期的、規則的な運動をする場合でも個々の粒子は互いに、あるいは器壁に衝突し、ランダムな運動をしている。粒子のこのような運動を記述するためには当然、確率論的なりとあつかいが必要であり、その代表的な数学モデルとして混合型マルコフ過程がある⁶⁾。

本報告では、まず、マルコフ過程の考え方をを用いた混合現象の解析法を示し、ついで、粒子の運動を外から観察できるようにした実験用のV型混合機の混合特性を、この方法を適用して検討した結果について述べる。これによって混合に関する化学工学的な諸量とこの方法の基礎概念である推移確率との間の関係を明らかにし***、その具体的な適用上の問題などについて言及する。

1. 混合機内の粒子群の運動、流れ

ここでは、同じ性質をもつ固体粒子の回分混合機内での運動を考え、その表式を求める問題を取りあつかう。ただし、混合機は定常な運転状態にあり、混合の過程で粉碎や凝集がおこらないとする。また、“同じ性質”の厳密な意味については、後述 Eq.(11) で詳述する。

混合機内の粒子の運動を三次元空間座標の時間的変化としてとらえる代りに、つぎの方法でこれを一次元過程として記述する。混合機内の全空間を適当な規則で（例えば、大きさ一定の正多面体の）微小な体積を有する仮想的なセルに仕切る。この三次元的に並んだセルに通し番号をつけて考え、これを番地とよぶことにする。ただし、混合機の壁付近に並ぶセルは壁にさえぎられるた

め、壁から離れた場所のセルと同じ形状、大きさに仕切れることは困難である。ここでは、仕切ったセルの一部にこのような形状、大きさの不統一があってもかまわないことにする。

混合機の種類によっては、混合の行なわれる場所が機内の全空間にわたらず、その一部のみがこの目的に使われる場合がある。そこで機内の全セルのうち、混合に関係のあるセルのみを問題にし、そのセルの番地を $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_w$ とする。ただし、添字 w は問題の対象となるセルの総数を意味する。

以下では、一定の時間間隔 τ 毎の、粒子の位置を観測し、その時の混合状態を問題にする。 τ 時間毎の観測の瞬間に、番地 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_k, \dots, \varepsilon_w$ のセルにある粒子の数をそれぞれ $n_1, n_2, n_k, \dots, n_w$ とすると、機内の全粒子数は常に一定であるとした仮定にしたがって、

$$n_1 + n_2 + \dots + n_k + \dots + n_w = \sum_{k=1}^w n_k = n \quad (1)$$

である。 n は機内の全粒子数を意味し、 n および n_k はともに大きな数とする。

つぎに、ある観測時において番地 ε_j のセルにある粒子の中、つぎの τ 時間後に番地 ε_k のセルに見出されるものの割合を p_{kj} で表わすと、番地 ε_k のセルにおける τ 時間毎の粒子数の収支は

$$p_{1k}n_1 + p_{2k}n_2 + \dots + p_{kk}n_k + \dots + p_{wk}n_w \\ = p_{k1}n_1 + p_{k2}n_2 + \dots + p_{kj}n_j + \dots + p_{kw}n_w \quad (2)$$

で示される。Eq.(2) の左右両辺はそれぞれ τ 時間毎に出入りする粒子数の合計を示し、また、各項は p の下の添字で示されるセル間の粒子授受箇数を表わしている。 p_{kj} はその定義から確率としての性質をもつ。

$$\sum_{k=1}^w p_{kj} = 1, \quad 1 \geq p_{kj} \geq 0, \quad j, k = 1 \sim w \quad (3)$$

Eq.(2) の両辺を全粒子数 n で割り、Eq.(3) の関係を考慮すると、同式はつぎのようになる。

$$\pi_k = \sum_{j=1}^w p_{kj} \pi_j, \quad k = 1 \sim w \quad (4)$$

π_k は番地 ε_k のセルにある粒子数 n_k の全粒子数 n に対する比を示し、確率としての性質をもつ。

$$\sum_{k=1}^w \pi_k = 1, \quad 1 \geq \pi_k \geq 0, \quad \therefore \frac{n_k}{n} = \pi_k, \quad k = 1 \sim w \quad (5)$$

なお、ここでは定常な運転状態にある混合機を問題にしているので、 p_{kj} 、 π_k はすべて時間に関して不変である

* <Particle Motion in Mixer and Mixing Process—Mixing in a Two-Dimensional V-Type Mixer>

Received on August 7, 1968

** Ichiro Inoue and Kenji Yamaguchi (Institute of Physical and Chemical Research, Saitama-Ken, Japan)

*** これについての詳細はすでに末尾の文献 3) および 4) に述べてあるので、ここではその一部を省略する。

とみなす。げん密には、各セルの粒子数 n_k は時間的に変動する量であるが、上のようにとりあつかっても以下の所論に本質的な影響はない^{3,4)}。この場合の $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_w$ は各セルの粒子筒数配分比の時間平均に相当する。

以上の表現を用いると、番地 $\varepsilon_j, \varepsilon_k$ 両セル間の、 τ 時間毎の粒子筒数で表わした授受量 q_{kj} は次式

$$q_{kj} = n p_{kj} \pi_j, \quad i, k = 1 \sim w \quad (6)$$

で示される。以下、この q_{kj} を τ 時間毎の流量または単に流量とよぶことにする。なお、 τ 時間内にはそのセルから出てゆかないで、とどまっている粒子があり、その数 q_{kk} をセルフープの量とよぶことにする。

$$q_{kk} = n p_{kk} \pi_k, \quad k = 1 \sim w \quad (7)$$

混合機内の粒子群の動き、すなわち流れは $j, k = 1 \sim w$ のすべての組合せについての p_{kj} および π_j がわかれば、Eqs.(6) および (7) によって示すことができる。一方、 p_{kj} と π_k との間には、 $k = 1 \sim w$ までの w 箇の Eq.(4) および Eq.(5) の関係があり、すべての p_{kj} が既知ならばこれらの連立方程式を解くことによって $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_w$ を求めることができる。したがって、すべての p_{kj} が与えられるならば、Eqs.(6) および (7) によって混合機内の流れの様子を知ることができる。

2. 粒子の混合過程

性質が全く同じで、着色の有無のみによって識別できる2種の固体粒子群を混合する場合を問題にする。最初、

番地 ε_1 のセルに m_1 箇の着色粒子
番地 ε_2 のセルに m_2 箇の着色粒子
⋮
番地 ε_i のセルに m_i 箇の着色粒子
⋮
番地 ε_w のセルに m_w 箇の着色粒子

をそれぞれ仕込み、混合を開始したとする。ただし、各セルの着色粒子仕込み数 m_i はそのセルに入りうる粒子数 n_i より小さく、その差 $(n_i - m_i)$ 箇は非着色粒子を仕込むものとする。したがって、

$$n_i \geq m_i \geq 0, \quad n_i = n \pi_i, \quad i = 1 \sim w \quad (8)$$

であり、着色、非着色両粒子数の全合計は n に等しい。

仕込んだ着色粒子の合計を m 箇とすると、

$$\sum_{i=1}^w m_i = m \quad (9)$$

混合終了時の着色粒子の濃度 C_∞ は

$$C_\infty = \frac{m}{n} \quad (10)$$

でなければならない。混合を開始してから $N\tau$ 時間目における、番地 ε_k のセルの着色粒子の濃度を $C_k(N)$ で表わすと、偏析がおこらない場合には

$$\lim_{N \rightarrow \infty} C_k(N) = C_\infty, \quad k = 1 \sim w \quad (11)$$

でなければならない。さきに仮定した“同じ性質”とは Eq.(11) で示される条件を意味し、ここでは同式が成立する場合のみをとりあつかう。なお、粒子が存在することのないセルについて濃度を定義する意味がないので、このようなセルは除いて考える。

混合過程の表式を求めるにあたって、つぎの2つの仮定を置く。

- 1) セル内部に存在する濃度分布は無視する。
- 2) 個々の粒子が τ 時間毎にセルからセルへ移る運動は定常な単純マルコフ過程として記述できる。

ある観測時に番地 ε_j にあった1粒子が、つぎの τ 時間後に番地 ε_k に見出される確率、すなわち推移確率はその定義からわかるように p_{kj} に等しく、これは定常の仮定から当然、時間に関しては一定である。ここではさらに、問題にしている粒子がそれ以前にどのセルにいたかに関係なく、セルの組合せ ε_j および ε_k のみによってその確率が定まると仮定する。

以上の仮定のもとでは、混合を開始してから $N\tau$ 時間目に、番地 ε_k のセルにある着色粒子の数 $m_k(N)$ は次式

$$m_k(N) = \sum_{i=1}^w p_{ki}^{(N)} m_i, \quad k = 1 \sim w \quad (12)$$

で表わされる。ここで、 $p_{ki}^{(N)}$ は番地 ε_i から ε_k のセルへの N 次の推移確率を意味し、推移マトリックス $\mathbf{p}$

$$\mathbf{p} = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & \cdots & p_{1i} & \cdots & p_{1w} \\ p_{21} & p_{22} & \cdots & & \cdots & \\ \vdots & & \ddots & & & \\ p_{k1} & \cdots & p_{ki} & \cdots & & \\ \vdots & & & & & \\ p_{w1} & \cdots & & & & p_{ww} \end{bmatrix} \quad (13)$$

の N 乗 $\mathbf{p}^N$ の k 行 i 列目の要素を示す。番地 ε_k のセルの粒子数は n_k であるから、筒数比で表わした着色粒子の濃度 $C_k(N)$ は次式で示される。

$$C_k(N) = \frac{m_k(N)}{n_k} = \frac{1}{n_k} \sum_{i=1}^w p_{ki}^{(N)} m_i \quad (14)$$

Eq.(14) を Eq.(5) および Eq.(10) を用いて書き直すと、

$$C_k(N) = C_\infty \frac{1}{\pi_k} \sum_{i=1}^w p_{ki}^{(N)} \pi_i, \quad k = 1 \sim w \quad (15)$$

あるいは、

$$C_k(N) = \frac{1}{\pi_k} \sum_{i=1}^w p_{ki}^{(N)} \pi_i \cdot C_i(0), \quad k = 1 \sim w \quad (16)$$

となる。 $P_i(0)$ および $C_i(0)$ はそれぞれ混合開始前の着色粒子の筒数分布および濃度分布を示す。

$$P_i(0) = \frac{m_i}{m}, \quad C_i(0) = \frac{m_i}{n_i}, \quad i = 1 \sim w \quad (17)$$

Eq.(16) はマトリックスを用いて一括表示すると、

$$\mathbf{C}(N) = \mathbf{P}^{-1} \mathbf{p}^N \mathbf{H} \mathbf{C}(0) \quad (18)$$

となる。上式中 $\mathbf{C}(0)$ および $\mathbf{C}(N)$ は初期および時間 N

Fig. 1 Experimental apparatus

τ での各セルの濃度を示す列ベクトル, Π は定常確率分布 π_k を対角要素とする対角マトリックス, Π^{-1} はその逆マトリックスをそれぞれ示す。

$$C(0) = \begin{bmatrix} C_1(0) \\ C_2(0) \\ \vdots \\ C_i(0) \\ \vdots \\ C_w(0) \end{bmatrix}, \quad C(N) = \begin{bmatrix} C_1(N) \\ C_2(N) \\ \vdots \\ C_k(N) \\ \vdots \\ C_w(N) \end{bmatrix}$$

$$\Pi = \begin{bmatrix} \pi_1 & & & \\ & \pi_2 & & 0 \\ & & \ddots & \\ & & & \pi_k & \\ 0 & & & & \pi_w \end{bmatrix}, \quad \Pi \cdot \Pi^{-1} = E \quad (18')$$

Eq.(18)と大山, 綾木らの示した式⁶⁾との違いは, 定常確率分布による補正項 Π および Π^{-1} の存在である。同氏らの式は, 各セルの粒子数 n_k がすべて等しくなるように分割した場合をとりあつかっている。換言すれば, 重複規格性 (doubly stochastic) を満たす場合で, この時には Π および Π^{-1} は互いに約分され, Eq.(18) から消える。上に示した Eq.(18) は, 実験技術上きびしいこのような条件に拘束されない場合の, 濃度分布の変化を表わす一般式で, 初期濃度分布, 定常確率分布および推移マトリックスが与えられるならば, 混合開始後 $N\tau$ 時間目の濃度分布は同式によって求めることができる。

濃度分布がわかれば, 混合機内容物の $N\tau$ 時間目における濃度分散 σ_N^2 は

$$\sigma_N^2 = \sum_{k=1}^w \pi_k (C_k(N) - C_\infty)^2 \quad (19)$$

として与えられるから, Eq.(15) を代入すると,

$$\sigma_N^2 = C_\infty^2 \sum_{k=1}^w \pi_k \left(\frac{1}{\pi_k} \sum_{i=1}^w p_{ki}^{(N)} P_i(0) - 1 \right)^2 \quad (20)$$

となる。

混合開始直前の濃度分散 σ_0^2 は初期分布 $P_i(0)$ を用いると, つぎのように表わされる。

$$\sigma_0^2 = \sum_{i=1}^w \pi_i (C_i(0) - C_\infty)^2$$

$$= C_\infty^2 \sum_{i=1}^w \pi_i \left(\frac{P_i(0)}{\pi_i} - 1 \right)^2 \quad (21)$$

そこで, 分散 σ_N^2 を規格化した形で示すと,

$$\varphi = \frac{\sigma_N^2}{\sigma_0^2} = \frac{\sum_{k=1}^w \pi_k \left(\frac{1}{\pi_k} \sum_{i=1}^w p_{ki}^{(N)} P_i(0) - 1 \right)^2}{\sum_{i=1}^w \pi_i \left(\frac{P_i(0)}{\pi_i} - 1 \right)^2} \quad (22)$$

となる。この規格化した分散 φ は, Lacey のいわゆる混合度 M とつぎの関係にある⁵⁾。

$$M = 1 - \varphi \quad (23)$$

ただし, この場合は平衡時の分散 σ_∞^2 は零とみなす。

Eq.(22) によれば, Lacey の混合度 M の時間的変化が仕込混合比によって影響を受けるのは^{1,2,7)}, 仕込混合比 $m/n (= C_\infty)$ によってではなく, その結果生ずる初期分布 $P_i(0)$ の違いによることが明らかである。

3. 実験装置および実験法

混合の確率過程論的な表現を検討するために, 内部を乱さず外から混合機内の粒子の運動を観察できるように, 前後両面をガラス張りにした厚みのうすいV型混合機による混合の実験を行なった。Fig. 1 に装置の略図および主要寸法を示す。機内には, 比重 2.50, 粒径 2.38 ~ 2.83mm のガラス球 200g を仕込み, その中に平均の重さを有する同質の着目ガラス球 1 箇を加え, 混合機の回転に伴うこの粒子の運動をつぎの方法で追跡した。

混合機の前後面のガラス板に, Fig. 1 に示すように 1.5cm 間隔の格子線をきざみ, 各ます目に通し番号をつけ, ガラス板および格子線を含みこれに直角な平面で仕切られる体積 $1.5 \times 1.5 \times 2.0 \text{ cm}^3$ のセルの番地とした。Fig. 2 に粒子が存在することのないセルを除いた番地図を示す。混合機が 1 回転し, 板面が Fig. 1 のように垂直の位置にきた時の, 着目粒子が存在するセルの番地を記録し, これを約 13000 回続けて行ない, その運動軌跡を求めた。いわゆる粒子追跡法である。

混合機が 1 回転する間におこる粒子の推移確率 p_{kj} は, 上記の運動記録を整理, 集計し, 次式によって求めた。

$$p_{kj} = \frac{M_{kj}}{M_j}, \quad M_j = \sum_{k=1}^w M_{kj} \quad (24)$$

ただし, M_{kj} は運動記録中に, 着目粒子が混合機の 1 回

Fig. 2 Addresses of cells in mixer

Fig. 3 Distribution of equilibrium probability π_k

転で番地 ε_j から ε_k のセルへ移った回数, M_j はその合計をそれぞれ意味する。

Table 1 に混合機の回転周期 τ が 4.6 秒の時の推移確率 p_{kj} を示す*。同表の結果は, 混合機の中心線 XY (Fig. 1 参照) を境にして, 左右対象の位置にあるセルは同じ番地とみなして集計し, Eq.(24) から算出した値である。なお, 混合機がさきに示した所定の位置にきた時, 粒子が存在するセルの番地は Fig. 2 に示す通りであるが, この中, 点線で囲んだセルは粒子が少ないので, それぞれ斜め右下に隣接するセルに含めてとりあつかった。肩につけたマークは合併したセルの組合せを示す。

Fig. 4 Flow pattern of particles in mixer

Fig. 5 Probabilities of self-loop, p_{kk}

4. 考 察

i) 各セル内の粒子数

Fig. 3 は Table 1 の結果から算出した各セルの粒子箇數配分比 $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_{10}$ をそれぞれのます目に示した図である。これによれば, V型の頂点および斜面付近に並ぶセルでは, 器壁の影響を受けて粒子の充てん率が低くなっていることを示している。この一事からも各セル内の粒子数を等しくするように仕切るのは困難であることがわかる。

ii) 混合機内の粒子群の流れ

Fig. 4 は, Table 1 の結果から Eq.(6) によって求めた

* 本表は有料資料 No. 4401 として協会編集または著者の手もとに保管してあるので, 希望者は代金 100 円(含送料, 切手可)を添えていづれかに申し出られたい。

Fig. 6 Photographs and results of simulation change=200 g
periodic time=4.6 sec

Fig. 7 Fractions $C_k(N)$ vs. revolutions N

流量分布 q_{kj} をもとにして描いた混合機内の粒子群の流れである。同図はつぎの要領で書いたものである。例えば、番地 15 と 16 の 2 つのセルの境を越える黒帯の幅は、この境を横切るすべての流量 q_{kj} の合計に比例するようにとってある。なお、流量 q_{kj} の小さい流れは省略してある。粒子は全体として白い矢印の方向（時計の方向）に循環して流れるが、左上、右下の角にも小さな循環流れが存在する。同図からわかるように、粒子は V 型の斜面を小さな束をなして流れ、左上から右下に落ちる時広がって流れる。これにしたがって斜面では流速が大きく、その反対の内側では小さくなっている。ただし、粒子層の表面では比較的流速が大であることも示している。

この事情はセルフループの量の分布をみると一層明瞭になる。Fig. 5 に示した各セル内の円の半径は、そのセルの p_{kk} に比例した長さにとり、この図からわかるように流量の大きい流路に並ぶセルでは p_{kk} が小さい。すなわち粒子のセル内滞留時間が小さい。逆に、大きな循環流れの中心付近および左上に向う流れのすぐ右上隣りに並ぶセルでは p_{kk} が大で、流量が比較的小さいことを示している。また、三角形の頂点に相当する位置のセルでもその周囲に比べて p_{kk} が大である。

iii) 混合過程のシミュレーション

Fig. 6 は、同じ性質の着色、非着色ガラス球を、同図 (a) のように仕込んで混合を始めた場合の写真（左側）と、Eq. (12) を用いて行なったデジタル・シミュレーションの結果（右側）の比較である。シミュレーションの方は仕込んだ着色粒子を 100 箇として示してある。両者はほぼ一致しているが、 $N=16$ の例では若干差異が認められるのは計算値をまとめて示したためである。

Fig. 6 の写真は、さきに示した粒子群の流れの様子から推測した結果とも一致し、混合はこの拡大、縮小する流れに乗って行なわれることがわかる。

Fig. 8 Ratio of variance vs. revolutions N

Fig. 7 は、番地 32 のセルに同じ性質の着色粒子を仕込んで、混合を行なった時の、代表的なセルの濃度変化を Eq. (15) から算出した結果である。これからわかるように、セルの位置によって周期的あるいは漸近的などいろいろな濃度変化がみられる。とくに同図の例では、着色粒子を仕込んだセルの濃度変化が減衰振動の振幅対時間の関係に似ている。

Fig. 8 は、代表的な位置のセルに着色粒子を仕込み、混合を行なった時の分散 φ の変化を Eq. (22) から求め、プロットした図である。この図から、ある程度時間が進んだ後では、分散 φ の対数対時間の関係はほぼ同じ傾斜を有する直線で近似できることがわかる^{3,7)}。この事実

は、混合機内の粒子がほぼ1循環した後では、いわゆる混合の速度係数が仕込状態にあまり関係なく、互いに近似してくることを意味している。これに反して、混合の初期では、仕込状態すなわち初期条件が直接影響し、それぞれ異なった変化を辿ることが明らかである。

結 言

以上、二次元V型混合機を例に、固体混合を定常な単純マルコフ過程として表現する問題を検討し、これによって粒子群の流れの特徴や流れと混合過程との関係などに関する示唆が得られることを示した。本研究の内容を要約すると

1) マルコフ過程を利用して固体の混合過程を表現す

るための拡張を行ない、濃度の時間的変化を示す関係として Eq.(18) を得た。

2) 粒子追跡法によって流れの様子を知るためには、この整理法として確率過程的なとりあつかいが必要で、その方法を示した。

3) 以上の方法の一適用例として、層厚をうすくし、粒子の運動を外から観察できるようにした実験用V型混合機内の混合現象を解析し、循環流れの様子、濃度の時間的変化などの特徴を明らかにした。また、シミュレーションの結果を検討するための実験を行ない、この方法の適用の可能性を示唆した。

なお、マルコフ過程を利用する混合現象解析の理論的な問題については紙数の関係でその大部分を省略したが、これについては文献3) および4) に詳述した。

Nomenclature

$C(0), C(N)$	= column vectors of fractions $C_i(0)$ and $C_k(N)$	[—]	m_i/m	[—]	
C_∞	= m/n	[—]	P	= stochastic matrix	[—]
$C_i(0)$	= initial fraction of coloured particle in cell ε_i	[—]	P_{kj}	= transition probability of particle from cell ε_i to cell ε_k	[—]
$C_k(N)$	= fraction of coloured particle in cell ε_k at time N	[—]	$P_{ki}^{(N)}$	= N th order transition probability from cell ε_i to cell ε_k	[—]
M_j	= sum of M_{kj} from $k=1$ to $k=w$	[—]	q_{kj}	= number of particles moved from cell ε_j to cell ε_k , see Eq.(6)	[—]
M_{kj}	= number of transition from cell ε_j to cell ε_k	[—]	q_{kk}	= number of particles retained at cell ε_k during time interval τ	[—]
m	= total number of coloured particle	[—]	w	= number of cells in question	[—]
m_i	= number of coloured particle in cell ε_i at time $N=0$	[—]	$\varepsilon_i, \varepsilon_j, \varepsilon_k, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_w$	= addresses of cells	[—]
$m_k(N)$	= number of coloured particle in cell ε_k at time N	[—]	Π	= diagonal matrix of equilibrium distribution	[—]
N	= discrete time or cumulative number of revolution	[—]	π_k	= equilibrium probability of cell ε_k	[—]
n	= total number of particles coloured and uncoloured	[—]	σ_0^2	= initial variance of fraction	[—]
n_k	= number of particles in cell ε_k	[—]	σ_N^2	= variance of fraction at time N	[—]
$P(0), P(N)$	= column vectors of absolute probabilities at time $N=0$ and $N=N$	[—]	τ	= time interval of observation or time of a revolution of mixer	[sec]
$P_i(0)$	= initial distribution of coloured particles,		φ	= ratio of variance, see Eq.(22)	[—]
			Subscript		
			$i, j, k, 1, 2, w$	= addresses of cells $\varepsilon_i, \varepsilon_j, \varepsilon_k, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$ and ε_w	

Literature cited

- 1) Carley-Macaulay, K. W. & M. B. Donald: *Chem. Eng. Sci.*, 17, 493 (1962), 19, 191 (1964)
- 2) Donald, M. B. & B. Roseman: *Brit. Chem. Eng.*, 7, 749, 823 922 (1962)
- 3) Inoue, I. & K. Yamaguchi: *Funtai-Kogaku Kenkyu-Kai-Shi*, 5, 1010 (1968)
- 4) Inoue, I. & K. Yamaguchi: *Riken-Hokoku*, in printing
- 5) Lacey, P. M. C.: *J. Appl. Chem.*, 4, 257 (1954)
- 6) Oyama, Y. & K. Ayaki: *Kagaku Kôgaku (Chem. Eng., Japan)*, 20, 148 (1956)
- 7) Yano, T. & I. Kanise: *Kagaku Kôgaku (Chem. Eng., Japan)*, 20, 156 (1956)

本 号 の 研 究 論 文 要 旨

Wilson の式による二および三成分系気液平衡関係の推算（長田勇・太田建彦，化学工学，33，263～267（1969））
二成分系気液平衡データを基礎にして，二および三成分系気液平衡関係を推算する方法について述べる。

Wilson の式におけるパラメーターは，実測値の蒸気組成に合うようにして決めた。二成分系では基礎データから得られたパラメーターより，他の条件下の気液平衡関係を推算し，その適用可能範囲を明らかにした。パラメーターの温度依存性も検討した。さらに三成分系およびその共沸点の推算を行なったが，いずれも実測値と良い一致を示した。

平行平板間を層流状に流れる流体の反応特性——光化学反応による反応器の解析——（菅原拓男・只木慎力・前田四郎，化学工学，33，267～274（1969））
等温均相 1 次不可逆反応をしながら反応流体が平行平板間を層流状に流れる場合の濃度分布，平均濃度に関する理論解を得，光化学反応を利用した実験結果と比較したところ良い一致をみた。一般に反応速度に比して拡散速度の遅い程濃度分布の影響が顕著に現われる。また光化学反応を利用することによりテストセクションを任意の位置に設定し得るなど，本実験を通して光化学反応が反応器の有効な解析手段となり得ることがわかった。

気固系流動層接触反応装置における塔径の効果と二相モデルの検討（小林晴夫・荒井深・千葉忠俊・田中嘉治，化学工学，33，274～280（1969））
塔径が 20 cm の流動層反応装置を用い化学反応実験および気泡群の挙動の実測を行なって両実験から得られた結果を整理し著者らの一般化二相モデルにより流動層による気固接触反応に統一的な解釈を与えた。また塔径が 8.4 あるいは 10 cm の装置で得ている結果と比較して塔径の効果について定量的な把握を試み，塔径を異にする流動層内の気泡の挙動の差を正しく考慮することによって一般化二相モデルが両装置に適用可能なことを明らかにした。

円管内の軸方向混合現象（井上一郎，殿岡康彦，化学工学，33，280～285（1969））
円管内の軸方向混合現象には，混合の初期に分散係数が時間または座標によって変化する領域があることをパルステスト法による実験で示した。実験結果は乱流理論で用いられている指数関数の速度相関関数によって十分説明でき，乱れのエネルギーに対応する項と平均流速との関係および座標とともに変化する項の関数関係をそれぞれ定めた。また，この領域の混合の程度を表わすベクレ数，混合度についても言及した。

混合機内の粒子の運動と混合過程——厚みのうすい V 型混合機の解析——（井上一郎，山口賢治，化学工学，33，286～292（1969））
大山，綾木らが示した固体混合に対する確率過程論的な説明は，重複規格性を充足している理想的な場合についてである。筆者らは改めてマルコフ過程の理論を固体混合一般の解析に適用できる形に展開し，化学工学的概念との対応関係を明らかにした。ついで，厚みのうすい V 型混合機内の粒子の運動を追跡し，その推移確率を求め，前述の諸関係を用いて機内の流動状態，濃度分布の変化，分散の減少などを調べた。また，その結果と写真観察とがよく一致することを確認した。

攪拌槽内の循環時間分布におよぼす翼径，翼幅の影響（井上一郎・佐藤一省，化学工学，33，293～298（1969））
翼径，翼幅の異なるいくつかの平羽根タービンについて実験し，モデルによる解析を行った。循環時間分布の変化は吐出流量および吐出噴流が吸引する流量の違いとして説明できることを示し，さらに混合過程を規格化する因子を見出した。

論理行列によるプロセス回路網の解法（平泉泰・森 章・西村肇，化学工学，33，299～305（1969））
本論文は非線形のプロセス回路網をとくための最適な計算手順をブール代数を用いて見出す方法をのべたものである。この方法の原理はすでに知られているが，計算量の点で実際的な適用には問題があった。この論文の特長は新しい論理行列を導入することにより，非線形弦と線形弦がまざり合ったプロセス回路網に対し，特に有効な実際的な方法を提案したことにある。

＜寄書＞

LTV 型蒸発缶における円管内二相流の平均境膜伝熱係数（宮内照勝，化学工学，33，306～308（1969））
LTV 蒸発缶の平均総括伝熱係数を解析的に求めるには蒸気・液の混相二相流動域の平均境膜伝熱係数の算定が必要である。この目的で，平均の境膜伝熱温度差として管に沿っての積算平均値をとった時の平均境膜伝熱係数を定義し，この量が，伝熱管出口における蒸気分率の関数として，種々の液体および操作条件に対して得られることを示した。