Na₂S₂O₃·5H₂O 単結晶の溶液からの成長速度について*

恩 田 格三郎**・佐 田 栄 三**
杉 本 義 孝**・富 田 広 一**
吉 村 洋***

名古屋大学工学部 化学工学科**

緒 言

晶析操作および装置は、化学工業における物質の分離、精製のプロセスとして多く用いられている。これらのプロセスにあらわれる晶析操作および装置の設計にあたっては経験的になされているものが多いが、これは結晶析出現象の複雑さに起因するものでその解析が困難なためである。さいきん、これらの諸問題をとりあつかった研究報告がなされ晶析装置の設計法や晶析理論がしだいに形を整えつつある^{1,14,16)}。

晶析現象を大別すると (1) 結晶核の生成と (2) この結晶核の成長の二つに集約される。(1) については液滴生成の理論から出発して Arrhenius 式あるいは Eyring の絶対反応速度式を適用したもの、あるいは核発生の待ち時間を調べたものおよびこれらのものから核生成速度を求めたものなどがある。一方 (2) については溶質の液本体中から結晶表面上への拡散⁴⁾ とそれに続いておこる表面反応^{1,2,6,7)} の二つの直列機構が考えられこれらを分離してそれぞれについて考察する方法と総括的にあつかう方法^{9,12)} がある。

本研究では、溶液からの結晶成長について比較的測定のしやすい Na₂S₂O₃·5H₂O 単結晶の流動系での総括成長速度を求め考察した。なお、測定した面は (100) 面に流れが垂直にあたる場合の (100) 面についてである。このように流動系をあつかったのは、流れの場での成長実験が攪拌溶液からの成長¹²⁾ 以外はあまりおこなわれていない⁹⁾ からである。

さらに測定したデータに対して中井らの方法⁷⁾、Burton, Cabrera, Frank らのらせん成長モデル⁵⁾ を適用して考察した。

1. 実験装置および実験方法

実験装置 概略を Fig. 1 に示した。管路は内径 7.8 mm の硝子管を用い外部との熱の出入りを避けるためア

スベストで保温した。熱交換器 M, N はともに外径 30 mm, 長さ 510 mm の硝子管を用い外側にリボン・ヒーターを巻き熱を与えた。溶液タンク A には容量約 12 l の魔法瓶を使用し、このなかに溶液を約 11 l 入れ石英硝子でおおったメイン・ヒーター B とサブ・ヒーター C でこの溶液温度を各実験温度より約 5°C 高く一定に保った。また溶液タンク A は発泡スチロールでおおい溶媒の蒸発をおさえた。冷却器 H により供給する試料溶液の温度をあらかじめ温度調節した冷却水と熱交換することにより各実験温度に設定した。上述の方法により結晶成長速度測定セル O (以下では成長セルとよぶ) を通過する

A: tank B: main heater C: sub heater
D: pump E, F & G: screw cock H: cooler
I, J, K & L: thermometer M & N: heat exchanger
O: cell for measurement of crystal growth
P: manometer a, b, c, d & e: vent
f & g: drain

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

* <Growth Rates of Sodium Thiosulfate Single Crystals from Solution>

Received on April 14, 1970

化学工学協会 35 年会 (東京, 1970 年 4 月 3 日) にて研究発表

** Kakusaburo Onda, Eizo Sada, Yoshitaka Sugimoto and Khoichi Tomita (Dept. of Chem. Eng., Nagoya Univ., Nagoya, Japan)

*** Hiroshi Yoshimura (神戸製鋼(株) Kobe Seiko Co., Ltd.)

1: crystal 2: optically worked glass plate
3: silicon rubber 4: glass rod 5: Pt
wire --> flow direction of solution

Fig. 2 Cell for measurement of crystal growth

(a) Faces of seed crystal (b) Faces after growth

Fig. 3 Faces of (010) and (011) soon disappear

Table 1 Values of A and m , calculated from Fig. 4 and Fig. 10

$t[^\circ\text{C}]$	$u[\text{cm/sec}]$	A	m
25.0	1.01	2.05	1.35
	2.98	3.81	1.35
	6.01	5.20	1.33
	9.04	6.64	1.32
	17.8	7.82	1.32
	30.3	8.70	1.29
33.0	30.3	10.6	1.29
17.0		3.41	1.30
13.0		2.10	1.30

溶液の温度を $\pm 0.05^\circ\text{C}$ の範囲内で制御した。成長セル O は内径 7.8, 12, 15mm の 3 種類を用い、溶液流速を広範囲に変化させることができるようにした。さらに成長セルの結晶成長速度測定部分のまわりに Fig. 2 に示した一部平面状になった管を同心円状にとりつけ、この環状部に実験温度よりやや低い温度で飽和している溶液を注入し、写真撮影時の像の歪を小さくするようにした。実験にはいる前にこの像の歪を鋼球で調べたところその歪は 1% 以下におさまることがわかったので無視した。

種晶の作成 溶液タンク A から一部溶液をとり出し時計皿に静置し放冷すると数分ないし数十分で多数の結晶核が発生し成長する。これらの中から約 1.5mm の大きさの Fig. 3 (a) に示したような形状で面がきれいに現われているものを種晶として用いる。このようにして

* $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の場合、乳白で強くすりつぶした時と、そうでない時とは、 10^4 倍もの活性の差があることが示されている¹⁵⁾。

作成した種晶には荒原¹⁵⁾が報告しているような機械的ストレスは含まれていないと思われる*。この種晶を接着剤(アロン・アルファ)でつけ Fig. 2 に示した成長セルの中にシリコンゴム栓で支持し入れる。この種晶は成長するにしがたい Fig. 3 (b) に示した面が結晶表面で支配的になる。

実験方法 市販の $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 一級試薬を蒸留水にとかし汙過した後、結晶を一部析出させ、上ずみ液を溶液タンク A に入れる。ついで冷却器 H に微温湯を入れ、コック F を閉じ、ポンプ D により溶液を循環させ管路内に気泡が残らないようにする。その後溶液に約 0.5°C 過飽和(濃度になおすと約 0.17 wt %) をつけコック F を開いて溶液を流し種晶が少し成長したところで所定の実験温度および溶液流速になるようにコック E, F, G および冷却水量を調節する。顕微鏡カメラで (100) 面に流れが垂直にあたる時の (100) 面の位置を一定時間間隔 (1~5 分) で測定し、線成長速度を求めた。溶液量が約 11l と析出結晶量にくらべて多いので、実験中溶液の濃度は一定とみなしうる。また溶液の濃度は上述のごとく成長させた後、溶液温度を徐々に上昇させ結晶の edge がとけはじめるときの温度で飽和であるとした¹¹⁾。溶解度は文献値^{17,18)}を用いた。

2. 実験結果および考察

準安定領域 藤田¹³⁾も報告しているように準安定領域(種晶以外の核発生をみない領域)は装置の形状、実験条件によりかわると思われる。著者らは、実験に先立ち、この準安定領域を実測した。この場合予備実験により成長を測定する時間が実験温度 25.0°C については 1 時間にもわたることがしばしばあり、他の実験温度では 5 分ないし 15 分で済むことがわかっていたので、過飽和の状態を前者については約 2 時間、後者については約 1 時間保ってはじめて結晶核が現われることを準安定領域の限界とした。その結果実験温度が 25.0°C のときには約 1 wt %, その他の実験温度では約 1.3 wt % の過飽和濃度がとれることがわかった。

溶液流速による影響 結晶成長速度におよぼす溶液流速の影響をしらべるために溶液流速の 6 種類について線成長速度 r と過飽和濃度 dc を 25.0°C で測定した結果を Fig. 4 に示した。この図から

$$r = A(dc)^m \quad (1)$$

として A および m の値を求めた結果を Table 1 に示した。 m の値は溶液流速の増加にともなわず減少している。また Fig. 4 から dc をパラメータとして線成長速度 r を溶液流速 u に対してプロットすると Fig. 5 のようになる。ここで r の u に対する依存性を調べるために McCabe⁹⁾ と同様に

Fig. 4 Growth rates of single crystals of sodium thiosulfate at 25.0°C

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{f(u)} + \frac{1}{\text{Const.}} \quad (2)$$

とすると, $\Delta c = 0.60$ では

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{0.765 + 0.468u^{1.32}} + \frac{1}{5.18} \quad (3)$$

なる実験式であらわされる。さらに測定した Δc の全範囲にわたって $r/(\Delta c)^n$ を u に対してプロットすると Fig. 6 のようになり

$$\frac{1}{r/(\Delta c)^n} = \frac{1}{1.49 + 0.909u^{1.32}} + \frac{1}{10.1} \quad (4)$$

なる実験式としてあらわされる。一方 $u < 10$ では $r \propto u^{0.53}$ となり, このあいだでは溶質の溶液から結晶表面への拡散が律速になっていると考えられ, それ以後遷移状態になり $u = 30.3$ では, ほとんど溶液流速の影響はなくなり表面反応が律速になっていると考えられる。

中井らの方法の検討 中井⁷⁾は, 相変換因子の考え方のもとに絶対反応速度論の表現をかりて表面反応律速のもとでの結晶成長速度式として

$$r = k_1 \left[\exp\left(-\frac{dG_s}{RT}\right) \right] \left[\left(\frac{C_1}{C_s} \right)^n - 1 \right] \quad (5)$$

を提出している。しかし $n = 10 \sim 300$ となり中井らも述べているように, このような高次の反応は実際には考えられない。いま T が一定であると Eq. (5) は

Fig. 5 Effect of solution velocity, u , on the crystal growth rate of sodium thiosulfate at 25.0°C

Fig. 6 Change of $r/\Delta c^n$ with the velocity, u , of aqueous solution at 25.0°C

$$r = k_2 \left[\left(\frac{C_1}{C_s} \right)^n - 1 \right] \quad (6)$$

となる。さらに過飽和時と飽和時の溶液の密度はほとんどひとしいと考えてもかまわないから Eq. (6) は

$$r = k_2 \left[\left(\frac{c_1}{c_s} \right)^n - 1 \right] = k_2 [(1 + \sigma)^n - 1] \quad (7)$$

となる。そこで前述の 25.0°C, $u = 30.3$ でのデータを用い k_2 および n を非線形最小二乗法により求めると $k_2 = 6.54$ および $n = 37.5$ となった。 u の他の値に対しても r を $[(1 + \sigma)^{37.5} - 1]$ に対してプロットすると Fig. 7 のようになりほぼ直線になる。また k_2 を u に対してプロットすると Fig. 8 のようになり Fig. 5 に示した関係と非常によく合っている。その結果 $1 < u < 10$ で r は $\pm 10\%$ の誤差で Eq. (8) であらわされる。

$$r = 1.55u^{0.53} [(1 + \sigma)^{37.5} - 1] \quad (8)$$

さらに Mullin ら⁹⁾の $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の 32.0°C における (111) 面の線成長速度についても溶液流速の影響がほとんどあらわれていない $u = 21.7$ でのデータを用い Eq. (7) の n を求めると $n = 17.1$ となり, u の

Fig. 7 Relation between crystal growth rate of sodium thiosulfate and $[(1+\sigma)^{17.5}-1]$ at 25.0°C. Keys are same to Fig. 4

Fig. 8 Variation of k_2 in Eq. (7) with the solution velocity, u .

Fig. 9 Relation between crystal growth rate of potassium aluminium alum (measured by Mullin et al.¹⁹) and $[(1+\sigma)^{17.1}-1]$ at 32.0°C

他の値に対しても r を $[(1+\sigma)^{17.1}-1]$ に対してプロットすると Fig. 9 のようになり勾配が 1 となる。

以上のように、Eq. (5) は本来表面反応律速のもとでの結晶の成長速度をあらわすものとして提出されている

にもかかわらず、 u が小さいところすなわち流動による影響があるところでも Eq. (5) を変形した Eq. (7) で成長速度があらわされることになる。この理由としては、 σ が 1 にくらべてかなり小さく、一方 n が大きいため $[(1+\sigma)^n-1]$ を級数展開し σ の適当な次数で打ち切って近似したような形で成長速度があらわされていると考えられる。たとえば σ の一次の項のみとれば

$$r \doteq k_2 n \sigma = \frac{k_2 n}{C_s} \Delta C \quad (7')$$

となる。飽和濃度 C_s は化学ポテンシャルの関係により温度の関数となり (7') 式は (1) 式と近似的には同じものになる。したがってこの方法による n は反応次数と考えるよりもむしろ一つの実験式のなかの一定数と考えるのが妥当であろう。

実験温度による影響 溶液流速による影響の項で述べたように $u=30.3$ では表面反応が律速になっていると考えられる。そこで u をこの状態にたもち実験温度を 33.0, 17.0, 13.0°C と変化させ晶析温度による成長速度の影響を調べた。その結果を Fig. 10 に示した。この図から Eq. (1) により求めた A および m の値を Table 1 に示した。この場合には m は 1.3 と考えられる。表面反応律速段階での活性化エネルギー ΔG を求めるために A と $1/T$ を Arrhenius プロットすると Fig. 11 のようになり $\Delta G=20.4 \text{ kcal/mol}$ がえられ、 r は Eq. (9) であらわされる。

$$r = 7.79 \times 10^{15} \Delta C^{1.30} \exp\left(-\frac{20400}{RT}\right) \quad (9)$$

(ただし、 $286^\circ\text{K} \leq T \leq 298^\circ\text{K}$)

また Eq. (1) を

$$r = A'(\sigma)^m \quad (1')$$

として A' と $1/T$ を同様にプロットすると $\Delta G'=22.5 \text{ kcal/mol}$ となり、 r は Eq. (9') であらわされる。

$$r = 3.59 \times 10^{19} \sigma^{1.30} \exp\left(-\frac{22500}{RT}\right) \quad (9')$$

(ただし、 $286^\circ\text{K} \leq T \leq 298^\circ\text{K}$)

飽和というものが固体液体間の平衡状態であると考えれば、さきに述べたように濃度は温度の関数としてあらわされることになり、後者の $\Delta G'$ および Eq. (9') をとるのが妥当であろう。また Fig. 11 中の 4 の点については、まだ溶質の溶液中から結晶表面への拡散がかなり重要な役割をはたしていると考えられる。

らせん成長モデルによる検討 流動による影響があらわれないところで、Bennema²³ は Burton, Cabrera, Frank²⁴ のらせん成長モデルが溶液からの結晶成長の場合にも適用できるとして Eq. (10) で成長速度と過飽和度の関係を求めている。

$$r = B \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \tanh\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right) \quad (10)$$

Fig. 10 Influence of temperature to the crystal growth rate of sodium thiosulfate at solution velocity, $u=30.3\text{cm/sec}$; curve 1, 2, 3 and 4 correspond to the crystallizing temperatures 13.0, 17.0, 25.0 and 33.0°C respectively

$$\sigma_1 = \frac{9.5}{\epsilon} \frac{\nu}{\kappa T} \frac{a}{x_s} \quad (11)$$

本研究で求めた $u=30.3$ の実測値に対して Eq. (10) を適用すると B および σ_1 は Table 2 に示したようになる。また Fig. 12 に実測値と Eq. (10) の関係を示す。 σ_1 は蔗糖溶液からの成長の場合と order が一致している²⁾。 σ_1 は本来温度に依存するが、ここでは近似的に一定と考え、結晶表面上を拡散する溶質の平均拡散距離 x_s を求めてみた。Table 2 から σ_1 の平均値を求めると

$$(\sigma_1)_{av} = 1.45 \times 10^{-2}$$

相互作用をしあっているらせんの数 ϵ としては、Benne-
ma がおこなっているように

$$\epsilon \approx 5$$

と仮定する。また $\nu/\kappa T$ についても同様に

$$\frac{\nu}{\kappa T} \approx 0.5$$

と仮定すると Eq. (11) から

$$x_s \approx 65a$$

となり結晶表面上に到達した溶質はかなりの距離を動きまわっていると考えられる。

結 言

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 単結晶の成長速度を測定した結果、結晶成長速度におよぼす流動の影響は Eq. (4) であらわされることがわかった。

中井らの提出した Eq. (5) の n について検討を加え

Fig. 11 Arrhenius plot for the rates of crystal growth

Fig. 12 Relation of crystal growth rate of sodium thiosulfate to relative supersaturation, σ , at solution velocity, $u=30.3\text{cm/sec}$ BCF-curve

$$r = B \frac{\sigma^2}{\sigma_1} \tanh \left(\frac{\sigma_1}{\sigma} \right) \quad (10)$$

has been "drawn" through the (r, σ) points measured according to the method of least squares

Table 2 Values of B and σ_1 in Eq. (10)

t [°C]	B [mm/hr]	σ_1 [-]
13.0	0.907×10^3	1.69×10^{-2}
17.0	1.71×10^3	2.20×10^{-2}
25.0	3.67×10^3	0.80×10^{-2}
33.0	5.32×10^3	1.11×10^{-2}

た結果、 n は反応次数と考えるよりむしろ各系による実験定数と考えるのが妥当であり、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の場合には 37.5、 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ の場合には 17.1 となった。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の表面反応律速段階での結晶化の活性化エネルギー $\Delta G'$ を求めた結果

$$\Delta G' = 22.5 \text{ kcal/mol}$$

であることがわかった。

Burton, Cabrera, Frank らのらせん成長モデルを

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の場合にも適用すれば $x_s \approx 65a$ であることがわかった。

Nomenclature

A	= defined by Eq. (1)	R	= gas constant	[cal/mol·°K]
a	= shortest distance between neighbouring growth units in a crystal	r	= linear growth rate of crystal	[mm/hr]
B	= factor involving effect of cooperation of spirals	T	= absolute temperature	[°K]
C	= concentration of salt	t	= temperature of crystallization	[°C]
c	= concentration of salt [g·anhydrate/100g soln]	u	= solution velocity	[cm/sec]
Δc	= supersaturation, defined as $(c_1 - c_s)$	x_s	= mean displacement of growth units on the surface	
ΔG	= activation free energy when Δc is taken as driving force	s	= a measure for the number of interacting growth spirals of a dominating group of spirals	
$\Delta G'$	= activation free energy when σ is taken as driving force	k	= Boltzmann constant	
ΔG_s	= activation free energy based saturated solution	ν	= edge free energy of a growth unit in a step	
k_1	= modified frequency factor	σ	= relative supersaturation, defined as $\Delta c/c_s$	[—]
k_2	= defined by Eq. (6)	σ_1	= defined by Eq. (11)	[—]
m	= exponent of Δc in Eq. (1)	<Subscripts>		
n	= reaction order	s	= condition of saturated solution	
		1	= condition of supersaturated solution	

Literature cited

- Amelinckx, S.: *J. Chem. Phys.*, **47**, 213 (1960)
- Bennema, P.: *J. Crystal Growth*, **1**, 278, 287 (1967), **3**, **4**, 331 (1968)
- Botsaris, G.D., Denk, E.G., Ersan, G.S., Kirwan, D.J., Margolis, G., Ohara, M., Reid, R.C. and Tester, J.: *Ind. Eng. Chem.*, **81**, 86 (1969)
- Brice, J.C.: *J. Crystal Growth*, **1**, 161 (1967)
- Burton, W.K., Cabrera, N. and Frank, F.C.: *Phil. Trans.*, **A 273**, 299 (1961)
- Cartner, R., Pindzola, D. and Bruins, P.E.: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 1409 (1959)
- Kawamura, Y., Nakai, T., Miyake, H. and Asaeda, S.: Proceedings of the 5th Symposium on Crystallization-Theory and Practice at Nagoya, *The Soc. of Chem. Eng. Japan*, p.103 (1966)
- McCabe, W.L. and Stevens, R.P.: *Chem. Eng. Progr.*, **47**, 168 (1951)
- Mullin, J.W. and Garside, J.: *Trans. Instn. Chem. Engrs.* (London), **45**, T285 (1967)
- Mullin, J.W. and Garside, J.: *ibid.*, **46**, T11 (1968)
- Skoda, W. and Van Den Tempel, M.: *J. Crystal Growth*, **1**, 207 (1967)
- Tanimoto, A., Kobayashi, K. and Fujita, J.: *Kagaku Kagaku*, **27**, 424 (1963)
- Tanimoto, A., Ohta, K., Kakogi, H. and Fujita, J.: *ibid.*, **28**, 1239 (1962)
- Toyokura, S.: Saikin No Kagaku Kogaku 1965, p.1, Maruzen Pub. (1965)
- Uhara, I., Okada, M. and Asano, S.: *Nihon Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan)*, **80**, 1235 (1959)
- Van Hook, A.: Crystallization Theory and Practice, Reinhold Pub. Co., New York (1961)
- Young, S.W. and Burke, W.E.: *J. Am. Chem. Soc.*, **28**, 321 (1906)
- Young, S.W. and Mitchell, J.P.: *ibid.*, **26**, 1417 (1904)

凝状 *n*-Alkane 類粘度の一般整理と推算 (乙竹 直, 化学工学, 35, 323~328 (1971))

さきに粘度の近似表現として次式を提案した⁷⁾。

$$bT^{-3} \frac{\mu}{T_r^{1/2} \rho_r^{5/3}} - \alpha = \frac{\mu}{T_r^{1/2} \rho_r^{2/3}}, \quad (1)$$

(1)式を(2)式に変形し, アルカンの粘度の推算に応用する。

$$\frac{T_r^{1/2} \rho_r^{2/3}}{\gamma \mu} = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_0 \mu}, \quad (2)$$

ここに, $1/\rho_0 \mu$ は炭素数 9 以上ではほとんど, $1.30 [\text{cm}^3/\text{g}]$ 一定, としてよく, また, γ は炭素数因子で次式のように表現しうる。

$$\gamma = 2870 / (104 + n^{1.48}), \quad (4)$$

比較例, $1/\rho - 1/\rho_0 \mu \geq 0.1 [\text{cm}^3/\text{g}]$ の状態では, ブタン ($n=4$) からテトラコンタン ($n=40$) までのアルカンについて推算した 200 点以上の値は, 測定値および推奨値よりの平均偏差 1% 以内にある。

強制対流下における結霜時の熱および物質移動 (山川紀夫・高橋信行・大谷茂盛, 化学工学, 35, 328~334 (1971))

結霜時の平行平板上における熱伝達係数, 物質移動係数および霜層の熱伝導率などを強制対流下で測定した。

実験は熱伝導率測定における比較法の原理によった。

測定結果によると熱伝達係数は物質移動, 霜層表面の凹凸による境界層の乱れなどにより, McAdams の式で示される値よりは大きく, また霜層の熱伝導率は霜層内部での水蒸気の拡散, および凝結などを考えると, その熱移動機構は複雑で, 単に霜層の密度のみ関数であらわすことはできない。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 単結晶の溶液からの成長速度について (恩田格三郎・佐田栄三・杉本義孝・富田廣一・吉村 洋, 化学工学, 35, 335~340 (1971))

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 単結晶の成長速度を, 溶液流速および温度を変えて測定した。25.0°C における (100) 面の成長速度に対する溶液流速の影響は

$$\frac{1}{r/(\text{dc})^m} = \frac{1}{1.49 + 0.909(u)^{1.32}} + \frac{1}{10.1}$$

で表わすことができた。 m の値は溶液流速とともにわずかに変化したが, ほぼ 1.3 となる。また温度の影響は,

$$r = 7.79 \times 10^{15} (\text{dc})^{1.30} \exp(-20400/RT), \quad (286^\circ\text{K} \leq T \leq 298^\circ\text{K})$$

で表わすことができた。

低 *Re* 数域における平板からの物質移動に及ぼす超音波の影響 (原 弘・島田浩次・安藤公二・遠藤一夫, 化学工学, 35, 341~345 (1971))

低 *Re* 数域内の正方管の底部に物質移動部を設け, 物質移動を促進させるために, 超音波を管の上から照射した。物質移動の促進は, 流量の影響や, 超音波によって生じた局所的な攪乱流れによるよりも, むしろコヒーレントな超音波によって生じた壁に垂直な速度成分によると考えられる。また物質移動は次の無次元式で表わすことができる。

$$Sh_a/Sc = KRe_a$$

ストップコック型装置による反応吸収 (恩田格三郎・佐田栄三・前田喜朗, 化学工学, 35, 345~351 (1971))

ストップコック型吸収装置を用いて CO_2 および SO_2 の水酸化アルカリによる吸収実験を行ない, 気液接触時間の大きな場合における吸収機構について検討した。 CO_2 の吸収においては (1, 1) 次不可逆反応, (1, 1)-1 次平衡反応からなる二段逐次反応と考えた反応吸収理論との一致は良好であった。また SO_2 の吸収においては二段逐次瞬間反応に基づく反応吸収理論との一致は良好であった。

液々スプレー抽出塔の物質移動特性について (宝沢光紀・高野紘治・只木慎力・前田四郎, 化学工学, 35, 351~357 (1971))

水-安息香酸-トルエン系を用い, 液滴分散器の孔径と孔数を種々変えてスプレー抽出塔の物質移動特性をしらべた。塔内の混合特性を考慮して容量係数 $K_{0c}a$ を算出し, 更に液滴径とホールドアップの測定から求めた接触面積 a を用いて, 容量係数から総括物質移動係数 K_{0c} を分離した。こうして得られた K_{0c} を $Sh (= K_{0c}d_p/D_c)$ と $Re (= d_p u_s \rho_c / \mu_c)$ の関係に整理したところ, 液滴分散器の種類によらず両対数紙上 1 本の直線で相関でき, 次の実験式を得た。

$$Sh = 0.7Re$$

移動層粒子のブラグフロー領域の大きさ (高橋洋志・柳井弘, 化学工学, 35, 357~364 (1971))

移動層粒子が速度分布を持つ場合, 速度一様なブラグフロー領域の大きさは, 応力状態の変化に対応して, 層高と共に変化する。粉粒体層をターロンの摩擦の法則にしたがう連続体とみなし, 境界条件として一つのモデルを設定することにより解析を行なった結果, ブラグフロー領域の層高による変遷をほぼ推定することができた。さらに, 粒子径の大きな系におけるブラグフロー領域の大きさも, 上の結果に基づき計算することができた。

蒸発缶の計算機制御 (加藤尚武・清瀬量平・山本 寛, 化学工学, 35, 364~369 (1971))

自然循環型蒸発缶について, 動特性の解析をし, 近似的に無定形伝達関数であらわされることを示した。浮動速度はかなり強い缶内温度依存を示すが, 実験とも比較して良好な一致をえた。又, 多変数制御系としてあらわされる蒸発缶に, 二次形式の評価関数をもつ最適制御理論を適用し, Direct Digital Control によって制御した場合, 相互干渉を無視したアナログ調節計による場合よりも信頼性のある結果がえられた。

<化学工学データ>

メチルイソブチルケトン-ベンゼン-水系の液液平衡 (諸戸定正・渡辺 昭, 化学工学, 35, 370~372 (1971))

溶媒抽出法により硝酸分解法湿式リン酸の精製を行なうための基礎的研究の 1 部として, メチルイソブチルケトン-ベンゼン-水の系について液液平衡を 25°C で測定した。この系の平衡データを三角図表に示し, また対応線データは Othmer-Tobias プロットによって検討した。

アセトニトリル-水系気液平衡における塩類効果 (佐田栄三・大野敏尾・鬼頭繁治, 化学工学, 35, 372~375 (1971))

アセトニトリル-水系に 4 種類の塩化物, 3 種類の硫酸塩を添加した時の気液平衡関係を大気圧下で実測した。塩化物を添加した場合はすべて 2 液相を形成し, とくに, LiCl , CaCl_2 を加えた場合に大きな効果が見られた。一方, 硫酸塩を添加した場合は塩の溶解度も小さく, Na_2SO_4 を除いては塩類効果は見られなかった。

<寄 書>

蒸留塔の原料供給段モデルについて (椿 正明・平岩 宣, 化学工学, 35, 376~378 (1971))

通常連続蒸留操作に対して 3 つの原料段モデル, すなわち, 混合段上供給モデル, 非混合段上供給モデルおよび非混合段間供給モデルを区別して考慮し, これにしたがって蒸留に関する主な文献を分類した。

懸濁重合系における合一頻度測定法 (溝口健作・大島栄次・井上博愛, 化学工学, 35, 379~380 (1971))

スチレンの懸濁重合を例にとり, 開始剤を含みぬモノマー分散滴だけの系に, これと同一攪拌状態に保たれ開始剤を含んだ分散滴を送入し, 合一頻度によって以後の反応率が異なることに注目して, その頻度を求める方法を提案した。反応の初期の段階で簡単なモデルを考えると, 合一頻度は未反応率曲線を 2 階微分して求められる。実験によれば未反応率曲線は逆 S 字形であり, この方法によってえられた合一頻度は $5 \times 10^{-3} \text{sec}^{-1}$ 程度であった。

Computer Control of an Evaporator, N. Katoh, R. Kiyose and Y. Yamamoto (Univ. of Tokyo)
Kagaku Kōgaku, 35, 364~369 (1971)

In this paper, we analysed the dynamic characteristics of a natural circulation evaporator, and showed its transfer function are approximated by the form having no self-regulation. Their floating speeds are strongly dependent upon solution temperature, and analytical results are in agreement with the experimental results. Furthermore, we applied the optimal control theory with quadratic performance index to the evaporator which is described by a linear multi-variable system, and compared the results with the conventional control method neglecting interaction. The former which uses Direct Digital Control is superior to the latter especially in stability.

<Chemical Engineering Data>

Liquid-Liquid Equilibria of the System Methyl Isobutyl Ketone-Benzene-Water, S. Moroto and A. Watanabe (Govt. Ind. Res. Inst., Nagoya)
Kagaku Kōgaku, 35, 370~372 (1971)

To obtain the fundamental data for the process of separation of phosphoric acid by solvent extraction after the nitric acid acidulation of phosphate rock, ternary liquid equilibria of the system methyl isobutyl ketone-benzene-water were studied at 25°C.

Triangular phase diagram and Othmer-Tobias plot using tie-line data of this system were presented.

Salt Effect in Vapour-Liquid Equilibrium for Acetonitrile-Water System, E. Sada, T. Ohno and S. Kito (Nagoya Univ.)
Kagaku Kōgaku, 35, 372~375 (1971)

The salt effects on the vapour-liquid equilibrium for acetonitrile-water system were observed under atmospheric pressure. Four chlorides and three sulphates were used, and the systems containing the chlorides conformed two liquid phases.

For this system, the addition of LiCl and CaCl₂ caused significant difference from the salt free data. Sulphates were not so much soluble in this system, and the addition of these salts did not affect appreciably except for the addition of Na₂SO₄ in the region of low acetonitrile concentration.

So, LiCl and CaCl₂ are found to be effective to change the azeotropic point of the acetonitrile-water system.

<Short Communications>

On the Feed Plate Models for Distillation Operation, M. Tsubaki and H. Hiraiwa (Chiyoda Chem. Eng. & Const. Co., Ltd.)
Kagaku Kōgaku, 35, 376~378 (1971)

Three feed plate models, i.e. mixing feed-on-plate model, non-mixing feed-on-plate model and non-mixing feed-above-plate model, are identified and studied for conventional continuous distillation.

Important literatures about distillation are classified according to the feed plate models mentioned above.

Method of Measurement of Coalescence Frequency in Suspension Polymerization System, K. Mizoguchi, E. O'Shima and H. Inoue (Univ. of Tokyo)
Kagaku Kōgaku, 35, 379~380 (1971)

An attempt was made to develop a method of measuring the coalescence frequency of droplets in a suspension polymerization system. The experimental information required for the analysis is the time-conversion curve obtained in the suspension system consisted initially of only monomer, to which small amount of suspension of initiator added monomer prepared under the same stirring conditions was introduced to initiate the polymerization. Setting some assumptions for the initial stage of the reaction, it was derived that the frequency is obtained by performing twice the graphical differentiation of the conversion curve, which is of reversed S-shape. The value of the frequency was in the order of the magnitude of $5 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.

The Influence of Ultrasonic Wave on Mass Transfer from a Flat Plate in Low Re Number, H. Hara, K. Shimada, K. Andou (Muroran Institute of Technology) and K. Endoh (Hokkaido Univ.)
Kagaku Kōgaku, 35, 341~345 (1971)

Experiments were performed on mass transfer from a flat plate immersed in square tube.

Liquid used was water without dissolved gas and flow in laminar region in square tube. The effect of ultrasonic wave on mass transfer can be expressed as follows

- (1) In the experimental condition, effect of liquid velocity may be neglect to mass transfer rate.
- (2) The transfer of mass by ultrasonic wave can be assumed to take place due to not a local flow, but the particle velocity perpendicular to the plate, and, it can be expressed as a dimensionless equation of $Sh_a/Sc = KRe_a$.

Gas Absorption with Chemical Reaction in a Stop-Cock Type Absorber, K. Onda, E. Sada and Y. Maeda (Nagoya Univ.)
Kagaku Kōgaku, 35, 345~351 (1971)

Absorption rates of CO₂ and SO₂ into still liquids of various solutions, such as sodium hydroxide solutions, potassium hydroxide solutions and lithium hydroxide solutions, were measured in a simple stop-cock type absorber, and the experimental results were compared with the calculated ones for a long contact time.

In absorption of CO₂, experimental values agreed well with the theoretical ones of a two-step successive chemical reaction resulted from (1, 1) order irreversible reaction and (1, 1)-1 order reversible reaction. On the other hand, in absorption of SO₂, experimental values agreed well with the theoretical values of two-step successive instantaneous reaction.

On the Mass Transfer Characteristics of the Spray Type Liquid Extraction Column, M. Hozawa, H. Kono, T. Tadaki and S. Maeda (Tohoku Univ.)
Kagaku Kōgaku, 35, 351~357 (1971)

The mass transfer characteristics of the spray type liquid extraction column was studied on water-benzoic acid-toluene system, changing the orifice numbers and sizes of the distributor. The capacity coefficients $K_{0c}a$ were measured considering the backmixing of the continuous phase in the column, and then the overall mass transfer coefficients K_{0c} were separated from $K_{0c}a$ by measuring the drop size and the holdup in the column. The data of K_{0c} were arranged to the relation of $Sh (=K_{0c}d_p/D_c)$ vs. $Re (=d_p u_s \rho_c / \mu_c)$ in log-log paper, and the following empirical equation was obtained.

$$Sh = 0.7Re$$

Plug Flow Region of Granular Materials through Moving Bed, H. Takahashi and H. Yanai (Muroran Inst. of Tech.)
Kagaku Kōgaku, 35, 357~364 (1971)

Moving bed of granular materials is often accompanied by the formation of constant velocity region, that is, plug flow region in the central core of the bed, and the size of this region varies with bed depth together with the values of stresses exerted by the solids.

In this paper, on the basis of a few modifications for stress condition at failure point and plug flow region, the variation of the size of plug flow region with bed depth was approximately calculated for the region except near the outlet by assuming a material to be continuous and to obey Coulomb's failure criterion.

Furthermore, it was also verified to be possible to estimate the size of plug flow region in the large particle system with the results for continuous materials and a simple model.

Prediction of Liquid Viscosity of n-Alkane, N. Onda (Univ. of Tokyo)
Kagaku Kōgaku, 35, 323~328 (1971)

An approximate expression, Eq. (1), had been proposed in preceding paper¹.

$$bT^{-3} \frac{\mu}{T_r^{1/2} \rho_r^{5/3}} - a = \frac{\mu}{T_r^{1/2} \rho_r^{2/3}} \quad (1)$$

In this paper, Eq. (1) has been modified into Eq. (2) and has been applied to the prediction of the viscosities of normal-C_nH_{2n+2}.

$$\frac{T_r^{1/2} \rho_r^{2/3}}{\gamma \mu} = \frac{1}{\rho} \frac{1}{\rho_0 \mu} \quad (2)$$

where, $1/\rho_0 \mu$ is almost constant, $1.30 \text{ (cm}^3/\text{g)}$, for higher substances, $n \geq 9$ and γ is a carbon number factor which could be expressed as follows.

$$\gamma = 2870 / (104 + n^{1.48}) \quad (4)$$

Values predicted by Eqs. (2) and (4) have been compared with more than 200 points measured or recommended to the substances from butane (C₄) to tetracontane (C₄₀) and produced an average deviation of less than 1.0% in the range of, $1/\rho - 1/\rho_0 \mu \geq 0.1 \text{ (cm}^3/\text{g)}$.

Heat and Mass Transfer by Forced Convection under the Frosting Condition, N. Yamanaka, N. Takahashi and S. Ohtani (Tohoku Univ.)
Kagaku Kōgaku, 35, 328~334 (1971)

The local heat and mass transfer coefficients from humid air to the frost surface and the effective thermal conductivity were measured under the condition of a forced convection.

A local heat flux was determined by measuring the temperature distribution of a normal direction in the stainless steel plate.

Experimental data showed that the values of the local heat transfer coefficient under the frosting condition were larger than one estimated by McAdams' equation. The reasons for this fact were considered to be due to the interference of heat and mass transfer and the frost surface roughness which caused the increase of heat transfer area and the disturbance of boundary layer.

The effective thermal conductivity of the frost layer increased with the increase of the frost layer density, but the relationship was not obvious, because the heat conduction in frost layer was affected not only by the heat conduction in solid phase, but also by the heat transfer in gas phase, which was caused by moisture diffusion.

Growth Rates of Sodium Thiosulfate Single Crystals from Solution, K. Onda, E. Sada, Y. Sugimoto, K. Tomita and H. Yoshimura (Nagoya Univ.)
Kagaku Kōgaku, 35, 335~340 (1971)

Growth rates of sodium thiosulfate single crystals were measured in variations of solution velocity and crystallizing temperature. The effect of solution velocity, u , on the growth rate of (100) face, r , is empirically expressed by

$$\frac{1}{r/(dc)^m} = \frac{1}{1.49 + 0.909(u)^{1.32}} + 10.1$$

at crystallizing temperature 25.0°C and m varies slightly with solution velocity but has a value nearly equal to 1.3. The influence of crystallizing temperature on the growth rate is empirically expressed by

$$r = 7.79 \times 10^{15} (dc)^{1.31} \exp(-20400/RT), \quad (286^\circ\text{K} \leq T \leq 298^\circ\text{K}).$$