昭和47年度(第7回)

協会賞受賞記念講演要旨

昭和48年4月4日東京都立大学における定時総会において昭和47年度(第7回)化学工学協会賞の受賞者表彰式が行なわれた。

本稿は当日ひきつづいて各会場にわかれて行なわれた記念講演の概要を、受賞者各位にとりまとめたものである。

論文賞

乱れによる混合過程の研究*

上 和 野 満 雄**

はじめに

化学反応装置における流体の乱流現象は、その装置内の流体混合、物質移動、熱移動および反応の諸輸送現象に密接に関与することから、その解明と工学的体系化が望まれている。この乱流領域の流動に関する研究は、時間平均ないし巨視的空間内の流動とその流れの中で不規則に変動する流体の乱れの知見が要求されるが、乱流の複雑性と測定の高難性から、いまだほとんど解明されていない状況である。

近年、乱流理論の著しい発展にともない、撹拌槽内の乱流現象にこの理論を適用し、槽内の混合機構を究明しようとする研究^{1,7)}が活発になってきた。しかし、当時、これらの研究から乱れ現象を槽内の混合機構に直接結びつけるまでの十分なデータは得られておらず、また

測定法の詳細についても不明の点が多かった。筆者らも撹拌槽内の乱流混合状況を知る必要から、まず液流の速度変動および濃度変動の測定法について検討を始めた。

この液流の測定法により、撹拌槽内の液流の乱れの状況を測定することができるようになり、種々の撹拌翼を用いた場合について比較検討することができた。一方、流通式液相反応管型装置を用いて装置内の流体撹乱条件を種々に変えて混合状況や反応転化率を求め、このような装置内で乱流混合を促進または制御する場合に考慮すべき要因を検討した。

本研究は上述の実験において、装置内の乱流混合現象を捉えることにより、流体の混合機構の究明を試みたものである。以下、研究の経過に順じて概要を示す。

1. 乱流混合状況の測定^{5,10)}

装置内の乱流混合状況の知見を得るためには、まず流

* 昭和48年4月21日受理

** Mitsuo Kamiwano (正会員) 横浜国立大学工学部 化学工学科

動場の時間平均流速とその周りを変動する速度変動を直接にしかも連続して測定することが望まれる。以下、液流の測定に当って当時直面した問題点を要約してみる。

乱流の速度変動測定法としては、気流の場合にはすでに熱線流速計方式が最もよく研究され発達しているの、当然液流の場合にもこの方式を適用することが考えられる。しかし、当時液流の測定には従来からあまり満足な成果は得られていなかった。その主な理由は水中で、気流中のように熱線プローブを使用すると、熱線表面に電気分解現象が起こり、熱線表面の熱伝達特性を著しく不安定にすることである。この対策の一つとして、筆者らは、実験に使用する液は非電解質溶液で水と同程度の動粘度値を示す白灯油を用いて、この困難性を解決した。他方、水溶液系の流体混合の研究では、熱線としてはごく薄くガラスを絶縁被覆した極細線（線芯 $5\mu\phi$ 程度）を使用することにより、この困難を解決した。

水流中の濃度変動の測定については、当時すでに R. N. Keeler⁶⁾ および F. S. Manning⁸⁾ の研究報告がなされていたが、それらの測定法の詳細は不明の点が多かったので、この種の測定法を検討した。水流中にトレーサとして電解質溶液を注入し、電極セルを用いてその混合状態を測定することはしばしば行なわれるところである⁴⁾ が、混合過程を忠実に追従するためには、水流空間内の出来るだけ微小な範囲(理想的には一点)の濃度を検出するため電極の分解能を向上すること、かつトレーサ濃度の速やかな変化を良く検出するための電極およびその関連回路の周波数応答性を向上すること、の二点が問題となる。電極の分解能の向上はさしあたり微小な大きさの電極を製作して用いることになり、応答性の迅速化は電極に印加する交流の周波数を高めて、濃度変動に応じて変調された電極電流の信号を復調した際にも十分な周波数の変動を再現しうるよう工夫することに帰する。筆者らはこの観点から、電極は 0.15mm の電極間隙で測定空間体積 0.01mm^3 程度の微小電極と 3kHz の周波数応答を示す回路を試作して実験に使用した。

なお、筆者らの測定法は、液流の乱流混合機構を解明する上から要求される 10μ 程度の測定分解能には到底至らないが、今後適切な改善がなされるかあるいは他の形式の測定法の確立が望まれるところである。

2. 攪拌槽内の液流の乱れ¹¹⁾

攪拌槽内の液流の乱れについてはすでに報告してある¹⁰⁾ので、ここでは攪拌装置の基本的な問題と思われる種々の攪拌翼形状と槽内の混合状況の関係について示

すにとどめる。

実験には、攪拌翼は8枚羽根パドル型翼(外径 d 、および幅 b の異なるもの数種)を用い、これら翼をちょうど槽の中央に設置した。攪拌液は白灯油を用い、液流の乱れの測定は前述の定温度方式の熱線流速計によって行なった。測定実験は槽内半径位置 r 、液深方向位置 z (翼幅の中心位置を $z=0$ とする)を変えて行なった。また、邪魔板を槽壁に挿入した場合には、邪魔板の中間位置で測定を行なった。なお、攪拌槽は平底円筒型のものを使用した。

Fig. 1 は翼幅 b を一定とし、翼径 d を変化させた場

Fig. 1 Distributions of mean velocity and intensity of turbulence in the vessel (effect of impeller diameter d/D)

【受賞者略歴】 上 和 野 満 雄

昭和11年2月11日、元満州、錦州省にて生まれる

昭和33年 岩手大学工学部鉱山工学科卒業、引き続き同学工学研究科に入学

昭和34年～37年 同学勤務

昭和37年～38年 東北大学工学部鉱山工学科研究生

昭和40年 同学大学院修士課程（鉱物処理工学専攻）修了

昭和40年 横浜国立大学工学部化学工学科勤務

昭和43年 講師、現在に至る

Fig. 2 Dissipation energy by turbulence and turbulent diffusivity in the vessel

合の槽内の液流の平均流速 $\bar{U}$ と翼先端平均速度 $\bar{U}_T$ の比 $\bar{U}/\bar{U}_T$ で示した分布, および乱れの強さ $\sqrt{u'^2}/\bar{U}$ の分布を示したものである。同図 (a), (c) が邪魔板なしの場合で, (b), (d) が邪魔板つきの場合である。この結果から, 翼径によらず, 邪魔板のない場合は翼の近くでは乱れが強く, 離れるにしたがい乱れの強さは減衰して行くが, 邪魔板を挿入すると乱れの強さは増して槽内はほぼ一樣になることがわかる。液の平均流速は翼端から離れると急激に低くなる。また, 翼幅 b を変化させた場合もほぼ同様に示されるがここでは省略する。

Fig. 2 には, 翼幅 b と槽内径 D の比 b/D および翼径 d と槽内径 D の比 d/D の相違によって, 搅拌動力の散逸エネルギー ε と乱れによる混合作用を示す乱流拡散係数 $\mathcal{D}_{\text{turb}}$ の分布状況を示した。この図より, 槽径に比して小さい搅拌翼を用いるほど, $\varepsilon/\varepsilon_m$ (ε_m は槽全域の ε の平均値) の分布の片寄りは激しいことが, たとえば, $b/D = 0.05 \sim 0.1$ ($d/D = 0.5$) で翼近傍では槽内他の部分の $\varepsilon/\varepsilon_m$ に比べて 10 倍程度異なることから知られる。この傾向は翼幅 b が小さくなるほど顕著になる。また, 同図の乱流拡散係数 $\mathcal{D}_{\text{turb}}$ (図では翼回転数 n と翼径 d の二乗の積 nd^2 で無次元化している) も, ほぼ同様の傾向を示す。

この乱れ速度および, $\mathcal{D}_{\text{turb}}$, ε の測定例からわかるように, たとえば搅拌動力は槽内の液中で一様に消費しているわけではなく, 液の流れに関連して翼の近傍では流れ速度, 速度変動の速度勾配に比例して単位体積当りの消費動力が大きくなることが知られる。また, 乱れが著しいところでは, 乱流拡散作用も強力であるので, 乱れによる混合が迅速に行なわれるであろうことは容易に推察される。この ε と $\mathcal{D}_{\text{turb}}$ の片寄りの傾向はレイノルズ数の小さい場合ほど増大する。したがって以上の事柄より,

槽径に比して小さい搅拌翼を用いると, 翼近傍のみで集中して搅拌動力を消費してしまい, 槽内へのエネルギーの波及が不均一になるので, 槽全域への混合の進行は不良となる。さらに, 槽内の乱れの状況は, 乱れの一次元パワースペクトル分布を求め, 上述の搅拌翼径および翼幅を変化させた場合についておのおのその分布形状を比較することにより推察することができるが, ここでは省略する。

ここで示した乱流の特性値 (ε , $\mathcal{D}_{\text{turb}}$ など) は, 乱れが強く均質, 等方を仮定した条件下で誘導された等方性乱流理論に基づいて算出されているので, 乱れが弱くかつ均質, 等方の条件からずれていると考えられる搅拌槽の場合にそのまま適用してよいか否かは大きな問題を含んでいる。しかし, 乱れの傾向を知り, 数値によって比較検討する点からは, 測定は十分に意義があるものと思われる。この搅拌槽内の液流の乱れの測定により, 乱れによる混合作用が従来よりもかなり明らかに把握することができるようになり, 巨視的空間内の平均流すなわち循環流を考慮しての混合機構の見解が示せるようになった^{3,15)}。

3. 流通式液相反応管内の乱流混合⁹⁾

流体の乱流混合機構を解明する方法として流通式反応管型装置を用いて検討した結果を示す。

3.1 実験装置および方法

実験の方法, 特に装置の型式については主として R. N. Keeler らの研究⁶⁾を参照した。以下, 詳細は報文にゆずるが, ここで示す流通式液相反応管型装置は直径 $D = 50 \text{ mm}$ の透明アクリル樹脂製のものである。反応や混合の状況の測定は反応管入口から下流 $Z = 10D$ の距離までの間の区間について行なった。この区間内における管断面内の時間平均速度分布はほとんど平坦 (管軸より半径距離 $0.4D$ 以内の範囲で流速は 2% 位の差で一樣) で, 速度 $\bar{U}$ の一樣流の場と見なせた。反応および混合の実験は反応管入口 ($Z_0 = 0 \text{ mm}$) と下流いろいろの位置 ($Z_0 = 5 \sim 100 \text{ mm}$) に各種の格子寸法の網 ($M_0 = 3\#, 8\#, 14\#, 48\#$) を挿入して攪乱を発生させて, 混合と反応の進行状況を観測した。

反応実験は主流のアンモニア水溶液 (C_{A_0}) と側流の酢酸水溶液 (C_{B_0}) を化学量論比 1 かつ同速度で注入 (主流, 側流の流量はおおよそ 325, 68 cc/sec である) させ非可逆二次反応 (反応系は Fig. 5 参照) を行なわせ, 両液の初濃度は反応系全液に対して等モルの 0.1 g-mol/l に統一した。反応転化率はこの反応系の反応生成物である酢酸アンモニウムの濃度 (C_{AB}) を前述の電極法によって測定して求めた。混合実験としては主流の水流中へ酢酸アンモニウムを側流として流入し, 反応実験と同様

A: Main flow, B: Reactant or tracer feed

Fig. 3 Mixing of two miscible liquids in a turbulent flow reactor

に電極法にて混合状況を測定した。

3・2 反応管内の混合過程

Fig. 3 には、流通式反応管内に注入された可溶性の二流体が対流作用によって互いに分割や合一または分散配置されるとともに相互に拡散し、しだいに混合して行く状況を示した。図中の第Ⅰ段階で示されるように、注入後入口 ($Z=0$ とする) から若干の下流距離 $0 \leq Z \leq Z_I$ の間では未混合の流体塊 (以下、濃度塊と略称する) が管断面内に一様には分布せず偏在した分布状態で流れている。このような過渡的な区間を経て、さらに下流 ($Z \geq Z_I$) では図中の第Ⅱ段階で示されるように、濃度塊は管断面内に一様に散らばり空間ならびに時間的に確率的な意味で一様ないわゆる statistically homogeneous in coarse scale な状態に分布して流れ、かつ下流に至るほど濃度むらは減少してついに混合が完了する。

3・3 管内攪乱条件と混合および反応進行度の関係

Fig. 4 は種々の攪乱条件下でのアンモニアと酢酸両水溶液の反応転化率 F 対軸距離 Z の関係を示す。反応はほとんど瞬間と考えてよいので、反応による濃度減少速度 $-d\bar{C}/dt$ をもって混合速度と考え実験結果を整理してみた。たとえば、反応管入口 ($Z_{G1}=0$ mm) に 3#, 8#, 14# の格子を挿入した場合の $\bar{C}/C \equiv 1-F$ 対 Z の関係は Fig. 5 のようになり、ある軸距離位置 Z_I (同図または Fig. 3 参照) を境としてそれより上流では混合速度が平均濃度 $\bar{C}$ に、それより下流では平均濃度 $\bar{C}$ の二乗に比例する。すなわち、

$$-\frac{d\bar{C}}{dt} = -\bar{U} \frac{d\bar{C}}{dz} = k_1 \bar{C}; 0 \leq Z \leq Z_I \quad (1)$$

$$-\frac{d\bar{C}}{dt} = -\bar{U} \frac{d\bar{C}}{dz} = k_2 \bar{C}^2; Z_I \leq Z \quad (2)$$

という関係が成立する。ここで $\bar{U}$ は管内平均流速である。この境界位置 Z_I がすでに Fig. 3 の概念図に示した混合の第Ⅰおよび第Ⅱ段階の境目 Z_I にほぼ対応することが、以下にふれる管断面内における濃度塊の分散状況の測定によって明らかとなった。

つぎに、混合の第Ⅰ段階に相当する区間に格子を挿入して、それによって生じた混合効果を反応転化率の変化から判定してみる。その一例を Fig. 4 に示す。同図は

Fig. 4 Effect of turbulent mixing on fractional conversion of reactants (Reacting system)

反応管入口 ($Z_{G1}=0$) に $M_G=3\#$ の格子を挿入し、第2格子 (Z_{G2}) を漸次下流に挿入して行った場合の反応転化率の結果である。この結果より、反応管入口直後に、 $M_G=3\#$ など粗い格子を挿入する方が、細かい格子の場合に比べてよりよい混合効果を挙げて反応を促進している。しかし、第2格子をさらに下流 ($Z_{G2}=75, 100$ mm) に挿入した同図 (c), (d) の場合には混合効果は逆転して目の細かい格子、たとえば $M_G=48\#$ などの格子の方が混合効果が優れている。この混合効果を詳細に検討するために、筆者らは格子寸法と二次の反応速度定数 k_2 および管内の混合状況を示す濃度塊の平均寸

法 L_c (濃度のインテグラルスケールで Eq. (5) 参照) の関係を検討した。その結果、混合の第 I 段階のように濃度むら空間的配置の大きさに対応して大きな空間スケールの攪乱を生じさせることが特に有効であり、細かすぎる格子の挿入は大きなスケールの攪乱を抑制してむしろ整流効果を生ずるため混合効果を著しく妨げることがわかった。

以上の考察では攪乱のスケールの効果のみを取り上げて攪乱の強さ(速度)の影響を無視しているので定量的な議論に至らないが、混合を促進または制御するためには濃度塊スケールやその空間的な配置のパターンを十分に考慮して適正なスケールの攪乱を加える必要があると

思われる。

3・4 濃度および速度変動の減衰について

Fig. 3 の混合の第 II 段階に相当する範囲については、S. Corrsin¹⁾, H. L. Toor¹²⁾ の混合過程を確率過程の現象として解析した理論がある。H. L. Toor¹³⁾ は等方性乱流場の混合場において、そこに注入された二成分の物理的混合系の濃度変動 c' の変化と、同じくそこに化学量論比 1 で注入された二成分瞬間反応系の反応転化率 F との間に、

$$1-F=c'/c'_i \quad (3)$$

の関係が成り立つことを解析的に示した。ここで c'_i は物理的混合系の濃度変動の初期値であり、また解析に際しては Gauss 分布の濃度変動を仮定している。

この関係の妥当性を実験で検討した結果の一例を Fig. 6 に示す。同図は酢酸アンモニウム水溶液をトレーサとする混合実験による濃度変動の減衰比 c'/c'_i (c' の初期値として Fig. 3 に示すように $Z=Z_1$ における値 c'_i をとる) の実測値と反応実験による $1-F$ の実測値を比較したもので、両者はおおむね一致している。

さらに、S. Corrsin は乱流レイノルズ数が十分に大きい ($\lambda N_{Re} \gg 1$) 等方性乱流場について、速度変動、濃度変動値の両スペクトル分布 $E_1(\kappa_1)$, $G_1(\kappa_1)$ を仮定し、高シュミット数 ($N_{Sc} \gg 1$) の場合に対する濃度変動 c' の減衰と速度変動 u' の減衰との間の関係式

$$\frac{dc'/c'}{du'/u'} \sim \frac{2+N_{Sc}^{-1}}{3.93(L_c/L_f)^{2/3}+2.58\lambda N_{Re}^{-1}\ln N_{Sc}} \quad (4)$$

ここで、 L_f および L_c は

$$\left. \begin{aligned} L_f &= \frac{\pi}{2u'^2} \lim_{\kappa_1 \rightarrow 0} E_1(\kappa_1), \quad L_c = \frac{\pi}{2c'^2} \lim_{\kappa_1 \rightarrow 0} G_1(\kappa_1) \end{aligned} \right\}$$

ただし、 $u'^2 = \int_0^\infty E_1(\kappa_1) d\kappa_1$, $c'^2 = \int_0^\infty G_1(\kappa_1) d\kappa_1$ (5)

を誘導している。ここで Eqs. (5) の L_f , L_c は濃度塊や乱れ渦の平均寸法である。Eq. (4) の関係式の妥当性を実測値に基づいて検討した処、実測の結果は必ずしも同式を満足していなかった。これは、Fig. 7 の理論解析に用いた一次元スペクトル分布と実測値により求めた Fig. 8 の一次元スペクトル分布の違いに起因すると思われる。すなわち、Fig. 8 では高シュミット数の場合の特徴としての濃度変動スペクトル分布 $G_1(\kappa_1)$ は速度変動スペクトル分布 $E_1(\kappa_1)$ より高波数領域に及んでおり、Fig. 7 の模型的なスペクトル分布に傾向は一致するが、分布の詳細な点はかなり異なることによる。これ

Reacting system: Ammonium hydroxide solution-Acetic acid aqueous solution
Reaction used: $\text{NH}_4\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Fig. 5 Relation between Z vs. $1/(1-F)$ (Reacting system)

Reactor: Multi-nozzle type, $D=50\text{ mm}\phi$, Turbulence generator: Grid, $U=200\text{ mm/sec}$, $C_{A0}(=C_{B0})=0.1\text{ g-mol/l}$, $\lambda N_{Re} \approx 10,000$, $N_{Sc} \approx 700$

Reacting system: refer to Fig. 5

Mixing system: Water-Ammonium acetate aqueous solution

Fig. 6 Fractional incompletion of reaction and turbulent mixing (Reacting and mixing system)

は前述の測定分解能の限界 (0.2~0.5 mm) からスペクトル分布の高波数部分の形状が十分に測れないことも一原因と考えられるが、今回の実験条件では管内レイノルズ数 Re が 10^4 程度、乱流レイノルズ数 iN_{Re} が $10 \sim 10^2$ 程度といずれもかなり小さく、特に iN_{Re} の値は理論解析の前提である $iN_{Re} \gg 1$ の条件を満たすにはほど遠いということが最大の原因と考えられる。さらに、十分な検討を行なうには iN_{Re} の大きい条件下での実験が望まれるが、これは今回の実験室規模の設備の状況でははなはだ困難であった。なお、この Toor や Corrsin らの提示した諸関係式は、他の型式の装置内における混合現象の理解にも有用なものとする。

また、他方流体の混合過程を検討する場合に、いわゆる Segregation の scale と intensity²⁾ に対応するところの濃度塊またはその配置間隙のスケールと濃度変動値の標準偏差の二量に着目してそれらの変化を追跡する方法もある^{3,14,15)}。この方法は、高粘度液の撹拌混合における混合過程を究明する上でも現在有用なものとなっている。

む す び

以上、本研究は、乱流混合という複雑な現象でしかも多目的な特質を示すものだけに、乱れによる微視的な混合現象をまず定量的に捉えて表示することが基本的な課題であった。これらの一連の研究により、化学反応装置における乱れによる混合機構が従来よりかなり明らかに把握できるようになり、流体の混合過程の概念が得られるようになった。今後は、ますますこの種の研究が深められていき、かつ乱れと諸輸送現象について工学的体系化がなされることを期待するしだいである。

今回、名誉ある化学工学協会論文賞を戴きましたことは、私にとって身に余る光栄に存じます。

本研究は横浜国立大学工学部化学工学科で昭和40年より取り組んできたテーマであります。研究にあたりご指導下さいました山本一夫教授をはじめ、実験にご協力を戴いた佐藤行成助手はか多くのかたがたに厚く御礼を申し上げます。さらにご鞭撻を戴いた教室の諸先生方、学会並びに研究会などで有益なご

Fig. 7 Qualitative sketch of simplified energy and scalar field spectra¹⁾ for $N_{Sc} \gg 1$

Mixing system: refer to Fig. 6
Homogeneous system: Water-Water

Fig. 8 One dimensional spectra of c' and u' (Mixing and homogeneous system)

助言を戴きました諸先生方に心から謝意を表するしだいであり
ます。

Nomenclature

b = width of impeller blades [mm]
 C = molar concentration of reactant [g-mol/l]
 $c' = \sqrt{(C - \bar{C})^2}$ = root-mean-square value of concentration fluctuation [g-mol/l]
 c' = c' at reference position $Z = Z_I$ (where Toor's theory is examined) refer to Eq.(3) [g-mol/l]
 d = diameter of agitating impeller [mm]
 D = inner diameter of mixing vessel or inner diameter

of reactor tube [mm]
 D_0 = molecular diffusivity of C [mm²/sec]
 $E_1(k_1)$ = one dimensional energy-spectrum function of turbulence [cm³/sec²]
 F = fractional conversion [—]
 f = frequency in Hz [1/sec]
 $G_1(k_1)$ = one dimensional spectrum function of concentration fluctuation field [(g-mol/l)²·cm]

H = liquid depth in mixing vessel [mm]	w_B = width of baffle plates [mm]
H_p = height of impeller position from tank bottom [mm]	Z = (axial) distance from reactor entrance [mm]
k_1, k_2 = first-order and second-order mixing rate constant [1/sec], [l/g·mol·sec]	$Z_0(Z_{01}, Z_{02})$ = axial position of (1st, 2nd) turbulence generator [mm]
L_c, L_f = integral scales of concentration fluctuation and turbulent motion, refer to Eq.(5) [mm]	Z_I = axial position of a boundary section between non-homogeneous mixing zone and homogeneous mixing zone [mm]
M_G = mesh length of grid [in] or [mm]	z = vertical distance from the middle of liquid depth [mm]
n, N = impeller speed in rps or rpm [1/sec] or [1/min]	$\mathcal{D}_{\text{turb.}}$ = turbulent diffusivity [mm ² /sec]
$N_{Sc} = \nu/D_v$ = Schmidt number [—]	ϵ = dissipation energy by turbulence per unit of mass [cm ² /sec ³]
$Re = D\bar{U}/\nu$ = Reynolds number of mean flow in reactor [—]	ϵ_m = mean value of ϵ over the whole vessel [cm ² /sec ³]
$\lambda N_{Re} = u\lambda/\nu$ = Reynolds number of turbulence based on the characteristic microscale and velocity of turbulent eddy [—]	$\kappa_1 = 2\pi f/\bar{U}$ = wave number [1/cm]
$Re = nd^2/\nu$, modified Reynolds number for agitation [—]	λ = microscale of turbulence [mm]
r = radial distance [mm]	ν = kinematic viscosity [stokes]
t = time [sec]	<Subscripts>
$u' = \sqrt{\bar{u'^2}}$ = root-mean-square value of velocity fluctuation [mm/sec]	A = refer to ammonium hydroxide
$\bar{U}$ = mean velocity of turbulent flow [mm/sec]	B = refer to acetic acid
U_T = tip velocity of impeller blade [mm/sec]	AB = refer to ammonium acetate
	O = initial molar concentration
	bar "—" = means time average
	mesh, "4" = Tyler mesh $\sqrt{2}$ series

Literature cited

- Corrsin, S.: *A. I. Ch. E. Jour.*, **10**, 870 (1964)
- Danckwerts, P.V.: *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 1 (1953); **8**, 93 (1958)
- Kamiwano, M., Y. Satō and K. Yamamoto: Preprint for the 8th symp. of the Soc. Chem. Eng., 162 (1969)
- Kamiwano, M., K. Yamamoto and S. Nagata: *Kagaku Kōgaku*, **31**, 365 (1967)
- Kamiwano, M., T. Nishioka, Y. Satō and K. Yamamoto: *Kagaku Kōgaku*, **34**, 1339 (1970)
- Keeler, R.N., E.E. Petersen and J.M. Prausnitz: *A. I. Ch. E. Jour.*, **11**, 221 (1965)
- Kim, W.J. and F.S. Manning: *A. I. Ch. E. Jour.*, **10**, 747 (1964)
- Manning, F.S. and R.H. Wilhelm: *A. I. Ch. E. Jour.*, **9**, 12 (1963)
- Miyairi, Y., M. Kamiwano and K. Yamamoto: *Kagaku Kōgaku*, **34**, 1315 (1970)
- Satō, Y., K. Ishii, Y. Horie, M. Kamiwano and K. Yamamoto: *Kagaku Kōgaku*, **31**, 275 (1967)
- Satō, Y., M. Kamiwano and K. Yamamoto: *Kagaku Kōgaku*, **34**, 104 (1970)
- Toor, H.L.: *A. I. Ch. E. Jour.*, **8**, 70 (1962)
- Toor, H.L. and S.H. Chiang: *A. I. Ch. E. Jour.*, **5**, 339 (1959)
- Uhl, V.W. and J.B. Gray: "Mixing", Vol. 1, 64, Academic Press, New York, London (1966)
- Yamamoto, K., M. Kamiwano and Y. Satō: First Pacific Chem. Eng. Congress, Part III, Session 18, 309 (1972)