

臨時増刊
化学工業
単位操作/一卜

UNIT OPERATION NOTE

第3集

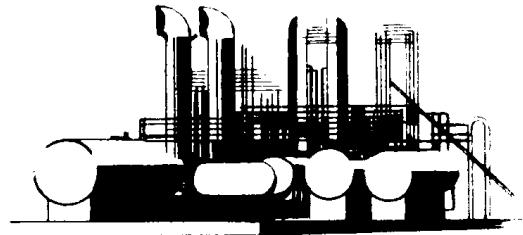


11

株式会社 化学工業社 東京・神田

飯野の プロセス プラント

設計・製作・建設



米国テイアース・エンジニアーズ社との技術提携による

石油化学装置・ガス化学装置

石油精製装置・タール工業装置

L P G タンカー

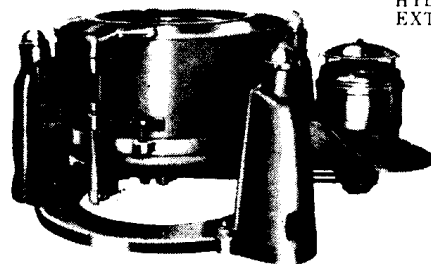
L P G の貯蔵並びに処理施設

飯野重工業株式会社

本社 東京都千代田区丸の内3-6 電話 (27) 0131-9・1431-9
大阪事務所 大阪市南区三津寺町20 三信ビル 電話 (75) 9524・9525

工場 京都府舞鶴造船所

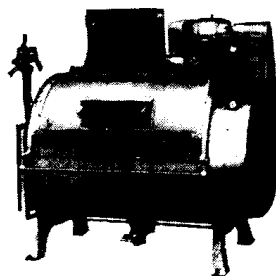
遠心分離機



MODEL-C
HYDRO-
EXTRACTOR



沪布洗滌機



MODEL-BM
WASHER



営業品目

遠心分離機・沪布洗滌機
プレッシャーフィルター・乾燥機
真空蒸溜装置・プレス仕上機械
その他洗濯装置一式設計製作

アサヒ登録商標所持社

株式会社 アサヒ製作所総本社

本社 東京 東 兵	社 四 京 京 庫	谷 場 中 野 ヶ	営業部・中野工場 大阪支店 九州営業所 名古屋営業所 北海道営業所 東北出張所	東京都中野区宮前町33 大阪市北区大融寺町34 名古屋市東区東門前町108 名古屋市南区二条西七丁目3-8 札幌市柳町61 仙台市	電話 東京(37)7171(代表)~7175 夜間(36)7260 大阪(36)3858・3859・2029 小倉(5)2882・4648・3009 名古屋(9)5818 札幌(2)1481 仙台(2)3674
--------------------	-----------------------	-----------------------	--	--	---

化学工業臨時増刊
Vol. 10 No. 3

単位操作ノート (第3集)

定 価 450 円
(送 料 30 円)

昭和34年10月30日 印 刷
昭和34年11月10日 発 行

編集兼発行人 原 徹
印 刷 人 鈴 木 貞 三 郎
印 刷 所 公 和 印 刷 株 式 会 社
東京都文京区江戸川町一五番地

発行所 株式会社 化学工業社

東京都千代田区神田淡路町 1~11
電話神田(25)4752・(29)6157振替東京13060

milton Roy

CONTROLLED VOLUME PUMPS

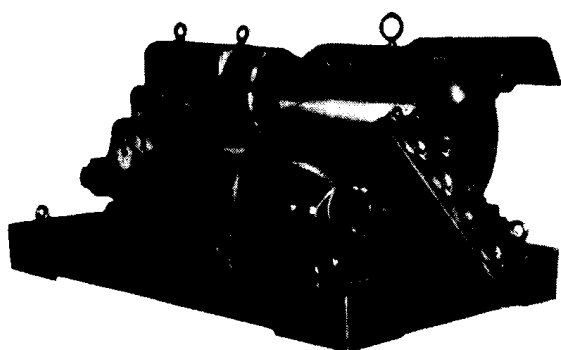
比例注入・定量注入

技術提携

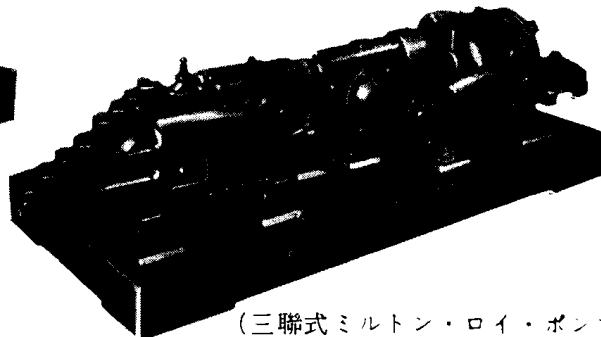
国産

ミルトン・ロイ・ポンプ

定量注入……容量誤差1%以下
 高圧注入……圧力は3,500kg/cm²まで可能
 比例注入……pH, 流量, 電気伝導度, 圧力,
 水位等による自動制御
 容量調節自由……手動, 自動, 遠隔操作



(スラリー用カバープレート型
ミルトン・ロイ・ポンプ)



(三聯式ミルトン・ロイ・ポンプ)

接液部材質

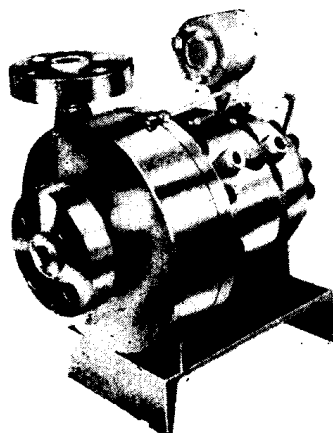
鋳鉄, 鋳鋼, 316SS,
 ミルロイSS, ハステロイB,
 ハステロイC, カーペンター20,
 プラスチック

完全無漏洩・無潤滑

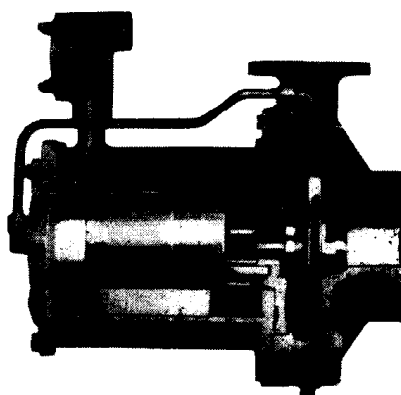
ポンプとモーターが一体の
 技術提携

国産 **ケミポンプ**

耐 圧 3000psi
 耐用液温 1000°F



原子力工業
 化学工業
 石油工業
 製紙工業
 繊維工業
 その他総ゆる工業に



米国 ミルトン・ロイ社、ケミポンプ社日本総代理店
 (旧 特殊ポンプ工業株式会社)

日本機械計装株式会社

本 社 東京都渋谷区豊沢町4-7番地 電(44)9191(代表)
 支 店 東京都北多摩郡東村山町野川11850番地
 大阪営業所 大阪市東区南本町4-2637番地 電(25)13331
 名古屋出張所 名古屋市中村区稲葉地町5-35 電(53)3351

耐酸・耐熱・耐アルカリ

ハイゼックス
ライニング

三井化学の
低圧法
ポリエチレン

Dupont の
合成ゴム

ハイパロン
コーティング

各種レジンライニング施工



近畿耐酸樹脂工業株式会社

大阪市西淀川区御幣島中3の48 電話 大阪 ④7 3038・3097・4377

恒温恒湿装置

温度範囲 -60 ~ +70°C

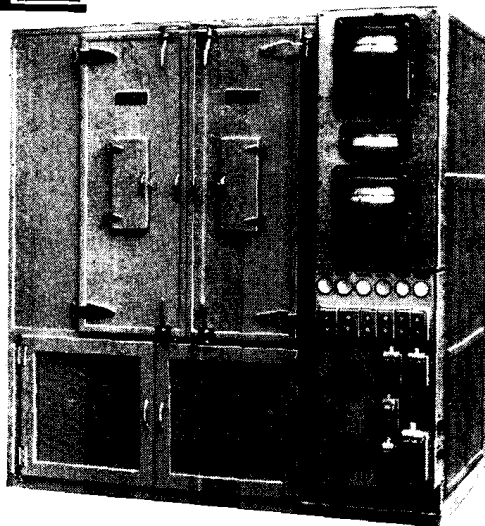
調節精度 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$

湿度範囲 20 ~ 95%

調節精度 $\pm 3\%$

- ◆電気部品等の高温・低温サイクル試験
- ◆紙・繊維類の浸透試験
- ◆木材関係の温・湿度試験等にも好適

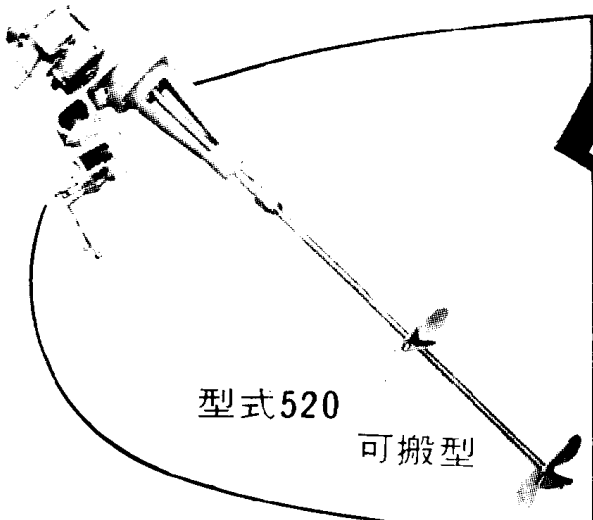
営業品目
恒温恒湿槽
低温恒温槽
自動温度調節装置
自動温度記録装置



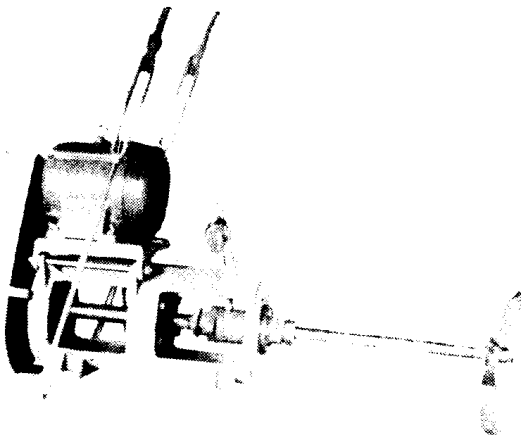
株式会社 八島製作所

東京都渋谷区幡ヶ谷本町3-478
電話 (37) 1502・364293

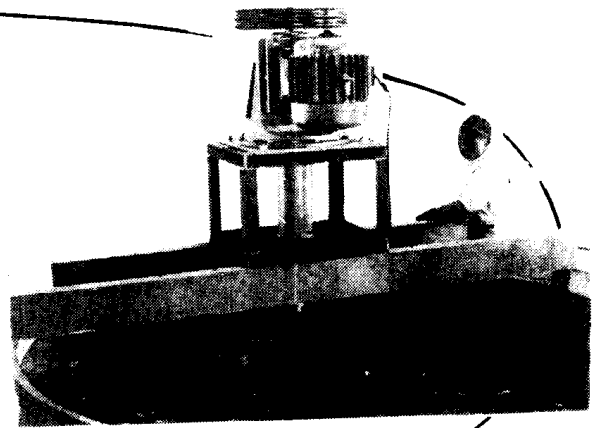
あらゆる液体の攪拌に！
佐竹式攪拌機



型式520 可搬型



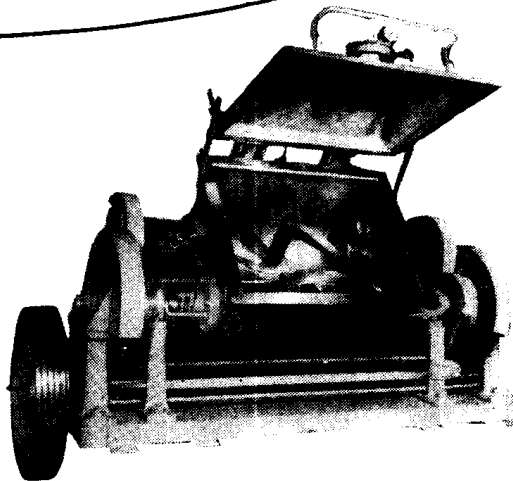
型式580 側面型



型式570 豎型

主要製品
佐竹式攪拌機
佐竹式ニーダー
電気恒温乾燥機
オートクレーブ

(労働省溶接圧力容器製造認可工場)



型式1500 ニーダー
(真空型)



佐竹化学機械工業株式會社

本社 大阪市東区京橋二ノ二九 電話 大阪(94)2916~2919
出張所 東京都台東区二長町二〇八 電話 東京(83)3310・6190
工場 大阪府守口市東光町二ノ三二 電話 大阪(99)0371~0373

目 次

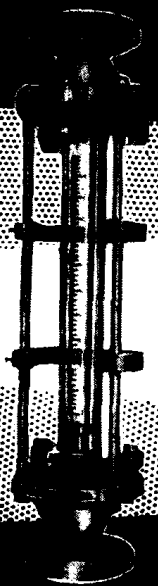
1. 気体の粘度推算法	
1.1 純ガスで実測値のない場合	1
1.2 純ガスで実測値のある場合	4
1.3 混合気体の場合	9
2. 液体の粘度推算法	
2.1 純液体で実測値のない場合	14
2.2 純液体で実測値のある場合	17
2.3 混合液体の場合	20
3. 液体の拡散係数推算法	23
4. 液体の表面張力推算法	
4.1 純液体の表面張力	27
4.2 表面張力と温度との関係	31
5. 融解熱および昇華熱の計算法	33
6. 液体の比重の算出法	36
7. 液体および気体のプラントル数	43
8. 炭化水素の蒸発潜熱計算図表	44
9. 石油の蒸発潜熱計算図表	45
10. 迅速な試算による管径の求め方	46
11. 輸送管の圧力損失の計算	49
12. 泡鐘塔の蒸溜における飛沫同伴	57
13. 泥漿輸送に使用する水平管の設計	61
14. 管内ガスの流速を求める方法	64
15. 管内液体の流速を求める方法	65
16. 熱交換器の設計に役立つ計算図表	
16.1 円管内の強制対流伝熱係数計算法 (乱流)	66
16.2 多管式熱交換器の迅速な圧力損失計算法 (乱流)	68
16.3 円管内の強制対流伝熱係数と圧力損失計算法 (層流)	71
16.4 多管式熱交換器の管外伝熱係数と圧力損失計算法	75
16.5 多管式熱交換器の水に対する管内伝熱係数と圧力損失	79

16.6	多管式熱交換器の水に対する管外伝熱係数と圧力損失	81
16.7	管内流動における気体の圧力損失	83
16.8	ガスと蒸気に対する管外伝熱係数と圧力損失	87
17.	最適な熱交換器を設計するための簡単な方法	91
18.	凝縮液膜の温度計算図表	95
19.	冷却凝縮器の設計法	97
20.	回転胴式クーラー・フレイカーの伝熱	103
21.	核沸騰	106
22.	物質移動の初歩	109
23.	蒸溜塔の最適段数と最適還流比	116
24.	回分抽出法の計算	120
25.	溶剤回収装置の経費	126
26.	晶 出	
26.1	晶出の概要	131
26.2	晶出の理論	132
26.3	晶出の形態	136
26.4	晶出操作	136
26.5	晶出装置の設計をいかに選ぶか	139
26.6	晶出の実際	143
27.	冷水塔操作の検討	147
28.	噴霧乾燥粒子におよぼす乾燥条件の影響	152
29.	フレヤスタック (Flare Stack) の高さ	158
30.	小型液体サイクロン	161
31.	煙突による空気汚染	167
32.	所要洗滌液量の簡単な求め方	170
33.	ボールミル粉碎	172
34.	プラスチック管	182
35.	極低温の発生とその応用	194

附 録 ————— ノモグラフ

— — — 目 次 —————

円筒状横型タンクの体積目盛り線図	94
水の物理的性質	130
蒸気流量の計算図表	146
貯槽の簡易計算法	166



ロ-タ-メ-タ-

登 録 商 標

R O T A M E T E R (流量計)

凡ゆる流体の計測管理に

黄 綬 褒 章 拝 受
通 産 大 臣 表 彰

株 式 上 島 製 作 所

1. 気体の粘度推算法

1.1 純ガスで実測値のない場合

現在の物性定数推算法にはまだ改良すべき点は数多く残されているが、それでも化学工業で実際に使用されている範囲で、気体および蒸気の粘度を精度よく推算することはむずかしいことではない。低圧の場合は純粋な気体のみでなく混合気体についても十分の精度をもった値が推算できるようになった。しかし高圧の粘度は、低圧の場合ほどには合わないことが多い。

1.1.1 実測値が1つもない場合

最初は低圧における気体および蒸気の粘度を求めてみる。実測値が一つもないときは、計算によって粘度をもとめるより方法がない。

圧力範囲が数 mmHg～数気圧（絶対圧）のときは圧力の影響は殆ど無視できる。このことはすでに古典的な分子運動論によって示されている。古典的な分子運動論によれば気体粘度は次式で与えられる。

$$\mu_g^0 = \rho v_m L / 2$$

ここで、単位は、 $\mu_g = \text{c. p.}$, $\rho = \text{g/cm}^3$, $v_m = \text{cm/sec.}$, $L = \text{cm}$ である。(1)式は次のように書きなおすことができる。

$$\mu_g = 27.2 (MT)^{0.5} / \sigma^2 \quad (2)$$

ここで、 μ_g = ミクロポイズ, $T = ^\circ\text{K}$, σ = オングストロームである。(1) および (2) 式の精度はあまりよくない。例えば非極性の簡単な気体についてさえ実測値から相当離れ、近似値を与えるにすぎないが、粘度式として理論的にみちびかれた最初のもので、しかもそれ以後に提出された種々の精密な粘度式の母胎となっている点で意義がある。(2) 式では粘度が温度の 0.5 乗に比例することを示しているが、実際には温度の影響がもっと大きい。

Hirschfelder ら¹⁾ は原子分子のみからなる純気体の粘度式として(3)式を示している。

$$\mu_g^0 = 26.69 (MT)^{0.5} / \sigma^2 \phi_0 \quad (3)$$

ここで ϕ_0 は粘度函数または衝突函数といわれ、 kT/ϵ の函数として与えられている。第1表³⁾ はこれを示したものである。 kT/ϵ および σ はどちらも分子間引力と関係をもち、“分子間引力定数”とよばれている。この定数

は物質に特有の値である。第2表⁴⁾ にこれを示した。

(3) 式は1原子分子についての粘度式であるが、多原子分子に対しても割合よく一致する。しかも広い温度範囲に適用した場合の平均誤差は2～3%であったという。ただし、 σ , kT/ϵ の値が得られない場合は、それらを実験的に決めてから (3) 式を用いなければならず、誤差はもっと大きくなるものと考えられる。

Bromley および Wilke⁵⁾ は(3)式に修正を加えて次式をえた。

$$\mu_g^0 = 26.7 \left[\frac{(M\epsilon/k)^{0.5}}{\sigma^2} \right] [f(kT/\epsilon)] \quad (4)$$

ここで、 $f(kT/\epsilon) = (kT/\epsilon)^{0.5} / \phi_0$ であるから、 $f(kT/\epsilon)$ の値は第1表から計算できる。また $f(kT/\epsilon)$ を次式からもとめることができる。

第1表 衝突函数 ϕ_0 の値³⁾

kT	ϕ_0	kT/ϵ	ϕ_0	kT/ϵ	ϕ_0	kT/ϵ	ϕ_0
0.30	2.785	1.35	1.375	2.70	1.069	4.70	0.9382
0.35	2.628	1.40	1.353	2.80	1.058	4.80	0.9343
0.40	2.492	1.45	1.333	2.90	1.048	4.90	0.9305
0.45	2.368	1.50	1.314	3.00	1.039	5.0	0.9269
0.50	2.257	1.55	1.296	3.10	1.030	6.0	0.8963
0.55	2.156	1.60	1.279	3.20	1.022	7.0	0.8727
0.60	2.065	1.65	1.264	3.30	1.014	8.0	0.8538
0.65	1.982	1.70	1.248	3.40	1.007	9.0	0.8379
0.70	1.908	1.75	1.234	3.50	0.9999	10	0.8242
0.75	1.841	1.80	1.221	3.60	0.9932	20	0.7432
0.80	1.780	1.85	1.209	3.70	0.9870	30	0.7005
0.85	1.725	1.90	1.197	3.80	0.9811	40	0.6718
0.90	1.675	1.95	1.186	3.90	0.9755	50	0.6504
0.95	1.629	2.00	1.175	4.00	0.9700	60	0.6335
1.00	1.587	2.10	1.156	4.10	0.9649	70	0.6194
1.05	1.549	2.20	1.138	4.20	0.9600	80	0.6076
1.10	1.514	2.30	1.122	4.30	0.9553	90	0.5973
1.15	1.482	2.40	1.107	4.40	0.9507	100	0.5882
1.20	1.452	2.50	1.093	4.50	0.9464	200	0.5320
1.25	1.424	2.60	1.081	4.60	0.9422	300	0.5016
1.30	1.399					400	0.4811

第2表 主なる気体の ϵ/k の値⁴⁾

	σ オングストローム	ϵ/k °K		σ オングストローム	ϵ/k °K
Air	3.617	97.0	SO ₂	4.290	252
N ₂	3.681	91.5	F ₂	3.653	112
O ₂	3.433	113	Cl ₂	4.115	357
CO	3.590	110	HCl	3.305	360
CO ₂	3.996	190	C ₆ H ₆	5.270	440
CH ₄	3.882	137	C ₂ H ₅ OH	4.455	391

$10 < \left(\frac{kT}{\epsilon}\right) < 400$ では, $f\left(\frac{kT}{\epsilon}\right) = 0.878 \left(\frac{kT}{\epsilon}\right)^{0.645}$ (5)

$\left(\frac{kT}{\epsilon}\right) < 10$ では, 表は与えられているが後でのべるよ

うに(10)式を用いても $f\left(\frac{kT}{\epsilon}\right)$ を計算できる.

なお, 分子間引力定数は実験的に次のように与えられる

$$\epsilon/k = 0.75T_c \quad (6)$$

$$\sigma = 0.833V_c^{0.33} \quad (7)$$

(4)式に, (6)および(7)式を代入すれば(8)式がえられる.

$$\mu_g^0 = \frac{33.3(MT_c)^{0.5}}{V_c^{0.667}} [f(kT/\epsilon)] \quad (8)$$

この式は, 低圧における気体粘度を求める式として, しばしば用いられ, 実測値との誤差は比較的少ない. 例えばアルコール, 炭化水素, エステル, 水蒸気など 45 種の物質について, 室温における実測値と(8)式からの計算値とを比較した結果, 平均誤差は 4.4%, 最大誤差は 15%であった. 誤差の大きいのは極性の大きな気体の値だけである. なおこの場合, H₂ および He については比較されていないが, それらを含めると誤差はさらに大きくなるだろう. また, V_c および T_c は既知のデータを使用している.

V_c のデータは T_c , P_c よりもすくないから, 場合によっては V_c の値が見つからないことがある. この場合には次式を用いることができる.

$$\mu_g^0 = \frac{4.23M^{0.5}P_c^{0.6}}{T_c^{0.187}} [f(kT/\epsilon)] \quad (9)$$

この式は, Licht-Stechert の式 [(17)式参照]をもととしてつくられたもので, T_c , P_c が既知の 58 種の気体 (および蒸気) について実測値と比較した結果, 平均誤差は 4.6%であった. 精度は(8)式と大体同じである.

Scheibel⁶⁾ は $f(kT/\epsilon)$ を次式で表わしている.

$$f(kT/\epsilon) = 0.879(kT/\epsilon)^{0.645} - 0.261b^{-0.9 \log b} \quad (10)$$

ここに, $b = [(kT/\epsilon)/0.7]$ である.

この式によれば, (kT/ϵ) の範囲を考慮する必要がないので, (5)式よりもすぐれている. しかも $0.4 < (kT/\epsilon) < 400$ の範囲内で表の値と(10)式とを比較した結果, 0.1% の誤差があるだけである. (10)式から求めた

$f(kT/\epsilon)$ の値を, (4), (8) および(9)式に適用できることはもちろんである.

(10)式に, (6)式の (ϵ/k) を代入すれば T_r に関する(11)式がえられる.

$$f(kT/\epsilon) = 1.058T_r^{0.645} - [0.261/(1.9T_r)^{0.9 \log b}] \quad (11)$$

ここに, $b = 1.9T_r$ である. (11)式は $T_r > 0.3$ の範囲で使用できる.

(8)式と(11)式とから次の(12)式がえられる.

$$\mu_g^0 = \frac{(MT_c)^{0.5}}{V_c^{0.667}} \times [35.2T_r^{0.645} - 8.7/(1.9T_r)^{0.9 \log b(1.9T_r)}] \quad (12)$$

(12)式の精度は(8)式と同じである.

Gambill はつぎのような式を示している.

$$\epsilon/k = 1.21T_b \quad (13)$$

$$\sigma = 1.18V_b \quad (14)$$

$$\mu_g^0 = \frac{(MT_b)^{0.5}}{V_b^{0.667}} \left[16.37 \left(\frac{T}{T_b} \right)^{0.645} - 5.5 / (1.18T/T_b)^{0.9 \log b(1.18T/T_b)} \right] \quad (15)$$

(13)および(14)式は(6), (7)式よりもすぐれているという(15)式の平均誤差は約 5%である.

1.1.2 その他の粘度式

上にのべた式のほかにもまだ多くの式がしられているが, ここでは代表的なものだけをいくつかあげることにする.

Arnold の式

$$\mu_g^0 = \frac{27.0M^{0.5}T^{1.5}}{V_b^{0.667}(T+1.47T_b)} \quad (16)$$

22 種の気体について, $-73 \sim 1,000^\circ\text{C}$ の範囲内の 39 点の実測値と比較した結果平均誤差 5.2%, 最大誤差 14.9%であったといわれる. 22種の気体の中には極性の大きな気体が 7 種類含まれている.

Licht-Stechert の式

$$\mu_g^0 = \frac{6.30M^{0.5}P_c^{0.667}}{T_c^{0.167}} \left(\frac{T_r}{T_r+0.8} \right) \quad (17)$$

26 種の気体について比較した結果, 平均誤差は 5%である. H₂ および He には適用できない.

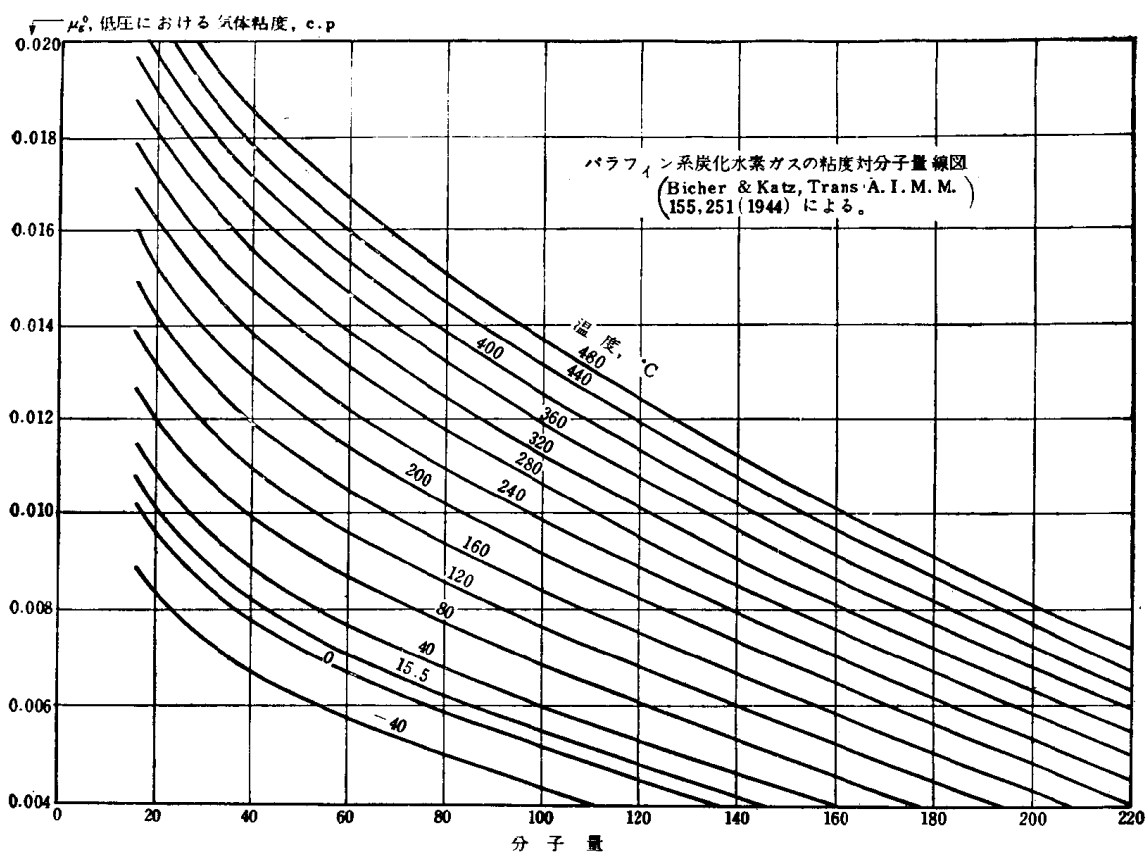
Licht-Stechert の式

$$\mu T_c^0 = \frac{3.50M^{0.5}P_c^{0.667}}{T_c^{0.167}} \quad (18)$$

23 種の気体について比較した結果, 最大誤差は 21%であった. エタノール, NH₃ および水蒸気では誤差が大きくなる. 平均誤差は明らかでない. なお Bromley-Wilke は(18)式を追試して定数を 3.53 と改めている.

Johnson, Huang および Kemp の式

$$\mu_g^0 = \frac{4.53M^{0.5}P_c^{0.667}T_c^{0.782}}{T_c} \quad (19)$$



第 1 図

31 種の気体について、175~1,400°K の範囲内の 131 点の実測値と比較した結果、誤差は平均 5.1%，最大 33% であった。H₂, He, Br₂, Ne, CH₃OH など誤差が大きい。

Falkovskii の式

$$\mu_0^0 = 1.286 M^{0.5} p_c^{0.667} T_r \quad (20)$$

22 種の有機化合物の蒸気について、273~973°K の範囲内の実測値と比較した結果、平均誤差は 5% であった。

Grunberg および Nissan の式

$$\mu_0^0 = \frac{51.7 T_r^{0.5} \rho_c^{0.667}}{M^{0.167} \exp[1/(2T_r)]} \quad (21)$$

$$\mu T_c^0 = 31.4 T_c^{0.5} \rho_c^{0.667} / M^{0.167} \quad (22)$$

$$\mu_c \cong 61 T_c^{0.5} \rho_c^{0.667} / M^{0.167} \quad (23)$$

(21) 式は、0°C における気体 8 種について実測値と比較して、平均誤差 7.7% 最大 15.2% であった。(22) および (23) 式の精度は明らかでない。

1.1.3 図 解 法

ある物質については実測によってデータが与えられていることが少なくない。その場合はそれらを直接使用するのがよいことはいうまでもない。例えば第 1 図は石油系炭化水素ガスについてつくられた図である。

そのほかにも図から求める方法がいくつかあり、それらは殆んど、すべての物質に利用できるように一般化された形で与えられている。代表的な例をいくつか挙げておく。

Le Fevre 線図

$$\log T_r \text{ 対 } \log \left[\frac{T_r^{0.5} (p_c k^2 T_c^2 \rho_c^3)^{0.167}}{\mu_0^0} \right]$$

をプロットする。

15 種の気体について実測値と比較した結果、平均誤差は約 5% で、H₂, He, Hg および NO は誤差が大きい。

Whalley 線図

$$\left[\frac{\mu_0^0 V_c^{0.667}}{(MT)^{0.5}} \right] \text{ 対 } T_r \text{ をプロットする。}$$

非極性気体 8 種について実測値と比較した結果、誤差は僅少であったという。CO は極めてよく一致し、H₂, He および Ne は誤差が大きい。適用範囲は T_r が 0.4~13.5 の間である。

Smith-Brown 線図

$$(\mu_0 / M^{0.5}) \text{ 対 } T_r - p_r \text{ をプロットする。}$$

誤差は、2~5% といわれる。この線図はノルマルパラフィンの粘度を求めるためにつくられたものであるがメタンには適用できない。

Uyehara-Watson 線図

μ_r 対 T_r-p_r をプロットする。
 μ_c を求めるには次の式を用いればよい。

$$\mu_c = \frac{61.6 M^{0.5} T_c^{0.5}}{T_c^{0.667}}$$

V_c の値がえられない場合には次式を用いる。

$$\mu_c = \frac{7.70 M^{0.5} p_c^{0.665}}{T_c^{0.167}}$$

非極性気体について、実測値との誤差は 5% 以下である。

Brebach-Thodas 線図

μ_r 対 T_r-p_r をプロットする。

ただし、適用範囲は。

$$T_r; 0.15 \sim 100, p_r; 3 \times 10^{-7} \sim 100$$

μ_c は次式より求める。

$$\mu_c = 7.40 M^{0.5} p_c^{0.667} / T_c^{0.167}$$

この線図は N_2 をもととしてつくられたもので、その他の 2 原子分子の場合、平均誤差は 1.9% である。高压の気体では Uyehara-Watson 線図よりも誤差が大きいといわれる。

使用記号

a = 定数

b = 沸点

c = 臨界値

ϵ = 分子間引力最大エネルギー

ψ_v = 粒度函数 (衝突函数)

M = 分子量

μ_g^0 = 低圧における気体粘度 (c. p) または (マイクロポイズ)

p = 圧力 (atm)

r = 対臨界値

ρ = 密度 (g/cm³)

σ = 分子直径 (オングストローム)

T = 温度 (°K)

V_m = 分子容 (cm³/gmole)

v_m = 分子の平均運動速度 (cm/sec)

文 献

- 1) Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss and R. B. Bird, "Molecular Theory of Gases and Liquids" Wiley, N. Y. (1954)
- 2) Hirschfelder, Bird, and Spotz, Trans. A. S. M. E., Nov. 1949, pp. 921~937
- 3) ibid., p. 925
- 4) 前出, "Molecular Theory of Gases and Liquids"
- 5) Bromley, L. A. and C. R. Wilke, I. E. C. 43, 1642 (1951)
- 6) Scheibel, E. G., I. E. C. 46, 1574, 2007 (1954) [Chem. Eng., Sept. 22. (1958)]

1.2 純ガスで実測値のある場合

すでに実測値が 1 つもない場合の常圧気体の粘度を推算する方法についてのべたが、つぎには実測値が 1 つまたは 2 つ以上ある場合について、圧力および温度の広い範囲の気体粘度の推算法をのべる。

1.2.1 実測値が 1 つある場合

気体の粘度は、温度の函数であらわされている。しかも粘度とそれらの間には比例関係がなりたつから、 T_1, T_2 (°K) における気体粘度を μ_1, μ_2 とすれば、

$$\frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{f(T_1)}{f(T_2)} \quad (1)$$

であらわされる。(1)式から実測値が 1 つあれば、他の温度における粘度 μ_2 をもとめることができる。実測値が 1 つある場合には、いつでもこの比例関係を利用できる。しばしば用いられる粘度式をつぎにいくつかあげてみよう。

Arnold の式

$$\mu_g^0 \propto T^{1.5} / (T + 1.47 T_b) \quad (2)$$

Licht-Stechert の式

$$\mu_g^0 \propto T^{1.5} / (T + 0.8 T_c) \quad (3)$$

Johnson の式

$$\mu_g^0 \propto T^{0.782} \quad (4)$$

Falkovskii の式

$$\mu_g^0 \propto T \quad (5)$$

これらの式はいずれも、温度と簡単な比例関係にあるから実測値が 1 つあれば欲する気体粘度を容易にもとめることができる。

以上の式のうち、(2) および (3) 式は Sutherland の式 [(9) 式参照] と関係が深いので重要である。Sutherland の式は、簡単な気体論に補正係数 S (Sutherland 定数) を入れたにすぎないが、常圧における粘度を比較的正確に表わすのでよく知られている粘度式である。Hirschfelder の式⁴⁾から、つぎのような比例関係がえられる。

$$\frac{\mu_2}{\mu_1} = \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{0.5} \left[\frac{(\psi_v)_1}{(\psi_v)_2} \right] \quad (6)$$

ここに ψ_v は (ϵ/k) の函数で衝突函数とよばれる、 ψ_v の値をもとめるにはまず (ϵ/k) を定め、つぎに表³⁾より ψ_v を求める。さらに Hirschfelder らは無極性球形分子を考え、分子間の引力ポテンシャルと斥力ポテンシャルの作用を考慮して次式を得ている。

$$\mu_g^0 = 26.693 (M\epsilon/k)^{1/2} r_0^{-2} f(kT/\epsilon) \quad (7)$$

また Bromley-Wilke は次式を示している。

$$\mu_2/\mu_1 = f(kT_2/\epsilon)/f(kT_1/\epsilon) \quad (8)$$

(8) 式は $\mu_g^0 \propto f(kT/\epsilon)$ であることから (7) 式と同じ形の式

である。

1.2.2 実測値が2つ以上ある場合

常圧における粘度の実測値が2つ以上ある場合に、これらの値から欲する温度のときの値をうるためには内挿（場合により外挿）しなければならない。内挿（または外挿）はしばしば誤差を伴うので、ここでは他の方法についてのべる。

Licht-Stechert⁵⁾ は、常圧附近の気体粘度式として比較的よい式といわれている4つの式、すなわち Sutherland⁶⁾ 式、Reinganum⁶⁾式、Trautz⁷⁾ 式および指数粘度式⁸⁾ について26種類の気体を用いて広い温度範囲にわたって比較してみた、その結果、Sutherland 式が一番よく一致することがわかった。

Sutherland の式とは次に示すものである。

$$\mu_g^0 = KT^{1.5} + S \quad (9)$$

ここで S は Sutherland 常数である。H₂, He を除いた他のガスでは、Sutherland 式の平均誤差は 0.8% であり、H₂, He を含めた場合の平均誤差は 1.3% となっている。H₂ および He はほとんどすべての式から偏ることがしられ、わずかに Trautz 式だけがよい一致を示している。(9)式によれば、 $\left(\frac{T^{1.5}}{\mu}\right)$ 対 T を点綴すれば直線が得られることがわかる。したがって内挿および外挿の場合には好都合である。

指数粘度式は次式のように形が簡単で、そのわりにはよく一致するといわれている。

$$\mu_g^0 = aT^n \quad (10)$$

(10) 式の平均誤差は、H₂ および He を除いた場合は 1.7% それらを含めた場合は 1.8% となっている。(9) 式および(10)式の適用温度範囲はそう広くないと考えられていたが、Licht-Stechert がしらべたところによると適用範囲は相当に広いらしく、現在のところではまだはっきりしたことはわかっていない。

次の Keyes の式は、あきらかに Sutherland

$$\mu_g^0 = \frac{AT^{0.5}}{1 + (B/T)10^{-c/T}} \quad (11)$$

の式と同形であり修正 Sutherland 式ともいわれる。この式は3つの定数を含んでおり、正確度は非常に高く、多くの気体に適用できるといわれる。

1.2.3 その他の粘度式

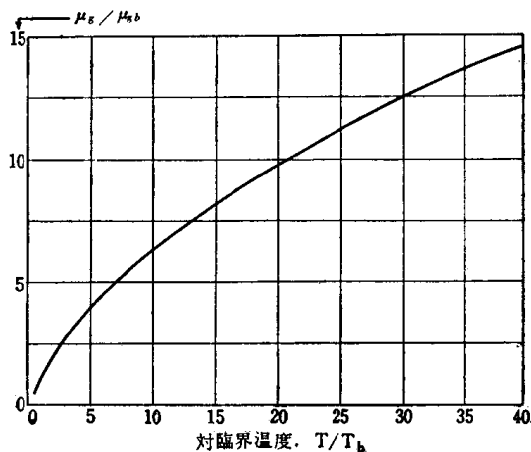
その他の式も沢山あるがここでは比較的興味があると思われるいくつかの式をあげてみよう。

Dutta¹⁰⁾ は次のような式を示している。

$$\frac{\mu_g}{\mu_{gb}} = \left(\frac{T}{T_b}\right)^{0.5} \exp\left[1 - \frac{1}{(T/T_b)^{0.5}}\right] \quad (12)$$

この式は、多数の有機物の蒸気をはじめ H₂, He など

の低沸点ガス7種についても実測値とよく一致したといわれる。Dutta の式を用いて $\left(\frac{\mu_g}{\mu_{gb}}\right)$ 対 (T/T_b) を点綴したものが第1図である。



第1図 気体粘度-温度関係 (Duttaによる)

Smith と Brown は $\log(\mu/M^{0.5})$ 対 $\log T_r$ を点綴すれば直線となることを示しているが、この関係は T_b の近くでは使用できない。飽和炭化水素の蒸気粘度を求める場合は、とくに、 $(\mu P_r/I^{0.5})$ 対 T_r を点綴した方がよいといわれる。このように、飽和蒸気に対しては P_r が入ってくるが、それは蒸気圧が温度によって変ることを考慮したためである。 I は Souders の粘度定数とよばれるものである。

対照点綴法 (Othmer 法)

Othmer および Jasefowitz¹¹⁾ は、 P , T , μ の関係をいわゆる“Othmer 法”によって表わしている。その関係は次式で表わされる。

$$\log \mu_g = A \log P_v + B$$

ここで、 A および B は定数である。

第1表 Sutherland 定数計算式

提 出 者	式
Vogel	$S=1.47 T_b$
Licht and Stechert	$S=0.80 T_c$
Whalley	$S=0.84 T_c$
Rankine	$S=0.885 T_c$
Fisher	$S=0.058 M^2 - 74$

Sutherland 定数 S の求め方

気体の粘度と温度の関係を問題にする場合、必ず Sutherland 式が引用される。それだけに Sutherland 定数 S は非常に重要な値であるわけで、その求め方もいくつか知られているが、その前に文献によって S の値をさがしてみるのが一番よい、たとえば Licht-Stechert¹²⁾ は各種の気体について Sutherland 定数 S と適用

温度範囲を表示している。 S の値はその他、化工便覧、Landolt などにも記載してある。つぎに S の算出式をいくつかあげておこう。第1表にはその代表的なもの5つをあげておいた。この表は一番上の式が最も精度よく、以下順に並べてある。2成分系混合ガスの Sutherland 定数 S_{12} の算出式もいくつか知られており、つぎに示したものは比較的好く使われているものである。順序は大体報告年次にしたがっており、式の正確度とは関係はない。

$$\text{Jung\&Schmick } S_{12}=0.733 (S_1 S_2)^{0.5}$$

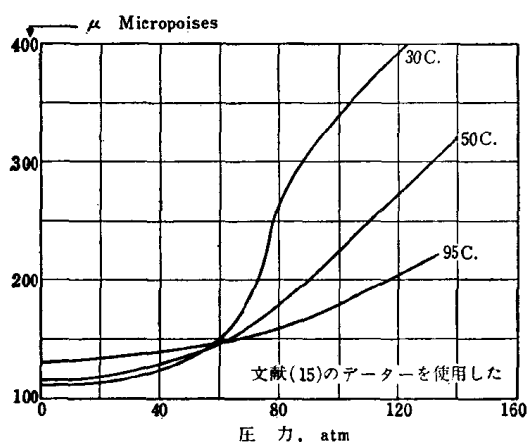
$$\text{Schröer } S_{12}=0.950 (S_1 S_2)^{0.5}$$

Lindsay & Bromley

$$\begin{cases} S_{12}=(S_1 S_2)^{0.5} & (\text{両成分とも非極性のとき}) \\ S_{12}=0.735 (S_1 S_2)^{0.5} & (\text{いずれか一方が極性大のとき}) \end{cases}$$

1.2.4 圧力および温度の影響

数 mmHg から 30atm 位までのいわゆる常圧範囲内では、気体の粘度は圧力にはほとんど無関係である。



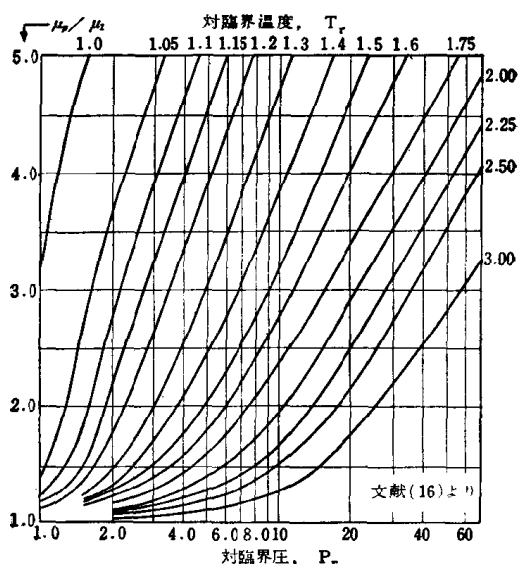
第2図 圧縮エチレンの粘度 (Hamann による)

それより低圧の 1~10mmHg の範囲では圧力が増すと粘度が減少する。反対に 50atm あるいはそれ以上の高圧となると圧力が増すにつれて粘度は増加する。すなわち高圧では第2図のような曲線がえられる。これによれば同じ高圧では温度がますにつれて粘度が減少しており常圧の場合の逆で、むしろ液体と同じ傾向を示している。圧力の影響を表わす式も沢山あるが、次に代表的なものをいくつかあげてみよう。

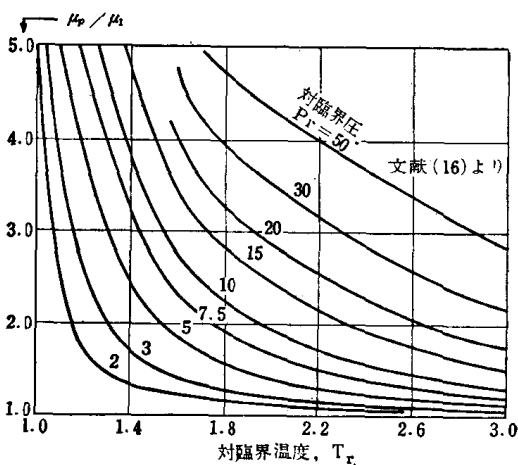
1.2.5 対応状態原理を用いる方法

Comings-Egley の方法

この方法は常圧における粘度が1つ与えられているとき、それと同温度でしかも高圧の粘度を求めるものである。Comings-Egley は T_r , P_r , (μ_p/μ_1) の線図をつくっている。この線図は T_r , $P_r > 1$ ではよく一致するが、 T_r , $P_r < 1$ の場合にはあまりあわない。し



第3図 $(\mu_p/\mu_1)-P_r-T_r$ 線図 (Carr による)



第4図 $(\mu_p/\mu_1)-P_r-T_r$ 線図 (文献(16)より第3図をリプロットしたもの)

かも実際上求めようとする高圧粘度と同じ温度の常圧粘度がいつもあるとは限らないので少し不便である。(この点はのちに改良されて、常圧の粘度の実測値が高圧の求める粘度と必ずしも同一温度でなくともよくなっている)

Uyehara & Watson らが提出したものは上とはやや異なり、 $\mu_r-T_r-P_r$ の線図である。これを用いれば実測値のない場合にも欲する条件の粘度がえられる。Bromley-Wilke によれば、Uyehara-Watson らの方法では誤差の大きい場合があり、むしろ実測値があればそれを活用して (μ_p/μ_1) を Watson らの方法にならって T_r , P_r と相関させた方がよい結果がえられるという。このような線図を Comings 線図とよぶことがある。Johnson も Comings 線図と Uyehara-Watson 線図とを純ガス5種、 T, P の18条件のもとで比較した結果

Comings 線図が実測によく合うことを確めている。

Smith-Brown は $\log(\mu/M^{0.5})-T_r-P_r$ の形で相関させているが結果は明らかでない。

以上のべたように対応状態原理を用いて粘度を求めようとするいくつかの式のなかで最もよいと思われるものは Carr の方法および Grunberg&Nissan の方法である。第3図および第4図は Carr によってつくられたものである。これによれば $T_r, P_r > 10$ の範囲でも高压ガスの実測値とかなりよく一致しており、Uyehara-Watson の方法よりすぐれている。しかし $T_r < 1, P_r > 1$ では Carr の方法も実測値からはずれてくる。例えば天然ガスについて $P_N=15, T_r \approx 1.5$ では最大誤差が8.0%となり、その他の場合の平均誤差は 1.5%といわれている。

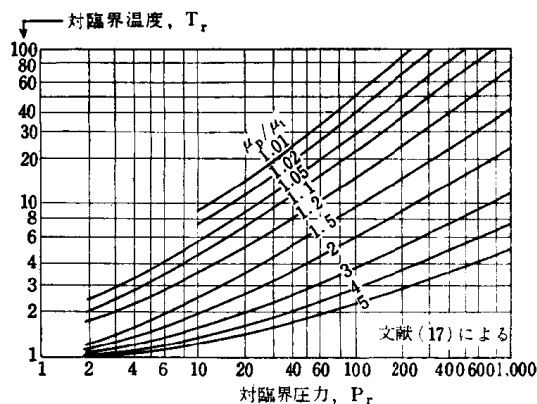
1.2.6 再点綴による正確度の向上

第4図は第3図と同じもので、ただ座標軸とパラメータを入れ代えたにすぎない。大して意味のないことのように思われるが、このようにすれば前より内挿が正確に行ない得る場合もすくなくない。この方法をとくに“Replot”といいよく用いられる方法である。第5図も一種の再点綴によって得られたものである。この図は H_2 He および D_2 の実測をもととして再点綴されたもので、 P_r, T_r の広い範囲に適用できるといわれる。

1.2.7 臨界点附近の粘度

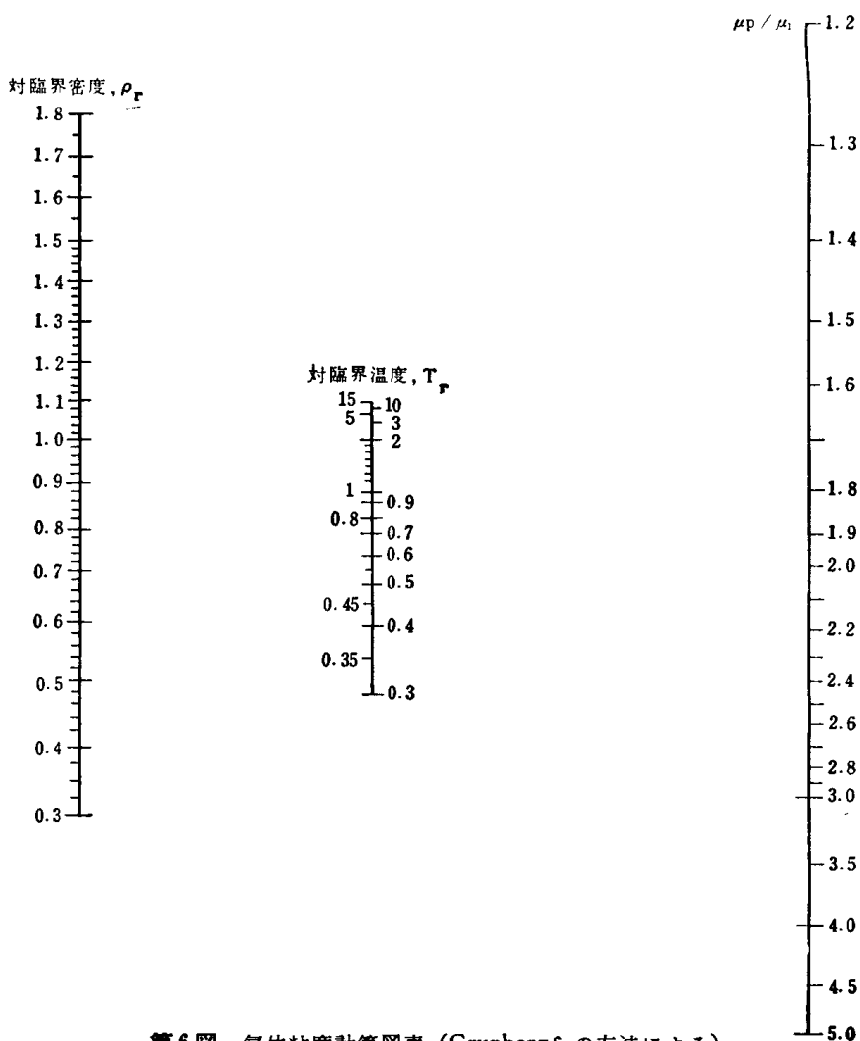
臨界点附近の粘度を求めようとする場合に、最もよい結果を与えるものは Grunberg & Nissan の方法だといわれている。この方法は $(\mu_p/\mu_1)-T_p-\rho_r$ を相関させたものである。しかし ρ_c の実測値が P_c ほど多くないためその利用価値が幾分減じられているようである。現在では ρ_c (または V_c) の推算法もいくつか知られており、2~3%程度の誤差をゆるすならば相当広い範囲まで適用できる推算式もあるから、将来は相当用いられるであろう。

第6図は Grunberg&Nissan



第5図 高压における気体粘度 (Carrによる)

の方法をもととしてノモグラフに作ったものである。7種の気体について、116の条件の下で行われた実測値とノモグラフからの値とを比較してみると、最大誤差は24%、平均誤差は7.5%となっている。±10%の誤差を許容できるならば、この方法は最も簡便な方法といえるだろう。 P_r の極端に大きい範囲ではこのノモグラフは使



第6図 気体粘度計算図表 (Grunbergらの方法による)

用できない。

1.2.8 Enskog の高密度気体理論

気体の分子が剛球性でしかも分子間に引力がないと仮定すれば、次のような状態方程式が得られる。この式は Enskog の高密度気体運動論の基本となるものである。

$$\frac{PV}{RT} = Z = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \frac{D}{V^3} + \dots \quad (14)$$

ここで、 $A, B, C, \dots$ はビリアル係数とよばれるもので次のような関係がある。

$$\left. \begin{aligned} B &= b_0 = -\frac{2}{3} \pi N \sigma^3 \\ C &= 0.6250 b_0^2 \\ D &= 0.2869 b_0^3 \\ E &= 0.115 b_0^4 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

いま y を次のようにおく。

$$y = \frac{PV}{RT} - 1 = Z - 1 \quad (16)$$

密度が著しく大でない範囲では、次式が成立する。

$$y = \frac{b_0}{V} + 0.6250 \left(\frac{b_0}{V} \right)^2 + 0.2869 \left(\frac{b_0}{V} \right)^3 + 0.115 \left(\frac{b_0}{V} \right)^4 \quad (17)$$

ここで、(17) 式の y を用いて (μ_p/μ_1) を表わしてみること、

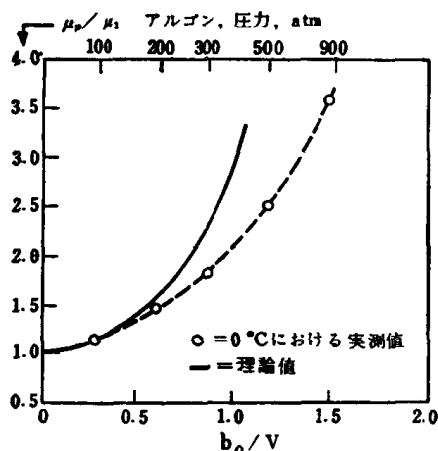
$$\frac{\mu_p}{\mu_1} = \frac{b_0}{V} \left[\frac{1}{y} + 0.8 + 0.761y \right] \quad (18)$$

となる。

1.2.9 理論と実測の比較

(17), (18) 式は仮定が大胆なわりには合うといえる。

例えば 0°C のアルゴンについて、200atm までの



第7図 理論値と実測値の比較

(μ_p/μ_1) の実測値と理論式とを比較したところ、第7図が得られた。これによると、 b_0/V 、すなわち P が大きくなるにつれて実測値とのずれが大きくなっていく。そこで Enskog は、実在気体については(18)式のかわりに(19

式に示す形に y を改めた。

$$\begin{aligned} \frac{PV}{RT} &= \frac{V}{R} \left(\frac{P}{T} \right) = \frac{M}{R\rho} \left(\frac{P}{T} \right) \\ y &= \frac{M}{R\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - 1 \end{aligned} \quad (19)$$

このように修正を行なった結果、正確度が一段と高まり、 N_2 の場合 966atm まで、 CO_2 では 115atm まで正しく Enskog の式で (μ_p/μ_1) をあらわすことができる。しかしこれ以上圧力の高い範囲では μ_p の値が実測値よりも過大に出るといわれる。

実在気体に Enskog の理論を適用して粘度を求めようとする場合、まず $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ を計算するための正確な PVT 関係式がわかっていなければならない。ところが実際には正確に適用できる PVT 関係式は、物質によっては、いつでもわかっているというわけにはいかず、利用価値は実際上そう大きくはない。実際には次節で述べるように Enskog 理論を簡単な式におきかえたものが用いられている。

Enskog 理論の発展

Woolley¹³⁾ らは Enskog の理論にもとづいて次の式を示した。

$$\mu_p/\mu_1 = 1 + 0.175(b\rho x) + 0.7557(b\rho x)^2 - 0.405(b\rho x)^3 \quad (20)$$

ここで $(b\rho x)$ は次式で与えられる。

$$(b\rho x) = Z - 1 + T \left(\frac{dZ}{dT} \right) \quad (21)$$

(20) 式は相当高圧まで適用できるという。例えば H_2 の場合、70atm までは正確に (20) 式で表わすことができるという。Gardner¹⁴⁾ は Enskog の理論を単純化して次式を与えている。

$$\mu_p/\mu_1 = 1 + 0.175(b\rho) + 0.8651(b\rho)^2 \quad (22)$$

ここに b は“粘度分子容”とよばれ、 (cc/gr) の単位で表わされるものである。なお b は温度の関数で、次式で示される。

$$b = \frac{1.783(10^{-7}) T^{0.75}}{\mu^{1.5} M^{0.25}} \quad (23)$$

(23) 式中の定数は、Enskog によれば $1.872(10^{-7})$ 、その他 Comings らは $1.4(10^{-7})$ とそれぞれちがった値であり、今のところどれが正しいか明らかでない。(22) 式は H_2 はもちろん水蒸気にも十分適用できるといわれている。しかし適用範囲がはっきり指定されていないので、せつかくの簡単な式も使用の範囲をあやまるおそれ十分ありつかえない。むしろ次にのべる粘度式の方がよい。

1.2.10 その他の粘度式

$$(\mu_p - \mu_1) = f(\rho) \quad (24)$$

ここで、 $(\mu_p - \mu_1)$ は高圧における粘度と常圧における粘

度との差で、これを“残留粘度”ということがある。

24式の右辺の函数を具体的に書き直してみると、

$$(\mu_p - \mu_1) = A(10^b \rho - 1)$$

となる。この式は形が簡単だからすぐに使えるが、適用範囲は明らかでない。つぎに Hulburt が半理論的にみちびいた式として

$$\mu_p / \mu_1 = (V/V_f)^{0.557} \quad (26)$$

がある。ここで V_f は“自由空間”といわれるもので次式によって定義される。

$$R \left(\frac{\partial \ln V_f}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (27)$$

またその他、Othmer & Josefowitz¹¹⁾ によって次式が示されている。これも Othmer 型の式といえよう。

$$\log \mu_g = A \log \frac{P_k}{\rho} + B \quad (28)$$

ここで、 P_k は“動圧力”とよばれるもので、外圧と凝集力の和であらわされる。したがって P_k は Van der Waals の式から直ちに求めることができる。

$$P_k = P + (a/V^2) \quad (29)$$

28式を用いて (P_k/ρ) と μ とを log-log に点綴すれば直線となるはずである。実際には、ガスの種類によっても異なるが、直線からの偏差は大きいといわれている。

記 号

a =定数

A =定数

b =沸点

b =粘度分子容

b_0 =ビリアル係数

B =定数、またはビリアル係数

c =定数、臨界点

C =ビリアル係数

D =ビリアル係数

ϵ =分子間引力ポテンシャル

ϕ_v =衝突函数

I =Souders の粘度定数

K =比例定数

M =分子量

μ_g =粘度 (μ_1 =常圧における粘度, μ_2 および μ_p =高压の粘度)

N =アボガドロ数

n =定数

P =圧力

P_r =対臨界圧力

P_0 =蒸気圧

P_k =動圧力

R =ガス定数

ρ =密度

S =Sutherland 式の定数

σ =分子の直径

T 温度 ($^{\circ}K$)

T_r =対臨界温度

V =分子容

V_f =自由体積

x =分子衝突の確率函数

y =修正圧縮係数

文 献

- 1) Perry, J. H., Chem. Engrs' Handbook p. 370 3rd Ed.
- 2) I. C. T.
- 3) 化学工業, 単位操作ノート “気体粘度の推算法 (1・1)” 第1表, 第2表
- 4) 同上第(3)式
- 5) Bromley-Wilke, I. E. C. **43**, 1641 (1951)
- 6) Sutherland, W., Phil. Mag., **36**, pp. 507-531 (1893)
- 7) Reinganum, M., Physik Z., **2**, 241 (1900)
- 8) Trautz, M. Ann. Physik., **11**, 190 (1931)
- 9) Jeans, J. H., “An Introduction to the Kinetic Theory of Gases,” McMillan (1940)
- 10) A. Dutta, Nature **152**, PP. 445~446 (1943)
- 11) Othmer, D. F. and Josefowitz, Ind. Eng. Chem. **38**, pp. 111~116 (1946)
- 12) Licht, W., Stechert, D. G. Jr. J. Phys. Chem. **48**, 23, (1944)
- 13) Woolley, H. W., R. B. Scott and F. G. Brickwedde, J. Res. NBS **41**, p. 379, (1948)
- 14) Gardner, K. A. Trans. A. S. M. E., **65**, pp. 404~405 (1943)
- 15) Comings, E. W., R. S. Egly, Ind. & Eng. Chem., **32**, 714~718 (1940), **33**, 1224~1229 (1941)
- 16) Carr, N. L., J. D. Parent, R. E. Peck, Chem. Eng. Progress Symposium Series, **51**, No. 16 91~99 (1955)
- 17) Ross, J. F. and G. M. Brown, Ind. Eng. Chem., **49**, 2026~2033 (1957)
[Chem. Eng., Oct. 20, 1958]

1・3 混 合 気 体 の 場 合

さきに¹²⁾、純ガスの粘度推算法についてのべたから、ここでは純ガスの粘度がわかっている場合の混合気体の

粘度推算法についてのべる。混合気体の組成と粘度の関係は非直線型の不規則なものが多く、純ガスの粘度推算