２．対流物質移動

２．１　境膜モデル

①濃度分布　流体塊の移動とともに物質が輸送される物質移動機構を対流物質移動という。たとえば、角砂糖を水中で撹拌溶解させるような、固液間での物質移動を考える。流体本体側では、流体の混合が良好であり、物質が迅速かつ均一に伝わるため、定常条件下では濃度分布は存在せず、溶質濃度一定とみなすことができる。一方、固体近傍では、流体の流れに乱れが無く、層流状態にあることから、分子拡散にしたがって溶質が輸送される。分子拡散の推進力は濃度差であるため、固体近傍では濃度変化が生じるとともに、物質移動抵抗が発生する。対流物質移動抵抗のすべてが集約された仮想的な領域を境膜という。固体近傍における実際の濃度変化は曲線的だが、境膜の概念を用いると濃度変化を近似的に直線で表せるため、取り扱いが容易になる。

流体中の拡散成分 A が断面積 S [m^2]、厚み Δz [m]の微小空間を定常拡散する場合の物質収支式を導く。

$$S\Delta z\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial t}=N_{\mathrm{A}}\big|_{z=z}S-N_{\mathrm{A}}\big|_{z=z+\Delta z}S \quad \cdots(2.1.1)$$

$$0=\frac{N_{\mathrm{A}}\big|_{z=z}-N_{\mathrm{A}}\big|_{z=z+\Delta z}}{\Delta z} \quad \left[\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial t}=0\right] \quad \cdots(2.1.2)$$

$$\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}z}=0 \quad \left[\frac{\mathrm{d}N_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}z}\equiv\lim_{\Delta z\to 0}\frac{N_{\mathrm{A}}(z+\Delta z)-N_{\mathrm{A}}(z)}{(z+\Delta z)-z}=\lim_{\Delta z\to 0}\frac{N_{\mathrm{A}}\big|_{z=z+\Delta z}-N_{\mathrm{A}}\big|_{z=z}}{\Delta z}\right] \quad \cdots(2.1.3)$$

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}z}=0 \quad \left[N_{\mathrm{A}}\equiv-\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial z}\right] \quad \cdots(2.1.4)$$

$$\frac{\mathrm{d}C_{\mathrm{A}}}{\mathrm{d}z}=C_1 \quad \cdots(2.1.5)$$

$$C_{\mathrm{A}}=C_1z+C_2 \quad \cdots(2.1.6)$$

境界条件 z=0 のとき C_{A}=C_{Ai}(界面)、z=δ(境膜厚み)のとき C_{A}=C_{Ab}(流体本体)を満たす濃度分布式は、次式のように導かれる。

$$C_2=C_{\mathrm{Ai}} \quad \cdots(2.1.7)$$

$$C_{\mathrm{Ab}}=C_1\delta+C_{\mathrm{Ai}} \quad \cdots(2.1.8)$$

$$C_1=(C_{\mathrm{Ab}}-C_{\mathrm{Ai}})/\delta \quad \cdots(2.1.9)$$

$$C_{\mathrm{A}}=(C_{\mathrm{Ab}}-C_{\mathrm{Ai}})(z/\delta)+C_{\mathrm{Ai}} \quad \cdots(2.1.10)$$

$$\boxed{\frac{C_{\mathrm{A}}-C_{\mathrm{Ai}}}{C_{\mathrm{Ab}}-C_{\mathrm{Ai}}}=\frac{z}{\delta}} \quad \cdots(2.1.11)$$

境膜内の濃度分布は、直線で表される。

②物質移動流束　境膜内の等モル相互拡散流束は、次式のように表される。

（気相内拡散）$N_{\mathrm{A}}=k'_{\mathrm{y}}(y_{\mathrm{A1}}-y_{\mathrm{A2}})=k'_{\mathrm{G}}(p_{\mathrm{A1}}-p_{\mathrm{A2}})=k'_{\mathrm{C}}(C_{\mathrm{A1}}-C_{\mathrm{A2}})$ [mol/(m^2・s)]　$\cdots$(2.1.12)

（液相内拡散）$N_{\mathrm{A}}=k'_{\mathrm{x}}(x_{\mathrm{A1}}-x_{\mathrm{A2}})=k'_{\mathrm{L}}(C_{\mathrm{A1}}-C_{\mathrm{A2}})$ [mol/(m^2・s)]　$\cdots$(2.1.13)

$$\left[\begin{aligned} & k'_y = \frac{\mathscr{D}_{AB} P_T}{RT\delta} = \frac{\mathscr{D}_{AB} C_T}{\delta} [\mathrm{mol/(m^2 \cdot s)}] \\ & k'_G = \frac{\mathscr{D}_{AB}}{RT\delta} [\mathrm{mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)}] \\ & k'_C = \frac{\mathscr{D}_{AB}}{\delta} [\mathrm{m/s}] \\ & k'_y = k'_G C_T RT = k'_C C_T [\mathrm{mol/(m^2 \cdot s)}] \end{aligned}\right]$$

$$\left[\begin{aligned} & k'_x = \frac{\mathscr{D}_L C_{av}}{\delta} [\mathrm{mol/(m^2 \cdot s)}] \\ & k'_L = \frac{\mathscr{D}_L}{\delta} [\mathrm{m/s}] \\ & k'_x = k'_L C_{av} = k'_L \frac{(\rho_1/M_{av,1}) + (\rho_2/M_{av,2})}{2} [\mathrm{mol/(m^2 \cdot s)}] \end{aligned}\right]$$

境膜内の一方拡散流束は、次式のように表される。

（気相内拡散） $N_A = k_y(y_{A1} - y_{A2}) = k_G(p_{A1} - p_{A2}) = k_C(C_{A1} - C_{A2})$ $[\mathrm{mol/(m^2 \cdot s)}]$ …(2.1.14)

（液相内拡散） $N_A = k_x(x_{A1} - x_{A2}) = k_L(C_{A1} - C_{A2})$ $[\mathrm{mol/(m^2 \cdot s)}]$ …(2.1.15)

$$\left[\begin{aligned} & k_y = \frac{\mathscr{D}_{AB} P_T}{RT\delta y_{B,lm}} = \frac{\mathscr{D}_{AB} C_T}{\delta y_{B,lm}} [\mathrm{mol/(m^2 \cdot s)}] \approx \frac{\mathscr{D}_{AB} C_T}{\delta} [\mathrm{mol/(m^2 \cdot s)}] \\ & k_G = \frac{\mathscr{D}_{AB} P_T}{RT\delta p_{B,lm}} [\mathrm{mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)}] \approx \frac{\mathscr{D}_{AB}}{RT\delta} [\mathrm{mol/(m^2 \cdot s \cdot Pa)}] \\ & k_C = \frac{\mathscr{D}_{AB} C_T}{\delta C_{B,lm}} [\mathrm{m/s}] \approx \frac{\mathscr{D}_{AB}}{\delta} [\mathrm{m/s}] \\ & k_y = k_G C_T RT = k_C C_T [\mathrm{mol/(m^2 \cdot s)}] \end{aligned}\right]$$

$$\left[\begin{aligned} & k_x = \frac{\mathscr{D}_L C_{av}}{\delta x_{B,lm}} [\mathrm{mol/(m^2 \cdot s)}] \approx \frac{\mathscr{D}_L C_{av}}{\delta} [\mathrm{mol/(m^2 \cdot s)}] \\ & k_L = \frac{\mathscr{D}_L C_{av}}{\delta C_{B,lm}} [\mathrm{m/s}] \approx \frac{\mathscr{D}_L}{\delta} [\mathrm{m/s}] \\ & k_x = k_L C_{av} = k_L \frac{(\rho_1/M_{av,1}) + (\rho_2/M_{av,2})}{2} [\mathrm{mol/(m^2 \cdot s)}] \end{aligned}\right]$$

表 2.1.1　定常状態における２成分系の境膜物質移動流束

	等モル相互拡散	一方拡散
気相内拡散	$N_A = k'_y(y_{A1} - y_{A2})$ $\left[k'_y = \frac{\mathscr{D}_{AB} P_T}{RT\delta} = \frac{\mathscr{D}_{AB} C_T}{\delta}\right]$ $N_A = k'_G(p_{A1} - p_{A2})$ $\left[k'_G = \frac{\mathscr{D}_{AB}}{RT\delta}\right]$ $N_A = k'_C(C_{A1} - C_{A2})$ $\left[k'_C = \frac{\mathscr{D}_{AB}}{\delta}\right]$	$N_A = k_y(y_{A1} - y_{A2})$ $\left[k_y = \frac{\mathscr{D}_{AB} P_T}{RT\delta y_{B,lm}} = \frac{\mathscr{D}_{AB} C_T}{\delta y_{B,lm}}\right]$ $N_A = k_G(p_{A1} - p_{A2})$ $\left[k_G = \frac{\mathscr{D}_{AB} P_T}{RT\delta p_{B,lm}}\right]$ $N_A = k_C(C_{A1} - C_{A2})$ $\left[k_C = \frac{\mathscr{D}_{AB} C_T}{\delta C_{B,lm}}\right]$
	$k'_y = k'_G C_T RT = k'_C C_T$	$k_y = k_G C_T RT = k_C C_T$

液相内拡散	$N_A = k'_x(x_{A1} - x_{A2})$ $\left[k'_x = \dfrac{\mathscr{D}_L C_{av}}{\delta}\right]$ $N_A = k'_L(C_{A1} - C_{A2})$ $\left[k'_L = \dfrac{\mathscr{D}_L}{\delta}\right]$	$N_A = k_x(x_{A1} - x_{A2})$ $\left[k_x = \dfrac{\mathscr{D}_L C_{av}}{\delta x_{B,lm}}\right]$ $N_A = k_L(C_{A1} - C_{A2})$ $\left[k_L = \dfrac{\mathscr{D}_L C_{av}}{\delta C_{B,lm}}\right]$
	$k'_x = k'_L C_{av} = k'_L[(\rho_1/M_{av,1}) + (\rho_2/M_{av,2})]/2$	$k_x = k_L C_{av} = k_L[(\rho_1/M_{av,1}) + (\rho_2/M_{av,2})]/2$

２．２　境膜物質移動係数

①次元解析　境膜物質移動係数 k は、流動状態(u)、流体特性(ρ, μ)、輸送物性($\mathscr{D}$)、装置寸法や固体粒径(L)などの影響を受ける。工学的には、これらの影響因子を無次元化した関係式を導いてこれを推算式の基本構造とし、式中のべき乗や比例定数を実験的に求める。次元解析を用いて推算式の基本構造を導く。物質移動係数(k)、流動状態(u)、流体特性(ρ, μ)、輸送物性($\mathscr{D}$)、代表径(L)の関係は、次式で表される。

$k=Ku^a\rho^b\mu^c\mathscr{D}^dL^e$　…(2.2.1)

ただし、$\mathscr{D}$ は拡散係数[m^2/s]、K は定数[－]、L は代表径(管径、槽径、粒径)[m]、u は流速[m/s]、ρ は流体密度[kg/m^3]、μ は流体粘度[Pa･s]。

与式の単位を M(質量)、L(長さ)、T(時間)の次元に置き換える。

k [m/s]=[LT^{-1}]　…(2.2.2)

u^a [m/s]^a=[LT^{-1}]^a　…(2.2.3)

ρ^b[kg･m^{-3}]^b=[ML^{-3}]^b　…(2.2.4)

μ^c [Pa･s]^c=[(N/m^2)･s]^c =[{(kg･m/s^2)/m^2}･s]^c =[kg･m^{-1}･s^{-1}]^c=[ML^{-1}T^{-1}]^c　…(2.2.5)

$\mathscr{D}^d$ [m^2/s]^d=[L^{2}T^{-1}]^d　…(2.2.6)

L^e [m]^e=[L]^e　…(2.2.7)

質量(M)の項について両辺を比較する。

$0=b+c$　…(2.2.8)

長さ(L)の項について両辺を比較する。

$1=a-3b-c+2d+e$　…(2.2.9)

時間(T)の項について両辺を比較する。

$-1=-a-c-d$　…(2.2.10)

全因子数(a～e の 5 個)から数式の数(上の 3 式)を引いた因子数(5－3=2 個)を定数とみなして固定する。a と b を定数とみなすと、残りの c, d, e は、次式のように導かれる。

c は、質量(M)の式より導く。

$c=-b$　…(2.2.11)

d は、時間(T)の式より導く。

$d=1-a-c=1-a-(-b)=1-a+b$　…(2.2.12)

e は、長さ(L)の式より導く。

$e=1-a+3b+c-2d=1-a+3b+(-b)-2(1-a+b)=1-a+3b-b-2+2a-2b=-1+a$　…(2.2.13)

与式に代入して各項のべき乗を整理する。

$k=Ku^a\rho^b\mu^{-b}\mathscr{D}^{1-a+b}L^{-1+a}$　…(2.2.14)

$k=K(Lu/\mathcal{D})^a(\mathcal{D}\rho/\mu)^b(\mathcal{D}/L)$ …(2.2.15)

$k=K[(Lu\rho/\mu)(\mu/\rho\mathcal{D})]^a(\mu/\rho\mathcal{D})^{-b}(\mathcal{D}/L)$ …(2.2.16)

$kL/\mathcal{D}=K(Lu\rho/\mu)^a(\mu/\rho\mathcal{D})^{a-b}$ …(2.2.17)

$$\boxed{Sh = KRe^{\alpha}Sc^{\beta}} \quad \left[Sh \equiv \frac{kL}{\mathcal{D}}, Re \equiv \frac{Lu\rho}{\mu}, Sc \equiv \frac{\mu}{\rho\mathcal{D}} = \frac{\nu}{\mathcal{D}}\right] \quad \cdots(2.2.18)$$

②シャーウッド数　シャーウッド数 Sh は、①分子拡散流束に対する相対的な対流物質移動流束(対流物質移動と分子拡散が同時に起こっている条件下での無次元一方拡散流束)、②濃度境膜厚みに対する相対的な代表長さ(管径、粒径、装置長)を表す。

$$\frac{対流物質移動流束}{気相分子拡散流束} = \frac{k_G\Delta p_A}{(\mathcal{D}_{AB}P_T/RTLp_{B,lm})\Delta p_A} = \frac{k_C L p_{B,lm}}{\mathcal{D}_{AB}P_T} \approx \frac{k_C L}{\mathcal{D}_{AB}} \equiv Sh \quad (希薄条件\ p_{B,lm}/P_T \fallingdotseq 1) \quad \cdots(2.2.19)$$

$$\frac{対流物質移動流束}{気相分子拡散流束} = \frac{k_C\Delta C_A}{(\mathcal{D}_{AB}C_T/LC_{B,lm})\Delta C_A} = \frac{k_C L C_{B,lm}}{\mathcal{D}_{AB}C_T} \approx \frac{k_C L}{\mathcal{D}_{AB}} \equiv Sh \quad (希薄条件\ C_{B,lm}/C_T \fallingdotseq 1) \quad \cdots(2.2.20)$$

$$\frac{対流物質移動流束}{液相分子拡散流束} = \frac{k_L\Delta C_A}{(\mathcal{D}_L C_{av}/LC_{B,lm})\Delta C_A} = \frac{k_L L C_{B,lm}}{\mathcal{D}_L C_{av}} \approx \frac{k_L L}{\mathcal{D}_L} \equiv Sh \quad (希薄条件\ C_{B,lm}/C_{av} \fallingdotseq 1) \quad \cdots(2.2.21)$$

$$\frac{対流物質移動流束}{分子拡散流束} = \frac{k\Delta C}{(\mathcal{D}/L)\Delta C} = \frac{kL}{\mathcal{D}} \equiv Sh \quad (一般式) \quad \cdots(2.2.22)$$

$$\frac{代表長さ}{濃度境膜厚み} = \frac{L}{\delta} = \frac{L}{\mathcal{D}/k} \equiv Sh \quad \cdots(2.2.23)$$

シャーウッド数の代表値は、気相内拡散の場合で代表長さ L の 1000 倍程度($Sh=k_CL/\mathcal{D}_{AB}=10^{-2}L/10^{-5}=1000L$)、液相内拡散の場合で 1 万倍程度($Sh=k_LL/\mathcal{D}_L=10^{-5}L/10^{-9}=10000L$)である。

③シュミット数　シュミット数 Sc は、①物質の輸送能力に対する運動量の輸送能力(物質移動と運動量移動が同時に起こっている条件下での)、②速度境界層厚みに対する濃度境界層厚みの比、を表す。

$$\frac{運動量の輸送能力}{物質の輸送能力} = \frac{\nu}{\mathcal{D}} = \frac{\mu/\rho}{\mathcal{D}} = \frac{\mu}{\rho\mathcal{D}} \equiv Sc \quad \cdots(2.2.24)$$

$$\frac{濃度境界層厚み}{速度境界層厚み} = \frac{\delta_C}{\delta_M} \propto \frac{(U_\infty x/\mathcal{D})^l}{(U_\infty x/\nu)^m} \propto \left(\frac{\nu}{\mathcal{D}}\right)^{-n} \equiv Sc^{-n} \quad \cdots(2.2.25)$$

運動量の輸送能力に相当する動粘度 ν は、流体内部で発生する応力の伝わりやすさを表す。値が大きいほど遠くの静止流体をいち早く動かすことができる。

シュミット数の代表値は、気相内拡散の場合で 1 程度($Sc=\nu/\mathcal{D}_{AB}=10^{-5}/10^{-5}=1$)、液相内拡散の場合で 1000 程度($Sc=\nu/\mathcal{D}_L=10^{-6}/10^{-9}=1000$)である。

２．３　無次元数

物質移動論で重要となる無次元数を以下に整理する。

- シャーウッド数 $Sh(=kL/\mathcal{D})$は、分子拡散流束$(=(\mathcal{D}/L)\Delta C)$に対する対流物質移動流束$(=k\Delta C)$の比で定義され、対流物質移動と分子拡散が同時に起こる条件下での相対的な対流物質移動性能を表す。
- シュミット数 $Sc(=\nu/\mathcal{D})$は、速度境界層厚み$(=\delta_M \propto (VL/\nu)^m)$に対する濃度境界層厚み$(=\delta_C \propto (VL/\mathcal{D})^l)$の比

で定義され、物質移動と運動量移動が同時に起こる条件下での相対的な運動量移動性能を表す。

- レイノルズ数 $Re(=LV/\nu)$は、粘性力($\tau A \propto (\mu V/L)L^2=\mu VL$)に対する慣性力($ma=m(V/t)=mV/(L/V)=mV^2/L \propto (\rho L^3)V^2/L=\rho L^2V^2$)の比で定義され、流体の流動状態を表す。
- フルード数 $Fr(=V^2/gL)$は、重力($mg \propto \rho L^3 g$)に対する慣性力(ρL^2V^2)の比で定義され、渦流の形状や寸法(発達の程度)を表す。
- ペクレ数 $Pe(=LV/\mathscr{D})$は、拡散速度に対する移流速度の比で定義され、相対的な対流物質移動量を表す。レイノルズ数とシュミット数の積で表される($Pe=Re\cdot Sc$)。
- ウェーバー数 $We(=\rho LV^2/\sigma)$は、界面張力(σL)に対する慣性力(ρL^2V^2)の比で定義され、気泡や液滴の形状や寸法(分裂の程度)を表す。
- ボンド数 $Bo(=\rho gL^2/\sigma)$は、界面張力(σL)に対する浮力($\rho L^3 g$)の比で定義され、気泡や液滴の寸法を表す。
- ガリレイ数 $Ga(=gL^3/\nu^2)$は、粘性力に対する重力の比で定義される。

２．４　模型よりの物質移動

①円管よりの物質移動　垂直円管の内壁を流れる液膜と管内を流れるガスを接触させて吸収・放散を行う場合に相当する。いずれも対流伝熱における推算式と類似する。

気相系と液相系の層流域に対しては、次式がある。[文献 1]

$$Sh=1.86Re^{1/3}Sc^{1/3}\left(\frac{D}{L}\right)^{1/3}\quad\left[Sh\equiv\frac{kD}{\mathscr{D}},Re\equiv\frac{Du\rho}{\mu},Sc\equiv\frac{\mu}{\rho\mathscr{D}}\right]\quad(10<Re<2000)\quad\cdots(2.4.1)$$

気相系の乱流域に対しては、Gilliland and Sherwood の式がある。[文献 2]

$$Sh=0.023Re^{0.83}Sc^{0.44}\quad\left[Sh\equiv\frac{k_C Dp_{B,lm}}{\mathscr{D}_{AB}P_T}\right]\quad(2000<Re<35000)\quad\cdots(2.4.2)$$

液相系の乱流域に対しては、Linton and Sherwood の式がある。[文献 3]

$$Sh=0.023Re^{0.83}Sc^{1/3}\quad\left[Sh\equiv\frac{k_L D}{\mathscr{D}_L}\right]\quad(2000<Re<35000)\quad\cdots(2.4.3)$$

ただし、D は管内径[m]、L は管長[m]。

【計算例(円管よりの物質移動)】

垂直円管(内径 20 mm, 管長 2000 mm)の内壁に水を膜状で流しておき、12 vol%アンモニアガス(密度 1.14 kg/m^3, 粘度 18.5 μPa･s)を平均流速 3 m/s で向流に流して 1 気圧 40℃の条件下で液膜に吸収させる。管出口側のアンモニアガス濃度が 1 vol%のとき、ガス側境膜物質移動係数 k_G [mol/(m^2･s･Pa)]、物質移動流束 N_A [mmol/(m^2･s)]、物質移動速度 W_A [mmol/s]を求めよ。ただし、空気中におけるアンモニアの気相拡散係数は 2.4×10^{-5} m^2/s である。

$\nu=\mu/\rho=18.5\times10^{-6}/1.14=1.6228\times10^{-5}$ m^2/s

$Re=Du\rho/\mu=Du/\nu=(0.020)(3)/(1.6228\times10^{-5})=3697.3$

$Sc=\nu/\mathscr{D}_{AB}=1.6228\times10^{-5}/2.4\times10^{-5}=0.67616$

$Sh=0.023Re^{0.83}Sc^{0.44}=(0.023)(3697.3)^{0.83}(0.67616)^{0.44}=17.713$

$y_{A1}=n_{A1}/n_T=(pV_{A1}/RT)/(pV_T/RT)=V_{A1}/V_T=0.12$

$y_{A2}=n_{A2}/n_T=(pV_{A2}/RT)/(pV_T/RT)=V_{A2}/V_T=0.01$

$p_{A1}=P_Ty_{A1}=(1)^{\mathrm{atm}}(0.12)=0.12$ atm

$p_{A2}=P_Ty_{A2}=(1)^{\mathrm{atm}}(0.01)=0.01$ atm

$p_{B1}=P_T-p_{A1}=1-0.12=0.88$ atm

$p_{B2}=P_T-p_{A2}=1-0.01=0.99$ atm

$p_{B,lm}=(p_{B1}-p_{B2})/\ln(p_{B1}/p_{B2})=(0.88-0.99)/\ln(0.88/0.99)=0.93392$ atm

$k_C=Sh\mathscr{D}_{AB}P_T/(Dp_{B,lm})=(17.713)(2.4\times10^{-5})(1)/[(0.020)(0.93392)]=0.022759$ m/s

$k_G=k_C/RT=(0.022759)/[(8.314)(313.15)]=8.7415\times10^{-6}\fallingdotseq\boxed{8.74\times10^{-6}\ \mathrm{mol/(m^2{\cdot}s{\cdot}Pa)}}$

$N_A=k_G(p_{A1}-p_{A2})=(8.7415\times10^{-6})(0.12-0.01)^{\mathrm{atm}}(101325)^{\mathrm{Pa/atm}}=0.097430\ \mathrm{mol/(m^2{\cdot}s)}\fallingdotseq\boxed{97.4\ \mathrm{mmol/(m^2{\cdot}s)}}$

$A_T=2\pi(D/2)L=2\pi(0.020/2)(2.00)=0.04\pi\ \mathrm{m^2}$

$W_A=N_AA_T=(0.097430)(0.04\pi)=0.012243\ \mathrm{mol/s}\fallingdotseq\boxed{12.2\ \mathrm{mmol/s}}$

②平板よりの物質移動　溶媒に可溶または昇華性のある板状粒子をそれと平行に流れる流体中に溶解・昇華させる、あるいは可溶性または揮発性物質を平板に塗布してそれと平行に流れる流体中に溶解・蒸発させる場合に相当する。

気相系に対しては、Sherwood and Pigford の式がある。**[文献 4]**

$$Sh=0.664Re_L^{1/2}Sc^{1/3}\quad\left[Sh\equiv\frac{k_CL}{\mathscr{D}_{AB}},Re_L\equiv\frac{Lu\rho}{\mu},Sc\equiv\frac{\mu}{\rho\mathscr{D}_{AB}}\right]\quad(Re_L<2\times10^5)\quad\cdots(2.4.4)$$

$$Sh=0.0365Re_L^{0.8}Sc^{1/3}\quad\left[Sh\equiv\frac{k_CL}{\mathscr{D}_{AB}},Re_L\equiv\frac{Lu\rho}{\mu},Sc\equiv\frac{\mu}{\rho\mathscr{D}_{AB}}\right]\quad(Re_L>2\times10^5)\quad\cdots(2.4.5)$$

液相系に対しては、Litt and Friedlander(フリードレンダー)の式がある。**[文献 5]**

$$Sh=0.99Re_L^{1/2}Sc^{1/3}\quad\left[Sh\equiv\frac{k_LL}{\mathscr{D}_L},Re_L\equiv\frac{Lu\rho}{\mu},Sc\equiv\frac{\mu}{\rho\mathscr{D}_L}\right]\quad(600<Re_L<5\times10^5)\quad\cdots(2.4.6)$$

ただし、L は流れ方向に対する平板の代表長さ[m]。

【計算例（平板よりの物質移動）】

薄い平板状の固体ナフタレン(分子量 128, 10 cm 四方)を純粋な空気中(密度 1.29 kg/m^3, 粘度 16.0 μPa･s)に 1 気圧 0℃の条件下で昇華させる。平板に対して平行に流れる空気の平均流速が 3.5 m/s のとき、ガス側境膜物質移動係数 k_G [μmol/(m^2･s･Pa)]、物質移動流束 N_A [μmol/(m^2･s)]、物質移動速度 W_A [μg/s]を求めよ。ただし、固体ナフタレンの昇華圧は 0.786 Pa(希薄条件)、空気中におけるナフタレンの気相拡散係数は 0.51×10^{-5} m^2/s である。昇華に伴う固体ナフタレンの減少量は、十分に小さいものとする。

$\nu=\mu/\rho=16.0\times10^{-6}/1.29=1.2403\times10^{-5}\ \mathrm{m^2/s}$

$Re_L=Lu\rho/\mu=Lu/\nu=(0.10)(3.5)/(1.2403\times10^{-5})=28218$

$Sc=\nu/\mathscr{D}_{AB}=1.2403\times10^{-5}/0.51\times10^{-5}=2.4319$

$Sh=0.664Re_L^{1/2}Sc^{1/3}=(0.664)(28218)^{1/2}(2.4319)^{1/3}=149.99$

$p_{B,lm}\fallingdotseq1$ atm (希薄条件)

$k_C=Sh\mathscr{D}_{AB}P_T/(Dp_{B,lm})=Sh\mathscr{D}_{AB}P_T/(Lp_{B,lm})=(149.99)(0.51\times10^{-5})(1)/[(0.10)(1)]=0.0076494$ m/s

$k_G=k_C/RT=(0.0076494)/[(8.314)(273.15)]=3.3683\times10^{-6}\ \mathrm{mol/(m^2{\cdot}s{\cdot}Pa)}\fallingdotseq\boxed{3.37\ \mathrm{\mu mol/(m^2{\cdot}s{\cdot}Pa)}}$

$N_A = k_G(p_{A1} - p_{A2}) = (3.3683)(0.786 - 0) = 2.6474\ \mu\text{mol/(m}^2\cdot\text{s)} \fallingdotseq \boxed{2.65\ \mu\text{mol/(m}^2\cdot\text{s)}}$

$S = L^2 = (0.10)^2 = 0.010\ \text{m}^2$

$W_A = N_A S M_A = (2.6474)(0.010)(128) = 3.3886\ \mu\text{g/s} \fallingdotseq \boxed{3.39\ \mu\text{g/s}}$

③単一球よりの物質移動　溶媒に可溶または揮発性のある球状粒子が流体中にさらされて溶解・昇華する場合に相当する。

気相系の層流域に対しては、Frössling(フレスリング)の式がある。[文献 6]

$$Sh = 2 + 0.552 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad \left[Sh \equiv \frac{k_C d_p}{\mathscr{D}_{AB}}, Re \equiv \frac{d_p u \rho}{\mu}, Sc \equiv \frac{\mu}{\rho \mathscr{D}_{AB}} \right] \quad (1<Re<500) \quad \cdots(2.4.7)$$

気相系の層流域および乱流域に対しては、Geankoplis(ギアンコプリス)の式がある。[文献 7]

$$Sh = 2 + 0.552 Re^{0.53} Sc^{1/3} \quad \left[Sh \equiv \frac{k_C d_p}{\mathscr{D}_{AB}}, Re \equiv \frac{d_p u \rho}{\mu}, Sc \equiv \frac{\mu}{\rho \mathscr{D}_{AB}} \right] \quad (1<Re<48000) \quad \cdots(2.4.8)$$

液相系の層流域に対しては、Garner and Suckling の式がある。[文献 8]

$$Sh = 2 + 0.95 Re^{1/2} Sc^{1/3} \quad \left[Sh \equiv \frac{k_L d_p}{\mathscr{D}_L}, Re \equiv \frac{d_p u \rho}{\mu}, Sc \equiv \frac{\mu}{\rho \mathscr{D}_L} \right] \quad (2<Re<2000) \quad \cdots(2.4.9)$$

液相系の乱流域に対しては、Steinberger and Treybal の式がある。[文献 9]

$$Sh = 0.347 Re^{0.62} Sc^{1/3} \quad \left[Sh \equiv \frac{k_L d_p}{\mathscr{D}_L}, Re \equiv \frac{d_p u \rho}{\mu}, Sc \equiv \frac{\mu}{\rho \mathscr{D}_L} \right] \quad (2000<Re<17000) \quad \cdots(2.4.10)$$

自然対流の場合は、気相系と液相系に対する Steinberger and Treybal の式がある。[文献 9]

$$Sh = Sh_0 + 0.347 (Re \cdot Sc^{1/2})^{0.62} \quad \left[Sh \equiv \frac{k d_p}{\mathscr{D}}, Re \equiv \frac{d_p u \rho}{\mu}, Sc \equiv \frac{\mu}{\rho \mathscr{D}} \right] \quad (2<Re<3000,\ 0.6<Sc<3200) \quad \cdots(2.4.11)$$

$$Sh_0 = 2 + 0.569 (Gr \cdot Sc)^{0.25} \quad \left[Gr \equiv \frac{d_p{}^3 \rho g \Delta\rho}{\mu^2} \right] \quad (Gr \cdot Sc < 10^8) \quad \cdots(2.4.12)$$

$$Sh_0 = 2 + 0.0254 (Gr \cdot Sc)^{1/3} Sc^{0.244} \quad \left[Gr \equiv \frac{d_p{}^3 \rho g \Delta\rho}{\mu^2} \right] \quad (Gr \cdot Sc > 10^8) \quad \cdots(2.4.13)$$

【計算例（単一球よりの物質移動）】

球状の固体ナフタレン(分子量 128, 粒子径 20 mm)を純粋な空気中(密度 1.13 kg/m^3, 粘度 19.3 μPa･s)に 1 気圧 45℃の条件下で昇華させる。空気の平均流速が 0.3 m/s のとき、強制対流条件におけるガス側境膜物質移動係数 k_G [μmol/(m^2･s･Pa)]、物質移動流束 N_A [μmol/(m^2･s)]、物質移動速度 W_A [μg/s]を求めよ。ただし、固体ナフタレンの昇華圧は 0.55 mmHg(希薄条件)、空気中におけるナフタレンの気相拡散係数は

0.69×10^{-5} m^2/s である。昇華に伴う固体ナフタレンの減少量は、十分に小さいものとする。

$\nu=\mu/\rho=19.3\times10^{-6}/1.13=1.7079\times10^{-5}$ m^2/s

$Re=d_{\rm p}u\rho/\mu=d_{\rm p}u/\nu=(0.020)(0.3)/(1.7079\times10^{-5})=351.30$

$Sc=\nu/\mathscr{D}_{\rm AB}=1.7079\times10^{-5}/0.69\times10^{-5}=2.4752$

$Sh=2+0.552Re^{1/2}Sc^{1/3}=2+(0.552)(351.30)^{1/2}(2.4752)^{1/3}=15.995$

$p_{\rm B,lm}\fallingdotseq1$ atm (希薄条件)

$k_{\rm C}=Sh\mathscr{D}_{\rm AB}P_{\rm T}/(Dp_{\rm B,lm})=(15.995)(0.69\times10^{-5})(1)/[(0.020)(1)]=0.0055182$ m/s

$k_{\rm G}=k_{\rm C}/RT=(0.0055182)/[(8.314)(318.15)]=2.0861\times10^{-6}$ mol/(m^2･s･Pa)≒$\boxed{2.09\ \mu\text{mol/(m}^2\text{･s･Pa)}}$

$N_{\rm A}=k_{\rm G}(p_{\rm A1}-p_{\rm A2})=(2.0861)(0.55-0)^{\rm mmHg}(1/760)^{\rm atm/mmHg}(101325)^{\rm Pa/atm}=152.96$ μmol/(m^2･s)≒$\boxed{153\ \mu\text{mol/(m}^2\text{･s)}}$

$S=4\pi(d_{\rm p}/2)^2=4\pi(0.020/2)^2=4\times10^{-4}\pi$ m^2

$W_{\rm A}=N_{\rm A}SM_{\rm A}=(152.96)(4\times10^{-4}\pi)(128)=24.603$ μg/s≒$\boxed{24.6\ \mu\text{g/s}}$

④粒子群よりの物質移動　溶解性または昇華性のある固体粒子群、あるいは揮発性物質をしみこませた固体粒子群を固定層または流動層として流体中にさらす場合に相当する。

気相系の固定層と流動層に対する相関式として、Chu らの式がある。[文献 10]

$$J=5.7Re^{-0.78}\quad(1<Re<30)\quad\left[J\equiv St_{\rm M}Sc^{2/3}=\frac{Sh}{Re\cdot Sc^{1/3}},Re\equiv\frac{d_{\rm p}G}{\mu(1-\varepsilon)}\right]\quad\cdots(2.4.14)$$

$$J=1.77Re^{-0.44}\quad(30<Re<10000)\quad\left[J\equiv St_{\rm M}Sc^{2/3}=\frac{Sh}{Re\cdot Sc^{1/3}},Re\equiv\frac{d_{\rm p}G}{\mu(1-\varepsilon)}\right]\quad\cdots(2.4.15)$$

ただし、G は質量流速[kg/(m^2･s)](=ρu)、$St_{\rm M}$ は物質移動におけるスタントン数。

粒子層内の空隙率 ε [－]は、次式より求める。

$$\varepsilon=\frac{V_{\rm b}-V_{\rm p}}{V_{\rm b}}=1-\frac{W_{\rm p}}{\rho_{\rm p}AL}\quad\cdots(2.4.16)$$

ただし、A は粒子層断面積[m^2]、L は粒子層高[m]、$V_{\rm b}$ は粒子層体積[m^3]、$V_{\rm p}$ は粒子体積[m^3]。

Chu らの式は、空隙率 ε が 1 に漸近するにつれて計算の精度が悪くなる点に課題がある。この点を改善した固定層と流動層に対する相関式として、白井の式がある。[文献 11]

$$\varepsilon Sh=2+0.75Re_{\rm p}^{1/2}Sc^{1/3}\quad(2<ReSc^{2/3}<2\times10^5)\quad\left[Sh\equiv\frac{kd_{\rm p}}{\mathscr{D}},Re\equiv\frac{d_{\rm p}u\rho}{\mu},Sc\equiv\frac{\mu}{\rho\mathscr{D}}\right]\quad\cdots(2.4.17)$$

液相系の固定層に対する相関式として、Carberry の式がある。液相吸着でよく用いられる。[文献 12]

$$\varepsilon J=1.15\left(\frac{Re_{\rm p}}{\varepsilon}\right)^{-0.78}\quad\left[J\equiv St_{\rm M}Sc^{2/3}=\frac{Sh}{Re\cdot Sc^{1/3}},Re_{\rm p}\equiv\frac{d_{\rm p}u\rho}{\mu},Sc\equiv\frac{\mu}{\rho\mathscr{D}}\right]\quad\cdots(2.4.18)$$

気相系と液相系の固定層に対する相関式として、若尾・船造(ふなつくり)の式がある。[文献 13]

$$Sh=2+1.1Re_{\rm p}^{0.6}Sc^{1/3}\quad(3<Re<10000)\quad\left[Sh\equiv\frac{kd_{\rm p}}{\mathscr{D}},Re_{\rm p}\equiv\frac{d_{\rm p}u\rho}{\mu},Sc\equiv\frac{\mu}{\rho\mathscr{D}}\right]\quad\cdots(2.4.19)$$

充填層体積あたりの粒子表面積 a [m^2/m^3-bed]は、次式より求める。

$$a=\frac{S_{\mathrm{p}}}{V_{\mathrm{b}}}=\frac{S_{\mathrm{p}}}{V_{\mathrm{p}}/(1-\varepsilon)}=\frac{\phi_{\mathrm{S}}d_{\mathrm{p}}{}^{2}(1-\varepsilon)}{\phi_{\mathrm{V}}d_{\mathrm{p}}{}^{3}}=\frac{6(1-\varepsilon)}{\phi_{\mathrm{c}}d_{\mathrm{p}}}\quad\cdots(2.4.20)$$

ただし、d_{p}は粒子径[m]、V_{b}は粒子層体積[m^3]、S_{p}は粒子表面積[m^2]、V_{p}は粒子体積[m^3]、εは粒子層内の空隙率[－]、ϕ_{c}はカルマンの形状係数(球のとき 1)。

【計算例（粒子群よりの物質移動）】

球状の固体ナフタレンからなる粒子充填層(分子量 128, 粒子径 10 mm)に 1 気圧 45℃の空気(密度 1.13 kg/m^3, 粘度 19.3 μPa･s)を空塔速度 0.02 m/s で流し、固定層(空隙率 0.3, 層高 500 mm, 塔径 50 mm)の状態でナフタレンを昇華させる。ガス側境膜物質移動係数 k_{G} [μmol/(m^2･s･Pa)]、物質移動速度 N_{A} [μmol/s]を求めよ。ただし、固体ナフタレンの昇華圧は 0.55 mmHg(希薄条件)、空気中におけるナフタレンの気相拡散係数は 0.69×10^{-5} m^2/s である。昇華に伴う固体ナフタレンの減少量は、十分に小さいものとする。

(Chu らの式)$\nu=\mu/\rho=19.3\times10^{-6}/1.13=1.7079\times10^{-5}\ \mathrm{m^2/s}$

$Re=d_{\mathrm{p}}G/\mu(1-\varepsilon)=d_{\mathrm{p}}u\rho/\mu(1-\varepsilon)=d_{\mathrm{p}}u/\nu(1-\varepsilon)=(0.010)(0.02)/[(1.7079\times10^{-5})(1-0.3)]=16.728$

$Sc=\nu/\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}=1.7079\times10^{-5}/0.69\times10^{-5}=2.4752$

$J_{\mathrm{D}}(=Sh/ReSc^{1/3})=5.7Re^{-0.78}=(5.7)(16.728)^{-0.78}=0.63326$

$Sh=J_{\mathrm{D}}ReSc^{1/3}=(0.63326)(16.728)(2.4752)^{1/3}=14.329$

$p_{\mathrm{B,lm}}\fallingdotseq1$ atm (希薄条件)

$k_{\mathrm{C}}=Sh\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}P_{\mathrm{T}}/(d_{\mathrm{p}}p_{\mathrm{B,lm}})=(14.329)(0.69\times10^{-5})(1)/[(0.010)(1)]=0.0098870\ \mathrm{m/s}$

$k_{\mathrm{G}}=k_{\mathrm{C}}/RT=(0.0098870)/[(8.314)(318.15)]=3.7378\times10^{-6}\ \mathrm{mol/(m^2\cdot s\cdot Pa)}\fallingdotseq\boxed{3.74\ \mathrm{\mu mol/(m^2\cdot s\cdot Pa)}}$

$a=6(1-\varepsilon)/\phi_{\mathrm{c}}d_{\mathrm{p}}=(6)(1-0.3)/[(1)(0.010)]=420\ \mathrm{m^2/m^3\text{-}bed}$

$N_{\mathrm{V}}=k_{\mathrm{G}}a(p_{\mathrm{A1}}-p_{\mathrm{A2}})=(3.7378\times10^{-6})(420)(0.55-0)^{\mathrm{mmHg}}(1/760)^{\mathrm{atm/mmHg}}(101325)^{\mathrm{Pa/atm}}=0.11511\ \mathrm{mol/(m^3\cdot s)}$

$V_{\mathrm{b}}=\pi(D_{\mathrm{T}}/2)^2Z=\pi(0.05/2)^2(0.5)=0.00098174\ \mathrm{m^3}$

$N_{\mathrm{A}}=N_{\mathrm{V}}V_{\mathrm{b}}=(0.11511)(0.00098174)=0.00011300\ \mathrm{mol/(m^3\cdot s)}\fallingdotseq\boxed{113\ \mathrm{\mu mol/s}}$

(白井の式)$\nu=\mu/\rho=19.3\times10^{-6}/1.13=1.7079\times10^{-5}\ \mathrm{m^2/s}$

$Re=d_{\mathrm{p}}u\rho/\mu=d_{\mathrm{p}}u/\nu=(0.010)(0.02)/(1.7079\times10^{-5})=11.710$

$Sc=\nu/\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}=1.7079\times10^{-5}/0.69\times10^{-5}=2.4752$

$\varepsilon Sh=2+0.75Re^{1/2}Sc^{1/3}=2+(0.75)(11.710)^{1/2}(2.4752)^{1/3}=5.4717$

$Sh=(\varepsilon Sh)/\varepsilon=5.4717/0.3=18.239$

$p_{\mathrm{B,lm}}\fallingdotseq1$ atm (希薄条件)

$k_{\mathrm{C}}=Sh\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}P_{\mathrm{T}}/(d_{\mathrm{p}}p_{\mathrm{B,lm}})=(18.239)(0.69\times10^{-5})(1)/[(0.010)(1)]=0.012584\ \mathrm{m/s}$

$k_{\mathrm{G}}=k_{\mathrm{C}}/RT=(0.012584)/[(8.314)(318.15)]=4.7574\times10^{-6}\ \mathrm{mol/(m^2\cdot s\cdot Pa)}\fallingdotseq\boxed{4.76\ \mathrm{\mu mol/(m^2\cdot s\cdot Pa)}}$

$a=6(1-\varepsilon)/\phi_{\mathrm{c}}d_{\mathrm{p}}=(6)(1-0.3)/[(1)(0.010)]=420\ \mathrm{m^2/m^3\text{-}bed}$

$N_{\mathrm{V}}=k_{\mathrm{G}}a(p_{\mathrm{A1}}-p_{\mathrm{A2}})=(4.7574\times10^{-6})(420)(0.55-0)^{\mathrm{mmHg}}(1/760)^{\mathrm{atm/mmHg}}(101325)^{\mathrm{Pa/atm}}=0.14651\ \mathrm{mol/(m^2\cdot s)}$

$V_{\mathrm{b}}=\pi(D_{\mathrm{T}}/2)^2Z=\pi(0.05/2)^2(0.5)=0.00098174\ \mathrm{m^3}$

$N_{\mathrm{A}}=N_{\mathrm{V}}V_{\mathrm{b}}=(0.14651)(0.00098174)=0.00014383\ \mathrm{mol/(m^3\cdot s)}\fallingdotseq\boxed{144\ \mathrm{\mu mol/s}}$

(若尾・船造の式)$\nu=\mu/\rho=19.3\times10^{-6}/1.13=1.7079\times10^{-5}\ \mathrm{m^2/s}$

$Re=d_{\mathrm{p}}u\rho/\mu=d_{\mathrm{p}}u/\nu=(0.010)(0.02)/(1.7079\times10^{-5})=11.710$

$Sc=\nu/\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}=1.7079\times10^{-5}/0.69\times10^{-5}=2.4752$

Sh=2+1.1$Re^{0.6}Sc^{1/3}$=2+(1.1)(11.710)$^{0.6}$(2.4752)$^{1/3}$=8.5122

$p_{B,lm}$≒1 atm (希薄条件)

$k_C=Sh\mathscr{D}_{AB}P_T/(d_p p_{B,lm})$=(8.5122)(0.69×10^{-5})(1)/[(0.010)(1)]=0.0058734 m/s

$k_G=k_C/RT$=(0.0058734)/[(8.314)(318.15)]=2.2204×10^{-6} mol/(m^2･s･Pa)≒$\boxed{2.22\ \mu\text{mol/(m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa)}}$

$a=6(1-\varepsilon)/\phi_c d_p$=(6)(1−0.3)/[(1)(0.010)]=420 m^2/m^3-bed

$N_V=k_G a(p_{A1}-p_{A2})$=(2.2204×10^{-6})(420)(0.55−0)$^{\text{mmHg}}$(1/760)$^{\text{atm/mmHg}}$(101325)$^{\text{Pa/atm}}$=0.068382 mol/(m^2･s)

$V_b=\pi(D_T/2)^2Z=\pi(0.05/2)^2(0.5)$=0.00098174 m^3

$N_A=N_VV_b$=(0.068382)(0.00098174)=6.7133×10^{-5} mol/(m^3･s)≒$\boxed{67.1\ \mu\text{mol/s}}$

２．５　気液間物質移動

①境膜物質移動流束　ガス吸収に相当する。二重境膜モデルでは、ガス相と液相が接触した瞬間に溶解平衡状態が実現され、両相で十分に発達した濃度勾配が瞬時に形成されるものと仮定する。**[文献 14]**

ガス相側(G)の溶質が液相側(L)へ一方拡散しており、両相は溶解平衡状態にあるものとする。このとき、各相の物質移動流束 N_A [mol/(m^2･s)]は、次式で表される。

ガス相(G)　:　$N_{AG}=k_G(p_A-p_{Ai})=k_GP_T(y_A-y_{Ai})=k_y(y_A-y_{Ai})$　…(2.5.1)

液相(L)　:　$N_{AL}=k_L(C_{Ai}-C_A)=k_LC_T(x_{Ai}-x_A)=k_x(x_{Ai}-x_A)$　…(2.5.2)

ただし、C_A は溶質濃度[mol/m^3]、C_T は全モル濃度[mol/m^3]、P_T は全圧[Pa]、p_A は溶質の分圧[Pa]、k_G, k_L, k_x, k_y は境膜物質移動係数、x_A, y_A は溶質のモル分率[−]。添え字 G はガス相、L は液相、i は界面。

定常状態における物質移動流束は、ガス側と液側とで等しい。

$N_A=N_{AG}=N_{AL}$　…(2.5.3)

N_{AG} と N_{AL} のいずれを用いても N_A を求めることができるが、気液界面における p_{Ai}, C_{Ai}, y_{Ai}, x_{Ai} の測定が困難である。これらを含まない式にするには、溶解平衡の関係式を用いる。

希薄溶液の場合は、溶解平衡の条件下において Henry の法則が成り立つ。

ガス相(G)　:　$p_A=HC_A{}^*$　…(2.5.4)　または　$y_A=mx_A{}^*$　…(2.5.5)

界面(i)　:　$p_{Ai}=HC_{Ai}$　…(2.5.6)　または　$y_{Ai}=mx_{Ai}$　…(2.5.7)

液相(L)　:　$C_A=(1/H)p_A{}^*$　…(2.5.8)　または　$x_A=(1/m)y_A{}^*$　…(2.5.9)

ただし、H [Pa/(mol/m^3)]と m [−]は Henry 定数($H=(P_T/C_T)m$)。

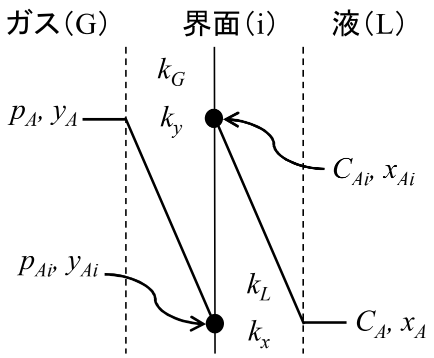
②ガス側総括物質移動流束　分圧基準の場合は、次式のように導かれる。

$$\frac{N_A}{k_G}=p_A-p_{Ai}\quad [N_A=k_G(p_A-p_{Ai})]\quad \cdots(2.5.10)$$

$$\frac{HN_A}{k_L}=H(C_{Ai}-C_A)\quad [N_A=k_L(C_{Ai}-C_A)]\quad \cdots(2.5.11)$$

$$\frac{N_A}{k_G}+\frac{HN_A}{k_L}=(p_A-p_{Ai})+H(C_{Ai}-C_A)\quad \cdots(2.5.12)$$

$$\left(\frac{1}{k_G}+\frac{H}{k_L}\right)N_A=(p_A-p_{Ai})+H(C_{Ai}-C_A)\quad \cdots(2.5.13)$$



$$N_A = \frac{(p_A - p_{Ai}) + H(C_{Ai} - C_A)}{1/k_G + H/k_L} \quad \cdots(2.5.14)$$

$$N_A = \frac{(p_A - HC_{Ai}) + H[C_{Ai} - (1/H)p_A{*}]}{1/k_G + H/k_L} \quad [p_{Ai}=HC_{Ai},\ C_A=(1/H)p_A{*}] \quad \cdots(2.5.15)$$

$$N_A = \frac{1}{1/k_G + H/k_L}(p_A - p_A{*}) \quad \cdots(2.5.16)$$

$$\boxed{N_A = K_G(p_A - p_A{*})} \quad \left[\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L}\right] \quad \cdots(2.5.17)$$

ただし、K_G は分圧基準のガス側総括物質移動係数[mol/(m^2･s･Pa)]。

容量係数を用いる場合は、両辺に気液接触面積 a [m^2/m^3]を乗じる。

$$\boxed{N_V = K_G a(p_A - p_A{*})} \quad \left[\frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_G a} + \frac{H}{k_L a}\right] \quad \cdots(2.5.18)$$

ただし、$K_G a$ は分圧基準のガス側総括容量係数[mol/(m^3･s･Pa)]、$k_G a$ は分圧基準のガス側境膜容量係数[mol/(m^3･s･Pa)]、$k_L a$ は分圧基準の液側境膜容量係数[mol/(m^3･s･Pa)]、N_V は体積物質移動速度[mol/(m^3･s)]。

モル分率基準の場合は、次式のように導かれる。

$$\frac{N_A}{k_y} = y_A - y_{Ai} \quad [N_A = k_y(y_A - y_{Ai})] \quad \cdots(2.5.19)$$

$$\frac{mN_A}{k_x} = m(x_{Ai} - x_A) \quad [N_A = k_x(x_{Ai} - x_A)] \quad \cdots(2.5.20)$$

$$\frac{N_A}{k_y} + \frac{mN_A}{k_x} = (y_A - y_{Ai}) + m(x_{Ai} - x_A) \quad \cdots(2.5.21)$$

$$\left(\frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}\right)N_A = (y_A - y_{Ai}) + m(x_{Ai} - x_A) \quad \cdots(2.5.22)$$

$$N_A = \frac{(y_A - y_{Ai}) + m(x_{Ai} - x_A)}{1/k_y + m/k_x} \quad \cdots(2.5.23)$$

$$N_A = \frac{(y_A - mx_{Ai}) + m[x_{Ai} - (1/m)y_A{*}]}{1/k_y + m/k_x} \quad [y_{Ai}=mx_{Ai},\ x_A=(1/m)y_A{*}] \quad \cdots(2.5.24)$$

$$N_A = \frac{1}{1/k_y + m/k_x}(y_A - y_A{*}) \quad \cdots(2.5.25)$$

$$\boxed{N_A = K_y(y_A - y_A{*})} \quad \left[\frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x}\right] \quad \cdots(2.5.26)$$

ただし、K_y はモル分率基準のガス側総括物質移動係数[mol/(m^2･s)]。

容量係数を用いる場合は、両辺に気液接触面積 a [m^2/m^3]を乗じる。

$$\boxed{N_V = K_y a(y_A - y_A{*})} \quad \left[\frac{1}{K_y a} = \frac{1}{k_y a} + \frac{m}{k_x a}\right] \quad \cdots(2.5.27)$$

ただし、$K_{y}a$ はモル分率基準のガス側総括容量係数[mol/(m³・s)]、$k_{x}a$ はモル分率基準の液側境膜容量係数[mol/(m³・s)]、$k_{y}a$ はモル分率基準のガス側境膜容量係数[mol/(m³・s)]、N_{V} は体積物質移動速度[mol/(m³・s)]。

③液側総括物質移動流束　モル濃度基準の場合は、次式のように導かれる。

$$\frac{N_A}{k_L} = C_{Ai} - C_A \quad [N_A = k_L(C_{Ai} - C_A)] \quad \cdots(2.5.28)$$

$$\frac{N_A}{Hk_G} = \frac{p_A - p_{Ai}}{H} \quad [N_A = k_G(p_A - p_{Ai})] \quad \cdots(2.5.29)$$

$$\frac{N_A}{k_L} + \frac{N_A}{Hk_G} = (C_{Ai} - C_A) + \left(\frac{p_A - p_{Ai}}{H}\right) \quad \cdots(2.5.30)$$

$$\left(\frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hk_G}\right) N_A = (C_{Ai} - C_A) + \left(\frac{p_A - p_{Ai}}{H}\right) \quad \cdots(2.5.31)$$

$$N_A = \frac{(C_{Ai} - C_A) + (p_A - p_{Ai})/H}{1/k_L + 1/Hk_G} \quad \cdots(2.5.32)$$

$$N_A = \frac{(C_{Ai} - C_A) + (HC_A{}^* - HC_{Ai})/H}{1/k_L + 1/Hk_G} \quad [p_A = HC_A{}^*,\ p_{Ai} = HC_{Ai}] \quad \cdots(2.5.33)$$

$$N_A = \frac{1}{1/k_L + 1/Hk_G}(C_A{}^* - C_A) \quad \cdots(2.5.34)$$

$$\boxed{N_A = K_L(C_A{}^* - C_A)} \quad \left[\frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hk_G}\right] \quad \cdots(2.5.35)$$

ただし、K_L はモル濃度基準の液側総括物質移動係数[m/s]。

容量係数を用いる場合は、両辺に気液接触面積 a [m²/m³]を乗じる。

$$\boxed{N_V = K_L a(C_A{}^* - C_A)} \quad \left[\frac{1}{K_L a} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{Hk_G a}\right] \quad \cdots(2.5.36)$$

ただし、$K_{L}a$ はモル濃度基準の液側総括容量係数[1/s]、$k_{G}a$ はモル濃度基準のガス側境膜容量係数[mol/(m³・s・Pa)]、$k_{L}a$ はモル濃度基準の液側境膜容量係数[1/s]、N_{V} は体積物質移動速度[mol/(m³・s)]。

モル分率基準の場合は、次式のように導かれる。

$$\frac{N_A}{k_x} = x_{Ai} - x_A \quad [N_A = k_x(x_{Ai} - x_A)] \quad \cdots(2.5.37)$$

$$\frac{N_A}{mk_y} = \frac{y_A - y_{Ai}}{m} \quad [N_A = k_y(y_A - y_{Ai})] \quad \cdots(2.5.38)$$

$$\frac{N_A}{k_x} + \frac{N_A}{mk_y} = (x_{Ai} - x_A) + \frac{y_A - y_{Ai}}{m} \quad \cdots(2.5.39)$$

$$\left(\frac{1}{k_x} + \frac{1}{mk_y}\right) N_A = (x_{Ai} - x_A) + \frac{y_A - y_{Ai}}{m} \quad \cdots(2.5.40)$$

$$N_A = \frac{(x_{Ai} - x_A) + (y_A - y_{Ai})/m}{1/k_x + 1/mk_y} \quad \cdots(2.5.41)$$

$$N_A = \frac{(x_{Ai} - x_A) + (mx_A{}^* - mx_{Ai})/m}{1/k_x + 1/mk_y} \quad \cdots(2.5.42)$$

$$N_A = \frac{1}{1/k_x + 1/mk_y}(x_A{}^* - x_A) \quad \cdots(2.5.43)$$

$$\boxed{N_A = K_x(x_A{}^* - x_A)} \quad \left[\frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{mk_y}\right] \quad \cdots(2.5.44)$$

ただし、K_x はモル分率基準の液側総括物質移動係数[mol/(m^2・s)]。

容量係数を用いる場合は、両辺に気液接触面積 a [m^2/m^3]を乗じる。

$$\boxed{N_A = K_x a(x_A{}^* - x_A)} \quad \left[\frac{1}{K_x a} = \frac{1}{k_x a} + \frac{1}{mk_y a}\right] \quad \cdots(2.5.45)$$

ただし、K_xa はモル分率基準の液側総括容量係数[mol/(m^3・s)]、k_xa はモル分率基準の液側境膜容量係数[mol/(m^3・s)]、k_ya はモル分率基準のガス側境膜容量係数[mol/(m^3・s)]、N_V は体積物質移動速度[mol/(m^3・s)]。

【計算例（気液間物質移動）】

空気－水系における溶質(A)の溶解平衡は、y=1.4x で表される。空気相本体の溶質濃度 8 mol%と水相本体の溶質濃度 2 mol%、モル分率基準のガス側境膜物質移動係数 2.0 mol/(m^2・s)と液側境膜物質移動係数 1.4 mol/(m^2・s)のとき、気液界面におけるガス側と液側の溶質モル分率[－]、ガス側と液側の総括物質移動係数[mol/(m^2・s)]、物質移動流束[mmol/(m^2・s)]、総括抵抗に対するガス側抵抗および液側抵抗の占める割合[%]を求めよ。

$N_A = k_y(y_A - y_{Ai}) = k_x(x_{Ai} - x_A)$

$(2.0)(0.08 - y_{Ai}) = (1.4)(x_{Ai} - 0.02)$

$0.16 - 2.0y_{Ai} = 1.4x_{Ai} - 0.028$

$1.4x_{Ai} + 2.0y_{Ai} = 0.188$

$0.7x_{Ai} + y_{Ai} = 0.094$

$0.7x_{Ai} + 1.4x_{Ai} = 0.094$ (溶解平衡 $y_i = 1.4x_i$)

$x_{Ai} = 0.044761 \fallingdotseq \boxed{0.0448}$

$y_{Ai} = 1.4x_i = (1.4)(0.044761) = 0.062665 \fallingdotseq \boxed{0.0627}$

$1/K_y = 1/k_y + m/k_x = (1/2.0) + (1.4/1.4) = 1.5$

$K_y = 0.66666$ mol/(m^2・s) $\fallingdotseq \boxed{0.667 \text{ mol/(m}^2\text{・s)}}$

$1/K_x = 1/k_x + 1/mk_y = (1/1.4) + [1/(1.4)(2.0)] = 1.0714$

$K_x = 0.93335$ mol/(m^2・s) $\fallingdotseq \boxed{0.933 \text{ mol/(m}^2\text{・s)}}$

$N_A = K_y(y_A - y_A{}^*) = K_y(y_A - mx_A) = (0.66666)[0.08 - (1.4)(0.02)] = 0.034666$ mol/(m^2・s) $\fallingdotseq \boxed{34.7 \text{ mmol/(m}^2\text{・s)}}$

[別解]$N_A = k_y(y_A - y_{Ai}) = (2.0)(0.08 - 0.062665) = 0.034670$ mol/(m^2・s) $\fallingdotseq \boxed{34.7 \text{ mmol/(m}^2\text{・s)}}$

[別解]$N_A = K_x(x_A{}^* - x_A) = K_x(y_A/m - x_A) = (0.93335)[(0.08/1.4) - 0.02] = 0.034667$ mol/(m^2・s) $\fallingdotseq \boxed{34.7 \text{ mmol/(m}^2\text{・s)}}$

[別解]$N_A = k_x(x_{Ai} - x_A) = (1.4)(0.044761 - 0.02) = 0.034665$ mol/(m^2・s) $\fallingdotseq \boxed{34.7 \text{ mmol/(m}^2\text{・s)}}$

$R_G = (1/k_y)/(1/K_y) = (1/2.0)/1.5 = 0.33333 \fallingdotseq \boxed{0.333(33\%)}$

R_L=(1/k_x)/(1/K_x)=(1/1.4)/1.0714=0.66668≒$\boxed{0.667(67\%)}$

２．６　液相間物質移動

①境膜物質移動流束　液液抽出に相当する。抽料相(原料相)(R)は抽質(溶質)と希釈剤(溶媒)の混合溶液からなり、抽剤相(E)は純粋な抽剤(抽出剤)からなる。多回抽出や多段抽出の場合は、抽残相(R)と抽出相(E)が 2 回目(2 段目)以降の抽料相(R)と抽剤相(E)に相当する。抽料相(R)と抽剤相(E)には、分散相(D)または連続相(C)のいずれかが対応する。

抽料相側(R)の抽質が抽剤相側(E)へ一方拡散しており、両相は液液平衡状態にあるものとする。このとき、各相の物質移動流束 N_A [mol/(m²・s)]は、次式で表される。

抽料相(R)：　$N_{AR} = k_R(C_R - C_{Ri}) = k_R C_{TR}(x_R - x_{Ri}) = k_{xR}(x_R - x_{Ri})$　…(2.6.1)

抽剤相(E)：　$N_{AE} = k_E(C_{Ei} - C_E) = k_E C_{TE}(x_{Ei} - x_E) = k_{xE}(x_{Ei} - x_E)$　…(2.6.2)

ただし、C は抽質濃度[mol/m³]、k はモル濃度基準の境膜物質移動係数[m/s]、k_x はモル分率基準の境膜物質移動係数[mol/(m²・s)]、添え字 E は抽剤相、R は抽料相、i は界面。

定常状態における物質移動流束は、抽料相と抽剤相とで等しい。

$N_A = N_{AR} = N_{AE}$　…(2.6.3)

N_{AR} と N_{AE} のいずれを用いても N_A を求めることができるが、液液界面における C_{Ri}, C_{Ei}, x_{Ri}, x_{Ei} の測定が困難である。これらを含まない式にするには、液液平衡の関係式を用いる。

希薄溶液の場合は、液液平衡の条件下において次式が成り立つ。

抽料相(R)　:　$C_R=mC_E$*　…(2.6.4)　または　$y_R=mx_E$*　…(2.6.5)

界面(i)　:　$C_{Ri}=mC_{Ei}$　…(2.6.6)　または　$y_{Ri}=mx_{Ei}$　…(2.6.7)

抽剤相(E)　:　$C_E=(1/m)C_R$*　…(2.6.8)　または　$x_E=(1/m)x_E$*　…(2.6.9)

ただし、C*は飽和抽質濃度[mol/m³]、m は分配係数[－]。($C_R=(1/m)C_E$*で定義する場合もある。)

②抽料相側総括物質移動流束　モル濃度基準の場合は、次式のように導かれる。

$$\frac{N_A}{k_R} = C_R - C_{Ri} \quad [N_A = k_R(C_R - C_{Ri})] \quad \cdots(2.6.10)$$

$$\frac{mN_A}{k_E} = m(C_{Ei} - C_E) \quad [N_A = k_E(C_{Ei} - C_E)] \quad \cdots(2.6.11)$$

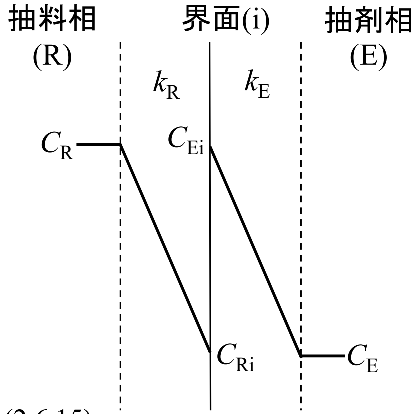
$$\frac{N_A}{k_R} + \frac{mN_A}{k_E} = (C_R - C_{Ri}) + m(C_{Ei} - C_E) \quad \cdots(2.6.12)$$

$$\left(\frac{1}{k_R} + \frac{m}{k_E}\right)N_A = (C_R - C_{Ri}) + m(C_{Ei} - C_E) \quad \cdots(2.6.13)$$

$$N_A = \frac{(C_R - C_{Ri}) + m(C_{Ei} - C_E)}{1/k_R + m/k_E} \quad \cdots(2.6.14)$$

$$N_A = \frac{(C_R - mC_{Ei}) + m[C_{Ei} - (1/m)C_R^*]}{1/k_R + m/k_E} \quad [C_{Ri}=mC_{Ei},\ C_E=(1/m)C_R^*] \quad \cdots(2.6.15)$$

$$N_A = \frac{C_R - C_R^*}{1/k_R + m/k_E} \quad \cdots(2.6.16)$$



$$\boxed{N_A = K_{OR}(C_R - C_R^*)} \quad \left[\frac{1}{K_{OR}} = \frac{1}{k_R} + \frac{m}{k_E}\right] \quad \cdots(2.6.17)$$

ただし、K_{OR}はモル濃度基準の抽料相側総括物質移動係数[m/s]。

容量係数を用いる場合は、両辺に液液接触面積 a [m^2/m^3]を乗じる。

$$\boxed{N_V = K_{OR}a(C_R - C_R^*)} \quad \left[\frac{1}{K_{OR}a} = \frac{1}{k_R a} + \frac{m}{k_E a}\right] \quad \cdots(2.6.18)$$

ただし、$K_{OR}a$ はモル濃度基準の抽料相側総括容量係数[1/s]、$k_E a$ はモル濃度基準の抽料相側境膜容量係数[1/s]、$k_R a$ はモル濃度基準の抽出相側境膜容量係数[1/s]、N_Vは体積物質移動速度[mol/(m^3･s)]。

モル分率基準についても同様の手順で導かれる。(記号のみ変更すればよい。)

$$\boxed{N_A = K_{xR}(x_R - x_R^*)} \quad \left[\frac{1}{K_{xR}} = \frac{1}{k_{xR}} + \frac{m}{k_{xE}}\right] \quad \cdots(2.6.19)$$

ただし、K_{xR}はモル分率基準の抽料相側総括物質移動係数[mol/(m^2･s)]。

容量係数を用いる場合は、両辺に液液接触面積 a [m^2/m^3]を乗じる。

$$\boxed{N_V = K_{xR}a(x_R - x_R^*)} \quad \left[\frac{1}{K_{xR}a} = \frac{1}{k_{xR}a} + \frac{m}{k_{xE}a}\right] \quad \cdots(2.6.20)$$

ただし、$K_{xR}a$ はモル分率基準の抽料相側総括容量係数[mol/(m^3･s)]、$k_{xE}a$ はモル分率基準の抽料相側境膜容量係数[mol/(m^2･s)]、$k_{xR}a$ はモル分率基準の抽出相側境膜容量係数[mol/(m^2･s)]、N_Vは体積物質移動速度[mol/(m^3･s)]。

③抽剤相側総括物質移動流束　モル濃度基準の場合は、次式のように導かれる。

$$\frac{N_A}{mk_R} = \frac{C_R - C_{Ri}}{m} \quad [N_A = k_R(C_R - C_{Ri})] \quad \cdots(2.6.21)$$

$$\frac{N_A}{k_E} = C_{Ei} - C_E \quad [N_A = k_E(C_{Ei} - C_E)] \quad \cdots(2.6.22)$$

$$\frac{N_A}{mk_R} + \frac{N_A}{k_E} = \frac{C_R - C_{Ri}}{m} + (C_{Ei} - C_E) \quad \cdots(2.6.23)$$

$$\left(\frac{1}{mk_R} + \frac{1}{k_E}\right)N_A = \frac{C_R - C_{Ri}}{m} + (C_{Ei} - C_E) \quad \cdots(2.6.24)$$

$$N_A = \frac{(C_R - C_{Ri})/m + (C_{Ei} - C_E)}{1/(mk_R) + 1/k_E} \quad \cdots(2.6.25)$$

$$N_A = \frac{(mC_E^* - mC_{Ei})/m + (C_{Ei} - C_E)}{1/(mk_R) + 1/k_E} \quad [C_R = mC_E^*,\ C_{Ri} = mC_{Ei}] \quad \cdots(2.6.26)$$

$$N_A = \frac{C_E^* - C_E}{1/(mk_R) + 1/k_E} \quad \cdots(2.6.27)$$

$$\boxed{N_A = K_{OE}(C_E^* - C_E)} \quad \left[\frac{1}{K_{OE}} = \frac{1}{mk_R} + \frac{1}{k_E}\right] \quad \cdots(2.6.28)$$

ただし、K_{OE}はモル濃度基準の抽剤相側総括物質移動係数[m/s]。

容量係数を用いる場合は、両辺に液液接触界面積 a [m^2/m^3]を乗じる。

$$\boxed{N_{\mathrm{V}} = K_{\mathrm{OE}} a (C_{\mathrm{E}} * - C_{\mathrm{E}})} \quad \left[\frac{1}{K_{\mathrm{OE}} a} = \frac{1}{m k_{\mathrm{R}} a} + \frac{1}{k_{\mathrm{E}} a} \right] \quad \cdots(2.6.29)$$

ただし、$K_{\mathrm{OE}}a$ はモル濃度基準の抽剤相側総括容量係数[1/s]、$k_{\mathrm{E}}a$ はモル濃度基準の抽剤相側境膜容量係数[1/s]、$k_{\mathrm{R}}a$ はモル濃度基準の抽剤相側境膜容量係数[1/s]、N_{V} は体積物質移動速度[mol/(m³・s)]。

モル分率基準についても同様の手順で導かれる。

$$\boxed{N_{\mathrm{A}} = K_{\mathrm{xE}} (x_{\mathrm{E}} * - x_{\mathrm{E}})} \quad \left[\frac{1}{K_{\mathrm{xE}}} = \frac{1}{m k_{\mathrm{xR}}} + \frac{1}{k_{\mathrm{xE}}} \right] \quad \cdots(2.6.30)$$

ただし、K_{xE} はモル分率基準の抽剤相側総括物質移動係数[mol/(m²・s)]。

容量係数を用いる場合は、両辺に液液接触面積 a [m²/m³]を乗じる。

$$\boxed{N_{\mathrm{V}} = K_{\mathrm{xE}} a (x_{\mathrm{E}} * - x_{\mathrm{E}})} \quad \left[\frac{1}{K_{\mathrm{xE}} a} = \frac{1}{m k_{\mathrm{xR}} a} + \frac{1}{k_{\mathrm{xE}} a} \right] \quad \cdots(2.6.31)$$

ただし、$K_{\mathrm{xE}}a$ はモル分率基準の抽剤相側総括容量係数[mol/(m³・s)]、$k_{\mathrm{xE}}a$ はモル分率基準の抽剤相側境膜容量係数[mol/(m³・s)]、$k_{\mathrm{xR}}a$ はモル分率基準の抽剤相側境膜容量係数[mol/(m³・s)]、N_{V} は体積物質移動速度[mol/(m³・s)]。

２．７　気固間および固液間物質移動

①吸着　工学的な物理吸着過程は、(1)流体境膜内拡散、(2)粒子内拡散、(3)表面吸着の直列モデルで表される。一般に、表面吸着は迅速であることから、境膜内拡散と粒子内拡散が律速となる。固液界面の両側に流体境膜と固体境膜の仮想的な二重境膜モデルを適用する。

流体側(F)の溶質が吸着剤粒子側(P)へ一方拡散しており、両相は吸着平衡状態にあるものとする。各相の平均吸着速度 N_{V} [mol/(m³・s)]は、次式で表される。

流体相(F)：　$N_{\mathrm{Vf}} = k_{\mathrm{f}} a (C - C_{\mathrm{i}})$　…(2.7.1)

粒子相(P)：　$N_{\mathrm{Vp}} = k_{\mathrm{s}} a \rho_{\mathrm{p}} (q_{\mathrm{i}} - q_{\mathrm{m}})$　…(2.7.2)　※線形推進力近似

ただし、a は充填層体積あたりの粒子表面積[m²/m³-bed]、C は溶質濃度[mol/m³]、k_{f} は流体側境膜物質移動係数[m/s]、k_{s} は粒子側境膜物質移動係数[m/s]、q は吸着量[mol/kg]、ρ_{p} はみかけの粒子密度[kg/m³]、添え字 f は流体相、i は界面、m は平均、p は粒子相。

定常状態における物質移動流束は、流体相と粒子相とで等しい。

$N_{\mathrm{V}} = N_{\mathrm{Vf}} = N_{\mathrm{Vp}}\ (=\rho_{\mathrm{b}}(\partial q_{\mathrm{m}}/\partial t))$　…(2.7.3)

ただし、ρ_{b} はかさ密度(充填密度)[kg/m³-bed]。

N_{Vf} と N_{Vp} のいずれを用いても N_{V} を求めることができるが、界面における C_{i} と q_{i} の測定が困難である。これらを含まない式にするには、吸着平衡の関係式を用いる。直線平衡を仮定する。

流体相(F)　：　$C=(1/\beta)q*$　…(2.7.4)

界面(i)　：　$C_{\mathrm{i}}=(1/\beta)q_{\mathrm{i}}$　…(2.7.5)

粒子相(P)　：　$q_{\mathrm{m}}=\beta C*$　…(2.7.6)

ただし、β は吸着係数[m³/kg]であり、直線平衡の場合は定数になる。

各相の物質移動流束式を変形する。

$$\frac{N_\mathrm{V}}{k_\mathrm{f}a}=C-C_\mathrm{i} \quad [N_\mathrm{V}=k_\mathrm{f}a(C-C_\mathrm{i})] \quad \cdots(2.7.7)$$

$$\frac{N_\mathrm{V}}{\beta k_\mathrm{s}a\rho_\mathrm{p}}=\frac{q_\mathrm{i}-q_\mathrm{m}}{\beta} \quad [N_\mathrm{Vp}=k_\mathrm{s}a\rho_\mathrm{p}(q_\mathrm{i}-q_\mathrm{m})] \quad \cdots(2.7.8)$$

辺々加えると、総括物質移動流束の式が得られる。

$$\frac{N_\mathrm{V}}{k_\mathrm{f}a}+\frac{N_\mathrm{V}}{\beta k_\mathrm{s}a\rho_\mathrm{p}}=(C-C_\mathrm{i})+\left(\frac{q_\mathrm{i}-q_\mathrm{m}}{\beta}\right) \quad \cdots(2.7.9)$$

$$N_\mathrm{V}=\frac{(C-C_\mathrm{i})+(q_\mathrm{i}-q_\mathrm{m})/\beta}{1/k_\mathrm{f}\,a+1/\beta k_\mathrm{s}a\rho_\mathrm{p}} \quad \cdots(2.7.10)$$

$$N_\mathrm{V}=\frac{C-(1/\beta)q_\mathrm{i}+q_\mathrm{i}/\beta-C^*}{1/k_\mathrm{f}a+1/\beta k_\mathrm{s}a\rho_\mathrm{p}} \quad [C_\mathrm{i}=(1/\beta)q_\mathrm{i},\ q_\mathrm{m}=\beta C^*] \quad \cdots(2.7.11)$$

$$\boxed{N_\mathrm{V}=K_\mathrm{F}a(C-C^*)} \quad \left[\frac{1}{K_\mathrm{F}a}=\frac{1}{k_\mathrm{f}a}+\frac{1}{\beta k_\mathrm{s}a\rho_\mathrm{p}}\right] \quad \cdots(2.7.12)$$

ただし、K_F はモル濃度基準の総括物質移動係数[m/s]。

充填層体積あたりの粒子表面積 a [m^2/m^3-bed]は、次式のようにして導かれる。

$$a=\frac{S_\mathrm{p}}{V_\mathrm{b}}=\frac{S_\mathrm{p}}{V_\mathrm{p}/(1-\varepsilon)}=\frac{\phi_\mathrm{S}{d_\mathrm{p}}^2(1-\varepsilon)}{\phi_\mathrm{V}{d_\mathrm{p}}^3}=\frac{6(1-\varepsilon)}{\phi_\mathrm{c}d_\mathrm{p}} \quad \cdots(2.7.13)$$

ただし、d_p は粒子径[m]、V_b は粒子層体積[m^3]、S_p は粒子表面積[m^2]、V_p は粒子体積[m^3]、ε は粒子層内の空隙率[−]、ϕ_c はカルマンの形状係数(球のとき 1)。

②晶析　工学的な結晶成長過程は、流体境膜内拡散と結晶表面拡散(表面集積)の直列モデルで表される。流体相(F)の溶質が結晶相(C)へ一方拡散しており、両相は固液平衡状態にあるものとする。各相の質量基準物質移動流束(質量成長速度)R_m [kg/(m^2･s)]は、次式で表される。

流体相(F)：　$R_\mathrm{mf}=k_\mathrm{d}(C-C_\mathrm{i})$　$\cdots(2.7.14)$

結晶相(C)：　$R_\mathrm{mc}=k_\mathrm{r}(C_\mathrm{i}-C^*)^r$　$\cdots(2.7.15)$

ただし、C は質量基準の溶質濃度[kg/m^3]、C^*は溶解度[kg/m^3]、k_d は物質移動係数[m/s]、k_r は表面集積速度係数[m/s]、r は定数。

定常状態における物質移動流束は、流体相と結晶相とで等しい。

$$R_\mathrm{m}=R_\mathrm{mf}=R_\mathrm{mc} \quad \cdots(2.7.16)$$

各相の物質移動流束式を変形する。r=1 を仮定する。

$$\frac{R_\mathrm{m}}{k_\mathrm{d}}=C-C_\mathrm{i} \quad \cdots(2.7.17)$$

$$\frac{R_\mathrm{m}}{k_\mathrm{r}}=C_\mathrm{i}-C^* \quad \cdots(2.7.18)$$

辺々加えると、総括物質移動流束の式が得られる。

$$\boxed{R_\mathrm{m}=K_\mathrm{G}(C-C^*)} \quad \left[\frac{1}{K_\mathrm{G}}=\frac{1}{k_\mathrm{d}}+\frac{1}{k_\mathrm{r}}\right] \quad \cdots(2.7.19)$$

ただし、K_G は総括物質移動係数[m/s]。

実験的には、濃度差のべき乗で整理される。

$$\boxed{R_m = K_G (C - C^*)^g} \quad \cdots(2.7.20)$$

ただし、g は定数(=1～2)。

③膜分離　工学的な膜透過過程は、(1)原料側の流体境膜内拡散、(2)膜内拡散、(3)透過側の流体境膜内拡散の直列モデルで表される。原料側流体(F)の溶質が多孔質膜(M)を介して透過側流体(P)へ一方拡散しており、定常状態にあるものとする。各相の物質移動流束 N_A [mol/(m^2・s)]は、次式で表される。

原料相(F)：　$N_{Af} = k_{mf}(p_{AF} - p_{AFi})$　$\cdots(2.7.21)$

膜相(M)：　$N_{Am} = (P_m/\delta_m)(p_{AFi} - p_{APi}) = k_m(p_{AFi} - p_{APi})$　$\cdots(2.7.22)$

透過相(P)：　$N_{Ap} = k_{mp}(p_{APi} - p_{AP})$　$\cdots(2.7.23)$

定常状態における物質移動流束は、各相で等しい。

$$N_A = N_{Af} = N_{Am} = N_{Ap} \quad \cdots(2.7.24)$$

各相の物質移動流束式を変形する。

$$\frac{N_A}{k_{mf}} = p_{AF} - p_{AFi} \quad \cdots(2.7.25)$$

$$\frac{N_A}{k_m} = p_{AFi} - p_{APi} \quad \cdots(2.7.26)$$

$$\frac{N_A}{k_{mp}} = p_{APi} - p_{AP} \quad \cdots(2.7.27)$$

辺々加えると、総括物質移動流束の式が得られる。

$$N_A = K_M (p_{AF} - p_{AP}) \quad \left[\frac{1}{K_M} = \frac{1}{k_{mf}} + \frac{\delta_m}{P_m} + \frac{1}{k_{mp}}\right] \quad \cdots(2.7.28)$$

ただし、K_F は分圧基準の総括物質移動係数[mol/(m^2・s・Pa)]。

無孔質膜の場合は、溶解拡散モデルにしたがうことから、膜内の推進力は濃度差で表される。膜の両側で Henry 型の溶解平衡式を適用する。

原料相(F)：　$N_{Af} = k_{mf}(p_{AF} - p_{AFi})$　$\cdots(2.7.29)$

膜相(M)：　$N_{Am} = (D_m/\delta_m)(C_{AFi} - C_{APi}) = (D_m S_m/\delta_m)(p_{AFi} - p_{APi}) = k_m(p_{AFi} - p_{APi})$　$[P_m \equiv D_m S_m]$　$\cdots(2.7.30)$

透過相(P)：　$N_{Ap} = k_{mp}(p_{APi} - p_{AP})$　$\cdots(2.7.31)$

ただし、D_m は膜内拡散係数[m^2/s]、S_m は溶解度係数[mol/(m^3・Pa)](=C/p)。

辺々加えると、上式と同じ総括物質移動流束の式が得られる。

２．８　非定常物質移動

①浸透説　二重境膜モデルでは気相と液相が接触した瞬間に濃度勾配が十分に発達することを前提にしているため、たとえば通気撹拌操作のような気泡の滞留時間が短いプロセスではとくに液相側において無理がある。ここでは気液間での物質移動を非定常拡散プロセスとして扱い、物質移動係数ならびに物質移動流束は、気液界面の接触時間に依存するものと考える。[文献 15]

流体中の拡散成分 A が断面積 S [m^2]、厚み Δz [m]の微小空間を非定常拡散する場合の物質収支式を導く。対流項を考慮しない場合の物質移動流束、すなわち Fick の法則を用いると、Fick の第二法則の式が

導かれる。

$$S\Delta z\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial t}=N_{\mathrm{A}}\big|_{z=z}S-N_{\mathrm{A}}\big|_{z=z+\Delta z}S \quad \cdots(2.8.1)$$

$$\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial t}=\frac{N_{\mathrm{A}}\big|_{z=z}-N_{\mathrm{A}}\big|_{z=z+\Delta z}}{\Delta z} \quad \cdots(2.8.2)$$

$$\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial t}=-\frac{\partial N_{\mathrm{A}}}{\partial z} \quad \left[\frac{\partial N_{\mathrm{A}}}{\partial z}\equiv\lim_{\Delta \mathrm{z}\to 0}\frac{N_{\mathrm{A}}(z+\Delta \mathrm{z})-N_{\mathrm{A}}(z)}{(z+\Delta \mathrm{z})-z}=\lim_{\Delta \mathrm{z}\to 0}\frac{N_{\mathrm{A}}\big|_{z=z+\Delta \mathrm{z}}-N_{\mathrm{A}}\big|_{z=z}}{\Delta \mathrm{z}}\right] \quad \cdots(2.8.3)$$

$$\boxed{\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial t}=\mathcal{D}_{\mathrm{AB}}\frac{\partial^2 C_{\mathrm{A}}}{\partial z^2}} \quad \left[N_{\mathrm{A}}\equiv-\mathcal{D}_{\mathrm{AB}}\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial z}\right] \quad \cdots(2.8.4)$$

濃度項を無次元濃度 C^* [－]で表す。

$$\frac{\partial C^*}{\partial t}=\mathcal{D}_{\mathrm{AB}}\frac{\partial^2 C^*}{\partial z^2} \quad \left[C^*\equiv\frac{C_{\mathrm{A}}-C_{\mathrm{Ab}}}{C_{\mathrm{Ai}}-C_{\mathrm{Ab}}}\right] \quad \cdots(2.8.5)$$

C^*は時間 t と位置 z の関数$\phi_{\mathrm{c}}(\eta)$で表されるが、η の関数形が不明である。ここでは、$\eta=\alpha z t^{\beta}$ と置く。

$$\frac{\partial \phi_{\mathrm{c}}(\eta)}{\partial t}=\mathcal{D}_{\mathrm{AB}}\frac{\partial^2 \phi_{\mathrm{c}}(\eta)}{\partial z^2} \quad \left[C^*\equiv\phi_{\mathrm{c}}(\eta),\eta\equiv\alpha z t^{\beta}\right] \quad \cdots(2.8.6)$$

左辺は、次式のように導かれる。

$$\frac{\partial \phi_{\mathrm{c}}}{\partial t}=\frac{\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta}\frac{\partial \eta}{\partial t}=\alpha\beta z t^{\beta-1}\frac{\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta}=\frac{\beta\eta}{t}\frac{\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta} \quad \cdots(2.8.7)$$

右辺は、次式のように導かれる。

$$\frac{\partial^2 \phi_{\mathrm{c}}}{\partial z^2}=\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial \phi_{\mathrm{c}}}{\partial z}\right)=\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta}\frac{\partial \eta}{\partial z}\right)=\frac{\partial}{\partial \eta}\left(\alpha t^{\beta}\frac{\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta}\right)\frac{\partial \eta}{\partial z}=\frac{\partial}{\partial \eta}\left(\alpha t^{\beta}\frac{\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta}\right)\alpha t^{\beta}=(\alpha t^{\beta})^2\frac{\mathrm{d}^2\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta^2}=\left(\frac{\eta}{z}\right)^2\frac{\mathrm{d}^2\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta^2} \quad \cdots(2.8.8)$$

もとの式に代入する。

$$\frac{\beta\eta}{t}\frac{\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta}=\mathcal{D}_{\mathrm{AB}}\left(\frac{\eta}{z}\right)^2\frac{\mathrm{d}^2\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta^2} \quad \cdots(2.8.9)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta^2}-\frac{\beta z^2}{\mathcal{D}_{\mathrm{AB}}t\eta}\frac{\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta}=0 \quad \cdots(2.8.10)$$

上式が η のみの関数で表されるような定数 α と β を決める。ここでは、$\alpha=(4\mathcal{D}_{\mathrm{AB}})^{-1/2}, \beta=-1/2$ と置く。

$$\frac{\mathrm{d}^2\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta^2}+\frac{1}{2}\left(\frac{z^2}{\mathcal{D}_{\mathrm{AB}}t}\right)\frac{1}{\eta}\frac{\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta}=0 \quad \left[\alpha\equiv\frac{1}{\sqrt{4\mathcal{D}_{\mathrm{AB}}}},\beta\equiv-\frac{1}{2},\eta=\frac{z}{2\sqrt{\mathcal{D}_{\mathrm{AB}}t}}\right] \quad \cdots(2.8.11)$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta^2}+\frac{1}{2}(4\eta^2)\frac{1}{\eta}\frac{\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta}=0 \quad \cdots(2.8.12)$$

$$\boxed{\frac{\mathrm{d}^2\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta^2}+2\eta\frac{\mathrm{d}\phi_{\mathrm{c}}}{\mathrm{d}\eta}=0} \quad \left[\phi_{\mathrm{c}}(\eta)=\frac{C_{\mathrm{A}}-C_{\mathrm{Ab}}}{C_{\mathrm{Ai}}-C_{\mathrm{Ab}}},\eta=\frac{z}{2\sqrt{\mathcal{D}_{\mathrm{AB}}t}}\right] \quad \cdots(2.8.13)$$

$$\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\eta}+2\eta f=0 \quad \left[f\equiv\frac{\mathrm{d}\phi_\mathrm{c}}{\mathrm{d}\eta}\right] \quad \cdots(2.8.14)$$

$$\frac{1}{f}\mathrm{d}f=-2\eta\mathrm{d}\eta \quad \cdots(2.8.15)$$

$$\ln f=-\eta^2+C_1 \quad \cdots(2.8.16)$$

$$f=e^{-\eta^2+C_1}=e^{C_1}e^{-\eta^2}=C_2e^{-\eta^2} \quad \cdots(2.8.17)$$

$$\frac{\mathrm{d}\phi_\mathrm{c}}{\mathrm{d}\eta}=C_2e^{-\eta^2} \quad \cdots(2.8.18)$$

$$\phi_\mathrm{c}(\eta)=C_2\int_0^\eta e^{-\eta^2}\mathrm{d}\eta+C_3 \quad \cdots(2.8.19)$$

境界条件 η=0(z=0)のときϕ_c=1(C_A=C_Ai)を用いると C_3=1。境界条件 η=∞(z=∞)のときϕ_c=0(C_A=C_Ab)を用いると、拡散成分 A に関する無次元濃度分布式が導かれる。

$$0=C_2\int_0^\infty e^{-\eta^2}\mathrm{d}\eta+1 \quad \cdots(2.8.20)$$

$$C_2=-\frac{1}{\int_0^\infty e^{-\eta^2}\mathrm{d}\eta}=-\frac{2}{\sqrt{\pi}} \quad \left[\int_0^\infty e^{-\eta^2}\mathrm{d}\eta=\frac{\sqrt{\pi}}{2}\right] \quad \cdots(2.8.21)$$

$$\phi_\mathrm{c}(\eta)=1-\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\eta e^{-\eta^2}\mathrm{d}\eta \quad \cdots(2.8.22)$$

$$\boxed{\frac{C_\mathrm{A}-C_\mathrm{Ab}}{C_\mathrm{Ai}-C_\mathrm{Ab}}=1-\mathrm{erf}\frac{z}{2\sqrt{\mathcal{D}_\mathrm{AB}t}}} \quad \left[\begin{array}{l}\phi_\mathrm{c}(\eta)=\dfrac{C_\mathrm{A}-C_\mathrm{Ab}}{C_\mathrm{Ai}-C_\mathrm{Ab}}, \eta=\dfrac{z}{2\sqrt{\mathcal{D}_\mathrm{AB}t}} \\ \mathrm{erf}(\eta)\equiv\dfrac{2}{\sqrt{\pi}}\displaystyle\int_0^\eta e^{-\eta^2}\mathrm{d}\eta\end{array}\right] \quad \cdots(2.8.23)$$

ただし、erf は誤差関数、添え字の b は液本体における値、i は気液界面における値。
ある気液接触時間 t における瞬間の物質移動流束 $N_\mathrm{A}(t)$は、上式を用いて次式のように導かれる。

$$N_\mathrm{A}(t)=-\mathcal{D}_\mathrm{AB}\left.\frac{\partial C_\mathrm{A}}{\partial z}\right|_{z=0} \quad \cdots(2.8.24)$$

$$N_\mathrm{A}(t)=-\mathcal{D}_\mathrm{AB}\frac{\partial}{\partial z}\left[C_\mathrm{Ab}+(C_\mathrm{Ai}-C_\mathrm{Ab})\left(1-\mathrm{erf}\frac{z}{2\sqrt{\mathcal{D}_\mathrm{AB}t}}\right)\right]_{z=0} \quad \cdots(2.8.25)$$

$$N_\mathrm{A}(t)=-\mathcal{D}_\mathrm{AB}\frac{\partial}{\partial z}\left[C_\mathrm{Ab}+(C_\mathrm{Ai}-C_\mathrm{Ab})-\frac{2}{\sqrt{\pi}}(C_\mathrm{Ai}-C_\mathrm{Ab})\int_0^\eta e^{-\eta^2}\mathrm{d}\eta\right]_{z=0} \quad \cdots(2.8.26)$$

$$N_\mathrm{A}(t)=-\mathcal{D}_\mathrm{AB}\frac{\partial}{\partial z}\left[C_\mathrm{Ai}-\frac{2}{\sqrt{\pi}}(C_\mathrm{Ai}-C_\mathrm{Ab})\int_0^{\frac{z}{2\sqrt{\mathcal{D}_\mathrm{AB}t}}} e^{-z/2\sqrt{\mathcal{D}_\mathrm{AB}t}}\frac{\mathrm{d}\eta}{\mathrm{d}z}\mathrm{d}z\right]_{z=0} \quad \cdots(2.8.27)$$

$$N_\mathrm{A}(t)=-\mathcal{D}_\mathrm{AB}\frac{\partial}{\partial z}\left[C_\mathrm{Ai}-\frac{2}{\sqrt{\pi}}(C_\mathrm{Ai}-C_\mathrm{Ab})\int_0^{\frac{z}{2\sqrt{\mathcal{D}_\mathrm{AB}t}}} e^{-z/2\sqrt{\mathcal{D}_\mathrm{AB}t}}\frac{1}{2\sqrt{\mathcal{D}_\mathrm{AB}t}}\mathrm{d}z\right]_{z=0} \quad \cdots(2.8.28)$$

$$N_{\mathrm{A}}(t) = -\mathscr{D}_{\mathrm{AB}} \frac{\partial}{\partial z}\left[C_{\mathrm{Ai}} - \frac{1}{\sqrt{\pi \mathscr{D}_{\mathrm{AB}} t}} (C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}}) \int_0^{\frac{z}{2\sqrt{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}} t}}} e^{-z/2\sqrt{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}} t}} \mathrm{d}z \right]_{z=0} \quad \cdots(2.8.29)$$

$$N_{\mathrm{A}}(t) = -\mathscr{D}_{\mathrm{AB}} \left[0 - \frac{1}{\sqrt{\pi \mathscr{D}_{\mathrm{AB}} t}} (C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}}) \right] \quad \cdots(2.8.30)$$

$$N_{\mathrm{A}}(t) = \sqrt{\frac{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}}{\pi t}} (C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}}) \quad \cdots(2.8.31)$$

$$\boxed{N_{\mathrm{A}}(t) = k_{\mathrm{L}} (C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}})} \quad \left[k_{\mathrm{L}} \equiv \sqrt{\frac{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}}{\pi t}} \right] \quad \cdots(2.8.32)$$

ただし、k_{L} はある気液接触時間 t における瞬間の物質移動係数[m/s]。

気液接触時間 t=0～t における平均の物質移動速度 $N_{\mathrm{A,av}}$ [mol/(m^2・s)]は、次式のように導かれる。

$$N_{\mathrm{A,av}} = \frac{1}{t} \int_0^t \sqrt{\frac{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}}{\pi t}} (C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}}) \mathrm{d}t \quad \cdots(2.8.33)$$

$$N_{\mathrm{A,av}} = \frac{1}{t} \sqrt{\frac{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}}{\pi}} (C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}}) \int_0^t \sqrt{\frac{1}{t}} \mathrm{d}t \quad \cdots(2.8.34)$$

$$N_{\mathrm{A,av}} = \frac{1}{t} \sqrt{\frac{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}}{\pi}} (C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}}) \left[\frac{t^{-0.5+1}}{-0.5+1} - 0 \right] \quad \cdots(2.8.35)$$

$$N_{\mathrm{A,av}} = \frac{1}{t} \sqrt{\frac{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}}{\pi}} (C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}}) (2\sqrt{t}) \quad \cdots(2.8.36)$$

$$N_{\mathrm{A,av}} = 2\sqrt{\frac{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}}{\pi t}} (C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}}) \quad \cdots(2.8.37)$$

$$\boxed{N_{\mathrm{A,av}} = k_{\mathrm{L,av}} (C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}})} \quad \left[k_{\mathrm{L,av}} \equiv 2\sqrt{\frac{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}}{\pi t}} \right] \quad \cdots(2.8.38)$$

ただし、$k_{\mathrm{L,av}}$ は気液接触時間 t=0～t における平均の物質移動係数[m/s]。

[補足] $\int_0^\infty e^{-\eta^2} \mathrm{d}\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ の導出 ［文献 16］

$$I^2 = I_x I_y = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} \mathrm{d}y = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)} \mathrm{d}x\mathrm{d}y \quad \left[I_x \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} \mathrm{d}x, I_y \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} \mathrm{d}y \right] \quad \cdots(2.8.39)$$

$$I^2 = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-r^2} r \mathrm{d}r \mathrm{d}\theta \quad \cdots(2.8.40)$$

$$\left[\begin{aligned}&x \equiv r\cos\theta, y \equiv r\sin\theta\\&\mathrm{d}x\mathrm{d}y = \det\begin{vmatrix}\dfrac{\partial x}{\partial r} & \dfrac{\partial x}{\partial \theta}\\ \dfrac{\partial y}{\partial r} & \dfrac{\partial y}{\partial \theta}\end{vmatrix}\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta = \left(\frac{\partial x}{\partial r}\frac{\partial y}{\partial \theta} - \frac{\partial x}{\partial \theta}\frac{\partial y}{\partial r}\right)\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\\&= [\cos\theta(r\cos\theta) - (-r\sin\theta)\sin\theta]\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\\&= (r\cos^2\theta + r\sin^2\theta)\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta = r\mathrm{d}r\mathrm{d}\theta\end{aligned}\right]$$

$$I^2 = \int_0^{2\pi}\mathrm{d}\theta\int_0^{\infty} e^{-r^2} r\mathrm{d}r = 2\pi\int_0^{\infty} e^{-r^2} r\mathrm{d}r = -\frac{2\pi}{2}\left[e^{-r^2}\right]_0^{\infty} = -\pi(0-1) = \pi \quad \cdots(2.8.41)$$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2}\mathrm{d}\eta = \sqrt{\pi} \quad \cdots(2.8.42)$$

$$\boxed{\int_0^{\infty} e^{-\eta^2}\mathrm{d}\eta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}} \quad \left[\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\eta^2}\mathrm{d}\eta = 2\int_0^{\infty} e^{-\eta^2}\mathrm{d}\eta\right] \quad \cdots(2.8.43)$$

②表面更新説　二重境膜モデルでは気液界面に乱れは生じないとしているが、実際にはかく乱されており、流体本体側の新鮮な流体塊と常に交換が起こっているものと考える[文献 17]。ただし、気液接触面の全体で一斉に更新が起こるのではなく、ある時間で表面更新が起こる接触面もあれば起こらない接触面も存在する。表面更新されてからの経過時間を年令 τ [s]と呼ぶことにして、接触面積あたりの表面更新速度を s [m^2/(m^2･s)]、表面年齢分布関数をΦ [－]とするとき、次式が成り立つ。

$$\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}\tau} = -s\Phi \quad \cdots(2.8.44)$$

$$\Phi = -se^{-s\tau} \quad \left[\int_0^{\infty}\Phi\mathrm{d}\tau = 1\right] \quad \cdots(2.8.45)$$

定常状態における物質移動流束 N_{A} は、次式のように導かれる。

$$N_{\mathrm{A}} = \int_0^{\infty} -\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}\frac{\partial C_{\mathrm{A}}}{\partial z}\Phi\mathrm{d}\tau \quad \cdots(2.8.46)$$

$$N_{\mathrm{A}} = \sqrt{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}s}(C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}}) \quad \cdots(2.8.47)$$

$$\boxed{N_{\mathrm{A}} = k_{\mathrm{L}}(C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}})} \quad \left[k_{\mathrm{L}} \equiv \sqrt{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}s}\right] \quad \cdots(2.8.48)$$

気液接触が短時間のうちに行われる場合は、浸透説のように非定常拡散プロセスとして扱う必要がある[文献 18]。ある気液接触時間 t における瞬間の物質移動流束 $N_{\mathrm{A}}(t)$ [mol/(m^2･s)]は、次式で与えられる。

$$N_{\mathrm{A}}(t) = \sqrt{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}s}(C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}})\left[\frac{e^{-st}}{\sqrt{\pi st}} + \mathrm{erf}\sqrt{st}\right] \quad \cdots(2.8.49)$$

気液接触時間 t=0～t における平均の物質移動速度 $N_{\mathrm{A,av}}$ [mol/(m^2･s)]は、次式のように導かれる。

$$N_{\mathrm{A,av}} = \frac{1}{t}\int_0^{t}\sqrt{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}s}(C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}})\left[\frac{e^{-st}}{\sqrt{\pi st}} + \mathrm{erf}\sqrt{st}\right]\mathrm{d}t \quad \cdots(2.8.50)$$

$$N_{\mathrm{A,av}} = \sqrt{\frac{\mathscr{D}_{\mathrm{AB}}}{t}}(C_{\mathrm{Ai}} - C_{\mathrm{Ab}})\left[\frac{e^{-st}}{\sqrt{\pi}} + \frac{1+2st}{2\sqrt{st}}\mathrm{erf}\sqrt{st}\right] \quad \cdots(2.8.51)$$

参考文献

[1] J. Welty, C.E. Wicks, G.L. Rorrer, R.E. Wilson; Fundamentals of Momentum, Heat and Mass Transfer, 5th Ed., Wiley (2007) p.581
[2] E.R. Gilliland and T.K. Sherwood; *Ind. Eng. Chem.*, **26** (1934) 516-523
[3] W.H. Linton and T.K. Sherwood; *Chem. Eng. Progr.*, **46** (1950) 258-264
[4] T.K. Sherwood, R.L. Pigford and C.R. Wilke; Mass Transfer, McGraw-Hill (1975)
[5] M. Litt and S.K. Friedlander; *AIChE J.*, **5**, 483-485 (1959)
[6] N. Frössling; *Nils, Gerland Beitr. Geophys.*, **52**, 170 (1938)
[7] C.J. Geankoplis; Mass Transport Phenomena, Ohio State University Bookstores (1972)
[8] F.H. Garner and R.D. Suckling; *AIChE J.*, **4**, 114-124 (1958)
[9] W.L. Steinberger and R.E. Treybal; *AIChE J.*, **6**, 227-232 (1960)
[10] J.C. Chu, J. Kalil and W.A. Wetteroth; *Chem. Eng. Prog.*, **49** (1953)141-149
[11] 白井; 最近の化学工学 1952 年, 丸善, p.52 (1952)
[12] J.J. Carberry; *AIChE J.*, **6** (1960)460-463
[13] N. Wakao and T. Funazukuri; *Chem. Eng. Sci.*, **33** (1978)1375-1384
[14] W.K. Lewis and W.G. Whitman; *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1215-1220 (1924)
[15] R. Higbie; *Trans. AIChE J.*, **31**, 365-389 (1935)
[16] 小川 浩平, 吉川 史郎, 黒田 千秋; 化学工学のための数学, 数理工学社 (2007) p.60
[17] P.V. Danckwerts; *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1460-1467 (1951)
[18] 只木 禎力, 前田 四郎; 化学工学, **27**, 66-73 (1963)

問 題

(1) **【円管よりの物質移動】**垂直円管(内径 40 mm, 管長 4000 mm)の内壁に水を膜状で流しておき、8 vol%の亜硫酸ガス(密度 1.8 kg/m^3, 粘度 17.8 μPa・s)を平均流速 1.5 m/s で向流に流して 1 気圧 20℃の条件下で液膜に吸収させる。管出口側の亜硫酸ガス濃度が 1 vol%のとき、ガス側境膜物質移動係数 k_G [mmol/(m^2・s・Pa)]、物質移動流束 N_A [mmol/(m^2・s)]、物質移動速度 W_A [mmol/s]を求めよ。ただし、空気中における亜硫酸ガスの気相拡散係数は 1.2×10^{-5} m^2/s である。

(2) **【平板よりの物質移動】**薄い平板状の固体ナフタレン(分子量 128, 30 cm 四方)を純粋な空気中(密度 1.29 kg/m^3, 粘度 16.0 μPa・s)に 1 気圧 0℃の条件下で昇華させる。平板に対して平行に流れる空気の平均流速が 10 m/s のとき、ガス側境膜物質移動係数 k_G [μmol/(m^2・s・Pa)]、物質移動流束 N_A [μmol/(m^2・s)]、物質移動速度 W_A [μg/s]を求めよ。ただし、固体ナフタレンの昇華圧は 0.786 Pa(希薄条件)、空気中におけるナフタレンの気相拡散係数は 0.51×10^{-5} m^2/s である。昇華に伴う固体ナフタレンの減少量は、十分に小さいものとする。

(3) **【単一球よりの物質移動】**球状の固体ナフタレン(分子量 128, 粒子径 40 mm)を純粋な空気中(密度 1.13 kg/m^3, 粘度 19.3 μPa・s)に 1 気圧 45℃の条件下で昇華させる。空気の平均流速が 1 m/s のとき、強制対流条件におけるガス側境膜物質移動係数 k_G [μmol/(m^2・s・Pa)]、物質移動流束 N_A [μmol/(m^2・s)]、物質移動速度 W_A [μg/s]を求めよ。ただし、固体ナフタレンの昇華圧は 0.55 mmHg(希薄条件)、空気中におけるナフタレンの気相拡散係数は 0.69×10^{-5} m^2/s である。昇華に伴う固体ナフタレンの減少量は、十分に小さいものとする。

(4) **【粒子群よりの物質移動】**球状の固体ナフタレンからなる粒子充填層(分子量 128, 粒子径 15 mm)に 1 気圧 45℃の空気(密度 1.13 kg/m^3, 粘度 19.3 μPa・s)を空塔速度 0.15 m/s で流し、流動層(空隙率 0.45, 層高 750 mm, 塔径 50 mm)の状態でナフタレンを昇華させる。ガス側境膜物質移動係数 k_G [μmol/(m^2・s・Pa)]、物質移動流束 N_A [μmol/(m^2・s)]を求めよ。ただし、固体ナフタレンの昇華圧は 0.55 mmHg(希薄条件)、空気中におけるナフタレンの気相拡散係数は 0.69×10^{-5} m^2/s である。昇華に伴う固体ナフタレンの減少量は、十分に小さいものとする。

(5) **【気液間物質移動】**空気－水系における溶質(A)の溶解平衡は、y=2.5x で表される。空気相本体の溶質濃度 5 mol%と水相本体の溶質濃度 1 mol%、モル分率基準のガス側境膜物質移動係数 4.0 mol/(m^2・s)と液側境膜物質移動係数 2.0 mol/(m^2・s)のとき、気液界面におけるガス側と液側の溶質モル分率[－]、ガス側と液側の総括物質移動係数[mol/(m^2・s)]、物質移動流束[mmol/(m^2・s)]、総括抵抗に対するガス側抵抗および液側抵抗の占める割合[%]を求めよ。

解 答

(1) $\nu=\mu/\rho=17.8\times10^{-6}/1.8=9.8888\times10^{-6}$ m^2/s

$Re=Du\rho/\mu=Du/\nu=(0.040)(1.5)/(9.8888\times10^{-6})=6067.4$

$Sc=\nu/\mathscr{D}_{AB}=9.8888\times10^{-6}/1.2\times10^{-5}=0.82406$

$Sh=0.023Re^{0.83}Sc^{0.44}=(0.023)(6067.4)^{0.83}(0.82406)^{0.44}=29.150$

$y_{A1}=n_{A1}/n_T=(pV_{A1}/RT)/(pV_T/RT)=V_{A1}/V_T=0.08$

$y_{A2}=n_{A2}/n_T=(pV_{A2}/RT)/(pV_T/RT)=V_{A2}/V_T=0.01$

$p_{A1}=P_Ty_{A1}=(1)^{\mathrm{atm}}(0.08)=0.08$ atm

$p_{A2}=P_Ty_{A2}=(1)^{\mathrm{atm}}(0.01)=0.01$ atm

$p_{B1}=P_T-p_{A1}=1-0.08=0.92$ atm

$p_{B2}=P_T-p_{A2}=1-0.01=0.99$ atm

$p_{B,lm}=(p_{B1}-p_{B2})/\ln(p_{B1}/p_{B2})=(0.92-0.99)/\ln(0.92/0.99)=0.95457$ atm

$k_C=Sh\mathscr{D}_{AB}P_T/(Dp_{B,lm})=(29.150)(1.2\times10^{-5})(1)/[(0.040)(0.95457)]=0.0091611$ m/s

$k_G=k_C/RT=(0.0091611)/[(8.314)(293.15)]=3.7587\times10^{-6}$ mol/(m^2・s・Pa)≒$\boxed{3759\ \mathrm{mmol/(m^2\cdot s\cdot Pa)}}$

$N_A=k_G(p_{A1}-p_{A2})=(3758.7)(0.08-0.01)^{\mathrm{atm}}(101325)^{\mathrm{Pa/atm}}=26.659$ mmol/(m^2・s)≒$\boxed{26.6\ \mathrm{mmol/(m^2\cdot s)}}$

$A_T=2\pi(D/2)L=2\pi(0.040/2)(4.00)=0.16\pi$ m^2

$W_A=N_AA_T=(26.659)(0.16\pi)=13.400$ mmol/s≒$\boxed{13.4\ \mathrm{mmol/s}}$

(2) $\nu=\mu/\rho=16.0\times10^{-6}/1.29=1.2403\times10^{-5}$ m^2/s

$Re_L=Lu\rho/\mu=Lu/\nu=(0.30)(10)/(1.2403\times10^{-5})=241876$

$Sc=\nu/\mathscr{D}_{AB}=1.2403\times10^{-5}/0.51\times10^{-5}=2.4319$

$Sh=0.0365Re_L^{0.8}Sc^{1/3}=(0.0365)(241876)^{0.8}(2.4319)^{1/3}=994.98$

$p_{B,lm}$≒1 atm (希薄条件)

$k_C=Sh\mathscr{D}_{AB}P_T/(Dp_{B,lm})=Sh\mathscr{D}_{AB}P_T/(Lp_{B,lm})=(994.98)(0.51\times10^{-5})(1)/[(0.30)(1)]=0.016914$ m/s

$k_G=k_C/RT=(0.016914)/[(8.314)(273.15)]=7.4479\times10^{-6}$ mol/(m^2・s・Pa)≒$\boxed{7.45\ \mu\mathrm{mol/(m^2\cdot s\cdot Pa)}}$

$N_A=k_G(p_{A1}-p_{A2})=(7.4479)(0.786-0)=2.6474$ μmol/(m^2・s)≒$\boxed{2.65\ \mu\mathrm{mol/(m^2\cdot s)}}$

$S=L^2=(0.30)^2=0.090$ m^2

$W_A=N_ASM_A=(2.6474)(0.090)(128)=30.498$ μg/s≒$\boxed{30.5\ \mu\mathrm{g/s}}$

(3) $\nu=\mu/\rho=19.3\times10^{-6}/1.13=1.7079\times10^{-5}$ m^2/s

$Re=d_pu\rho/\mu=d_pu/\nu=(0.040)(1)/(1.7079\times10^{-5})=2342.0$

$Sc=\nu/\mathscr{D}_{AB}=1.7079\times10^{-5}/0.69\times10^{-5}=2.4752$

$Sh=2+0.552Re^{0.53}Sc^{1/3}=2+(0.552)(2342.0)^{0.53}(2.4752)^{1/3}=47.606$

$p_{B,lm}$≒1 atm (希薄条件)

$k_C=Sh\mathscr{D}_{AB}P_T/(Dp_{B,lm})=(47.606)(0.69\times10^{-5})(1)/[(0.040)(1)]=0.0082120$ m/s

$k_G=k_C/RT=(0.0082120)/[(8.314)(318.15)]=3.1046\times10^{-6}$ mol/(m^2・s・Pa)≒$\boxed{3.10\ \mu\mathrm{mol/(m^2\cdot s\cdot Pa)}}$

$N_A=k_G(p_{A1}-p_{A2})=(3.1046)(0.55-0)^{\mathrm{mmHg}}(1/760)^{\mathrm{atm/mmHg}}(101325)^{\mathrm{Pa/atm}}=227.65$ μmol/(m^2・s)≒$\boxed{228\ \mu\mathrm{mol/(m^2\cdot s)}}$

$S=4\pi(d_p/2)^2=4\pi(0.040/2)^2=16\times10^{-4}\pi$ m^2

$W_A=N_ASM_A=(227.65)(16\times10^{-4}\pi)(128)=146.46$ μg/s≒$\boxed{146\ \mu\mathrm{g/s}}$

(4)　(Chu らの式)$\nu=\mu/\rho=19.3\times10^{-6}/1.13=1.7079\times10^{-5}$ m²/s

$Re=d_pG/\mu(1-\varepsilon)=d_pu\rho/\mu(1-\varepsilon)=d_pu/\nu(1-\varepsilon)=(0.015)(0.15)/[(1.7079\times10^{-5})(1-0.45)]=239.52$

$Sc=\nu/\mathscr{D}_{AB}=1.7079\times10^{-5}/0.69\times10^{-5}=2.4752$

$J_D(=Sh/ReSc^{1/3})=1.77Re^{-0.44}=(1.77)(239.52)^{-0.44}=0.15887$

$Sh=J_DReSc^{1/3}=(0.15887)(239.52)(2.4752)^{1/3}=51.473$

$p_{B,lm}\fallingdotseq1$ atm (希薄条件)

$k_C=Sh\mathscr{D}_{AB}P_T/(d_pp_{B,lm})=(51.473)(0.69\times10^{-5})(1)/[(0.015)(1)]=0.023677$ m/s

$k_G=k_C/RT=(0.023677)/[(8.314)(318.15)]=8.9512\times10^{-6}$ mol/(m²・s・Pa)$\fallingdotseq\boxed{8.95\ \mu\text{mol/(m}^2\text{・s・Pa)}}$

$a=6(1-\varepsilon)/\phi_cd_p=(6)(1-0.45)/[(1)(0.015)]=220$ m²/m³-bed

$N_V=k_Ga(p_{A1}-p_{A2})=(8.9512\times10^{-6})(220)(0.55-0)^{\text{mmHg}}(1/760)^{\text{atm/mmHg}}(101325)^{\text{Pa/atm}}=0.14440$ mol/(m²・s)

$V_b=\pi(D_T/2)^2Z=\pi(0.05/2)^2(0.75)=0.0014726$ m³

$W_A=N_VV_b=(0.14440)(0.0014726)=0.00021264$ mol/s$\fallingdotseq\boxed{213\ \mu\text{mol/s}}$

(白井の式)$\nu=\mu/\rho=19.3\times10^{-6}/1.13=1.7079\times10^{-5}$ m²/s

$Re=d_pu\rho/\mu=d_pu/\nu=(0.015)(0.15)/(1.7079\times10^{-5})=131.74$

$Sc=\nu/\mathscr{D}_{AB}=1.7079\times10^{-5}/0.69\times10^{-5}=2.4752$

$\varepsilon Sh=2+0.75Re^{1/2}Sc^{1/3}=2+(0.75)(131.74)^{1/2}(2.4752)^{1/3}=13.644$

$Sh=(\varepsilon Sh)/\varepsilon=13.644/0.45=30.32$

$p_{B,lm}\fallingdotseq1$ atm (希薄条件)

$k_C=Sh\mathscr{D}_{AB}P_T/(d_pp_{B,lm})=(30.32)(0.69\times10^{-5})(1)/[(0.015)(1)]=0.013947$ m/s

$k_G=k_C/RT=(0.013947)/[(8.314)(318.15)]=5.2721\times10^{-6}$ mol/(m²・s・Pa)$\fallingdotseq\boxed{5.27\ \mu\text{mol/(m}^2\text{・s・Pa)}}$

$a=6(1-\varepsilon)/\phi_cd_p=(6)(1-0.45)/[(1)(0.015)]=220$ m²/m³-bed

$N_V=k_Ga(p_{A1}-p_{A2})=(5.2721\times10^{-6})(220)(0.55-0)^{\text{mmHg}}(1/760)^{\text{atm/mmHg}}(101325)^{\text{Pa/atm}}=0.085049$ mol/(m²・s)

$V_b=\pi(D_T/2)^2Z=\pi(0.05/2)^2(0.75)=0.0014726$ m³

$W_A=N_VV_b=(0.085049)(0.0014726)=0.00012524$ mol/s$\fallingdotseq\boxed{125\ \mu\text{mol/s}}$

(5)　$N_A=k_y(y_A-y_{Ai})=k_x(x_{Ai}-x_A)$

$(4.0)(0.05-y_{Ai})=(2.0)(x_{Ai}-0.01)$

$0.20-4.0y_{Ai}=2.0x_{Ai}-0.02$

$2.0x_{Ai}+4.0y_{Ai}=0.22$

$2.0x_{Ai}+(4.0)(2.5)x_{Ai}=0.22$ (溶解平衡式 $y_i=2.5x_i$)

$x_{Ai}=0.018333\fallingdotseq\boxed{0.0183}$

$y_{Ai}=2.5x_i=(2.5)(0.018333)=0.045832\fallingdotseq\boxed{0.0458}$

$1/K_y=1/k_y+m/k_x=(1/4.0)+(2.5/2.0)=1.5$

$K_y=0.66666$ mol/(m²・s)$\fallingdotseq\boxed{0.667\ \text{mol/(m}^2\text{・s)}}$

$1/K_x=1/k_x+1/mk_y=(1/2.0)+[1/(2.5)(4.0)]=0.6$

$K_x=1.6666$ mol/(m²・s)$\fallingdotseq\boxed{1.67\ \text{mol/(m}^2\text{・s)}}$

$N_A=K_y(y_A-y_A^*)=K_y(y_A-mx_A)=(0.66666)[0.05-(2.5)(0.01)]=0.016666$ mol/(m²・s)$\fallingdotseq\boxed{16.7\ \text{mmol/(m}^2\text{・s)}}$

[別解]$N_A=k_y(y_A-y_{Ai})=(4.0)(0.05-0.045832)=0.016672$ mol/(m²・s)$\fallingdotseq\boxed{16.7\ \text{mmol/(m}^2\text{・s)}}$

[別解]$N_A=K_x(x_A^*-x_A)=K_x(y_A/m-x_A)=(1.6666)[(0.05/2.5)-0.01]=0.016666$ mol/(m²・s)$\fallingdotseq\boxed{16.7\ \text{mmol/(m}^2\text{・s)}}$

[別解]$N_A=k_x(x_{Ai}-x_A)=(2.0)(0.018333-0.01)=0.016666$ mol/(m^2・s)≒$\boxed{16.7 \text{ mmol/(m}^2\text{・s)}}$

$R_G=(1/k_y)/(1/K_y)=(1/4.0)/1.5=0.16666$≒$\boxed{0.167(16.7\%)}$

$R_L=(1/k_x)/(1/K_x)=(1/2.0)/0.6=0.83333$≒$\boxed{0.833(83.3\%)}$

令和 4 年 10 月 23 日作成