

## 攪拌槽内物質移動

### 1. 分子拡散

#### 1. 1 物質移動流束

静止している観察者から見た2成分系混合物の全モル流束  $N_T$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]は、全モル濃度  $C_T$  [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]とモル平均速度  $u^*$  [ $\text{m}/\text{s}$ ]の積で表される。

$$N_T = C_T u^* \quad [N_T \equiv N_A + N_B] \quad \cdots(1.1.1)$$

全モル濃度  $C_T$  [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]は、各成分のモル濃度の和に等しい。

$$C_T = \frac{P_T}{RT} = \frac{p_A}{RT} + \frac{p_B}{RT} = C_A + C_B \quad \cdots(1.1.2)$$

静止している観察者から見た成分 A のモル流束  $N_A$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]は、モル濃度  $C_A$  [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]と移動速度  $u_A$  [ $\text{m}/\text{s}$ ]の積で表される。

$$N_A = C_A u_A \quad \cdots(1.1.3)$$

移動速度  $u_A$  は分子個々の移動速度ではなく、ある拡散方向における分子全体の平均的な移動速度を表す。モル平均速度  $u^*$  [ $\text{m}/\text{s}$ ]で移動している観察者から見た成分 A の相対モル流束  $J_A$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]は、モル濃度  $C_A$  [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]と相対移動速度  $(u_A - u^*)$  [ $\text{m}/\text{s}$ ]の積で表される。

$$J_A = C_A (u_A - u^*) \quad \cdots(1.1.4)$$

モル平均速度  $u^*$  [ $\text{m}/\text{s}$ ]は、次式のように導かれる。

$$u^* = \frac{N_A + N_B}{C_T} \quad [N_T = N_A + N_B] \quad \cdots(1.1.5)$$

$$u^* = \frac{C_A u_A + C_B u_B}{C_T} \quad \cdots(1.1.6)$$

$$u^* = y_A u_A + y_B u_B \quad \cdots(1.1.7)$$

ただし、 $y_A$  と  $y_B$  は気相モル分率[-]。

成分 A の相対モル流束  $J_A$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]は、Fick の式で表される。

$$J_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} \quad \cdots(1.1.8)$$

ただし、 $\mathcal{D}_{AB}$  は気相拡散係数 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]。

相対座標のモル流束  $J_A$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]と等置すると、モル物質移動流束  $N_A$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]の一般式が導かれる。

$$-C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} = C_A \left( u_A - \frac{N_A + N_B}{C_T} \right) \quad \cdots(1.1.9)$$

$$-C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} = C_A u_A - C_A \frac{N_A + N_B}{C_T} \quad \cdots(1.1.10)$$

$$-C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} = N_A - y_A (N_A + N_B) \quad \cdots(1.1.11)$$

$$N_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_A + N_B) \quad \cdots(1.1.12)$$

液相内拡散の場合は、全モル濃度  $C_T$  の代わりに平均モル濃度  $C_{av}$ 、気相拡散係数  $\mathcal{D}_{AB}$  の代わりに液相拡散係数  $\mathcal{D}_L$ 、気相モル分率  $y$  の代わりに液相モル分率  $x$  を用いる。

$$N_A = -C_{av} \mathcal{D}_L \frac{dx_A}{dz} + x_A (N_A + N_B) \quad \left[ C_{av} \equiv \frac{\rho}{M_{av}} = \frac{(\rho_1/M_{av,1}) + (\rho_2/M_{av,2})}{2}, M_{av} = x_A M_A + x_B M_B \right] \quad \cdots(1.1.13)$$

ただし、 $M_{av}$  は平均分子量[-]、 $\rho$  は溶液密度[kg/m<sup>3</sup>]、添え字 1 と 2 は拡散層の両端における値。

## 1. 2 等モル相互拡散

等モルの成分 A と B が互いに逆方向に拡散する場合を考える。等モル相互拡散の例としては、蒸留現象があげられる。すなわち、気相中の分子 1 モルが液相に取り込まれて凝縮し、その凝縮熱で液相中の分子約 1 モルが蒸発して気相へ移動する。したがって、蒸発する分子と凝縮する分子の量はほぼ等モルであり、かつ互いに逆向きに拡散する。定常状態において、次式が成り立つ。

$$N_A = -N_B \quad \cdots(1.2.1)$$

モル物質移動流束  $N_A$  [mol/(m<sup>2</sup>·s)] の一般式に代入する。

$$N_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} + 0 \quad \cdots(1.2.2)$$

$$N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad \cdots(1.2.3)$$

分圧差で推進力の項を表す場合は、理想気体の状態方程式を用いてモル濃度  $C_A$  を消去する。

$$N_A = -\frac{\mathcal{D}_{AB}}{RT} \left( \frac{dp_A}{dz} \right) \quad \cdots(1.2.4)$$

$$N_A \int_{z_1}^{z_2} dz = -\frac{\mathcal{D}_{AB}}{RT} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} dp_A \quad \cdots(1.2.5)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{RTz} (p_{A1} - p_{A2}) \quad [z \equiv z_2 - z_1] \quad \cdots(1.2.6)$$

分圧基準の組成差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz} \left( \frac{p_{A1}}{P_T} - \frac{p_{A2}}{P_T} \right) \quad \cdots(1.2.7)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RTz} (y_{A1} - y_{A2}) \quad \cdots(1.2.8)$$

モル濃度差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} + 0 \quad [N_A = -N_B] \quad \cdots(1.2.9)$$

$$N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad \cdots(1.2.10)$$

$$N_A \int_{z_1}^{z_2} dz = -\mathcal{D}_{AB} \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} dC_A \quad \cdots(1.2.11)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}}{z} (C_{A1} - C_{A2}) \quad [z \equiv z_2 - z_1] \quad \cdots(1.2.12)$$

モル濃度基準の組成差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} \left( \frac{C_{A1}}{C_T} - \frac{C_{A2}}{C_T} \right) \quad \cdots(1.2.13)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} (y_{A1} - y_{A2}) \quad \cdots(1.2.14)$$

液相内拡散の場合は、全モル濃度  $C_T$  の代わりに平均モル濃度  $C_{av}$ 、気相拡散係数  $\mathcal{D}_{AB}$  の代わりに液相拡散係数  $\mathcal{D}_L$ 、気相モル分率  $y$  の代わりに液相モル分率  $x$  を用いる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_L C_{av}}{z} (x_{A1} - x_{A2}) \quad \left[ C_{av} \equiv \frac{\rho}{M_{av}} = \frac{(\rho_1/M_{av,1}) + (\rho_2/M_{av,2})}{2}, M_{av} = x_A M_A + x_B M_B \right] \quad \cdots(1.2.15)$$

ただし、 $M_{av}$  は平均分子量[-]、 $\rho$  は溶液密度[kg/m<sup>3</sup>]、添え字 1 と 2 は拡散層の両端における値。モル濃度差で推進力の項を表す場合は、次式となる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_L}{z} (C_{A1} - C_{A2}) \quad \cdots(1.2.16)$$

### 1. 3 一方拡散

成分 B が動かず、成分 A のみが一方方向に拡散する場合を考える。一方拡散の例としては、蒸発現象やガス吸収現象があげられる。定常状態において、次式が成り立つ。

$$N_B = 0 \quad \cdots(1.3.1)$$

モル物質移動流束  $N_A$  [mol/(m<sup>2</sup>·s)] の一般式に代入する。

$$N_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A (N_A + 0) \quad \cdots(1.3.2)$$

$$N_A = -\frac{C_T \mathcal{D}_{AB}}{1 - y_A} \frac{dy_A}{dz} \quad \cdots(1.3.3)$$

分圧差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A N_A \quad [N_B = 0] \quad \cdots(1.3.4)$$

$$N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dC_A}{dz} + \frac{C_A}{C_T} N_A \quad \cdots(1.3.5)$$

$$N_A = -\frac{\mathcal{D}_{AB}}{RT} \left( \frac{dp_A}{dz} \right) + \frac{p_A/RT}{P_T/RT} N_A \quad \left[ C_A = \frac{p_A}{RT}, C_T = \frac{P_T}{RT} \right] \quad \cdots(1.3.6)$$

$$N_A = -\frac{\mathcal{D}_{AB}}{RT} \left( \frac{dp_A}{dz} \right) + \frac{p_A}{P_T} N_A \quad \cdots(1.3.7)$$

$$P_T N_A = -\frac{\mathcal{D}_{AB} P_T}{RT} \left( \frac{dp_A}{dz} \right) + p_A N_A \quad \cdots(1.3.8)$$

$$(P_T - p_A)N_A = -\frac{\mathcal{D}_{AB}P_T}{RT} \left( \frac{dp_A}{dz} \right) \quad \cdots(1.3.9)$$

$$N_A \int_{z_1}^{z_2} dz = -\frac{\mathcal{D}_{AB}P_T}{RT} \int_{p_{A1}}^{p_{A2}} \frac{dp_A}{P_T - p_A} \quad \cdots(1.3.10)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}P_T}{RTz} [\ln(P_T - p_A)]_{p_{A1}}^{p_{A2}} \quad \cdots(1.3.11)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}P_T}{RTz} \ln \frac{P_T - p_{A2}}{P_T - p_{A1}} \quad [z \equiv z_2 - z_1] \quad \cdots(1.3.12)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}P_T}{RTz} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{p_{A1} - p_{A2}} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \quad \cdots(1.3.13)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}P_T}{RTz} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{(P_T - p_{A1}) - (P_T - p_{A2})} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \quad \cdots(1.3.14)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}P_T}{RTz} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{p_{B1} - p_{B2}} \ln \frac{p_{B2}}{p_{B1}} \quad \cdots(1.3.15)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}P_T}{RTz} \frac{p_{A1} - p_{A2}}{(p_{B1} - p_{B2}) / \ln(p_{B1}/p_{B2})} \quad \cdots(1.3.16)$$

$$\boxed{N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}P_T}{RTz p_{B,lm}} (p_{A1} - p_{A2})} \quad \left[ p_{B,lm} \equiv \frac{p_{B1} - p_{B2}}{\ln(p_{B1}/p_{B2})}, z \equiv z_2 - z_1 \right] \quad \cdots(1.3.17)$$

分圧基準の組成差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}P_T}{RTz p_{B,lm}} \frac{P_T}{P_T} (p_{A1} - p_{A2}) \quad \cdots(1.3.18)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}P_T}{RTz (p_{B,lm}/P_T)} \left( \frac{p_{A1}}{P_T} - \frac{p_{A2}}{P_T} \right) \quad \cdots(1.3.19)$$

$$\boxed{N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}P_T}{RTz y_{B,lm}} (y_{A1} - y_{A2})} \quad \left[ y_{B,lm} \equiv \frac{y_{B1} - y_{B2}}{\ln(y_{B1}/y_{B2})} \right] \quad \cdots(1.3.20)$$

ただし、 $p_{B,lm}$  は成分 B の分圧差の対数平均[Pa]。

モル濃度差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = -C_T \mathcal{D}_{AB} \frac{dy_A}{dz} + y_A N_A \quad [N_B = 0] \quad \cdots(1.3.21)$$

$$N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dC_A}{dz} + \frac{C_A}{C_T} N_A \quad \cdots(1.3.22)$$

$$\frac{C_T - C_A}{C_T} N_A = -\mathcal{D}_{AB} \frac{dC_A}{dz} \quad \cdots(1.3.23)$$

$$N_A \int_{z_1}^{z_2} dz = -\mathcal{D}_{AB} C_T \int_{C_{A1}}^{C_{A2}} \frac{dC_A}{C_T - C_A} \quad \cdots(1.3.24)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB}C_T}{z} [\ln(C_T - C_A)]_{C_{A1}}^{C_{A2}} \quad [z \equiv z_2 - z_1] \quad \cdots(1.3.25)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} \ln \frac{C_T - C_{A2}}{C_T - C_{A1}} \quad \cdots(1.3.26)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{C_{A1} - C_{A2}} \ln \frac{C_{B2}}{C_{B1}} \quad \cdots(1.3.27)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{(C_T - C_{A1}) - (C_T - C_{A2})} \ln \frac{C_{B2}}{C_{B1}} \quad \cdots(1.3.28)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{C_{B1} - C_{B2}} \ln \frac{C_{B2}}{C_{B1}} \quad \cdots(1.3.29)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z} \frac{C_{A1} - C_{A2}}{(C_{B1} - C_{B2}) / \ln(C_{B1}/C_{B2})} \quad \cdots(1.3.30)$$

$$\boxed{N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z C_{B,lm}} (C_{A1} - C_{A2})} \quad \left[ C_{B,lm} \equiv \frac{C_{B1} - C_{B2}}{\ln(C_{B1}/C_{B2})} \right] \quad \cdots(1.3.31)$$

ただし、 $C_{B,lm}$ は成分Bのモル濃度差の対数平均[mol/m<sup>3</sup>]。

モル濃度基準の組成差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z C_{B,lm}} \frac{C_T}{C_T} (C_{A1} - C_{A2}) \quad \cdots(1.3.32)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z (C_{B,lm}/C_T)} \left( \frac{C_{A1}}{C_T} - \frac{C_{A2}}{C_T} \right) \quad \cdots(1.3.33)$$

$$\boxed{N_A = \frac{\mathcal{D}_{AB} C_T}{z y_{B,lm}} (y_{A1} - y_{A2})} \quad \cdots(1.3.34)$$

液相内拡散の場合は、全モル濃度  $C_T$  の代わりに平均モル濃度  $C_{av}$ 、気相拡散係数  $\mathcal{D}_{AB}$  の代わりに液相拡散係数  $\mathcal{D}_L$ 、気相モル分率  $y$  の代わりに液相モル分率  $x$  を用いる。

$$\boxed{N_A = \frac{\mathcal{D}_L C_{av}}{z x_{B,lm}} (x_{A1} - x_{A2})} \quad \cdots(1.3.35)$$

$$\left[ C_{av} \equiv \frac{\rho}{M_{av}} = \frac{(\rho_1/M_{av,1}) + (\rho_2/M_{av,2})}{2}, M_{av} = x_A M_A + x_B M_B, x_{B,lm} \equiv \frac{x_{B1} - x_{B2}}{\ln(x_{B1}/x_{B2})} \right]$$

ただし、 $M_{av}$ は平均分子量[－]、 $x_{B,lm}$ は成分Bのモル分率差の対数平均[－]、 $\rho$ は溶液密度[kg/m<sup>3</sup>]。

モル濃度差で推進力の項を表す場合は、次式のように導かれる。

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_L C_{av}}{z x_{B,lm}} \frac{C_{av}}{C_{av}} (x_{A1} - x_{A2}) \quad \cdots(1.3.36)$$

$$N_A = \frac{\mathcal{D}_L C_{av}}{z (C_{av} x_{B,lm})} (C_{av} x_{A1} - C_{av} x_{A2}) \quad \cdots(1.3.37)$$

$$\boxed{N_A = \frac{\mathcal{D}_L C_{av}}{z C_{B,lm}} (C_{A1} - C_{A2})} \quad \cdots(1.3.38)$$

## 2. 対流物質移動

## 2. 1 境膜モデル

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、角砂糖を水中で攪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<sup>2</sup>]、厚み  $\Delta z$  [m] の微小空間を定常拡散する場合の物質収支式を導く。

$$S\Delta z \frac{\partial C_A}{\partial t} = N_A|_{z=z} S - N_A|_{z=z+\Delta z} S \quad \cdots(2.1.1)$$

$$0 = \frac{N_A|_{z=z} - N_A|_{z=z+\Delta z}}{\Delta z} \left[ \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \right] \quad \cdots(2.1.2)$$

$$\frac{dN_A}{dz} = 0 \quad \left[ \frac{dN_A}{dz} \equiv \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{N_A(z+\Delta z) - N_A(z)}{(z+\Delta z) - z} = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{N_A|_{z=z+\Delta z} - N_A|_{z=z}}{\Delta z} \right] \quad \cdots(2.1.3)$$

$$\frac{dC_A}{dz} = 0 \quad \left[ N_A \equiv -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \right] \quad \cdots(2.1.4)$$

$$\frac{dC_A}{dz} = C_1 \quad \cdots(2.1.5)$$

$$C_A = C_1 z + C_2 \quad \cdots(2.1.6)$$

境界条件  $z=0$  のとき  $C_A=C_{Ai}$ (界面)、 $z=\delta$ (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。

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

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

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

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

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

境膜内の濃度分布は、直線で表される。

境膜内の一方拡散流束は、次式のように表される。

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

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

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

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

## 2. 2 境膜物質移動係数

### 2. 2. 1 次元解析

境膜物質移動係数  $k$  は、流動状態( $u$ )、流体特性( $\rho, \mu$ )、輸送物性( $\mathcal{D}$ )、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( $\rho, \mu$ )、輸送物性( $\mathcal{D}$ )、代表径( $L$ )の関係は、次式で表される。

$$k = K u^a \rho^b \mu^c \mathcal{D}^d L^e \quad \cdots(2.2.1.1)$$

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

与式の単位を M(質量)、L(長さ)、T(時間)の次元に置き換える。

$$k [\text{m}/\text{s}] = [\text{L} \text{T}^{-1}] \quad \cdots(2.2.1.2)$$

$$u^a [\text{m}/\text{s}]^a = [\text{L} \text{T}^{-1}]^a \quad \cdots(2.2.1.3)$$

$$\rho^b [\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}]^b = [\text{M} \text{L}^{-3}]^b \quad \cdots(2.2.1.4)$$

$$\mu^c [\text{Pa} \cdot \text{s}]^c = [(\text{N}/\text{m}^2) \cdot \text{s}]^c = [(\text{kg} \cdot \text{m}/\text{s}^2)/\text{m}^2 \cdot \text{s}]^c = [\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]^c = [\text{M} \text{L}^{-1} \text{T}^{-1}]^c \quad \cdots(2.2.1.5)$$

$$\mathcal{D}^d [\text{m}^2/\text{s}]^d = [\text{L}^2 \text{T}^{-1}]^d \quad \cdots(2.2.1.6)$$

$$L^e [\text{m}]^e = [\text{L}]^e \quad \cdots(2.2.1.7)$$

質量(M)の項について両辺を比較する。

$$0 = b + c \quad \cdots(2.2.1.8)$$

長さ(L)の項について両辺を比較する。

$$1 = a - 3b - c + 2d + e \quad \cdots(2.2.1.9)$$

時間(T)の項について両辺を比較する。

$$-1 = -a - c - d \quad \cdots(2.2.1.10)$$

全因子数( $a \sim e$  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。

$$c = -b \quad \cdots(2.2.1.11)$$

$d$  は、時間( $T$ )の式より導く。

$$d = 1 - a - c = 1 - a - (-b) = 1 - a + b \quad \cdots(2.2.1.12)$$

$e$  は、長さ( $L$ )の式より導く。

$$e = 1 - a + 3b + c - 2d = 1 - a + 3b + (-b) - 2(1 - a + b) = 1 - a + 3b - b - 2 + 2a - 2b = -1 + a \quad \cdots(2.2.1.13)$$

与式に代入して各項のべき乗を整理する。

$$k = Ku^a \rho^b \mu^{-b} \mathcal{D}^{1-a+b} L^{-1+a} \quad \cdots(2.2.1.14)$$

$$k = K(Lu/\mathcal{D})^a (\mathcal{D}\rho/\mu)^b (\mathcal{D}/L) \quad \cdots(2.2.1.15)$$

$$k = K[(Lup/\mu)(\mu/\rho\mathcal{D})]^a (\mu/\rho\mathcal{D})^{-b} (\mathcal{D}/L) \quad \cdots(2.2.1.16)$$

$$kL/\mathcal{D} = K(Lup/\mu)^a (\mu/\rho\mathcal{D})^{a-b} \quad \cdots(2.2.1.17)$$

$$\boxed{Sh = KRe^\alpha Sc^\beta} \left[ Sh \equiv \frac{kL}{\mathcal{D}}, Re \equiv \frac{Lup}{\mu}, Sc \equiv \frac{\mu}{\rho\mathcal{D}} = \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right] \quad \cdots(2.2.1.18)$$

## 2.2.2 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。

$$\frac{\text{対流物質移動流束}}{\text{気相分子拡散流束}} = \frac{k_G \Delta p_A}{(\mathcal{D}_{AB} P_T / RT L p_{B,lm}) \Delta p_A} = \frac{k_C L p_{B,lm}}{\mathcal{D}_{AB} P_T} \approx \frac{k_C L}{\mathcal{D}_{AB}} \equiv Sh \quad (\text{希薄条件 } p_{B,lm}/P_T \doteq 1) \quad \cdots(2.2.2.1)$$

$$\frac{\text{対流物質移動流束}}{\text{気相分子拡散流束}} = \frac{k_C \Delta C_A}{(\mathcal{D}_{AB} C_T / LC_{B,lm}) \Delta C_A} = \frac{k_C LC_{B,lm}}{\mathcal{D}_{AB} C_T} \approx \frac{k_C L}{\mathcal{D}_{AB}} \equiv Sh \quad (\text{希薄条件 } C_{B,lm}/C_T \doteq 1) \quad \cdots(2.2.2.2)$$

$$\frac{\text{対流物質移動流束}}{\text{液相分子拡散流束}} = \frac{k_L \Delta C_A}{(\mathcal{D}_L C_{av} / LC_{B,lm}) \Delta C_A} = \frac{k_L LC_{B,lm}}{\mathcal{D}_L C_{av}} \approx \frac{k_L L}{\mathcal{D}_L} \equiv Sh \quad (\text{希薄条件 } C_{B,lm}/C_{av} \doteq 1) \quad \cdots(2.2.2.3)$$

$$\frac{\text{対流物質移動流束}}{\text{分子拡散流束}} = \frac{k \Delta C}{(\mathcal{D}/L) \Delta C} = \frac{kL}{\mathcal{D}} \equiv Sh \quad (\text{一般式}) \quad \cdots(2.2.2.4)$$

$$\frac{\text{代表長さ}}{\text{濃度境膜厚み}} = \frac{L}{\delta} = \frac{L}{\mathcal{D}/k} \equiv Sh \quad \cdots(2.2.2.5)$$

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( $Sh = k_C L / \mathcal{D}_{AB} = 10^{-2} L / 10^{-5} = 1000L$ )、液相内拡散の場合で 1 万倍程度( $Sh = k_L L / \mathcal{D}_L = 10^{-5} L / 10^{-9} = 10000L$ )である。

## 2.2.3 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。

$$\frac{\text{運動量の輸送能力}}{\text{物質の輸送能力}} = \frac{\nu}{\mathcal{D}} = \frac{\mu/\rho}{\mathcal{D}} = \frac{\mu}{\rho\mathcal{D}} \equiv Sc \quad \cdots(2.2.3.1)$$



$$\frac{\text{濃度境界層厚み}}{\text{速度境界層厚み}} = \frac{\delta_C}{\delta_M} \propto \frac{(U_\infty x / \mathcal{D})^l}{(U_\infty x / \nu)^m} \propto \left(\frac{\nu}{\mathcal{D}}\right)^{-n} \equiv Sc^{-n} \quad \dots(2.2.3.2)$$

運動量の輸送能力に相当する動粘度  $\nu$  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( $ma = m(V/t) = mV/(L/V) = mV^2/L \propto (\rho L^3)V^2/L = \rho L^2 V^2$ )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( $\rho L^2 V^2$ )の比で定義され、渦流の形状や寸法(発達程度)を表す。
- ペクレ数  $Pe (=LV/\mathcal{D})$  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  $We (= \rho L^2 V^2 / \sigma)$  は、界面張力( $\sigma L$ )に対する慣性力( $\rho L^2 V^2$ )の比で定義され、気泡や液滴の形状や寸法(分裂程度)を表す。
- ボンド数  $Bo (= \rho g L^2 / \sigma)$  は、界面張力( $\sigma L$ )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  $Ga (= g L^3 / \nu^2)$  は、粘性力に対する重力の比で定義される。

## 3. 気液間物質移動

### 3. 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。

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  $N_A$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ] は、次式で表される。

$$\text{ガス相(G)} : N_{AG} = k_G(p_A - p_{Ai}) = k_G P_T (y_A - y_{Ai}) = k_y (y_A - y_{Ai}) \quad \dots(3.1.1)$$

$$\text{液相(L)} : N_{AL} = k_L(C_{Ai} - C_A) = k_L C_T (x_{Ai} - x_A) = k_x (x_{Ai} - x_A) \quad \dots(3.1.2)$$

ただし、 $C_A$  は溶質濃度 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]、 $C_T$  は全モル濃度 [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]、 $P_T$  は全圧 [ $\text{Pa}$ ]、 $p_A$  は溶質の分圧 [ $\text{Pa}$ ]、 $k_G$ 、 $k_L$ 、 $k_x$ 、 $k_y$  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。

$$N_A = N_{AG} = N_{AL} \quad \cdots(3.1.3)$$

$N_{AG}$  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。

$$\text{ガス相(G)} : p_A = H C_A^* \quad \cdots(3.1.4) \quad \text{または} \quad y_A = m x_A^* \quad \cdots(3.1.5)$$

$$\text{界面(i)} : p_{Ai} = H C_{Ai} \quad \cdots(3.1.6) \quad \text{または} \quad y_{Ai} = m x_{Ai} \quad \cdots(3.1.7)$$

$$\text{液相(L)} : C_A = (1/H) p_A^* \quad \cdots(3.1.8) \quad \text{または} \quad x_A = (1/m) y_A^* \quad \cdots(3.1.9)$$

ただし、 $H$  [Pa/(mol/m<sup>3</sup>)] と  $m$  [-] は Henry 定数 ( $H = (P_T/C_T)m$ )。

### 3. 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。

$$\frac{N_A}{k_G} = p_A - p_{Ai} \quad [N_A = k_G(p_A - p_{Ai})] \quad \cdots(3.2.1)$$

$$\frac{H N_A}{k_L} = H(C_{Ai} - C_A) \quad [N_A = k_L(C_{Ai} - C_A)] \quad \cdots(3.2.2)$$

$$\frac{N_A}{k_G} + \frac{H N_A}{k_L} = (p_A - p_{Ai}) + H(C_{Ai} - C_A) \quad \cdots(3.2.3)$$

$$\left( \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \right) N_A = (p_A - p_{Ai}) + H(C_{Ai} - C_A) \quad \cdots(3.2.4)$$

$$N_A = \frac{(p_A - p_{Ai}) + H(C_{Ai} - C_A)}{1/k_G + H/k_L} \quad \cdots(3.2.5)$$

$$N_A = \frac{(p_A - H C_{Ai}) + H[C_{Ai} - (1/H) p_A^*]}{1/k_G + H/k_L} \quad [p_{Ai} = H C_{Ai}, C_A = (1/H) p_A^*] \quad \cdots(3.2.6)$$

$$N_A = \frac{1}{1/k_G + H/k_L} (p_A - p_A^*) \quad \cdots(3.2.7)$$

$$\boxed{N_A = K_G (p_A - p_A^*)} \quad \left[ \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_G} + \frac{H}{k_L} \right] \quad \cdots(3.2.8)$$

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

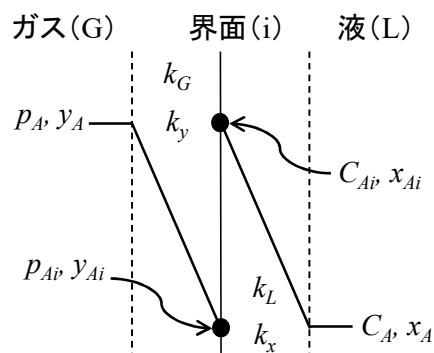
容量係数を用いる場合は、両辺に気液接触界面積  $a$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] を乗じる。

$$N_V = K_G a (p_A - p_A^*) \quad \left[ \frac{1}{K_G a} = \frac{1}{k_G a} + \frac{H}{k_L a} \right] \quad \cdots(3.2.9)$$

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

モル分率基準の場合は、次式のように導かれる。

$$\frac{N_A}{k_y} = y_A - y_{Ai} \quad [N_A = k_y(y_A - y_{Ai})] \quad \cdots(3.2.10)$$



$$\frac{mN_A}{k_x} = m(x_{Ai} - x_A) \quad [N_A = k_x(x_{Ai} - x_A)] \quad \cdots(3.2.11)$$

$$\frac{N_A}{k_y} + \frac{mN_A}{k_x} = (y_A - y_{Ai}) + m(x_{Ai} - x_A) \quad \cdots(3.2.12)$$

$$\left( \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \right) N_A = (y_A - y_{Ai}) + m(x_{Ai} - x_A) \quad \cdots(3.2.13)$$

$$N_A = \frac{(y_A - y_{Ai}) + m(x_{Ai} - x_A)}{1/k_y + m/k_x} \quad \cdots(3.2.14)$$

$$N_A = \frac{(y_A - mx_{Ai}) + m[x_{Ai} - (1/m)y_A^*]}{1/k_y + m/k_x} \quad [y_{Ai} = mx_{Ai}, x_A = (1/m)y_A^*] \quad \cdots(3.2.15)$$

$$N_A = \frac{1}{1/k_y + m/k_x} (y_A - y_A^*) \quad \cdots(3.2.16)$$

$$\boxed{N_A = K_y (y_A - y_A^*)} \quad \left[ \frac{1}{K_y} = \frac{1}{k_y} + \frac{m}{k_x} \right] \quad \cdots(3.2.17)$$

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<sup>2</sup>·s)]。

容量係数を用いる場合は、両辺に気液接触界面積  $a$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]を乗じる。

$$N_V = K_y a (y_A - y_A^*) \quad \left[ \frac{1}{K_y a} = \frac{1}{k_y a} + \frac{m}{k_x a} \right] \quad \cdots(3.2.18)$$

ただし、 $K_y a$ はモル分率基準のガス側総括容量係数[mol/(m<sup>3</sup>·s)]、 $k_x a$ はモル分率基準の液側境膜容量係数[mol/(m<sup>3</sup>·s)]、 $k_y a$ はモル分率基準のガス側境膜容量係数[mol/(m<sup>3</sup>·s)]、 $N_V$ は体積物質移動速度[mol/(m<sup>3</sup>·s)]。

### 3. 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。

$$\frac{N_A}{k_L} = C_{Ai} - C_A \quad [N_A = k_L(C_{Ai} - C_A)] \quad \cdots(3.3.1)$$

$$\frac{N_A}{Hk_G} = \frac{p_A - p_{Ai}}{H} \quad [N_A = k_G(p_A - p_{Ai})] \quad \cdots(3.3.2)$$

$$\frac{N_A}{k_L} + \frac{N_A}{Hk_G} = (C_{Ai} - C_A) + \left( \frac{p_A - p_{Ai}}{H} \right) \quad \cdots(3.3.3)$$

$$N_A = \frac{(C_{Ai} - C_A) + (p_A - p_{Ai})/H}{1/k_L + 1/Hk_G} \quad \cdots(3.3.4)$$

$$N_A = \frac{(C_{Ai} - C_A) + (HC_A^* - HC_{Ai})/H}{1/k_L + 1/Hk_G} \quad [p_A = HC_A^*, p_{Ai} = HC_{Ai}] \quad \cdots(3.3.5)$$

$$N_A = \frac{1}{1/k_L + 1/Hk_G} (C_A^* - C_A) \quad \cdots(3.3.6)$$

$$\boxed{N_A = K_L (C_A^* - C_A)} \quad \left[ \frac{1}{K_L} = \frac{1}{k_L} + \frac{1}{Hk_G} \right] \quad \cdots(3.3.7)$$

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、両辺に気液接触界面積  $a$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] を乗じる。

$$N_V = K_L a (C_A^* - C_A) \quad \left[ \frac{1}{K_L a} = \frac{1}{k_L a} + \frac{1}{Hk_G a} \right] \quad \cdots(3.3.8)$$

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/(m<sup>3</sup>·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/(m<sup>3</sup>·s)]。

モル分率基準の場合は、次式のように導かれる。

$$\frac{N_A}{k_x} = x_{Ai} - x_A \quad [N_A = k_x(x_{Ai} - x_A)] \quad \cdots(3.3.9)$$

$$\frac{N_A}{mk_y} = \frac{y_A - y_{Ai}}{m} \quad [N_A = k_y(y_A - y_{Ai})] \quad \cdots(3.3.10)$$

$$\frac{N_A}{k_x} + \frac{N_A}{mk_y} = (x_{Ai} - x_A) + \frac{y_A - y_{Ai}}{m} \quad \cdots(3.3.11)$$

$$\left( \frac{1}{k_x} + \frac{1}{mk_y} \right) N_A = (x_{Ai} - x_A) + \frac{y_A - y_{Ai}}{m} \quad \cdots(3.3.12)$$

$$N_A = \frac{(x_{Ai} - x_A) + (y_A - y_{Ai})/m}{1/k_x + 1/mk_y} \quad \cdots(3.3.13)$$

$$N_A = \frac{(x_{Ai} - x_A) + (mx_A^* - mx_{Ai})/m}{1/k_x + 1/mk_y} \quad \cdots(3.3.14)$$

$$N_A = \frac{1}{1/k_x + 1/mk_y} (x_A^* - x_A) \quad \cdots(3.3.15)$$

$$\boxed{N_A = K_x (x_A^* - x_A)} \quad \left[ \frac{1}{K_x} = \frac{1}{k_x} + \frac{1}{mk_y} \right] \quad \cdots(3.3.16)$$

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<sup>2</sup>·s)]。

容量係数を用いる場合は、両辺に気液接触界面積  $a$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] を乗じる。

$$N_V = K_x a (x_A^* - x_A) \quad \left[ \frac{1}{K_x a} = \frac{1}{k_x a} + \frac{1}{mk_y a} \right] \quad \cdots(3.3.17)$$

ただし、 $K_x a$  はモル分率基準の液側総括容量係数[mol/(m<sup>3</sup>·s)]、 $k_x a$  はモル分率基準の液側境膜容量係数[mol/(m<sup>3</sup>·s)]、 $k_y a$  はモル分率基準のガス側境膜容量係数[mol/(m<sup>3</sup>·s)]、 $N_V$  は体積物質移動速度[mol/(m<sup>3</sup>·s)]。

### 3. 4 気泡攪拌槽の物質移動特性

ガス分散器と攪拌によりガスを液中に分散させて吸収や反応を行わせる。ガスの種類が空気の場合を通気攪拌といい、酸化反応や微生物反応に用いられる。吸収性能は高いが圧力損失が大きい。気相抵抗は液相抵抗と比較して十分に小さいため、総括抵抗は液相抵抗に近似される。

①ガス側境膜物質移動容量係数 気相抵抗は液相抵抗と比較して十分に小さく、総括抵抗は液相抵抗に近似されることから、計算の必要はない。

②液側境膜物質移動容量係数 八木・吉田の式を以下に示す。[文献 1]

$$Sh = 0.060 Re^{1.5} Sc^{0.5} Fr^{0.19} We^{0.6} \left( \frac{nd}{U_g} \right)^{0.32} \quad \dots(3.4.1)$$

$$\frac{k_L a d^2}{\mathcal{D}_L} = 0.060 \left( \frac{\rho_L n d^2}{\mu_L} \right)^{1.5} \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \mathcal{D}_L} \right)^{0.5} \left( \frac{n^2 d}{g} \right)^{0.19} \left( \frac{\mu_L U_g}{\sigma} \right)^{0.6} \left( \frac{nd}{U_g} \right)^{0.32} \quad \dots(3.4.2)$$

ただし、 $d$ は攪拌翼径[m]、 $n$ は攪拌回転数[1/s]、 $U_g$ はガス空塔速度[m/s]、 $\sigma$ は界面張力[N/m]。無次元項  $k_L a d^2 / \mathcal{D}_L$  はシャーウッド数  $Sh(=kL/\mathcal{D})$ 、 $nd^2 \rho_L / \mu_L$  はレイノルズ数  $Re(=Lu/\nu)$ 、 $\mu_L / \rho_L \mathcal{D}_L$  は液相シュミット数  $Sc_L(=\nu/\mathcal{D})$ 、 $n^2 d / g$  はフルード数  $Fr(=V^2/gL)$ 、 $\mu_L U_g / \sigma$  はウェーバー数  $We(=\rho LV^2/\sigma)$ 。

非ニュートン流体の場合は、各項の粘度  $\mu$  を見かけの粘度  $\mu^*$  に変更する。

上式のほか、液体積あたり通気攪拌所要動力  $P_g/V$  [W/m<sup>3</sup>] とガス空塔速度  $U_g$  [m/s](=通気量  $Q_g$ /装置断面積  $S$ ) のべき乗の積で報告されているものも多い。Van't Riet の式を以下に示す。[文献 2]

$$(\text{空気-水系}) \quad k_L a = 0.026 \left( \frac{P_g}{V} \right)^{0.4} U_g^{0.5} \quad \dots(3.4.3)$$

$$(\text{空気-電解質溶液系}) \quad k_L a = 0.002 \left( \frac{P_g}{V} \right)^{0.7} U_g^{0.2} \quad \dots(3.4.4)$$

ただし、 $P_g$ は通気時攪拌所要動力[W]、 $U_g$ はガス空塔速度[m/s]、 $V$ は無通気時液体積[m<sup>3</sup>]。

空気-水系では気泡の分散と合一が容易に起こり、空気-電解質溶液系では気泡の合一が起こりにくい。

タービン翼での通気時攪拌所要動力  $P_g$  の推算には、Calderbank の式が簡便である。[文献 3]

$$\frac{P_g}{P} = 1 - 12.6 N_A \quad (N_A < 0.035) \quad \dots(3.4.5)$$

$$\frac{P_g}{P} = 0.62 - 1.85 N_A \quad (N_A > 0.035) \quad \dots(3.4.6)$$

$$P = N_p \rho n^3 d^5 \quad \dots(3.4.7)$$

$$N_A = \frac{Q_g}{nd^3} \quad \dots(3.4.8)$$

ただし、 $d$ は攪拌翼径[m]、 $n$ は攪拌回転数[1/s]、 $N_A$ は通気数[-]、 $N_p$ は動力数[-](タービン翼のとき 6、パドル翼のとき 1.7、プロペラ翼のとき 0.32)、 $P$ は無通気時攪拌所要動力[W]、 $Q_g$ は通気量[m<sup>3</sup>/s]、 $\rho$ は液

密度[kg/m<sup>3</sup>]

単位体積当たりの通気量  $Q_g$  [m<sup>3</sup>/min]/ $V$  [m<sup>3</sup>]を通気速度  $Q_g/V$  [vvm] (gas volume per liquid volume per minute)といい、1分間に液体積の何倍の空気が吹き込まれるかを表す。通気数  $N_A$  は、吐出流量に対する通気量の比を表している。値が大きいほど通気支配(望ましくない)に近づき、小さいほど攪拌支配(望ましい)に近づく。気泡の分散を良好にするには、通気量を抑えるか、あるいは攪拌速度を大きく取ることが推奨される。

③気液接触界面積 気液接触界面積  $a$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]については、Calderbank & Moo-Young の式がある。[文献 4]

$$\text{(空気-水系)} \quad a = 0.55 \left( \frac{P_g}{V} \right)^{0.4} U_g^{0.5} \quad \dots(3.4.9)$$

$$\text{(空気-電解質溶液系)} \quad a = 0.15 \left( \frac{P_g}{V} \right)^{0.7} U_g^{0.3} \quad \dots(3.4.10)$$

④ガスホールドアップ ガスホールドアップ  $\varepsilon_g$  [-](気泡体積分率)については、タービン翼に関する Sensel の式がある。[文献 5]

$$\varepsilon_g = 0.105 N_A Re^{0.1} Fr^{0.5} \quad \dots(3.4.11)$$

$$\varepsilon_g = 0.105 \left( \frac{Q_g}{nd^3} \right) \left( \frac{\rho nd^2}{\mu} \right)^{0.1} \left( \frac{n^2 d}{g} \right)^{0.5} \quad \dots(3.4.12)$$

⑤気泡径 気泡径  $d_B$  [m]については、Calderbank の式がある。[文献 3]

$$d_B = 4.15 \left[ \frac{\sigma^{0.6}}{(P_g/V)^{0.4} \rho^{0.2}} \right] \varepsilon_g^{0.5} \left( \frac{\mu_g}{\mu} \right)^{0.25} + 0.0009 \quad \dots(3.4.13)$$

あるいは、気液接触界面積  $a$  の式から次式のように導くこともできるが、精度は良くない。

$$a \equiv \frac{S}{V} = \frac{S}{V_B/\varepsilon_g} = \frac{S\varepsilon_g}{V_B} = \frac{4\pi(d_B/2)^2 N\varepsilon_g}{(4/3)\pi(d_B/2)^3 N} = \frac{N\pi d_B^2 \varepsilon_g}{N\pi d_B^3/6} = \frac{6\varepsilon_g}{d_B} \quad \dots(3.4.14)$$

$$\boxed{d_B = \frac{6\varepsilon_g}{a}} \quad \dots(3.4.15)$$

⑥物質移動速度 質量基準の物質移動速度  $W_A$  [kg/s]は、次式で表される。

$$W_A = N_V V_M M_A \left[ V_M = \frac{V}{1-\varepsilon_g} \right] \quad \dots(3.4.16)$$

ただし、 $M_A$  は溶質のモル質量[kg/mol]、 $N_V$  はモル基準の体積物質移動速度[mol/(m<sup>3</sup>・s)]、 $V$  は無通気時の液体積[m<sup>3</sup>]、 $V_M$  は通気時の懸濁液体積[m<sup>3</sup>]、 $\varepsilon_g$  はガスホールドアップ[-]。

#### 4. 液相間物質移動

## 4. 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  $N_A$  [ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]は、次式で表される。

$$\text{抽料相(R)} : N_{AR} = k_R(C_R - C_{Ri}) = k_R C_{TR}(x_R - x_{Ri}) = k_{xR}(x_R - x_{Ri}) \quad \cdots(4.1.1)$$

$$\text{抽剤相(E)} : N_{AE} = k_E(C_{Ei} - C_E) = k_E C_{TE}(x_{Ei} - x_E) = k_{xE}(x_{Ei} - x_E) \quad \cdots(4.1.2)$$

ただし、 $C$ は抽質濃度[ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]、 $k$ はモル濃度基準の境膜物質移動係数[ $\text{m}/\text{s}$ ]、 $k_x$ はモル分率基準の境膜物質移動係数[ $\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]、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。

$$N_A = N_{AR} = N_{AE} \quad \cdots(4.1.3)$$

$N_{AR}$  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。

$$\text{抽料相(R)} : C_R = mC_E^* \quad \cdots(4.1.4) \quad \text{または} \quad y_R = mx_E^* \quad \cdots(4.1.5)$$

$$\text{界面(i)} : C_{Ri} = mC_{Ei} \quad \cdots(4.1.6) \quad \text{または} \quad y_{Ri} = mx_{Ei} \quad \cdots(4.1.7)$$

$$\text{抽剤相(E)} : C_E = (1/m)C_R^* \quad \cdots(4.1.8) \quad \text{または} \quad x_E = (1/m)x_R^* \quad \cdots(4.1.9)$$

ただし、 $C^*$ は飽和抽質濃度[ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]、 $m$ は分配係数[ $-$ ]。

## 4. 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。

$$\frac{N_A}{k_R} = C_R - C_{Ri} \quad [N_A = k_R(C_R - C_{Ri})] \quad \cdots(4.2.1)$$

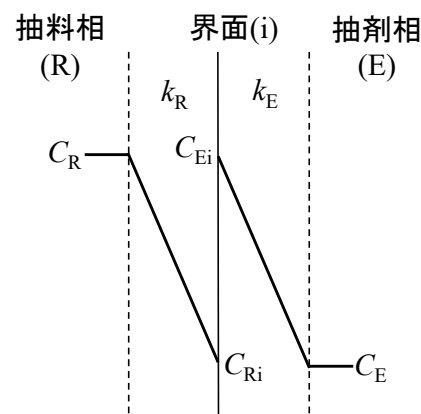
$$\frac{mN_A}{k_E} = m(C_{Ei} - C_E) \quad [N_A = k_E(C_{Ei} - C_E)] \quad \cdots(4.2.2)$$

$$\frac{N_A}{k_R} + \frac{mN_A}{k_E} = (C_R - C_{Ri}) + m(C_{Ei} - C_E) \quad \cdots(4.2.3)$$

$$\left( \frac{1}{k_R} + \frac{m}{k_E} \right) N_A = (C_R - C_{Ri}) + m(C_{Ei} - C_E) \quad \cdots(4.2.4)$$

$$N_A = \frac{(C_R - C_{Ri}) + m(C_{Ei} - C_E)}{1/k_R + m/k_E} \quad \cdots(4.2.5)$$

$$N_A = \frac{(C_R - mC_{Ei}) + m[C_{Ei} - (1/m)C_R^*]}{1/k_R + m/k_E} \quad [C_{Ri} = mC_{Ei}, C_E = (1/m)C_R^*] \quad \cdots(4.2.6)$$



$$N_A = \frac{1}{1/k_R + m/k_E} (C_R - C_R^*) \quad \cdots(4.2.7)$$

$$\boxed{N_A = K_{OR} (C_R - C_R^*)} \quad \left[ \frac{1}{K_{OR}} = \frac{1}{k_R} + \frac{m}{k_E} \right] \quad \cdots(4.2.8)$$

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、両辺に液相接触界面積  $a$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]を乗じる。

$$N_V = K_{OR} a (C_R - C_R^*) \quad \left[ \frac{1}{K_{OR} a} = \frac{1}{k_R a} + \frac{m}{k_E a} \right] \quad \cdots(4.2.9)$$

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<sup>3</sup>·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。)

$$N_A = K_{xR} (x_R - x_R^*) \quad \left[ \frac{1}{K_{xR}} = \frac{1}{k_{xR}} + \frac{m}{k_{xE}} \right] \quad \cdots(4.2.10)$$

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<sup>2</sup>·s)]。

容量係数を用いる場合は、両辺に液相接触界面積  $a$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]を乗じる。

$$N_V = K_{xR} a (x_R - x_R^*) \quad \left[ \frac{1}{K_{xR} a} = \frac{1}{k_{xR} a} + \frac{m}{k_{xE} a} \right] \quad \cdots(4.2.11)$$

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<sup>3</sup>·s)]、 $k_{xE} a$ はモル分率基準の抽料相側境膜容量係数[mol/(m<sup>2</sup>·s)]、 $k_{xR} a$ はモル分率基準の抽出相側境膜容量係数[mol/(m<sup>2</sup>·s)]、 $N_V$ は体積物質移動速度[mol/(m<sup>3</sup>·s)]。

### 4. 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。

$$\frac{N_A}{mk_R} = \frac{C_R - C_{Ri}}{m} \quad [N_A = k_R (C_R - C_{Ri})] \quad \cdots(4.3.1)$$

$$\frac{N_A}{k_E} = C_{Ei} - C_E \quad [N_A = k_E (C_{Ei} - C_E)] \quad \cdots(4.3.2)$$

$$\frac{N_A}{mk_R} + \frac{N_A}{k_E} = \frac{C_R - C_{Ri}}{m} + (C_{Ei} - C_E) \quad \cdots(4.3.3)$$

$$\left( \frac{1}{mk_R} + \frac{1}{k_E} \right) N_A = \frac{C_R - C_{Ri}}{m} + (C_{Ei} - C_E) \quad \cdots(4.3.4)$$

$$N_A = \frac{(C_R - C_{Ri})/m + (C_{Ei} - C_E)}{1/(mk_R) + 1/k_E} \quad \cdots(4.3.5)$$

$$N_A = \frac{(mC_E^* - mC_{Ei})/m + (C_{Ei} - C_E)}{1/(mk_R) + 1/k_E} \quad [C_R = mC_E^*, C_{Ri} = mC_{Ei}] \quad \cdots(4.3.6)$$

$$N_A = \frac{1}{1/(mk_R) + 1/k_E} (C_E^* - C_E) \quad \cdots(4.3.7)$$



$$\boxed{N_A = K_{OE}(C_E^* - C_E)} \left[ \frac{1}{K_{OE}} = \frac{1}{mk_R} + \frac{1}{k_E} \right] \quad \cdots(4.3.8)$$

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、両辺に液相接触界面積  $a$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] を乗じる。

$$N_V = K_{OE}a(C_E^* - C_E) \left[ \frac{1}{K_{OE}a} = \frac{1}{mk_Ra} + \frac{1}{k_Ea} \right] \quad \cdots(4.3.9)$$

ただし、 $K_{OE}a$ はモル濃度基準の抽剤相側総括容量係数[1/s]、 $k_Ea$ はモル濃度基準の抽剤相側境膜容量係数[1/s]、 $k_Ra$ 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/(m<sup>3</sup>·s)]。

モル分率基準についても同様の手順で導かれる。

$$N_A = K_{xE}(x_E^* - x_E) \left[ \frac{1}{K_{xE}} = \frac{1}{mk_{xR}} + \frac{1}{k_{xE}} \right] \quad \cdots(4.3.10)$$

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/(m<sup>2</sup>·s)]。

容量係数を用いる場合は、両辺に液相接触界面積  $a$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] を乗じる。

$$N_V = K_{xE}a(x_E^* - x_E) \left[ \frac{1}{K_{xE}a} = \frac{1}{mk_{xR}a} + \frac{1}{k_{xE}a} \right] \quad \cdots(4.3.11)$$

ただし、 $K_{xE}a$ はモル分率基準の抽剤相側総括容量係数[mol/(m<sup>3</sup>·s)]、 $k_{xE}a$ はモル分率基準の抽剤相側境膜容量係数[mol/(m<sup>3</sup>·s)]、 $k_{xR}a$ はモル分率基準の抽剤相側境膜容量係数[mol/(m<sup>3</sup>·s)]、 $N_V$ は体積物質移動速度[mol/(m<sup>3</sup>·s)]。

#### 4. 4 抽出攪拌槽の物質移動特性

①分散相側境膜物質移動係数 分散相側境膜物質移動係数  $k_D$  [m/s]は、連続相側の滴レイノルズ数  $Re_C$  に依存する。

$Re_C < 40$  の場合、滴内循環流は存在しない(剛体球)。簡便的に Treybal の式を用いる。[文献 6]

$$Sh_D = 6.6 \left[ Sh_D \equiv \frac{k_D d_p}{\mathcal{D}_D} \right] \quad \cdots(4.4.12)$$

$40 < Re_C < 250$  の場合、滴内循環流が存在する。簡便的に Calderbank & Korchinski の式を用いる。[文献 7]

$$Sh_D = 17.9 \left[ Sh_D \equiv \frac{k_D d_p}{\mathcal{D}_D} \right] \quad \cdots(4.4.13)$$

$250 < Re_C < 460$  の場合、滴内循環流によって界面が更新される。Handlos & Baron の式を用いる。[文献 8]

$$Sh_D = \frac{0.00375}{1 + (\mu_D/\mu_C)} Pe_D \left[ Sh_D \equiv \frac{k_D d_p}{\mathcal{D}_D}, Pe_D \equiv \frac{d_p u_t}{\mathcal{D}_D} \right] \quad \cdots(4.4.14)$$

$500 < Re_C$  の場合、滴内は振動状態にある。Skelland & Wellek の式を用いる。[文献 9]

$$Sh_D = 0.264 \left( \frac{Pe_D}{\tau} \right)^{0.14} Re_C^{0.68} \left( \frac{\rho_C^2 \sigma^3}{g \mu_C^4 \Delta \rho} \right)^{0.10} \left[ Sh_D \equiv \frac{k_D d_p}{\mathcal{D}_D}, Pe_D \equiv \frac{d_p u_t}{\mathcal{D}_D}, Re_C \equiv \frac{d_p u_t \rho_C}{\mu_C} \right] \quad \cdots(4.4.15)$$

ただし、 $d_p$ は液滴径[m]、 $Pe_D$ はペクレ数(= $d_p u_t / \mathcal{D}_D$ )、 $Re_C$ は滴レイノルズ数(= $d_p u_t \rho_C / \mu_C$ )、 $Sh_D$ はシャーウッド数(= $k_D d_p / \mathcal{D}_D$ )、 $u_t$ は液滴の終末速度[m/s]、 $\tau$ は液相間の接触時間[s](回分時間または平均滞留時間に相当)、 $\Delta \rho$ は分散相と連続相の密度差[kg/m<sup>3</sup>]、 $\sigma$ は界面張力[N/m]、添え字 C は連続相、添え字 D は分散相。

②液滴終末速度 液滴の終末速度  $u_t$  は、抵抗係数  $C_D$  に関する Hu & Kintner の式より求める。[文献 10]

$$(d_p < d_{pc}; \text{非振動滴}) \quad C_D We P_C^{0.15} = \frac{4}{3} \left( \frac{Re_C}{P_C^{0.15}} + 0.75 \right)^{1.275} \quad \cdots(4.4.16)$$

$$(d_p > d_{pc}; \text{振動滴}) \quad C_D We P_C^{0.15} = 0.045 \left( \frac{Re_C}{P_C^{0.15}} + 0.75 \right)^{2.37} \quad \cdots(4.4.17)$$

$$\left[ C_D \equiv \frac{4gd_p\Delta\rho}{3u_t^2\rho_C}, We \equiv \frac{d_p u_t^2 \rho_C}{\sigma}, P_C \equiv \frac{\rho_C^2 \sigma^3}{g\mu_C^4 \Delta\rho}, Re_C \equiv \frac{d_p u_t \rho_C}{\mu_C} \right]$$

振動開始臨界液滴径  $d_{pc}$  [m] は、次式より求める。

$$d_{pc} = 7.19 \sqrt{\frac{\sigma}{g\Delta\rho P_C^{0.15}}} \quad \cdots(4.4.18)$$

③液滴径 液滴径  $d_p$  [m] は、液相接触界面積  $a$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] の式より求める。

$$a = \frac{S}{V_M} = \frac{4\pi(d_p/2)^2 N}{(4\pi/3)(d_p/2)^3 N/\phi_D} = \frac{6\phi_D}{d_p} \quad \cdots(4.4.19)$$

$$\boxed{d_p = \frac{6\phi_D}{a}} \quad \cdots(4.4.20)$$

ただし、 $V_M$  は混合液体積[m<sup>3</sup>]。

分散相のホールドアップ  $\phi_D$  [-] は、次式で表される。

$$\phi_D = \frac{V_D}{V_C + V_D} \quad \cdots(4.4.21)$$

ただし、 $V$  は液体積[m<sup>3</sup>] (連続操作の場合は体積流量  $Q$  [m<sup>3</sup>/s] を用いる)、添え字 C は連続相、D は分散相。

④液相接触界面積 液相接触界面積  $a$  [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>] は、以下の推算式で与えられる。[文献 11]

$$(\text{パドル翼}; \phi_D < 0.2) \quad a = \frac{100\phi_D We^{0.6}}{(1 + 3.75\phi_D)d} \quad \cdots(4.4.22)$$

$$(\text{パドル翼}; \phi_D > 0.2) \quad a = \frac{25.4\phi_D^{0.5} We^{0.6}}{d} \quad \cdots(4.4.23)$$

$$(\text{タービン翼}) \quad a = \frac{100\phi_D We^{0.6}}{(1 + 9\phi_D)d} \quad \cdots(4.4.24)$$

$$(\text{プロペラ翼}) \quad a = \frac{212}{d} \left( \frac{\rho_C n d^2}{\mu_C} \right) \left( \frac{\mu_C^2}{\rho_C \sigma d} \right)^{0.56} \left( \frac{\Delta\rho}{\rho_C} \right)^{0.25} \left( \frac{\mu_C}{\mu_D} \right)^{0.27} \left( \frac{d}{D_T} \right)^{1.21} \phi_D^{0.32} \quad \cdots(4.4.25)$$

ただし、 $d$  は攪拌翼径[m]、 $D_T$  は槽径[m]、 $We$  は攪拌ウエーバー数(=  $\rho_C n^2 d^3 / \sigma$ )、 $\Delta\rho$  は分散相と連続相の密度差[kg/m<sup>3</sup>]、 $\phi_D$  は分散相のホールドアップ [-]、 $\sigma$  は界面張力[N/m]。

⑤連続相側境膜物質移動係数 連続相側境膜物質移動係数  $k_C$  [m/s] の推算には、Skelland & Moeti の式を用いる。[文献 12]

$$Sh_C = 1.237 \times 10^{-5} Re^{2/3} Sc^{1/3} Fr^{5/12} Bo^{5/4} \left( \frac{d}{d_p} \right)^2 \left( \frac{d_p}{D_T} \right)^{1/2} \phi_D^{-1/2} \quad \cdots(4.4.26)$$

$$\frac{k_C d_p}{\mathcal{D}_C} = 1.237 \times 10^{-5} \left( \frac{\rho_C n d^2}{\mu_C} \right)^{2/3} \left( \frac{\mu_C}{\rho_C \mathcal{D}_C} \right)^{1/3} \left( \frac{n^2 d}{g} \right)^{5/12} \left( \frac{\rho_D g d_p^2}{\sigma} \right)^{5/4} \left( \frac{d}{d_p} \right)^2 \left( \frac{d_p}{D_T} \right)^{1/2} \phi_D^{-1/2} \quad \dots(4.4.27)$$

⑥物質移動速度 質量基準の物質移動速度  $W_A$  [kg/s]は、次式で表される。

$$W_A = N_V V_M M_A \quad \dots(4.4.28)$$

ただし、 $M_A$ は溶質のモル質量[kg/mol]、 $N_V$ はモル基準の体積物質移動速度[mol/(m<sup>3</sup>・s)]、 $V_M$ は混合液体積[m<sup>3</sup>]。

## 5. 固液間物質移動

### 5. 1 総括物質移動流束

晶析を例に挙げる。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<sup>2</sup>・s)]は、次式で表される。

$$\text{流体相(F)} : R_{mf} = k_d(C - C_i) \quad \dots(5.1.1)$$

$$\text{結晶相(C)} : R_{mc} = k_r(C_i - C^*)^r \quad \dots(5.1.2)$$

ただし、 $C$ は質量基準の溶質濃度[kg/m<sup>3</sup>]、 $C^*$ は溶解度[kg/m<sup>3</sup>]、 $k_d$ は境膜物質移動係数[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。

$$R_m = R_{mf} = R_{mc} \quad \dots(5.1.3)$$

各相の物質移動流束式を変形する。 $r=1$ を仮定する。

$$\frac{R_m}{k_d} = C - C_i \quad \dots(5.1.4)$$

$$\frac{R_m}{k_r} = C_i - C^* \quad \dots(5.1.5)$$

辺々加えると、総括物質移動流束の式が得られる。

$$\boxed{R_m = K_G(C - C^*)} \quad \left[ \frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_r} \right] \quad \dots(5.1.6)$$

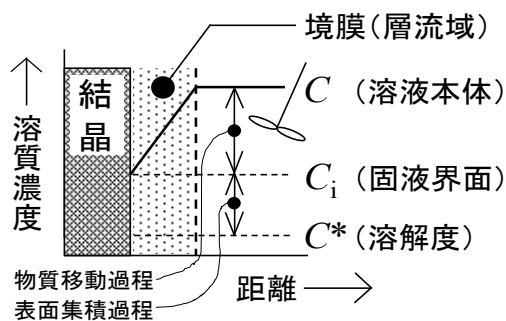
ただし、 $K_G$ は総括物質移動係数[m/s]。拡散律速の場合( $1/k_d \gg 1/k_r$ )は、近似的に  $K_G \approx k_d$  が成り立つ。実験的には、濃度差のべき乗で整理される。

$$\boxed{R_m = K_G(C - C^*)^g} \quad \dots(5.1.7)$$

ただし、 $g$ は定数(=1~2)。

長さ基準物質移動速度(線成長速度) $G$  [m/s]は、質量基準  $R_m$  [kg/(m<sup>2</sup>・s)]の定義式より導かれる。

$$R_m \equiv \frac{1}{A} \frac{dW}{dt} \quad \dots(5.1.8)$$



$$R_m = \frac{1}{N\phi_s L^2} \frac{d(N\phi_v \rho_c L^3)}{dt} \quad \left[ W \equiv N\phi_v \rho_c L^3, A \equiv N\phi_s L^2 \right] \quad \cdots(5.1.9)$$

$$R_m = \frac{3L^2 \phi_v \rho_c}{\phi_s L^2} \frac{dL}{dt} \quad \cdots(5.1.10)$$

$$R_m = \frac{3\phi_v \rho_c}{\phi_s} G \quad \left[ G \equiv \frac{dL}{dt} \right] \quad \cdots(5.1.11)$$

$$\boxed{G = \frac{\phi_s R_m}{3\phi_v \rho_c}} \quad \cdots(5.1.12)$$

ただし、 $A$ は結晶表面積[m<sup>2</sup>]、 $L$ は結晶粒径[m]、 $N$ は結晶個数[#]、 $W$ は結晶重量[kg]、 $t$ は時間[s]、 $\phi_v$ は体積形状係数[-]、 $\phi_s$ は面積形状係数[-]、 $\rho_c$ は結晶密度[kg/m<sup>3</sup>]。

## 5. 2 晶析攪拌槽の物質移動特性

種晶が添加された原料溶液を攪拌しながら冷却していくと、準安定域内で種晶が成長する。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。

境膜物質移動係数  $k_d$  [m/s]の推算には、攪拌槽内における固体粒子の溶解速度係数またはイオン交換速度係数の推算式を用いる。

固液間物質移動の汎用式として、Levins & Glastonbury の式がある。[文献 8]

$$\frac{k_d L}{\mathcal{D}} = 2 + 0.5 \left( \frac{\varepsilon_T^{1/3} L^{4/3}}{\nu} \right)^{0.62} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{1/3} \quad \left[ \varepsilon_T \equiv \frac{P}{\rho_{sl} V} \right] \quad \cdots(5.2.1)$$

結晶粒子の溶解および成長実験に基づく推算式として、石井・藤田の式がある。[文献 9]

$$\frac{k_d L}{\mathcal{D}} = 0.100 \left( \frac{N_p^{1/3} n L^{5/3}}{D_T \nu} \right)^{0.690} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{0.5} \quad \left[ \frac{N_p^{1/3} n L^{5/3}}{D_T \nu} = 1 \sim 100 \right] \quad \cdots(5.2.2)$$

$$\frac{k_d L}{\mathcal{D}} = 0.0264 \left( \frac{N_p^{1/3} n L^{5/3}}{D_T \nu} \right)^{1.00} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{0.5} \quad \left[ \frac{N_p^{1/3} n L^{5/3}}{D_T \nu} = 100 \sim 1500 \right] \quad \cdots(5.2.3)$$

$$\frac{k_d L}{\mathcal{D}} = 0.549 \left( \frac{N_p^{1/3} n L^{5/3}}{D_T \nu} \right)^{0.633} \left( \frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{0.5} \quad \left[ \frac{N_p^{1/3} n L^{5/3}}{D_T \nu} = 1500 \sim 15000 \right] \quad \cdots(5.2.4)$$

ただし、 $d$ は攪拌翼径[m]、 $L$ は固体粒子径[m]、 $\mathcal{D}$ は液相拡散係数[m<sup>2</sup>/s]、 $D_T$ は槽径[m]、 $n$ は攪拌速度[1/s]、 $N_p$ は動力数[-](タービン翼のとき6、パドル翼のとき1.7、プロペラ翼のとき0.32)、 $P$ は攪拌所要動力[W]、 $\varepsilon_T$ は液重量あたり攪拌所要動力[W/kg]、 $\nu$ は動粘度[m<sup>2</sup>/s]( $=\mu/\rho$ )。

溶解と晶析は移動論的に必ずしも真逆の過程ではないため、推算値をそのまま用いると成長速度の実測値から大きく外れる。ここでは、温度依存項を乗じて補正した値を用いる。

$$k_d = k_{d0} \exp\left(-\frac{\Delta E_d}{RT}\right) \quad \cdots(5.2.5)$$

$k_{d0}$  は補正前の境膜物質移動係数[m/s](推算式で得られる  $k_d$  を  $k_{d0}$  と置く)、 $R$  は気体定数[J/(K・mol)]、 $T$  は温度[K]、 $\Delta E_d$  は物質移動過程の活性化エネルギー[J/mol]。(一般に、 $\Delta E_d=10\sim 20$  kJ/mol [文献 10])  
 攪拌所要動力  $P$  [W]は、次式で与えられる。

$$P = N_p \rho_{sl} n^3 d^5 \quad [\rho_{sl} = \varepsilon \rho + (1 - \varepsilon) \rho_s] \quad \cdots(5.2.6)$$

ただし、 $\varepsilon$  は懸濁率[-]、 $\rho$  は液密度[kg/m<sup>3</sup>]、 $\rho_s$  は固体密度[kg/m<sup>3</sup>]、 $\rho_{sl}$  は懸濁液密度[kg/m<sup>3</sup>]。  
 表面集積速度係数  $k_r$  [m/s]の推算式は、一部に限られる。

(硫酸カリウム)  $k_r = 1.24 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{17.2 \times 10^3}{RT}\right) \quad \cdots(5.2.7)$  [文献 9]

(硫酸銅一水和物)  $k_r = 4.87 \times 10^7 \exp\left(-\frac{12.3 \times 10^3}{RT}\right) \quad \cdots(5.2.8)$  [文献 11]

(過塩素酸ナトリウム)  $k_r = 4.6 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{16.9 \times 10^3}{RT}\right) \quad \cdots(5.2.9)$  [文献 12]

ただし、上3式の活性化エネルギー項の単位は[cal/(mol・K)]、気体定数  $R$  は 1.987 cal/(mol・K)。

## 参考文献

- [1] H. Yagi and F. Yoshida; *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **14** (1975) 488-493
- [2] K. Van't Riet; *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **18**, 357-364(1979)
- [3] P.H. Calderbank; *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **36**, 443-463(1958)
- [4] P.H. Calderbank, M.B. Moo-Young; *Chem. Eng. Sci.*, **16**, 39-54(1961)
- [5] M.E. Sensel, K.J. Myers and J.B. Fasano; *AIChE Symposium Series*, No.293, **89**, pp.76-84(1993)
- [6] R.E. Treybal; *Liquid Extraction 2nd Ed.*, McGraw Hill Inc. (1963) pp.413-414
- [7] P.H. Calderbank and I.J.O Korchinski; *Chem. Eng. Sci.*, **6** (1956) 65-78
- [8] A.E. Handlos and T. Baron; *AIChE J.*, **3**, (1957) 127-136
- [9] A.H.P. Skelland and R.M. Wellek; *AIChE J.*, **10**, (1964) 127-136
- [10] S. Hu and R.C. Kintner; *AIChE J.*, **1**, (1955) 42-48
- [11] R.E. Treybal; *Liquid Extraction 2nd Ed.*, McGraw Hill Inc. (1963) pp.413-414
- [12] A.H.P. Skelland and L.T. Moeti; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, (1990) 2258-2267