撹拌槽工学Ⅳ [物質移動編]

6. 気液系の撹拌

撹拌槽でのガス吸収操作に相当する。酸化反応や微生物反応では、スパージャーから空気を供給して 気泡とし、酸素を液中に撹拌溶解させている。これを**通気撹拌**という。

6. 1 ガスの溶解度

溶質成分と不溶性の中性成分からなる混合ガスに圧力をかけて水と接触させると、混合ガス中の溶質成分が水に吸収されて気液間での物質移動が起こる。気液平衡時における溶質ガスの平衡分圧 p [Pa]と溶質成分の最大溶解量、すなわち溶解度 C^* [kmol/m³]との間には、直線関係が成り立つ。この関係をヘンリーの法則といい、水に難溶性かつ反応性に乏しい不活性のガスに対して成り立つ。

$$p = HC^* \qquad \cdots (6.1.1)$$

ただし、Hはヘンリー定数[$Pa \cdot m^3/kmol$]であり、この値が大きいほど溶質は水に溶解しにくい。 上式を次式のように変形すると、溶解度 C^* [$kmol/m^3$]は液相中の溶質モル分率 x [-]に変換される。

$$p = HC_{T}x \qquad \cdots (6.1.2)$$

$$p = Ex \qquad [E \equiv HC_{T}] \qquad \cdots (6.1.3)$$

ただし、 C_T は溶液の全濃度(溶液のモル密度)[kg/m³]、E はヘンリー定数[Pa/モル分率]。 上式を次式のように変形すると、分圧 p [Pa]は気相中の溶質モル分率 y [-]に変換される。

$$\frac{p}{P_{\rm T}} = \frac{Ex}{P_{\rm T}} \qquad \cdots (6.1.4)$$

$$\boxed{y = mx} \qquad \boxed{m = \frac{E}{P_{\rm T}}} \qquad \cdots (6.1.5)$$

ただし、mはヘンリー定数[-]、 P_T は溶質ガスと不活性ガスの全圧[Pa]。

 $^{\sim}$ ンリー定数 C, E, m の間には、次式が成り立つ。

$$E = C_T H = P_T m \quad \cdots (6.1.6)$$

ガスの溶解度は温度の影響を受けることから、ヘンリー定数も温度ごとに変化する。各種ガスに対する 各温度でのヘンリー定数については、化工便覧を参照の事。

6. 2 物理吸収速度

ガス側と液側の両方に境膜を仮定する**二重境膜説**では、気液界面においてガスと液が溶解平衡の状態にあると考える[文献 43]。このとき、ガス側と液側の液体積あたり物理吸収速度 N_{AG} [mol/(m^3 ·s)]と N_{AL} [mol/(m^3 ·s)]は、次式で表される。

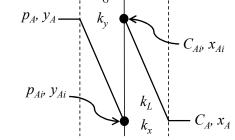
ガス側(G) : $N_{AG}=k_Ga(p_A-p_{Ai})$ …(6.2.1) 液側(L) : $N_{AL}=k_La(C_{Ai}-C_A)$ …(6.2.2)

ただし、 C_A は溶質濃度 $[mol/m^3]$ 、 p_A は溶質の分圧[Pa]、 k_G および k_L はガス側および液側の境膜物質移動 係数、a は気液接触界面積 $[m^2/m^3](=S/V)$ 、添え字 i は気液界面における値。

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。

界 面(i) : $p_{Ai} = HC_{Ai}$ …(6.2.4) 液 側(L) : $C_A = (1/H)p_A *$ …(6.2.5)

ただし、 C_A *は分圧 p_A と平衡状態にある液相中の溶質濃度 $[mol/m^3]$ 、 $p_A*は濃度 C_A$ と平衡状態にある気相中の溶質分圧[Pa]、 Hは Henry 定数。



界面(i)

液(L)

ガス(G)

溶解平衡の場合、溶質の移動速度は、ガス側と液側とで等しいことから、次式が成り立つ。

$$N_{AG} = N_{AL} (\equiv N_A) \quad \cdots (6.2.6)$$

最初の NAG と NAL の式を代入する。

$$N_{\rm A} = k_{\rm G} a(p_{\rm A} - p_{\rm Ai}) = k_{\rm L} a(C_{\rm Ai} - C_{\rm A})$$
 ...(6.2.7)

第2項と第3項を変形する。

$$\frac{N_{\rm A}}{Hk_{\rm G}} = \frac{a(p_{\rm A} - p_{\rm Ai})}{H}$$
 ···(6.2.8)

$$\frac{N_{\rm A}}{k_{\rm I}} = a(C_{\rm Ai} - C_{\rm A}) \quad \cdots (6.2.9)$$

辺々加える。

$$\frac{N_{\rm A}}{Hk_{\rm G}} + \frac{N_{\rm A}}{k_{\rm L}} = \frac{a(p_{\rm A} - p_{\rm Ai})}{H} + a(C_{\rm Ai} - C_{\rm A}) \quad \cdots (6.2.10)$$

$$N_{\rm A} \left(\frac{1}{H k_{\rm G}} + \frac{1}{k_{\rm L}} \right) = \frac{a(p_{\rm A} - p_{\rm Ai})}{H} + a(C_{\rm Ai} - C_{\rm A}) \quad \cdots (6.2.11)$$

$$N_{\rm A} = \frac{(C_{\rm Ai} - C_{\rm A}) + (p_{\rm A} - p_{\rm Ai})/H}{1/(k_{\rm L}a) + 1/(Hk_{\rm G}a)} \cdots (6.2.12)$$

pAと pAi の式を代入すると、液側総括吸収速度式を得る。

$$N_{\rm A} = \frac{(C_{\rm Ai} - C_{\rm A}) + (HC_{\rm A}^* - HC_{\rm Ai})/H}{1/(k_{\rm I} a) + 1/(Hk_{\rm G} a)} \qquad \cdots (6.2.13)$$

$$N_{\rm A} = \frac{C_{\rm A}^* - C_{\rm A}}{1/(k_{\rm L}a) + 1/(Hk_{\rm G}a)} \quad \cdots (6.2.14)$$

$$N_{\rm A} = K_{\rm L} a (C_{\rm A}^* - C_{\rm A})$$
 ··· (6.2.15)

$$\frac{1}{K_{\rm L}a} = \frac{1}{k_{\rm L}a} + \frac{1}{Hk_{\rm G}a} \quad \cdots (6.2.16)$$

ただし、 K_L は液側総括物質移動係数[m/s]、 K_La は液側総括容量係数[1/s]。

6.3 総括容量係数

液側総括容量係数 K_La [1/s]の推算式については、多くの報告例がある。その多くは、単位液体積あたり通気撹拌所要動力 P_g/V [W/m³]とガス空塔速度 U_g [m/s] (=通気量 Q_g ÷装置断面積 S_T)のべき乗の積で報告されている。Van't Riet の式を以下に示す。 [文献 44]

(空気一水系)
$$K_{L}a = 0.026 \left(\frac{P_{g}}{V}\right)^{0.4} U_{g}^{0.5}$$
 …(6.3.2)

(空気-電解質溶液系)
$$K_{L}a = 0.002 \left(\frac{P_{g}}{V}\right)^{0.7} U_{g}^{0.2}$$
 …(6.3.3)

なお、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。[文献 45]

気液接触界面積 a [m²/m³]の推算式については、Calderbank の式がある。 [文献 46]

(空気-水系)
$$a = 0.55 \left(\frac{P_g}{V}\right)^{0.4} U_g^{0.5}$$
 …(6.3.4)

(空気-電解質溶液系)
$$a = 0.15 \left(\frac{P_g}{V}\right)^{0.7} U_g^{0.3}$$
 …(6.3.5)

6. 4 フラッディング通気撹拌速度

通気撹拌槽内におけるガス分散状態は、気泡の上昇力が気泡の分散を支配する状態(**通気支配**、望ましくない状態) と、撹拌が気泡の分散を支配する状態(**撹拌支配**、望ましい状態)がある。分散状態の程度は、**通気数** N_A [-]を用いて表される。

$$N_{\rm A} = \frac{Q_{\rm g}}{nd^3} \quad \cdots (6.4.1)$$

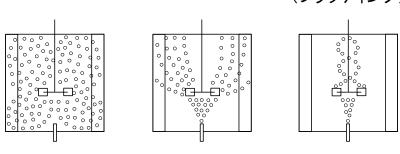
ただし、 Q_g は通気量 $[m^3/s]$ 。なお、単位体積当たりの通気量 Q_g $[m^3/\underline{\min}]/V$ $[m^3]$ を通気速度 Q_g/V [vvm] $(gas \underline{v}olume per liquid \underline{v}olume per \underline{m}$ inute)といい、1 分間に液体積の何倍の空気が吹き込まれるかを表す。 通気数 N_A は、吐出流量に対する通気量の比を表している。 N_A が大きいほど通気支配に近づき、小さいほど撹拌支配に近づく。上式より、気泡の分散を良好にするには、通気量を抑えるか、あるいは撹拌速度を大きく取ることが推奨される。

撹拌支配とするのに最低限必要となる**フラッディング通気撹拌速度** $n_{\rm C}$ [1/s]を与える推算式として、Nienow の式が知られている。 [文献 47, 48]

(Nienow)
$$\frac{Q_g}{n_c d^3} = 30 \left(\frac{D_T}{d}\right)^{3.5} \left(\frac{n_c^2 d}{g}\right) \cdots (6.4.2)$$

ただし、d は翼径[m]、 D_T は槽径[m]、g は重力加速度 $[m/s^2]$ 。 近年の報告例では、6 枚平板タービン翼に関する Sensel の式がある。[文献 49]

(Sensel)
$$\frac{Q_{\rm g}}{n_{\rm C}d^3} = 0.0675(n_{\rm C}d)D_{\rm T}^{-0.4} \quad \left[(n_{\rm C}d)D_{\rm T}^{-0.4} \le 1.6 \right] \quad \cdots (6.4.3)$$
(Sensel)
$$\frac{Q_{\rm g}}{n_{\rm C}d^3} = 0.0675(n_{\rm C}d)D_{\rm T}^{-0.4} \quad \left[(n_{\rm C}d)D_{\rm T}^{-0.4} \le 1.6 \right] \quad \cdots (6.4.4)$$
撹拌支配 (ローディング) 通 (フラン



←撹拌速度大

通気量大→

図 6.4.1 ガスの分散状態[文献 47]

6. 5 完全分散通気撹拌速度

気泡の均一分散を良好な状態とするのに最低限必要な**完全分散通気撹拌速度** n_{CD} [1/s]を与える推算式として Nienow(ニーナウ)の式が知られている。 [文献 47, 48]

(リングスパージャー)
$$\frac{Q_{\rm g}}{n_{\rm CD}d^3} = 0.2 \left(\frac{D_{\rm T}}{d}\right)^{0.5} \left(\frac{n_{\rm CD}^2 d}{g}\right)^{0.5}$$
 …(6.5.1)

より簡便には、次の有次元式がある。[文献 49]

(単一孔スパージャー)
$$n_{CD} = \frac{4Q_g^{0.5}D_T^{0.25}}{d^2}$$
 …(6.5.2)

(リングスパージャー)
$$n_{\rm CD} = \frac{3Q_{\rm g}^{0.5}D_{\rm T}^{0.25}}{d^2}$$
 …(6.5.3)

6.6 撹拌所要動力

通気撹拌操作の場合、撹拌翼背面に微細気泡(キャビティー)が生じることから撹拌作用が低下する。さらには、液が気泡に置換されることで液の見かけの密度が小さくなる。このことから、通気時の撹拌所要動力 P_g [W]は、無通気時における撹拌所要動力 P_0 [W]よりも小さくなる。実用上は、 P_g/P_0 を 0.6 以上に設定する。

通気時の撹拌所要動力 $P_{\rm g}$ の推算式について、平板タービン翼における Calderbank(カルダーバンク)の式が簡便である。 [文献 46]

$$\frac{P_{\rm g}}{P_0} = 1 - 12.6N_{\rm A} \quad (N_{\rm A} < 0.035) \quad \cdots (6.6.1)$$

$$\frac{P_{\rm g}}{P_0} = 0.62 - 1.85N_{\rm A} \quad (N_{\rm A} > 0.035) \quad \cdots (6.6.2)$$

ただし、 N_A は通気数[-]。

永田らは、平板タービン翼において、装置形状や流動状態を考慮した次式を報告している。[文献 50]

$$\log \frac{P_{\rm g}}{P_{\rm 0}} = -192 \left(\frac{d}{D_{\rm T}}\right)^{4.38} \left(\frac{\rho n d^2}{\mu}\right)^{0.115} \left(\frac{n^2 d}{g}\right)^{1.96(d/D)} \left(\frac{Q_{\rm g}}{n d^3}\right) \cdots (6.6.3)$$

右辺第2項が装置形状、第3項および第4項が流動状態(Re, Fr)、第5項が分散状態(NA)を表している。

6. 7 ガスホールドアップ

液相中のガス滞留量割合を**ガスホールドアップ**という。ガス吸収操作では液相とガスの体積比で定義されるが、通気撹拌操作では通気時と無通気時における液自由表面高さ(H_g および H_0 [m])の比で定義される。

$$\varepsilon_{\rm g} = \frac{H_{\rm g} - H_0}{H_{\rm o}} \quad \cdots (6.7.1)$$

ただし、 ε_g はガスホールドアップ[-]、 H_g は通気時の液表面高さ[m]、 H_0 は無通気時の液表面高さ[m]。 ガスホールドアップが大きい程、液相中に滞留する気泡量が多いことから、気泡中の溶質成分をより多 く液相中に吸収させることができ、したがって物質移動速度を増大させることができる。また、気泡径 を小さくすることによって単位体積当たりの気液接触面積が大きくなり、物質移動速度を増大させるこ とができる。

ガスホールドアップ ε_g の推算式について、平板タービン翼における次式が報告されている。 [文献 51]

$$\varepsilon_{\rm g} = 96 \left(\frac{P_{\rm g}}{V}\right)^{1/3} U_{\rm g}^{0.68} \ [\%] \ \cdots (6.7.2)$$

ただし、 U_g はガス空塔速度[m/s]、Vは液体積[m³]

近年の報告例では、6枚平板タービン翼に関するSenselの式がある。[文献49]

$$\varepsilon_{\rm g} = 0.105 \left(\frac{Q_{\rm g}}{nd^3}\right) \left(\frac{n^2d}{g}\right)^{0.5} \left(\frac{nd^2\rho}{\mu}\right)^{0.1} \quad \cdots (6.7.3)$$

6.8 気泡径

表面積基準の平均気泡径 d_B [m]については、Calderbank の式がある。 [文献 46]

$$d_{\rm B} = 4.15 \left[\frac{\sigma^{0.6}}{(P_{\rm g}/V)^{0.4} \rho^{0.2}} \right] \varepsilon_{\rm g}^{0.5} \left(\frac{\mu_{\rm g}}{\mu} \right)^{0.25} + 0.0009 \quad \cdots (6.8.1)$$

ただし、 σ は気液間の界面張力[N·m]、 ρ は液密度[kg/m³]、 μ は液粘度[Pa·s]、 μ 。は気体粘度[Pa·s]。

7. 液液系の撹拌

ミキサーセトラ型装置での液液抽出操作に相当する。

7. 1 液液抽出速度[文献 52-54]

ガス吸収と同様に二重境膜モデルを用いる。抽質(溶質)と希釈剤(溶媒)の混合溶液からなる抽料相(原料相)(R)と、抽剤(抽出剤)からなる抽剤相(E)を定義する。抽料相(R)と抽剤相(E)は、混合工程(分散)後の清澄工程(合一)で形成される抽残相(R)と抽出相(E)に置き換えることもできる。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。なお、分散相(D)が常に抽料相になるとは限らない。連続相(C)が抽料相になることもある。

いま、液液界面において、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、抽料相側と抽剤相側の液体積あたり液液抽出速度 N_{AR} [mol/($m^3 \cdot h$)]と N_{AE} [mol/($m^3 \cdot h$)]は、次式で表される。

抽料相側(R): $N_{AR} = k_R a(C_R - C_{Ri})$ …(7.1.1)

抽剤相側(E): $N_{AE} = k_E a(C_{Ei} - C_E)$ ···(7.1.2)

ただし、C は抽質濃度 $[mol/m^3]$ 、k は境膜物質移動係数[m/h]、a は液液接触界面積 $[m^2/m^3]$ 、添え字E は抽剤相、R は抽料相、i は界面。

ガス吸収における Henry の法則と同様にして、液液平衡の条件下において次式が成り立つ。

抽料相側(R): $C_R=mC_E*$ …(7.1.3) $%C_R=(1/m)C_E*$ で定義している成書もあるので注意。

界面(i) : $C_{Ri}=mC_{Ei}$ ····(7.1.4) 抽剤相側(E) : $C_{E}=(1/m)C_{R}^{*}$ ····(7.1.5)

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

液液平衡の場合、溶質の移動速度は、抽料相側と抽剤相側とで等しい。

$$N_{AR} = N_{AE} (\equiv N_A) \quad \cdots (7.1.6)$$

最初の NAR と NAE の式を代入する。

$$N_{\rm A} = k_{\rm R} a (C_{\rm R} - C_{\rm Ri}) = k_{\rm E} a (C_{\rm Ei} - C_{\rm E})$$
 ··· (7.1.7)

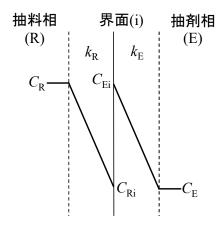
第2項と第3項の式を変形する。

$$\frac{N_{\rm A}}{k_{\rm R}} = a(C_{\rm R} - C_{\rm Ri}) \quad \cdots (7.1.8)$$

$$\frac{mN_{\rm A}}{k_{\rm E}} = ma(C_{\rm Ei} - C_{\rm E}) \quad \cdots (7.1.9)$$

辺々加える。

$$\frac{N_{\rm A}}{k_{\rm R}} + \frac{mN_{\rm A}}{k_{\rm E}} = a(C_{\rm R} - C_{\rm Ri}) + ma(C_{\rm Ei} - C_{\rm E}) \qquad \cdots (7.1.10)$$



$$N_{\rm A} \left(\frac{1}{k_{\rm R}} + \frac{m}{k_{\rm E}} \right) = a(C_{\rm R} - C_{\rm Ri}) + ma(C_{\rm Ei} - C_{\rm E}) \quad \cdots (7.1.11)$$

$$N_{\rm A} = \frac{(C_{\rm R} - C_{\rm Ri}) + m(C_{\rm Ei} - C_{\rm E})}{1/(k_{\rm R}a) + m/(k_{\rm E}a)} \quad \cdots (7.1.12)$$

mの式を用いると、抽料相側抽出速度式を得る。

$$N_{\rm A} = \frac{(C_{\rm R} - mC_{\rm Ei}) + m(C_{\rm Ei} - C_{\rm E})}{1/(k_{\rm R}a) + m/(k_{\rm E}a)} \quad \cdots (7.1.13)$$

$$N_{\rm A} = \frac{C_{\rm R} - mC_{\rm E}}{1/(k_{\rm R}a) + m/(k_{\rm E}a)} \quad \cdots (7.1.14)$$

$$N_{\rm A} = \frac{C_{\rm R} - C_{\rm R} *}{1/(k_{\rm R}a) + m/(k_{\rm E}a)} \quad \cdots (7.1.15)$$

$$N_{\rm A} = K_{\rm OR} a (C_{\rm R} - C_{\rm R}^*)$$
 ··· (7.1.16)

$$N_{A} = K_{OR} a (C_{R} - C_{R}^{*}) \qquad \cdots (7.1.16)$$

$$\frac{1}{K_{OR} a} = \frac{1}{k_{R} a} + \frac{m}{k_{E} a} \qquad \cdots (7.1.17)$$

ただし、KoR は抽料相側総括物質移動係数[m/h]。

抽剤相側抽出速度式を導く。はじめの NA の式を変形する。

$$\frac{N_{\rm A}}{mk_{\rm p}} = \frac{a(C_{\rm R} - C_{\rm Ri})}{m}$$
 ···(7.1.18)

$$\frac{N_{\rm A}}{k_{\rm E}} = a(C_{\rm Ei} - C_{\rm E}) \quad \cdots (7.1.18)$$

辺々加える。

$$\frac{N_{\rm A}}{mk_{\rm R}} + \frac{N_{\rm A}}{k_{\rm E}} = \frac{a(C_{\rm R} - C_{\rm Ri})}{m} + a(C_{\rm Ei} - C_{\rm E}) \quad \cdots (7.1.19)$$

$$N_{\rm A} \left(\frac{1}{mk_{\rm B}} + \frac{1}{k_{\rm E}} \right) = \frac{a(C_{\rm R} - C_{\rm Ri})}{m} + a(C_{\rm Ei} - C_{\rm E}) \quad \cdots (7.1.20)$$

$$N_{\rm A} = \frac{(C_{\rm R} - C_{\rm Ri})/m + (C_{\rm Ei} - C_{\rm E})}{1/(mk_{\rm R}a) + 1/(k_{\rm E}a)} \quad \cdots (7.1.21)$$

m の式を用いる。

$$N_{\rm A} = \frac{(mC_{\rm E} * - mC_{\rm Ei})/m + (C_{\rm Ei} - C_{\rm E})}{1/(mk_{\rm R}a) + 1/(k_{\rm E}a)} \quad \cdots (7.1.22)$$

$$N_{\rm A} = \frac{C_{\rm E} * - C_{\rm E}}{1/(mk_{\rm R}a) + 1/(k_{\rm E}a)}$$
 ··· (7.1.23)

$$\frac{N_{A} = K_{OE}a(C_{E} * - C_{E})}{\frac{1}{K_{OE}a} = \frac{1}{mk_{R}a} + \frac{1}{k_{E}a}} \cdots (7.1.24)$$

ただし、 K_{OE} は抽剤相側総括物質移動係数[m/h]、 $K_{OE}a$ は抽剤相側容量係数[1/h]。

分散相(D)と連続相(C)の容量係数 $K_{\mathrm{OD}}a$, $K_{\mathrm{OC}}a$ を求める場合は、抽料相と抽剤相を表す添え字 R と E を対

応する添え字DまたはCに置き換える。(たとえば、抽料相が連続相のときは、RをCに置き換える。)

7. 2 境膜物質移動係数

分散相側境膜物質移動係数 k_D [m/h]の推算には、次式を用いる。

(滴内流動の影響を無視する場合)
$$k_{\rm D} = \frac{d_{\rm p}}{6t} \ln \left[1 / \left\{ 1 - \sqrt{1 - \exp(-4\pi^2 \mathcal{D}_{\rm D} t / d_{\rm p}^2)} \right\} \right]$$
 …(7.2.1)

(滴内流動の影響を考慮する場合)
$$k_{\mathrm{D}} = \frac{d_{\mathrm{p}}}{6t} \ln \left[1 / \left\{ 1 - \sqrt{1 - \exp(-4\pi^2 \mathcal{D}_{\mathrm{c}} t / d_{\mathrm{p}}^2)} \right\} \right] \quad \cdots (7.2.2)$$

有効拡散係数 \mathfrak{D}_{D} の 2.25 倍にとる。 [文献 55]

t は液液間での接触時間[h]であり、回分操作の場合は回分時間、連続操作の場合は次式で表される平均滞留時間 τ [h]を用いる。

$$\tau = \frac{V}{Q_{\rm C} + Q_{\rm D}} \quad \cdots (7.2.3)$$

ただし、Vは液体積[\mathbf{m}^3]。

連続相側境膜物質移動係数 kc [m/h]の推算には、次式を用いる。

(Calderbank の式)
$$\frac{k_{\rm C}d_{\rm p}}{\mathcal{D}_{\rm C}} = 0.13 \left(\frac{Pd_{\rm p}^{\ 4}\rho_{\rm C}^{\ 2}}{V\mu_{\rm C}^{\ 3}}\right)^{1/4} \left(\frac{\mu_{\rm C}}{\rho_{\rm C}\mathcal{D}_{\rm C}}\right)^{1/3}$$
 ···(7.2.4) [文献 46, 56]

(Barker & Treybal の式)
$$\frac{k_{\rm C}D}{\mathcal{D}_{\rm C}} = 0.052 \left(\frac{\rho_{\rm C} n d^2}{\mu_{\rm C}}\right)^{0.833} \left(\frac{\mu_{\rm C}}{\rho_{\rm C} \mathcal{D}_{\rm C}}\right)^{0.5} \cdots (7.2.5)$$
 [文献 57]

液相拡散係数 & [cm²/s]の推算については、Wilke & Chang (ウイルケーチャン)の式がある。[文献 58]

$$\mathcal{D}_{L} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\gamma M)^{1/2} T}{\mu V_{m}^{0.6}}$$
 …(7.2.6) (計算結果の単位は、[cm²/s]で与えられる。)

ただし、M は溶媒のモル質量[g/mol]、T は絶対温度[K]、 γ は溶媒の会合度(水溶媒 2.6、メタノール 1.9、エタノール 1.5、ベンゼンその他非会合性溶媒 1.0)、 μ は溶媒粘度[cP]、 V_m は大気圧下の沸点における溶質の分子容[cm³/mol]。分子容 V_m の算出には、下表の原子容を用いる。(原子容の和が分子容になる。)

表 7.2.1 分子容算出のための原子容<mark>[文献 59,60]</mark>

元素等	原子容[cm³/mol]
С	14.8
H(化合物)	3.7
H(H ₂ 分子)	7.15
O(二重結合)	7.4
O(アルデヒド、ケトン)	7.4
O(メチルエステル)	9.1
O(エチルエステル)	9.9
O(高級エステル、エーテル)	11.0
O(アルコール、カルボン酸)	12.0
N	15.6

N(第一級アミン-NH ₂)	10.5
N(第二級アミン-NH)	12.0
N(第三級アミン-N-)	14.8
空気	29.9

7.3 混合溶液の物性

平均密度 $\rho_{\rm M}$ [kg/m³]は、次式で与えられる。

$$\rho_{\rm M} = \rho_{\rm C} \phi_{\rm C} + \rho_{\rm D} \phi_{\rm D} \quad [\phi_{\rm C} + \phi_{\rm D} = 1] \quad \cdots (7.3.1)$$

ただし、 ϕ はホールドアップ(体積分率)[-]、添字 C は連続相、D は分散相。

平均粘度 μ_M [kg/(m·h)]は、邪魔板の有無で場合分けされる。邪魔板有りの場合は、次式で与えられる。

$$\mu_{\rm M} = \frac{\mu_{\rm C}}{\phi_{\rm C}} \left(1 + \frac{1.5 \mu_{\rm D} \phi_{\rm D}}{\mu_{\rm C} + \mu_{\rm D}} \right) \quad \text{[baffled]} \qquad \cdots (7.3.2)$$

邪魔板無しの場合は、次式で与えられる。

$$\phi_{\rm C} > 0.4$$
 $\mathcal{O} \succeq \stackrel{\stackrel{>}{>}}{=} \mu_{\rm M} = \frac{\mu_{\rm C}}{\phi_{\rm C}} \left(1 + \frac{6\mu_{\rm D}\phi_{\rm D}}{\mu_{\rm C} + \mu_{\rm D}} \right) \text{ [unbaffled]} \cdots (7.3.3)$

$$\phi_{\rm C} < 0.4$$
 $\mathcal{O} \succeq \stackrel{>}{>} \mu_{\rm M} = \frac{\mu_{\rm D}}{\phi_{\rm D}} \left(1 - \frac{1.5 \mu_{\rm C} \phi_{\rm C}}{\mu_{\rm C} + \mu_{\rm D}} \right) \text{ [unbaffled]} \cdots (7.3.4)$

7. 4 分散相のホールドアップ

混合溶液の全体積(連続相と分散相の和)に対する分散相の体積分率を表す。液滴が均一に分散されているものと仮定すると、分散相のホールドアップ **か** [-]は、次式で表される。

$$\phi_{\rm D} = \frac{Q_{\rm D}}{Q_{\rm C} + Q_{\rm D}} \quad \cdots (7.4.1)$$

次式が成り立てば液滴の分散状態は均一であり、上の仮定は正しい。

$$\frac{P}{g(Q_{\rm C} + Q_{\rm D})} > 1000 \,\mathrm{kg/m^2} \quad \cdots (7.4.2)$$

ただし、g は重力加速度 $[m/h^2]$ 、P は撹拌所要動力[W]。

7.5 搅拌所要動力

撹拌所要動力P[W]は、次式で与えられる。

$$P = N_{\rm p} \rho_{\rm M} n^3 d^5 \quad \cdots (7.5.1)$$

ただし、dは撹拌翼径[m]、nは撹拌速度[1/s]、 N_p は動力数[-]。

動力数 $N_{\rm p}$ は、撹拌レイノルズ数Reを求めて、動力特性曲線より読み取る。

$$Re = \frac{\rho_{\rm M} n d^2}{\mu_{\rm M}} \quad \cdots (7.5.2)$$

7. 6 相分散限界撹拌速度

液滴を均一に分散させるのに最低限必要な撹拌速度に相当する。

邪魔板有りの場合は、6枚平板タービン翼に関する Skelland & Ramsay の式がある。[文献 61]

$$\frac{n_{\rm C}^2 \rho_{\rm M} d}{g \Delta \rho} = C^2 \left(\frac{D}{d}\right)^{2\alpha} \phi_{\rm D}^{0.106} \left[\frac{\mu_{\rm M}^2 \sigma}{d^5 \rho_{\rm M} g^2 (\Delta \rho)^2}\right]^{0.084}$$
(baffled) [SI 単位系] ···(7.6.1)

邪魔板無しの場合は、4枚平板タービン翼に関する永田の式がある。[文献 62]

$$n_{\rm C} = 6.0 D^{-2/3} \left(\frac{\mu_{\rm C}}{\rho_{\rm C}}\right)^{1/9} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_{\rm C}}\right)^{0.26}$$
 (unbaffled) [\$I 単位系] ···(7.6.2)

•	ax 1. 0. 1 Skella	nu & Kamsay 1	人U) 企数 L 文丽 (<mark>ر ۱</mark> ر	
撹拌翼	羽根枚数	液深/槽径	翼取付位置	С	α
	3	1	(1/4)H	4.38	0.67
プロペラ	3	1	(1/2)H	4.33	0.79
	3	1	(3/4)H	2.76	0.95
	6	1	(1/4)H	1.95	1.44
傾斜タービン	6	1	(1/2)H	0.84	1.97
	6	1	(3/4)H	1.96	1.17
	6	1	(1/4)H	0.91	2.02
平板タービン	6	1	(1/2)H	0.95	1.38
干板グービン	6	1/2	(1/2)H	0.70	1.24
	6	3/2	(1/2)H	1.10	1.70
円盤タービン	6	1	(1/2)H	0.53	1.70

表 7.6.1 Skelland & Ramsay 式の定数[文献 61]

7. 7 液液接触界面積

液体積当たりの接触界面積 $a \left[m^2/m^3 \right]$ は、以下の推算式で与えられる。 [文献 55]

(4 枚平板パドル翼;
$$\phi_D$$
=0~0.2) $a = \frac{100\phi_D W e^{0.6}}{(1+3.75\phi_D)d}$ …(7.7.1)

(4 枚平板パドル翼;
$$\phi_D$$
=0.2~0.4) $a = \frac{25.4\phi_D^{0.5}We^{0.6}}{d}$ …(7.7.2)

(6 枚平板タービン翼)
$$a = \frac{100\phi_{\rm D}We^{0.6}}{(1+9\phi_{\rm D})d} \cdots (7.7.3)$$

(3 枚プロペラ翼)
$$a = \frac{212}{d} Re \left(\frac{\mu_{\rm C}^2}{\rho_{\rm C} \sigma d}\right)^{0.56} \left(\frac{\Delta \rho}{\rho_{\rm C}}\right)^{0.25} \left(\frac{\mu_{\rm C}}{\mu_{\rm D}}\right)^{0.27} \left(\frac{d}{D_{\rm T}}\right)^{1.21} \phi_{\rm D}^{0.32} \quad \cdots (7.7.4)$$

(各種の撹拌翼)
$$a = \frac{C_{\rm i} W e^{0.5} R e^{0.1} \phi_{\rm D}^{0.84}}{d} (C_{\rm i}=13.65\sim25.9) \cdots (7.7.5)$$

ウェーバー数 We は、気泡や液滴の形状や挙動に関わる無次元数であり、慣性力と界面張力の比で定義

される。

$$We = \frac{(\rho_{\rm C} d^3)(n^2 d)}{\sigma d} = \frac{\rho_{\rm C} n^2 d^3}{\sigma} \quad \cdots (7.7.6)$$

ただし、 σ は界面張力[N/m]。

7.8 平均液滴径

表面積基準の平均液滴径 d_n[m]は、液滴を球と仮定すると、次式で与えられる。

$$a = \frac{N(4\pi)(d_{\rm p}/2)^2 \phi_{\rm D}}{N(4\pi/3)(d_{\rm p}/2)^3} = \frac{6\phi_{\rm D}}{d_{\rm p}} \quad \cdots (7.8.1)$$

$$d_{\rm p} = \frac{6\phi_{\rm D}}{q} \quad \cdots (7.8.2)$$

ただし、N は液滴数[-]。

接触界面積 $a \left[m^2/m^3 \right]$ が不明の場合は、次式より求める。 [文献 63]

$$\frac{d_p}{d} = 0.39 We^{-0.6}$$
 $t = 0.39 We^{-0.6}$ $t = 0.39 We^{-0.6}$ $t = 0.39 We^{-0.6}$

7.9 段効率

7.9.1 基本的な考え方

分離塔や撹拌槽など<u>段接触型の拡散分離装置における平衡到達度</u>を表す。棚段塔の場合、棚板一枚が分離段一段となる。撹拌槽の場合、槽一基が分離段一段となる。平衡到達度を装置全体で取る場合を**総括段効率**(分離塔の場合は、**塔効率**)、分離段一段で取る場合をたんに**段効率**あるいは Murphree (マーフリー) 段効率、分離段上の1点(無限小区間幅)で取る場合を点効率という。

理論段数を決定する際、すべての分離段が平衡状態にあるものと仮定する。しかし、流体間の接触時間が往々にして短く、平衡に達する前にその段を去り次の段へ移動してしまうため、設計上、理論段数以上の段数を見積もる必要がある。たとえば、総括段効率が 0.5 であれば、一段あたりの平衡到達度は50%ということになり、100%相当の仕様とするには、理論段数の2倍の段数を見積もる必要がある(実際段数)。したがって、段効率が高いほど、より少ない段数で平衡状態相当の仕様を実現できるから、そのような装置ほど分離性能が高いと言える。なお、実際には、有限時間内での操作であること、棚段塔の場合は飛沫同伴(段上の液の飛沫が蒸気によって上の段に運ばれる現象)が避けられないことから、平衡到達度 100%は実現不可能である。

一般に、棚段塔よりも撹拌槽の方が段効率は高い。たしかに、棚板によって完全に仕切られている訳ではなく、逆混合が起こりやすい空間で段を矢継ぎ早に移動する分離塔よりも、物理的に閉じられた空間でしっかりと混ぜる撹拌槽の方が、一段あたりの平衡到達度は高そうである。だからと言って、棚段

塔の代わりに必要段数分の撹拌槽を導入するかと言えば、敷地面積やコストの面で難がありそうである。

7.9.2 分散相側段効率[文献 63]

撹拌槽内において、抽料相が分散相、抽剤相が連続相を形成するものとする(逆の組み合わせもある)。 いま、入口濃度 $C_{D,in}$ [mol/m³]の分散相と、純粋な抽剤からなる連続相が、流量 Q_D , Q_C [m³/h]で撹拌槽に連続的に供給されるものとする。一方で、出口濃度 $C_{D,out}$ [mol/m³]の分散相と、出口濃度 $C_{C,out}$ [mol/m³]の連続相が、流量 Q_D , Q_C [m³/h]で連続的に排出されるものとする。

分散相側の Murphree(マーフリー)段効率 $E_{\rm MD}$ は、入口側分散相と出口側分散相における抽質濃度差の比で表される。

$$E_{\rm MD} = \frac{C_{\rm D,in} - C_{\rm D,out}}{C_{\rm D,in} - (C_{\rm D,out})^*} \quad \cdots (7.9.2.1)$$

ただし、 $C_{D,out}$ *は連続相側出口濃度 $C_{C,out}$ と平衡状態にある飽和抽質濃度 $[mol/m^3]$ 。

式変形すると、次式となる。

$$E_{\text{MD}} = \frac{C_{\text{D,in}} - C_{\text{D,out}}}{(C_{\text{D,in}} - C_{\text{D,out}}) + [C_{\text{D,out}} - (C_{\text{D,out}})^*]} \cdots (7.9.2.2)$$

$$E_{\text{MD}} = \frac{(C_{\text{D,in}} - C_{\text{D,out}})/[C_{\text{D,out}} - (C_{\text{D,out}})^*]}{1 + (C_{\text{D,in}} - C_{\text{D,out}})/[C_{\text{D,out}} - (C_{\text{D,out}})^*]} \cdots (7.9.2.3)$$

濃度比 $(C_{D,in}-C_{D,out})/(C_{D,out}-C_{D,out}^*)$ を導く。定常状態における物質収支式は、次式で表される。

$$Q_{\rm D}C_{\rm D.in} = Q_{\rm D}C_{\rm D.out} + Q_{\rm C}C_{\rm C.out} \quad \cdots (7.9.2.4)$$

分散相中の抽質は、連続相側へ移動するため、各相における入口側と出口側の流量は、厳密には等しくならない。ここでは、抽質濃度が希薄であるものとし、物質移動に伴う流量変化は無視する。

液液抽出速度 N_A [mol/($\mathbf{m}^3 \cdot \mathbf{h}$)]は、出入口抽質濃度の差分を液体積で除して得られる。

$$N_{\rm A} = \frac{Q_{\rm D}}{V} (C_{\rm D,in} - C_{\rm D,out}) \left(= \frac{Q_{\rm C} C_{\rm C,out}}{V} \right) \cdots (7.9.2.5)$$

容量係数を含む抽料相側の液液抽出速度 N_A [mol/($\mathbf{m}^3 \cdot \mathbf{h}$)]は、次式で表される。

$$N_{\rm A} = K_{\rm OR} a (C_{\rm R} - C_{\rm R}^*) \quad \cdots (7.9.2.6)$$

添え字 R は、抽料相(抽残相)を表している。いま、抽料相は分散相であると定義したから、R を D に置き換える。

$$N_{\rm A} = K_{\rm OD} a (C_{\rm D} - C_{\rm D}^*) \quad \cdots (7.9.2.7)$$

いま、撹拌槽内における平均濃度 C_D は、近似的に出口濃度 $C_{D,out}$ に等しいものと見なす。このとき、撹拌槽内における平衡濃度 C_D *は、出口の平衡濃度 $C_{D,out}$ *に等しい。

$$N_{\rm A} = K_{\rm OD} a (C_{\rm D,out} - C_{\rm D,out}^*) \cdots (7.9.2.8)$$

最初の N_A の式に代入すると、 E_{MD} の式の濃度比が導かれる。

$$K_{\text{OD}}a(C_{\text{D,out}} - C_{\text{D,out}}^*) = \frac{Q_{\text{D}}}{V}(C_{\text{D,in}} - C_{\text{D,out}}) \quad \cdots (7.9.2.9)$$

$$\frac{C_{\rm D,in} - C_{\rm D,out}}{C_{\rm D,out} - (C_{\rm D,out})^*} = \frac{K_{\rm OD}aV}{Q_{\rm D}} \quad \cdots (7.9.2.10)$$

 E_{MD} の式に代入する。

$$E_{\rm MD} = \frac{K_{\rm OD} aV/Q_{\rm D}}{1 + (K_{\rm OD} aV/Q_{\rm D})} \quad \cdots (7.9.2.11)$$

総括基準移動単位数 Nop は、物質移動に関わる段接触性能に相当し、次式で定義される。

$$N_{\rm OD} \equiv \int_{C_{\rm D,out}}^{C_{\rm D,in}} \frac{dC_{\rm D}}{C_{\rm D,out} - (C_{\rm D,out})^*} \cdots (7.9.2.12)$$

撹拌槽型は、塔型とは異なり、接触段数1段かつ完全混合を仮定することから、上式の分母の第一項は 槽内濃度の平均値を取ればよく、第二項はその平衡濃度となる。したがって、この場合の分母は、定数 と見なせる。

$$N_{\rm OD} = \frac{C_{\rm D,in} - C_{\rm D,out}}{C_{\rm D,out} - (C_{\rm D,out})^*} \cdots (7.9.2.13)$$

同じ濃度比の式と比較する。

$$N_{\rm OD} = \frac{K_{\rm OD} aV}{O_{\rm D}} \quad \cdots (7.9.2.14)$$

上式を直近の E_{MD} の式に代入すると、移動単位数(NTU)を含む分散相側段効率 E_{MD} を得る。

$$E_{\rm MD} = \frac{N_{\rm OD}}{1 + N_{\rm OD}}$$
 ···(7.9.2.15)

8. 固液系の撹拌

晶析、溶解、吸着等の単位操作に相当する。撹拌操作は、固体粒子の浮遊化や結晶成長速度に関わる。 ここでは回分冷却晶析を例に取り上げる。

8. 1 溶解度

溶液の質量分率基準溶解度 w*は、次の van't Hoff(ファント・ホッフ)式で表される。

$$\ln \frac{\gamma_1 \, w_1^*}{\gamma_2 \, w_2^*} = -\frac{\Delta H_{\rm d}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \cdots (8.1.1)$$

ただし、R は気体定数[J/(mol·K)]、 ΔH_d は溶解モルエンタルピー[J/mol]、 γ は活量係数[-]、添え字 1 と 2 は温度 T_1 と T_2 における値。

比較的狭い温度範囲では、近似的に理想溶液条件が成り立つと見なせる $(y_1, y_2 = 1)$ 。このとき、 T_2 と w_2 * を定数とし、 T_1 と w_1 *をそれぞれ変数 Tと w*に置き換えると、上式は次式のように書き換えられる。

$$\left| \ln w^* = A - \left(\frac{\Delta H_d}{R} \right) \frac{1}{T} \right| \quad \cdots (8.1.2)$$

 $\ln w^*$ を 1/T に対して点綴すると、傾きより溶解モルエンタルピー ΔH_d を、切片より定数 A をそれぞれ求めることができる。(van't Hoff プロット)

より簡便には、多項近似式を用いて整理する。

$$w^* = a + bT + cT^2$$
 ... (8.1.3)

ただし、a,b,c は定数。

8. 2 溶液密度

溶液密度ρは、近似的に次式で求められる。

$$\rho = \frac{L+S}{\frac{L}{\rho_{\ell}} + \frac{S}{\rho_{s}}} \quad \cdots (8.2.1)$$

ただし、L は溶媒量[kg]、S は(固体成分としての)溶質量[kg]、 ρ_ℓ は溶媒密度、 ρ_s は固体密度(結晶密度 ρ_c)。いま、溶液基準濃度 w_0 [kg-溶液]の溶液が M [kg-溶液]あるとき、上式は次式のように導かれる。

$$\rho = \frac{M}{\frac{M(1 - w_0)}{\rho_0} + \frac{Mw_0}{\rho_0}} \qquad \cdots (8.2.2)$$

(溶液基準)
$$\rho = \frac{1}{\frac{1 - w_0}{\rho_\ell} + \frac{w_0}{\rho_s}} \quad \cdots (8.2.3)$$

ここで、溶液基準の質量分率 w_0 [kg-溶質/kg-溶液]を溶媒基準の質量分率 w [kg-溶質/kg-溶媒]に変更する。いま、溶液が 1 [kg-溶液]あるとき、溶質量は w_0 [kg-溶質/kg-溶液]×1 [kg-溶液]= w_0 [kg-溶質]、溶媒量は(1 $-w_0$) [kg-溶媒]となる。したがって、 $w_0/(1-w_0)$ [kg-溶質/kg-溶媒]が w に相当する。 $w=w_0/(1-w_0)$ を w_0 について整理すると、次式が導かれる。

$$w_0 = \frac{w}{1+w} \quad \cdots (8.2.4)$$

これを ρ_{soln} の式に代入すると、溶媒基準濃度の溶液密度を得る。

(溶媒基準)
$$\rho = \frac{1+w}{\frac{1}{\rho_{\ell}} + \frac{w}{\rho_{s}}} \quad \cdots (8.2.5)$$

8. 3 懸濁密度

結晶缶内の最大懸濁率 $(1-\epsilon)_{max}$ [一]は、空隙率 ϵ の定義式に基づき、操作後の母液の懸濁液体積 V_{sl} に対する最大結晶体積 $V_{c,max}$ (種晶分と収量分の全結晶体積)の比で表される。

$$(1 - \varepsilon)_{\text{max}} = \frac{V_{\text{c,max}}}{V_{\text{sl}}} \quad \cdots (8.3.1)$$

$$(1 - \varepsilon)_{\text{max}} = \frac{P/\rho_{\text{c}}}{M/\rho + P/\rho_{\text{c}}} \quad \cdots (8.3.2)$$

$$(1 - \varepsilon)_{\text{max}} = \frac{(W_{\text{s}} + P_{\text{c}})/\rho_{\text{c}}}{M/\rho + (W_{\text{s}} + P_{\text{c}})/\rho_{\text{c}}} \approx \frac{P_{\text{c}}/\rho_{\text{c}}}{M/\rho + P_{\text{c}}/\rho_{\text{c}}} \quad \left[P = W_{\text{s}} + P_{\text{c}}, W_{\text{s}} << P_{\text{c}}\right] \quad \cdots (8.3.3)$$

$$(1 - \varepsilon)_{\text{max}} = \frac{(P_{\text{c}}/M)/\rho_{\text{c}}}{1/\rho + (P_{\text{c}}/M)/\rho_{\text{c}}} \quad \cdots (8.3.4)$$

ただし、P は1 バッチあたりの結晶生産量(種晶量と結晶収量の和)[kg]、P。は水和物または無水物の結晶収量(P_{anh} または P_{hyd})[kg]、M は操作後の母液[kg]、 W_s は種晶添加量[kg]、 ρ は溶液密度[kg/m³]。 一般に、 $(1-\varepsilon)_{max}=0.25\sim0.40$ の範囲で操作される。

両辺に結晶密度 ρ_c を乗じると、理論収量分の結晶懸濁量に相当する最大懸濁密度 $M_{T,max}$ [kg/m³]を得る。

$$M_{\text{T.max}} = \frac{P_{\text{c}}/M}{1/\rho + (P_{\text{c}}/M)/\rho_{\text{c}}}$$
 ···(8.3.5)

液量あたり結晶収量 P_c/M [kg-溶質/kg-溶液]は、物質収支式より求める。

8. 4 結晶成長速度

8.4.1 質量成長速度と線成長速度

質量成長速度 R_m [kg/(m^2 ·s)]と線成長速度 G [m/s]は、それぞれ次式で定義される。

$$R_{\rm m} \equiv \frac{1}{A_{\rm m}} \frac{\mathrm{d}W_{\rm m}}{\mathrm{d}t} \quad \cdots (8.4.1.1)$$

$$G \equiv \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t} \quad \cdots (8.4.1.2)$$

ただし、 A_m は結晶表面積 $[m^2]$ 、Lは結晶粒径[m]、 W_m は結晶重量[kg]、tは時間[s]。 結晶粒子群の重量 W_m [kg]と表面積 A_m $[m^2]$ は、形状係数を用いてそれぞれ次式で表される。

$$W_{\rm m} = N_{\rm c} \Phi_{\rm V} \rho_{\rm c} L^3 \quad \cdots (8.4.1.3)$$

 $A_{\rm m} = N_{\rm c} \Phi_{\rm c} L^2 \quad \cdots (8.4.1.4)$

ただし、 N_c は結晶個数[#]、 Φ_V は体積形状係数[-]、 Φ_S は面積形状係数[-]、 ρ_c は結晶密度[kg/m³]。 上式を R_m の式に代入して整理すると、次式のようになる。

$$\frac{1}{A_{\rm m}} \frac{\mathrm{d}W_{\rm m}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{N_{\rm c} \mathcal{Q}_{\rm S} L^2} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} (N_{\rm c} \mathcal{Q}_{\rm V} \rho_{\rm c} L^3) \quad \cdots (8.4.1.5)$$

$$\frac{1}{A_{\rm m}} \frac{\mathrm{d}W_{\rm m}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathcal{Q}_{\rm V} \rho_{\rm c}}{\mathcal{Q}_{\rm S} L^2} \left(\frac{\mathrm{d}L^3}{\mathrm{d}t} \right) \quad \cdots (8.4.1.6)$$

$$\frac{1}{A_{\rm m}} \frac{\mathrm{d}W_{\rm m}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathcal{Q}_{\rm V} \rho_{\rm c}}{\mathcal{Q}_{\rm S} L^2} \left(\frac{\mathrm{d}L^3}{\mathrm{d}L} \right) \frac{\mathrm{d}L}{\mathrm{d}t} \quad \cdots (8.4.1.7)$$

$$\frac{1}{A_{\rm m}} \frac{\mathrm{d}W_{\rm m}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathcal{Q}_{\rm V} \rho_{\rm c}}{\mathcal{Q}_{\rm S} L^2} (3L^2) G \quad \cdots (8.4.1.8)$$

$$R_{\rm m} = \frac{3\mathcal{Q}_{\rm V} \rho_{\rm c}}{\mathcal{Q}_{\rm S}} G \quad \cdots (8.4.1.9)$$

上式は、質量成長速度および線成長速度の間に互換性があることを表している。[文献 64]

8.4.2 総括結晶成長速度

工学的な結晶成長過程は、溶質の物質移動過程と表面集積過程の直列モデルで表される[文献 65]。溶質の物質移動速度は、次式で表される。

$$R_{\rm m} = k_{\rm d}(C - C_{\rm i})$$
 ··· (8.4.2.1)

ただし、C は液本体の溶質濃度[kg/m³]、 C_i は固液界面の溶質濃度[kg/m³]、 k_d は境膜物質移動係数[m/s]。溶質の表面集積速度は、次式で表される。

$$R_{\rm m} = k_{\rm r} (C_{\rm i} - C^*)^r \quad \cdots (8.4.2.2)$$

ただし、C*は溶解度[kg/m³]、rは定数[-]。

上式のいずれを用いても質量成長速度 R_m を計算することができるが、いずれも計測困難な固液界面濃度 C_i が含まれているため、不便である。そこで、固液界面濃度 C_i を含まない総括成長速度式を以下に導く。表面集積速度式において、r=1 の場合を考える。各過程の速度式は、次式のように変形される。

$$\frac{R_{\rm m}}{k_{\rm d}} = C - C_{\rm i}$$
 ...(8.4.2.3)

$$\frac{R_{\rm m}}{k_{\rm r}} = C_{\rm i} - C^* \qquad \cdots (8.4.2.4)$$

辺々加えると、r=1の場合の総括成長速度式を得る。

$$R_{\rm m} \left(\frac{1}{k_{\rm d}} + \frac{1}{k_{\rm r}}\right) = C - C^* \quad \cdots (8.4.2.5)$$

$$R_{\rm m} = \frac{1}{\frac{1}{k_{\rm d}} + \frac{1}{k_{\rm r}}} (C - C^*) \quad \cdots (8.4.2.6)$$

$$R_{\rm m} = K_{\rm G}(C - C^*) \quad (r=1) \quad \cdots (8.4.2.7)$$

$$\frac{1}{K_{\rm G}} = \frac{1}{k_{\rm d}} + \frac{1}{k_{\rm r}} \quad \cdots (8.4.2.8)$$

ただし、KG は総括成長速度係数[m/s]。

上式は、結晶成長過程の全抵抗 $1/K_G$ が物質移動抵抗 $1/k_d$ と表面集積抵抗 $1/k_r$ の和で表されることを意味する。上の導出例は、表面集積速度の次数 r が整数となる特別な場合においてである。実際の総括成長速度式は、次の実験式で整理される。

$$R_{\rm m} = K_{\rm G} (C - C^*)^g \cdots (8.4.2.9)$$

ただし、g は定数であり、1 から 2 の間の値をとることが経験的に知られている。 $\boxed{\dot{\mathbf{c}}$ 文献 $64,65}$ 濃度差の項を質量分率基準で表す場合は、次式となる。

$$R_{\rm m} = K_{\rm G} \rho (w_0 - w_0^*)^g \cdots (8.4.2.10)$$

$$R_{\rm m} = K_{\rm G} \rho \left(\frac{w}{1+w} - \frac{w^*}{1+w^*} \right)^g \cdots (8.4.2.11)$$

ただし、 ρ は溶液密度[kg/m³]、 w_0 は溶液基準質量分率[kg-溶質/kg-溶液]、w は溶媒基準質量分率[kg-溶質/kg-溶媒]。

成長速度式における濃度差の項を**過飽和度**という。回分冷却晶析の場合、溶液中の溶質濃度と溶解度 が操作中に変化するため、成長速度も時間変化する。ここでは簡単のため、過飽和度の最大値と最小値 の算術平均を取り、過飽和度・成長速度ともに一定値とみなす。算術平均過飽和度で表現される平均質 量成長速度 $R_{m,av}$ [kg/(m²·s)]は、それぞれ次式となる。

$$R_{\text{m,av}} = K_{\text{G}} \Delta C_{\text{av}} \qquad \left[\Delta C_{\text{av}} = \frac{\Delta C_{\text{max}} + \Delta C_{\text{min}}}{2} = \frac{(C_{\text{F}} - C_{\text{M}}) + (C_{\text{M}} - C_{\text{M}})}{2} = \frac{C_{\text{F}} - C_{\text{M}}}{2} \right] \qquad \cdots (8.4.2.12)$$

$$R_{\text{m,av}} = K_{\text{G}} \rho \Delta w_{0,\text{av}} \qquad \left[\Delta w_{0,\text{av}} = \frac{\Delta w_{0,\text{max}} + \Delta w_{0,\text{min}}}{2} = \frac{(w_{\text{F}0} - w_{\text{M}0}) + (w_{\text{M}0} - w_{\text{M}0})}{2} = \frac{w_{\text{F}0} - w_{\text{M}0}}{2} \right] \qquad \cdots (8.4.2.13)$$

$$R_{\text{m,av}} = K_{\text{G}} \rho \Delta w_{\text{av}} \qquad \left[\Delta w_{\text{av}} = \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{w_{\text{F}}}{1 + w_{\text{F}}} - \frac{w_{\text{M}}}{1 + w_{\text{M}}} \right) + \left(\frac{w_{\text{M}}}{1 + w_{\text{M}}} - \frac{w_{\text{M}}}{1 + w_{\text{M}}} \right) \right\} = \frac{1}{2} \left(\frac{w_{\text{F}}}{1 + w_{\text{F}}} - \frac{w_{\text{M}}}{1 + w_{\text{M}}} \right) \qquad \cdots (8.4.2.14)$$

ただし、添え字Fは初期濃度、Mは最終の母液濃度(溶解度)。

8.5 境膜物質移動係数

総括成長速度係数 K_G を求めるには、境膜物質移動係数 k_d と表面集積速度係数 k_r をそれぞれ求める必要がある。 K_G が求まると、質量成長速度 R_m や線成長速度 G を求めることができる。

境膜物質移動係数 kd [m/s]は、次式で表される。

$$k_{\rm d} = k_{\rm d0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\rm d}}{RT}\right)$$
 (一般に、 $\Delta E_{\rm d} = 10 \sim 20 \; {\rm kJ/mol}$ [文献 66]) …(8.5.1)

 k_{d0} は温度依存項を含まない境膜物質移動係数[m/s]、R は気体定数 $[J/(K \cdot mol)]$ 、T は温度[K]、 ΔE_d は物質移動過程の活性化エネルギー[J/mol]。

 k_{d0} の推算には、撹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 k_L [m/s]の推算式を用いる。完全浮遊している単一球形粒子が沈降している場合の一般式は、次式で表される。

$$Sh = 2 + mRe_p^{\alpha}Sc^{\beta}$$
 $\left[Sh = \frac{k_L d_p}{\mathcal{D}}, Re_p = \frac{d_p u_t \rho}{\mu}, Sc = \frac{\mu}{\rho \mathcal{D}}\right]$ ···(8.5.2)

ただし、 \mathfrak{D} は拡散係数 $[\mathbf{m}^2/\mathbf{s}]$ 、 $d_{\mathbf{p}}$ は固体粒子径 $[\mathbf{m}]$ (=結晶粒径 L)、 $u_{\mathbf{t}}$ は終末沈降速度 $[\mathbf{m}/\mathbf{s}]$ 。

液相拡散係数 \mathfrak{D} の推算については、Wilke & Chang (ウイルケーチャン)の式が知られている。 [文献 58]

$$\mathcal{D} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\gamma M)^{1/2} T}{\mu v_{\rm m}^{0.6}} \quad [\text{cm}^2/\text{s}] \quad \cdots (8.5.3)$$

ただし、M は溶媒のモル質量[g/mol]、T は温度[K]、 γ は溶媒の会合度(水溶媒のとき γ =2.6)、 μ は液粘度[cP](1 cP=0.001 Pa·s)、 ν m は大気圧下の沸点における溶質の分子容[cm³/mol]であり、推算に必要な情報を別表から読み取る必要がある。ただし、別表もすべての物質に対応している訳ではない。情報を利用できない場合は、 ν m を近似的に溶質のモル体積に置き換える。

レイノルズ数項を乱流理論に基づき修正する。Kolmogoroff(コルモゴロフ)によれば、最小の乱流渦に対する長さスケール η 、速度スケール υ 、時間スケール τ は、それぞれ次式で表される。 [文献 67]

$$\eta = \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/4} \qquad \cdots (8.5.4)$$

$$\upsilon = (v\varepsilon)^{1/4} \qquad \cdots (8.5.5)$$

$$\tau = \left(\frac{\nu}{\varepsilon}\right)^{1/2} \quad \cdots (8.5.6)$$

ただし、v は動粘度($=\mu/\rho$)、 ε は単位質量あたりのエネルギー散逸率[W/kg](あるいは[m^2/s^3])。

これらを Kolmogoroff のマイクロスケールという。この寸法より小さい乱流渦は、流体の粘性(摩擦)作用により熱に変換されて消滅するため、存在できない。

Kolmogoroffの仮定によれば、距離x離れた2点間の速度スケール差 v_d とvの比は、xと η の比に比例する。

$$\frac{v_{\rm d}}{v} = m \left(\frac{x}{\eta}\right)^p \qquad \cdots (8.5.7)$$

乱流理論に基づくレイノルズ数は、最小渦のスケールη、υ、τを用いて次式のように導かれる。

$$Re = \frac{v_d x}{v}$$
 ...(8.5.8)

$$Re = \frac{m(x/\eta)^p \upsilon x}{\upsilon} \quad \cdots (8.5.9)$$

$$Re = \frac{m[x/(v^3/\varepsilon)^{1/4}]^p (v\varepsilon)^{1/4} x}{v} \qquad \cdots (8.5.10)$$

$$Re = \frac{m(v^3/\varepsilon)^{-p/4}(v\varepsilon)^{1/4}x^{p+1}}{v}$$
 ...(8.5.11)

$$Re = \frac{m\varepsilon^{(p/4)+(1/4)}x^{p+1}}{v^{1+(3p/4)-(1/4)}} \quad \cdots (8.5.12)$$

$$Re = \frac{m\varepsilon^{(p+1)/4}x^{4(p+1)/4}}{v^{3(p+1)/4}} \quad \cdots (8.5.13)$$

$$Re = m \left(\frac{\varepsilon x^4}{v^3}\right)^{(p+1)/4} \qquad \cdots (8.5.14)$$

$$Re = m \left(\frac{\varepsilon^{1/3} x^{4/3}}{v} \right)^{3(p+1)/4} \cdots (8.5.15)$$

代表寸法xに固体粒子径d。をとると、粒子レイノルズ数Re。を得る。

$$Re_{\rm p} = m \left(\frac{\varepsilon^{1/3} d_{\rm p}^{4/3}}{v} \right)^{\alpha} \left[\alpha \equiv 3(p+1)/4 \right] \quad \cdots (8.5.16)$$

上式を Sh の式に代入すると、乱流理論に基づく固液間物質移動式を得る。

$$\boxed{\frac{k_{\rm L}d_{\rm p}}{\mathcal{D}} = 2 + m \left(\frac{\varepsilon^{1/3}d_{\rm p}^{4/3}}{\nu}\right)^{\alpha} \left(\frac{\nu}{\mathcal{D}}\right)^{\beta}} \quad \cdots (8.5.17)$$

Levins & Glastonbury(グラストンベリー)は、撹拌槽での固液間物質移動に Kolmogoroff 理論を適用した次式を報告している。 [文献 68]

$$\frac{k_{\rm L}d_{\rm p}}{\mathcal{D}} = 2 + 0.5 \left(\frac{\varepsilon^{1/3}d_{\rm p}^{4/3}}{\nu}\right)^{0.62} \left(\frac{\nu}{\mathcal{D}}\right)^{1/3} \quad \cdots (8.5.18)$$

単位質量あたりのエネルギー散逸率 ε [W/kg]および撹拌所要動力 P [W]は、次式で表される。

$$\varepsilon = \frac{P}{\rho V} \quad \cdots (8.5.19)$$

$$P = N_{\rm p} \rho n^3 d^5 \quad \cdots (8.5.20)$$

上式を固液間物質移動の一般式に代入すると、撹拌速度 n を含む相関式を得る。

$$\frac{k_{\rm L}d_{\rm p}}{\mathcal{D}} = 2 + m \left[\frac{(P/\rho V)^{1/3} d_{\rm p}^{4/3}}{\nu} \right]^{\alpha} \left(\frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{\beta} \quad \cdots (8.5.21)$$

$$\frac{k_{\rm L}d_{\rm p}}{\mathcal{D}} = 2 + m \left[\frac{P^{1/3}d_{\rm p}^{4/3}}{V^{1/3}\rho^{1/3}\nu} \right]^{\alpha} \left(\frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{\beta} \quad \cdots (8.5.22)$$

$$\frac{k_{\rm L}d_{\rm p}}{\mathcal{D}} = 2 + m \left[\frac{(N_{\rm p}\rho n^3 d^5)^{1/3} d_{\rm p}^{4/3}}{V^{1/3} \rho^{1/3} v} \right]^{\alpha} \left(\frac{v}{\mathcal{D}} \right)^{\beta} \quad \cdots (8.5.23)$$

$$\frac{k_{\rm L}d_{\rm p}}{\mathcal{D}} = 2 + m_0 \left[\frac{(N_{\rm p}\rho n^3 d^5)^{1/3} d_{\rm p}^{4/3}}{(D^3)^{1/3} \rho^{1/3} \nu} \right]^{\alpha} \left(\frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{\beta} \cdots (8.5.24)$$

$$\frac{k_{\rm L}d_{\rm p}}{\mathcal{D}} = 2 + m_0 \left(\frac{N_{\rm p}^{1/3} n d^{5/3} d_{\rm p}^{4/3}}{D \nu} \right)^{\alpha} \left(\frac{\nu}{\mathcal{D}} \right)^{\beta} \quad \cdots (8.5.25)$$

$$Sh = 2 + m_0 Re_0^{\alpha} Sc^{\beta}$$

$$Re_0 \equiv \frac{N_p^{1/3} nd^{5/3} d_p^{4/3}}{Dv}, Sc \equiv \frac{v}{\mathcal{D}}$$
···(8.5.26)

石井・藤田は、結晶の溶解実験に基づき、次式を報告している。[文献 69]

$$Sh = 1.00 \times 10^{-1} Re_0^{0.690} Sc^{0.5}$$
 $(Re_0 = 1 \sim 100)$ ··· (8.5.27)

$$Sh = 2.64 \times 10^{-2} Re_0^{1.00} Sc^{0.5}$$
 $(Re_0 = 100 \sim 1500)$... $(8.5.28)$

$$Sh = 5.49 \times 10^{-1} Re_0^{0.633} Sc^{0.5}$$
 $(Re_0 = 1500 \sim 15000)$... (8.5.29)

ただし、dは撹拌翼径[m]、d。は粒径[m]、Dは槽径[m]、nは撹拌速度[1/s]、vは動粘度 $[m^2/s](=\mu/\rho)$ 。

8.6 表面集積速度係数

表面集積速度係数 k_r [m/s]は、次式で表される。

$$k_{\rm r} = k_{\rm r0} \exp\left(-\frac{\Delta E_{\rm r}}{RT}\right)$$
 (一般に、 $\Delta E_{\rm r}$ =40~60 kJ/mol [文献 66]) …(8.6.1)

 k_{r0} は温度依存項を含まない表面集積速度係数[m/s]、 ΔE_r は表面集積過程の活性化エネルギー[J/mol]。 k_r の報告例は、一部に限られる。

(硫酸銅一水和物、谷本ら)
$$k_{\rm r} = 4.87 \times 10^7 \exp\left(-\frac{12.3 \times 10^3}{RT}\right)$$
 …(8.6.2) [文献 70] (過塩素酸ナトリウム、城塚・豊倉) $k_{\rm r} = 4.6 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{16.9 \times 10^3}{RT}\right)$ …(8.6.3) [文献 71] (硫酸カリウム、石井・藤田) $k_{\rm r} = 1.24 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{17.2 \times 10^3}{RT}\right)$ …(8.6.4) [文献 69]

ただし、上3式の ΔE_r 項の単位は[cal/(mol·K)]、気体定数 R は 1.987 cal/(mol·K)。

8. 7 撹拌所要動力

懸濁液中の撹拌所要動力 P[W]は、次式で与えられる。

$$P = N_{\rm p} \rho_{\rm sl} n^3 d^5 \quad \cdots (8.7.1)$$

$$\rho_{\rm sl} = \varepsilon_{\rm max} \rho + (1 - \varepsilon)_{\rm max} \rho_{\rm s} \quad \cdots (8.7.2)$$

ただし、d は撹拌翼径[m]、n は撹拌速度[1/s]、 N_p は動力数[-]、 ε は懸濁率[-]、 ρ は溶液密度[kg/m³]、 ρ s は固体密度(結晶密度 ρ_c)[kg/m³]、 ρ s は懸濁液密度[kg/m³]。

動力数 Npは、撹拌レイノルズ数 Re を求めて、動力特性曲線より読み取る。

$$Re = \frac{\rho n d^2}{\mu} \quad \cdots (8.7.3)$$

懸濁液重量あたりの撹拌所要動力 ε [W/kg]は、次式で表される。

$$\varepsilon = \frac{P}{\rho_{\rm sl} V} \quad \cdots (8.7.4)$$

8.8 完全浮遊撹拌速度

撹拌槽内のすべての固体粒子が槽底から離れて流動している状態を**完全浮遊状態**という。Zwietering(ツビータリング、ツヴァイタリング)によれば、完全浮遊撹拌速度 N_{JS} [1/s]は、次式で与えられる。[文献 72]

$$N_{\rm JS} = \frac{S v^{0.10} d_{\rm p}^{0.20} (g \Delta \rho / \rho)^{0.45} X^{0.13}}{d^{0.85}} \quad \cdots (8.8.1)$$

ただし、d は撹拌翼径[m]、 d_p は粒径[m]、g は重力加速度[m/s²]、S は装置形状の幾何学的因子[-]、X は 懸濁率[-]、v は動粘度($=\mu/\rho$)、 $\Delta\rho$ は固体と液体の密度差[kg/m^3]。

晶析操作の場合、上式の粒径 d_p 、懸濁率 X、液密度 ρ 、液粘度 μ が操作中に変化する。なるべく厳しい側の条件で計算するべく、粒径を製品粒径、懸濁率を最大懸濁率 $(1-\varepsilon)_{max}$ 、液密度を最終の母液密度とする。上式のパラメータ S は、下表を用いる。

表 8.8.1 Zwietering 式の幾何学的形状因子 S [文献 73]

J.R. Couper et al.; Chemical Process Equipment: Selection and Design 3rd Ed., (2012), 10 章

↑☆ ↑/ ン 対台 エンハア	1/D	CID	S		
撹拌翼形状	d/D	C/D	平底槽底	皿形槽底	
6 枚平板タービン翼	1/3	1/4	7	5.2	
4枚平板パドル翼	1/3	1/4	7.5	5.6	
45°傾斜パドル翼	1/3	1/4	5	4.6	
3枚プロペラ翼	1/3	1/4	9	8.2	
アンカー翼	0.96	0.02	7	7	
ヘリカルリボン翼	0.96	0.02	7	7	

C: 槽底から撹拌翼までの距離(翼取付位置)、d: 撹拌翼径、D: 槽径

参考文献

- 大野光之; 円筒容器内の液容量と接液面積, 化学装置 32(10), 55-67(1990)
- 2. J.R. Couper, W.R. Penny, J.R. Fair; Chemical Process Equipment: Selection and Design 3rd Ed., Butterworth-Heinemann(2012), Chapter 10 Mixing and Agitation
- 3. 大野光之; 初歩から学ぶ化学装置設計, 工業調査会(2009), 9 章 撹拌装置
- 4. 大原良友; トコトンやさしい圧力容器の本, 日刊工業新聞社(2015), 4章 圧力容器の設計
- 5. 紙屋 保; 化学装置構造設計法, 工学図書(1965), 3 章 圧力容器
- 6. 小林 英男; 圧力容器の構造と設計, 日本規格協会(2011), 10.1 章 圧力容器の胴及び鏡板
- 7. 日本規格協会; JIS ハンドブック 17 圧力容器・ボイラ, 日本規格協会(2016), B8265
- 8. G. Towler, R. Sinnott; Chemical Engineering Design 2nd Ed., Butterworth-Heinemann (2012), Chapter 14 Design of pressure vessels
- 9. E.F. Megyesy, P. Buthod; Pressure Vessel Handbook 14th Ed., PV Publishing(2008), PART1 1. Vessels under internal pressure
- 10. 有光 隆; これならわかる図解でやさしい入門材料力学(第2版), 技術評論社(2020)
- 11. 山本一夫, 西野宏; 撹拌技術, 佐竹化学機械工業(1992), 7章 攪拌機の構造設計
- 12. 化学工業社編; 化学装置の構造設計 別冊化学工業 17-6, 化学工業社(1973), pp.109-127
- 13. 大山義年; 化学工学Ⅱ, 岩波(1963), pp.186-190
- 14. 化学工学協会編; 化学工学便覧 改訂四版, 丸善(1978), 18 章撹拌および混合
- 15. W.L.McCabe, J.C. Smith, P. Harriott; Unit Operations of Chemical Engineering 7th Ed.McGraw-Hill(2004), Chapter 9 Agitation and Mixing of Liquids (Table 9.2)
- 16. 永田進治, 山本一夫, 横山藤平, 志賀周次郎; 化学工学, 21, 708-715(1957)
- 17. S. Nagata; Mixing, John Wiley & Sons Inc. (1975), Chapter 1 Power consumption of mixing impellers
- 18. 山本一夫; 攪拌装置(化学装置設計・操作シリーズ), 化学工業社(1984), 3 章攪拌所要動力と攪拌槽の伝熱
- 19. 亀井 登, 平岡節郎, 加藤禎人, 多田 豊, 仕田裕貴, 李 泳世, 山口隆生, 高 承台; 化学工学論文集, **21**, 41-48(1995)
- 20. 化学工学会監修; 最新ミキシング技術の基礎と応用(化学工学の進歩 42), 三恵社(2008), 1.基礎編
- 21. 化学工学会編; 化学工学便覧 改訂七版, 丸善(2011), I-6 撹拌・混合
- 22. 加藤禎人; 撹拌槽の操作・設計のための計算法と実験法 改訂増補版, 情報機構(2015), 5 章動力特性
- 23. Y. Kato, Y. Tada, Y. Takeda, Y. Hirai and Y. Nagatsu; J. Chem. Eng. Japan, 46, 6-9 (2009)
- 24. J.F.Richardson, J.M. Coulson, J.R. Backhurst, J.H. Harker; Coulson & Richardson's Chemical Engineering Vol.2, 5th Ed., Butter-worth Heinemann(2002), Chapter 7 Liquid mixing (Table 7.2)
- 25. 山本一夫, 西野宏; 撹拌技術, 佐竹化学機械工業(1992), 6 章撹拌機の選定手法
- 26. 寺尾昭二; 撹拌技術の基礎と実際(月刊·化学装置 2008 年 4 月 号), 工業調査会(2008), pp.17-59
- 27. D.Q. Kern; Process heat transfer, McGraw-Hill(1950), Chapter 18 Batch and unsteady-state processes
- 28. 尾花英朗; 熱交換器設計ハンドブック, 工学図書(1974),6章 非定常プロセス
- 29. J.F.Richardson, J.M. Coulson, J.R. Backhurst, J.H. Harker; Coulson & Richardson's Chemical Engineering Vol.2, 5th Ed., Butter-worth Heinemann(2002), Chapter 9.8 Heat transfer in reaction vessels
- 30. W.R. Penney (G.F. Hewitt Eds.); Heat Exchanger Design Handbook, Hemisphere Publishing(1983), Chapter 3.14 Agitated vessels

- 31. N.P. Chopey; Handbook of Chemical Engineering Calculations 3rd Ed., McGraw-Hill Inc.(2003), Section 7.16 Heat transfer in agitated vessels
- 32. A.K. Coker; Ludwig's Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants, Volume 3 (4th Ed.), Gulf Professional Publishing (2015), Chapter 15 (Table 15-98)
- 33. S. Nagata; Mixing, John Wiley & Sons Inc. (1975), Chapter 2 Heat transfer in agitated vessels
- 34. 藤田重文, 田原浩一, 吉田五一編; 化学装置・機械ハンドブック, 朝倉書店(1967),9章 撹拌装置
- 35. 化学工学会編; 実用化学装置設計ガイド, 工業調査会(1991), 11. 攪拌装置
- 36. D. Jeschke; Z. Ver. Deut. Ing. 69 (1925) 1526
- 37. 尾花英朗; 熱交換器設計ハンドブック, 工学図書(1974), 24 章 タンク・ジャケット式熱交換器の設計法
- 38. E.N. Sieder and G.E. Tate; *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 1429-1436(1936)
- 39. H. Hausen; Verfahrenstecknik, Beih. Z. Ver. Deut. Ing. 4 (1943) p.91
- 40. G. Towler, R. Sinnott; Chemical Engineering Design 2nd Ed., Butterworth-Heinemann (2012), Chapter 19 Heat-transfer equipment
- 41. 尾花英朗; 熱交換器設計ハンドブック, 工学図書(1974),8章 凝縮伝熱
- 42. D.R. Moss, M.M. Basic; Pressure Vessel Design Manual 4th Ed., Butterworth-Heinemann (2013), Procedure 5-6 Design pipe coils for heat transfer
- 43. W.K. Lewis and W.G. Whitman; *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 1215-1220(1924)
- 44. K. Van't Riet; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 18, 357-364(1979)
- 45. 海野 肇, 中西一弘, 白神直弘, 丹治保典; 新版 生物化学工学, 講談社サイエンティフィク(2004), 5.5 章 通気操作
- 46. P.H. Calderbank; Trans. Inst. Chem. Eng., 36, 443-463(1958)
- 47. A.W. Nienow, D.J. Wisdom and J.C. Middleton; *Proc. 2nd Eur. Conf. Mixing*, BHRA Fluid Engineering, Cranfield, pp.F1-1 to 16 and X54 (1978)
- 48. A.W. Nienow, M.C.G. Warmoeskerken, J.M. Smith and M. Konno; *Proc. 5th Eur. Mixing Conf.*, BHRA, Cranfield, pp.143-154 (1989)
- 49. M.E. Sensel, K.J. Myers and J.B. Fasano; AIChE Symposium Series, No.293, 89, 76-84(1993)
- 50. 高橋幸司; 液体混合の最適設計と操作; テクノシステム(2012), 3 章気液混合
- 51. 永田進治, 山口 巌, 西川正史, 和田謙一; 化学工学, 31, 1016-1019(1967)
- 52. 平田光穂, 城塚 正; 抽出工学, 日刊工業新聞社(1964), pp.147-158
- 53. 化学工学協会編; 化学工学便覧 改訂五版, 丸善(1988), 11 章抽出
- 54. 吉田文武, 森 芳郎編; 詳論 化学工学Ⅱ「単位操作Ⅱ」, 朝倉書店(1967), 18·17 章液体抽出速度
- 55. R.E. Treybal; Liquid Extraction 2nd Ed., McGraw Hill Inc. (1963), pp.413-414
- 56. P.H. Calderbank, M.B. Moo-Young; Chem. Eng. Sci., 16, 39-54(1961)
- 57. J.J. Barker and R.E. Treybal; *AIChE J.*, **6**, 289-295(1960)
- 58. C.R. Wilke and P. Chang; *AIChE J.*, **1**, 264-270 (1955)
- 59. T.K. Sherwood and R.L. Pigford; Absorption and Extraction, McGraw-Hill, New York (1952)
- 60. 化学工学協会編; 化学工学便覧 改訂四版, 丸善(1978), 1.2 章 状態定数(表 1.10)
- 61. A.H.P. Skelland and G.G. Ramsay; *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 77-81(1987)
- 62. 永田進治ら; 化学工学と化学機械(化学機械協会年報, 8 巻), p.43 (1950)
- 63. J.D Seader, E.J. Henley, D.K. Roper; Separation Process Principles (3rd Ed.), Wiley (2010), Chapter 8.5.1 Mixer-Settler Units
- 64. 久保田徳昭, 松岡正邦; 改訂 分かり易い晶析操作, 分離技術会(2009)
- 65. J.W. Mullin; Crystallization 4th Ed., Butterworth-Heinemann(2001), Chapter 6.1.4 Diffusion-reaction theories(pp.225-231)
- 66. A. Lewis, M. Seckler, H. Kramer, G. Rosmalen; Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications (2015), p.119
- 67. A.N. Kolmogorov; The local structure of turbulence in incompressible viscous fluid for very large Reynolds numbers, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*(1941), 301-305
- 68. D.M. Levins and J.R. Glastonbury; Trans. Inst. Chem. Engrs, 50, 132-146(1972)
- 69. 石井 勉, 藤田重文; 化学工学, 29, 316-321(1965)
- 70. 谷本 明, 小林 宏二, 藤田 重文; 化学工学, 27, 424-428 (1965)
- 71. 城塚 正, 豊倉 賢, 後藤 典弘; 化学工学, 29, 122-125 (1965)
- 72. T. N. Zwietering; Chem. Eng. Sci., 8, 244-253 (1958)
- 73. J.R. Couper, W.R. Penny, J.R. Fair; Chemical Process Equipment: Selection and Design 3rd Ed., Butterworth-Heinemann(2012), Chapter 10 Mixing and Agitation

新潟大学晶析工学研究室解説資料(撹拌槽工学)

74. R.H. Perry, D.W. Green; Perry's Chemical Engineers' Handbook 7th Ed.(1997), Section 2(Table2-120)

設計問題1

下記条件で通気撹拌槽の設計計算を行え。

表 撹拌槽の寸法(記号の説明は、構造設計の章に記載)

d/D_{T}	C/D_{T}	b/D_{T}	$B_{ m w}/D_{ m T}$	$d_{\rm co}/D_{ m T}$	$D_{ m c}/D_{ m T}$	$p_{ m c}/D_{ m T}$	H/D _T	$n_{\rm p}$	n_{B}
1/3	1/3	1/15	1/10	1/30	7/10	1/15	1	6	4

槽形状	平底円筒槽
<u>槽径 D_T</u>	1200 mm
撹拌翼	6 枚平板タービン翼
邪魔板	有
撹拌速度 n	完全分散撹拌速度に等しい
通気ガス	空気
ガス供給器	リングスパージャー
通気速度 <i>Qg/V</i>	1.0 vvm
撹拌液	水
撹拌液の密度 ρ	1000 kg/m^3

撹拌液の粘度 μ	0.001 Pa·s
<u>撹拌液の比熱容量 Cp</u>	4200 J/(kg·K)
撹拌液の熱伝導度 k	0.58 W/(m·K)
空気の粘度 μg	1.82×10 ⁻⁵ Pa·s
水-空気間の界面張力 σ	72 mN⋅m
空気の酸素分圧 po2	0.21×10 ⁵ Pa
<u>ヘンリー定数 E</u>	4.44×10 ⁹ Pa/モル分率
水の分子量 M	18
重力加速度 g	9.81 m/s ²

※通気速度[vvm] (gas <u>v</u>olume per liquid <u>v</u>olume per <u>m</u>inute)=(1 分間あたりの空気量 Q_g [m³/min])÷(液体積 V [m³])。1 分間に液体積の何倍の空気が吹き込まれるかを表す。

- (1)通気量 Q_g [m³/s]を求めよ。
- (2)フラッディング通気撹拌速度 $n_{\rm C}$ [rpm]を Nienow の式より求めよ。
- (3)完全分散通気撹拌速度 n_{CD} [rpm]を Nienow の式より求めよ。
- (4)通気時の撹拌所要動力 $P_{\rm g}$ [kW]を Calderbank の式より求めよ。
- (5)ガスホールドアップ ε_g [-]を Sensel の式より求めよ。
- (6)平均気泡径 d_B [mm]を Calderbank の式より求めよ。
- (7)液側総括容量係数 K_La [1/s]を Van't Riet の式より求めよ。
- (8)気液接触界面積 a [m²/m³]を Calderbank の式より求めよ。
- (9)ガス吸収速度 N_A [mol/($\mathbf{m}^3 \cdot \mathbf{s}$)]を求めよ。ただし、酸素は水に難溶であり、操作前に酸素は溶存していないものとする。

答(1)0.0226 m³/s,(2)11 rpm,(3)135 rpm,(4)0.230 kW,(5)0.0269,(6)2.56 mm,(7)0.0286 1/s,(8)0.606 m²/m³, (9)0.00752 mol/(m³·s)

設計問題2

下記条件で抽出撹拌槽の設計計算を行え。 M(メートル)K(キロ)H(アワー)単位系で計算せよ。

表 撹拌槽の寸法(記号の説明は、構造設計の章に記載)

$d/D_{ m T}$	C/D_{T}	b/D_{T}	$B_{ m w}/D_{ m T}$	$d_{\rm co}/D_{ m T}$	$D_{ m c}/D_{ m T}$	$p_{ m c}/D_{ m T}$	H/D _T	$n_{\rm p}$	n_{B}
1/3	1/3	1/15	1/10	1/30	7/10	1/15	1	6	4

槽形状	平底円筒槽
槽径 D _T	1200 mm
邪魔板	
撹拌翼形状	6枚平板タービン翼
撹拌速度 n	相分散限界撹拌速度に等しい
抽質(溶質)	ジエチルアミン
希釈剤(溶媒)	水
抽剤(抽出剤)	純トルエン
水の分子量	18
トルエンの分子量	92
連続相(C)	水相
分散相(D)	トルエン相
連続相密度 $ ho_{ m C}$	1000 kg/m^3

連続相粘度 μc	3.2 kg/(m·h)
分散相密度 ρ _D	875 kg/m^3
分散相粘度 μD	1.91 kg/(m·h)
界面張力σ	$3.24 \times 10^5 \text{ kg/h}^2$
連続相側質量流量 Wc	50 t/h
分散相側質量流量 W _D	60 t/h
装置内の平均抽質濃度 xc	12 mol%
平衡時の抽質濃度 xc*	2 mol%
重力加速度 g	1.27×10 ⁸ m/h ²
分配係数 m	0.715
<i>m</i> ≡(連続相中のジエチルア	ミン濃度)/(分散相中の
ジエチルアミン濃度) ※分-	子と分母を逆にして定
義している成書もある。	

- (1)分散相側ホールドアップ 6 [-]を求めよ。
- (2)平均密度 $\rho_{\rm M}$ [kg/m³]と平均粘度 $\mu_{\rm M}$ [kg/(m·h)]を求めよ。
- (3)相分散限界撹拌速度 $n_{\rm C}$ [rpm]を求めよ。
- (4)撹拌所要動力P[kW]を求めよ。
- (5)平均滞留時間 τ[s]を求めよ。
- (6)液滴接触界面積 a [m²/m³]を求めよ。表中の適用範囲は無視してよい。
- (7)平均液滴径 d_p [mm]を求めよ。
- (8)分散相側境膜物質移動係数 kD [m/h]を求めよ。滴内流動は無視できるものとする。
- (9)連続相側境膜物質移動係数 kc [m/h]を Barker & Treybal の式より求めよ。
- (10)分散相側総括容量係数 KoDa [1/h]を求めよ。
- (11)分散相側段効率 E_{MD} [-]を求めよ。
- (12)液液抽出速度 $N_{\rm A}$ [kmol/(m³·h)]を求めよ。

答(1)0.578,(2)928 kg/m³,(3)120 rpm,(4)0.454 kW,(5)41.2 s,(6)5929 m²/m³,(7)0.389 mm,(8)0.150 m/h,(9)0.200 m/h,(10)434 1/h,(11)0.896,(12)60.7 kmol/(m³ · h)

設計問題3

下記条件で晶析撹拌槽の設計計算を行え。

表 撹拌槽の寸法(記号の説明は、構造設計の章に記載)

d/D_{T}	C/D_{T}	b/D_{T}	$B_{ m w}/D_{ m T}$	$d_{\rm co}/D_{ m T}$	$D_{ m c}/D_{ m T}$	$p_{ m c}/D_{ m T}$	H/D _T	$n_{\rm p}$	n_{B}
1/3	1/4	1/15	1/10	1/30	7/10	1/15	1	3	4

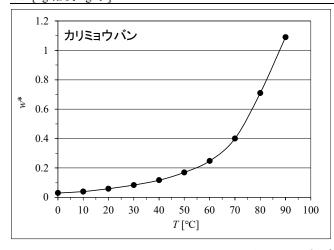
槽形状	平底円筒槽
<u>槽径 D_T</u>	1200 mm
<u>撹拌翼</u>	3 枚プロペラ翼
邪魔板	有
撹拌速度 n	完全浮遊撹拌速度の 1.5 倍
<u>溶質</u>	硫酸カリウムアルミニウム 12 水和物
溶質の分子量(AlK(SO	4)2·12H2O) 474
結晶密度 ρς	1760 kg/m^3
体積形状係数 $\Phi_{ m V}$	0.471(正八面体)
面積形状係数 Φ_{S}	3.46(正八面体)
初期結晶粒径 L _s	0.1 mm
最終結晶粒径 Lp	1.0 mm
溶媒	水
溶媒の分子量	18
<u>溶媒密度 ρε</u>	1000 kg/m^3
初期温度 T ₀	65℃

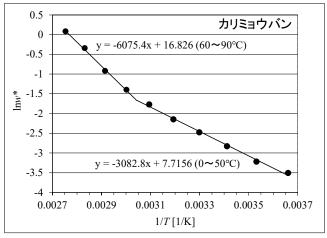
最終温度 Tf	25°C
原料濃度 WE	初期温度の溶解度
母液濃度 wm	最終温度の溶解度
最大懸濁密度 $(1-\varepsilon)_{max}$	0.25
液量あたり結晶収量 <i>P。</i> /M	0.578 kg-溶質/kg-溶液
溶液密度 ρ 最終温	温度の母液密度に等しい
溶液粘度 μ	0.001 Pa·s
結晶粒径 dp (Zwietering 式)	最終粒径に等しい
粒子懸濁率 X(Zwietering 式	た) 最大懸濁率に等しい
重力加速度 g	9.81 m/s^2
液温 T(Wilke 式)	
分子容vm(Wilke 式)	容質のモル体積[cm³/mol]
結晶粒径 dp (物質移動式)	初期と最終の算術平均
気体定数 R	8.314 J/(mol·K)
物質移動の活性化エネルギ	$-\Delta E_{\rm d}$ 15000 J/mol
成長速度式のべき数g	1

付表 1 カリミョウバン 12 水の溶解度データ

[文献 74] R.H. Perry, D.W. Green; Perry's Chemical Engineers' Handbook 7th Ed.(1997), Table2-120

The Alline and			,					(,),		
<i>T</i> [°C]	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
w*[kg-溶質/kg-水]	0.03	0.04	0.059	0.084	0.117	0.17	0.2475	0.4	0.71	1.09





付図 1 カリミョウバン 12 水の溶解度データ

- (1)溶液密度 ρ [kg/m³]を求めよ。
- (2)最大懸濁率 $(1-\varepsilon)_{\text{max}}$ [-]を求めよ。
- (3)懸濁液密度 ρ_{sl} [kg/m³]を求めよ。
- (4)完全浮遊撹拌速度 $N_{\rm JS}$ [rpm]を求めよ。
- (5)液重量あたりの撹拌所要動力 ε [W/kg]を求めよ。
- (6)境膜物質移動係数 kd [m/s]を Levins & Glastonbury の式より求めよ。
- (7)平均質量成長速度 $R_{m,av}$ [kg/(m²·s)]を求めよ。 $R_{m,av}$ は濃度差の1乗に比例し、拡散律速を仮定する。
- (8)平均線成長速度 G_{av} [m/s]を求めよ。

答(1)1030 kg/m³,(2)0.253,(3)1214 kg/m³,(4)148 rpm,(5)0.191 W/kg,(6)1.69×10⁻⁷ m/s,(7) 1.52×10^{-5} kg/(m²·s),(8)2.11×10⁻⁸ m/s

単位換算

- 1 in (インチ) =2.54 cm
- 1 ft (フィート) =12 in=0.3048 m
- 1 lb (ポンド) =0.4536 kg
- 1 gal (ガロン) =0.004546 m^3
- 1 lb/ft³ (ポンド毎立方フィート) =16.02 kg/m³
- 1 cP (センチポアズ) =0.0006720 lb/(ft·s)=0.001 Pa·s
- 1 dyn/cm (ダイン毎センチ) =1 mN/m ※表面張力の単位。dyn は、力の単位。

解答1

```
(1)H=(H/D_T)D_T=(1)(1200)^{mm}=1.2 \text{ m}
V=\pi(D_T/2)^2H=\pi(1.2/2)^2(1.2)=1.3571 \text{ m}^3
Q_g = (Q_g/V)^{1/\min}V^{m3} = (1.0)(1.3571) = (1.3571)^{m3/\min}(1/60)^{\min/s} = 0.022618 \text{ m}^3/\text{s} = 0.0226 \text{ m}^3/\text{s}
(2)d=(d/D_T)D_T=(1/3)(1200) mm=400 mm=0.400 m
Q_g/n_C d^3 = (30)(D_T/d)^{3.5}(n_C^2 d/g)
(Q_g/d^4)(d/D_T)^{3.5}g/30=n_C^3
n_{\rm C} = [\{(0.022618)/(0.400)^4\}(1/3)^{3.5}(9.81)/(30)]^{1/3}(60)^{\rm s/min} = 11.009 \text{ rpm} = 11 \text{ rpm}
(3)Q_g/n_{CD}d^3 = (0.2)(D_T/d)^{0.5}(n_{CD}^2d/g)^{0.5}
(Q_g/d^{3.5})(d/D_T)^{0.5}g^{0.5}/0.2=n_{CD}^2
n_{\text{CD}} = [\{(0.022618)/(0.400)^{3.5}\}(1/3)^{0.5}(9.81)^{0.5}/(0.2)]^{1/2} = (2.2477)^{1/8}(60)^{\text{s/min}} = 134.86 \text{ rpm} = 135 \text{ rpm}
(4)Re=\rho nd^2/\mu=(1000)(2.2477)(0.400)^2/(0.001)=359632(乱流)。動力特性曲線 6 を読み取ると N_p = 6。
P_0 = N_p \rho n^3 d^5 = (6)(1000)(2.2477)^3(0.400)^5 = 697.69 \text{ W}
N_A = Q_g/nd^3 = (0.022618)/\{(2.2477)(0.400)^3\} = 0.15723(>0.035)
P_g/P_0=0.62-1.85N_A=0.62-(1.85)(0.15723)=0.32912
P_g=0.32912P_0=(0.32912)(697.69)=229.62 \text{ W} = 0.230 \text{ kW}
(5)N_A=Q_g/nd^3=(0.022618)/\{(2.2477)(0.400)^3\}=0.15723
Fr=n^2d/g=(2.2477)^2(0.400)/(9.81)=0.20600
Re = \rho n d^2 / \mu = (1000)(2.2477)(0.400)^2 / (0.001) = 359632
\varepsilon_g = 0.105 N_A F r^{0.5} R e^{0.1} = (0.105)(0.15723)(0.20600)^{0.5}(359632)^{0.1} = 0.026930 = 0.02693(2.69\%)
(6)d_{\rm B}=(4.15)[\sigma^{0.6}/\{(P_{\rm g}/V)^{0.4}\rho^{0.2}\}]\varepsilon_{\rm g}^{0.5}(\mu_{\rm g}/\mu)^{0.25}+0.0009
d_{\rm B}=0.0025642~{\rm m} = 2.56~{\rm mm}
(7)P_g/V=229.62/1.3571=169.19 \text{ W/m}^3
U_g = Q_g/S_T = 0.022618/\{\pi(1.2/2)^2\} = 0.019998 \text{ m/s}
K_{L}a=0.026(P_{g}/V)^{0.4}U_{g}^{0.5}=(0.026)(169.19)^{0.4}(0.019998)^{0.5}=0.028629 \text{ s}^{-1} = 0.0286 \text{ s}^{-1}
(8)a = 0.55(P_g/V)^{0.4}U_g^{0.5} = (0.55)(169.19)^{0.4}(0.019998)^{0.5} = 0.60562 \text{ m}^2/\text{m}^3 = 0.606 \text{ m}^2/\text{m}^3
(9)C<sub>T</sub> [mol/m<sup>3</sup>]=溶存酸素濃度 C<sub>O2</sub>+C<sub>H2O</sub>
酸素は水に難溶であることから C_{02}<<C_{H20}
C_{\rm T} = C_{\rm H2O} = \rho/M = 1000/(18 \times 10^{-3}) = 5.556 \times 10^4 \text{ mol/m}^3
H=E/C_T=(4.44\times10^9)/(5.556\times10^4)=79913
C^*=p/H=0.21\times10^5/79913=0.26278 \text{ mol/m}^3
操作前に酸素は溶存していないので C=0
N_V = K_L a(C^* - C) = (0.028629)(0.26278 - 0) = 0.0075231 \text{ mol/(m}^3 \cdot \text{s}) = 0.00752 \text{ mol/(m}^3 \cdot \text{s})
```

解答2

```
(1)\phi_D = Q_D/(Q_C + Q_D) = (60 \times 10^3/875)/\{(50 \times 10^3/1000) + (60 \times 10^3/875)\} = 0.57831 = 0.578
(2)\rho_{\rm M} = \rho_{\rm C}\phi_{\rm C} + \rho_{\rm D}\phi_{\rm D} = (1000)(1 - 0.57831) + (875)(0.57831) = 927.71 = 928 \text{ kg/m}^3
\mu_{\rm M} = (\mu_{\rm C}/\phi_{\rm C})[1+1.5\mu_{\rm D}\phi_{\rm D}/(\mu_{\rm C}+\mu_{\rm D})] = [3.2/(1-0.57831)][1+(1.5)(1.91)(0.57831)/(3.2+1.91)] = 10.049 \Rightarrow [10.0 \text{ kg/m/h}]
(3)\sigma = (3.24 \times 10^5)^{\text{kg/h2}} (1/3600^2)^{\text{h2/s2}} = 0.025 \text{ kg/s}^2
g=(1.27\times10^8)^{\text{m/h2}}(1/3600^2)^{\text{h2/s2}}=9.7993 \text{ m/s}^2
\mu_{\rm M} = (10.049)^{\rm kg/(m \cdot h)} (1/3600)^{\rm h/s} = 0.0027913 \, \rm kg/(m \cdot s)
Ga = d^3 \rho_{\rm M} g \Delta \rho / \mu_{\rm M}^2 = (0.400^{\rm m})^3 (927.71)^{\rm kg/m3} (9.7993)^{\rm m2/s} (125)^{\rm kg/m3} / (0.0027913^{\rm kg/(m \cdot s)})^2 = 9.3343 \times 10^9 = 9.33 \times 10^9
Bo=d^2g\Delta\rho/\sigma=(0.400^{\rm m})^2(9.7993)^{\rm m2/s}(125)^{\rm kg/m3}/(0.025)^{\rm kg/s2}=7839.4 \div 7839
n_{\rm C}^2 \rho_{\rm M} d/(g\Delta \rho) = C^2 (D_{\rm T}/d)^{2\alpha} \phi_{\rm D}^{0.106} (Ga \cdot Bo)^{-0.084}
n_{\rm C}^2 = C^2 (D_{\rm T}/d)^{2\alpha} \phi_{\rm D}^{0.106} (Ga \cdot Bo)^{-0.084} \{ g \Delta \rho / (\rho_{\rm M} d) \}
n_{\rm C}^2 = (0.95)^2 (3)^{(2)(1.38)} (0.57831)^{0.106} \{ (9.3343 \times 10^9)(7839.4) \}^{-0.084} [ (9.7993)^{\rm m2/s} (125)^{\rm kg/m3} / \{ (927.71)^{\rm kg/m3} (0.400)^{\rm m} \} ]
=3.9913
n_{\rm C}=3.9913^{0.5}=(1.9978)^{1/s}(60)^{\rm s/min}=119.86 \text{ rpm} = 120 \text{ rpm}
(4)Re=\rho_{\rm M}nd<sup>2</sup>/\mu_{\rm M}=(927.71)(1.9978)(0.400)<sup>2</sup>/(0.0027913)=106237 動力特性曲線より N_{\rm p}=6
P_V = N_P \rho_M n^3 d^5 = (6)(927.71)(1.9978)^3 (0.400)^5 = 454.48 \text{ W} = 0.454 \text{ kW}
(5)V = \pi (D_T/2)^2 H = \pi (1.2/2)^2 (1.2) = 1.3571 \text{ m}^3
\tau = V/(Q_C + Q_D) = 1.3571/\{(50 \times 10^3/1000) + (60 \times 10^3/875)\} = 0.011445 \text{ h} = 41.202 \text{ s} = 41.2 \text{ s}
(6)We=\rho_{\rm C}n^2d^3/\sigma=(1000)(1.9978)^2(0.400)^3/0.025=10217
a=100 \phi_{\rm D} W e^{0.6}/(1+9 \phi_{\rm D}) d=(100)(0.57831)(10217)^{0.6}/[\{1+(9)(0.57831)\}(0.400)]=5928.8 \text{ m}^2/\text{m}^3=5929 \text{ m}^2/\text{m}^3
(7)d_p=6\phi_D/a=(6)(0.57831)/5928.8=0.00038861 \text{ m} = 0.389 \text{ mm}
(8)\mu = (1.91)^{\text{kg/(m \cdot h)}} (1/3600)^{\text{h/s}} = (5.3055 \times 10^{-4})^{\text{Pa \cdot s}} (1/0.001)^{\text{cP/Pa \cdot s}} = 0.53055 \text{ cP}
\mathcal{D}_D = (7.4 \times 10^{-8})(\gamma M)^{0.5} T / (\mu_M \nu_m^{0.6}) = (7.4 \times 10^{-8}) \{ (1.0)(92) \}^{0.5} (298.15) / \{ (0.53055)(108.2)^{0.6} \}
\mathcal{D}_D = (2.4004 \times 10^{-5})^{\text{cm2/s}} (10^{-4})^{\text{m2/cm2}} (3600)^{\text{s/h}} = 8.6414 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}
k_{\rm D} = (d_{\rm p}/6\tau) \ln[1/[1 - \{1 - \exp(-4\pi^2)\mathcal{D}_{\rm D}\tau/d_{\rm p}^2\}^{0.5}]]
k_{D} = [(0.00038861)/\{(6)(0.011445)\}] \ln[1/[1-[1-\exp\{(-4\pi^{2})(8.6414\times10^{-6})(0.011445)/(0.00038861)^{2}\}]^{0.5}]]
k_D = (0.0056590) \ln[1/[1 - \{1 - \exp(-25.854)\}^{0.5}]] = 0.15024 \text{ m/h} = 0.150 \text{ m/h}
(9)ジェチルアミン(C_2H_5-NH-C_2H_5) \nu_m=(2){(2)(14.8)+(5)(3.7)}+12.0=108.2
\mu = (3.2)^{\text{kg/(m\cdot h)}} (1/3600)^{\text{h/s}} = (8.8888 \times 10^{-4})^{\text{Pa\cdot s}} (1/0.001)^{\text{cP/Pa\cdot s}} = 0.88888 \text{ cP}
\mathcal{D}_{C} = (7.4 \times 10^{-8}) (\gamma M)^{0.5} T / (\mu_{M} \nu_{m}^{0.6}) = (7.4 \times 10^{-8}) \{(2.6)(18)\}^{0.5} (298.15) / \{(0.88888)(108.2)^{0.6}\}
\mathcal{D}_{C} = (1.0219 \times 10^{-5})^{cm2/s} (10^{-4})^{m2/cm2} (3600)^{s/h} = 3.6788 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{h}
Re = \rho_{\rm C} n d^2 / \mu_{\rm C} = (1000)^{\rm kg/m3} (1.9978)^{1/s} (3600)^{\rm s/h} (0.400^{\rm m})^2 / 3.2^{\rm kg/m \cdot h} = 359604
Sc = \mu_C/(\rho_C \mathcal{D}_C) = 3.2/\{(1000)(3.6788 \times 10^{-6})\} = 869.84
Sh=0.052Re^{0.833}Sc^{0.5}=(0.052)(359604)^{0.833}(869.84)^{0.5}=65121
k_{\rm C} = Sh(\mathcal{D}_{\rm C}/D_{\rm T}) = (65121)(3.6788 \times 10^{-6}/1.2) = 0.19963 \text{ m/h} = 0.200 \text{ m/h}
(10)抽料相(R)の添え字を連続相(C)に、抽剤相(E)の添え字を分散相(D)に置き換える。
1/K_{OE}a=1/mk_Ra+1/k_Ea
```

反応装置工学講義資料(新潟大·三上貴司)

 $K_{\text{OD}}=1/[1/(mk_{\text{C}})+1/k_{\text{D}}]=1/[1/\{(0.715)(0.19963)\}+1/0.15024]=0.073195 \text{ m/h}$

 $K_{\text{OD}}a = (0.073195)^{\text{m/h}} (5928.8)^{\text{m2/m3}} = 433.95 \text{ h}^{-1} = 434 \text{ h}^{-1}$

 $(11)N_{\text{OD}} = (K_{\text{OD}}a)V/Q_{\text{D}} = (433.95)^{1/h}(1.3571)^{m3}/(60 \times 10^3/875)^{m3/h} = 8.5883$

 $E_{\rm MD}=N_{\rm OD}/(1+N_{\rm OD})$

 $E_{\text{MD}} = 8.5883/(1+8.5883) = 0.89570 \rightleftharpoons 0.896$

 $(12)1/K_{OR}a = (1/k_R a) + (m/k_E a)$

 $1/K_{\rm OC} = (1/k_{\rm C}) + (m/k_{\rm D})$

 $K_{\text{OC}}=1/[(1/0.19963)+(0.715/0.15024)]=0.10237$

 $K_{\text{OC}}a = (0.10237)(5928.8) = 606.93 \text{ 1/h}$

 $N_A = K_{OR}a(C_R - C_R^*) = K_{OC}a(C_C - C_C^*) = (K_{OC}a)\rho_C(x_C - x_C^*) = (606.93)(1000)(0.12 - 0.02)$

=60.693 kmol/(m $^3 \cdot h$) \rightleftharpoons 60.7 kmol/(m $^3 \cdot h$)

解答3

```
(1)\ln w_{\rm M} = (-3082.8)/(273.15+25)+7.7156 = -2.6241
w_{\rm M}= e^{-2.6241}=0.072504 kg-溶質/kg-溶媒
\rho = (1 + w_{\rm M}) / \{(1/\rho_{\rm L}) + (w_{\rm M}/\rho_{\rm S})\} = (1 + 0.072504) / \{(1/1000) + (0.072504/1760)\} = 1030.0 \text{ kg/m}^3 \\ = \overline{1030 \text{ kg/m}^3} = \overline{1030 
(2)(1-\varepsilon)_{\text{max}} = \{(P_{\text{hyd}}/M)/\rho_{\text{c}}\}/\{(1/\rho)+(P_{\text{hyd}}/M)/\rho_{\text{c}}\} = (0.578/1760)/\{(1/1030.0)+(0.578/1760)\} = 0.25276 \\ = \boxed{0.253}
(3)\rho_{\rm sl} = \varepsilon_{\rm max}\rho + (1-\varepsilon)_{\rm max}\rho_{\rm s} = (1-0.25276)(1030) + (0.25276)(1760) = 1214.5 \text{ kg/m}^3 = |1214 \text{ kg/m}^3|
(4)S=9
v=\mu/\rho=0.001/1030=9.7087\times10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}
d=(d/D_T)(D_T)=(1/3)(1200)=400 \text{ mm}=0.400 \text{ m}
N_{\rm JS} = S v^{0.1} d_{\rm p}^{0.2} (g \Delta \rho/\rho)^{0.45} X^{0.13} / d^{0.85} = S v^{0.1} L_{\rm p}^{0.2} \{g(\rho_{\rm c} - \rho)/\rho\}^{0.45} (1 - \varepsilon)_{\rm max}^{0.13} / d^{0.85}
N_{\rm JS} = (9)(0.001/1030)^{0.1}(0.001)^{0.2}\{(9.81)(1760 - 1030)/1030\}^{0.45}(0.25)^{0.13}/(0.400)^{0.85}
N_{\rm JS} = (2.4655)^{1/s} (60)^{\rm s/min} = 147.93^{1/min} = 148 \text{ rpm}
(5)n=1.5N_{JS}=(1.5)(2.4655)=3.6982
V=\pi(D_T/2)^2H=\pi(1.2/2)^2(1.2)=1.3571 \text{ m}^3
Re = \rho n d^2 / \mu = (1030)(3.6982)(0.400)^2 / 0.001 = 609463 = 6.09 \times 10^5
N_{\rm p} = 0.5
P=N_{\rm P}\rho_{\rm sl}n^3d^5=(0.5)(1214.5)(3.6982)^3(0.400)^5=314.51~{\rm W}
\varepsilon = P/(\rho_{sl}V) = 314.51/\{(1214.5)(1.3571)\} = 0.19082 \text{ W/kg} = 0.191 \text{ W/kg}
(6)T_{av} = \{(273.15+65)+(273.15+25)\}/2 = 318.15 \text{ K}
\mathcal{D}=(7.4\times10^{-8})(\gamma M)^{0.5}T_{\rm av}/(\mu\nu_{\rm m}^{0.6})
\mathcal{D}=(7.4\times10^{-8})\{(2.6)(18)\}^{0.5}(318.15)/[(1)^{cP}\{474/(1760\times10^{-3})^{g/cm3}\}^{0.6}]=5.6082\times10^{-6}\text{ cm}^2/\text{s}=5.6082\times10^{-10}\text{ m}^2/\text{s}
d_p = (0.0001 + 0.001)/2 = 5.5 \times 10^{-4} \text{ m}
v = \mu/\rho = 0.001/1030.0 = 9.7087 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}
\varepsilon=0.19082 W/kg
Re = \varepsilon^{1/3} d_p^{4/3} / v = (0.19082)^{1/3} (5.5 \times 10^{-4})^{4/3} / 9.7087 \times 10^{-7} = 26.721
Sc=v/\mathcal{D}=(9.7087\times10^{-7})/(5.6082\times10^{-10})=1731.1
Sh=2+0.5Re^{0.62}Sc^{1/3}=2+(0.5)(26.721)^{0.62}(1731.1)^{1/3}=48.031
k_{d0} = (Sh)(\mathcal{D}/d_p) = (48.031)\{5.6082 \times 10^{-10}/(5.5 \times 10^{-4})\} = 4.8975 \times 10^{-5} \text{ m/s}
k_d = k_{d0} \exp\{-\Delta E_d/(RT_{av})\} = (4.8975 \times 10^{-5}) \exp[-(15000)/\{(8.314)(318.15)\}] = 1.6871 \times 10^{-7} \text{ m/s} = [1.69 \times 10^{-7} \text{ m/s}]
(7)K_G=k_d=1.6871\times10^{-7} \text{ m/s}
w<sub>F</sub>=0.31965 kg-溶質/kg-溶媒
w<sub>M</sub>=0.072504 kg-溶質/kg-溶媒
\Delta w_{av} = [\{w_F/(1+w_F)\} - \{w_M/(1+w_M)\}]/2 = [\{0.31965/(1+0.31965)\} - \{0.072504/(1+0.072504)\}]/2 = 0.087310
R_{\text{m,av}} = K_{\text{G}} \rho \Delta w_{\text{av}} = (1.6871 \times 10^{-7})(1030.0)(0.087310) = 1.5171 \times 10^{-5} \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{s)} = |1.52 \times 10^{-5} \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{s)}|
(8)G_{av}=R_{m,av}/\{3(\Phi_{V}\rho_{c}/\Phi_{S})\}=(1.5171\times10^{-5})/\{(3)(0.471)(1760)/3.46\}=2.1107\times10^{-8} \rightleftharpoons 2.11\times10^{-8} m/s
```

反応装置工学講義資料(新潟大·三上貴司)

令和2年1月9日作成

令和2年1月10日改訂

令和2年1月29日改訂

令和2年2月6日改訂

令和3年1月27日改訂

令和3年1月28日改訂

令和3年2月25日改訂