



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	液相中における物質移動：積層系の拡散問題
Author(s)	柴田，俊春；久郷，昌夫
Citation	北海道大學工學部研究報告，60，151-164
Issue Date	1971-03-27
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41042
Type	departmental bulletin paper
File Information	60_151-164.pdf



液相中における物質移動

— 積層系の拡散問題 —

柴田 俊 春* 久 郷 昌 夫*

(昭和45年9月30日受理)

Mass Transfer in Liquid Phase

— Diffusion Problem in Composite Media —

Toshiharu SHIBATA Masao KUGO

Abstract

A diffusion problem was discussed theoretically and numerically by a composite model which was composed of two liquid phases, namely a limited length phase and a semi-infinite length phase.

From the results obtained by solving the diffusion equations, the phenomena were elucidated by a modification of the truncated Higbie type where the values of α is 0. As α approaches unity, the increased rate of mass transfer may be calculated by the following equation

$$W \propto (l^{2r-1})(4D_1 t)^r C$$

rather than the Higbie theory ($r=0.5$).

1. 序 論

熱や物質の移動問題においては、理論的取扱いの都合上から実際の現象を単純な拡散モデルとの比較対照で移動機構を説明しようとしている場合が多い。しかし拡散モデルは主に境界条件により種々の形に変化し、この選択が極めて重要であり、場合によっては考慮されるべき効果の含まれていない結果になることもあると考えられる。これは拡散モデル結果の導入に用いられた境界条件の妥当性が種々の因子の絡んだ実験結果によって評価されること、および境界条件に適當と考えられる漸次変化を与えた効果に対する適否の判定が解析結果の系統的整理の不充分さにより、十分解釈されていないことなどに起因するためと考える。

従来からの拡散問題に関する基本的な解析的検討は、Carslaw, Jaeger³⁾, Crank⁴⁾などの代表的な著書にみられるが、拡散方程式の解法からさらに進んで拡散現象に追求の加えられた研究は、表題に掲げた積層問題についてはあまり多くはない。

それらの比較的少ない研究の中で著者が関心をもつのは、液々抽出、固液浸出操作の基本となる二相接触三成分系拡散問題についての Auer, Murbach¹⁾ の報告である。これによれば二相接触移動問題における界面通過の際の移動抵抗を検討する目的で、拡散式は二種類の界面領域、すなわち有限厚さの場合 (general case) —この場合は三相問題の一つに帰着する—、および厚さ

* 応用化学科第1講座

がなく境界濃度が平衡からずれている界面抵抗のある場合 (linear case) について解かれ、その結果に検討が加えられている。すなわち中間相の厚さを極限的に小さく考えるか、または界面抵抗を無しとするなら通常の二相拡散問題³⁾ (plane case) に帰着するようなこの仮想領域の効果が、極めて顕著に濃度分布に表わされることをパラメーター物性 (拡散係数, 分配関係) との関連において報告している。

いずれにせよ最近の物質移動問題においては、拡散抵抗の存在が二相内にある場合は勿論、単相内にある場合についても、複雑な派生現象が界面領域に存在する場合の多いことが報告されている²⁾。

これに対し著者らは物質移動に重要な効果を示すこの派生現象の解析のためには、いわゆる単相内での界面近傍領域と本体領域の二つに大別して考え、異相形成二相接触様式を利用してある有限領域の相内に界面とその近傍現象のすべてをとじこめた形での検討も一つの有効な方法であろうかと考えている⁸⁾。すなわちこのような観点に立って、積層移動系媒質内の移動をとりあげ、理論解析を行なって派生効果の判定のための基礎的な知見に一資料を追加しようとするところにこの報告の目的がある。

解析は非常に単純化された気体吸収問題を取りあげ、気液界面濃度を一定とした次の理論展開によって行なっている。

2. 理 論⁶⁾

Fig. 1 に示したような半無限系拡散領域 ($-l < x < \infty$) をとり、これを二分割した系への吸収問題を考える。

すなわち領域の定義は、

$$\begin{cases} \text{領域 I} & -l < x < 0 & \text{限定領域} \\ \text{領域 II} & x > 0 & \text{半無限領域} \end{cases}$$

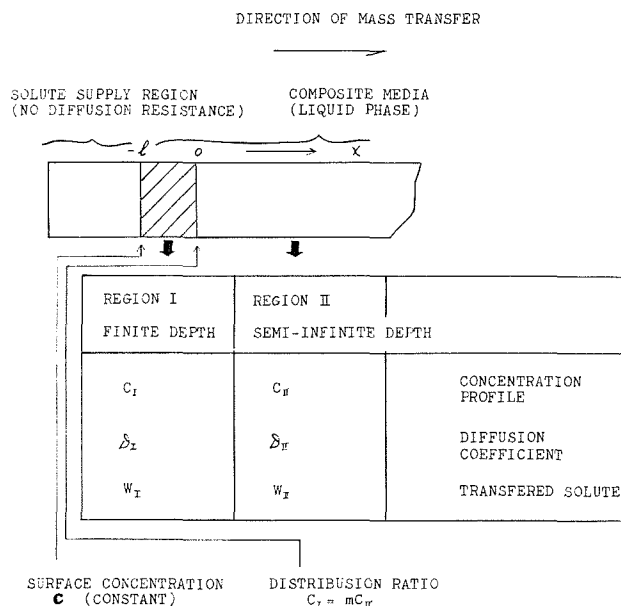


Fig. 1. Diffusion model for composite media

これら二つの拡散領域内での基礎方程式は(1)式で表わし、(2)式の境界条件、(3)式の初期条件下の解析を導入する。

$$(1) \quad C_i^t = D_i C_i^{xx} \quad i = \text{I, II}$$

境界条件

$$(2) \quad \begin{aligned} x = -l; \quad C_I &= C = \text{const} \\ x = 0; \quad D_I C_I^x &= D_{II} C_{II}^x, \text{ and } C_I = m C_{II} \\ x = \infty; \quad C_{II} &= 0 \end{aligned}$$

初期条件

$$(3) \quad t = 0; \quad C_I = C_{II} = 0.$$

ラプラス変換の利用で(1)式を書き直すと

$$(4) \quad \bar{C}_i^{xx} = D_i \bar{C}_i^t$$

各領域について変換された濃度 $\bar{C}_i$ を求めると、領域 I では

$$(5) \quad \bar{C}_I = (C/p) \cosh q_I(l+x) + A \sinh q_I(l+x)$$

領域 II では

$$(6) \quad \bar{C}_{II} = B \exp(-q_{II} x)$$

上式で q_I, q_{II} はそれぞれ $\sqrt{p/D_I}, \sqrt{p/D_{II}}$ を示し、 A, B は定数である。

ここで A, B は境界条件(2)式に変換を施した関係を用いることにより、(5), (6)式から次のように決定される。

$$(7) \quad A = -\left(\frac{C}{p}\right) \frac{m D_I q_I \sinh(q_I l) + D_{II} q_{II} \cosh(q_I l)}{m D_I q_I \cosh(q_I l) + D_{II} q_{II} \sinh(q_I l)}$$

$$(8) \quad B = \left(\frac{C}{p}\right) \frac{D_I q_I}{m D_I q_I \cosh(q_I l) + D_{II} q_{II} \sinh(q_I l)}$$

したがってラプラス変換された濃度分布は

$$(9) \quad \bar{C}_I = \frac{m \cosh(q_I x) - \sigma \sinh(q_I x)}{m \cosh(q_I l) + \sigma \sinh(q_I l)} \left(\frac{C}{p}\right)$$

$$(10) \quad \bar{C}_{II} = \frac{1}{m \cosh(q_I l) + \sigma \sinh(q_I l)} \left(\frac{C}{p}\right) \exp(-q_{II} x)$$

ただし $\sigma = (D_{II} q_{II}) / (D_I q_I)$ である。

ここで(9), (10)式の逆変換値を得るために、双曲線関数表示を指数関数表示に改め、かつ分母を $\exp(-2q_I l)$ を変数として級数展開し、(9), (10)式を書き直すと、

$$(11) \quad \begin{aligned} \frac{\bar{C}_I}{C} &= \left(\frac{1}{p}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \exp\left(-(x+(2n+1)l)q_I\right) \\ &\quad - \left(\frac{1}{p}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^{n+1} \exp\left(-(-x+(2n+1)l)q_I\right) \end{aligned}$$

$$(12) \quad \frac{\bar{C}_{II}}{C} = \left(\frac{2}{p}\right) \frac{1}{m+\sigma} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \exp\left(-(kx+(2n+1)l)q_I\right)$$

ただし $\alpha = (\sigma - m) / (\sigma + m)$ 、であり(12)式辺の $1/(m+\sigma)$ は後に示すように $k(1+\alpha)/2$ である。また(12)式中の k は $\sqrt{D_I/D_{II}}$ であり拡散係数を D_I で統一的に取扱うために導入される無次元数である。

(11), (12) 式の級数形で表わされた関係の各々にラプラス逆変換をほどこすことにより得られる濃度分布を示す結果の式は

$$(13) \quad \frac{C_I}{C} = \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left(\operatorname{erfc} \left(\frac{x+(2n+1)l}{\sqrt{4D_1 t}} \right) - \alpha \operatorname{erfc} \left(\frac{-x+(2n+1)l}{\sqrt{4D_1 t}} \right) \right)$$

$$(14) \quad \frac{C_{II}}{C} = \frac{2}{m+\sigma} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \operatorname{erfc} \left(\frac{kx+(2n+1)l}{\sqrt{4D_1 t}} \right)$$

ここで得られた (13), (14) 式は接触抵抗のない伝熱問題, あるいは溶質の分配の等価性が両領域で保持されている場合では, $m=1$, $\alpha=(\sigma-1)/(\sigma+1)$ となり先の Carslaw などにある結果に帰着する³⁾。しかし物質移動系に対しての適用を計る場合には, 通常 $m \neq 1$ と考えられ, (13), (14) 式がより一般的な結果である。

次にこれらの濃度分布関係に基づき, 各層での特徴的な変量について考える。この種の問題では濃度分布の経時的な変化に加えて, さらに非定常条件下での第 I 領域内での溶質保持量 (あるいは平均濃度) およびこれに関連させての第 II 領域内での溶質の移動に焦点が当てられるべきである。

まず第 I 領域での平均濃度について考えると通常の手法により次のように求められる。

$$(15) \quad \begin{aligned} \frac{(C_I)_{av}}{C} &= \frac{\int_{-l}^0 \left(\frac{C_I}{C} \right) dx}{\int_{-l}^0 dx} \\ &= \frac{\sqrt{4D_1 t}}{2l} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left\{ \left(2 \operatorname{ierfc} \left(\frac{2nl}{\sqrt{4D_1 t}} \right) - 2 \operatorname{ierfc} \left(\frac{(2n+1)l}{\sqrt{4D_1 t}} \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. - \alpha \left(2 \operatorname{ierfc} \left(\frac{(2n+1)l}{\sqrt{4D_1 t}} \right) - 2 \operatorname{ierfc} \left(\frac{(2n+2)l}{\sqrt{4D_1 t}} \right) \right) \right\} \\ &\equiv 0.5(f_0) \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left\{ (IE)_{2n, 2n+1} - \alpha (IE)_{2n+1, 2n+2} \right\} \end{aligned}$$

ここで f_0 は $\sqrt{4D_1 t/l}$ であり第 I 領域の厚さに基づくフーリエ数の平方根である。また (IE) は f_0 を変数とする (15) 式右辺第 2 式 $\{ \}$ 内の ierfc 関数の省略形とする。

さらに同領域内の溶質保持量 W_I は次式により容易に求められる。

$$(16) \quad W_I = (C_I)_{av} \times l$$

また flux の等価性の要請から加えられた境界条件 (2) 式のもとでの第 II 領域への溶質移動量 W_{II} は (14) 式より

$$(17) \quad W_{II} = \int_0^{\infty} C_{II} dx = \frac{C}{m+\sigma} \frac{\sqrt{4D_1 t}}{k} \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left(2 \operatorname{ierfc} \left(\frac{(2n+1)l}{\sqrt{4D_1 t}} \right) \right)$$

あるいは

$$(18) \quad \frac{W_{II}(mk+1)}{Cl} = (f_0) \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n 2 \operatorname{ierfc} \left(\frac{(2n+1)}{f_0} \right)$$

と求められる。ここで W_{II} を求めるに際して $\int_0^{\infty} C_{II} dx$ の積分関係の代りに

$$(19) \quad W_{II} = \int_0^t \left(-D_{II} \frac{\partial C_{II}}{\partial x} \Big|_{x=0} \right) dt$$

なる通常の定義関係を用いても途中の演算操作が複雑になるが, 同一の最終結果 (17) 式, あるいは (18) 式に帰着する。

以上で積層系拡散問題の現象を追跡する因子, すなわち各層内の濃度分布, 第 I 領域内の平均濃度, および第 I 領域を通過して第 II 領域内へ浸透する溶質量, さらに必要な場合には, I, II 領域の存在全量 (全移動量) が明らかにされた訳である。

3. 数値解析結果および考察

これまで (13)~(18) 式, および必要があれば dW_e/dt で求められ得る flux 値は形式上は簡単な規則的表現で与えられたが, いずれも級数解であり関与する変数 (f_0) およびパラメーター α の効果は一瞥しただけでは明らかでない。

そこで次にこれらの結果を図式的, あるいは数値的に検討する。

3-a α 値について

α は二相拡散あるいは積層拡散問題で表われる無次元数であり, 考慮している二相領域中での移動溶質の拡散係数値と, 両相での分配関係を示す濃度比の三物性値から成りたっている。その導入は先の理論で (9), (10) 式から (11), (12) 式への整理の過程で導入された値である。

この値は絶対値が 1 より大きくない任意の実数をとることが可能であり*, パラメーターとしては σ や m を用いるより極めて整理しやすい性質を有している。この α 値の内容について考えると, $\alpha=0$ の場合は系が完全な均質性を有し, 積層と考える必要のない場合 ($D_I=D_{II}$, $C_I=C_{II}$), および不均質ではあるが ($D_I \neq D_{II}$, $C_I \neq C_{II}$) 拡散係数比の平方根が分配比の逆数と等しい関係にある場合 ($\sqrt{D_{II}/D_I}=C_I/C_{II}$) の二つがあげられる。しかし通常対象とする相において濃度に関して不均質性が著しい場合 $\frac{C_I}{C_{II}} \gg 1$ でも拡散係数比がこのように大きく変わることはまれであり前者 (あるいは均質相に極めて近い不均質系 $C_I \simeq C_{II}$) が $\alpha=0$ を代表するものと考えるのが一般的である。

一方溶質を全く保持出来ないほどの非親和性をもつ相が, 溶質供給相とこれを受ける相との間に介在する場合, あるいはこの介在相での拡散係数が相対的に無限大であると考えられるような場合には $\alpha=1$ であり, その全く逆の場

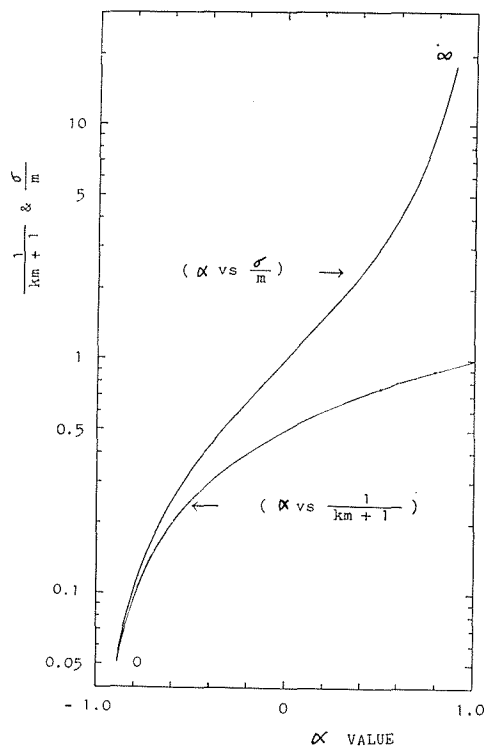


Fig. 2. Correlation of $\frac{\sigma}{m}$ and $\frac{1}{km+1}$ vs α

* α の定義により

$$\alpha = (\sigma - m)/(\sigma + m)$$

ここで m/σ とまとめて上式を書き直すと

$$m/\sigma = (1-\alpha)/(1+\alpha)$$

上式で $m, \sigma (=1/k)$ は勿論いずれも正数であるから α については, 次式が成立する。

$$m/\sigma > 0 \quad \therefore -1 < \alpha < 1$$

さらに $m \simeq 0, \sigma \simeq 0$ の場合を考えると, 極限的に $\alpha \simeq \pm 1$ が成立する。

合が $\alpha = -1$ と考えられ、一般には移動系の化学種の組合せで α の値が変化する。

そこで α 値と σ/m , および $1/(mk+1)$ の間の関係を Fig. 2 に示しておいた。

3-b 領域 I の平均濃度

ここで考えられた積層モデルの領域 I 内での平均濃度を示す関係は、溶質がどのように保持されるかという面で拡散移動状態をとらえる一つの重要な因子である。これに影響を与えるのは、領域 I の厚さに基づく一種のフーリエ数 $l/\sqrt{4D_I t}$ ($=1/(fo)$), および先に述べた無次元数 α の二無次元変数群である。

そこで α を適当に指定し $l/\sqrt{4D_I t}$ を順次変化させることによりこの非定常問題の経時効果を得ることが出来る。その結果を点綴したものが Fig. 3 である。

ここでグラフ中に付記された値は α 値を示しており、 $|\alpha| > 1$ の値で示された破線曲線は、純拡散機構の場合には存在し得ない値であるが $C_{av}-fo$ 関係の α 値による変動状態を知るために参考的に記されたものである。

この Fig. 3 の α 値の一連の変化から、平均濃度分布は $\alpha=0$ のいわゆる半無限系 Higbie 型の拡散において本体領域の一部をきりつめたいわゆる truncated form⁵⁾ を基本とし、これからの偏差が経時的に増大し、 α の正負で skewed contrast 性を示すものであることが明らかである。

さらに同じ関係を fo 数のパラメーター表示にかえたのが Fig. 4 である。これら Fig. 3, 4 より fo 数が減少すると α は平均濃度に直線的に効果を及ぼすこと、および少なくとも fo が 1/3 以下

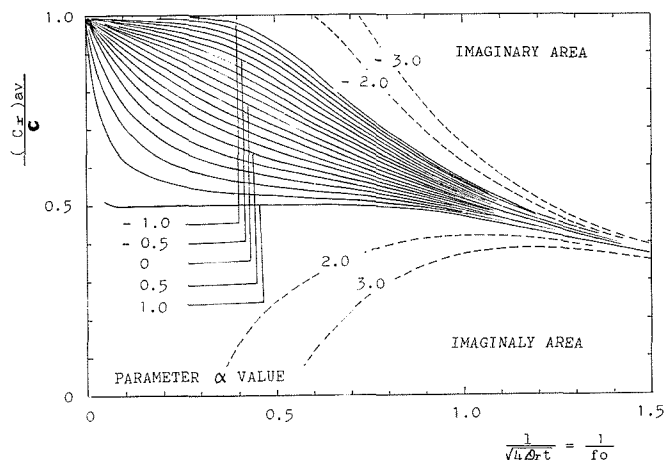


Fig. 3. Average solute concentration in region I ($-1 \leq \alpha \leq 1$)

の値をとる場合には α 効果が表われず $\alpha=0$ とした truncated form に一致することがわかる。

3-c I-II 領域境界濃度の変遷について

(3-b) において I 領域で移動現象の進行経過をとらえる平均濃度について記したが、特に fo が大きくなった場合に $\alpha = \pm 1$ でそれぞれ平均濃度がかなりの範囲にわたり 1/2, および 1 になるような特殊な情況を示すことも明らかになった。

そこで次にさらにこのような移動が進行中の過程において重要な役割をはたす液々境界濃度の I 領域側について検討する。

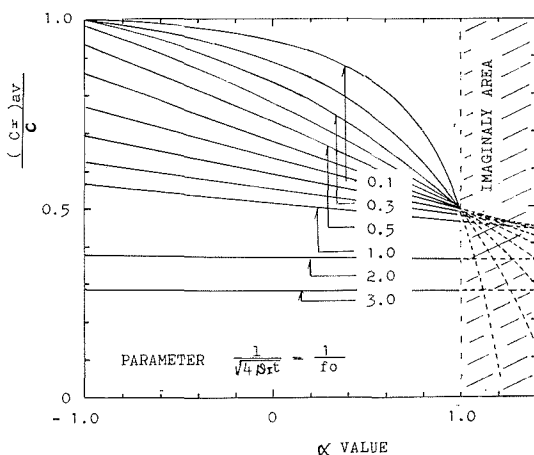


Fig. 4. Effect of α value on average concentration in region I

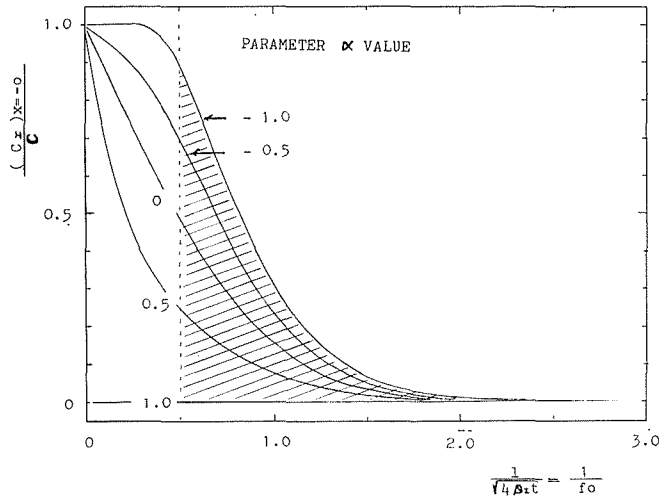


Fig. 5. I-II Region interface concentration (I side)

この濃度は (13) 式において $x = -0$ とした値でありその結果を求めたものが Fig.5 である。

なお $x = 0$ における境界条件の要請から II 領域側の溶質境界濃度 $(C_{II})_{x=-0}$ はこの関係の $1/m$ 倍の値であることは勿論である。この結果も $\alpha = 0$ の曲線を基本とし平均濃度の場合と類似の関連性があるが、特に $f_0 < 2$ では α を変化させた曲線群はいずれも相似関係にあり、 α の効果は近似的に

$$(20) \quad (C)_{x=0} \simeq (1-\alpha) (C)_{\text{truncated}} \Big|_{\frac{1}{f_0} = \frac{1}{f_0} - \frac{1}{2}}$$

で表わされるような線型効果を示しているということである。

したがって境界濃度への拡散現象のみの効果について考える場合、適当な接触時間の切つめによる修正を行ない truncated erfc 関数を利用して拡散方程式を単相の境界値問題として簡単に解くことが出来ることを示唆している。

さらに Fig. 5 から明らかなことは $\alpha = 1$ の場合には $(C_I)_{x=-0} = 0$ であり I 領域内の拡散進行面が液々界面に到達したときには直線的濃度分布が形成され (Fig. 3 参照), その後の時間経過で溶質はほぼ定常的に II 領域へ浸透し液相に吸収された溶質はより以上に I 領域内に留まり得ないことを示すように思われる。

また $\alpha = -1$ とした場合、すなわち I 領域の拡散に比較し II 領域の拡散が小さいことより I 領域のみが次第に飽和に近ずき、この結果として液液界面濃度も max 一定値に近ずきさらに I 領域内の濃度差がなくなってガス相よりの溶質受給を拒否する性質が表われる。

実際にはこの $\alpha = \pm 1$ の両極端の間に α 値が連続的に分布しておりその連続的な変化に伴い界面濃度も連続的に分布していると考えられる。

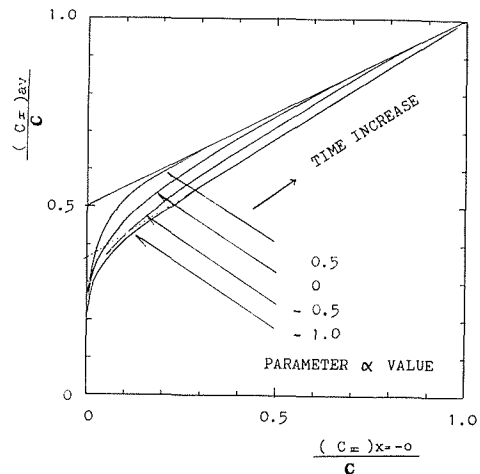


Fig. 6. $(C_I)_{av}$ vs $(C_I)_{x=-0}$ correlation

次にこの I 領域での溶質蓄積と境界濃度変化の対応を考察するために記したのが Fig. 6 である。ここに示された 4 本の曲線はそれぞれパラメーター α の値を -1 , $-1/2$, 0 , $1/2$ の場合について示したものであり, $\alpha=1$ の場合は $(C_I)_{x=-0}=0$, すなわち縦軸の上の $C_{av}/C=0$ から $1/2$ までの値で示される。なお点の対応は fo 値の等しいところでの $(C_I)_{x=-0}$ 対 C_{av} の点綴であり, いずれも接触時間無限大で 1 に近づき, 接触時間零で 0 になることは勿論である。

この結果をみると両者の対応は α 値の変化で全く自由に広い相関をとる訳でなく, 近似的に次の (21) 式で表わされる直線関係の間にはさまれていることが明らかである。

$$(21) \quad \begin{cases} (C_I)_{av} = 0.5(C_I)_{x=-0} + 1, & (\alpha \rightarrow 1) \\ (C_I)_{av} = 0.5\pi(C_I)_{x=-0} + 1, & (\alpha \rightarrow -1)^* \end{cases}$$

すなわち接触時間の短い領域では主に移動溶質は領域 I の濃度増加に使われていることが曲線の $\alpha=-1$ の曲線部分との大体の一致より判定出来る。この極めて接触時間の小さい領域を考える場合は勿論積層モデルと考えず, truncated Higbie type と考えて良いことは当然である。

しかし接触時間が大きくなると漸次境界濃度の増大に寄与してくることが判る。

さらに曲線群を α の効果と結びつけて言及すれば, 境界濃度が飽和値の 25% 以下の場合には $\alpha=0$ とした単純な truncated form を基調に 25% 以上では $\alpha=\pm 1$ の両極端の場合を基調とした線型関係というように積層問題の拡散現象が特徴的に分類されるということであり, 興味ある結果といえる。

3-d 拡散領域 II への移動について

領域 I を通り過ぎて次の拡散領域 II へ入る溶質量は先に (17), あるいは (18) 式で示された。

ここでも前と同様移動に与える fo 数および α 値の効果を知るためにそれらの相関を Fig. 7, 8 に示した。

Fig. 7 は先の (18) 式の点綴であり, 主に W_{II} に与える fo 数の効果のみるために示したものである。一方, Fig. 8 は (18) 式左辺の $mk+1$ を右辺に $(\alpha+1)/2$ の形で移し W_{II}/Cl の形に直した値と fo 数の相関である。この結果をみて明らかなことは接触時間の短い場合には W_{II} に与える α の効果は拡散効果をそのまま絶対値を大きな範囲にわたって拡大あるいは縮小しているということである。一方接触時間が長くなるとこの効果とともに拡散機構に本質的に関与してきていると言えよう。

* $\alpha=-1$ に漸近した時の $(C_I)_{av}-(C_I)_{x=-0}$ 間の関係は Fig. 6 に示されたように $(C_I)_{av}$ あるいは $(C_I)_{x=-0}$ の小さい領域を除くと計算結果より直線関係が予想される。

その勾配は原理的には (13) 式および (15) 式を利用して次のように表わせる。

$$\begin{aligned} & \tan \text{ of } (C_I)_{av} \sim (C_I)_{x=-0} \text{ correlation} \\ &= \frac{d(C_I)_{av}}{d(C_I)_{x=-0}} \\ &= \lim_{\substack{\alpha \rightarrow -1 \\ fo \rightarrow \infty \\ x \rightarrow -0}} \frac{d \left(0.5(fo) \sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left\{ (1E)_{2n, 2n+1} - \alpha (1E)_{2n-1, 2n+2} \right\} \right)}{d \left(\sum_{n=0}^{\infty} \alpha^n \left(\operatorname{erfc} \left((2n+1)(x/l) \right) / fo - \alpha \operatorname{erfc} \left((2n+1)-(x/l) \right) / fo \right) \right)} \\ &= \lim_{fo \rightarrow \infty} \frac{\pi(fo)^2}{2} \cdot \frac{2\theta_3(0, e^{-16/(fo)^2}) - \theta_3(0, e^{-4/(fo)^2})}{\theta_1^2(0, e^{-4/(fo)^2})} \end{aligned}$$

ここで分子, 分母に導入される θ 関数の値はいずれも $fo=\infty$ で $\theta(0,1)$ になり発散し解析不能である。

しかしあらかじめ得られた fo をパラメーターとする C_{av} , $C_{x=-0}$ 関係の勾配は約 0.6366 と決定され, これは $2/\pi$ に一致する値である。

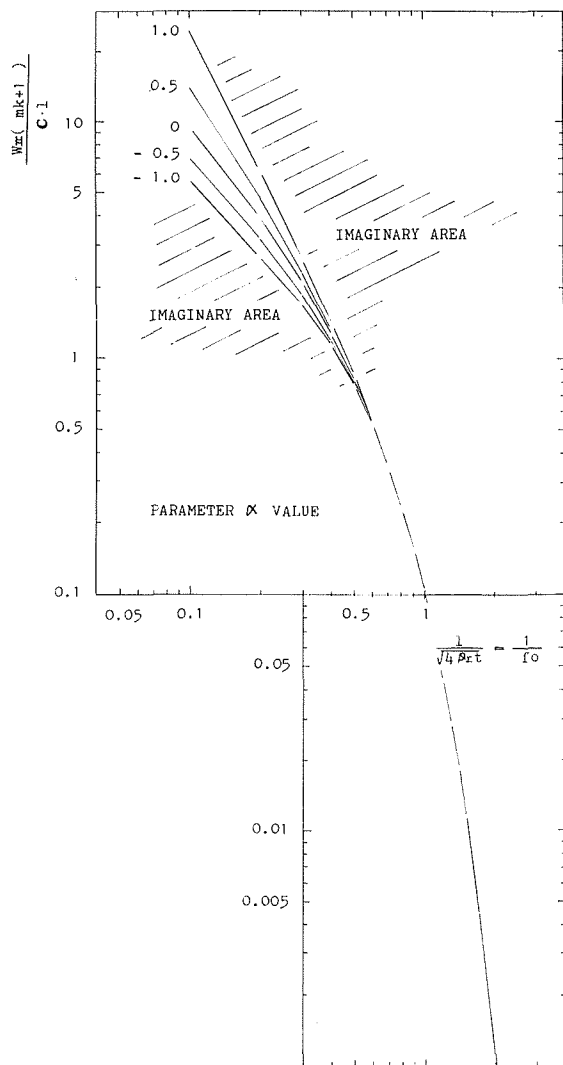


Fig. 7. Effect of fo^{-1} on mass transfer into region II.

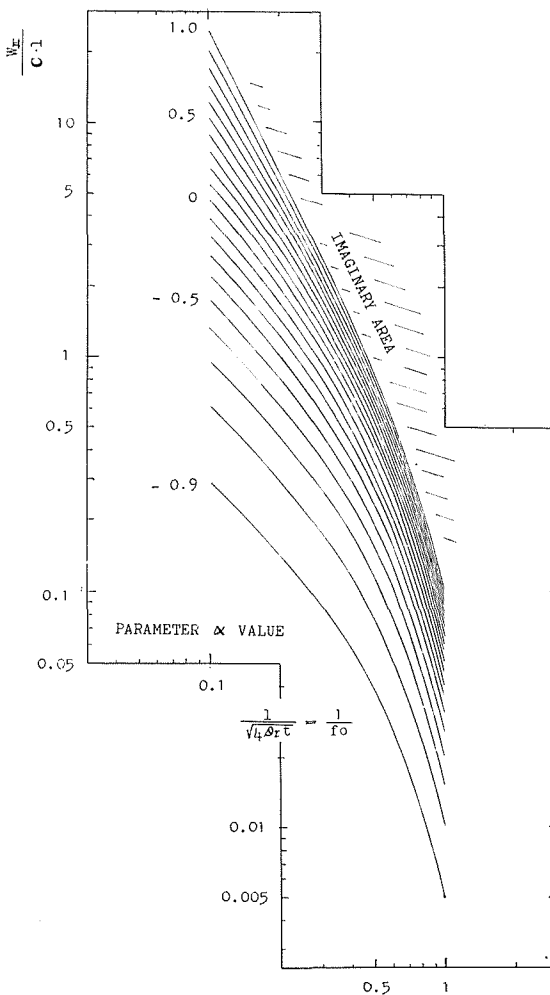


Fig. 8. $\frac{W_{II}}{Cl}$ vs $\frac{1}{fo}$ correlation

3-e 全移動量および I, II 領域内の溶質の配分について

次に (3-b~d) で述べた I, II 領域あわせての液相移動について考える。積層拡散領域への吸収された全量 W は (16) 式および (18) 式より

$$(22) \quad \frac{W}{lC} = \frac{(C_1)_{av}}{C} + \frac{W_{II}}{lC}$$

で表わされる。

この W と fo 数の相関を示したのが Fig. 9 である。同図中左側の線群は W/lC と $1/fo$ の関係であり、右側の線群は同一相関を接触時間の効果をより明らかにするよう、横軸値を変換してフーリエ数 Fo に直したものである。

この結果 $W/lC-Fo$ 相関について言えば、 $\alpha=0$ の場合次のように表わされ

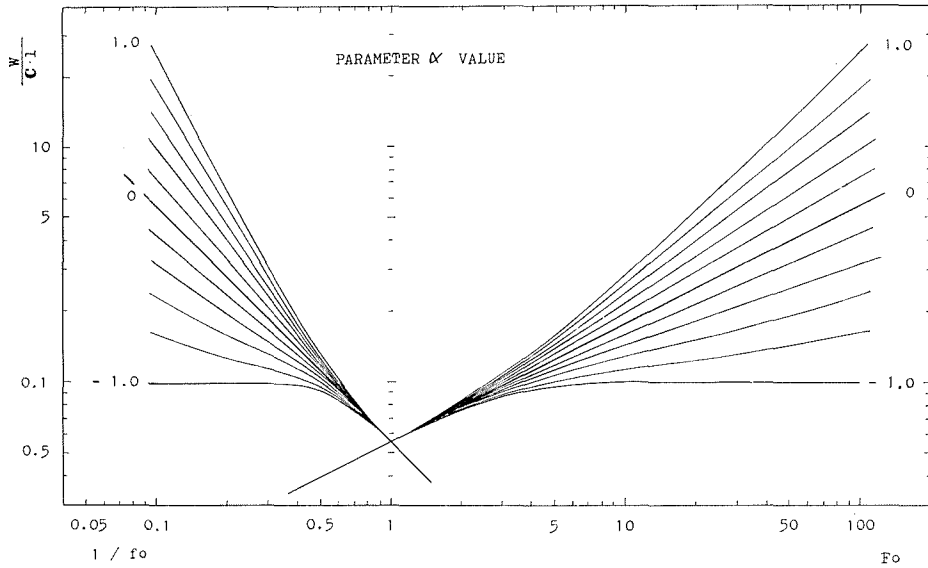


Fig. 9. $\frac{(W_I + W_{II})}{lC}$ vs $\frac{1}{fo}$ & Fo

$$\begin{aligned}
 (23) \quad \frac{W}{lC} &= \frac{\sqrt{4D_1 t}}{2l} \left(2 \operatorname{ierfc} 0 - 2 \operatorname{ierfc} \frac{l}{\sqrt{4D_1 t}} \right) \\
 &+ \frac{1}{mk+1} \frac{\sqrt{4D_1 t}}{l} 2 \operatorname{ierfc} \frac{l}{\sqrt{4D_1 t}} \Big|_{mk=1} \\
 &= \frac{1}{l} \sqrt{\frac{4D_1 t}{\pi}}
 \end{aligned}$$

完全に Higbie type の移動式に帰着する。

前の平均濃度などの場合と同様、 W についても $\alpha=0$ の相関を基礎にし、時間および α 値の変化で勾配が変化している。特に Fo 値が2以下では α の効果はなく、移動は Higbie type で近似出来るが、4~6以上の値ではその効果に対数的にほぼ直線となっている。

すなわち $\alpha=-1$ のため I 領域を飽和し、それ以上の吸収を示さない勾配零の直線から、最高 $\alpha=1$ の場合の勾配1の直線まで、ほぼ α の変化に応じて勾配の規則的な変化がみられる。

これは従来単純に非常常純拡散の場合は、移動が $\sqrt{t}$ 比例、定常拡散の場合は t 比例、乱流拡散にあっては D の $2/3 \sim 0.8$ 乗比例から類推される t の $2/3 \sim 0.8$ 乗比例といった異なる時間効果の観測に加えて従来あまり指摘されていない*興味ある新たな定量的結果であり、拡散を積層型の領

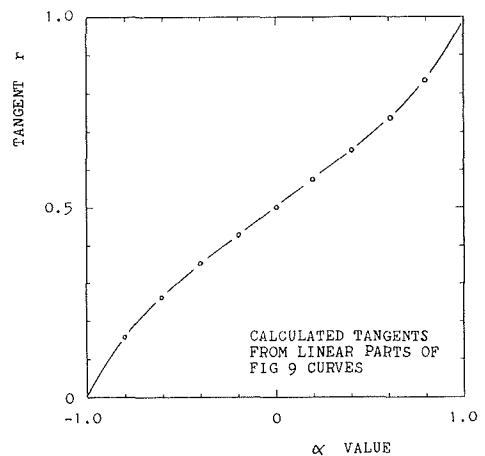


Fig. 10. Dependence α on power r for correlation of $\frac{W}{lC} \propto \left(\frac{4D_1 t}{l^2} \right)^r$

* 先の Auer らは3領域モデルで濃度分布に関する考察から各層での拡散係数および分配係数の関連性で拡散が高揚される場合、抑制される場合を半定量的に結論しているが、系が本報告より複雑なため、これに対し十分の関連性を得るにはいたっていない。

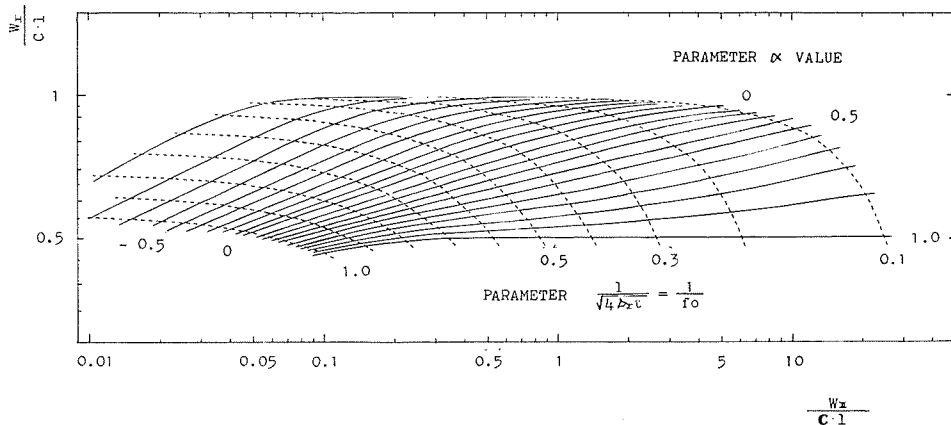


Fig. 11. W_I vs W_{II} correlation for composite-media-diffusion

域でおこると考えた場合に表われた興味ある結果である。

なお上述した α と $W/lC-Fo$ 関係の勾配との相関は時間の大きい直線部分 (あるいは I 領域厚さが薄い場合でもよい) について考えると観測されるであろう実験誤差の範囲で Fig. 10 に示す相関により整理される。

この曲線はほぼ点対称であり $\alpha = \pm 1$ に近い部分を除けば α と時間効果を示す勾配は、ほぼ直線関係にあると言える。

次に全体的な形では Fig. 9 によって示されるような経時効果での移動量が I, II 領域内にどのような形で分配されているかを示したのが, Fig. 11 である。

図で実線で示した曲線群は α を固定しての W_I/lC と W_{II}/lC の経時効果を裏変数とした場合の関係を、破線は fo 数の等しい点を結んだものである。

この関係は容易に観測される移動量 W_I と W_{II} の関係の検討に有用であり α が 1 に近づけば近づくほど後者が前者の影響を受けることなしに物質移動が進行することを示している。

ただ問題点としては実験的には一般に指摘されていないが Scott ら⁷⁾ が* 理論研究で指摘している界面抵抗の存在の場合についての検討も詳細に行なう必要があると考えられる。

4. 総 括

単相系移動問題においても界面近傍領域に複雑な派生現象が起こり得るということから、不均一相系の積層問題の拡散に一つの試みを行なった。

すなわち明らかな不均質の有限厚さの層を半無限系媒体上加えた、いわゆる積層拡散問題を取りあげ、拡散方程式の解を求め理論的に検討を加えた。

とりあげた物質移動を支配する因子は有限厚さの層内での溶質平均濃度、積層界面での濃度変化、有限厚さ領域への物質移動量、および半無限厚さ領域への物質移動量である。

検討はこれらの因子に及ぼす fo 数の効果、および拡散係数、両相内の溶質分配比で決められる無次元数 α の効果について行なった。さらに平均濃度と界面濃度の関連性から吸収された溶質のはたす役割を、また吸収された溶質の各層に分配される状態を検討した。

これらの結果から積層問題では $\alpha = \pm 1$ とした、極根的な特徴ある二つの場合を基本にし、

* 彼らは限定された等しい長さの領域の二相問題について界面での移動係数 α を導入し、濃度分布式を求め 4 つの代表的 case についての計算結果を報告している。

$\alpha=0$ の場合のいわゆる truncated Higbie type の修正というような形で、系統的に機構が説明出来ると結論される。特に移動量について言及すれば、フーリエ数が4~6以上になった場合 α によってその時間依存性が零から一次まで規則的に変化する事実が見出された。これは従来あまり指摘されていない効果であり、単相移動問題への適用で興味ある結果を示すことを示唆するものと考えられる。

Notation

- A, B ; constant
 C ; surface concentration at $x=-l$ (constant)
 C_i ; concentration
 $\bar{C}$; Laplace transformed concentration
 C^{xx}, C^t ; partial derived concentration $\frac{\partial^2}{\partial x^2}$ and $\frac{\partial}{\partial t}$ respectively
 D_i ; diffusion coefficient
 fo ; a kind of Fourier number defined by $\sqrt{4D_I t}/l$
 Fo ; Fourier number $(fo)^2$
 k ; diffusivity ratio defined by $\sqrt{D_I/D_{II}}$
 l ; finite region depth
 m ; distribution coefficient defined by C_I/C_{II}
 p ; parameter for Laplace transformation
 q ; $\sqrt{p/D}$
 t ; time
 W ; total transfered solute ($=W_I+W_{II}$) per unit area
 W_i ; transfered solute into i region per unit area
 x ; coordinate
 α ; dimensionless group defined by $(\sigma-m)/(\sigma+m)$
 β ; $(D_{II}q_{II})/(D_Iq_I)$ or $(=1/k)$
- suffix
- av ; average
 i ; region $i=I, II$
 I ; finite region or region I
 II ; semi-infinite region or region II
 $x=-0$; $x=0$ at region I side
- function

$$\operatorname{erfc} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-\xi^2} d\xi$$

$$i^n \operatorname{erfc} x = \int_x^\infty i^{n-1} \operatorname{erfc} \xi d\xi \quad n=1, 2, 3, \dots$$

$$\text{with } i^0 \operatorname{erfc} x = \operatorname{erfc} x$$

$$(\operatorname{IE})_{\alpha, \beta} = 2 \operatorname{ierfc} \frac{\alpha}{fo} - 2 \operatorname{ierfc} \frac{\beta}{fo}$$

$$e^{x^2} \operatorname{ierfc} x = \frac{1}{\sqrt{\pi}} - x(e^{x^2} \operatorname{erfc} x)$$

Literature

- 1) Auer, P. L., E. W. Murbach: J. Chem. Phys. **22**, 1054 (1954).
- 2) Berg, J. C., A. Acrivos and M. Boudart: "Adv. in Chem. Eng." **6**, Academic Press (1966).
- 3) Carslaw, H. S., J. C. Jaeger: "Conduction of Heat in Solids". Oxford Univ. Press (1959).
- 4) Crank, J.: "the Mathematics of Diffusion". Oxford Univ. Press (1956).
- 5) 久郷昌夫, 柴田俊春, 古川雅隆: 北大工学部研究報告 **43**, 67 (1967).
- 6) 森口繁一, 宇田川銑久, 一松 信: "数学公式 I, II, III". 丸善 (1964).
- 7) Scott, E. J., L. H. Tung, and H. G. Drickmer: J. Chem. Phys. **19**, 1075 (1951).
- 8) 柴田俊春, 久郷昌夫: "化学工学協会第 35 年会要旨集" (1970).

Appendix A $fo-W$ correlation data

$\alpha = 1.0$					$\alpha = -1.0$				
$1/fo$	$(C_2)_{\infty}/C$	$(mk+1)W_0/C1$	$W_{\infty}/C1$	$W/C1$	$(C_2)_{\infty}/C$	$(mk+1)W_0/C1$	$W_{\infty}/C1$	$W/C1$	
0.1	0.499970	24.83337	24.83337	25.33334	0.999930	5.58501		0.999930	
0.2	0.499962	6.083355	6.083355	6.583325	0.999998	2.703925		0.999998	
0.3	0.499992	2.611123	2.611123	3.111115	0.999122	1.69375		0.999122	
0.4	0.499999	1.39583	1.39583	1.895829	0.982849	1.13522		0.982849	
0.5	0.499973	0.833348	0.833348	1.333321	0.931253	0.764368		0.931253	
0.6	0.499561	0.527998	0.527998	1.027559	0.853899	0.511598		0.853899	
0.7	0.497362	0.344857	0.344857	0.842219	0.762676	0.341417		0.762676	
0.8	0.491424	0.228245	0.228245	0.719669	0.690809	0.227625		0.690809	
0.9	0.480735	0.151608	0.151608	0.632343	0.621410	0.151507		0.621410	
1.0	0.465626	0.100517	0.100517	0.566143	0.562235	0.100503		0.562235	
1.1	0.447257	0.066302	0.066302	0.513559	0.512240	0.066300		0.512240	
1.2	0.426950	0.043415	0.043415	0.470365	0.469950	0.043415		0.469950	
1.3	0.405878	0.028176	0.028176	0.434054	0.433930	0.028176		0.433930	
1.4	0.384910	0.018100	0.018100	0.403010	0.402975	0.018100		0.402975	
1.5	0.364634	0.011497	0.011497	0.376131	0.376122	0.011497		0.376122	
1.6	0.345405	0.007214	0.007214	0.352619	0.352617	0.007214		0.352617	
1.7	0.327407	0.004470	0.004470	0.331877	0.331876	0.004470		0.331876	
1.8	0.310705	0.002383	0.002383	0.313088	0.313439	0.002383		0.313439	
1.9	0.295296	0.001646	0.001646	0.296942	0.296941	0.001646		0.296941	
2.0	0.281118	0.000977	0.000977	0.282095	0.282095	0.000977		0.282095	
3.0	0.188061	0.000002	0.000002	0.188063	0.188063	0.000002		0.188063	
4.0	0.141047			0.141047	0.141047			0.141047	
5.0	0.112838			0.112838	0.112838			0.112838	
$\alpha = 0.5$					$\alpha = -0.5$				
$1/fo$	$(C_2)_{\infty}/C$	$(mk+1)W_0/C1$	$W_{\infty}/C1$	$W/C1$	$(C_2)_{\infty}/C$	$(mk+1)W_0/C1$	$W_{\infty}/C1$	$W/C1$	
0.1	0.850085	13.95257	10.46443	11.31452	0.980875	7.01929	1.75482	2.735695	
0.2	0.754339	4.788895	3.59167	4.346009	0.959592	3.197635	0.799409	1.759002	
0.3	0.693172	2.33702	1.752765	2.445937	0.931927	1.88134	0.470335	1.402262	
0.4	0.650458	1.32699	0.995242	1.645700	0.890494	1.19673	0.299182	1.189676	
0.5	0.617952	0.815888	0.611916	1.229868	0.833495	0.781400	0.195350	1.028845	
0.6	0.590917	0.523891	0.392918	0.983835	0.768082	0.515691	0.128923	0.897005	
0.7	0.566096	0.343997	0.257998	0.824094	0.702324	0.342277	0.085569	0.787893	
0.8	0.541385	0.228090	0.171068	0.712452	0.641078	0.227780	0.056945	0.698022	
0.9	0.515923	0.151583	0.113687	0.629610	0.586261	0.151532	0.037883	0.624144	
1.0	0.489782	0.100513	0.075385	0.565166	0.538086	0.100507	0.025127	0.563213	
1.1	0.463503	0.066302	0.049726	0.513229	0.489169	0.066302	0.016576	0.505745	
1.2	0.437700	0.043415	0.032561	0.470261	0.454662	0.043415	0.010854	0.465516	
1.3	0.412891	0.028176	0.021132	0.434023	0.423877	0.028176	0.007044	0.430921	
1.4	0.389426	0.018100	0.013575	0.403001	0.396423	0.018100	0.004525	0.400948	
1.5	0.367506	0.011497	0.008623	0.376129	0.373250	0.011497	0.002874	0.376124	
1.6	0.347208	0.007214	0.005410	0.352618	0.350814	0.007214	0.001804	0.352618	
1.7	0.328525	0.004470	0.003352	0.331877	0.330759	0.004470	0.001118	0.331877	
1.8	0.311389	0.002383	0.001787	0.313176	0.312755	0.002383	0.000596	0.313351	
1.9	0.295707	0.001646	0.001234	0.296941	0.296530	0.001646	0.000412	0.296942	
2.0	0.281362	0.000977	0.000733	0.282095	0.281850	0.000977	0.000244	0.282094	
3.0	0.188061	0.000002	0.000002	0.188063	0.188063	0.000002	0.000001	0.188064	
4.0	0.141047			0.141047	0.141047			0.141047	
5.0	0.112838			0.112838	0.112838			0.112838	

$$\alpha = 0$$

$1/f_0$	$(C_2)_{\alpha}/C$	$(mk+1)W/C1$	$W/C1$	$W/C1$
0.1	0.943675	9.39644	4.69822	5.641895
0.2	0.887902	3.86609	1.933045	2.820948
0.3	0.833232	2.09480	1.04740	1.88063
0.4	0.780154	1.26064	0.630320	1.410474
0.5	0.729093	0.798572	0.399286	1.128379
0.6	0.680422	0.519788	0.259894	0.940316
0.7	0.634416	0.343137	0.171568	0.805984
0.8	0.591269	0.227935	0.113968	0.705236
0.9	0.551098	0.151557	0.075778	0.626876
1.0	0.513934	0.100510	0.050255	0.564189
1.1	0.479749	0.066302	0.033151	0.512900
1.2	0.448450	0.043415	0.021708	0.470158
1.3	0.419904	0.028176	0.014088	0.433992
1.4	0.393942	0.018100	0.009050	0.402992
1.5	0.370378	0.011497	0.005748	0.376126
1.6	0.349011	0.007214	0.003607	0.352618
1.7	0.329642	0.004470	0.002235	0.331877
1.8	0.312072	0.002383	0.001192	0.313264
1.9	0.296119	0.001646	0.000823	0.296942
2.0	0.281606	0.000977	0.000488	0.282094
3.0	0.188062	0.000002	0.000001	0.188063
4.0	0.141047			0.141047
5.0	0.112838			0.112838

Appendix B α - σ/m and $\frac{1+\alpha}{2}$ correlation data

α	$\frac{\sigma}{m}$	$\frac{1+\alpha}{2}$
-1.0	0/20	0.000000
-0.9	1/19	0.052631
-0.8	2/18	0.111111
-0.7	3/17	0.176470
-0.6	4/16	0.250000
-0.5	5/15	0.333333
-0.4	6/14	0.428571
-0.3	7/13	0.538461
-0.2	8/12	0.666667
-0.1	9/11	0.818182
0.0	10/10	1.0
0.1	11/9	1.222222
0.2	12/8	1.500000
0.3	13/7	1.857143
0.4	14/6	2.333333
0.5	15/5	3.000000
0.6	16/4	4.000000
0.7	17/3	5.666667
0.8	18/2	9.000000
0.9	19/1	19.000000
1.0	20/0	∞