



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	細孔内溶質供給源からの物質移動 : 溶媒中における界面に平行な方向の溶質拡がりの移動に与える効果について
Author(s)	柴田, 俊春; Shibata, Toshiharu; 宿谷, 正夫 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 69, 191-204
Issue Date	1973-11-15
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41184
Type	departmental bulletin paper
File Information	69_191-204.pdf



細孔内容質供給源からの物質移動

——溶媒中における界面に平行な方向の溶質拡がりの
移動に与える効果について

柴田俊春* 宿谷正夫* 久郷昌夫*

(昭和48年4月28日受理)

Mass Transfer from restricted-Area Source

— Transfer Enhancement due to Solute Diffusion in
Parallel Direction to Interface —

Toshiharu SHIBATA Masao SHUKUYA Masao KUGO

(Received April 28, 1973)

Abstract

A transport phenomenon of mass which wells out from restricted-area sources to extended-area solvents was discussed theoretically and experimentally.

As a result of theoretical formulation and its numerical analysis, the following correlation may be used for a diffusional mass transfer with restricted-area sources.

$$W(t) \doteq 0.313 \pi^3 c^* a R \sqrt{Dt} \quad (a \ll R)$$

As mixed solvents, benzene-hexane, benzene-ethanol and hexane-ethanol and as solid solutes, benzoic and salicylic acids which were sealed into fine glass tubes, were used.

As a result, all systems showed approximately a three fold or larger transfer amount than that calculated by Higbie's pure one directional diffusion. It was also shown that the ethanol system may have some diffusional resistance in the source because of its high solubility, and the benzene system showed some interesting phenomena.

1. 緒 言

従来溶質、溶媒の接触形式として狭義の有限接触界面からの移動に関して、球体あるいは立方体、円柱などからの移動現象を除き事実上点源に近いような溶質供給源からの移動問題に関する研究はその数が少ない。

その中で内容は少し異なるが類似現象に関する研究として液々系物質移動で界面に溶質湧出源を人工的に添加し張力効果による界面攪乱を作り出し移動に与える効果をみた Ruckenstein の報告¹⁾、磁場をかけた電気伝導性液体中での点源対流伝熱を取扱った Soward の研究²⁾が最近注目を集めている条件によっては拡散移動現象に随伴する移動促進効果の検討という意味から関心もたれる。

しかし多くは不明であり著者らはここに問題提起という形で固体溶解現象における点源問題を取り上げてみた。

* 応用化学科，第一講座

この問題の背景はある平面上に限定領域の湧出源がある場合、その面上のこれより離れた個所では極端な溶質分布の不均一性があることとこれに伴う張力効果の寄与による対流運動が考えられるかもしれないということにある。

さらにもし随伴運動がない場合でも半径方向に溶質が拡がり、その結果として単純な一方向拡散より溶質移動が大きいと考えられ、従来固液系物質移動で抽出初期に極めて大きな速度を示す²⁾という現在まだ理論的に十分説明され得ていない現象を説明し得るかもしれないという観点からも興味もたれるであろう。

このような限定系の随伴現象を含めた一般的な完全な解析はしかしながら現状ではまず不可能であるので、この問題の基本となる非定常拡散現象の理論化と実験的に行なわれた溶質の拡がり方の移動に及ぼす効果を溶媒種の相違による溶解度効果の面から比較検討を試みた。

2. 拡散理論^{1,6)}

有限接触界面からの拡散現象に関する解析については座標系を円柱系にとった伝熱問題に関する Oosterkamp の研究²⁾がある。彼は $(r, \theta, z) = (0, 0, 0)$ に πa^2 の面積をもつ熱源があるとし、かつこの熱源からフラックスが平均値として一定であるような場合の問題を解いている。しかしここでは問題をフラックスではなしに、界面濃度が平均値として一定という形に直して考察する必要がある。

いま限定系の問題を Fig. 1 のように考えて拡散理論の導入を行なう。

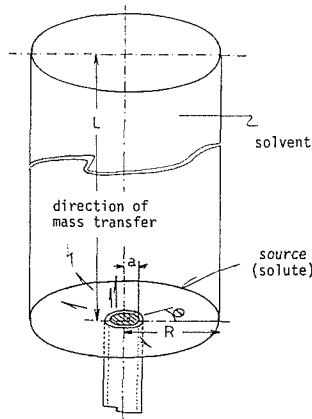


Fig. 1 Model for mass transfer from restricted-area source

(r, θ, z) 座標系において θ 方向は等方性であるとすれば、拡散方程式は

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left\{ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right\} \quad (1)$$

$$\text{初期条件 } t=0, \text{ で } C=0 \quad (2)$$

$$\text{境界条件 } z=0, r \leq a \text{ で}$$

$$C = \int_0^a 2\pi r C dr / \pi a^2 \equiv C^* \quad (\text{飽和濃度}) \quad (3)$$

$$z=0, r=R \text{ で } \partial C / \partial r = 0 \quad (4)$$

$$z=\infty \text{ で } C=0 \quad (5)$$

(1) 式を条件 (2)~(5) 式のもとで解いて次の濃度分布式を得る。

$$C = \frac{3}{8} \pi^2 C^* \left[\int_0^\infty J_0(\lambda r) J_1(\lambda a) \left\{ e^{-\lambda z} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}} - \lambda \sqrt{Dt} \right) - e^{\lambda z} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}} + \lambda \sqrt{Dt} \right) \right\} \frac{d\lambda}{\lambda} \right] \quad (6)$$

さらにこのような濃度分布を示す場合に観測される溶質の液相への拡散移動量について考える。いまある時間 t の間に移動した溶質全量を $W(t)$ 、液相領域次元を高さ L 、半径 R の円柱とすると次式で $W(t)$ が定義される。

$$W(t) = \int_0^L dz \int_0^R 2\pi r C dr \quad (R > a) \quad (7)$$

(7) 式に (6) 式を代入し演算を行なえば良いわけであるが、少し複雑なので z 方向の積分を step 1, r 方向の積分を step 2 とする。

2.1 Step 1. 高さ方向の積分

高さ方向に濃度 C を 0 から L まで積分したものを $W_L(t)$ とおくと

$$W_L(t) = \pi C^* \int_0^\infty \frac{3}{8} J_0(\lambda r) J_1(\lambda a) \frac{d\lambda}{\lambda} \int_0^L \left\{ e^{-\lambda z} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}} - \lambda \sqrt{Dt} \right) - e^{\lambda z} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}} + \lambda \sqrt{Dt} \right) \right\} dz \quad (8)$$

(8) 式右辺の $\{ \}$ 内をわけてそれぞれ次のようにおく。

$$(E.F.I.-1) \equiv \int_0^L e^{-\lambda z} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}} - \lambda \sqrt{Dt} \right) dz \quad (9)$$

$$(E.F.I.-2) \equiv \int_0^L e^{\lambda z} \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{\sqrt{4Dt}} + \lambda \sqrt{Dt} \right) dz \quad (9')$$

(9) 式において変数変換 $z/\sqrt{4Dt} = x$ を行なうと、

$$(E.F.I.-1) = e^{-2\lambda^2 Dt} \sqrt{4Dt} \int_{-\lambda\sqrt{Dt}}^{\frac{L}{\sqrt{4Dt}} - \lambda\sqrt{Dt}} e^{-2\lambda\sqrt{Dt}x} \operatorname{erfc} x dx \quad (9-a)$$

となりこの積分を行なうためには次の一般形がわかれば良いことになる。

$$I(x) = \int_x^\infty e^{a\xi} \operatorname{erfc} \xi d\xi \quad (10)$$

(10) 式は逐次積分の繰返しにより次のように求められる。

$$I(x) = \frac{e^{ax}}{\alpha} \sum_{n=1}^{\infty} \alpha^n i^n \operatorname{erfc} x \quad (10')$$

但し

$$i^n \operatorname{erfc} x = \int_x^\infty i^{n-1} \operatorname{erfc} x dx, \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (11)$$

$$i^0 \operatorname{erfc} x \equiv \operatorname{erfc} x \quad (11')$$

(10') 式で表わされた関係は α 値の正負にかかわらず x に関して収斂し一定値を有すことは容易に証明され得るであろう。勿論この α が零の場合は (11) 式に帰着する。

(10') 式の関係を (9-a) 式に適用することにより次の関係を得る。

$$(E.F.I.-1) = \frac{1}{\lambda} \left[\sum_{n=1}^{\infty} (2\lambda\sqrt{Dt})^n (-)^{n-1} i^n \operatorname{erfc} (-\lambda\sqrt{Dt}) - e^{-\lambda L} \sum_{n=1}^{\infty} (2\lambda\sqrt{Dt})^n (-)^{n-1} i^n \operatorname{erfc} \left(-\lambda\sqrt{Dt} + \frac{L}{\sqrt{4Dt}} \right) \right] \quad (9-a')$$

一方 (E.F.I.-2) に関しても同様の手法か、あるいは λ の符号を変えることにより次式を得る。

$$(E.F.I.-2) = \frac{1}{\lambda} \left[\sum_{n=1}^{\infty} (2\lambda\sqrt{Dt})^n i^n \operatorname{erfc} (\lambda\sqrt{Dt}) \right]$$

(17) 式を (13) 式に代入することにより, i^{erfc} 関数は相殺され次のような簡単な表現を得る。

$$W_{\infty}(t) = \frac{3}{4} \pi C^* \int_0^{\infty} J_0(\lambda r) J_1(\lambda a) \frac{1}{\lambda^2} (1 - e^{-\lambda^2 D t}) d\lambda \quad (13')$$

2.2 Step 2. 半径方向の積分

高さ方向に積分操作を行なった (12) 式あるいは (13') 式は移動量を求める場合さらに半径方向に対する拡がりの分をみこんだ積分をする必要がある。

一般形から云えば (12) 式を半径方向 R まで積分した値 $W_{LR}(t)$ を求めておくことが望ましいが, 解析的複雑性と後述高さ方向の効果が事実上無限大とみなせるような実験条件設定ということで (13') 式に基づく $W_{\infty R}(t)$ を求めることとする。 $W_{\infty R}(t)$ はその定義より

$$W_{\infty R}(t) = \int_0^R W_{\infty}(t) 2\pi r dr \quad (19)$$

であるから (13') 式を用いることにより

$$W_{\infty R}(t) = \frac{3}{2} \pi^2 C^* \int_0^{\infty} J_1(\lambda a) \frac{1 - e^{-\lambda^2 D t}}{\lambda^2} d\lambda \int_0^R r J_0(\lambda r) dr \quad (19-1)$$

$$= \frac{3}{2} \pi^2 C^* \int_0^{\infty} \frac{J_1(\lambda a) J_1(\lambda R)}{\lambda^3} (1 - e^{-\lambda^2 D t}) d\lambda \quad (19-2)$$

(19-2) 式は右边を $\int_0^{\infty} J_1(\lambda a) J_1(\lambda R) \frac{1}{\lambda^3} d\lambda$ および $\int_0^{\infty} J_1(\lambda a) J_1(\lambda R) e^{-\lambda^2 D t} / \lambda^3 d\lambda$ の形に分割して演算を行なうことは出来ないが $1 - e^{-\lambda^2 D t}$ を級数展開し項別積分を行なうことにより解を得ることが可能となる。また演算上は $J_1(\lambda a) J_1(\lambda R)$ の積の形で表れているベッセル関数についても級数展開を行なっておく方が都合の良いことがわかる。すなわち $J_1(\lambda a) J_1(\lambda R)$ を λ に関し級数展開すると次のように表わされる。

$$\begin{aligned} J_1(\lambda a) J_1(\lambda R) &= \frac{1}{4} \left(\frac{aR}{0!1!0!1!} \right) \lambda^2 \\ &+ \frac{1}{4^2} \left(\frac{a^3 R}{0!1!1!2!} + \frac{aR^3}{1!2!0!1!} \right) \lambda^4 \\ &+ \frac{1}{4^3} \left(\frac{a^5 R}{0!1!2!3!} + \frac{a^3 R^3}{1!2!1!2!} + \frac{aR^5}{2!3!0!1!} \right) \lambda^6 \\ &+ \frac{1}{4^4} \left(\frac{a^7 R}{0!1!3!4!} + \frac{a^5 R^3}{1!2!2!3!} + \frac{a^3 R^5}{2!3!1!2!} + \frac{aR^7}{3!4!0!1!} \right) \lambda^8 + \dots \end{aligned} \quad (20)$$

さらに $e^{-\lambda^2 D t}$ の変数の形に注目しかつ $a^2/R^2 = \phi$ の定数置換と $R^2/4Dt = fo$ および $\lambda^2 Dt = \eta$ の変数置換を行なって次の関係を得る。

$$\begin{aligned} \frac{J_1(\lambda a) J_1(\lambda R)}{\lambda^2} &= \frac{aR}{4} \left\{ \left(\frac{1}{0!1!0!1!} \right) - fo \left(\frac{\phi}{0!1!1!2!} + \frac{1}{1!2!0!1!} \right) \eta \right. \\ &\quad \left. + fo^2 \left(\frac{\phi^2}{0!1!2!3!} + \frac{\phi}{1!2!1!2!} + \frac{1}{2!3!0!1!} \right) \eta^2 - \dots \right\} \end{aligned} \quad (21)$$

また関数 $e^{\lambda^2 D t} - 1$ についても展開を行なっておくと,

$$\frac{e^{\lambda^2 D t} - 1}{\lambda} = \frac{1}{\lambda} \left\{ \eta + \frac{\eta^2}{2!} + \frac{\eta^3}{3!} + \frac{\eta^4}{4!} + \dots \right\} \quad (22)$$

したがって (21), (22) 式の関係を利用し, (19-2) 式を整理すると次式を得る。

$$\begin{aligned} W_{\infty R}(t) &= \frac{3}{2} \pi^2 C^* R \int_0^{\infty} \left(\frac{J_1(\lambda a) J_1(\lambda R)}{\lambda^2} \right) \left(\frac{e^{\lambda^2 D t} - 1}{\lambda} \right) e^{-\lambda^2 D t} d\lambda = \\ &= \frac{3}{16} \pi^2 C^* \left(\frac{a^3}{\phi} \right) \left[\left(\frac{1}{0!1!0!1!1!} \right) \int_0^{\infty} e^{-\eta} d\eta - \left\{ fo \left(\frac{\phi}{0!1!1!2!1!} + \frac{1}{1!2!0!1!1!} \right) - \frac{1}{0!1!0!1!2!} \right\} \int_0^{\infty} \eta e^{-\eta} d\eta \right. \end{aligned}$$

$$+ \left\{ f_0^2 \left(\frac{\phi^2}{0!1!2!3!1!} + \frac{\phi}{1!2!1!2!1!} + \frac{1}{2!3!0!1!1!} \right) - f_0 \left(\frac{\phi}{0!1!1!2!2!} + \frac{1}{1!2!0!1!2!} \right) + \left(\frac{1}{0!1!0!1!3!} \right) \right\} \int_0^\infty \eta^2 e^{-\eta} d\eta - \dots \quad (19-3)$$

ところで一般形式 $\int_0^\infty x^n e^{-x} dx$ は n が整数のとき階乗関数の定義であるから

$$\int_0^\infty e^{-x} x^n dx = n! \quad (23)$$

(23) 式の関係を用いて (19-3) 式に適用すると

$$W_{\infty R}(t) = \frac{3}{16} \pi^2 C^* \left(\frac{a^3}{\phi} \right) \left\{ \begin{aligned} & \left\{ \frac{(0!)}{(1!)} \left(\frac{1}{0!1!0!1!} \right) \right\} - \left\{ f_0 \left(\frac{1!}{1!} \right) \left(\frac{\phi}{0!1!1!2!} + \frac{1}{1!2!0!1!} \right) \right. \\ & \left. - \left(\frac{1!}{2!} \right) \left(\frac{1}{0!1!0!1!} \right) \right\} + \left\{ f_0^2 \left(\frac{2!}{1!} \right) \left(\frac{\phi^2}{0!1!2!3!} + \frac{\phi}{1!2!1!2!} + \frac{1}{2!3!0!1!} \right) \right. \\ & \left. - f_0 \left(\frac{2!}{2!} \right) \left(\frac{\phi}{0!1!1!2!} + \frac{1}{1!2!0!1!} \right) + \left(\frac{2!}{3!} \right) \left(\frac{1}{0!1!0!1!} \right) - \dots \right\} \quad (19-4) \end{aligned} \right.$$

ここで上式はパラメーター ϕ と時間に関する変数 f_0 が入りこんでいるのでこの整理をはかる。まず ϕ のべき数に注目し (19-4) 式を書き直すと

$$W_{\infty R}(t) = \frac{3}{16} \pi^2 C^* \left(\frac{a^3}{\phi} \right) \left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{1}{0!1!1!} \right) \frac{1-e^{-f_0}}{f_0} + \left(\frac{1}{0!1!2!} - \frac{\phi f_0}{1!2!1!} \right) \frac{1}{f_0} (f_0 e^{-f_0}) \\ & + \left(\frac{1}{0!1!3!} - \frac{\phi f_0}{1!2!2!} + \frac{(\phi f_0)^2}{2!3!1!} \right) \frac{1}{f_0} \left(\frac{d}{df_0} \right) (f_0^2 e^{-f_0}) \\ & + \left(\frac{1}{0!1!4!} - \frac{\phi f_0}{1!2!3!} + \frac{(\phi f_0)^2}{2!3!2!} - \frac{(\phi f_0)^3}{3!4!1!} \right) \frac{1}{f_0} \left(\frac{d}{df_0} \right)^2 (f_0^3 e^{-f_0}) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (19-5)$$

(19-5) 式の整理にあたり右辺に特徴的に表れて来る $(1/f_0)(d/df_0)^n(f_0^{n+1}e^{-f_0})$ という関数に注目し補助関数 $(F(f_0))^n$ の導入を行なう。

$$(F(f_0))_n = \frac{1}{n!} \frac{1}{f_0} \left(\frac{d}{df_0} \right)^{(n-2)} (f_0^{n-1} e^{-f_0}) \quad (n \geq 1) \quad (24)$$

ただし $n=1$ の時には次のように約束するものとする。

$$(F(f_0))_1 = \frac{1}{1!} \frac{1}{f_0} \left(\frac{d}{df_0} \right)^{-1} e^{-f_0} \equiv \frac{1-e^{-f_0}}{f_0} \left(\frac{1}{1!} \right) \quad (25)$$

(24), (25) の関係を用いれば (19-5) 式は

$$\begin{aligned} \frac{16\phi}{3\pi^2 C^* a^3} W_{\infty R}(t) &= \frac{1}{0!1!} \sum_{n=1}^{\infty} (F(f_0))_n - \frac{(\phi f_0)}{1!2!} \sum_{n=2}^{\infty} \frac{n!}{(n-1)!} (F(f_0))_n + \frac{(\phi f_0)^2}{2!3!} \sum_{n=3}^{\infty} \frac{n!}{(n-2)!} (F(f_0))_n \\ &- \frac{(\phi f_0)^3}{3!4!} \sum_{n=4}^{\infty} \frac{n!}{(n-3)!} (F(f_0))_n + \dots = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=1+m}^{\infty} (F(f_0))_n \frac{(-)^m (\phi f_0)^m}{m!(m+1)!} \frac{n!}{(n-m)!} \end{aligned} \quad (26)$$

のように形式的には規則性ある関係で表現出来る。しかしここでは $n=1$ のときのみを分離した関係を用いることとする。

$$\frac{16\phi}{3\pi^2 C^* a^3} W_{\infty R}(t) = \frac{1-e^{-f_0}}{f_0} + g(\phi, f_0) e^{-f_0} \quad (27)$$

ただし

$$g(\phi, fo) = \frac{1}{0!1!} \left\{ \begin{aligned} & \frac{0!1!}{2!} \left(\frac{1}{0!1!0!} \right) + \frac{1!2!}{3!} \left(\frac{1}{0!1!1!} - \frac{fo}{1!2!0!} \right) \\ & + \frac{2!3!}{4!} \left(\frac{1}{0!1!2!} - \frac{fo}{1!2!1!} + \frac{fo^2}{2!3!0!} \right) + \dots \end{aligned} \right\} \\ - \frac{\phi fo}{1!2!} \left\{ \begin{aligned} & \frac{2!0!1!}{1!2!} \left(\frac{1}{0!1!0!} \right) \\ & + \frac{3!1!2!}{2!3!} \left(\frac{1}{0!1!1!} - \frac{fo}{1!2!0!} \right) + \dots \end{aligned} \right\} \\ + \frac{(\phi fo)^2}{2!3!} \left\{ \frac{3!1!2!}{1!3!} \left(\frac{1}{0!1!0!} - \frac{fo}{1!2!0!} \right) + \dots \right\} - \dots \quad (28)$$

以上 (28) 式の条件つきで (27) 式を計算すれば求めようとした物質移動量が得られることになる。なお (27) 式は e^{-fo} を含んでいることにより $fo=0$ を除いて総て一定の収斂値を有すると考えられる。また $fo=0$ は $t=\infty$ に対応するものでありこのとき湧出源内の拡散抵抗が問題にならない場合には当然 $W_{\infty R}(\infty)=\infty$ という事と一致している。

ここで得られた (27) 式は級数和間の規則性に注目した場合さらに表現の単純化が可能と思われるが現時点ではこれが不明のため以下はパラメーターおよび変数を適当に設定することにより級数計算を行なった。

3. 数値解析

3.1 (28) 式における ϕ^0 項の検討

移動量を与える (27) 式において $g(\phi, fo)$ 以外の値は物性値、条件を与えることにより容易に評価することが出来る。

しかし $g(\phi, fo)$ は先にも述べたように数値計算を行なって関数の性質を知る必要がある。この中でも特に $g(\phi, fo)$ の ϕ に関係しない項についてまず数値的に検討しよう。いま (28) 式において次のように級数の各項を整理すると

$$a_0 = \frac{0!}{0!1!0!} \quad a_1 = \frac{1!}{0!1!1!} - \frac{1!}{1!2!0!} fo \quad a_2 = \frac{2!}{0!1!2!} - \frac{2!}{1!2!1!} fo + \frac{2!}{2!3!0!} fo^2 \dots \\ a_n = \frac{n!}{0!1!n!} - \frac{n!}{1!2!(n-1)!} fo + \dots + \frac{(-)^n n!}{n!(n+1)!0!} fo^n = \sum_{i=0}^n \frac{(-)^i n!}{i!(i+1)!(n-i)!} fo^i \quad (29)$$

その結果 $g(\phi, fo)$ の ϕ に関する零次項 ($g(\phi^0, fo)$) については次式が成立する。

$$g(\phi^0, fo) = \frac{1}{0!1!} \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{n=0}^N \frac{a_n}{(n+2)} \quad (30)$$

(30) 式は fo を設定すれば (29) 式を用いて計算出来るが、これはベッセル関数の性質が演算操作後も残っており単調に収斂はしない。そこで次のような近似計算によった。すなわち次式で極値をとるところまでの級数和を表わすものとする

$$\sum_{n=0}^N \frac{a_n}{(n+2)} = F(N) \quad (31)$$

$F(N)$ は N の値の増加により順次最大値、最小値、最大値、…というように減衰振動的に一定値に近づくとされる。

その様子を調べるため $fo=1$ の場合につき極値を Table 1 に示した。同表中にはいま求めようとする (30) 式が一般に

$$\min \sum_{n=0}^{Nj} \frac{a_n}{(n+2)} < \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{(n+2)} < \max \sum_{n=0}^{Nj+1} \frac{a_n}{(n+2)} \quad (32)$$

Table 1 Numerical value for $g(\phi, f\nu)=g(0, 1)$

j	N_j	$\sum_{n=1}^{N_j} a_n/(n+2)$	$(\frac{\min+\max}{2}) \sum_{n=1}^{N_j} \frac{a_n}{(n+2)}$	max error
0	2	0.5	0.604167	17.24 %
1	4	0.708333	0.635742	11.42
2	13	0.563150	0.586908	4.048
3	26	0.610665	0.599796	1.812
4	45	0.588926	0.594944	1.012
5	68	0.600963	0.597171	0.6350
6	97	0.593379	0.595890	0.4214
7	130	0.598401	0.596559	0.3087
8	169	0.594717		

ただし N_j は j 番目の極値を示すときの N 値の関係にあることから j がある程度以上大きければ次式が成立するとし、この平均値とこれを用いたことによる推定最大誤差についても付記した。

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{(n+2)} \doteq \frac{1}{2} \left\{ \min \sum_{n=0}^{N_j} \frac{a_n}{(n+2)} + \max \sum_{n=0}^{N_{j+1}} \frac{a_n}{(n+2)} \right\} \tag{33}$$

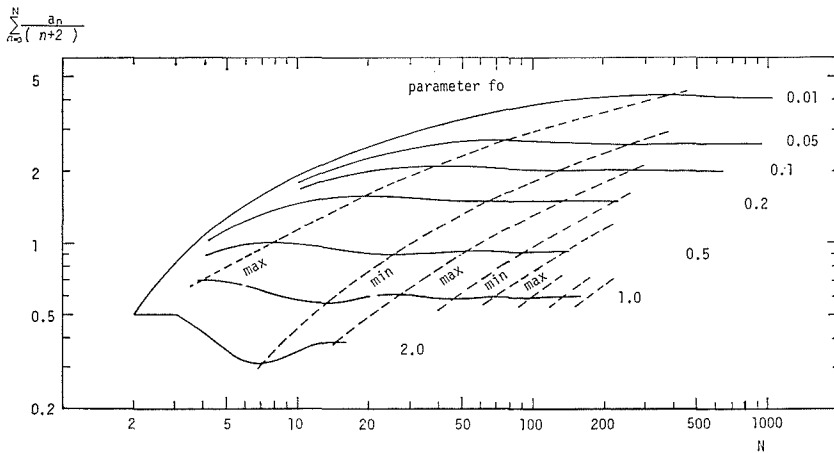


Fig. 2 For estimation of $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{(n+2)}$

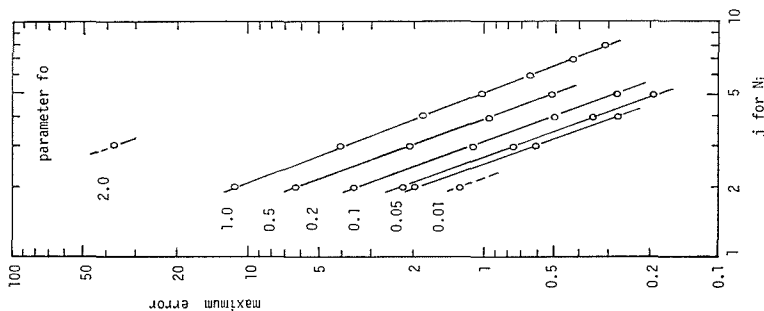


Fig. 3 Error accompanied with the approximation

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{(n+2)} \doteq \frac{1}{2} \left\{ \min + \max \right\} \sum_{n=0}^{N_j} \frac{a_n}{(n+2)}$$

この結果 $fo=1$ では $N=68$ 程度とすれば最大 1% の誤差内で $g(\phi^0)$ が求められることになる。

なお fo の適当な値に対し $F(N)$ の N による移り変りの様子を Fig. 2 に示した。また $fo=1$ の場合と同様平均値を用いることによる誤差の関係を Fig. 3 に示した。この Fig. 3 より極値の表われる個所 j と誤差の間には両対数点綴で直線関係にあり、かつ fo が小さくなれば j が大きくなっても急速に誤差の減少することを示している。

これらの関係を考慮し $g(\phi^0, fo)$ を求めた。

3.2 (28) 式における ϕ^1 項の検討

(28) 式において ϕ^1 項についても { } 内は ϕ^0 項で行なったのと共通性をもった類似の手法で取扱うことが出来る。

Fig. 2 と同様な手法の関係を Fig. 4 に示した。この結果 ϕ^0 の場合は fo の影響を強く受ける関数であったのに対し、 ϕ^1 については fo がいずれの場合でも約 0.05 に漸近するような関係にあるといえる。

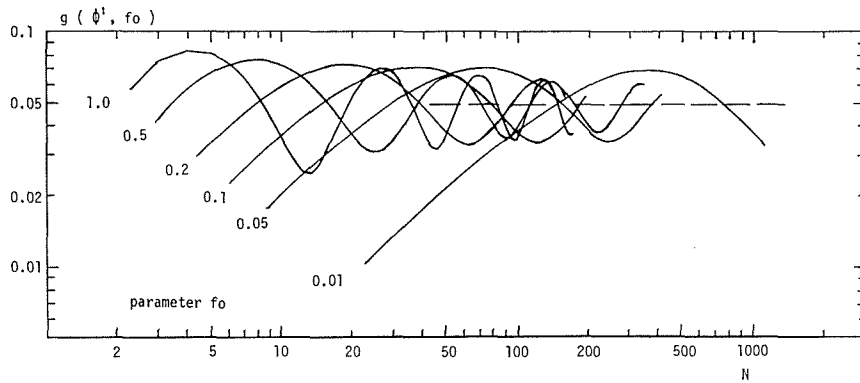


Fig. 4 For estimation of $g(\phi^1, fo)$
order of $\phi=0.1$

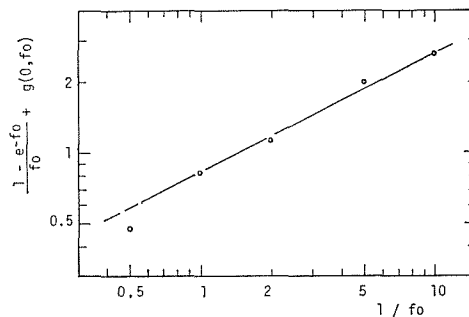


Fig. 5 Calculated result for
 $\frac{1 - e^{-fo}}{fo} + g(0, fo)$

また問題が限定領域溶質供給源の場合には $a^2 \ll R^2$ であるから $\phi \ll 1$ と考えて良く、実験設定によってはこの項以上の ϕ による修正は省略可能と考えられる。

以上 3-1, 3-2 のことから数値計算を行なった結果を Fig. 5 に記す。

この結果近似的に次の関係が成立する。

$$\frac{1-e^{-fo}}{fo} + g(\phi^0, fo) \doteq \frac{A}{\sqrt{fo}} \quad (0.1 < fo < 2) \quad (34)$$

ここで A は比例定数であり約 0.835 とした。

(34) 式で $fo = R^2/4Dt$ であったから移動量 $W(t) (= W_{\infty R}(t))$ は次のように表わされることになる。

$$W(t) \doteq \frac{3}{16} \pi^2 C^* a R^2 \times 0.835 \frac{\sqrt{4Dt}}{R} = 0.313 \pi^2 C^* a R \sqrt{Dt} \quad (35)$$

4. 固体溶解実験について

実験は Fig. 1 に示したような構成で行なった。すなわち溶質供給源としてはガラス細管 (内直径 3 mm) に融融溶質を導入, これを急冷し固化させ表面をナイフで削り滑らかにしたものを用いた。これを溶媒充填用ガラス円管セルの下部にとりつけて移動実験を行なった。

移動溶質の決定はフェノールフタレイン指示薬による苛性ソーダでの滴定分析によった。

この実験の際, 溶解量の面積による増加を計る目的で主に次の二様式を併用した。

- i) 内径 14 mm (=2R) のセルに溶質供給源を 1 本つけた場合
- ii) 内径 22 mm のセルに対称的に 3 本の溶質供給源をつけた場合 (Fig. 6)

なお ii) の場合 3 個の溶質供給源の濃度分布に関する相互作用が表われ, Fig. 1 のモデル構成と異なるおそれがあるかもしれないと危惧されたが, 後述の如くこれはそれ程大きなものではなかった。また上述実験において溶媒充填量は 15-50 ml とし, 実験温度は 20°C に調整下のものである。

実験の化学種系は溶媒としてベンゼン-ヘキサン, エタノール-ヘキサン, エタノールベンゼン系の混合溶媒を, 溶質としては安息香酸, サリチル酸を用いた。

5. 実験結果および考察

5.1 物性値について

実験結果の整理にはまず拡散係数 D と飽和溶解度 C^* が必要である。

前者については個々の系の値の実測を行わず Wilke の推算式を利用した。同推算式中会合度はエタノールが関与するときのみ, そのモル分率で比例配分的に修正し, また粘性係数についてはオストワルドの粘度計による実測値を用いた。溶媒平均分子量についてもモル平均を用いた。

飽和溶解度については通常のように混合溶媒中に過剰量の溶質を加え恒温, 振盪条件下で平衡にした後の溶液を先と同様に滴定分析で濃度決定を行なった。その結果を Table 2 に示した。

5.2 移動量に与える溶媒深さの影響

各種溶媒に対しこの充填層高の影響を安息香酸の溶出で調べたものを Fig. 7 に示した。この結果通常の純拡散で予想される如く, この限定系においてもある程度の溶媒層高があればこの効果は表われず, 理論展開において考えたように $W_{LR}(t) = W_{\infty R}(t)$ とおいて全くかまわないといえ

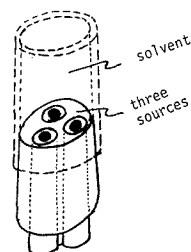


Fig. 6 Source arrangement for type ii

Table 2 Solubility data

Benzoic acid			Salicylic acid		
Benzene-Hexane			Ethanol-Benzene		
0 vol%-100 vol%		$C^*=8.63$ mgr/cc	5 vol%-95 vol%		$C^*=46.4$ mgr/cc
10	90	12.52	10	90	77.8
35	65	28.93	20	80	133.9
50	50	41.90	50	50	222.4
65	35	52.75	80	20	257.5
80	20	64.46	100	0	265.8
Ethanol-Hexane			Ethanol-Benzene		
10 vol%- 90 vol%		$C^*=66.53$ mgr/cc	20 vol%-80 vol%		$C^*=79.7$ mgr/cc
35	65	163.1	35	65	126.2
50	50	198.8	50	50	168.3
65	35	228.1	80	20	235.0
80	20	261.9			
Ethanol-Benzene					
0 vol%-100 vol%		$C^*=82.1$ mgr/cc			
20	80	213.7			
50	50	285.4			
80	20	304.7			
100	0	306.8			

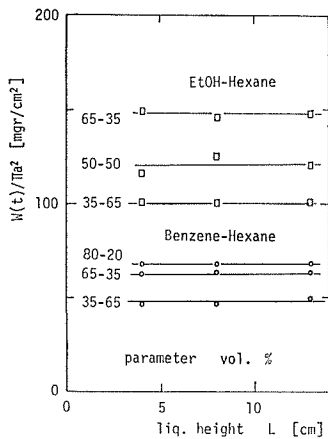


Fig. 7 Effect of liquid height on mass transfer $t=60$ min.

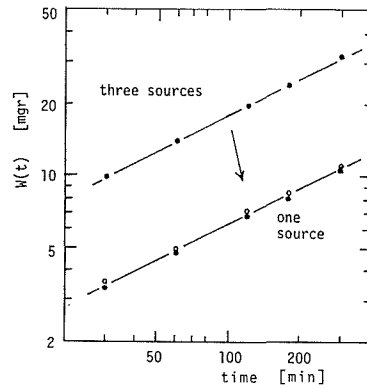


Fig. 8 Effect of number of source on mass transfer 65 vol.% Benzene-35 vol.% Hexane

る。したがって以降の実験は移動量決定の分析精度も考え $L=8$ cm の一定値とした。

5.3 溶質供給源配置の影響

i), ii) 様式の差異の有無について

前述実験方法欄に述べた溶質供給源が1個所の場合と3個所ある場合について差があるかどうかの一例を Fig. 8 に示した。この結果湧出源が3個所ある場合には1個所の場合の約3倍でありこの修正を行なえば前者がわずかに低い値を示していることから濃度分布曲線の裾野で互に相

相互作用のあることを示唆しているがこの裾野の濃度レベルが極めて低いことより接触時間が本実験の場合の程度の長さでは相互作用を省略してもかまわないというように考えられる。ここでは65% ベンゼン—35% ヘキサンの場合を示したが、他の混合溶媒濃度、および溶媒系とも全く同様のことが言えた。したがって以降の実験ではこの相互作用を念頭にはおろすが特に言及しないこととした。

5.4 混合溶媒組成ならびに接触時間の依存性について

混合溶媒を用いることにより飽和溶解度を変え、この移動量に与える効果が単純なものかどうかを検討する目的で行なった実験の中から例として、ベンゼン—ヘキサン系、エタノール—ベンゼン系の場合を Fig. 9 に示した。

この結果一つの混合溶媒系に着目するときには移動量が溶解度の増加する方向へ様な変化をみせ特異な変化はなく、また時間的にはほぼ完全に \sqrt{t} 比例の様子を示すことが明らかとなった。残りのエタノール—ヘキサン系および溶質が安息香酸からサリチル酸に変わっても同様のことが言えた。

5.5 飽和溶解度の効果について

以上述べたようにある条件をそろえた系列の移動量 $W(t)$ は \sqrt{t} 比例をしていること、またこの結果および先述の拡散理論の考察から拡散係数が必ず Dt という積の形でのみ導入されていたことか

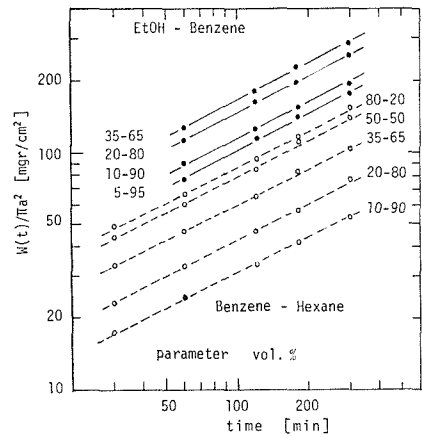


Fig. 9 Time and solvent dependencies on mass transfer

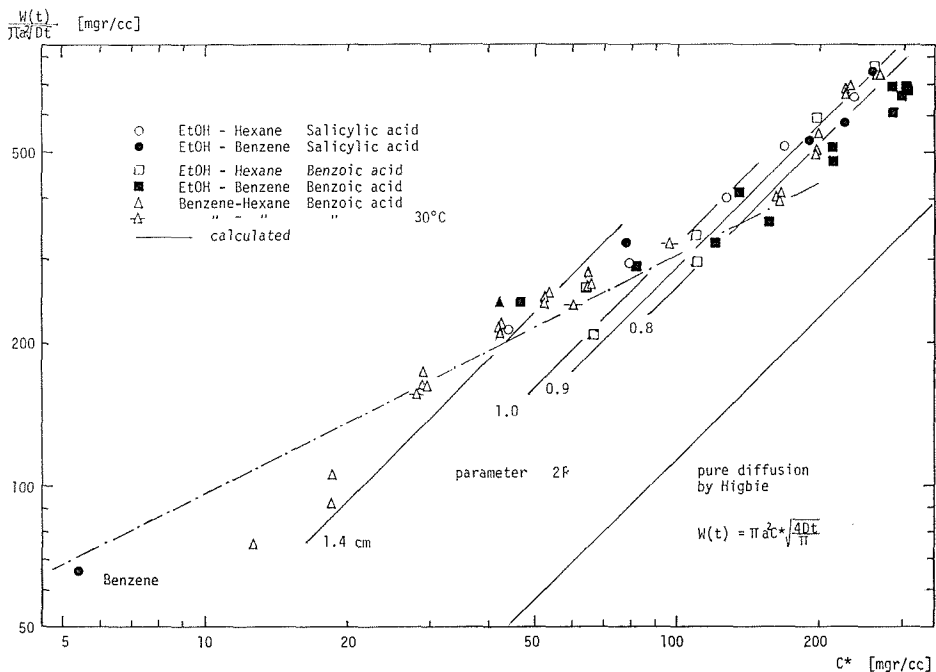


Fig. 10 Correlation between $W(t)$ and C^*

ら、次に各種条件に関し得られた移動量を \sqrt{Dt} および溶質供給源の断面積で割ったものの平均値と対応する飽和溶解度の関連性という面での検討を試みた。これらの関係を Fig. 10 に示す。

ここで下方に記した直線は $\phi=1$ 、すなわち溶質の半径方向の拡がり効果のない通常の純拡散に対応するものである。

この結果をみると限定湧出源系では半径方向に溶質が拡がることによりいずれも純拡散より約3倍程度の移動量増加が期待されることを示している。

また実験点が必ずしも良好な傾向とは言いがたいがエタノールが関与した系については、 $W(t)/(\pi a^2 \sqrt{Dt})$ と飽和溶解度 C^* の間には比例関係にあると推定される。また先の溶質供給源の個数による分類 i), ii) で移動量があまり変化しなかった（したがって $2R=1.4$ cm と考えられる）にもかかわらず 0.8~1.0 cm の計算線上に点が分布しているのは溶解度が大きくなると、ここでは理論上では考慮に入れていない湧出源内部（ガラス細管）の拡散抵抗が増大するためにみかけ上 R の減少という形で効果が表れてきたと考えられる。

一方ベンゼン—ヘキサン安息香酸系はほぼ $2R=1.4$ cm 上に集まっているがいずれもこれよりわずかに大きな値を示すこと、およびベンゼンが関与する場合には平均的に鎖線で示した関係にあるとみなせることから半径方向に溶質が拡散以外の効果、すなわち緒言にも述べた溶質分布の不均一性による張力効果の寄与により半径方向に弱い対流運動の存在を示唆するものと考えられ、移動量がこのような場合でも \sqrt{t} 比例を示すことから、半径方向に濃度が一様化されたような状況で、界面に垂直方向の拡散現象が進行するものと考えられる。

6. 総 括

有限領域湧出源から理論上は任意の広さの溶媒領域への物質移動に関し、湧出源内部の拡散抵抗を省略した形ではあるが理論式を導出した。

このような移動物質の進行方向が多面的な場合の現象を検討するため、主に飽和溶解度を広く変化させることのできるベンゼン—ヘキサン、エタノール—ヘキサン、エタノールベンゼン系の混合溶媒による安息香酸およびサリチル酸の溶解実験を静止系で行なった。

その結果移動量は飽和溶解度が大きいときには湧出源内の拡散抵抗もきいてくると考えられるが一方（界面に垂直）の場合の純拡散で推定される値より少なくとも約3倍以上の増加が期待されるのが明らかとなった。

従来固液抽出の解析は主として細孔内拡散を主体として行なわれていたため、抽出初期における移動量の大きい現象を説明することが出来なかったが、本研究結果はその現象的解明を行なったものとも考えられる。

またこの混合溶媒系でベンゼンが関与する場合、界面に平行な方向での拡散以外の物質移動が存在すると思われた。

Nomenclature

a	radius of solute feed source	[cm]
a_n	function of f_0 defined by Eq. (29)	
C	concentration	[mgr/cc]
C^*	saturated concentration	[mgr/cc]
$C_{n,m}$	(n, m) term of double sequence	
D	diffusion coefficient	[cm ² /sec or min]
f_0	a kind of Fourier number ($=R^2/4Dt$)	[—]

$F(N)$	function defined by Eq. (31)	
$(F(f_0))_n$	function defined by Eq. (24)	
$g(\phi, f_0)$	auxiliary function for $W(t)$ determination	
$J_0(x)$	0th kind of Bessel function	
$J_1(x)$	1st kind of Bessel function	
j	ordinal number for max. or min. of Eq. (31)	
L	solvent layer height	[cm]
N_j	index for finite series	
R	radius of cylinder which encloses solute passage	[cm]
t	time	[sec or min]
$W(t)$	transferred solute (double integrated) ($=W_{LR}(t)$)	[mgr]
$W_{L\text{or}\infty}(t)$	integrated solute by height	[mgr/cm ²]
$W_{LR\text{or}\infty R}(t)$	double integrated solute by height and radius R	[mgr]
$(r, 0, z)$	variables in cylindrical coordinate system	
λ	constant	[1/sec or min]
ϕ	area ratio of source and solute passage ($=\pi a^2/\pi R^2$)	[—]

文 献

- 1) Carslaw, H. S. & J. C. Jaeger: Conduction of Heat in Solids, 2nd, ed., (1959), Oxford Univ. Press.
- 2) Oosterkamp, W. J.: Philips Res. Rep., **3** (1948), p. 49.
- 3) Ruckenstein, E.: Int. J. Heat & Mass Transfer, **11** (1968), p. 1753.
- 4) Soward, A. M.: J. Fluid Mech., **39** (1969), p. 753.
- 5) 杉田治八郎: 充填層による固液抽出に関する研究 (博士論文), (昭44).
- 6) 森口繁一, 宇田川銚久, 一松信: 数学公式 I, II, III, 岩波書店 (1056, '57, '60).