分離技術シリーズ 32

物質の移動と平衡から学ぶ

化学工学的分離法の基礎

－詳細解答編－

相　良　　紘

分 離 技 術 会

ま え が き

ここに示す内容は，分離技術会から出版された書籍『物質の移動と平衡から学ぶ－化学工学的分離法の基礎』(「本編」という)で取り上げた［演習］の詳細な解答を記載するもので，いわゆる「詳細解答編」である．

すでに本編をご覧いただいた方々はご承知のことだが，本編には解説付きの例題とともに，それに関連する 50 問以上の演習が載っている．そして，演習に対してはヒントまたは略解のみが記述され，式や解の詳しい導出は省かれている．本編の紙幅を増やさないようにすることと，解の導き方をじっくり考えてもらうことが，その理由である．

ところが, 本編を通読して感じられたかと思うが, 演習には専門的でかなり難解な問題も含まれている．そこで，初学者の向学心を醸成し，かつ練達の士の復習にもなるように，本編とは別に全演習の詳細な解答集を，分離技術会のホームページに掲載することにした．

本編は 15 回の講義で構成されるが，第 1 講と第 15 講には演習は載っていない．ということで，この詳細解答編は第 2 講～第 14 講の演習に対する詳解を記した小冊子であり, 用いている式番号と図番号は次のように統一してある．

①式番号，図番号に用いた数字は，本編の数字を継承している．

②式番号に用いた英字は，本編の各演習問題文の連番で表示してある．

2016 年　陽春

相　良　　紘

演 習 詳 解

第２講　粒子は重力場と遠心力場でどのような動きをして分離されるか

［演習2.1］　沈でん池の床面積を求める

⑴　省略（アレンの抵抗法則 $C_D = 10/Re_P^{1/2}$ に粒子レイノルズ数 Re_P の定義式(2.2.4)を適用し，得られた C_D を $du/dt = 0$ とおいた式(2.3.2)に代入して速度 u について解く）．

⑵　式(a)に与えられた諸量を代入する．

$$u_t = \left\{ \frac{4}{225} \frac{(2000-1000)^2 (9.8)^2}{(1000)\,(0.001)} \right\}^{1/3} (0.001) = 0.1195 \text{ m/s}$$

この事例がアレン域（$2 < Re_P < 500$）に適合しているか否かを確認する．

$$Re_P = \frac{(0.001)\,(0.1195)\,(1000)}{0.001} = 119.5$$

沈でん池に供給した水の上昇速度は $u_t = 0.1195$ m/s 以下でなければならないので，沈でん池の底面積 S ［m^2］は下記の値以上でなければならない．

$$S = \frac{(10{,}000)}{(3600)\,(0.1195)} = 23.25 \text{ m}^2$$

［演習2.2］　集じん装置に沈積する粒子の割合を求める

ストークスの沈降速度式(2.3.3)より，粒子の終末速度 u_t を求める．

$$u_t = \frac{(3\times10^3 - 1.2)\,(9.8)\,(2\times10^{-5})^2}{(18)\,(1.8\times10^{-5})} = 3.63\times10^{-2} \text{ m/s}$$

この事例がストークス域（$Re_P < 2$）に適合しているか否かを確認する．

$$Re_P = \frac{(2\times10^{-5})\,(3.63\times10^{-2})\,(1.2)}{1.8\times10^{-5}} = 0.048$$

集じん率を式(2.3.4)から求める．

$$\Delta\eta = \frac{(3.63\times10^{-2})\,(0.2)}{1.2\times10^{-2}} = 0.605 \quad \therefore \text{集じん率 } 60.5\%$$

［演習2.3］　集じん率を求める式を導く

粒子は，水平方向に速度 u で移動しながら垂直方向に速度（終末速度）u_t ［m/s］で落下する．その際に，気流が沈降室の奥行き l を通過するまでの時間（滞留時間）l/u ［s］が，粒子が高さ h を沈降する時間 h/u_t ［s］より長いか等しいときには，粒子は沈降室内に捕集される．したがって，集じん率 $\Delta\eta$ は滞留時間と沈降時間の比によって表される．

$$\Delta\eta = \frac{l/u}{h/u_t} = \frac{u_t l}{uh} = \frac{u_t l}{V}$$

ただし，V ［m^3/m･s］は沈降室入口の高さ（幅）あたりの流量である．

［演習2.4］　円筒型遠心沈降機の最大処理量を求める式を導く

粒子は，流体に乗って遠心力の作用により終末速度 dr/dt ［m/s］で半径 r ［m］方向に沈降する．したがって，式(2.4.3)が成り立つ．一方スラリーは，内筒半径 r_1 と外筒半径 r_2 ［m］間の二重円筒殻内を流量 V で z 軸方向に上昇する．したがって，z ［m］方向のスラリー速度 dz/dt ［m/s］は次式で与えられる．

$$\frac{\mathrm{d}z}{\mathrm{d}t}=\frac{V}{\pi(r_2^2-r_1^2)} \tag{b}$$

式(2.4.3)と式(b)より($\mathrm{d}t$を消去して),

$$\frac{\mathrm{d}r}{\mathrm{d}z}=\frac{\pi(r_2^2-r_1^2)}{Vg}u_t r\omega^2 \tag{c}$$

が得られるので，与えられた境界条件を適用して微分方程式(c)を解けば，式(a)が導ける．

［演習2.5］　円筒型遠心沈降機の最大処理量を求める

ストークスの沈降速度式(2.3.3)より，粒子の終末速度 u_t を求める．

$$u_t=\frac{(2600-1000)\ (9.8)\ (1.0\times10^{-6})^2}{(18)\ (0.001)}=0.871\times10^{-6}\ \mathrm{m/s}$$

円周上を n［rpm］で回転する粒子の角速度 ω は $2\pi n/60$ だから，

$$\omega=\frac{(2)\ (3.14)\ (3000)}{60}=314$$

となり，この ω と u_t を［演習 2.4］の式(a)に代入する．

$$V=\frac{(3.14)\ (1)\ (0.1^2-0.05^2)\ (0.871\times10^{-6})\ (314)^2}{(9.8)\ln(0.1/0.05)}=2.98\times10^{-4}\ \mathrm{m^3/s}$$

［演習2.6］　標準サイクロンで捕集できる粒子の限界粒子径を求める

分離限界粒子径を求める式(2.4.7)に与えられた諸量を代入する．

$$D_{\mathrm{P,min}}=\sqrt{\frac{(9)\ (1.8\times10^{-5})\ (0.2)}{(1800-1.2)\ (3.14)\ (2)\ (15)}}=1.4\times10^{-5}\ \mathrm{m}$$

∴分離限界粒子径 14μm

第３講　粒子と液体はさえぎり場でどのような動きをして分離されるか

［演習3.1］　ろ過定数を決める式を導く

省略(式(3.1.6)の両辺を KV で割れば式(a)が得られ，式(3.1.6)の両辺に V_0^2 を加えれば式(b)が得られる)．

［演習3.2］　ろ液の回収量を求める

［演習 3.1］の式(b)を使う．すなわち t_0 は,

$$t_0=\frac{V_0^2}{K}=\frac{(1.5\times10^{-2})^2}{5.0\times10^{-5}}=4.5\ \mathrm{s}$$

となるから，これを［演習3.1］の式(b)に代入して $V+V_0$ が得られる．

$$V+V_0=\sqrt{(5.0\times10^{-5})\ (600+4.5)}=0.17385\ \mathrm{m^3/m^2}$$

したがって，$V=0.17385-0.015=0.15885\ \mathrm{m^3/m^2}$ となる．

∴回収されるろ液量 $0.15885\times40=6.35\ \mathrm{m^3}$

［演習3.3］　定速ろ過を考察する

式(3.1.5)を変数分離する．

$$a\mathrm{d}t=\frac{V+V_0}{\Delta P}\mathrm{d}V \tag{c}$$

式(c)のΔPに式(a)を代入し，「$t=0$～t のとき $V=0$～V」の範囲で積分すれば式(b)が得られる．

［演習3.4］　濃度分極層の状態を解析する式を導く

式(3.3.1)を変形して式(3.4.3)に代入する．

すなわち，式(3.3.1)より $C_b - C_p = R_0 C_b$ だから，これを式(3.4.3)左辺の分母に代入して次式が得られる．

$$\frac{C_m - C_p}{C_b} = R_0 \exp\frac{J_v}{k} \tag{c}$$

式(c)の左辺を変形する．

$$\frac{C_m}{C_b} - \frac{C_p}{C_b} = R_0 \exp\frac{J_v}{k} \tag{d}$$

式(d)左辺の C_p/C_b は式(3.3.1)より $1 - R_0$ だから，式(a)が得られる．

一方，式(a)と式(c)はそれぞれ，次式のように表せる．

$$C_m = C_b\left(R_0 \exp\frac{J_v}{k} + 1 - R_0\right) \tag{e}$$

$$C_m - C_p = C_b R_0 \exp\frac{J_v}{k} \tag{f}$$

式(e)と式(f)を真の阻止率 R の定義式(3.4.1)に代入する．

$$R \equiv 1 - \frac{C_p}{C_m} = \frac{C_m - C_p}{C_m}$$

$$= \frac{C_b R_0 \exp(J_v / k)}{C_b\{R_0 \exp(J_v / k) + 1 - R_0\}} \tag{g}$$

式(g)の分子分母を C_b で割れば式(b)が得られる．

第４講　物質は一つの相を形成する流体中をどのように移動するか

［演習4.1］　液体と気体に対する浸透深さを比較する

与えられた諸量を題意の式に代入する．

$$x_{1/2}(\text{気体}) = \sqrt{(10^{-5})\,(10)} = 10^{-2}\ \text{m}$$

$$x_{1/2}(\text{液体}) = \sqrt{(10^{-9})\,(10)} = 10^{-4}\ \text{m}$$

$$\text{erf}(0.5) \fallingdotseq \frac{2}{\sqrt{3.14}}\left(0.5 - \frac{0.5^3}{3}\right) = 0.52$$

［演習4.2］　コップの中に残存するエタノールの蒸発速度を求める

(1)　式(4.2.5)で $N_B = 0$，$x_A = C_A/C_m$ とおくと次式が得られる．

$$N_A = -D_{AB} C_m \frac{1}{1 - x_A}\frac{dx_A}{dx} \tag{b}$$

式(b)を「$x = 0$ のとき $x_A = x_{Ai}$，$x = L$ のとき $x_A = 0$」の条件で積分して整理すれば式(a)が得られる．

(2)　コップの中の空間部では空気は移動しないと考えられる．したがって，エタノールの蒸発速度(移動流束)N_A は式(a)に諸量を適用すれば求めることができる．すなわち，

$$C_m = \frac{p}{RT} = \frac{1}{(0.08205 \times 10^{-3})\,(273.2 + 25)} = 40.9\ \text{mol/m}^3$$

$$x_{Ai} = \frac{p_0}{p} = \frac{0.0779}{1} = 0.0779\ \text{mol 分率}$$

となるから，この C_m，x_{Ai} と与えられた諸量より N_A は次の値として求まる．

$$N_{\mathrm{A}} = \frac{(1.35\times10^{-5})\,(40.9)}{0.1}\ln\frac{1}{1-0.0779} = 4.48\times10^{-4}\ \mathrm{mol/m^2\cdot s}$$

［演習4.3］　蒸発や溶解に関する物質移動流束の相関式を導く

物質移動流束 N に関与する物理量は，濃度差 ΔC，拡散係数 D_{L}，代表長さ L のほか，流体の平均流速 u［m/s］，粘度 μ［kg/m･s］，密度 ρ［kg/m^3］である．したがって，

$$N = K(\Delta C)^a D_{\mathrm{L}}^b u^c \rho^d \mu^e L^f \tag{b}$$

と仮定できるので，この式を次元式で表し，両辺の次元を等しいとおけば次の連立方程式が得られる．

モル：$1 = a$

質量：$0 = d + e$

長さ：$-2 = -3a + 2b + c - 3d - e + f$

時間：$-1 = -b - c - e$

c と e を既知数として連立方程式を解き，それらを式(b)に代入すれば次式が得られ，結果として式(a)となる．

$$\frac{N}{D_{\mathrm{L}}(\Delta C/L)} = K\left(\frac{uL}{D_{\mathrm{L}}}\right)^c\left(\frac{\mu}{\rho D_{\mathrm{L}}}\right)^e = K\left(\frac{\mu}{\rho D_{\mathrm{L}}}\frac{Lu\rho}{\mu}\right)^c\left(\frac{\mu}{\rho D_{\mathrm{L}}}\right)^e$$

$$= K\,Re^c Sc^{c+e} = K\,Re^{\alpha} Sc^{\beta}$$

［演習4.4］　境膜物質移動係数と総括物質移動係数の関係を導く

式(4.4.1)と式(4.4.2)の最初の等式を繁分数式に変形する．

$$N = \frac{y - y_i}{1/k_{\mathrm{I}}} = \frac{x_i - x}{1/k_{\mathrm{II}}} \tag{a}$$

$$N = \frac{y - y^*}{1/K_{\mathrm{I}}} \tag{b}$$

式(a)の二番目の等式の分子分母に比例定数 m を掛けて比例式の性質を利用し，界面における平衡関係 $y_i = mx_i$ を適用すると次式が得られる．

$$N = \frac{y - mx}{1/k_{\mathrm{I}} + m/k_{\mathrm{II}}} \tag{c}$$

一方，二相間には平衡関係 $y^* = mx$ が成り立っているから，式(b)は次式で表すことができる．

$$N = \frac{y - mx}{1/K_{\mathrm{I}}} \tag{d}$$

したがって，式(c)と式(d)を等置すれば，式(4.4.3)の一番目の等式が得られる(同様の数式操作をすれば，式(4.4.3)の二番目の等式が得られる)．

第５講　二相間で達成される物質の平衡状態はどんな熱力学量で表されるか

［演習5.1］　$p-V$ 関係の実験式からフガシティーを求める

式(a)に式(b)を代入して，$RT = (0.08205)\,(675) = 55.4$，$\mathrm{d}p/p = \mathrm{d}\ln p$ とすれば次式が得られる．

$$\mathrm{d}\ln\frac{f}{p} = -0.0046\,\mathrm{d}p \tag{c}$$

式(c)を「(p_1, f_1)～(p_2, f_2)」の範囲で積分すれば次式となる．

$$\ln\frac{f_2}{p_2} - \ln\frac{f_1}{p_1} = -0.0046(p_2 - p_1) \tag{d}$$

$p_1 \to 0$ atm では理想気体と考えられるから $f_1/p_1 = 1$ となり，式(d)は次のように書ける．

$$\ln f_2 = \ln p_2 - 0.0046(p_2 - p_1) \tag{e}$$

式(e)に $p_2 = 75$ atm，$p_1 = 0$ を代入する．　$\therefore f_2 = 53$ atm

［演習5.2］　状態方程式から混合気体のフガシティー係数式を導く

(1)　$V_0 = V/n$ を式(b)に代入して整理・変形すれば式(c)が得られる．

(2)　式(a)の偏微分項に式(c)を代入する．

$$\left(\frac{\partial p}{\partial n_1}\right)_{T,V,n_2} = \frac{RT(V-nb) - nRT(-\partial nb/\partial n_1)}{(V-nb)^2} - \frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial n^2 a}{\partial n_1}\right)$$

$$= \frac{RT}{V-nb} + \frac{nRT}{(V-nb)^2}\left(\frac{\partial nb}{\partial n_1}\right) - \frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial n^2 a}{\partial n_1}\right) \tag{f}$$

式(f)を式(a)に代入して定積分を実行する．

$$\ln\psi_1 = \frac{1}{RT}\int_V^\infty \left\{\frac{RT}{V-nb} + \frac{nRT}{(V-nb)^2}\left(\frac{\partial nb}{\partial n_1}\right) - \frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial n^2 a}{\partial n_1}\right) - \frac{RT}{V}\right\} dV - \ln Z$$

$$= [\ln(V-nb)]_V^\infty - n\left(\frac{\partial nb}{\partial n_1}\right)\left[\frac{1}{V-nb}\right]_V^\infty + \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial n^2 a}{\partial n_1}\right)\left[\frac{1}{V}\right]_V^\infty - [\ln V]_V^\infty - \ln Z$$

$$= \left[\ln\frac{V-nb}{V}\right]_V^\infty - n\left(\frac{\partial nb}{\partial n_1}\right)\left[\frac{1}{V-nb}\right]_V^\infty + \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial n^2 a}{\partial n_1}\right)\left[\frac{1}{V}\right]_V^\infty - \ln Z$$

$$= \ln\frac{V}{V-nb} + n\left(\frac{\partial nb}{\partial n_1}\right)\frac{1}{V-nb} - \frac{1}{RT}\left(\frac{\partial n^2 a}{\partial n_1}\right)\frac{1}{V} - \ln Z \tag{g}$$

式(g)右辺第 3 項の偏微分項を混合則に基づいて求める．すなわち，

$$a = \sum_{i=1}^{2}\sum_{j=1}^{2}(y_i y_j a_{ij}) = y_1 y_1 a_{11} + y_1 y_2 a_{12} + y_2 y_1 a_{21} + y_2 y_2 a_{22}$$

$$= \frac{n_1^2}{n^2}a_1 + \frac{2n_1 n_2}{n^2}\sqrt{a_1 a_2} + \frac{n_2^2}{n^2}a_2$$

であるから，$\dfrac{\partial n^2 a}{\partial n_1} = 2n_1 a_1 + 2n_2\sqrt{a_1 a_2}$ より次式が得られる．

$$\frac{\partial n^2 a}{\partial n_1} = 2n\left(y_1 a_1 + y_2\sqrt{a_1 a_2}\right) \tag{h}$$

一方，定数 b については，

$$b = \sum_{i=1}^{2}(y_i b_i) = y_1 b_1 + y_2 b_2 = \frac{n_1}{n}b_1 + \frac{n_2}{n}b_2$$

であるから，$\dfrac{\partial nb}{\partial n_1} = b_1$　(i)

となり，式(h)と式(i)を式(g)に代入すれば式(d)が得られる．

(3)　$V = nV_0$ を式(d)に代入して整理すれば式(e)が得られる．

［演習5.3］　マーギュラス式の定数の決め方を考察する

式(a)と式(b)を連立させて定数 A，B について解く．

$$A = \{(x_2 - x_1)/x_2^2\}\ln\gamma_1 + (2/x_1)\ln\gamma_2$$

$$B = \{(x_1 - x_2)/x_1^2\}\ln\gamma_2 + (2/x_2)\ln\gamma_1$$

したがって，1 点の気液平衡データ（$p-T-x_1-y_1$）があれば，式(5.2.4)と $p_i = py_i\,(i = 1,\ 2)$ を用いて γ_1，γ_2

が求まるので定数 A と B が決定できる．

第６講　溶媒と溶質は二つの相の接する界面でどのような挙動をするか

［演習6.1］　表面張力の推算式を導く

省略（式(a)と式(b)からM/ρ_{L} を消去する）．

［演習6.2］　理想溶液を形成する溶質の界面過剰濃度を式にする

理想溶液の化学ポテンシャルは $\mathrm{d}\mu_i = RT\,\mathrm{d}\ln c_i\,(i=1,\ 2)$ と表せるから，式(6.2.10)と式(a)は次のようになる．

$$RTc_1^{(\gamma)}\mathrm{d}\ln c_1 + RTc_2^{(\gamma)}\mathrm{d}\ln c_2 + \mathrm{d}\sigma = 0 \tag{c}$$

$$x_1\mathrm{d}\ln c_1 + x_2\mathrm{d}\ln c_2 = 0 \tag{d}$$

式(c)と式(d)より $\mathrm{d}\ln c_1$ を消去する．

$$-\frac{\mathrm{d}\sigma}{RT} = \left(c_2^{(\gamma)} - \frac{x_2}{x_1}c_1^{(\gamma)}\right)\mathrm{d}\ln c_2 \text{ より，}$$

$$-\frac{1}{RT}\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\ln c_2}\right) = c_2^{(\gamma)} - \frac{x_2}{x_1}c_1^{(\gamma)} \tag{e}$$

したがって，式(6.2.11)と式(e)を対比して式(b)が得られる．

［演習6.3］　溶液表面に吸着された溶質の状態方程式を導く

(1)　$c_2 \fallingdotseq 0$ のとき式(a)右辺の対数項は，マクローリン展開して二次以上の項を無視すれば，次のように表される．

$$\ln\left(1+\frac{c_2}{a}\right) = \frac{c_2}{a} - \frac{1}{2}\left(\frac{c_2}{a}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{c_2}{a}\right)^3 - \cdots \fallingdotseq \frac{c_2}{a}$$

これを式(a)に適用して式(b)が得られる．

(2)　式(b)を c_2 で微分する．

$$-\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}c_2} = b\sigma_1\frac{1}{a} \tag{e}$$

一方，$\mathrm{d}\ln c_2 = \dfrac{1}{c_2}\mathrm{d}c_2$ より，$\mathrm{d}c_2 = c_2\,\mathrm{d}\ln c_2$ と書ける．

この $\mathrm{d}c_2$ を式(e)に代入して微分を偏微分に書きかえる．

$$-\frac{\partial\sigma}{\partial\ln c_2} = b\sigma_1\frac{c_2}{a} \tag{f}$$

式(f)を式(6.2.11)と組み合わせれば式(c)が得られる．

(3)　希薄溶液では $c_{2,1}{}^{(\gamma)} = c_2{}^{(\gamma)}$ である（［演習 6.2］を参照）．

したがって，式(6.2.3)より $c_2{}^{(\gamma)} = \dfrac{n_2{}^{(\gamma)}}{A^{(\gamma)}}$ と表せる．

$c_2{}^{(\gamma)}$ と $\sigma_1 - \sigma = \pi$ とおいた式(b)を式(c)に適用すれば，式(d)が得られる．

第７講　物質は固体面にどのように吸着して流体相と平衡状態になるか

［演習7.1］　トルエン蒸気を含む空気を清澄にする

トルエンの質量 w［kg］を求める．

$$w=\frac{MpV}{RT}=\frac{(92.1)\,(1)\,(0.005)}{(0.08205)\,(273.2+25)}=18.82\times10^{-3}\ \mathrm{kg}$$

空気中のトルエン濃度 c [kg/m^3] を求める（トルエンの分圧に相当する）.

$$c=\frac{18.82\times10^{-3}}{(1-0.005)}=18.91\times10^{-3}\ \mathrm{kg/m^3}$$

ラングミュアの式から，トルエン濃度 18.91×10^{-3} kg/m^3 に対する平衡吸着量 q [kg-トルエン/kg-活性炭] を求める.

$$q=\frac{(0.449)\,(1.03\times10^3)\,(18.91\times10^{-3})}{1+(1.03\times10^3)\,(18.91\times10^{-3})}=0.4271\ \text{kg-トルエン/kg-活性炭}$$

したがって，最大空気量は次のとおり.

$$\frac{(0.4271)\,(20)}{18.91\times10^{-3}}=452\ \mathrm{m^3}$$

［演習 7.2］　単分子層の飽和吸着量を求める方法を考察する

式(7.2.8)の p/p^* を X とおき，次のように変形する.

$$\frac{X}{q(1-X)}=\frac{K-1}{q_mK}X+\frac{1}{q_mK}$$

縦軸に $\dfrac{X}{q(1-X)}$，横軸に X をとれば，勾配が $\dfrac{K-1}{q_mK}$，切片が $\dfrac{1}{q_mK}$ の直線関係が得られるので，吸着データをプロットして勾配と切片の和をとれば，$\dfrac{K-1}{q_mK}+\dfrac{1}{q_mK}=\dfrac{1}{q_m}$ より，q_m が逆数として求められる.

［演習 7.3］　概括的な吸着速度式から吸着量変化を求める式を導く

吸着平衡時の吸着速度と脱着速度は等しいので，次式が成り立つ(式(7.2.3)を参照).

$$a(q_m-q)=bq \tag{c}$$

式(c)より $q_m=(a+b)q/a$ となり，これを式(a)に代入して次式が得られる.

$$\frac{\mathrm{d}q_t}{\mathrm{d}t}=\frac{a}{q}(q-q_t) \tag{d}$$

変数分離形微分方程式(d)を変数 t と q_t に分離して「$t=0$ ～ t のとき $q_t=0$ ～ q_t」の範囲で積分すれば次式が導ける.

$$\ln\frac{q}{q-q_t}=\frac{a}{q}t \tag{e}$$

したがって，式(e)を q_t について解けば式(b)が得られる.

［演習 7.4］　二成分系混合気体の吸着平衡関係を推定する

(1)　ラングミュアの吸着等温式に従えば，成分 A の吸着速度と脱着速度は次のように表される.

吸着速度 $=a_\mathrm{A}p_\mathrm{A}(1-\theta_\mathrm{A}-\theta_\mathrm{B})$

脱着速度 $=b_\mathrm{A}\theta_\mathrm{A}$

吸着平衡状態では，吸着速度と脱着速度は等しいから次式が得られる.

$$\theta_\mathrm{A}=\frac{K_\mathrm{A}p_\mathrm{A}(1-\theta_\mathrm{B})}{1+K_\mathrm{A}p_\mathrm{A}}\quad\left(\frac{a_\mathrm{A}}{b_\mathrm{A}}=K_\mathrm{A}\ \text{とおいた}\right) \tag{f}$$

同様にして，成分 B に対して次式が得られる.

$$\theta_{\mathrm{B}} = \frac{K_{\mathrm{B}} p_{\mathrm{B}}(1-\theta_{\mathrm{A}})}{1+K_{\mathrm{B}} p_{\mathrm{B}}} \qquad \left(\frac{a_{\mathrm{B}}}{b_{\mathrm{B}}} = K_{\mathrm{B}} \text{ とおいた}\right) \tag{g}$$

式(f)と式(g)を連立させ，θ_{A} と θ_{B} について解けば式(a)と式(b)が得られる．

(2)　z の逆数は，式(a)と式(b)を適用すれば次のように表せる．

$$\frac{1}{z} = 1 + \frac{\theta_B}{\theta_A} = 1 + \frac{K_{\mathrm{B}} p_{\mathrm{B}}}{K_{\mathrm{A}} p_{\mathrm{A}}} = 1 + K\frac{p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{A}}} \tag{h}$$

一方，y の逆数は次式となる．

$$\frac{1}{y} = 1 + \frac{p_{\mathrm{B}}}{p_{\mathrm{A}}} \tag{i}$$

したがって，式(h)と式(i)より式(e)が得られる．

第８講　気体分子は膜の中へどのように入り込んで移動していくか

［演習8.1］　窒素分子の平均速度などを求める

(1)　題意の数値を式(8.1.3)に代入する．

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{(8)\ (8.314)\ (273.2+25)}{(3.14)\ (28\times10^{-3})}} = 475\ \mathrm{m/s}$$

(2)　理想気体の状態方程式 $PV = NkT$ を式(8.2.2)に適用したあと，題意の数値を代入する．

$$\text{衝突回数} = \frac{\sqrt{2}\pi d^2 P\langle v \rangle}{kT} = \frac{\sqrt{2}(3.14)\ (3.13\times10^{-10})^2(1.013\times10^5)\ (475)}{(1.38\times10^{-23})\ (273+25)}$$

$$= 5.1\times10^9\ /\mathrm{s}$$

(3)　題意の数値を式(8.2.4)に代入する．

$$\lambda = \frac{(1.38\times10^{-23})\ (273.2+25)}{\sqrt{2}(3.14)\ (3.13\times10^{-10})^2(1.013\times10^5)} = 9.4\times10^{-8}\mathrm{m}$$

［演習8.2］　粘性流のコンダクタンスを確かめる

ハーゲンーポアズイユの式(a)より，流体流量 Q［Pa･m^3/s］は次式のように表すことができる．

$$Q = \frac{\pi R^4 p}{8\mu L}\Delta P$$

よって，式(b)が得られる．

［演習8.3］　多孔質膜を透過する混合気体の分離係数を式で表す

(1)　多孔質膜の細孔数を n［個］とすれば膜面積 A［m^2］は次式で与えられる．

$$A = \frac{\pi}{4} d_{\mathrm{P}}^2 \frac{n}{\varepsilon} \tag{e}$$

したがって気体分子の透過係数 J は，式(e)と式(8.4.6)より次式で表される．

$$J = \frac{nj}{A} = \frac{2\varepsilon d_{\mathrm{P}}}{3}\sqrt{\frac{2}{\pi MRT}}\frac{\Delta P}{L} \tag{b}$$

(2)　膜を隔てた供給側と透過側の圧力を P_1，P_2［Pa］とすると，J_{A}，J_{B} はそれぞれ，式(b)と式(c)より次のように表される．

$$J_{\mathrm{A}} = P_{\mathrm{m}}^{\mathrm{A}} \frac{P_1 - P_2}{L} \tag{f}$$

$$J_{\mathrm{B}} = P_{\mathrm{m}}^{\mathrm{B}} \frac{P_1 - P_2}{L} \tag{g}$$

したがって，式(c)より式(d)が成り立つ．

(3)　透過流束の比は膜を透過する気体の量比であり，二種類の気体間の分離の度合いを表す尺度（分離係数）とみなすことができるので，式(c)，式(d)，式(f)，式(g)より式(a)が得られる．

［演習8.4］　水素と窒素からなる混合気体の分離係数を求める

多孔質膜に対する透過係数［mol/m･s･Pa］は［演習 8.3］の式(c)より，

水素 = 7.17×10^{-11}

窒素 = 1.92×10^{-11}

多孔質膜における窒素に対する水素の分離係数［－］は［演習 8.3］の式(a)より，

分離係数 = 3.74

非多孔質膜（酢酸セルロース膜）に対する透過係数は，本編中の表で与えられ，また非多孔質膜における窒素に対する水素の分離係数は式（8.5.9）より，

理想的分離係数 = 27.0

［演習8.5］　完全混合型の膜モジュールを用いて混合気体を分離する

(1)　全体の物質収支は $j_{\mathrm{F}} = j_{\mathrm{O}} + j_{\mathrm{p}}$ であるから，$j_{\mathrm{p}}/j_{\mathrm{F}} = \theta$ とおけば，$j_{\mathrm{O}}/j_{\mathrm{F}} = 1 - \theta$ となる．また，着目成分の物質収支は $j_{\mathrm{F}} x_{\mathrm{F}} = j_{\mathrm{O}} x_{\mathrm{O}} + j_{\mathrm{p}} y_{\mathrm{p}}$ だから，この式の両辺を j_{F} で割れば式(a)が得られる．

(2)　もう一方の成分 B の流量は，式（8.5.7）より次式で与えられる．

$$j_{\mathrm{p}}(1 - y_{\mathrm{p}}) = \frac{P_{\mathrm{m}}^{\mathrm{B}}}{L} A P_1 \{ (1 - x_{\mathrm{O}}) - r(1 - y_{\mathrm{p}}) \} \tag{g}$$

式(b)と式(g)の比をとれば次式が得られる．

$$\frac{y_{\mathrm{p}}}{1 - y_{\mathrm{p}}} = \alpha \frac{x_{\mathrm{O}} - r y_{\mathrm{p}}}{(1 - x_{\mathrm{O}}) - r(1 - y_{\mathrm{p}})} \tag{h}$$

式(a)より $x_{\mathrm{O}} = (x_{\mathrm{F}} - \theta y_{\mathrm{p}}) / (1 - \theta)$ だから，式(h)右辺の分子は式(d)を用いて次のように書きかえられる．

$$x_{\mathrm{O}} - r y_{\mathrm{p}} = \frac{1}{1 - \theta} (x_{\mathrm{F}} - \psi y_{\mathrm{p}})$$

同様に，式(h)右辺の分母は次のようになる．

$$(1 - x_{\mathrm{O}}) - r(1 - y_{\mathrm{p}}) = \frac{1}{1 - \theta} \{ (1 - x_{\mathrm{F}}) - \psi (1 - y_{\mathrm{p}}) \}$$

したがって，式(c)が導かれる．

(3)　式(c)を y_{p} について整理すると，次の二次方程式となる．

$$\psi(\alpha - 1) y_{\mathrm{P}}^2 - \{ (\alpha - 1)(x_{\mathrm{F}} + \psi) + 1 \} y_{\mathrm{P}} + \alpha x_{\mathrm{F}} = 0$$

よって，二次方程式の解の公式より式(e)が得られる（ただし，$0 < y_{\mathrm{p}} < 1$）．

(4)　$j_{\mathrm{p}} = \theta j_{\mathrm{F}}$ とおいて，式(d)を変形すれば式(f)が得られる．

第９講　分子は吸着剤の細孔内へどのように入り込んで，どんな動きをするか

［演習9.1］　物質移動係数と表面拡散係数の近似的関係式を導く

平均吸着量は式（9.2.23）より次式で表される．

$$q^m = b_0 + \frac{3}{5} b_2 r_{\mathrm{S}}^2 \tag{e}$$

また，粒子表面では次式が成り立つ．

$$q_i = b_0 + b_2 r_S^2 \tag{f}$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 2 b_2 r_S \tag{g}$$

式(e)と式(f)より次式(h)が得られ，式(h)の b_2 を式(g)に代入して比表面積を式(9.2.33)で与えれば，式(b)は次式(i)となる．

$$b_2 = \frac{5}{2 r_S^2}(q_i - q^m) \tag{h}$$

$$\frac{\mathrm{d}q^m}{\mathrm{d}t} = \frac{15 D_S}{r_S^2}(q_i - q^m) \tag{i}$$

そして，式(i)と式(9.2.32)を対比すれば式(d)が得られる．

［演習9.2］ 吸着分子の移動流束を式で表す

ヘンリーの式より得られる，$c = q^*/H$，$c_i = q_i/H$ を等式(a)に代入して繁分数式に書きかえ，比例式の性質を使ったあと，式(c)を適用する．

$$J = \frac{q^* - q_i}{H/k_F} = \frac{q_i - q^m}{1/k_P \rho_s} = \frac{q^* - q^m}{H/k_F + 1/k_P \rho_s}$$

$$= K_P (q^* - q^m) \tag{e}$$

一方，ヘンリーの式より得られる，$q_i = Hc_i$，$q^m = Hc^*$ を等式(a)に代入して同様の数学操作を行い，式(d)を適用する．

$$J = \frac{c - c_i}{1/k_F} = \frac{c_i - c^*}{1/H k_P \rho_s} = \frac{c - c^*}{1/k_F + 1/H k_P \rho_s}$$

$$= K_F (c - c^*) \tag{f}$$

したがって，式(e)と式(f)より式(b)が導ける．

［演習9.3］ 各拡散係数の間に成り立つ関係式を導く

表面拡散を表す式(9.2.2)に出てくる偏微分量を，吸着分子濃度cの偏微分量を用いて(微小な物理量とみなして)書きかえる．

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial t} \tag{c}$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} = \frac{\partial q}{\partial c}\frac{\partial c}{\partial r} \tag{d}$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} = \frac{\partial q}{\partial c}\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} \tag{e}$$

式(c)～式(e)を，表面拡散を表す式(9.2.2)に代入する．

$$\rho_S \left(\frac{\partial q}{\partial c}\right)\frac{\partial c}{\partial t} = D_S \rho_S \left(\frac{\partial q}{\partial c}\right)\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{f}$$

式(f)と細孔拡散を表す式(9.2.1)を辺々加えて整理する．

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_P + \rho_S (\partial q/\partial c) D_S}{\varepsilon_P + \rho_S (\partial q/\partial c)}\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{g}$$

一方，式(b)に式(c)を適用すると次式が得られる．

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{D_{\mathrm{e}}}{\varepsilon_{\mathrm{P}}+\rho_{\mathrm{S}}(\partial q/\partial c)}\left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial c}{\partial r}\right) \tag{h}$$

ここで，式(g)と式(h)を対比すれば式(a)の関係が得られる．

［演習9.4］ 粒子内における吸着分子の移動現象を解析する

(1) 微小球殻に入る量［kg/s］，微小球殻から出る量，微小球殻で消失する量（細孔内壁面に蓄積して吸着する量），微小球殻内に蓄積する量は，それぞれ次のように表される．

$$4\pi(r+\Delta r)^2(-J|_{r+\Delta r}),\quad 4\pi r^2(-J|_r)$$

$$4\pi r^2\Delta r\rho_{\mathrm{S}}\frac{\partial q}{\partial t},\quad 4\pi r^2\Delta r\varepsilon_{\mathrm{P}}\frac{\partial c}{\partial t}$$

これらの量を収支式に適用すれば式(a)が得られる．

(2) 式(a)を $4\pi r\Delta r$ で割って整理すると次式が得られる．

$$\varepsilon_{\mathrm{P}}\frac{\partial c}{\partial t}+\rho_{\mathrm{S}}\frac{\partial q}{\partial t}=-\frac{1}{r^2}\left\{\frac{(r+\Delta r)^2J|_{r+\Delta r}-r^2J|_r}{\Delta r}\right\} \tag{c}$$

ここで，$\Delta r\to 0$ の極限をとると，式(c)右辺の｛ ｝は $\partial(r^2J)/\partial r$ となるので式(b)が得られる．

(3) 微分に関する積の公式より，

$$\frac{\partial(r^2J)}{\partial r}=r^2\frac{\partial J}{\partial r}+2rJ$$

と表せるから，この関係を式(b)に適用すれば次式が得られる．

$$\varepsilon_{\mathrm{P}}\frac{\partial c}{\partial t}+\rho_{\mathrm{S}}\frac{\partial q}{\partial t}=-\frac{\partial J}{\partial r}-\frac{2}{r}J \tag{d}$$

式(d)に $J=-D_{\mathrm{e}}(\partial c/\partial r)$ を適用すれば，［演習 9.3］の式(b)が得られる．

第10講　溶媒と溶質は膜の中へどのように溶け込んで相互に分離されるか

［演習10.1］ 総括物質移動係数を相関する式を導く

式(a)の最初の等式より $-V_1\mathrm{d}C_1=V_2\mathrm{d}C_2$ だから，この式を「$C_1=C_1{}^0$～C_1，$C_2=0$～C_2」の範囲で積分する．

$$C_2=-\frac{V_1}{V_2}(C_1-C_1{}^0) \tag{c}$$

あるいは，

$$C_1=-\frac{V_2}{V_1}C_2+C_1{}^0 \tag{c$'$}$$

式(a)の微分方程式 $-V_1\dfrac{\mathrm{d}C_1}{\mathrm{d}t}=AK(C_1-C_2)$ の C_2 に式(c)を代入する．

$$-V_1\frac{\mathrm{d}C_1}{\mathrm{d}t}=AK\left(\frac{V_1+V_2}{V_2}C_1-\frac{V_1}{V_2}C_1{}^0\right) \tag{d}$$

微分方程式(d)を変形する．

$$\frac{1}{C_1-C_1{}^0V_1/(V_1+V_2)}\frac{\mathrm{d}C_1}{\mathrm{d}t}=-\frac{V_1+V_2}{V_1V_2}AK \tag{e}$$

微分方程式(e)を解く．

$$\ln\left(C_1-\frac{V_1}{V_1+V_2}C_1{}^0\right)=-\frac{V_1+V_2}{V_1V_2}AKt+B\quad (B\text{ は任意定数}) \tag{f}$$

一般解(f)を変形する．

$$C_1 - \frac{V_1}{V_1+V_2}C_1{}^0 = B\exp\left(-\frac{V_1+V_2}{V_1V_2}AKt\right) \quad (B = \exp B \text{ は任意定数}) \tag{g}$$

条件「$t=0$ のとき $C_1 = C_1{}^0$」を式(g)に適用すると B が得られる．

$$B = \frac{V_2}{V_1+V_2}C_1{}^0 \tag{h}$$

条件「$t=\infty$ のとき $C_1 = C_2{}^\infty$」を式(g)に適用すると $C_1{}^0$ が得られる．

$$C_1{}^0 = \frac{V_1+V_2}{V_1}C_2^\infty \tag{i}$$

したがって，任意定数 B は次式で与えられる．

$$B = \frac{V_2}{V_1}C_2^\infty \tag{j}$$

式(i)と式(j)で与えられた $C_1{}^0$ と B を一般解(g)に代入する．

$$C_1 - C_2^\infty = \frac{V_2}{V_1}C_2^\infty \exp\left(-\frac{V_1+V_2}{V_1V_2}AKt\right) \tag{k}$$

式(k)の C_1 は式(c)′と式(i)より，

$$C_1 = -\frac{V_2}{V_1}C_2 + \frac{V_1+V_2}{V_1}C_2^\infty$$

となるから，この C_1 を式(k)に代入して整理すれば次式が得られる．

$$1 - \frac{C_2}{C_2{}^\infty} = \exp\left(-\frac{V_1+V_2}{V_1V_2}AKt\right) \tag{l}$$

したがって，式(l)両辺の自然対数をとれば式(b)となる．

［演習 10.2］ 浸透圧を求める式(その二)を導く

(1) 活量係数とフガシティーの間には次の関係がある（$f_1{}^0$，$f_2{}^0$ は溶液の状態と同じ温度，圧力における純溶媒と純溶質のフガシティーを示す）．

$$\gamma_1 = \frac{f_1}{f_1{}^0 x_1}, \quad \gamma_2 = \frac{f_2}{f_2{}^0 x_2}$$

この関係より，それぞれ次式が得られる．

$$\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} - \frac{\partial \ln x_1}{\partial x_1} = \frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} - \frac{1}{x_1} \tag{h}$$

$$\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_1} - \frac{\partial \ln x_2}{\partial x_1} = \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_1} + \frac{1}{x_2} \tag{i}$$

式(h)と式(i)を式(d)に適用すれば式(b)が得られる．

(2) 式(b)を変形すれば次式となる．

$$x_1\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} = x_2\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} = \frac{x_2}{f_2}\frac{\partial f_2}{\partial x_2} \tag{j}$$

式(j)の $\partial f_2/\partial x_2$ に対しては，“溶質濃度 x_2 が 0 になれば，そのフガシティー f_2 も 0 になる”ことから，導関数の定義に従うと，$x_2 \fallingdotseq 0$（ただし有限値）において次式が成り立つ．

$$\frac{\partial f_2}{\partial x_2} \fallingdotseq \frac{f_2}{x_2}$$

したがって，式(j)について次式が得られる．

$$x_1\frac{\partial \ln f_1}{\partial x_1} = x_2\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} = 1 \tag{k}$$

そして，式(k)において $x_1 \fallingdotseq 1$ とおけば，偏微分を微分におきかえて，

$$\mathrm{d}\ln f_1 = \mathrm{d}x_1 = -\mathrm{d}x_2$$

と書くことができるので，再度偏微分に戻して式(e)が得られる．

(3)　式(f)を書きかえれば，微分の性質に従って次式となる．

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}x_2} = \frac{\mathrm{d}(P-P_0)}{\mathrm{d}x_2} = \frac{RT}{V_1} \tag{l}$$

ここで，“$x_2 \to 0$ のとき，$P - P_0 \to 0$”だから，$\mathrm{d}(P-P_0)/\mathrm{d}x_2$ は導関数の定義に従って次式で表すことができる(ただし，x_2 は有限の微小量)．

$$\frac{\mathrm{d}(P-P_0)}{\mathrm{d}x_2} \fallingdotseq \frac{P-P_0}{x_2} = \frac{\pi}{x_2} \tag{m}$$

ここで，$x_2 = n_2/(n_1+n_2)$ だから，式(l)と式(m)から式(g)が得られる．

［演習10.3］　液面の高さの差から浸透圧を求める

以下に示すとおり，高さ 3.5 cm の液柱の質量から求められる．

液柱の質量［kg］= 液柱の体積［m^3］×密度［$\mathrm{kg/m}^3$］

$= (0.035)\ (2\times10^{-4})\ (1000) = (35)\ (2\times10^{-4})$

したがって浸透圧は，

浸透圧［$\mathrm{kg/m\cdot s}^2$］= 液柱の質量［kg］×重力加速度［$\mathrm{m/s}^2$］÷液中の断面積［m^2］

$= (35)\ (2\times10^{-4})\ (9.8)/(2\times10^{-4})$

$= 343\ \mathrm{kg/m\cdot s}^2$

［演習10.4］　食塩を含む水溶液の浸透圧を求める

溶質の質量を w，分子量を M，水溶液の体積を V とすれば，溶質の体積モル濃度は $C = w/(MV)$ で表される．

また，1 mol の NaCl は 1 mol の Na^+ と 1 mol の Cl^- に解離するので, NaCl の分子量は水溶液中では“2 mol あたり”に相当する．

NaCl 水溶液 1 m^3中の NaCl は題意より 30 kg だから，水溶液中のイオン濃度 C は次のようになる．

$$C = \frac{30}{(0.0585/2)\ (1)} = 1026\ \mathrm{mol/m}^3$$

したがって浸透圧 π は，

$\pi = (1026)\ (8.314)\ (300) = 2.56\times10^6\ \mathrm{Pa} = 2.56\ \mathrm{MPa}$

［演習10.5］　排水処理に用いる逆浸透膜の膜面積を求める

純水の透過係数 L_p は式(10.3.3)で $\Delta\pi = 0$ とおいて，次のようになる．

$L_\mathrm{p} = 0.86/4.0 = 0.215\ \mathrm{m}^3/\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{day}\cdot\mathrm{MPa}$

したがって，含塩排水の透過流束 J_v は式(10.3.3)で $\sigma = 1$ とおいて，下記の値となる．

$J_\mathrm{v} = (0.215)\ (4.0-0.292) = 0.80\ \mathrm{m}^3/\mathrm{m}^2\cdot\mathrm{day}$

よって，必要膜面積は次のとおり．

$A = Q/J_\mathrm{v} = 700/0.80 = 875\ \mathrm{m}^2$

第11講　微分型のガス吸収塔と液液抽出塔の高さはどのように決めるか

［演習11.1］　平衡定数と移動係数を考察する

⑴　$P/P_T = y$，$C/C_T = x$ だから式(a)と式(b)，式(a)と式(c)より次の関係がある．

$$H = \frac{P_T y}{C_T x} = \frac{P_T}{C_T} m\,,\quad H = \frac{p}{C_T x} = \frac{1}{C_T} H'$$

したがって，式(d)が得られる．

⑵　$K_G(P_T y - P_T y^*) = K_G P_T (y - y^*) = K_y (y - y^*)$ より，$K_y = K_G P_T$

$K_L(C_T x^* - C_T x) = K_L C_T (x^* - x) = K_x (x^* - x)$ より，$K_x = K_L C_T$

［演習11.2］　並流ガス吸収塔を解析する

微小区間 dz における溶質の物質収支と吸収流束は次式となる．

$$SGC - SG(C + \mathrm{d}C) = NaS\mathrm{d}z \tag{b}$$

$$N = K_G(C - 0) \tag{c}$$

式(b)と式(c)より次の微分方程式が得られる．

$$\frac{\mathrm{d}C}{C} = -\frac{K_G a}{G}\mathrm{d}z \tag{d}$$

式(d)を「$z = 0$ ～Z のとき $C = C_i$～C_o」の範囲で積分すると，

$$\ln\frac{C_o}{C_i} = -\frac{K_G a}{G} Z$$

が得られるので，その結果として式(a)が導ける．

［演習11.3］　溶質濃度が濃厚な場合の移動単位数を求める式を導く

$(1-y)_M$ の近似式を積分項に代入して定積分を実行する．

$$N_{OG} = \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y)_M}{(1-y)\,(y-y^*)}\mathrm{d}y = \int_{y_2}^{y_1} \frac{(1-y)+(1-y^*)}{2(1-y)\,(y-y^*)}\mathrm{d}y$$

$$= \int_{y_2}^{y_1} \left\{ \frac{1}{y-y^*} + \frac{1}{2(1-y)} \right\} \mathrm{d}y = \int_{y_2}^{y_1} \frac{\mathrm{d}y}{y-y^*} + \frac{1}{2}\ln\frac{1-y_2}{1-y_1}$$

［演習11.4］　アンモニア含有空気をガス吸収塔で処理する

アンモニアを含む空気は理想気体とみなしているので，アンモニアの vol%は mol%と読みかえることができる（$y_1 = 0.08$ mol 分率）．

⑴　入口全ガス量 $G = (101.3 \times 10^3)\,(180)/(8.314 \times 293)$

$= 7.49 \times 10^3$ mol/h = 7.49 kmol/h

キャリアー空気量 $G' = G(1 - y_1) = (7.49)\,(1 - 0.08) = 6.89$ kmol/h

水量 $L' = 220/18 = 12.2$ kmol/h

吸収アンモニア量 $N = Gy_1 \times 0.96 = (7.49)\,(0.08)\,(0.96)$

$= 0.575$ kmol/h

⑵　題意より $y_1 = 0.08$ だから，式(11.2.22)と式(11.2.23)より，

$$0.575 = 6.89\left(\frac{0.08}{1-0.08} - \frac{y_2}{1-y_2}\right)$$

となる．したがって，$Y_2 = y_2/(1 - y_2) = 0.0035$

一方，$x_2 = 0$ だから，$X_2 = x_2/(1 - x_2) = 0$

よって，式(11.2.25)より $Y - 0.0035 = (12.2/6.89)\,(X - 0)$

となるので，操作線の式は $Y = 1.77\,X + 0.0035$

第12講　微分型の連続蒸留塔と連続晶析塔の高さはどのように決めるか

［演習12.1］　全還流における移動単位数を求める式を導く

式(a)を変形し，操作線の式 $y=x$ を代入すると平衡線は次式で表せる．

$$y^* = \frac{\alpha y}{1+(\alpha-1)y} \tag{c}$$

y^*-y をつくってその逆数をとり，部分分数に分解すれば次式が得られる．

$$\frac{1}{y^*-y} = \frac{1}{\alpha-1}\left(\frac{1}{y}+\frac{\alpha}{1-y}\right) \tag{d}$$

したがって，移動単位数 N_{OG} は次のように導ける．

$$N_{\mathrm{OG}} = \int_{y_1}^{y_2}\frac{\mathrm{d}y}{y^*-y} = \frac{1}{\alpha-1}\int_{y_1}^{y_2}\left(\frac{1}{y}+\frac{\alpha}{1-y}\right)\mathrm{d}y$$

$$= \frac{1}{\alpha-1}\left\{\ln\frac{y_2}{y_1}+(\alpha-1)\ln\frac{1-y_1}{1-y_2}+\ln\frac{1-y_1}{1-y_2}\right\}$$

$$= \frac{1}{\alpha-1}\ln\frac{y_2(1-y_1)}{y_1(1-y_2)}+\ln\frac{1-y_1}{1-y_2}$$

［演習12.2］　平衡フラッシュ蒸留を解析する

気液分離器全体と成分iの物質収支は次式となる．

$$F = D + W \tag{b}$$

$$Fx_{\mathrm{F}i} = Dy_i + Wx_i \tag{c}$$

また，分離器では気液平衡に達しているので次式が成り立つ．

$$y_i = K_i x_i \tag{d}$$

式(c)と式(d)より y_i を消去すると次式が得られる．

$$x_i = \frac{Fx_{\mathrm{F}i}}{F+D(K_i-1)} = \frac{x_{\mathrm{F}i}}{1+(D/F)\,(K_i-1)} \tag{e}$$

ここで，$\sum_{i=1}^{n} x_i = 1$ だから，式(e)について全成分の和をとれば式(a)が得られる．

［註］　温度と圧力を決めれば気液平衡定数 K_i が決まり，$x_{\mathrm{F}i}$ は既知だから式(a)は D/F に関する非線形方程式になる．それゆえ，D/F について試行錯誤法で式(a)を解けば，式(e)より x_i が，また式(d)より y_i が求められる．

［演習12.3］　最小還流比を求める式を導く

濃縮部の操作線(式(12.1.8))の限界における傾き L/V は，図12.1.3 より次式となる．

$$\frac{L}{V} = \frac{x_{\mathrm{D}}-y_{\mathrm{c}}}{x_{\mathrm{D}}-x_{\mathrm{c}}}$$

一方，還流比の定義($R \equiv L/D$)と塔頂部分の物質収支($V=L+D$)より，L/V は $R/(R+1)$ となるので，操作線の限界における L/V を，最小還流比 $R_{\min}$ を用いて表すならば次式が得られる．

$$\frac{R_{\min}}{R_{\min}+1} = \frac{x_{\mathrm{D}}-y_{\mathrm{c}}}{x_{\mathrm{D}}-x_{\mathrm{c}}}$$

したがって，この式を $R_{\min}$ で解けば式(a)が導ける．

［演習12.4］　操作線の式と物質収支式から q 線の式を導く

両操作線の交点の座標を$(x,\ y)$とすると，両操作線の式(12.1.8)と式(12.1.9)を変形して差をとれば次式が得られる．

$$(V-V')y=(L-L')x+Dx_{\mathrm{D}}+Wx_{\mathrm{W}} \tag{b}$$

式(12.1.1)と式(12.1.2)より，$V-V'=(1-q)F$，$L-L'=-qF$だから，これらと物質収支式(a)を式(b)に代入すれば，

$$y(1-q)=-xq+x_{\mathrm{F}}$$

となるので，q線の式(12.1.10)が導ける．

第13講　固定層吸着塔の高さはどのように決めるか

［演習13.1］　移動単位数を求める式を導く

移動単位数N_{OF}は次式から求められる．

$$N_{\mathrm{OF}}=\int_{C_{\mathrm{B}}}^{C_{\mathrm{E}}}\frac{\mathrm{d}c}{c-c^*}=\int_{X_{\mathrm{B}}}^{X_{\mathrm{E}}}\frac{\mathrm{d}X}{X-X^*} \tag{b}$$

ただし，$X=c/c_0$，$X^*=c^*/c_0$である．

さて，$c=c_0$のとき$q=q_0$だから飽和吸着量q_mは，

$$q_m=\frac{q_0(1+Kc_0)}{Kc_0}$$

となるので，ラングミュア式は次式で表される．

$$c=\frac{q}{q_0}c_0\frac{1+Kc}{1+Kc_0} \tag{c}$$

操作線の式(13.2.3)より，$q/q_0=c/c_0(=X)$だから，式(c)は次のように書きかえられる．

$$c=Xc_0\frac{1+Kc}{1+Kc_0} \tag{d}$$

そして，濃度Xのときの平衡濃度をc^*とすれば式(d)より，

$$c^*=Xc_0\frac{1+Kc^*}{1+Kc_0}$$

となるので，この式を整理すれば$c^*/c_0(=X^*)$は次式で表せる．

$$X^*=\frac{X}{1+Kc_0-Kc_0X}$$

したがって，式(b)の被積分関数は次のようになる．

$$\frac{1}{X-X^*}=\frac{1+Kc_0-Kc_0X}{Kc_0X(1-X)}=\frac{1}{Kc_0}\left(\frac{1+Kc_0}{X}+\frac{1}{1-X}\right) \tag{e}$$

式(e)を式(b)に代入して積分を実行すれば，式(a)が導ける．

$$\begin{aligned}N_{\mathrm{OF}}&=\frac{1}{Kc_0}\int_{X_{\mathrm{B}}}^{X_{\mathrm{E}}}\left(\frac{1+Kc_0}{X}+\frac{1}{1-X}\right)\mathrm{d}X\\&=\frac{1}{Kc_0}\left\{(1+Kc_0)\ln\frac{X_{\mathrm{E}}}{X_{\mathrm{B}}}-\ln\frac{1-X_{\mathrm{E}}}{1-X_{\mathrm{B}}}\right\}\\&=\frac{1}{Kc_0}\left\{(1+Kc_0)\ln\frac{X_{\mathrm{E}}}{X_{\mathrm{B}}}+\ln\frac{X_{\mathrm{E}}}{X_{\mathrm{B}}}\right\}\quad(\because X_{\mathrm{B}}+X_{\mathrm{E}}=1)\\&=\frac{2+Kc_0}{Kc_0}\ln\frac{X_{\mathrm{E}}}{X_{\mathrm{B}}}\end{aligned} \tag{a}$$

［演習13.2］　トルエン含有空気を処理するときの破過時間を求める

移動単位数 N_{OF}［－］を求める（［演習 13.1］の式(a)より）.

$$N_{\mathrm{OF}} = \frac{2+(1.03)\,(8.28)}{(1.03)\,(8.28)} \ln \frac{0.95}{0.05} = 3.63$$

吸着帯の高さ Z_a［m］を求める（式(13.2.6)より）.

$$Z_a = \frac{(25.3\times10^{-2})}{12.0}(3.63) = 0.077\,\mathrm{m}$$

入口濃度 c_0 に平衡な吸着量 q_0［g-トルエン/g-活性炭］を求める（ラングミュア式より）.

$$q_0 = \frac{(0.449)\,(1.03)\,(8.28)}{1+(1.03)\,(8.28)} = 0.402\,\text{g-トルエン/g-活性炭}$$

破過時間 t_{B}［h］を求める（式(13.2.10)を変形して）.

$$t_{\mathrm{B}} = \frac{\rho_{\mathrm{B}} q_0}{u c_0}\left(Z - \frac{Z_a}{2}\right) = \frac{(0.356\times10^{6})\,(0.402)}{(25.3\times10^{-2})\,(8.28)}\left(0.3 - \frac{0.077}{2}\right)$$

$$= 17.9\times10^{3}\,\mathrm{s} = 4.96\,\mathrm{h}$$

［演習13.3］　吸着帯の高さと総括物質移動係数を求める

移動単位数 N_{OF} を求める（［演習 13.1］の式(a)より）.

$$N_{\mathrm{OF}} = \frac{2+(2.22)\,(4.0)}{(2.22)\,(4.0)} \ln \frac{0.9}{0.1} = 2.69$$

入口濃度 c_0 に平衡な吸着量 q_0 を求める（ラングミュア式より）.

$$q_0 = \frac{(0.324)\,(2.22)\,(4.0)}{1+(2.22)\,(4.0)} = 0.291\ \text{kg-MEK/kg-活性炭}$$

吸着帯の進行速度vを求める（式(13.2.1)より）.

$$v = \frac{(0.3)\,(4.0\times10^{-3})}{(350)\,(0.291)} = 1.18\times10^{-5}\ \mathrm{m/s}$$

したがって，吸着帯の高さ Z_a は $t_{\mathrm{E}} - t_{\mathrm{B}} = Z_a/v$ より，

$$Z_a = (157-144)\,(60)\,(1.18\times10^{-5}) = 9.20\times10^{-3}\,\mathrm{m}$$

また，総括物質移動容量係数 $K_{\mathrm{F}}a$ は式(13.2.6)より，

$$K_{\mathrm{F}}a = \frac{(0.3)\,(2.69)}{9.20\times10^{-3}} = 87.7\ \mathrm{s}^{-1}$$

［演習13.4］　フェノール含有排水を処理するときの固定層高さを求める

移動単位数 N_{OF} を求める（式(13.2.11)より）.

$$N_{\mathrm{OF}} = \ln\frac{0.95}{0.05} - \frac{1}{1/0.17-1}\ln\frac{1-0.95^{1/0.17-1}}{1-0.05^{1/0.17-1}} = 3.25$$

よって，吸着帯の高さは $Z_a = H_{\mathrm{OF}}\cdot N_{\mathrm{OF}} = (0.03)\,(3.25) = 0.0975$ m

濃度 c_0 に対する平衡吸着量 q_0 を求める（フロインドリッヒ式より）.

$$q_0 = (130)\,(200^{0.17}) = 320\ \text{g/kg-吸着剤}$$

したがって，固定層の高さ Z は式(13.2.10)より，

$$Z = \frac{(3\times10^{-4})\,(200)\,(500\times3600)}{(480)\,(320)} + 0.5\times0.0975 = 0.75\ \mathrm{m}$$

［演習13.5］　固定層吸着における移動現象を解析する

⑴　微小区間における吸着質の入量，出量，蓄積量(吸着剤粒子の隙間に蓄積する量)は，それぞれ次の量［kg/s］で表される．

$$Suc|_z,\quad Suc|_{z+\Delta z},\quad S\Delta z\varepsilon_{\mathrm{B}}\frac{\partial c}{\partial t} \tag{d}$$

また，消失量(粒子外表面から粒子内部へ移動する量，すなわち粒子内部に蓄積する量)は，次のようにして得られる．

粒子一個の体積 $=\dfrac{4}{3}\pi r_{\mathrm{S}}^3$ ［m^3］

粒子一個の表面積 $=4\pi r_{\mathrm{S}}^2$ ［m^2］

微小体積に占める粒子の体積 $=S\Delta z(1-\varepsilon_{\mathrm{B}})$ ［m^3］

微小体積に占める粒子の個数 $=\dfrac{3S\Delta z(1-\varepsilon_{\mathrm{B}})}{4\pi r_{\mathrm{S}}^3}$ ［個］

微小体積に占める粒子の全外部表面積 $=\dfrac{3S\Delta z(1-\varepsilon_{\mathrm{B}})}{4\pi r_{\mathrm{S}}^3}4\pi r_{\mathrm{S}}^2=\dfrac{3(1-\varepsilon_{\mathrm{B}})S\Delta z}{r_{\mathrm{S}}}$ ［m^2］

したがって消失量［kg/s］は，

$$\frac{3(1-\varepsilon_{\mathrm{B}})S\Delta z}{r_{\mathrm{S}}}J \tag{e}$$

と表され，式(d)と式(e)の諸量を収支式に代入すれば式(b)が得られる．

⑵　式(b)より次式が得られる．

$$u\frac{c|_{z+\Delta z}-c|_z}{\Delta z}+\varepsilon_{\mathrm{B}}\frac{\partial c}{\partial t}+\frac{3(1-\varepsilon_{\mathrm{B}})}{r_{\mathrm{S}}}J=0 \tag{f}$$

ここで，$\Delta z\to 0$ の極限をとると，式(f)左辺の第 1 項は $u(\partial c/\partial z)$ と書けるので式(c)が得られる．

⑶　粒子内部へ向かう吸着質の拡散移動流束は次式で与えられる([演習 9.1]の式(b)を参照)．

$$J=\frac{\rho_{\mathrm{S}}}{a_{\mathrm{S}}}\frac{\partial q^m}{\partial t}=\frac{\rho_{\mathrm{S}}r_{\mathrm{S}}}{3}\frac{\partial q^m}{\partial t} \tag{g}$$

ここで，a_{S}［m^2/m^3］は比表面積(粒子体積あたりの粒子表面積)，ρ_{S}［kg-吸着剤/m^3-吸着剤］は吸着剤粒子の見かけ密度である．

したがって式(c)左辺の第 3 項は，

$$\frac{3(1-\varepsilon_{\mathrm{B}})}{r_{\mathrm{S}}}J=(1-\varepsilon_{\mathrm{B}})\rho_{\mathrm{S}}\frac{\partial q^m}{\partial t}$$

と表され，$(1-\varepsilon_{\mathrm{B}})\rho_{\mathrm{S}}=\rho_{\mathrm{B}}$ であるから式(a)が得られる．

第14講　向流接触塔の理論要素はどんな場合に数式で表すことができるか

［演習14.1］　連続蒸留塔の最小理論段数を求める式を導く

式(b)を変形する．

$$\frac{y}{1-y}=\alpha\frac{x}{1-x} \tag{d}$$

最上段(塔頂部)の液組成の比から棚段毎に式(a)および式(d)を交互に使用する．

$$\frac{x_{\mathrm{D}}}{1-x_{\mathrm{D}}}=\frac{y_1}{1-y_1}=\alpha\frac{x_1}{1-x_1}=\alpha\frac{y_2}{1-y_2}=\alpha^2\frac{x_2}{1-x_2}=\cdots$$

$$=\alpha^N\frac{x_N}{1-x_N}=\alpha^N\frac{y_W}{1-y_W}=\alpha^{N+1}\frac{x_W}{1-x_W}$$

この等式の最初と最後の式について対数をとれば式(c)が得られる．

［演習14.2］　液液抽出塔の移動単位数を求める式を導く

式(a)の被積分関数の中の（y^*-y）を下記の式(c)のように書きかえる．すなわち，平衡関係から成り立つ $x=(y^*-b)/m$，$x_2=(y_2^*-b)/m$ を操作線の式に代入する．

$$y^*-y_2^*=\lambda(y-y_2)$$

この式を変形すれば，（y^*-y）は次式で表せる．

$$y^*-y=(\lambda-1)y+(y_2^*-\lambda y_2) \tag{c}$$

式(a)の被積分関数を $f(y)$ とおけば，$f(y)$ は次のように書ける．

$$f(y)=\frac{1}{(1-y)^2\{(\lambda-1)y+(y_2^*-\lambda y_2)\}} \tag{d}$$

被積分関数 $f(y)$ を部分分数に分解する．

$$f(y)=\frac{1}{\{\lambda(1-y_2)-(1-y_2^*)\}}\times\frac{1}{(1-y)^2}$$

$$+\frac{\lambda-1}{\{\lambda(1-y_2)-(1-y_2^*)\}^2}\times\frac{1}{1-y}$$

$$+\frac{(\lambda-1)^2}{\{\lambda(1-y_2)-(1-y_2^*)\}^2}\times\frac{1}{(\lambda-1)y+(y_2^*-\lambda y_2)} \tag{e}$$

式(e)を式(a)に代入して項別に積分を実行する．

$$\text{第 1 項}=\frac{1}{\lambda(1-y_2)-(1-y_2^*)}\int_{y_1}^{y_2}\frac{\mathrm{d}y}{(1-y)^2}$$

$$=\frac{1}{\lambda(1-y_2)-(1-y_2^*)}\left(\frac{1}{1-y_2}-\frac{1}{1-y_1}\right)$$

$$=\frac{1}{\lambda(1-y_2)-(1-y_2^*)}\times\frac{(y_2-y_1)}{(1-y_1)(1-y_2)} \tag{f1}$$

$$\text{第 2 項}=\frac{\lambda-1}{\{\lambda(1-y_2)-(1-y_2^*)\}^2}\int_{y_1}^{y_2}\frac{\mathrm{d}y}{1-y}$$

$$=\frac{\lambda-1}{\{\lambda(1-y_2)-(1-y_2^*)\}^2}\{-\ln(1-y_2)+\ln(1-y_1)\}$$

$$=\frac{\lambda-1}{\{\lambda(1-y_2)-(1-y_2^*)\}^2}\times\ln\frac{1-y_1}{1-y_2} \tag{f2}$$

$$\text{第 3 項}=\frac{(\lambda-1)^2}{\{\lambda(1-y_2)-(1-y_2^*)\}^2}\int_{y_1}^{y_2}\frac{\mathrm{d}y}{(\lambda-1)y+(y_2^*-\lambda y_2)}$$

$$=\frac{(\lambda-1)^2}{\{\lambda(1-y_2)-(1-y_2^*)\}^2}\times\frac{1}{\lambda-1}\ln\left\{\frac{(\lambda-1)y_2+(y_2^*-\lambda y_2)}{(\lambda-1)y_1+(y_2^*-\lambda y_2)}\right\} \tag{f3}$$

式(f3)の対数項の分母は，平衡関係と操作線より次式で表せる．

$$(\lambda-1)y_1+y_2^*-\lambda y_2=\lambda y_1-y_1+y_2^*-\lambda y_2$$

$$=y_1^*-y_1+y_2^*-y_2^*$$

$$=y_1^*-y_1$$

したがって結局，式(f3)は次式となる．

$$式(f3) = \frac{\lambda - 1}{\{\lambda(1-y_2)-(1-y_2^*)\}^2} \times \ln \frac{y_2^* - y_2}{y_1^* - y_1} \qquad (f4)$$

そして，式(f1)，式(f2)，式(f4)を加えて変形すれば，N_{OE} を表す式(b)が得られる．

［演習 14.3］　ガス吸収塔(NH_3 含有空気処理の場合)の理論要素を求める

N_{OG}，N_{OG}(別法)，N_{OL}，N はそれぞれ，式(14.2.2)，式(14.2.7)，式(14.2.10)，式(14.1.4)から求められる．

$$N_{OG} = \frac{1}{0.3274} \ln\left\{(0.3274)\frac{0.0309}{0.0003} + 0.6726\right\} = 10.8$$

$$N_{OG}(別法) = \frac{2.0070}{0.6570} \ln\left\{(0.6570)\frac{0.0150}{0.0003} + 1\right\} = 10.8$$

$$N_{OL} = -\frac{1}{-0.4867} \ln\left\{(-0.4867)\frac{0.0148}{-0.00022} + 1.4867\right\} = 7.3$$

$$N = \frac{\ln\{1-(0.0150)\ (1-1.4867)/0.00022\}}{\ln 1.4867} = 8.9$$