移動論第三 2012 伊東

10/4 第 1 回 拡散方程式 定常拡散
■10/11 第 2 回 静止媒体中の非定常拡散
10/18 第 3 回 対流物質移動 1次元
11/25 第 4 回 対流物質移動 2 次元
11/1 第 5 回 反応を伴う拡散
11/8 第 6 回 物質移動係数と境界層理論
11/15 第 7 回 アナロジーと各種形状物質移動
11/22 第 8 回 分離プロセスの基礎 乾燥と湿球温度
11/29 第 9 回 吸着・クロマト
12/6 第 10 回 微分接触プロセス
(下山担当分)
12/13 第 11 回 蒸気圧
12/20 第 12 回 相平衡と溶解度(1)
1/10 第 13 回 相平衡と溶解度(2)
1/24 第 14 回 輸送物性(1)
1/31 第 15 回 輸送物性(2)
2/7 期末試験(S421 講義室)

担当教官:(前半)伊東 章 S1 421
(後半)下山裕介 S1 411

木曜 3,4 限(10:45-12:15) S421 講義室
実習は情報ネットワーク演習室第 1(D)(S4 3F)

伊東回は毎回演習レポート(手書きおよびプリントアウト)を課します。講義時間内に提出のこと。
(講義時間内に提出できなかった場合の〆切は当日 17:00, 提出は南 1 421 伊東居室前の Box へ。)

演習・実習用の Excel シートテンプレートファイルは以下にあります。当日のフォルダ“tp3_*”をデスクトップにコピーして使ってください。
1. [エクスプローラ]
2. “¥¥nest2.g.gsic.titech.ac.jp¥home0”を入力
3. “usr2/ito-a-ac/”に入る

2.3 非定常拡散

2.3.1 非定常 1 次元拡散(x-y 座標)

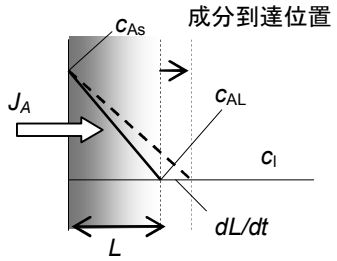


図2.1 1次元非定常拡散－擬定常状態モデル－

非定常の拡散を考える。一般に非定常拡散では濃度が時間変化するので，時間変化項(蓄積項) $(\partial c_A / \partial t)$ が拡散の基礎式の左辺に加わり 1 次元での基礎式は次項の式(2.25)である。しかし，拡散成分の浸透速度が遅い場合にはさらに簡単化した「擬定常状態モデル」が適用される。このモデルでは，ある拡散成分濃度 c_{AL} となる浸透位置 L までを定常拡散と同じ直線濃度分布とし，その濃度分布を保ったまま浸透位置 L が時間変化すると考える。例えば浸透位置を液面として，後述の一方拡散の状況もこれにあたる。浸透位置 L での拡散成分の流束と浸透位置変化が，

$$\frac{dL}{dt} = \frac{J_A}{c_l} \qquad (2.21)$$

で表せるとする。(c_l は浸透位置以上での拡散成分モル密度(相変化や反応後の密度))拡散成分の流束の式(直線濃度分布):

$$J_A = \frac{D_{AB}}{L}(c_{As} - c_{AL}) \qquad (2.22)$$

と式(2.21)より，

$$\frac{dL}{dt}=\frac{D_{\mathrm{AB}}}{c_l L}(c_{\mathrm{A}s}-c_{\mathrm{AL}}) \qquad (2.23)$$

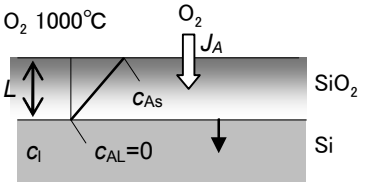
である。この L に関する微分方程式を積分することで，t 時間後の浸透距離 L が次式となる。

$$L=\left[\frac{2D_{\mathrm{AB}}}{c_l}(c_{\mathrm{A}s}-c_{\mathrm{AL}})t\right]^{1/2} \qquad (2.24)$$

【例題 2.5】シリコンウェハー内の拡散

半導体製造プロセスで，シリコン(Si)ウェハー面上に大気圧，1000℃の酸素(O_2)を供給して固体 Si 内で $\mathrm{Si(s)+O_2(g)\rightarrow SiO_2(g)}$

により SiO_2 の層を形成する。表面から厚さ L の SiO_2 層を O_2 が拡散して，Si 面で反応により消失するものとして，O_2 の浸透距離 L の時間変化を求めよ。SiO_2 中の O_2 の拡散係数 $D_{\mathrm{AB}}=2.7\times10^{-13}\ \mathrm{m^2/s}$，表面濃度（$O_2$ の SiO_2 への溶解度（1000℃））$c_{As}=0.096\,\mathrm{mol/m^3}$，反応面濃度 $c_{\mathrm{AL}}=0$，反応後の SiO_2 密度 $c_l=37770\,\mathrm{mol/m^3}$ とする。



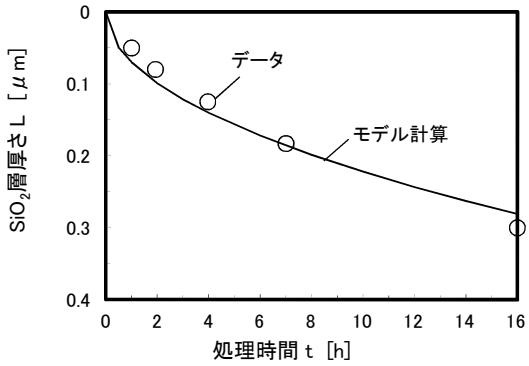


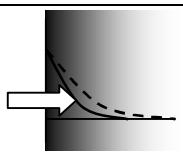
図 2.2 シリコンウェハー内の O_2 拡散　　図 2.3 シリコンウェハー表面の SiO2 層形成

（解） 式(2.23)から時間 t における L が直接求められる。図 2.18 に擬定常状態モデルと実際のデータ [3, p. 461]を比較する。

1 次元拡散の基礎式は拡散成分濃度 $c_{\mathrm{A}}[\mathrm{mol/m^3}]$ の時間 t と位置 y に関する偏微分方程式となる。

1 次元非定常拡散：

$$\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial t}=D_{\mathrm{AB}}\frac{\partial^2 c_{\mathrm{A}}}{\partial y^2} \qquad (2.25)$$



この1次元非定常拡散の基礎式は境界条件に応じて多くの物質移動現象の基本モデルとなる。

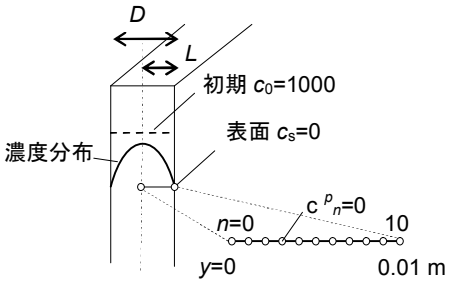


図 2.4 1次元非定常拡散(例題 2.6)

この偏微分方程式の差分法による解法をおこなう。整数 p, n により時間を $t=p\Delta t$, 位置を $y=n\Delta y$ で区切り，c_n^pを数値解における濃度（節点値）とする。これより式(25)の各項は以下のように差分化される。

$$\frac{\partial^2 c_A}{\partial y^2} \approx \frac{\left.\frac{\partial c_A}{\partial y}\right|_{y+\Delta y} - \left.\frac{\partial c_A}{\partial y}\right|_{y}}{\Delta y} \approx \frac{(c_{n+1}^p - c_n^p)-(c_n^p - c_{n-1}^p)}{(\Delta y)^2} = \frac{c_{n+1}^p + c_{n-1}^p - 2c_n^p}{(\Delta y)^2}, \quad \frac{\partial c_A}{\partial t} \approx \frac{c_n^{p+1} - c_n^p}{\Delta t}$$

これらより差分化された基礎式が次式となる。

$$c_n^{p+1} = \Theta(c_{n+1}^p + c_{n-1}^p) + (1-2\Theta_x)c_n^p, (\Theta = \frac{D_{AB}\Delta t}{(\Delta y)^2}) \qquad (2.26)$$

である。なお，数値解が発散しないための条件は，$\Theta < 1/2$とされている。

また材料中心(節点 n =0)では，$(\Delta y/2)$幅，単位面積の材料体積における物質収支：

（体積）×(濃度変化) = (表面積)×(0-1 間の流束)

すなわち，$(\Delta y/2)\frac{(c_0^{p+1} - c_0^p)}{\Delta t} = 1 \times D_{AB}\frac{(c_1^p - c_0^p)}{(\Delta y)}$から，次式である。

$$c_0^{p+1} = 2\Theta c_1^p + (1-2\Theta)c_0^p \qquad (2.27)$$

【例題 2.6】 板状材料の乾燥<diff4.xls>（<diff4_temp.xls>で実習）

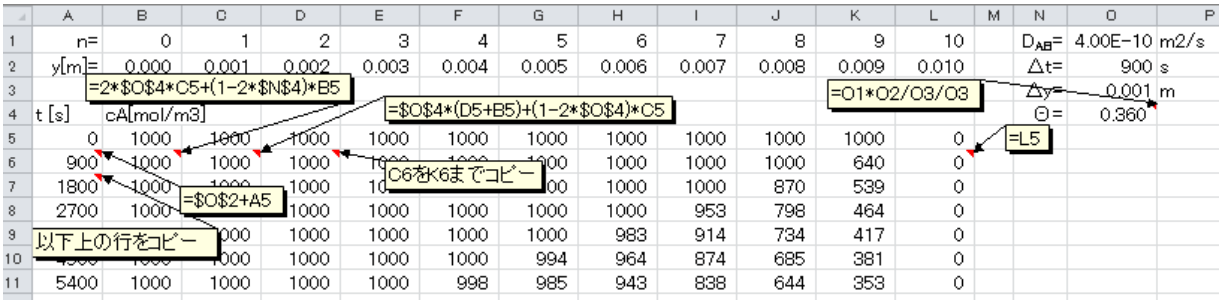
厚さ $D=2L=0.02$ m の板状材料の水分の乾燥を考える。材料中の水分初期濃度 $c_{A0} = 1000\,\mathrm{mol/m^3}(=2.2\%)$，材料表面の濃度 $c_{As} = 0$，材料中の水分拡散係数 D_{AB}= 3.0×10^{-10} $\mathrm{m^2/s}$ として材料内濃度分布と平均濃度の経時変化を求めよ。

（解）図 2.19 のように材料中心から片側のみ考え，節点の位置を n=0 が材料の中心，n=10 が表面として差分法で解く。図 2.20 のシートで 1, 2 行が n と節点座標，セル O1:O4 が式(2.26)中の定数である。A 列が時間 t で，下行方向に経時変化を表す。5 行が初期値で，n=10（表面）(L5)が $c=0$，材料内部は $c=1000$ である。B6 に式(2.27)を，C6:K6 の各セルに式(2.26)を記述し，L6 は"=L5"としてこの行を下にコピーする。これで濃度の経時変化が求められる。図 2.21 のグラフで材料内部の濃度変化を示す。図 2.22 に数値解における平均濃度 $\bar{c}_A$の変化を示す。

なおこの境界条件における解析解は材料内平均濃度 $\bar{c}_A$に関して次式である[4, p. 88]。

$$\frac{\bar{c}_A - c_{As}}{c_{A0} - c_{As}} = \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp[-\frac{D_{AB}(2n+1)^2\pi^2 t}{4L^2}] \qquad (2.28)$$

図 2.22 に数値解と比較したが，数値解は解析解と一致している。



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	n=	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		D_{AB}=	4.00E-10	m2/s
2	y[m]=	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.010		Δt=	900	s
3														Δy=	0.001	m
4	t [s]	cA[mol/m3]												Θ=	0.360	
5	0	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	0				
6	900	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	640	0				
7	1800	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	870	539	0				
8	2700	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	953	798	464	0				
9			1000	1000	1000	1000	1000	983	914	734	417	0				
10			1000	1000	1000	1000	994	964	874	685	381	0				
11	5400	1000	1000	1000	1000	998	985	943	838	644	353	0				

図 2.5 1次元非定常拡散差分解法シート

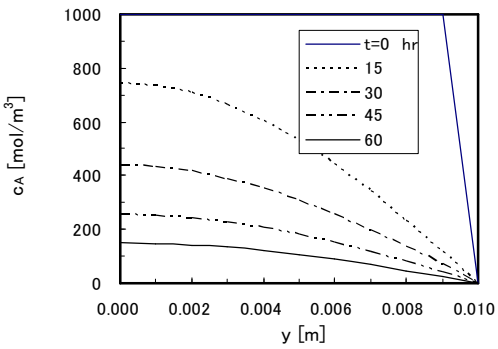


図 2.6 材料内濃度分布の変化<diff4.xls>

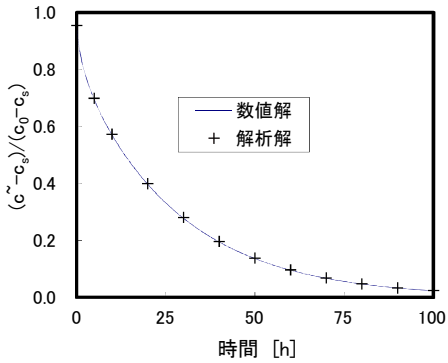


図 2.7 材料平均濃度の変化

【例題 2.7】半無限深さへの非定常拡散<diff41.xls>

空気中酸素の水への溶解(物理吸収)を考える。前の例題と異なり，半無限媒体中への拡散の状況であり，一方の境界条件が $y=\infty$ で $c_{\mathrm{A}\infty}=0$ となる。液面濃度 $c_{\mathrm{A}s}=0.25\,\mathrm{mol/m^3}$，拡散係数 D_{AB} =2.0×10^{-9} m^2/s とする。

(解)計算シート(図 2.23)は例題 2.6 と基本的に同じであるが，n=0 が液面，n=50 を液本体とした。節点数は拡散がおよばない深さまで設定する必要がある。計算結果より，濃度分布の進行を図 2.24 に示す。

また，界面での流束(ガス吸収速度，浸透速度) $N_{\mathrm{A}}\big|_{y=0}=-D_{\mathrm{AB}}\dfrac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial y}\Big|_{y=0}$ (2.29)

を求めて経時変化として図 2.25 に示す。この際，界面濃度勾配は 1 次微分差分式の右に片寄った公式により

$$(\partial c_{\mathrm{A}}/\partial y)\big|_{y=0}=(-3c_0^p+4c_1^p-c_2^p)/2\Delta y \qquad (2.30)$$

として計算する。

この半無限深さへの 1 次元拡散問題の解析解は

$$\frac{c_{\mathrm{A}}-c_{\mathrm{A}\infty}}{c_{\mathrm{A}s}-c_{\mathrm{A}\infty}}=1-\mathrm{erf}\left(\frac{y}{2\sqrt{D_{\mathrm{AB}}t}}\right) \qquad (2.31)$$

である[3, p. 499, 10, p. 69]。これを y で微分して，界面濃度勾配 $(\partial c_{\mathrm{A}}/\partial y)\big|_{y=0}$ を求めると，誤差関数の微分公式($\dfrac{d\,\mathrm{erf}(z)}{dz}=\dfrac{2}{\sqrt{\pi}}e^{-z^2}$)と $z\to 0$ で $e^{-z^2}\to 1$ を考慮して次式である。

$$\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial y}\bigg|_{y=0}=-(c_{\mathrm{A}s}-c_{\mathrm{A}\infty})\frac{1}{\sqrt{D_{\mathrm{AB}}\pi t}} \qquad (2.32)$$

すると界面流束の解析解は，

$$N_{\mathrm{A}}\big|_{y=0}=-D_{\mathrm{AB}}\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial y}\bigg|_{y=0}=\sqrt{\frac{D_{\mathrm{AB}}}{\pi t}}(c_{\mathrm{A}s}-c_{\mathrm{A}\infty}) \qquad (2.33)$$

となる。この解析解を数値解と図 2.25 中で比較した。

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	D_{AB}=	2.0E-09	m2/s	Δt=	0.01	s	Θ=	0.200
2				Δy=	0.00001	m		
3	n=	0	1	2	3	4	5	6
4	y[m]=	0.00000	0.00001	0.00002	0.00003	0.00004	0.00005	0.00006
5								
6	t [s]	cA[mol/m3]						
7	0	0.250	0.000					0.000
8	0.01	0.250	0.050					0.000
9	0.02	0.250	0.080	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000
10	0.03	0.250	0.100	0.022	0.002	0.000	0.000	0.000
11	0.04	0.250	0.114	0.034	0.006	0.000	0.000	0.000
12	0.05	0.250	0.125	0.044	0.010	0.001	0.000	0.000

=$H$1*(D7+B7)+(1-2*$H$1)*C7

図 2.8 半無限媒体への拡散計算シート<diff41.xls>

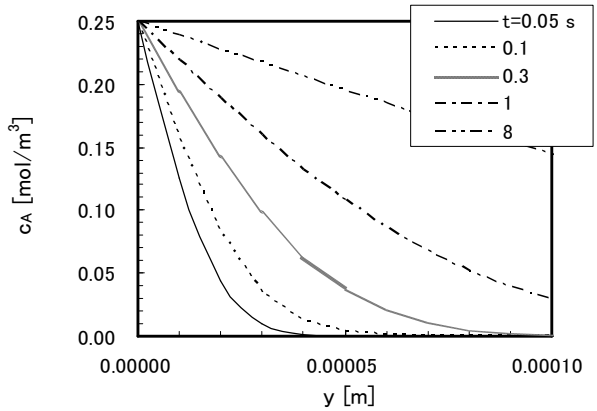


図 2.9 半無限深さへの非定常1次元拡散

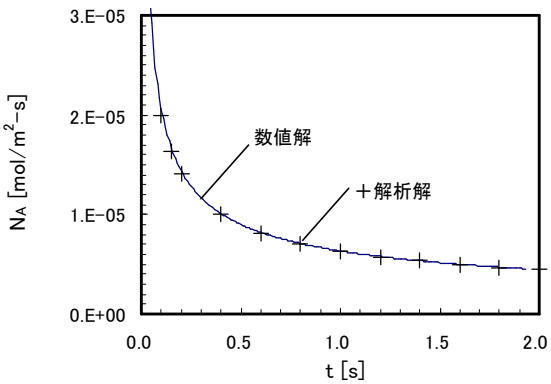


図 2.10 界面での流束(吸収速度)

【例題 2.8】点源からの拡散(1 次元)<diff24.xls>

空気中のベンゼン蒸気の拡散を想定して，A 成分が点源(y=0)から両側に媒体内を拡散する問題を差分法で解け。拡散場の断面積を A = 1 m^2，拡散成分全量を M=0.1 mol，拡散係数 D_{AB}=0.93×10^{-5} m^2/s とする。

（解）図 2.26 が解法シートで，差分式などは前例題と同じである。Δy=0.1 m とし，点源を y=0 m の位置として，この節点に初期濃度 $c_A = 1.0\,\mathrm{mol/m^3}$ を設定する。両端の節点は cA=0 とする。式を書いた 8 行を下にコピーすることで拡散の様子が示される。

解析解は次式のガウス分布（正規分布）曲線である[5, p. 34]。

$$c_A = \frac{(M/A)}{\sqrt{4\pi D_{AB} t}} \exp\left(-\frac{y^2}{4D_{AB}t}\right) \qquad (34)$$

（c_A [mol/m^3]:成分濃度，y [m]: 点源からの距離）図 2.27 に計算結果と比較した。

	A	B	C	D	T	U	V	W	X	Y	Z
1	D_{AB}=	9.30E-06	Δy=	0.1							
2	Δt=	200	Θ=	0.186							
3	N=	0	1	2	18	19	20	21	22	23	24
4	y=	-2.0	-1.9	-1.8	-0.2	-0.1	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4
5		1000									
6	t [s]	cA [mol/m3]									
7	0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	200	0.00	0.00	0.00	0.00	0.19	0.63	0.19	0.00	0.00	0.00
9	400	0.00	0.00	0.00	0.03	0.23	0.46	0.23	0.03	0.00	0.00
10	600	0.00	0.00	0.00	0.07	0.24	0.38	0.24	0.07	0.01	0.00
11	800	0.00	0.00	0.00	0.09						
12	1000	0.00	0.00	0.00	0.10	0.22	0.29	0.22	0.10	0.03	0.00
13	1200	0.00	0.00	0.00	0.11	0.21	0.27	0.21	0.11	0.04	0.01

=$D$2*(V7+T7)+(1-2*$D$2)*U7

図 2.11 点源からの拡散(1 次元)解法シート

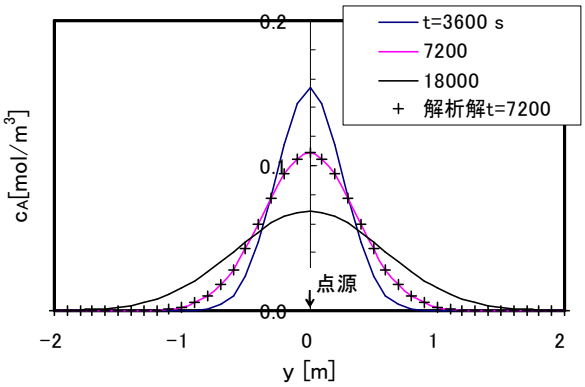


図 2.12 点源からの拡散(1 次元)<diff24.xls>

【例題 2.9 】ステップ状濃度分布からの拡散<diff25.xls>

水中での NaCl 塩の拡散を考える。1 次元で，初期に位置 y =0 で拡散成分(NaCl)濃度が c_{A1}=0 と c_{A2}=100 mol/m^3 にステップ状に変化している条件からの濃度変化を求めよ。

$D_{AB} = 1.2\times10^{-9}\ m^2/s$ とする。

（解）図 2.28 が解法シートで，式などは前例題と同じである。セル U7:W7 の初期値によりステップ状濃度変化を近似設定した。この問題の解析解は次式である[5, p. 28)]。

$$\frac{c_A - c_{A1}}{c_{A2} - c_{A1}} = \frac{1}{2}[1 + \mathrm{erf}(\frac{y}{2\sqrt{D_{AB}t}})] \qquad (2.35)$$

（(erf)は誤差関数）図 2.29 に計算結果と解析解を比較した。液相の拡散係数は実際にこのような条件で測定される。

	A	B	C	D	T	U	V	W	X
1	D_{AB}=	1.20E-09	Δy=	0.00025					
2	Δt=	20	Θ=	0.384					
3	N=	0	1	2	18	19	20	21	22
4	y=	0.00000	0.00025	0.00050	0.00450	0.00475	0.00500	0.00525	0.00550
5									
6	t [s]	cA [mol/m3]							
7	0	100	100	100	100	75	50	25	0
8	20	100	100	100	90	75	50	25	10
9	40	100	100	100	88	71	50	29	12
10	60	100	100	100	85	70	50	30	15
11	80	100	100	100	83	68	50	32	17
12			100	100	81	67	50	33	19
13			100	100	79	66	50	34	21
14			100	100	78	65	50	35	22
15	160	100	100	100	77	64	50	36	23

=$D$2*(D7+B7)+(1-2*$D$2)*C7

図 2.13 ステップ状濃度分布からの拡散解法シート

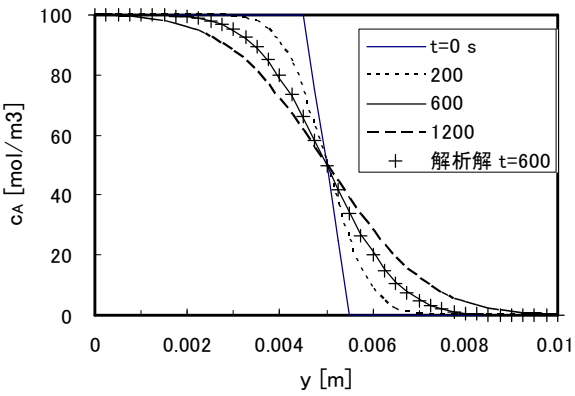


図 2.14 ステップ状濃度分布からの拡散(1 次元)

【例題 2.10 】液面からのガスの吸収<diff32.xls>

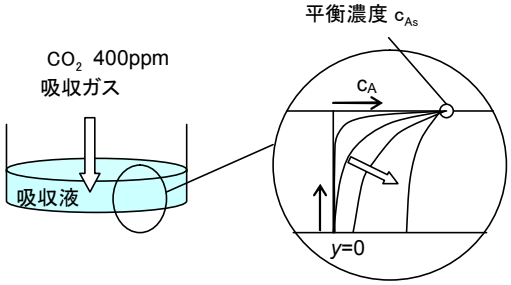


図 15 液面からのガス吸収

静止液体表面からのガス吸収を考える。容器底の深さ0.00207 mの吸収液（アミン液体）に空気中のCO_2が吸収される。この過程を差分法で数値解積せよ。液体内のCO_2初期濃度 $c_{A0} = 0$ 液面の濃度 $c_{As} = 900\,\mathrm{mol/m^3}$，液体中の$CO_2$拡散係数$D_{AB}$= 2.0×10^{-11} m^2/sとする。

（解）液が静止しているとすると，1次元非定常拡散の問題であり，液表面から液底面間を差分化することで例題 2.6 と同じ方法，シートで数値解が得られる。図 2.31 に計算シート，図 2.32 に計算結果，図 2.33 に液中平均濃度すなわちガス吸収量の経時変化を示す。図中に実際のデータと比較した。この方法でアミン液体中の CO_2 の拡散係数が推定される。

	A	B	I	J	K	L	M	N	O	I
1	N=	0	7	8	9	10		D_{AB}=	2.00E-11	m2/s
2	y[m]=	0.00000	0.00145	0.00166	0.00186	0.00207		Δt=	500	s
3								Δy=	0.00021	m
4	t [s]	c[mol/m3						Θ=	0.233	
5	0	0	0	0	0	900				
6	500	0	0	0	210	900				
7	1000	0	0	49	322	900				
8	1500	0			393	900				
9	2000	0			443	900				
0	2500	0	51	190	481	900				
1	3000	0	73	225	511	900				
2	3500	0	96	256	535	900				
3	4000	0	117	284	555	900				
4	4500	0	137	308	572	900				
5	5000	0	157	330	587	900				

=$O$4*(L5+J5)+(1
-2*$O$4)*K5

図 2.16 ガス吸収計算シート

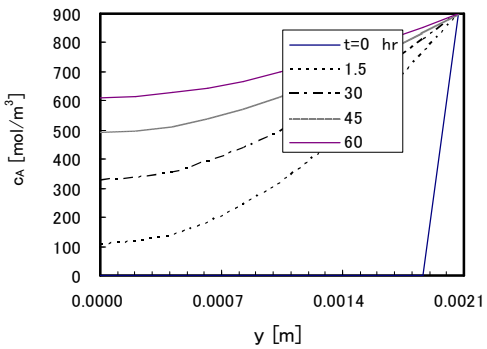


図 2.17 液面からのガス吸収計算結果(濃度分布)

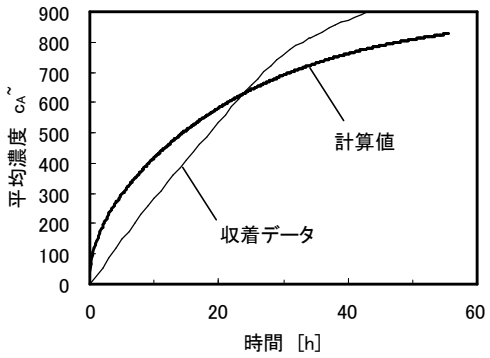


図 2.18 液面からのガス吸収計算結果(吸収速度)

【例題 2.11 】膜透過の遅れ時間<diff33.xls>

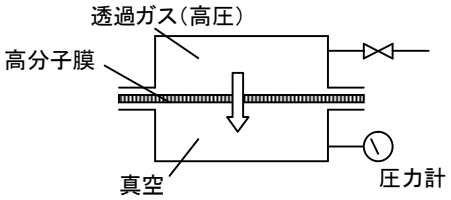


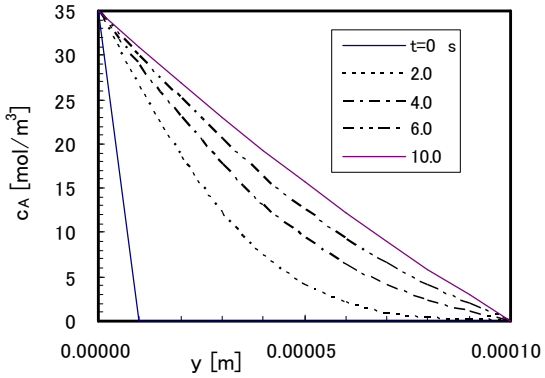
図 2.19 高分子膜のガス透過(真空法)

高分子膜を通してのガスの透過では「遅れ時間法」による解析で高分子内の拡散係数が求められる。膜セルにおいて，時間 t =0 で膜の透過側を高真空に設定し，ガスの積算透過量の直線部分と時間軸との交点から遅れ時間 t_0 を得る。(図 2.36) 基礎式の解析解によると，この積算透過量の遅れ時間 t_0 は厚さ L の膜で拡散係数と次式の関係にある [5, p.85)]。

$$t_0 = L^2/(6D_{AB}) \quad (2.36)$$

厚さ 100 μm の高分子膜において，高圧側膜内ガス濃度 c_A=35 mol/m^3，透過側濃度 0，拡散係数 D_{AB}= 2.5×10^{-10} m^2/s として，膜内濃度の経時変化とガス透過量を計算せよ。

(解) 上の例題と同様の差分法シートで解が得られる。計算シートは省略するが，図 2.35 に膜内の濃度変化を示す。この濃度分布の透過側面 (y = 0.001 m) での傾きからガス透過流束が得られ，それを積算して図 2.36 のようにガス透過量が得られる。透過量の直線部分を横軸に外挿して遅れ時間 t_0 が求められる。理論的な遅れ時間は t_0= 6.7 s であるが，計算結果はこれと一致している。



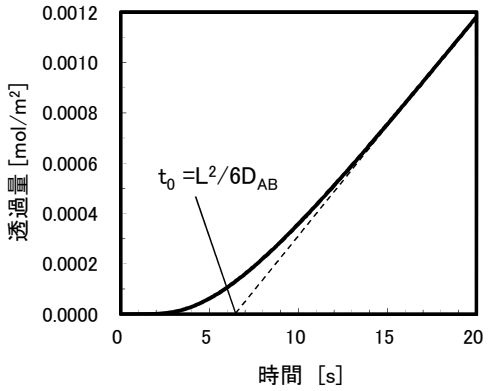


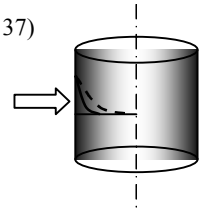
図 2.20 高分子膜内非定常濃度変化<diff33.xls>　図 2.21 遅れ時間と膜内拡散係数

2.3.2 1次元非定常拡散(円筒座標と球座標)

円柱状固体内の非定常拡散では，1次元での局所濃度 $c_{\mathrm{A}}(r,t)[\mathrm{mol/m^3}]$ の時間 t [s]による変化を表す基礎式が次式である。

1 次元非定常拡散(円筒座標):

$$\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial t}=\frac{D_{\mathrm{AB}}}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial r}\right) \qquad (2.37)$$



整数 p, n により時間を $t=p\,\Delta t$, 位置を $r=n\Delta r$ で区切り，c_n^p を数値解における濃度(節点値)とする。これより式(2.37)の右辺を $D_{AB}\left(\frac{\partial^2 c_A}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial c_A}{\partial r}\right)$ として，差分化した式が次式となる。

$$c_n^{p+1}=\Theta_r(1+\frac{1}{2n})c_{n+1}^p+\Theta_r(1-\frac{1}{2n})c_{n-1}^p$$
$$+(1-2\Theta_r)c_n^p,\ \ (\Theta_r=\frac{D_{AB}\Delta t}{(\Delta r)^2}) \qquad (2.38)$$

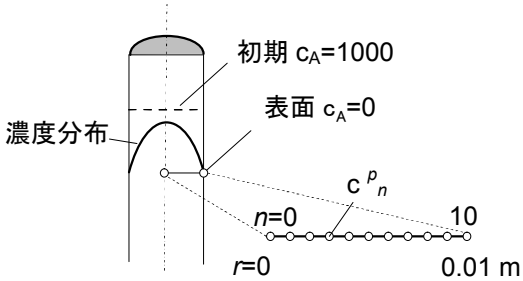


図 2.22 非定常拡散と差分解法(円筒座標)

また，円柱中心では直径 Δr，単位高さの円柱につき，(体積)×(濃度変化) = (側面積)×(0-1 間の Flux)より，$\frac{\pi(\Delta r)^2}{4}\frac{(c_0^{p+1}-c_0^p)}{\Delta t}=\pi(\Delta r)D_{AB}\frac{(c_1^p-c_0^p)}{(\Delta r)}$ となるので，中心節点値は次式である。

$$c_0^{p+1}=4\Theta_r c_1^p+(1-4\Theta_r)c_0^p \qquad (2.39)$$

【例題 2.12 】円柱状材料の乾燥(1次元非定常拡散)<diff6.xls>

直径0.02 mの円柱状材料の水分の乾燥を考える。材料中水分初期濃度 $c_{A0}=1000\,\mathrm{mol/m^3}$,材料表面の濃度 $c_{As}=0$ のとき，材料内濃度と平均濃度の経時変化を計算せよ。材料中の水分拡散係数D_{AB}= 4.0x10^{-10} m^2/s, $\Delta r=0.001\,\mathrm{m}$，$\Delta t=500\,\mathrm{s}$とする。

(解) 図 2.38 が差分解法をおこなった Excel シートである。A 列が時間，B 列が中心位置，L 列が円柱表面位置である。初期値を 5 行に，6 行に差分式(2. 38), (2. 39)を入れて下行にコピーすることで濃度の経時変化が計算

される。図 2.39 に材料内部の濃度変化を示す。

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	
1	N=	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		DAB=	4.00E-10	m2/s
2	r=	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009	0.010		Δt=	500	s
3														Δr=	0.001	m
4	t	c[mol/m3]												Θr=	0.200	
5	0	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	0				
6	500	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	789	0				
7	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000			955	662	0				
8	1500	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	990	901	578	0				
9											517	0				
10	2500	1000	1000	1000	1000	1000					471	0				
11	3000	1000	1000	1000	1000	1000	998	985	927	759	434	0				
12	3500	1000	1000	1000	1000	1000	996	975	902	722	404	0				
13	4000	1000	1000	1000	1000	999	992	963	877	688	379	0				
14	4500	1000	1000	1000	1000	997	987	950	852	658	357	0				
15	5000	1000	1000	1000	999	995	980	935	829	630	338	0				

=A5+$O$2

=L5

C6をK6までコピー

以下上の行をコピー

=4*$O$4*C5+(1-4*$O$4)*B5

=$O$4*(1+1/2/C$1)*D5+$O$4*(1-1/2/C$1)*B5+(1-2*$O$4)*C5

=O1*O2/O3/O3

図 2.23 差分解法シート

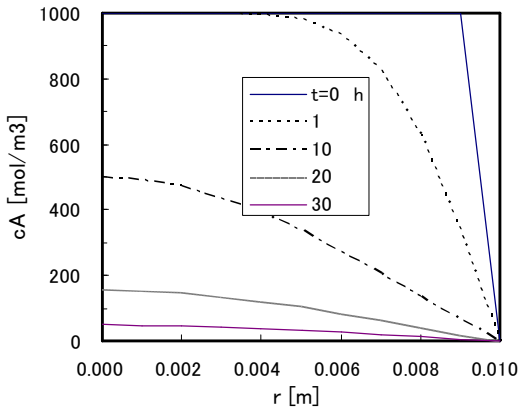


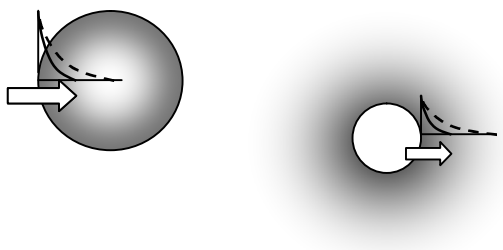
図 2.24 材料内の濃度変化

次に球座標を考える。球座標での半径方向 r への 1 方向非定常拡散の基礎式は次式である。（吸着における物質移動を考えて，拡散成分濃度を q で表す。）

1次元非定常拡散（球座標）:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_{AB}}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial q}{\partial r}\right) \quad (2.40)$$

（q [kg/kg-材料]:拡散成分濃度，t [s]:時間， r [m]:半径方向距離，D_{AB} [m^2/s]:拡散係数）



半径R の球状吸着材における表面から内部への拡散過程を考える。初期に内部の拡散成分濃度はq $=q_0=0$ で一様であり，時間$t=0$で吸着剤表面濃度がq^*になり，以降成分が表面から内部に拡散する。

この基礎式を差分法で解く。整数p , n により時間を$t=p\,\Delta t$，球の中心からの位置を$r=n\Delta r$ で区切り，q_n^p を数値解における濃度（節点値）とする。式(2. 40)で，$\frac{D_{AB}}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial q}{\partial r}\right)=D_{AB}(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2}+\frac{2}{r}\frac{\partial q}{\partial r})$

を考慮して，各項を次のように差分化する。

$$\frac{(q_n^{p+1}-q_n^p)}{\Delta t} = D_{\mathrm{AB}}\left(\frac{q_{n+1}^p-2q_n^p+q_{n-1}^p}{(\Delta r)^2}+\frac{2}{n(\Delta r)}\frac{q_{n+1}^p-q_{n-1}^p}{2(\Delta r)}\right) \qquad (2.41)$$

よって，時間 $p\Delta t$ の濃度から，次の時間$(p+1)\Delta t$ の濃度を求める式が次式となる。

$$q_n^{p+1} = \Theta_r(1+\frac{1}{n})q_{n+1}^p + \Theta_r(1-\frac{1}{n})q_{n-1}^p + (1-2\Theta_r)q_n^p \ ,$$
$$\Theta_r = \frac{D_{AB}\Delta t}{(\Delta r)^2} \qquad (2.42)$$

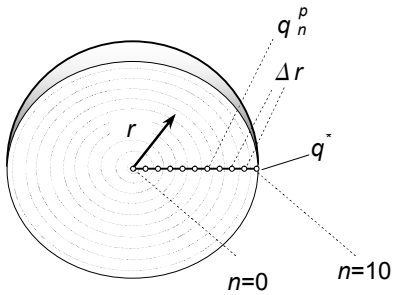


図 2.25 球状材料内部濃度 q の差分化

また，球中心区間(n =0)では径 (Δr) の球についての物質収支：(体積)×(濃度変化) = (表面積)×(拡散流束)より，

$$\frac{\pi(\Delta r)^3}{6}\frac{(q_0^{p+1}-q_0^p)}{\Delta t} = \pi(\Delta r)^2 D_{AB}\frac{(q_1^p-q_0^p)}{(\Delta r)} \qquad (2.43)$$

すなわち次式である。

$$q_0^{p+1} = 6\Theta_r q_1^p + (1-6\Theta_r)q_0^p \qquad (2.44)$$

【例 題 2.13 】吸着剤内部の非定常拡散（表面濃度一定）<adsp3.xls>(<adsp3_temp.xls>で演習)

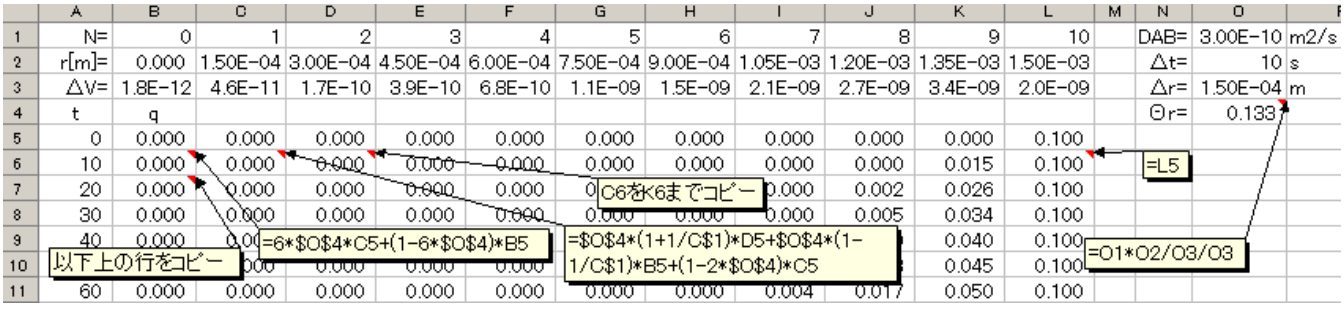
半径R = 1.5 mmのゲル粒子で水溶液中のフェノールを吸着する。粒子表面濃度q*= 0.1 kg/kgとして，粒子内のフェノール濃度および全吸着量の経時変化を求めよ。ゲル内のフェノール拡散係数はD_{AB}= 3.0×10^{-10} m^2/sとする。

(解) 図2.41が差分法でこの問題を解いたExcelシートである。B列が球中心（式(2.44)），C-K列に材料内部の式(2.42)を書く。L列が球表面で，q*=0.1で一定値である。時間刻みΔt=10 s毎に下の行で節点の濃度変化を計算する。6行を下にコピーすることで，差分解が得られる。図2.42に内部濃度分布の変化を示す。

図2.43が濃度分布を積分して得られる平均濃度の変化である。吸着では吸着量を示す。この基礎式，境界条件の解析解は粒子内平均濃度 $\bar{q}$ により次式である[2, p. 91)]。

$$\frac{\bar{q}-q_s}{q_0-q_s} = \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}\exp[-(n\pi)^2\frac{D_{AB}t}{R^2}] \qquad (2.45)$$

図中に数値解と比較した。



	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P
1	N=	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		DAB=	3.00E-10	m2/s
2	r[m]=	0.000	1.50E-04	3.00E-04	4.50E-04	6.00E-04	7.50E-04	9.00E-04	1.05E-03	1.20E-03	1.35E-03	1.50E-03		Δt=	10	s
3	ΔV=	1.8E-12	4.6E-11	1.7E-10	3.9E-10	6.8E-10	1.1E-09	1.5E-09	2.1E-09	2.7E-09	3.4E-09	2.0E-09		Δr=	1.50E-04	m
4	t	q												Θr=	0.133	
5	0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.100				
6	10	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.015	0.100		=L5		
7	20	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0		0.000	0.002	0.026	0.100				
8	30	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.034	0.100				
9	40	0.000	0.00								0.040	0.100				
10			000	0.000	0.000	0.000					0.045	0.100				
11	60	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.004	0.017	0.050	0.100				

図 2.26 球表面からの拡散－差分解法－

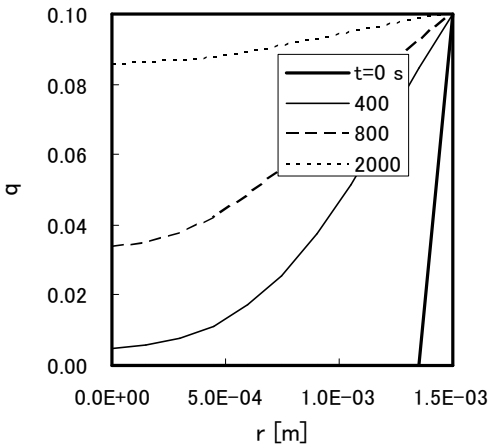


図 2.27 球状材料内部濃度 q の変化

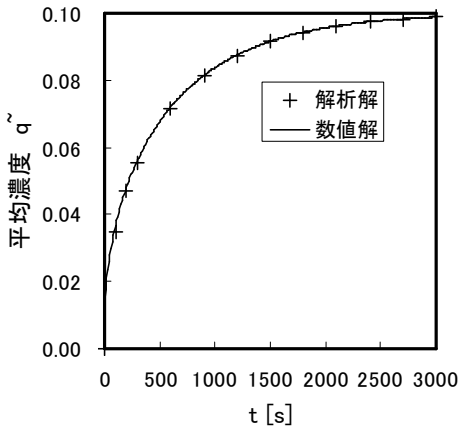


図 2.28 平均濃度(吸着量)の経時変化と解析解

次にこれとは逆に，表面濃度一定の球状物体から，無限媒体中への濃度拡散を考える。濃度表示を c_A [mol/m^3]にした上で基礎式，差分式は上と同じである。初期条件は媒体全体で $c_A = c_{A\infty}$，境界条件が $r = R : c_A = c_{As}$ および $r = \infty : c_A = c_{A\infty}$ である。なお，定常(t =∞)での解は，

$$\frac{c_A - c_{A\infty}}{c_{As} - c_{A\infty}} = \frac{R}{r} \qquad (2.46)$$

である。

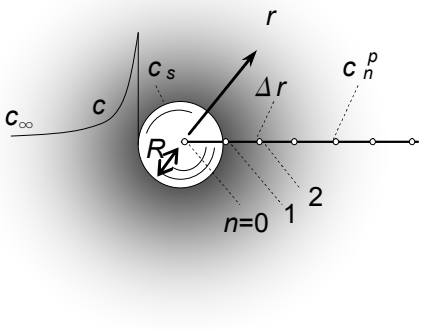
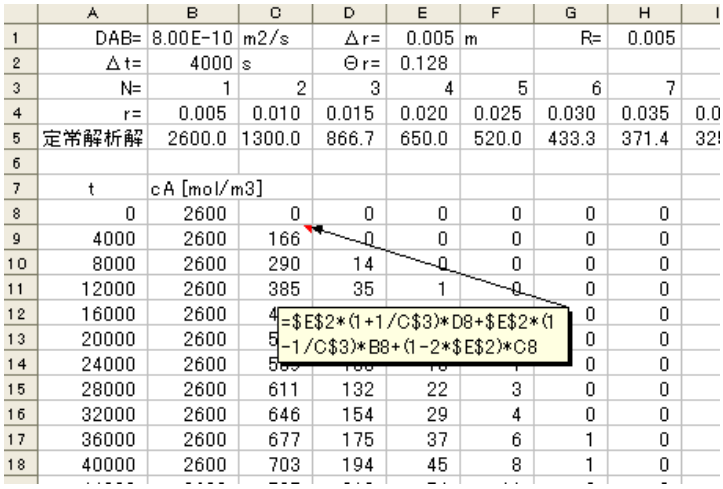


図 2.29 無限媒体中への非定常1次元拡散(球座標)の差分化

【例題 2.14 】球状物体からの拡散<diff8.xls>

度 $c_{A\infty}$= 0.0 の静止水中に半径 R = 0.005 m の砂糖の球状結晶を置いた。球周り水中濃度の経時変化を差分法で計算せよ。c_{As}= 2600，拡散係数 $D_{AB} = 8\times10^{-10}$ m^2 / s とする。

(解)図 2.45 がこれを解いた Excel シートである。差分式は球内部への拡散の問題と同じ式(2.42)である。n =1 の B 列を球表面として，C 列以降の各列が R 間隔で差分化した水中各位置の濃度である。



	A	B	C	D	E	F	G	H
1	DAB=	8.00E-10	m2/s	Δr=	0.005	m	R=	0.005
2	Δt=	4000	s	Θr=	0.128			
3	N=	1	2	3	4	5	6	7
4	r=	0.005	0.010	0.015	0.020	0.025	0.030	0.035
5	定常解析解	2600.0	1300.0	866.7	650.0	520.0	433.3	371.4
6								
7	t	cA [mol/m3]						
8	0	2600	0	0	0	0	0	0
9	4000	2600	166	0	0	0	0	0
10	8000	2600	290	14	0	0	0	0
11	12000	2600	385	35	1	0	0	0
12	16000	2600	4				0	0
13	20000	2600	5				0	0
14	24000	2600	5				0	0
15	28000	2600	611	132	22	3	0	0
16	32000	2600	646	154	29	4	0	0
17	36000	2600	677	175	37	6	1	0
18	40000	2600	703	194	45	8	1	0

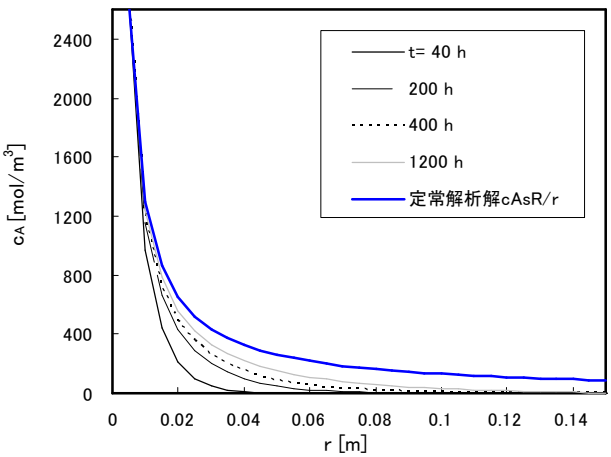


図 2.30 無限媒体中への非定常1次元拡散(球座標)の差分化 図 2.31 無限媒体中への非定常1次元拡散(球座標)

計算結果を図 2.46 に示す。グラフ中の太線が $c_{A\infty}$= 0.0 での定常解析解である。数値解は定常解に至らず，水

中の拡散は非常に遅い過程であることが示される。

さらに物質放出源を球座標の中心の点源とした，点源からの拡散の問題を考える。（図 2. 47）非定常 1 次元球座標の基礎式(2. 40)で，t=0 において M [mol]の物質の放出を考え，以降の拡散の進行を求める。この問題の解析解は

$$c_{\mathrm{A}} = \frac{M}{(4\pi D_{AB} t)^{3/2}} \exp(-r^2 / 4D_{AB} t) \quad (2.47)$$

である [12, p. 650)]。

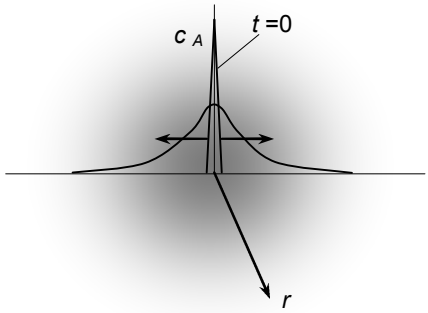


図 2. 32　点源からの拡散（球座標 1 次元）

【例題 2.15 】点源からの拡散（球座標）<diff44.xls>

上記モデルにより室内空気中に 0.1 mol(2.4 L)の CO_2 が放出されたときの拡散の様子を示せ。CO_2-空気拡散係数は $D_{\mathrm{AB}} = 1.64 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^2/s}$ である。

（解）図 2. 48 が数値解法をおこなったシートで，例題 2. 14 のシートと同じである。t=0 (5 行)に点源からの放出として中心部に濃度を設定する。差分式の都合上，中心ではなく外側のセルに M=0.1 mol となる濃度を設定した。計算結果を図 2. 49 に解析解と比較して示す。静止空気中のガスの拡散ついても，スケールが大きいと理論的には実際よりかなり遅く予測されることがわかる。

	A	B	C	D	E	F	G	H	Q	R	S	T	U
1	N=	0	1	2	3	4	5	6	15		DAB=	1.64E-05	m2/s
2	r[m]=	0.000	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	1.5		△t=	100	s
3	△V=	5.2E-04	1.4E-02	5.1E-02	1.1E-01	2.0E-01	3.2E-01	4.5E-01			△r=	0.1	m
4	t[s]	cA[mol/m3]									Θr=	0.164	
5	0	0.00	8.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
6	100	7.87	5.38	0.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00				
7	200	5.42	3.83	0.88	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00				
8	300	3.85	2.86	0.92	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.00				
9	400	2.88	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.00				
10	500	2.24	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.00				
11	600	1.80	1.47	0.76	0.26	0.06	0.01	0.00	0.00				
12	700	1.48	1.24	0.70	0.27	0.07	0.01	0.00	0.00				
13	800	1.24	1.06	0.64	0.27	0.08	0.02	0.00	0.00				
14	900	1.07	0.92	0.58	0.27	0.09	0.02	0.00	0.00				
15	1000	0.93	0.81	0.53	0.27	0.10	0.03	0.01	0.00				
16	1100	0.81	0.72	0.49	0.26	0.11	0.03	0.01	0.00				
17	1200	0.72	0.65	0.45	0.25	0.11	0.04	0.01	0.00				

=6*$T$4*C5+(1-6*$T$4)*B5

=$T$4*(1+1/C$1)*D5+$T$4*(1-1/C$1)*B5+(1-2*$T$4)*C5

図 2. 33　点源からの拡散計算シート

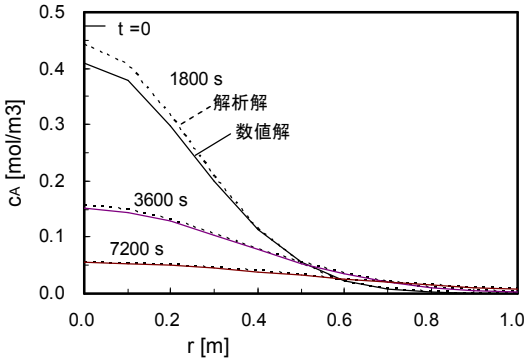


図 2. 34　空気中のガスの広がり（球座標 1 次元）

【Excel 演習レポート 2】例題 2.13, <adsp3_temp.xls>を解いて，1 ページ目のみプリントして提出。

【筆記演習レポート 2】（A4 レポート用紙）

球表面から外側への定常物質移動の基礎式：　$V_A = -4\pi r^2 D_{AB} \dfrac{dc_A}{dr}$

境界条件が $r = R : c_A = c_{As}$ および $r = \infty : c_A = c_{A\infty}$

を変数分離法で解いて，$Sh \equiv \dfrac{J_A}{D_{AB}(c_{As} - c_{A\infty}) / d_p} = 2$ を示せ。

（ヒント：V_A は定数で $V_A = 4\pi R^2 J_A$。また，$2R = d_p$）