CAP.C203　移動現象第三

第1回

「物質移動を学ぶ必要性」

「定常拡散と非定常拡散」

物質理工学院 応用化学系　下山　裕介

2018.10.1

「移動現象第三」

第１回 10/1 「定常拡散と非定常拡散」

第２回 10/15 「対流を伴う物質移動」

第３回 10/22 「反応を伴う物質移動」

第４回 10/29 「物質移動係数と境界層理論」

第５回 11/5　演習

第６回 11/12 「分離操作における物質移動①」

第７回 11/15 「分離操作における物質移動②」

第８回 11/19　到達度確認試験

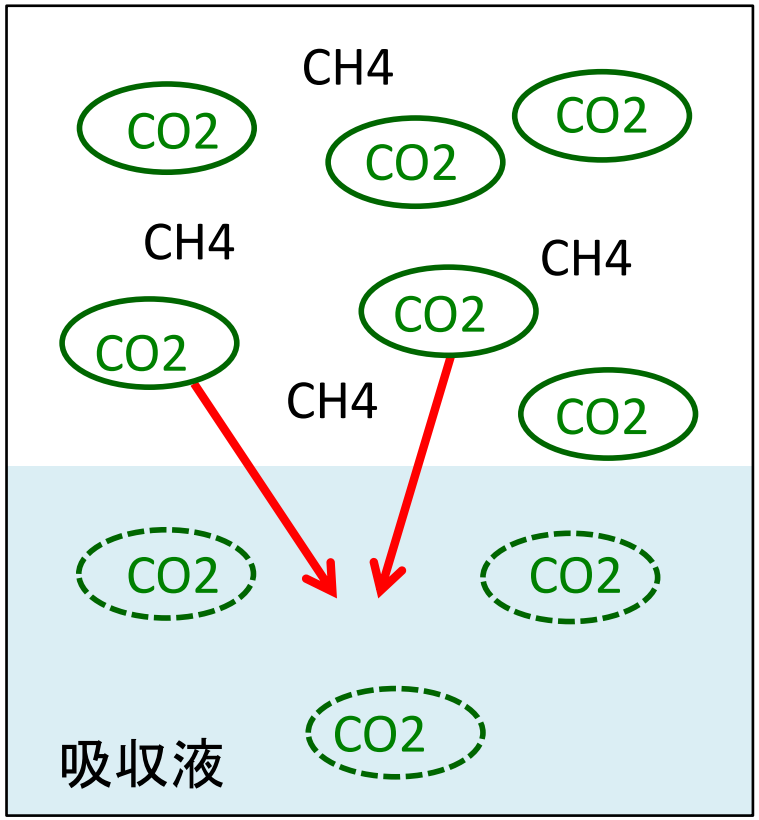
講義資料は，OCWにて各自入手して下さい.

物質移動を学ぶ必要性

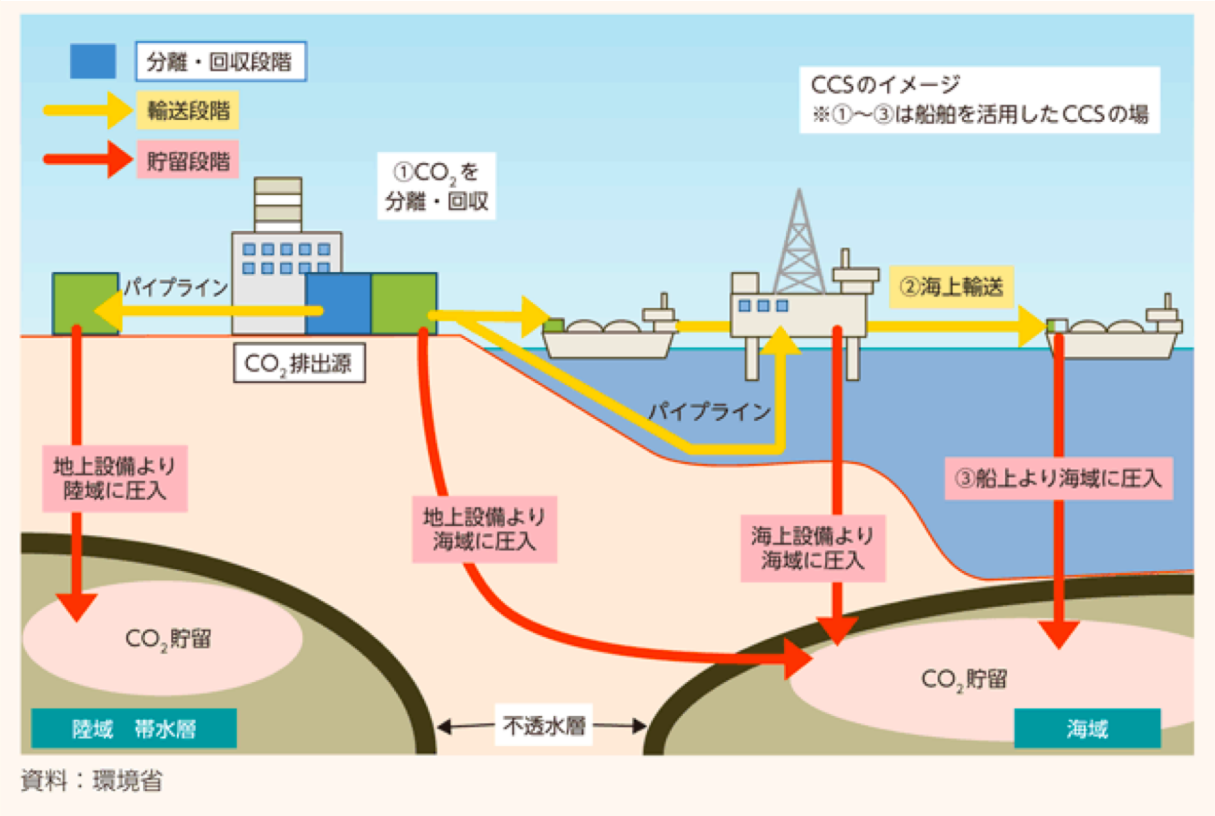
「移動現象第三」では，物質移動の基礎と応用について学ぶ.

✓ ガス吸収によるCO_2の分離回収

吸収液への物質移動



CCS : CO_2 Capture and Storage



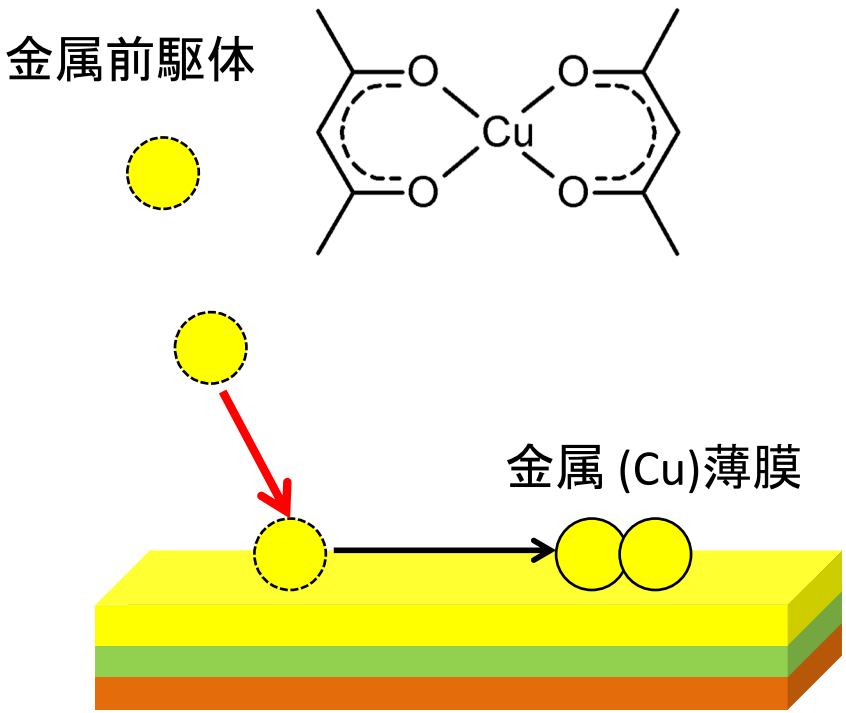
資料: 環境省より

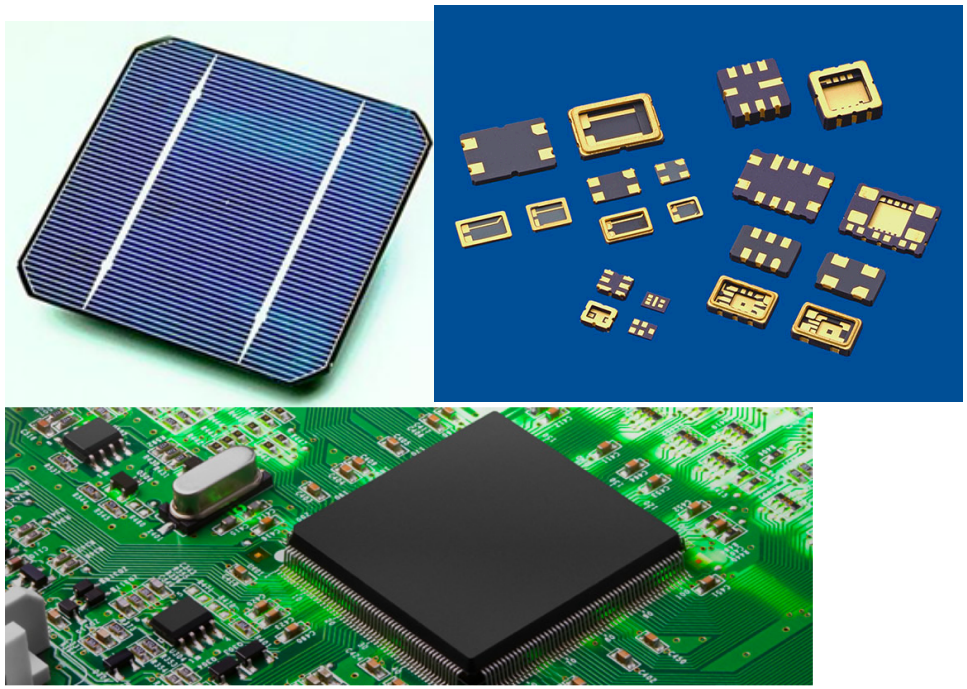
物質移動を学ぶ必要性

「移動現象第三」では，物質移動の基礎と応用について学ぶ.

✓ 太陽電池・半導体・電子デバイスにおける薄膜合成

基板表面への物質移動





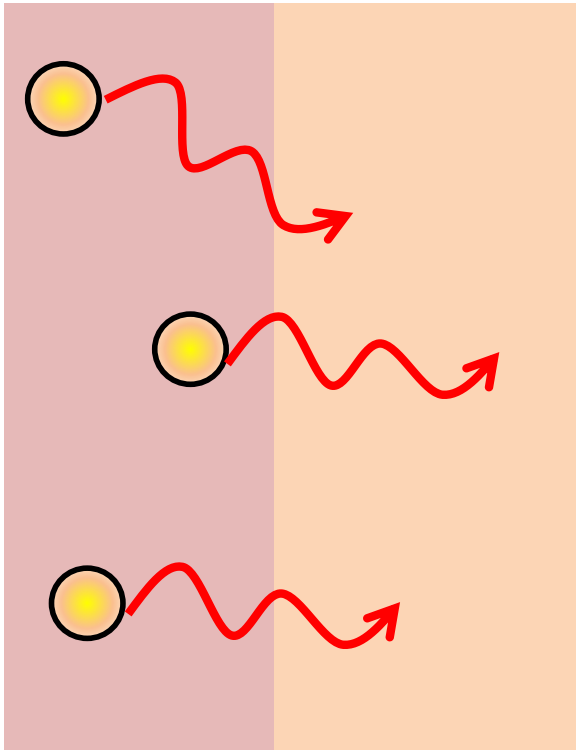
https://www.nakamatsu.co.jp/device/semiconductor.html
https://www.kyocera.co.jp/prdct/semicon/semi/smd_pkg/

物質移動を学ぶ必要性

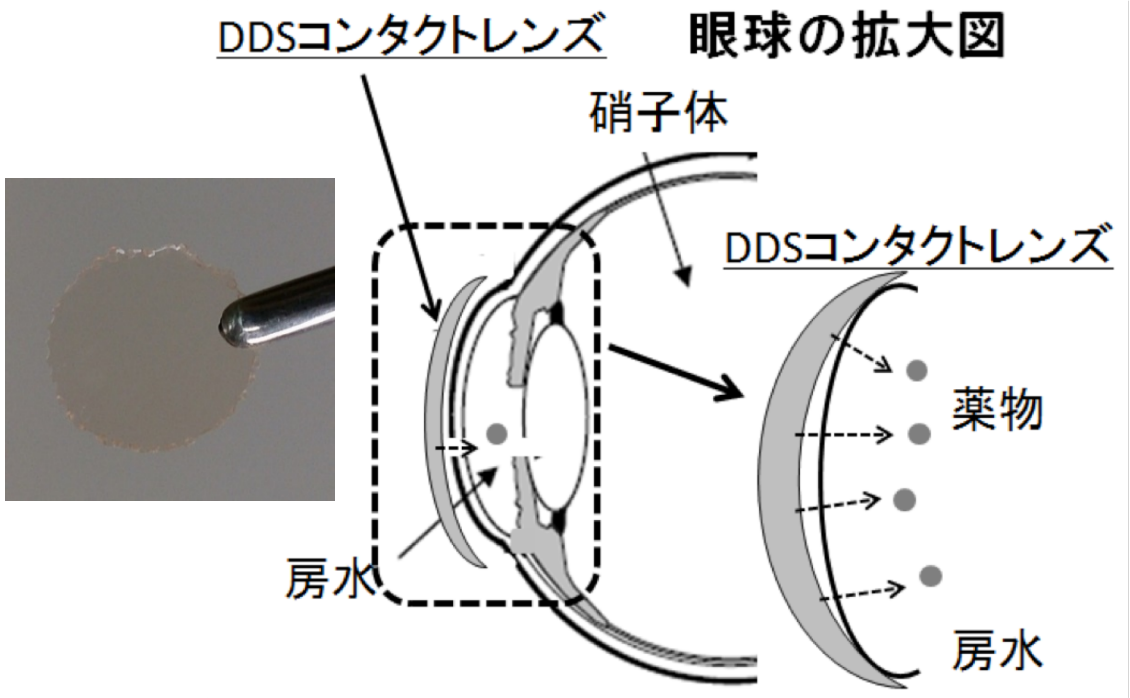
「移動現象第三」では，物質移動の基礎と応用について学ぶ.

✓ ドラッグデリバリーシステム（薬物輸送システム）

体内での医薬物質の溶解・拡散

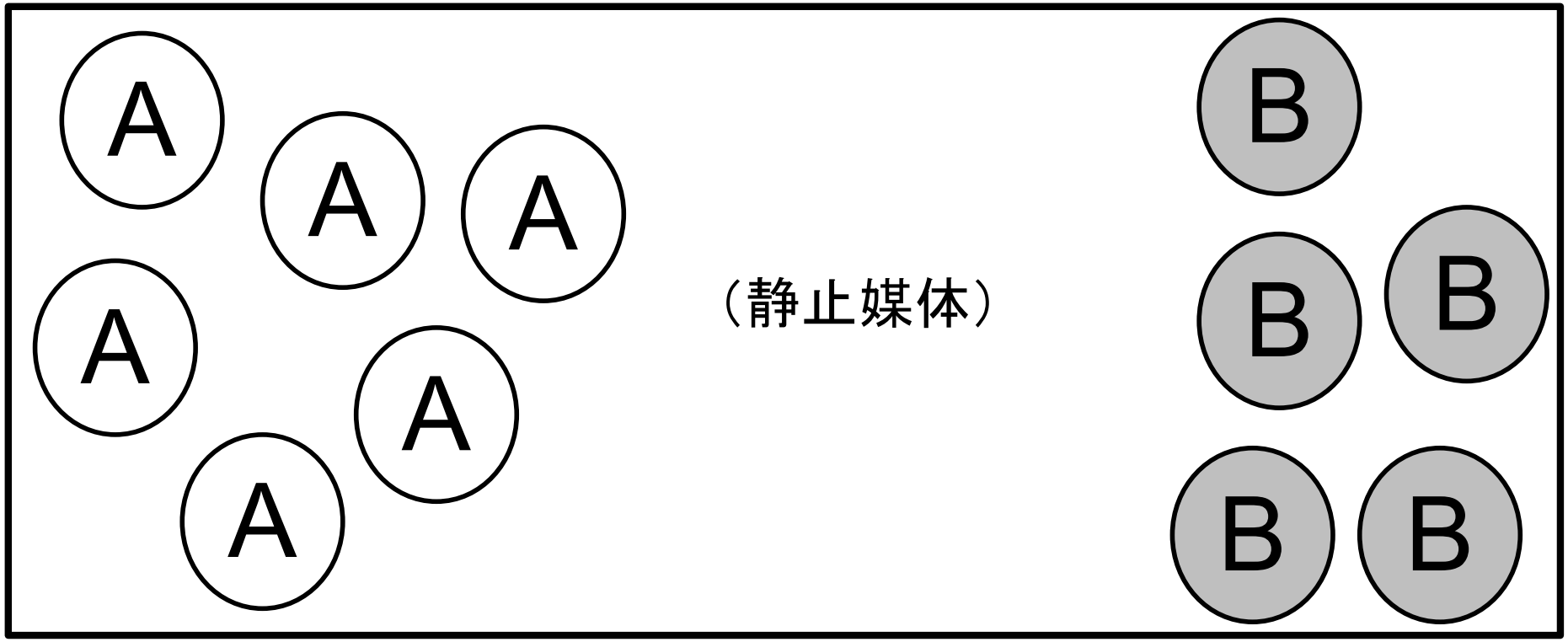


血液　　細胞膜



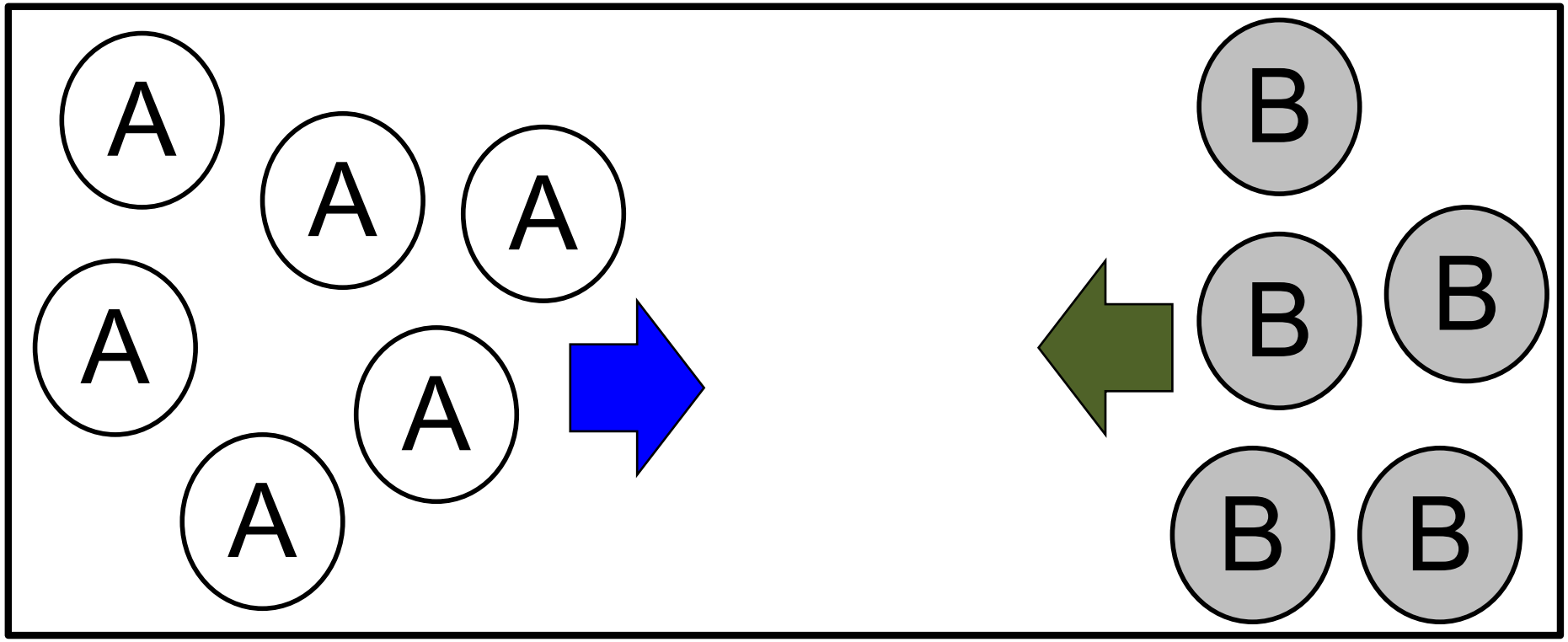
眼球表面への医薬物質の拡散

拡散とは



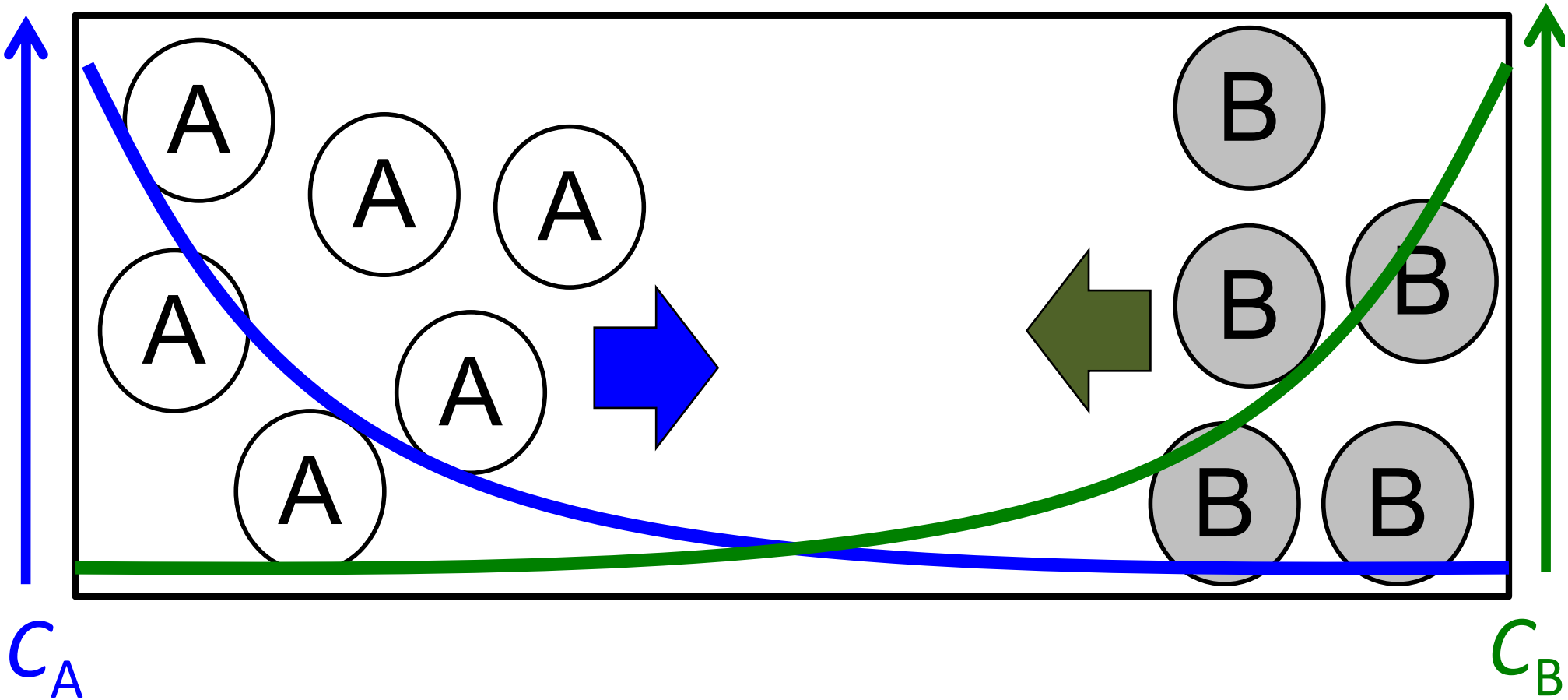
静止媒体（流れのないボックス）の中で，分子AとBはどのように移動するか？

拡散とは



分子AとBは濃度が小さい（薄い）方向へ移動する.

拡散とは

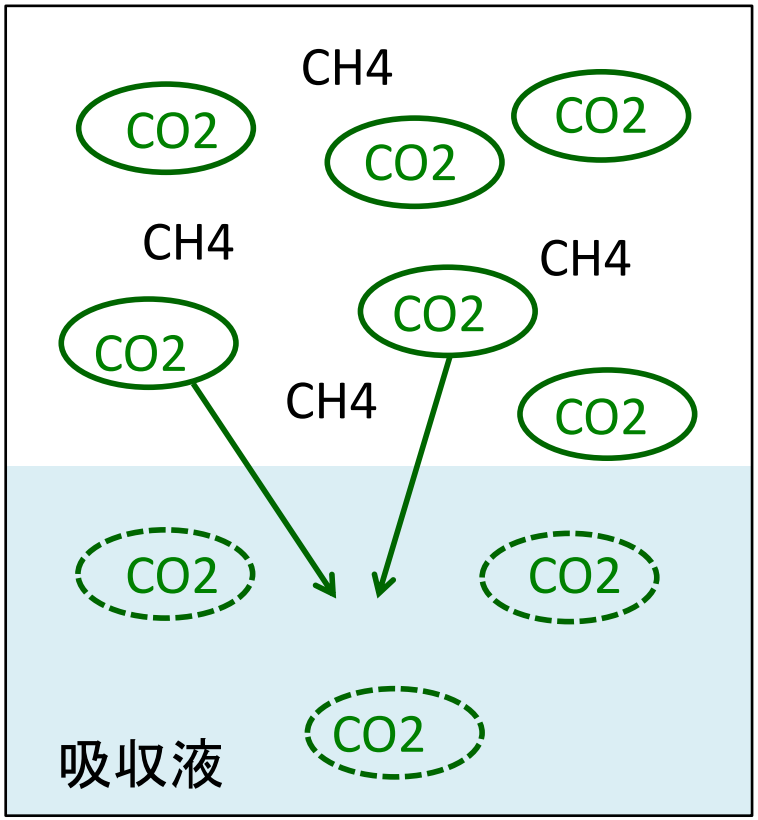


各分子（AとB）の濃度勾配を駆動力 (driving force) として移動する.

物質移動の数式化

- 物質移動現象は，化学プロセスのあらゆる工程（分離，反応）を，上手く，効率よく操作するために理解する必要がある．
- 定量的な現象の理解が必要．

CO_2のガス吸収



＜想定される操作条件＞

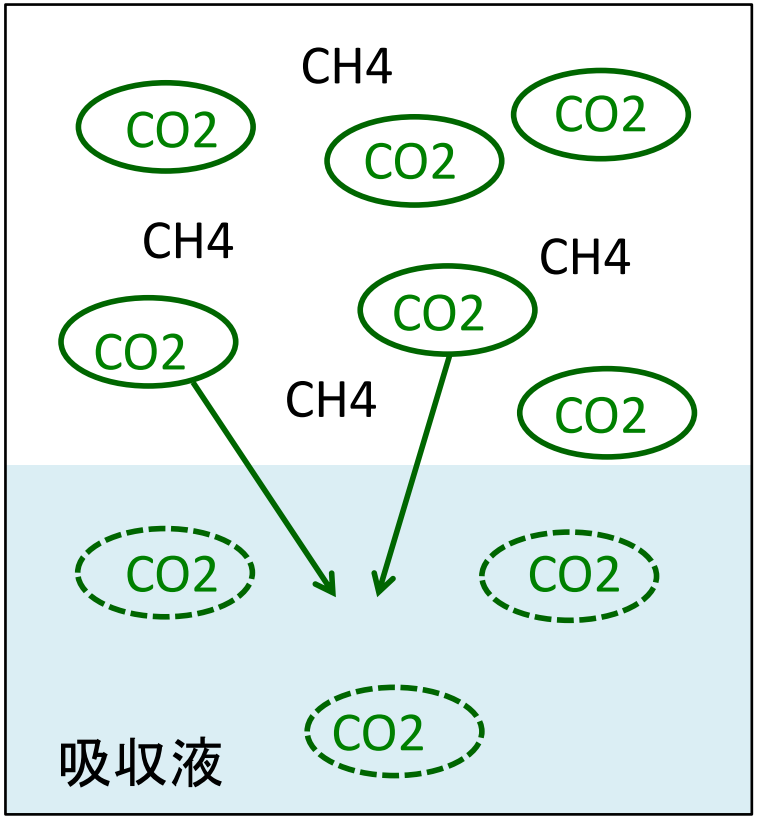
- ✓ 温度
- ✓ 混合ガス（CO2, CH4)の流速
- ✓ 混合ガス(CO2, CH4)の分圧
- ✓ 吸収液の撹拌速度

物質移動の数式化

演習 1-1.

CO_2のガス吸収において，「想定される操作条件」のうち，吸収液のCO_2の吸収速度（物質移動速度）に影響する条件を，理由をつけて答えよ.

CO_2のガス吸収



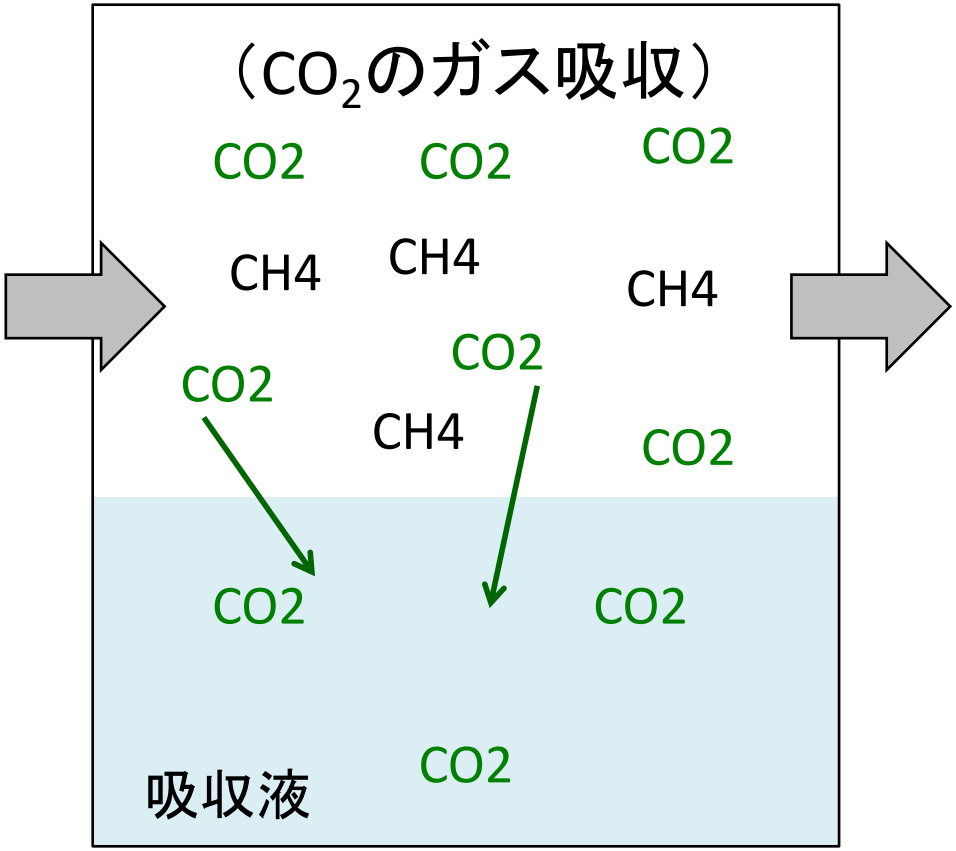
＜想定される操作条件＞

- ✓ 温度
- ✓ 混合ガス（CO2, CH4)の流速
- ✓ 混合ガス(CO2, CH4)の分圧
- ✓ 吸収液の撹拌速度

物質移動の数式化

演習 1-1.（解答）

- ✓ 温度
- ✓ 混合ガス(CO2, CH4)の分圧



Henryの法則より，吸収液に対するCO2溶解度（吸収可能な限界量）が分かる．

$$C_A = H_A p_A$$

（Henry定数）
：温度の関数

（CO2分圧）

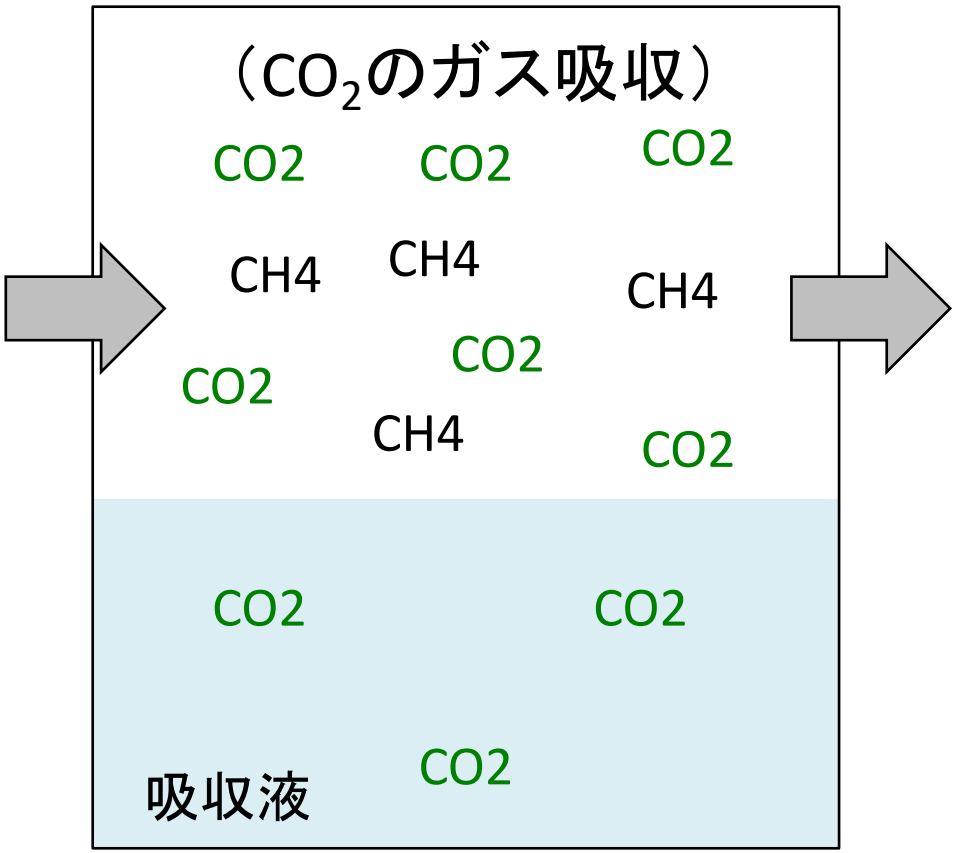
温度と供給する混合ガスの分圧を操作することで，CO2の吸収可能な溶解量をコントロールできる．

CO2の物質移動の駆動力をコントロールできる．

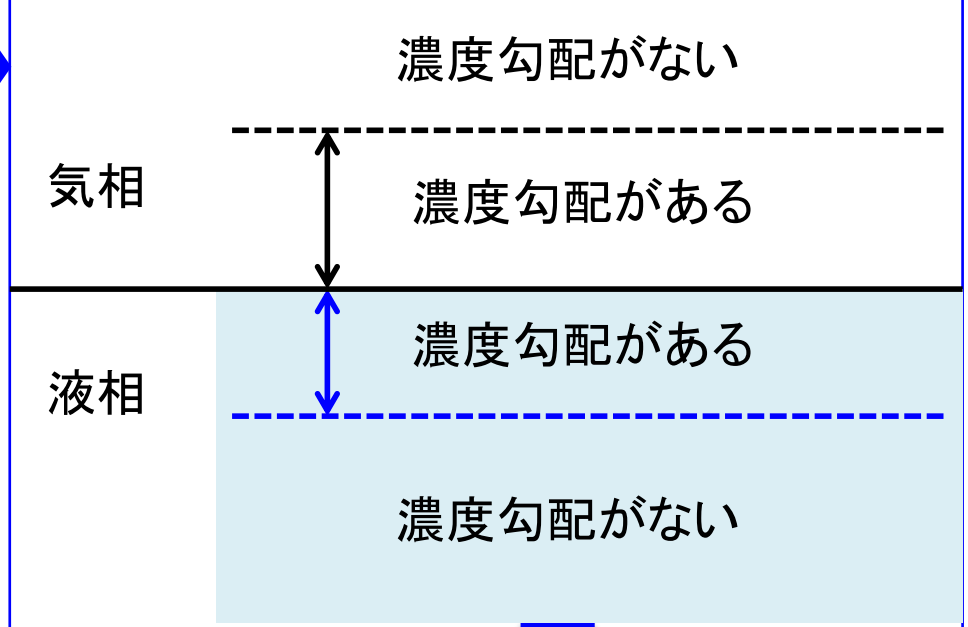
物質移動の数式化

演習 1-1.（解答）

- ✓ 混合ガス（CO2, CH4)の流速
- ✓ 吸収液の撹拌速度



界面付近における物質移動できる距離をコントロール



濃度勾配のある領域（境膜の厚さ）は流動によってコントロールされる

物質移動の距離をコントロール

物質移動の数式化

- 物質移動現象は，化学プロセスのあらゆる工程（分離，反応，前処理）で理解する必要がある.
- 定量的な現象の理解が必要.

- 実験的に「定量的な現象を“すべて”理解する」ことは不可能
- 理論モデルによる解析にて，定量的に現象を把握する.

物質移動を支配する（決める）項と物質収支から構成される.

（蓄積項）＋（対流項） ＝ （拡散項） ＋ （消失項）

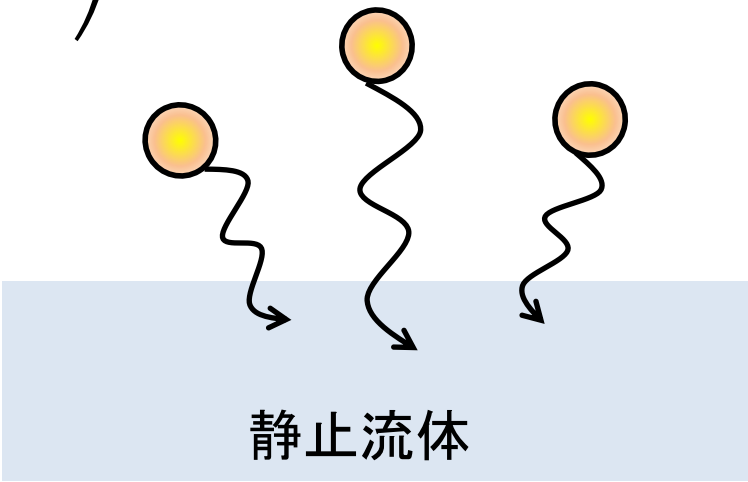
静止媒体中の定常拡散（1次元）

- 物質移動における物質収支式（x, y 直交座標）

（蓄積項）　（対流項）　（拡散項）　（反応による消失項）

$$\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial t} + u\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial x} = D_{\mathrm{AB}}\left(\frac{\partial^2 c_{\mathrm{A}}}{\partial x^2}\right) + r_{\mathrm{A}}$$

静止媒体中の定常拡散（反応を伴わない）では，
“定常”拡散のため，（蓄積項）＝0
静止媒体中であるため，（対流項）＝0
反応を伴わないため，（消失項）＝0



静止媒体中の１次元定常拡散

$$0 = D_{\mathrm{AB}}\left(\frac{\partial^2 c_{\mathrm{A}}}{\partial x^2}\right)$$

静止媒体中の定常拡散（1次元）

- **拡散流束**：単位面積，単位時間当たりに移動する物質量（質量）

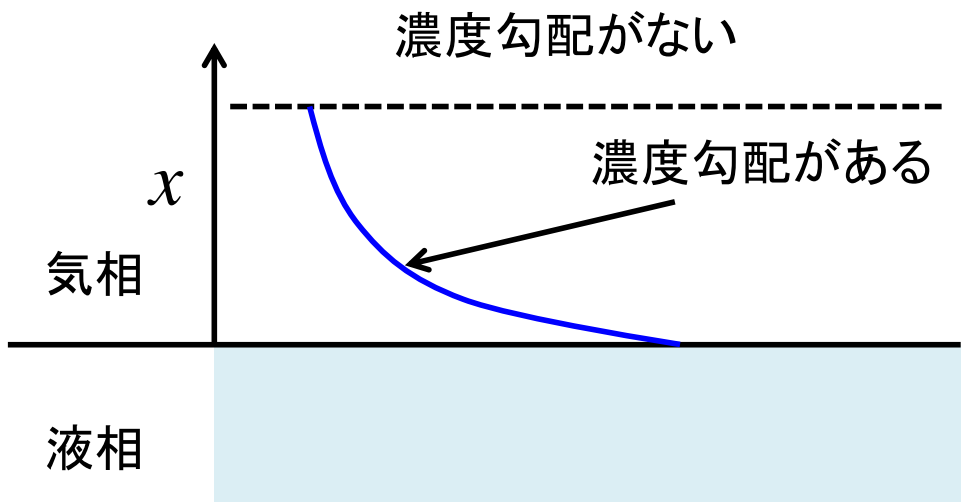
$$J_{\mathrm{A}}[\mathrm{mol\ m^{-2}\ s^{-1}}]$$

静止媒体中の1次元定常拡散

$$0 = D_{\mathrm{AB}}\left(\frac{\partial^2 c_{\mathrm{A}}}{\partial x^2}\right)$$

$$D_{\mathrm{AB}}\left(\frac{\partial^2 c_{\mathrm{A}}}{\partial x^2}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(D_{\mathrm{AB}}\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial x}\right) = 0$$

↓ xにおける拡散流束を，濃度勾配領域で積分する：



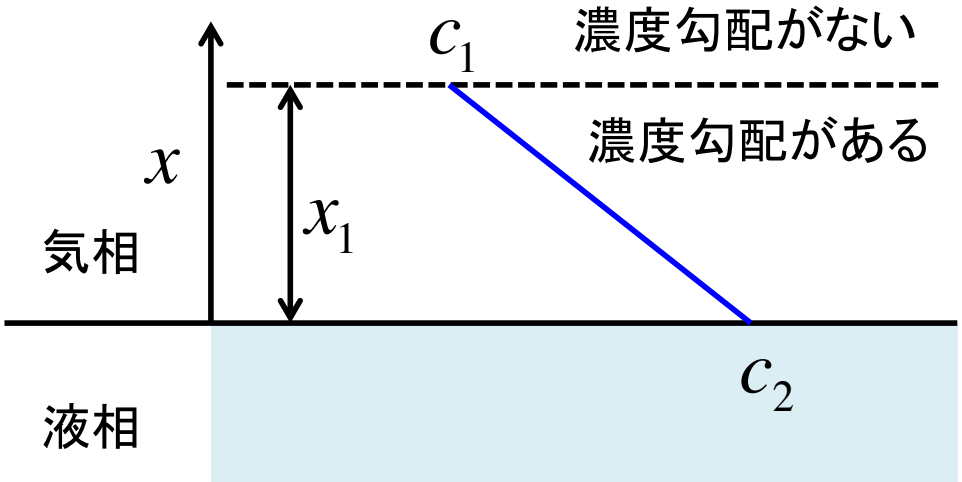
$$J_{\mathrm{A}} = -D_{\mathrm{AB}}\left(\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial x}\right)$$

負の符号は，物質移動の向きとx軸の向きが異なることを表す．

静止媒体中の定常拡散（1次元）

演習 1-2.

CO_2のガス吸収において，下図のように気相側の境膜における濃度勾配が直線で表される場合，吸収における拡散流束を，D_{AB}, c_{A1}, c_{A2}, x_1で求めよ.



静止媒体中の定常拡散（1次元）

演習 1-2.（解答）

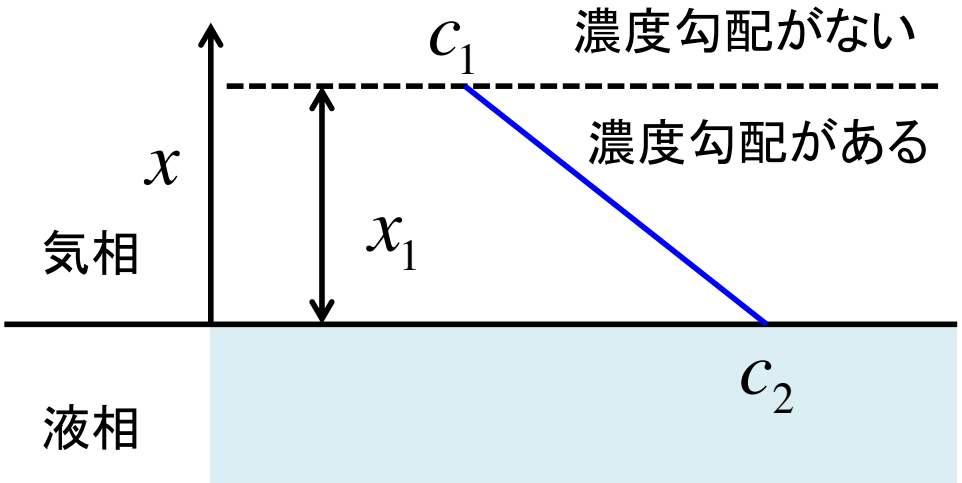
濃度c_Aをxの関数で表すと，$c_A = ax + b$　　$x = 0,\ c_A = c_2$

$$c_A = \frac{c_1 - c_2}{x_1} x + c_2 \qquad x = x_1,\ c_A = c_1$$

$$J_A = -D_{AB}\left(\frac{\partial c_A}{\partial x}\right)$$

$$= -D_{AB} \times \frac{c_1 - c_2}{x_1}$$

$$= -D_{AB}\frac{c_1 - c_2}{x_1}$$



負の符号は，物質移動の向きとx軸の向きが異なることを表す．

>> x軸と反対の向きに，CO_2が移動（拡散）する．

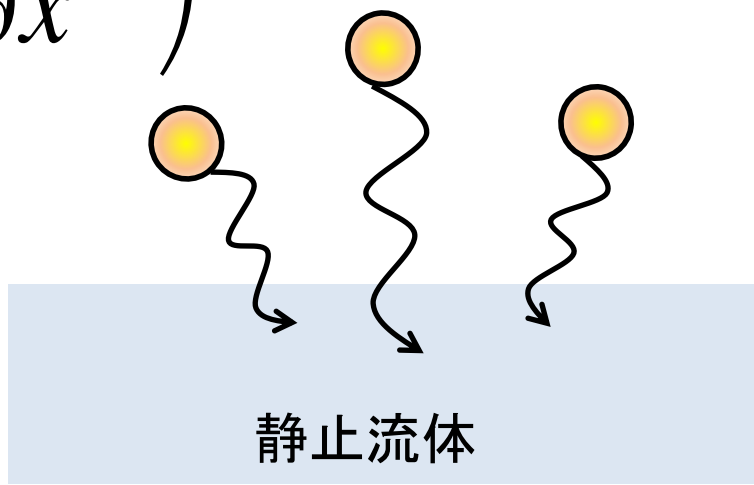
非定常拡散（1次元）

- 物質移動における物質収支式（x, y 直交座標）

（蓄積項）　（対流項）　（拡散項）　（反応による消失項）

$$\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial t} + u\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial x} = D_{\mathrm{AB}}\left(\frac{\partial^2 c_{\mathrm{A}}}{\partial x^2}\right) + r_{\mathrm{A}}$$

静止媒体中の非定常拡散（反応を伴わない）では，
静止媒体中であるため，（対流項）＝0
反応を伴わないため，（消失項）＝0



1次元非定常拡散

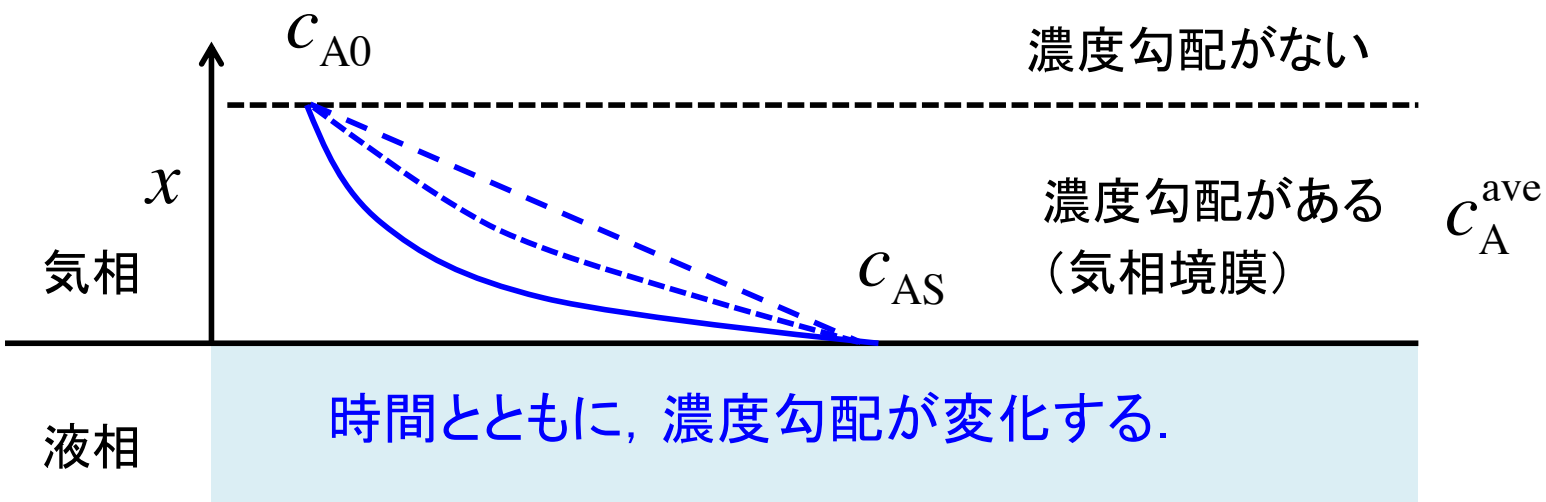
$$\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial t} = D_{\mathrm{AB}}\left(\frac{\partial^2 c_{\mathrm{A}}}{\partial x^2}\right)$$

時間変化

非定常拡散（1次元）

1次元非定常拡散

$$\frac{\partial c_{\mathrm{A}}}{\partial t} = D_{\mathrm{AB}}\left(\frac{\partial^2 c_{\mathrm{A}}}{\partial x^2}\right)$$



境膜の平均濃度$c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{ave}}$について時間変化 ($t$) を解析的に解くことが可能. *

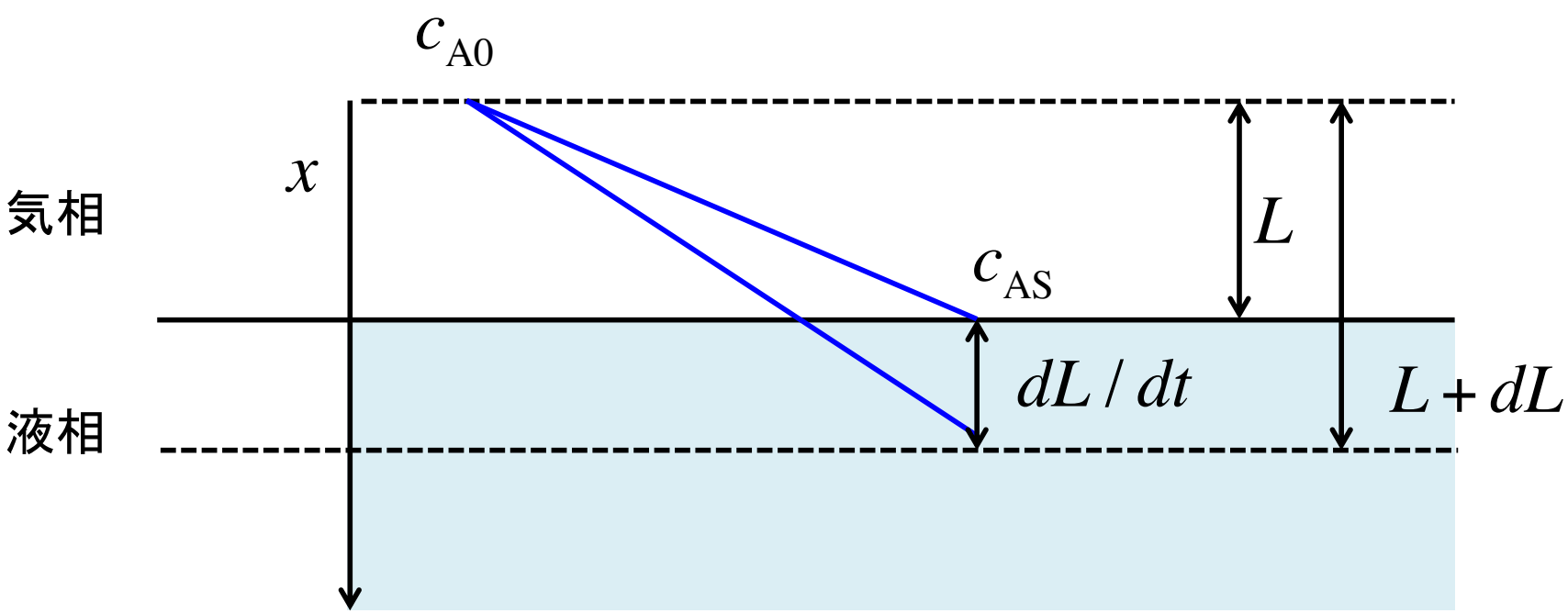
$$\frac{c_{\mathrm{A}}^{\mathrm{ave}} - c_{\mathrm{AS}}}{c_0 - c_{\mathrm{AS}}} = \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left[-\frac{D_{\mathrm{AB}}(2n+1)^2\pi^2 t}{4L^2}\right]$$

L：　界面からの距離

* Seader, J.D., Henly, E. J., Separation Process Principles, 2nd edt.” (2006)

非定常拡散(1次元)

擬定常状態モデル: 非定常拡散を定常状態として解く手法



時間変化にともない，成分Aが拡散する位置が変化すると考える.

$$\frac{dL}{dt} = \frac{J_A}{c_l}$$

c_l : 拡散位置での成分Aのモル密度

非定常拡散（1次元）

擬定常状態モデル: 非定常拡散を定常状態として解く手法

定常拡散において，濃度勾配が直線の分布となる場合，

$$J_{\mathrm{A}} = D_{\mathrm{AB}} \frac{c_{\mathrm{A0}} - c_{\mathrm{AS}}}{L}$$

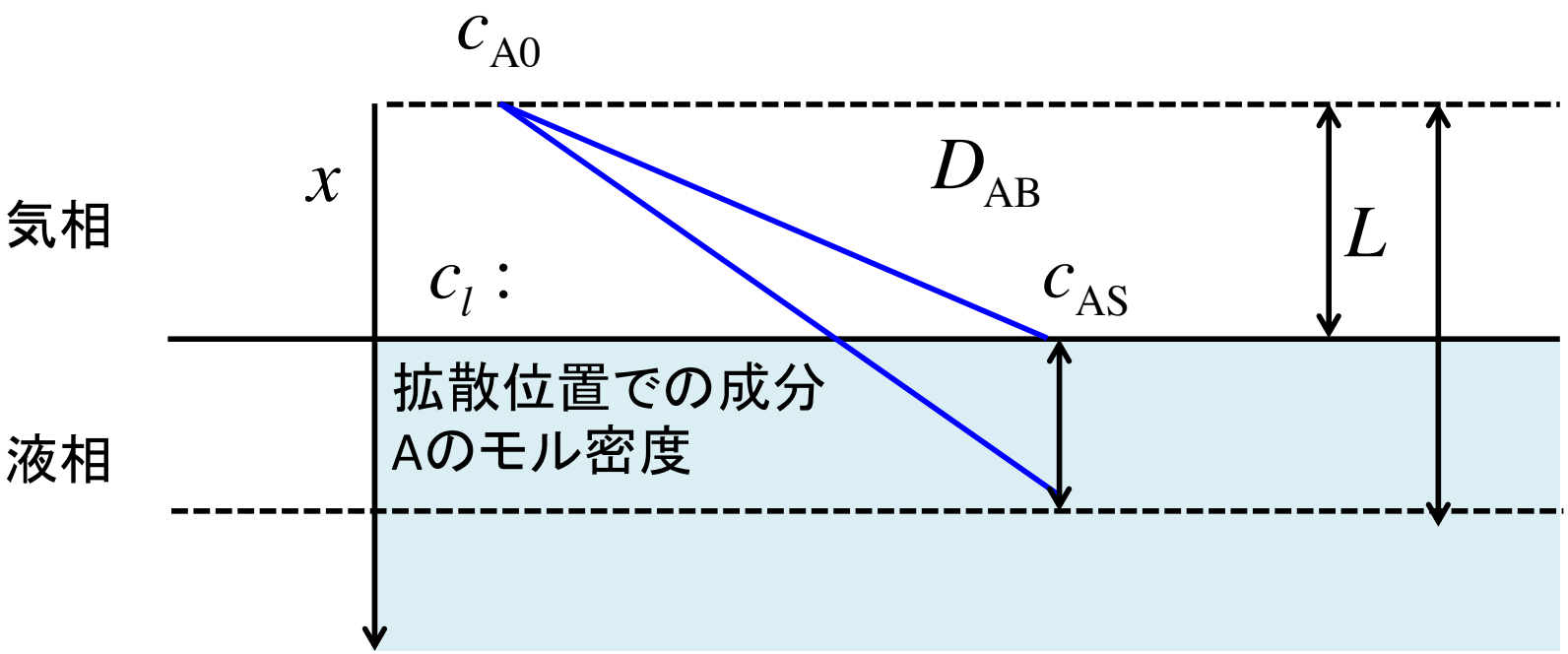
定常拡散において，濃度勾配が直線の分布となる場合，

$$\frac{dL}{dt} = D_{\mathrm{AB}} \frac{c_{\mathrm{A0}} - c_{\mathrm{AS}}}{c_l L}$$

非定常拡散（1次元）

演習 1-3.

擬定常拡散モデルを用いた場合，拡散位置Lの時間変化(t)を表す式を，図中の記号ならびに時間 t を用いて求めよ.



非定常拡散（1次元）

演習 1-3. (解答）

定常拡散において，濃度勾配が直線の分布となる場合，

$$\frac{dL}{dt} = D_{\mathrm{AB}} \frac{c_{\mathrm{A0}} - c_{\mathrm{AS}}}{c_l L}$$

$L = 0, L \qquad t = 0, t$ の間で積分すると，

$$\int_0^L L\,dL = \int_0^t \left[\frac{D_{\mathrm{AB}}\left(c_{\mathrm{A0}} - c_{\mathrm{AS}}\right)}{c_l} \right] dt$$

$$\frac{1}{2} L^2 = \frac{D_{\mathrm{AB}}\left(c_{\mathrm{A0}} - c_{\mathrm{AS}}\right)t}{c_l}, \quad L^2 = \frac{2D_{\mathrm{AB}}\left(c_{\mathrm{A0}} - c_{\mathrm{AS}}\right)t}{c_l}$$

$$L = \left[\frac{2D_{\mathrm{AB}}\left(c_{\mathrm{A0}} - c_{\mathrm{AS}}\right)t}{c_l} \right]^{1/2}$$

成分Aの時間変化にともなう拡散距離が求められる.