

ステファン型拡散セルの半径方向の速度分布の影響

長坂 實上**, 浅田 義文**

(1973年9月4日受理)

Radial Effects in a Stefan Diffusion Tube

Minoru NAGASAKA and Yoshifumi ASADA

Abstract:— Radial effects in a Stefan diffusion tube are analyzed theoretically. This work is based on the assumption of a parabolic velocity distribution for the whole length of the tube. A steady state analysis of the Stefan experiment for gases has shown that, except for diffusion of highly volatile solvents, the measured binary diffusivities will not be affected by radial variation in velocity and concentration.

緒言

Stefan により考案された拡散セルを用いて、二成分系および三成分系気相拡散係数の測定が行われる。このときの拡散モデルを Fig. 1 に示す。一方拡散による蒸発速度と液の減少速度の関係から拡散係数が求められる。一方拡散による流束は、ピストン流を仮定すると、

$$N_A = \frac{D_{AB}P}{RTz} \times \frac{p_{A1} - p_{A2}}{(p_B)_{ln}}$$

となり、液の減少速度からは、流束は

$$N_A = \frac{\bar{p}_A}{M_A} \cdot \frac{dz}{dt}$$

となる。これから

$$D_{AB} = \frac{z_0^2 - z_0^2}{\theta} \cdot \frac{RT\bar{p}_A}{2PM_A} \cdot \frac{(p_B)_{ln}}{p_{A1} - p_{A2}}$$

となる。¹⁾

この方法での拡散係数の測定において最初の仮定から考えられる誤差の一つとして半径方向の速度分布の影響が考えられる。これがどの程度であるか調べるため、Heinzelmann,

* この報文を「気相における拡散係数の研究(第4報)」とする。

**茨城大学工学部工業化学科(日立市中成沢町)

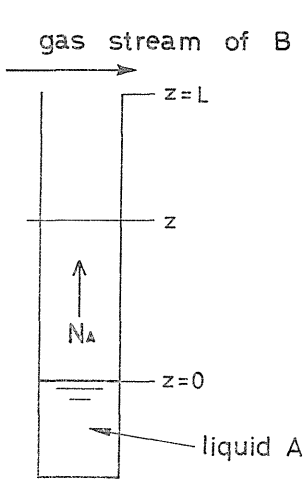


Fig. 1 Diffusion of A through B in steady state with B not in motion

Wasan & Wilke²⁾ および Bennett³⁾ の理論的取扱いに従って、Stefan 型拡散セルでの半径方向の速度分布の影響の程度について検討した。さらに、すでに測定されている拡散係数に対する半径方向の影響についても調べた。

理論

静止ガス B を通して蒸気 A が拡散する Stefan 型拡散セルの解析を行った。この解析において、管の全長にわたって放物状の速度分布を仮定した。成分 A に対する微小高さの物質収支から次式が得られる。³⁾

$$\bar{u} \frac{\partial \bar{\rho}_A}{\partial z} = D_{AB} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \bar{\rho}_A}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 \bar{\rho}_A}{\partial z^2} \right] \quad (1)$$

この(1)式は、円管で濃度と速度分布が軸に関して対称性をもつ、定常状態の式である。静止ガス B を通して A が拡散するとき全体移動による小さな速度が生じる。任意の点での速度分布は、層流と考え、次式で与えられるものとする。

$$\bar{u} = \bar{u}_{max} [1 - (r/R)^2] \quad (2)$$

これを(1)式に代入し、無次元化して整理することにより次式を得る。

$$\frac{1}{y} \frac{\partial}{\partial y} \left(y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - Pe(1-y^2) \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (3)$$

$T(x, y)$ の境界条件は、次のようになる。

$$\begin{cases} T(0, y) = 1 \\ T(L/R, y) = 0 \\ (\partial T / \partial y)_{y=0} = 0 \\ (\partial T / \partial y)_{y=1} = 0 \end{cases} \quad (4)$$

一方、ピストン流を仮定すると、(1)式は、つぎのようになる。

$$\bar{u} \frac{d\bar{\rho}_A}{dz} = D_{AB} \frac{d^2 \bar{\rho}_A}{dz^2} \quad (5)$$

(3)式を得たと同様に、無次元化することにより次式を得る。

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{Pe}{2} \frac{dT}{dx} \quad (6)$$

$T(x)$ の境界条件は

$$T(0) = 1, T(L/R) = 0 \quad (7)$$

である。(6)式の解は、次のようになる。

$$T = \frac{\exp(0.5Pe x/R) - \exp(0.5Pe L/R)}{1 - \exp(0.5Pe L/R)} \quad (8)$$

このピストン流を仮定した、一次元モデルにより得られた T の値を T^* とする。また(5)式より、 z 方向の濃度分布は、

$$\left(\frac{1-x_A}{1-x_{A0}} \right) = \left(\frac{1-x_{AL}}{1-x_{A0}} \right)^{2/L} \quad (9)$$

となる。次に任意の点での軸方向の流束は、一方拡散の式から

$$N_A = -\frac{\bar{\rho} D_{AB} x_{AO}}{(1-x_A)R} \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \quad (10)$$

となる。一次元モデルに対して、この式は Pe 数の定義からつぎのようになる。

$$Pe = -\frac{2x_{AO}}{1-x_A} \frac{dT}{dx} \quad (11)$$

また、(9) 式から

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{R}{L} \frac{1-x_A}{x_{AO}} \ln \frac{1}{1-x_{AO}} \quad (12)$$

さらに、(11), (12) 式より

$$Pe = \frac{2R}{L} \ln \frac{1}{1-x_{AO}} \quad (13)$$

となる。(13) 式から、一次元モデルの Pe 数は、 R/L 一定のもとでは、拡散している物質 (A) の蒸気圧により決定される。液 (A) の蒸発速度から N_A が決定されるとき、拡散係数に対する関係は次のようになる。

$$D_{AB} = \frac{2N_A R}{Pe \bar{\rho}} \quad (14)$$

速度分布のある 2 次元モデルで (10) 式は、半径方向のある一点における関係を表わし、実測される流束は、管の断面平均値と考えられる。そこで次のようになる。

$$N_A = -\frac{2\bar{\rho} D_{AB} x_{AO}}{R} \int_0^1 \frac{1}{(1-x_A)} \frac{\partial T}{\partial x} y dy \quad (15)$$

この式は、 $x=0$ と $x=L/R$ のとき、A の濃度 x_A は y に独立である。したがって $x=0$ では、この式は、次のようになる。

$$N_A = -\frac{\bar{\rho} D_{AB} x_{AO}}{R} \frac{1}{1-x_A} \left(2 \int_0^1 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0} y dy \right) \quad (16)$$

(10) 式より (11) 式を得たのと同様にして次式を得る。

$$Pe = -\frac{2x_{AO}}{1-x_{AO}} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0}^{av} \quad (17)$$

ここで

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0}^{av} = 2 \int_0^1 \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) y dy$$

二次元モデルにおいても、拡散係数は N_A の実測値を (14) 式に入れて求められる。しかし Pe は (13) 式のかわりに (17) 式より求めなければならない。またこれら一次元モデル (ピストン流を仮定した場合) と 2 次元モデル (半径方向の影響を考え入れた場合) の拡散係数の比は、次のようになる。

$$\frac{D_{AB1}}{D_{AB2}} = \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_{x=0}^{av} / \left(\frac{dT}{dx} \right)_{x=0} \quad (18)$$

この (18) 式において、分母 $(dT/dx)_{x=0}$ は (12) 式により計算される。また分子 $(\partial T/\partial x)_{x=0}^{av}$ は、任意の Pe 数と L/R の値から電子計算機を使って (3), (4) 式を解くことにより得られる。

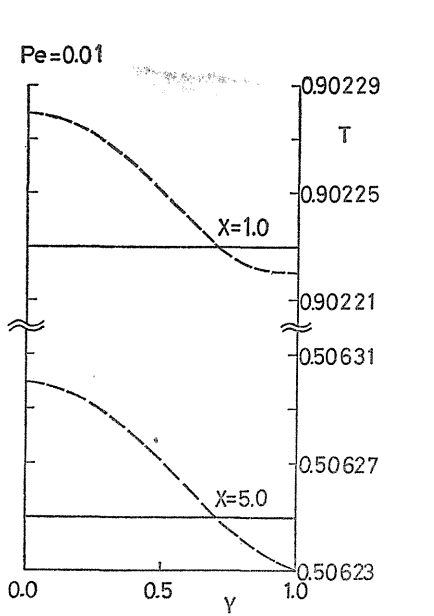


Fig. 2-a Concentration profile at various positions in the tube

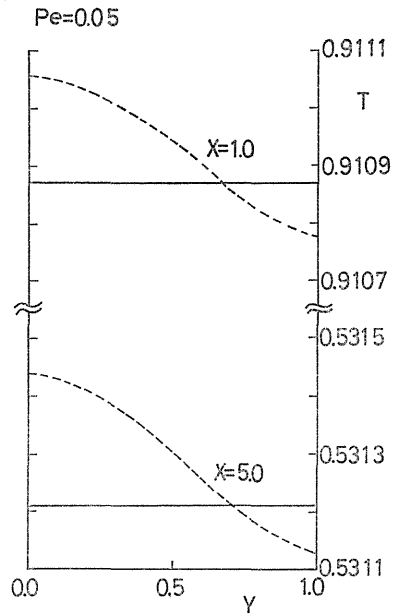


Fig. 2-b Concentration profile at various positions in the tube

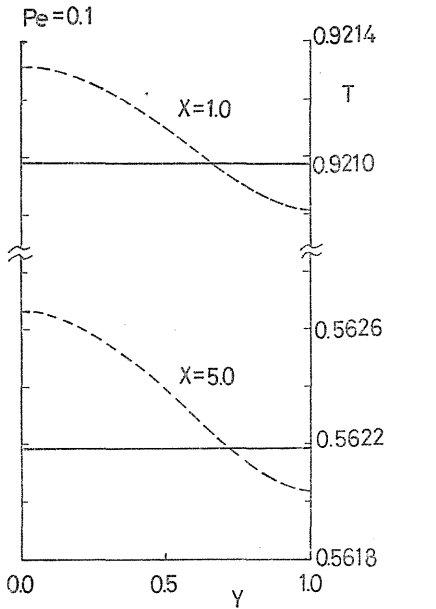


Fig. 2-c Concentration profile at various positions in the tube

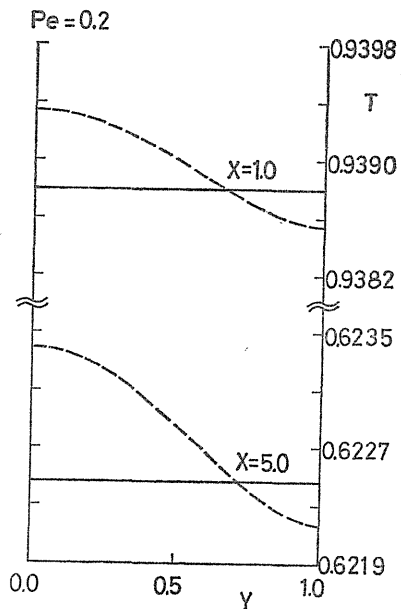


Fig. 2-d Concentration profile at various positions in the tube

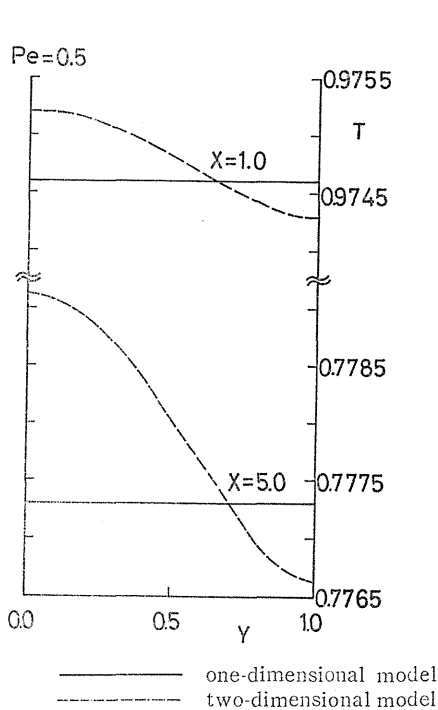


Fig. 2-e Concentration profile at various positions in the tube

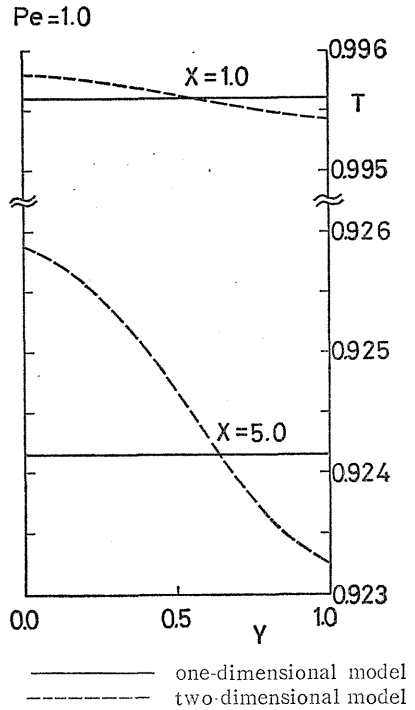


Fig. 2-f Concentration profile at various positions in the tube

結果および考察

(3), (4) 式の計算において, 任意の Pe 数として, 0.01, 0.05, 0.10, 0.20, 0.50, 1.00, を選び, $L/R=10$ で計算した。濃度分布は, Fig. 2 (a)~(f) に示した。 $Pe=0.01$ ~0.05 では, 濃度分布は拡散だけによるものと変わらず, 全体移動がほとんどないことがわかる。また $Pe=0.1$ 以上となると, かなりの全体移動が起ることがわかる。Table 1 に

Table 1 Radial effects on the diffusion coefficient

Pe	x_{A0}	$(\partial T/\partial x)_{av}$ $x=0$	$(dT/dx)_{x=0}$	D_{AB1}/D_{AB2}
0.01	0.04877	-0.09754	-0.09752	1.00024
0.05	0.22125	-0.08813	-0.08802	1.00122
0.10	0.39347	-0.07726	-0.07707	1.00244
0.20	0.63212	-0.05849	-0.05820	1.00494
0.50	0.91792	-0.02265	-0.02236	1.01324
1.00	0.99331	-0.00350	-0.00339	1.03257

は, 拡散係数の半径方向の影響を示した。拡散係数の誤差と Pe 数の関係は Fig. 3 に示した。この Fig. 3 において, 拡散係数の誤差を0.1%以下にするためには, Pe 数を 0.05

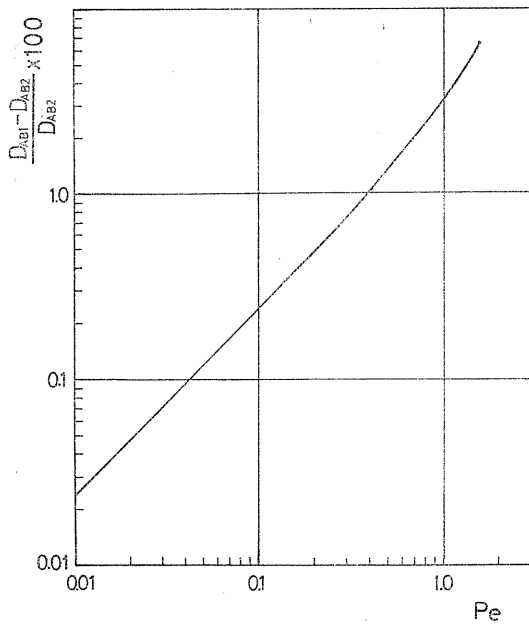


Fig. 3 Error in diffusion coefficient at various Pe number

より、ステファン型拡散セルでの半径方向の速度分布の影響を、実験誤差内として無視できることがわかった。

以下にすればよいことがわかる。例えば、ベンゼン- N_2 系において $L/R=10$ とすると、 $Pe=0.05$ のとき、蒸気圧は 590mmHg、温度 $70^\circ C$ となる。 $Pe=0.5$ のとき、蒸気圧は 759.9 mmHg、温度 $80^\circ C$ となる。 $L/R=10$ の値はステファン型拡散セルに対しては、十分小さな値である。実験では、高い温度において、 $L/R>100$ を使用しているので、高い温度においても、 Pe 数は (13) 式より計算して 0.05 以下となる。したがって半径方向の速度分布による拡散係数の誤差は 0.1% 以下となるので補正の必要はないことがわかる。

結論

沸点近くでの拡散係数の測定以外

は、 L/R の値を大きくすることに

による影響を、実験誤差内として無視で

きることを示した。

Nomenclature

D	=diameter of tube	cm
D_{AB}	=binary diffusivity	cm ² /sec
L	=length of tube	cm
N_A	=flux of A with respect to fixed axes	g-mole/cm ² · sec
Pe	=Peclet number ($\bar{u}D/D_{AB}$)	—
R	=radius of tube	cm
r	=distance from center of tube	cm
T	= $\bar{\rho}_A/\bar{\rho}_{AO}$	—
$\bar{\rho}_A$	=concentration of A	g-mole/cm ³
$\bar{\rho}$	=concentration of gas	g-mole/cm ³
z	=distance from the surface of liquid in the tube	cm
x	= z/R	—
y	= r/R	—
x_A	=mole fraction of A	—
\bar{u}	=molal average velocity	cm/sec
Subscript		

max=maximum

0 =value at $z=0$

L =value at $z=L$

1 =value based on one-dimensional model

2 =value based on two-dimensional model

Literature cited

- 1) Sherwood, T. K. and R. L. Pigford: "Absorption and Extraction", p. 17, McGraw-Hill (1952)
- 2) Heizelman, F. J., D. T. Wasan and C. R. Wilke: *I. E. C. Fundamentals* **4**, 55 (1965)
- 3) Rao, S. S. and C. O. Bennett: *I. E. C. Fundamentals* **5**, 4 (1966)
- 4) Smith, G. D.: "Numerical Solution of Partial Differential Equations" Oxford (1965)