

報告番号 甲第 4692 号

水素同位体分離用充填水蒸留塔の分離性能
解析手法の開発

杉山 貴彦

11315813

水素同位体分離用充填水蒸留塔の分離性能
解析手法の開発

杉山 貴彦

名古屋大学図書



11315813

目次

1 序論	1
1.1 水蒸留法による軽水および重水からのトリチウム分離	1
1.2 充填塔による水蒸留トリチウム分離	3
1.3 水蒸留法に関するこれまでの研究	5
1.4 本研究の目的と意義	6
1.5 本論文の構成	8
参考文献	8
2 通り抜け段モデル	11
2.1 緒言	11
2.2 軸方向異種濃度混合の影響	15
2.3 局所物質移動の効率	17
2.4 通り抜け段モデルの物質収支式	20
2.5 簡単な条件における通り抜け段モデルの基礎式の解	22
2.6 一般的な場合の通り抜け段モデルの基礎式の解法	25
2.7 水の蒸気圧と平衡係数	30
2.7.1 水の蒸気圧	30
2.7.2 平衡係数と平衡分離係数	31
2.8 結言	32
使用記号	32
参考文献	34
3 充填塔内局所物質移動の解析	35
3.1 緒言	35
3.2 気液向流円筒モデル	36

3.2.1	モデルの概要	36
3.2.2	基礎式	36
3.2.3	計算に使用した水の物性値	38
3.2.4	流体の速度分布	39
3.2.5	界面の境界条件	43
3.2.6	数値解析手法	46
3.3	気液向流円筒モデルによる物質移動解析	48
3.3.1	蒸気相および液相内のモル分率分布	48
3.3.2	蒸気相速度分布の影響	52
3.3.3	速度定数 $k_{v,A}$ の影響	54
3.3.4	液相内物質移動の影響	56
3.4	濡れ壁塔を用いた水蒸留分離性能の測定	57
3.4.1	装置および測定手法	57
3.4.2	測定結果	59
3.5	濡れ壁水蒸留塔の分離性能解析	64
3.5.1	解析手法	64
3.5.2	実験値との比較	64
3.6	同位体分離用充填物の分離性能解析モデル	67
3.6.1	モデルの概要	67
3.6.2	基礎方程式と境界条件	69
3.6.3	充填物中の速度分布	70
3.6.4	数値解析手順	72
3.7	同位体分離用充填物の分離性能解析	74
3.7.1	充填物内の濃度分布	74
3.7.2	充填物の分離性能解析	77
3.8	結言	80
	使用記号	80
	参考文献	83
4	充填塔内軸方向異種濃度混合の解析	85
4.1	緒言	85
4.2	通り抜け段モデルによる軸方向異種濃度混合の表現	86
4.2.1	インパルス応答曲線の解析解	86

4.2.2	インパルス応答波形のモーメント	88
4.2.3	モーメントの計算	89
4.3	インパルス応答シミュレーション	90
4.4	充填塔のインパルス応答の測定	92
4.4.1	装置および測定手法	92
4.4.2	測定結果	92
4.5	軸方向異種濃度混合の通り抜け係数の値	99
4.5.1	液溜のインパルス応答波形の解析	99
4.5.2	充填塔のインパルス応答	99
4.6	結言	104
	使用記号	105
	参考文献	106
5	通り抜け段モデルによる充填水蒸留塔の分離性能評価	107
5.1	緒言	107
5.2	充填塔を用いた水蒸留分離性能の測定	107
5.2.1	装置および測定手法	107
5.2.2	測定結果	110
5.3	通り抜け係数の値	112
5.3.1	物質移動の効率を表す通り抜け係数	112
5.3.2	軸方向異種濃度混合の影響を表す通り抜け係数	114
5.4	充填水蒸留塔の分離性能解析	116
5.5	結言	119
	使用記号	120
	参考文献	120
6	結論	121
	謝辞	124
付録1	物質移動の通り抜け係数と段効率の比較	125
	Murphreeの段効率との比較	125
	Hausenの段効率との比較	127
	参考文献	128

付録2 測定データ	129
内径6 mmの濡れ壁塔を用いた水蒸留実験	129
内径16 mmの濡れ壁塔を用いた水蒸留実験	133
3 mm Dixon gauze ring 充填塔を用いた水蒸留実験	138
6 mm Dixon gauze ring 充填塔を用いた水蒸留実験	140
付録3 トリチウム水をトレーサに使用したインパルス応答測定	143
構成論文リスト	145

第1章

序論

本論文は、水素同位体分離用充填水蒸留塔に関して、塔内の充填物サイズの領域における移動現象の解析を数理的に組み合わせ、塔全体の解析に取り入れた分離性能予測手法について述べたものである。本研究は、分離性能の予測精度を向上し、過度の余裕を排した合理的な塔の設計に道を拓くために、様々な因子が分離性能に及ぼす影響の評価を可能とすることを目的とする。

1.1 水蒸留法による軽水および重水からのトリチウム分離

トリチウムは水素の同位体の一つであり、核種記号 ${}^3\text{H}$ または物質名 tritium の頭文字 T で表される。水素同位体の原子量および天然存在比を表 1.1⁽¹⁾に示す。水素は、他の元素と比較して同位体間の質量比が大きいため、同位体分離において大きな同位体効果が認められる。トリチウムの放射能特性を表 1.2⁽¹⁾⁽²⁾に示す。トリチウムは低エネルギー β 線放射体であり、その β 線の飛程は空気中で約 5 mm、水または人体組織中で約 6 μm である。また、崩壊熱も 0.318 W/g と小さい。そのため、トリチウムは一般的には遮蔽および冷却を必要としない放射性核種である。

一方、トリチウムの人体影響については、外部被曝はあまり問題とならないが、空気中ではトリチウム水蒸気 (HTO) の形で存在することが多く、呼吸器からの吸入と皮膚からの吸収によって体内に取り込まれ、内部被曝が問題となる。取り込まれたトリチウム水蒸気は、体内の水分と急速に混合し、摂取後数時間で均一に拡散する。体内のトリチウム水は、蓄積することなく尿や汗等の代謝作用により生物学的実効半減期 4~18 日で減少していくが、トリチウム原子は同位体交換により生体構成成分と結合し、長期間にわたって体内被曝を続ける可能性がある⁽³⁾。したがって、トリチウム水の人体影響は無視することができず、トリ

表 1.1: 水素同位体の原子量と天然同位体存在比

同位体	原子量 [¹² C = 12]	存在比 [%]
H	1.007825	99.9852
D	2.014102	0.0148
T	3.016049	10 ⁻¹⁶ ~ 10 ⁻¹⁵

表 1.2: トリチウムの放射能特性

放射線	β線 100 %
半減期	12.33 年
β線エネルギー	最大 18.6 keV, 平均 5.7 keV
崩壊定数	1.78×10 ⁻⁹ s ⁻¹
g 当り分子数 (T ₂)	9.98×10 ²²
比放射能 (T ₂)	355 TBq/g (9.6×10 ³ Ci/g)
崩壊熱 (T ₂)	0.318 W/g

チウムを環境に放出することは望ましくない。

核燃料再処理施設の廃水や軽水炉廃水中からのトリチウム除去は、早くから環境問題として取り上げられ、研究されてきた⁽⁴⁾⁽⁵⁾。また、現在計画中国際熱核融合実験炉 (ITER) では多量のトリチウムを取り扱うことが予想され、この核融合炉本体の冷却システムへ漏れ出したトリチウムや、安全系、建屋排気浄化系等で捕集されたトリチウムを除去する必要がある⁽⁶⁾。さらには、新型転換炉「ふげん」の廃炉に伴い、中性子減速材の重水中に生成したトリチウムを分離処理する必要があると考えられる。これらトリチウム含有軽水および重水の特徴は、トリチウム濃度は低いが体積が非常に大きいことであり、その全量保管は現実的ではなく、合理的な同位体濃縮・減容により処理する必要がある。

水素同位体の分離技術としては、蒸留法 (水素深冷蒸留, 水蒸留), 化学交換法 (水-硫化水素, 水-水素など), 熱拡散法, 電解法, 吸着法, 膜透過法, レーザー法などがある⁽⁷⁾⁻⁽⁹⁾。この中でトリチウム含有廃水の処理工程に適用可能な同位体分離法は、水蒸留法か水-水素同位体交換法である。これらの方法は、重水の製造や重水炉で発生する劣化重水の再生に使用されたり、核燃料再処理施設の廃水からのトリチウム除去システムとして検討されているが、

処理量が多い場合には水蒸留法が適用できる⁽¹⁾と考えられている。

水蒸留法は、軽水・重水・トリチウム水の蒸気圧の差を利用して分離するもので、装置は可動部が無く頑強、運転が常温から100℃で行えるなど容易、基本的に可逆変化プロセスであるため適切な断熱を行えば分離所要エネルギーが小さい、爆発性・腐食性ガスを使用しないので安全性が高い、水を電気分解する必要が無い、蒸留法そのものが単位操作の中でも代表的と言えるほど技術的に確立されているので信頼度が高い等の魅力的な特徴をもっている。一方、この方法の欠点は、分離係数が比較的小さいことで、広い濃度範囲の分離に対しては装置が大型化し、それが経済性を損なう主な原因となっている。したがって、水蒸留法によるトリチウム除去システムの経済的な実現性を高めるためには、水蒸留法における充填物の特性、HETP、圧力損失、ホールドアップの大きさなどを工学的に明らかにし、塔のサイズや運転条件を最適化することにより建設・運転コストを低下させる必要がある。

1.2 充填塔による水蒸留トリチウム分離

蒸留装置は、通常、リボイラの上に蒸留塔を設置し、さらに塔頂付近にコンデンサを配置する形になっている。蒸留塔で主流なものは棚段塔と充填塔の二つである。棚段塔は、工業的規模でかつ連続蒸留が行われる場合によく用いられる。充填塔は、棚段塔に比べて気液接触面積が大きく、流れが複雑なため、塔単位体積当たりの分離能力が高い。水蒸留法の場合、分離係数が比較的小さいため、限られた高さでより大きな分離を得ることができる充填塔が使用される。充填物としては様々な材質、形状、大きさのものが用いられるが、その選定は充填塔の性能を支配する最も重要な因子の一つである。充填物に要求される条件として、気液接触面として有効に働く薄く一様な液膜がその表面に形成されやすいこと、空隙率が大で流体に対する抵抗が小さく、フラッディングや偏流をおこしにくいこと、容量係数が大きい、つまり物質移動が大きいこと、耐蝕性、耐熱性があり、単体の重量が小さく、かつ機械的強度が大きいこと、安価なことなどが挙げられる。充填蒸留塔の概要を図1.1に示す。

リボイラで加熱され発生した蒸気は、充填物の間隙をぬって塔内を上昇しコンデンサに至る。蒸気はコンデンサで冷却され凝縮液となる。凝縮液の一部は留出され、残りは塔頂へと還流される。全ての凝縮液を還流する場合を特に全還流と言う。還流液は充填物表面を濡らし薄膜状となって流下し、上昇してくる蒸気と向流接触する。このようにして、塔内のいたるところで気液向流接触が起こり物質移動が行われる。充填物は、気液接触面積を大きくするとともに、気液各相の乱れを増大し、物質移動を促進させる働きを持っている。

精留の過程をもう少し細かく説明すると次のようになる。リボイラから上昇してくる蒸気はエンタルピーが大きいので、下降する液と接触すると液に熱を与えて液の一部を蒸発

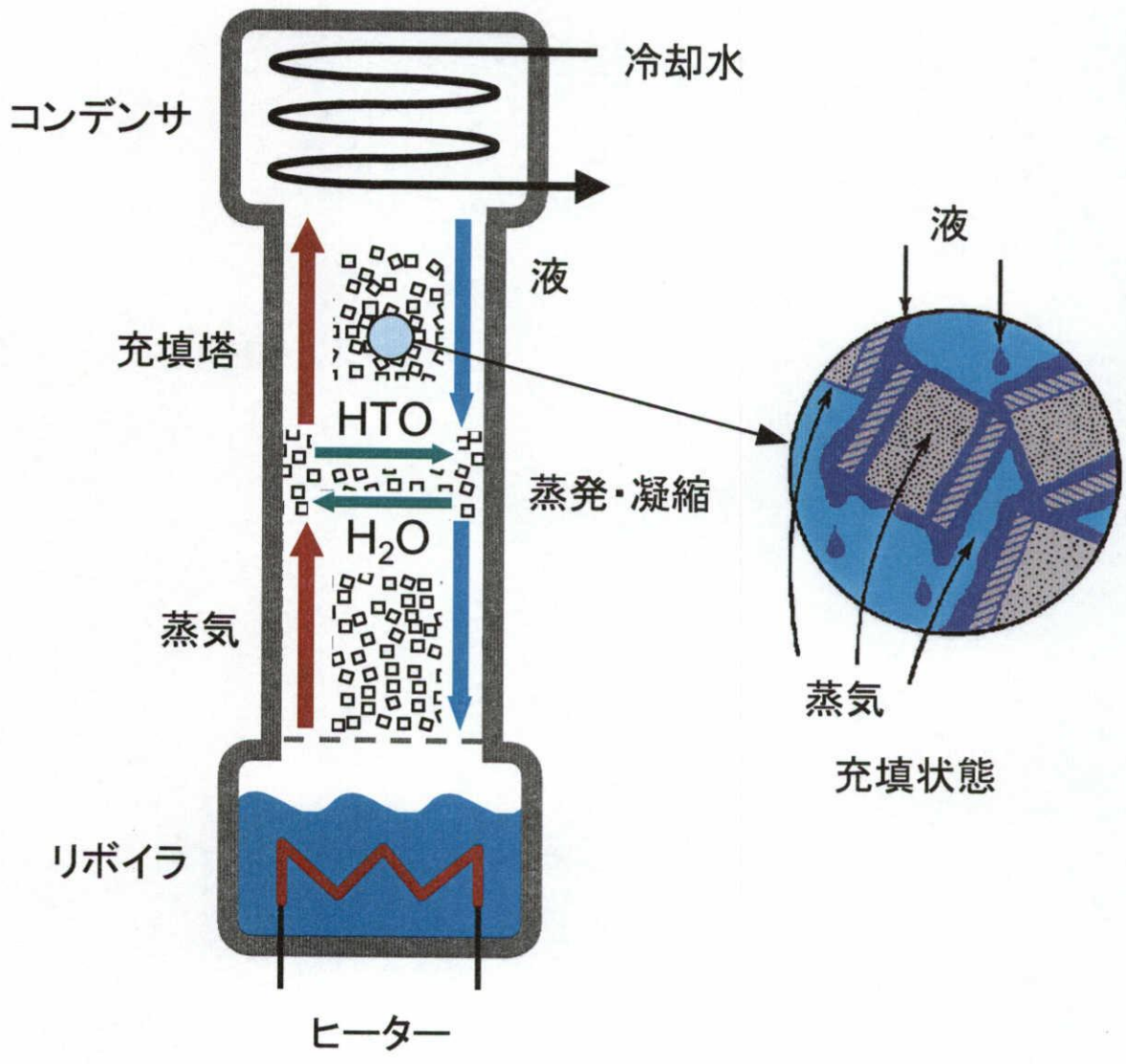


図 1.1: 充填蒸留塔

させる。その際、液の組成よりも低沸点成分に富んだ蒸気が発生するため、精留効果が生じる。また、蒸気は熱を液に与えたために液との接触面付近で急激に温度が下がり、その近くの蒸気の一部は凝縮を起こす。この際凝縮した部分は蒸気本体よりも高沸点成分に富んでいるので、ここでも精留効果が生じる。このようにして、蒸気と液が接触すると精留効果が起こり、これを塔軸方向に多段的に積み上げることによって低沸点成分と高沸点成分の分離が行われる。結局、低沸点成分が塔頂部に、高沸点成分が塔底部に濃縮されることになる。

1.3 水蒸留法に関するこれまでの研究

1937年、Ureyにより重水素が発見されると、40年代には天然ウラン-重水系核分裂炉の減速材としての重要性から重水濃縮に関する多くの研究がなされた。水蒸留法は、米国におけるManhattan計画初期の工場で重水の初期濃縮に使用され技術開発された。現在では、重水製造や劣化重水の再生の最終濃縮に使用され、経済的にベストとは言えないまでも工業レベルでの分離・濃縮がなされている⁽⁸⁾。日本においても1954年から重水製造技術の開発研究が開始され、昭和電工の研究では、電解法と水蒸留法が検討された。エネルギー消費量の観点から、水蒸留による低濃度重水の濃縮は電解濃縮に比べて不適當であるが、中濃度濃縮には電解濃縮の1/4から1/5のエネルギー消費で済むので適しているという結論を得ている⁽⁵⁾。

その後、水蒸留法は軽水中のトリチウム分離のために研究された。1979年を最初に、名古屋大学の山本らが、黄銅製、ステンレス鋼製のDixon gauze ring, 磁器製のRasching ring等大きさ、材質の異なる様々な充填物を実験室規模の塔に充填し、水蒸留のHETP値を測定している⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。また、段モデルに基づく計算手法の改良としては、木下⁽¹³⁾、蒲ら⁽¹⁴⁾の研究、1982年に刊行された「重水素およびトリチウムの分離」の中で浅原による「水蒸留法による水素同位体分離」と題する総説⁽¹⁵⁾等がある。最近になっても、Treninら⁽¹⁶⁾やFedorchenkoら⁽¹⁷⁾の実験および解析研究、核融合研究に絡んでSarigiannis⁽¹⁸⁾や岩井、山西ら⁽¹⁹⁾の設計研究、COGEMA社Jeppsonによる米国DOEの委託研究「廃水からのトリチウム除去と軽減技術」⁽²⁰⁾の中で水蒸留法の適用が検討される等、水蒸留に関する研究は引き続き興味を持って行われている。

以上これまでの研究では、平衡段の概念に基づく伝統的な段モデルにより解析が行われている。このモデルの最大の利点は、必要なパラメータがHETP(一理論段相当高さ)ただ一つであり、一度その正確な値を知れば塔の概念設計等を非常に簡単に行えることにある。その反面、現状ではHETP値は実験的に測定する以外に方法が無く、図1.2に示す様に、装置や運転条件に依存して研究ごとに値が異なっており⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾⁽¹⁵⁾、水蒸留用充填塔のHETP

値は必ずしも正確に知られているとは言えない。もし、装置の幾何条件や運転条件、流体の物性値など様々な因子を反映して理論的に HETP 値を計算することができれば、個々の実験条件の差を考慮したり、測定データを内外挿することにより、水蒸留用充填塔の HETP 値をより正確に予測することが可能となると考えられる。近年、計算機能力が著しく向上し、それに伴って数値シミュレーションの精度および重要性が増してきている。また、複雑な幾何条件を取り扱う理論⁽²¹⁾⁽²²⁾の発展によって、興味深い理論研究が多く行われている。したがって、水蒸留用充填塔の HETP 値もそれら技術を利用して理論的に予測することが期待される。

1.4 本研究の目的と意義

充填塔の HETP 値に影響を及ぼす因子としては、気液流体の物性値、塔の内径や充填部高さなどの幾何条件、操作圧力や蒸気流量、還流比等の運転条件、充填物の形状、大きさ、材質および充填状態などが考えられる。本研究の目的は、充填水蒸留塔内の物質移動現象をより具体的に表現したモデルを使用することにより、上述の様々な因子を直接的に解析に取り入れた HETP 値の予測手法を開発することである。

充填水蒸留塔内の物質移動を解析する際の最大の難点は、塔内の複雑な幾何構造をどの様に理論的に取り扱うかであり、本研究では以下の2点に注目して解析する。

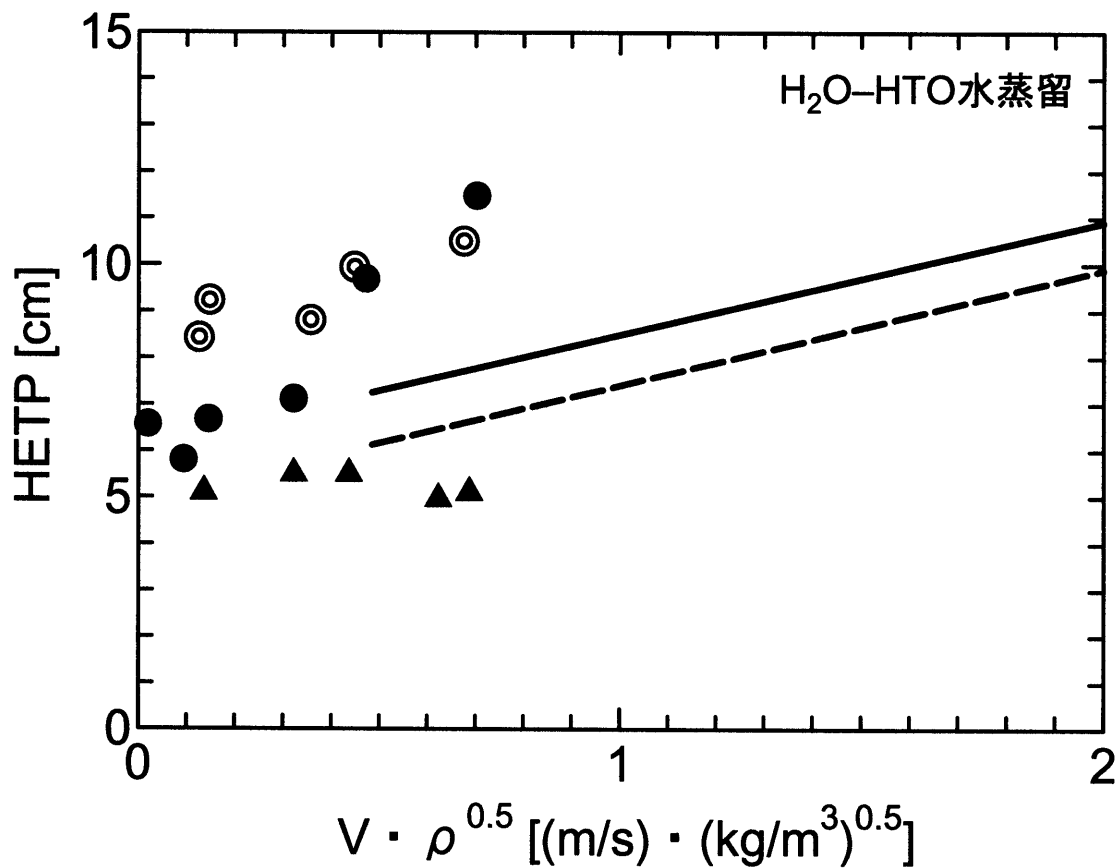
1. 充填塔内局所部分における物質移動

ここで、局所部分とは、充填層を形成する充填物の内側もしくは外側の個々の隙間を指す。局所部分は比較的簡単な幾何形状をしているので、具体的な幾何条件や境界条件の下に輸送現象を記述する物理方程式を直接解くことにより、蒸気相や液相内の拡散物質移動および気液界面を通じた物質移動を解析することができる。この局所物質移動解析により、充填物の形や大きさ、気液流体の物性値、流体の速度などの因子が塔の分離性能に及ぼす影響を評価する。

2. 充填層内流動によって生じる濃度の異なる流体の混合

ゆっくり流れている流体は、蒸発・凝縮を十分に繰り返すので濃度変化が大きく、反対に、速く流れている流体は濃度変化が小さい。これらの濃度が著しく異なる流体が充填層のある場所で合流し混合すると、分離の損失が生じる。本研究では、この様な状況を軸方向異種濃度混合と呼ぶ。軸方向異種濃度混合は充填層の本質的な因子なので、個々の局所物質移動解析を組み合わせる際に、その影響を考慮する必要がある。

上述の局所物質移動解析や軸方向異種濃度混合の解析を組み合わせると塔全体の分離性能を



記号	実験の内容	文献
◎	常圧運転、ガラス製充填塔(長さ1 m、内径1.6 cm) Dixon gauze ring (ステンレス鋼製、大きさ3 mm)	(11)
●	常圧運転、ガラス製充填塔(長さ1 m、内径1.6 cm) Dixon gauze ring (ステンレス鋼製、大きさ6 mm)	(11)
▲	常圧運転、ガラス製充填塔(長さ1 m、内径1.6 cm) Dixon gauze ring (銅製、大きさ4 × 4.8 mm)	(10)
—	減圧運転(300 Torr)、CY型スルザーパッキング(直径10 cm)	(15)
---	減圧運転(100 Torr)、CY型スルザーパッキング(直径10 cm)	(15)

図 1.2: H₂O-HTO 水蒸留における充填蒸留塔の HETP 値

解析するための総括的なモデルとして、塔内の気液の流動状況をよりよく表現する「通り抜け段モデル」を開発する。

充填水蒸留塔の HETP 値の予測手法が確立されれば、HETP 値に影響を及ぼす様々な因子を解析に取り入れることにより、HETP 値の予測や様々な因子の最適化が可能となり、塔の設計における裕度を小さくし、塔高を低く押さえることができる。

また、ここで開発された解析手法は、液体水素温度における水素同位体分離用深冷蒸留塔の解析はもとより、同位体分離目的以外の蒸留塔の解析にも応用できると考えられる。

1.5 本論文の構成

第1章は序論で、水蒸留法の必要性、分離原理、水蒸留法に関する既往の研究、本研究の目的について述べた。第2章では、充填水蒸留塔の HETP 値の予測のために、気液の流動状況をよりよく表現する「通り抜け段モデル」を提案し、塔内の充填物サイズの領域における物質移動現象や、充填層の複雑な構造によって生じる流体の異種濃度混合特性を取り入れた物質収支式を導出する。第3章では、塔内の充填物サイズの領域における気液各相内の拡散過程および気液界面の物質移動過程を連結して解析する手法を開発し、局所的物質移動効率を評価する。また、第4章では、充填層の複雑な構造によって生じる流体の異種濃度混合特性を実験により評価する。第5章では、第3章および第4章で得た結果を通り抜け段モデルに取り入れて分離性能解析を行い、トリチウム水を使用して測定した Dixon gauze ring 充填塔の分離性能と比較することにより、通り抜け段モデルの充填水蒸留塔の分離性能解析手法としての有用性を確認する。第6章は結論であり、第2章から第5章までの研究結果をまとめる。

本文で使用した記号と参考文献は各章の最後にまとめた。

参考文献

1. 核融合特別研究総合総括班: 「トリチウム資料集・1988」, 文部省科学研究費補助金研究成果報告書 (1988)
2. 「トリチウム化学」研究専門委員会: 「トリチウムの化学」, 日本原子力学会 (1982)
3. 小松賢志: 「核融合開発とトリチウム人体影響」—社会的受容性に関わる問題点—, 日本原子力学会誌, 40[12], 940-945 (1998)

4. 磯村昌平: 「重水素およびトリチウム分離技術の現状」, 日本原子力学会誌, **23**[7], 483-488 (1981)
5. 日本原子力学会同位体分離特別専門委員会: 「日本における同位体分離のあゆみ」, 日本原子力学会 (1998)
6. 山本一良, 山西敏彦, 西川正史: 「水素同位体分離研究の現状」, *J. Plasma Fusion Research*, **71**, 202 (1995)
7. Lin, K. H.: ORNL TM-3976 (1972)
8. Benedict, M., Pigford, T. H., Levi, H. W.: “Nuclear Chemical Engineering”, McGraw-Hill (1957)
9. Văсарu, G.: “Tritium Isotope Separation”, CRC Press (1993)
10. Yamamoto, I., Kanagawa, A.: “Preliminary Experiments of Separation of Tritium Isotope by Distillation of Water”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **16**[2], 147 (1979)
11. Kaba, A., Akai, R., Yamamoto, I., Kanagawa, A.: “Measurement of HETP of SUS Dixon Ring and Porcelain Packing in Small-Scale Water Distillation Column for H₂O-HTO Isotope Separation”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **25**[10], 825 (1988)
12. Yamamoto, I., Kaba, A., Kanagawa, A.: “H₂O-HTO Isotope Separation by Distillation of Water — A Dynamics of HETP of SUS Dixon Ring in a Small Packed Column —”, *Nucl. Eng. Des.*, **10**, 315 (1989)
13. Kinoshita, M.: “Computer-aided simulation procedure for water distillation columns”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **21**[4], 299 (1984)
14. Kaba, A., Yamamoto, I., Kanagawa, A.: “Variable Stage-Number Model for Simulating Batch Operation of Water Distillation Column for Tritium Isotope Separation”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **25**[7], 586 (1988)
15. 中根良平ら: 「重水素およびトリチウムの分離」, 学会出版センター (1982)
16. Trenin, V. D., *et al.*: “Full-scale Experimental Studies of the Various Type Mass Exchange Packings by Water Distillation”, *Fusion Technol.*, **28**[3], 1579 (1995)

17. Fedorchenko, O. A., Alekseev, I. A., Trenin, V. D.: “Computer Simulation of the Water and Hydrogen Distillation and CECE Process and Its Experimental Verification”, *Fusion Technol.*, **28**[3], 1485 (1995)
18. Sarigiannis, D. A.: “On Order Reduction in Hydrogen Isotope Distillation Models”, *Fusion Eng. Des.*, **28**[1], 406 (1995)
19. Iwai, Y., Yamanishi, T., Okuno, K., *et al.* : “Design Study of Feasible Water Detritiation Systems for Fusion Reactor of ITER Scale”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **33**[12], 981 (1996)
20. Jeppson, D. W.: “1999 Evaluation of Tritium Removal and Mitigation Technologies for Wastewater Treatment”, United States DOE (1999)
21. Kaviany, M.: “Principles of Heat Transfer in Porous Media”, Springer-Verlag New York (1995)
22. Hornung, U.: “Homogenization and Porous Media”, Springer-Verlag New York (1997)

第2章

通り抜け段モデル

2.1 緒言

蒸留塔は、気液2相間の物質移動装置であり、主流な蒸留塔の型には棚段塔と充填塔がある。これを図2.1に示す。

棚段塔内の気液流量、組成分布などの解析には、平衡段の概念に基づく伝統的な段モデルを使用する。これは、棚段塔が還流液を滞留させるための板で区切られている様子を素直にモデル化したもので、図2.1に示す様に、塔を一つ一つの分離要素が長軸方向に積み重なったものとする。この分離要素を段と呼ぶ。また、段を出て行く蒸気と液が互いに気液平衡関係にあるような段を理論段と呼び、理論段が積み重なったモデルを理論段モデルと呼ぶ。蒸留塔の設計において、所定の分離を行うのに必要な理論段数は理論段モデルを用いた解析により求められるが、現実の棚段塔では段を出て行く蒸気と液が必ずしも平衡関係を満たしていないので、解析により求められた理論段数を段効率¹で割ることにより、実際に必要な理論段数を求めている⁽¹⁾。

一方、充填塔では蒸気と液が連続的に向流接触するので、解析には微分接触モデルを使用する⁽²⁾。これは、物質移動速度の理論から直接出発した容量係数や移動単位高さ (HTU: Height of a Transfer Unit) 等を用いて、塔の微小部分の移動速度式を積分して塔高を推算するモデルである。充填塔の解析では、上述の理論段モデルも使用される。充填塔内部には、現実の段板は存在しないが、充填層を適切な長さで区切り、そこを出て行く蒸気と液が互いに平衡関係にあるような仮想的な段を考えることによって、理論段モデルを適用する

¹ここで用いた段効率は、総合 (overall) 段効率と呼ばれるもので、ある特定の分離を得るのに必要な理論段数を、その分離を得るために実際に使用した段数で除したものとして定義される。段効率はその他にも各種存在するが、その内の著名なものについては付録1で述べる。

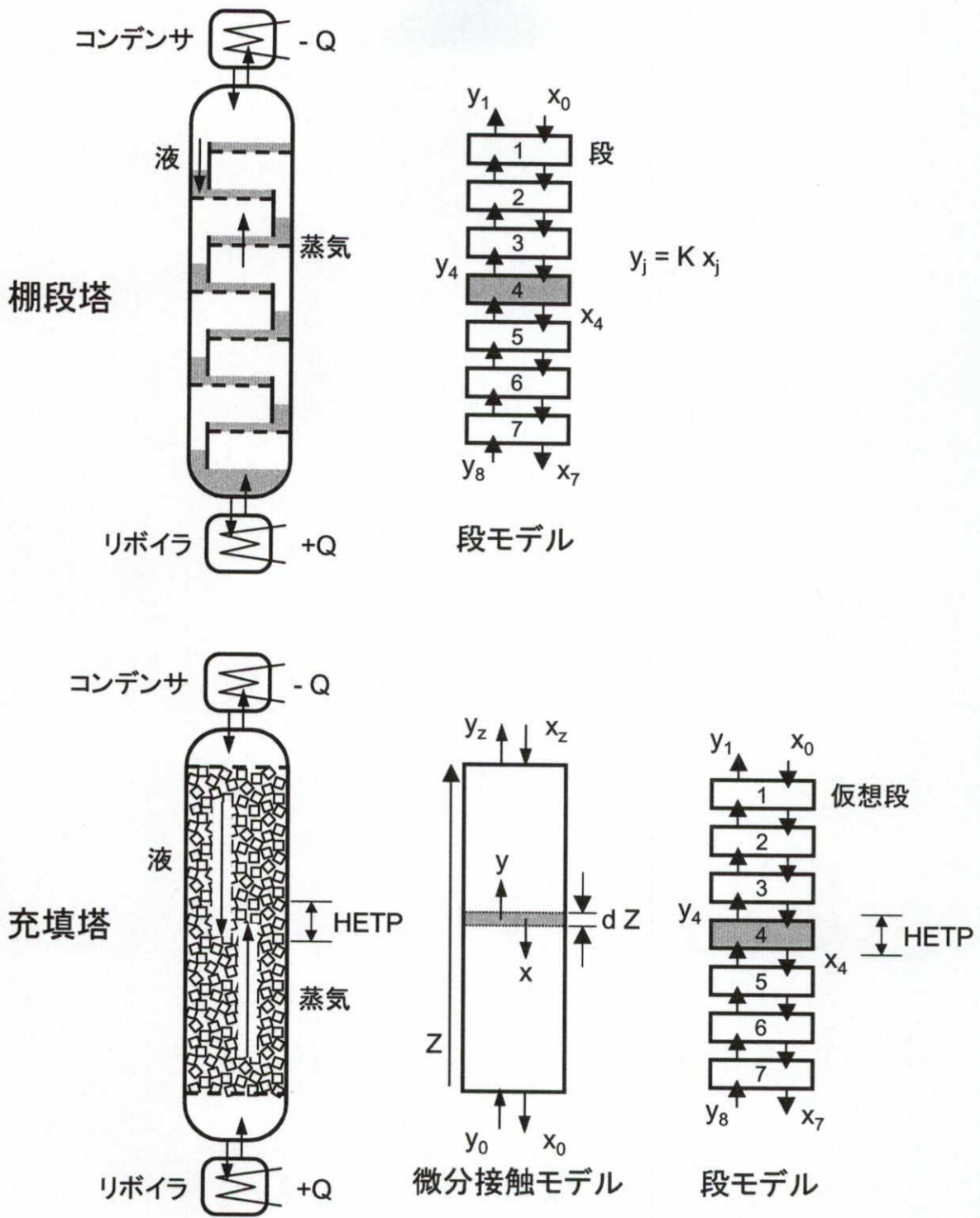


図 2.1: 蒸留塔と解析モデル

ことができる。この理論段一段分に相当する充填部の高さを HETP (Height Equivalent to a Theoretical Plate) と呼ぶ。理論段モデルが充填塔の解析にも使用される理由は、モデルのパラメータが HETP ただ一つであるという簡便性にあり、正確な HETP 値を知りさえすれば理論段数をかけることにより即座に塔高を求めることができるためである。

充填蒸留塔の HETP 値は、1) 気液流体の物性値、2) 塔の内径や充填部高さなどの幾何条件、3) 操作圧力や蒸気流量、還流比等の運転条件、4) 充填物の形状、大きさ、材質および充填状態などの因子によって影響を受けると考えられている⁽³⁾。しかしながら、HETP 値は、水蒸留実験により測定された塔内濃度分布と理論段モデルにより計算した濃度分布が一致する様に理論段数を決定し、得られた理論段数で塔高を割ることにより求められているのが現状であり、この様な HETP 値の評価手法では、上述の因子が及ぼす影響を総括的に反映できるものの、個々の因子がどの様にどの程度影響を及ぼしているかを評価することは難しい。本研究では、充填水蒸留塔内の物質移動現象をより具体的に表現したモデルを使用することにより、上述の様々な因子を直接的に解析に取り入れた HETP 値の評価手法を開発する。個々の因子を考慮した詳細な解析により、HETP 値の予測精度を向上できるだけでなく、測定データの内外挿や、様々な条件の最適化が可能になると考えられる。

充填水蒸留塔内の物質移動を解析する際の最大の難点は、塔内の複雑な幾何構造をどの様に理論的に取り扱うかであると考えられる。この問題に取り組むにあたって、例えば地層中の拡散物質移動に代表されるような、多孔性媒質中の物質移動現象に関する研究⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾が参考になる。その要点は、多孔性媒質を単なる均質媒質に単純化して解析するのではなく、多孔性媒質を形成する微細構造中の物質移動現象を記述する式を、適切な周期的境界条件のもとに拡張して媒質全体の物質移動現象を記述する式を得るものである。これらの研究は、充填水蒸留塔の解析を行う際の重要な指針を与えた。すなわち、本研究では、充填水蒸留塔内の物質移動現象を以下の2点に注目して解析する。

1. 充填塔内局所部分における物質移動

ここで、局所部分とは、充填層を形成する充填物の内側もしくは外側の個々の隙間を指す。充填塔全体の物質移動は、個々の局所部分における物質移動現象が積み重なったものと考えられることができるので、塔全体の物質移動機構を考察するためには、局所部分の物質移動を詳細に解析することが有用である。

局所部分は比較的簡単な幾何形状をしているので、具体的な幾何条件や境界条件の下に輸送現象を記述する物理方程式を直接解くことにより、蒸気相や液相内の拡散物質移動および気液界面を通した物質移動を解析することができる。この局所物質移動解析により、充填物の形や大きさ、気液流体の物性値、流体の速度などの因子が塔の分離性能に及ぼす影響を評価する。

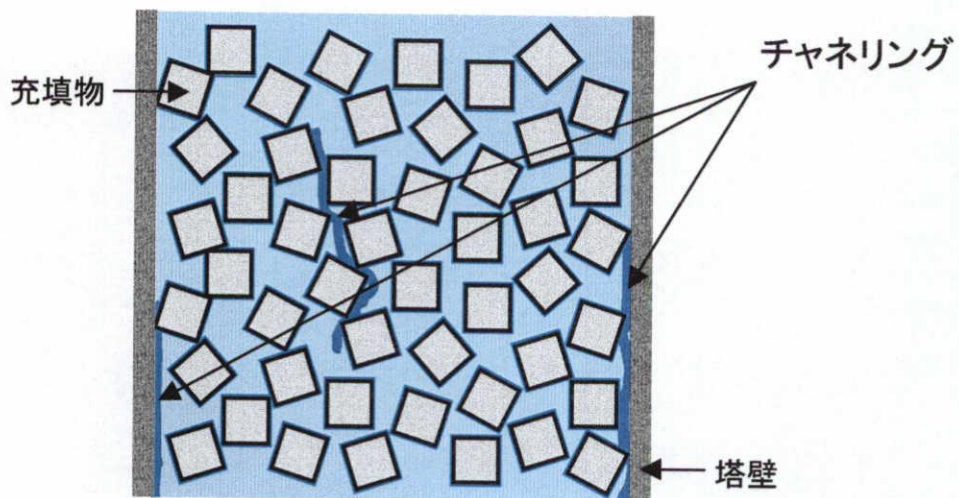


図 2.2: 充填層内のチャネリングの様子

2. 充填層内流動によって生じる濃度の異なる流体の混合

塔内の流体が全て同じ速度で流れている理想的な場合、注目成分の濃度は塔の軸方向に分布し、軸に垂直な断面では一様だと考えても差し支えない。しかし、充填塔の内部は複雑な幾何構造をしているため、塔内の流体は様々な速度で乱雑に流れている。例えば、塔壁等で還流液が一部分に偏って水路を作って流れてしまい、薄く濡れ広がって流れる液に比べて、速く流れてしまうチャネリング(偏流)という現象が観察される。この様子を図2.2に示す。

ゆっくり流れている流体は、蒸発・凝縮を十分に繰り返すので濃度変化が大きく、反対に、速く流れている流体は濃度変化が小さい。これらの濃度が著しく異なる流体が充填層のある場所で合流し混合すると、分離の損失が生じる。本研究では、このような状況を軸方向異種濃度混合と呼ぶ。軸方向異種濃度混合は充填層の本質的な因子なので、個々の局所物質移動解析を積み重ねる際に、その影響を考慮する必要がある。

上述の局所物質移動解析や軸方向異種濃度混合の解析を組み合わせて塔全体の分離性能を解析するための総括的なモデルとして、チャネリングのある流れを表現した「通り抜け段モデル」と呼ぶ独自の段モデルを考案した。このモデルのパラメータは「通り抜け係数」であり、局所物質移動解析や軸方向異種濃度混合の解析を通して評価した通り抜け係数を入力することにより、諸因子が塔の分離性能に及ぼす影響を評価することができる。

本章では、通り抜け係数を定義し、通り抜け段モデルの基礎式を導出するとともに、その基礎式の解法について述べる。

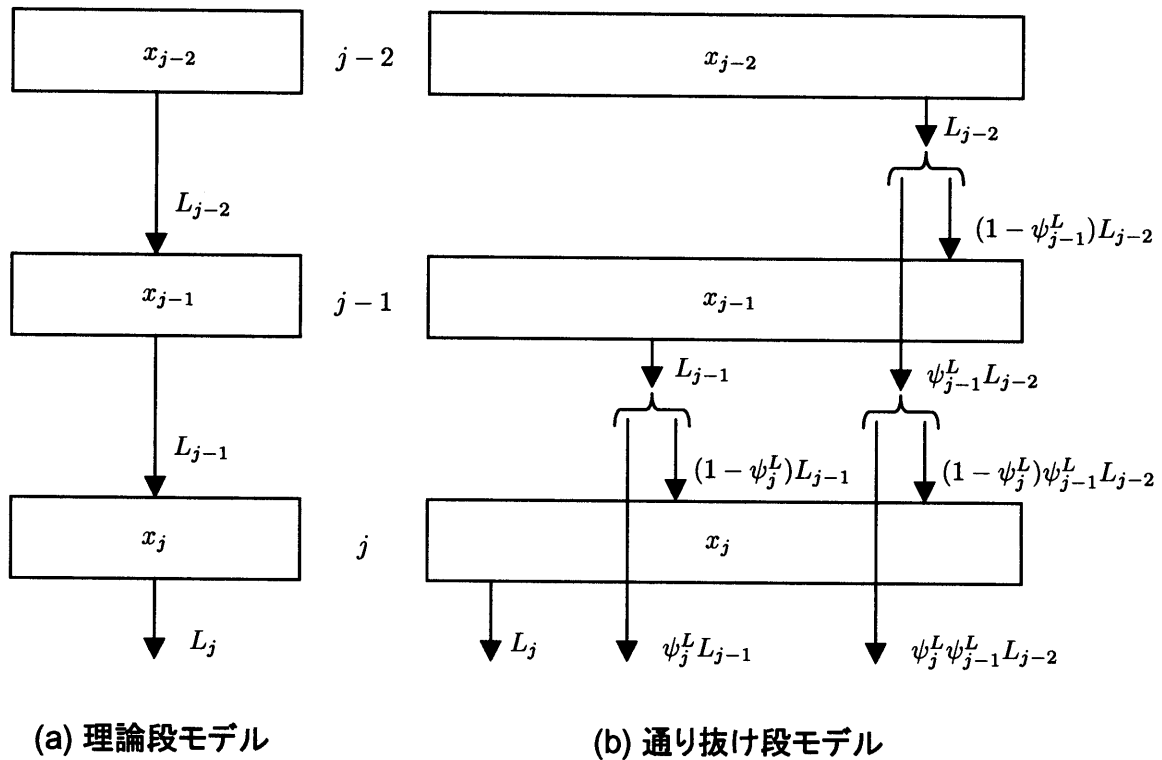


図 2.3: 理論段モデルと通り抜け段モデルにおける還流液の流れ

2.2 軸方向異種濃度混合の影響

液相の流れを例にして考える。通り抜け段モデルでは、仮想段の数 N を、 N が全理論段数以上となるような任意の値に選び、コンデンサを第 1 段、リボイラを第 N 段として塔頂から塔底へと順に番号を付ける。第 j 段の滞留液（ホールドアップ）量を U_j 、第 j 段から出て行く液流量を L_j とする。また、第 j 段ホールドアップの注目成分モル分率を x_j とし、流出液のモル分率もこれに等しいとする。

図 2.3(a) に示す理論段モデルでは、還流液は段上のホールドアップと混合²を繰り返しながら段から段へと順に流れている。第 j 段のホールドアップを U_j とすれば、第 j 段の物質収支式は次の様に簡単に書くことができる。

$$\frac{dU_j x_j}{dt} = -L_j x_j + L_{j-1} x_{j-1} \quad (2.1)$$

次に、図 2.3(b) に示す通り抜け段モデルの場合を考える。第 $j-1$ 段を出た液は全てが第

²この混合が示す物理的内容は、前節で定義した軸方向異種濃度混合のそれとは異なる。段モデルは巨視的 (macroscopic) モデルであり、段内の空間的な変数の分布を一切考えず、濃度や温度は段全体の平均値として扱われる。したがって、ここで用いた混合という言葉は、段に流入した還流液と段上の滞留液の濃度が平均化されて一変数で表されることを意味している。

j 段に流入するのではなく、その一部がチャネリングなどにより第 j 段を素通りする(通り抜ける)。ここで、第 j 段まで流れてきた液の全量に対して第 j 段を通り抜ける液量の割合を、第 j 段の液通り抜け係数 ψ_j^L と定義する。すると、第 $j-1$ 段を出た液のうち、第 j 段を通り抜ける液量は $\psi_j^L L_{j-1}$ 、また、第 j 段に入る液量は $(1-\psi_j^L)L_{j-1}$ と表すことができる。同様に、第 $j-2$ 段を出た液 L_{j-2} の行方について考えてみる。第 $j-2$ 段を出て第 $j-1$ 段に入る液量は $(1-\psi_{j-1}^L)L_{j-2}$ であり、通り抜ける液量は $\psi_{j-1}^L L_{j-2}$ である。さらに、第 $j-1$ 段を通り抜けた液のうち、第 j 段に入る液は $(1-\psi_j^L)\psi_{j-1}^L L_{j-2}$ であり、 $\psi_j^L \psi_{j-1}^L L_{j-2}$ は第 j 段も通り抜けて流れて行く。この様に考えると、一般に、第 $j-m$ 段(ただし、 $j > m$)を出た液のうち、第 j 段に入る量は $(1-\psi_j^L)(\prod_{n=1}^{m-1} \psi_{j-n}^L)L_{j-m}$ である。したがって、第 j 段の物質収支式は次の様に書くことができる。

$$\begin{aligned} \frac{dU_j x_j}{dt} &= -L_j x_j + (1-\psi_j^L)L_{j-1}x_{j-1} + (1-\psi_j^L)\psi_{j-1}^L L_{j-2}x_{j-2} + \cdots \\ &\quad + (1-\psi_j^L) \left(\prod_{n=1}^{m-1} \psi_{j-n}^L \right) L_{j-m} x_{j-m} + \cdots + (1-\psi_j^L) \left(\prod_{n=1}^{j-2} \psi_{j-n}^L \right) L_1 x_1 \\ &= -L_j x_j + (1-\psi_j^L) \sum_{m=1}^{j-1} \left(\prod_{n=1}^{m-1} \psi_{j-n}^L \right) L_{j-m} x_{j-m} \end{aligned} \quad (2.2)$$

蒸気の流れについてもまったく同様に考えることができ、第 j 段について、蒸気流量を V_j 、蒸気通り抜け係数を ψ_j^V 、蒸気ホールドアップを u_j とすると、第 j 段の物質収支式は次の様になる。

$$\frac{du_j y_j}{dt} = -V_j y_j + (1-\psi_j^V) \sum_{k=1}^{N-j} \left(\prod_{n=1}^{k-1} \psi_{j+n}^V \right) V_{j+k} y_{j+k} \quad (2.3)$$

再び図2.3に戻って流れの特徴を考えてみる。理論段モデルでも通り抜け段モデルでも、段内の濃度は一様で、一変数で表される。したがって、ある現実の塔と理論段モデルとを対応させて考えた場合、段数を少なくするほど流体の濃度が塔内の長い距離に渡って平均化されることから、段数が一種の軸方向異種濃度混合を表すパラメータとなっている様に見える。しかし、本章の緒言で述べた様に、理論段モデルでは、段数は段を出てゆく気液が平衡になる様に選ばれるのであって、軸方向異種濃度混合のパラメータとは成り得ない。もう少し正確に言えば、理論段モデルでは、軸方向異種濃度混合の影響のみを区別して取り扱うことができない。なぜならば、理論段数(もしくはHETP値)は、軸方向異種濃度混合の影響だけでなく、気液相間物質移動の効率など全ての因子を総括して実験的に求められるからである。

一方、通り抜け段モデルでは、一段の高さがHETP値よりも小さくなる限り、HETP値とは無関係に段数を選ぶことができる。図2.3(b)や式(2.2)からわかる様に、第 j 段には第1段

から第 $j-1$ 段までの全ての段を出た液の一部がやってきて合流するが、より上の段から流れてくる液の寄与は指数的に小さくなる。例えば、液通り抜け係数が全段で一定とすると、 $\psi^L = 0.1$ の時3段以上、 $\psi^L = 0.5$ の時7段以上でその寄与が1%以下となる。また、段数が同じならば ψ^L の値が大きいほどより遠くの段までの液と合流し、小さければ軸方向異種濃度混合の影響が近くの段までしか及ばないことが容易にわかる。したがって、通り抜け段モデルでは、段数および通り抜け係数の二つが塔内軸方向の異種濃度流体混合を表すパラメータとなっている。

通り抜け段モデルは、単にパラメータを増やして複雑にしかただけのモデルではない。それは次の様に説明できる。充填水蒸留塔の内部は蒸気と液が共存して流れているので、単相流の場合と異なり、同じ充填層を流れていても蒸気と液の軸方向異種濃度混合の程度は一般に異なる。したがって、段数のみがパラメータの場合、蒸气流および液流のそれぞれの流動状況に対応した二つの段数は、同じか少なくとも互いに整数倍になっている必要があり、必ずしも物理的状況に見合った段数を選ぶことができないので不合理である。通り抜け段モデルでは、同じ段数に対して、蒸気通り抜け係数と液通り抜け係数を互いに独立して選ぶことができ、軸方向異種濃度混合の程度が異なる二つの流れを一つの段数を持つモデルで取り扱うことができる。この様に、通り抜け係数を導入することの意義は、様々な因子が及ぼす影響を混在して扱っていた状態から、軸方向異種濃度混合の影響を分離し、現実の充填水蒸留塔内の流動状況により近い表現を可能としたことである。

通り抜け係数の値は、充填物モデルを組み上げた充填層内流動のシミュレーションを行って数値的に評価することも考えられるが、本研究においては実験により求めた。実験により得られた通り抜け係数は、充填物の傾きや充填率等の充填幾何構造、粘性や表面張力等の流体の物性値などが異種濃度流体混合に及ぼす影響を総括的に反映している。また、通り抜け段モデルの段数は条件付で任意に選ぶことができると述べたが、段の高さが充填層の微細周期構造、すなわち充填物の大きさとなるように段数を選ぶと、既往の研究との整合性も有り、都合が良いことがわかった。これらについては第4章で述べる。

2.3 局所物質移動の効率

図2.4に示すように、第 j 段まわりの物質収支を考えることにより物質移動の効率を表す通り抜け係数を定義する。流量 V_{j+1} 、モル分率 $y_{i,j+1}$ の蒸気および流量 L_{j-1} 、モル分率 $x_{i,j-1}$ の液が第 j 段に入り、ある程度の気液交換反応を行った後、それぞれ流量 V_j 、モル分率 $y_{i,j}$ および流量 L_j 、モル分率 $x_{i,j}$ になって段を出て行く。通り抜け段モデルでは段数を全理論段数以上になるように選ぶので、段は理論段ではなく、これらの段を出て行く蒸気および液は必

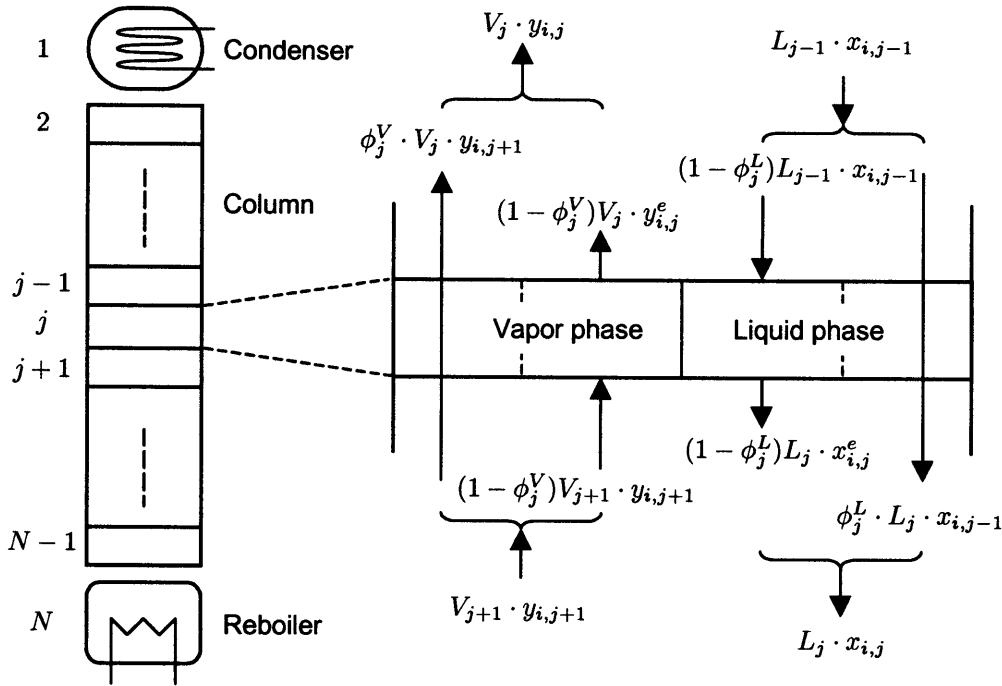


図 2.4: 通り抜け段内の気液交換による物質移動の効率

ずしも完全に平衡に到達していない。ここで、段を出て行く流れが2種類の流れで構成されていると仮定する。一つは、気液交換反応にまったく寄与せず、組成の変化無しに段を素通りする(通り抜ける)流れ、もう一つは、気液交換反応に関わり、平衡組成となって段を出て行く流れである。この二つのうち、前者の流量が第 j 段から流出する全量に占める割合を ϕ_j と定義し、物質移動の効率を表す通り抜け係数、もしくは単に物質移動の通り抜け係数と呼ぶ。2.2節で導入した通り抜け係数 ψ_j は以後、軸方向異種濃度混合の影響を表す通り抜け係数、もしくは軸方向混合の通り抜け係数と呼ぶ。

図2.4に示すように、蒸気および液に関する物質移動の通り抜け係数 ϕ_j^V および ϕ_j^L を用いると、第 j 段の出口において以下のモル分率に関する関係式を得る。

$$V_j \cdot y_{i,j} = (1 - \phi_j^V) V_j \cdot y_{i,j}^e + \phi_j^V \cdot V_j \cdot y_{i,j+1} \quad (2.4)$$

$$L_j \cdot x_{i,j} = (1 - \phi_j^L) L_j \cdot x_{i,j}^e + \phi_j^L \cdot L_j \cdot x_{i,j-1} \quad (2.5)$$

ここで、 $y_{i,j}^e$ と $x_{i,j}^e$ は、段に流入した蒸気と液が全て気液平衡となって出て行くときの組成で、以下の連立方程式を解いて得られる。

$$V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} - V_j \cdot y_{i,j}^e = L_j \cdot x_{i,j}^e - L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} \quad (2.6)$$

$$y_{i,j}^e = K_{i,j} x_{i,j}^e \quad (2.7)$$

すなわち、平衡組成 $y_{i,j}^e$ と $x_{i,j}^e$ は次の様に書ける。

$$y_{i,j}^e = \frac{V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + L_{j-1} \cdot x_{i,j-1}}{V_j + L_j/K_{i,j}}, \quad x_{i,j}^e = \frac{V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + L_{j-1} \cdot x_{i,j-1}}{K_{i,j}V_j + L_j} \quad (2.8)$$

式(2.4)と(2.5)を変形して、物質移動の通り抜け係数 ϕ_j の定義式を得る。

$$\phi_j^V = 1 - \frac{y_{i,j+1} - y_{i,j}}{y_{i,j+1} - y_{i,j}^e} \quad (2.9)$$

$$\phi_j^L = 1 - \frac{x_{i,j} - x_{i,j-1}}{x_{i,j}^e - x_{i,j-1}} \quad (2.10)$$

これらの定義式の意味を考えてみる。段が理論段に等しい場合、すなわち流出蒸気と流出液が気液平衡にある場合、 $y_{i,j} = y_{i,j}^e$ かつ $x_{i,j} = x_{i,j}^e$ であるから、これを式(2.9)と式(2.10)に代入すると物質移動の通り抜け係数は0となる。一方、段内で気液交換反応がまったく起こらない場合、すなわち $y_{i,j} = y_{i,j+1}$ かつ $x_{i,j} = x_{i,j-1}$ であるから物質移動の通り抜け係数は1となる。つまり、物質移動の通り抜け係数は、段が理論段に等しい場合を基準として規格化されていることがわかる。本研究では、通り抜け段出口の組成 $y_{i,j}$ と $x_{i,j}$ を段内の物質移動現象の数値シミュレーションにより求める。この時、境界条件として通り抜け段入り口の組成 $y_{i,j+1}$ と $x_{i,j-1}$ が必要になるが、通り抜け係数が前述の様に規格化されていることにより、 $y_{i,j+1} = K_{i,j}x_{i,j-1}$ となる場合を除けば $y_{i,j+1}$ と $x_{i,j-1}$ の値を任意に選ぶことができる。

もう一つ、重要な特徴を述べる。段を通過する際に蒸気および液の流量が変化しない場合、蒸気および液に対する二つの通り抜け係数がお互いに一致することが証明できる。蒸気流量を V 、液流量を L とすれば、第 j 段まわりの物質収支式、および理論段の物質収支式(2.6)は次の様に表すことができる。

$$V(y_{i,j+1} - y_{i,j}) = L(x_{i,j} - x_{i,j-1}) \quad (2.11)$$

$$V(y_{i,j+1} - y_{i,j}^e) = L(x_{i,j}^e - x_{i,j-1}) \quad (2.12)$$

式(2.11)を式(2.12)で辺々割れば、物質移動の通り抜け係数の定義式(2.9)および(2.10)と比べることにより、次式が成立することが自明である。

$$\phi_j = \phi_j^V = \phi_j^L \quad (2.13)$$

水蒸留塔は通常、熱損失を少なくするために断熱して運転されるので、分縮による蒸気流量の減少は無視できる。また、水蒸留法は分離対象成分が互いに同位体であるから成分間の物性値の差が小さく、多少分離したところで蒸気および液流体の物性の変化は小さい。したがって、段を通過する際に蒸気および液の流量変化が無いという仮定を十分に受け入れることができる。

本節で定義した物質移動の通り抜け係数は、化学工学の分野で段塔の設計に用いられる各種の段効率と数学上の比較を行うことができる。これについては付録1で述べる。

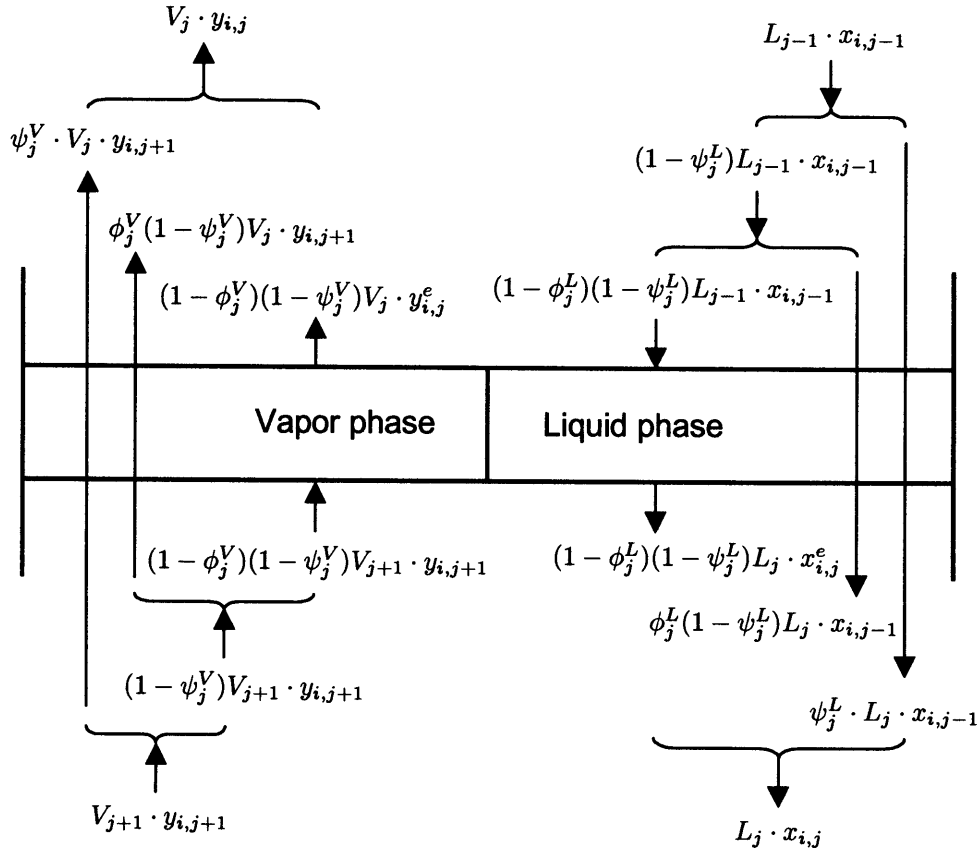


図 2.5: 軸方向混合の影響と物質移動の効率を考慮した通り抜け段の流れ図

2.4 通り抜け段モデルの物質収支式

これまでに説明した軸方向異種濃度混合の影響を表す通り抜けと物質移動の効率を表す通り抜けの両方を合わせて考え、通り抜け段モデルの物質収支式を導出する。

図 2.5 に、第 j 段の流れ図を示す。第 j 段に流れてきた蒸気および液は次の三つの流れに分けて考えることができる。一つはチャネリングにより段を通り抜ける流れ、もう一つは、チャネリングせずに段に入るが気液交換に関与せず結局は段を通り抜ける流れ、最後は、チャネリングせずに段に入り、気液交換によって平衡組成となって段を出て行く流れである。この様に考えると、各相出口においてモル分率に関して以下の式を得る。

$$V_j \cdot y_{i,j} = (1 - \phi_j^V)(1 - \psi_j^V) V_j \cdot y_{i,j}^e + \phi_j^V (1 - \psi_j^V) V_j \cdot y_{i,j+1} + \psi_j^V \cdot V_j \cdot y_{i,j+1} \quad (2.14)$$

$$L_j \cdot x_{i,j} = (1 - \phi_j^L)(1 - \psi_j^L) L_j \cdot x_{i,j}^e + \phi_j^L (1 - \psi_j^L) L_j \cdot x_{i,j-1} + \psi_j^L \cdot L_j \cdot x_{i,j-1} \quad (2.15)$$

上式(2.14)と(2.15)の右辺第一項は段を通り抜けずに平衡組成となって段を去る流れを表している。反対に、右辺第二項と第三項は段を通り抜ける流れであるが、これらは組成に関して同類項とみなすことができるので、これらをまとめ整理する。新たに、総括通り抜け係

数 Φ を導入し、相間物質移動の通り抜け係数 ϕ と各相内の軸方向混合の通り抜け係数 ψ を用いて次の様に定義する。

$$(1 - \Phi_j^V) = (1 - \phi_j^V)(1 - \psi_j^V) \quad (2.16)$$

$$(1 - \Phi_j^L) = (1 - \phi_j^L)(1 - \psi_j^L) \quad (2.17)$$

すると、式(2.14)と(2.15)は簡単にすることができて、以下の様になる。

$$V_j \cdot y_{i,j} = (1 - \Phi_j^V)V_j \cdot y_{i,j}^e + \Phi_j^V V_j \cdot y_{i,j+1} \quad (2.18)$$

$$L_j \cdot x_{i,j} = (1 - \Phi_j^L)L_j \cdot x_{i,j}^e + \Phi_j^L L_j \cdot x_{i,j-1} \quad (2.19)$$

上式(2.18)と(2.19)は、物質移動の効率を説明する式(2.4)と(2.5)とにそれぞれ同じ形となっている。また、平衡組成 $y_{i,j}^e$ と $x_{i,j}^e$ も同様に、式(2.8)で表される。

求めるべき第 j 段の物質収支式は以下の様に表される。

$$V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} = V_j \cdot y_{i,j} + L_j \cdot x_{i,j} \quad (2.20)$$

しかしながら、通り抜け段モデルでは段を出て行く蒸気と液が必ずしも平衡関係を満たしていない、すなわち $y_{i,j} \neq K_{i,j}x_{i,j}$ なので、式(2.20)を平衡関係式と連立させて直接解くことができない。そこで、式(2.20)を平衡組成 $y_{i,j}^e$ と $x_{i,j}^e$ を変数として表現し直す必要がある。簡単のために、項 $(1 - \Phi_j^V)V_j \cdot y_{i,j}^e$ を $v_{i,j}^e$ と略して書くと、式(2.18)の連続置換により以下を得る。

$$\begin{aligned} V_j \cdot y_{i,j} &= v_{i,j}^e + \Phi_j^V \cdot V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} \\ &= v_{i,j}^e + \Phi_j^V (v_{i,j+1}^e + \Phi_{j+1}^V \cdot V_{j+2} \cdot y_{i,j+2}) \\ &\vdots \\ &= v_{i,j}^e + \Phi_j^V v_{i,j+1}^e + \dots + \Phi_j^V \Phi_{j+1}^V \dots \Phi_{N-1}^V v_{i,N}^e \\ &= \sum_{k=1}^{N-j+1} \left(\prod_{n=1}^{k-1} \Phi_{j+n-1}^V \right) v_{i,j+k-1}^e \\ &= \sum_{k=1}^{N-j+1} \left(\prod_{n=1}^{k-1} \Phi_{j+n-1}^V \right) (1 - \Phi_{j+k-1}^V) V_{j+k-1} \cdot y_{i,j+k-1}^e \end{aligned} \quad (2.21)$$

同様に、式(2.19)の連続置換より次を得る。

$$L_j \cdot x_{i,j} = \sum_{m=1}^j \left(\prod_{n=1}^{m-1} \Phi_{j-n+1}^L \right) (1 - \Phi_{j-m+1}^L) L_{j-m+1} \cdot x_{i,j-m+1}^e \quad (2.22)$$

以上、式(2.20)に式(2.21)および式(2.22)を代入する。簡単のため、 $(1 - \Phi_{j+k-1}^V)V_{j+k-1}$ および $(1 - \Phi_{j-m+1}^L)L_{j-m+1}$ をそれぞれ V_{j+k-1}^e 、 L_{j-m+1}^e と略し、さらに、第 j 段で気液平衡に到達

する分だけの収支を考えると、以下に示す通り抜け段モデルの物質収支式を得る。

$$V_j^e \cdot y_{i,j}^e + L_j^e \cdot x_{i,j}^e = (1 - \Phi_j^V) \sum_{k=1}^{N-j} \left(\prod_{n=1}^{k-1} \Phi_{j+n}^V \right) V_{j+k}^e \cdot y_{i,j+k}^e \\ + (1 - \Phi_j^L) \sum_{m=1}^{j-1} \left(\prod_{n=1}^{m-1} \Phi_{j-n}^L \right) L_{j-m}^e \cdot x_{i,j-m}^e \quad (2.23)$$

式(2.23)は、平衡関係式(2.7)と連立させて解くことができる。

2.5 簡単な条件における通り抜け段モデルの基礎式の解

ここでは、いくつかの仮定を行った簡単な場合について、通り抜け段モデルの物質収支式を解析的に解き、通り抜け係数とHETP値の関係式を導く。

図2.6に示すように、一つの理論段を n 個の等しい通り抜け段に分割する。理論段の高さ、すなわちHETPを H_p 、通り抜け段1段の高さを H_c とする。ここで、塔は断熱されており、蒸気流量 V および液流量 L 、平衡係数 K 、さらに、通り抜け係数 Φ は全段で一定と仮定する。理論段を考えているので、第1段を出る蒸気と第 n 段を出る液は互いに平衡、すなわち $y_{i,1} = K \cdot x_{i,n}$ である。また逆に、あらかじめ平衡関係にある蒸気と液の間では正味の分離が行われないから、その様な場合を考える価値がないので $y_{i,n+1} \neq K \cdot x_{i,0}$ とする。

まず、理論段内の組成分布を計算するための2階差分方程式を導出する。仮定より、式(2.8)で表される平衡組成は次の様になる。

$$y_{i,j}^e = \frac{\lambda y_{i,j+1} + K \cdot x_{i,j-1}}{1 + \lambda}, \quad x_{i,j}^e = \frac{(\lambda/K)y_{i,j+1} + x_{i,j-1}}{1 + \lambda} \quad (2.24)$$

ここで、 $\lambda (= KV/L)$ は放散因子(stripping factor)として知られている。この平衡組成を式(2.18)に代入し、整理すると次を得る。

$$1 - \Phi = \frac{y_{i,j+1} - y_{i,j}}{y_{i,j+1} - \frac{\lambda y_{i,j+1} + K \cdot x_{i,j-1}}{1 + \lambda}} = (1 + \lambda) \frac{y_{i,j+1} - y_{i,j}}{y_{i,j+1} - K \cdot x_{i,j-1}} \quad (2.25)$$

上式は各段において成立するから、第 j 段および第 $j-1$ 段に対する式を用いて次が成り立つ。

$$\frac{1 - \Phi}{1 + \lambda} = \frac{y_{i,j+1} - y_{i,j}}{y_{i,j+1} - K \cdot x_{i,j-1}} = \frac{y_{i,j} - y_{i,j-1}}{y_{i,j} - K \cdot x_{i,j-2}} \\ = \frac{(y_{i,j+1} - y_{i,j}) - (y_{i,j} - y_{i,j-1})}{(y_{i,j+1} - y_{i,j}) - K(x_{i,j-1} - x_{i,j-2})} \quad (2.26)$$

さらに、第 $j-1$ 段に対する物質収支式(2.11)を上式に代入すると、組成分布を計算するための2階差分方程式を得る。

$$\frac{1 - \Phi}{1 + \lambda} = \frac{(y_{i,j+1} - y_{i,j}) - (y_{i,j} - y_{i,j-1})}{(y_{i,j+1} - y_{i,j}) - \lambda(y_{i,j} - y_{i,j-1})}$$

$$(y_{i,j+1} - y_{i,j}) = \frac{1 + \Phi\lambda}{\Phi + \lambda} (y_{i,j} - y_{i,j-1}) \quad (2.27)$$

次に, 組成 $y_{i,n+1}$ と $x_{i,0}$ が与えられたとして式 (2.27) を解く。式 (2.27) の連続置換により次を得る。

$$\begin{aligned} (y_{i,n+1} - y_{i,n}) &= \frac{1 + \Phi\lambda}{\Phi + \lambda} (y_{i,n} - y_{i,n-1}) \\ &= \left(\frac{1 + \Phi\lambda}{\Phi + \lambda} \right)^2 (y_{i,n-1} - y_{i,n-2}) \\ &\vdots \\ &= \left(\frac{1 + \Phi\lambda}{\Phi + \lambda} \right)^{n-1} (y_{i,2} - y_{i,1}) \end{aligned} \quad (2.28)$$

さらに, $j = 1, 2, \dots, n$ に関して式 (2.28) を辺々足し合わせると以下を得る。

$$\begin{aligned} (y_{i,n+1} - y_{i,n}) &= \left(\frac{1 + \Phi\lambda}{\Phi + \lambda} \right)^{n-1} (y_{i,2} - y_{i,1}) \\ (y_{i,n} - y_{i,n-1}) &= \left(\frac{1 + \Phi\lambda}{\Phi + \lambda} \right)^{n-2} (y_{i,2} - y_{i,1}) \\ &\vdots \\ (y_{i,3} - y_{i,2}) &= \left(\frac{1 + \Phi\lambda}{\Phi + \lambda} \right)^1 (y_{i,2} - y_{i,1}) \\ (y_{i,2} - y_{i,1}) &= \left(\frac{1 + \Phi\lambda}{\Phi + \lambda} \right)^0 (y_{i,2} - y_{i,1}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (y_{i,n+1} - y_{i,1}) &= (y_{i,2} - y_{i,1}) \sum_{k=0}^{n-1} \left(\frac{1 + \Phi\lambda}{\Phi + \lambda} \right)^k \\ &= (y_{i,2} - y_{i,1}) \frac{\Phi + \lambda}{(1 - \Phi)(\lambda - 1)} \left\{ 1 - \left(\frac{1 + \Phi\lambda}{\Phi + \lambda} \right)^n \right\} \end{aligned} \quad (2.29)$$

ここで, $j = 1$ に関する式 (2.25) は次の様である。

$$(y_{i,2} - y_{i,1}) = \frac{1 - \Phi}{1 + \lambda} (y_{i,2} - K \cdot x_{i,0}) \quad (2.30)$$

これを整理し直して次式を得る。

$$(y_{i,2} - y_{i,1}) = \frac{1 - \Phi}{\Phi + \lambda} (y_{i,1} - K \cdot x_{i,0}) \quad (2.31)$$

式 (2.31) を式 (2.29) に代入すると理論段内の組成分布に関する以下の解を得る。

$$y_{i,n+1} = y_{i,1} + \frac{y_{i,1} - K \cdot x_{i,0}}{\lambda - 1} \left\{ 1 - \left(\frac{1 + \Phi\lambda}{\Phi + \lambda} \right)^n \right\} \quad (2.32)$$

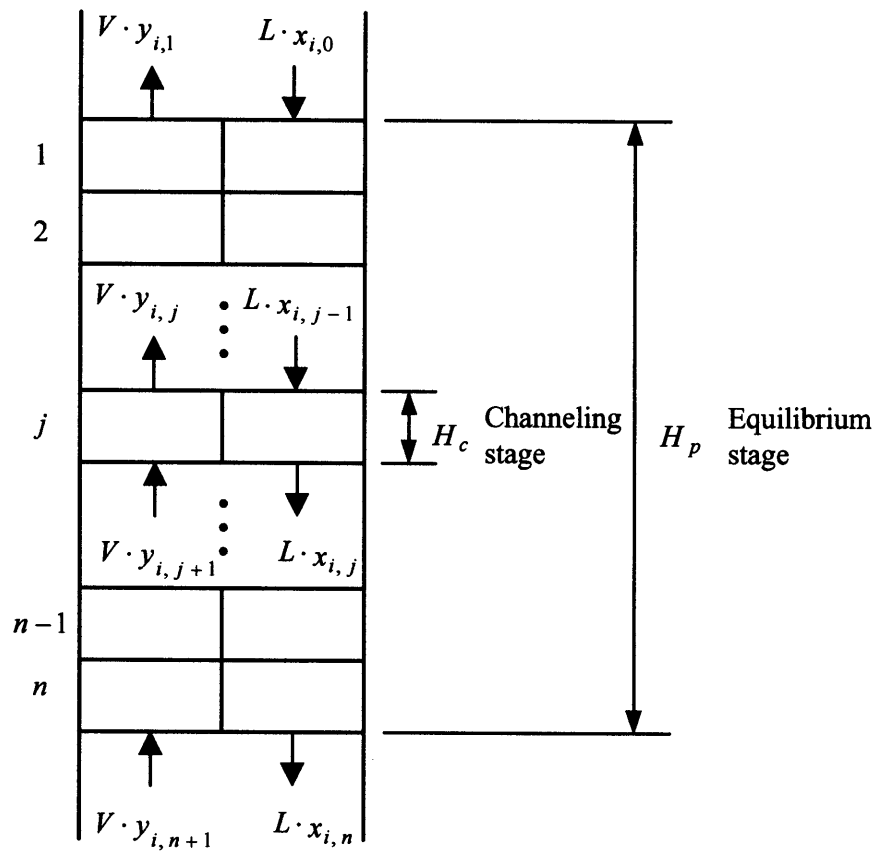


図 2.6: 通り抜け段モデルの物質収支式を解くためのモデル

ところで、 $y_{i,1}$ と $x_{i,n}$ は理論段出口の組成であるから互いに平衡であり、式(2.32)にこの平衡組成 $y_{i,1} = (\lambda \cdot y_{i,n+1} + K \cdot x_{i,0}) / (1 + \lambda)$ を代入すると次を得る。

$$\{(\Phi + \lambda)^n - \lambda(1 + \Phi\lambda)^n\} (y_{i,n+1} - K \cdot x_{i,0}) = 0 \quad (2.33)$$

式(2.33)の最初の中括弧内は0となる。なぜならば、 $y_{i,n+1} \neq K \cdot x_{i,0}$ だからである。式(2.33)の左辺を $(y_{i,n+1} - K \cdot x_{i,0})$ で割って、残りを n について解くと以下を得る。

$$n = \frac{\ln \lambda}{\ln \{(\Phi + \lambda) / (1 + \Phi\lambda)\}} \quad (2.34)$$

最後に、通り抜け係数とHETP値の関係式を得る。

$$H_p (= n \cdot H_c) = \frac{\ln \lambda}{\ln \{(\Phi + \lambda) / (1 + \Phi\lambda)\}} H_c \quad (2.35)$$

式(2.35)は、塔の任意の長さ、例えば1 cmの部分に対する通り抜け係数が知れると、塔全体の解析をせずに、即座にHETP値がわかることを示している。さらに、通り抜け係数と通り抜け段の高さの組み合わせ (Φ_1, H_{c1}) と (Φ_2, H_{c2}) の間に次式が成立する。

$$(H_p) \frac{\ln \lambda}{\ln \{(\Phi_1 + \lambda) / (1 + \Phi_1\lambda)\}} H_{c1} = \frac{\ln \lambda}{\ln \{(\Phi_2 + \lambda) / (1 + \Phi_2\lambda)\}} H_{c2} \quad (2.36)$$

つまり、ある組み合わせ (Φ_1, H_{c1}) がわかっているならば、任意の長さ H_{c2} に対して、通り抜け係数 Φ_2 を計算できるので、式(2.35)は通り抜け係数の変換公式と見ることもできる。

2.6 一般的な場合の通り抜け段モデルの基礎式の解法

2.5節で仮定したような、簡単な条件ではなく、各段において蒸気、液の流量、通り抜け係数などが異なる場合には、通り抜け段モデルの物質収支式を解析的に解くことはできない。ここでは、その様な場合に数値的に解を得る方法について述べる。

第*i*成分の流量

第*j*段で気液平衡に到達して出て行く第*i*成分の蒸気流量を $v_{i,j}$ 、液流量を $l_{i,j}$ とする。すなわち、 $v_{i,j} = V_j^e \cdot y_{i,j}^e$ 、 $l_{i,j} = L_j^e \cdot x_{i,j}^e$ である。以後、平衡関係にある流体のみを取り扱うので、平衡関係を表す上付き添え字 e は省略する。さらに、第*j*段で完全混合した第*i*成分の蒸気と液の和 $z_{i,j}$ の中で、蒸気になる割合を $\eta_{i,j}$ と定義する。

$$z_{i,j} = l_{i,j} + v_{i,j} \quad (2.37)$$

$$l_{i,j} = (1 - \eta_{i,j})z_{i,j} \quad (2.38)$$

$$v_{i,j} = \eta_{i,j}z_{i,j} \quad (2.39)$$

また, 気液平衡式は次の様に表される。

$$K_{i,j} = \frac{v_{i,j}/V_j}{l_{i,j}/L_j} \quad (2.40)$$

これを用いると, $\eta_{i,j}$ は L_j と V_j を既知として次式で計算できる。

$$\eta_{i,j} = K_{i,j} \frac{V_j}{L_j} / \left(1 + K_{i,j} \frac{V_j}{L_j} \right) \quad (2.41)$$

以上, $z_{i,j}$, $\eta_{i,j}$ を用いて第 j 段における第 i 成分の物質収支式(2.23)を表すと以下の様になる。

$$(j = 1) \quad \sum_{k=1}^{N-1} \left(\prod_{n=1}^{k-1} \Phi_{1+n}^V \right) \eta_{i,1+k} z_{i,1+k} - z_{i,1} = 0 \quad (2.42)$$

$$(2 \leq j \leq N-1) \quad (1 - \Phi_j^V) \sum_{k=1}^{N-j} \left(\prod_{n=1}^{k-1} \Phi_{j+n}^V \right) \eta_{i,j+k} z_{i,j+k} + (1 - \Phi_j^L) \sum_{m=1}^{j-1} \left(\prod_{n=1}^{m-1} \Phi_{j-n}^L \right) (1 - \eta_{i,j-m}) z_{i,j-m} - z_{i,j} = 0 \quad (2.43)$$

$$(j = N) \quad \sum_{m=1}^{N-1} \left(\prod_{n=1}^{m-1} \Phi_{N-n}^L \right) (1 - \eta_{i,N-m}) z_{i,N-m} - z_{i,N} = 0 \quad (2.44)$$

しかし, 式(2.42)~(2.44)の連立方程式は, $z_{i,j} = 0, (j = 1, 2, \dots, N)$ を解としてもち不定であるから, 式(2.44)の代わりに, 第 i 成分のホールドアップの全段の和が, 最初に投入した液中の第 i 成分の量に等しいという以下の式を使用する。

$$\sum_{j=1}^{N-1} \left\{ \frac{U_j}{L_j} \sum_{m=1}^j \left(\prod_{n=1}^{m-1} \Phi_{j-n+1}^L \right) (1 - \eta_{i,j-m+1}) z_{i,j-m+1} \right\} + (1 - \eta_{i,N}) z_{i,N} = U_{i0} \quad (2.45)$$

式(2.42), 式(2.43)および式(2.45)の計 N 個の式を $z_{i,j}$ に関して連立させて解く。

$$\mathbf{U}_i = \mathbf{A}_i \mathbf{z}_i \quad (2.46)$$

$$\mathbf{U}_i = [0, 0, \dots, 0, U_{i0}] \quad (2.47)$$

$$\mathbf{z}_i = [z_{i,1}, z_{i,2}, \dots, z_{i,N-1}, z_{i,N}] \quad (2.48)$$

$A_i =$

$$\begin{bmatrix} -1 & \eta_{i,2} & \Phi_2^V \eta_{i,3} & \cdots & \prod_{n=1}^{N-2} \Phi_{n+1}^V \eta_{i,N} \\ (1 - \Phi_2^L)(1 - \eta_{i,1}) & -1 & (1 - \Phi_2^V) \eta_{i,3} & \cdots & (1 - \Phi_2^V) \prod_{n=1}^{N-3} \Phi_{n+2}^V \eta_{i,N} \\ (1 - \Phi_3^L) \Phi_2^L (1 - \eta_{i,1}) & (1 - \Phi_3^L)(1 - \eta_{i,2}) & -1 & \cdots & (1 - \Phi_3^V) \prod_{n=1}^{N-4} \Phi_{n+3}^V \eta_{i,N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (1 - \Phi_{N-1}^L) \prod_{k=1}^{N-3} \Phi_{k+1}^L & (1 - \Phi_{N-1}^L) \prod_{k=1}^{N-4} \Phi_{k+1}^L & (1 - \Phi_{N-1}^L) \prod_{k=1}^{N-5} \Phi_{k+1}^L & \cdots & (1 - \Phi_{N-1}^V) \eta_{i,N} \\ \times (1 - \eta_{i,1}) & \times (1 - \eta_{i,2}) & \times (1 - \eta_{i,3}) & & \\ \sum_{k=1}^{N-2} \frac{U_k}{L_k} \left(\prod_{n=1}^k \Phi_{n+1}^L \right) & \sum_{k=1}^{N-3} \frac{U_k}{L_k} \left(\prod_{n=1}^k \Phi_{n+1}^L \right) & \sum_{k=1}^{N-4} \frac{U_k}{L_k} \left(\prod_{n=1}^k \Phi_{n+1}^L \right) & \cdots & (1 - \eta_{i,N}) \\ \times (1 - \eta_{i,1}) & \times (1 - \eta_{i,2}) & \times (1 - \eta_{i,3}) & & \end{bmatrix} \quad (2.49)$$

各成分について、式(2.46)をLU分解法⁽⁷⁾により数値的に解いた。

第 j 段の温度

今、酸素の同位体を考えず水素の同位体のみを考えた場合、水は H_2O , HDO , HTO , DTO , D_2O , T_2O の6成分から成る。求められた $z_{i,j}$ の値から、液と蒸気の各成分のモル分率 $x_{i,j}$ および $y_{i,j}$ が以下の様に計算できる。

$$x_{i,j} = \frac{l_{i,j}}{L_j} = \frac{(1 - \eta_{i,j}) z_{i,j}}{\sum_{k=1}^6 (1 - \eta_{k,j}) z_{k,j}} \quad (2.50)$$

$$y_{i,j} = \frac{v_{i,j}}{V_j} = \frac{\eta_{i,j} z_{i,j}}{\sum_{k=1}^6 \eta_{k,j} z_{k,j}} \quad (2.51)$$

次に、 $x_{i,j}$ を用いて第 j 段での温度 T_j を次式が成り立つ様に Newton 法により計算する。この方法は K_b 法⁽⁸⁾ と呼ばれる。

$$\sum_{i=1}^6 K_{i,j}(T_j) x_{i,j} = 1 \quad (2.52)$$

第1成分 ($i = 1$) に注目し、関数 $f(T)$ を以下の様に定義する。

$$f(T) = K_{1,j}(T) - \frac{K_{1,j}(T_0)}{\sum_{i=1}^6 K_{i,j}(T_0) x_{i,j}} \quad (2.53)$$

ここで、 T_0 は規準となる適当な温度である。 T が真であれば右辺は0となるので、 $f(T) = 0$ となる T をNewton法により求める。

$$\Delta T = \frac{f(T_{old})}{\partial f(T_{old})/\partial T_{old}} \quad (2.54)$$

$$T_{new} = T_{old} - \Delta T \quad (2.55)$$

これにより、 $\Delta T = 10^{-9}$ となるまで計算し、求めた T_{new} をその段の温度 T_j とした。

蒸気および液流量

次に、各段における全物質収支式と熱収支式を連立させて第 j 段の流量 L_j と V_j の値を求める。第 i 成分の物質収支式と同様に、通り抜け段モデルによる全物質収支式および熱収支式は以下の様に表せる。

$$(j = 1) \quad \sum_{k=1}^{N-1} \left(\prod_{n=1}^{k-1} \Phi_{1+n}^V \right) V_{1+k} - L_1 = 0 \quad (2.56)$$

$$(2 \leq j \leq N-1) \quad (1 - \Phi_j^V) \sum_{k=1}^{N-j} \left(\prod_{n=1}^{k-1} \Phi_{j+n}^V \right) V_{j+k} + (1 - \Phi_j^L) \sum_{m=1}^{j-1} \left(\prod_{n=1}^{m-1} \Phi_{j-n}^L \right) L_{j-m} - (V_j + L_j) = 0 \quad (2.57)$$

$$(j = N) \quad \sum_{m=1}^{N-1} \left(\prod_{n=1}^{m-1} \Phi_{N-n}^L \right) L_{N-m} - V_N = 0 \quad (2.58)$$

$$(j = 1) \quad \sum_{k=1}^{N-1} \left(\prod_{n=1}^{k-1} \Phi_{1+n}^V \right) V_{1+k} H_{1+k} - L_1 h_1 = Q_C \quad (2.59)$$

$$(2 \leq j \leq N-1) \quad (1 - \Phi_j^V) \sum_{k=1}^{N-j} \left(\prod_{n=1}^{k-1} \Phi_{j+n}^V \right) V_{j+k} H_{j+k} + (1 - \Phi_j^L) \sum_{m=1}^{j-1} \left(\prod_{n=1}^{m-1} \Phi_{j-n}^L \right) L_{j-m} h_{j-m} - (V_j H_j + L_j h_j) = 0 \quad (2.60)$$

$$(j = N) \quad \sum_{m=1}^{N-1} \left(\prod_{n=1}^{m-1} \Phi_{N-n}^L \right) L_{N-m} h_{N-m} - V_N H_N = -Q_R \quad (2.61)$$

変数は, $(L_1, V_2, L_2, V_3, \dots, L_{N-1}, V_N)$ の計 $2(N-1)$ 個であるから, リボイラにおける全物質収支式および熱収支式の式(2.58)と式(2.61)を除いた $2(N-1)$ 個の式を連立させて解いた。

$$\mathbf{D} = \mathbf{A} \mathbf{x} \quad (2.62)$$

$$\mathbf{D} = [Q_C, 0, 0, \dots, 0] \quad (2.63)$$

$$\mathbf{x} = [L_1, V_2, L_2, V_3, \dots, L_{N-1}, V_N] \quad (2.64)$$

$\mathbf{A} =$

$$\begin{bmatrix} -h_1 & H_2 & 0 & \Phi_2^V H_3 & \dots & \prod_{n=2}^{N-2} \Phi_n^V H_N \\ -1 & 1 & 0 & \Phi_2^V & \dots & \prod_{n=2}^{N-2} \Phi_n^V \\ (1 - \Phi_2^L)h_1 & -H_2 & -h_2 & (1 - \Phi_2^V)H_3 & \dots & (1 - \Phi_2^V) \prod_{n=3}^{N-2} \Phi_n^V H_N \\ (1 - \Phi_2^L) & -1 & -1 & (1 - \Phi_2^V) & \dots & (1 - \Phi_2^V) \prod_{n=3}^{N-2} \Phi_n^V \\ (1 - \Phi_3^L)\Phi_2^L h_1 & 0 & (1 - \Phi_3^L)h_2 & -H_3 & \dots & (1 - \Phi_3^V) \prod_{n=4}^{N-2} \Phi_n^V H_N \\ (1 - \Phi_3^L)\Phi_2^L & 0 & (1 - \Phi_3^L) & -1 & \dots & (1 - \Phi_3^V) \prod_{n=4}^{N-2} \Phi_n^V \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ (1 - \Phi_{N-1}^L) \prod_{n=2}^{N-2} \Phi_n^L h_1 & 0 & (1 - \Phi_{N-1}^L) \prod_{n=3}^{N-2} \Phi_n^L h_2 & 0 & \dots & (1 - \Phi_{N-1}^V) H_N \\ (1 - \Phi_{N-1}^L) \prod_{n=2}^{N-2} \Phi_n^L & 0 & (1 - \Phi_{N-1}^L) \prod_{n=3}^{N-2} \Phi_n^L & 0 & \dots & (1 - \Phi_{N-1}^V) \end{bmatrix} \quad (2.65)$$

式(2.62)をLU分解法により数値的に解いた。

計算手順

1. 仕込み液の組成 $x_{i,j}$, コンデンサの冷却熱量 Q_C , 塔内圧力 P_j および通り抜け係数 Φ_j^V と Φ_j^L の値を与える。
2. 第 i 成分の物質収支式を解いて流量 $z_{i,j}$ の値を求める。
3. 沸点計算より段の温度 T_j を求める。
4. 全物質収支式を解いて気液流量 L_j と V_j の値を求める。

5. L_j, V_j の値を用いて, $\eta_{i,j}$ の値を新たに決定する。
6. $\eta_{i,j}$ を用いて, 2～5の計算を繰り返し行い, V_j/L_j の前の値と新値の差を新値で割ったものが, 10^{-12} 以下になった時点で計算を終了する。

2.7 水の蒸気圧と平衡係数

ここでは, 計算に使用する水の蒸気圧および平衡係数の推算について述べる。

2.7.1 水の蒸気圧

水素には軽水素(H), 重水素(D), 三重水素(T)の3つの同位体があり, 酸素の同位体を無視すれば, H, D, Tを含む水は H_2O , HDO , HTO , D_2O , DTO , T_2O の6成分からなる。これら水6成分の蒸気圧は同位体効果によりそれぞれ異なっている。蒸気圧は分子間の結合エネルギーが大きいほど小さくなるから, (O-H), (O-D), (O-T)の結合エネルギーを比較すれば水6成分の蒸気圧の大小関係にある程度予測することができる。結合エネルギー D_0 は, 次式で表すことができる⁽⁹⁾。

$$D_0 = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e\chi_e} - \frac{1}{2}\omega_e \quad (2.66)$$

ここで, ω_e は振動周波数, $\omega_e\chi_e$ は不調和度定数である。カ・エス・クラスノフのデータブック⁽¹⁰⁾から ω_e , $\omega_e\chi_e$ の値を引用して計算すると, $D_0(\text{O-H}) = 7.795 \times 10^{-19}$ J, $D_0(\text{O-D}) = 7.896 \times 10^{-19}$ J, $D_0(\text{O-T}) = 7.940 \times 10^{-19}$ Jとなる。したがって, 蒸気圧の大小関係は次のようになる。

$$P_{H_2O} > P_{HDO} > P_{HTO} > P_{D_2O} > P_{DTO} > P_{T_2O} \quad (2.67)$$

ここで, P_i は成分*i*の蒸気圧を表している。蒸気圧が高いと沸点が低くなるため, 式(2.67)から, HTO の方が H_2O より高沸点になることが分かる。

P_{H_2O} の値には, エヌ・ベ・ワルガフチックの便覧⁽¹¹⁾に掲載されているデータを使用した。 P_{D_2O} , P_{T_2O} の値は, 以下に示すJonesの式⁽¹²⁾と P_{H_2O} の値から求めることができる。

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{T_2O}} = \exp\left(-\frac{103.87}{T} + \frac{46480}{T^2}\right) \quad (2.68)$$

$$264.15 \text{ K} \leq T \leq 387.15 \text{ K}$$

$$\frac{P_{H_2O}}{P_{D_2O}} = \exp\left(-\frac{70.87}{T} + \frac{33630}{T^2}\right) \quad (2.69)$$

$$277.15 \text{ K} \leq T \leq 387.15 \text{ K}$$

また, P_{HDO} , P_{HTO} , P_{DTO} の値は, $P_{\text{H}_2\text{O}}$, $P_{\text{D}_2\text{O}}$, $P_{\text{T}_2\text{O}}$ の値の幾何平均で与えられる⁽¹³⁾と仮定すると, それぞれ以下の式で表される。

$$P_{\text{HDO}} = \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{D}_2\text{O}}} \quad (2.70)$$

$$P_{\text{HTO}} = \sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}P_{\text{T}_2\text{O}}} \quad (2.71)$$

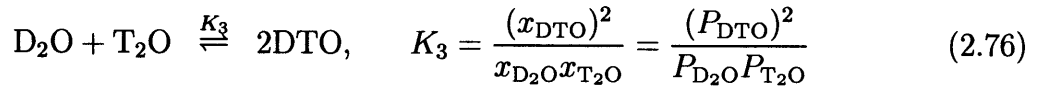
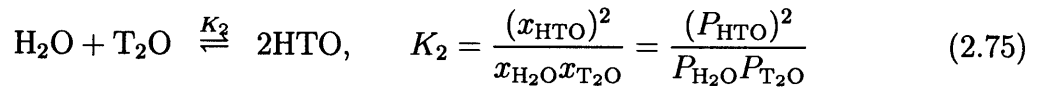
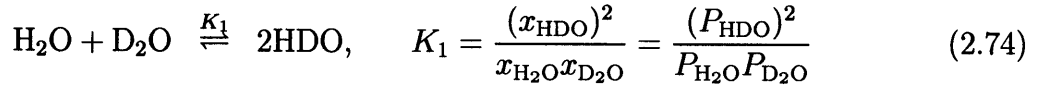
$$P_{\text{DTO}} = \sqrt{P_{\text{D}_2\text{O}}P_{\text{T}_2\text{O}}} \quad (2.72)$$

2.7.2 平衡係数と平衡分離係数

トリチウムのモル分率が非常に小さい場合には, 液相が理想溶液と仮定できるので, 第*i*成分の気液平衡係数は, 第*i*成分のみが存在する場合の蒸気圧 P_i と多成分系の全圧 p を用いて以下の様に表される。

$$y_i = K_i x_i, \quad K_i = P_i/p \quad (2.73)$$

また, 水分子間の水素原子交換による同位体交換反応の平衡係数は以下の様に表される。



互いに接触している蒸気と液に対して, 蒸気相における注目成分の存在比と液相における注目成分の存在比の比を蒸留における平衡分離係数(比揮発度)と呼ぶ。トリチウム水中のトリチウム原子に注目したとき, 水蒸留における平衡分離係数 α_0 は次式で定義される。

$$\alpha_0 = \frac{R_l}{R_v}, \quad R_l = \frac{(\text{T原子数})_l}{(\text{H原子数})_l}, \quad R_v = \frac{(\text{T原子数})_v}{(\text{H原子数})_v} \quad (2.77)$$

ここで, R は存在比で, 添字 l, v はそれぞれ液相, 気相の値であることを示している。存在比をモル分率で表すと次のようになる。

$$R_l = \frac{x_{\text{HTO}} + x_{\text{DTO}} + 2x_{\text{T}_2\text{O}}}{2x_{\text{H}_2\text{O}} + x_{\text{HDO}} + x_{\text{HTO}}} \quad (2.78)$$

$$R_v = \frac{y_{\text{HTO}} + y_{\text{DTO}} + 2y_{\text{T}_2\text{O}}}{2y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{HDO}} + y_{\text{HTO}}} \quad (2.79)$$

式(2.77)に, 存在比, 気液交換の平衡係数, 同位体交換の平衡係数式を代入すると, 平衡分離係数 α_0 は次の様に表すことができる。

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{T}_2\text{O}}}} \left(\frac{\sqrt{K_2} + \sqrt{K_3 \frac{x_{\text{D}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}} + 2\sqrt{\frac{x_{\text{T}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}}}{2 + \sqrt{K_1 \frac{x_{\text{D}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}} + \sqrt{K_2 \frac{x_{\text{T}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}}} \right)$$

$$\times \left(\frac{2\sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}} + \sqrt{P_{\text{D}_2\text{O}}K_1\frac{x_{\text{D}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}} + \sqrt{P_{\text{T}_2\text{O}}K_2\frac{x_{\text{T}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2\text{O}}K_2} + \sqrt{P_{\text{D}_2\text{O}}K_3\frac{x_{\text{D}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}} + 2\sqrt{P_{\text{T}_2\text{O}}\frac{x_{\text{T}_2\text{O}}}{x_{\text{H}_2\text{O}}}}} \right) \quad (2.80)$$

ここで、 $x_{\text{H}_2\text{O}} \gg x_{\text{D}_2\text{O}}$, かつ $x_{\text{H}_2\text{O}} \gg x_{\text{T}_2\text{O}}$ の場合には、式(2.80)は次の様に近似できる。

$$\alpha_0 = \sqrt{\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{T}_2\text{O}}}} \quad (2.81)$$

本研究では、式(2.81)を平衡分離係数の定義式とする。

2.8 結言

複雑な内部幾何構造をもつ充填水蒸留塔に対して、塔の分離性能に影響を及ぼす様々な因子を考慮して計算により HETP 値を予測するための手法として、通り抜け段モデルを提案した。通り抜け段モデルのパラメータとして、塔軸方向異種濃度混合の影響を表す通り抜け係数と塔内の局所的な物質移動の効率を表す通り抜け係数を導入し、これらを合わせて総括通り抜け係数を定義した。また、通り抜け係数を用いて、通り抜け段モデルの物質収支式を導出し、簡単な条件の場合には解析解を、一般的な場合には計算機による数値的な解法を示した。解析解から塔分離性能の指標である HETP 値と通り抜け係数との間に成り立つ関係式を得た。これにより、通り抜け係数が知れると、直ちに HETP 値がわかることを示した。

使用記号

- D_0 : 結合エネルギー (J)
- h : 液エンタルピー ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- H : 蒸気エンタルピー ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- H_c : 通り抜け段一段の高さ (cm)
- H_p : HETP (cm)
- K : 平衡係数
- l_i : 液の第 i 成分流量 ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
- L : 液流量 ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)

N	: 段数
P	: 圧力 (atm)
Q	: 供給熱量 ($\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$)
R	: 原子の存在比
t	: 経過時間 (s)
T	: 温度 (K)
u	: 蒸気ホールドアップ (mol)
U	: 液ホールドアップ (mol)
v_i	: 蒸気の第 i 成分流量 ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
V	: 蒸気流量 ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
x	: 液相内モル分率
y	: 蒸気相内モル分率
z_i	: 完全混合した第 i 成分蒸気と液の和の流量 ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
Z	: 塔長軸方向位置 (cm)
α_0	: 平衡分離係数
η	: 完全混合した蒸気と液のうち, 蒸気になる割合
λ	: 放散因子
ϕ	: 局所物質移動の効率を表す通り抜け係数
Φ	: 総括通り抜け係数
ψ	: 軸方向異種濃度混合の影響を表す通り抜け係数
ω_e	: 振動周波数 (cm^{-1})
$\omega_e\chi_e$: 不調和度定数 (cm^{-1})
(下付き添え字)	
C	: コンデンサ
i	: 成分
j	: 段
l	: 液相
R	: リボイラ
v	: 蒸気相
(上付き添え字)	
e	: 平衡関係
L	: 液相
V	: 蒸気相

参考文献

1. Lockett, M. J.: "Distillation tray fundamentals", Cambridge University Press (1986)
2. 藤田重文編: 化学工学III「物質移動操作」第2版, 東京化学同人 (1972)
3. 化学工学協会編: 「化学工学便覧」改訂四版, 638, 丸善株式会社 (1978)
4. Barenblatt, G. I. *et al.*: "Theory of Fluid Flows Through Natural Rocks", Kluwer Academic Publishers (1990)
5. Verruijt, A.: "Computational Geomechanics", Kluwer Academic Publishers (1995)
6. Hornung, U.: "Homogenization and Porous Media", Springer-Verlag New York (1997)
7. Press, W. H. *et al.*: "Numerical Recipes", Cambridge University Press (1986)
8. Holland, C. D.: "Fundamentals of Multicomponent Distillation", 56, McGraw-Hill (1981)
9. ハナ, M. W., 柴田周三 訳: "化学のための量子力学(第6版)", 日・ソ通信社 (1990)
10. カ・エス・クラスノフ: "データブック 無機化合物の分子定数(第2版)", 日・ソ通信社 (1971)
11. エヌ・ベ・ワルガフチック: "便覧 気体と液体の熱物理的性質(第2版)", 日・ソ通信社 (1972)
12. Jones, W. M.: "Vapor Pressures of Tritium Oxide and Deuterium Oxide. Interpretation of the Isotope Effects", *J. Chem. phys.*, **48**, 207 (1968)
13. Bigeleisen, J.: *J. Chem. Phys.*, **23**, 2264 (1955)

第3章

充填塔内局所物質移動の解析

3.1 緒言

充填水蒸留塔内の物質移動を解析する際の最大の難点は、塔内の複雑な幾何構造をどのように理論的に取り扱うかであると考えられる。

足田ら⁽¹⁾は、充填塔内の空隙部を多数の仮想的な導管の集合体とみなし、充填塔内の流れを一種の管内流動と考えた。また、山西ら⁽²⁾⁽³⁾は水素同位体分離用深冷蒸留塔の物質移動解析にあたり、仮想的な導管の壁を液が薄膜を形成して流下し、蒸気は導管内を層流で通過するモデルを考案し、各々の導管に対して層流境界層理論を適用して物質移動解析を行った。山西はこの解析によって、水素深冷蒸留塔内の物質移動に塔内蒸気速度及び流体の物性が及ぼす影響について有用な知見を与えた。これらの研究が示す様に、充填塔全体の物質移動機構およびその物質移動機構に影響を及ぼす因子について詳細な検討を行うためには、充填塔の局所部分、すなわち充填層を形作る各々の空隙を適切な物理モデルに置き換え、局所的な物質移動を解析することが有用であると考えられる。

蒸留をはじめ、ガス吸収や蒸発等は、気相もしくは液相に注目成分を濃縮する気液二相間の分離操作である。ガス吸収や蒸発の物質移動解析では、物質移動は片方の相からもう一方の相へと一方的で界面における物質移動抵抗や片一方の相内の拡散抵抗は無視できるという仮定がなされてきたが、最近になってHuthwelkerら⁽⁴⁾が界面抵抗を考慮した無限平板気液境界を有する非反応性気体の吸収・放出問題に関して詳細な解析解を提出している。特に蒸留の場合、物質移動は気液二相間で可逆的に起こるので、詳細な解析を行う際には、気液両相内の移流拡散過程および気液界面の物質移動過程を接続して扱う必要がある。

本章では、充填物内部および外部の空隙を円形の断面をもつ導管とみなし、導管内の気液が向流接触している簡単なモデル(気液向流円筒モデル)を考える。同位体平衡を組み込んだ

だ気液交換反応を表す境界条件を新たに考案し、蒸気相と液相の移流拡散方程式を接続して数値的に同時に解くことによってモデル内の濃度分布を得る。このモデルを用いた解析により、蒸気流量や気液交換反応速度などが水蒸留物質移動に及ぼす影響について詳細に論じる。また、単純な幾何形状を持つ濡れ壁塔の水蒸留分離性能を実験により測定し、測定値とモデルによる計算値とを比較検討することでモデルの有用性を明らかにする。さらに、気液向流円筒モデルを発展させて、円筒内部に隔壁を有する充填物に対するモデルを構築し、同位体分離用充填物の一つである Dixon gauze ring の分離性能解析を行う。

3.2 気液向流円筒モデル

3.2.1 モデルの概要

充填塔内を上昇する蒸気は充填物が形成する隙間を縫う様に進む。その充填物表面と塔の内壁面は還流液によって濡れている。したがって、蒸気は液で覆われた壁面をもつ管の内部を通って行くことになる。この管の断面は通常、複雑な形をしており一定ではないが、簡単のため円形の断面を持つ管を考える。管の断面が円形から大きくずれる場合には、その断面の代表長さを円の直径に採用すればよい¹。

図3.1に示すように、半径 R 、高さ H の円筒を考える。円筒は断熱されており、内部流体の圧力および温度は一定とする。本章では、蒸気及び液は HTO の割合が非常に小さい H_2O -HTO 2成分混合流体とする。しかし、本章で得られる結果は、多成分の解析においても一般性を損なうものではない。以降では、記号 A と B はそれぞれ HTO と H_2O を表す。これら流体の定常流動および流体内の定常濃度分布を考える。液は均一な薄膜を形成しながら円筒の内壁を流下する。蒸気は液と向流で円筒内を上昇する。気液界面で蒸発および凝縮によって移動した成分は、濃度勾配によって各相内を拡散する。

3.2.2 基礎式

本解析で使用した基礎式は定常状態における多成分流体に関する連続の式⁽⁵⁾である。2成分系を考えているので、片方の成分だけについて濃度分布を求めればよく、解くべき式は注目成分である HTO に対する以下の一つだけである。

$$0 = -\nabla \cdot \left\{ \rho \frac{M_A}{M} x_A \mathbf{v} + \mathbf{j}_A \right\} \quad (3.1)$$

¹代表長さを d_e とすると、 $d_e = 4m$ となる。 m は流体平均深さと呼ばれ、流路断面積 A と濡れ縁長さ (濡れ辺長) s を用いて、 $m = A/s$ と表される。

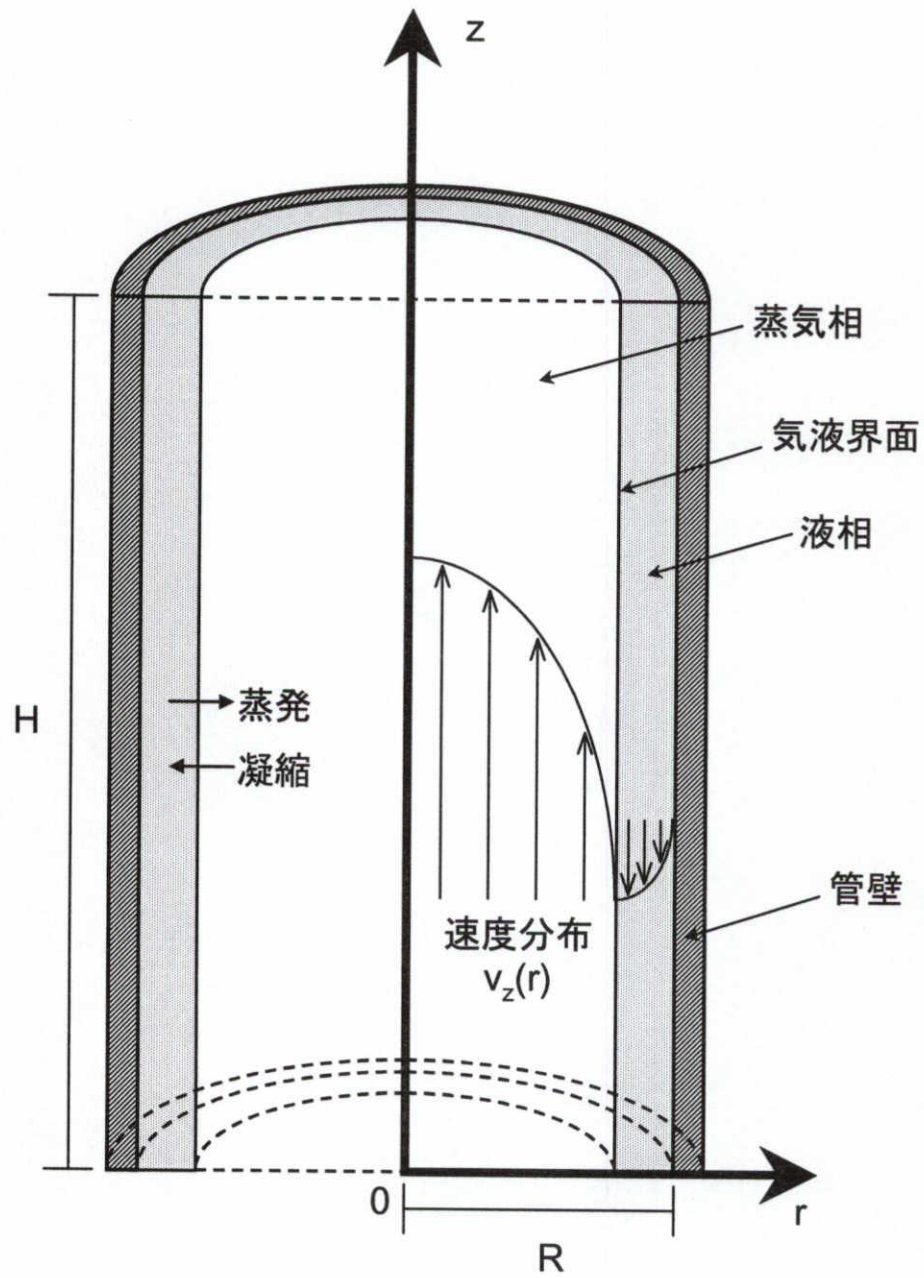


図 3.1: 気液向流円筒モデル

通常拡散のみを考えると、質量流束ベクトルは次の様に表現できる。

$$\mathbf{j}_A = -\rho \frac{M_A M_B}{M^2} D_{AB} \nabla x_A \quad (3.2)$$

等温系でHTOの割合が非常に小さいと仮定しているため、質量密度や分子拡散係数などの物性値は定数として扱い、H₂Oに対する値を使用した。

3.2.3 計算に使用した水の物性値

水蒸留法の工業利用においては、成分間の蒸気圧差を大きくする目的で蒸留塔を減圧して運転すると考えられるが、ここでは本研究で行った水蒸留実験の条件に合わせ、大気圧下373 Kにおける水の物性値を記す。なお、本研究で開発した計算コードは、物理的に正しい限りどの様な圧力・温度においても計算が可能である。

密度および粘性はPerryのハンドブック⁽⁶⁾に記載の値を使用した。また、2成分系の分子拡散係数はBirdらの著書⁽⁵⁾と化学工学便覧⁽⁷⁾に記載の推算式により以下の様に求めた。

蒸気相におけるH₂OとHTOの相互拡散係数をChapman-Enskogの理論の第1近似式により推算した。

$$D_{AB,v} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3(M_A + M_B)/M_A M_B}}{p \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (3.3)$$

ここで、各記号は、絶対温度 T [K]、分子量 M_i 、圧力 p [atm]、分子の衝突直径 σ [10^{-10} m]、拡散に関する換算衝突積分 Ω_D である。この内、換算衝突積分は次の様に推算する。無極性気体に関するLennard-Jonesモデルによる換算衝突積分 $\Omega_D(\text{L-J})$ は以下の式で計算される。

$$\Omega_D(\text{L-J}) = \frac{1.06036}{T_N^{0.1561}} + \frac{0.19300}{\exp(0.47635T_N)} + \frac{1.03587}{\exp(1.52996T_N)} + \frac{1.76474}{\exp(3.89411T_N)} \quad (3.4)$$

ここで、 T_N は規準化温度であり、以下の式で計算される。

$$T_N = \frac{kT}{\varepsilon_{AB}} = T \cdot \left(\frac{\varepsilon_{AB}}{k} \right)^{-1} \quad (3.5)$$

一方、極性気体を含む系に関する改良Stockmayerモデルによる換算衝突積分 $\Omega_D(\text{St.})$ は $\Omega_D(\text{L-J})$ を用いて以下の式で計算される。

$$\Omega_D(\text{St.}) = \Omega_D(\text{L-J}) + 0.19\delta_{AB}^2/T_N \quad (3.6)$$

本研究では、この $\Omega_D(\text{St.})$ を換算衝突積分の値として採用した。なお、式(3.3)、(3.5)、(3.6)中のポテンシャルパラメータ σ_{AB} 、 ε_{AB} 、 δ_{AB} を次のように近似した。

$$\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2 \simeq \sigma_B, \quad \varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B)^{1/2} \simeq \varepsilon_B, \quad \delta_{AB} = (\delta_A \cdot \delta_B)^{1/2} \simeq \delta_B \quad (3.7)$$

表 3.1: 大気圧下 373 K における飽和水蒸気および飽和水の物性値

飽和水蒸気			飽和水		
ρ_v	5.956×10^{-4}	[g/cm ³]	ρ_l	9.579×10^{-1}	[g/cm ³]
μ_v	1.206×10^{-4}	[g/(cm s)]	μ_l	2.794×10^{-3}	[g/(cm s)]
$D_{AB,v}$	2.664×10^{-1}	[cm ² /s]	$D_{AB,l}$	1.092×10^{-4}	[cm ² /s]

文献⁽⁷⁾によると, H₂O 分子のポテンシャルパラメータの値は, $\sigma_B = 2.52 \times 10^{-10}$ m, $\epsilon_B/k = 775$ K, $\delta_B = 1.0$ である。

液相の相互拡散係数については, 拡散媒中で拡散質の濃度が無限小である場合に関して多数の経験式が提案されている。本研究の条件はこれに十分当てはまる。推算精度と使いやすさの点から以下に示す Wilke-Chang 式が優れているので, 本研究では液相における H₂O と HTO の相互拡散係数の推算にこれを適用した。

$$D_{AB,l} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{\sqrt{\beta M_B} \cdot T}{\eta_B V_A^{0.6}} \quad (3.8)$$

ここで, 上式中の β は拡散媒の会合因子で, 文献⁽⁷⁾によると H₂O に対して 2.6 である。また, V_A は, 標準沸点における液相のモル体積 [cm³/mol], η_B の単位は [mPa·s] である。

以上, 大気圧下 373 K において計算した飽和水蒸気および飽和水の相互拡散係数を密度, 粘性とともに表 3.1 に示す。

3.2.4 流体の速度分布

基礎式 (3.1) で必要となる流体の速度ベクトル \boldsymbol{v} を解析的に求めるにあたり以下の仮定を行う。すなわち, 1) 円筒は十分に長く端の影響は無い。2) 流体は非圧縮性ニュートン粘性流体である。3) 流れは層流で定常軸対称である。4) 蒸気液界面および液固界面で流れは滑らないとする。仮定 1), 3) により, 全ての周方向成分は 0 となるから, 計算は r - z 2次元円筒座標を用い, 図 3.1 に示した様に円筒中心に z 軸をとる。また, 気液界面の半径方向位置 r_{int} は z 方向に一定で, $r_{int} = \kappa R$ とする。

流体中の微小体積を考えることにより, 流体に加わる運動量と外力とのつりあいを表す微分方程式を導出し, 適当な境界条件の下に式を積分してせん断応力分布を得る。さらに, Newton の粘性法則を適用することによって, せん断応力分布から速度分布を求めることができる⁽⁵⁾。ここでは, 半径方向位置 r , 厚さ Δr , 高さ H の二重円型断面をもつ殻に関して運

動量収支と重力のつりあいを考える。

単位時間あたり側面 r を通過する運動量	$(2\pi r H \tau_{rz}) _r$
単位時間あたり側面 $r + \Delta r$ を通過する運動量	$-(2\pi r H \tau_{rz}) _{r+\Delta r}$
単位時間あたり底面 $z = 0$ を通過する運動量	$(2\pi r \Delta r v_z)(\rho v_z) _{z=0}$
単位時間あたり上面 $z = H$ を通過する運動量	$-(2\pi r \Delta r v_z)(\rho v_z) _{z=H}$
円管殻に加わる重力	$(2\pi r \Delta r H) \rho g$
底面 $z = 0$ に作用する圧力	$(2\pi r \Delta r) p_0$
上面 $z = H$ に作用する圧力	$-(2\pi r \Delta r) p_H$

これらを加えあわせると以下の式を得る。

$$0 = (2\pi r H \tau_{rz})|_r - (2\pi r H \tau_{rz})|_{r+\Delta r} + (2\pi r \Delta r \rho v_z^2)|_{z=0} - (2\pi r \Delta r \rho v_z^2)|_{z=H} - (2\pi r \Delta r H) \rho g + 2\pi r \Delta r (p_0 - p_H) \quad (3.9)$$

非圧縮性流体を仮定したので、 $z = 0$ と $z = H$ における速度 v_z は等しく、上式第3項と第4項が打ち消しあう。全体を $2\pi H \Delta r$ で割り、 Δr について極限をとれば次の微分方程式を得る。

$$\lim_{\Delta r \rightarrow 0} \left(\frac{(r \tau_{rz})|_{r+\Delta r} - (r \tau_{rz})|_r}{\Delta r} \right) = \left(\frac{p_0 - p_H}{H} - \rho g \right) r$$

$$\frac{d}{dr} (r \tau_{rz}) = (\Delta p - \rho g) r \quad (3.10)$$

ここで、 Δp は単位長さ当たりの圧力差で、 $\Delta p \equiv (p_0 - p_H)/H$ である。式(3.10)を、境界条件 $\tau_{rz,v} = 0$ ($r = 0$) および $\tau_{rz,v} = \tau_{rz,l}$ ($r = \kappa R$) の下に積分するとせん断応力分布を得る。

$$\tau_{rz,v}(r) = \left(\frac{\Delta p - \rho_v g}{2} \right) r \quad (3.11)$$

$$\tau_{rz,l}(r) = \left(\frac{\Delta p - \rho_l g}{2} \right) r + \frac{(\rho_l - \rho_v) g \kappa^2 R^2}{2r} \quad (3.12)$$

式(3.11)と(3.12)にNewtonの粘性法則 $\tau_{rz} = -\mu dv/dr$ を代入し、境界条件 $v_l = 0$ ($r = R$) および $v_v = v_l$ ($r = \kappa R$) の下に積分すると速度分布を得る。さらに、速度に密度をかけて半径方向に積分すれば蒸気および液の質量流量 F_v と F_l を得る。これらを以下にまとめる。

蒸気相 ($0 \leq r \leq \kappa R$)

$$v_v(r) = R^2 \left[\left(\frac{\Delta p - \rho_v g}{4\mu_v} \right) \left\{ \kappa^2 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right\} + \left(\frac{\Delta p - \rho_l g}{4\mu_l} \right) (1 - \kappa^2) - \frac{(\rho_l - \rho_v) g \kappa^2}{2\mu_l} \ln \kappa \right] \quad (3.13)$$

$$F_v = 2\pi \rho_v R^4 \left[\left(\frac{\Delta p - \rho_v g}{16\mu_v} \right) \kappa^4 + \left(\frac{\Delta p - \rho_l g}{8\mu_l} \right) \kappa^2 (1 - \kappa^2) - \frac{(\rho_l - \rho_v) g \kappa^4}{4\mu_l} \ln \kappa \right] \quad (3.14)$$

液相 ($\kappa R \leq r \leq R$)

$$v_l(r) = R^2 \left[\left(\frac{\Delta p - \rho_l g}{4\mu_l} \right) \left\{ 1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right\} - \frac{(\rho_l - \rho_v)g\kappa^2}{2\mu_l} \ln \left(\frac{r}{R} \right) \right] \quad (3.15)$$

$$F_l = 2\pi\rho_l R^4 \left[\left(\frac{\Delta p - \rho_l g}{16\mu_l} \right) (1 - \kappa^2)^2 + \frac{(\rho_l - \rho_v)g\kappa^2}{8\mu_l} (1 + 2\kappa^2 \ln \kappa - \kappa^2) \right] \quad (3.16)$$

界面 ($r = \kappa R$)

$$v_{int} = R^2 \left[\left(\frac{\Delta p - \rho_l g}{4\mu_l} \right) (1 - \kappa^2) - \frac{(\rho_l - \rho_v)g\kappa^2}{2\mu_l} \ln \kappa \right] \quad (3.17)$$

一对の流量 F_v と F_l を与えると、式(3.14)と(3.16)の連立方程式を解いて Δp と κ を求めることができ、それを式(3.13)と(3.15)に代入することで一对の速度分布を得ることができる。一例として、 $R = 0.8$ cm, $F_v = F_l = 8.3 \times 10^{-2}$ g/s の場合の速度分布を図3.2に示す。この場合、 $\Delta p = 0.07$ Pa/cm, $\kappa = 0.993$ となった。気液界面で蒸気速度は負の値を持ち、液表面は蒸気によってほんのわずかに引き上げられている。

ここまでは十分に円管が長いと仮定して、半径方向速度が0で、軸方向速度の半径方向分布が一定となった完全発達した速度分布を考えた。しかしながら、充填塔内の気液流路に気液向流円筒モデルを適用する場合、個々の円管の長さは充填物程度の大きさであると考えられ、したがって速度分布は十分に発達していないと考えられる。

円管入口部では速度分布は平坦であり、流れるにつれて運動量の境界層が厚みを増すが、境界層よりも内側部分は平坦な分布を保ち、連続の式を満足するために中心部の速度が流れ方向に加速されていく。このような速度分布の発達が生じている円管入り口部分を助走区間と呼ぶ。Langhaar⁽⁸⁾は、線形近似手法により直管助走区間中の定常流れについて Navier-Stokes 方程式の解を導出した。助走区間における規格化された速度 λ は、 n 次の修正 Bessel 関数 I_n を用いて次の様に表される。

$$\lambda = \frac{[I_0(\gamma) - I_0(\gamma r/R)]}{I_2(\gamma)} \quad (3.18)$$

ここで、 γ は軸方向位置 z の関数である。関数 $\gamma(z)$ と軸方向位置 z は以下の式で関連付けられる。

$$\frac{z}{\kappa R \cdot Re_v} = \int_X^{1/2} Y dX \quad (3.19)$$

$$X(\gamma) = \frac{4I_0(\gamma)I_2(\gamma) - \{I_0(\gamma) - 1\}^2 - 2\{I_1(\gamma)\}^2}{2\{I_2(\gamma)\}^2}$$

$$Y(\gamma) = \frac{I_2(\gamma)}{2\gamma I_1(\gamma) - \gamma^2}$$

値 γ を連続的に変化させることで、 X - Y 座標上に曲線を表すことができる。この曲線を式(3.19)において積分することで、 γ と z を対応させることができる。結局、蒸気相の速度分布

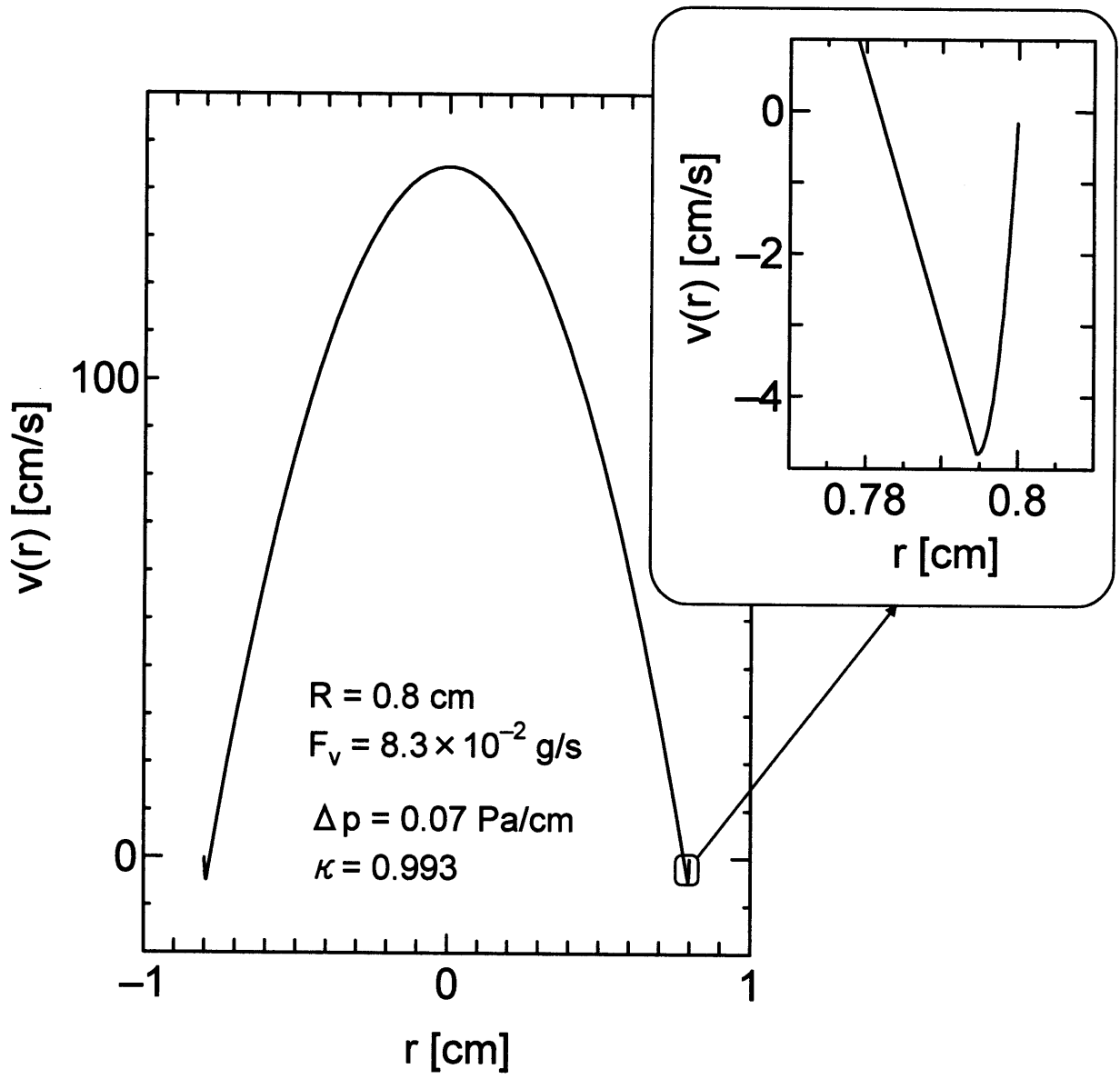


图 3.2: 円管内気液向流速度分布

は λ を用いて次の様に表される。

$$v_v(r, z) = (v_{v,in} - v_{int})\lambda + v_{int} \quad (3.20)$$

一例として、 $R = 0.3 \text{ cm}$, $F_v = 6.3 \times 10^{-2} \text{ g/s}$ の場合の速度分布を図3.3に示す。横軸は半径方向無次元位置 $r^*(= r/R)$ である。図は軸方向距離 $z = R \times n$ ($n = 0, 1, 10, 20, \dots$)における軸方向速度の半径方向分布を示している。最初、蒸気は平均速度 $\lambda = 1$ で円筒に入る。その後すぐに液表面に引っ張られ、蒸気の界面位置での速度は $\lambda = 0$, すなわち $v = v_{int}$ となる。気液界面で下向きの力を受け、気液界面近くの蒸気は減速される。一方、連続の式を満足するため、円筒中心付近の蒸気は流れ方向に加速を受ける。この様にして軸方向速度の半径方向分布が発達して行き、円筒中心の速度が平均速度のちょうど2倍となるパラボラ型の速度分布が形成される様子がよくわかる。Langhaar⁽⁸⁾によれば、軸方向速度の半径方向分布が発達するのに要する管入口からの距離(助走距離) L_e と管の内半径 R の間には次の関係がある。

$$\frac{L_e}{R} = 0.0575 Re \quad (3.21)$$

ここで、 $Re = 2F_v/(\pi\mu_v R)$ は蒸気相の Reynolds 数である。なお、助走区間では半径方向速度が0ではない。そこで、後で述べる数値計算においては、計算格子内の質量が保存されるという条件で半径方向速度を数値的に求めた。

以後、式(3.13)で表される速度分布を発達(放物型)速度分布、式(3.20)で表される速度分布を助走区間速度分布と呼ぶ。

3.2.5 界面の境界条件

気液界面上で各相内の拡散流束と気液界面を通した相変化物質移動流束とがつりあうという考えにもとづき、気液界面における境界条件を導出する。

理想気体と理想溶液から成る系を仮定する。相間の平衡を利用する分離過程では、成分 i の平衡係数 K_i は次の様に定義される。

$$K_i \equiv y_i^e/x_i^e \quad (3.22)$$

さらに、平衡分離係数(比揮発度) α_{BA} は次の様に定義される。

$$\alpha_{BA} \equiv K_B/K_A \quad (3.23)$$

α_{BA} の値は、各成分の蒸気圧の関数としても表現できる。 H_2O - HTO 系の α_{BA} の値は373 Kで1.0281と推算されており⁽⁹⁾、低温低圧ではより大きくなる。

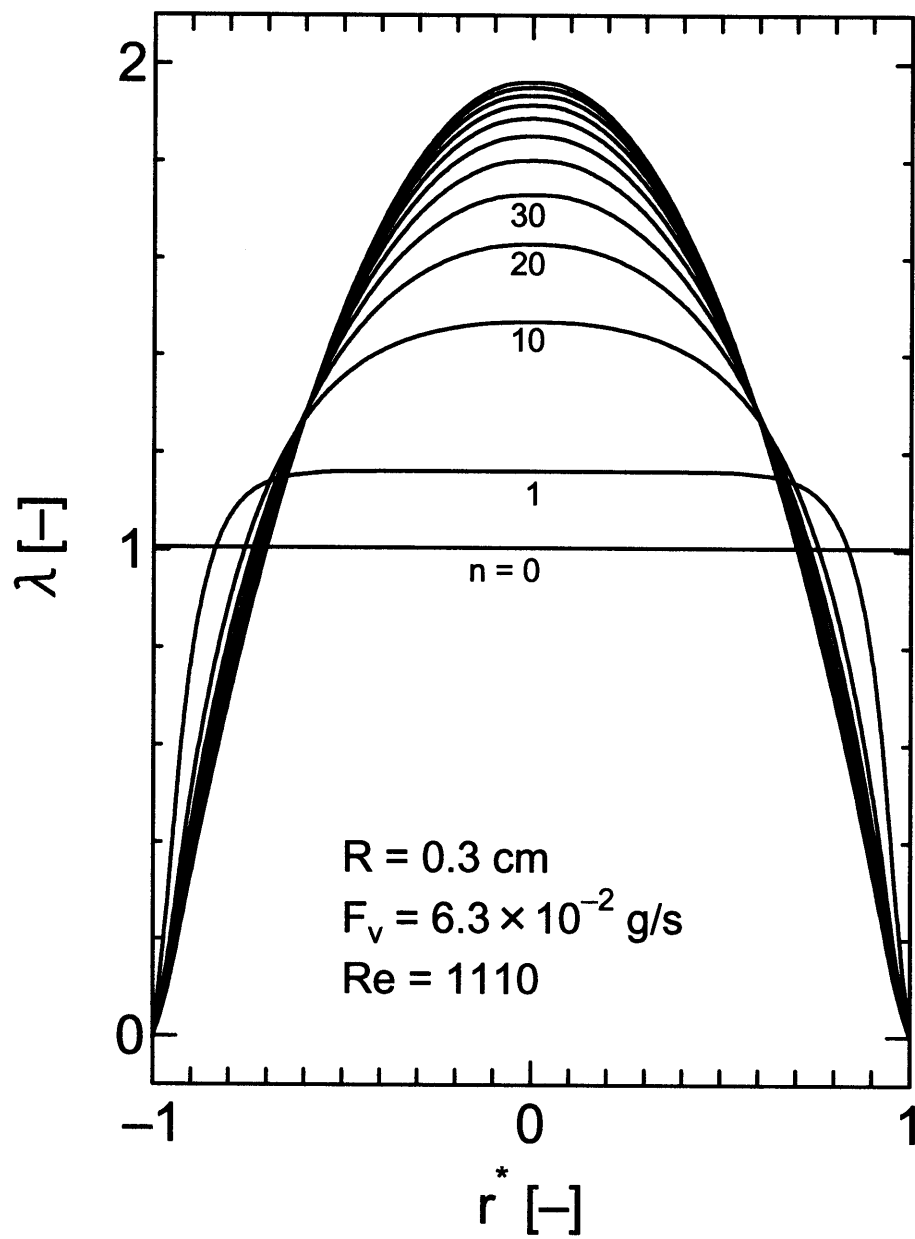


図 3.3: 円管助走区間における蒸気相軸方向速度の発達の様子

蒸気相から液相に向かう物質移動のモル流束 $N_{i,v \rightarrow l}$ は次の様に表現できる。

$$N_{i,v \rightarrow l} = k_{v,i} C_v y_{i,int} \quad (3.24)$$

同様に、液相から蒸気相へ向かう流束 $N_{i,l \rightarrow v}$ は次の様に書ける。

$$N_{i,l \rightarrow v} = k_{l,i} C_l x_{i,int} \quad (3.25)$$

したがって、液相に入る正味の流束 $N_{i,net}$ は次の様に与えられる。

$$N_{i,net} = N_{i,v \rightarrow l} - N_{i,l \rightarrow v} = k_{v,i} C_v y_{i,int} - k_{l,i} C_l x_{i,int} \quad (3.26)$$

ところで、蒸気と液が平衡であれば、正味の流束 $N_{i,net}$ は0となる。

$$0 = k_{v,i} C_v y_{i,int}^e - k_{l,i} C_l x_{i,int}^e \quad (3.27)$$

式(3.26)に式(3.27)を代入して $k_{l,i} C_l$ を消去すると次を得る。

$$\begin{aligned} N_{i,net} &= k_{v,i} C_v y_{i,int} - k_{v,i} C_v \frac{y_{i,int}^e}{x_{i,int}^e} x_{i,int} \\ &= k_{v,i} C_v (y_{i,int} - K_i x_{i,int}) \end{aligned} \quad (3.28)$$

ガス吸収の問題では通常 $K_i x_{i,int} \ll y_i$ と仮定し、上式(3.28)の右辺第二項を無視する。

流束 $N_{A,net}$ と $N_{B,net}$ は、気液界面が平衡状態にあるとき式(3.23)を用いて互いに関連付けることができる。断熱系が仮定されているので、気液交換反応による蒸発潜熱の放出は無く、以下の熱収支式が成立する。

$$h_A N_{A,net} + h_B N_{B,net} = 0 \quad (3.29)$$

式(3.28)を式(3.29)に代入し、式(3.23)を用いると、 K_A に関して以下の表現を得る。

$$K_A = \frac{h_A k_{v,A} y_{A,int} + h_B k_{v,B} (1 - y_{A,int})}{h_A k_{v,A} x_{A,int} + \alpha_{BA} h_B k_{v,B} (1 - x_{A,int})} \quad (3.30)$$

簡単のため、 $h_A \simeq h_B$ および $k_{v,A} \simeq k_{v,B}$ という同位体近似を行い、 $x_A \ll 1$ を仮定する。

$$K_A \simeq \frac{1}{x_{A,int} + \alpha_{BA} (1 - x_{A,int})} \simeq 1/\alpha_{BA} \quad (3.31)$$

これを式(3.28)に代入しモル流束を質量流束に書き直すと、成分Aの液相に入る正味の物質流束として以下の式を得る。

$$n_{A,net} = k_{v,A} \frac{M_A}{M} \rho_v \left(y_{A,int} - \frac{x_{A,int}}{\alpha_{BA}} \right) \quad (3.32)$$

最後に、各相内の拡散流束とのつりあいを考えて以下の境界条件を得る。これらの式により蒸気相および液相の拡散方程式(3.1)を気液界面で接続して取り扱うことができる。

$$\rho_v \frac{M_A M_B}{M^2} D_{AB,v} \left. \frac{\partial y_A}{\partial r} \right|_{r=r_{int}} + \rho_v \frac{M_A}{M} k_{v,A} \left(y_{A,int} - \frac{x_{A,int}}{\alpha_{BA}} \right) = 0 \quad (3.33)$$

$$\rho_l \frac{M_A M_B}{M^2} D_{AB,l} \left. \frac{\partial x_A}{\partial r} \right|_{r=r_{int}} + \rho_v \frac{M_A}{M} k_{v,A} \left(y_{A,int} - \frac{x_{A,int}}{\alpha_{BA}} \right) = 0 \quad (3.34)$$

3.2.6 数値解析手法

式(3.1)を r - z 2次元円筒座標系で書き下すと次の様になる。

$$0 = -\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left[r \left\{ \rho \frac{M_A}{M} x_A v_r - \rho \frac{M_A M_B}{M^2} D_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial r} \right\} \right] - \frac{\partial}{\partial z} \left[\rho \frac{M_A}{M} x_A v_z - \rho \frac{M_A M_B}{M^2} D_{AB} \frac{\partial x_A}{\partial z} \right] \quad (3.35)$$

ここで、 $r^* = r/R$, $z^* = z/R$, $x_A^* = x_A/x_{A0}$, $u^* = v_r/v_0$, $v^* = v_z/v_0$, $M_B^* = M_B/M$ として無次元化を行い、全体を $\rho M_A v_0 / (RM)$ で割れば次式を得る。

$$0 = -\frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[r^* \left\{ x_A^* u^* - \frac{M_B^*}{Pe} \frac{\partial x_A^*}{\partial r^*} \right\} \right] - \frac{\partial}{\partial z^*} \left[x_A^* v^* - \frac{M_B^*}{Pe} \frac{\partial x_A^*}{\partial z^*} \right] \quad (3.36)$$

また、界面における境界条件の式(3.33)と(3.34)を同様に变形すると次の様になる。

$$\frac{M_B^*}{Pe_v} \left. \frac{\partial y_A^*}{\partial r^*} \right|_{int} + \frac{Sh_v}{Pe_v} \left(y_{A,int}^* - \frac{x_{A,int}^*}{\alpha_{BA}} \right) = 0 \quad (3.37)$$

$$\frac{M_B^*}{Pe_l} \left. \frac{\partial x_A^*}{\partial r^*} \right|_{int} + \frac{\rho_v Sh_l}{\rho_l Pe_v} \left(y_{A,int}^* - \frac{x_{A,int}^*}{\alpha_{BA}} \right) = 0 \quad (3.38)$$

ここで、 Pe はPeclet数で、 $Pe_v = Rv_0/D_{AB,v}$, $Pe_l = Rv_{l0}/D_{AB,l}$, Sh はSherwood数で、 $Sh_v = Rk_{v,A}/D_{AB,v}$, $Sh_l = Rk_{v,A}/D_{AB,l}$ である。また、円管出入り口の境界条件はWehnerら⁽¹⁰⁾の論文を参考にして、以下を用いた。

$$y_A^*|_{z^*=0-v^*} = y_A^*|_{z^*=0+v^*} - \frac{M_B^*}{Pe_v} \left. \frac{\partial y_A^*}{\partial z^*} \right|_{z^*=0+}, \quad \left. \frac{\partial x_A^*}{\partial z^*} \right|_{z^*=0+} = 0 \quad (z^* = 0)$$

$$\left. \frac{\partial y_A^*}{\partial z^*} \right|_{z^*=\frac{H}{R}-} = 0, \quad x_A^*|_{z^*=\frac{H}{R}+v^*} = x_A^*|_{z^*=\frac{H}{R}-v^*} - \frac{M_B^*}{Pe_l} \left. \frac{\partial x_A^*}{\partial z^*} \right|_{z^*=\frac{H}{R}-} \quad \left(z^* = \frac{H}{R} \right)$$

$$u^* = 0, \quad \left. \frac{\partial x_A^*}{\partial r^*} \right|_{r^*=1} = 0 \quad (r^* = 1)$$

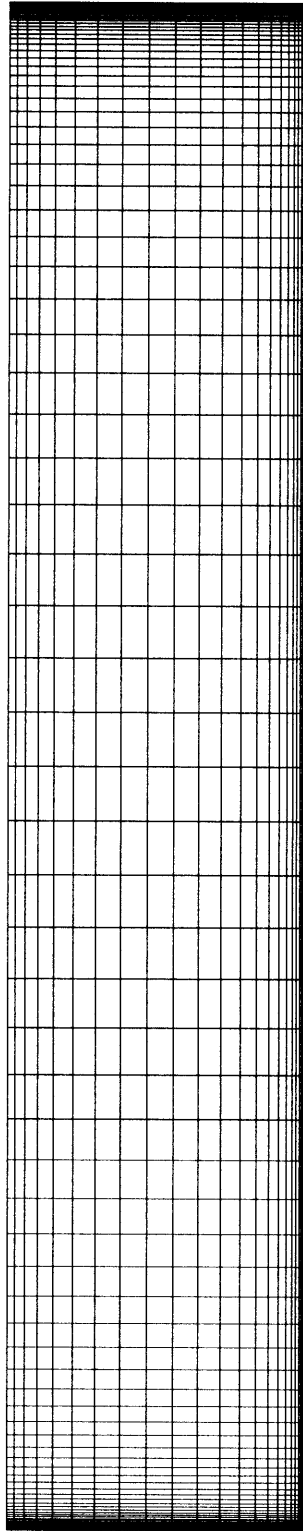


図 3.4: r - z 2次元不等間隔計算格子 (60×200)

ここで、下付き添え字-と+はその点の直上と直下をそれぞれ示す。

式(3.36)を、不等間隔の r - z 2次元計算格子を用いたコントロールボリューム法によって有限差分近似に変換した。格子数は、 r 軸方向が蒸気相40、液相20の計60、 z 軸方向が円管長さに応じて200~500とした。格子数60×200の場合を図3.4に示す。有限差分方程式を、無次元HTOモル分率 y_A^* と x_A^* を変数とした線形連立方程式の形に整理し、生成された行列をブロックガウス消去法により解いた。以上、数値解析技術の多くの部分、特に方程式の差分化と行列の解法は、山本らが同位体分離用熱拡散塔内の自然対流の2次元数値解析について述べた論文⁽¹¹⁾⁽¹²⁾中の手法を用いた。

図3.4の格子分割は、文献(13)に紹介されているVinokur⁽¹⁴⁾の手法を用いて行った。これは、三角関数 \tan および \tanh を利用して線上に格子点を滑らかに分布させるもので、かつ線分両端の格子幅を明示的に指定することで線上の格子点位置の制御を容易にした便利な方法である。流体の入口部や気液界面の近傍では格子分割を細かくし、また、 $R_{cell}(=v\Delta x/D) \leq 2$ を全領域で実現することによって解の数値的な振動を避けている。ここで、 R_{cell} はセルレイノルズ数もしくは狭義のペクレ数と呼ばれるもので、 v は流体の速度、 Δx は格子の幅、 D は拡散係数である。

3.3 気液向流円筒モデルによる物質移動解析

3.3.1 蒸気相および液相内のモル分率分布

図3.5~3.7は、蒸気流量がそれぞれ0.02, 0.05, 0.15 g/sの場合について気液向流円筒モデルにより計算した蒸気相および液相内のHTOモル分率分布である。幾何条件は $R = 0.8$ cm, $H = 100$ cm, 境界条件は、蒸気相入り口部におけるHTOモル分率 7.0×10^{-12} , 液相入り口のHTOモル分率が流出蒸気平均モル分率に等しいという全還流条件とした。蒸気相速度分布は式(3.20)で与えられる助走区間分布とした。図では、円筒の r - z 平面について 7.0×10^{-12} で規格化したHTOのモル分率を示している。実際の計算においては液相の幅 $\Delta r = (1 - \kappa)R$ は、それぞれ 3.3×10^{-3} , 4.5×10^{-3} , 6.6×10^{-3} cmと極端に小さいが、図ではモル分率分布がよくわかるように液相を r 軸方向に拡大して示している。

HTOは H_2O に比べて蒸気圧が小さいので、気液交換反応によって液側に濃縮する。図3.5の場合、蒸気は最初赤色で示される大きいHTOモル分率で円管内に侵入してくるが、円管を通過する間にHTOが液相に移行し、青色で示される小さいHTOモル分率となって出てゆくことを示している。反対に、液相は流れるにつれてHTOモル分率が増加してゆく。また、 r 軸方向の物質移動については次の様に説明できる。蒸気はHTOモル分率が r 軸方向に

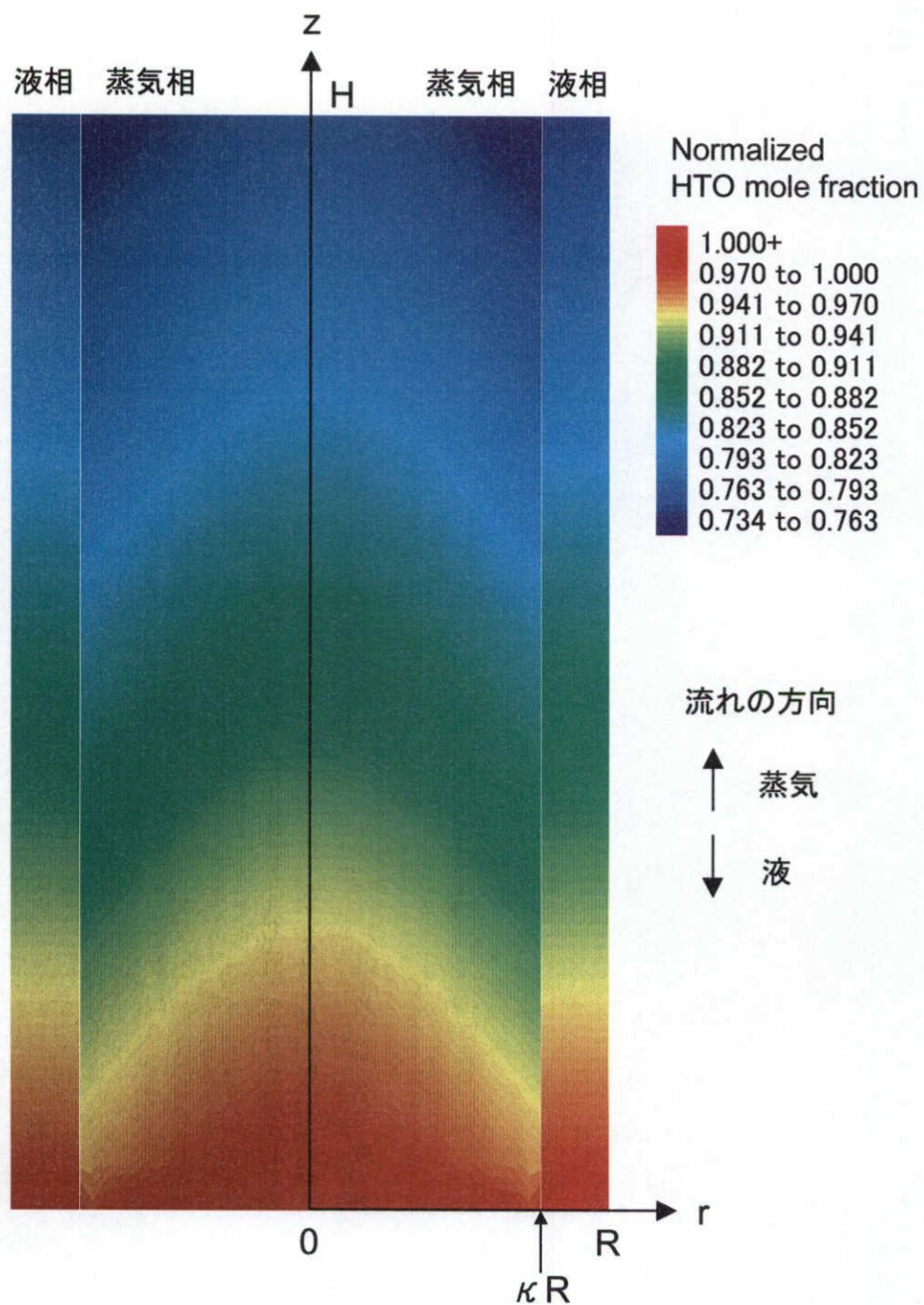


図 3.5: 気液向流円筒モデルによる蒸気相および液相内の HTO モル分率分布の計算結果 ($R = 0.8 \text{ cm}$, $H = 100 \text{ cm}$, $F_v = F_l = 0.02 \text{ g/s}$)

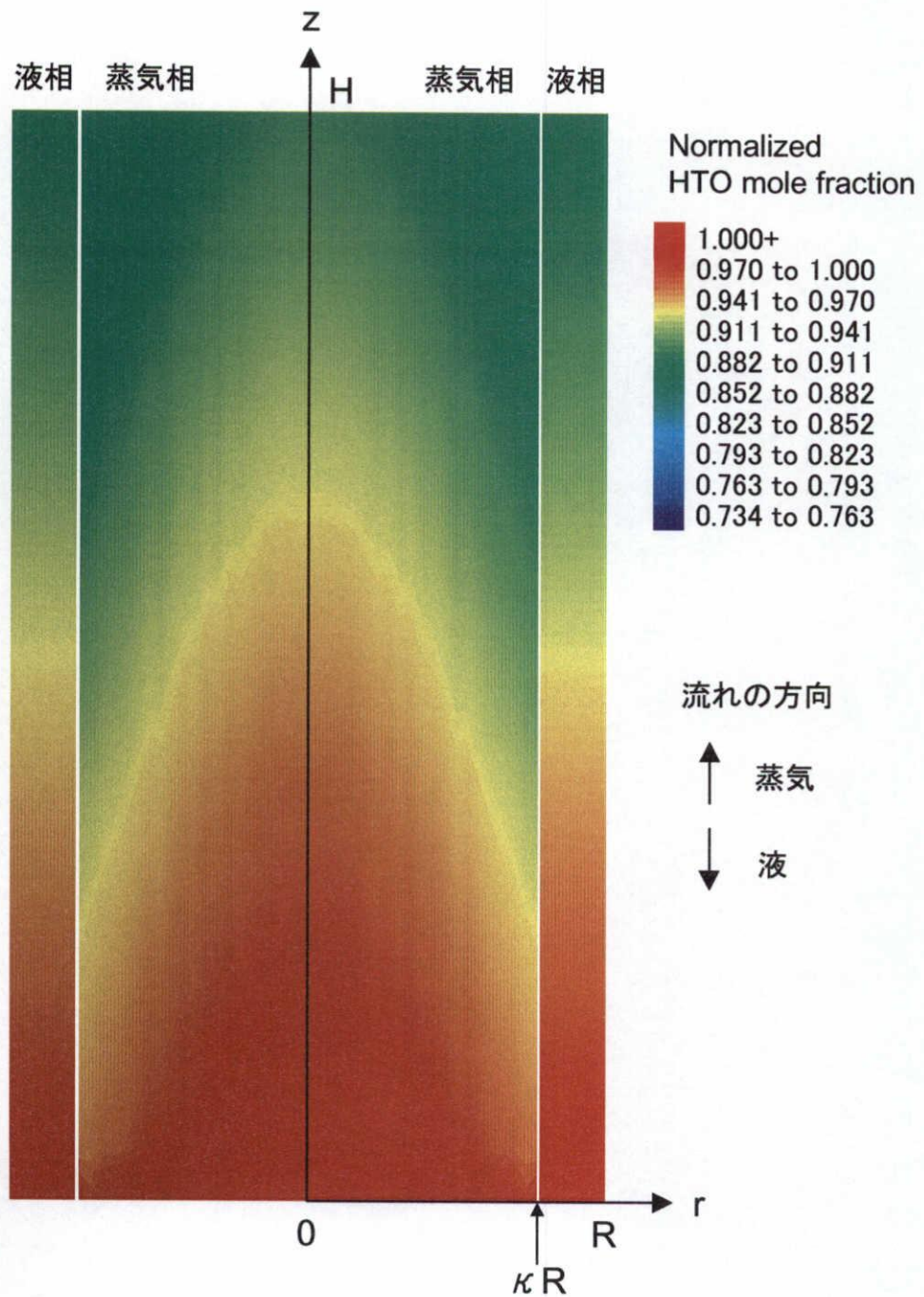


図 3.6: 気液向流円筒モデルによる蒸気相および液相内の HTO モル分率分布の計算結果 ($R = 0.8 \text{ cm}$, $H = 100 \text{ cm}$, $F_v = F_l = 0.05 \text{ g/s}$)

一定で円管に進入してくるが、気液交換反応によって界面近傍の HTO モル分率が減少する。それにより蒸気相内に濃度勾配が生じ、中心部から界面へと HTO が拡散する。加えて、蒸気相の z 軸方向速度が円管中心部で最も速く界面で遅い分布をもつことにより、蒸気相内に r 軸方向の HTO モル分率分布が生じている。液相内の物質移動は、基本的に蒸気相内のそれと同様であるが、液膜が非常に薄いことにより拡散が円管内壁まで十分に浸透しているため、HTO モル分率が半径方向に一定である。界面に接する蒸気と液の HTO モル分率は、ちょうど平衡分離係数倍の差が生じている。半径方向にモル分率分布が形成されていることは、拡散物質移動に抵抗が生じていることを示しているから、物質移動の全過程において蒸気相内の拡散物質移動抵抗が占める割合が大きいことがわかる。

図 3.6 の場合では、図 3.5 に比べて流体の速度が大きく、流体が円筒を通過するのに要する時間が短いため、気液相間の物質移動が十分に行われないうま流体が円筒を出てゆく。したがって、図 3.6 の場合、物質移動効率が悪い。また、図 3.7 の場合では、流速が大きすぎて、物質移動が殆ど行われていないことがわかる。

ここで示した様に、気液向流円筒モデルでは、幾何条件や流体の物性値を直接反映して物質移動解析を行うことができるだけでなく、蒸気相と液相の移流拡散方程式を接続して同時に解くことができることにより、各相の拡散速度、移流速度、気液界面を通した物質移動速度それぞれの大きさや、それら相互のバランスが水蒸留の物質移動効率に及ぼす影響を評価することができる。以降の節ではこれらについて詳しく述べる。

3.3.2 蒸気相速度分布の影響

図 3.8 は、蒸気相速度分布の違いが物質移動に及ぼす影響を示したものである。計算の幾何条件は前節と同様である。図の横軸の値は物質移動の Grätz 数 $Gz_m = F_v / (\rho_v D_{AB} z)$ で、軸方向位置 z の逆数に比例した値である。また、縦軸の値は、位置 z における円管断面に渡って平均した蒸気相内 HTO モル分率 $y_{A,b}$ を、円管入り口における蒸気および液の HTO モル分率 $y_{A,in}$ と $x_{A,in}$ で規格化した値で、値が大きいほど分離度合いが大きいことを示している。図中の実線は、蒸気相に助走区間速度分布を適用した場合の気液向流円筒モデルによる計算結果で、全液相内の HTO モル分率を一定値 $x_{A,in}$ とし、かつ気液界面が常に平衡、すなわち式 (3.32) で $y_{A,int} = x_{A,int} / \alpha_{BA}$ という境界条件を用いたものである。点線は、比較用に示した放物型流れおよびプラグ流れに対する Grätz 問題の解析解⁽¹⁵⁾を示している。

図 3.5 に示したモル分率分布からわかるように、蒸気の HTO モル分率は界面近傍で最も小さく、すなわち分離度合いが大きいので、界面近傍の z 軸方向速度が大きいほど分離が進んだ流体が多く運び出されることになり、管路の分離性能が高くなる。界面近傍の蒸気速

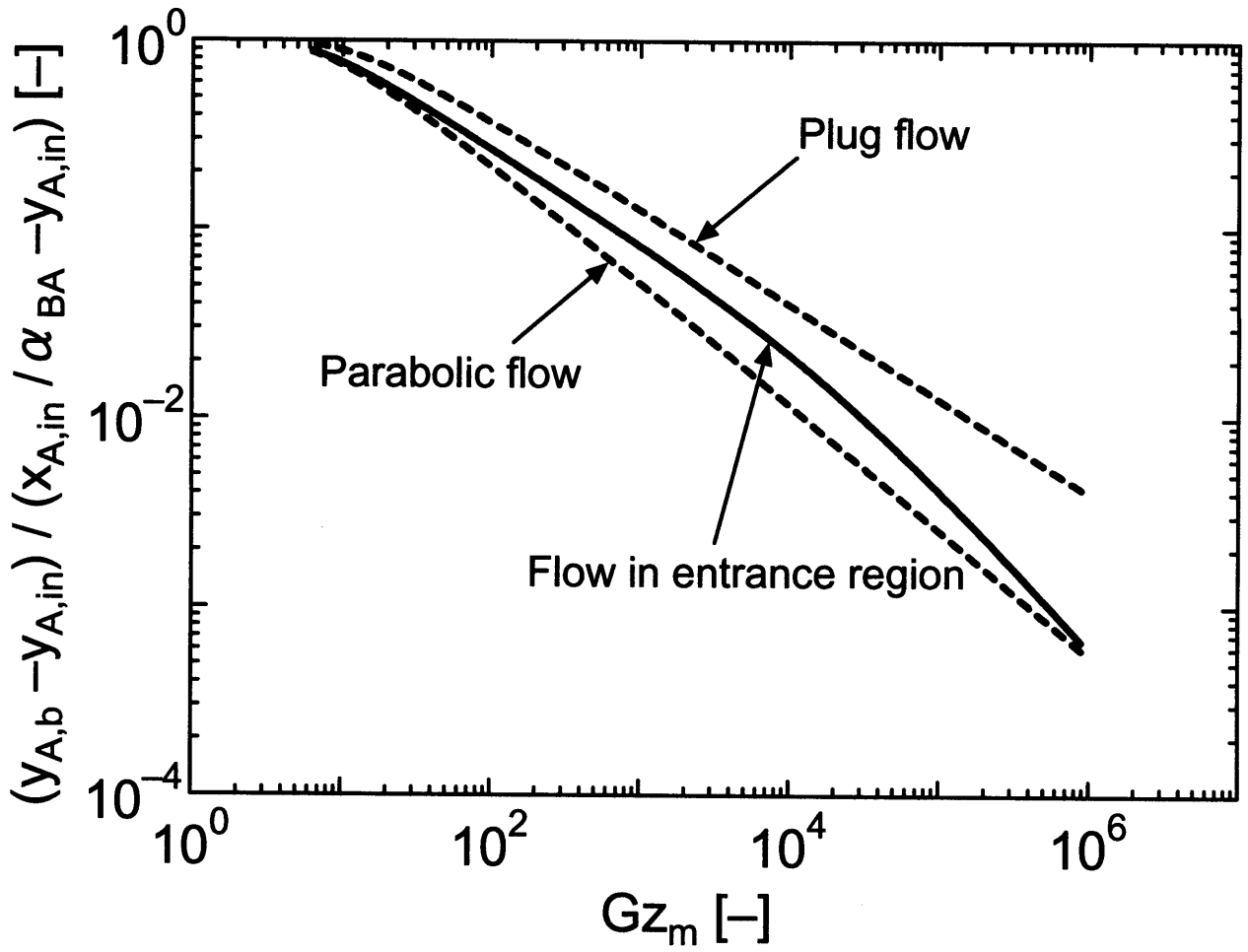


図 3.8: 蒸気相内モル分率分布に速度分布が及ぼす影響

度はプラグ流れ, 助走区間流れ, 放物型流れの順に大きいから, 管路の分離性能もこの順に高いと考えられる。図3.8の計算結果は予測と一致している。

円管内蒸気流れが層流領域にある場合, 実際に起こりうる流れは助走区間流れおよび放物型流れの二つであり, 円管長さが十分に長くない場合には, 放物型流れを適用した解析は分離をほんのわずかであるが過小評価すると考えられる。しかしながら, 助走区間速度分布を計算するには多少の労力を要するので, 解析に要求される精度次第では, 放物型流れを適用することは良い近似である。なお, 本研究で開発した計算コードを用いて, 放物型流れを蒸気相に適用して計算した結果は, 図に示した Grätz 問題の解析解と完全に一致し, そのことは計算コードの健全性を示す一つの証拠である。

3.3.3 速度定数 $k_{v,A}$ の影響

式(3.32)中の速度定数 $k_{v,A}$ が十分に大きいとき, 気液交換反応による物質移動抵抗は無視できるほど小さくなり, 式(3.32)は界面が常に平衡状態にあるという境界条件になる。

図3.9は, 円管半径 $R = 0.8$ cm, 円管長さ $H = 100$ cm, 蒸気相 Reynolds 数 $Re_v = 660$ で, 蒸気相に助走区間速度分布を適用し, 液相内の濃度分布を一定, つまり液相内の物質移動抵抗が無い場合の気液向流円筒モデルによる計算結果で, 円管 z 軸に垂直な断面で平均した HTO モル分率の z 軸方向変化を示している。図中の実線は, 式(3.32)を境界条件とし, 速度定数 $k_{v,A}$ を指数的に変え, 気液界面の物質移動抵抗を変化させた場合の計算結果である。また, 点線は界面における蒸気相の HTO モル分率を軸方向に一定値 $x_{A,in}/\alpha_{BA}$ とした場合の計算結果であり, これは液相拡散抵抗だけでなく界面物質移動抵抗も無い場合に相当する。

実線で示す界面物質移動抵抗を変化させた計算結果は, 速度定数の増加に伴って点線で示される界面物質移動抵抗が無い場合の計算結果に漸近して行く。図の計算条件の場合, 速度定数が 10^2 cm/s より大きくなると, 実線と点線が十分に一致し, 蒸気相拡散抵抗に比べて界面物質移動抵抗が無視できるようになることがわかる。

単純な気体の動力学によると, 速度定数 $k_{v,A}$ は次の様に表現できる⁽⁴⁾。

$$k_{v,A} = \frac{\alpha_c}{4} \left(\frac{8RT}{\pi M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.39)$$

ここで, $\alpha_c (\ll 1)$ は質量適応係数であり, 古くから理論的に研究されている⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。水蒸気のように複雑な分子にこれらの理論を適用するのは妥当とは言えないが, $\alpha_c = 1$ とした大気圧下 373 K における $k_{v,A}$ の最大値は水蒸気に関して 1.57×10^4 cm/s と計算できる。実際に際して, $k_{v,A}$ や α_c の値は実験によって決定する必要があると考えられる。

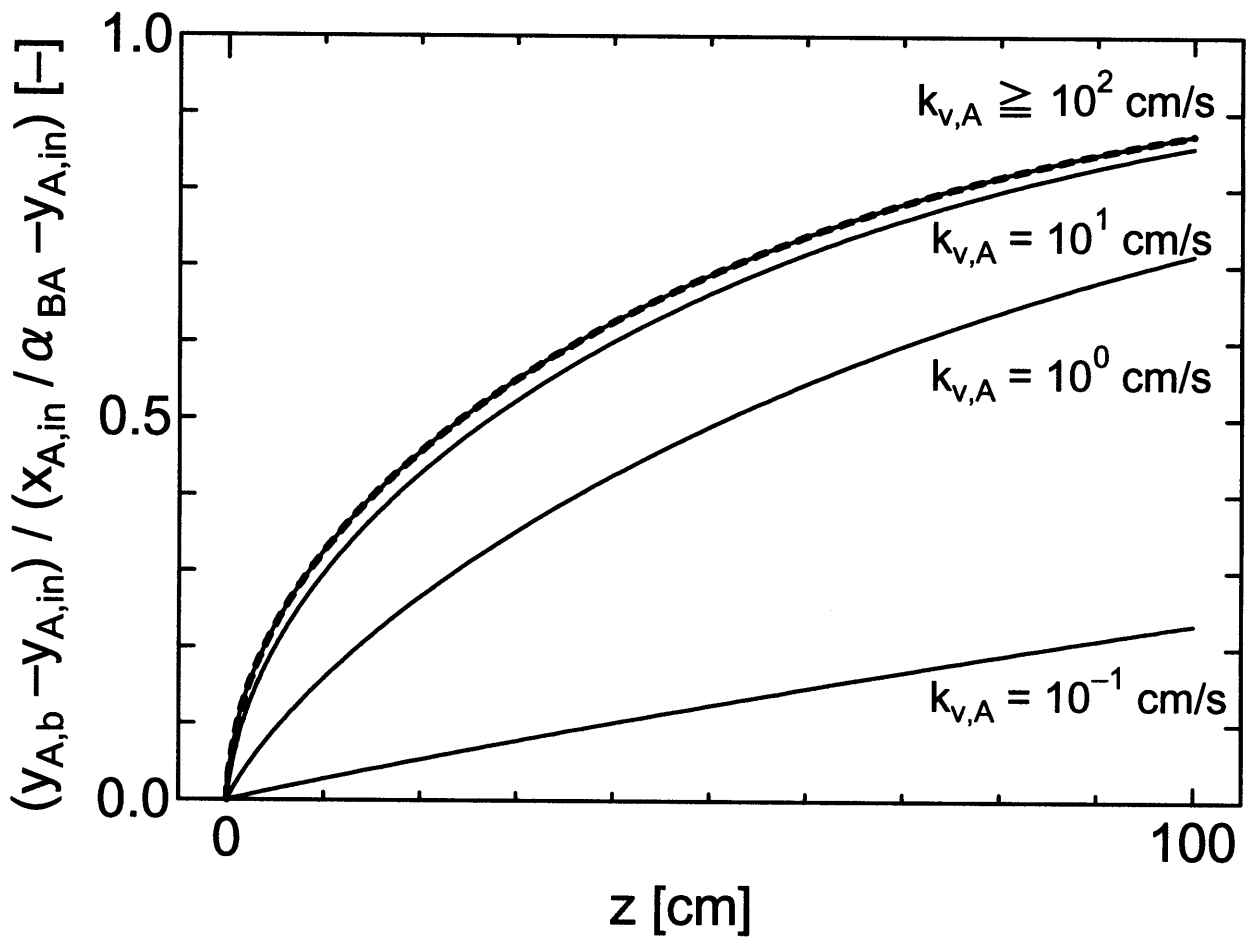


図 3.9: 蒸気相内モル分率分布に速度定数 $k_{v,A}$ が及ぼす影響

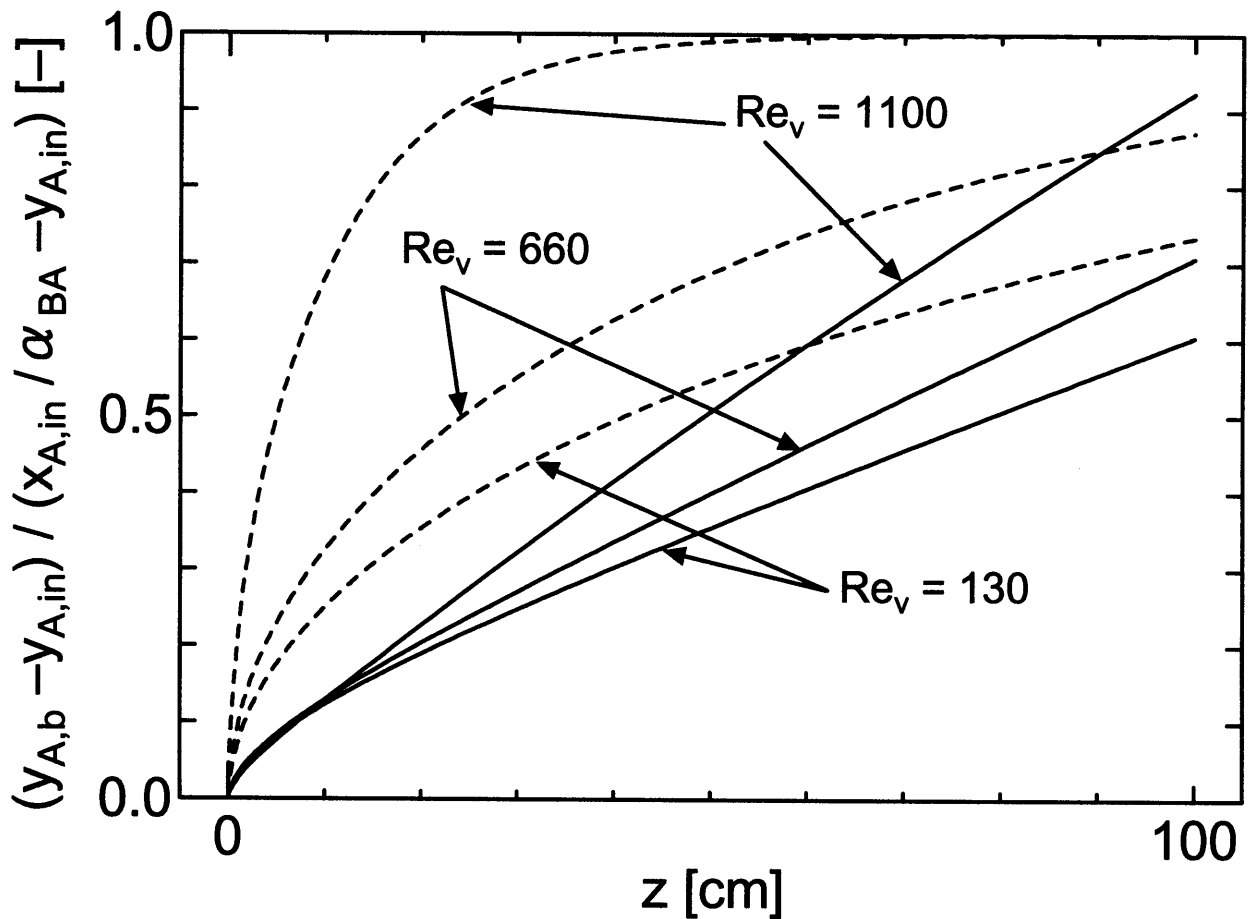


図 3.10: 蒸気相内モル分率分布に液相内物質移動が及ぼす影響

3.3.4 液相内物質移動の影響

図3.10は、 $R = 0.8 \text{ cm}$, $H = 100 \text{ cm}$ の円管で、蒸気相に助走区間速度分布を適用し、反応速度定数 $k_{v,A} = 10^4 \text{ cm/s}$ の場合の気液向流円筒モデルによる計算結果で、円管 z 軸に垂直な断面で平均した HTO モル分率の z 軸方向変化を示している。速度定数 $k_{v,A}$ が十分に大きい ($> 10^2 \text{ cm/s}$) ので、これは界面物質移動抵抗が無い場合に相当する。図中の実線は、液相内の HTO モル分率分布も同時に解いた場合の計算結果で、点線は、逆に液相内の HTO モル分率分布を一定値 $x_{A,in}$ とした場合、すなわち液相内の物質移動抵抗も無い場合の計算結果である。各々の場合について、蒸気相 Reynolds 数 Re_v が 130, 660, 1100 となる条件で計算した。

液相 HTO モル分率一定の条件に対する計算結果は、物質移動が蒸気相から液相へと一方的に起こるため、蒸気相 HTO モル分率が円管入り口近傍で急激に平衡組成 $x_{A,in}/\alpha_{BA}$ に近づく。一方、液相内の HTO モル分率分布も同時に解く場合は、物質移動が蒸気相と液相の間で相互に起こるので、言わば歩み寄る様に互いに平衡に近づく。この場合、蒸気相の HTO

モル分率は z 軸に対してほぼ直線的に変化する。

どの蒸気相 Reynolds 数においても、液相 HTO モル分率一定の条件に対する計算結果は分離を過大評価しているため、水蒸留における物質移動の解析では、液相内のモル分率分布も同時に解く必要があることがわかる。

3.4 濡れ壁塔を用いた水蒸留分離性能の測定

濡れ壁塔は、円管の内壁または外壁に沿って液を薄膜状で流下させて蒸気と向流または並流で接触させる装置である。濡れ壁塔は、他種の蒸留塔に比べて分離性能は低いですが、構造が簡単で気液接触面積を容易に求めることができるので、物質移動係数を決定するなどの研究用実験装置に適している。充填塔内の局所的な物質移動現象を解析するために本研究で開発した気液向流円筒モデルの妥当性を確認する目的で、濡れ壁塔を用いて水蒸留実験を行い比較用データを取得した。

3.4.1 装置および測定手法

装置は、濡れ壁塔、リボイラ、コンデンサで構成され、これに恒温油浴槽、冷却水循環槽、温度制御および測定系などが付属している。概要を図3.11に示す。濡れ壁塔(桐山製作所: FR65-1)は内径16 mm、有効長100 cmのパイレックスガラス製である。塔は銀メッキされた真空ジャケットで断熱し、さらに電熱ヒータで塔表面を100 °C近くまで加熱し温度調整を行った。電熱ヒータの出力調整にはPID制御方式の温度調節器(栄光電気株式会社: Thermolet TPC-A102C)を用いた。塔の内径の違いが分離性能に及ぼす影響を調べるため、塔に内径6 mm、長さ94 cmのガラス円筒を充填した場合についても実験を行った。リボイラは500 cm³の丸底フラスコで、内部の試料は恒温油浴槽(東洋製作所: ビスコン-ハイ Model vc-250)で加熱される。蒸気流量は油(東芝シリコン社: TSF458-100)の温度を変えることで制御される。恒温油浴槽の使用可能温度範囲は室温から250 °Cである。真空断熱の還流コンデンサ(桐山製作所: FR66-4)はパイレックスガラス製で、電磁弁により凝縮液をサンプリングできる。冷却水は冷却水循環槽(Toyo: LCH-130F)によって20 °C、120 l/hに制御した。コンデンサには通気孔が設けられており、実験は大気開放で行われる。コンデンサの冷却能力は本実験範囲では十分であり、蒸気はコンデンサで全縮されるが、トリチウム水を使用するため通気孔は実験室排気設備と接続してある。

試料トリチウム水の濃度は、1 gあたりの計数率がおおよそ10000 cpmとなるように蒸留水を加えて調整した。計数は10分間行うので、計数率の誤差は約30 cpmであり、また、バック

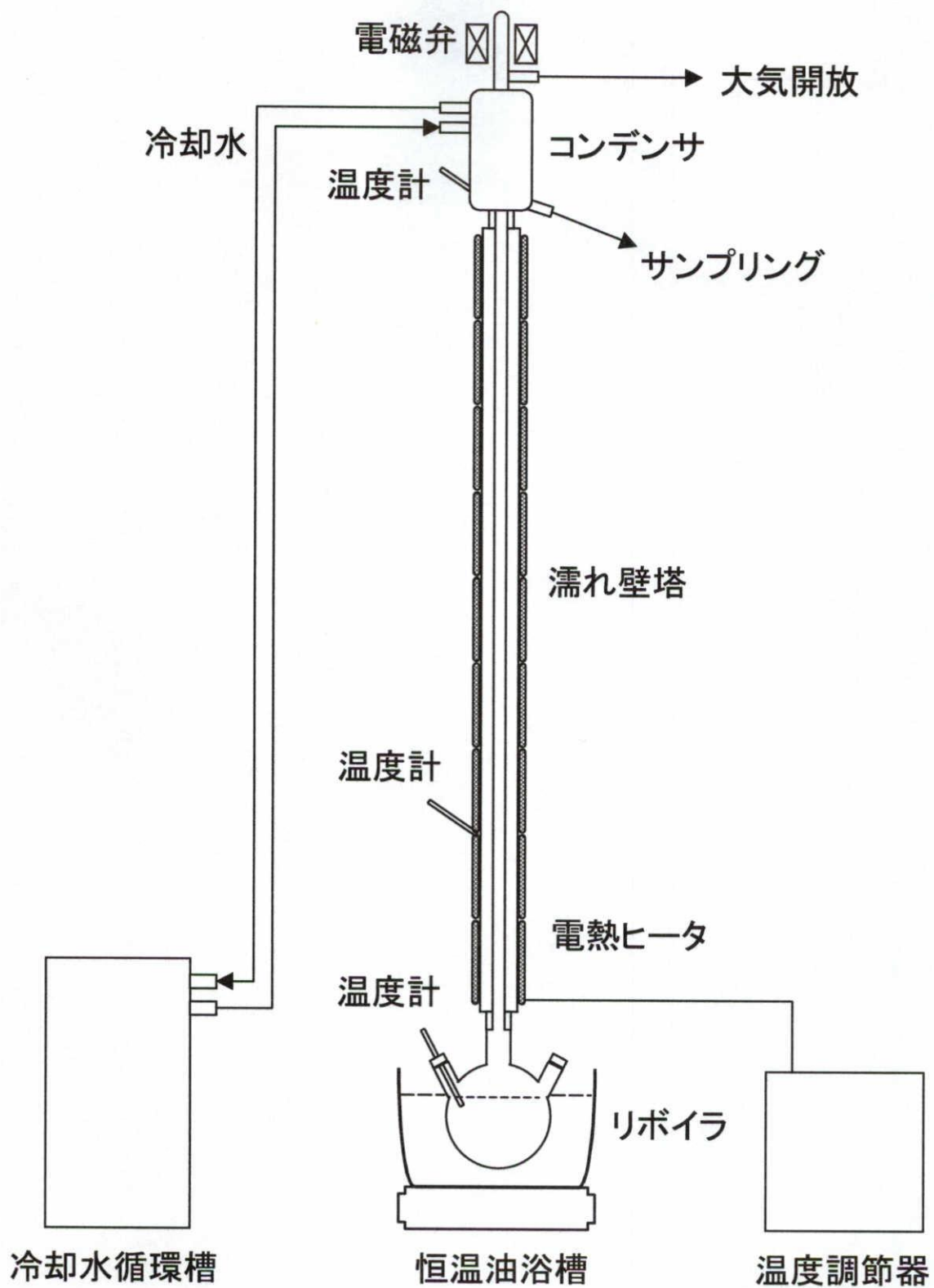


図 3.11: 濡れ壁水蒸留実験装置

グラウンドは約 20 cpm である。これらは試料の計数率に対して 1 % 以下と十分に小さい。このトリチウム水を約 500 cm³ 使用した。実験に先立って、塔頂から試料のトリチウム水を流し込むことを 10 回繰り返す、塔の内壁を十分よく濡らした。この作業をプレウエットイングと呼ぶ。プレウエットイングを行わないと、偏流を生じ、分離性能が十分に発揮されなくなる⁽⁹⁾。冷却水温度、塔壁温度、油浴槽温度の順に調整し、大気圧下で全還流蒸留実験を行った。塔頂に蒸気が到達した時刻を開始時刻とし、定常になるまで開始後数時間おきにコンデンサから凝縮液をサンプリングした。また、サンプリング毎に、油浴槽温度、リボイラ内水温、コンデンサ内温度、塔壁温度、冷却水温度、室温を記録した。

塔内蒸気流量は、コンデンサと塔本体の接続部分を一定時間内に落下する液滴を数え、あらかじめ測定しておいた一滴の液量を掛けることにより推定した。この方法は、塔内の還流状況にまったく影響を与えずにすむので、蒸留実験中いつでも測定を行うことができる。トリチウム濃度の測定は、液体シンチレーションカウンタ (Aloka: LSC-5100) により行った。測定試料は、サンプリング液 1 g に液体シンチレータ (NEN: BIOFLOUR) を 10 mL 加えて作成した。液体シンチレータによる測定を精確にするためには、試料を冷暗所に保存し、光や熱エネルギーの影響を減衰させる必要がある。本研究では、試料を作成してから丸 1 日冷暗所で保管した後、10 分間の測定を 5 回行い、その平均値を用いた。

3.4.2 測定結果

コンデンサの底部から滴下する液滴の平均重量は 0.114 ± 0.002 g であった。表 3.2 に油浴槽温度と蒸気流量の関係をまとめた。蒸気流量測定の見誤差は 3 % 以下であり、再現性が高かった。蒸気流量を油浴槽温度の関数として最小二乗近似した式を表の下部に示した。

内径 6 mm および 16 mm の濡れ壁塔それぞれを使用した場合について、油浴槽温度を変化させて水蒸留実験を行った。本装置で実験が可能な油浴槽温度の範囲は、内径 6 mm の塔では 110 ~ 140 °C、内径 16 mm の塔では 110 ~ 160 °C であった。これ以外の油浴槽温度では、発生蒸気が少なくて塔頂まで至らなかつたり、発生蒸気が多すぎてフラッディングを起こすなどした。測定データの詳細を付録 2 に掲載した。

コンデンサ凝縮液の放射線計数率の時間変化の例を図 3.12 に示す。図中の誤差棒は放射線係数率の見誤差であり、測定値のばらつきを表すものではない。コンデンサ凝縮液の最終的な放射線計数率は、定常到達後 2 ~ 3 点の測定値を平均して求めた。塔内の液ホールドアップが小さいことにより、リボイラ内液の濃度変化は無視できるので、リボイラ内液の放射線計数率は初期試料の値を用いた。塔の全分離係数 α_T を次式により計算した。

$$\alpha_T \equiv \frac{x_{\text{reboiler}} / (1 - x_{\text{reboiler}})}{x_{\text{condenser}} / (1 - x_{\text{condenser}})}$$

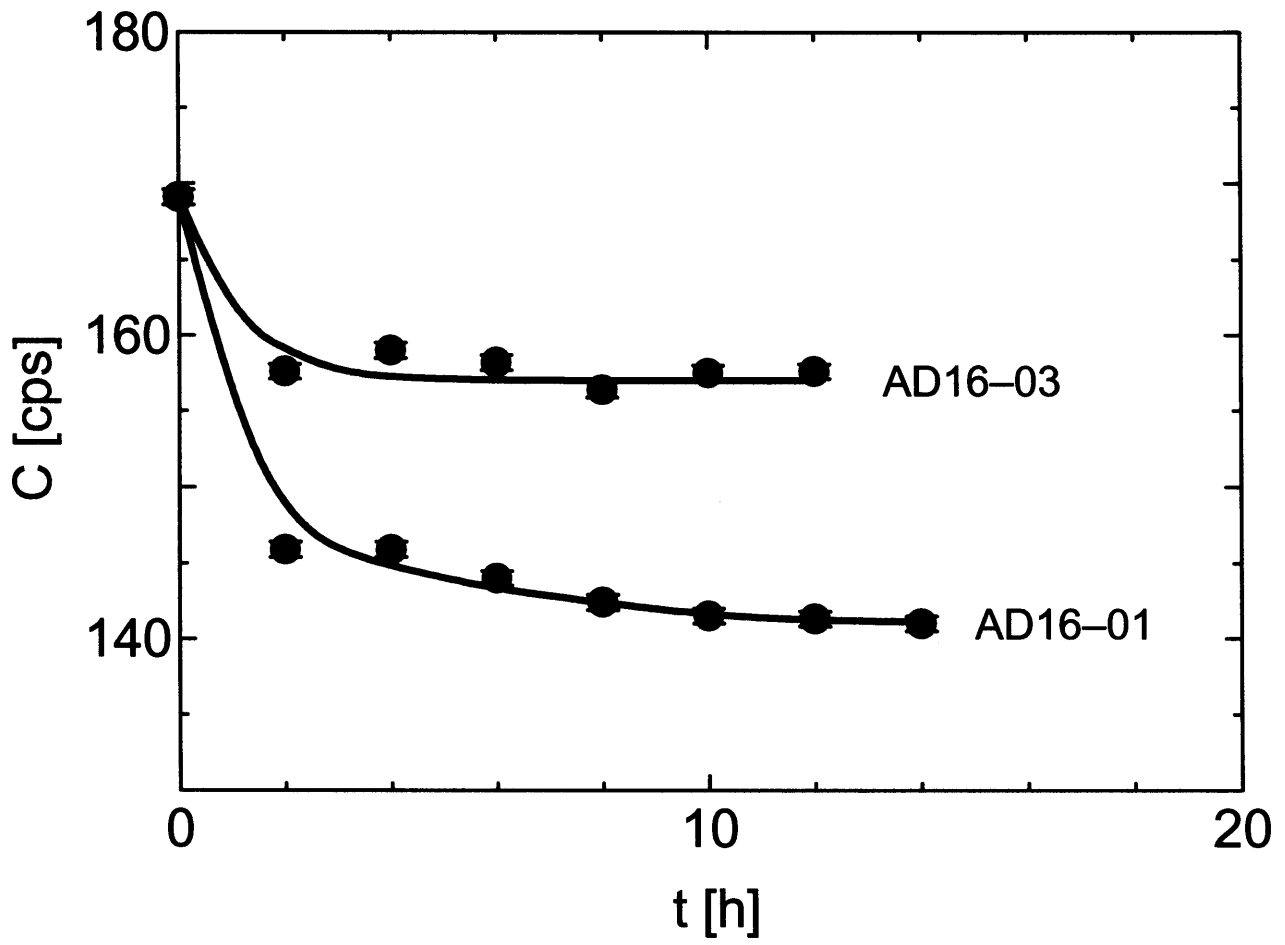


図 3.12: コンデンサ凝縮液の放射線計数率の時間変化

表 3.2: 油浴槽温度と蒸気流量の関係

塔の内径	6 mm		16 mm	
油浴槽温度 T [°C]	滴下速度 n [s ⁻¹]	蒸気流量 F_v [g·s ⁻¹]	滴下速度 n [s ⁻¹]	蒸気流量 F_v [g·s ⁻¹]
110	1.22×10^{-1}	1.39×10^{-2}	1.50×10^{-1}	1.71×10^{-2}
115	2.19×10^{-1}	2.50×10^{-2}	2.50×10^{-1}	2.84×10^{-2}
120	3.44×10^{-1}	3.92×10^{-2}	3.58×10^{-1}	4.07×10^{-2}
125	4.50×10^{-1}	5.12×10^{-2}	—	—
130	5.44×10^{-1}	6.19×10^{-2}	5.75×10^{-1}	6.54×10^{-2}
140	—	—	8.21×10^{-1}	9.33×10^{-2}
150	—	—	1.08	1.23×10^{-1}
160	—	—	1.26	1.44×10^{-1}
最小二乗近似	$F_v = c_1 \times (T - 100)$ $c_1 = (2.0 \pm 0.5) \times 10^{-3}$		$F_v = c_2 \times (T - 100)$ $c_2 = (2.3 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	

$$\begin{aligned}
 &\simeq x_{\text{reboiler}}/x_{\text{condenser}} \\
 &= C_{\text{reboiler}}/C_{\text{condenser}} \quad (3.40)
 \end{aligned}$$

ここで、 x と C はトリチウム水のモル分率及び放射線の計数率である。なお、式(3.40)の近似は、トリチウムのモル分率が十分に小さい、すなわち $x \ll 1$ という条件に基づいている。実験結果を表3.3および表3.4に示す。実験番号AD06-08の実験は、定常時のコンデンサ部の温度が65 °Cと低く、蒸気が十分に塔頂まで到達していなかったと判断できるので、不適格なデータとして棄却した。

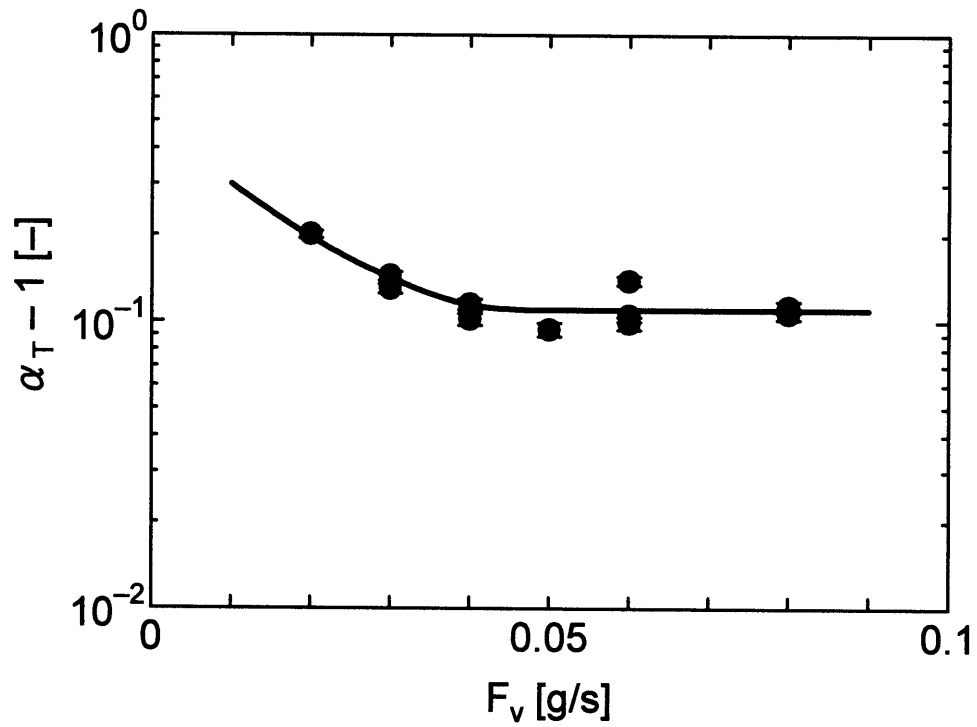
全分離係数を蒸気流量に対してプロットしたものを図3.13に示す。図中の誤差棒は、誤差伝播の式より計算した放射線係数率の誤差に基づくものであり、測定値のばらつきを表すものではない。内径6 mmおよび16 mmのどちらの塔の場合の全分離係数も、蒸気流量が0.04 g/s以下では蒸気流量の減少につれて増大するが、蒸気流量が0.04 g/s以上では蒸気流量の影響をほとんど受けない。また、蒸気流量の全範囲にわたって、内径6 mmの塔の全分離係数のほうが16 mmのそれよりも若干大きく、分離性能が高いことがわかる。

表 3.3: 内径 6 mm の濡れ壁塔による水蒸留分離性能の測定結果

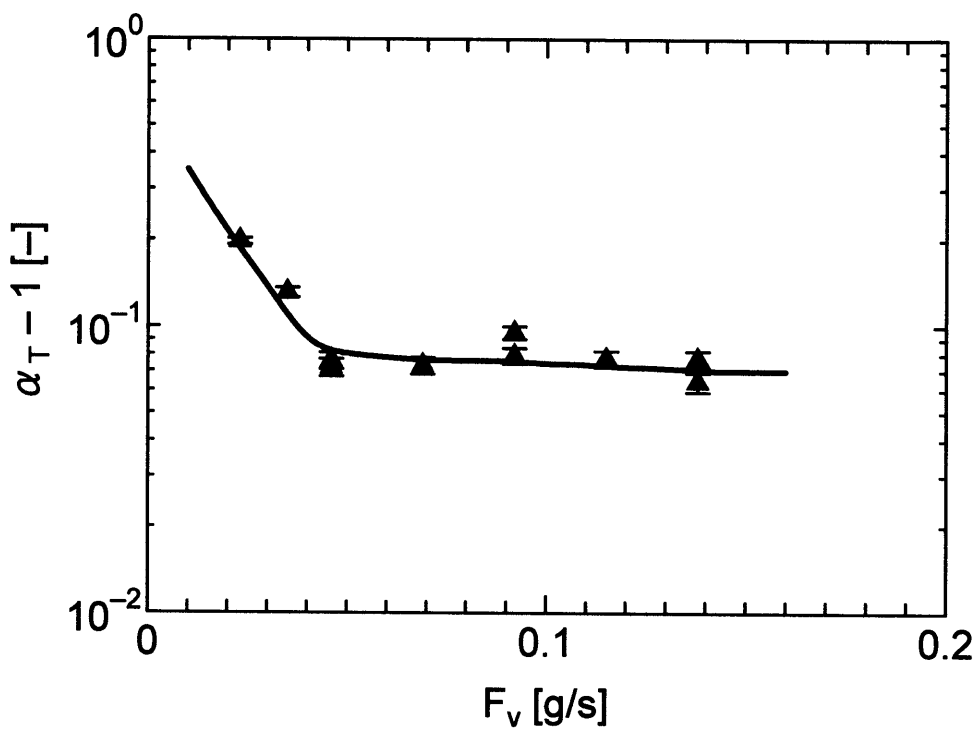
実験番号	油浴槽温度 T [°C]	蒸気流量 F_v [g/s]	全分離係数 α_T [-]
AD06-01	110	0.020 ± 0.005	1.201 ± 0.006
AD06-06	115	0.030 ± 0.008	1.144 ± 0.005
AD06-09	115	0.030 ± 0.008	1.130 ± 0.005
AD06-02	120	0.040 ± 0.010	1.115 ± 0.005
AD06-10	120	0.040 ± 0.010	1.102 ± 0.005
AD06-11	125	0.050 ± 0.013	1.094 ± 0.005
AD06-03	130	0.060 ± 0.015	1.105 ± 0.005
AD06-07	130	0.060 ± 0.015	1.139 ± 0.005
AD06-12	130	0.060 ± 0.015	1.099 ± 0.005
AD06-04	140	0.080 ± 0.020	1.107 ± 0.005
AD06-05	140	0.080 ± 0.020	1.113 ± 0.005

表 3.4: 内径 16 mm の濡れ壁塔による水蒸留分離性能の測定結果

実験番号	油浴槽温度 T [°C]	蒸気流量 F_v [g/s]	全分離係数 α_T [-]
AD16-01	110	0.023 ± 0.003	1.197 ± 0.005
AD16-07	115	0.035 ± 0.005	1.131 ± 0.005
AD16-02	120	0.046 ± 0.006	1.076 ± 0.005
AD16-10	120	0.046 ± 0.006	1.072 ± 0.005
AD16-03	130	0.069 ± 0.009	1.073 ± 0.005
AD16-04	140	0.092 ± 0.012	1.095 ± 0.005
AD16-08	140	0.092 ± 0.012	1.079 ± 0.005
AD16-05	150	0.115 ± 0.015	1.077 ± 0.005
AD16-06	160	0.138 ± 0.018	1.077 ± 0.005
AD16-09	160	0.138 ± 0.018	1.064 ± 0.005



(a) 内径6 mmの濡れ壁塔



(b) 内径16 mmの濡れ壁塔

図 3.13: 濡れ壁塔による水蒸留分離性能

3.5 濡れ壁水蒸留塔の分離性能解析

3.5.1 解析手法

全還流運転の濡れ壁水蒸留塔内の濃度分布解析に気液向流円筒モデルを適用する。塔底のリボイラでは、発生する蒸気とリボイラ内の液が互いに気液平衡となっていると仮定する。また、塔頂のコンデンサは全縮、全還流で、コンデンサに進入してくる蒸気とコンデンサから出て行く還流液のHTOモル分率が等しいとする。これらの条件を具体的に示すと次の様になる。

$$y_A|_{z=0_-} = x_{\text{reboiler}}/\alpha_{BA} \quad (3.41)$$

$$x_A|_{z=H_-} = \bar{y}_A|_{z=H_+} = x_{\text{condenser}} \quad (3.42)$$

計算においては、 $y_A|_{z=0_-}$ を 7×10^{-12} として入力し、出力となる $\bar{y}_A|_{z=H_+}$ を用いて、塔の全分離係数 α_T を次式で計算した。

$$\alpha_T = \frac{(y_A|_{z=0_-})\alpha_{BA}}{\bar{y}_A|_{z=H_+}} \quad (3.43)$$

3.5.2 実験値との比較

蒸気流量 F_v および速度定数 $k_{v,A}$ が全分離係数に及ぼす影響を計算し、 $R = 3 \text{ mm}$ の場合について図3.14(a)に $R = 8 \text{ mm}$ の場合について図3.14(b)に示した。図中の黒丸(●)および黒三角(▲)は3.4節に記した測定値である。図中の曲線は、いくつかの速度定数 $k_{v,A}$ の値に関して、気液向流円筒モデルで計算した結果である。ここで、速度定数 $k_{v,A}$ は気液交換による界面を通した物質輸送率であり、いわゆる物質移動係数ではないことを強調しておく。蒸気流量が小さい範囲で分離性能の測定値と計算値に大きな違いが見られるのは、塔出口付近における蒸気流れの乱れや、還流液の波立ちもしくは偏流など実験における非理想的な現象が原因であると考えられる。計算結果は全分離係数が蒸気流量の減少につれて増加するという測定値の傾向を表現できている。また、理論的最大値である $k_{v,A} = 1.57 \times 10^4 \text{ cm/s}$ に対応する計算結果は全分離係数の上限を与えている。

図3.15は、 $R = 3 \text{ mm}$ の場合と $R = 8 \text{ mm}$ の場合を比較して、塔の内径が全分離係数に及ぼす影響を示している。横軸は蒸気相のReynolds数 $Re_v = 2F_v/(\pi\mu_v R)$ である。実線および点線は、速度定数 $k_{v,A}$ が1.0および $1.57 \times 10^4 \text{ cm/s}$ に関する気液向流円筒モデルによる計算結果である。 $R = 3 \text{ mm}$ に対する $\alpha_T - 1$ の測定値は $R = 8 \text{ mm}$ のそれに比べておよそ2倍で、気液向流円筒モデルによる計算結果はこの傾向を良く予測できている。 $k_{v,A} = 1.57 \times 10^4 \text{ cm/s}$ の曲線は比較的大きなReynolds数の範囲で全分離係数の上限をうまく表現できている。

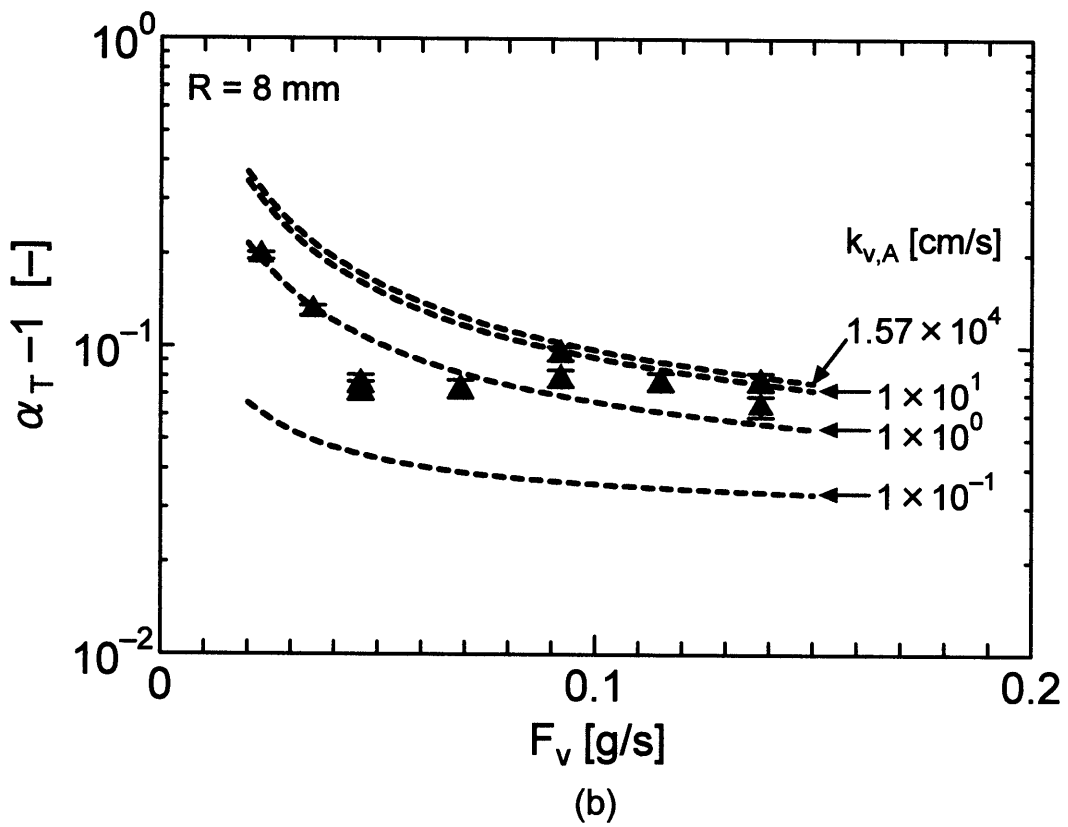
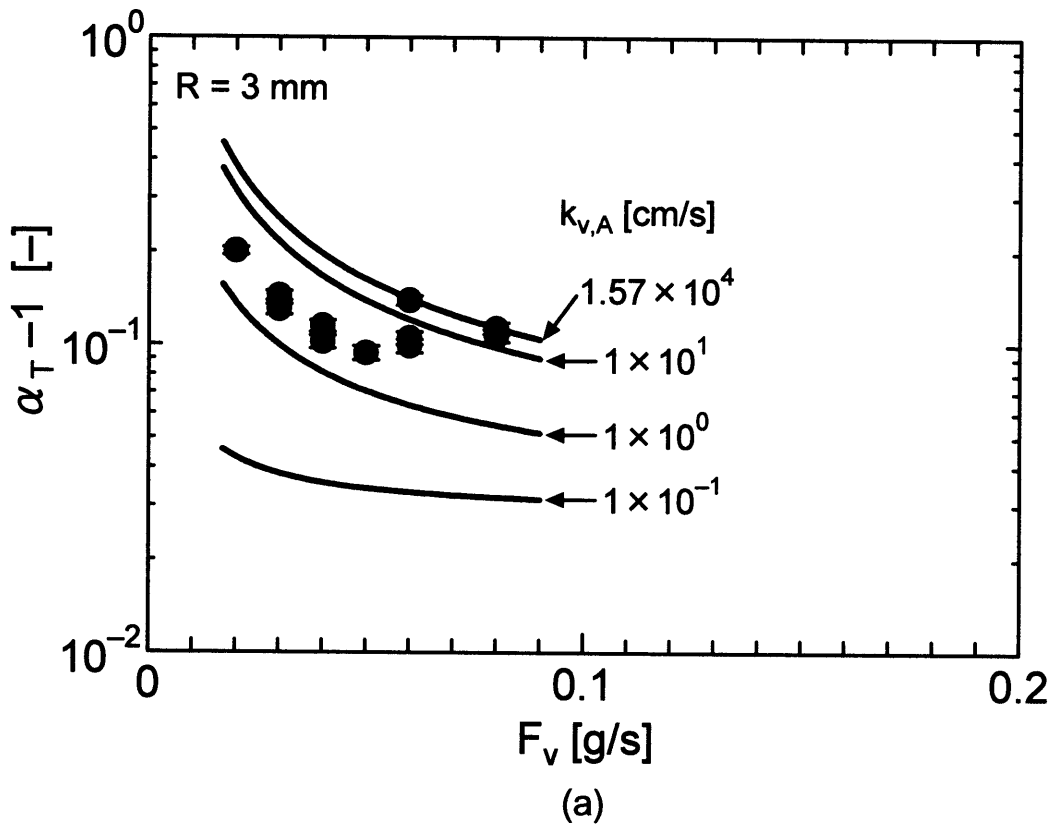


図 3.14: 濡れ壁蒸留塔の分離性能解析: (a) $R = 3 \text{ mm}$, (b) $R = 8 \text{ mm}$

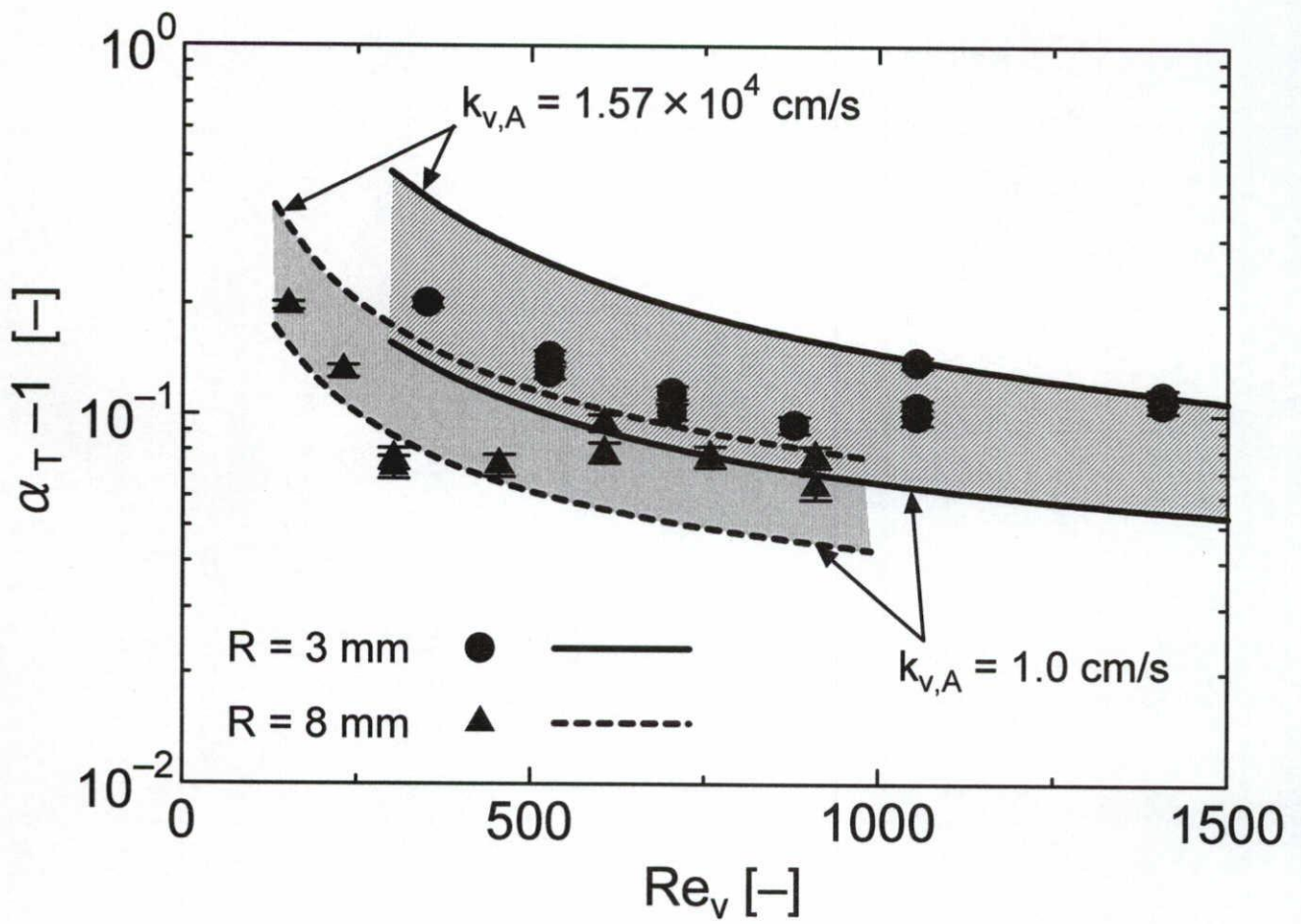


図 3.15: 濡れ壁蒸留塔の分離性能に塔径の違いが及ぼす影響

$$d_0 : h_0 = 1 : 1$$

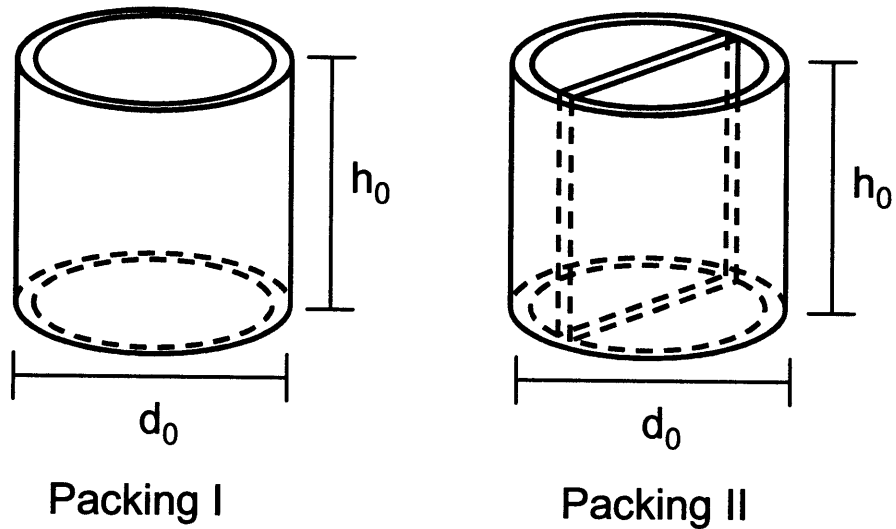


図 3.16: 円筒形充填物の解析モデル

3.6 同位体分離用充填物の分離性能解析モデル

3.6.1 モデルの概要

本研究において水蒸留実験に使用した同位体分離用充填物である Dixon gauze ring は、円筒の内部に、気液接触面積を増大させる目的で壁を設けた形をしている。気液向流円筒モデルを3次元に拡張し、充填物内の物質移動解析に適用する。解析の対象とする充填物は、不規則充填物の中でも代表的な円筒型をしたもので、これを図3.16に示す。一つは単純な円筒で直径 d_0 と高さ h_0 が互いに等しい。これを充填物Iと呼ぶ。もう一つは、充填物Iとほとんど同様であるが、内部が隔壁によってある一つの直径上で二分された構造を持っている。これを充填物IIと呼ぶ。ここでは、 d_0 と h_0 の値を水蒸留実験で使用した充填物と同じ 6 mm とする。本研究で実験に使用した Dixon gauze ring 等の充填物は金網でできており、その表面は滑らかではない。しかし、実験時の観察によると Dixon gauze ring は水に非常に良く濡れ、網目には一様に液膜が形成されているから、滑らかな充填物表面を仮定することができる。将来的には、局所物質移動解析を詳細化する際に、充填物の表面状態も考慮した解析モデルを構築することも可能である。

図3.17は、充填物モデルに対して解析に使用する r - θ - z 円筒座標系をどの様に配置するか

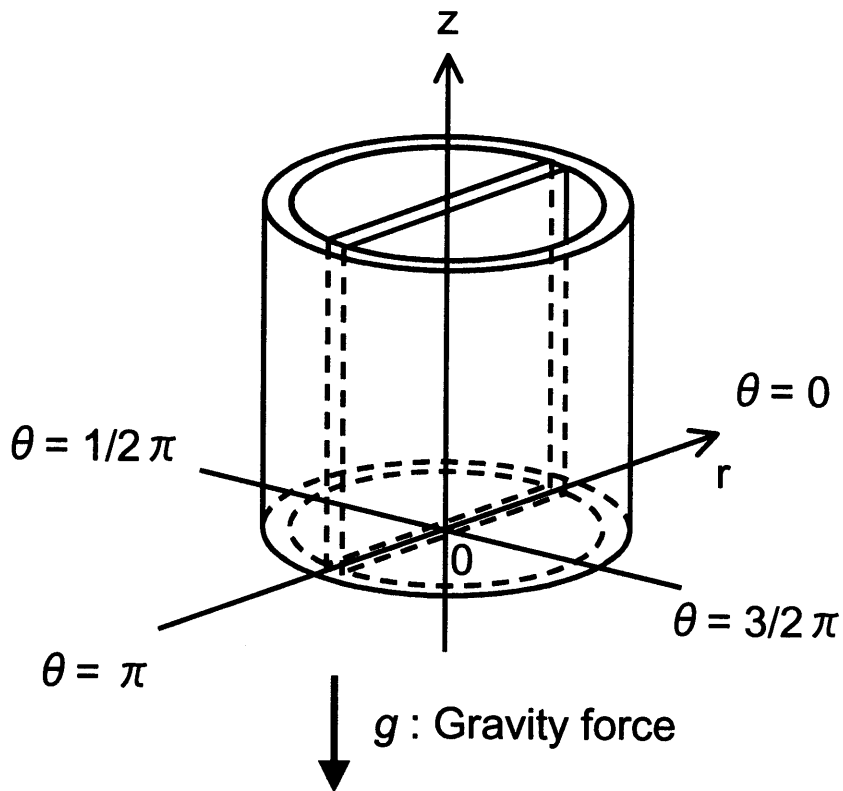


図 3.17: 解析に使用した座標系の配置

を示している。充填物の中心軸が z 軸と一致する様に置き、 z 軸の正の方向を重力の向きと反対にとる。また、隔壁は $\theta = 0, \pi$ の直径上平面に置く。液は充填物の内壁に沿って流下し、蒸気は液と向流に上昇する。液膜は厚さが均一で薄く、均一速度で流下しているという仮定のもとに蒸気の定常流動、蒸気相および液相内の拡散、気液交換による物質移動を考える。図 3.18 に液膜の配置を示す。液膜厚さは、半径 r_0 および界面の無次元位置 κ により $r_0(1-\kappa)$ で表される。図 3.18 に示すように、充填物内表面で一定厚さの液膜を表現するために円筒-直角混在座標系を使用した。

解析に用いたその他の仮定を述べる。

1. 蒸気及び液は非圧縮性 Newton 粘性流体であり、極少量の HTO を含む H_2O -HTO 二成分混合物である。
2. 系は断熱されており、内部流体の温度は一定である。
3. 密度、粘性、拡散係数などの物性値は一定で、大気圧下 373 K で H_2O に対して推算で

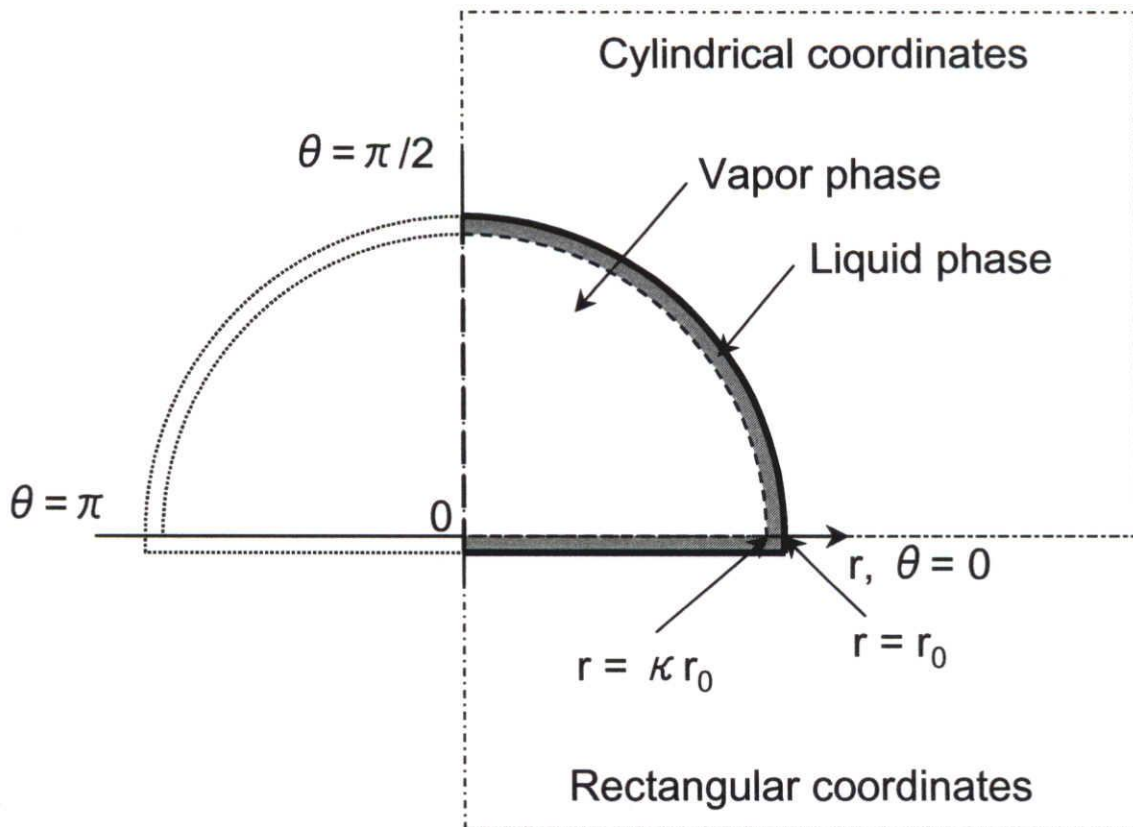


図 3.18: 液膜の配置

きる。

4. 流れや濃度分布は $\theta = \pi/2, 3\pi/2$ の直径上平面に関して対称である。
5. 蒸気液界面および液固界面で滑りが無い²。

3.6.2 基礎方程式と境界条件

基礎式は定常状態における HTO モル分率 x_A に関する連続の式⁽⁵⁾であり、無次元形で次の様に書ける。

$$0 = -\frac{1}{r^*} \frac{\partial}{\partial r^*} \left[r^* \left(x_A^* v_r^* - \frac{M_B}{MPe} \frac{\partial x_A^*}{\partial r^*} \right) \right] - \frac{1}{\pi r^*} \frac{\partial}{\partial \theta^*} \left(x_A^* v_\theta^* - \frac{M_B}{MPe} \frac{1}{\pi r^*} \frac{\partial x_A^*}{\partial \theta^*} \right) - \frac{\partial}{\partial z^*} \left(x_A^* v_z^* - \frac{M_B}{MPe} \frac{\partial x_A^*}{\partial z^*} \right) \quad (3.44)$$

²これは蒸気液界面で蒸気と液の速度が一致し、液固界面で液の速度が0という条件である。

ここで, $Pe (= r_0 v_0 / D_{AB})$ は Peclet 数, また上付き添え字*で表される無次元変数は次の様に定義される。

$$\begin{aligned} r^* &= r/r_0, & \theta^* &= \theta/\pi, & z^* &= z/r_0, \\ v_r^* &= v_r/v_0, & v_\theta^* &= v_\theta/v_0, & v_z^* &= v_z/v_0, \\ x_A^* &= x_A/x_{A0} \end{aligned}$$

蒸気相と液相それぞれの移流拡散方程式 (3.44) は, 蒸気液界面を通した物質流束の保存を表現する境界条件によって接続される。例えば, $r = \kappa r_0$ かつ $\theta \geq 0$ の気液界面において, 境界条件は次の様に書ける。

$$\frac{M_B}{M P e_v} \frac{\partial x_{A,v}^*}{\partial r^*} \Big|_{int} + \frac{Sh_v}{P e_v} \left(x_{A,v,int}^* - \frac{x_{A,l,int}^*}{\alpha_{BA}} \right) = 0 \quad \text{蒸気相} \quad (3.45)$$

$$\frac{M_B}{M P e_l} \frac{\partial x_{A,l}^*}{\partial r^*} \Big|_{int} + \frac{\rho_v Sh_l}{\rho_l P e_l} \left(x_{A,v,int}^* - \frac{x_{A,l,int}^*}{\alpha_{BA}} \right) = 0 \quad \text{液相} \quad (3.46)$$

ここで, $Sh (= r_0 k_{v,A} / D_{AB})$ は Sherwood 数である。これらの境界条件の導出過程は 3.2.5 節で説明した。その他の境界条件は次の様である。

$$\begin{aligned} x_{A,v}^*|_{z^*=0-} v_z^* &= x_{A,v}^*|_{z^*=0+} v_z^* - \frac{M_B}{M P e_v} \frac{\partial x_{A,v}^*}{\partial z^*} \Big|_{z^*=0+}, & \frac{\partial x_{A,l}^*}{\partial z^*} \Big|_{z^*=0+} &= 0 \quad (z^* = 0) \\ \frac{\partial x_{A,v}^*}{\partial z^*} \Big|_{z^*=\frac{h_0}{r_0}-} &= 0, & x_{A,l}^*|_{z^*=\frac{h_0}{r_0}+} v_z^* &= x_{A,l}^*|_{z^*=\frac{h_0}{r_0}-} v_z^* - \frac{M_B}{M P e_l} \frac{\partial x_{A,l}^*}{\partial z^*} \Big|_{z^*=\frac{h_0}{r_0}-} \quad \left(z^* = \frac{h_0}{r_0} \right) \\ v_r^* &= 0, & \frac{\partial x_A^*}{\partial r^*} &= 0 \quad (r^* = 1) & v_\theta^* &= 0, & \frac{\partial x_A^*}{\partial \theta^*} &= 0 \quad (\theta^* = 1/2) \end{aligned}$$

3.6.3 充填物中の速度分布

式 (3.44) で必要となる蒸気相の定常速度分布を, 液膜の流下速度 v_l が均一であるという条件のもとに, 密度と粘性が一定の Newton 粘性流体に関する変化方程式⁽⁵⁾を数値的に解くことにより求めた。軸方向定常速度分布 v_z は z 軸方向位置に依存せず, 半径方向速度 v_r および周方向速度 v_θ は 0 である。図 3.19 に, 蒸気流量 $F_v = 1 \times 10^{-3}$ g/s ($Re_v = 17.7$) の場合の軸方向速度 $v_z(r, \theta)$ の典型的な 3 次元分布を示す。数値的に得られたこれらの分布は, 充填物 I に関して円筒内速度分布の解析解

$$v_z(r) = 2 \left(\frac{F_v}{\pi \kappa^2 r_0^2 \rho_v} - v_l \right) \left\{ 1 - \left(\frac{r}{\kappa r_0} \right)^2 \right\} - v_l \quad (3.47)$$

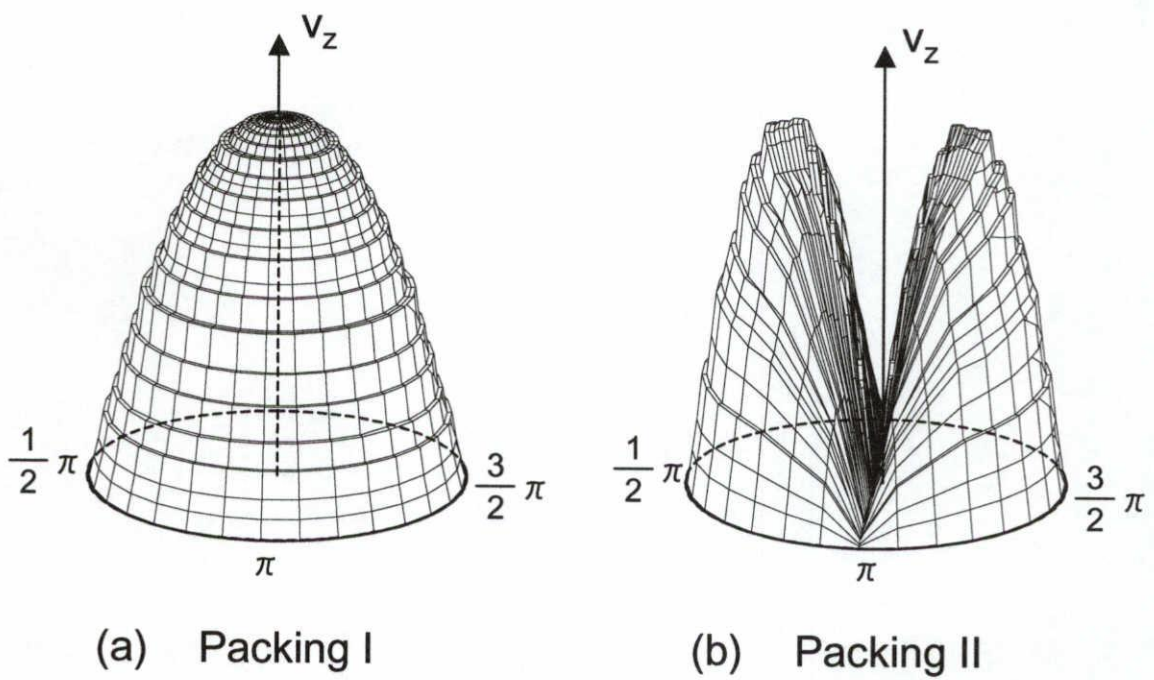


図 3.19: 軸方向速度 v_z の 3 次元分布

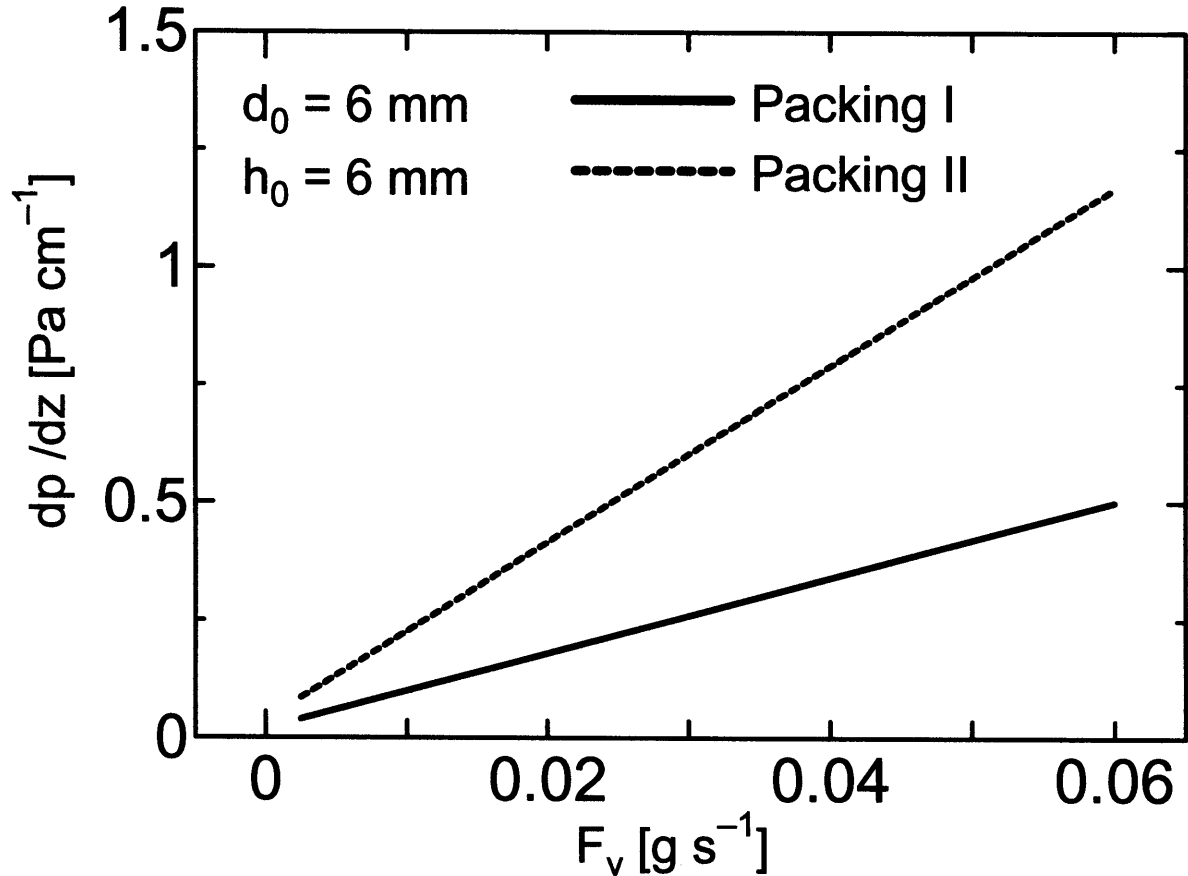


図 3.20: 充填物Iおよび充填物IIの単位長さ当りの圧力損失

および充填物IIに関して直径的に分割された管内速度分布の解析解⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾

$$v_z(r, \theta) = \frac{1}{4\mu_v} \frac{dp}{dz} \left[r^2 \{1 + \cos(2\theta - \pi)\} - \frac{16\kappa^2 r_0^2}{\pi} \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^s \left(\frac{r}{\kappa r_0} \right)^{2s-1} \frac{\cos \{(2s-1)(\theta - \pi/2)\}}{(2s-1)(2s+1)(2s-3)} \right] - v_l \quad (3.48)$$

とそれぞれ一致する。

また、計算により得られた充填物Iと充填物IIの単位長さ当りの圧力損失を図3.20に示す。両充填物の圧力損失は、蒸気流量の増加に伴い直線的に増加する。充填物IIの圧力損失は、充填物Iの圧力損失の約2.35倍と大きい。

3.6.4 数値解析手順

式(3.44)を図3.21に示す不等間隔の計算格子を用いたコントロールボリューム法⁽²⁰⁾によって有限差分近似表現に変換した。計算に用いた格子は、蒸気相に関して (r^*, θ^*, z^*) 円筒

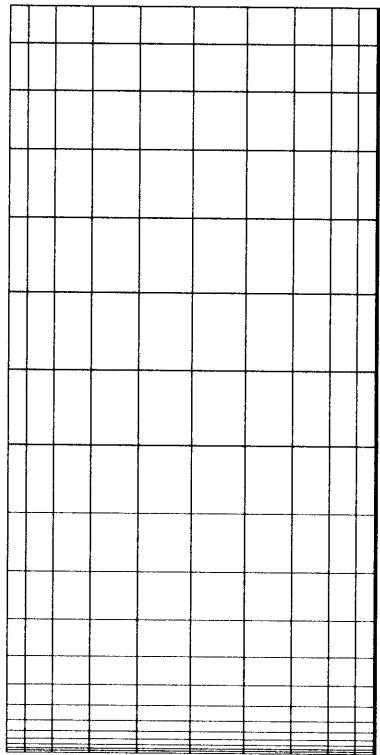
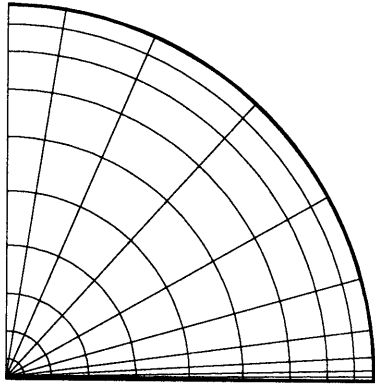


図 3.21: r - z - θ 3次元計算格子

座標系で $10 \times 10 \times 20$, 液相に関して円筒座標系で $5 \times 10 \times 20$ および (r^*, y^*, z^*) 直交座標系で $15 \times 5 \times 20$ である。液膜は非常に薄いので図3.21中の液相の格子は密になっている。有限差分方程式を線形連立方程式に置き直し, 生成される行列式をブロックガウス消去法⁽¹¹⁾を用いて解いた。

3.7 同位体分離用充填物の分離性能解析

3.7.1 充填物内の濃度分布

計算に使用した水の物性値は, 大気圧下 373 Kにおける H_2O の値であり, 表3.1に既に示した。境界条件は, 蒸気相入り口部におけるHTOモル分率が 7.0×10^{-12} , 液相入り口のHTOモル分率が流出蒸気平均モル分率に等しいという全還流条件を用いた。図3.22は, 蒸気流量 $F_v = 1 \times 10^{-3}$ g/sの場合の流れに垂直な断面($z = 0, 3, 6$ mm)における蒸気相のHTOモル分率分布であり, 7.0×10^{-12} で規格化した値を示している。図中, 等高線の間隔は0.005である。

HTOは H_2O に比べて蒸気圧が小さいので, 気液交換反応によって液側に濃縮する。蒸気は最初, 赤色で示される大きいHTOモル分率で充填物に侵入してくるが, 充填物を通過する間にHTOが液相に移行し, 緑色や青色で示される小さいHTOモル分率となって出てゆく。図3.22の(a)と(d)を見ると, (b), (e)や(c), (f)に比べて壁付近の等高線が密となっている。このことは, 濃度勾配が大きく, 物質移動の推進力が大きいことを示しているから, 蒸気の入り口において物質移動量が大であることがわかる。図から, 充填物Iに比べて充填物IIの方が濃度変化が大きく分離性能が良いことが明らかであり, これは充填物IIの方が気液接触面積が大きいことによると考えられる。しかしながら, 単純に気液接触面積に比例して分離性能が向上しているかどうかは図3.22ではわからない。これについては3.7.2節で検討する。

図3.23は, 図3.22と同じ条件で, 充填物流路内の直径上平面 $\theta = (1/2)\pi, (3/2)\pi$ における蒸気相と液相内のHTOモル分率分布を示している。蒸気相と反対に, 液相のHTOモル分率は流下するにつれて大きくなる。蒸気相のHTOモル分率は, 半径方向に大きく変化している。一方で液相のモル分率はほとんど半径方向に変化が無い。半径方向にモル分率分布が形成されていることは, 拡散物質移動に抵抗が生じていることを示しているから, 物質移動の全過程において蒸気相内の拡散物質移動抵抗が占める割合が大きいことがわかる。

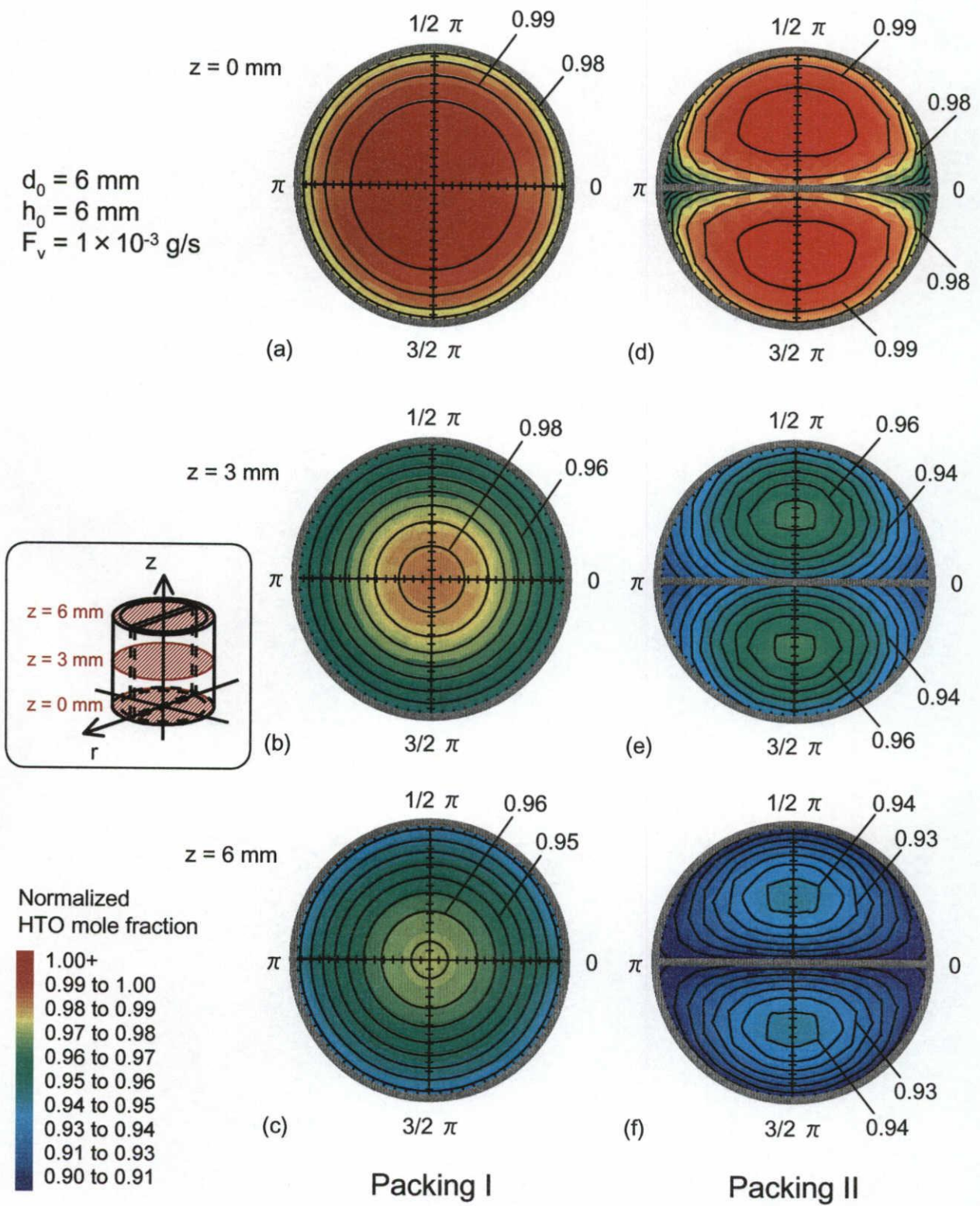
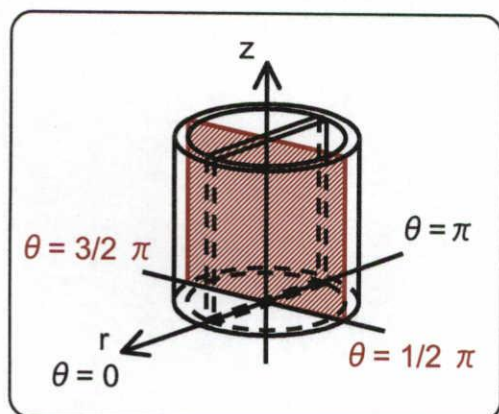
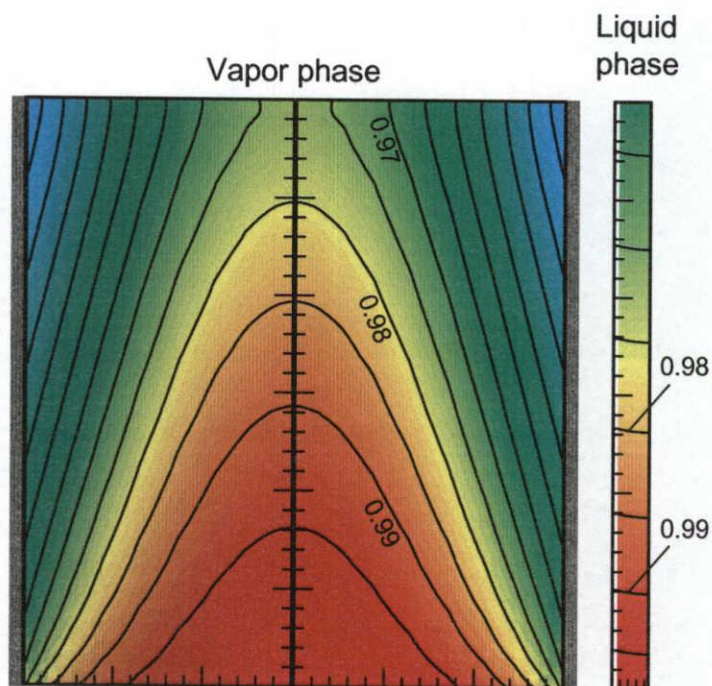
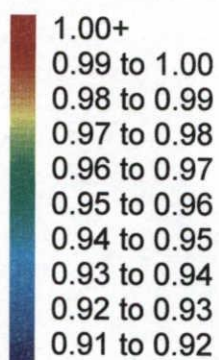


図 3.22: 充填物内の流れに垂直な断面における HTO モル分率分布

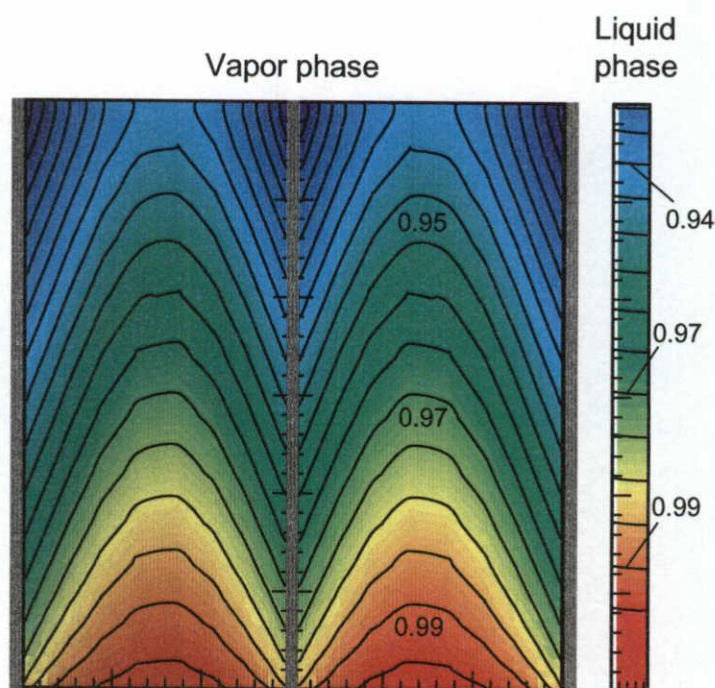
$d_0 = 6 \text{ mm}$
 $h_0 = 6 \text{ mm}$
 $F_v = 1 \times 10^{-3} \text{ g/s}$



Normalized HTO mole fraction



(a) Packing I



(b) Packing II

図 3.23: 充填物内の流れに平行な断面における HTO モル分率分布

3.7.2 充填物の分離性能解析

蒸気相から液相へ向かう界面を通した HTO の全物質移動速度 Δm_A は、数値計算によって得られた蒸気相内の HTO モル分率分布 $x_{A,v}(r, \theta)$ から次式で計算できる。

$$\Delta m_A = F_v \frac{M_A}{M} (\overline{x_{A,v}}|_{z=0} - \overline{x_{A,v}}|_{z=h_0}) \quad (3.49)$$

ただし、 $\overline{x_{A,v}}$ は流れに垂直な断面にわたる平均値で、次式で計算される。

$$\overline{x_{A,v}} = \frac{1}{F_v} \left\{ \rho_v \int_0^{2\pi} \int_0^{r_0} r v_z x_{A,v}(r, \theta) dr d\theta \right\} \quad (3.50)$$

図 3.24 に、単位蒸気流量当り単位界面積当りの物質移動速度 $\Delta m_A / (F_v S)$ を蒸気流量に対してプロットしたものを示す。隔壁無しの充填物 I と隔壁有りの充填物 II の気液界面積はそれぞれ 1.13 cm^2 と 1.85 cm^2 である。図中の実線は充填物 I に対する $\Delta m / (F_v S)$ を示し、破線は充填物 II のそれを示す。 $\Delta m / (F_v S)$ の値はどちらの充填物の場合にも蒸気流量の増加とともに減少する。比較的小さな蒸気流量範囲では充填物 II の $\Delta m / (F_v S)$ は充填物 I のそれよりも小さい。これは、図 3.22 において充填物 II の隔壁の四つの角、すなわち断面位置 $(r, \theta) = (0.6 \text{ cm}, 0), (0.6 \text{ cm}, \pi)$ 付近で濃度勾配が小さいことを考えると説明できる。つまり、充填物 II の隔壁の四つの角では流れが遅く、よどんでおり、分離が進みすぎると濃度勾配が小さくなり、それ以上分離が進まなくなるからである。

二つの充填物の分離性能を比較するために、分離係数 α と β および分離パワー δU を次式で計算した。

$$\alpha = \frac{\overline{x_{A,l}}|_{z=0} / (1 - \overline{x_{A,l}}|_{z=0})}{x_{A,0} / (1 - x_{A,0})} \simeq \frac{\overline{x_{A,l}}|_{z=0}}{x_{A,0}} \quad (3.51)$$

$$\beta = \frac{x_{A,0} / (1 - x_{A,0})}{\overline{x_{A,v}}|_{z=h_0} / (1 - \overline{x_{A,v}}|_{z=h_0})} \simeq \frac{x_{A,0}}{\overline{x_{A,v}}|_{z=h_0}} \quad (3.52)$$

$$x_{A,0} = x_{A,v}|_{z=0-} = x_{A,l}|_{z=h_0+} = 7.0 \times 10^{-12}$$

$$\delta U = F[(1 - x_A)\varphi_A + x_A\varphi_B] \simeq F\varphi_A \quad (3.53)$$

$$F = F_v + F_l = 2F_v$$

$$\varphi_A(\alpha, \beta) \equiv \frac{\beta(\alpha - 1) \ln \beta - (\beta - 1) \ln \alpha}{\alpha\beta - 1} \equiv \varphi_B(\beta, \alpha)$$

図 3.25 に、蒸気相 Reynolds 数に対して分離係数 $\alpha - 1$, $\beta - 1$, $\alpha\beta - 1$ および分離パワー δU をプロットした。両充填物の分離係数は Reynolds 数の減少に伴って増加する。各充填物の α と β の値はほとんどお互いに一致している。分離係数は充填物 I に関して $Re_v = 54$ の時最大値 $1.4 \times 10^{-7} \text{ g/s}$ となり、充填物 II の場合 $Re_v = 160$ の時最大値 $3.7 \times 10^{-7} \text{ g/s}$ となる。図 3.20 に示した様に、充填物 II の圧力損失は充填物 I のそれに比べて 2.35 倍大きく処理流量

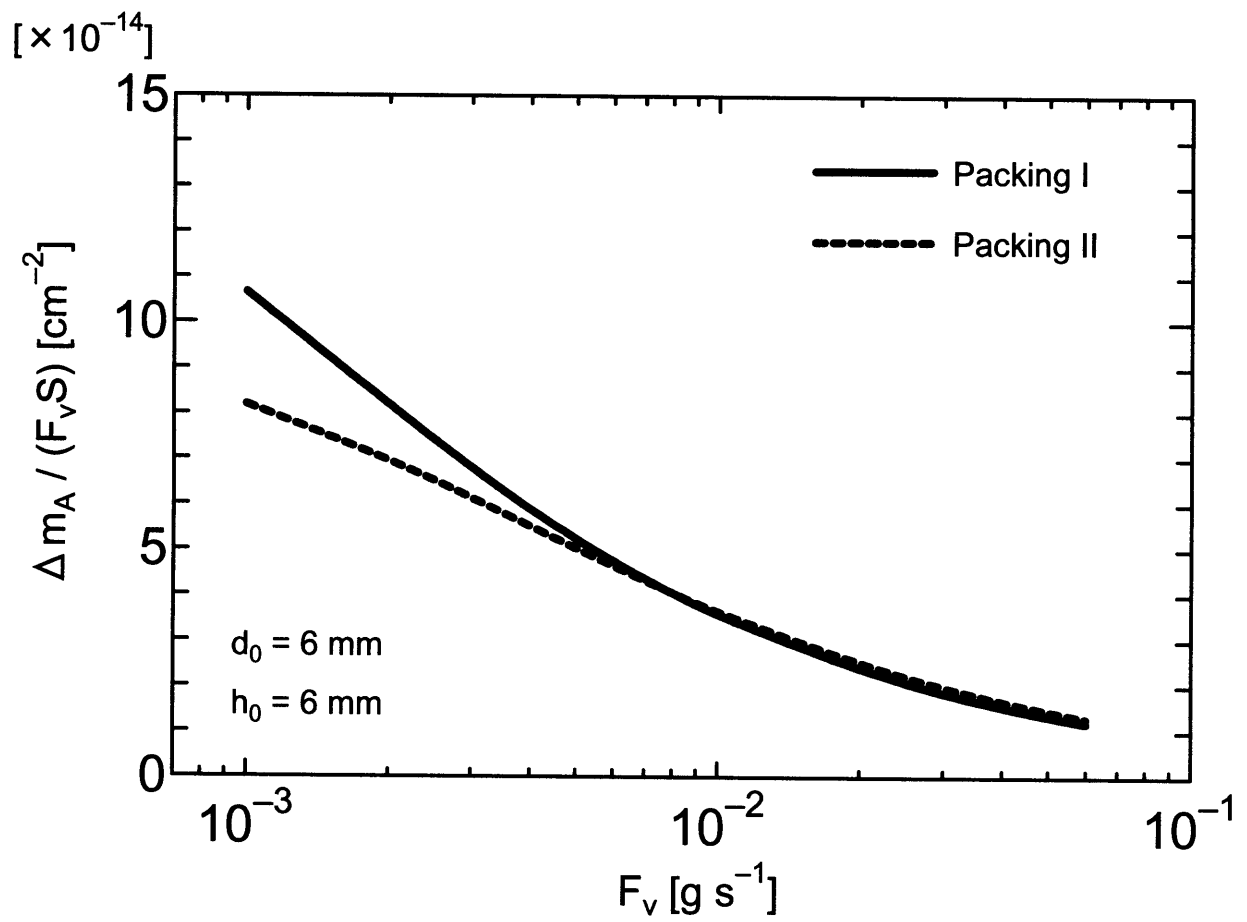


図 3.24: 単位蒸気流量当り単位界面積当りの物質移動速度の比較

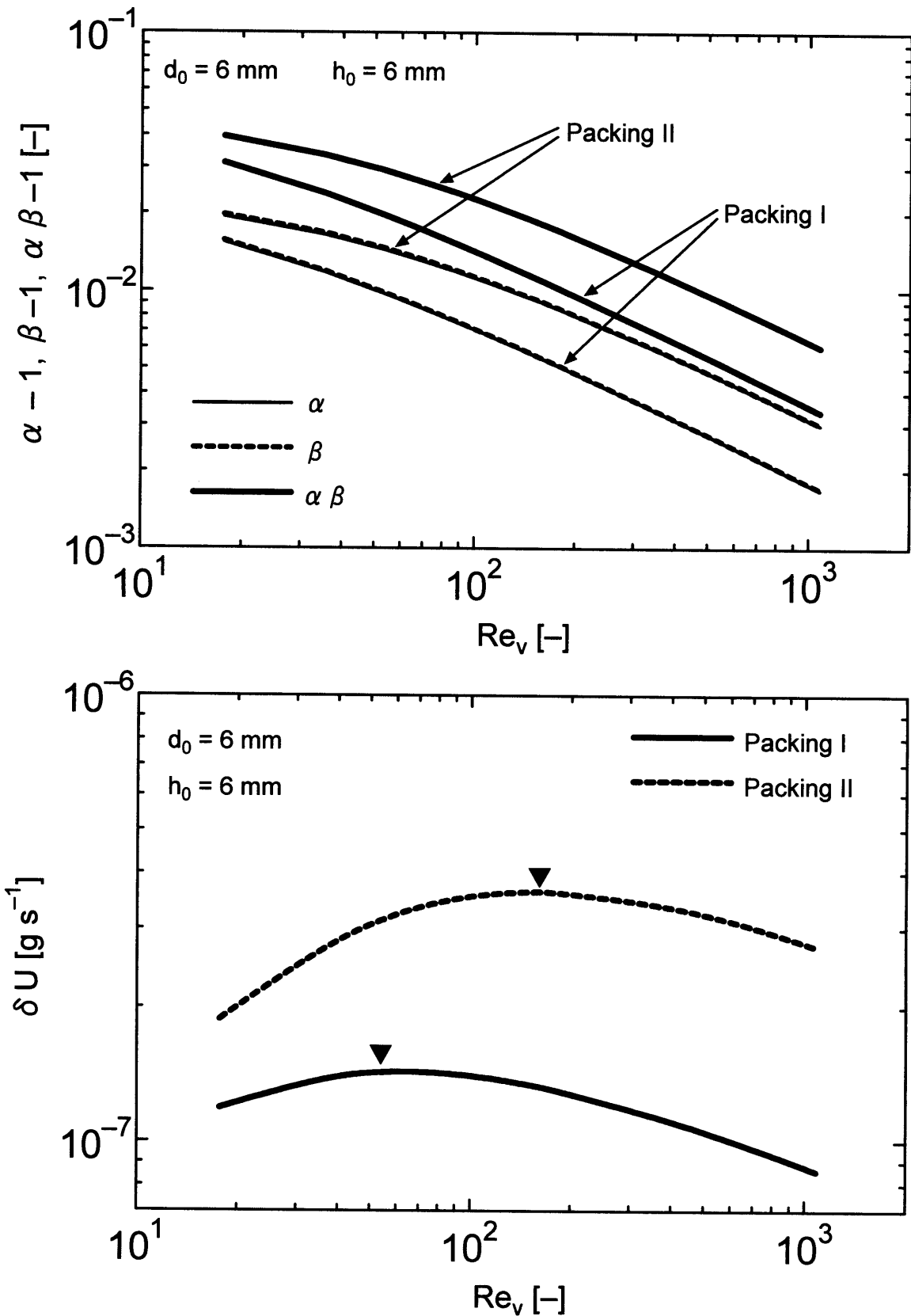


図 3.25: 分離係数および分離パワーの比較

がそれだけ小さくなるが、充填物IIの分離パワーは充填物Iのそれに比べて本研究で計算した Reynolds 数の全域で大きく、つまり充填物内の隔壁は水蒸留法によるトリチウム分離性能の向上に有効であると結論できる。

3.8 結言

充填塔内の物質移動機構を詳細に解析する必要性について論じ、簡単な幾何条件を持つ気液向流円筒モデルの下で、蒸気相および液相の拡散過程、界面物質移動過程を連結して評価する手法を開発した。速度定数 $k_{v,A}$ が 100 cm/s 以上になると界面の物質移動抵抗が十分小さくなること、液相内の濃度分布を同時に解析しない場合には分離の程度を過大評価することがわかった。

濡れ壁塔の分離性能を測定し、測定値と気液向流円筒モデルによる計算値を比較検討したところ、全分離係数が蒸気流量の減少につれて増加するという測定値の傾向や、濡れ壁塔内径の違いによる分離性能の差を計算値がうまく表していること、速度定数の理論的最大値である $k_{v,A} = 1.57 \times 10^4$ cm/s に対応する計算値が全分離係数の上限を与えることがわかった。

また、気液向流円筒モデルを3次元に拡張し、2種類の充填物内部の物質移動を解析したところ、内部に隔壁を有する充填物は、単純な円筒の充填物に比べて分離パワーが大きく、充填物内の隔壁が水蒸留によるトリチウム分離性能の向上に有効であることがわかった。

使用記号

- C : モル濃度 ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
- d_0 : 充填物の直径 (cm)
- D_{AB} : A-B 2成分系分子拡散係数 ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
- F : 流量 ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)
- g : 重力加速度 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-2}$)
- Gz_m : 物質移動の Grätz 数
- h : モルエンタルピー ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
- h_0 : 充填物の高さ (cm)
- H : 円管の長さ (cm)

I_n	: n 次の修正 Bessel 関数
j	: \boldsymbol{v} に対する質量流束ベクトル ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
k_v	: 気液交換反応速度定数 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
K	: 平衡係数
L_e	: 助走区間の長さ (cm)
Δm	: 気液界面を通した物質移動速度 ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)
M	: 分子量 ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
n	: 質量流束 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
N	: モル流束 ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
p	: 圧力 (Pa)
p	: 式(3.3)における圧力 (atm)
Pe	: Peclet 数
r	: 半径方向位置 (cm)
R	: 円管の半径 (cm)
R	: 気体定数 ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Re	: Reynolds 数
S	: 充填物の表面積 (cm^2)
Sh	: Sherwood 数
T	: 温度 (K)
T_N	: 規準化温度
δU	: 分離パワー ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)
v	: 速度 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
\boldsymbol{v}	: 質量平均速度ベクトル ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
V	: 標準沸点における液相のモル体積 ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$)
x	: 液相内モル分率
y	: 蒸気相内モル分率
z	: 軸方向位置 (cm)
α	: 濃縮側分離係数
α_{BA}	: H_2O -HTO 系の平衡分離係数
α_c	: 質量適応係数
α_T	: 塔の全分離係数
β	: 減損側分離係数
β	: 拡散媒の会合因子

- δ : 分子間力定数
- ε/k : 分子間力定数 (K)
- η : 式(3.8)における粘性 (mPa·s)
- θ : 周方向位置 (rad)
- κ : R で規格化された気液界面の半径方向位置
- λ : 円管助走区間における規格化された速度
- μ : 粘性 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
- ρ : 質量密度 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
- σ : 分子の衝突直径 (10^{10} m)
- τ : せん断応力 ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$)
- φ : 単位流量あたりの分離パワー
- Ω_D : 拡散に関する換算衝突積分

(下付き添え字)

- A : HTO
- b : 流路断面に渡る平均値
- B : H_2O
- i : 成分
- in : 流路入り口
- int : 気液界面
- l : 液相
- net : 正味の量
- r : 半径方向成分
- v : 蒸気相
- z : 軸方向成分
- θ : 周方向成分
- 0 : 規準値
- $-$: ある点の直下
- $+$: ある点の直上

(上付き添え字)

- e : 平衡状態
- $*$: 無次元数

参考文献

1. 疋田晴夫, 前田道宏, 梅村実: 化学工学, **28**, 214 (1964)
2. Yamanishi, T., Okuno, K., Naruse, Y.: “Analysis of Characteristics of Cryogenic Distillation Column Separating Hydrogen Isotopes”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **26**[1], 1 (1993)
3. Yamanishi, T., Okuno, K.: “Mass Transfer in Cryogenic Distillation Column Separating Hydrogen Isotopes”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **31**[6], 562 (1994)
4. Huthwelker, T., Peter, T.: “Analytical Description of Gas Transport Across an Interface with Coupled Diffusion in Two Phases”, *J. Chem. Phys.*, **105**[4], 22 (1996)
5. Bird, R. B., Stewart, W. E., Lightfoot, E. N.: “Transport Phenomena”, John Wiley & Sons, Inc. (1960)
6. Perry, R. H., Green, D. W.: “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook” 7th ed., McGraw-Hill (1997)
7. 化学工学協会編: 「化学工学便覧」改訂五版, 286, 丸善株式会社 (1988)
8. Langhaar, H. L.: “Steady Flow in the Transition Length of a Straight Tube”, *Trans. ASME*, **64**, A-55 (1942)
9. Yamamoto, I., Kanagawa, A.: “Preliminary Experiments of Separation of Tritium Isotope by Distillation of Water”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **16**[2], 147 (1979)
10. Wehner, J. F., Wilhelm, R. H.: “Boundary Conditions of Flow Reactor”, *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 89 (1956)
11. Yamamoto, I., Kanoh, K., Kanagawa, A.: “Numerical Solution of Two-Dimensional Axisymmetric Free Convection within Isotope Separating Thermal Diffusion Column”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **22**[6], 469 (1985)
12. Yamamoto, I., Kanoh, K., Kanagawa, A.: “Effect of Changes in Feed Rate and Cut on Circulating Flow within Thermal Diffusion Column for Isotope Separation”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **23**[10], 896 (1986)

13. 保原充, 大宮司久明編: 「数値流体力学」基礎と応用, 東京大学出版会 (1992)
14. Vinokur, M.: “On one-dimensional stretching functions for finite-difference calculations”, *J. Comp. Phys.*, **50**[2], 215 (1983)
15. Skelland, A. H. P.: “Diffusional Mass Transfer”, John Wiley & Sons (1974)
16. Ward, C. A.: “The Rate of Gas Absorption at a Liquid Interface”, *J. Chem. Phys.*, **67**[1], 229 (1977)
17. Monchick, L.: “Boundary Conditions and Reversibility in Diffusion Controlled Reactions”, *J. Chem. Phys.*, **78**[4], 1808 (1983)
18. 日本機械学会: 技術資料「管路・ダクトの流体抵抗」, 丸善株式会社 (1979)
19. Shih, F. S.: *Can. J. Chem. Eng.*, **45**, 285 (1967)
20. Roache, P. J.: “Computational Fluid Dynamics”, Hermosa Publ. (1976)

第4章

充填塔内軸方向異種濃度混合の解析

4.1 緒言

充填塔の内部は複雑な幾何構造をしているため、塔内の流体は様々な速度で乱雑に流れている。遅く流れている流体は、蒸発・凝縮を十分に繰り返すので濃度変化が大きく、反対に、速く流れている流体は濃度変化が小さい。これらの濃度が著しく異なる流体が充填層のある場所で合流し混合すると、分離の損失が生じる。本研究では、このような状況を軸方向異種濃度混合と呼ぶ。軸方向異種濃度混合は充填層の本質的な因子であり、その程度を調べることは充填塔の分離性能を解析する上で重要である。

充填層の流動特性を調べるための方法の一つとして、流れの上流にトレーサ物質をパルス状に投入し、下流でトレーサ濃度の経時変化を測定することで流動特性に関する情報を得るインパルス応答実験がある⁽¹⁾。このインパルス応答の解析は、完全混合槽列モデルや分散モデルにより行われてきた。完全混合槽列モデルと分散モデルは、それぞれ集中定数系、分布定数系のモデルの中でも代表的なモデルである。ここで、完全混合槽とは、槽内の流体が完全に混合して均一であり、しかも流出流の組成が槽内流体の組成と等しいとして定義されるモデルである¹。また、複数の完全混合槽を直列につなげたものを完全混合槽列モデルと呼ぶ⁽¹⁾。

完全混合槽列モデルの各槽の物質収支式は、2.2節で説明した理論段モデルの式(2.1)と全く同等であり、流量とホールドアップが全段で等しいと仮定すると、注目成分の組成を x として次式で表される。

$$U \frac{dx_j}{dt} = -L \cdot x_j + L \cdot x_{j-1} \quad (4.1)$$

¹したがって、完全混合槽モデルにおける混合という言葉が示す物理的状況は、通り抜け段モデルで扱う軸方向異種濃度混合のそれとは異なる。

4.2節で通り抜け段モデルの場合について説明するのでここでは導出過程を省略するが、式(4.1)に対するインパルス応答曲線 $x_N(t)$ および流動状況の指標となる分散 σ^2 は以下の様に表される。

$$x_N(t) = \bar{x} \frac{N^N}{(N-1)!} \left(\frac{t}{\bar{t}}\right)^{N-1} e^{-Nt/\bar{t}} \quad (4.2)$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \quad (4.3)$$

ここで、 N は完全混合槽の総数である。式(4.3)が示す様に、完全混合槽列モデルでは、分散は槽数 N のみと関連付けられる。しかしながら、充填水蒸留塔内を流れる蒸気と液の軸方向分散は一般に異なるので、槽数のみがパラメータの場合、蒸气流および液流のそれぞれに対応した二つの槽数は、同じか少なくとも互いに整数倍になっている必要があり、必ずしも物理的状況に見合った槽数を選ぶことができず不便である。

一方、2.2節で説明した通り抜け段モデルでは、同じ段数に対して、蒸気通り抜け係数と液通り抜け係数を互いに独立して選ぶことができ、軸方向の異種濃度混合の程度が異なる二つの流れを一つの段数を持つモデルで取り扱うことができる。本章では、通り抜け段モデルに基づく物質収支式を解いて塔のインパルス応答波形の解析解を導出し、さらに軸方向異種濃度混合の通り抜け係数と充填層の流動特性との関係を明らかにする。また、Dixon gauze ring 充填塔の液相インパルス応答波形を実験により測定し、計算機シミュレーションにより解析を行って液相の通り抜け係数を求める。

4.2 通り抜け段モデルによる軸方向異種濃度混合の表現

4.2.1 インパルス応答曲線の解析解

液相を例にとってインパルス応答曲線の解析解を示す。断熱され側流の無い充填蒸留塔を扱い、図4.1に示す等しい N 段からなるシミュレーションモデルを仮定する。モル分率 $x_{i,j-1}$ の液流が第 j 段に入り、段上液とある程度の混合をした後、モル分率 $x_{i,j}$ となって段を去る。この段を去る流れが二つの部分からなると仮定する。一つは組成の変化無しに段を通り抜け、もう一つは段上液と完全に混合し段上液と同じ組成 $x_{i,j}^m$ となって段を去る。前者の流入液量に対する割合を液相の通り抜け係数 ψ^L と定義する。すると、第 j 段に関して以下の物質収支式を得る。

$$U \frac{dx_{i,j}^m}{dt} = L \cdot x_{i,j-1} - L \cdot x_{i,j} \quad (4.4)$$

$$L \cdot x_{i,j} = (1 - \psi^L) L \cdot x_{i,j}^m + \psi^L \cdot L \cdot x_{i,j-1} \quad (4.5)$$

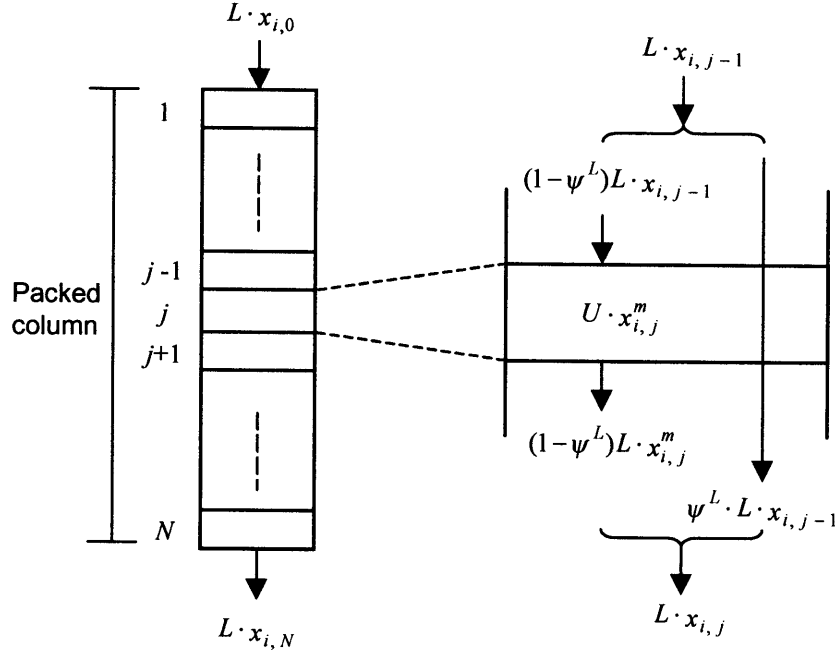


図 4.1: 充填塔内軸方向混合を表現するシミュレーションモデル

これらの式は、次に示すインパルスの数学モデルとともに解かれる。

$$x_{i,0} = \bar{x} \cdot \bar{t} \cdot \delta(t) \quad (4.6)$$

ここで、 $\bar{t}(= U_T/L)$ は塔の平均滞留時間で、 $\delta(t)$ は Dirac のデルタ関数である。上式の Laplace 変換 $\mathcal{L}[\cdot]$ は次の様になる。

$$(1 - \psi^L) \bar{t} s \mathcal{L}[x_{i,j}^m] = \mathcal{L}[x_{i,j-1}] - \mathcal{L}[x_{i,j}] \quad (4.7)$$

$$\mathcal{L}[x_{i,j}] = (1 - \psi^L) \mathcal{L}[x_{i,j}^m] + \psi^L \cdot \mathcal{L}[x_{i,j-1}] \quad (4.8)$$

$$\mathcal{L}[x_{i,0}] = \tilde{x} \cdot \tilde{t} \quad (4.9)$$

ここで、 $\tilde{x} = (1 - \psi^L) N \bar{x}$ および $\tilde{t} = \bar{t} / \{(1 - \psi^L) N\}$ である。式(4.7)と(4.8)より $\mathcal{L}[x_{i,j}^m]$ を消去すると以下を得る。

$$\mathcal{L}[x_{i,j}] = \mathcal{L}[x_{i,j-1}] \left(\psi^L + \frac{1 - \psi^L}{\tilde{t} s + 1} \right) = \mathcal{L}[x_{i,0}] \left(\psi^L + \frac{1 - \psi^L}{\tilde{t} s + 1} \right)^j$$

ここで、二項定理を用いると次の様になる。

$$\mathcal{L}[x_{i,j}] = \tilde{x} \cdot \tilde{t} \sum_{k=0}^j {}_j C_k (\psi^L)^{j-k} \left(\frac{1 - \psi^L}{\tilde{t} s + 1} \right)^k \quad (4.10)$$

式(4.10)を逆 Laplace 変換⁽²⁾し, j に N を代入すると経過時間 t の関数としてインパルス応答曲線を得る。

$$x_{i,N}(t) = \bar{x} \cdot \bar{t} (\psi^L)^N \delta(t) + \bar{x} \sum_{k=1}^N {}_N C_k (\psi^L)^{N-k} \left\{ (1 - \psi^L)^2 N \right\}^k (t/\bar{t})^{k-1} \frac{e^{-(1-\psi^L)Nt/\bar{t}}}{(k-1)!} \quad (4.11)$$

普通, $t > 0$ なので上式(4.11)の右辺第一項は0であり, 計算機シミュレーションに同式を使用する場合, 右辺第一項を無視することができる。また, 通り抜け段モデルにおける流体の流れを考えてみると, 流体は段を通過する毎に, 段上液と混合するか混合しないかの二者択一を繰り返しながら流れて行くので, 式(4.11)に二項係数が含まれているのは納得できる結果である。二項分布では, N が非常に大きくなると, 分布が正規分布に近づく⁽³⁾。通り抜け段モデルによるインパルス応答波形は基本的に二項分布であるが, 通り抜け段一段の高さを充填物の大きさに選ぶ場合, 段数 N は数百以上になるので, 応答波形はほとんど正規分布と考えてよい。

4.2.2 インパルス応答波形のモーメント

塔の軸方向混合特性を調べる場合, 一般的に, 応答曲線の統計モーメントは他の表現法よりも好ましい⁽⁴⁾。なぜなら, 以下に示す様に統計モーメントは分散パラメータと直接関連付けることができるからである。平均滞留時間で規格化された時間 $\theta (= t/\bar{t})$ の関数として規格化されたモル分率 $E (= x_{i,N}/\bar{x})$ を用いて式(4.11)を規格化すると次式となる。

$$E(\theta) = (\psi^L)^N \delta(\theta) + \sum_{k=1}^N {}_N C_k (\psi^L)^{N-k} \left\{ (1 - \psi^L)^2 N \right\}^k \theta^{k-1} \frac{e^{-(1-\psi^L)N\theta}}{(k-1)!} \quad (4.12)$$

また, 軸方向混合特性と関係のあるモーメントは次式で計算される。

$$\mu_p \equiv \int_0^{\infty} \theta^p E(\theta) d\theta \quad (4.13)$$

$$\sigma^2 = \mu_2 - (\mu_1)^2 \quad (4.14)$$

これを直接計算した結果は次の様になる。計算の過程は4.2.3節で述べる。

$$\mu_1 = 1 \quad (4.15)$$

$$\sigma^2 = \frac{1 + \psi^L}{1 - \psi^L} \cdot \frac{1}{N} \quad (4.16)$$

式(4.16)は, 充填水蒸留塔の分離性能解析に軸方向異種濃度混合の影響を取り入れる際に, どの様に ψ^L を決めるべきかを示している。通り抜け段モデルでは, 段数および通り抜け係

数の二つが塔内軸方向の流体混合を表すパラメータとなっているが、段数 N は、通り抜け段の高さが充填物の大きさもしくは周期構造の長さなどの特性長さとなる様を選ぶべきである。この時、適切な通り抜け係数の値を選ぶことによって、任意の異種濃度混合状態を表現することができる。さらに、同じ段数に対して、蒸気通り抜け係数 ψ^V と液通り抜け係数 ψ^L を互いに独立して選ぶことができ、異種濃度混合の程度が異なる二つの流れを一つの段数を持つモデルで取り扱うことができる。

4.2.3 モーメントの計算

この節では、簡単のため通り抜け係数 ψ^L を ψ と省略する。式 (4.12) を式 (4.13) に代入し、 $\theta^p \delta(\theta) = 0$ (ただし $p > 0$)⁽¹⁾ に注意すれば次式を得る。

$$\mu_p = \sum_{k=1}^N {}_N C_k \psi^{N-k} \frac{\{(1-\psi)^2 N\}^k}{(k-1)!} \int_0^\infty \theta^{p+k-1} e^{-(1-\psi)N\theta} d\theta \quad (4.17)$$

上式の右辺で部分積分を連続的に行うことにより、次を得る。

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty \theta^{p+k-1} e^{-(1-\psi)N\theta} d\theta \\ &= \left[\frac{e^{-(1-\psi)N\theta}}{-(1-\psi)N} \left(\theta^{p+k-1} + \frac{(p+k-1)\theta^{p+k-2}}{(1-\psi)N} + \dots + \frac{(p+k-1)!}{\{(1-\psi)N\}^{p+k-1}} \right) \right]_0^\infty \\ &= \frac{(p+k-1)!}{\{(1-\psi)N\}^{p+k}} \end{aligned} \quad (4.18)$$

すると、式 (4.17) は次の様を書く事ができる。

$$\mu_p = \sum_{k=1}^N {}_N C_k \psi^{N-k} (1-\psi)^k \frac{(p+k-1)(p+k-2)\dots(k+1)k}{\{(1-\psi)N\}^p} \quad (4.19)$$

式 (4.19) 右辺の足し合わせにおいて以下の関係式を用いる。

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^N k(k-1)(k-2)\dots(k-p)({}_N C_k) \psi^{N-k} (1-\psi)^k \\ &= (1-\psi)^{p+1} N(N-1)(N-2)\dots(N-p) \\ & \quad \times \sum_{k=p+1}^N \frac{(N-p-1)!}{(k-p-1)! \{(N-p-1)-(k-p-1)\}!} \psi^{(N-p-1)-(k-p-1)} (1-\psi)^{k-p-1} \\ &= (1-\psi)^{p+1} N(N-1)(N-2)\dots(N-p) \{\psi + (1-\psi)\}^{N-p-1} \\ &= (1-\psi)^{p+1} N(N-1)(N-2)\dots(N-p) \end{aligned} \quad (4.20)$$

結局、一次モーメントは次の様に計算できる。

$$\mu_1 = \frac{1}{(1-\psi)N} \sum_{k=1}^N k({}_N C_k) \psi^{N-k} (1-\psi)^k = \frac{(1-\psi)N}{(1-\psi)N} = 1 \quad (4.21)$$

同様に二次モーメントは次の様になる。

$$\begin{aligned}
 \mu_2 &= \frac{1}{\{(1-\psi)N\}^2} \sum_{k=1}^N (k+1)k({}_N C_k) \psi^{N-k} (1-\psi)^k \\
 &= \frac{1}{\{(1-\psi)N\}^2} \sum_{k=1}^N \{k(k-1) + 2k\}({}_N C_k) \psi^{N-k} (1-\psi)^k \\
 &= \frac{1}{\{(1-\psi)N\}^2} \{(1-\psi)^2 N(N-1) + 2(1-\psi)N\} \\
 &= 1 + \frac{1+\psi}{1-\psi} \cdot \frac{1}{N}
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

式(4.21)と(4.22)が求める式である。

4.3 インパルス応答シミュレーション

4.2節では、全ての段の流量、液ホールドアップ、通り抜け係数が等しいという簡単化された場合について、通り抜け段モデルを用いて充填層のインパルス応答波形を解析的に解いた。ここでは、実験で測定したインパルス応答波形の解析を行うにあたり、通り抜け段モデルの各段のパラメータが異なる場合についてもシミュレーションを行うことができるよう開発した計算コードについて述べる。

計算モデル

液相の流動状態を表現する槽列モデルを考える。計算モデルでは、塔内の流れの仮想段に対して上から順に番号を付ける。ここで、第1段と第N段を完全混合槽として、通り抜け流れが存在するのは第2段から第N-1段とし、この部分を充填部と仮定する。第1段に流入する液流量を L_{in} 、第j段から流出する液流量を L_j とする。ここで、段上液と混合せずに段を通り抜けてゆく流体の割合を軸方向異種濃度混合の影響を表す通り抜け係数 ψ_j^L と定義する。さらに、計算を行うにあたり以下の仮定を行う。

1. 注目成分 (HTO) の濃度変化のみを考える。
2. 流れは定常で、各段に存在する液量 U_j は一定とする。
3. 各段で完全混合して出て行く流体の組成と段上液の組成が等しい。

基礎式

式(2.2)を導出したのと同様に, 注目成分に対する物質収支式を考えると以下の様になる。

$$(j = 1) \\ U_1 \frac{dx_1}{dt} = -L_1 x_1 + L_{in} x_{in} \quad (4.23)$$

$$(2 \leq j \leq N - 1) \\ U_j \frac{dx_j}{dt} = -L_j x_j + (1 - \psi_j^L) \sum_{m=1}^{j-1} \left(\prod_{n=1}^{m-1} \psi_{j-n}^L \right) L_{j-m} x_{j-m} \quad (4.24)$$

$$(j = N) \\ U_N \frac{dx_N}{dt} = -L_N x_N + \sum_{m=1}^{N-1} \left(\prod_{n=1}^{m-1} \psi_{N-n}^L \right) L_{N-m} x_{N-m} \quad (4.25)$$

ここで, x_j は第 j 段の注目成分のモル分率である。塔のインパルス応答を計算する場合, 初期条件は, $x_1 = x^0$ (x^0 はトレーサの注目成分のモル分率), $x_j = 0$ ($2 \leq j \leq N$), 境界条件は $x_{in} = 0$ である。また, 第1段, 第 N 段には通り抜けが無いので, $L_{in} = L_1 = L_N$ である。

式(4.23)~(4.25)の物質収支式は, 以下に示す連立方程式の形に書くことができる。

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \mathbf{A} \mathbf{X} \quad (4.26)$$

$$\frac{d\mathbf{X}}{dt} = \left[\frac{dx_1}{dt}, \frac{dx_2}{dt}, \frac{dx_3}{dt}, \dots, \frac{dx_{N-1}}{dt}, \frac{dx_N}{dt} \right] \quad (4.27)$$

$$\mathbf{X} = [x_1, x_2, x_3, \dots, x_{N-1}, x_N] \quad (4.28)$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} -\frac{L_1}{U_1} & 0 & \dots & 0 \\ \frac{(1 - \psi_2^L) L_1}{U_2} & -\frac{L_2}{U_2} & \dots & 0 \\ \frac{(1 - \psi_3^L) \psi_2^L L_1}{U_3} & \frac{(1 - \psi_3^L) L_2}{U_3} & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{(1 - \psi_{N-1}^L) \left(\prod_{n=1}^{N-3} \psi_{N-n-1}^L \right) L_1}{U_{N-1}} & \frac{(1 - \psi_{N-1}^L) \left(\prod_{n=1}^{N-4} \psi_{N-n-1}^L \right) L_2}{U_{N-1}} & \dots & 0 \\ \frac{1}{U_N} \left(\prod_{n=1}^{N-2} \psi_{N-n}^L \right) L_1 & \frac{1}{U_N} \left(\prod_{n=1}^{N-3} \psi_{N-n}^L \right) L_2 & \dots & -\frac{L_N}{U_N} \end{bmatrix} \quad (4.29)$$

計算手順

Runge-Kutta-Gill法⁽⁵⁾を用いて式(4.26)を逐次計算し, インパルス応答曲線を得た。

1. U_j の初期値および操作条件である供給液流量, 通り抜け係数 ψ_j^L , 繰り返し回数, 時刻幅 Δt を与える。第1段はトレーサ投入段とし, $x_1(t) = x^0$ を与える。
2. 行列(4.29)の行列要素を計算する。
3. Runge-Kutta-Gill法を用いて, Δt 秒後の x_j を求める。これを指定した回数繰り返す。

4.4 充填塔のインパルス応答の測定

4.4.1 装置および測定手法

使用した塔は内径16 mm, 有効充填長100 cmの充填塔で, 水蒸留実験に使用したのと同じ塔である。これに, 大きさ3 mmもしくは6 mmのDixon gauze ringを充填した。装置の概要を図4.2に示す。

プレウェッティングを行い充填層を十分に濡らした後, マイクロチューブポンプ(東京理化: MP-3N)を用いて充填層上部から純水を流量一定で流した。また, 空気ポンプ(イワキ: APN-450NAT)を用いて充填層下部から湿り空気を供給し, 充填層内を気液向流状態とした。充填層内の流れが十分に定常状態となった後, 少量のベンゼンスルホン酸(ナカライテスク: Extra pure reagent)をトレーサとして塔頂の液流に注入した。一回の測定で使用したベンゼンスルホン酸の体積と濃度はそれぞれ0.2 ml, 0.1 mol/lである。トレーサ注入時間を測定開始時刻として, 塔底の濃度をコンピュータ制御の分光光度計(島津製作所: SPD-M6A)で2秒おきに測定した。分光光度計に気泡が入ると測定ができなくなるので, それを防ぐ目的で塔下部に液溜を設けている。充填層部分のみのインパルス応答を解析するためには, 測定された応答波形から, この液溜での混合の影響を差し引く必要がある。したがって, 液溜のインパルス応答の測定も行った。

トレーサは測定対象の流体と全く同じ挙動を示すことが必要であるが, ベンゼンスルホン酸のトレーサとしての妥当性は, トリチウム水をトレーサとして行ったインパルス応答測定の結果と比較することで確かめた。これは付録3で説明する。

4.4.2 測定結果

図4.3にインパルス応答波形を示す。横軸はトレーサ注入直後からの経過時間 t , 縦軸はベンゼンスルホン酸のモル濃度 $C(t)$ である。トレーサ粒子は全て同時に装置内に注入されるが, 充填層内の流体が様々な速度で流れていることにより, トレーサ粒子が装置を通過し

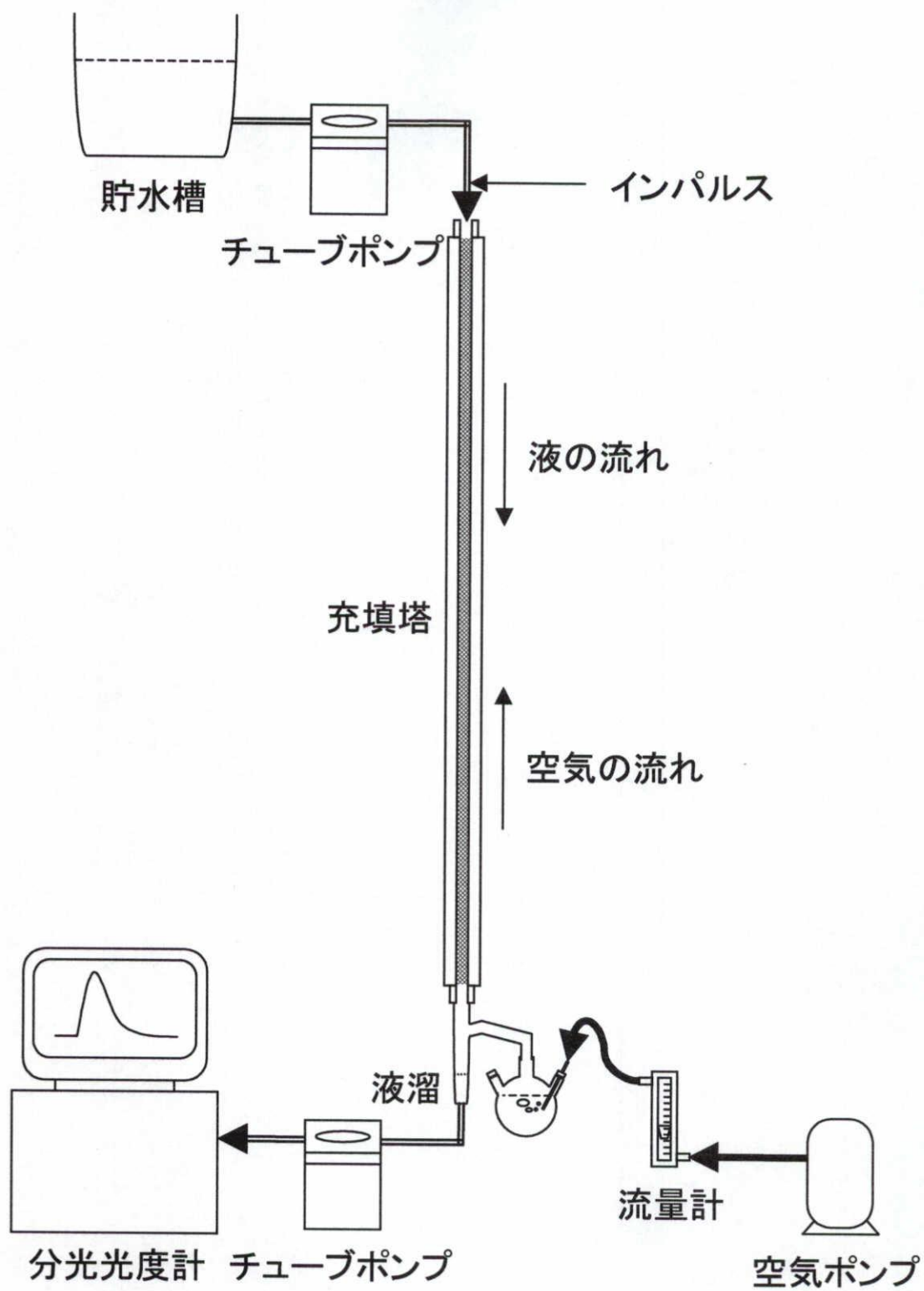
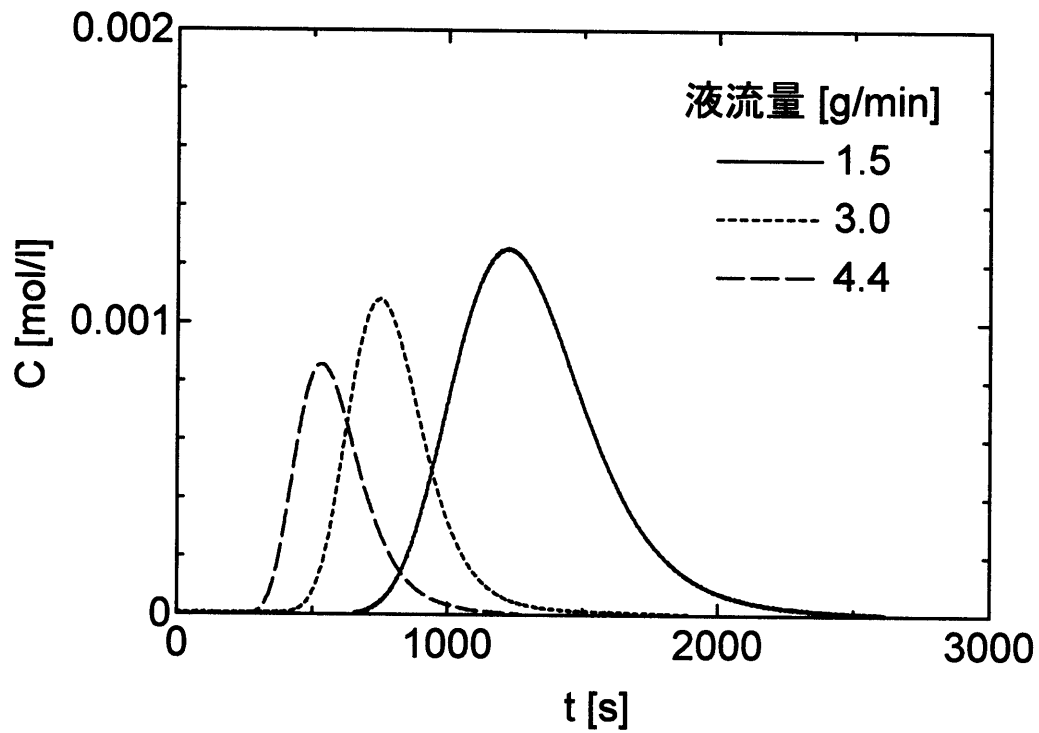
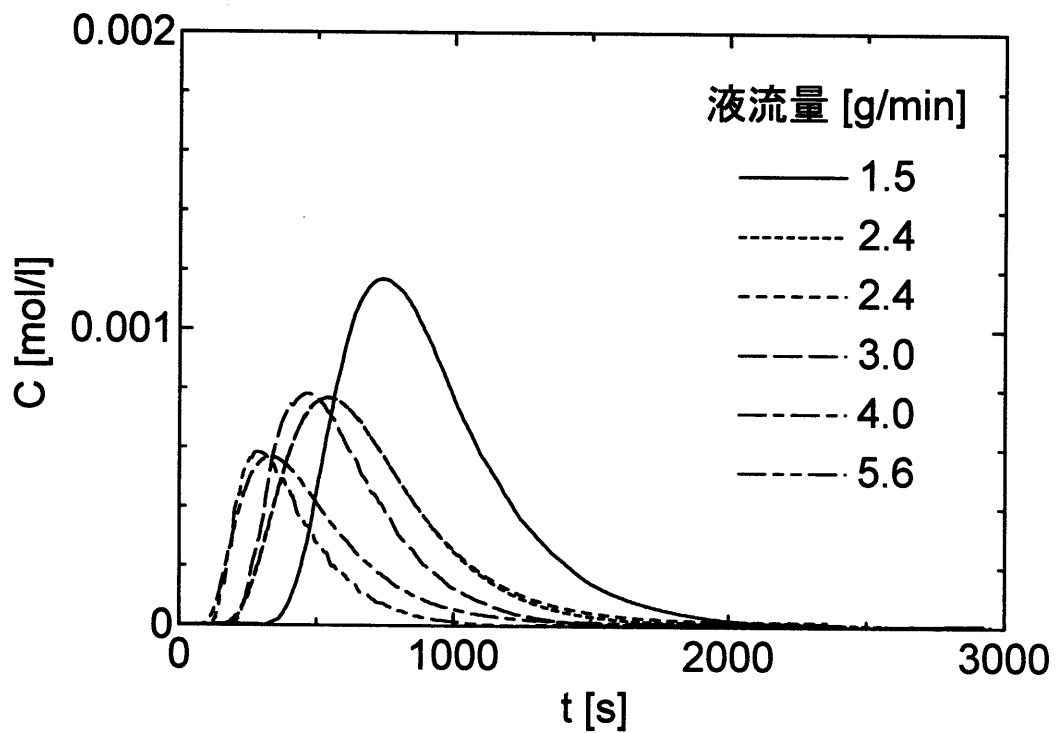


図 4.2: インパルス応答測定装置



(a) 3 mm Dixon gauze ring 充填塔



(b) 6 mm Dixon gauze ring 充填塔

図 4.3: Dixon gauze ring 充填塔のインパルス応答波形

て流れ出るのに要する時間(滞留時間)に分布が生じる。滞留時間 t で装置から流出するトレーサ粒子の割合 $E(t)$ は次式で計算できる⁽¹⁾。

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t)dt} = \frac{C(t)}{\sum_{i=1}^m C_i \Delta t} \quad (4.30)$$

ここで、 m は十分長い時間測定した場合のデータ数、 Δt は測定の時間間隔である。また、滞留時間の平均値 \bar{t} は $E(t)$ の一次モーメントであり、次式で計算できる。

$$\bar{t} = \int_0^{\infty} tE(t)dt = \sum_i t_i E_i \Delta t \quad (4.31)$$

装置内の液ホールドアップを U_T 、液流量を F_l とすると、 $\bar{t} = U_T/F_l$ もまた平均滞留時間と呼ぶ。ここでは、 $\bar{t} = \bar{t}$ と仮定して、装置内液ホールドアップを $U_T = \bar{t} \times F_l$ により求めた。しかし、一般的にこれは正しくないので注意を要する⁽¹⁾。充填層内の混合度合いが大きい場合、インパルス応答曲線が非常に長い尾をひき、流出流体の濃度が測定限界以下に小さくなるので、式(4.31)により計算された \bar{t} は真の平均滞留時間より小さくなるからである。

インパルス応答波形から計算された平均滞留時間 \bar{t} および液ホールドアップ U_T を測定条件とともに表4.1に示す。表から、液流量の増加につれて、平均滞留時間が小さくなり、反対にホールドアップは増加する傾向にあることがわかる。また、同じ液流量に対して6 mmのホールドアップよりも3 mmのそれが大きくなっているが、これは3 mmの方が充填物の表面積が大きいことから妥当であると考えられる。また、実験番号d3-15の場合で言えば1432 sに対して1222 sと、平均滞留時間に比べてインパルス応答波形のピーク時間 t_{peak} が小さくなっている。その他の実験の場合も同様の傾向を示しており、大きさ3 mmのDixon gauze ringの場合、平均滞留時間に対する波形のピーク位置の比 t_{peak}/\bar{t} がおよそ0.85、大きさ6 mmのDixon gauze ringの場合およそ0.7である。これを、図4.4に示す。塔軸方向の流体混合が小さく、非常に理想的に流れる場合、インパルス応答の波形は平均滞留時間にピークを持ち、その広がりも小さくなる。すなわち、6 mmのDixon gauze ringの充填層は、3 mmのそれよりも軸方向混合が大きく、分離に悪い影響を与えていることがわかる。

図4.5に液溜以下の部分のインパルス応答波形を示す。また、インパルス応答波形から計算により求められた平均滞留時間および液ホールドアップを表4.2に示す。表から、計算により求められた液ホールドアップは、液溜量とチューブ内液量の和よりもわずかに大きいことがわかる。この差は、実験手法の精度を考えれば許容できる範囲である。

表 4.1: Dixon gauze ring 充填塔の平均滞留時間と液ホールドアップ

実験番号	充填物サイズ [mm]	充填率 [g/cm ³]	液流量 [g/min]	空気流量 [ℓ/min]	平均滞留時間 \bar{t} [s]	ホールドアップ [g]
d3-15	3	0.67	1.5	1.2	1432	35.8
d3-30	3	0.67	3.0	2.4	863	43.1
d3-44	3	0.67	4.4	3.5	630	46.2
d6-15	6	0.297	1.5	1.2	977	24.4
d6-24a	6	0.32	2.4	2.0	765	30.6
d6-24b	6	0.32	2.4	2.0	775	31.0
d6-30	6	0.297	3.0	2.4	611	30.5
d6-40	6	0.32	4.0	3.2	557	37.2
d6-56	6	0.297	5.6	4.5	408	38.0

表 4.2: 液溜の平均滞留時間と液ホールドアップ

実験番号	液溜量 [g]	チューブ内液量 [g]	液流量 [g/min]	平均滞留時間 \bar{t} [s]	液ホールドアップ [g]
re-15	4.2	1.85	1.5	251	6.28
re-24	6.0	1.80	2.4	206	8.24
re-30	6.9	1.85	3.0	183	9.14
re-40	10.5	1.80	4.0	196	13.1
re-56	14.0	1.85	5.6	189	17.7

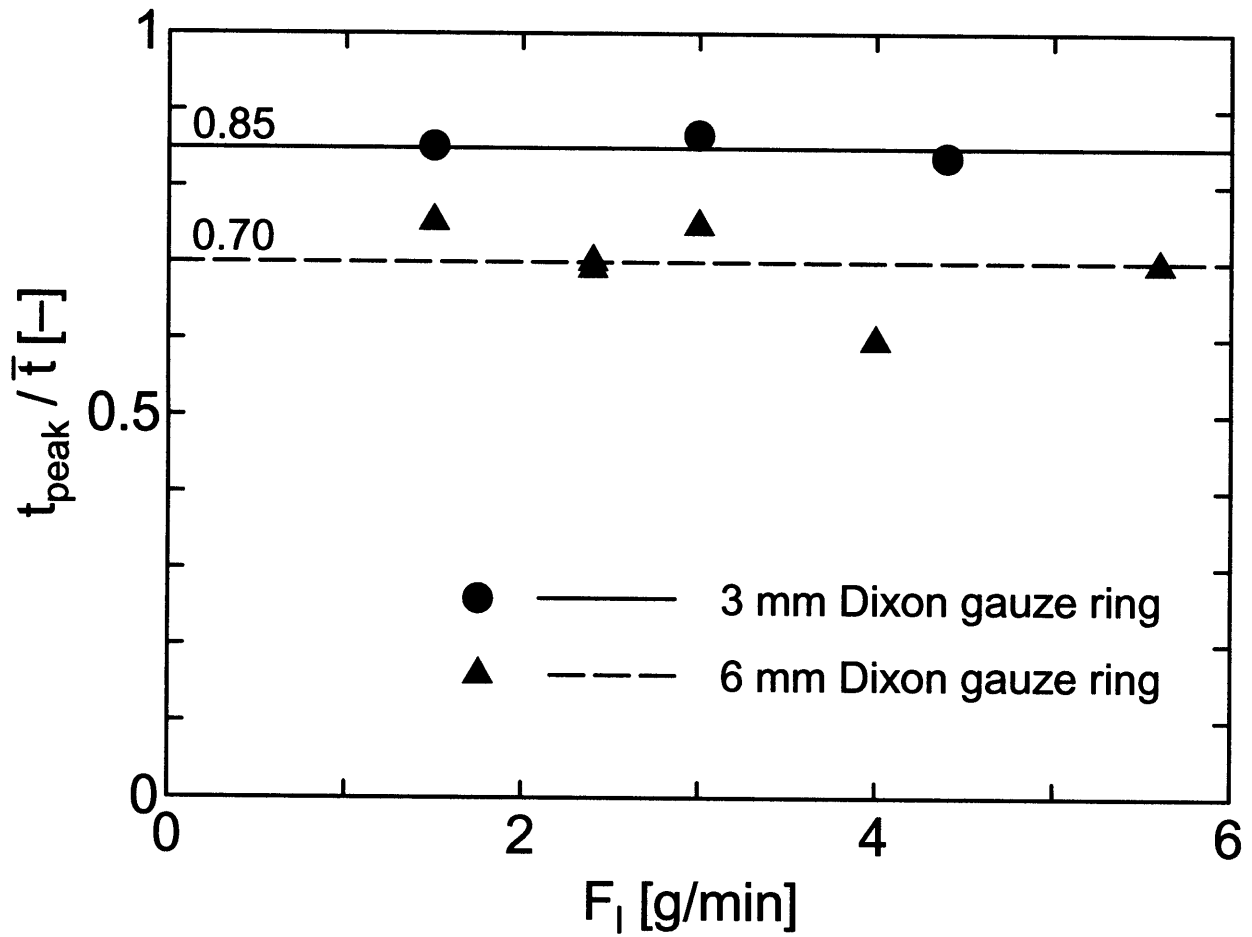


図 4.4: インパルス応答波形のピーク時間と平均滞留時間の比

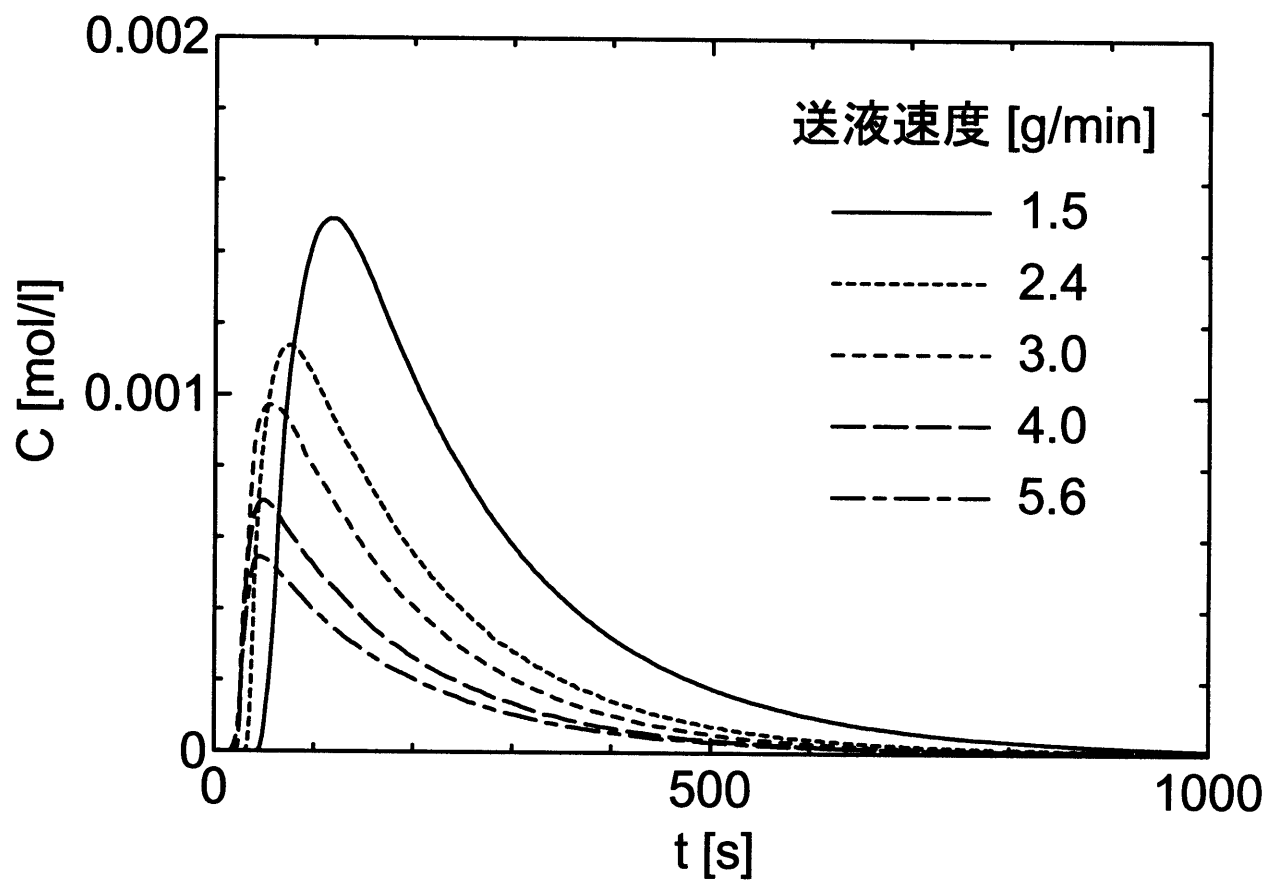


図 4.5: 液溜のインパルス応答波形

4.5 軸方向異種濃度混合の通り抜け係数の値

軸方向異種濃度混合の通り抜け係数の値は、前節で述べたインパルス応答の測定波形と通り抜け段モデルによるシミュレーション波形が一致するように決定した。実験は図4.2に示した装置を用いて行ったが、この装置では塔頂から投入されたトレーサは充填塔、液溜を通過した後、分光光度計で測定される。したがって、充填塔部分のみの流体混合に関する情報を得るためには、液溜部分の混合を分離して取り扱う必要がある。そこで、液溜部分だけのインパルス応答の測定波形を解析して、液溜のモデル化を行い、その液溜のモデルを液相内流動モデルに組み込んで、装置全体の解析を行った。

4.5.1 液溜のインパルス応答波形の解析

液溜は完全混合槽と仮定した。また、配管のゴムチューブは内径が3 mmと小さいことから、流れ方向の混合は無視できるとした。すなわち、液溜の応答波形は、配管の内容積を流量で割った時間だけ遅れたものとなる。配管容量は1.8 gであった。

液溜インパルス応答の測定波形とモデルによる計算波形の比較を図4.6に示す。一例として、液流量2.4 g/minおよび5.6 g/minの二つの場合を示している。横軸はトレーサを投入してからの経過時間、縦軸は吸光度である。どちらの場合の計算結果も、測定波形の立ち上がりや尾を引く様子をうまく表現できている。測定波形のピーク部分が計算波形に比べてなまっていることは、トレーサ量が無限小にできないことや、チューブポンプ部での掻き混ぜがあることなど、実験の非理想的な要因によると考えられる。

4.5.2 充填塔のインパルス応答

4.5.1節の結果から、液溜を完全混合槽にモデル化し、4.3節で述べた計算モデルに組み込んで、充填層も含めた装置全体のインパルス応答解析を行った。モデルのパラメータである段数を、一段の高さが充填物の大きさとなるように選んだ。充填部の有効長は100 cmであったので、3 mm Dixon gauze ringの場合 $N = 333$ 、6 mm Dixon gauze ringの場合 $N = 167$ とした。液流量1.5 g/min、6 mm Dixon gauze ring 充填層の場合を図4.7に示す。横軸はトレーサを投入してからの経過時間、縦軸はベンゼンスルホン酸のモル濃度である。図から、 $\psi^L = 0.76$ の場合の計算波形が測定波形を最も良く表していることがわかる。この様にして求めた通り抜け係数 ψ^L の値と式(4.16)から、インパルス応答波形の分散値 σ^2 を計算した。

また、本研究の測定結果を既報の実験値と比較するため、軸方向分散モデルについて考える。軸方向分散モデルとは、軸方向には分散するが半径方向には分散のない円管内の非定

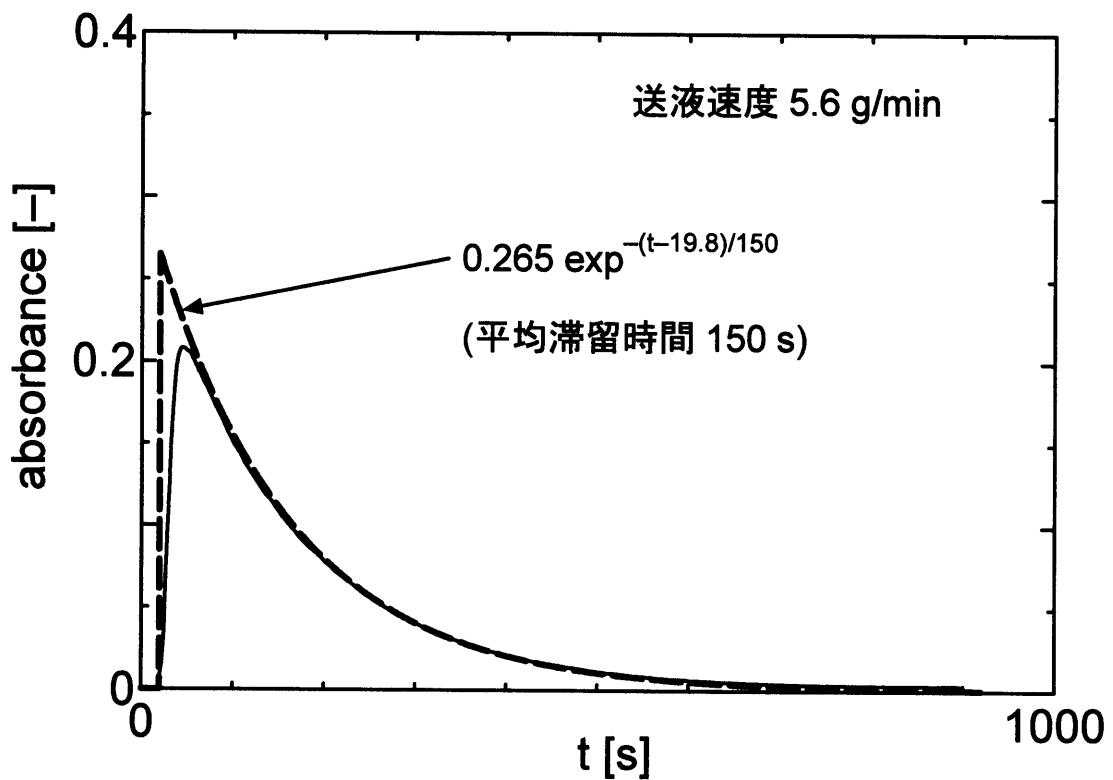
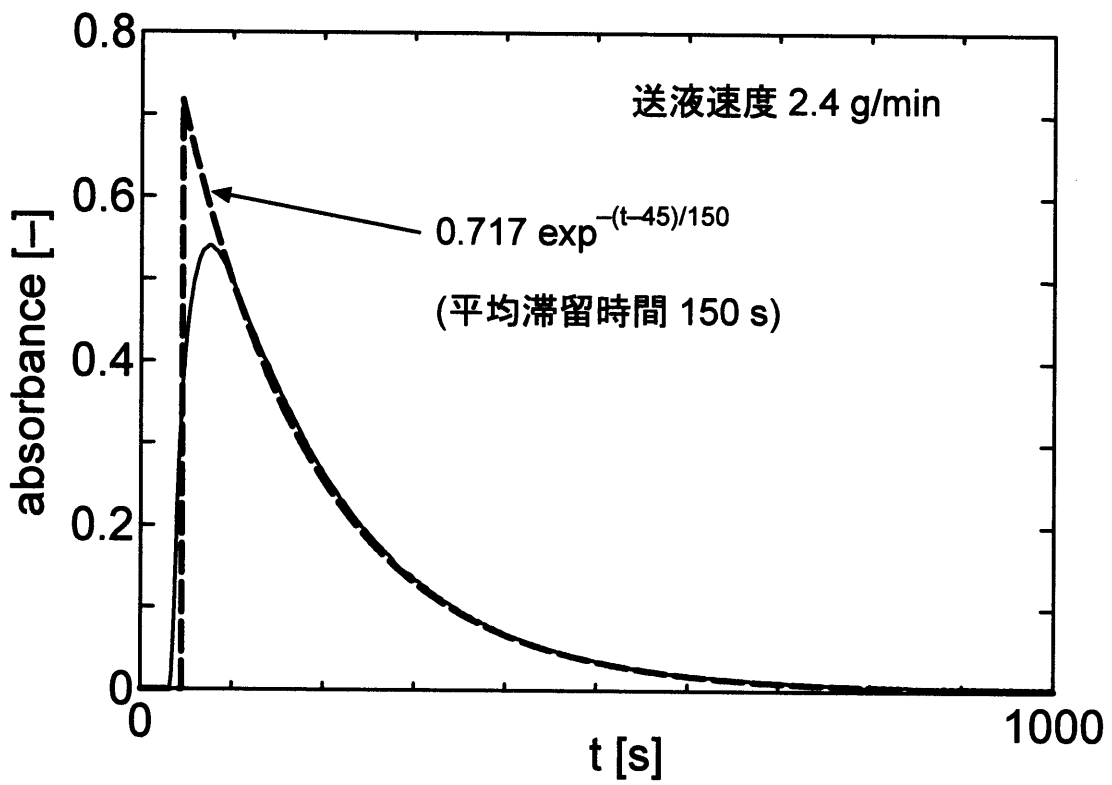


図 4.6: 液溜インパルス応答の測定波形とモデルによる計算波形の比較

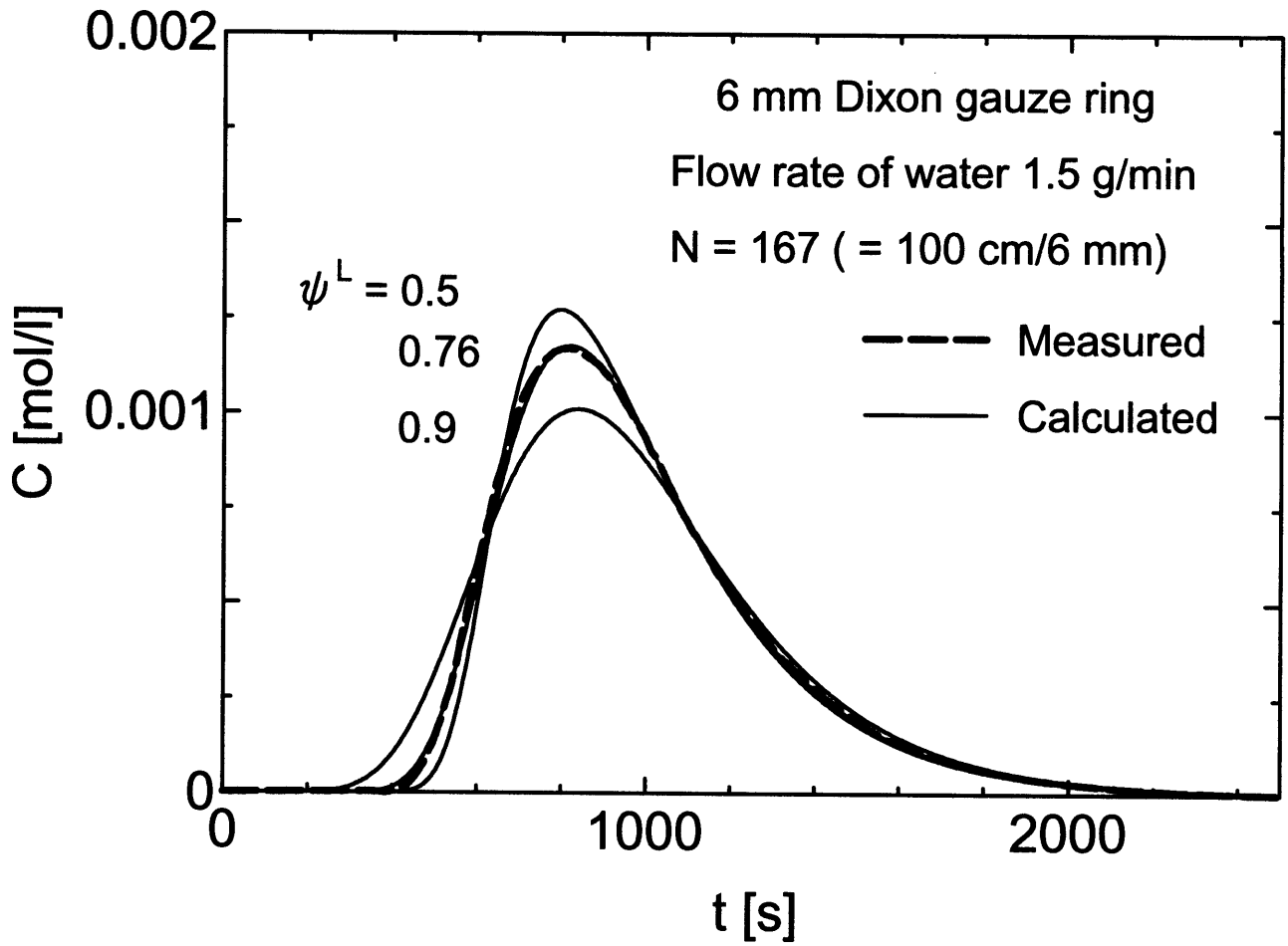


図 4.7: インパルス応答の測定波形とモデルによる計算波形の比較

表 4.3: 充填層の特性パラメータと物質移動の Peclet 数

d_p (mm)	F_v (g/min)	U_T (g)	v_L (cm/s)	Re_L (-)	N (-)	ψ^L (-)	σ^2 (-)	Pe (-)
3	1.5	25	0.10	3.4	333	0.77	0.023	0.27
	3.0	28	0.18	6.0	333	0.73	0.019	0.32
	4.4	30	1.25	8.3	333	0.75	0.021	0.30
6	1.5	12	0.20	14	167	0.76	0.044	0.30
	2.4	13	0.31	21	167	0.85	0.074	0.18
		12	0.33	22	167	0.83	0.064	0.21
	3.0	13	0.39	26	167	0.85	0.074	0.18
	4.0	13	0.52	35	167	0.87	0.086	0.16
	5.6	14	0.68	46	167	0.85	0.074	0.18

常流れを記述するモデルであり、以下の式で表される⁽¹⁾。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v_L \frac{\partial C}{\partial z} + E_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + S \quad (4.32)$$

ここで、 E_L は軸方向分散(混合拡散)係数と呼ばれ、分子拡散係数および速度分布によって生じる混合効果を表す項の和で定義される。また、 S は注目成分の生成を表す項である。BischoffとLevenspiel⁽⁶⁾は、この軸方向分散モデルを解いて、分散 σ^2 と物質移動の Peclet 数 $Pe(= d_p v_L / E_L)$ との関係を表す以下の式を得た。

$$\sigma^2 = \frac{2}{(H_c/d_p)Pe} + \frac{8}{(H_c/d_p)^2 Pe^2} \quad (4.33)$$

この式を用いて、本研究で得た σ^2 の値を物質移動の Peclet 数に対応させた。計算した Peclet 数を、通り抜け係数を始めとする様々な塔の固有パラメータとともに表 4.3 にまとめた。なお、Peclet 数はもともと伝熱に関する無次元数であるが、本論文では物質移動の Peclet 数のみを使用するので、以後、単に Peclet 数と呼ぶ場合は物質移動の Peclet 数を示す。

Peclet 数の多くの実験結果が要約されている鈴木⁽⁷⁾の総論では、比較的小さな流量域で液相の Peclet 数に対して 0.5 から 1 が推奨されている。文献(7)中の図 2 に、本研究で得た Peclet 数をプロットしたものを図 4.8 に示す。図から、本研究の Peclet 数の結果は他の多くの結果の示す範囲に十分に収まっており、本研究の実験手法および実験結果が妥当であることがわかる。

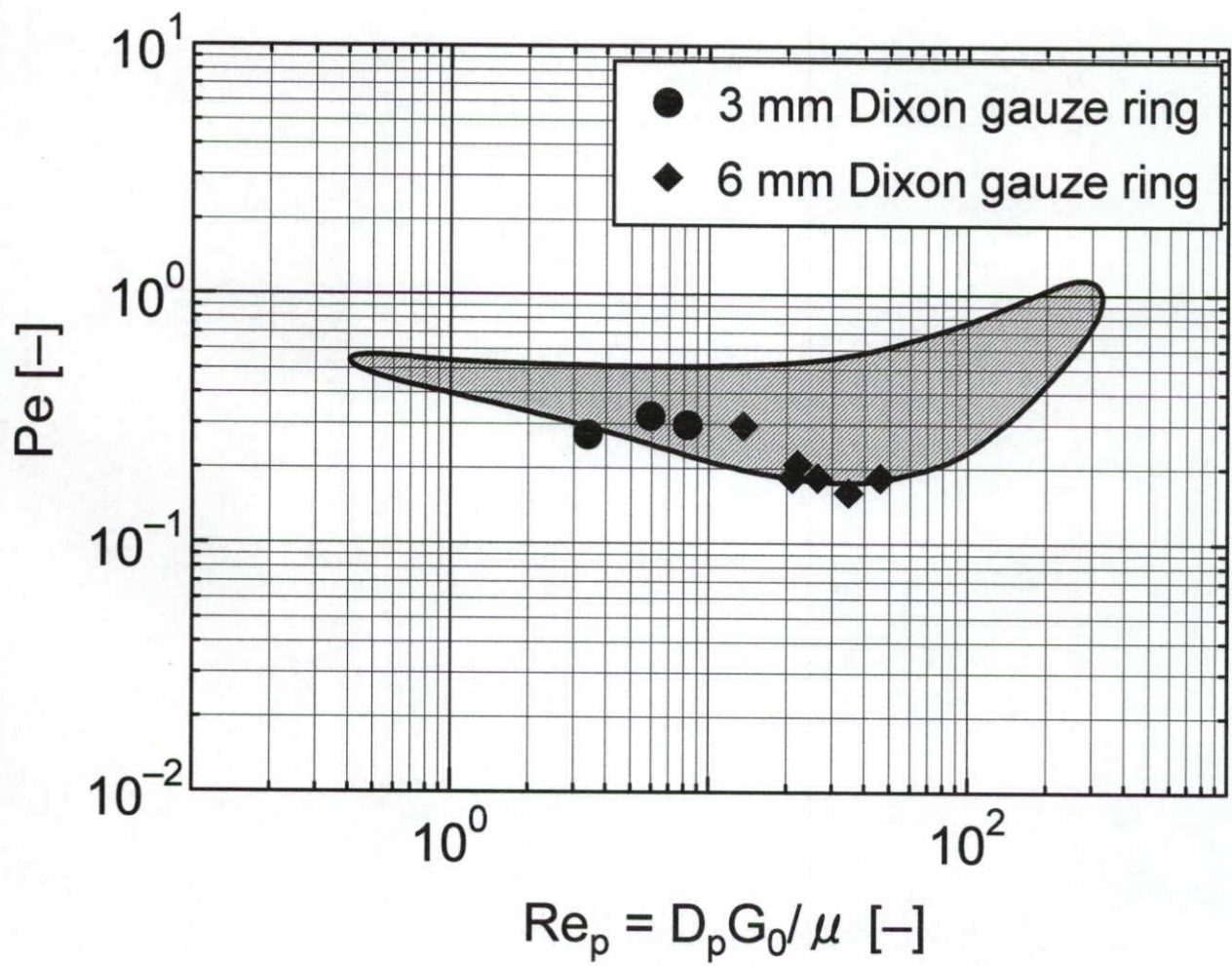


図 4.8: 様々な充填層の物質移動に関する Peclet 数の分布

表 4.4: 各種モデルによる軸方向分散の表現の比較

集中定数系モデル	
完全混合槽列モデル	$\sigma^2 = \frac{1}{N}$
通り抜け段モデル	$\sigma^2 = \frac{1 + \psi^L}{1 - \psi^L} \cdot \frac{1}{N}$
分布定数系モデル	
軸方向分散モデル	$\sigma^2 = \frac{2}{Pe} + \frac{8}{Pe^2}$ $Pe = H_c v_L / E_L$

本章で取り扱った完全混合槽列モデル、軸方向分散モデルおよび通り抜け段モデルによる充填層軸方向分散の表現を表 4.4 にまとめた。表から、通り抜け係数 ψ^L が 0 の場合の通り抜け段モデルの軸方向分散は、完全混合槽列モデルのそれに一致することがすぐにわかるが、これは、通り抜け係数 ψ^L が 0 の場合の通り抜け段モデルが完全混合槽列モデルに帰着することから明らかである。また、通り抜け段モデルと軸方向分散モデルの比較により、通り抜け係数を分布定数系のパラメータである分散係数 E_L と関連付けることができることがわかる。

これまで、液相の通り抜け係数について述べてきたが、文献 (7) から蒸気相の通り抜け係数に関する知見を得た。文献 (7) では気相の Peclet 数に対して 2 の使用を推奨している。本研究で使用した Dixon gauze ring 充填層の液相混合特性は既往の研究とよく一致したから、気相に関しても既往の研究結果が十分に信頼できるとして、この値 2 を使用する。段数 N を H_c/d_p に選び、 $Pe = 2$ とした式 (4.33) と式 (4.16) を用いると、気相の通り抜け係数 ψ^V に対して 0 を得る。通り抜け係数 $\psi^V = 0$ は、段に入った蒸気が段内蒸気と完全に混合することを意味している。 $Pe = 2$ が完全混合槽に相当することは文献 (7) にも記述されている。

4.6 結言

充填塔の軸方向異種濃度混合の影響を評価する目的で、通り抜け段モデルに基づく物質収支式を解いて塔のインパルス応答波形の解析解を導出した。また、インパルス応答の実験結果を解析するために、計算機によるシミュレーション手法を開発した。

解析解によりインパルス応答波形のモーメントを計算したところ、二次モーメント(分散)の値と通り抜け段モデルのパラメータである軸方向混合の通り抜け係数との関係式を得た。

また, Dixon gauze ring 充填塔の液相インパルス応答波形を実験により測定し, 計算機シミュレーションにより解析を行って液相の通り抜け係数を得た。本研究で用いた充填層の物質移動の Peclet 数と既往の研究の値を比較したところ, 本研究で得た値は他の多くの実験が示す範囲に十分に収まっており, 本研究の実験手法および実験結果が妥当であることがわかった。また, 文献で得た知見により, 軸方向異種濃度混合の影響を表す蒸気相の通り抜け係数は0となることがわかった。

使用記号

C	: モル濃度 ($\text{mol}\cdot\ell^{-1}$)
C	: 二項係数
d_p	: 充填物の直径 (cm)
E	: 規格化されたモル分率 ($= x/\bar{x}$)
E	: 分散係数 ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
F	: 質量流量 ($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$)
H_c	: 通り抜け段一段の高さ (cm)
L	: 液流量 ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$)
$\mathcal{L}[\cdot]$: Laplace 変換の演算子
N	: 段数
Pe	: 物質移動の Peclet 数
Re	: Reynolds
s	: Laplace 変換の変数
t	: 経過時間 (s)
t_{peak}	: インパルス応答曲線のピーク時間 (s)
\bar{t}	: 平均滞留時間 (s)
U	: 液ホールドアップ (mol)
v_L	: 液の線流速 ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$)
x	: 液相内モル分率
$\delta(\cdot)$: Dirac のデルタ関数
Δt	: 数値計算の時間刻み幅
θ	: 平均滞留時間で規格化された経過時間 ($= t/\bar{t}$)
μ_p	: p 次の統計学モーメント
σ^2	: 分散 (二次モーメント)

ψ : 軸方向異種濃度混合の影響を表す通り抜け係数
(オーバーライン)
- : 塔全体にわたる平均値
~ : 段内の平均値
(下付き添え字)
 i : 成分
 j : 段
 l : 液相
 L : 液相
 T : 塔全体
 v : 蒸気相
(上付き添え字)
 L : 液相
 m : 完全混合
 V : 蒸気相

参考文献

1. Himmelblau, D. M., Bischoff, K. B.: "Process Analysis and Simulation Deterministic Systems", John Wiley & Sons (1968)
2. Oberhettinger, F., Badii, L.: "Tables of Laplace Transforms", Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1973)
3. 吉澤康和: 「新しい誤差論」実験データ解析法, 27, 共立出版株式会社 (1989)
4. Perry, R. H., Green, D. W.: "Perry's Chemical Engineers' Handbook" 7th ed., 16-40, McGraw-Hill (1997)
5. Press, W. H. *et al.*: "Numerical Recipes", 550, Cambridge University Press (1986)
6. Bischoff, K. B., Levenspiel, O.: *Chem. Eng. Sci.*, **17**, 245 (1962)
7. 鈴木基之: 化学工学, 「充填層内の流体混合」, **29**[4], 253 (1965)

第5章

通り抜け段モデルによる充填水蒸留塔の分離性能評価

5.1 緒言

通り抜け段モデルは、移動現象に関する解析を数理的に組み合わせて充填水蒸留塔の HETP 値を予測するモデルであり、入力パラメータである通り抜け係数を気液流体の物性値、塔の内径や高さなどの幾何条件、操作圧力、塔内蒸気流量などの運転条件、充填物の形、大きさ、充填状態などを考慮して評価することにより、それら諸因子が HETP 値に及ぼす影響を評価することができる。

本章では、大きさ 3 mm もしくは 6 mm の Dixon gauze ring を充填した内径 16 mm 有効充填長 100 cm の塔を用いて水蒸留実験を行い、測定した HETP 値と通り抜け段モデルによる計算値とを比較する。この検討を通して、充填水蒸留塔の分離性能評価手法としての通り抜け段モデルの有用性を示す。

5.2 充填塔を用いた水蒸留分離性能の測定

5.2.1 装置および測定手法

装置は、充填塔、リボイラ、コンデンサで構成され、これに恒温油浴槽、冷却水循環槽、温度制御および測定系などが付属している。概要を図 5.1 に示す。充填塔 (桐山製作所: FR65-1) は内径 16 mm、有効充填長 100 cm のパイレックスガラス製である。塔は銀メッキされた真空ジャケットで断熱し、さらに電熱ヒータで塔表面を 100 °C 近くまで加熱し温度調整を行っ

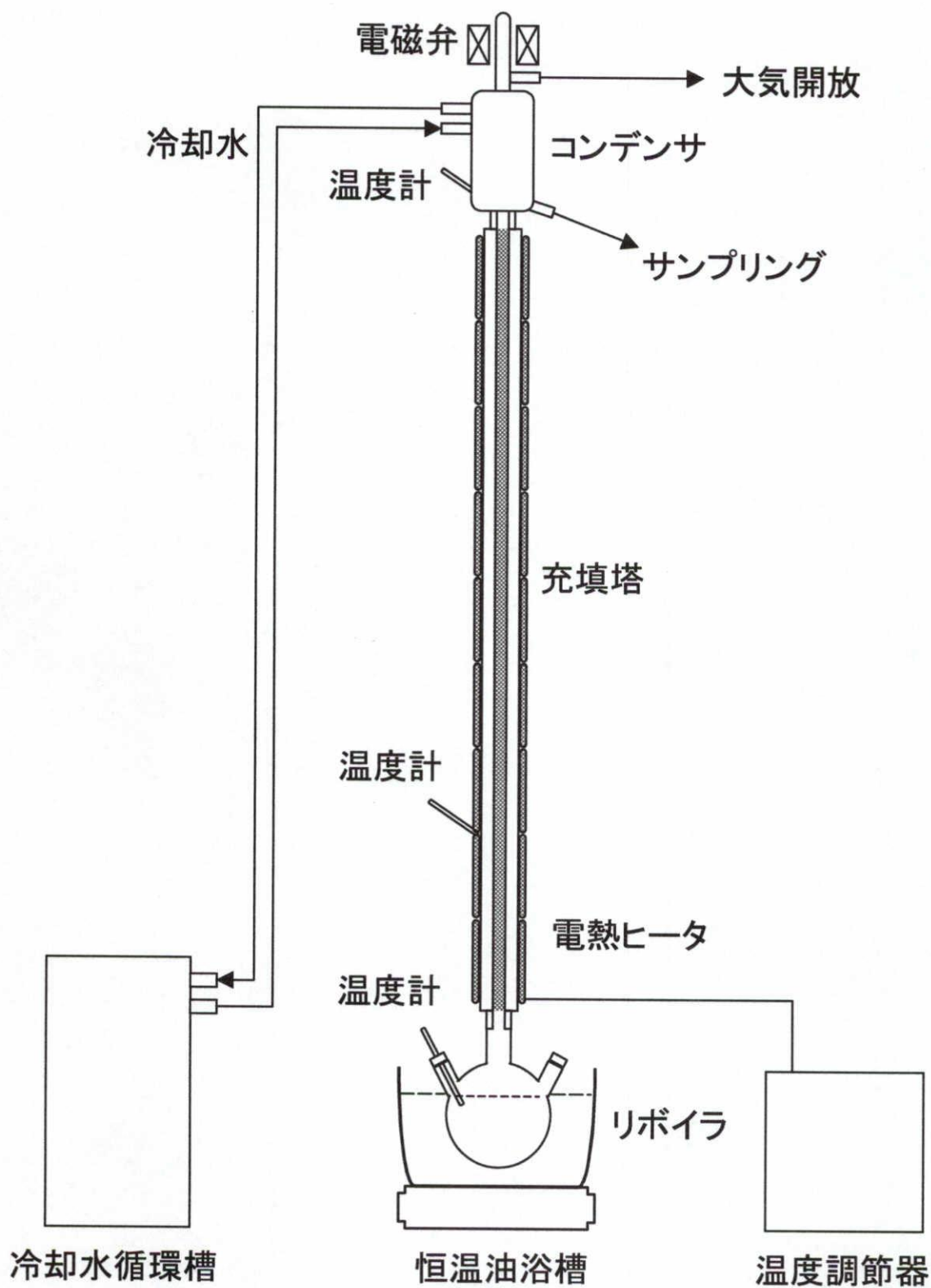


図 5.1: 充填水蒸留実験装置

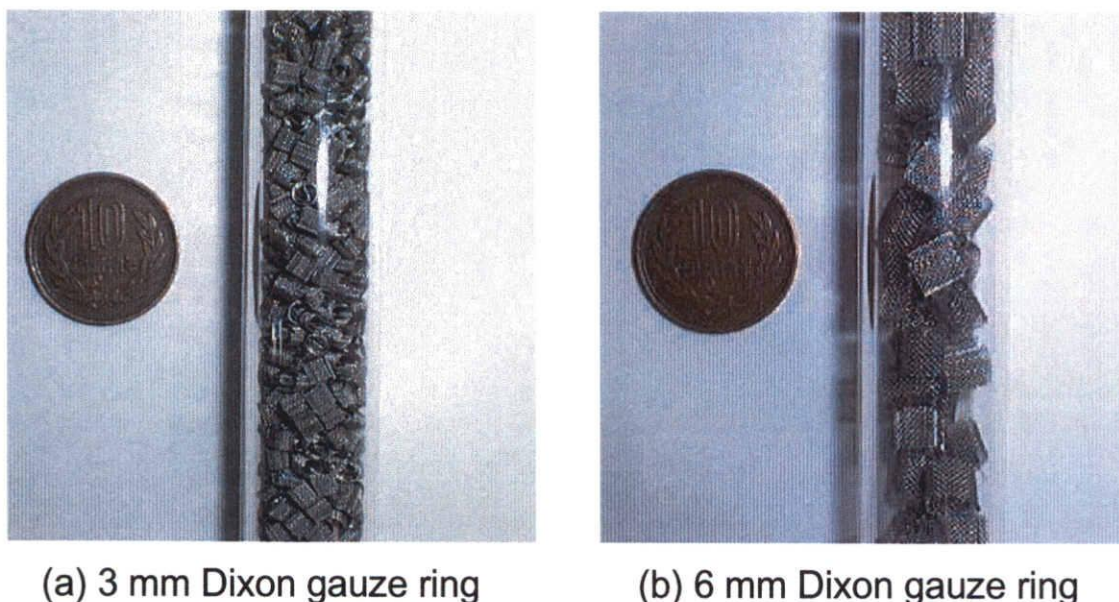


図 5.2: Dixon gauze ring の充填状態

た。電熱ヒータの出力調整にはPID制御方式の温度調節器(栄光電気株式会社: Thermolet TPC-A102C)を用いた。リボイラは 500 cm^3 の丸底フラスコで、内部の試料は恒温油浴槽(東洋製作所: ビスコン-ハイ Model vc-250)で加熱される。蒸気流量は油(東芝シリコーン社: TSF458-100)の温度を変えることで制御される。真空断熱の還流コンデンサ(桐山製作所: FR66-4)はパイレックスガラス製で、電磁弁により凝縮液をサンプリングできる。冷却水は冷却水循環槽(Toyo: LCH-130F)によって $20\text{ }^\circ\text{C}$, 120 l/h に制御した。コンデンサには通気孔が設けられており、実験は大気開放で行われる。コンデンサの冷却能力は本実験範囲では十分であり、蒸気はコンデンサで全縮されるが、トリチウム水を使用するため通気孔は実験室排気設備と接続してある。

使用した充填物は大きさ 3 mm および 6 mm のDixon gauze ringである。これらが塔内に充填されている様子を図5.2に示す。また、充填物の重量および充填率の測定値を表5.1に示す。文献⁽¹⁾によると、Dixon gauze ringの充填率は 3 mm の場合 500 kg/m^3 、 6 mm の場合 300 kg/m^3 であるから、本研究の場合、塔径に対する充填物の大きさの比が大きいことを考えれば妥当な値であると考えられる。

試料トリチウム水の濃度は、 1 g あたりの計数率がおおよそ 10000 cpm となるように蒸留水を加えて調整した。計数は10分間行うので、計数率の誤差は約 30 cpm であり、また、バックグラウンドは約 20 cpm である。これらは試料の計数率に対して 1% 以下と十分に小さい。

表 5.1: Dixon gauze ring の重量と充填率

直径/高さ [mm/mm]	重量 [g/個]	充填率 [g/cm ³]
3.0/3.0	0.0202	0.67
6.0/6.0	0.0922	0.32

このトリチウム水を約 500 cm³使用した。実験に先立って、塔頂から試料のトリチウム水を流し込むことを 10 回繰り返す、塔の内壁を十分よく濡らした。この作業をプレウエットティングと呼ぶ。プレウエットティングを行わないと、偏流を生じ、分離性能が十分に発揮されなくなる⁽²⁾。冷却水温度、塔壁温度、油浴槽温度の順に調整し、大気圧下で全還流蒸留実験を行った。塔頂に蒸気が到達した時刻を開始時刻とし、定常になるまで開始後数時間おきにコンデンサから凝縮液をサンプリングした。また、サンプリング毎に、油浴槽温度、リボイラ内水温、コンデンサ内温度、塔壁温度、冷却水温度、室温を記録した。

塔内蒸気流量は、コンデンサと塔本体の接続部分を一定時間内に落下する液滴を数え、あらかじめ測定しておいた一滴の液量 0.114±0.002 g を乗じることにより推定した。この方法は、塔内の還流状況にまったく影響を与えずにすむので、蒸留実験中いつでも測定を行うことができる。トリチウム濃度の測定は、液体シンチレーションカウンタ (Aloka: LSC-5100) により行った。測定試料は、サンプリング液 1 g に液体シンチレータ (NEN: BIOFLOUR) を 10 ml 加えて作成した。液体シンチレータによる測定を精確にするためには、試料を冷暗所に保存し、光や熱エネルギーの影響を減衰させる必要がある。本研究では、試料を作成してから丸 1 日冷暗所で保管した後、10 分間の測定を 5 回行い、その平均値を用いた。

5.2.2 測定結果

大きさ 3 mm および 6 mm の Dixon gauze ring をそれぞれ充填した場合について、油浴槽温度を変化させて水蒸留実験を行った。測定データの詳細を付録 2 に掲載した。本装置で実験が可能な油浴槽温度の範囲は 110~140 °C であった。これ以外の油浴槽温度では、発生蒸気が少なくて塔頂まで至らなかったり、発生蒸気が多すぎてフラッディングを起こした。

コンデンサ凝縮液の放射線計数率の時間変化の例を図 5.3 に示す。実験番号 D3-110 および D6-110 は油浴槽温度が 100 °C の場合であるが、蒸気流量が少ないため定常状態に到達するのに約 10 時間と長い時間を要した。油浴槽温度が 120 °C 以上では、定常到達時間は実験毎にあまり差が無く 2~3 時間であった。コンデンサ凝縮液の最終的な放射線計数率は、定常到達後 2~3 点の測定値を平均して求めた。塔内の液ホールドアップが小さいことにより、

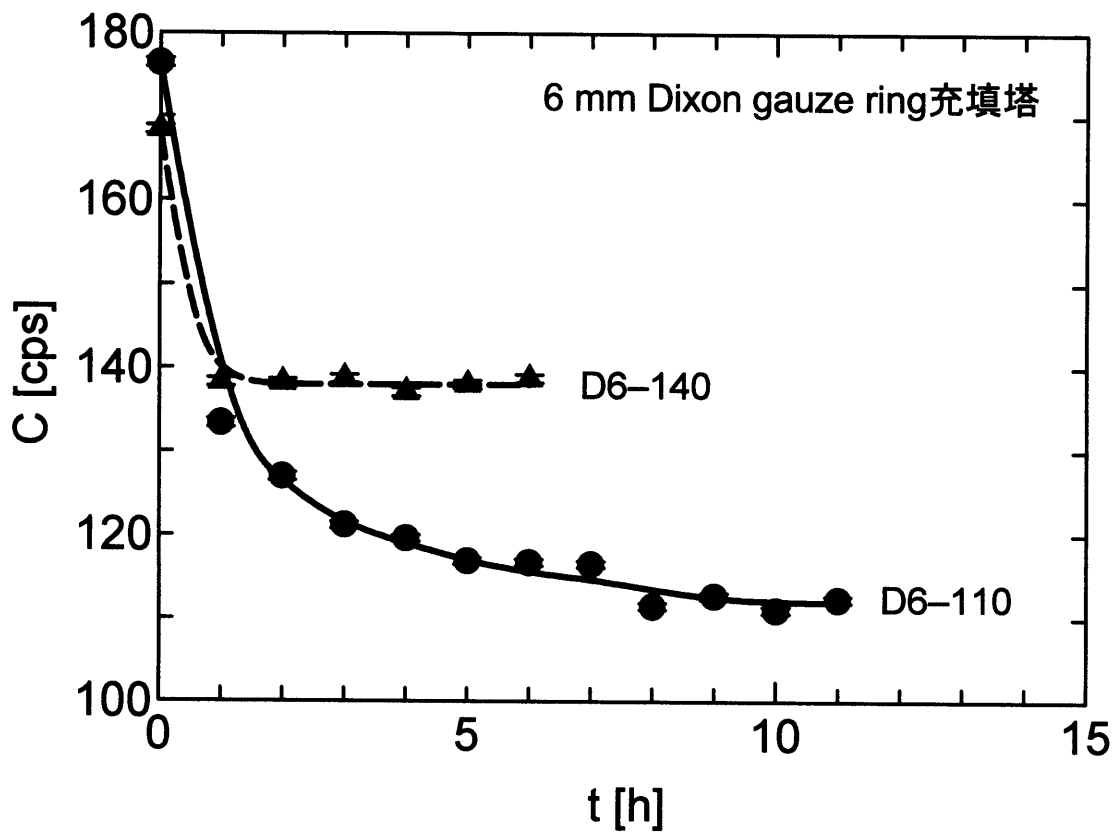
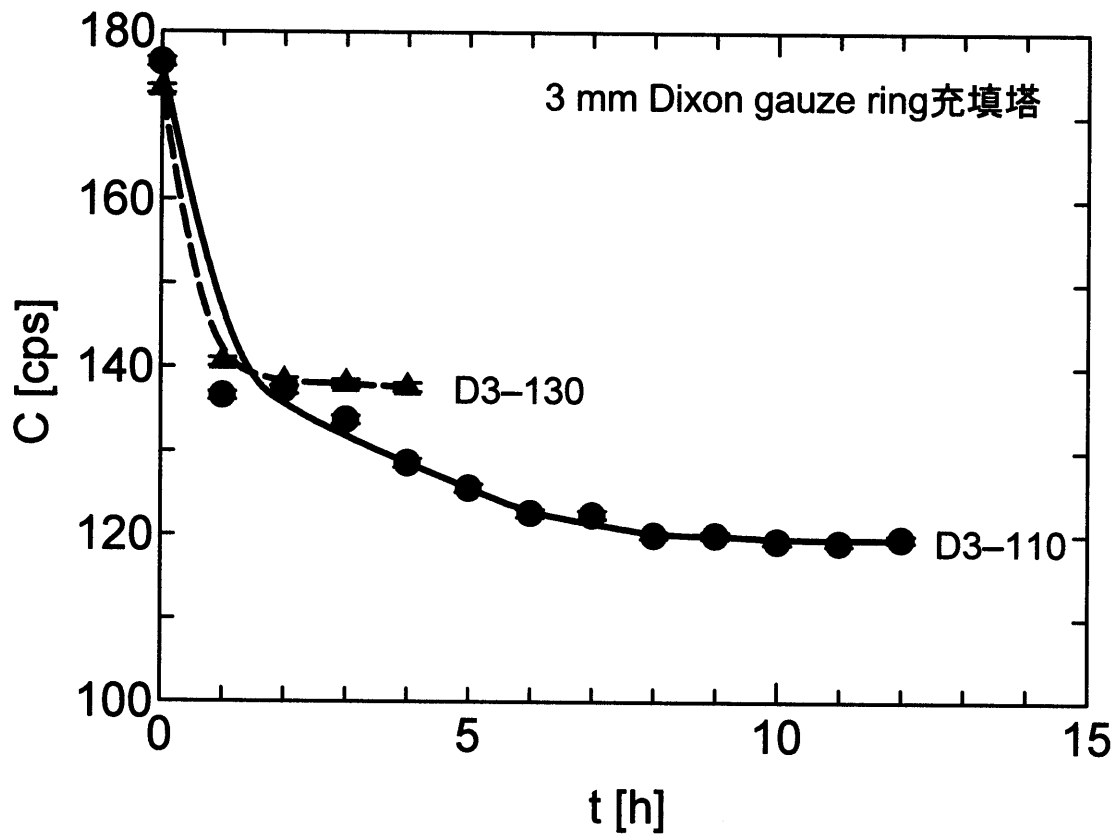


図 5.3: コンデンサ凝縮液の放射線計数率の時間変化

表 5.2: 充填塔による水蒸留分離性能の測定結果

実験番号	油浴槽温度 T [°C]	蒸気流量 F_v [g/s]	全分離係数 α_T [-]
D3-110	110	0.015 ± 0.002	1.475 ± 0.006
D3-120a	120	0.066 ± 0.007	1.225 ± 0.006
D3-120b	120	0.058 ± 0.006	1.336 ± 0.006
D3-130	130	0.105 ± 0.015	1.259 ± 0.006
D3-140a	140	0.113 ± 0.011	1.231 ± 0.006
D3-140b	140	0.127 ± 0.022	1.225 ± 0.006
D6-110	110	0.018 ± 0.005	1.577 ± 0.007
D6-120	120	0.045 ± 0.017	1.344 ± 0.006
D6-130	130	0.078 ± 0.025	1.254 ± 0.006
D6-140	140	0.121 ± 0.016	1.214 ± 0.006

表中, D3は大きさ3 mm, D6は大きさ6 mmのDixon gauze ringを示す。

リボイラ内液の濃度変化は無視できるので, リボイラ内液の放射線計数率は初期試料の値を用いた。塔の全分離係数 α_T を式(3.40)により計算した。実験の条件と結果を表5.2に示す。本実験では, 蒸気流量を還流液の滴下数から推算しているが, 蒸気流量が増すと計数が難しくなり誤差が大きくなる。また, 全分離係数の誤差は, 放射線係数率の誤差によるもの示している。

5.3 通り抜け係数の値

5.3.1 物質移動の効率を表す通り抜け係数

最初に, 幾何条件を考える。図5.2に示したDixon gauze ring 充填層において, 通り抜け段の高さを充填物の直径とした場合, 一段当りに含まれる充填物の個数は表5.1に示した充填率から計算できる。また, 充填物外側の空隙をいくつかの円筒流路とみなす。その円筒の直径と個数は, 流路断面積が空隙のそれと一致するように定める。解析に用いた充填物および円筒それぞれの大きさと数を表5.3にまとめた。水蒸留実験時の観察によると, Dixon gauze ringは完全に水で濡れており, 網目部分には液膜が一様に形成されている。したがって, 充填物および円筒内部の物質移動を, 3.6節で説明した充填物IIと充填物I用の数値計算コードでそれぞれ解析し, 段の物質移動効率を表す通り抜け係数を評価することができる。

表 5.3: 通り抜け段一段の物質移動解析における充填物と円筒の大きさ及び総数

充填層		3 mm Dixon gauze ring	6 mm Dixon gauze ring
一段の高さ (cm)		0.3	0.6
充填率 (g/cm ³)		0.67	0.32
直径 (cm)		0.3	0.6
充填物	高さ (cm)	0.3	0.6
	総数	20	4
直径 (cm)		0.19	0.48
円筒	高さ (cm)	0.3	0.6
	総数	20	5

充填物の傾きなど幾何構造の複雑さが物質移動に及ぼす影響は、軸方向混合の通り抜け係数に含めて評価されるので、ここでは考えなくてよい。

次に、境界条件を考える。2.3節で、物質移動の効率を表す通り抜け係数が規格化されていることにより、流入蒸気と液があらかじめ平衡となっている場合を除き、任意の濃度を境界条件に用いることができることを説明した。そこで、通り抜け段に入ってくる蒸気および液の濃度を、充填物と円筒のいずれの場合も、HTOのモル分率で 7×10^{-12} とした。これは、水蒸留実験で使用したトリチウム水におけるHTOモル分率に相当する。

例えば、3 mm Dixon gauze ring 充填層で蒸気流量が 5×10^{-2} g/sの場合、流路面積に比例して流入蒸気量を分配すれば、充填物1個に流入する蒸気量は 1.76×10^{-3} g/s、円筒1個に流入する蒸気量は 7.37×10^{-4} g/sとなる。より精密な解析を行う際には、充填物の内側と外側の流路抵抗、すなわち圧力損失を考慮して蒸気流量を分配する必要がある。この条件を用いた濃度分布の数値解析の結果、流出する蒸気および液のHTOモル分率は、充填物の場合 $y_{out} = 6.9778 \times 10^{-12}$ 、 $x_{out} = 7.0222 \times 10^{-12}$ 、円筒流路の場合 $y_{out} = 6.9785 \times 10^{-12}$ 、 $x_{out} = 7.0215 \times 10^{-12}$ となる。充填物と円筒それぞれの個数と流量を考えて、これらのHTOモル分率を流量平均し、段を流出する蒸気および液の平均HTOモル分率 $y_{i,j}$ と $x_{i,j}$ を求めると、それぞれ 6.9780×10^{-12} 、 7.0220×10^{-12} となる。流入流体のHTOモル分率は $y_{i,j+1} = x_{i,j-1} = 7 \times 10^{-12}$ であり、平衡状態のHTOモル分率は、式(2.8)より、 $y_{i,j}^e = 6.9027 \times 10^{-12}$ 、 $x_{i,j}^e = 7.0973 \times 10^{-12}$ と求められるから、式(2.9)と(2.10)より通り抜け係数を計算すると、 $\phi_j^V = \phi_j^L = 0.77$ を得る。ここで、蒸気と液の通り抜け係数が一致するのは、2.3節で証明した様に、塔内で流量が変化しないという条件下で成立する関係式を用いたためである。

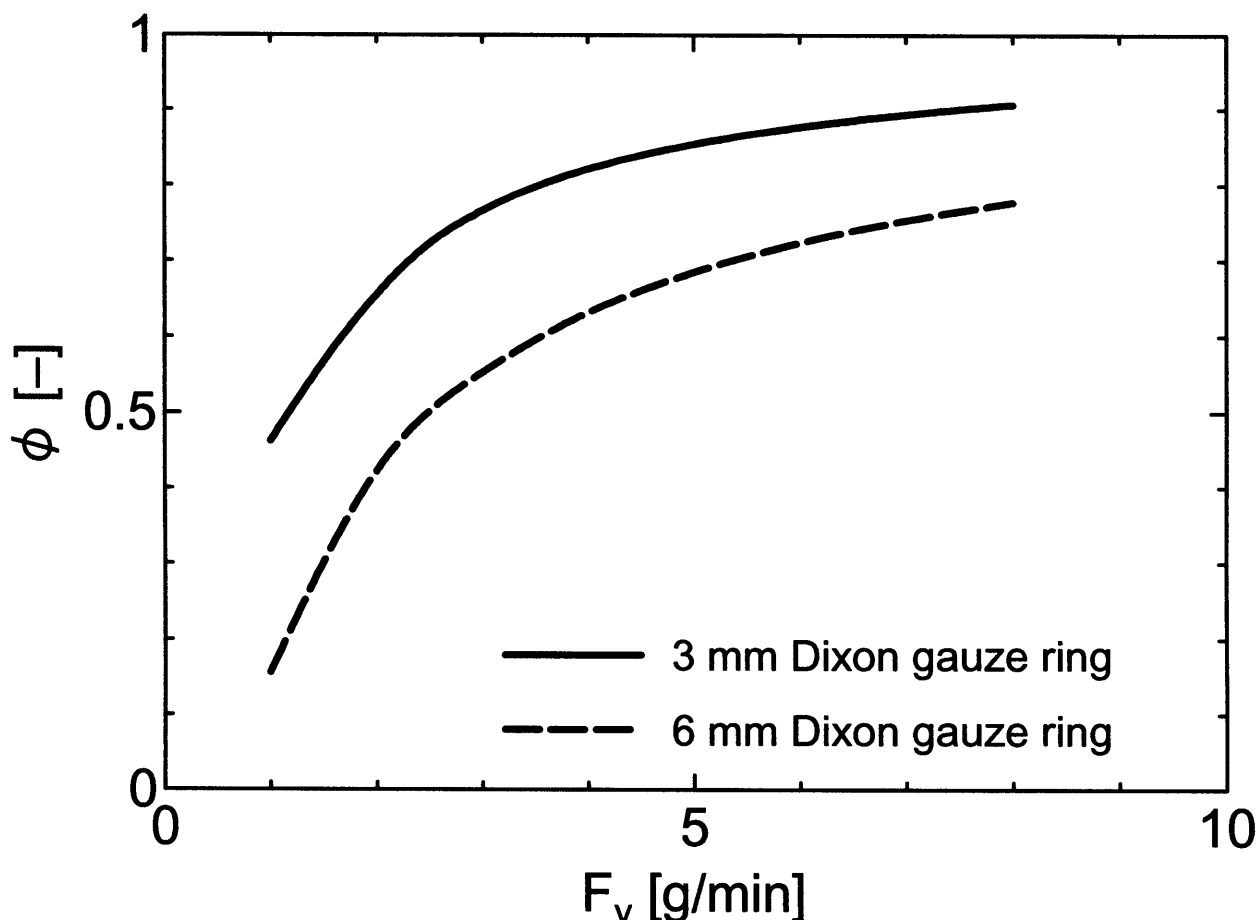


図 5.4: 物質移動の通り抜け係数の塔内蒸気流量に対する変化

実験を行った範囲で塔内の蒸気流量を変化させて計算した通り抜け係数 $\phi (= \phi_j^V = \phi_j^L)$ の値を図 5.4 に示す。実線は 3 mm, 破線は 6 mm Dixon gauze ring 充填層に対する計算結果を示している。どちらの充填層の場合においても, 物質移動の通り抜け係数は蒸気流量とともに増加するが, 蒸気流量が大きくなるにつれて通り抜け係数の変化が小さくなることがわかる。図 5.4 に示した 3 mm と 6 mm の通り抜け係数は, それぞれ通り抜け段の高さが異なるので, 値を直接比較することはできない。比較を行うには, 2.5 節で導出した通り抜け係数の変換公式 (2.36) により, 同じ高さ当りの効率に変換する必要がある。この比較については 5.4 節でまとめて説明する。

5.3.2 軸方向異種濃度混合の影響を表す通り抜け係数

第 4 章で評価した軸方向異種濃度混合の影響を表す液相の通り抜け係数 ψ^L を塔内の蒸気流量に対してプロットし, 充填水蒸留実験における蒸気流量範囲まで外挿したものを図 5.5 に示す。実線は 3 mm, 破線は 6 mm Dixon gauze ring 充填層に対する計算結果を示してい

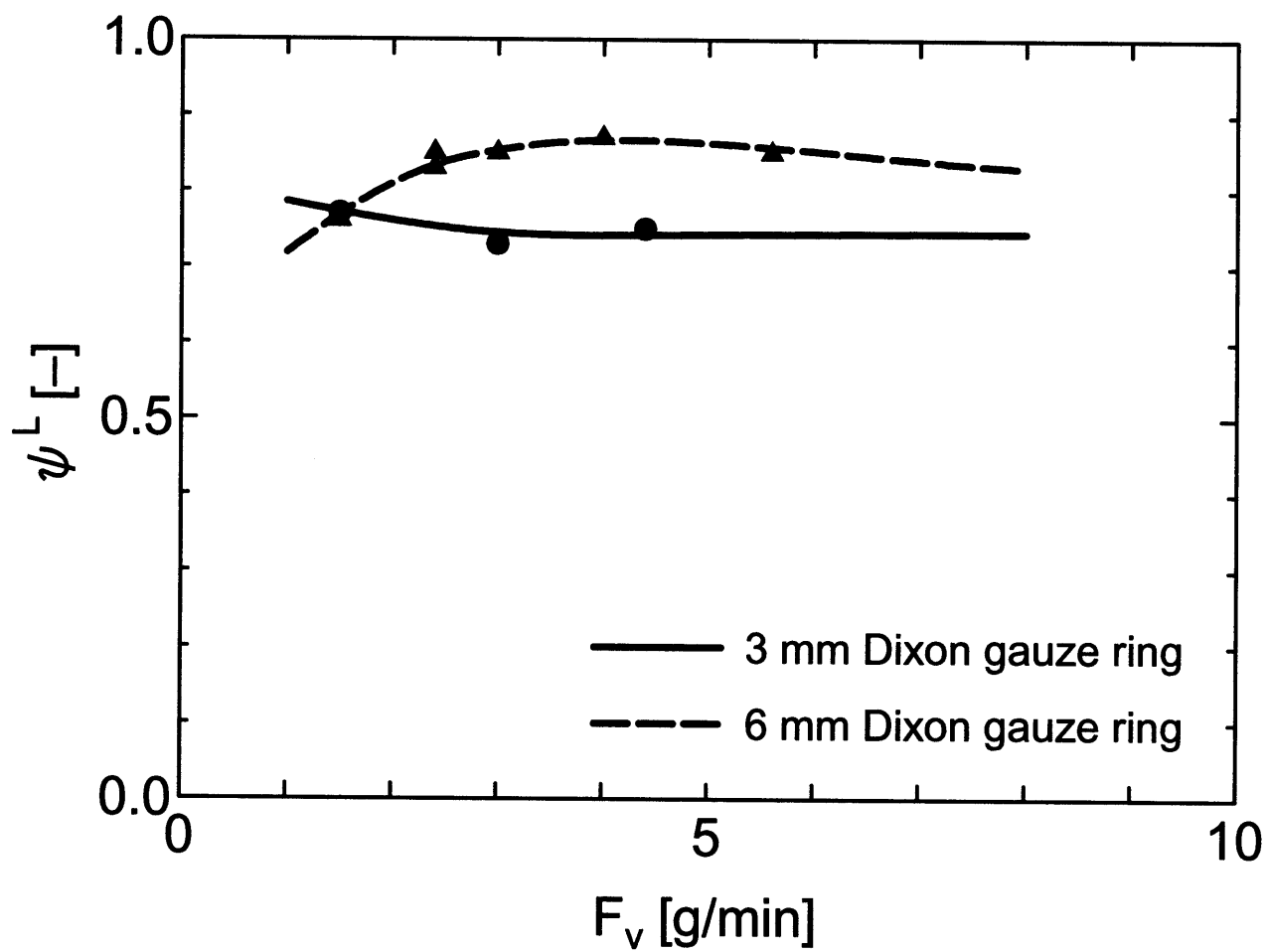


図 5.5: 液相軸方向異種濃度混合の通り抜け係数の塔内蒸気流量に対する変化

る。図から、3 mmの通り抜け係数 ψ^L は蒸気流量によらず、ほぼ一定であることがわかる。一方、6 mmの通り抜け係数 ψ^L は、比較的低流量域で値が小さいものの、蒸気流量に対してあまり変化しないことがわかる。

本研究においては、 ψ^L を、充填層のインパルス応答を測定することにより実験的に求めたが、今後の課題は、充填層内の気液流動を直接数値的にシミュレーションすることであり、それによって、充填物の傾きや充填率等の充填幾何構造、粘性や表面張力等の流体の物性値が流体混合に及ぼす影響を評価することが可能となる。

図5.5に示した軸方向混合の通り抜け係数は、物質移動の通り抜け係数の場合と同様に3 mmと6 mmの値を直接比較することはできないが、式(4.16)を用いて同じ高さ当りの効率に変換し、比較することができる。同じ分散値に対して、任意の変数の組み合わせ(ψ_1^L, N_1)と(ψ_2^L, N_2)の間に次の関係が成立する。

$$(\sigma^2 =) \frac{1 + \psi_1^L}{1 - \psi_1^L} \cdot \frac{1}{N_1} = \frac{1 + \psi_2^L}{1 - \psi_2^L} \cdot \frac{1}{N_2} \quad (5.1)$$

例えば6 mmの充填層に対して ψ_1^L と N_1 が既にわかっている場合、 ψ_1^L を3 mmあたりの値に換算するには、式(5.1)で $N_2 = 2N_1$ とすれば ψ_2^L を計算することができる。この方法により比較した結果については5.4節でまとめて説明する。

蒸気相における軸方向異種濃度混合の影響を表す通り抜け係数 ψ^V は、4.5.2節で考察した様に、通り抜け段の高さを充填物の大きさ取る場合、0としてよい。

5.4 充填水蒸留塔の分離性能解析

5.3節で求めた通り抜け係数を用いて式(2.16)と(2.17)から総括通り抜け係数 Φ を求めた。また、 Φ を入力パラメータとして、通り抜け段モデルにより充填水蒸留塔内の濃度分布を計算した。計算された塔頂と塔底のHTOモル分率 x を用いて以下の様にしてHETP値を得た。

$$\alpha_T = \frac{x_{\text{bottom}}/(1 - x_{\text{bottom}})}{x_{\text{top}}/(1 - x_{\text{top}})} \quad (5.2)$$

$$N = \frac{\ln \alpha_T}{\ln \alpha_0} - 1 \quad (5.3)$$

$$\text{HETP} = H_c/N \quad (5.4)$$

ここで、 α_0 は平衡分離係数で、その値はH₂O-HTO系で1.0281と推算されている⁽²⁾。

HETP値の測定値と解析値の比較を図5.6に示す。図では、蒲ら⁽³⁾の測定値も合わせてプロットした。図中の実線は、これまで説明してきた総括通り抜け係数を用いた計算結果で、

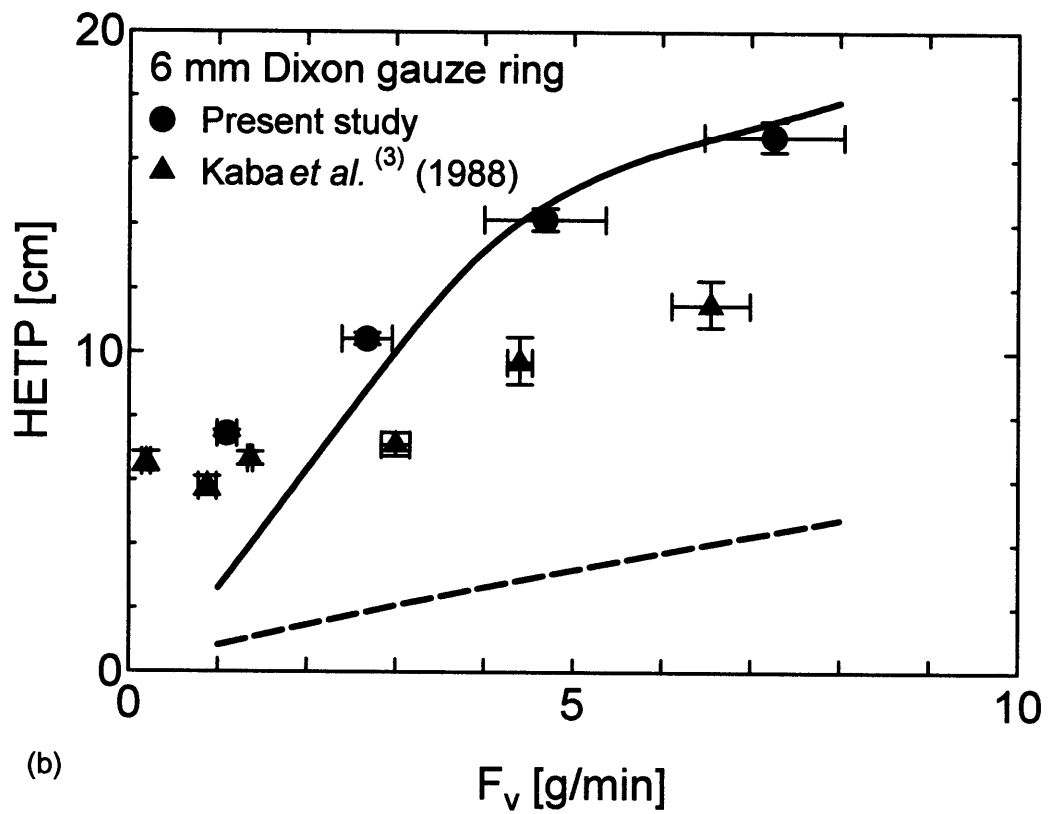
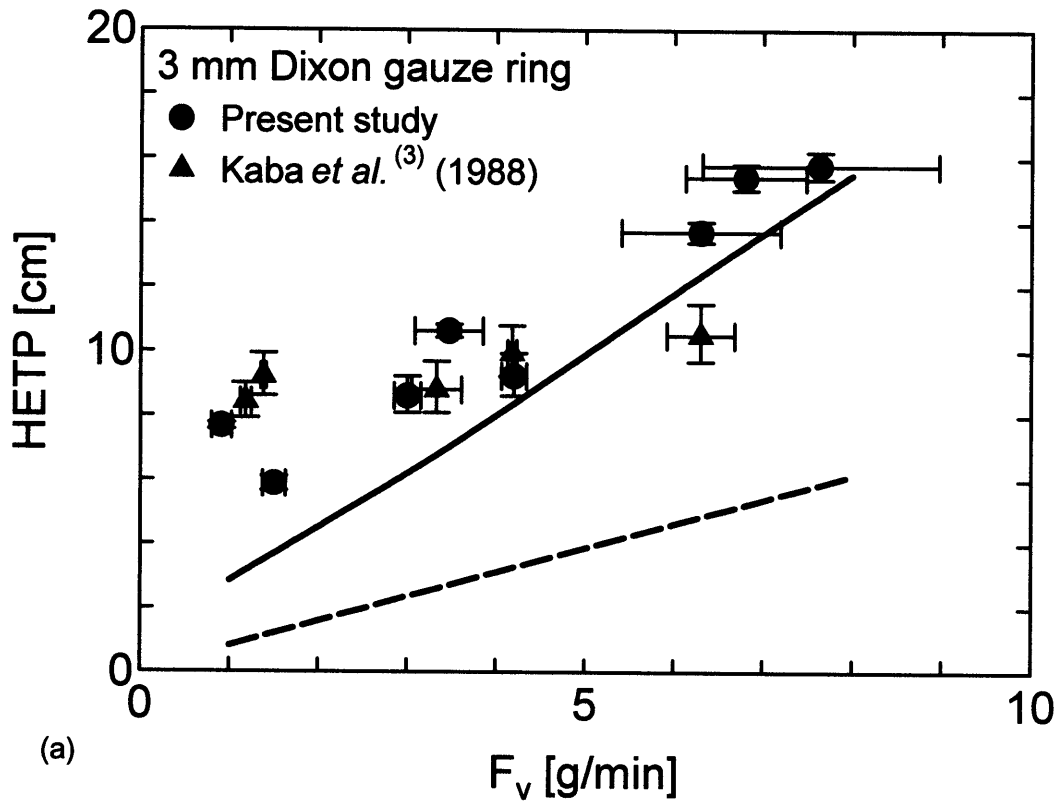


図 5.6: 充填水蒸留塔分離性能の測定値と解析値の比較

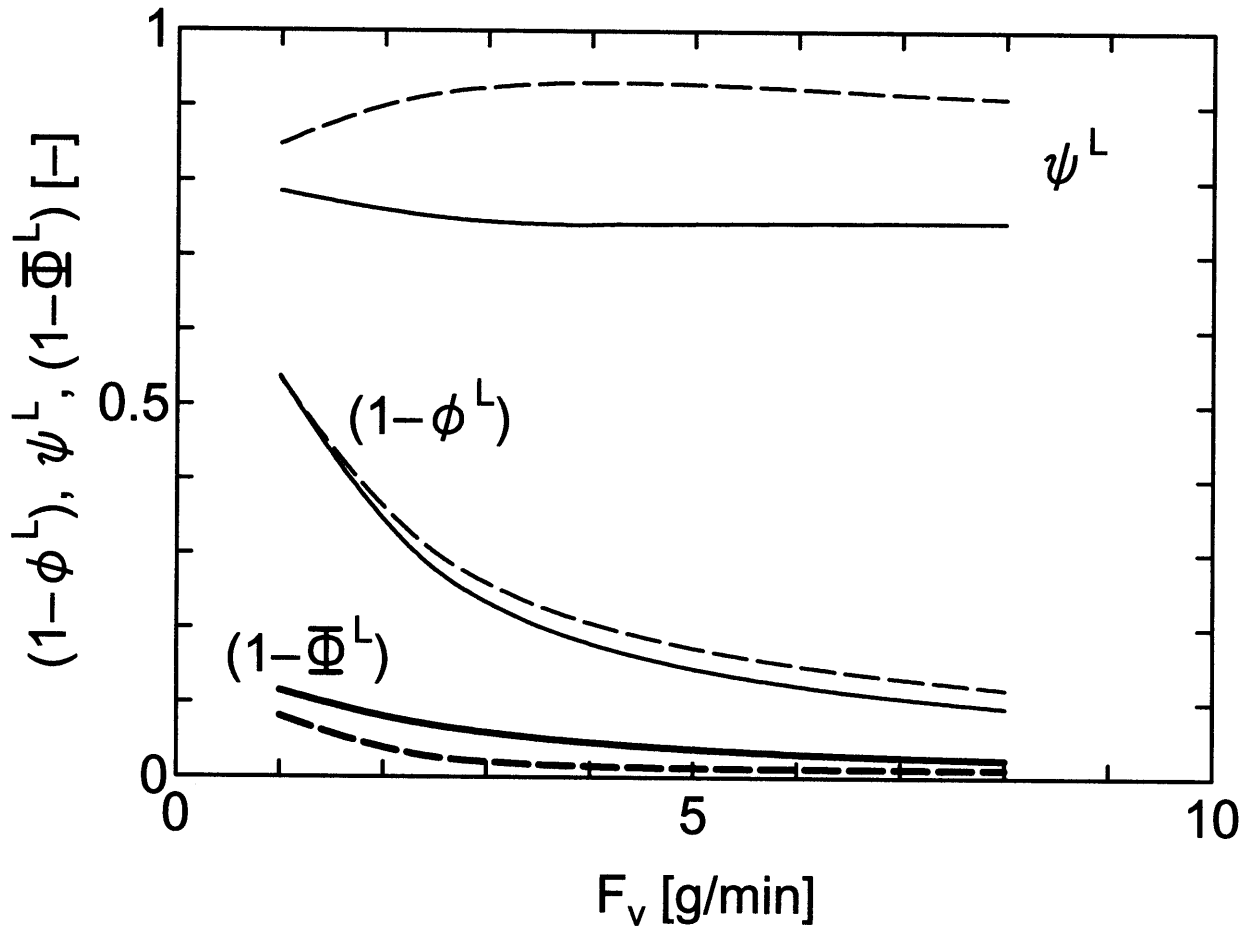


図 5.7: 分離性能解析に使用した通り抜け係数の蒸気流量に対する変化

一方、破線は ψ^V だけでなく ψ^L も0とした場合、すなわち軸方向異種濃度混合の影響が最も小さい場合の計算結果である。実線で示した軸方向異種濃度混合の影響を考慮した計算結果は、破線の場合に比べて、測定値の大きさや蒸気流量に対する変化の割合をより良く予測することができる。実線と破線で示される分離性能の差は非常に大きく、このことは、水蒸留法による水素同位体分離において軸方向異種濃度混合の少ない充填層を使用することが特に重要であることを示している。

3 mm Dixon gauze ringの充填層は、6 mmのそれに比べて内部の気液接触面積が大きいから、6 mmの充填層よりも分離性能が高いと予想されたが、図5.6からわかるように、実際には3 mmと6 mmの充填層のHETP値はあまり大きな違いはない。その理由は、通り抜け係数の値を考察することにより説明できる。図5.7は、図5.6の計算で使用した総括通り抜け係数 Φ^L およびその構成要素 ϕ^L と ψ^L を示している。実線は3 mm Dixon gauze ringを破線は6 mm Dixon gauze ringを示している。6 mm Dixon gauze ringの値は、本文の式(2.36)および式(5.1)を用いて塔3 mm当たりの値に換算してある。図5.7は、 $(1-\phi)$ で表される6

mm Dixon gauze ring の塔単位代表長さ当たりの物質移動効率が 3 mm のそれに比べて大きいことを示している。反対に、 ψ で表される 6 mm Dixon gauze ring の軸方向異種濃度混合による分離度合いの損失は 3 mm のそれに比べて大きい。結果として、太い実線で表される 3 mm と 6 mm Dixon gauze ring の総括物質移動効率の差が比較的小さなものとなっている。

5.5 結言

大きさ 3 mm もしくは 6 mm の Dixon gauze ring を充填した内径 16 mm 有効充填長 100 cm の塔の水蒸留分離性能を通り抜け段モデルにより解析し、測定値と比較することにより、モデルの妥当性を検討した。第 3 章で開発した気液向流円筒モデルを用いて通り抜け段 1 段内の物質移動をシミュレーションすることで物質移動の効率を表す通り抜け係数を評価し、また、軸方向異種濃度混合の影響を表す通り抜け係数には、第 4 章で評価した値を使用した。これら二つの通り抜け係数から第 2 章で定義した総括通り抜け係数を求め、通り抜け段モデルの入力パラメータとした。

軸方向異種濃度混合の影響を考慮した通り抜け段モデルによる HETP 値の計算結果は、軸方向異種濃度混合の影響を考慮しない場合に比べて、測定値の大きさや蒸気流量に対する変化の割合をより良く予測できることがわかった。また、6 mm Dixon gauze ring の塔単位長さ当たりの物質移動効率は 3 mm のそれに比べて大きい。反対に、6 mm Dixon gauze ring の軸方向異種濃度混合による分離度合いの損失は 3 mm のそれに比べて大きく、結果として 3 mm と 6 mm の Dixon gauze ring 充填層に対する水蒸留分離性能の差が小さくなっていることがわかった。つまり、軸方向異種濃度混合による分離度合いの損失が大きく、水蒸留法による水素同位体分離において軸方向異種濃度混合の少ない充填層を使用することが特に重要であることがわかった。これらの解析を通じて、通り抜け段モデルの充填水蒸留塔の分離性能解析手法としての有用性を確認することができた。

今後の課題は、充填層内の気液流動を直接数値的にシミュレーションし、軸方向混合の通り抜け係数を評価することであり、それによって、充填幾何構造や流体の粘性、表面張力などの物性値が流体混合に及ぼす影響を評価することが可能となる。

使用記号

- F_v : 蒸気流量 ($\text{g}\cdot\text{s}^{-1}$)
 H_c : 通り抜け段一段の高さ (cm)
 N : 段数
 α_T : 塔の全分離係数
 α_0 : 平衡分離係数
 ϕ : 物質移動の効率を表す通り抜け係数
 Φ : 総括通り抜け係数
 ψ : 軸方向異種濃度混合の影響を表す通り抜け係数
(上付き添え字)
 L : 液相
 V : 蒸気相

参考文献

1. 化学工学協会編: 「化学工学便覧」改訂五版, 286, 丸善株式会社 (1988)
2. Yamamoto, I., Kanagawa, A.: “Preliminary Experiments of Separation of Tritium Isotope by Distillation of Water”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **16**[2], 147 (1979)
3. Kaba, A., Akai, R., Yamamoto, I., Kanagawa, A.: “Measurement of HETP of SUS Dixon Ring and Porcelain Packing in Small-Scale Water Distillation Column for H₂O-HTO Isotope Separation”, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **25**[10], 825 (1988)

第6章

結論

本研究は、水素同位体分離用充填水蒸留塔に関して、塔内の充填物サイズの領域における移動現象の解析を数理的に組み合わせ、塔全体の解析に取り入れた分離性能予測手法の開発を行ったものである。本研究で得られた成果は以下の様にまとめられる。

第2章

充填水蒸留塔の分離性能解析のために考案した「通り抜け段モデル」について述べた。通り抜け型の流れについて説明し、充填層の複雑な構造によって生じる濃度の異なる流体の混合特性を表す通り抜け係数、および充填物サイズの領域における物質移動の効率を表す通り抜け係数を定義し、それらを取り入れた物質収支式を導出した。全ての通り抜け段の高さが等しく、気液の流量および平衡係数が全段で一定という仮定を用いた簡単な場合において、通り抜け段モデルの物質収支式を解析的に解くことにより、分離性能の指標である HETP 値と通り抜け係数との関係を明示的に記述する式を導出し、HETP 値の算出を可能とした。また、解析的に解くことが不可能な一般的な場合に関しては、物質収支式を計算機により数値的に解く方法を示した。

第3章

充填塔内の物質移動機構を詳細に解析する必要性について論じ、「気液向流円筒モデル」を提案し、気液各相内の拡散過程および気液界面の物質移動過程を連結して解析する手法を開発した。この手法により、蒸気相の速度分布や、気液交換反応速度定数、液相内の軸方向濃度分布などが局所的な物質移動に与える影響を評価できることを示した。

トリチウム水を用いて内径 6 mm および 16 mm、長さ 100 cm の濡れ壁塔の分離性能を測定し、測定値と気液向流円筒モデルによる計算値を比較検討したところ、全分離係数が蒸気

流量の減少につれて増加するという測定値の傾向や、濡れ壁塔内径の違いによる分離性能の差を計算値がうまく表していること、速度定数の理論的最大値である $k_{v,A} = 1.57 \times 10^4$ cm/s に対応する計算値が全分離係数の上限を与えることがわかり、これらの解析によって、気液向流円筒モデルの局所分離性能解析手法としての妥当性を確認した。また、気液向流円筒モデルを3次元に拡張し、本研究において充填水蒸留実験で使用した Dixon gauze ring を模擬した内部に隔壁を有する円筒型の充填物の分離性能解析を行ったところ、内部に隔壁をもたない単純な円筒充填物に比べて分離性能が良く、隔壁が水蒸留によるトリチウム分離性能の向上に有効であることがわかった。

第4章

充填塔の軸方向異種濃度混合の影響を評価する目的で、通り抜け段モデルに基づく物質収支式を解いて塔のインパルス応答波形の解析解を導出した。また、インパルス応答の実験結果を解析するために、計算機によるシミュレーション手法を開発した。

解析解によりインパルス応答波形のモーメントを計算し、二次モーメント(分散)の値と軸方向混合の通り抜け係数との関係を明示的に記述する式を導出した。また、大きさ3 mm および6 mm の Dixon gauze ring 充填塔の液相インパルス応答波形を実験により測定し、計算機シミュレーションにより解析を行って液相の通り抜け係数を得た。本研究で用いた充填層の物質移動の Peclet 数と既往の研究の値を比較したところ、本研究で得た値は他の多くの実験が示す範囲に十分に収まっており、本研究の実験手法および実験結果が妥当であることがわかった。また、文献で得た知見により、軸方向異種濃度混合の影響を表す蒸気相の通り抜け係数は0となることがわかった。

第5章

トリチウム水を用いて、大きさ3 mm および6 mm の Dixon gauze ring を充填した内径16 mm 有効充填長100 cm の充填塔の水蒸留分離性能を測定し、測定値と通り抜け段モデルによる計算値を比較することで、モデルの妥当性を検討した。

第3章および第4章で得た成果をふまえて分離性能解析を行ったところ、軸方向異種濃度混合の影響を考慮した HETP の計算結果は、軸方向異種濃度混合の影響を考慮しない場合に比べて、大きさの異なる Dixon gauze ring を充填したそれぞれの塔に対する測定値の大きさや蒸気流量に対する変化の割合をより良く予測できることがわかった。また、6 mm Dixon gauze ring の塔単位長さ当たりの物質移動効率は3 mm のそれに比べて大きいですが、反対に、6 mm Dixon gauze ring の軸方向異種濃度混合による分離度合いの損失は3 mm のそれに比べて大きく、結果として3 mm と6 mm の Dixon gauze ring 充填層に対する水蒸留分離性能

の差が小さくなっていることがわかった。つまり、軸方向異種濃度混合による分離度合いの損失が大きく、水蒸留法による水素同位体分離において軸方向異種濃度混合の少ない充填層を使用することが特に重要であることがわかった。これらの解析を通じて、通り抜け段モデルの充填水蒸留塔の分離性能解析手法としての有用性を確認することができた。

以上、第2章から第5章の結果を総括する。

局所物質移動解析を組み合わせて水素同位体分離用充填水蒸留塔の HETP 値を予測することを目的として、通り抜け段モデルを考案した。このモデルで必要となるパラメータとして、局所物質移動の効率を表す通り抜け係数と軸方向異種濃度混合の影響を表す通り抜け係数を定義した。局所物質移動の効率を表す通り抜け係数を、充填物内の気液各相内の拡散過程および気液界面の物質移動過程を連結して数値的に解析することで評価し、また、軸方向異種濃度混合の影響を表す通り抜け係数を、インパルス応答実験により求めた。最後に、開発した手法を用いて Dixon gauze ring 充填塔の分離性能解析を行い、通り抜け段モデルの有用性を確認した。本研究の成果は、HETP 値に影響を及ぼす様々な因子を解析に取り入れることにより、HETP 値の予測や様々な因子の最適化を可能にしたことであり、塔の設計裕度を小さくし、塔高を低く押さえるための手段を与えたことである。

今後の課題は、充填層内の気液流動を直接数値的にシミュレーションし、軸方向異種濃度混合の通り抜け係数を評価することであり、それによって、充填幾何構造や流体の粘性、表面張力などの物性値が流体混合に及ぼす影響を評価することが可能となる。

謝辞

本論文は、筆者が名古屋大学大学院工学研究科原子核工学専攻博士課程前期課程ならびに後期課程に在学中の1995年から2000年の間に行った研究成果をまとめたものである。

指導教官である名古屋大学大学院工学研究科山本一良教授には、終始懇切丁寧な指導を頂いた。名古屋大学大学院工学研究科飯田孝夫教授、久木田豊教授、榎田洋一助教授、辻義之助教授、長崎正雅助教授には本論文の査読とともに、貴重な指導を頂いた。特に、榎田洋一助教授には、日頃の研究活動において、常に有益な助言や激励を頂いた。

山本研究室の皆様には、実験あるいは計算を行う上で多大な援助を頂いた。

ここに深く感謝する。

最後に、私の研究生生活を支え、終始励ましを頂いた両親に深く感謝する。

付録1 物質移動の通り抜け係数と段効率の比較

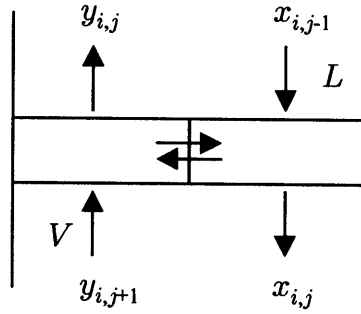
2.3節では、理論段を基準とした場合の物質移動の効率として、物質移動の通り抜け係数を定義した。一方、化学工学の分野では、段塔の設計において実際の段数と理論段数を関連付けるために各種の段効率が定義されている⁽¹⁾。

理論段モデルも通り抜け段モデルも同様に段を基本としたモデルであるが、理論段モデルは現実の棚段を対象としているのに対して、通り抜け段モデルは巨視的に連続媒体である充填塔内に仮想的に設けた段を対象としている。理論段モデルでは段の高さが固定されているのに対して、通り抜け段モデルでは段の高さを比較的自由に變えることができる。このことは、モデルの発展性により大きな違いをもたらしている。例えば、通り抜け段モデルでは、通り抜け段の高さを周期構造の長さ(充填物の大きさ)にとることによって、通り抜け係数が分布定数系のモデルのパラメータと関連付けられる。

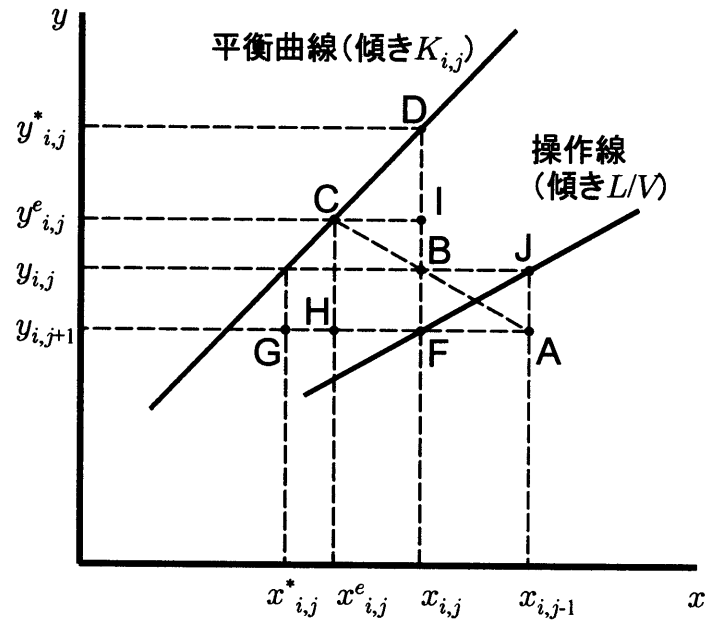
段効率と通り抜け係数はもともと適用対象も適用範囲も異なり直接比較すべきではないが、数学的には似たような取扱いができるため、ここでは、段効率の中でも代表的な Murphree の段効率⁽²⁾と Hausen の段効率⁽³⁾に注目し、物質移動の通り抜け係数との関係を整理することを試みる。

Murphree の段効率との比較

図 A1.1(a) に示す一つの段を考える。段を出入りする蒸気と液の流量はそれぞれ V , L であり、段を通過する際に流量が変化しないと仮定する。また、平衡曲線は、図 A1.1(b) に示す範囲においては直線で近似可能で、 $y = Kx + b$ が成立すると仮定する。図 A1.1(b) 中、 $y_{i,j}^*$, $x_{i,j}^*$ はそれぞれ $x_{i,j}$, $y_{i,j}$ に平衡な組成であり、また、 $y_{i,j}^e$ と $x_{i,j}^e$ は段に流入した蒸気と液が全て平衡となった場合の組成である。



(a) 気液向流接触物質移動の段モデル



(b) 気液向流接触物質移動における平衡曲線と操作線

図 A1.1: 定常状態における蒸気と液の向流接触物質移動

蒸気相および液相の Murphree 段効率 E_M^V および E_M^L は次の様に定義される。

$$E_M^V = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{y_{i,j}^* - y_{i,j+1}}, \quad E_M^L = \frac{x_{i,j} - x_{i,j-1}}{x_{i,j}^* - x_{i,j-1}} \quad (\text{A1.1})$$

Murphree の段効率の欠点は、実際には到達不可能な組成 $y_{i,j}^*$ と $x_{i,j}^*$ を基準としていることである。反対に、実測可能な組成のみで計算できるという利点がある。一方、通り抜け係数の定義式 (2.9) と (2.10) を比較のために再び示すと以下となる。

$$1 - \phi^V = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{y_{i,j}^e - y_{i,j+1}}, \quad 1 - \phi^L = \frac{x_{i,j} - x_{i,j-1}}{x_{i,j}^e - x_{i,j-1}} \quad (\text{A1.2})$$

以下、例えば記号 AB は、図 A1.1(b) 中の線分 AB の長さを示すものとする。すると、蒸気相の Murphree 段効率 E_M^V と通り抜け係数 ϕ^V は次の様に書くことができる。

$$E_M^V = \frac{BF}{DF}, \quad 1 - \phi^V = \frac{BF}{CH} \quad (\text{A1.3})$$

$1 - \phi^V$ を次の様に変形する。

$$1 - \phi^V = \frac{BF}{DF} \cdot \frac{DF}{CH} = E_M^V \left(\frac{BF}{CH} + \frac{DB}{CH} \right) \quad (\text{A1.4})$$

上式中、DB はさらに次の様に変形できる。

$$\begin{aligned} DB &= DI + IB \\ &= K_{i,j} CI + IB \\ &= K_{i,j} \frac{V}{L} IB + IB \\ &= (1 + \lambda) IB \\ &= (1 + \lambda)(CH - BF) \end{aligned} \quad (\text{A1.5})$$

ここで、 $\lambda (= K_{i,j} V/L)$ は放散因子と呼ばれる定数である。式 (A1.5) を式 (A1.4) に代入し、整理すると求める関係式を得る。

$$\begin{aligned} 1 - \phi^V &= E_M^V \left[(1 - \phi^V) + (1 + \lambda) \{1 - (1 - \phi^V)\} \right] \\ 1 - \phi^V &= \frac{E_M^V (1 + \lambda)}{1 + \lambda E_M^V} \end{aligned} \quad (\text{A1.6})$$

Hausen の段効率との比較

蒸気相および液相の Hausen 段効率 E_H^V および E_H^L は次の様に定義される。

$$E_H^V = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{y_{i,j}^e - y_{i,j+1}}, \quad E_H^L = \frac{x_{i,j} - x_{i,j-1}}{x_{i,j}^e - x_{i,j-1}} \quad (\text{A1.7})$$

したがって、通り抜け係数の定義式(A1.2)との比較から、以下の単純な関係が成立することが明らかである。

$$1 - \phi^V = E_H^V, \quad 1 - \phi^L = E_H^L \quad (\text{A1.8})$$

なお、本節で仮定した様に、段を通過する際に蒸気および液の流量が変化しない場合、通り抜け係数およびHausenの段効率のどちらも、蒸気相と液相に対する値が一致し、パラメータが一つになるという利点がある。

$$\phi = \phi^V = \phi^L, \quad E_H = E_H^V = E_H^L \quad (\text{A1.9})$$

以上示した様に、通り抜け係数とHausenの段効率は数学的には同様な関係にあるが、それぞれのモデルは物理的に適用対象も適用範囲も異なるので直接比較するべきではないことに注意が必要である。

参考文献

1. Lockett, M. J.: "Distillation tray fundamentals", Cambridge University Press (1986)
2. Murphree, E. V.: "Rectifying column calculations with particular reference to N component mixtures", *Ind. Engng. Chem.*, **17**[7], 747 (1925)
3. Hausen, H.: "A definition of exchange efficiency of rectifying plates for binary and ternary mixtures", *Chem. Ing. Tech.*, **25**, 595 (1953)

付録2 測定データ

内径 6 mm の濡れ壁塔を用いた水蒸留実験

実験番号 AD06-01 (1997年1月13日)

油浴槽設定温度 110 °C 試料 480 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数 [-]
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		
リボイラ	—	—	—	97660	162.8	± 0.5	—
8	102.0	73.0	95.0	78870	131.5	± 0.5	1.238 ± 0.006
16	102.0	66.0	93.5	80179	133.6	± 0.5	1.218 ± 0.006
24	102.0	68.0	94.0	80229	133.7	± 0.5	1.218 ± 0.006
28	102.0	75.0	95.5	82440	137.4	± 0.5	1.185 ± 0.006

実験番号 AD06-02 (1997年1月14日)

油浴槽設定温度 120 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数 [-]
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		
リボイラ	—	—	—	100636	167.7	± 0.5	—
8	100.0	84.0	95.0	87483	145.8	± 0.5	1.150 ± 0.005
16	100.0	82.0	95.5	90233	150.4	± 0.5	1.115 ± 0.005
24	100.0	82.0	97.0	90234	150.4	± 0.5	1.115 ± 0.005

実験番号 AD06-03 (1997年1月15日)

油浴槽設定温度 130 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	100962	168.3 ± 0.5		—	
8	101.0	85.0	93.5	91155	151.9 ± 0.5		1.108 ± 0.005	
16	101.0	85.0	93.0	91193	152.0 ± 0.5		1.107 ± 0.005	
24.5	100.0	84.0	95.0	91885	153.1 ± 0.5		1.099 ± 0.005	

実験番号 AD06-04 (1997年1月16日)

油浴槽設定温度 140 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	100962	168.3 ± 0.5		—	
8	102.0	84.0	94.0	89657	149.4 ± 0.5		1.126 ± 0.005	
16	100.0	86.0	94.0	91326	152.2 ± 0.5		1.106 ± 0.005	
24	101.0	86.0	92.5	91187	152.0 ± 0.5		1.107 ± 0.005	

実験番号 AD06-05 (1997年1月17日)

油浴槽設定温度 140 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	101933	169.9 ± 0.5		—	
8	100.0	85.0	89.0	91631	152.7 ± 0.5		1.113 ± 0.005	
16	100.0	86.0	87.0	91861	153.1 ± 0.5		1.110 ± 0.005	
20	100.0	86.0	87.5	91362	152.3 ± 0.5		1.116 ± 0.005	

実験番号 AD06-06 (1997年1月20日)

油浴槽設定温度 115 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料		全分離係数 [-]
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]	
リボイラ	—	—	—	99524	165.9 ± 0.5	—
8	100.0	80.0	94.0	86634	144.4 ± 0.5	1.149 ± 0.005
16	100.0	80.0	93.0	87437	145.7 ± 0.5	1.138 ± 0.005
24	100.0	81.0	93.5	86994	145.0 ± 0.5	1.144 ± 0.005

実験番号 AD06-07 (1997年1月21日)

油浴槽設定温度 130 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料		全分離係数 [-]
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]	
リボイラ	—	—	—	100588	167.6 ± 0.5	—
8	100.0	85.0	90.0	88891	148.2 ± 0.5	1.131 ± 0.005
24	100.0	83.0	89.5	87700	146.2 ± 0.5	1.147 ± 0.005

実験番号 AD06-08 (1997年1月22日)

油浴槽設定温度 110 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料		全分離係数 [-]
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]	
リボイラ	—	—	—	99965	166.6 ± 0.5	—
20	101.0	65.0	98.0	91140	151.9 ± 0.5	1.097 ± 0.005

実験番号 AD06-09 (1997年1月23日)

油浴槽設定温度 115 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料		全分離係数 [-]
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]	
リボイラ	—	—	—	99965	166.6 ± 0.5	—
12	100.0	79.0	98.0	88423	147.4 ± 0.5	1.130 ± 0.005

実験番号 AD06-10 (1997年1月24日)

油浴槽設定温度 120 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料		全分離係数 [-]
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]	
リボイラ	—	—	—	99965	166.6 ± 0.5	—
12	100.0	82.0	96.0	90742	151.2 ± 0.5	1.102 ± 0.005

実験番号 AD06-11 (1997年1月24日)

油浴槽設定温度 125 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料		全分離係数 [-]
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]	
リボイラ	—	—	—	99965	166.6 ± 0.5	—
12	—	—	—	91348	152.2 ± 0.5	1.094 ± 0.005

実験番号 AD06-12 (1997年1月25日)

油浴槽設定温度 130 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料		全分離係数 [-]
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]	
リボイラ	—	—	—	99965	166.6 ± 0.5	—
12	100.0	82.0	96.0	90937	151.6 ± 0.5	1.099 ± 0.005

内径 16 mm の濡れ壁塔を用いた水蒸留実験

実験番号 AD16-01 (1996年10月14日)

油浴槽設定温度 110 °C 試料 500 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	-	-	-	101431	169.1 ± 0.5		-	
0	100.5	71.0	95.3	85913	143.2 ± 0.5		1.181	± 0.005
2	101.0	75.0	95.0	87527	145.9 ± 0.5		1.159	± 0.005
4	101.0	74.5	93.5	87569	145.9 ± 0.5		1.159	± 0.005
6	102.0	72.0	94.5	86422	144.0 ± 0.5		1.174	± 0.005
8	101.5	73.0	94.5	85414	142.4 ± 0.5		1.188	± 0.005
10	101.0	73.0	94.5	84919	141.5 ± 0.5		1.195	± 0.005
12	101.5	73.0	95.0	84752	141.3 ± 0.5		1.197	± 0.005
14	102.0	72.0	93.5	84604	141.0 ± 0.5		1.199	± 0.005

実験番号 AD16-02 (1996年10月15日)

油浴槽設定温度 120 °C 試料 500 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	-	-	-	100988	168.3 ± 0.5		-	
0	100.0	80.0	92.5	91883	153.1 ± 0.5		1.099	± 0.005
2	100.0	81.0	94.0	94956	158.3 ± 0.5		1.063	± 0.005
4	101.0	81.0	94.0	93318	155.5 ± 0.5		1.082	± 0.005
6	100.0	82.0	94.0	94361	157.3 ± 0.5		1.070	± 0.005
8	100.0	82.0	94.0	93716	156.2 ± 0.5		1.078	± 0.005
10	100.0	80.0	94.0	94085	156.8 ± 0.5		1.073	± 0.005
12	100.0	80.0	93.0	93623	156.0 ± 0.5		1.079	± 0.005

実験番号 AD16-03 (1996年10月15日)

油浴槽設定温度 130 °C 試料 470 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	101443	169.1	± 0.5	—	
0	100.0	83.0	93.0	93377	155.6	± 0.5	1.087	± 0.005
2	100.0	81.0	94.5	94570	157.6	± 0.5	1.073	± 0.005
4	100.0	81.0	93.5	95387	159.0	± 0.5	1.064	± 0.005
6	100.0	81.0	93.5	94931	158.2	± 0.5	1.069	± 0.005
8	101.0	82.0	94.0	93834	156.4	± 0.5	1.081	± 0.005
10	101.0	81.0	93.0	94501	157.5	± 0.5	1.074	± 0.005
12	101.0	81.0	93.0	94589	157.6	± 0.5	1.073	± 0.005

実験番号 AD16-04 (1996年10月16日)

油浴槽設定温度 140 °C 試料 470 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	101874	169.8	± 0.5	—	
0	100.0	82.0	94.0	93677	156.1	± 0.5	1.088	± 0.005
2	100.0	86.0	94.0	95239	158.7	± 0.5	1.070	± 0.005
4	100.0	86.0	94.0	95645	159.4	± 0.5	1.065	± 0.005
6	102.0	84.0	94.5	93827	156.4	± 0.5	1.086	± 0.005
8	101.5	86.0	94.5	92858	154.8	± 0.5	1.097	± 0.005
10	102.0	84.0	92.5	91728	152.9	± 0.5	1.111	± 0.005
12	102.0	84.0	93.0	92804	154.7	± 0.5	1.098	± 0.005
14	102.0	85.0	92.5	93298	155.5	± 0.5	1.092	± 0.005

実験番号 AD16-05 (1996年10月17日)

油浴槽設定温度 150 °C 試料 450 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	102331	170.6	± 0.5	—	
0	101.0	70.0	93.5	93898	156.5	± 0.5	1.090	± 0.005
2	103.0	87.0	93.0	95861	159.8	± 0.5	1.068	± 0.005
4	102.5	86.0	93.5	94806	158.0	± 0.5	1.080	± 0.005
6	103.0	86.0	93.5	95320	158.9	± 0.5	1.074	± 0.005
8	103.0	87.0	94.0	94946	158.2	± 0.5	1.078	± 0.005

実験番号 AD16-06 (1996年10月17日)

油浴槽設定温度 160 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	102179	170.3	± 0.5	—	
0	102.0	84.0	93.0	94533	157.6	± 0.5	1.081	± 0.005
2	102.0	87.0	93.5	94462	157.4	± 0.5	1.082	± 0.005
4	102.0	87.0	94.5	95667	159.4	± 0.5	1.068	± 0.005
6	102.0	87.0	93.5	95662	159.4	± 0.5	1.068	± 0.005
8	102.0	87.0	93.5	95045	158.4	± 0.5	1.075	± 0.005
10	102.0	87.0	94.0	93864	156.4	± 0.5	1.089	± 0.005

実験番号 AD16-07 (1996年10月18日)

油浴槽設定温度 115 °C 試料 470 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	-	-	-	102794	171.3	± 0.5	-	
0	101.0	74.0	92.5	92794	154.7	± 0.5	1.108	± 0.005
2	101.5	79.0	93.0	91874	153.1	± 0.5	1.119	± 0.005
4	101.5	79.0	92.5	92855	154.8	± 0.5	1.107	± 0.005
6	101.0	80.0	93.0	88968	148.3	± 0.5	1.155	± 0.005
8	101.0	80.0	94.5	87453	145.8	± 0.5	1.175	± 0.005
10	101.5	80.0	95.0	90688	151.1	± 0.5	1.133	± 0.005
12	101.0	81.0	95.0	91079	151.8	± 0.5	1.128	± 0.005
14	101.0	80.0	95.0	91003	151.7	± 0.5	1.129	± 0.005
16	102.0	80.0	94.0	90609	151.0	± 0.5	1.134	± 0.005

実験番号 AD16-08 (1996年10月21日)

油浴槽設定温度 140 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	-	-	-	102872	171.5	± 0.5	-	
0	102.0	85.0	95.0	95711	159.5	± 0.5	1.075	± 0.005
2	102.0	83.0	94.5	96176	160.3	± 0.5	1.070	± 0.005
4	102.5	83.0	94.5	96400	160.7	± 0.5	1.067	± 0.005
6	102.5	83.0	94.5	96771	161.3	± 0.5	1.063	± 0.005
8	102.5	83.0	94.5	95613	159.4	± 0.5	1.076	± 0.005
10	102.5	82.5	94.5	95561	159.3	± 0.5	1.077	± 0.005
12	102.5	82.0	94.5	95025	158.4	± 0.5	1.083	± 0.005

実験番号 AD16-09 (1996年10月22日)

油浴槽設定温度 160 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料		全分離係数 [-]
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]	
リボイラ	—	—	—	102421	170.7 ± 0.5	—
0	102.0	80.0	97.0	97091	161.8 ± 0.5	1.055 ± 0.005
9.5	102.0	87.5	94.5	93423	155.7 ± 0.5	1.096 ± 0.005
13.5	102.0	88.0	96.5	96284	160.5 ± 0.5	1.064 ± 0.005
14	102.0	87.5	96.0	96190	160.3 ± 0.5	1.065 ± 0.005

実験番号 AD16-10 (1996年10月23日)

油浴槽設定温度 120 °C 試料 460 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料		全分離係数 [-]
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]	
リボイラ	—	—	—	101980	170.0 ± 0.5	—
0	102.0	75.0	98.0	92911	154.9 ± 0.5	1.098 ± 0.005
2	103.0	81.0	97.5	—	—	—
6	103.0	81.0	97.5	—	—	—
9	103.0	81.0	97.3	—	—	—
14	103.0	79.0	96.5	95593	159.3 ± 0.5	1.067 ± 0.005
16	103.0	79.0	98.0	95314	158.9 ± 0.5	1.070 ± 0.005
17	103.0	79.0	98.0	94419	157.4 ± 0.5	1.080 ± 0.005

3 mm Dixon gauze ring 充填塔を用いた水蒸留実験

実験番号 D3-110 (1999年8月11日)

油浴槽設定温度 110 °C 試料 450 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	105865	176.4 ± 0.5		—	
1	—	79.0	91.0	81966	136.6 ± 0.5		1.291	± 0.006
2	100.5	79.0	91.0	82390	137.3 ± 0.5		1.285	± 0.006
3	100.5	79.0	91.0	80224	133.7 ± 0.5		1.319	± 0.006
4	100.5	78.0	91.0	77159	128.6 ± 0.5		1.372	± 0.006
5	100.5	78.0	91.0	75358	125.6 ± 0.5		1.404	± 0.006
6	100.5	78.0	91.0	73573	122.6 ± 0.5		1.439	± 0.007
7	100.5	78.0	90.0	73433	122.4 ± 0.5		1.441	± 0.007
8	100.5	78.0	90.0	72003	120.0 ± 0.4		1.470	± 0.006
9	100.5	78.0	90.5	72006	120.0 ± 0.4		1.470	± 0.006
10	100.5	78.0	90.5	71565	119.3 ± 0.4		1.479	± 0.006
11	100.5	78.0	90.5	71450	119.1 ± 0.4		1.481	± 0.006
12	100.5	78.0	90.5	71758	119.6 ± 0.4		1.475	± 0.006

実験番号 D3-120a (1999年8月12日)

油浴槽設定温度 120 °C 試料 450 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	103089	171.8 ± 0.5		—	
1	100.5	86.0	95.0	87236	145.4 ± 0.5		1.182	± 0.005
2	101.0	86.0	94.0	84616	141.0 ± 0.5		1.218	± 0.005
3	100.5	86.0	93.0	84780	141.3 ± 0.5		1.216	± 0.005
4	100.0	86.5	93.0	84513	140.9 ± 0.5		1.220	± 0.005
5	100.5	87.0	93.0	84317	140.5 ± 0.5		1.223	± 0.006
6	100.0	87.0	93.0	84150	140.3 ± 0.5		1.225	± 0.006

実験番号 D3-120b (1999年8月20日)

油浴槽設定温度 120 °C 試料 450 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	102573	171.0 ± 0.5		—	
1	101.0	84.0	90.0	83894	139.8 ± 0.5		1.223 ± 0.006	
2	101.0	85.0	90.0	79824	133.0 ± 0.5		1.285 ± 0.006	
3	101.0	85.0	90.5	78347	130.6 ± 0.5		1.310 ± 0.006	
4	101.0	85.0	90.5	77177	128.6 ± 0.5		1.329 ± 0.006	
5	101.0	85.0	90.5	76794	128.0 ± 0.5		1.336 ± 0.006	

実験番号 D3-130 (1999年8月13日)

油浴槽設定温度 130 °C 試料 450 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	103927	173.2 ± 0.5		—	
1	101.0	85.0	90.0	84345	140.6 ± 0.5		1.232 ± 0.006	
2	100.5	85.0	90.0	82921	138.2 ± 0.5		1.253 ± 0.006	
3	100.5	85.0	91.0	82775	138.0 ± 0.5		1.255 ± 0.006	
4	100.5	79.0	90.0	82558	137.6 ± 0.5		1.259 ± 0.006	

実験番号 D3-140a (1999年8月10日)

油浴槽設定温度 140 °C 試料 450 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	102916	171.5 ± 0.5		—	
1	100.0	82.0	90.0	80603	134.3 ± 0.5		1.277 ± 0.006	
2	100.0	83.0	89.0	82510	137.5 ± 0.5		1.247 ± 0.006	
3	100.5	82.0	89.0	83728	139.5 ± 0.5		1.229 ± 0.006	
4	100.5	83.0	89.0	83601	139.3 ± 0.5		1.231 ± 0.006	

実験番号 D3-140b (1999年8月13日)

油浴槽設定温度 140 °C 試料 450 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	103157	171.9 ± 0.5		—	
1	100.5	82.0	90.0	83738	139.6 ± 0.5		1.232 ± 0.006	
2	101.0	83.0	90.0	83975	140.0 ± 0.5		1.228 ± 0.006	
3	101.0	83.0	90.0	83949	139.9 ± 0.5		1.229 ± 0.006	
4	101.0	82.0	90.0	84162	140.3 ± 0.5		1.225 ± 0.006	

6 mm Dixon gauze ring 充填塔を用いた水蒸留実験

実験番号 D6-110 (1999年8月24日)

油浴槽設定温度 110 °C 試料 450 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	105865	176.4 ± 0.5		—	
1	100.0	79.0	90.0	80025	133.4 ± 0.5		1.323 ± 0.006	
2	100.0	80.0	91.0	76209	127.0 ± 0.5		1.389 ± 0.006	
3	100.0	81.0	92.0	72701	121.2 ± 0.4		1.456 ± 0.006	
4	100.0	80.0	91.0	71741	119.6 ± 0.4		1.475 ± 0.006	
5	100.0	80.0	92.0	70116	116.9 ± 0.4		1.509 ± 0.007	
6	100.0	79.0	92.0	70015	116.7 ± 0.4		1.512 ± 0.007	
7	100.0	79.0	92.0	69921	116.5 ± 0.4		1.514 ± 0.007	
8	100.0	80.0	91.0	66870	111.5 ± 0.4		1.583 ± 0.007	
9	100.0	80.0	91.0	67636	112.7 ± 0.4		1.565 ± 0.007	
10	100.0	80.0	92.0	66572	111.0 ± 0.4		1.590 ± 0.007	
11	100.0	79.0	92.0	67402	112.3 ± 0.4		1.570 ± 0.007	

実験番号 D6-120 (1999年8月26日)

油浴槽設定温度 120 °C 試料 450 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	100936	168.2 ± 0.5		—	
1	100.0	85.0	92.0	79916	133.2 ± 0.5		1.263 ± 0.006	
2	100.0	85.0	93.0	76969	128.3 ± 0.5		1.311 ± 0.006	
3	100.0	85.0	92.0	76359	127.3 ± 0.5		1.322 ± 0.006	
4	100.0	85.0	93.0	74573	124.3 ± 0.5		1.353 ± 0.006	
5	100.0	85.0	91.0	74306	123.8 ± 0.5		1.358 ± 0.006	
6	100.0	85.0	90.0	74974	125.0 ± 0.5		1.346 ± 0.006	
7	100.0	85.0	91.0	75241	125.4 ± 0.5		1.341 ± 0.006	

実験番号 D6-130 (1999年8月24日)

油浴槽設定温度 130 °C 試料 450 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	100436	167.4 ± 0.5		—	
1	100.0	79.0	92.0	80372	134.0 ± 0.5		1.250 ± 0.006	
2	100.0	79.0	91.0	82061	136.8 ± 0.5		1.224 ± 0.006	
3	100.0	79.0	91.0	80418	134.0 ± 0.5		1.249 ± 0.006	
4	100.0	79.0	91.0	80765	134.6 ± 0.5		1.244 ± 0.006	
5	100.0	79.0	92.0	80808	134.7 ± 0.5		1.243 ± 0.006	
6	100.0	78.0	91.0	79959	133.3 ± 0.5		1.256 ± 0.006	
7	100.0	79.0	91.0	80283	133.8 ± 0.5		1.251 ± 0.006	

実験番号 D6-140 (1999年8月10日)

油浴槽設定温度 140 °C 試料 450 ml

時間 [h]	温度 [°C]			測定試料			全分離係数	
	リボイラ	コンデンサ	塔壁	計数 [c/10分]	計数率 [cps]		[-]	
リボイラ	—	—	—	101029	168.4	± 0.5	—	
1	100.5	84.0	91.0	82985	138.3	± 0.5	1.218	± 0.006
2	100.5	83.0	91.0	82926	138.2	± 0.5	1.218	± 0.006
3	100.5	84.0	91.0	83212	138.7	± 0.5	1.214	± 0.006
4	100.5	84.0	91.0	82272	137.1	± 0.5	1.228	± 0.006
5	100.5	84.0	91.0	82808	138.0	± 0.5	1.220	± 0.006
6	100.5	83.0	91.0	83240	138.7	± 0.5	1.214	± 0.006

付録3 トリチウム水をトレーサに使用したインパルス応答測定

4.4節では、ベンゼンスルホン酸をトレーサとして行った充填塔のインパルス応答測定について述べたが、ベンゼンスルホン酸のトレーサとしての妥当性を確かめる必要がある。トレーサは密度、粘度およびその他の性質が測定対象の流体とほぼ同じものが望ましく、放射性同位体はそれらの要求を満たす。そこで、トリチウム水(HTO)をトレーサとしてインパルス応答測定を行った。トリチウム水を用いた測定結果とベンゼンスルホン酸を用いた測定結果が一致すれば、ベンゼンスルホン酸のトレーサとしての妥当性が確認できる。

測定に使用した装置および実験手順は、トレーサがトリチウム水であること、また、それにより測定手法が異なることを除けば、4.4節で述べたものと同一である。トレーサとして使用したトリチウム水の量とトリチウム濃度は、それぞれ0.15 ml, 2.4×10^3 Bq/gである。トレーサ注入時間を測定開始時刻として、塔底からの流出液を、液量がちょうど1 gになるような一定の時間間隔でバイアル瓶に分取した。これに液体シンチレータを加え、液体シンチレーションカウンタで放射線の計数率を測定し、インパルス応答曲線を得た。

図 A3.1 に、液流量 1.5 g/min の場合のインパルス応答曲線を示す。図の横軸は経過時間、縦軸は分取したサンプルのトリチウム放射線の計数率である。装置下部の液溜の有無により測定条件が異なるので、両トレーサによる測定波形を直接比較することはできない。そこで、4.3節で説明した通り抜け段モデルによる数値計算結果と比較した。図中の実線は、液相に対する軸方向混合の通り抜け係数 ψ^L に、4.5節でベンゼンスルホン酸をトレーサとした測定波形から求めた値を用いた通り抜け段モデルによる計算波形である。図から計算波形は測定波形と良く一致していることがわかり、このことはベンゼンスルホン酸をトリチウム水の代わりにトレーサとして使用することの妥当性を示している。

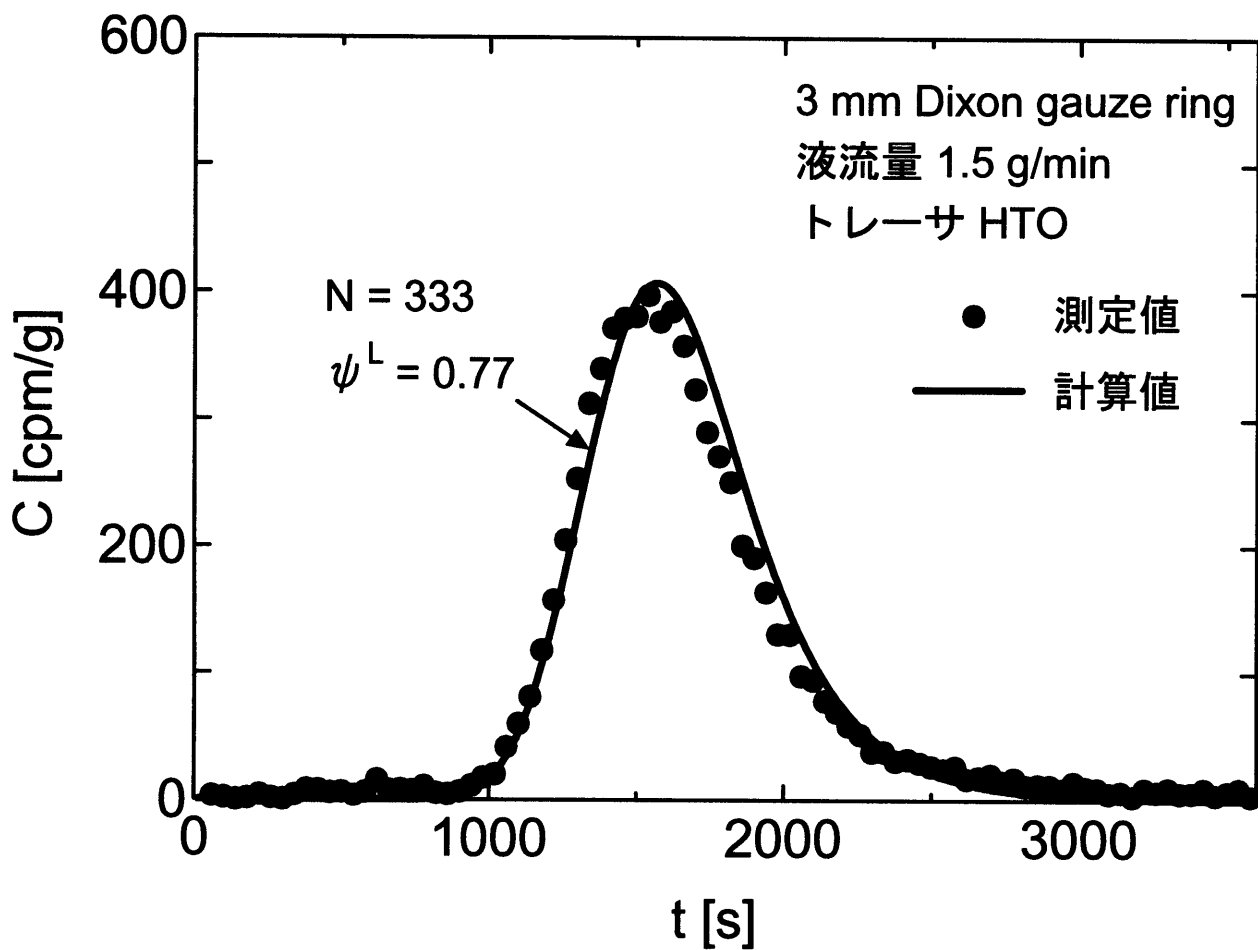


図 A3.1: Dixon gauze ring 充填塔のインパルス応答曲線

構成論文リスト

[]内は、本論文において対応する個所を示す。

原著論文

1. **Sugiyama, T.**, Kato, Y., Enokida, Y., Yamamoto, I.:
“Simultaneous Solution of Concentration Profiles in Vapor-liquid Phases of Wetted-wall Distillation Column for H₂O-HTO Isotope Separation”,
Journal of Nuclear Science and Technology, **35**[1], 60-65 (1998)
[第3章3.2節および3.3節]
2. **Sugiyama, T.**, Kamewaka, Y., Enokida, Y., Yamamoto, I.:
“Channeling Stage Model for Separative Analysis of Packed Water Distillation Column”,
Fusion Engineering and Design, **39-40**, 1027-1032 (1998)
[第2章および第5章]
3. **Sugiyama, T.**, Enokida, Y., Yamamoto, I.:
“Effect of Inner Radius of Wetted-wall Column on Separative Performance of H₂O-HTO Water Distillation”,
Journal of Nuclear Science and Technology, **35**[10], 723-727 (1998)
[第3章3.4節および3.5節]
4. **Sugiyama, T.**, Enokida, Y., Yamamoto, I.:
“Effect of Partition Wall within Packings on Separative Performances of Water Distillation for H₂O-HTO Isotope Separation”,
Journal of Nuclear Science and Technology, **36**[8], 691-697 (1999)
[第3章3.6節および3.7節]

5. **Sugiyama, T.**, Enokida, Y., Yamamoto, I.:
“A Solution of a Material Balance Equation of Channeling Stage Model for a Simple Case of a Water Distillation Column”,
Journal of Nuclear Science and Technology, **36**[10], 959-961 (1999)
[第2章 2.3節および2.5節]
6. **Sugiyama, T.**, Enokida, Y., Yamamoto, I.:
“Separative Analyses of Packed Water Distillation Column with Channeling Stage Model”,
Journal of Nuclear Science and Technology, **37**[3] (2000) (in press)
[第2章, 第4章および第5章]

国際会議

1. **Sugiyama, T.**, Enokida, Y., Yamamoto, I.:
“Numerical Analysis of Internal Flow and Separative Performance of a Packing for H₂O-HTO Separation by Water Distillation”,
Separation Phenomena in Liquid and Gases,
Sixth Workshop Proceedings, 427 (1998)
Nagoya Congress Center, Nagoya , JAPAN October 21, 1998
[第3章 3.6節および3.7節]