

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	溶媒抽出過程における分散相液滴の流動挙動と物質移動の数値解析
Title(English)	
著者(和文)	太田光浩
Author(English)	
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第3209号, 授与年月日:1996年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第3209号, Conferred date:1996/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

学位論文

溶媒抽出過程における分散相液滴の
流動挙動と物質移動の数値解析

東京工業大学 理工学研究科
原子核工学専攻 博士課程
太田 光浩

指導教官
鈴木 正昭 助教授

目次

第1章 序論	1
1.1 緒言	1
1.2 既往の研究の概要	2
1.2.1 単一液滴および気泡の流動挙動に関する実験的研究	3
1.2.2 単一液滴および気泡の流動挙動の解析的研究	5
1.2.3 単一液滴および気泡の物質移動に関する実験的研究	6
1.2.4 単一液滴および気泡の物質移動に関する解析的研究	9
1.2.5 単一液滴および気泡の流動・物質移動の直接数値解析による研究	9
1.2.6 液滴および気泡の研究に関する成書および総説	12
1.3 本研究の目的	12
1.4 本論文の構成	13
第2章 流動解析方法	15
2.1 はじめに	15
2.2 SOLA-VOF	16
2.2.1 SOLA アルゴリズム	17
2.2.1.1 基礎方程式と差分格子	17
2.2.1.2 差分式	19
2.2.1.3 時間積分のアルゴリズム	22
2.2.2 VOF 法	24
2.2.2.1 F 関数	24
2.2.2.2 Donor-Acceptor 法	25
2.2.3 物性値	30
2.3 SOLA-VOF プログラム	32
2.3.1 プログラムの概略	32
2.3.2 境界条件	36
2.3.3 数値的安定条件	37
2.4 まとめ	39

第3章 流動解析	40
3.1 はじめに	40
3.2 解析系および境界条件	41
3.3 液滴生成過程の流動解析	46
3.3.1 液滴生成実験	46
3.3.2 液滴生成挙動の概要	50
3.3.3 圧力パルス	52
3.3.4 液滴生成過程に対する解析結果	56
3.4 自由運動液滴の流動挙動	62
3.5 合一過程の流動解析	68
3.6 まとめ	78
第4章 物質移動解析方法	80
4.1 はじめに	80
4.2 基礎方程式と差分式	80
4.3 境界条件	83
4.3.1 解析領域に対する境界条件	83
4.3.2 液液界面における境界条件	85
4.4 液液平衡のモデル化	87
4.5 物質移動解析モジュールの検証解析	91
4.6 まとめ	98
第5章 物質移動解析	99
5.1 はじめに	99
5.2 固体球からの物質移動の解析	99
5.3 解析系と物質移動の境界条件	106
5.4 液滴生成過程の物質移動解析	111
5.4.1 分散相から連続相への物質移動	111
5.4.2 連続相から分散相への物質移動	117
5.5 自由運動液滴と連続相間の物質移動過程の解析	122

5.5.1 分散相から連続相への物質移動	122
5.5.2 連続相から分散相への物質移動	126
5.6 液滴合一時における物質移動過程の解析	128
5.7 液液平衡モデルによる解析	138
5.8 物質移動の定量的評価	143
5.8.1 自由運動過程の定量的評価	144
5.8.2 液滴生成から合一まで物質移動	156
5.9 まとめ	161
第6章 結論	162
Nomenclature	167
References	171
謝辞	182

第1章 序論

1.1 緒言

液滴や気泡を利用した操作は古くから非常に多く、現在に至っても化学プロセスの諸操作（例えば抽出、吸収、蒸発、凝縮、乾燥、燃焼等）において重要な役割を果たしている。これらのプロセスを最適に設計し操作するためには装置内における現象を解明し、その特性を把握することが重要であり、従来より研究も積極的かつ活発に行われてきた。これら液滴や気泡に付随した現象は流体流動、熱移動、物質移動という移動現象が相互にカップリングして非常に複雑な挙動を示すため研究手法も巨視的観点からの実験的手法に基づくものが中心で、得られる知見には限界があった。解析的な試みも様々な仮定の下に行われてきた経緯があり、一つの目安には成り得るが正確に現象を捕らえているとは言い難く、普遍的に現象を論じることができなかった。従って、これまでは寧ろ実験的手法でしか現象を取り扱うことができなかったと言っても過言ではなく、そのため現在に至っても必ずしも詳細部におけるそれらの現象機構が的確に把握されているわけではない。

原子力システムにおいても液滴や気泡に付随した移動現象をはじめとして、異種二相の流れやそれに伴う複雑現象は、システムの種々の工程において顕著に見られ、その特性を把握することはシステムやプラントの最適設計、プラントの安全性の評価を行う上で必要不可欠な要件となっている。再処理工程における溶媒抽出プロセスにおいて使用される溶媒抽出装置は、一方の液相を他方の液相中に液滴として分散させ液液分散系を実現することで比界面積を大きくし、二液相間で化学反応や物質移動を行わせる液液不均一接触操作の最も一般的な装置であり、同時に液滴の挙動やそれに伴う移動現象（主として物質移動）が問題とされる典型的な対象の一つである。再処理プロセスにおける溶媒抽出装置の一つであるパルスカラムをはじめとして化学プロセスで実際に使用されている抽出装置は、多孔板塔、邪魔板塔、棚段塔、充填塔、ミキサセトラなど多種類存在するが、それらはその特性と用途に応じて使い分けられており、操作特性も個々の装置でかなり異なったものとなる。これは、装置内において液液分散系を生成し維持するために一般的には攪拌や振動等の外力を加える場合が多く、この方式に依存して液液分散形態が各装置で大きく異なることに起因している。例えば、パルスカラムは、圧力パルスを周期的に外力として加えることで液液分散系を実現しており、換言すれば、装置により内部の流動状態が違ってくるため、物質移動のメカニズムが全く異なることを意味している。これらの装置の設計・操作は総括

的な視点から得られた物質移動に関する知見に基づいた実験式や半理論式等を用いて経験的に行われているのが現状であるため、最適な条件の下で操作されているとは限らない。また、装置内部における液滴の挙動は、液滴生成、自由運動、分散相合一あるいは分裂など複雑な運動過程を有するため、これらの装置を合理的に設計するにはその挙動を詳細に理解し、それに関与している種々の因子とそれらの関係が、物質移動に及ぼす影響を正確に把握する必要がある。

現象を支配する基礎式を直接的に数値解析 (Direct Numerical Simulation、DNS) することは詳細部の現象機構を解明し、現象に関与している諸因子を把握するには非常に有効な方法の一つである。これまで数値的手法を用いることによりこれらの系が研究されなかった大きな要因として、液滴あるいは気泡が異種二相境界を伴い、その形状や流動状態が時間と共に変化する複雑系であるため数値的な扱いが非常に難しいことが挙げられる。近年、数値解析手法およびコンピュータシステムの性能の飛躍的な発達により、これらの系をはじめとする複雑系の数値シミュレーションが可能となってきた。数値解析によりこれらの系を数値的に解明することは、種々の輸送現象に立脚して気泡、液滴また固体粒子の挙動を共通の視点で且つ統一的に解明できる可能性を有し、様々な詳細部のメカニズムや特性に関する知見を得ることができるため、非常に意義深く重要である。また、数値的手法を確立することができれば種々の操作条件における特性を容易に予測することができる利点があり、実験的な側面から確証を行うことによって両側面から得られた知見を相互に補間しながらプロセスや機器の合理設計に反映することが最も理想的であろう。

以上の観点から溶媒抽出プロセスにおける液液抽出装置を対象として液液分散系における詳細な非定常移動現象のメカニズムを数値的に評価できる手法を確立し、それらを解明することは非常に意義のあることと考えられる。液滴が多数群として存在し、互いに干渉しながら複雑な挙動をしている実際の液液抽出装置内の現象を明らかにするには、まず単一液滴に対するメカニズムを明確にすることが重要であり、本研究では単一液滴の非定常流動挙動と非定常物質移動について検討を行った。本章では以下、液液分散系あるいは気液分散系を対象とした流動および物質移動に関するこれまでの研究について概説し、本研究の目的と検討項目および本論文の構成と概要について述べる。

1.2 既往の研究の概要

液滴や気泡に関する研究は、古くから非常に多数の報告が存在する。単一液滴・気泡自身の流動挙動、液滴が多数群として存在する場合の挙動、またそれらに付随した熱移動および物質移

動など種々の側面から報告がなされている。ここでは、単一液滴あるいは気泡に焦点を絞り、これまでに行われてきた研究の中で主たる研究の概要について

- 単一液滴および気泡の流動挙動に関する実験的研究。
- 単一液滴および気泡の流動挙動に関する解析。
- 単一液滴および気泡の物質移動に関する実験的研究。
- 単一液滴および気泡の物質移動に関する解析。
- 単一液滴および気泡の流動および物質移動の直接数値解析。
- 液滴および気泡の研究に関する成書および総説。

という分類の下に説明する。

1.2.1 単一液滴および気泡の流動挙動に関する実験的研究

単一液滴あるいは気泡の挙動に関する実験的研究の主たるものの概略を表 1-1 に示す。液滴は連続相流体中に分散させたもの（液液系）および空気中に分散させたもの（気液系）に大別でき、どちらの系も研究は多い。内容は液滴や気泡の自由運動時の形状やその複雑な挙動およびノズル等から液滴を生成させる場合に影響を及ぼす物理的な因子と液滴との関係等が研究の中心である。その他の研究としては液滴同士の合一や液滴の分裂現象などがある。連続相中の液滴の挙動は、ニュートン流体中における挙動だけでなく非ニュートン流体中における挙動の報告も多く、併せて示した。

表 1-1 液滴挙動の実験的研究の概要

研 究 者	年 代	内 容 の 概 略
Hayworth, C. B. and Treybal, R. E.	1950	ノズルからの液滴生成に関する研究。
藤 縄 ら	1957	ノズルからの液滴生成に関する研究。
Davidson, J. F. et al.	1960	粘性流体中へのオリフィスからの気泡生成に関する研究。
Davidson, J. F. and Schuler, B. O. G.	1960	非粘性流体中へのオリフィスからの気泡生成に関する研究。

表 1-1 液滴挙動の実験的研究の概要 (つづき 1)

研 究 者	年 代	内 容 の 概 略
Astarita, G. and Apuzzo, G.	1965	非ニュートン流体中における気泡の運動に関する研究。
Wellek, R. M. et al.	1966	自由運動液滴の形状の物性値依存性に関する研究。
Davenport, W. G. et al.	1967	液体金属中を運動する冠球状気泡の気泡挙動に関する研究。
Hartland, M. A.	1967	液滴と分散相の層との静的合一現象について調べた研究。
Rumscheidt, F. D. and Manson, S. G.	1972	液滴の分裂に関する研究。
Torza, S. et al.	1972	揺動型液滴の挙動と物理的因子の関係に関する研究。
Humphrey, J. F. et al.	1974	ノズルからの液滴生成における液滴内部の流れに関する研究。
城塚および川瀬	1975	ノズルからの連続的液滴生成の研究。
城塚および川瀬	1975	ノズルからの連続液滴生成の変形に関する研究。
Grace, J. R. et al.	1976	自由運動時の液滴および気泡の形状と終端速度と物性値の関係を系統的にまとめたもの。
Narayakan, S. et al.	1976	同軸上を運動する気泡の合一現象に関する研究。
Wairegi, T. and Grace, J. R.	1976	大きな液滴の流動挙動に関する研究。
高橋および宮原	1976	単一円孔からの気泡生成に関する研究。
Bhaga, G. and Weber, M. E.	1981	Grace らが整理した関係をさらに詳細に調べ、高 Morton 数における気泡挙動を研究したもの。
Dekee, D. et al.	1986	ニュートンおよび非ニュートン流体中における気泡の自由運動挙動と合一に関する研究。
Oolman, T. O. and Blanch, H. W.	1986	静止流体中における気泡の合一現象に関する研究。
Yaparalvi, R. et al.	1986	パルス条件下における液滴生成に関する研究。
Pietzsch, W. and Blass, E.	1987	パルスカラム内の液滴径とホールドアップに関する研究。

表 1-1 液滴挙動の実験的研究の概要（つづき 2）

研 究 者	年 代	内 容 の 概 略
Kee, D. D. and Chhabra, R. P.	1988	非ニュートン流体中における気泡の形状と合一に関する観察による研究。
Miyahara, T. et al.	1988	高粘性ニュートンおよび非ニュートン流体中におけるノズルからの気泡生成に関する研究。
橋本および須藤	1988	垂直振動液柱における液滴生成に関する研究。
Walters, T. W. and Marschall, E.	1989	ノズルからの液滴生成に関する研究。
Tobin, T. et al.	1990	液滴合一現象における液滴径の依存性に関する研究。
川野および橋本	1990	気-液-液系における中空液滴形成に関する研究。
Al-Hassan, T. et al.	1991	振動する大きな液滴の流動挙動に関する研究。
Das, T. K.	1992	液滴ジェットに振動を加えることによる液滴の生成に関する研究
Miyahara, T. and Yamanaka, S.	1993	高粘性ニュートンおよび非ニュートン流体中を自由運動する気泡の挙動に関する研究。
Ueyama, K. et al.	1993	気泡同士が合一する時間を測定する方法の開発についての研究。

1.2.2 単一液滴および気泡の流動挙動の解析的研究

流れの支配方程式は、非常に非線形性の強い方程式であるため液滴や気泡の運動に関する解析解を得ようとする場合、ある限られた範囲において妥当なある種の仮定や近似を用いて解くしかない。（例えば、粘性力を無視する。）従って、それらの結果は適用範囲が限られたものとなり、正確かつ完全に現象を把握できるわけではないが、一つの物理的見通しを得て、その概要を把握しようとする場合には非常に有効である。

主たる液滴および気泡の流動挙動の解析的研究についてその概略を表 1-2 に示す。球形液滴内部の流れ（Hadamard-Rybczynski 流れ）を導出した Hadamard (1911) による解析が有名であるが、解析的試みに関する研究自体は、それ程多くない。一般的に実験結果から抵抗係数等に関する実験式を導出するケースが非常に多く、先に示した流動挙動に関する実験的研究の中でもその試みは多数ある。

表 1-2 液滴挙動の解析的研究の概要

研 究 者	年 代	内 容 の 概 略
Hadamard, J.	1911	慣性項を無視した層流における液滴内外の流れ解析
Harper, J. F.	1973	低 Reynolds 数で運動する汚染液滴の流動解析。
Levan, M. D. and Newman, J.	1976	液滴の挙動に及ぼす界面活性剤の影響の解析。
Ueyama, K. and Hatanaka, J.	1976	低 Reynolds 数における汚染液滴の流動解析。
Tsamopoulos, J. A. and Brown, R. S.	1983	液滴および気泡の非線形振動の解析。
Shapira, M. and Haber, S.	1988	低 Reynolds 数で平行平板中にある液滴にかかる抵抗と変形に関する解析。

1.2.3 単一液滴および気泡の物質移動に関する実験的研究

流動挙動と同じく単一液滴や気泡の物質移動に関する研究は、従来より非常に多い。これらの研究のほとんどは、化学プロセスにおける溶媒抽出装置や吸収装置等の最適設計や操作を目的として行われてきた。そのため、それらの内容は液滴の生成過程および自由運動過程における物質移動の研究が中心で、物質移動に関する実験式の報告も多数見られる。物質移動に関する主たる実験的研究の概略を表 1-3 に示す。最終的にはプロセス装置の特性を把握し最適に設計・操作することが目的にあるが、これらの単一液滴や気泡に関するデータが液滴群を評価する際の基礎として扱われる。

表 1-3 物質移動の実験的研究の概要

研 究 者	年 代	内 容 の 概 略
Groothuis, H. and Kramers, H.	1955	キャピラリーからの液滴生成時におけるガス吸収実験。
Handlos, A. E. and Baron, T.	1957	液滴からの物質と熱の移動に関する研究。
Garner, F. H. and Suckling, R. D.	1958	自由運動液滴からの物質移動の Ranz- Marshall 式による相関。
Griffith, R. M.	1960	強制対流条件下での液滴および気泡からの物質移動に関する研究。
Steinberger, R. L. and Treybal, R. E.	1960	自然および強制対流条件下での液滴からの物質移動に関する研究。

表 1-3 物質移動の実験的研究の概要 (つづき 1)

研究者	年代	内容の概略
Ward, D. M. et al.	1962	低 Reynolds 数における固体球および球液滴からの物質移動の研究。
Sawistowski, H. and Goltz, G. E.	1963	ノズルからの液滴生成過程における物質移動の研究。
Jeffreys, G. and Lawson, G. B.	1965	液滴合一時間の物質移動に及ぼす影響に関する研究
Rowe, P. N. et al.	1965	高 Reynolds 数における球形液滴からの熱と物質移動の研究。
Barnett, S. M. et al.	1966	非ニュートン流体中を運動する気泡の物質移動に関する研究。
Heertjes, P. M. and Nie, L. H.	1966	ノズルからの液滴生成過程における物質移動の研究
Huang, W. S. and Kintner, R. C.	1969	自由運動液滴からの物質移動に対する界面活性剤の影響。
Baumgartner, F. and Finsterwalder, L.	1970	単一液滴法によるウランとプルトニウムの物質移動メカニズムに関する研究。
Brunson, R. J. and Wellek, R. M.	1970	振動液滴の物質移動に関する種々の実験式に対する評価。
Calderbank, P. H. et al.	1970	ニュートン流体、非ニュートン流体中を自由運動する気泡の物質移動に関する研究。
Himmelblau, D. M. and Burnett, J. C.	1970	界面活性剤が物質移動に及ぼす影響。
Mudge, L. K. and Heideger, W. J.	1970	大きな界面抵抗が存在する場合の物質移動における界面活性剤の効果。
Rajan, S. M. and Heideger, W. J.	1971	ノズルからの液滴生成時における物質移動に関する研究。
Hayakawa, T. and Shigeta, M.	1973	二相液滴からの物質移動の研究。
Ueyama, K. et al.	1973	液滴周りの物質移動の Ranz-Marshall の式による相関。
Ahmadzadeh, J. et al.	1974	自由運動する液滴からの物質移動の Ranz-Marshall の式による相関。

表 1-3 物質移動の実験的研究の概要 (つづき 2)

研 究 者	年 代	内 容 の 概 略
Humphrey, J. A. C. et al.	1974	液滴生成時の物質移動に関する既往の研究を用いて、循環流が物質移動に及ぼす影響を考察したもの。
早川および重田	1974	二相液滴同士の合一時および二相液滴と気泡を合一させる場合における物質移動の研究。
Burkhart, L. et al.	1976	生成液滴内部の循環流が物質移動に及ぼす影響に関する研究。
Ueyama, K. and Hatanaka, J.	1976	汚染液滴周りの物質移動の Sh 数による相関に関する研究。
Skelland, A. H. and Huang, Y-F	1977	液滴ジェットからの液滴生成時における分散相物質移動に関する研究。
Skelland, A. H. and Huang, Y-F	1979	液滴ジェットからの液滴生成時における連続相物質移動に関する研究。
Horner, D. et al.	1980	単一液滴法、Lewis Cell 法、Kenics ミキサによるウランの物質移動特性の研究。
Koo, K. K. et al.	1985	ノズルからの液滴生成における液滴径と界面張力が物質移動に及ぼす影響に関する研究。
塚田、高橋ら	1985 1988 1989 1990 1991 1993	バッフル・プレート円環型バルスカラムの流動状態、温度分布、濃度分布、解析コード作成までの装置特性に関する一連の研究。
Guedes, J. R. F. et al.	1986	単一およびマルチ・オリフィスから生成した気泡の物質移動に関する研究。
Heideger, W. J. and Wright, M. W.	1986	液滴生成時の物質移動に及ぼす内部循環流と生成時間に関する研究。
Steiner, L.	1986	過去の物質移動実験データを用いての物質移動相関式の提案。
Guha, D. K. et al.	1987	液滴生成時の物質移動に及ぼす循環流の影響に関する研究。
Taniguchi, I. et al.	1991	連続的に生成した液滴の物質移動に関する研究。

1.2.4 単一液滴および気泡の物質移動に関する解析的研究

物質移動に関する解析解も流動と同様に求めることは難しい。これは、物質移動現象が液滴内部および周りの流動と強くリンクしているためである。流動のケースと同様に研究自体の報告は、それほど多くない。球形液滴周りの物質移動に関する Sh 数の相関式を提出した Ranz および Marshall (1952) の報告が Ranz-Marshall の式として非常に有名である。また、動力炉・核燃料開発事業団の松田および権田 (1986) は、既報の実験式や独自の物質移動に関するモデルを利用してパルスカラムの特性をシミュレーションするためのコードを開発している。表 1-4 に物質移動の解析的研究の主たるものの概略を示す。

表 1-4 物質移動の解析的研究の概要

研 究 者	年 代	内 容 の 概 略
Scotto, E. J. et al.	1951	液液界面からの物質移動の解析解の導出。
Ranz, W. E. and Marshall, W. R.	1952	運動中の球形液滴周りの Sh 数相関式の導出。
Angero, J. B. et al.	1966	ノズルから生成した振動液滴の物質移動解析。
Johns, L. E. and Beckman, R. B.	1966	液滴内部の物質移動解析。
Ruckenstein, E.	1967	低 Reynolds 数での液滴周りの物質移動解析。
Chao, B. T. and Chen, L. S.	1970	運動中の液滴周りの物質移動解析。
Wellek, R. M. and Gurkan, T.,	1976	中 Reynolds 数における液滴周りの物質移動解析。
Brauer, H.	1978	静止流体中および運動中の液滴の非定常物質移動解析。
Matsuda, T. and Gonda, K.	1986	多孔板型パルスカラム内物質移動解評価のための塔内解析モデルから実際のコード作成までの一連の研究。

1.2.5 単一液滴および気泡の流動・物質移動の直接数値解析による研究

液滴や気泡を対象として支配方程式を直接数値解析することによる解析が活発に行われるようになってきたのはここ 10 年位である。これは、液滴や気泡を対象とした系が液液界面や気液界面を有する系であり、またその形状が時間的に変化するということに、従来はその数値的取り扱いが非常に難しかったことに起因する。しかし、これらの系を取り扱うための数値手法が提案され、それと共にコンピュータ性能が飛躍的に進歩したことにより、数値的手法による研究が非常

に活発化している。これらの系を計算する数値手法は有限差分法に基づいた、Marker And Cell (MAC) 法 (Welch ら、1966 ; Harlow および Welch、1965) 、Simplified-MAC (SMAC) 法 (Amsden および Harlow、1970) および Volume Of Fluid (VOF) 法 (Hirt および Nicols、1981 ; Nicols ら、1980) が最も広く使用されている一般的な方法である。

既報の研究において最も多いのは、MAC 法を用いて解析したケースである。また、解析対象としては自由表面を有する液滴つまり空気中に分散した液滴を扱ったものが最も多く報告されている。液滴の挙動解析例が圧倒的に多いが、それらと共に熱移動現象を解析した例や有限要素法による液滴からの定常物質移動解析の報告もある。しかし、非定常物質移動現象を直接数値解析することにより解析した例は、現在のところ見あたらない。表 1-5 に直接数値解析により液滴や気泡の流動挙動、熱移動および物質移動現象を解析した研究の概略についてまとめたものを示す。なお、ここでは液滴や気泡を対象とした解析だけでなく自由表面を有する流れを対象として数値解析を行った例も研究上非常に参考となるため、それらの主たる研究も併せて示す。

表 1-5 直接数値解析による研究の概要

研 究 者	年 代	内 容 の 概 略
Harlow, F. H. and Welch, J. E.	1966	MAC 法による自由表面を有する流体の Rayleigh-Taylor の不安定性の数値解析。
Foot, G. B.	1973	MAC 法による自由表面を有する液滴の挙動解析。
Orr, F. M. and Scriven, L. E.	1978	自由表面を有する Rimming 流れの有限要素法による解析。
Tiefenbruck, G. and Leal, L. G.	1982	固体球および気泡をよぎる流体の数値解析。
河村ら	1982	MAC 法による流体ジェットからの液滴生成の数値解析。
Trapaga, G. and Szukely, J.	1984	VOF 法による自由表面を有する液滴の衝突における変形の 3 次元解析。
Tsukada, T. et al.	1984	自由運動中の液滴・気泡の変形に関する有限要素法による解析。
Hozawa, M. et al.	1985	分散相液滴と連続相間での物質移動に及ぼす自然および強制対流の影響の有限要素法による数値解析。

表 1-5 直接数値解析による研究の概要 (つづき 1)

研 究 者	年 代	内 容 の 概 略
Takahashi, D. et al.	1988	MAC 法による自由表面を有する液滴の衝突現象の数値解析。
高橋ら	1988	自由表面を有する液滴の変形・合一現象の数値解析。
Greenspan, D. et al.	1989	自由表面を有する液滴の分裂・合一現象の molecular-type model による解析。
塩田ら	1990	SMAC 法による溶融金属の蒸発界面挙動の数値解析。
富山ら	1991	VOF 法による自由運動過程における気泡の挙動の数値解析。
塩田ら	1991	SMAC 法による自由表面を有する懸垂液滴の成長過程の数値解析。
Basaran O. A.	1992	有限要素法による液滴振動挙動の数値解析。
Watanabe, T. et al.	1992	MAC 法による自由表面を有する液滴の変形と凝固現象の解析。
西原ら	1993	MAC 法による自由運動過程における気泡の挙動および熱移動の数値解析。
Garcia-briones, M. A. et al.	1994	自由表面を有する液滴の分裂現象の VOF 法による 3 次元解析。
Lapin, A and Lubbert, A	1994	気泡クラスターモデルによる気泡塔内の 3 次元流動解析。
Sokolichin, A. et al.	1994	Euler-Euler モデルによる 2 次元気泡塔内の流動解析。
勝村ら	1994	VOF 法による自由表面を有する液滴の変形と凝固現象の解析。
清田ら	1994	流下液膜流の数値解析。
富山ら	1994	VOF 法による自由運動過程における気泡の挙動の 3 次元数値解析。
富山ら	1994	VOF 法による大気泡の挙動の数値解析。
Hoffmann, A. C. and Bogaard, H. A.	1995	有限要素法による液滴挙動の数値解析。

1.2.6 液滴および気泡の研究に関する成書および総説

液滴および気泡の流動、熱移動および物質移動の研究に関する成書および総説は、それらがまとめられた時点までの研究を体系的に整理したものである。従って、現時点から見れば解決された問題もあるが、全体的にはそれほど大きく進展しているわけではなく、今なお実用的に非常に有用である。溶媒抽出装置等の化学装置では物質移動現象を把握することが最も重要であるため、総説は液液分散系あるいは気液分散系における流動・物質移動について解説しているものがほとんどである（宝沢、1984；宮内および山口、1971；城塚および村上、1967；後藤および朱、1964）。成書としては、Clift ら（1976）によりまとめられた” Bubbles, Drops, and Particles ” が有名で、その道の研究者に広く読まれている。また、化学工学協会（1969、1982）により編集された” 化学工学の進歩 3, 気泡・液滴工学” および” 化学工学の進歩 16, 気泡・液滴・分散工学” は液液分散系および気液分散系に関する様々な問題の取り扱い、研究の現状および問題点が詳細に解説されており非常に有用な解説書である。

1.3 本研究の目的

液滴や気泡現象に関する最近の研究の一つの大きな流れとして数値流体力学的手法を用いたこれらの現象の解明があり、前節で列挙したように、近年これらの手法を用いた研究が活発化してきている。この理由として数値解析手法が流体工学、移動速度論、界面化学等に立脚して気泡・液滴・個体粒子の3者の挙動を共通の視点で統一的に解明し議論できる可能性を有することが挙げられる。また、数値的に評価する手法を確立できれば、装置設計や最適操作を実現するために必要な種々の情報を様々な系に対して容易に得ることができる利点がある。液滴や気泡を利用した化学装置において最も重要な評価項目は物質移動現象である。装置内の物質移動現象は、液滴運動過程と強くリンクした非定常物質移動過程であるため取り扱いが難しく、これまで数値的评价是行われていない。これらの背景のもと、本研究の目的は、溶媒抽出装置における液液分散系を対象とした非定常物質移動現象を数値的に評価できる方法を確認することにある。ここでは、溶媒抽出装置として核燃料再処理工程で用いられているパルスカラムを一つの例として考える。これらの装置に対して数値評価手法の有効性を確認でき、確立することができれば、他の様々な液液分散あるいは気液分散装置に対しても容易に拡張できるものと思われる。なぜなら、多種類ある抽出装置の本質的な相違は、液液分散系を実現するための方法が異なることであり、数値解析においてそれらの条件は、解析条件として反映することになるため装置に応じた系を実現する

ことが可能であるからである。本研究では 2 次元の領域を対象とし、数値解析法として有限差分法を用いる。また、液液界面を数値的に追跡する手法として Volume of Fluid (VOF) 法を使用することで、これらの評価手法を確立することを試みる。

以下、具体的な目的および検討項目を示す。

- 1) 物質移動を評価する前段階として種々の液滴運動過程に対する液滴の非定常流動挙動を数値的に再現し、それらの流動状態の特徴を把握する。
- 2) 液滴の運動過程に及ぼす物理的因子と液滴挙動の関係を明確にし、液滴の運動特性に関する知見を得る。
- 3) 液液分散系における物質移動の数値評価手法を確立する。
- 4) 様々な液滴運動過程における物質移動の形態を数値的に再現し、物質移動現象の特徴および特性を明確にする。
- 5) 物質移動を評価するための情報を数値的に得ることにより、実装置内の非定常物質移動現象に関する総合的な評価と最適な設計・操作条件に関する考察を行う。

これらの目的のもと、本論分の構成を次節で述べる。

1.4 本論文の構成

第 1 章では、これまでの研究の概略と本論分の目的を述べた。

第 2 章では、液液二相の流れを解析するために用いた SOLA-VOF に関して、それらの概略および SOLA アルゴリズム、VOF 法に関してその特徴および概要を述べる。また、本研究で改良を行った物性値の取り扱いについて説明する。

第 3 章では、解析対象としてパルスカラム内の典型的な液滴運動過程として、液滴生成過程、自由運動過程および合一過程を考え、その流動挙動を数値的に再現し、実際の現象と比較することで、種々の流動条件下での液液二相の流動挙動の数値的評価の妥当性およびその特徴について

考察する。

第4章では、物質移動解析の方法について概説し、それら作成した物質移動プログラムの概要、境界条件の説明および SOLA-VOF への組み込みについて述べる。また、プログラムの検証のための解析について述べる。

第5章では、実際に物質移動解析を行った結果について考察を行う。流動状態に依存した非定常物質移動に関する検討、また物質移動解析から得られる物質移動に関する物理量の定量的な比較・考察を行う。また、これらの結果の妥当性と実用的な観点からの評価について説明する。

第6章では、本研究で得られた結論および問題点に関して総括する。

第2章 流動解析方法

2.1 はじめに

物質移動現象を数値解析によって把握する場合、まず流動状態を正確に評価する必要がある。溶媒抽出装置内の流れは液液二相の流れであり、これらの系を解析するためには液液境界を数値的に表現し、時間的にそれらを追跡しなければならない。Euler 形式で記述された方程式を解き、自由表面や液液界面を数値的に追跡する手法として、Marker And Cell (MAC) 法 (Welch ら、1966; Harlow および Welch、1965) および Volume Of Fluid (VOF) 法 (Hirt および Nicols、1981; Nicols ら、1980) が一般的な方法である。

MAC 法では解析格子をスタガード・メッシュ系とし、計算セル内に質量のない粒子と定義したマーカー粒子を配置することにより、対流と共に移動するマーカー粒子の動きを追跡することで境界形状を数値的に記述するものである。この系における境界とは、マーカー粒子を含み、かつ隣接するセルが粒子を含まない場であると定義できる。マーカー粒子の移動計算は、セル・エッジで定義された速度を内挿し、個々の粒子の速度を定めて時間積分することで求められる。MAC 法ではマーカー粒子の軌跡から表面形状が定められるので形状を表現するための制約は何もない。しかし、計算過程において

- 1) マーカー粒子を流体領域に定義するためのコンピュータのメモリを多く必要とする。
- 2) 個々の粒子の運動を追跡するための演算に多くの時間を消費する。
- 3) 境界形状を数値的に与えることは難しく、粒子の移動をプロットすることで視覚的に把握する。
- 4) 表面の勾配や曲率を数値的に求めることが困難である。

などの欠点を有する。

Euler 形式で記述された方程式を解くことによって、任意の境界形状を追跡する手法としては、以下の条件を満たす手法が最も望ましい (高橋亮一および棚町芳弘 著、差分法)。

- 1) 流体運動における境界形状の変化が追跡できる。
- 2) 境界位置における勾配・曲率が数値的に求められる。

- 3) 境界形状を計算するためのアルゴリズムが単純である。
- 4) コンピュータのメモリの所要量が少ない。
- 5) 演算のための時間消費が少ない。
- 6) 多次元への拡張が容易に出来る。

VOF 法は、現在提案されている手法の中でこれらの条件を最大限に満たした境界形状を追跡するための手法である。VOF 法では、セル体積に占める流体体積の比率または流体占有率を F 関数という関数で定義することによって境界形状を数値的に記述し、その変化を追跡する。具体的にはセル中の F 関数が $F = 1.0$ の場合、そのセルは着目流体で満たされると定義し、また、 $F = 0.0$ の場合、そのセルは着目流体は存在しないとする。従って、セル中の F 関数の値が $0.0 < F < 1.0$ の時、セル中に境界が存在することとなる。

本研究では、VOF 法を適用した流れの支配方程式を有限差分法により解析を行うために、基本的には Hirt および Nicols (1981, 1980) によって開発された SOLA-VOF プログラムを用い、境界面での物性値の取り扱いの改良を行った。SOLA とは、非定常問題における非圧縮性流れの支配方程式を効率良く解くためのアルゴリズムで、SOLA-VOF は、SOLA アルゴリズムに VOF 法を適用したものである。また、その他に SOLA アルゴリズムを土台にして高さ関数を用いて自由表面流れを解析する SOLA-SURF (Hirt ら、1975)、遅い流れから超音速流れまでの全てを解析しようとする SOLA-ICE (Cloutman ら、1976)、気液二相流を解析する SOLA-DF (Hirt ら、1979) などがある。

本章では SOLA-VOF の概要と本研究で改良した点について述べる。

2.2 SOLA-VOF

SOLA-VOF は、非定常問題における非圧縮性流れの支配方程式を効率良く解くためのアルゴリズムである SOLA アルゴリズムに、自由表面あるいは液液境界の時間的変化を数値的に追跡する VOF 法を適用したものである。SOLA-VOF は、自由表面を有する流れだけでなく、水と油のような液液界面を有する二流体を対象とした計算ができる機能を有しており、その場合、接触面は自由表面としては処理されない。本研究では、溶媒抽出装置内における分散相および連続相の液液二相流れを対象とした。以下に SOLA-VOF プログラムの概要を示す。

2.2.1 SOLA アルゴリズム

Hirt ら (1975) により開発された SOLA (numerical SOLution ALgorithm for transient fluid flow) アルゴリズムは、非圧縮性流体の非定常流れに対する支配方程式を効率良く解くための解析アルゴリズムの 1 つで、Highly Simplified MAC (HSMAC) 法とも言われる。SOLA アルゴリズムの基本的な考え方は次の 2 点にある。

- (1) 運動方程式を陽的に離散化し、速度の予測子を計算する。
- (2) 制約条件 (連続の式および Navier-Stokes の式) を反復的に取り扱って速度と圧力の修正量を調整しつつ時間進行する。

MAC 法 (Welch ら、1966 ; Harlow および Welch、1965) では圧力に対する Poisson の方程式を、また SMAC 法 (Amsden および Harlow、1970) ではスカラ・ポテンシャルに対する Poisson の方程式を解く必要があったが、連続の式および Navier-Stokes の式に戻って考えれば Poisson の方程式は現れない。つまり、Poisson の方程式は、あくまで圧力の修正量を計算するものである。そこで、SOLA アルゴリズムではこの Poisson の方程式を解く代わりに、連続の式を満足させながら反復法によって速度と圧力を修正しつつ時間進行する方法を採用した。以下に SOLA アルゴリズムの概要について述べる。

2.2.1.1 基礎方程式と差分格子

基礎方程式は、非圧縮性流体に対する連続の式および Navier-Stokes の式であり、次式で与えられる。

連続の式

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \xi \frac{u}{x} = 0 \quad (2-1)$$

Navier-Stokes の式

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial P}{\partial x} + g_x + \nu_0 \left[\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \xi \left(\frac{1}{x} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{u}{x^2} \right) \right] \quad (2-2)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial P}{\partial y} + g_y + \nu_0 \left[\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} + \frac{\xi}{x} \frac{\partial v}{\partial x} \right] \quad (2-3)$$

ここで、 $\xi=0$ の時、直交座標系に対する基礎式となり、また、 $\xi=1$ の時、円筒座標系に対する基礎式となる。

差分格子はスタガード・メッシュを採用しており、差分格子幅は不等間隔でもよい。図 2-1 にスタガード・メッシュを示す。スタガード・メッシュはセル・エッジで流速を定義し、セル中心において圧力、 F 関数などの物理量を定義するものである。スタガード・メッシュは、変数を全てセル中心で定義したスキームでは圧力の計算値の振動が生じるため、それに対応する方法として考案されたメッシュ系である。

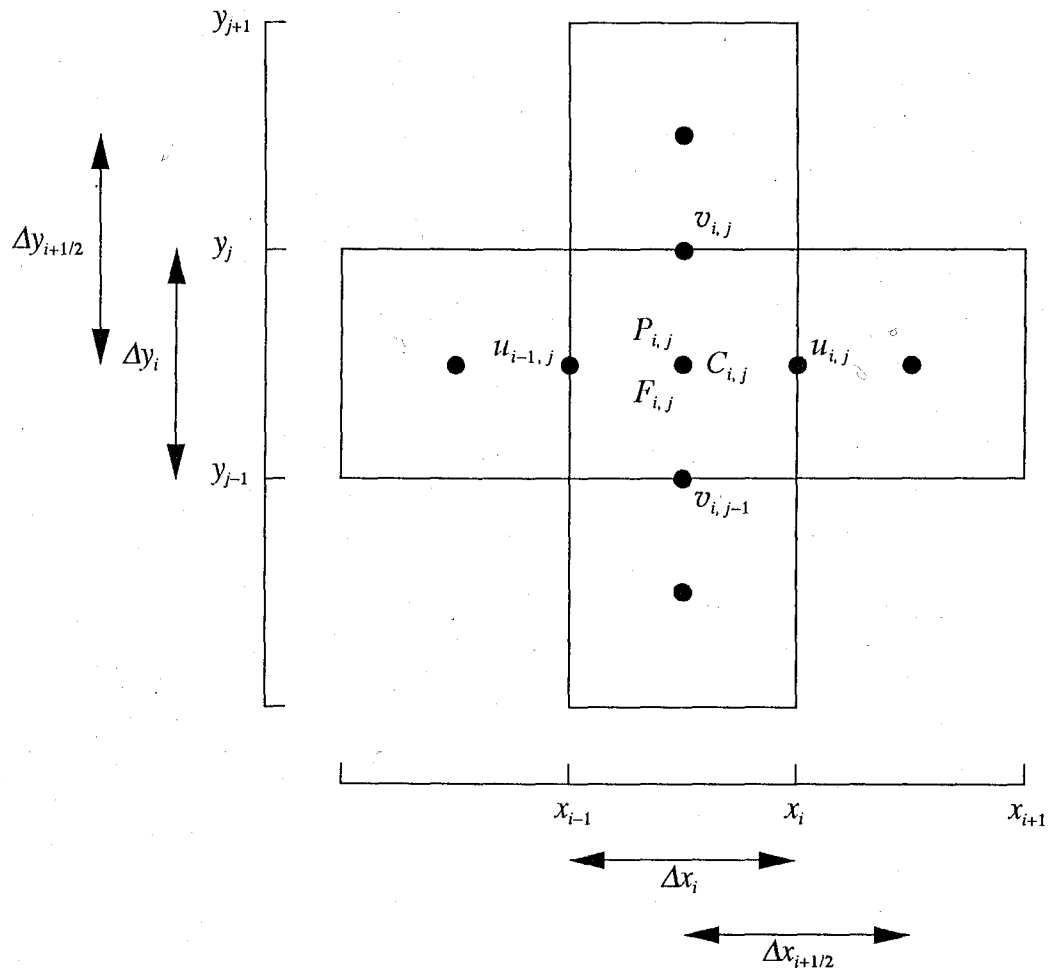


図 2-1 スタガード・メッシュ系

2.2.1.2 差分式

差分スキームとしては、粘性項に関しては中心差分、対流項に関してはドナー・セル法が用いられている。即ち、対流項に重み係数 α (ドナー・セルパラメータ) を導入している。 $\alpha = 1$ の時に対流項の空間差分は一次精度の風上差分となり数値的安定性が確保されやすく、 $\alpha = 0$ の時に中心差分となり差分近似の正確度が高くなる。打ち切り誤差と数値的安定性の視点から両者は特徴を持っているので、それを重み係数 α で混合してスキームに取り込んでいる。

具体的に、Navier-Stokes の式の差分式は次のように表される。なお、差分式中の物理量および数式の定義は、図 2-1 に対応している。

x 方向の Navier-Stokes の式

$$u_{i,j}^{n+1} = u_{i,j}^n + \Delta t \left[-2(P_{i+1,j}^{n+1} - P_{i,j}^{n+1}) / (\rho \Delta x)_{i+1/2} + g_x - FUX - FUY + VISX \right] \quad (2-4)$$

ここで、FUX、FUY は移流項を表し、また VISX は粘性項のことである。上式において、

$$(\rho \Delta x)_{i+1/2} = [\rho_C + (\rho_D - \rho_C)F_{i,j}] \Delta x_{i+1} + [\rho_C + (\rho_D - \rho_C)F_{i+1,j}] \Delta x_i \quad (2-5)$$

$$FUX = (u_{i,j}^n / \Delta x_\alpha) \left[\Delta x_{i+1} DUL + \Delta x_i DUR + \alpha \operatorname{sgn}(u) (\Delta x_{i+1} DUL - \Delta x_i DUR) \right] \quad (2-6)$$

$$FUY = (v_{i,j}^n / \Delta y_\beta) \left[\Delta y_{j+1/2} DUB + \Delta y_{j-1/2} DUT - \Delta y_{j-1/2} D + \alpha \operatorname{sgn}(v) (\Delta y_{j+1/2} DUB - \Delta y_{j-1/2} DUT) \right] \quad (2-7)$$

$$\begin{aligned} VISX = v_x \frac{1}{\Delta x_{i+1/2}} & \left\{ \frac{1}{\Delta x_{i+1}} (u_{i+1,j}^n - u_{i,j}^n) - \frac{1}{\Delta x_i} (u_{i,j}^n - u_{i-1,j}^n) \right\} \\ & + \frac{1}{\Delta y_j} \left\{ \frac{1}{\Delta y_{j+1/2}} (u_{i,j+1}^n - u_{i,j}^n) - \frac{1}{\Delta y_{j-1/2}} (u_{i,j}^n - u_{i,j-1}^n) \right\} \\ & + \frac{\xi}{x_i} \frac{1}{(\Delta x_{i+1} + \Delta x_i)} (u_{i+1,j}^n - u_{i-1,j}^n) - \frac{\xi}{x_i^2} u_{i,j}^n \end{aligned} \quad (2-8)$$

である。ここで、 $\xi = 0$ の時、直交座標系に対する差分式となり、また、 $\xi = 1$ の時、円筒座標系

に対する差分式となる。ただし、

$$\text{DUL} = (u_{i,j}^n - u_{i-1,j}^n) / \Delta x_i \quad (2-9)$$

$$\text{DUR} = (u_{i+1,j}^n - u_{i,j}^n) / \Delta x_{i+1} \quad (2-10)$$

$$\text{DUB} = (u_{i,j}^n - u_{i,j-1}^n) / \Delta y_{j-1/2} \quad (2-11)$$

$$\text{DUT} = (u_{i,j+1}^n - u_{i,j}^n) / \Delta y_{j+1/2} \quad (2-12)$$

$$\Delta x_\alpha = \Delta x_{i+1} + \Delta x_i + \alpha \operatorname{sgn}(u) (\Delta x_{i+1} - \Delta x_i) \quad (2-13)$$

$$\Delta y_\beta = \Delta y_{j+1/2} + \Delta y_{j-1/2} + \alpha \operatorname{sgn}(v) (\Delta y_{j+1/2} - \Delta y_{j-1/2}) \quad (2-14)$$

$$\Delta x_{i+1/2} = \frac{1}{2} (\Delta x_i + \Delta x_{i+1}) \quad (2-15)$$

y 方向の Navier-Stokes の式

$$v_{i,j}^{n+1} = v_{i,j}^n + \Delta t \left[-2(P_{i,j+1}^{n+1} - P_{i,j}^{n+1}) / (\rho \Delta y)_{j+1/2} + g_y - \text{FVX} - \text{FVY} + \text{VISY} \right] \quad (2-16)$$

ここで、FVX、FVY は移流項を表し、また VISY は粘性項である。上式において、

$$(\rho \Delta y)_{j+1/2} = [\rho_C + (\rho_D - \rho_C) F_{i,j}] \Delta y_{j+1} + [\rho_C + (\rho_D - \rho_C) F_{i,j+1}] \Delta y_j \quad (2-17)$$

$$\begin{aligned} \text{FVX} = \left(u_{i,j}^n / \Delta x_\beta \right) & \left[\Delta x_{i+1/2} \text{DVL} + \Delta x_{i-1/2} \text{DVR} - \Delta x_{i+1/2} \text{DVL} \right. \\ & \left. + \alpha \operatorname{sgn}(u) (\Delta x_{i+1/2} \text{DVL} - \Delta x_{i-1/2} \text{DVR}) \right] \end{aligned} \quad (2-18)$$

$$\text{FVY} = \left(v_{i,j}^n / \Delta y_\alpha \right) \left[\Delta y_{j+1} \text{DVB} + \Delta y_j \text{DVT} + \alpha \operatorname{sgn}(v) (\Delta y_{j+1} \text{DVB} - \Delta y_j \text{DVT}) \right] \quad (2-19)$$

$$\begin{aligned} \text{VISY} = v_y & \left[\frac{1}{\Delta y_{j+1/2}} \left\{ \frac{1}{\Delta y_{j+1}} (v_{i,j+1}^n - v_{i,j}^n) - \frac{1}{\Delta y_j} (v_{i,j}^n - v_{i,j-1}^n) \right\} \right. \\ & \left. + \frac{1}{\Delta x_i} \left\{ \frac{1}{\Delta x_{i+1/2}} (v_{i+1,j}^n - v_{i,j}^n) - \frac{1}{\Delta x_{i-1/2}} (v_{i,j}^n - v_{i-1,j}^n) \right\} \right] \end{aligned} \quad (2-20)$$

である。ただし、

$$\text{DVL} = (v_{i,j}^n - v_{i-1,j}^n) / \Delta x_{i-1/2} \quad (2-21)$$

$$\text{DVR} = (v_{i+1,j}^n - v_{i,j}^n) / \Delta x_{i+1/2} \quad (2-22)$$

$$\text{DVB} = (v_{i,j}^n - v_{i,j-1}^n) / \Delta y_j \quad (2-23)$$

$$\text{DVT} = (v_{i,j+1}^n - v_{i,j}^n) / \Delta y_{j+1} \quad (2-24)$$

$$\Delta x_\beta = \Delta x_{i+1/2} + \Delta x_{i-1/2} + \alpha \operatorname{sgn}(u) (\Delta x_{i+1/2} - \Delta x_{i-1/2}) \quad (2-25)$$

$$\Delta y_\alpha = \Delta y_{j+1} + \Delta y_j + \alpha \operatorname{sgn}(v) (\Delta y_{j+1} - \Delta y_j) \quad (2-26)$$

$$\Delta y_{j+1/2} = \frac{1}{2} (\Delta y_j + \Delta y_{j+1}) \quad (2-27)$$

また、連続の式の差分式は、以下のように表される

連続の式

$$(u_{i,j}^{n+1} - u_{i-1,j}^{n+1}) / \Delta x_i + (v_{i,j}^{n+1} - v_{i,j-1}^{n+1}) / \Delta y_j + \xi (u_{i,j}^{n+1} - u_{i-1,j}^{n+1}) / (x_i + x_{i-1}) = 0 \quad (2-28)$$

ここで、 $\xi = 0$ の時、直交座標系に対する差分式となり、また、 $\xi = 1$ の時、円筒座標系に対する差分式となる。

2.2.1.3 時間積分のアルゴリズム (SOLA アルゴリズム)

陽的に離散化された運動方程式 (式 (2-4)、式 (2-16)) より、次の時刻 $(n+1)$ の速度である u^{n+1} 、 v^{n+1} を求める。しかし、通常は運動方程式から求められた速度は、真の値に近いものの連続の式 (2-28) を満足しない。ここで、セル (i,j) の中心での発散 D は

$$D_{i,j}^{n+1} = (u_{i,j}^{n+1} - u_{i-1,j}^{n+1}) / \Delta x_i + (v_{i,j}^{n+1} - v_{i,j-1}^{n+1}) / \Delta y_j + \xi (u_{i,j}^{n+1} - u_{i-1,j}^{n+1}) / (x_i + x_{i-1}) \quad (2-29)$$

と表せる。セル (i,j) での発散 D が負であれば、このセルに向かって質量の流入が生じることになり、このセルにおける圧力を質量の流入を許さないように増加させる必要がある。また、発散 D が正であれば、反対に圧力を減少させる必要がある。従って、1 つのセルには圧力が必ず存在するので、圧力を調整して発散を 0 に誘導すればよいことになる。修正圧力を ΔP とし、圧力を修正した結果として発散 D が 0 になったとすれば、次のように書ける。

$$D_{i,j}(P_{i,j} + \Delta P) = 0 \quad (2-30)$$

これを、Taylor 展開し、高次項を省略すれば圧力の修正量は次式で表せる。

$$\Delta P_{i,j} = \Delta P_{i,j}^{(k+1)} - \Delta P_{i,j}^{(k)} = -D_{i,j}^{(k)} / \left(\frac{\partial D_{i,j}^{(k)}}{\partial P_{i,j}} \right) \quad (2-31)$$

ここで、添字 k は、第 k 番目の反復を表す。式 (2-31) は、運動方程式 (式 (2-4)、式 (2-16)) より求めた u^{n+1} 、 v^{n+1} を式 (2-29) に代入し、 $P_{i,j}$ で偏微分することにより、具体的に次式の形となる。

$$\Delta P = -D / \left\{ 2\Delta t \left(\frac{1}{\Delta x^2} + \frac{1}{\Delta y^2} \right) \right\} \quad (2-32)$$

上式に、発散 D を代入して ΔP が計算されると、発散 D を 0 とすべく流速が更新される。すなわち

$$u_{i,j}^{(k+1)} = u_{i,j}^{(k)} + 2\Delta t \Delta P^{(k)} / (\rho \Delta x)_{i+1/2} \quad (2-33)$$

$$u_{i-1,j}^{(k+1)} = u_{i-1,j}^{(k)} + 2\Delta t \Delta P^{(k)} / (\rho \Delta x)_{i-1/2} \quad (2-34)$$

$$v_{i,j}^{(k+1)} = v_{i,j}^{(k)} + 2\Delta t \Delta P^{(k)} / (\rho \Delta y)_{j+1/2} \quad (2-35)$$

$$v_{i,j-1}^{(k+1)} = v_{i,j-1}^{(k)} + 2\Delta t \Delta P^{(k)} / (\rho \Delta y)_{j-1/2} \quad (2-36)$$

ここで

$$(\rho \Delta x)_{i+1/2} = [\rho_C + (\rho_D - \rho_C) F_{i,j}] \Delta x_{i+1} + [\rho_C + (\rho_D - \rho_C) F_{i+1,j}] \Delta x_i \quad (2-37)$$

$$(\rho \Delta y)_{j+1/2} = [\rho_C + (\rho_D - \rho_C) F_{i,j}] \Delta y_{j+1} + [\rho_C + (\rho_D - \rho_C) F_{i,j+1}] \Delta y_j \quad (2-38)$$

この反復操作が、全てのセルにおける発散 D の収束判定条件が満足されるまで続けられる。しかし、式 (2-32) にしたがって、圧力に関する反復計算を実行することが常に収束判定のための効率が良好であるとは限らず、経験的に加速係数 ω を取り入れた方が発散 D を 0 にする速度が早いことが知られている。そこで、式 (2-32) の代わりに次式が用いられる。

$$\Delta P_{i,j} = \Delta P_{i,j}^{(k+1)} - \Delta P_{i,j}^{(k)} = -\omega D_{i,j}^{(k)} / \left(\frac{\partial D_{i,j}^{(k)}}{\partial P_{i,j}} \right) \quad (1 \leq \omega \leq 2) \quad (2-39)$$

これら SOLA アルゴリズムを簡単にまとめると次のようになる。ただし、計算は初期値から始めて時刻 n まで進行してきているとする。

- 1) Navier-Stokes の式の陽スキームにより時刻 n の変数値を用いて u^{n1} 、 v^{n1} を計算する。これは、必ずしも連続の式を満足していないので、これは真の u^{n1} 、 v^{n1} に対する良好な推定値とする。ここで、推定値を $\overline{u^{n1}}$ 、 $\overline{v^{n1}}$ とする。
- 2) $\overline{u^{n1}}$ 、 $\overline{v^{n1}}$ は実際に求めるべき u^{n1} 、 v^{n1} と大きく離れていないと予想して、式 (2-33) ～ 式 (2-36) および式 (2-39) による圧力と流速の反復計算の第 1 回目の変数値とする。
- 3) この圧力と流速の調整操作を u^{n1} 、 v^{n1} が十分に $\overline{u^{n1}}$ 、 $\overline{v^{n1}}$ に近づいたと判定されるまで続ける。
- 4) 収束判定条件が十分である時、時刻 $n+1$ における変数値となる。

以上が SOLA アルゴリズムの概略であるが、最近、これらのアルゴリズムを改良して圧力の反復計算回数を大幅に減した改良 SOLA アルゴリズムが富山および平野（1994）により発表されている。

2.2.2 VOF 法

2.2.2.1 F 関数

VOF 法 (Volume Of Fluid) は、セル体積に占める流体体積の比率または流体占有率を $F(x, y, t)$ 関数という関数により定義することで液液境界や自由表面形状を数値的に記述し、その変化を追跡する方法である。ここで、図 2-2 に F 関数の値による境界の表し方の概略を示す。

$F(x, y, t)$ 関数は、以下のように定義される。

セル中に目的とする流体がある場合	$F = 1.0$
セル中に目的とする流体がない場合	$F = 0.0$
セル中に液液境界を含む場合	$0.0 < F < 1.0$

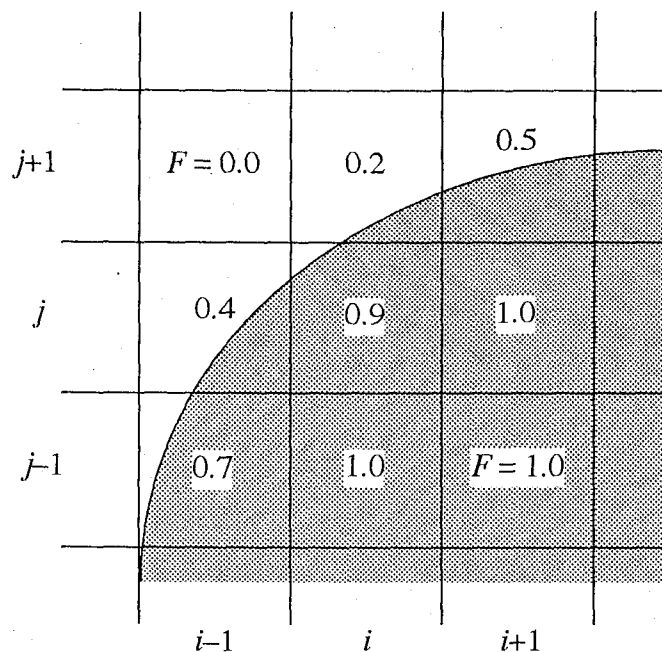


図 2-2 F 関数の値による境界面の定義

これにより、境界界面の差分近似が可能となる。 F の変化量は、次の差分式で求められる。

$$F_{i,j}^{n+1} = F_{i,j}^n - \Delta t \left[\left(\frac{1}{\ell_i} \right)^\xi \frac{1}{\Delta x_i} \left(x_i^\xi u_{i,j}^n F_{i+1/2,j}^n - x_{i-1}^\xi u_{i-1,j}^n F_{i-1/2,j}^n \right) + \frac{1}{\Delta y_j} \left(v_{i,j}^n F_{i,j+1/2}^n - v_{i,j-1}^n F_{i,j-1/2}^n \right) \right] \quad (2-40)$$

ここで、 $\xi = 0$ の時、直交座標系に対する差分式となり、また、 $\xi = 1$ の時、円筒座標系に対する差分式となる。また、 ℓ_i は中心軸からセル中心までの x 方向の距離を表す。原理的には上式を解くことで F の変化量を計算できることになる。しかし、拡散項のない対流方程式であるため差分法を用いて解いた場合、数値拡散により時間とともに界面形状が、ぼやけていくことになる。従って、何らかの形で境界面のステップ形状を保存するような数値手法が必要となる。SOLA-VOF では Donor-Acceptor flux approximation (Donor-Acceptor 法) (Hirt および Nicols, 1981 ; Ramshaw および Trapp, 1976) という特別な方法を用いることにより、このステップ状の形状を保持している。

2.2.2.2 Donor-Acceptor 法

元来、Donor-Acceptor 法は Ramshaw および Trapp (1976) が気相と液相の境界のはっきりした二相流を均質流モデルにより計算する際に用いたものである。図 2-3 にその定義を示す。Donor-Acceptor 法の Donor は流体の送り出し側 (上流) の流体セルを意味し、Acceptor は流体の受け手側 (下流) の流体セルを表す。均質二相流モデルに適用した Donor-Acceptor 法によってセル境界の流体密度 ρ は、次のように表せる。

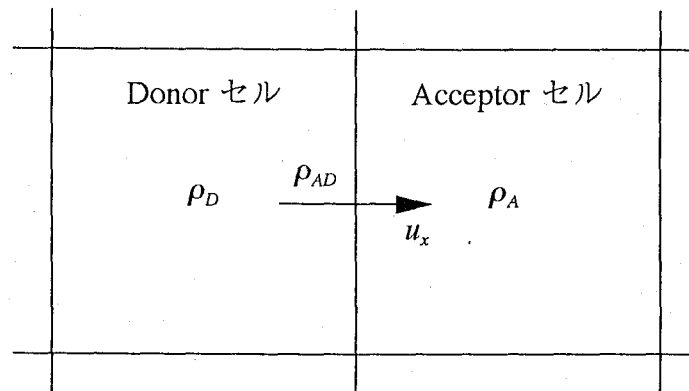


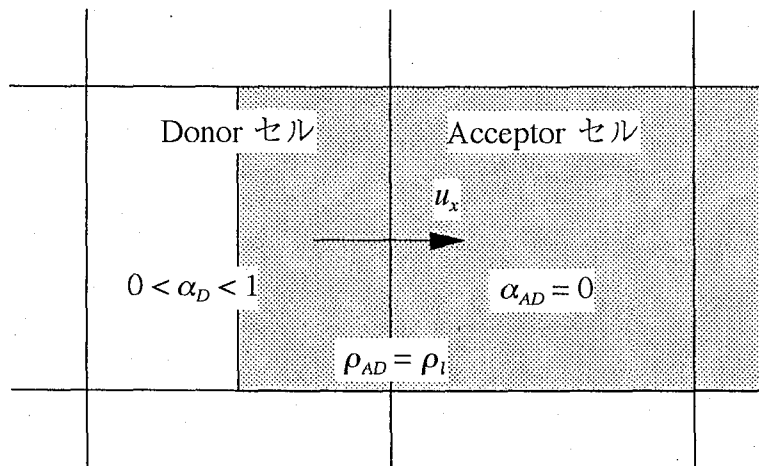
図 2-3 Donor セルと Acceptor セルの定義

$$\rho_{AD} = \begin{cases} \rho_D & \alpha_A = 1 \text{ or } 0 \\ \rho_l(1 - \alpha_A) + \rho_g \alpha_A & 0 < \alpha_A < 1 \end{cases} \quad (2-41)$$

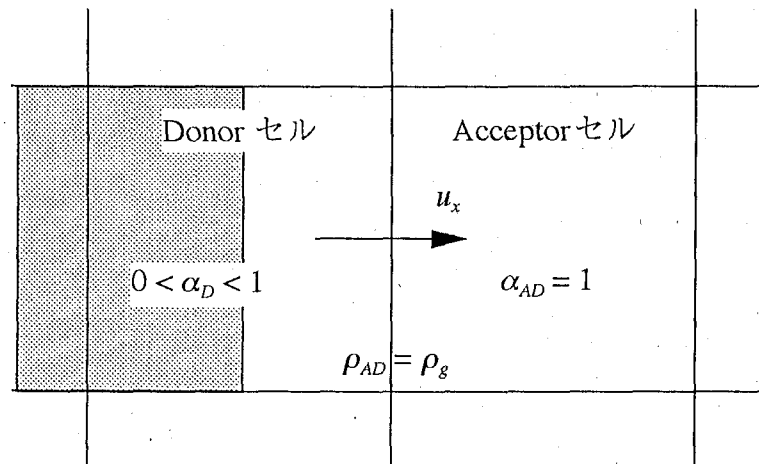
ここで、添字 D は Donor セルを、A は Acceptor セルを示し、AD はセル境界の値を示す。また、 α は気相の体積率である。式 (2-41) の上側の式の意味は、容易に理解することができる。Donor 側が純粋な液相あるいは気相のみで満たされているならば、セル境界を通して Acceptor 側に移動する流体は、それぞれに対応した純粋な液相あるいは気相でなければならないことは、物理的観点から当然のこととなる。

次に、式 (2-41) の下側の式の意味について考えるため、図 2-4 に示すような (a) $\alpha_A = 0$ および (b) $\alpha_A = 1$ について考える。図 2-4 から分かるようにセル境界における流体は、(a) の場合、 $\rho_{AD} = \rho_A = \rho_l$ 、(b) の場合は $\rho_{AD} = \rho_A = \rho_g$ となる。十分に小さい時間幅 Δt 間においては、気液二相流の混合流が Acceptor 側を二相状態にすることはなく、このことにより、Donor 側にある気液界面位置を鮮明に計算できる。しかし、もしセル境界における流体密度が気液の二相混合流であるとする、Donor セル Acceptor セルのいずれに気液界面があるかわからなくなる。

以上が、Donor-Acceptor 法の基本的な性質であるが、これを Hirt および Nicols (1981) が VOF 法における F 関数の対流計算へ適用した。図 2-5 に Donor-Acceptor 法による F 関数の計算について示す。図 2-5 は、液面が x 軸に平行とした場合であるが、セル境界を移動する F 関数が Acceptor 側の F 値と連続する点において図 2-4 の場合と同じことである。また、式 (2-41) 中における気相体積率 α と F 関数の間には $F = (1 - \alpha)$ の関係がある。図 2-5 において Donor セルと Acceptor セル境界における流速を u_x とすると $V = u_x \delta t$ は δt 間に Donor セルから Acceptor セルへ移動する体積に相当する。また、 δx_D を Donor セルの x 方向長さとして、図 2-5 の Case (a) の場合には $V = u_x \delta t < F_D \delta x_D$ であるから、セル境界における F の値 F_{AD} は $F_{AD} = F_A$ となり図 2-4 の場合と同様となる。このケースは自由表面形状の時間的変化が小さい時の状況にあたる。しかし、Case (b) のような Donor セルにある流体が少ない場合、 $V > \delta x_D$ であるから、もし、 $F_{AD} = F_A$ とすると Donor セルから Acceptor セルへ移動する流体量 $F_A V$ は Donor 側に存在する流体量 $F_D \delta x_D$ より多くなるという物理的に不合理な結果となる。従って、Case (b) の場合には移動量は $F_{AD} u_x \delta t = F_D \delta x_D$ となる。Case (c) は空隙部（気相部）が少ない場合である。もし、この場合と単純に $F_{AD} = F_A$ と考えると Case (b) とは逆に Donor セルに存在した気相量以上の気相が Acceptor セルへ移動することとなり物理的解釈から好ましくない。そこで、Donor セルから Acceptor セルへ移動する流体量として $F_A V$ に図 2-5 の Case (c) における CF 部分を追加した量を考える。ここで、CF は次



(a) $\alpha_{AD} = 0$ (純粋な液相) の場合



(b) $\alpha_{AD} = 1$ (純粋な気相) の場合

図 2-4 Donor-Acceptor法におけるセル境界
流体密度の定義

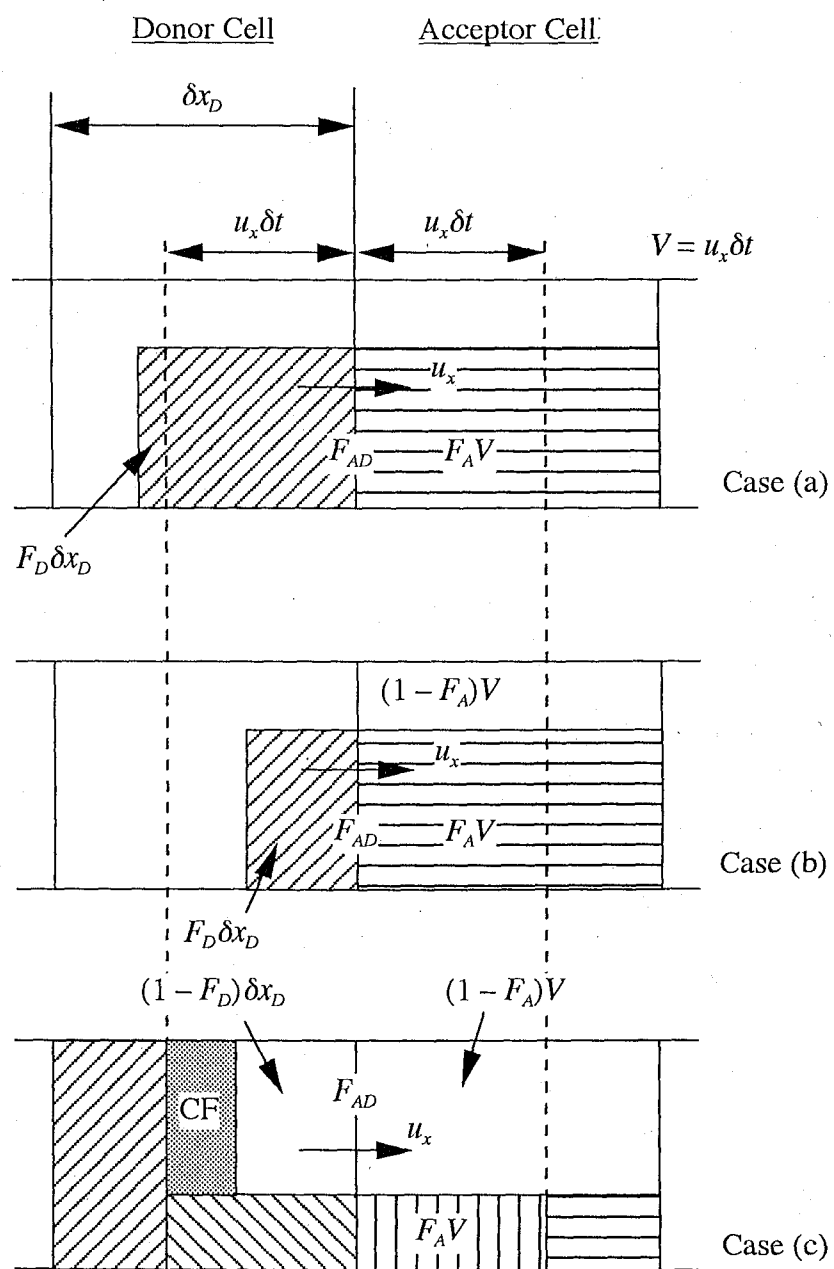
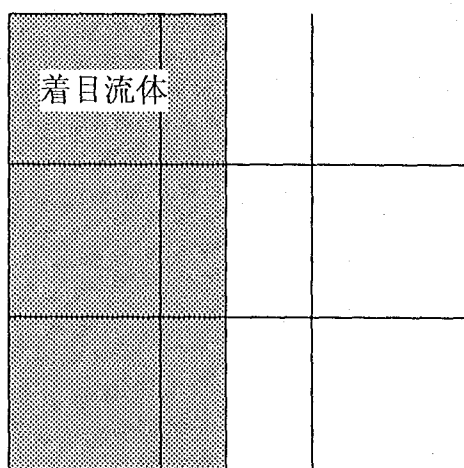
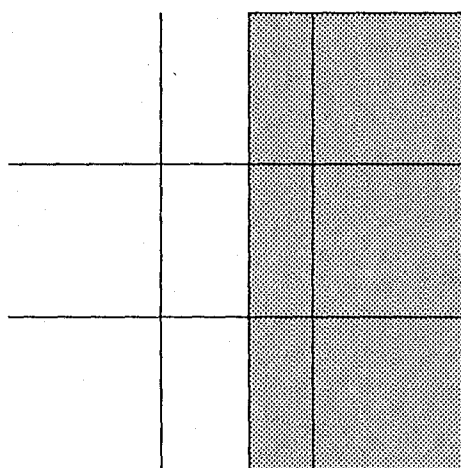


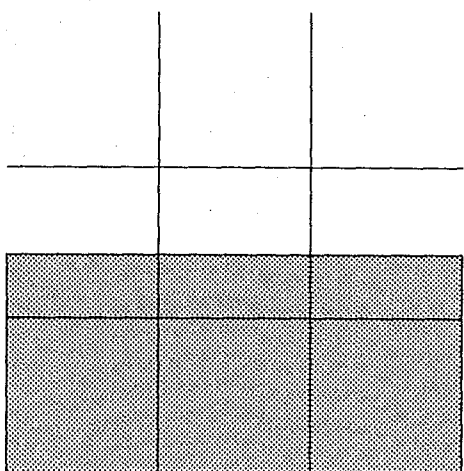
図 2-5 Donor-Acceptor 法による F 関数の計算



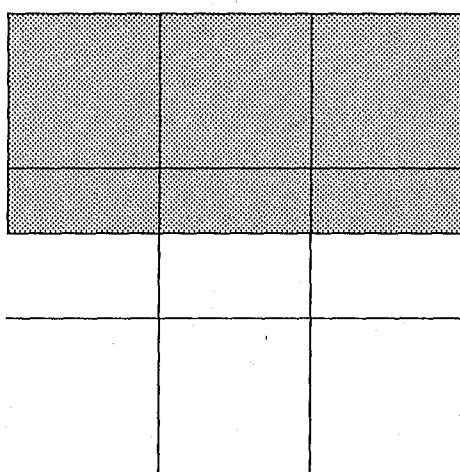
(a) $NF = 1$



(b) $NF = 2$



(c) $NF = 3$



(d) $NF = 4$

図 2-6 境界形状の判別と分類

式で表される。

$$CF = (1 - F_A)V - (1 - F_D)\delta x_D \quad (2-42)$$

従って、 δt 間に移動する流体量は

$$F_{AD}u_x\delta t = F_A V + CF \quad (2-43)$$

となる。

以上、Case (a) ~ Case (c) までの場合をまとめると次のように表すことが出来る。

$$\begin{cases} F_{AD}u_x\delta t = \text{sgn}(u_x) \min[F_{AD}|V| + CF, F_D\delta x_D] \\ V = u_x\delta t \\ CF = \max[(1 - F_{AD})|V| - (1 - F_D)\delta x_D, 0] \end{cases} \quad (2-44)$$

式 (2-44) において、 $\min$ は Donor セルが保有する流体 $F_D\delta x_D$ 以上の流体が移動するのを防ぎ、 $\max$ は Donor セルの保有するボイド以上のボイドが輸送されるのを防ぐことを意味している。

また、境界形状の分類と判別は NF フラグを用いて行われる。図 2-6 に境界形状の分類の方法を示す。着目流体が左側になっている場合、 $NF = 1$ と分類され、同様

に右側は $NF = 2$ 、下側は $NF = 3$ 、上側は $NF = 4$ とされる。また、 $NF = 1 \sim 4$ のいずれかに明確に判定されなかった場合には、 $NF = 5$ とセットされる。なお、境界ではない $F = 1.0$ の領域は $NF = 0$ 、 $F = 0.0$ の領域は $NF > 5$ とセットされ境界とは区別される。

2.2.3 物性値

液液境界を有する二流体を対象とした解析を行う場合、両流体の物性値を考慮する必要がある。SOLA-VOF の物性値の取り扱い、密度 ρ のみ、物質間で相違があると定義され、次式で表される。一方、粘性係数 μ は、同一であると仮定されている。

$$\rho_0 = (1 - F)\rho_C + F\rho_D \quad (2-45)$$

ここで、添字の D は分散相、 C は連続相を表している。また、本研究では分散相側を着目流体としたため分散相流体を $F = 1.0$ の領域、連続相流体を $F = 0.0$ の領域としている。しかし、密度 ρ と同じく粘性係数 μ も流体挙動を評価する際に非常に重要な物性値であり、両流体の物性値は、厳密に評価しなければならない。そこで、本研究では粘性係数 μ を密度に対する数値的表現と同様の形式によって定義した（太田ら、1995）。ただし、プログラム上は、動粘性係数 ν で定義する必要があるため、次式のような表現を導入した。

$$\nu_0 = (1 - F)\nu_C + F\nu_D \quad (2-46)$$

図 2-7 に物性値の定義の概略図を示す。式 (2-45) および (2-46) の定義により、物性値は $F = 1.0$ の領域で分散相流体の物性値を取り、 $F = 0.0$ の領域で連続相流体の値を取るようになる。また、液液境界では二流体が存在するため、境界における物性値は、 F 値により線形補間された値をとる。

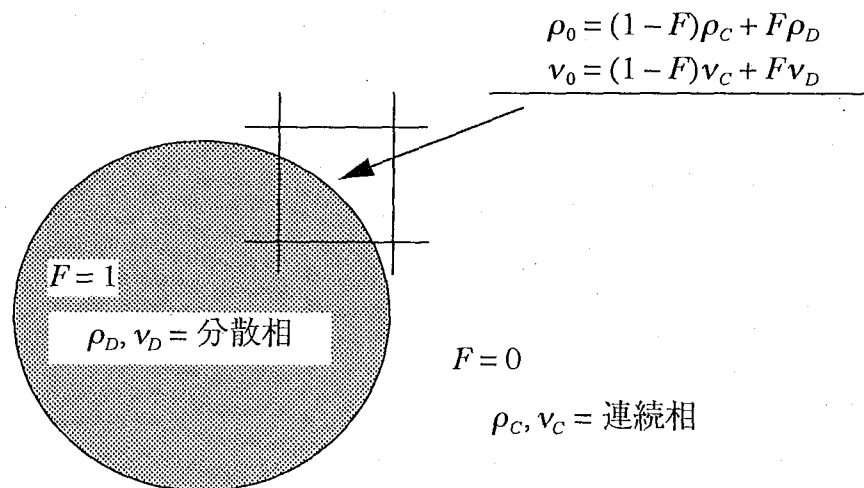


図 2-7 物性値の定義

これらの表現に対して密度は、流体の体積に関する物性値であるため、式 (2-45) による定義は妥当であると考えられる。一方、粘性は、面に作用する力に関連して重要な役割を果たすため、実際には厳密な液液境界面での数値的な取り扱いが難しい。

これまでに、二相流体の粘性係数の数値表現としては、均質流モデルにおける気液二相流の粘性係数に対して、以下に示す式が提案されている。

McAdams ら (1942) の表現

$$\frac{1}{\mu} = \frac{X}{\mu_g} + \frac{1-X}{\mu_l} \quad (2-47)$$

White (1954) の表現

$$\mu = X\mu_g + (1-X)\mu_l \quad (2-48)$$

Dukler ら (1964) および Hughmark (1962) の表現

$$\mu = R_g\mu_g + R_l\mu_l \quad (2-49)$$

ここで、 X はクオリティ、 R は体積分率を表している。また、添字の g, l は、それぞれ気体および液体である。粘性係数に対する数値表現として、式 (2-46) は、式 (2-49) と同等の形式となるが、式 (2-49) は、均質流モデルに対する数値表現であるために、SOLA-VOF における粘性係数の扱いとはその本質は異なる。従って、式 (2-46) は、完全な数値表現の形ではないが、本研究で対象としている液液系では両流体間で粘性係数の値が極端に異なることはないため、式 (2-46) による表現は、液液二相系においては十分に妥当であると考えられる。

2.3 SOLA-VOF プログラム

2.3.1 プログラムの概略

図 2-8 に SOLA-VOF の解析の流れ図を示す。SOLA-VOF のプログラムは、それぞれのサブルーチンが個々に実行できるような形で記述されており（モジュール化されている。）、サブルーチン名は、各々のサブルーチンで実行される内容が判るような形式となっている。これらのサブルーチン群は、SOLA-VOF のメイン・ルーチンのあとにアルファベット順に並べられている。以下に、主たるサブルーチンとサブルーチンで行われている実行内容を簡単に説明したものを示す。

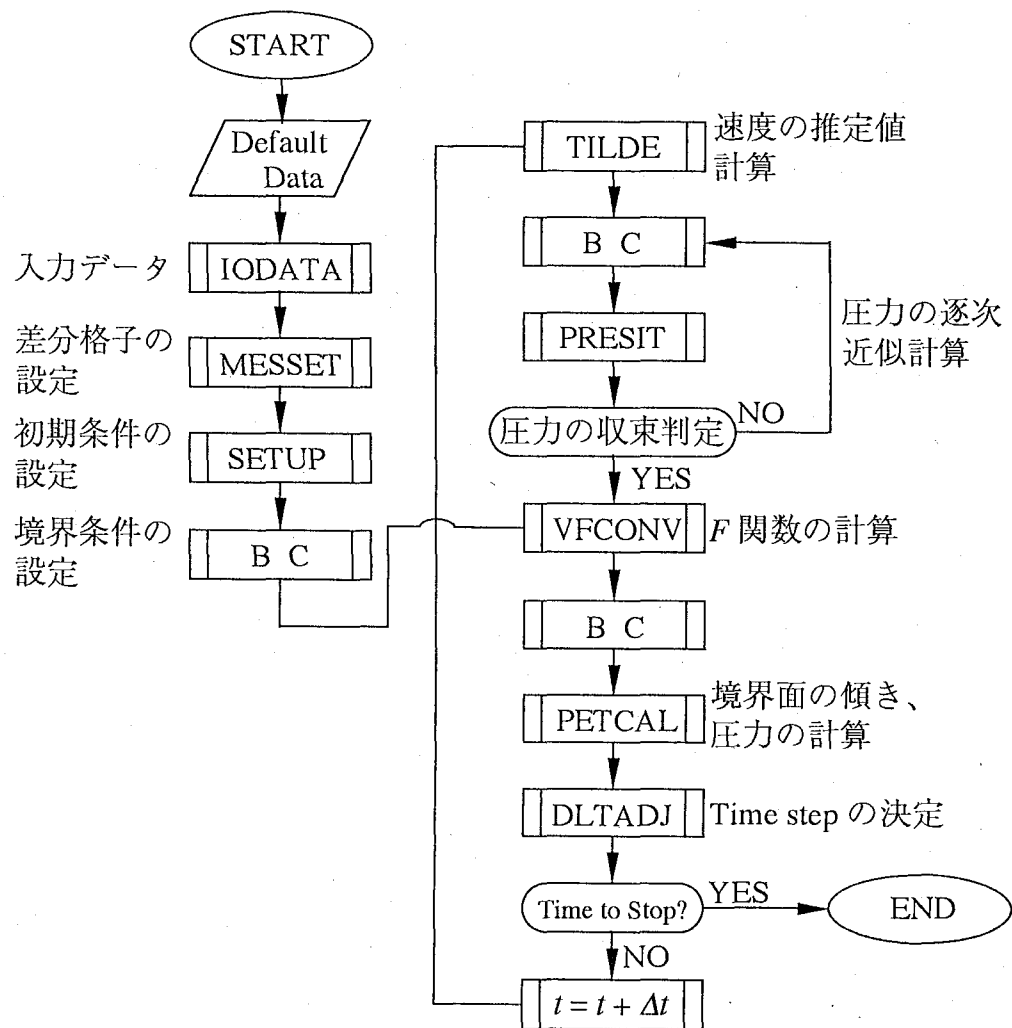


図 2-8 計算のフロー・チャート

SOLA-VOF (main program)

- 1) 入力データや出力データの読み込み、書き込み。
- 2) サブルーチンの呼び出しと、計算のサイクルの制御。
- 3) $t \rightarrow t + \Delta t$ 。
- 4) 1 計算サイクル終了ごとにサイクル数を一つ増やす。
- 5) 質量保存を満足しない解が出た場合、実行を終了する。

BC (Boundary Condition)

- 1) 解析領域の境界条件を、free-slip、no-slip、continuative、periodic、specified pressure のいずれかを入力データにより設定する。
- 2) 自由表面における境界条件の設定。
- 3) 解析領域内部に境界があるとき、それぞれの問題に必要な境界条件の設定。

CAVOVO (CALculates VOid VOlume)

- 1) 各セルにおけるの $F = 0$ の領域の計算。

DELTADJ (Time step ADJustment)

- 1) 数値的に安定なタイム・ステップの最大値の計算。
- 2) 反復計算の回数に応じて安定なタイム・ステップの最大値の計算。
- 3) 緩和因子 BETA の再計算。

LAVORE (Label VOid REgion)

全てのバラバラになっている $F = 0$ の領域の調整とラベルをつける。ラベルはNF の値で 6 ～ 8 等で表す。

MESHSET (MESH SET-up)

- 1) NAMELIST / MSHSET / (メッシュを切るために必要な幾何学的情報とそれに使われるセルの数に関するデータ) にインプットされている入力データからメッシュを自動的に計算してメッシュを生成する。
- 2) 解析中に必要な幾何学的変数を求める。

PARMOV (PARTicle MOVement)

流体の速度場でのマーカー粒子の動きの計算。ただし、SOLA-VOFにおけるマーカー粒子とは MAC 法におけるそれではなく、解析結果を処理するのに用いられる。

PETACAL (PETA interpolation factor CALculation)

- 1) 表面セルの中における表面の勾配の計算。
- 2) NF フラグの設定。

NF = 1 : セルの左側に $F = 1$ の流体

NF = 2 : セルの右側に $F = 1$ の流体

NF = 3 : セルの下側に $F = 1$ の流体

NF = 4 : セルの上側に $F = 1$ の流体

上記の情報が表面の方向を決定し、その方向に表面のある流体が存在する。

- 3) 表面張力のフラグがセットされている場合、表面張力による表面の圧力 P_s を計算。

PRESSIT (PRESSure ITeration)

- 1) 各々セルでの質量が保存されるような速度場と圧力場の計算。
- 2) 表面圧力に基づき自由表面セルでの圧力の計算。

SETUP (general SETUP)

- 1) 計算に必要な初期値 (定数) の設定を行う。
- 2) 初期静水圧の分布の計算。
- 3) マーカー粒子数の初期化。
- 4) 初期速度の設定。
- 6) 圧力の反復計算で使われる緩和因子 BETA の計算をする。
- 7) 物質 (Obstacle) のセルを $BETA = -1.0$ として設定。

TILDE (Temporary Velocity Calculation)

それぞれの運動方程式を陽解法により計算する。これらは、速度の推定近似値として使われる。

TMSIO (Two Material Surface Tension)

界面張力による力を界面付近での速度に加える。

VFCONV (Volume Fraction CONvection)

F 関数の移流計算。

本研究では前節で述べたように SOLA-VOF の物性値の定義を改良し、また、その他として効率よく解析を行うためにリスタート機能を追加した。これにより、時間途中からの解析の再開が可能となり、解析時間効率およびデータ処理の能率が非常に良くなった。

2.3.2 境界条件

入力で指定可能な境界条件は、次の 5 種類である

- (1) Free-Slip Boundary Condition
- (2) No-Slip Boundary Condition
- (3) Continuitive Boundary Condition
- (4) Periodic Boundary Condition
- (5) Specified Pressure

SOLA-VOF ではこれらの境界条件が数字を指定することで設定できる。その他の境界条件は、境界条件を設定するサブルーチン BC でユーザが指定することで組み込むことが出来る。解析モデル内部の物体 (Obstacle) の定義は、圧力反復計算に使われる緩和因子 BETA に -1.0 を与えることで設定する。(圧力反復計算において緩和因子 BETA は、正の値である。) これらの条件は同じくサブルーチン BC でユーザが指定する。

また、自由表面を有する流体を解析するような場合は、自由表面は流動に対する圧力の境界条件として扱われる。本研究では、自由表面を有する流体を対象とした解析ではないため、ここではその詳細を記述しない。液液境界を有する二流体 (Two Material fluids) を対象とした場合の液液境界における曲率、界面張力に起因する界面圧力等の取り扱いは、解析を行う上で非常に重要となるため、3 章における実際の流動解析においてその詳細について記述する。

2.3.3 数値的安定条件

数値解析により物理現象を再現する場合、解析する物理現象が空間的にまたは時間的に数値結果が振動すること、つまり数値的不安定性に注意する必要がある。これらは、メッシュの大きさ、タイム・ステップ増分、離散化の方法に大きく依存している。メッシュの大きさは、コンピュータの計算時間およびメモリ使用量に制限されるため、必要最小限のメッシュ幅の選択を行うことは非常に重要なこととなる。また、同時に境界条件の設定も解析を効率良く行うための大きな要素となる。一旦、メッシュ幅が決められれば、数値的に安定性を確保するためのタイム・ステップの増分は、いくつかの制限により決定される。

- ① Navier-Stokes の式における対流項からの制限。(Courant 条件)
- ② 粘性(拡散)項からの制限。
- ③ 表面張力を考慮した場合の表面波の伝播速度からの制限。
- ④ F 関数の計算における対流項からの制限。
- ⑤ 連続の式に対するイテレーションの状態からの制限。
- ⑥ 前回のタイム・ステップに比して、極端に大きくならないための制限。

①と⑤の違いは、 F 関数の計算が新たな流速が決定した後に計算されることにより必要となる。以下、①～⑥の各制限によって決まるタイム・ステップ Δt の計算方法を示す。

Navier-Stokes の式における対流項から決まる (Courant 条件) Δt

差分法では、隣接したセル間における flux のみを考えるため、流体は、1 タイム・ステップに 1 セル以上移動することは出来ない。つまり、(流速) × (タイム・ステップ幅) がメッシュ幅以下であると言う Courant 条件より決まるタイム・ステップである。

$$\Delta t \leq \min \left[\frac{\Delta x_i}{|u_{i,j}|}, \frac{\Delta y_j}{|v_{i,j}|} \right] \quad (2-50)$$

実用には、上式から求められたタイム・ステップに安全係数として 0.25 を掛けている。

粘性(拡散)項の制限から決まる Δt

動粘性係数が 0 でない場合、運動量は 1 タイム・ステップに 1 セル以上拡散できないと言う制限によるものである。

$$\Delta t \leq \left[\frac{1}{2 \sqrt{\left(\frac{1}{\Delta x}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Delta y}\right)^2}} \right] \quad (2-51)$$

実際には安全余裕度を考え 1/2 の代わりに 1/3 を掛けている。

表面張力を考慮した場合の表面波の伝播速度から決まる Δt

表面張力を考慮した場合、表面波速度が 1 タイム・ステップに 1 セル以上伝播するのを防ぐための条件である。

それらは、次式より評価される。

$$\Delta t \leq \sqrt{\frac{[\min(\rho_D, \rho_C)] \times [\min(\Delta x, \Delta y)]^3}{4\sigma(1 + \xi)}} \quad (2-52)$$

ここで、直交座標系の時、 $\xi = 0$ 、円筒座標系に対して $\xi = 1$ となる。また、 σ は表面張力である。

F 関数計算における対流項から決まる Δt

移流 flux が 1 セルの体積の半分を越えるときにおける制限。

$$\Delta t = 0.5\Delta t_{old} \quad \text{IF } |u^n \Delta t_{old}| > 0.5\Delta x \text{ or } |v^n \Delta t_{old}| > 0.5\Delta y \quad (2-53)$$

ここで、 Δt_{old} は前回のタイム・ステップである。F 関数計算からの制限があった場合は、 $T = T - \Delta t_{old}$ とされ、時間は更新されずに同じ時刻で、新たな Δt を持って計算が行われる。

連続の式に対するイテレーションの状態からの決まる Δt

最大イテレーション回数内で収束しない場合の制限である。最大イテレーション回数として Default 値は、1000 回となっている。

$$\Delta t = 0.5\Delta t_{old} \text{ or } \Delta t = 0.5\Delta t_F \quad (2-54)$$

ここで、 Δt_F はF関数からの制限が実行された時に決められたタイム・ステップである。ただし、本研究では最大イテレーション回数を2000回と設定し、イテレーション回数が2000回を越える場合は、計算を終了するように変更した。ただし、解析において、上式によるタイム・ステップが使用されることはなかった。

前回のタイム・ステップに比して、極端に大きくならないための制限

前回のタイム・ステップより極端に大きくならないように、次の制限を課している。

$$\Delta t = \text{factor} \times \Delta t_{old} \text{ or } \Delta t = \text{factor} \times \Delta t_I \text{ or } \Delta t = \text{factor} \times \Delta t_F \quad (2-55)$$

ここで、factor = 1.01 と設定されており、イテレーション回数が25回（本研究では30回）を越えた場合、factor = 0.99 とされる。また、 Δt_I は、連続の式のイテレーションの状態からの制限が実行された時に決められたタイム・ステップで、 Δt_F はF関数からの制限が実行された時に決められたタイム・ステップである。中央の式は、連続の式のイテレーションの状態からの制限が実行された場合に使用され、後者の式は、連続の式のイテレーションの状態からの制限が実行されず、F関数からの制限が実行された場合に用いられる。

最終的には以上の6つの制約条件から求められたタイム・ステップの大きさを比較し、最小のものをタイム・ステップとして選択する。また、固定タイム・ステップも設定可能である。

2.4 まとめ

本章では、SOLA-VOFの概要について述べた。本研究ではオリジナルのSOLA-VOFに数カ所の改良を施し、その内容に関しても概説した。最も大きな改良点は、二流体の物性値（粘性係数）を取り扱えるようにしたことである。本改良で、より精度良く現象の解析ができることになった。また、その他として効率よく解析を行うためSOLA-VOFにリスタート機能を追加した。これらの機能の追加によって時間途中からの解析の再開が可能となり、解析時間効率およびデータ処理の能率が非常に向上した。次章において実際に解析を行い、解析結果を検討・考察する。

第3章 流動解析

3.1 はじめに

本章ではパルスカラム内の流動を対象とした流動解析を行い、VOF法の液液分散系の非定常流動挙動への適用性について検討する。溶媒抽出装置は、一般的に外力を付加することで液液分散系を実現しており、パルスカラムは圧力パルスを周期的に外力として加えることで多孔板から液滴を連続相中に分散させる。これらのパルスカラムの流動解析は、物質移動解析を行うために必要な流動に関する情報であると共に、液液二相の流れの非定常挙動を種々の流動条件に対して再現可能かという数値流体力学的視点からの意義も有する。パルスカラム内の流動を数値的に再現することができれば、他の溶媒抽出装置内の流動を数値的に再現することも可能となろう。それは、パルスカラム内の流動が液滴の生成、自由運動、合一という過程より成っており、液液二相の流れにおいて問題とされる分散相液滴の典型的な挙動をほぼ有した系であるからである。パルスカラム内の液滴の運動過程は、それぞれ流動状態が異なった

- ・ 圧力パルス条件下での液滴生成過程
- ・ 自由運動過程
- ・ 液滴合一過程（液滴と多孔板下に形成される分散相の層との合一）

の3つの過程に分類することができる。

パルスカラムは、圧力パルスを付加することで液液分散系を実現するために、液滴生成過程の解析では圧力パルスを解析条件としてモデル化する必要がある。液滴生成過程は、パルスカラム内で液滴運動のスタートとなる過程であり、また、液滴生成時は、物質の移動が大きいと言われているため、これらの挙動を数値的に再現することは非常に重要である。自由運動時の挙動は、流体物性に強く依存した運動であり、物性値に依存した流動状態および液滴形状が評価できないと、運動時における流れ場を再現できなくなる。また、合一過程に関しては、流体同士が合わさるまたは分裂するという現象は、溶媒抽出装置内では頻繁に見られる現象であり、これらのことを数値的に再現が可能であることを確認することは非常に意義深い。また、生成過程と同様に合一時も物質の移動は大きくなると言われており、これら合一時の数値的評価も不可欠なものである。これらの意義の下に、これらの各々の過程に対して解析を行い、その流動挙動に関して検討・考察

する。

3.2 解析系および境界条件

図 3-1 に液滴生成過程に対する解析系と境界条件を示す。液滴生成過程に対する解析領域は、実験において用いた装置本体を対象として点線で囲まれた領域 (6.0×10^{-2} [m]) $\times$ (3.0×10^{-2} [m]) を軸対象を仮定して二次元円筒座標系により解析を行った。(実験については次節で説明を行う。) メッシュの大きさは、縦方向を 60 分割、半径方向を 30 分割とした。すなわち、1 メッシュの大きさを (1.0×10^{-3} [m]) $\times$ (5.0×10^{-4} [m]) とした長方形型の等間隔メッシュとした。液滴生成過程に対しては、圧力パルスが解析条件として必要となるが、これら圧力パルスに関しては実際に実験により圧力パルスを測定することにより解析条件として入力した(後述)。境界条件は、上下壁を連続条件、中心壁および右側の壁を slip 条件と設定し、また、多孔板である仕切り板周りの境界条件は、滑り無しとして no-slip 条件とした。初期条件として、多孔板より下の部分に分散相流体を、また、多孔板より上側に連続相流体を満たし、時間ゼロから圧力パルスを付加することで液滴生成の様子を追跡した。

連続相中を自由運動する液滴や気泡の挙動は、連続相および分散相流体の物性値に大きく依存する。多くの実験で得られたこれらの物性値に依存した流動挙動、液滴形状は、Grace ら (1976) により無次元数で系統的に整理されている。Grace らに整理された液滴挙動および形状の無次元数との相関関係を図 3-2 に示す。なお、Bhaga および Weber (1981) は、Grace らにより整理されたこれらの結果をさらに詳細に整理しているが、解析では、Grace らの相関関係を基にして種々の物性値に依存した液滴の流動パターンの解析を行った。これらを整理するために用いられた無次元数は、 Re 数、 Bo 数および M 数で次式により定義される。

$$Re = \frac{\rho_c V_t d}{\mu_c} \quad (3-1)$$

$$Bo = \frac{g(\rho_c - \rho_D)d^2}{\sigma} \quad (3-2)$$

$$M = \frac{g\mu_c^4(\rho_c - \rho_D)}{\rho_c^2 \sigma^3} \quad (3-3)$$

ここで、 V_t は終端速度、 d は球体積相当直径、 σ は界面張力である。解析は、図 3-2 に示した ①

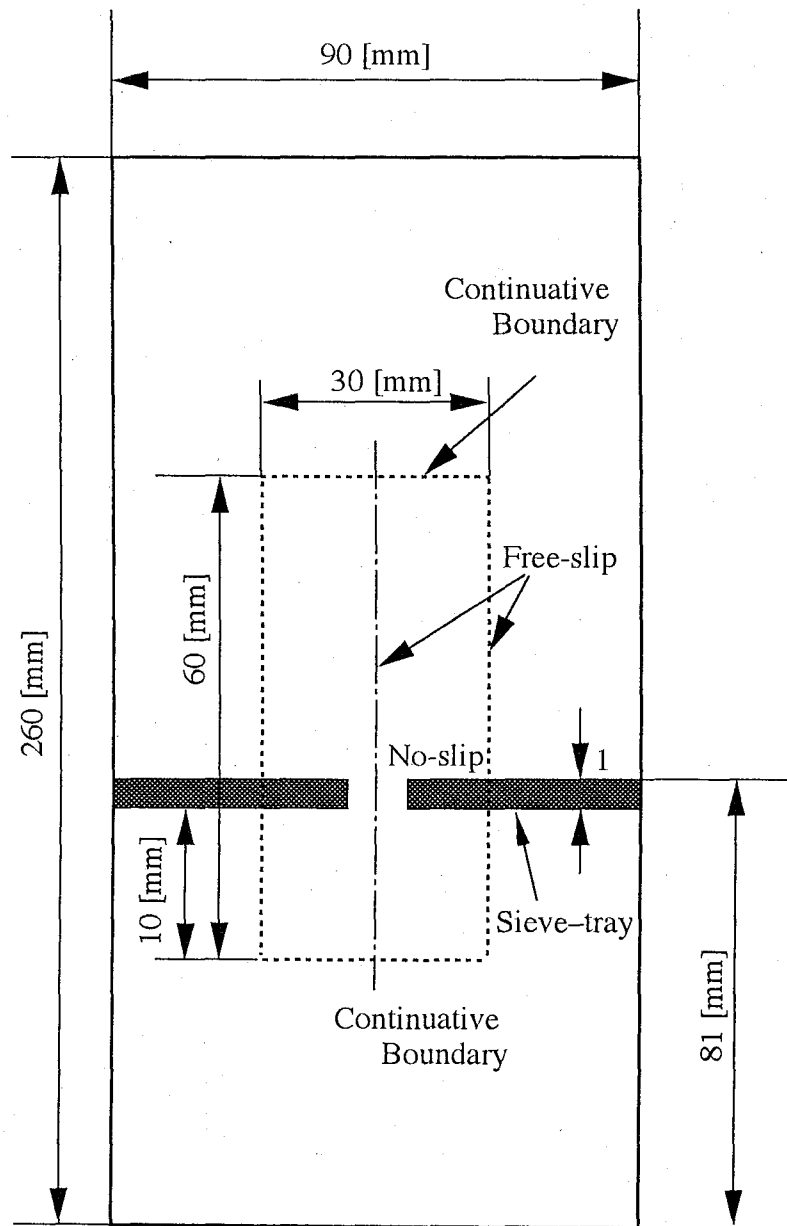


図 3-1 解析系と境界条件（液滴生成過程）

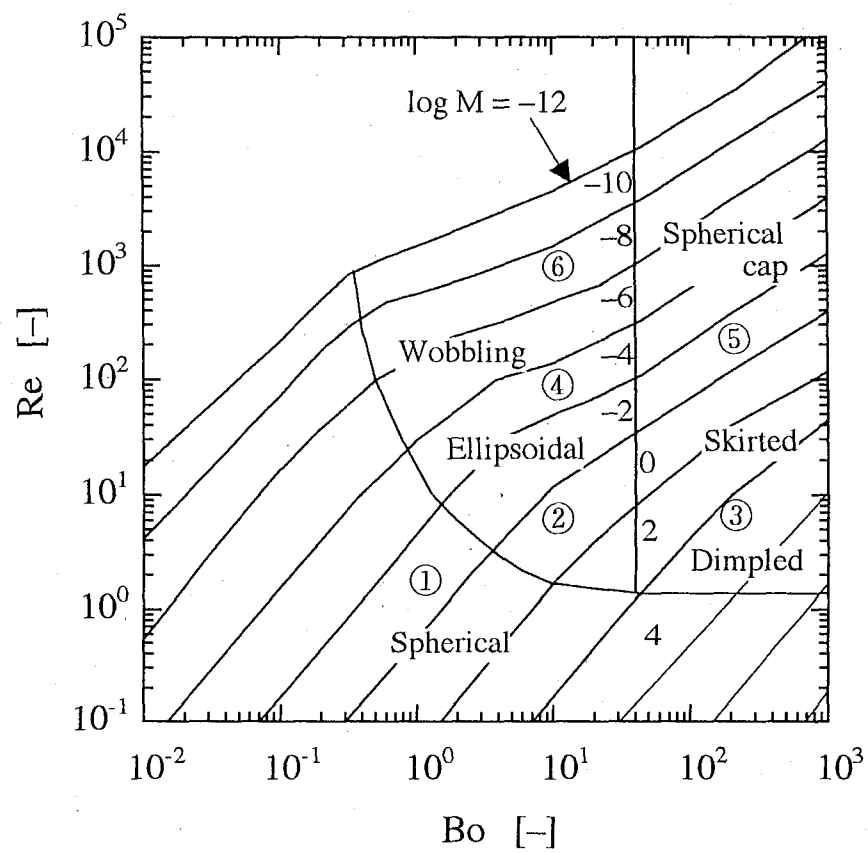


Fig. 3-2 自由運動液滴挙動の相関関係

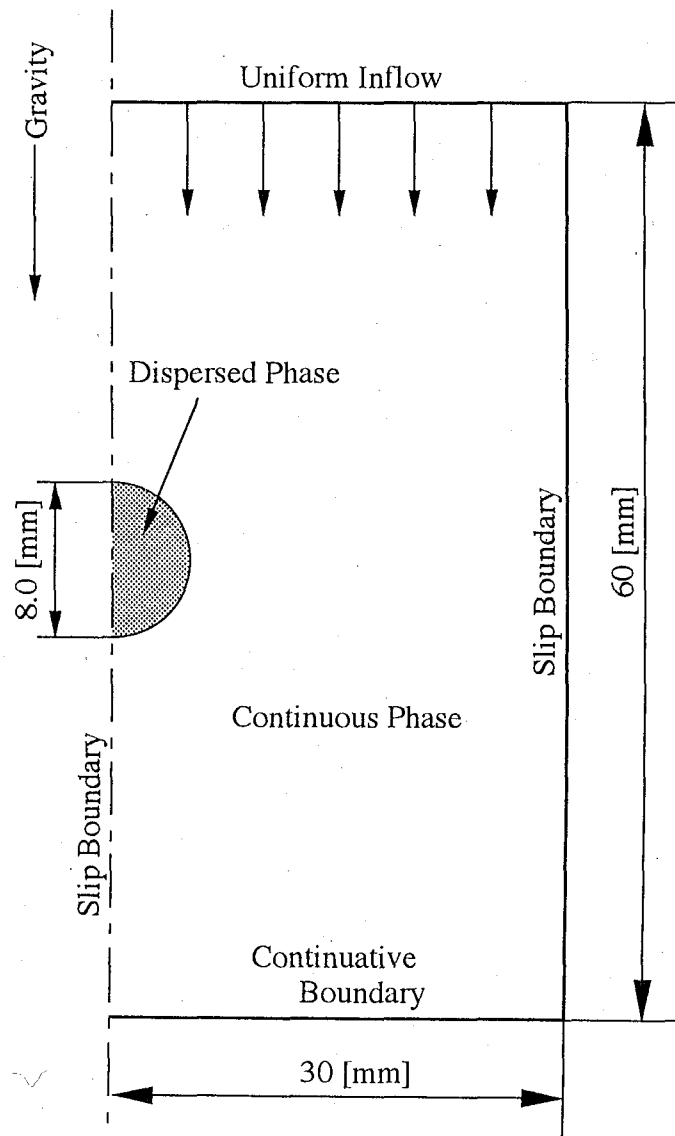


図 3-3 解析系と境界条件（自由運動過程）

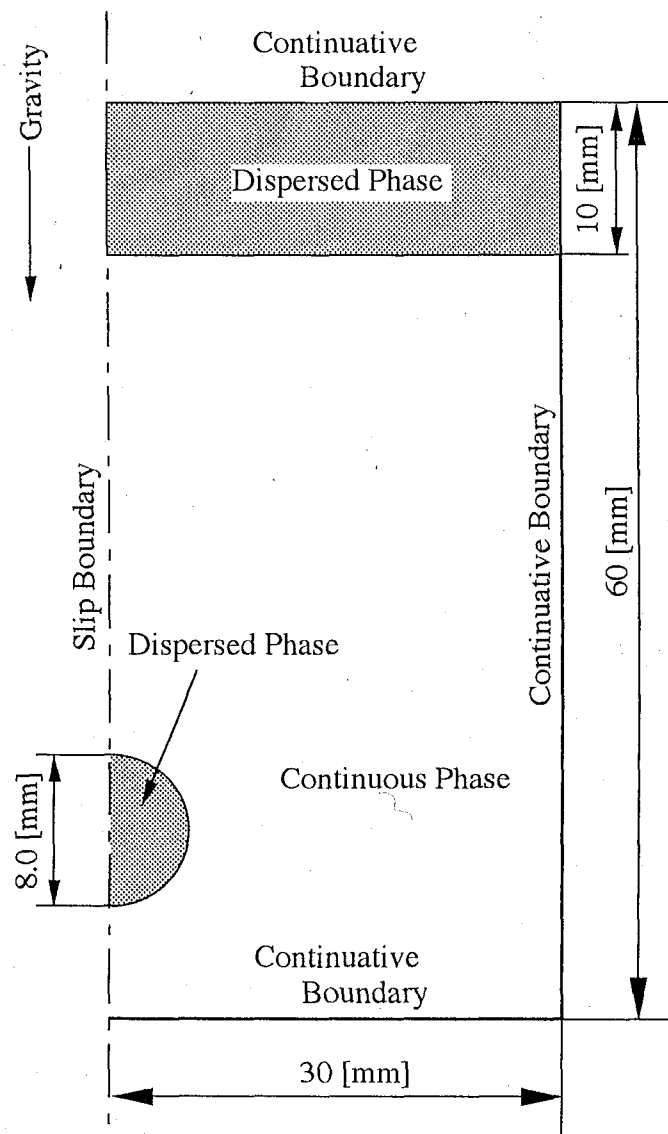


図 3-4 解析系と境界条件（液滴合一過程）

～⑥の領域を対象とした。自由運動液滴の解析は、図3-3に示すような系により解析を行った。解析領域は、軸対象を仮定した $(6.0 \times 10^{-2} [\text{m}]) \times (3.0 \times 10^{-2} [\text{m}])$ とし、メッシュの大きさは、高さ方向を120分割、半径方向を60分割とした。すなわち、1メッシュの大きさを $(5.0 \times 10^{-4} [\text{m}]) \times (5.0 \times 10^{-4} [\text{m}])$ とした等間隔メッシュである。初期条件として解析領域中心部に直径 $8.0 \times 10^{-3} [\text{m}]$ の球形液滴を置き、図3-2で解析対象としている領域の Bo 数および M 数に合うような物性値を両流体に設定する。その際の Bo 数および M 数に対応した Re 数から終端速度を求め、上部境界から終端速度で連続相流体を流入させ、液滴挙動を追跡した。境界条件は上下壁を連続条件（上部境界からは一様流速を流入）、中心壁および右側の壁を slip 条件とした。

図3-4に合一過程の解析系と境界条件を示す。解析領域は、軸対象を仮定した $(6.0 \times 10^{-2} [\text{m}]) \times (3.0 \times 10^{-2} [\text{m}])$ とし、メッシュの大きさは、高さ方向を120分割、半径方向を60分割とした。1メッシュの大きさを $(5.0 \times 10^{-4} [\text{m}]) \times (5.0 \times 10^{-4} [\text{m}])$ とした等間隔メッシュである。物性値および液滴形状に依存した合一の概略を把握するために、初期設定として解析領域下部に自由運動解析により得られた種々の形状の液滴を置き、また、解析系上部に高さ $1.0 \times 10^{-2} [\text{m}]$ の分散相の層を設定することで解析を行った。解析は、液滴が分散相の層と合一を終了するまで行った。境界条件は上下壁および右側の壁を連続条件、中心壁を slip 条件とした。

これらの系に対する一連の解析は、東京工業大学情報処理センターに設置されているスーパー・コンピュータ CRAY-C916/12256 システムを利用して実施した。また、解析において収束判定条件となる発散 D の値は 10^{-2} とした。SOLA-VOFにおけるデフォルト値は 10^{-3} であるが、 10^{-2} と 10^{-3} との場合の計算結果の誤差が1%以内であったためである。対流項における重み係数 α （ドナー・セルパラメータ）は、計算の精度と安定性の割合を同様にすることを考え0.5とした。タイム・ステップの設定は、自動タイム・ステップモードを選択することにより行った。すなわち、2章において示した種々の安定的に計算を行うためのタイム・ステップに関する制限の中から最も小さい値を用いて計算を行った。

3.3 液滴生成過程の流動解析

3.3.1 液滴生成実験

圧力パルス条件下における液滴生成過程の流動解析を行うにあたり、解析条件として必要な圧力パルス波形を測定すること、また、圧力パルス条件下における液滴生成過程の流動解析結果の妥当性を確認するために必要な実際の液滴生成の様子をビデオ撮影することを目的として実験

を行った。図 3-5 に実験装置の概略図、また図 3-6 に実験装置本体（液滴発生部）の詳細図を示す。本実験システムは、圧力パルス波形を圧力センサーにより実測し、圧力パルス条件下における液滴生成の様子を高速度ビデオカメラを用いて撮影する目的で構成されたものである。それらの実験装置は、主として 3 つのシステムにより構成されている。それらは

- (1) 圧力パルス発生部
- (2) 液滴発生部
- (3) 圧力パルス測定部

である。

圧力パルス発生部は、圧力パルスとして窒素ガスを装置本体に付加するためのシステムである。本装置は、大気圧よりわずかに高くバッファ・タンク内に充填された窒素ガスを電磁弁の開閉によって実験カラムに圧力波として導入するようになっている。電磁弁の開閉は、パルスタイマーによって制御する。液滴発生部は、実際に分散相液滴を圧力パルスを付加することによって発生させる実験装置の主要部分である。液滴発生の様子を撮影するために、高速度ビデオカメラが備えられ、また圧力パルスを測定するための圧力センサーが取り付けられている。圧力パルス測定部は、圧力センサーで測定された圧力パルス波形を処理するシステムある。最終的な処理はパーソナル・コンピュータを用いて行う。

液滴発生部である実験カラムは銅製で、その形状は、縦 2.6×10^{-1} [m]、横 9.0×10^{-2} [m]、幅 3.0×10^{-2} [m] の長方形型となっている。また、実験装置の前面および背面は板ガラスが備え付けられており、液滴生成時における液滴挙動の写真映像が正確に撮影できるようになっている。実験装置内部には多孔板を模擬するための直径 3.0×10^{-3} [m] の穴を 3 つ持った厚さ 1.0×10^{-3} [m] の銅製の仕切り板を実験装置底部よりの 8.1×10^{-2} [m] の高さの位置に設置した。また、圧力パルス波形を測定するための圧力センサー（コバル電子製、PA-500-501G）を実験装置底部より 4.0×10^{-2} [m] の位置に備え付けた。実験における初期設定として多孔板を境界として実験カラム下部を分散相流体で、また上部を連続相流体で満たした。本研究では分散相流体としてトルエン、連続相流体として蒸留水（以下、水と記述する。）を使用した。トルエン-水系は、互いにほとんど溶けることがないため液滴を連続相中に分散させて流動に関する実験を行う系としてこれまでも比較的用いられている系である。これらの系は両流体の間の密度差が比較的小さく、高い界面張力を有する系であると言える。従って、これらの系を用いた実験では圧力パルスを付

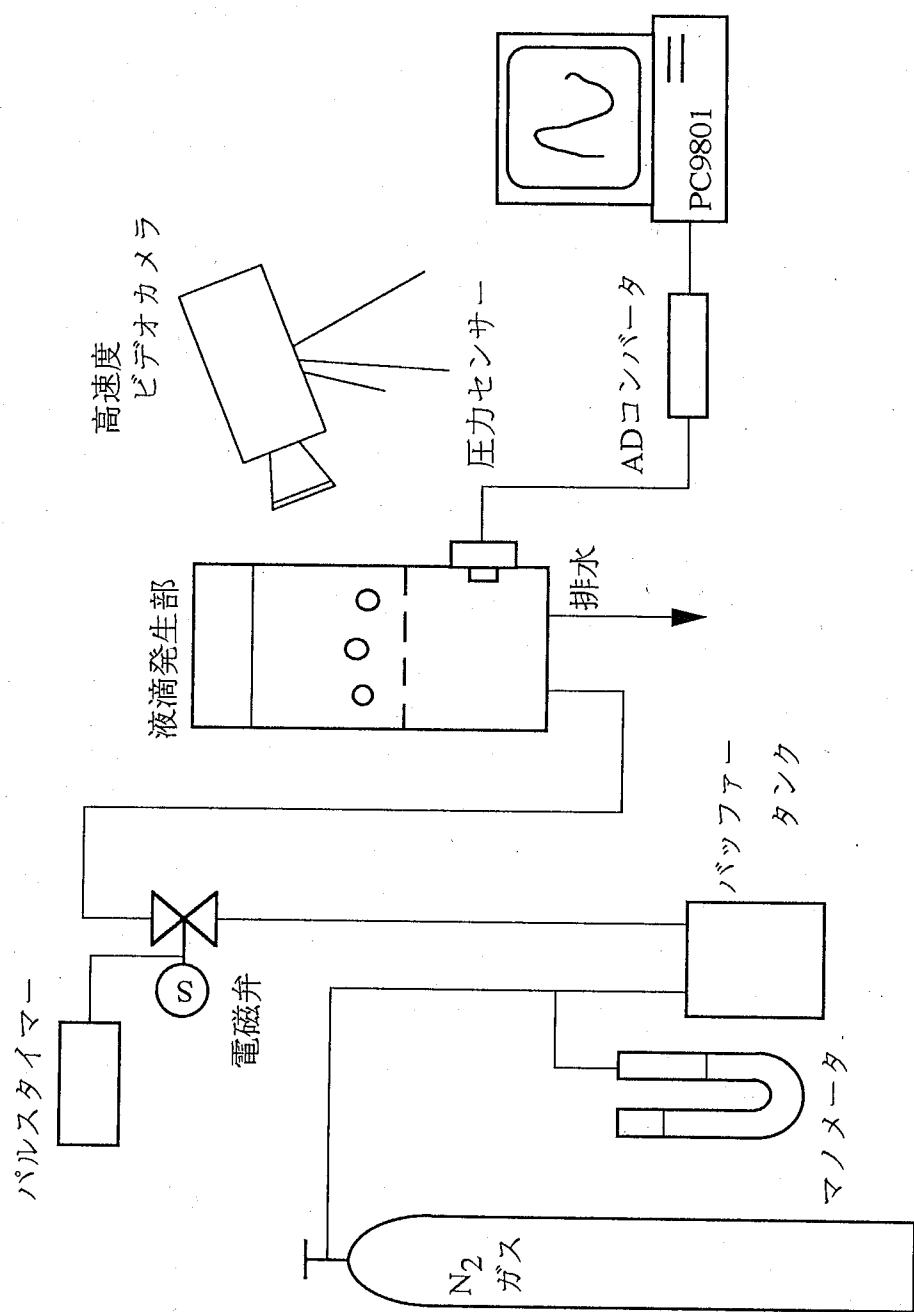


図 3-5 実験装置概略図

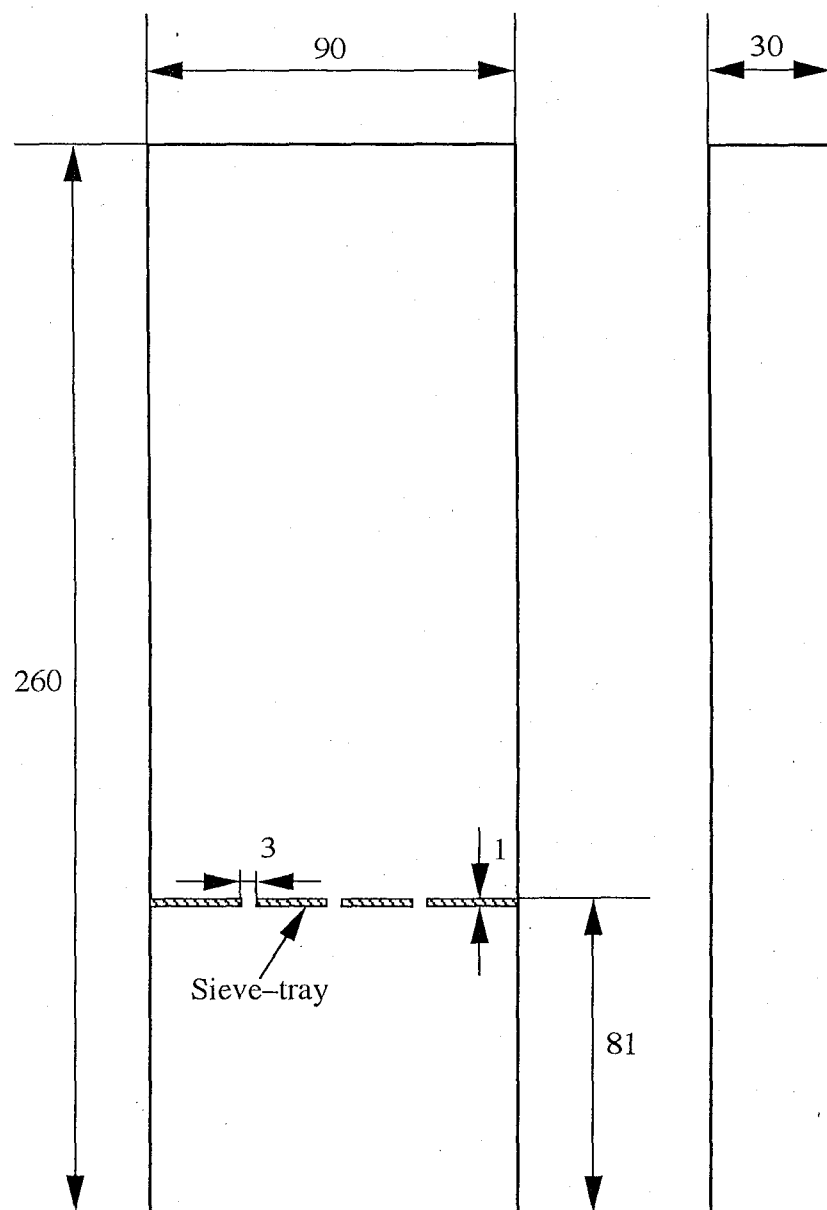


図 3-6 実験装置本体

加することにより、多孔板の穴から分散相としてのトルエン液滴が連続相中の水に分散することになる。

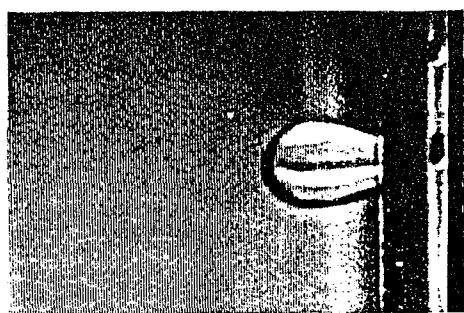
次に、実験の手順の概略について以下に示す。

- ① トルエンを多孔板を境にして実験カラムの下部に、水を実験カラムの上部に満たす。実験開始時は、完全に両流体が静止していることを確認する。
- ② 窒素ガスをバッファ・タンクに導入する。その時、水マノメータを参照しながらバッファ・タンク内の圧力が大気圧よりわずかに高い圧力となるように設定する。
- ③ パルスタイマーの時間をセットし、電磁弁を開ける。ここで、電磁弁開の時間は 0.2 [s] とした。
- ④ 電磁弁が開くことにより実験カラム内に圧力パルスが付加され、トルエン液滴が連続相中に分散する。その時の様子を高速度ビデオカメラ（NAC、HSV400）で 1 [s] あたり 200 コマの設定により撮影する。
- ⑤ 液滴生成の様子を撮影すると同時に、圧力パルス波形を圧力センサー（コバル電子製、PA-500-501G）により測定する。
- ⑥ 圧力波形のアナログ信号を AD コンバータ（マイクロ・サイエンス製、ADS-1598BPC）によりデジタル信号に変換し、パーソナル・コンピュータ（NEC、PC9801-RX51）により処理する。

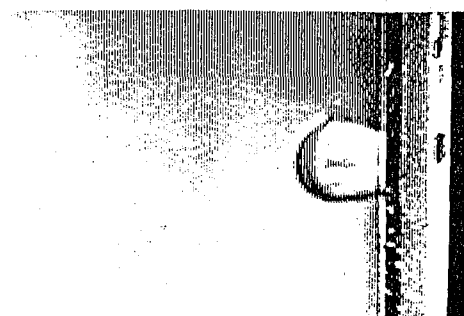
これらの手順により測定された圧力パルス波形は、数値解析における圧力境界条件に用い、撮影された液滴生成の様子は、解析結果の妥当性について検証するために用いた。

3.3.2 液滴生成挙動の概要

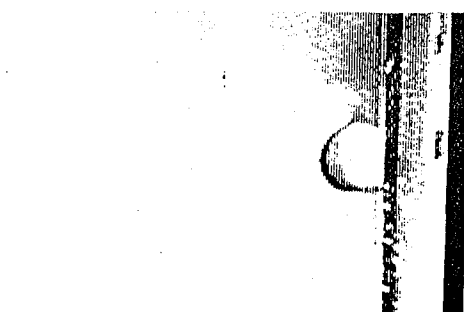
高速度ビデオカメラにより撮影された圧力パルス条件下における液滴生成の様子を図 3-7 に



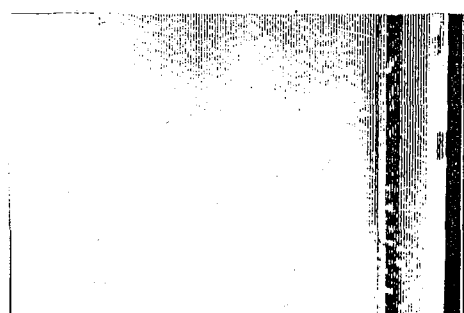
$T = 0.00$ [sec]



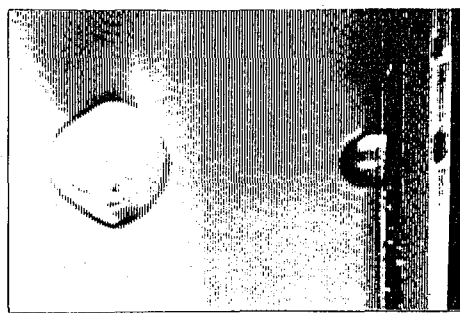
$T = 0.10$ [sec]



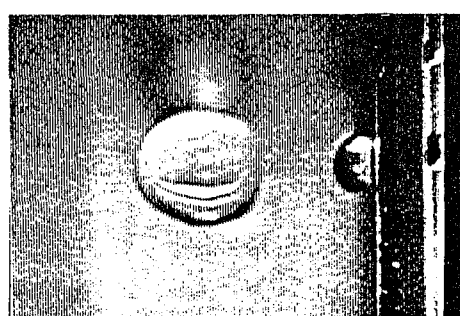
$T = 0.15$ [sec]



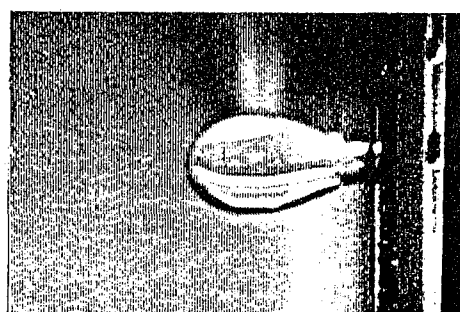
$T = 0.20$ [sec]



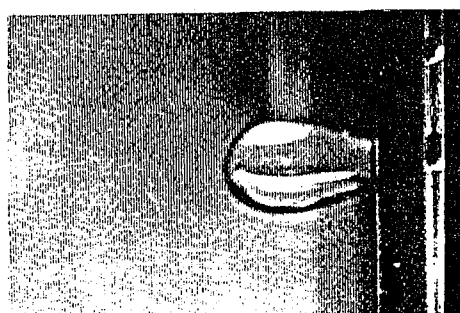
$T = 0.25$ [sec]



$T = 0.30$ [sec]



$T = 0.35$ [sec]



$T = 0.40$ [sec]

図 3-7 圧カパルス条件下における液滴生成過程の様子

示す。写真から圧力パルスを付加したことにより液滴が生成する様子が明白にわかる。多孔板の穴をでて液滴がすぐに形成されるような静的生成ではなく、時間初期において多孔板の穴から液滴が徐々に現れ、時間が進むにつれ縦方向に伸び液滴ジェットを形成する。さらに時間が進むと液滴ジェットは長くなり、液滴ジェットのヘッドが膨らむ。そして、これら液滴ジェットのヘッドがある程度の大きさになるにつれ、液滴ジェットの下部がくびれ、やがてその部分が切れることにより連続相中に液滴が生成し自由運動を始める。第1章で概説したように、これまでノズルを用いて液滴を連続相流体中に分散させ、ノズル内の分散相流体の流速と液滴径の関係や流動状態に関して研究された例が非常に多いが、その場合、分散相流体および連続相流体によって液滴生成の様子は異なり、液滴ジェットの長さや液滴径は実験条件および流体物性値に大きく依存することが実験的に確認されている。これに関しては、圧力パルス条件下での液滴生成においても同様なことが言えると考えられ、これら液滴ジェットの長さや生成した液滴の大きさは、物性値や圧力パルスの大きさに大きく依存するものと思われる。

また、写真では液滴が切れた後のジェットの残留部が残った形となっているが、この現象に関しては、数回実験を行ったそれぞれのケースで異なった現象が観察された。例えば図3-7におけるケースでは残留した液滴ジェット部が多孔板の上に残り上下に振動を繰り返した現象が観察された場合である。その他には液滴がジェットから切れた後、ジェット残留部がスムーズに多孔板の穴に吸い込まれる形となり、その結果として連続相側流体の液滴が多孔板の真下で形成され自由落下する現象もかなり観察された。また、しばらく多孔板上に残った後に吸い込まれていくケースもあった。これらの現象は圧力パルス波形と非常に密接に関係した現象と考えられ、次の圧力パルス波形に関する結果において考察を行う。

3.3.3 圧力パルス

測定された圧力パルス波形を図3-8に示す。実験において測定された圧力パルス波形の最大値は30～50 [Pa]程度の非常に小さな値であったため、圧力センサーをDCアンプに接続することにより測定した圧力パルス信号を最大限増幅して実験を行った。図において縦軸は圧力を示し、横軸は時間を表している。ここで縦軸は、下向きが正の圧力方向を示している。また、タイムスケールは図中に示した通りである。図中のジグザク形状をした実線が測定された圧力パルスを示しており、放物線型の実線は、数値解析を行う上でモデル化された圧力パルス波形である。モデル化された圧力パルスに関しては後述する。実測された圧力パルスは、高周波成分を含んだ非常に複雑な形状をしていることがわかる。全体的には、電磁弁を開けている時間は実験装置本体に

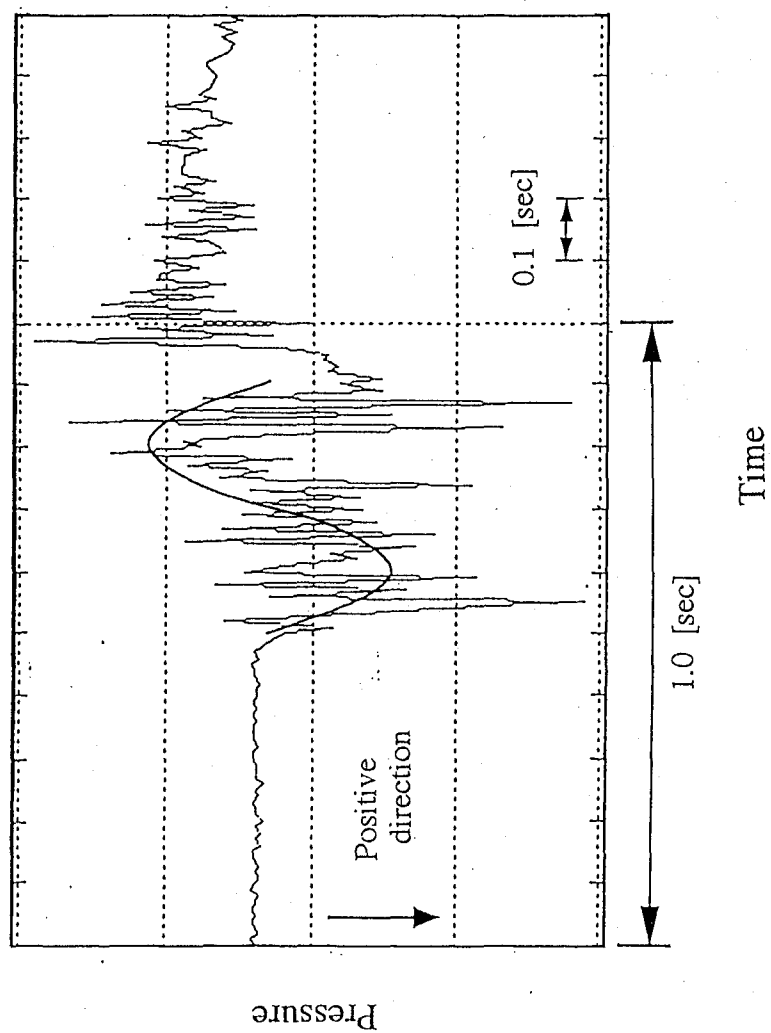


図 3-8 圧力パルス波形

正の圧力がかかり、その後、付加された圧力の反動により負の圧力がかかっていることがわかる。実験当初は、測定された圧力が、高周波成分を含んだ非常に複雑な形状であったため、これらの高周波成分を取り除くためのフィルターをかけることにより、圧力パルスの主要成分だけを取り出すことをかなりの回数試みた。しかし、高周波成分をカットした後の波形はうまく現れてこず、圧力パルス波形をうまく測定できなかった。そのため、図3-8は高周波成分をカットしないで測定された結果を示している。また、圧力パルスに含まれる高周波成分の形状は、測定毎に微妙に異なった形となった。

圧力パルス波形が、このような高周波成分を伴った複雑な形となる理由としては、付加された圧力波は、瞬時に溶液中を伝播していくため、実験カラムの壁に反射した圧力波の存在が、複雑な圧力形状を形成する要因として考えられる。また、圧力パルスの大きさが非常に小さいため、上述したように圧力センサーをDCアンプに接続することにより測定した圧力パルス信号を最大限増幅して実験を行ったが、圧力の大きさが非常に小さいため実験中のわずかな振動にも敏感に圧力が反応することが観察され、ノイズを含んでいる可能性がある。実験は、外乱を装置本体に与えないよう細心の注意を払って行ったが、電磁弁を瞬時に開閉して圧力パルスを付加しているためにバッファータンクと装置本体を繋いでいる銅管や装置本体にも圧力が伝わり、少し振動するため、これらの影響が含まれているものと思われる。但し、実験中はこれらの影響を極力避けるように工夫は行った。

これらの高周波成分を含んだ複雑な圧力パルス形状が、液滴生成過程における液滴の挙動に大きく影響を及ぼすことが予想される。従って、先の節における液滴生成過程の観察において見られた液滴ジェットから液滴が切れた後のジェット残留部分において観察された挙動は、圧力パルスの影響であると思われ、また、実験毎に圧力パルス波の高周波成分の形状が微妙に異なることにより、数種のパターンが観察されたと考えられる。さらに、これらの高周波成分は、液滴生成過程における液滴挙動、例えば液滴ジェットの形状や液滴が切れて上昇する際の液滴形状に影響を及ぼすものと推測できる。また、実際のパルスカラムの操作における圧力パルスは、一定の周期で連続的に付加されるために、さらに複雑な圧力パルス波形となっていることが考えられる。

このように圧力パルス波形は、非常に複雑な形をしているが、圧力パルス条件下における液滴生成過程の液滴挙動を数値解析する場合、これら圧力パルス波形をモデル化し、解析上に反映させる必要がある。解析当初、できる限り忠実に測定された圧力パルス波形を圧力の境界条件として入力し、解析を行ったが、圧力変化が急激な変化を有することになるために、解析では収束解を得ることが出来なかった。また、圧力パルス波形を実際に計測する前に矩形型を仮定して解

析を実施した際にも、解が発散することが確認されている。従って、これらのことを考えれば数値的モデルとして圧力パルスモデル化する場合、ある程度、なめらかな傾きを有する形状でモデル化を行う必要があった。また、解析モデルとしては可能な限り解析上で扱い易い簡略な形であり、かつそれらのモデルにより十分に現象を再現できるものが理想的である。これらのことを考慮して、次式で表される正弦波（図3-8における実線）によりモデル化を行った。

$$\delta P = A \sin(2\pi \frac{t}{0.4}) \quad (3-4)$$

ここで、 δP は圧力パルス、 A は測定された圧力パルス値を表している。図3-9に正弦波びよりモデル化された圧力パルスを示す。また、実験で測定された圧力パルス波形において A の値は 30 [Pa] である。モデル化された正弦波は、1 周期 0.4 [s] であり正の圧力が 0.2 [s] 間かかることになる。0.2 [s] 間は電磁弁が開いている時間と同じである。これらの圧力パルスを用いて液滴生成時の解析を実施し、解析結果と実験結果を比較することで解析の妥当性の検証を行う。

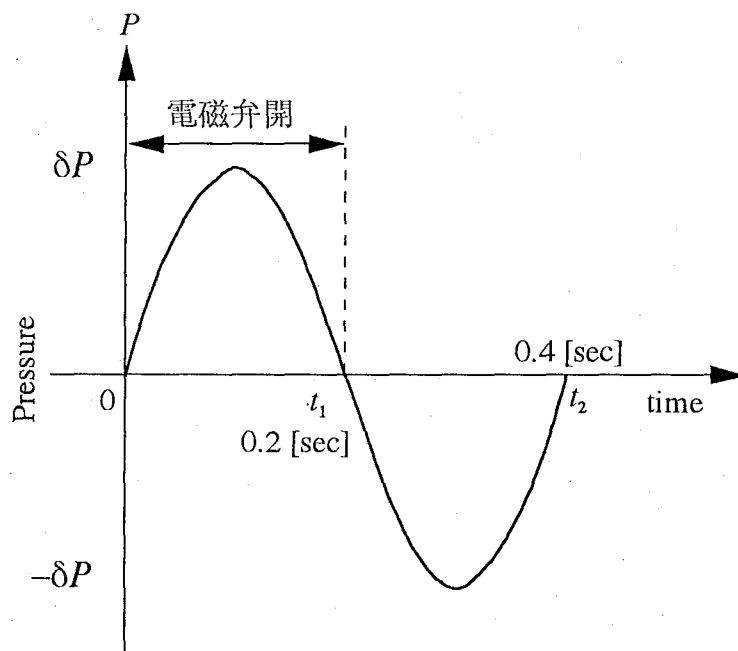


図3-9 モデル化された圧力パルス波形

3.3.4 液滴生成過程に対する解析結果

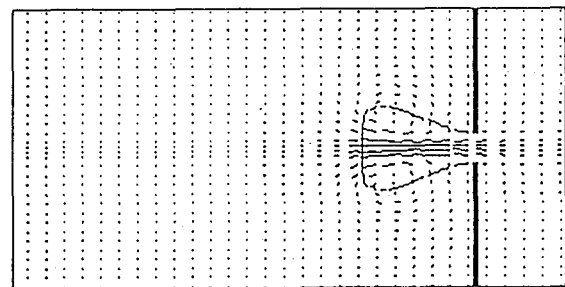
モデル化された圧力パルスは、圧力の境界条件として設定した。流体の物性値は、実際に実験を行った系であるトルエン（分散相）－水（連続相）系の物性値を用いた。トルエン（分散相）－水（連続相）の物性値を表3-1に示す。密度および動粘性係数は、化学工学便覧（化学工学会編、1968）を参照し、また界面張力は化学便覧（日本化学会編、1984）の値を参照した。これらの物性値の値は、293 [K]における値を用いた。

初期条件として流速は0.0 [m/s]とした。つまり、実験開始条件である流体が完全に静止している状態に対する設定である。液滴生成過程に対する計算においてタイム・ステップの大きさは 2.0×10^{-4} [s] ～ 4.5×10^{-4} [s] であり、計算に要したCPU時間は、およそ420 [s] 程度であった。

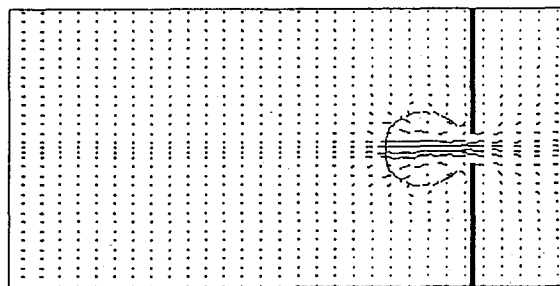
表3-1 トルエン（分散相）－水（連続相）の物性値

密度 [kg/m ³]	分散相（トルエン）	861.0
	連続相（水）	997.4
動粘度 [m ² /s]	分散相（トルエン）	6.8060×10^{-7}
	連続相（水）	1.0038×10^{-6}
界面張力 [N/m]		3.625×10^{-2}

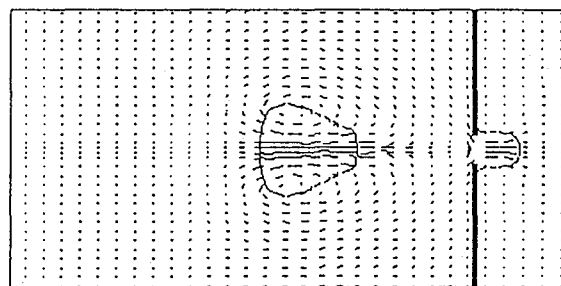
液滴生成過程に対する計算結果を図3-10に示す。圧力パルスが $T = 0.0$ [s] から付加され始め、それに合わせて液滴が多孔板の孔から徐々に生成し始める。時間が進行するにつれてそれらの大きさは大きくなり、 $T = 0.25$ [s] から $T = 0.30$ [s] にかけて液滴が縦方向に伸びた形状、つまり液滴ジェットを形成する。これら液滴ジェットの頭部分が、かなり膨らみある程度大きくなると、液滴がジェットの付け根部分から切れ、 $T = 0.35$ [s] から $T = 0.40$ [s] にかけて切れた液滴が上昇運動を始める。これらの結果を、実際に実験によって得られた生成の様子である図3-7と比較すると、解析結果により得られた液滴が生成する様子は、実験により観察された結果と概ね一致することがよくわかる。このことから解析結果は、液滴生成過程の挙動を概略、再現していると言え、モデル化された圧力パルスもかなり妥当なモデルである考えられる。しかし、詳細部に渡って比較すると若干の相違が見られる。特に、液滴ジェット形成時においてそれらの違いは顕著である。実験結果では液滴ジェットの頭部が縦方向に伸びたかなり細長い形状をしているのに比べ、解析結果では実験結果より横方向にも伸びた大きな形状をしている。また、液滴ジェットから切れて生成した液滴径 d を比較すると、実験結果では $d_{exp} = 7.6 \times 10^{-3}$ [m] のに対して計算結果では $d_{cal} =$



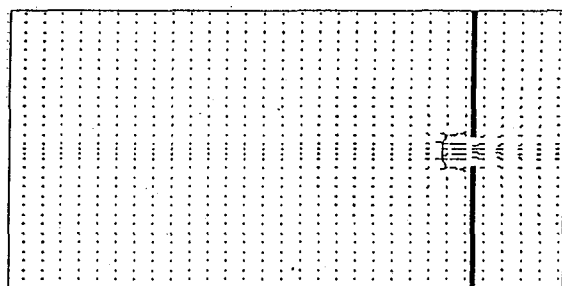
T=0.25 [sec]



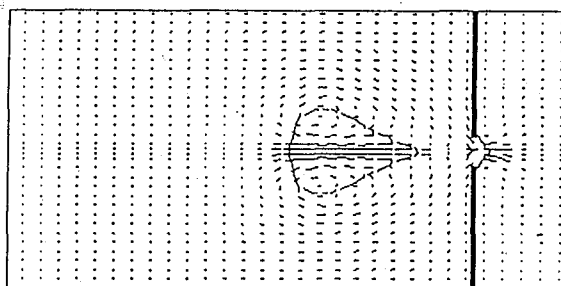
T=0.20 [sec]



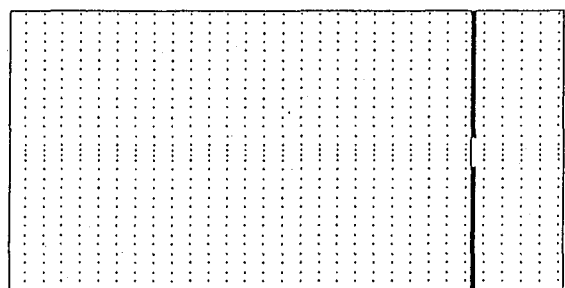
T=0.40 [sec]



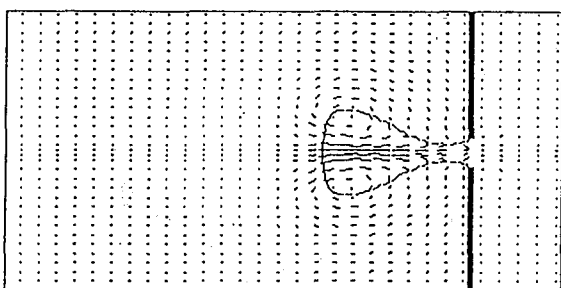
T=0.10 [sec]



T=0.35 [sec]



T=0.00 [sec]



T=0.30 [sec]

図 3-10 液滴生成過程の解析結果

9.0×10^{-3} [m] となり、少し大きいものとなった。これらの大きさの相違は、界面張力を解析において過小評価しているために生じるたものであると考えられる。

ここで、VOF 法に基づいた流動解析において界面における物理量の計算法について述べる。界面を含むセル（界面セル）内の界面位置および曲率 K は、そのセルの周囲 8 個のセルの F の値から求められる。これら計算された曲率 K と界面張力 σ を用いて界面圧力 P_s を次式により求める。

$$P_s = \sigma \times K \quad (3-5)$$

界面における計算セル内の圧力 P は、界面圧力 P_s によって

$$P \leftarrow P + P_s \quad (3-6)$$

と補正され、この補正された圧力を用いて界面上の流速が求められる。式 (3-5) において曲率 K は次式で定義される。

$$K = K_{xy} + K_{cyl} \quad (3-7)$$

ここで、 K_{xy} は x - y 面における界面の曲率であり、 K_{cyl} は方位方向の界面曲率である。直交座標系では K_{cyl} は 0 である。 K_{xy} は次式で定義される。

$$K_{xy} = \frac{d}{dx} \left[\frac{\frac{dy}{dx}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2}} \right] \quad (3-8)$$

ここで、式 (3-8) は界面が x 軸に平行である場合で、界面が y 軸に平行である場合は x と y を入れ代えた式となる。式 (3-8) の差分式を、図 2-1 の定義に基づいて表すと

$$K_{i,j} = \frac{1}{\Delta x_i} \left\{ \frac{\left(\frac{dy}{dx}\right)_{i+1/2,j}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)_{i+1/2,j}^2}} - \frac{\left(\frac{dy}{dx}\right)_{i-1/2,j}}{\sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)_{i-1/2,j}^2}} \right\} \quad (3-9)$$

ここで

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_{i \pm 1/2, j} = \pm \frac{\sum_{\ell=j-1}^{j+1} F_{i \pm 1, \ell} \Delta y_{\ell} - \sum_{\ell=j-1}^{j+1} F_{i, \ell} \Delta y_{\ell}}{\frac{1}{2}(\Delta x_i + \Delta x_{i+1})} \quad (3-10)$$

また、式 (3-8) における K_{cyl} は、次のように表される。

○界面が x 軸に平行である場合

$$K_{cyl} = \sin \theta / \ell_i \quad (3-11)$$

上式において θ は界面と x 軸のなす角度で、 ℓ は、セル (i, j) 中央までの中心軸からの距離である。

○界面が y 軸に平行である場合

$$K_{cyl} = \cos \theta / r_{cyl} \quad (3-12)$$

ここで、 θ は界面の水平と y 軸のなす角度である。 r_{cyl} は次式で定義される。

$$r_{cyl} = \begin{cases} -(x_{i-1/2} + F_{i,j} \Delta x_i) \\ x_{i+1/2} - F_{i,j} \Delta x_i \end{cases} \quad (3-13)$$

$x_{i-1/2}$ は、セル (i, j) とセル $(i-1, j)$ の境界の中心軸からの距離で、 $x_{i+1/2}$ はセル (i, j) とセル $(i+1, j)$ の境界の中心軸からの距離を表す。式 (3-13) の上側の式は、 $F = 0$ に対応する流体が界面の左側にある時に用いられ、また、下側の式はその逆の場合になる。

これらの差分式から分かるように、差分近似による計算ではメッシュの構造以下の界面構造については原理的に計算することが出来ず、一般的に曲率の値が過小評価される傾向にあることが知られている。例えば、SOLA-VOF / SWL85 によるプールスウェル解析や汎用 3 次元流体解析コードである α -Flow においても、これらのことが指摘されている。また、界面張力の測定値も、数種の報告があり、従って、界面圧力を過小評価しているために解析結果が、実験結果より大きくなると考えることは最も合理的である。ここで、これらの補正を行うために、補正係数 α を導入する。つまり、補正係数 α を導入することによって次式で界面圧力を求める。

$$P_s = \alpha \times \sigma \times K$$

(3-14)

式(3-14)により図3-10に示した結果は、 $\alpha=1.0$ の場合に対応していることとなる。

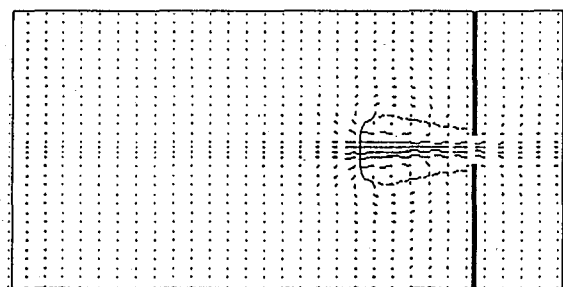
補正係数の値を $\alpha=1.1$ に設定して行った解析結果を図3-11に示す。補正係数の値を $\alpha=1.1$ を導入した場合、より観察された液滴生成の様子に近い結果が得られていることが明らかである。特に、液滴ジェット過程から液滴が生成するまでの現象が $\alpha=1.0$ (図3-10) に比べて大きく改善されていることがわかる。例えば、補正係数を導入する前の結果は、液滴ジェット頭部がかなり、横方向に伸びた形となっているが、導入した後の結果は、これらの膨らみがなくなる。ここで、解析結果の妥当性を検証するために液滴生成過程において重要と思われる4つの因子に関して実験結果との比較を行う。比較する4つの因子とは、液滴径、液滴ジェット長さ、 Bo 数および Re 数である。これらについて比較したものを表3-2に示す。

表3-2において Re 数は、時間 0.35 [s] から 0.40 [s] の間における平均の値である。 Re 数を除いて $\alpha=1.1$ の場合、実験結果と概ね一致するのがわかる。 Re 数の値が小さくなるのは、数値的に再現された現象が、実際に観察された結果より若干液滴が切れて上昇する時間に遅れがあること（タイム・ラグがある。）、また、実際の圧力パルスを完全にはモデル化できていないことが考えられる。しかし、全体的には良好に実験から得られた結果を再現していると言える。

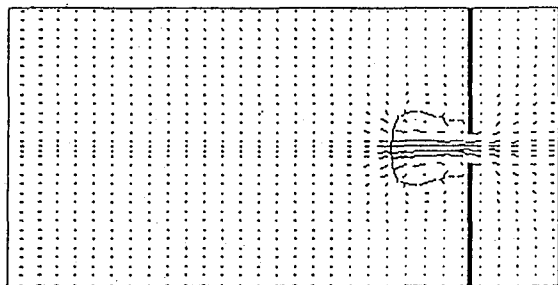
表3-2 解析結果と実験結果における主要パラメータの比較

	実験結果	解析結果	
		$\alpha = 1.0$	$\alpha = 1.1$
液滴径 [m]	7.6×10^{-3}	9.0×10^{-3}	7.9×10^{-3}
ジェット長さ [m]	1.3×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.5×10^{-2}
Bo 数 [-]	2.1	3.0	2.3
Re 数 [-]	802	625	634

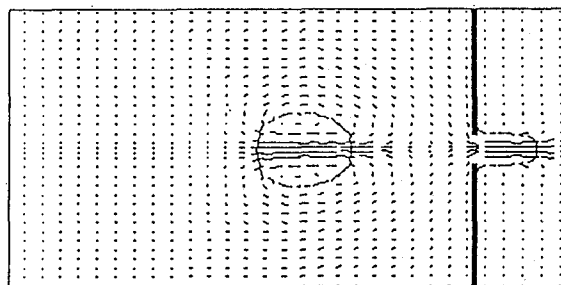
液滴生成時における流れについて見ると、多孔板から連続相へ向かう速度が大きく、液滴中心部における高さ方向の速度が非常に大きい。それらが液滴の頭部において両サイドに回り込むことにより、循環する流れを形作る。この循環する流れは、これらの過程で終始存在する。液滴生成後は、液滴形状に沿った形で流れが形成され、液滴を横切ってきた流れが、下流方向にそのまま流れていくのではなく、液滴背後において液滴に向かうように流れる。つまり、液滴背後の



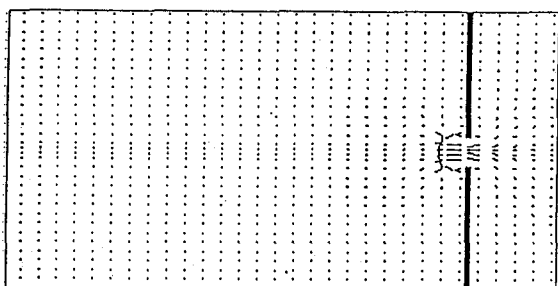
T=0.25 [sec]



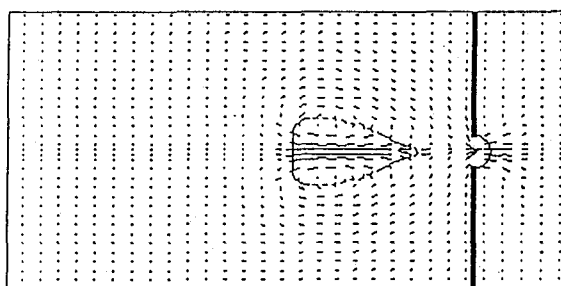
T=0.20 [sec]



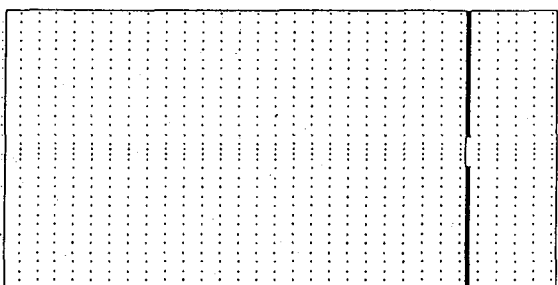
T=0.40 [sec]



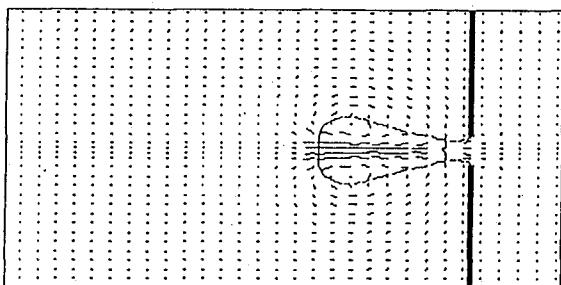
T=0.10 [sec]



T=0.35 [sec]



T=0.00 [sec]



T=0.30 [sec]

図 3-11 $\alpha = 1.1$ の場合の液滴生成過程の解析結果

領域は、物質移動の観点からは、物質移動が停滞する領域となることが考えられる。これは、液滴背後で分散相が、ある濃度を有した連続相流体と接触することになるからである。それに比べ、液滴頭部は、一連の生成過程において新鮮な連続相流体と接触することになるために物質移動は激しく行われることが予想できる。これらの過程は、物性値に大きく依存し、特に界面張力の大きさによりその挙動が異なることが考えられる。特に液滴ジェットの形成は、大きく界面張力に依存し、系によってはジェットをほとんど形成しない場合も考えられる。従って、その際の物質移動も液滴形状および流動に依存して異なることが推測できる。なぜなら、生成時のこれらの形状の変化は、表面積が物性値に依存して変化することを意味するからである。

ここでの結果から判断して、VOF 法により分散相が成長して、切れるような非定常現象も再現可能であり、また、モデル化された圧力パルスも妥当な数値モデルであると思われる。

3.4 自由運動液滴の流動挙動

図 3-2 に示した ① ～ ⑥ の領域を対象として液滴の自由運動過程の解析を行った。① ～ ⑥ の領域は、球形型、楕円型、スカートあるいは凹み型、揺動（円盤）型（Wobbling）、冠球状型（Spherical-cap）である。図 3-2 は定常挙動に対して整理されたものであるために、解析では、液滴の上昇速度がほぼ一定であると判断できるまで液滴挙動を追跡した。表 3-3 にこれらの領域に対して設定された物性条件を示す。

表 3-3 自由運動液滴に対する物性条件

	Bo [-]	$\log M$	密度 $[kg/m^3]$		動粘性係数 $[m^2/s]$		界面張力 $[N/m]$
			連続相	分散相	連続相	分散相	
領域 ①	1	-2.80	1000	950	1.0E-4	7.0E-7	3.136E-2
領域 ②	10	-1.60	1000	900	5.0E-5	7.0E-7	6.272E-3
領域 ③	200	2.30	1000	900	5.0E-5	7.0E-7	3.136E-4
領域 ④	10	-5.60	1000	900	5.0E-6	7.0E-7	6.272E-2
領域 ⑤	200	-3.30	1000	900	2.0E-6	7.0E-7	3.136E-4
領域 ⑥	10	-8.80	1000	900	8.0E-7	7.0E-7	6.272E-2

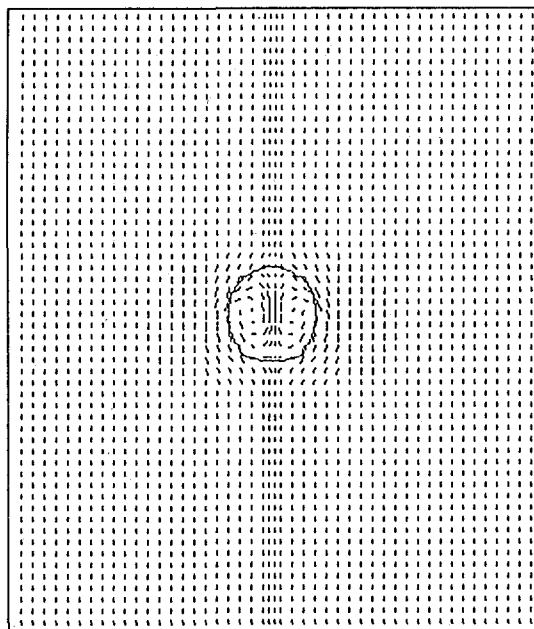
初期条件として流速は 0.0 $[m/s]$ とし、解析開始後、上部境界から各々の領域に対応した終端速度で連続相流体を流入した。自由運動過程に対する計算においてタイム・ステップの大きさは 2.0 ×

10^{-4} [s] $\sim 1.5 \times 10^{-3}$ [s] であり、計算に要した CPU 時間は、最大 5000 [s] 程度であった。これらのタイム・ステップおよび計算時間は、界面張力の値に大きく依存した。

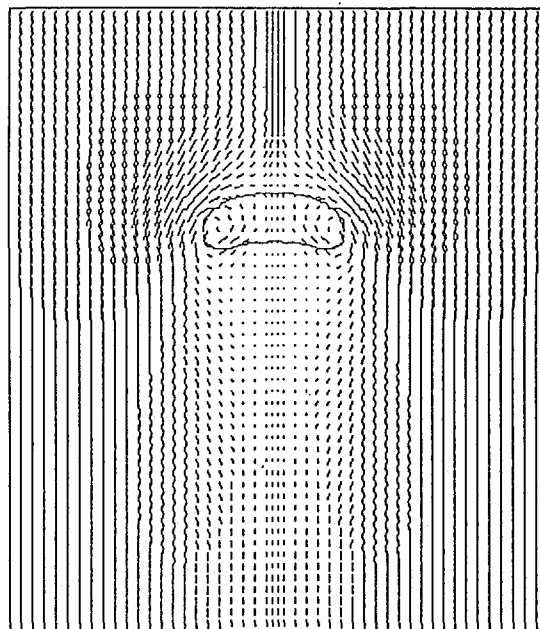
図 3-12 に ① $\sim$ ⑥ の領域に対する自由運動液滴の解析結果を示す。各々の結果は、典型的な形状と流動を有するものを示した。領域 ⑤ の冠球状 (Spherical-cap) 以外の流動結果は、実験的に観察されている液滴形状で運動する様子が再現できるのが確認できる。領域 ⑥ の揺動型液滴は、途中で切れるが、これは実際に観察されている挙動である (Torza ら、1972)。液滴領域 ⑤ の冠球状は、丁度、球を横に半分に割ったような形のことで、液滴の頭部が膨らみ、液滴の底部が真っ直ぐになった形である。これら冠球状の液滴に対する解析結果は、液滴両端から切れていく結果となった。これらの領域の観察結果 (Wairegi および Grace、1976 ; Davenport ら、1967) は、液滴 (気泡) 径が 4.0×10^{-2} [m] $\sim 5.0 \times 10^{-2}$ [m] という非常に大きい系で観察されているため、解析系が非現実的すぎた可能性がある。また、特に 3 次元的な扱いが必要な領域であることも考えられる。その他の領域は、ほぼ、完全にその形状を、数値的に再現できた。

これらの液滴内部および液滴周りの流動に着目すると、各々の形状に応じて、非常に特徴的な流動状態が観察できる。球形液滴の場合、液滴内部の循環流の存在が明確に再現されているのがわかる。これらの循環流は、Hadamard 型の循環流 (Hadamard、1911) に非常に良く似たものである。液滴周りの流れは、スムーズに液滴を横切る流れであり、際だった特徴はない。ここでは、典型的な結果を示したが、球形液滴は、解析では完全に液滴形状を示すのではなく、縦方向に伸びたり、少し潰れたりといった挙動も観察できた。球形液滴は、界面張力と粘性が大きい系であり、このことがこれらの挙動の原因であると考えられる。楕円型液滴も循環流の存在が、液滴内部の両端部において観察できる。楕円型は、横方向に少し伸びた形状になっているので、液滴を横切った下流の流れが、液滴の背後の方に向かうことが確認できる。スカート形状は、液滴底部が凹み、両端部が細く伸びた形状となる形状変化が比較的大きな領域であるが、この様な系に対しても数値的に再現可能であることがわかる。液滴内部の流れは両端において循環流れがわずかに観察できる程度で、際だって大きな流動がないことが分かる。また、液滴背後において循環流の存在が確認できるが、大きな流動ではない。また、スカート形状も周期的に少し全体に縮んだり膨らんだりという挙動を示した。

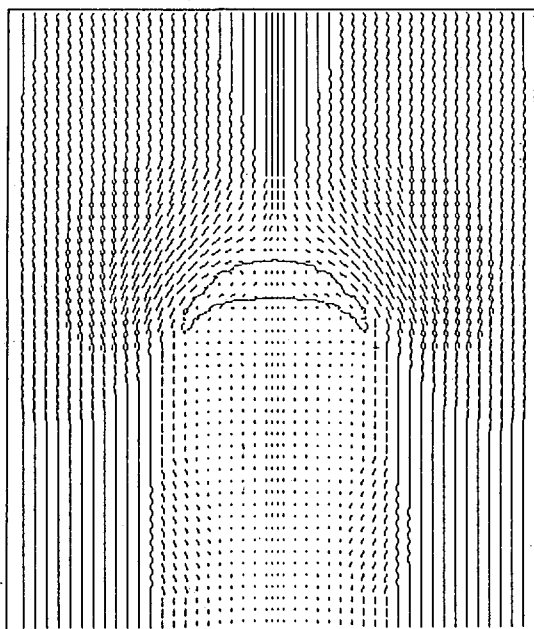
揺動型液滴は、液滴背後に他の系に比べて大きな循環流が存在する。領域 ④ の結果における循環流は、液滴下流かなり後方に存在するが、領域 ⑥ の場合、液滴背後すぐに大きな循環流が存在する。これは、領域 ④ の結果が時間が経過した定常状態であるために、流れが十分に発達しているためである。一方、領域 ⑥ の場合、まだ十分に発達していない状態で、このあと液滴は中央部よ



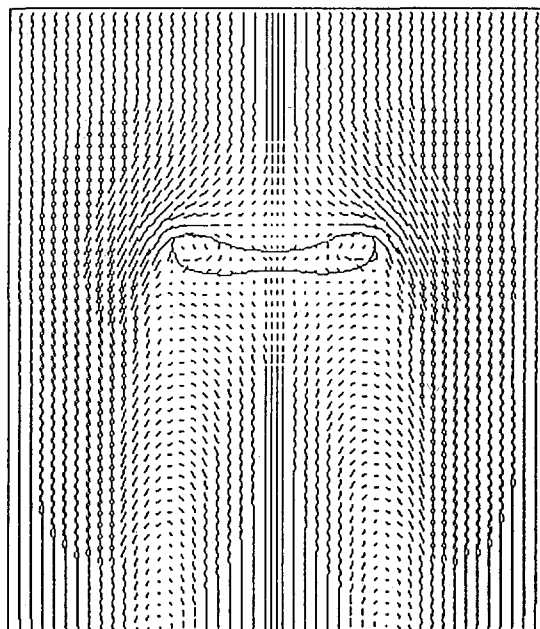
球形型 (領域①)



楕円型 (領域②)

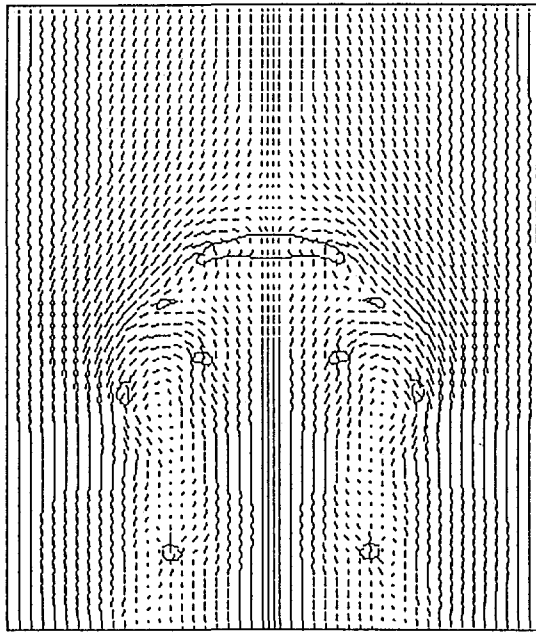


スカート型 (領域③)

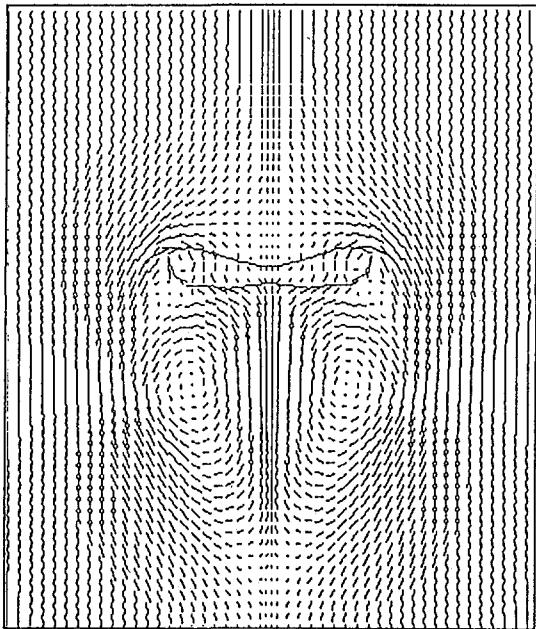


揺動型 (領域④)

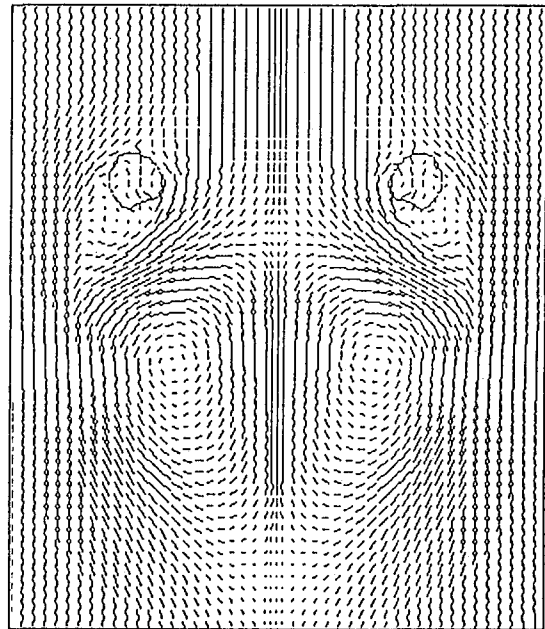
図 3-12 自由運動過程の流動解析の結果 1



冠球型 (領域⑤)



揺動型 (領域⑥) 1



揺動型 (領域⑥) 2

図 3-12 自由運動過程の流動解析の結果 2

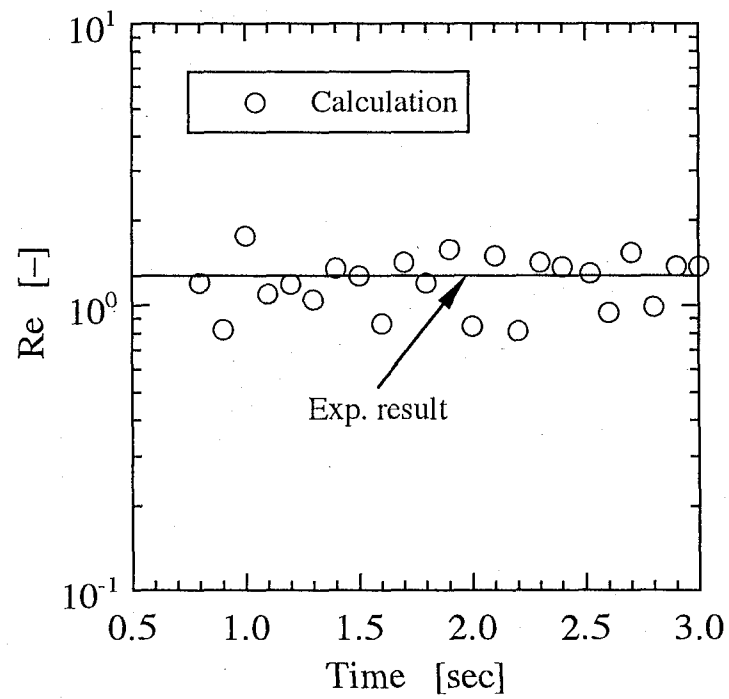


Fig. 3-13 Re 数の時間変化 (球形液滴)

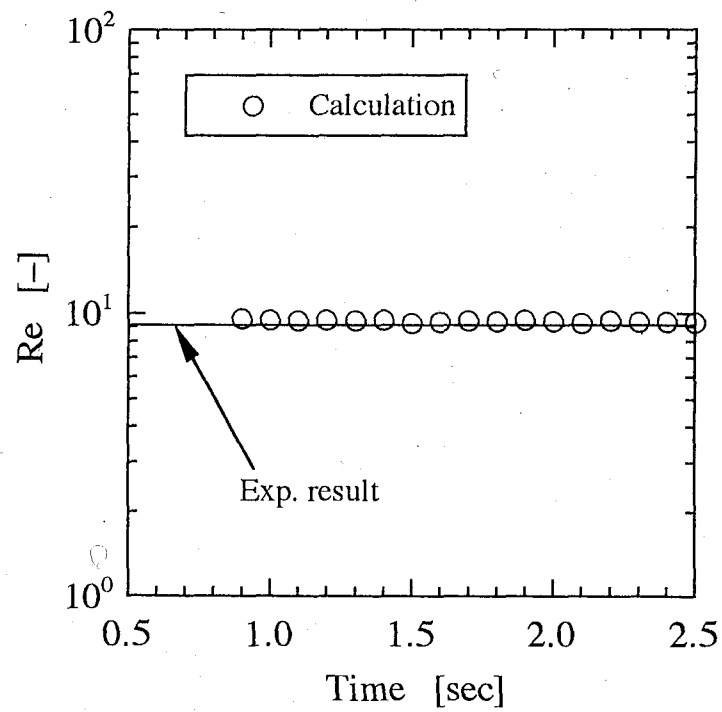


Fig. 3-14 Re 数の時間変化 (楕円液滴)

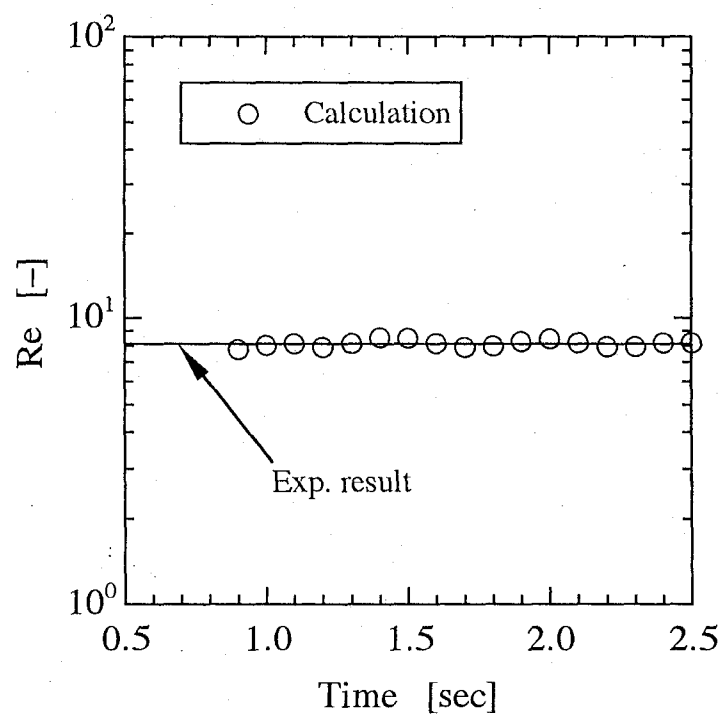


Fig. 3-15 Re 数の時間変化 (スカート液滴)

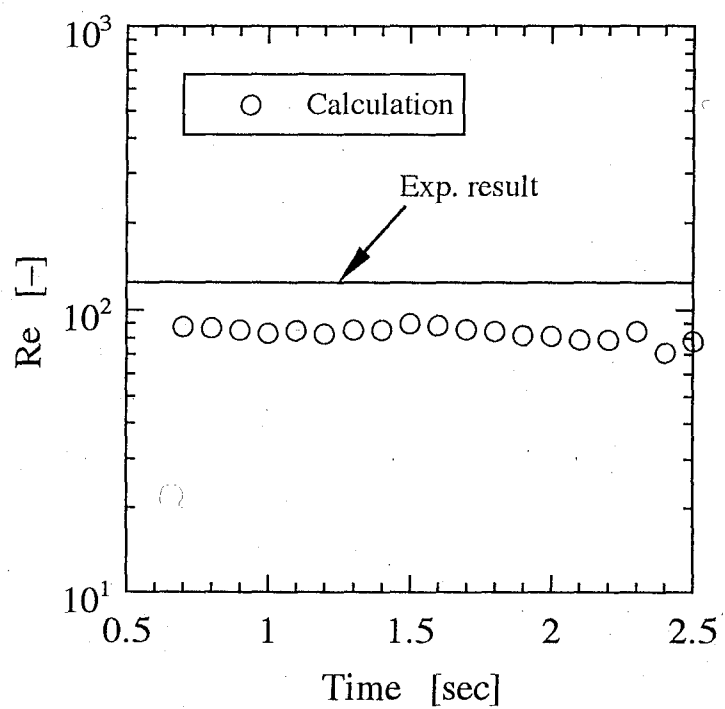


Fig. 3-16 Re 数の時間変化 (揺動液滴)

り切れる。そして、切れた後にも非常に大きな循環流が残っているのが分かる。これらの循環流の存在は、物質移動に大きな影響を与えることが予想される。また、ここでは代表的な結果を示したが、解析結果においては液滴形状は横方向に伸びた形で時間的に凹んだり、膨らんだりと揺動する挙動が見られた。再処理工程における TBP - 硝酸系は、この揺動型領域の物性値を有する系である。パルスカラムを考えた場合、液滴生成後に液滴が自由運動を行うための高さ方向の距離が短く、合一過程にすぐに至るために自由運動時間は短い。従って、ここで得られたような大きな変形を生じないものと思われるが、この領域の物性は、容易に変形を生じることを意味しているために、複雑な形状を示すことが予想される。

次に、これらの解析結果から得られた終端速度について検討する。領域⑤および⑥は、液滴が切れる現象が観察されたので、領域①～④に対する結果を示す。領域①～④に対する解析結果から得られた、 Re 数の時間変化を図 3-13 ～ 図 3-16 に示す。揺動型を除いて解析結果より得られた Re 数は、観察値とよく一致する。特に、楕円形およびスカート型は、完全に一致した。これらの液滴は、変動もほとんどなく、安定して運動を行う領域であることがわかる。ただ、スカート上は、周期的に形状変化を見せたためにその影響が Re 数の変化に現れている。また、球形液滴は、時間的に変動があるものの平均的には実験値と良く一致する結果となった。これらの変動は、時間的に伸びたり、縮んだり、また球形を保ったまま上昇速度が下がったりという挙動に起因している。揺動型に対しては、解析結果は実験値より低くなり、その値は、概ね一定値となっている。これは、実際には、これらの揺動液滴が顕著に 3 次元的な挙動を行うためであると考えられる。これら揺動型液滴は、表面積が大きくなるため流体抵抗が大きくなり、その抵抗を避けるようにジグザグ運動をする。現解析系では、直接に流体の抵抗を受けってしまうために、実験値より小さくなったものと考えられる。

これらの解析結果より、全体的には、液滴の自由運動時の挙動は、数値的に十分再現されていると言え、液滴形状に依存した終端速度の結果からその妥当性が確認することができた。これにより、物性値に依存して形状が大きく変形するような系も、VOF 法によりその挙動を再現することが可能であることが確認できた。

3.5 合一過程の流動解析

液滴生成過程および自由運動液滴の解析結果から、VOF 法の液液分散系に対する有効性が確認できた。本節では、液滴形状に依存した合一現象を把握するために分散相液滴と分散相の層が

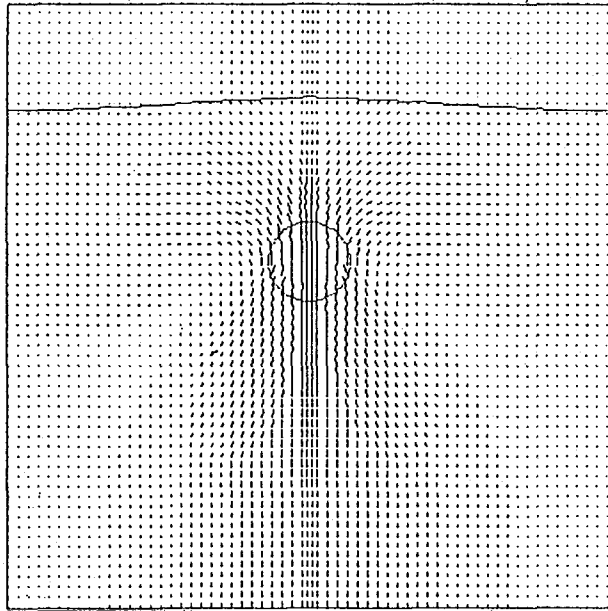
合一する現象をシミュレーションする。溶媒抽出装置内では液滴の分裂や合一は、良く見られる現象であり、ここでの解析結果は、溶媒抽出装置内の合一や分裂の数値的再現性の可能性を判断する一つの目安として捉えることができる。合一の対象として、自由運動過程における球形、楕円、スカート、揺動液滴を考える。合一過程の解析においてタイム・ステップの大きさは 2.0×10^{-4} [s] $\sim 1.5 \times 10^{-3}$ [s] であり、計算に要した CPU 時間は、最大 4500 [s] 程度であった。これらのタイム・ステップおよび計算時間は、自由運動過程と同様に界面張力の値に大きく依存した。

図 3-17 ～ 図 3-20 に各々の液滴形状に対応した結果を示す。各液滴形状に依存して合一時の挙動が、全く異なった特徴的なものであることがわかる。

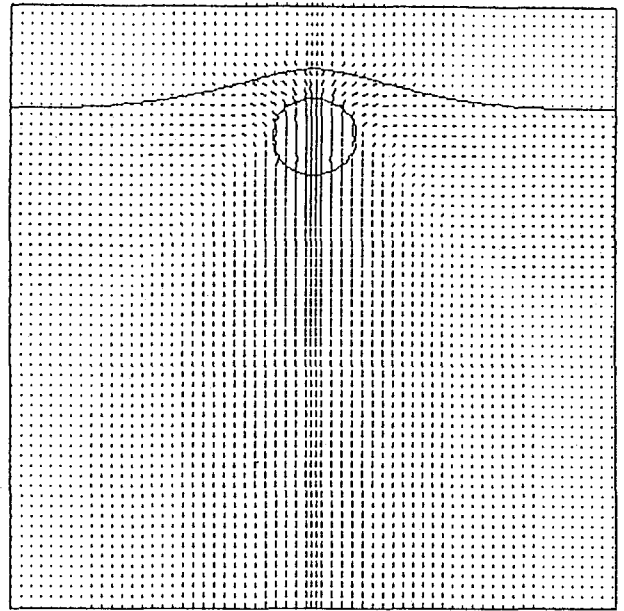
球形液滴の合一は、他の系に比べてスムーズに分散相の層と合一する。球形液滴が、分散相の層に接近するにつれ、液滴真上の速度の影響を受け分散相の層が上側に盛り上がった形となる。その際、液滴自身も抵抗を受けるが、球形形状をしているために液滴頭部にかかる抵抗は、他の大きく変形している液滴に比べて小さい。そのために、上昇速度が低下せずに合一に至る。まさに丁度、合一を開始した時点 ($T = 1.5$ [s]) で、液滴内部の循環流による流れの影響が観察できる。また、その際に分散相の層では鉛直方向に大きな速度を持つことがわかる。これは、合一時の衝撃が大きいことを意味している。合一した際の、分散相の層の乱れは、液滴との合一点においてのみで、全体的に大きな乱れは波及していない。合一後は、比較的早く分散相の層が静止状態に至る。

楕円液滴の場合、分散相の層に近づくと液滴真上の速度の影響を受けて、液滴の形状に合わせた形で分散相の層が大きく凹む。この場合も、球形液滴の場合と同様に、分散相の層では高さ方向に大きな速度成分を有する。これらの合一過程の大きな特徴は、連続相が合一の過程で取り込まれた形となって、分散相中に存在することになることである。分散相中に取り込まれた連続相流体は、徐々に分散相中を落下し、再度、連続相に戻る。その他に、合一によって分散相の層が波打つ様子が観察できる。また、合一する前の上昇過程で、液滴の斜め後方に循環する流れが形成され、合一過程において、これらの流れは分散相の層に沿った形で半径方向に移動するのがわかる。従って、合一地点での物質は半径方向に運ばれることになるものと考えられる。

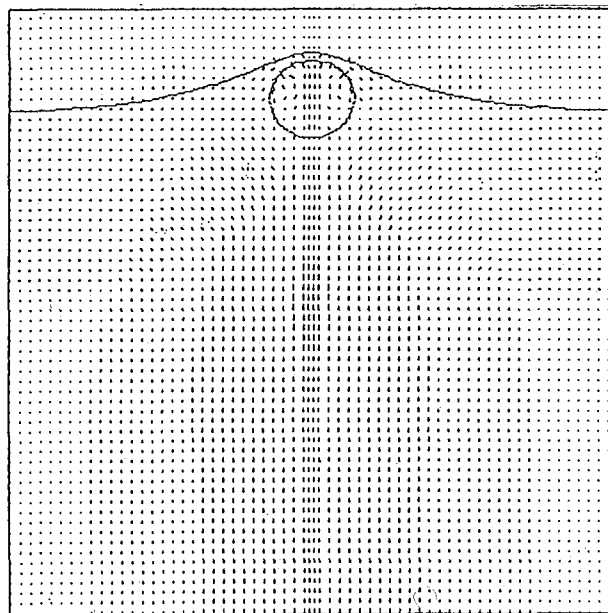
スカートおよび揺動型のような液滴形状が大きく変形する場合、非常に特徴的なものとなる。これらの系の大きな特徴は、液滴頭部の表面積が大きいために、分散相の層が、液滴上の速度の影響を広い範囲で受け、同時に液滴自身も大きな抵抗を受けることにある。これらに起因して、非常に特徴的な挙動をすることになる。スカート形状の場合、自由運動を経て合一に至る際、液滴は抵抗を大きく受けることにより半径方向にかなり伸びた形状となる。そして、受ける抵抗が



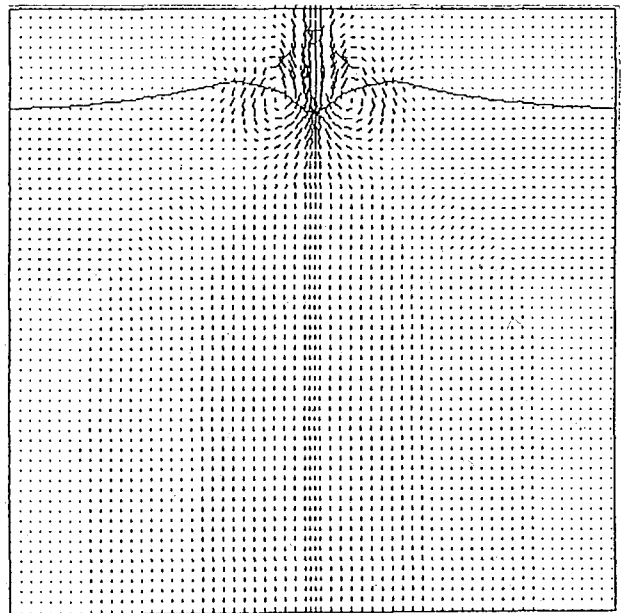
$T = 0.90$ [sec]



$T = 1.20$ [sec]

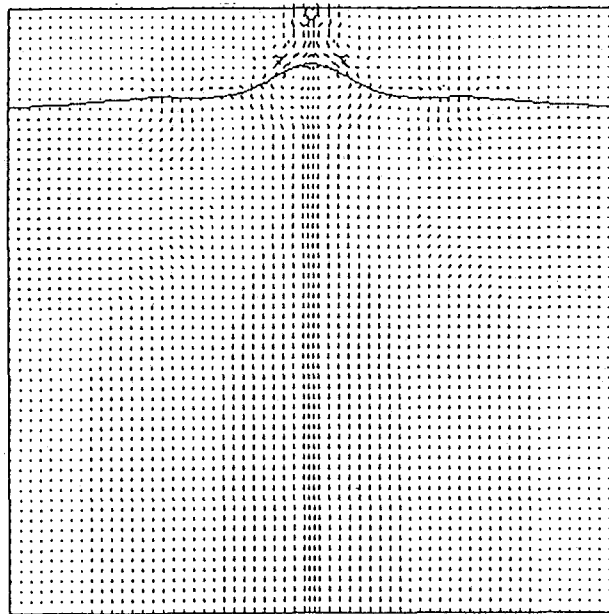


$T = 1.40$ [sec]

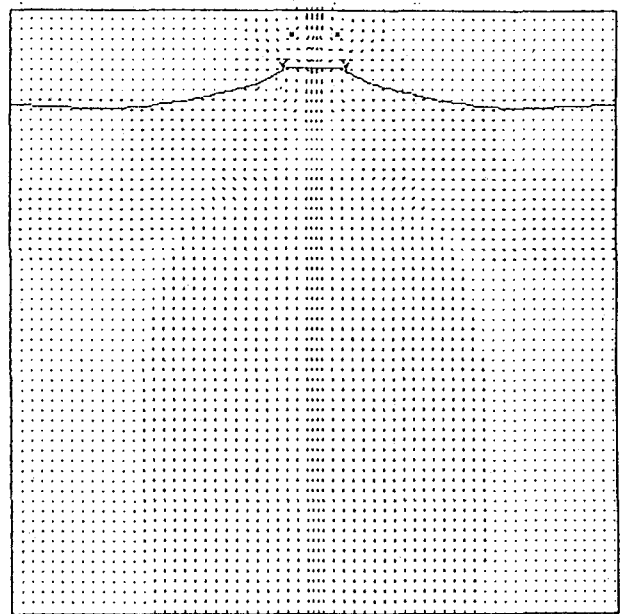


$T = 1.50$ [sec]

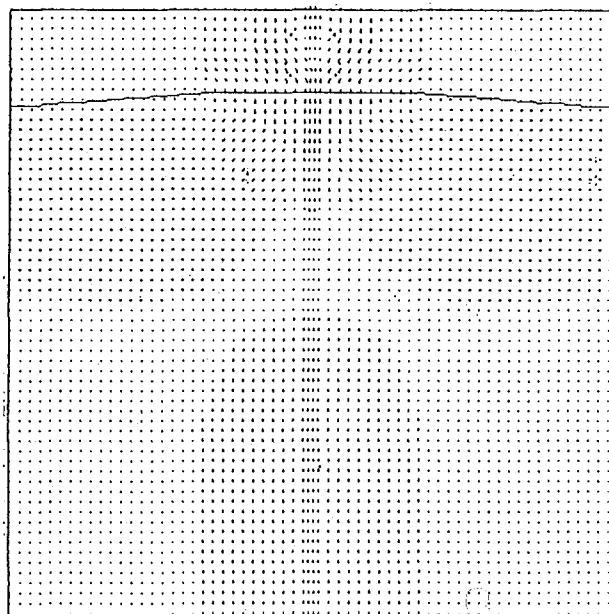
図 3-17 合一過程の流動解析の結果 (球形) 1



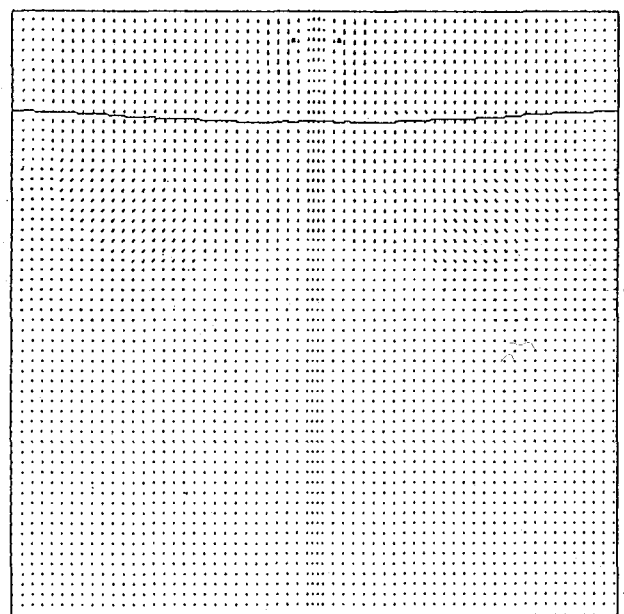
$T = 1.60$ [sec]



$T = 1.80$ [sec]

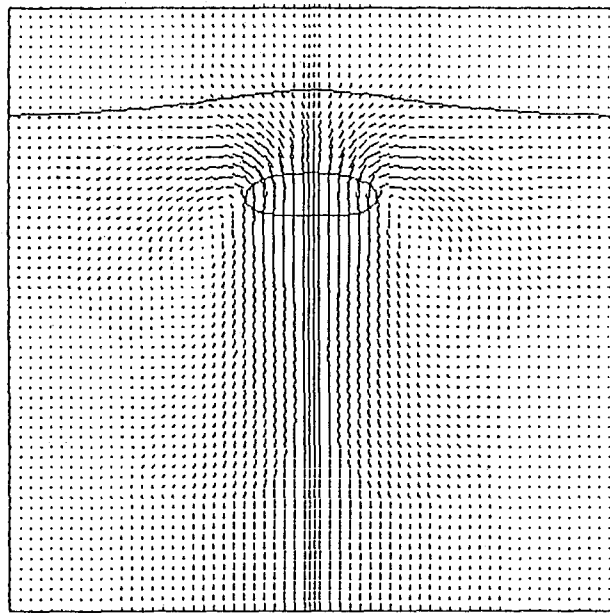


$T = 2.00$ [sec]

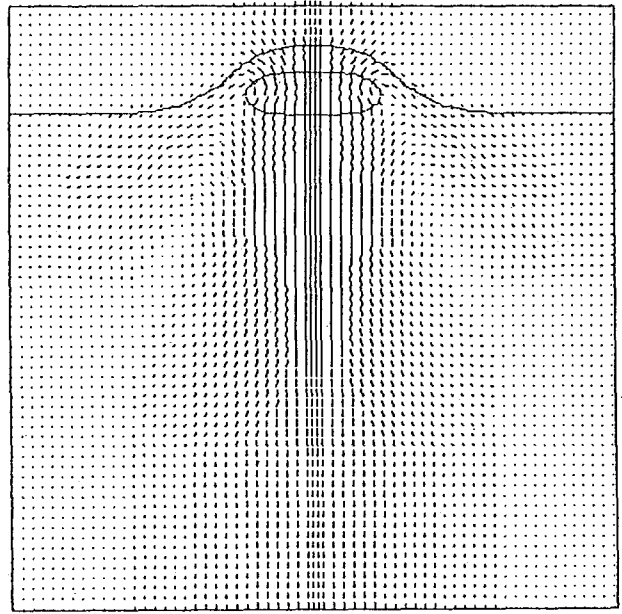


$T = 2.30$ [sec]

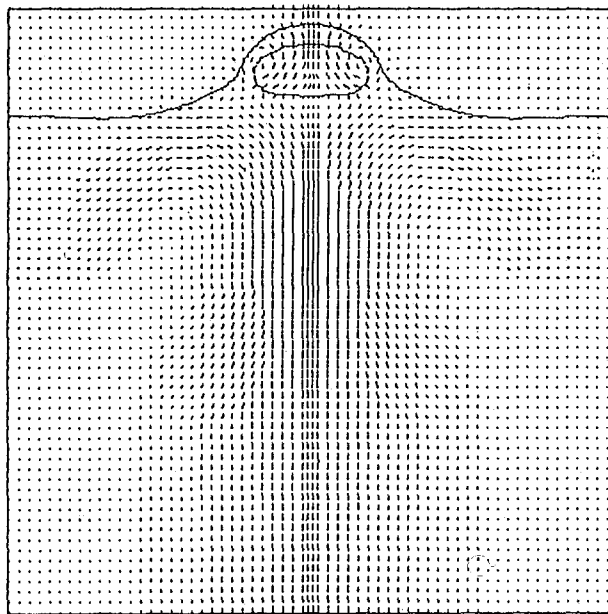
図 3-17 合一過程の流動解析の結果 (球形) 2



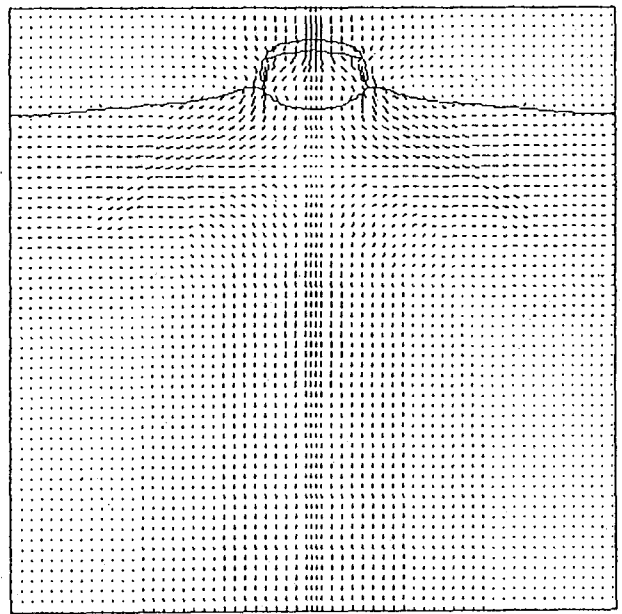
$T = 0.60$ [sec]



$T = 0.80$ [sec]

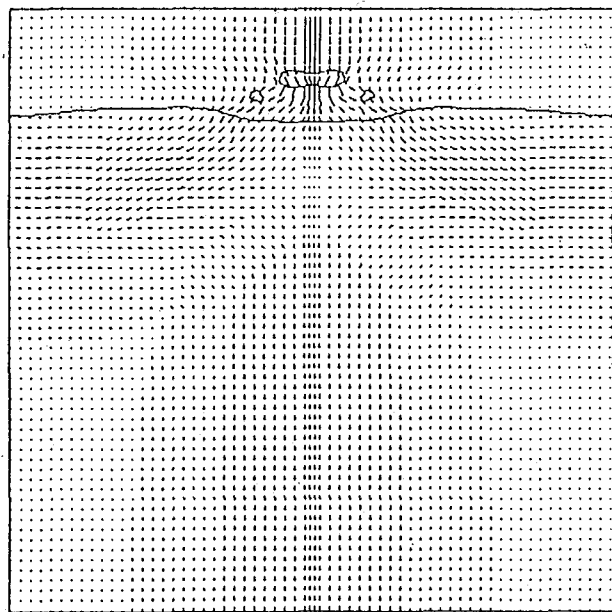


$T = 0.90$ [sec]

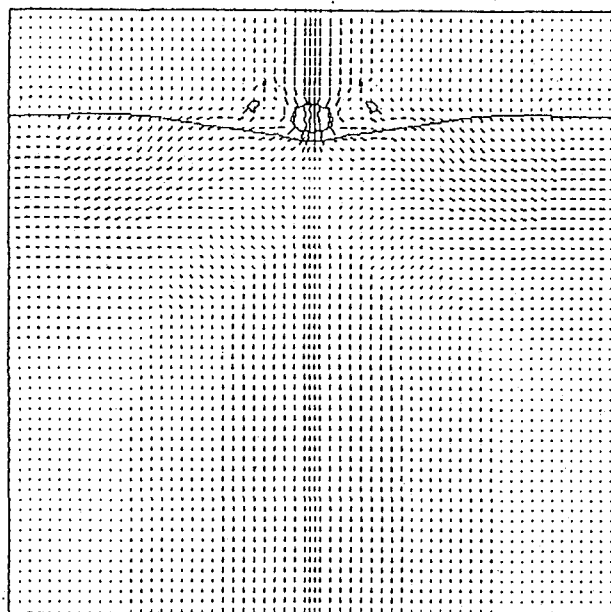


$T = 1.10$ [sec]

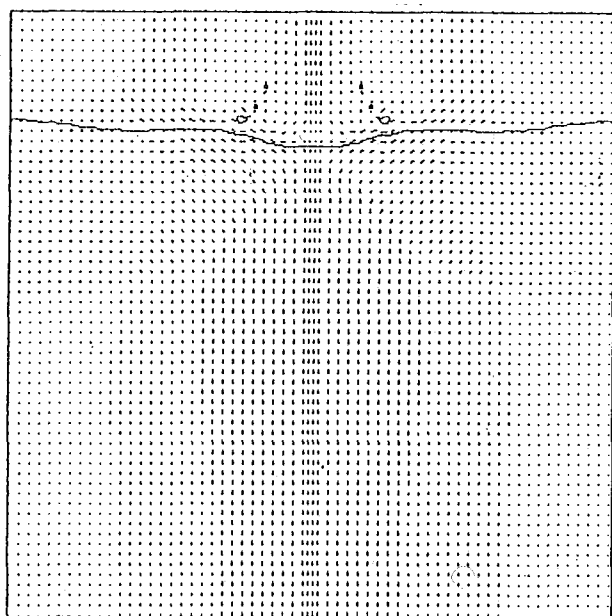
図 3-18 合一過程の流動解析の結果 (楕円形) 1



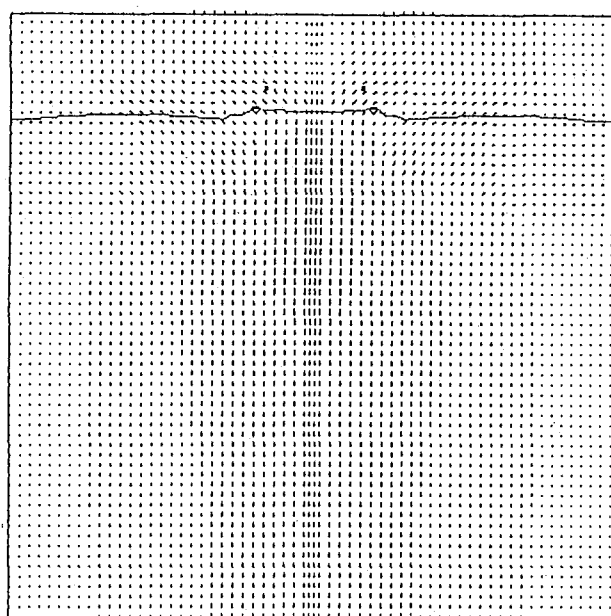
$T = 1.20$ [sec]



$T = 1.30$ [sec]

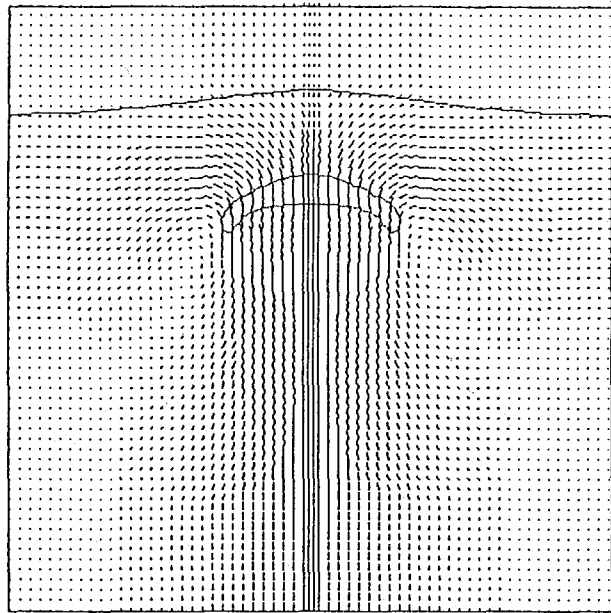


$T = 1.50$ [sec]

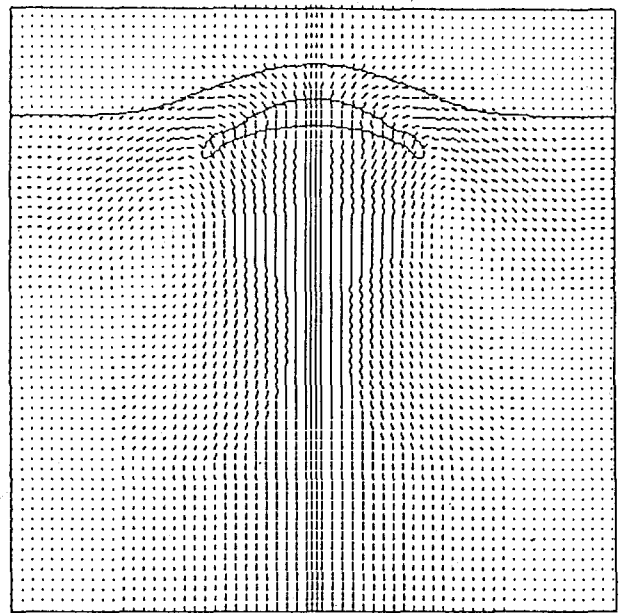


$T = 1.80$ [sec]

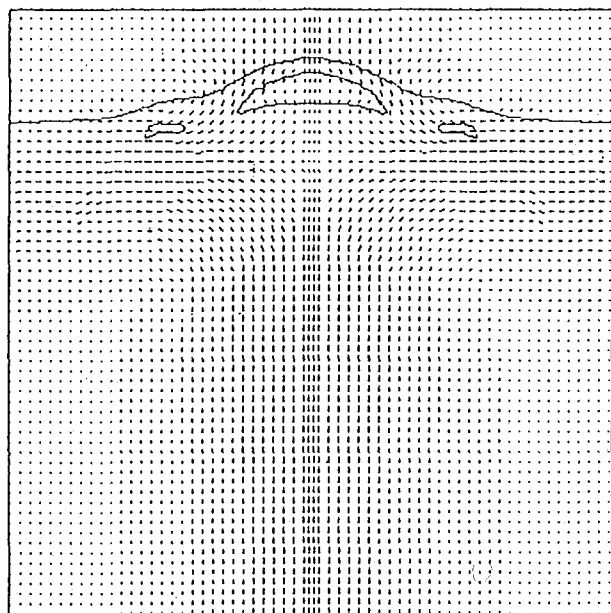
図 3-18 合一過程の流動解析の結果（楕円形） 2



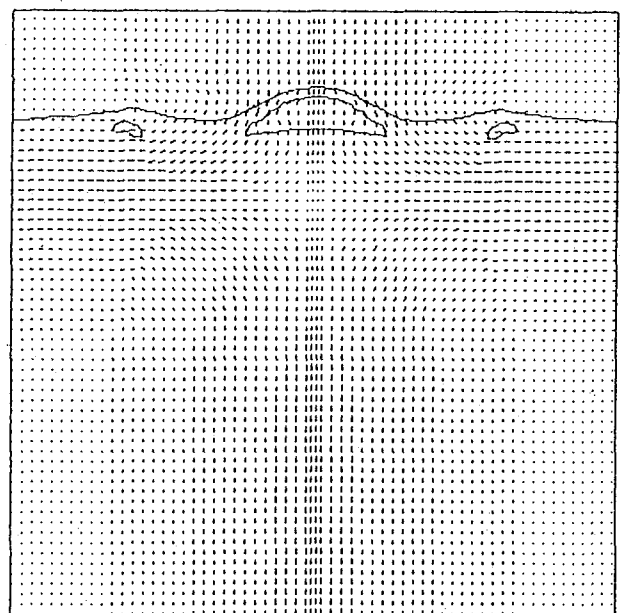
$T = 0.70$ [sec]



$T = 0.90$ [sec]

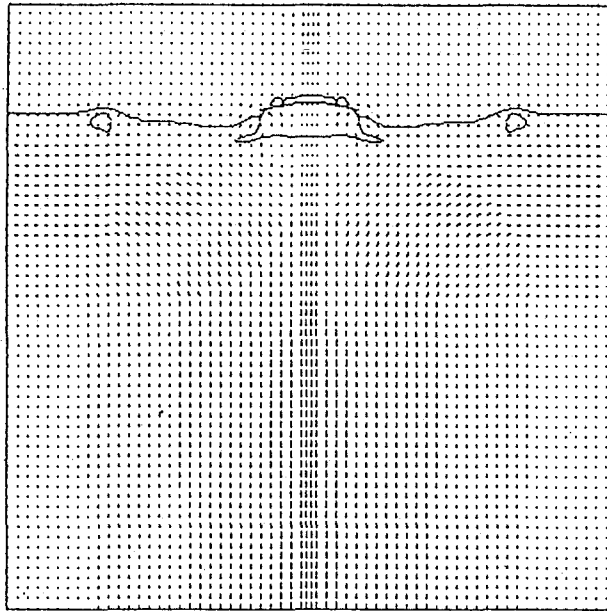


$T = 1.20$ [sec]

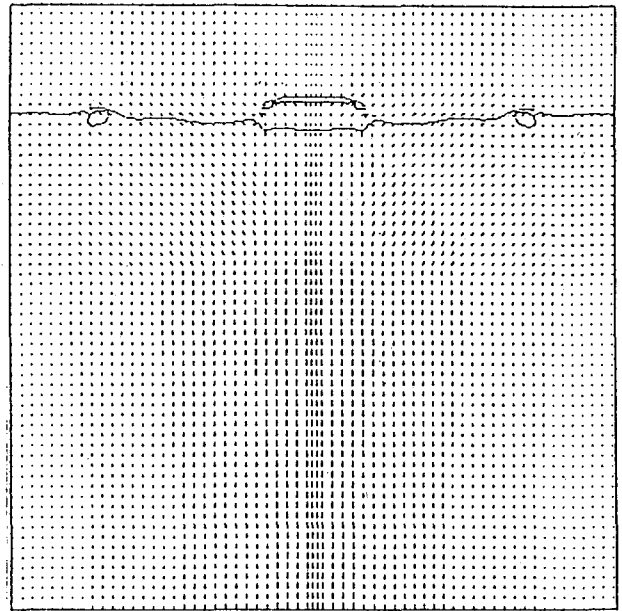


$T = 1.40$ [sec]

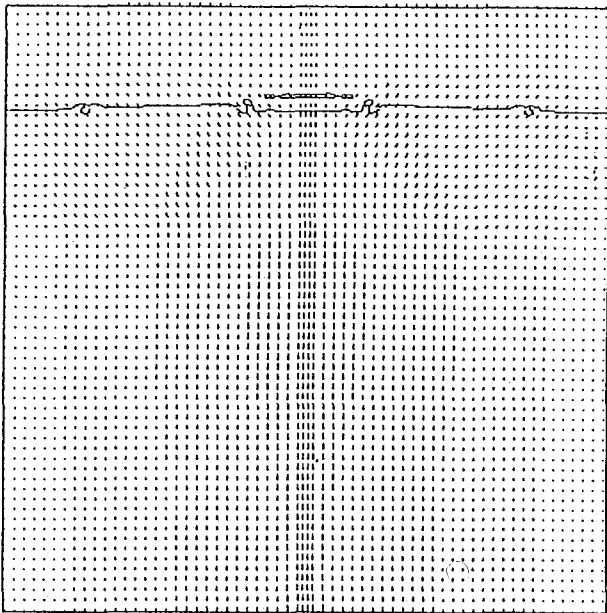
図 3-19 合一過程の流動解析の結果 (スカート形) 1



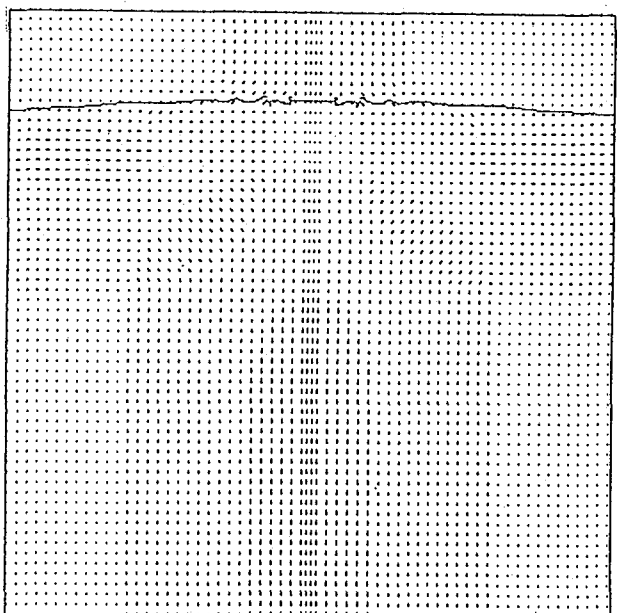
$T = 1.60$ [sec]



$T = 1.70$ [sec]

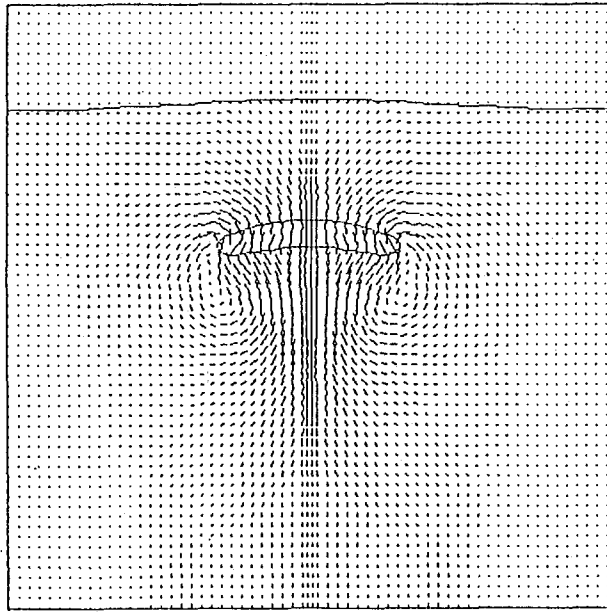


$T = 1.90$ [sec]

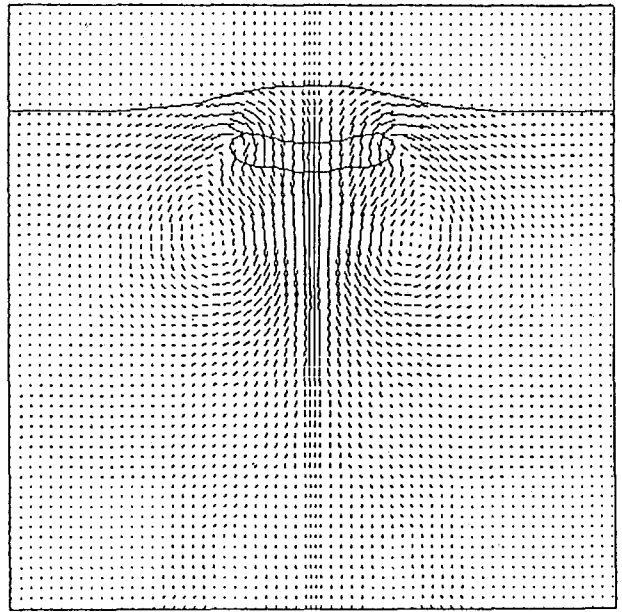


$T = 2.20$ [sec]

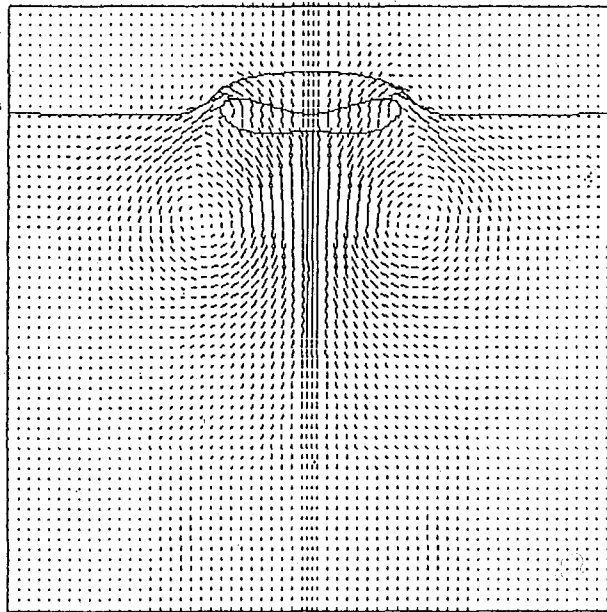
図 3-19 合一過程の流動解析の結果 (スカート形) 2



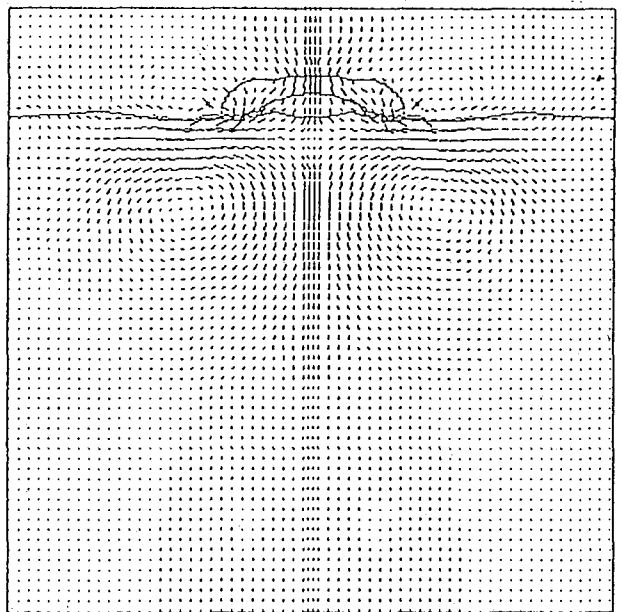
$T = 0.60$ [sec]



$T = 0.80$ [sec]

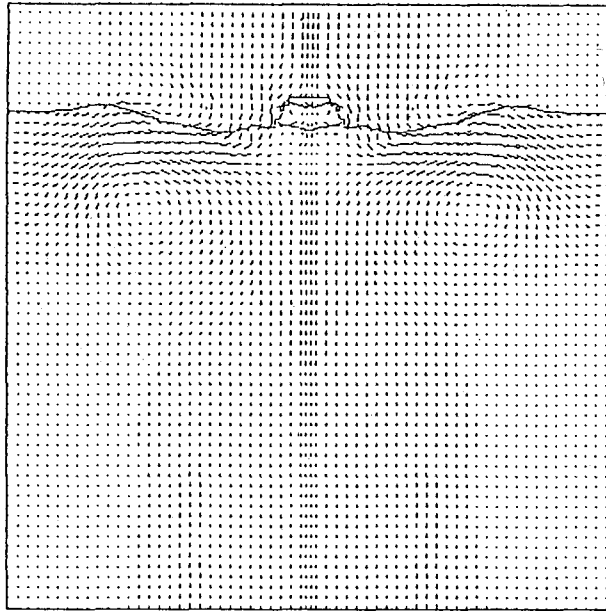


$T = 0.90$ [sec]

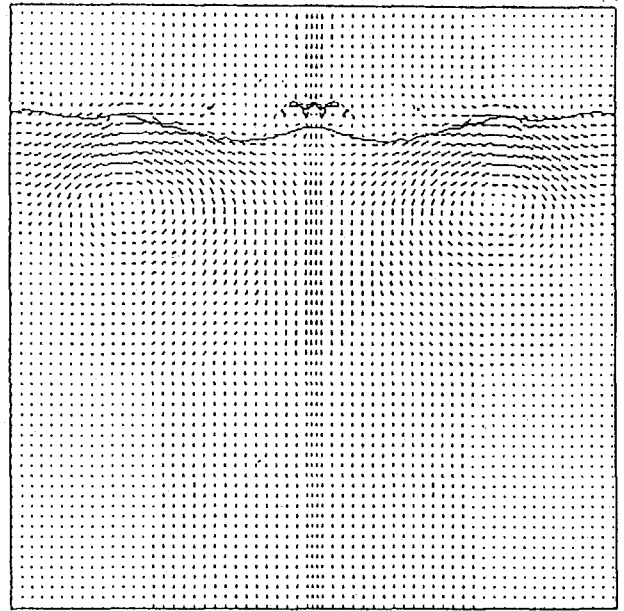


$T = 1.20$ [sec]

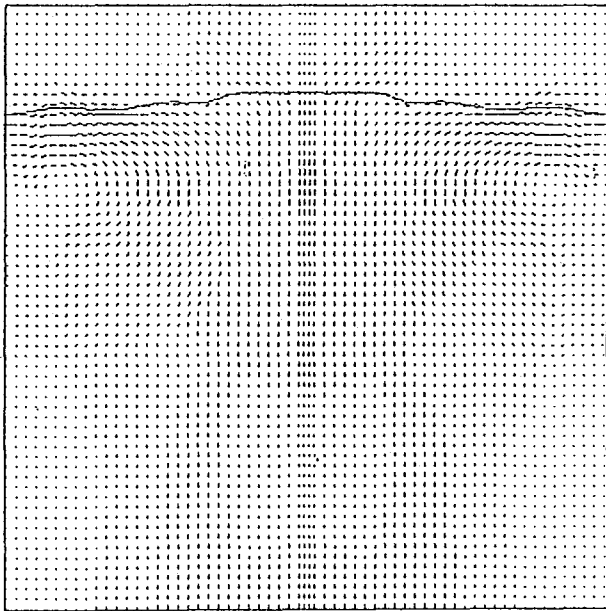
図 3-20 合一過程の流動解析の結果 (揺動形) 1



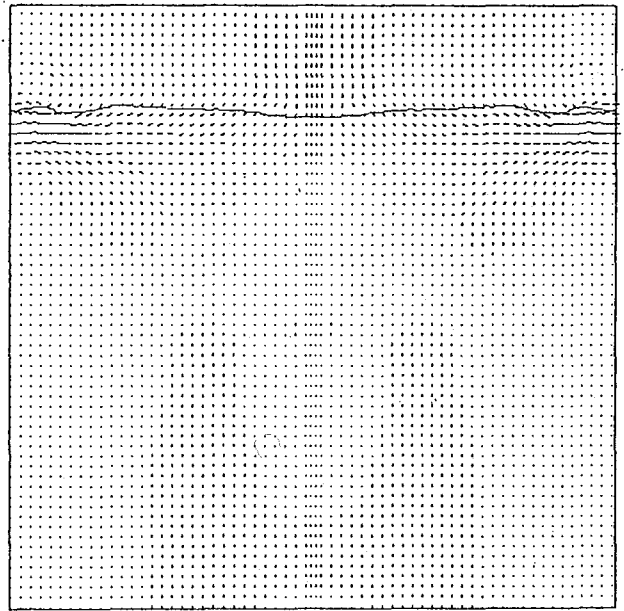
$T = 1.40$ [sec]



$T = 1.50$ [sec]



$T = 1.90$ [sec]



$T = 2.30$ [sec]

図 3-20 合一過程の流動解析の結果 (揺動形) 2

大きいために、分散相の層の手前で失速する。液滴の上昇速度が急激に失速したために、その反動により液滴の両端の細長い形状部が切れることになる。切れた液滴（サテライト）は分散相の層に沿って半径方向に向かう流れに乗って移動し、その途中において分散相の層と合一する。最終的に液滴の上昇速度は、分散相の層の手前でかなり失速するために、強い衝撃で合一するようなことはない。それは、球形や楕円液滴の場合に見られたような、合一時の分散相の層内での高さ方向の大きな速度成分がないことより判断できる。また、分散相の乱れに関しては自由運動を経て、まさに合一を開始するまでの分散相の層の形状変化は大きい、合一する過程では大きく乱れることはないと言える。スカート液滴の場合、液滴が切れる現象が観察されたが、これは界面張力が非常に小さい系であるからであり、実際には切れずに合一が行われる場合も考えられる。しかし、流れの状態等により、液滴が分裂し易い系であることは結果より確認できる。

揺動型もスカート状と同様に表面積が大きいために、その影響を分散相の層と液滴自身が受けることになる。揺動型の他のケースとの大きな相違は、液滴下流において形成されるスケールの大きな循環流の存在である。この循環流は、一連の合一過程において、終始存在することになり、物質移動に大きく影響を与えることが予想される。合一は、その特有の形状のために、まず、液滴の両端部が先に分散相の層と接触することにより始まる。そのために分散相中に連続相流体が入り込むことになる。また、合一点における液液界面の乱れが、非常に大きいことが明らかである。その液液界面の乱れは、比較的広範囲に及び、これは合一後にも存在する循環流の影響が多大にあると考えられる。従って、物質移動による濃度場の形成は、流れの影響を非常に受けたものになることが予想できる。

3.6 まとめ

本章では、液滴生成過程、自由運動過程および合一過程を対象とした流動解析を実施し、種々の流動条件下における液滴の流動挙動に関して検討・考察を行った。液滴生成過程に関しては実際に実験を行うことで液滴生成の様子を観察し、圧力パルスを測定することでその妥当性を検討した。本章で示した圧力パルスモデルにより概ねその挙動を再現することができた。また、種々の物性条件下における自由運動液滴の解析を行い、物性値に依存した液滴の挙動を数値的に評価できることを示した。これらの結果から、VOF法による液液分散系の流動評価の可能性を確認し、合一過程の挙動をシミュレーションした。これらのパルスカラム内の流動を考えた一連の解析結果より、液滴の分裂、液滴の合一、また液滴の大きな変形といった現象が、数値的に再現可能で

あることを確認した。液滴の分裂、液滴の合一、また液滴の大きな変形といった現象は、他の溶媒抽出装置においても一般的な現象であり、解析結果より、他の溶媒抽出装置内の流れの数値的評価の可能性に対する指針を得ることが出来た。特に液滴の分裂、液滴の合一が数値的に評価できる目安が得られたことは、非常に重要で意義深い。なぜなら、それらの現象は、実験的な扱い、また、モデルを用いるなどによる解析的な扱いにより評価することが最も困難であるからである。液滴の挙動は、物性値、特に界面張力および粘性に強くリンクしており、それらの影響は形状の変化に現れる。形状の変化は、流れ場の形成に大きく影響を与えることになり、これにより物質の移動もそれらに依存して大きく影響を受けると考えられる。

第4章 物質移動解析方法

4.1 はじめに

本章では、分散相と連続相間における物質移動現象を解析するために、新たに作成した物質移動解析プログラムに関して説明を行う。本研究で対象としている液液分散系に対する物質移動解析を行うために必要な流れ場は、SOLA-VOF から得られた速度に関する情報を用いる。前章までに検討したように、各解析対象に対する流動状態は、ほぼ数値的に良好に再現されており、SOLA-VOF から得られた流れ場に関する情報は、妥当なものであると考えられる。本研究では、VOF 法に基づいた流れの支配方程式と物質移動に関する支配方程式である着目成分の保存式を解くことにより

「分散相と連続相間における物質移動の数値的評価の可能性を検討すること」

「分散相と連続相間における物質移動現象の概略を把握すること」

を第一目的としているため、物質移動解析プログラムの作成において以下の仮定を行った。

- 1) 物質の移動が流れに影響を及ぼさない。
- 2) 物質の生成および消滅はない。(系内において化学反応は、生じない。)
- 3) 系内の温度は一定である。
- 4) 着目成分の密度は一定である。
- 5) θ 方向の物質の拡散および移動は無視できる。

まず、これらの仮定に基づいて、VOF 法をベースにした支配方程式を解くことによる数値的評価の可能性を検討することは、重要であると思われる。これらの妥当性を確認することができれば、上記の仮定を厳密に流れと物質移動の基礎式に反映することは、数値的手法の観点から見てもそれほど困難なことではない。以下、作成した物質移動プログラムについて概略を述べる。

4.2 基礎方程式と差分式

基礎方程式は、着目成分の保存式である。これらは、次式で与えられる。

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} = D_0 \left[\left(\frac{1}{x} \right)^\xi \frac{\partial}{\partial x} \left(x^\xi \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right] \quad (4-1)$$

ここで、 $\xi = 0$ の時、直交座標系に対する基礎式となり、また、 $\xi = 1$ の時、円筒座標系に対する基礎式となる。

差分格子は、SOLA-VOF に合わせてスタガード・メッシュとし、セル中心において濃度を定義する。差分スキームとしては、拡散項に関しては中心差分、対流項に関してはドナー・セル差分法を用いた。すなわち、対流項にドナー・セルパラメータ α を導入することにより、 $\alpha = 1$ の時に対流項の空間差分は一次精度の風上差分、 $\alpha = 0$ の時に中心差分となる。また、時間積分は Euler 陽解法を採用した。

具体的に、着目成分の保存式に対する差分式は、次のように記述される。なお、差分式中に現れる物理量および数式の定義は、図 2-1 に対応している。

$$(C_i)^{n+1} = (C_i)^n + \Delta t \{ -FCX - FCY + FCDX + FCDY \} \quad (4-2)$$

ここで、FCX、FCY は移流項を表し、また FCDX、FCDY は拡散項である。上式における、FCX、FCY、FCDX、FCDY は次のようになる

$$FCX = \frac{1}{\Delta x_i} \left(u_{i,j}^{n+1} \langle C_{i,j} \rangle - u_{i-1,j}^{n+1} \langle C_{i-1,j} \rangle \right) \quad (4-3)$$

$$FCY = \frac{1}{\Delta y_j} \left(v_{i,j}^{n+1} \langle C_{i,j} \rangle - v_{i,j-1}^{n+1} \langle C_{i,j-1} \rangle \right) \quad (4-4)$$

$$FCDX = D_x \left(\frac{1}{\ell_i} \right)^\xi \frac{1}{\Delta x_i} \left[x_i^\xi \frac{1}{\Delta x_{i+1/2}} (C_{i+1,j} - C_{i,j}) - x_{i-1}^\xi \frac{1}{\Delta x_{i-1/2}} (C_{i,j} - C_{i-1,j}) \right] \quad (4-5)$$

$$FCDY = D_y \left(\frac{1}{\Delta y_j} \right) \left[\frac{1}{\Delta y_{j+1/2}} (C_{i,j+1} - C_{i,j}) - \frac{1}{\Delta y_{j-1/2}} (C_{i,j} - C_{i,j-1}) \right] \quad (4-6)$$

FCDX 中における ℓ は、中心軸からセル中心までの x 方向の距離を表す。FCX、FCY における $\langle C \rangle$ は一次精度の風上差分あるいは二次精度の中心差分で離散化する場合、ドナー・セルパラメータ α を用いて次のように表せる。

$$\begin{aligned}
u\langle C_{i,j} \rangle = & u \frac{\Delta x_{i+1} C_{i,j} + \Delta x_i C_{i+1,j}}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} - \alpha |u| \frac{\Delta x_i (C_{i+1,j} - C_{i,j})}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} \operatorname{sgn}(u) \\
& - \alpha |u| \frac{\Delta x_{i+1} (C_{i+1,j} - C_{i,j})}{\Delta x_i + \Delta x_{i+1}} (1 - \operatorname{sgn}(u))
\end{aligned} \tag{4-7}$$

$$\begin{aligned}
v\langle C_{i,j} \rangle = & v \frac{\Delta y_{j+1} C_{i,j} + \Delta y_j C_{i,j+1}}{\Delta y_j + \Delta y_{j+1}} - \alpha |v| \frac{\Delta y_j (C_{i,j+1} - C_{i,j})}{\Delta y_j + \Delta y_{j+1}} \operatorname{sgn}(v) \\
& - \alpha |v| \frac{\Delta y_{j+1} (C_{i,j+1} - C_{i,j})}{\Delta y_j + \Delta y_{j+1}} (1 - \operatorname{sgn}(v))
\end{aligned} \tag{4-8}$$

ここで、 $\alpha = 1$ の時に対流項の空間差分は一次精度の風上差分、 $\alpha = 0$ の時に中心差分となる。

物質移動に関する物性値である拡散係数 D は、二相の境界で、流動解析と同様に F の値を参照して、流動に対する密度 ρ および粘性係数 μ と同じく次式で定義する。

$$D_0 = (1 - F)D_c + FD_D \tag{4-9}$$

以上の、差分式をプログラム化し、物質移動解析のメイン・プログラムとして SOLA-VOF に組み込むことを行った。

また、着目成分の保存式を解くことから生じるタイム・ステップの制限は、拡散項からの制限である。つまり、拡散係数が 0 でない場合、物質の移動量は 1 タイム・ステップに 1 セル以上拡散できないと言う制限によるものである。これらは、次式により表される。

$$\Delta t \leq \left[\frac{1}{2 D \left(\left(\frac{1}{\Delta x} \right)^2 + \left(\frac{1}{\Delta y} \right)^2 \right)} \right] \tag{4-10}$$

最終的なタイム・ステップ値は、上式から求められたタイム・ステップと流れの支配方程式を解くことから制限されるタイム・ステップを比較し、小さい方のタイム・ステップ値を選択するようになった。

4.3 境界条件

4.3.1 解析領域に対する境界条件

解析領域の左右および上下の壁に設定する境界条件として、3つの境界条件を作成した。これらの境界条件は、実際の解析において容易に選択できるような形式（単純に数字フラッグを指定することで指定する。）によってモジュール化を行った。具体的にそれらの3つの境界条件について説明する。図4-1に境界条件を設定するための格子位置の関係および物理量の定義を示す。

a) 濃度固定条件

境界面で指定した濃度になるように、計算領域内の差分格子の濃度 C_{in} と境界面濃度 C_B から外挿することにより仮想格子の濃度 C_{out} を設定する。これらは次式により表される。

$$C_{out} = C_{in} + \Delta x \frac{C_B - C_{in}}{\Delta x_B} \quad (4-11)$$

b) 連続条件（濃度勾配無しの条件）

濃度勾配がない連続条件であるため、計算領域内の差分格子の濃度 C_{in} と仮想格子の濃度 C_{out} を等しく置くことにより、境界面の濃度を設定する。すなわち、

$$C_{out} = C_{in} \quad (4-12)$$

c) 拡散流束一定条件

境界面における濃度勾配が境界面における拡散流束 J_B の値になるように仮想格子の濃度 C_{out} を内部格子の濃度 C_{in} と拡散流束から外挿する。

$$C_{out} = C_{in} - \frac{J_B}{D_0} \Delta x \quad (4-13)$$

実際の解析においては濃度固定条件および濃度連続条件を設定する解析ケースが最も多くなる。濃度固定条件の設定は、解析領域が閉じた系である場合であり、また、濃度連続条件は、大きな領域を対象とした解析を行う場合に使用する。

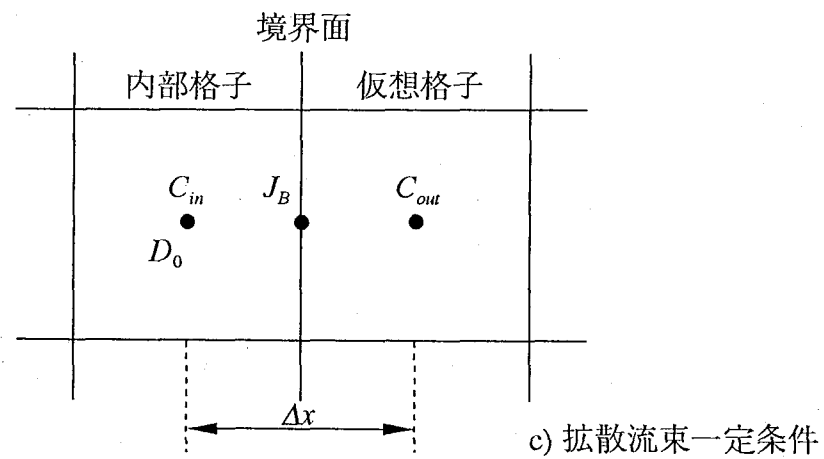
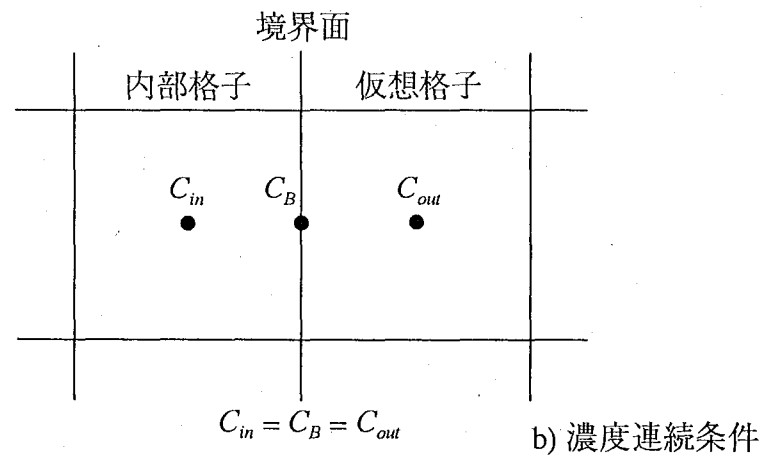
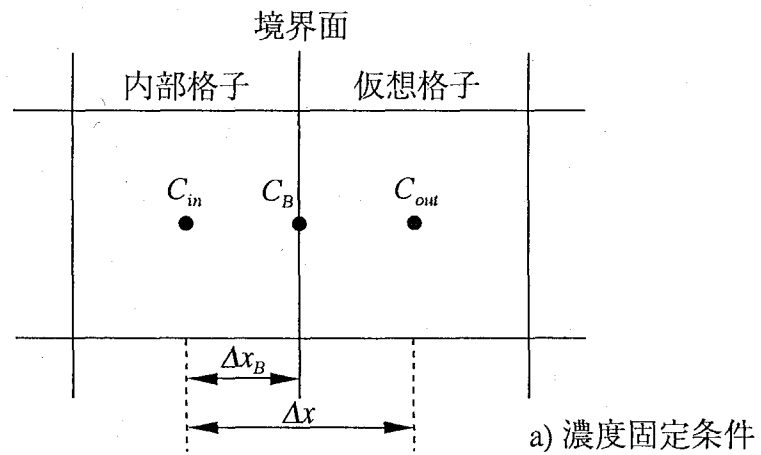


図 4-1 物質移動に関する境界条件の定義

4.3.2 液液界面における境界条件

通常の物質移動解析では、解析領域の上下、左右の壁に先に示した境界条件の中から適切な条件を設定し、その他に時間ゼロにおける濃度の初期値を初期条件として設定することにより解析を開始する。しかし、この他に扱う解析系によっては液液界面上に固定濃度を設定することが必要となる系も少なくない。本研究では液液境界上に固定濃度が設定できる境界条件も合わせて作成した。液液境界上に固定濃度値を設定するかの選択は、解析領域における境界条件と同様に数字フラッグを指定することで容易に設定できるようにした。

有限差分計算において濃度はセル中心で定義されるが、液液境界面はセル内で任意の位置にあるため、直接、液液境界上に濃度値を設定することは出来ない。従って、液液境界を有するセルを境界条件設定セルとして、境界内側セルの濃度値から外挿して設定するものとする。その際、境界上で設定したい固定濃度値を取るよう外挿する。つまり、基本的な考えは解析領域に対する濃度固定条件の設定方法と同一である。しかし、現ケースの場合、境界内側（あるいは境界外側）から液液境界までの距離が把握されていないと外挿することはできず、また、液液境界は時間的に変動にするため時間進行ごとにその距離を定義する必要がある。本研究では表面補間係数 η を定義することにより、その距離を定義した。これら表面補間係数 η を定義して液液境界を有するセルに外挿した境界条件を設定する方法は、SOLA-VOF における計算で実際に使用されているものである。これは、自由表面を有する流れを解析する場合、自由表面を有するセルを圧力の境界条件として取り扱う必要があるため、境界内側セルの流体内部の圧力と表面圧力の値から表面補間係数 η を用いて自由表面セルの圧力値が外挿される。図 4-2 に表面補間係数および物理量の定義を示す。ここで、境界内側セル中央点と液液境界までの距離 d の計算式は次式による。ただし、ここでは液液境界セルを (i,j) 、分散相流体のある方向のメッシュを $(i+1,j)$ とした場合について一例として示す。

実際には、着目流体がセル内の左右、上下にたっている場合 ($NF = 1 \sim 4$) についてそれぞれ求められる。

○ $F_{i,j}x_i \geq \frac{1}{2}\delta f$ の時

$$d = F_{i,j}x_i + \frac{1}{2}x_{i+1} \quad (4-14)$$

○ $F_{i,j}x_i < \frac{1}{2}\delta f$ の時

$$d = \left(\sqrt{2F_{i,j} \Delta x_i \delta f} - \frac{1}{2} \delta f \right) + \frac{1}{2} \Delta x_{i+1} \quad (4-15)$$

ここで、 δf は (i,j) メッシュ内部での界面勾配に起因した水位の差を表しており、次式で定義される。

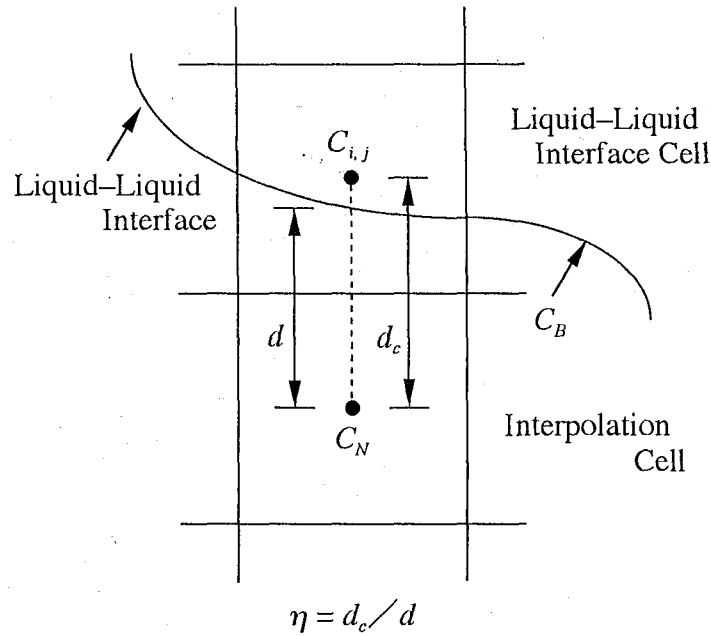


図 4-2 表面補間係数および物理量の定義

$$\delta f = \left(\frac{\delta f}{\Delta y_j} \right) \Delta y_j = \Delta y_j \frac{\sum_{\ell=i-1}^{i+1} F_{\ell,j+1} \Delta x_\ell - \sum_{\ell=i-1}^{i+1} F_{\ell,j-1} \Delta x_\ell}{\frac{1}{2}(\Delta y_{j+1} + \Delta y_{j-1}) + \Delta y_j} \quad (4-16)$$

以上から求められる界面距離とメッシュ間の距離により表面補間係数 η が決まる。これを用いて境界濃度は、次式で外挿することができる。

$$C_{i,j} = (1 - \eta) C_N + \eta C_B \quad (4-17)$$

ここで、 C_N は境界内側セルの濃度、 C_b は液液境界上に設定したい固定濃度値である。

4.4 液液平衡のモデル化

一般に溶媒抽出装置をはじめ異種相が接触することにより液液界面あるいは気液界面が形成され、それら界面を通して物質移動が生じる場合、界面における濃度の分布は不連続となる。即ち、液液境界において濃度平衡の関係がある。図4-3にこれらの関係の概念図を示す。本章で説明してきた着目成分の保存式をそのまま解けば、濃度が連続的に変化する分布が得られる。境界界面におけるこれらの関係は物質移動現象に特有のものであり、その他の移動現象と大きく異なる点である。従って、支配方程式を直接的に解いて物質移動を評価しようとする場合、これらの取り扱いは非常に難しくなる。これまでに実際に液液二相系での物質移動現象を解析したケースは非常に少ないが、例えばTsukadaら(1984)は、液液境界面の濃度を固定して定常解析を行っている。鎌倉および尾添(1995)は、液液二相間における物質移動を液体位置を固定して解析しているが、界面における平衡は考慮していない。また、Brauer(1978)は、従来よりこれら界面平衡の議論が不十分であることを指摘し、解析的にこれらの関係を取り扱うための理論を展開させている。

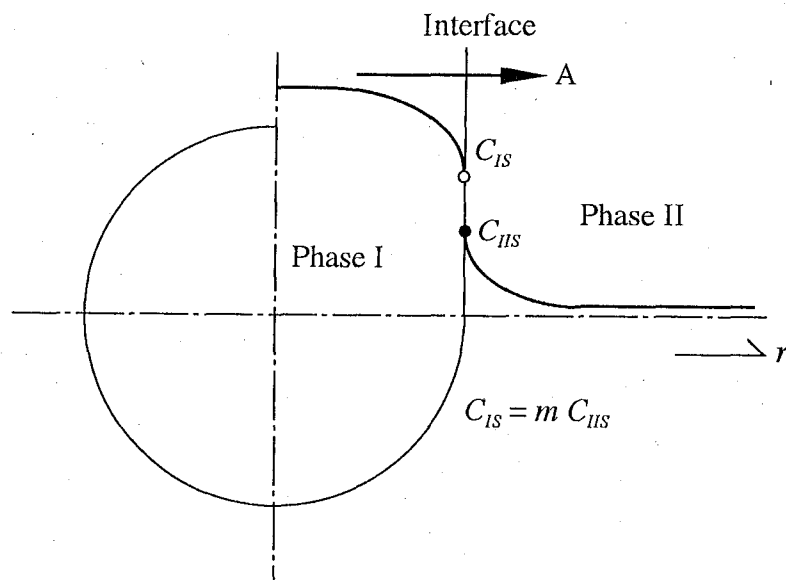


図4-3 界面を通しての物質移動

界面における両相の平衡状態を関係づける分配係数（平衡定数）が比較的 1 に近い場合は問題ない。しかし、分配係数が非常に大きい値あるいは非常に小さい値をもつ場合は、濃度の定量的な結果を得ることが出来なくなる。従って、界面平衡の関係を何らかの数学的モデルにより現象をモデル化する必要がある。以下、本研究における界面平衡モデルを説明する。

図 4-4 にモデル化を行うために定義した物理量および界面平衡関係の概念図を示す。界面平衡による不連続を考慮せずに両相に拡散係数 D_I 、 D_{II} を与えて解析した場合は、界面濃度 C_S で連続的な濃度分布が得られる。この濃度分布関数を $f(r)$ とする。濃度が連続的に変化する場合、着目物質の密度を一定とすると、液液界面での物質移動流束の関係は、次式で表すことができる。

$$D_I \left(\frac{\partial f(r)}{\partial r} \right)_{IS} = D_{II} \left(\frac{\partial f(r)}{\partial r} \right)_{IIS} \quad (4-18)$$

ここで、 D_I および D_{II} は、濃度分布関数が $f(r)$ のような形となる場合の Phase I 側および Phase II 側における拡散係数である。添字の I は Phase I 側を、II は Phase II 側を表し、S は界面を意味している。

実際には、界面で平衡関係にあるため濃度が連続的に接続する界面濃度 C_S を境として濃度分布関数が $g(r)$ のような界面において不連続となる関数である。実際の濃度分布関数 $g(r)$ は Phase I 側において濃度 C_I で $f(r)$ と接続し、Phase II 側において濃度 C_{II} で $f(r)$ と接続するとする。また、Phase I 側および Phase II 側では、それぞれ次式のように界面平衡濃度 C_{IS} 、 C_{IIS} と C_S を用いて $f(r)$ を比例的に圧縮したような形式で $g(r)$ を表現するものと仮定する。

○ Phase I 側

$$g(r) = (f(r) - C_I) \frac{C_{IS}}{C_S} + C_I \quad (4-19)$$

○ Phase II 側

$$g(r) = (f(r) - C_{II}) \frac{C_{IIS}}{C_S} + C_{II} \quad (4-20)$$

また、界面上における濃度 C_{IS} と C_{IIS} は 液液平衡の関係にあるので、次のように表せる。

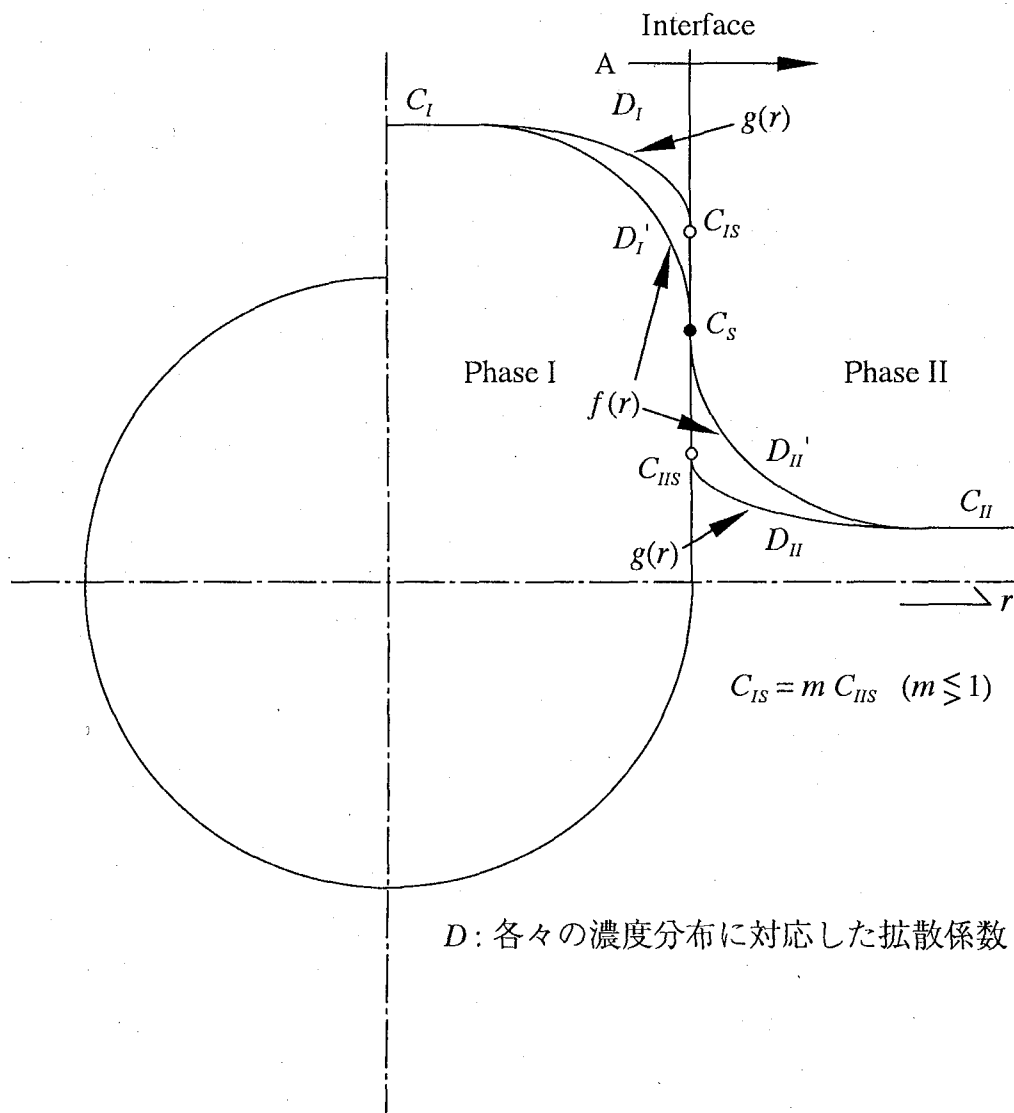


図 4-4 モデル化を行うための物理量の定義および平衡関係の概念図

$$C_{IS} = mC_{IIS} \quad (4-21)$$

ここで、 m は、分配係数である。濃度が液液界面において不連続となる場合、一般的に界面における拡散流束は、分散相側と連続相側では異なる。これは、物質移動流束が、界面での拡散流束と界面での流れによる物質輸送の和で表されるためである。流れによる物質輸送は、垂直方向の速度成分の寄与が問題となるが、液液系のような物質移動流束が小さい系の場合、主流速度に比べて垂直方向の速度成分が小さいため、界面での流れによる輸送の寄与を無視しても大きく問題とならない。一方、液滴の蒸発や蒸気の凝縮のような系は、高物質移動流束系となり垂直方向の速度成分が大きくなる。厳密には界面での流れによる物質輸送の寄与を評価する必要があるが、本研究では、液液系における物質移動を対象としているため、界面での流れによる輸送の寄与は十分に小さいと仮定する。従って、 $g(r)$ に関する液液界面での物質移動流束の関係として次の条件が成り立つ。

$$D_I \left(\frac{\partial g(r)}{\partial r} \right)_{IS} = D_{II} \left(\frac{\partial g(r)}{\partial r} \right)_{IIS} \quad (4-22)$$

ここで、 D_I および D_{II} は、実際の濃度分布に対する Phase I 側および Phase II 側における拡散係数である。式 (4-19) および式 (4-20) を微分すると

○ Phase I 側

$$\left(\frac{\partial g(r)}{\partial r} \right)_{IS} = \frac{C_{IS}}{C_s} \left(\frac{\partial f(r)}{\partial r} \right)_{IS} \quad (4-23)$$

○ Phase II 側

$$\left(\frac{\partial g(r)}{\partial r} \right)_{IIS} = \frac{C_{IIS}}{C_s} \left(\frac{\partial f(r)}{\partial r} \right)_{IIS} \quad (4-24)$$

となる。式 (4-23) および式 (4-24) の関係式を式 (4-22) に代入して整理すると次式が得られる。

$$D_I C_{IS} \left(\frac{\partial f(r)}{\partial r} \right)_{IS} = D_{II} C_{IIS} \left(\frac{\partial f(r)}{\partial r} \right)_{IIS} \quad (4-25)$$

最終的に式 (4-18)、式 (4-21) および式 (4-25) により次の関係式が得られる。

$$\frac{D_I'}{D_{II}} = m \frac{D_I}{D_{II}} \quad (4-26)$$

式 (4-19) と式 (4-20) を用いて $g(r)$ を求めれば、すなわち、式 (4-26) の条件を満足する拡散係数 D_I , D_{II} を与えて $f(r)$ を求めれば、界面で平衡関係を満たした不連続の濃度分布を求めることができる。

ただし、以上の議論は、濃度境界層の厚さがほぼ一定であると考えた場合において妥当な議論である。ここで得られたモデルは、現象を一次元の問題で考えることにより展開されたものであるが、現解析は、流れが存在した二次元解析であるために、さらに現象の取り扱いが複雑なものとなる。これらの界面平衡を考えて解析することにより得ることのできる情報は、その系において形成される厳密な濃度分布である。現在のところ実際のシステムの設計や最適化は、系内の平均の物質移動係数あるいは Sh 数、また、物質の移動量に関する情報を基に行われる。これは、実験的にも解析的手法によっても局所の物理量を得ることができないことに起因している。そのために、実験的研究においてもこれらの物質移動係数あるいは Sh 数などにより物質移動が整理されるケースがほとんどである。実際に、ここで展開されたモデルを確証するためには、濃度による比較を行う必要があるが、これは非常に困難である。まず、濃度に関する報告がほとんどないこと、および、実験的に実測する際にも、液滴を分散させる過程（生成過程）から始まる一連の液滴運動過程を全て考慮して評価しなければならないことが挙げられる。また、VOF 法に基づいた有限差分法による解析では、液液界面が差分格子の中に存在することになるため 1 メッシュの大きさの取りようによっては境界層厚さを越えてしまう可能性を有する。よって、詳細にこれらの現象を解析する場合は、液液界面付近のメッシュを出来る限り小さく設定する必要がある、これらメッシュ・サイズの関係から議論する必要がある問題となる。本研究では、解析手法の確立とその有効性の確証を第一目的としているため、それらの詳細な議論は行わない。

4.5 物質移動解析プログラムの検証解析

液液分散系の解析を行う前に SOLA-VOF への組み込みを行った物質移動解析プログラムの健全性を確証するための解析を行った。図 4-5 ～ 図 4-7 に解析系を示す。図 4-5 は、拡散項の健全性を確認するために閉じた系内における拡散問題を表している。図 4-6 は、時間積分の健全性

を確認するための無限領域内の非定常拡散問題で、また、図 4-7 は、対流項の健全性を確認するために取り上げた、二次元平行平板間内の対流拡散問題である。境界条件および解析条件は、併せて図中に示した。図 4-6 に示した問題のような無限領域を対象とした拡散問題は、厳密には模擬できないため、解析領域を出来る限り大きく取り濃度勾配無しの条件（連続条件）を上壁に設定した。

図 4-5 に示した、閉じた系内における拡散問題に対する解析解（Bird ら、Transport Phenomena）は、次式で示される。

$$\frac{C - C_B}{C_T - C_B} = \frac{y}{h} \quad (4-27)$$

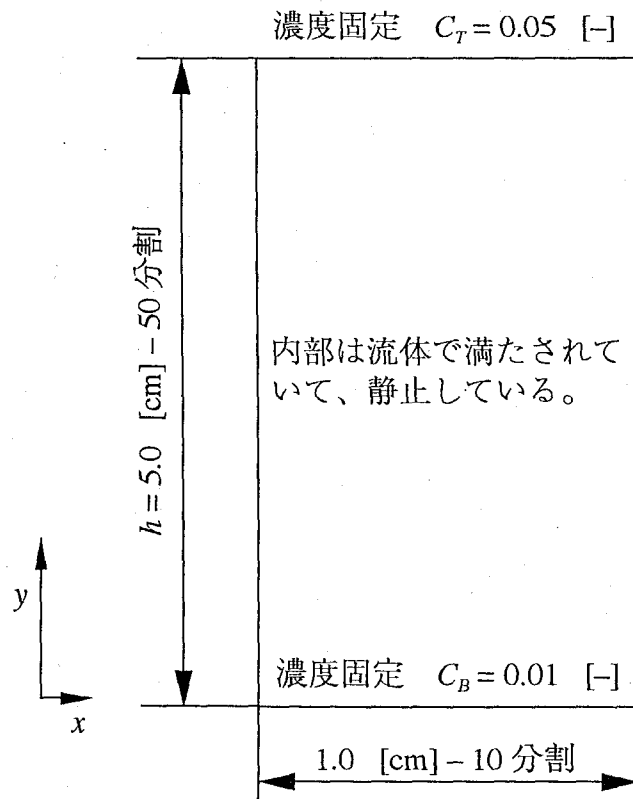
これらの系に対する解析解と数値解の比較を行ったものを図 4-8 に示す。図から分かるように解析解と数値解（定常解）は、完全に一致し、これより拡散項の有効性が確認できる。

図 4-6 の無限領域内の非定常拡散問題に対する解析解（Bird ら、Transport Phenomena）は、次のように表される。

$$C = C_B \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{y}{(4Dt)^{1/2}} \right) \right] \quad (\text{when } y = \infty) \quad (4-28)$$

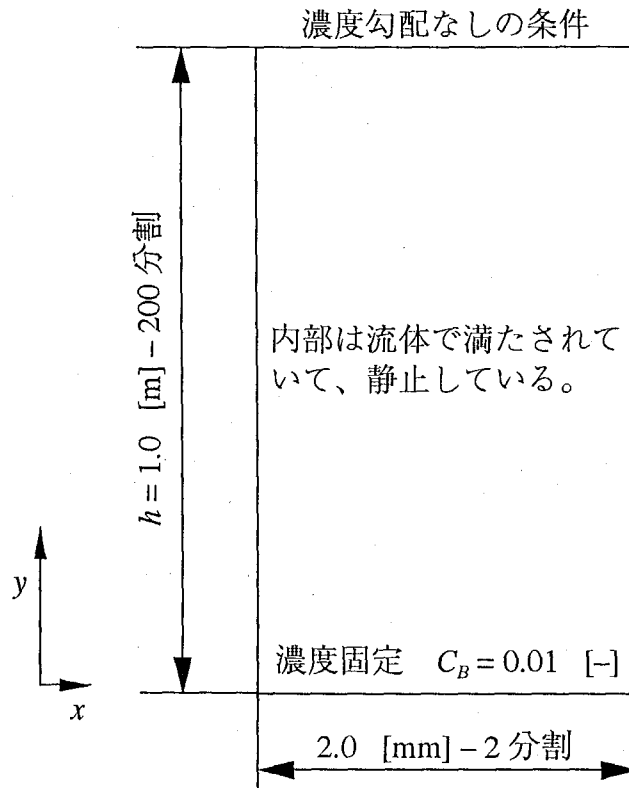
図 4-9 にこれらの系に対する解析解と数値解の比較を行ったものを示す。図においては、時間が 1.0 [sec]、5.0 [sec]、10.0 [sec] に対する解析解と数値解の比較を示した。解析解と数値解は、解析系の高さがかなり高い位置付近を除いて、一致することがわかる。これは、解析解が無限領域を仮定して導かれるものであるのに対して、数値解では無限領域を対象とした系に対しては、境界条件に濃度勾配なしの条件を置いているためである。そのために、高い位置における解析解と数値解にわずかの相違が生じる。全体的には、良好に一致していると言え、時間積分の有効性が確認できる。

図 4-10 および図 4-11 は、二次元平行平板間内の対流拡散問題に対する解析解と数値解の比較を示したものである。解析系は、上壁が一定速度で移動し、下壁が固定された状態にある系で、流速分布が壁に垂直な方向に単純に変化する単純剪断流である（いわゆる Couette 流）。図 4-10 は、二次精度の中心差分で対流項を差分化した場合の解析解と数値解の比較で、また、図 4-11 は一次精度の風上差分を用いた場合の解析解と数値解の比較を示している。これらの系に対する解



- ・ 拡散係数 $D = 1.0 \times 10^{-3} \text{ [m}^2/\text{s]}$
- ・ 初期濃度 0.01 [-]
- ・ 解析解 $\frac{C - C_B}{C_T - C_B} = \frac{y}{h}$

図 4-5 物質移動解析プログラムの検証のための解析系 1



- ・ 拡散係数 $D = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [m}^2/\text{s]}$
- ・ 初期濃度 0.01 [-]
- ・ 解析解

$$C = C_B \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{y}{(4Dt)^{1/2}} \right) \right] \quad (\text{when } y = \infty)$$

図 4-6 物質移動解析プログラムの検証のための解析系 2

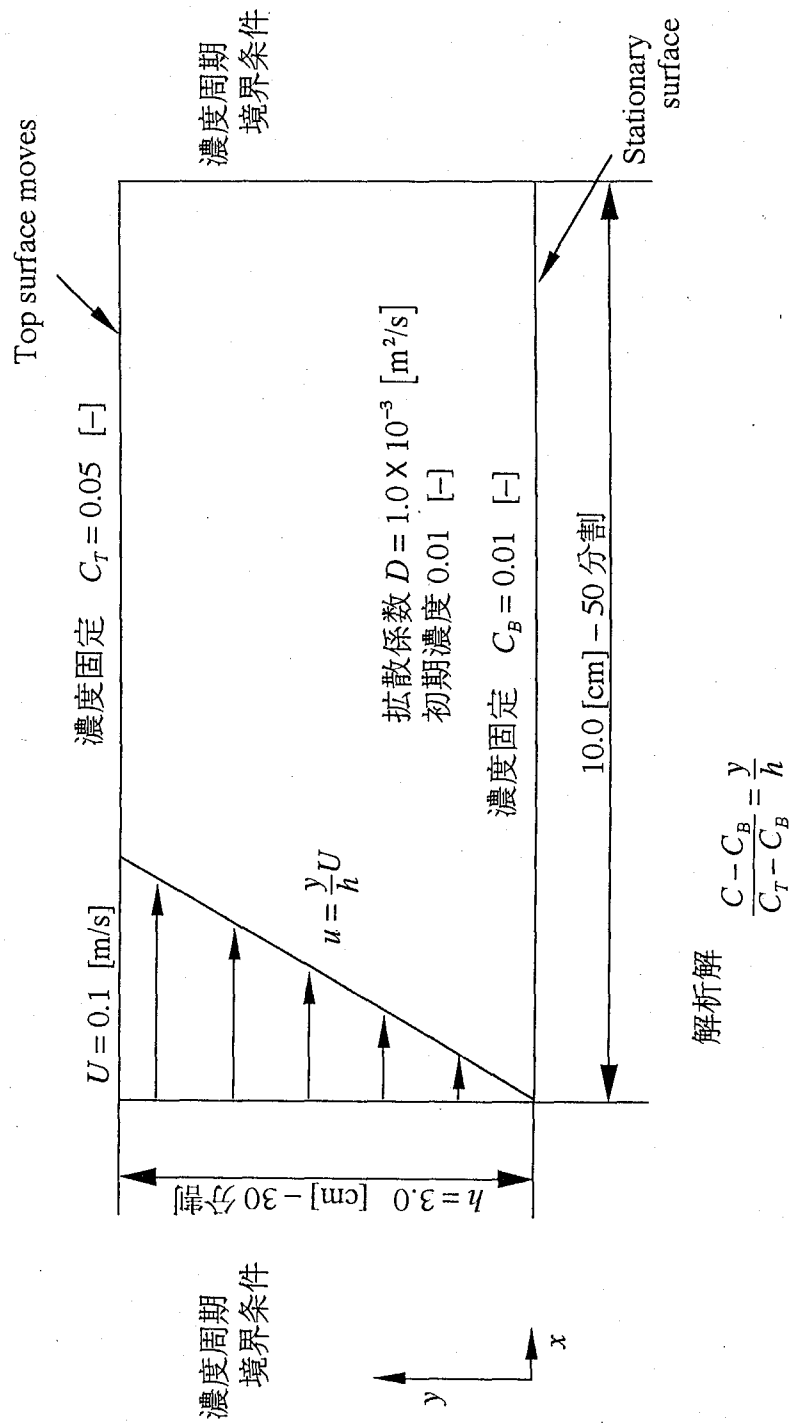


図 4-7 物質移動解析プログラムの検証のための解析系 3

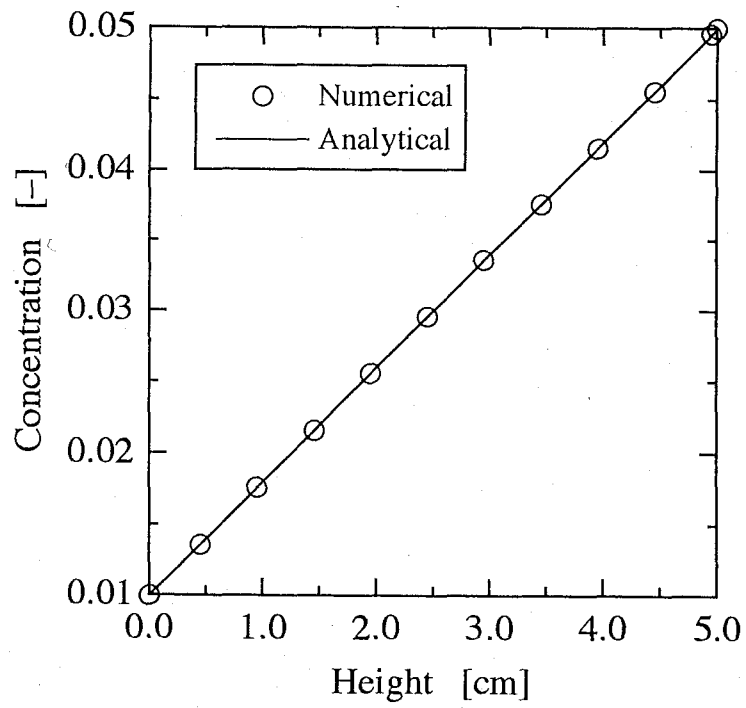


Fig. 4-8 解析解と数値解の比較 (解析系 1)

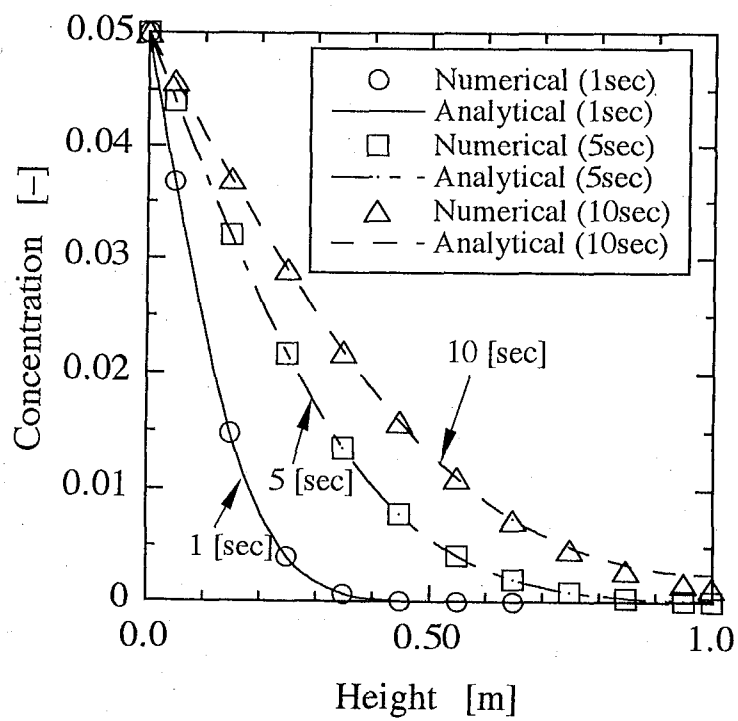


Fig. 4-9 解析解と数値解の比較 (解析系 2)

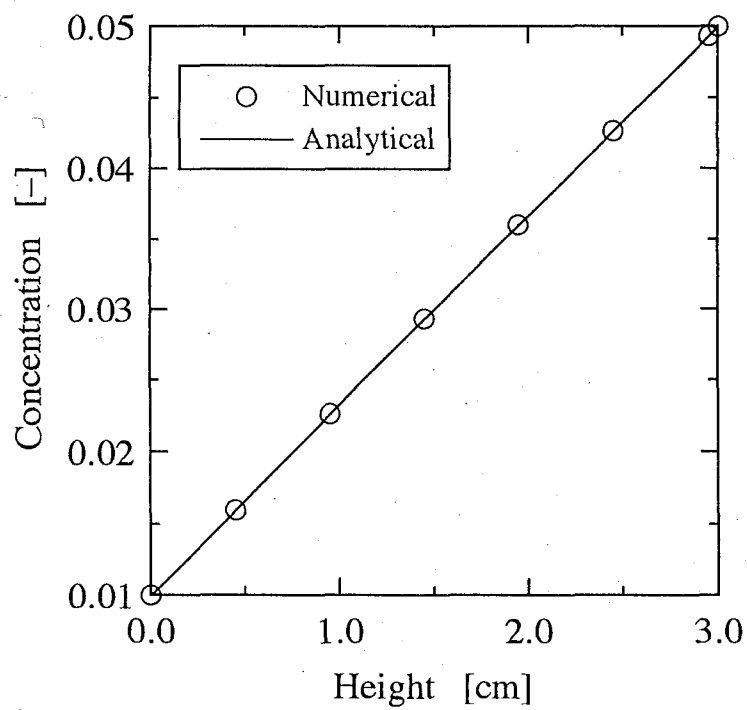


Fig. 4-10 解析解と数値解の比較（解析系3）
（対流項—二次精度中心差分）

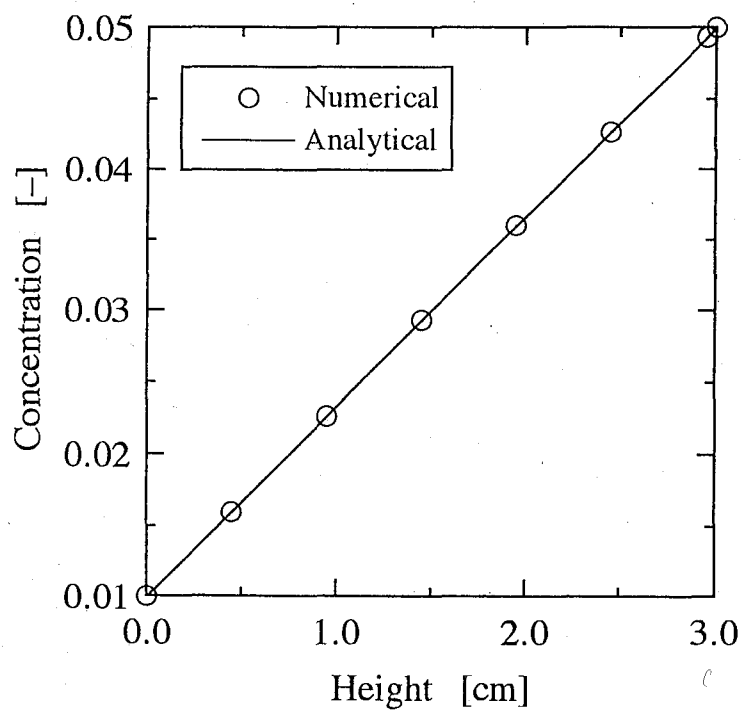


Fig. 4-11 解析解と数値解の比較（解析系3）
（対流項—一次精度風上差分）

析解 (Bird ら、Transport Phenomena) は、次式で与えられる。

$$\frac{C - C_B}{C_T - C_B} = \frac{y}{h} \quad (4-29)$$

対流項の差分として二次精度の中心差分および一次精度の風上差分のどちらを使った場合も解析解と数値解は、完全に一致し、妥当性を確認できた。

4.6 まとめ

本章では、物質移動解析を行うために作成した物質移動解析プログラムの概要に関して述べた。それらのプログラムを実際に流動解析プログラムに組み込み液液二相系における物質移動解析の準備を行った。並びに、境界における液液平衡関係を考慮した解析を行うための、一つのモデルを示した。また、解析解が得られている対流拡散問題を実際に数值的に解くことにより、作成したプログラムの妥当性を検討し、その有効性の確認した。

次章より実際に、これらのプログラムを用いて分散相と連続相間における物質移動現象の解析を行う。

第5章 物質移動解析

5.1 はじめに

本章では実際に3章において得られた種々の流れ場における物質移動の解析を行った結果および解析により得られた物質移動に関する情報について検討・考察を行う。まず、液滴からの物質移動に関して解析解あるいは実験式が与えられている系を対象とした解析を行い、実際の液滴を対象とした場合に対してプログラムの妥当性を検証する。引き続き、種々の流動条件および物性値に依存した物質移動現象の概略を把握するために物質が移動することにより形成される濃度場について考察を行う。ただし、ここでは現象の特徴を把握することを目的として、界面においては濃度が連続的に変化するものとして取り扱う。続いて、4章において述べた界面平衡モデルを用いた場合の解析について概説する。最後に数値解析を行うことにより得られる物質移動に関する情報から液液分散系における物質移動の特徴について考察し、実用的な操作条件に関して検討を行う。なお、本章で示す物質移動解析において、着目成分の保存式の対流項の差分法として一次精度風上差分を用いた。

液液抽出装置を最適な条件で運転し、実際のシステムを設計することを考えた場合、最も重要な物質移動に関する知見は、異種二相界面における局所の物質移動流束および物質の移動量の評価である。局所物質移動流束を得ることにより総括の物質移動係数を求めることが可能となるからである。これらの情報を得ることにより装置全体にわたる抽出量が類推でき、これらを把握することで、装置のスケールや装置の仕様を決定することが出来る。

数値解析によって、これらの移動現象を再現することにより得られる最も大きな利点は、液滴生成過程、自由運動過程、合一過程などに限らず、どのような複雑な流動状態下であろうとも必要な物質移動に関する知見を数値的に得られることにある。解析は、液滴生成過程、自由運動過程、合一過程の各々の過程に対して行い、その物質移動の形態に関して検討・考察する。これらの種々の流動状態に対する物質移動を数値的に再現でき、評価可能であるなら、その他の流動系に対しても容易に拡張できると考えられる。

5.2 固体球からの物質移動の解析

固体球あるいは固体球と見なせる液滴からの物質移動に関しては、球が静止している場合は、

解析解を求めることができ、また、運動中においては理論と実験式による半実験式が求められている。

無限媒質中にある静止球からの物質移動で物質移動流束が小さい場合は、解析的に解を得ることができる。すなわち、この系に対する Sh 数は、解析的に 2.0 となる。

$$Sh(1 - C_s) = 2.0 \quad (5-1)$$

また、流体中を運動する固体球あるいは内部の循環流の存在が無視で、固体球と見なせる液滴からの物質移動は、物質移動流束が小さい場合、一般に次式に示す無次元式により相関できることが報告されている。

$$Sh(1 - C_s) = 2.0 + ARe^{1/2}Sc^{1/3} \quad (5-2)$$

上式の形は、Frössling の式と呼ばれる。ここで、 A は実験定数で 0.58 ～ 0.95 の値が報告されている。また、 $A = 0.6$ の時、いわゆる Ranz-Marshall の式となる。ここで、これらの系が物質移動流束が小さいと仮定されているのは、高物質移動流束の条件下では物質の移動が液滴周りの流れに大きく影響を与えるためである。高物質移動流束下では密度の不均一に基づく乱れが生じたり (Rayleigh 効果) 界面張力の不均一性により引き起こされる乱れ (Marangoni 効果) が生じる。本研究で組み込んだ物質移動解析プログラムは、物質の移動が流れに影響しないと言う仮定の下に作成したため、仮に拡散係数の値を大きく取ったとしても流れに物質移動に起因する乱れは生じない。これらの 2 つのケースについて検証のための解析を行う。

図 5-1 に静止球からの物質移動を解析するための解析系を、また、図 5-2 に固体球と見なすことのできる流体中を運動する液滴からの物質移動を解析するための解析系を示す。

静止球からの物質移動に関する式 (5-1) の関係は、無限媒体中におけるものであるが、解析においては厳密にこれらの条件を設定することはできない。従って、解析では図 5-1 に示すような壁面において濃度 C がゼロとなる境界を有する閉じた系を設定した。また、固体球界面 (液滴界面) における境界条件として濃度を $C_s = 0.01$ [-] に固定し、連続相側の濃度は時間ゼロで $C_c = 0.00$ [-] として解析を行った。このような有限の系に対して、数値的に求められた値は 2.0 に近い値となるはずである。流体中を運動する液滴からの物質移動に対する解析は、3 章における自由運動解析における球形液滴に対する解析で得られた流れ場を用いて解析を行った。流動解析結果では液滴内

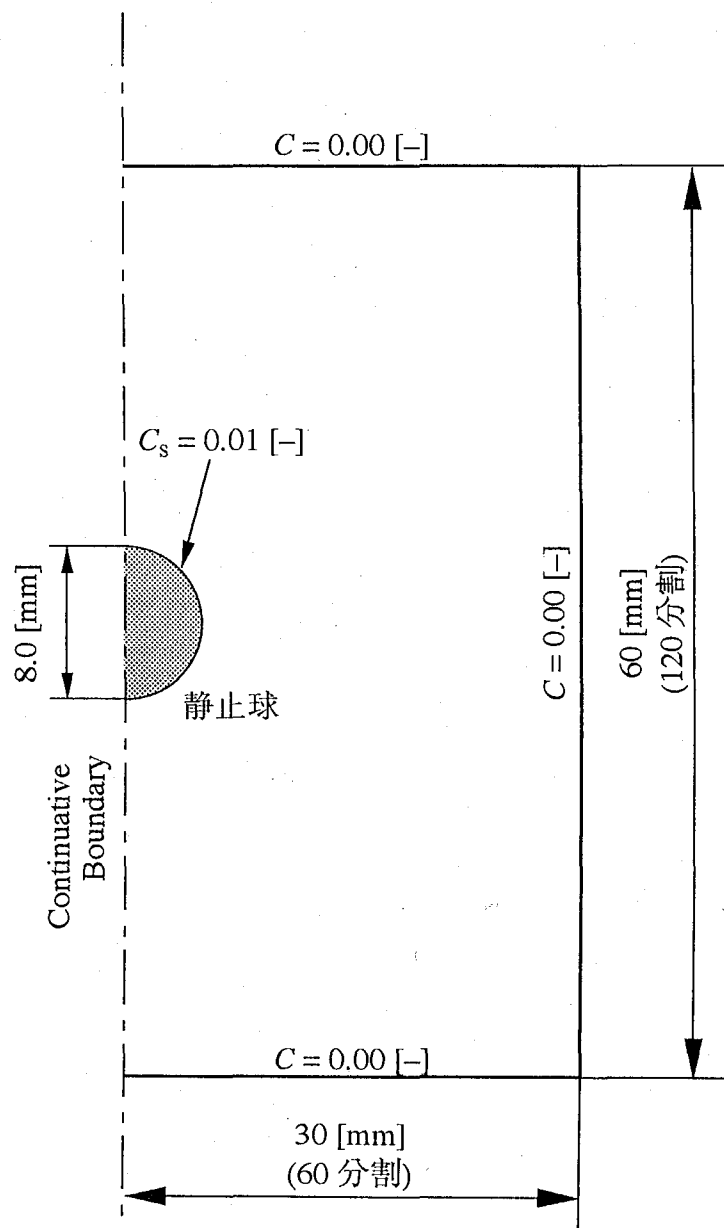


図 5-1 解析系と境界条件 (静止球)

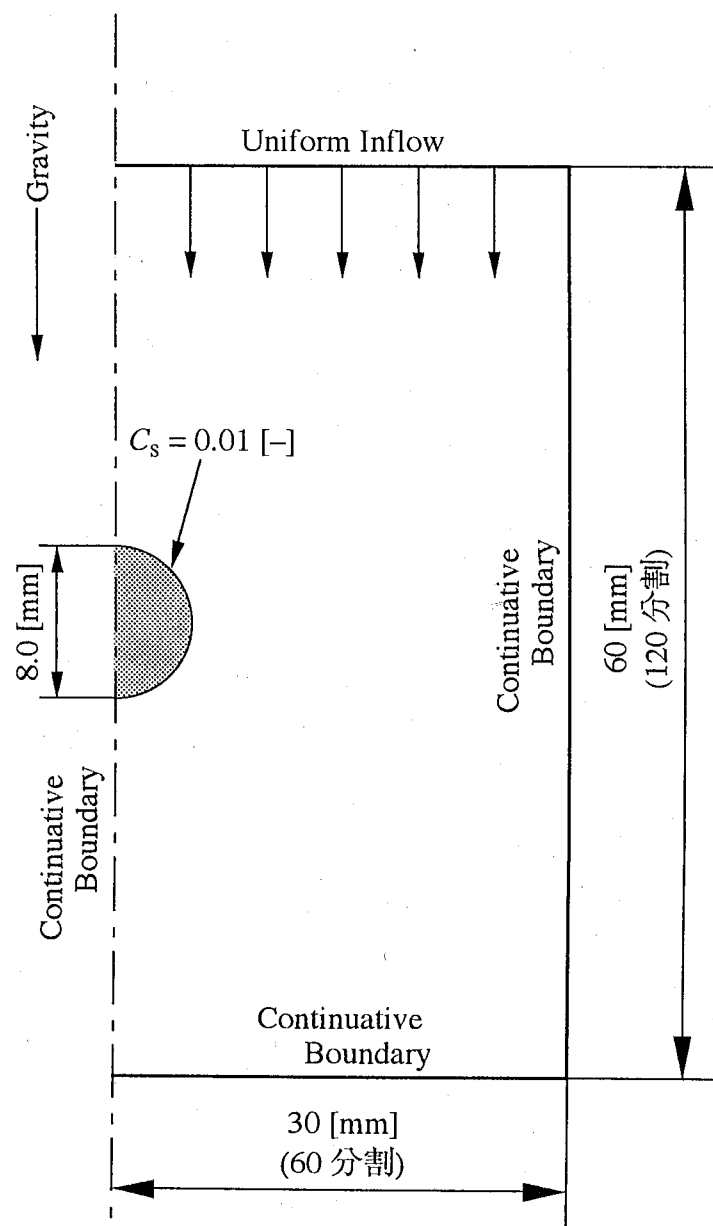


図 5-2 解析系と境界条件（運動球）

部に循環流が存在するため、これら液滴内部の循環流の影響を無視するために（固体球を仮定するために）液液境界における濃度を $C_s = 0.01$ [-] に固定した。これにより液滴内部流れは、物質移動に影響を及ぼさないことになり、式 (5-2) が得られた実験系を設定することが出来ることになる。ここで、式 (5-1) および式 (5-2) に対する比較を行うためには Sh 数を数値的に求める必要がある。 Sh 数は、次式で定義される。

$$Sh = \frac{k}{D_c} d \quad (5-3)$$

ここで、 k は、物質移動係数を表し、また、 d は液滴径である。ここでは、物質移動係数 k を次式の関係により求める。

$$N = \frac{J}{(1 - C_s)} = \frac{\rho D_c (\nabla C)_s}{(1 - C_s)} = \frac{\rho k (C_s - C_\infty)}{(1 - C_s)} \quad (5-4)$$

上式において N は物質移動流束、 J は拡散流束、 C_∞ は壁における濃度である。式 (5-4) より物質移動係数 k は

$$k = \frac{D_c (\nabla C)_s}{(C_s - C_\infty)} \quad (5-5)$$

となる。

以上により、求められた各々の系に対する Sh 数を図 5-3 および図 5-4 に示す。図 5-3 は、静止球周りの平均の Sh 数の時間変化を示している。解析結果は、20 秒後で $Sh(1 - C_s) = 2.2$ となり、解が 2.0 に漸近していく妥当な結果が得られた。また、図 5-3 では時間初期における Sh 数の値が、かなり大きいことが分かる。一般的に液滴が新鮮な連続相流体に接触した直後の非定常状態では Sh 数が大きくなると言われており、（例えば、パルスカラムでは、多孔板から液滴が形成される過程において Sh 数が大きくなる。）この結果によりそのことを併せて数値的に確認することができる。図 5-4 は、流体中を運動する液滴からの平均の Sh 数を $Re^{1/2} Sc^{1/3}$ に対して、 Sc 数をパラメータにして示した結果である。 Sc 数の定義は、次式で表される。

$$Sc = \frac{\nu}{D_c} \quad (5-6)$$

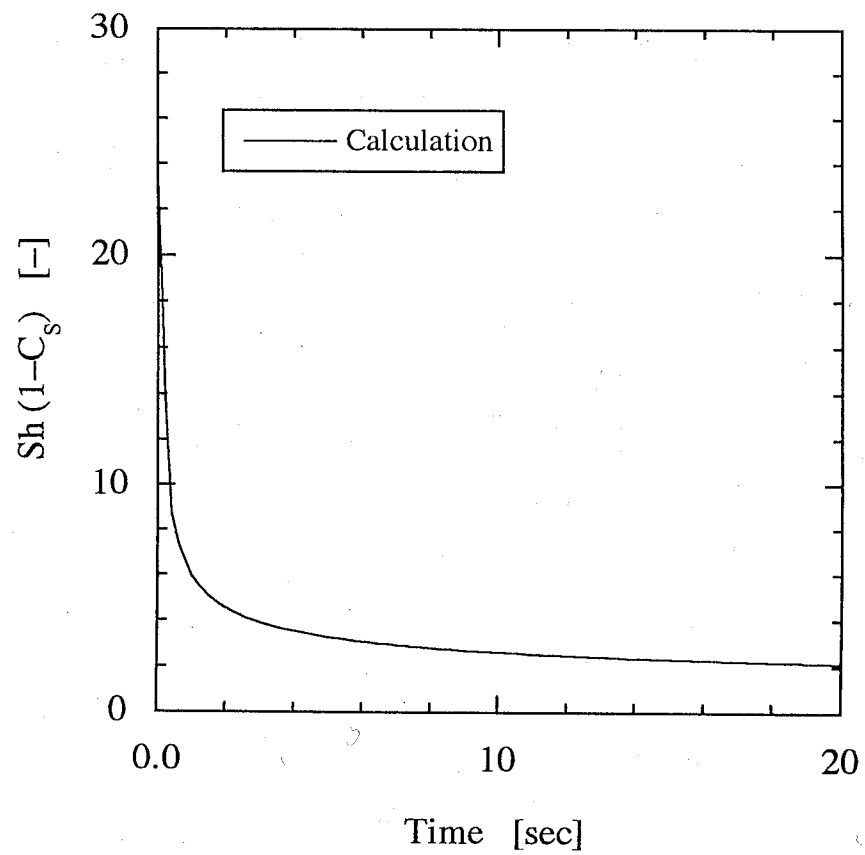


Fig. 5-3 静止球周りの Sh 数の時間変化

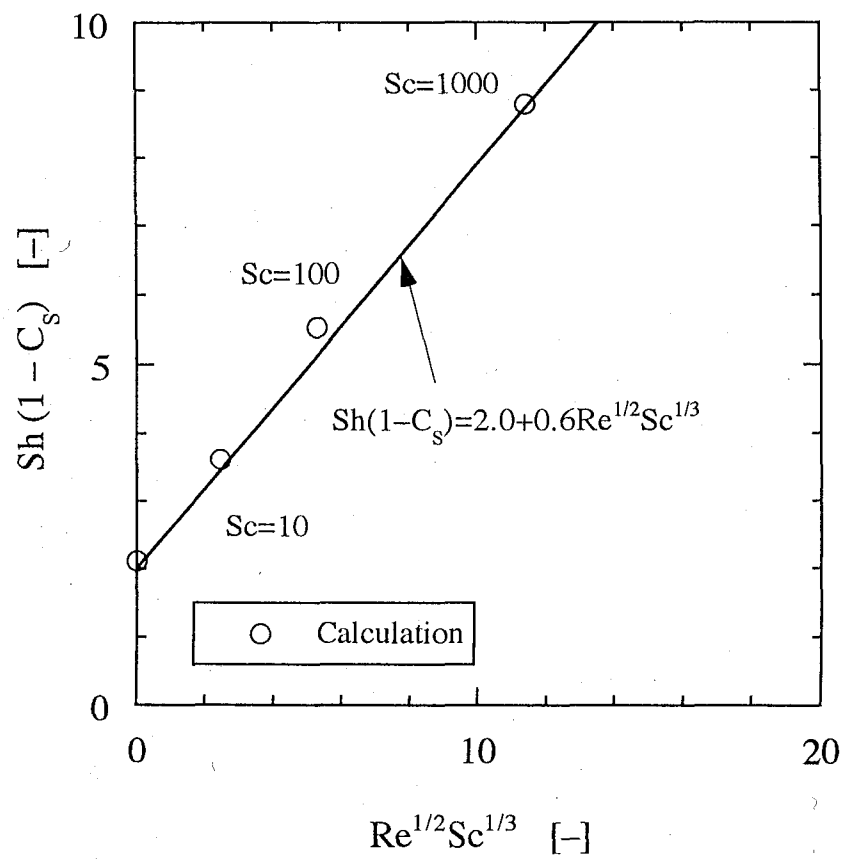


Fig. 5-4 運動球周りの Sh 数の変化

また、実験結果の代表値として Ranz-Marshall の式を図中において実線で示した。一般的に溶媒抽出装置内のような液液系の物質移動では Sc は 100 ~ 1000 の範囲と考えられる。解析結果は、Ranz-Marshall の式と良好に一致していることが分かる。ただ、 Sc 数が 1000 位の大きな領域では式 (5-2) での実験定数 A の値が 0.95 が良く合うという報告 (Garner および Suckling、1958) から Ranz-Marshall の式に非常に近いという報告 (Griffith、1960) まで様々な報告があるため、厳密には完全なる実験結果と解析結果の比較はできない。しかし、これらのことが解析結果を否定するものではなく、全体的には報告されている範囲にあり、解析結果の妥当性が検証できた。

以上の結果より物質移動流速が小さい液滴からの物質移動に対して、界面濃度を設定した場合には、本プログラムの有効性を確認することができた。すなわち、これらの系に対する解析より得られた知見として、適切な界面濃度の値が決まれば流れ場における物質の移動は数値的に評価可能であるということである。実際の溶媒抽出装置内の物質移動現象においては液滴の形状や流動状態が複雑に変化し、3 章の流動解析において見たように各々の液滴形状に特徴的な液滴内部の流れや循環流の存在は明らかに無視することはできない。従って、実用の系に対する界面濃度は、液滴界面の局所的に大きく異なるものと思われるが、この様な状態下でも液滴界面上に妥当な界面濃度を決定できれば数値的に正確な評価が可能であると言える。

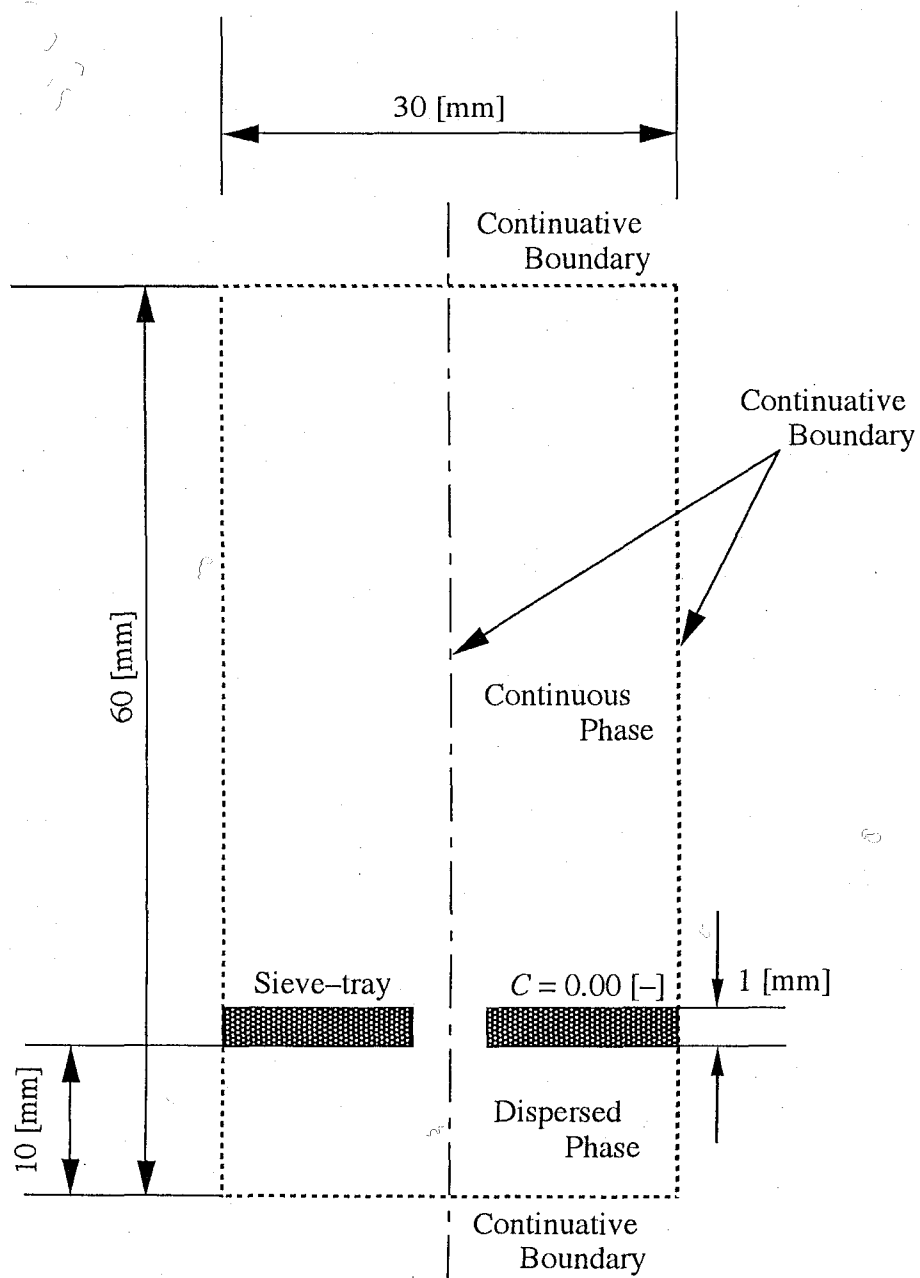
次節より各液滴過程における種々の流動状態下での分散相液滴と連続相流体間の物質移動を内部流れを考慮して解析する。

5.3 解析系と物質移動の境界条件

流動解析において得られた各液滴過程における流れ場を用いて、各々の過程に対する物質移動の解析を行う。ただし、濃度は連続的に変化する場合について考えるものとする。各々の液滴過程に対する解析系と物質移動の境界条件を図 5-5 ~ 図 5-7 に示す。流れに関する境界条件は、流動解析のそれと同じである。

図 5-5 は、液滴生成過程に対する解析系である。物質移動に関する境界条件は、上下および左右の壁に連続条件（濃度勾配なし）を設定し、Sieve-Tray 上は濃度ゼロとした。物質の移動は、次の 2 つのケースについて解析を行った。

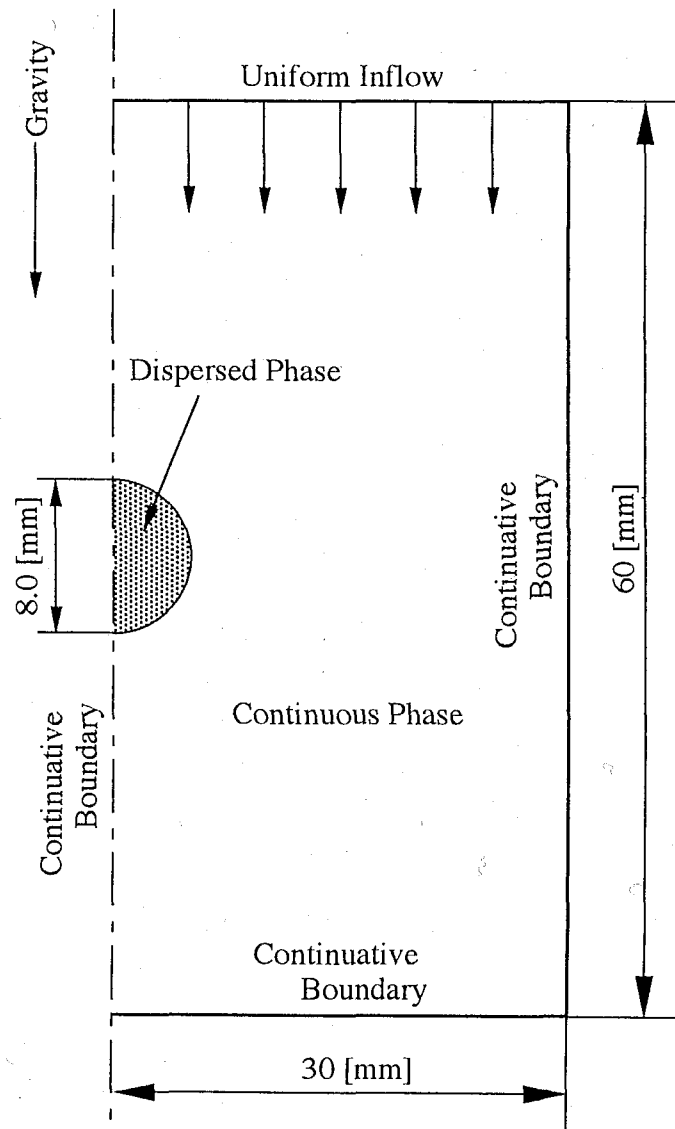
- ① 時間ゼロにおいて Sieve-Tray の下に溜まっている分散相に着目物質の溶質が均一に溶けている状態を考え、液滴が生成するにつれ時間と共に物質が連続相側へ移動する場合（分散相側



初期濃度

Case 1	分散相側	$C_D = 0.01$ [-]
	連続相側	$C_C = 0.00$ [-]
Case 2	分散相側	$C_D = 0.00$ [-]
	連続相側	$C_C = 0.01$ [-]

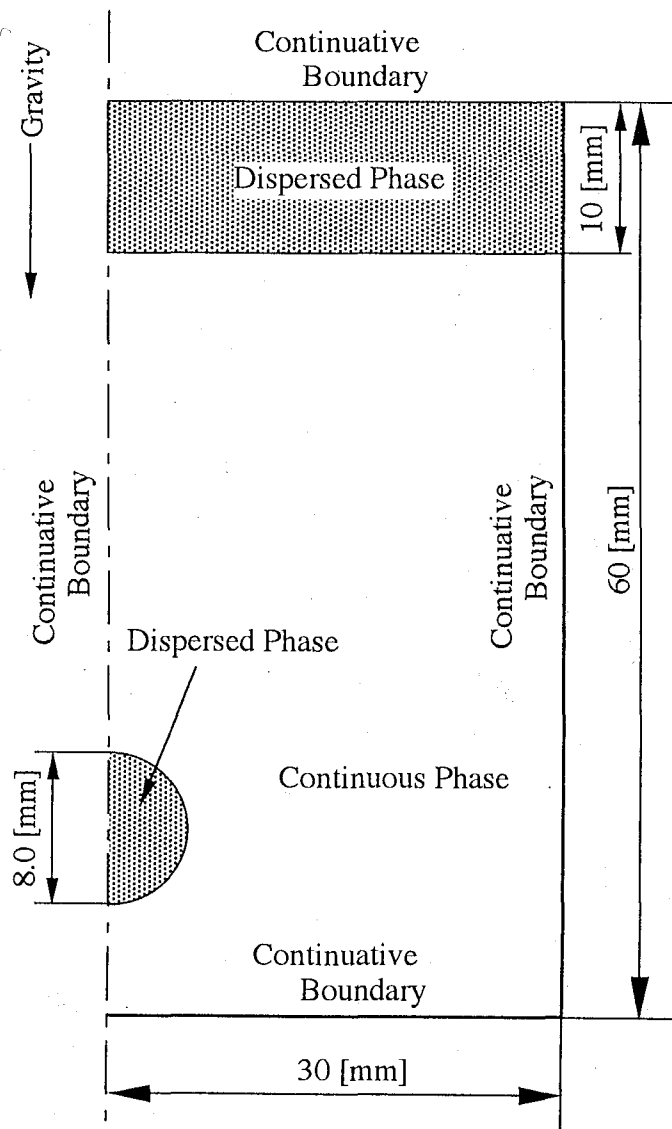
図 5-5 物質移動の境界条件（液滴生成過程）



初期濃度

Case 1	分散相側	$C_D = 0.01$	[-]
	連続相側	$C_C = 0.00$	[-]
Case 2	分散相側	$C_D = 0.00$	[-]
	連続相側	$C_C = 0.01$	[-]

図 5-6 物質移動の境界条件（自由運動過程）



初期濃度

Case 1	分散相側	$C_D = 0.01$ [-]
	連続相側	$C_C = 0.00$ [-]
Case 2	分散相側	$C_D = 0.00$ [-]
	連続相側	$C_C = 0.01$ [-]

図 5-6 物質移動の境界条件（液滴合一過程）

に時間 $T = 0.0$ [s] において 初期濃度 $C_d = 0.01$ [-] を設定)。

- ② 時間ゼロにおいて Sieve-Tray の上側にある連続相側に着目物質の溶質が均一に溶けている状態を考え、液滴が生成するにつれ時間と共に物質が分散相液滴へ移動する場合 (連続相側に時間 $T = 0.0$ [s] において初期濃度 $C_c = 0.01$ [-] を設定)。

ここで、拡散係数は、分散相および連続相に対してパラメータとして取り扱った。

図 5-6 は、自由運動過程に対する解析系である。物質移動に関する境界条件は、上下および左右の壁に連続条件 (濃度勾配なし) を設定した。物質の移動方向として、生成過程と同様に、次の 2 つのケースについて考えた。

- ① 自由運動液滴から連続相への移動 (分散相液滴内部に時間 $T = 0.0$ [s] において初期濃度 $C_d = 0.01$ [-] を設定)。
- ② 連続相から自由運動液滴への移動 (連続相流体側に時間 $T = 0.0$ [s] において初期濃度 $C_c = 0.01$ [-] を設定)。

また、液滴生成過程の解析と同様に拡散係数は、分散相および連続相に対してパラメータとして取り扱った。

図 5-7 は、液滴合一過程に対する解析系である。物質移動解析の境界条件は、全ての境界壁に濃度勾配なしの条件を設定し、物質の移動方向も先のケースと同様に 2 方向について考えた。ただし、ここで解析系の上部に設定されている分散相の層の初期濃度の設定が問題となる。運動液滴から連続相へ物質が移動する場合、自由運動液滴が分散相の層に達するときには、運動中における物質の移動により液滴内部の着目成分の濃度はかなり低くなる。従って、Sieve-Tray の下で形成される分散相の層における着目成分濃度は運動液滴内部の初期濃度より低い。一方、連続相から運動液滴へ物質が移動する場合、運動中における物質の移動により液滴内部の着目成分の濃度は、自由運動液滴が分散相の層に達するときにはかなり高くなる。よって、分散相の層における着目成分濃度は、運動液滴内部の初期濃度より高くなる。厳密には、これらの関係を考慮して分散相の層における濃度を設定すべきであるが、物性値に依存した液滴合一過程における物質移動の概略を把握し、これらの複雑な流れにおける物質移動現象を数値的に再現できる可能性について検討することを目的として、簡単のため、分散相液滴と分散相の層には同じ濃度を設定することにした。

- ① 分散相から連続相へ物質が移動する場合（分散相液滴内部および分散相の層に時間 $T = 0.0$ [s] において初期濃度 $C_d = 0.01$ [-]、連続相側に濃度 $C_c = 0.00$ [-] を設定）。
- ② 連続相から分散相へ物質が移動する場合（連続相流体側に時間 $T = 0.0$ [s] において初期濃度 $C_c = 0.01$ [-]、分散相側に濃度 $C_d = 0.00$ [-] を設定）。

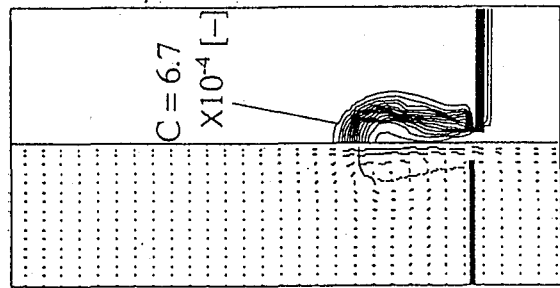
これらの複雑に界面が挙動する系に対して物質の移動過程が再現できることが確認できれば、実際の系へ容易に適用が可能となる。

5.4 液滴生成過程の物質移動解析

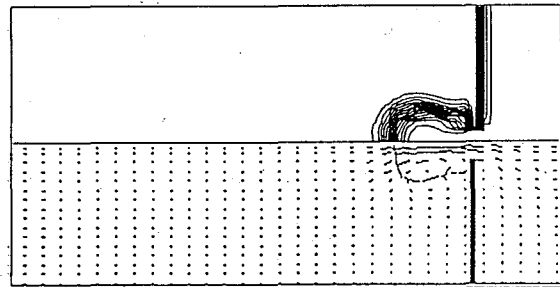
5.4.1 分散相から連続相への物質移動

図 5-8 ～ 図 5-10 に着目物質が分散相から連続相へ移動する場合の液滴生成過程における物質移動解析の結果の例を示す。これらは、分散相側に時間 $T = 0.0$ [s] において 初期濃度 $C_d = 0.01$ [-] を設定して解析された結果である。図 5-8 は、拡散係数として分散相側に $D_d = 1.0 \times 10^{-6}$ [m²/s]、連続相側に $D_c = 1.0 \times 10^{-6}$ [m²/s] を設定した場合、図 5-9 は分散相側に $D_d = 1.0 \times 10^{-8}$ [m²/s]、連続相側に $D_c = 1.0 \times 10^{-6}$ [m²/s] また図 5-10 は分散相側に $D_d = 1.0 \times 10^{-6}$ [m²/s]、連続相側に $D_c = 1.0 \times 10^{-8}$ [m²/s] を設定した場合の結果である。一般的に液液系における物質の拡散係数は 10^{-8} [m²/s] 程度のオーダーを持つ値で、また、気液系では 10^{-5} [m²/s] 程度のオーダーを持つ。ここでは、液液系における物質の移動を対象としているため、ここで設定した拡散係数の 1.0×10^{-6} [m²/s] という値はかなり大きな値であるが、ここでは短時間に起きる物質移動現象の特徴をより明確に数値的に出すために、敢えて大きく設定した。図において左側は、流動解析結果であるベクトル図を示しており、右側は濃度分布を示している。濃度分布は、濃度 0.00 [-] と 0.01 [-] との間を 15 分割して示した。

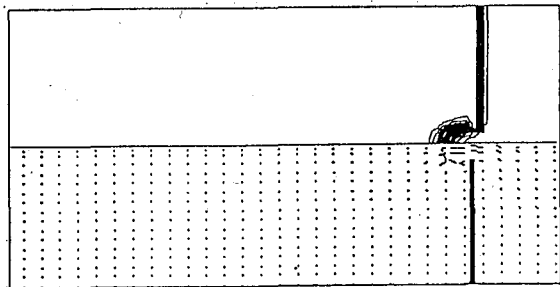
まず、全体的な物質移動の特徴について考察する。分散相が圧力パルスの付加により、Sieve-Tray の孔より出現し始める時間初期 ($T = \sim 0.20$ [s]) においては、液液界面付近において濃度分布が非常に密になっていることがわかる。つまり、これは液液界面付近の濃度勾配が非常に大きいことを意味しており、液液界面を介して分散相から連続相の方へ物質が移動していることを視覚的に理解することができる。また、形成される濃度分布は液滴の形状にそのまま沿った形であることがわかる。Sieve-Tray の孔より出現し始めた時間初期では、連続相側において際だった流れがないため、流れの影響は小さく、主として分子拡散により着目物質が移動することにより連



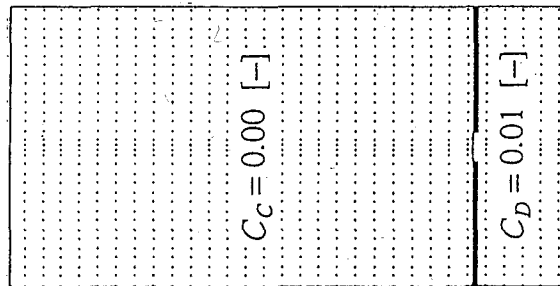
$T = 0.25 \text{ [sec]}$



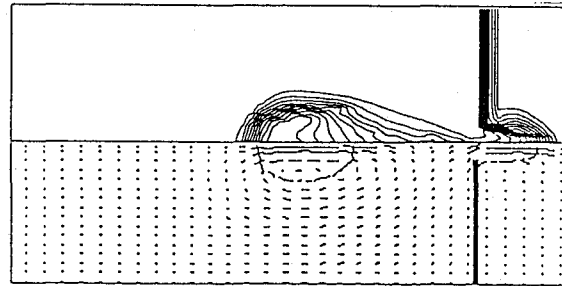
$T = 0.20 \text{ [sec]}$



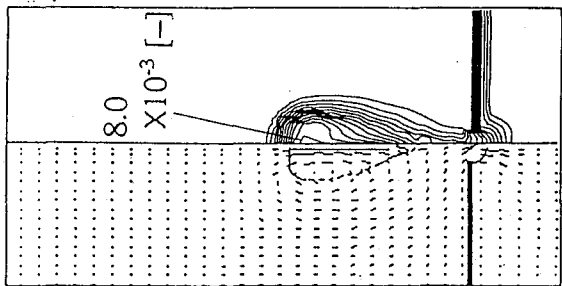
$T = 0.10 \text{ [sec]}$



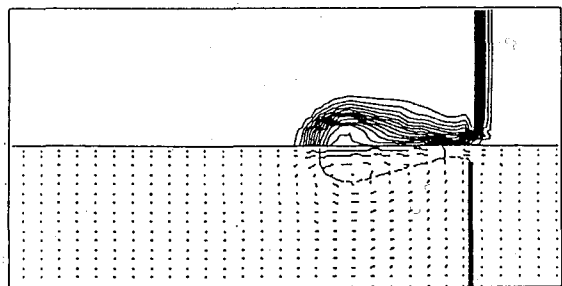
$T = 0.00 \text{ [sec]}$



$T = 0.40 \text{ [sec]}$



$T = 0.35 \text{ [sec]}$



$T = 0.30 \text{ [sec]}$

物質の移動方向
分散相→連続相

$$D_D = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

$$D_C = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

図 5-8 液滴生成過程の物質移動
解析の結果 1

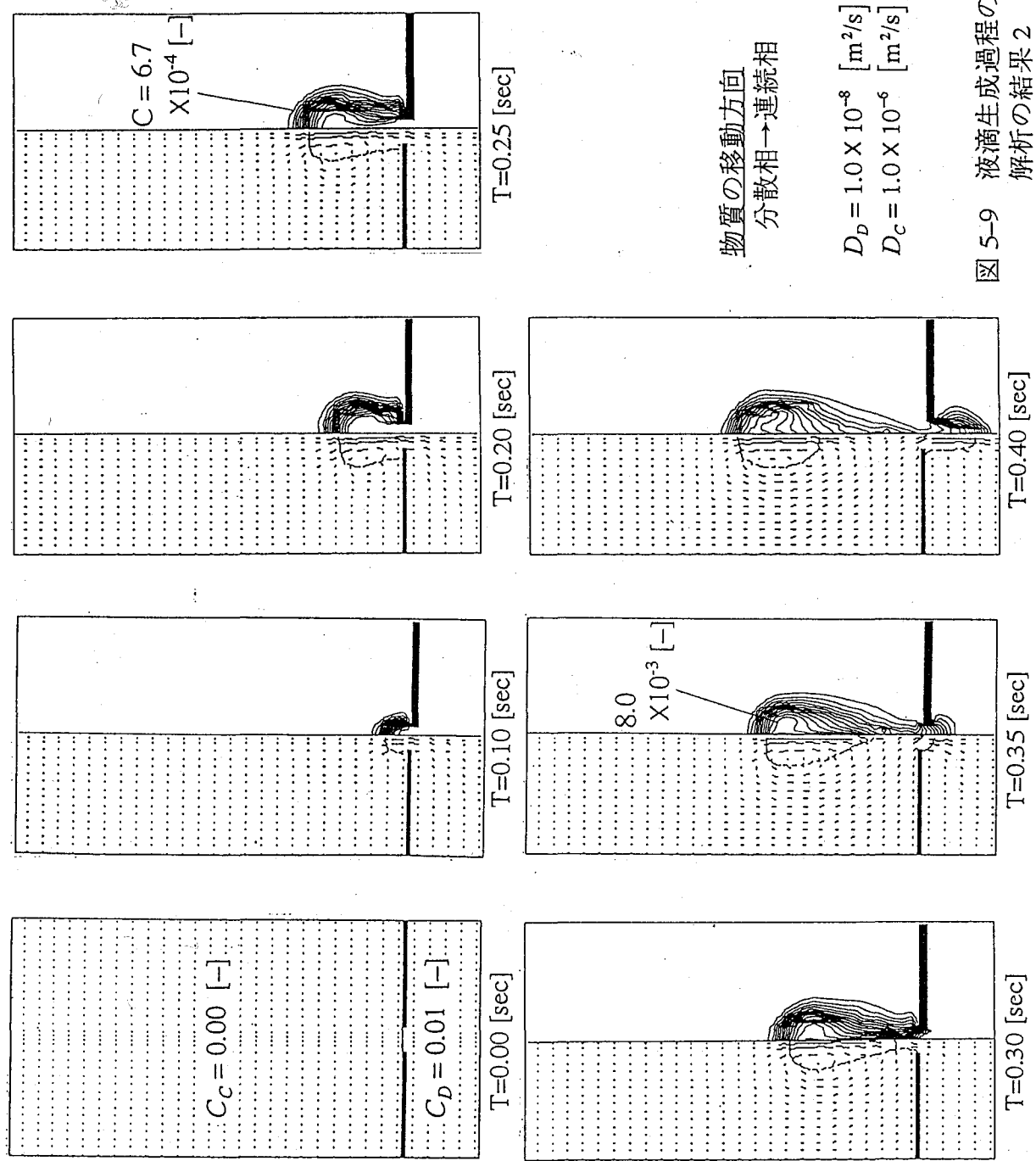
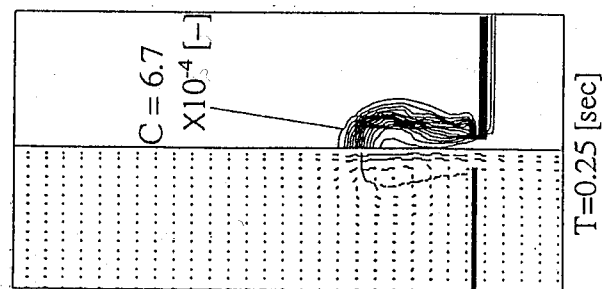
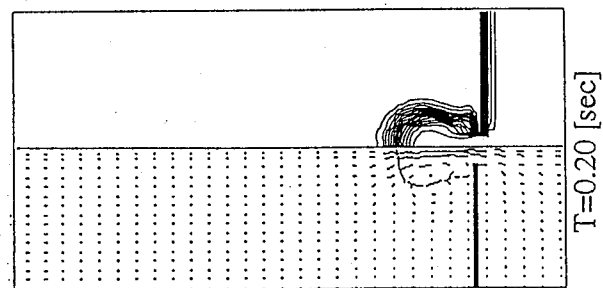
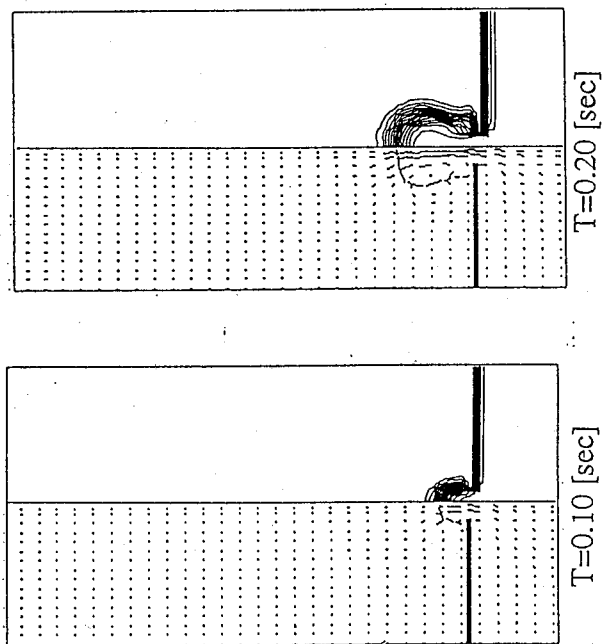
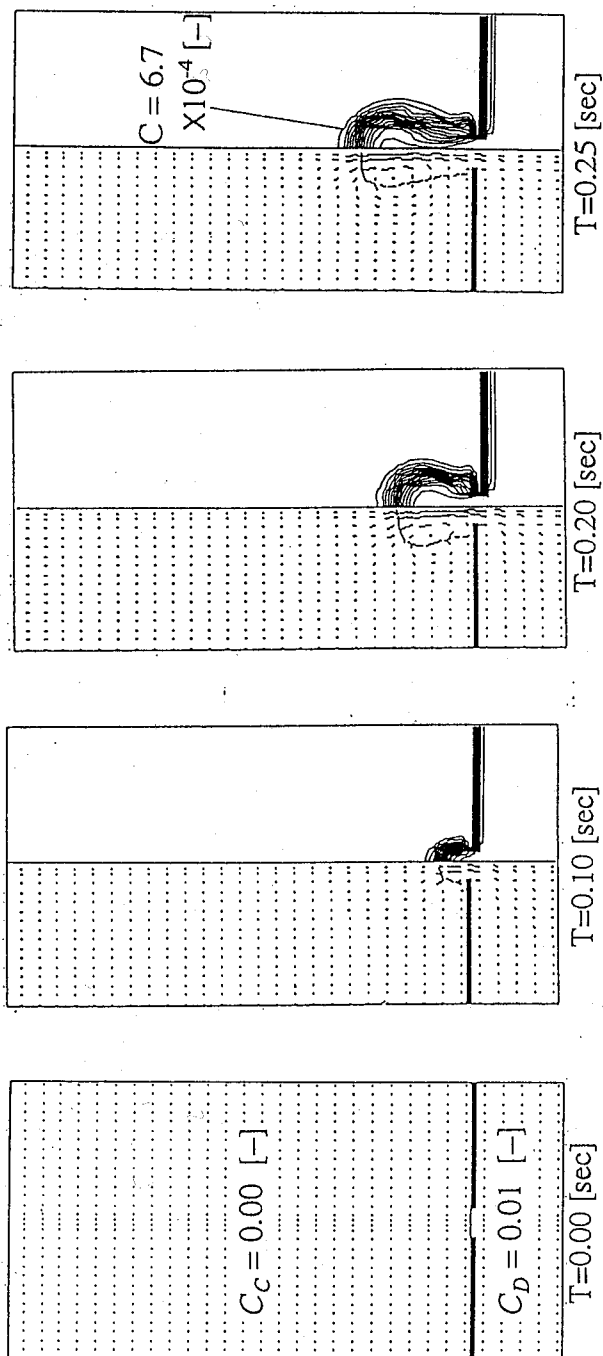


図 5-9 液滴生成過程の物質移動 解析の結果 2



物質の移動方向
分散相→連続相

$$D_b = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

$$D_c = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

図 5-10 液滴生成過程の物質移動
解析の結果 3

連続相側の濃度場が形成される。分散相側も同じく、液滴中心部で高さ方向に大きな流れが存在するが、時間が非常に短いため流れの影響が濃度場の形成に及ぼす影響は、まだ見られない。さらに時間が進行し、液滴ジェットを形成すると ($T = 0.25$ [s] ~ 0.30 [s]) 濃度分布の形に変化が現れ始める。連続相側の濃度分布は、一見液滴ジェットに沿った形状に見えるが、多孔板の孔のすぐ上の部分 (液滴ジェットの付け根部) で液滴の形状がかなり細くなっていることを考えれば、これらの領域では半径方向に広がった分布を有していると言える。これは、時間初期で液滴が出現し始めた時は、これらのジェット付け根部分で液滴は、ある程度の膨らみを持っており、この時に形成された濃度分布が、そのままその場に残ったものと考えられる。一方、液滴ジェット頭部では、液滴の成長に伴って常に新鮮な連続相流体と接触するため、ジェットに沿った形で濃度場形成される。液滴内部では、液滴がジェットを形成する時間になると、ようやく液滴中央部まで濃度分布が形成されてくるようになる。同時に、液滴ジェット内部の中心付近の大きな高さ方向の速度、および液滴頭部の端に生じる循環流の影響を受けるようになる。

これは、液滴ジェット内部の中央付近の濃度等高線が、僅かであるが徐々に盛り上がり始めていることから数値的に確認できる。

液滴ジェットが付け根部から切れて、単一液滴が形成されて上昇運動を始めると、かなり濃度場の形成の様子が異なってくる。これらの液滴が切れる過程では、分散相液滴が切れた後に連続相流体が多孔板の孔から吸い込まれていくが、その際の流れの影響と液滴が上昇することによる流れの影響を受けて連続相側の濃度分布が形成される。つまり、液滴下流の流れの影響を強く受けて、濃度場が形成される。特に、完全に液滴を形成して上昇運動を行う時間 $T = 0.40$ [s] において、これらの現象は顕著となる。液滴背後の濃度分布は、下流の流れに乗ることにより、物質が移動することが支配的となるために多孔板の孔を中心としたような形で形成される。また、これらの領域の濃度分布は、流れによる物質の移動過程が支配的となるため、等高線の間隔が大きくなる。それに比較して、液滴が上昇した後も液滴頭部における濃度分布は、液滴生成過程に一貫して密となる。これは、先に述べたように液滴頭部の部分が液滴が運動している間は、常に濃度ゼロの連続相流体と接触することになるため、物質移動の推進力である濃度の差が大きくなり、濃度勾配が大きくなるからである。従って、当然、液滴頭部における液滴界面の拡散流束は液滴後部における拡散流束より大きくなることになる。つまり、液滴前部において物質の移動が激しく行われ、連続相側に移動した物質は、流れに乗って液滴下流に運ばれることになる。次に、液滴内部の濃度場について見れば、液滴内部においても流れの影響を大きく受け始める。液滴ジェット時には中央付近の濃度等高線が僅かに盛り上がる程度であったが、液滴が切れるところまで時間が

進んでくると、液滴内部の中央付近の速度の影響は大きい。連続相側の濃度場の形成と同様に、完全に液滴を形成して上昇運動を始める時間 $T = 0.40$ [s] において、これらの現象は顕著となる。この時、液滴内部の中央部の大きな流れに物質が乗るために、中央付近の濃度分布が大きく盛り上がるのがより明確にわかる。生成した液滴内部に存在する流れが、循環流であることを考えれば、さらに液滴が運動を続け時間が進行した場合、完全に循環流に乗った濃度場が形成されることが予想でき、この時点で液滴内部の濃度場の形成は過渡期にあると言える。

次に物質移動に関する物性値である拡散係数の影響について考察する。拡散係数の影響を考察するのに分散相側と連続相側に同じ拡散係数を設定した図 5-8 を基準に考えると理解しやすい。図 5-8 ～ 図 5-10 を比較した場合、最も大きく異なる点は分散相側の濃度分布である。時間初期においては時間が短いためにそれぞれの結果で大きな相違は現れてこないが、液滴がジェットを形成して液滴が切れるまで時間が進行してくると拡散係数に依存した相違が観察できる。これらの時間域での拡散係数の違いは分散相側においてより明確に現れてくる。一方、連続相側ではそれ程、拡散係数による違いが明確に現れていないように見えるが、これは濃度等高線図では顕著に観察できないだけで、局所の濃度値を見れば拡散係数の値に依存して変化する。しかし、分散相側は濃度等高線図からも明確に拡散係数に対する依存性が観察できる。分散相側におけるこれらの特徴を考えるのに物質の移動量に関して考察すると理由が明確になる。物質が分散相から連続相に移動するこれらの系に対しては、液滴内部の溶質濃度に着目して、溶質濃度の減少が大きい程、物質移動量が多いことになる。図 5-8 と、図 5-8 を基準に分散相側の拡散係数を小さく設定した図 5-9 を比べると、図 5-8 の方が物質の移動量が多いことは分散相側の時間 $T = 0.35$ [s] ～ 0.40 [s] における濃度分布から明らかである。これは、連続相側に比べて分散相側の拡散係数が、非常に小さいために分散相側での物質移動抵抗が大きくなるためである。つまり、物質の移動量は、液液界面を横切る拡散流束により決まるが、液液界面では分散相側から界面を横切る拡散流束と界面から連続相側への拡散流束は等しい。拡散流束は、濃度勾配、密度および拡散係数の積で表されるから、結果として分散相側の拡散係数が連続相側のそれより小さい場合は、分散相側の濃度勾配が大きくならなければ連続相側の拡散流束と等しくならない。つまり、結果として分散相側の拡散係数を小さくすると分散相側の濃度分布は、密になることになる。

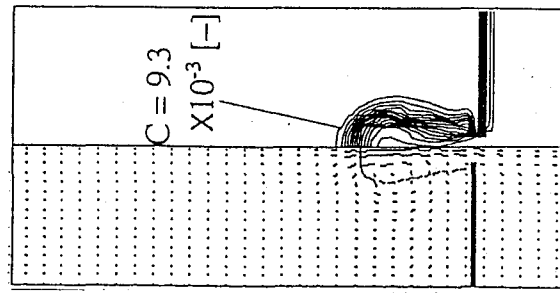
図 5-8 と図 5-8 を基準に連続相側の拡散係数を小さく設定した図 5-10 を比べると、分散相側の濃度分布は同じような分布となり、物質の移動量は、両結果でそれほど変わりはない。しかし、濃度等高線図で見た場合は明確に分からないが、数値的には図 5-8 の方が物質がより遠くの領域にまで拡散していた。これは、当然、図 5-8 の場合の方が拡散係数が大きいためであり、

物質移動のメカニズムの観点からは、図 5-10 の場合、連続相側に物質移動の抵抗が存在することになるからである。また、拡散係数の影響が分散相側で濃度等高線図から分かるくらい明確に現れるのは、連続相側では物質の移動する領域が非常に広い領域（体積が大きい。）であるのに対し、それに比べ分散相側の物質移動領域が小さい（体積が小さい。）ためであると考えられる。つまり、これらの液滴生成過程は、時間が 0.40 [s] という非常に短いタイム・スケールでの現象であるため濃度場を形成する領域が大きいとより遠くまで十分に拡散できないため、長いタイム・スケールで現象を追跡すれば連続相側でも拡散係数の違いによる特徴は明確に現れるものと思われる。

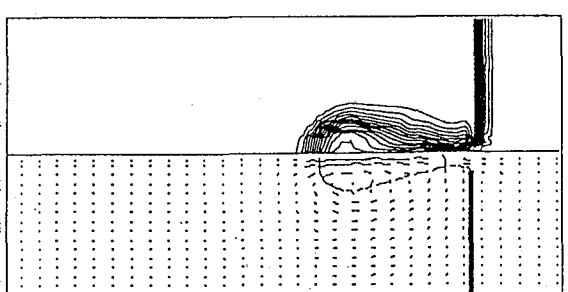
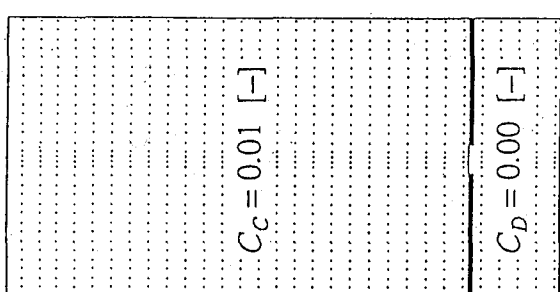
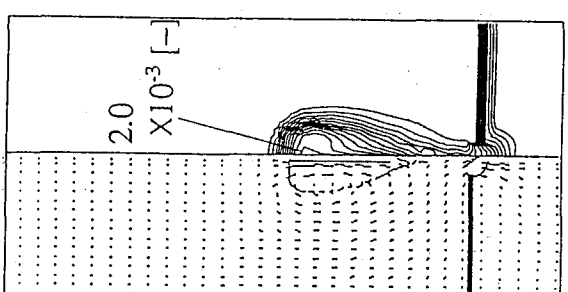
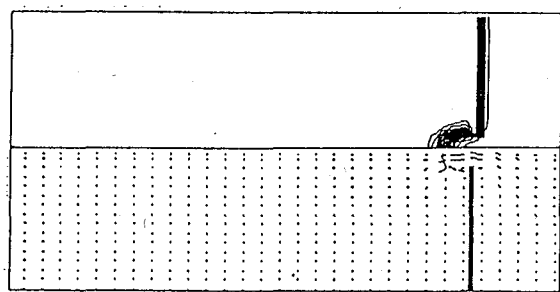
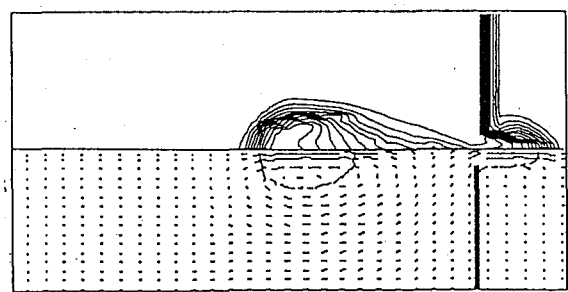
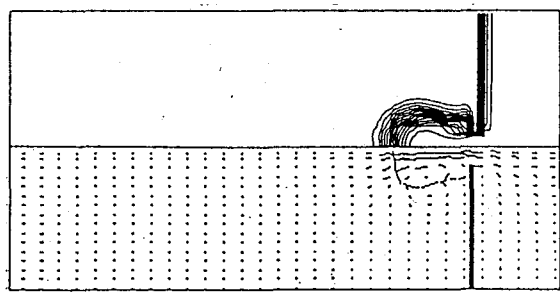
5.4.2 連続相から分散相への物質移動

着目物質が連続相から分散相へ移動する場合の液滴生成過程における物質移動解析の結果を図 5-11 ～ 図 5-13 に示す。これらの解析は、連続相側に時間 $T = 0.0$ [s] において初期濃度 $C_c = 0.01$ [-] を設定して計算された結果である。図 5-11 は、拡散係数として分散相側に $D_d = 1.0 \times 10^{-6}$ [m^2/s]、連続相側に $D_c = 1.0 \times 10^{-6}$ [m^2/s] を設定した場合、図 5-12 は分散相側に $D_d = 1.0 \times 10^{-6}$ [m^2/s]、連続相側に $D_c = 1.0 \times 10^{-8}$ [m^2/s] また図 5-13 は分散相側に $D_d = 1.0 \times 10^{-8}$ [m^2/s]、連続相側に $D_c = 1.0 \times 10^{-6}$ [m^2/s] を設定した場合の結果である。濃度分布は、濃度 0.01 [-] と 0.00 [-] との間を 15 分割して示した。濃度場の形成の様子は、分散相から連続相へ物質が移動する場合と物質の移動方向が異なるだけで、流れ場の影響の受け方は同じである。時間初期においては液液界面全体に渡って濃度勾配が大きく、物質が界面を介して連続相から分散相の方へ移動する。時間初期では、際だった流れが存在しないため、これらの流れの影響を殆ど受けずに濃度分布が形成される。その後、液滴ジェットが形成されると濃度分布の形に変化が現れ始め、単一液滴が形成され上昇運動を始める時には、流れの影響を受けた濃度分布が形成される。分散相から連続相へ物質が移動する場合と同様に、液滴頭部では、この場合は濃度の濃い新鮮な連続相と接触するために濃度勾配が大きくなり、液滴背後の濃度分布は、下流の流れに乗って形成される。

次に拡散係数の依存性について検討するために、液滴ジェットから単一液滴が生成する時間 $T = 0.35$ [s] ～ 0.40 [s] における結果を詳細に検討する。図 5-11 を基準に考えて連続相側の拡散係数を小さく設定した図 5-12 と図 5-11 を比較すると、物質の移動量が図 5-12 の場合、小さくなることがわかる。物質が連続相から分散相に移動する場合を考えている系に対して連続相側の拡散係数を小さく設定するということは、分散相から連続相へ溶質が移動する場合において分散相側の拡散係数を小さく設定した場合に対応している。これは、両ケースとも溶質自信が溶けてい



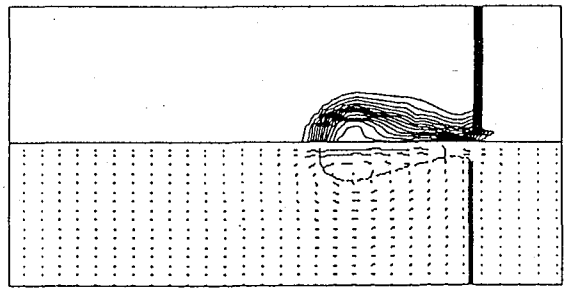
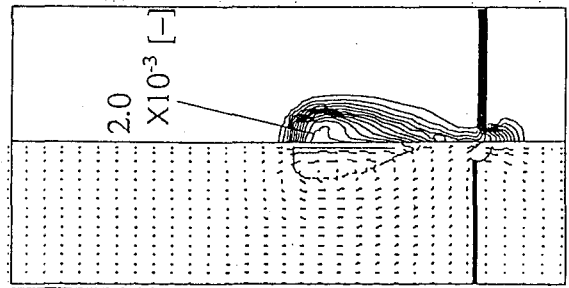
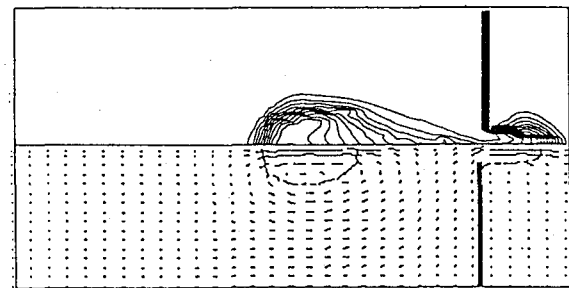
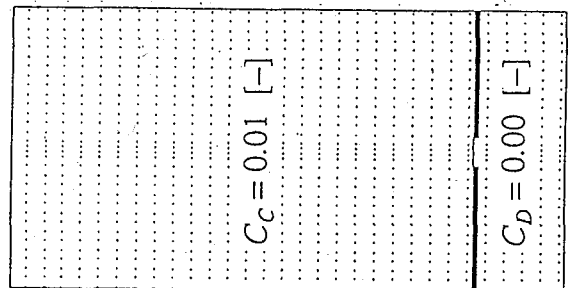
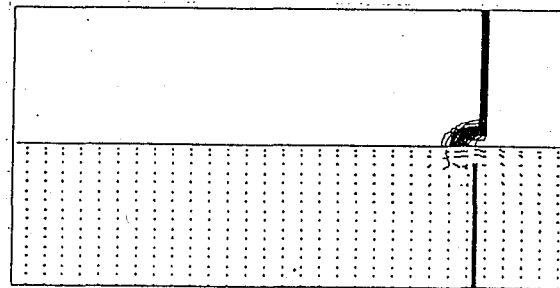
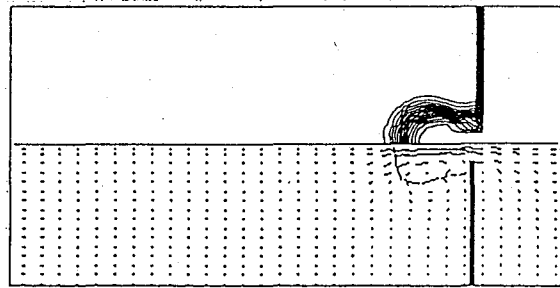
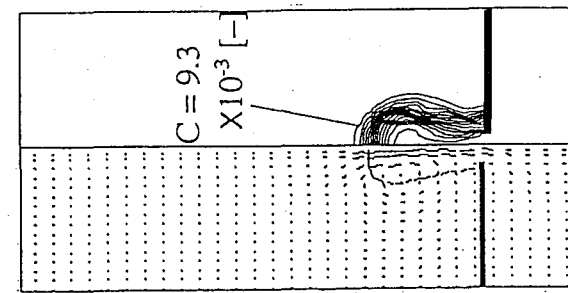
T=0.25 [sec]



物質の移動方向
連続相 → 分散相

$D_D = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$
 $D_C = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$

図 5-11 液滴生成過程の物質移動
解析の結果 4



物質の移動方向
連続相→分散相

$$D_D = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

$$D_C = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

図 5-12 液滴生成過程の物質移動
解析の結果 5

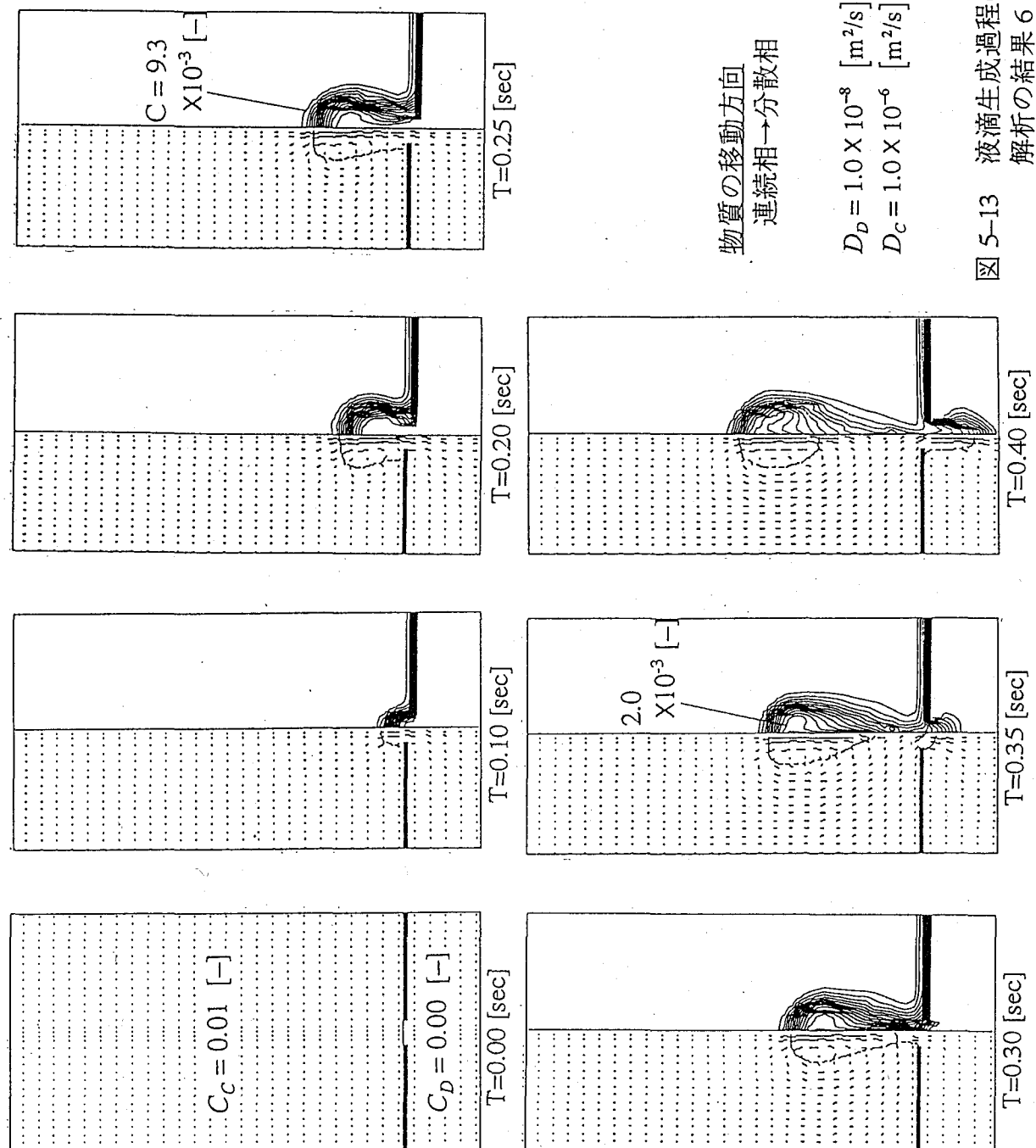


図 5-13 液滴生成過程の物質移動
解析の結果 6

る流体側における拡散係数を小さくしていることになるからである。従って、物質の移動量が小さくなると言う結果は、先の結果と同じ傾向を表している。これは、連続相側の拡散係数を小さく設定したことにより、連続相側での物質移動抵抗が大きくなったことに起因している。次に、図 5-11 を基準に考えて分散相側の拡散係数を小さく設定した図 5-13 と図 5-11 を比較する。図 5-13 の場合、物質の移動量がさらに小さくなり、図 5-12 の場合より小さい。これは、図 5-8 の場合の方が拡散係数が大きいためであり、物質の移動のメカニズムの観点からは、図 5-10 の場合、分散相側における物質移動抵抗が大きくなったためである。すなわち、連続相側からの拡散流れと等しくなるように分散相側の濃度勾配が大きくなるためである。今、これらの考察は、連続相から分散相に移動してきた物質の分散相濃度分布を検討することで明らかになった。この系で分散相側の濃度を観察するということは、分散相から連続相への物質の移動に対応させると、連続相側を着目するということである。先に示したように、分散相から連続相への物質の移動において連続相側の濃度分布は、視覚的に認識できるほどの差がなく、物質が溶けている分散相側で顕著であった。ここで示したように連続相から分散相への物質移動現象では、これとは逆に溶質が溶けている側では分布は明確にならず、移動する側（分散相）で顕著となる。この事実から、濃度分布の明確な相違が現れるかどうかは、前節の最後に述べた分散相および連続相の体積の違いによると言うことが裏付けることができる。つまり、物質の移動方向には依存せず、特に時間スケールの小さい場合は、体積の小さい液滴内部でのみ現象が明確に現れると言える。従って、解析だけに限らず、実験においても分散相液滴から物質移動に関する情報を得るべきである。

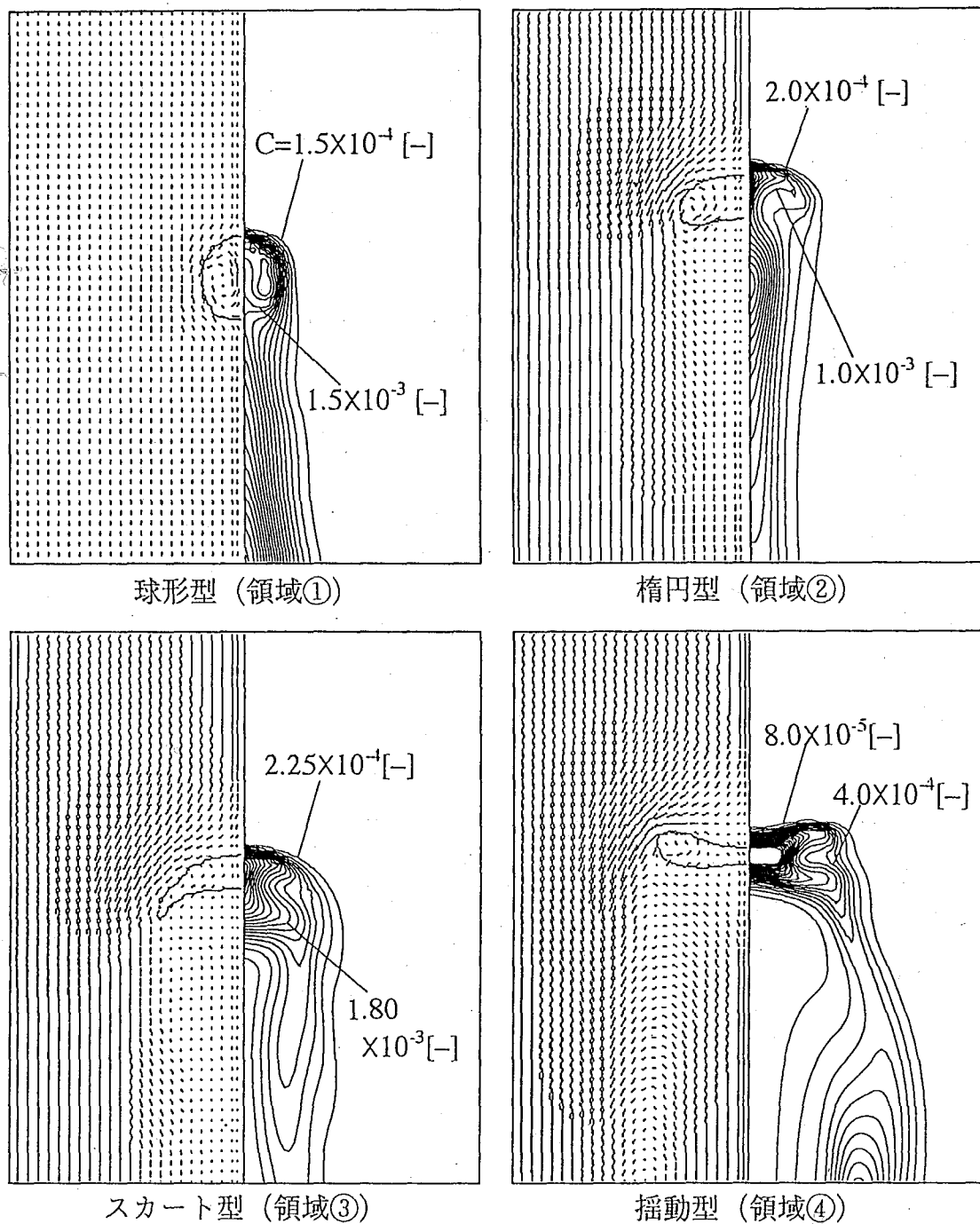
この様に、これらの液滴生成過程における物質移動は、解析結果から明確に分かるように典型的な非定常物質移動現象である。液滴が生成し始め、完全に液滴が形成されるまでのタイム・スケールが非常に短く、その非常に短い時間内に液滴の形状が大きく変わり、流れの状態も時事刻々変化する。そのため、物質が移動することにより形成される濃度場も時間により変化する過渡期にある。これらの、非定常物質移動現象が数値的に再現されることにより、これらの現象を理解することができる。総合的に着目物質を抽出する観点から見れば、分散相から連続相へ物質が移動する場合、溶質が溶けている分散相側の物質移動抵抗の存在が抽出に大きく影響を与える。また、連続相から分散相へ物質が移動する場合、溶質が溶けだす分散相側の物質移動抵抗の存在が抽出に大きく影響を与えるということが数値的に明らかになる。すなわち、液滴生成過程のような非常に短い時間で物質移動は、物質の移動方向に関係なく、分散相である液滴における物質移動抵抗により、物質の移動量が左右されると言える。

5.5 自由運動液滴と連続相間の物質移動過程の解析

5.5.1 分散相から連続相への物質移動

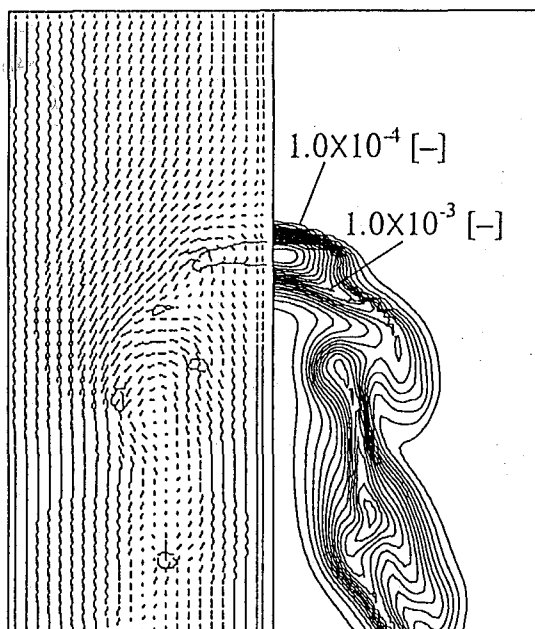
自由運動過程の流れ場を用いて行った、自由運動液滴から連続相への物質移動過程の解析結果を図 5-14 に示す。これは、分散相側に時間 $T = 0.0$ [s] において 初期濃度 $C_D = 0.01$ [-] を設定して解析した結果である。また、拡散係数は分散相側に $D_D = 1.0 \times 10^{-8}$ [m²/s]、連続相側に $D_C = 1.0 \times 10^{-6}$ [m²/s] を設定した。解析は、液滴が分裂しない物性領域である図 3-2 の領域 ① ~ ④ を対象に行ったが、液滴が分裂するような場合の物質移動の概略を把握する目的で領域 ⑤ および領域 ⑥ に対する結果の一例を図 5-15 に示した。また、図 5-14 および図 5-15 に示された濃度分布は、ある時間における流れ場での物質移動の様子を示したものであり、典型的な液滴形状および流動状態のものである。従って、形状の異なる液滴間で単純に物質移動の度合いを比較することはできない。濃度分布は、各々の形状の異なる液滴ごとに濃度を分割するための基準の濃度差を決め、その濃度差を 20 分割して示した。ここでの結果は、流れが定常状態にあり、濃度場もその流れの影響を十分に受けた定常状態にある場合である。解析結果は、物性値に依存した液滴形状および流動状態の違いによる物質の移動過程を良好に再現していることが分かる。流動解析の結果から、ある程度予想された通り、液滴の形状に依存して物質移動の形態は非常に複雑である。

まず、液滴形状に依存した物質移動過程の特徴について考察を行う。形成される濃度場は、スカート形状および揺動型形状において、非常に特徴的である。まず、液滴周りに形成される濃度場について見ると、形成される濃度場は、そこに存在する流れと非常に強く結びついていることが明らかである。球形液滴の場合、液滴周りの流れは、スムーズに液滴を横切る流れであるため、形成される濃度分布もその流れに運ばれることにより液滴下流方向に形成される。楕円型の場合も、一見、球形型と同様に見えるが、詳細に見れば液滴下流の中心部において少し異なる。楕円型の場合、ベクトル図では明確には分からないが、液滴背後の領域は流れが停滞した形となり、僅かに循環した流れが存在している。図を見れば良く分かるが、液滴背後において中心線付近において濃度分布が円形になっており、これらは循環した流れに沿って形成されていると言える。スカート型および揺動型は、球形型、楕円とは大きく異なった濃度場が形成される。揺動型液滴では他の場合より、スケールの大きな循環流が存在するため、この流れに物質が運ばれることによる濃度場の形成が観察できる。循環流の存在する位置が、中心線より離れたところにあるために、他の液滴が液滴の背後の領域で濃度場を形成するのとは異なり、中心線より離れところでは濃度分布が形成される。つまり、球形および楕円型の場合、物質が液滴下流の流れにのるため、濃度等高線が下流方向に真っ直ぐ伸びるのに対し、スカート、楕円型が中心線より外側に張り出

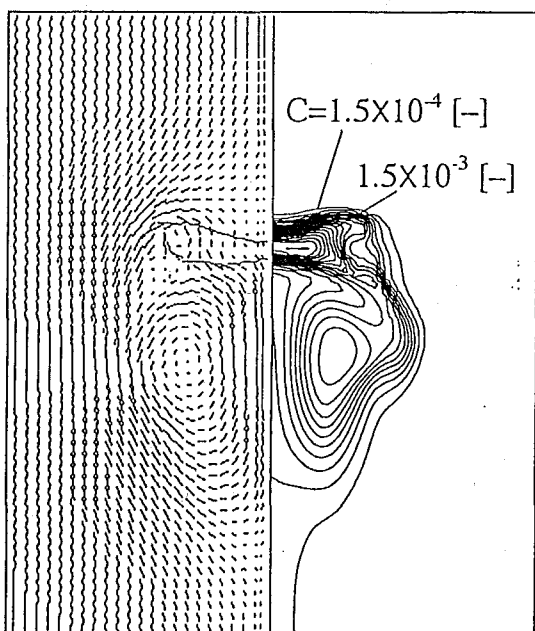


物質の移動方向 $D_D = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$
 分散相→連続相 $D_C = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$

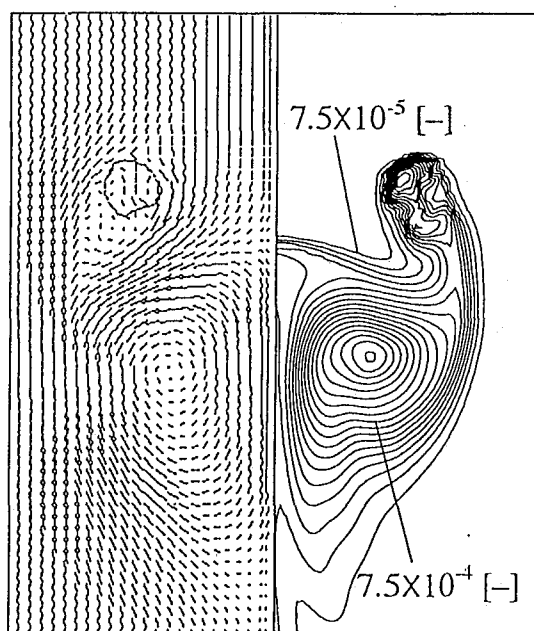
図 5-14 自由運動過程の物質移動解析の結果 1



冠球型 (領域⑤)



揺動型 (領域⑥) 1



揺動型 (領域⑥) 2

物質の移動方向
分散相→連続相

$$D_D = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]} \\ D_C = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

図 5-15 自由運動過程の物質移動解析の結果 (分裂する場合)

すような形で描かれる。スカート型は、液滴の下側が凹み、両端部が細長い形状をしているため、その形状に沿った分布をしていると言える。この場合も、液滴の背後の下流域で循環流れが存在するが、濃度分布が大きく渦を巻いた形になるほどの様子は見られない。また、全体的には液滴前部の濃度分布が密に、すなわち濃度勾配が大きくなる。これは、これらの部分で濃度がゼロの連続相流体と常に接触するためである。ただし、揺動型液滴は、表面全体に渡って濃度分布が密になり、表面全体において濃度勾配が大きくなる。揺動型液滴のこれらの傾向は、液滴下流の大きな循環流による。この循環流の流れのために、濃度の薄い連続相流体が液滴の下側にまで運ばれ、これらの流体と液滴が接触するためである。

液滴内部の濃度分布について観察すると、液滴周りの濃度場の形成と同様に流れの影響を強く受けて、濃度場が形成される。その様子が、明確に理解できるのが球形液滴の場合である。球形液滴内部の循環流に沿った形で濃度分布が形成されるのがわかる。楕円液滴の場合も、比較的にはっきりとその影響が現れている。特に、液滴の端においてその影響が大きい。楕円液滴の場合、液滴の両端において循環する流れが存在するが、その流れを受けて液滴の端における濃度分布が大きく中心部に向かって反り上がった形状となっている。従って、液滴の端では濃度勾配が小さく、中心部では、この端における濃度場の影響により非常に密な濃度分布となる。スカート型液滴および揺動型液滴も楕円型と良く似た傾向となる。つまり、液滴の両端における循環する流れの影響を受けて、楕円液滴ほどではないものの反り上がったような分布形状となる。揺動型液滴の場合は、さらに特徴的な特性が観察できる。液滴の両端では循環する流れに乗って、楕円型およびスカート同様に濃度分布が疎になるが、全体的には液滴表面から均等に物質が移動していることが分かる。それは、液滴中心部に揺動型液滴の形状をした濃度の濃い領域が形成されていることから判断できる。これは、明らかに他の液滴とは異なる特徴である。他の液滴は液滴頭部において新鮮な連続相と接触するために、拡散流束が大きく、背後では拡散流束が小さくなる。つまり、液滴表面から均等に物質が移動することはないから、液滴内部において着目成分濃度は不均一な分布をとる。しかし、揺動型液滴の場合は大きな循環流の存在のために、液滴の背後においても濃度の薄い新鮮な連続相流体と分散相とが接触するため、表面全体に渡って拡散流束が均一となる。言い換えれば、表面全体に渡りほぼ均一に物質が移動することを示しており、そのため、液滴の形状にほぼ合った濃度分布が液滴内部に形成されることになる。つまり、物質の移動は、液滴内部および液滴周りの流れの状態と大きく結びついており、その流れの状態に大きく左右される。従って、液滴内部および液滴周りの流れを正確に評価できないと物質移動に関する評価はできないと言える。

図 5-15 に示した液滴が分裂するような場合も非常に特徴的な現象が数値的に観察できる。まず、冠球状液滴について見ると、この領域を対象とした流動結果は十分に現象を再現できなかったため、ここで示した物質移動の様子は、冠球型液滴におけるそれを完全に再現しているものではない。しかし、ここで液滴が分裂するような場合における物質移動の状態という観点に立って再現された濃度場を見ると、非常に興味深い。本研究では、まず液滴過程の基本である単一液滴について詳細な検討を行っているが、実際の溶媒抽出装置内では、複数の液滴が存在し、互いに干渉しながら運動を行っている。ここに示したように分散相液滴が点在して運動をする場合、点在する液滴が互いに干渉することにより、より複雑な濃度場が形成されることがわかる。従って、複数の液滴が運動するような実際の装置内を対象とした場合、液滴同士の干渉効果は、その装置系にもよるが、無視できない。この結果は、分散相が系内に点在し、干渉して運動するような場合の物質移動現象も解析可能であることを示しており、解析によって複数の液滴を対象とした場合の評価の見通しを得ることができる。次に液滴が、分裂する揺動型の場合であるが、これは実際に分裂することが観察されている。液滴が分裂する前の段階では、先に考察した分裂しない揺動液滴と同様に大きな循環流が存在するために、それに沿った形で、濃度分布が形成される。ただ、ここに示された時間における結果では十分に時間が経過していないため、流れが十分に発達しておらず、循環流の存在する位置が液滴の真下である。この後、少し時間が経過して、液滴は分裂する。分裂して暫くは、分裂する前に形成された循環流が存在するために、その影響が濃度分布の形成に大きく現れた結果となる。しかし、切れた後の液滴周りでは、分裂前とは異なった流れ場が形成されるために、新たな濃度場が形成されることになる。つまり、この後時間が進行するすれば循環流の影響は、次第に薄れていく。つまり、図 5-15 に示したような自由運動時に液滴が分裂する場合は、液滴が分裂する度に、流動状態が変化し、それとリンクして物質移動の形態が変わる非定常物質移動現象となる。従って、これらの様な系に対しては、非定常現象としての評価が必要となる。

5.5.2 連続相から分散相への物質移動

連続相側にある着目物質が自由運動液滴へ移動する物質移動過程の解析結果を図 5-16 に示す。これらは、連続相側に時間 $T = 0.0$ [s] において 初期濃度 $C_c = 0.01$ [-] を設定して解析された結果である。拡散係数として分散相側に $D_d = 1.0 \times 10^{-6}$ [m²/s]、連続相側に $D_c = 1.0 \times 10^{-8}$ [m²/s] を設定した。また、図 5-16 に示した濃度分布は、先のケースと同様に各々の形状の異なる液滴ごとに濃度を分割するための基準の濃度差を決め、その濃度差を 20 分割したものである。

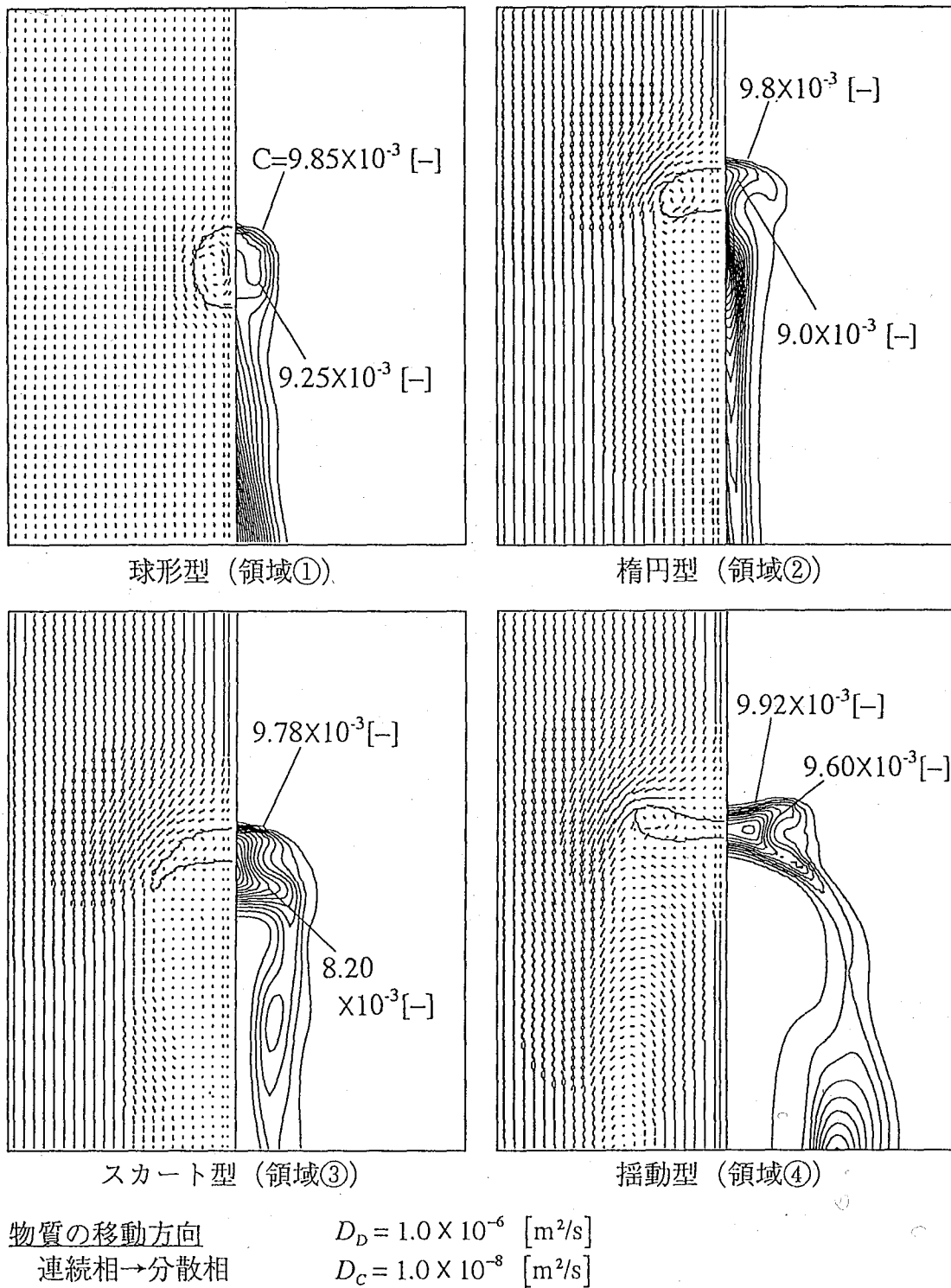


図 5-16 自由運動過程の物質移動解析の結果 2

液滴内部および液滴周りの濃度場の形成の特徴は、物質の移動方向が異なるものの、その特徴は先の結果と同じである。特に、スカートおよび揺動型は、流れに強くリンクした特徴的な濃度場を形成する。

液滴生成過程および自由運動液滴における物質移動の解析結果より、物質移動の大きさは、拡散係数に大きく依存し、形成される濃度場は、液滴内部および液滴周りの流れの場により決まることが数値的に明らかとなった。

5.6 液滴合一時における物質移動過程の解析

液滴形状に依存した液滴と分散相の層との合一過程における物質移動の解析結果を図 5-17 ~ 図 5-20 に示す。ここでは、分散相側に時間 $T = 0.0$ [s] において 初期濃度 $C_d = 0.01$ [-] を設定して解析した結果、すなわち、分散相から連続相へ着目種が移動する過程に対する結果について考察を行う。図は、球形液滴、楕円液滴、スカート液滴、揺動液滴の順番とし、濃度分布は、濃度 0.00 [-] と 0.01 [-] との間を 30 分割して示した。拡散係数として分散相側に $D_d = 1.0 \times 10^{-8}$ [m^2/s]、連続相側に $D_c = 1.0 \times 10^{-6}$ [m^2/s] を設定した。

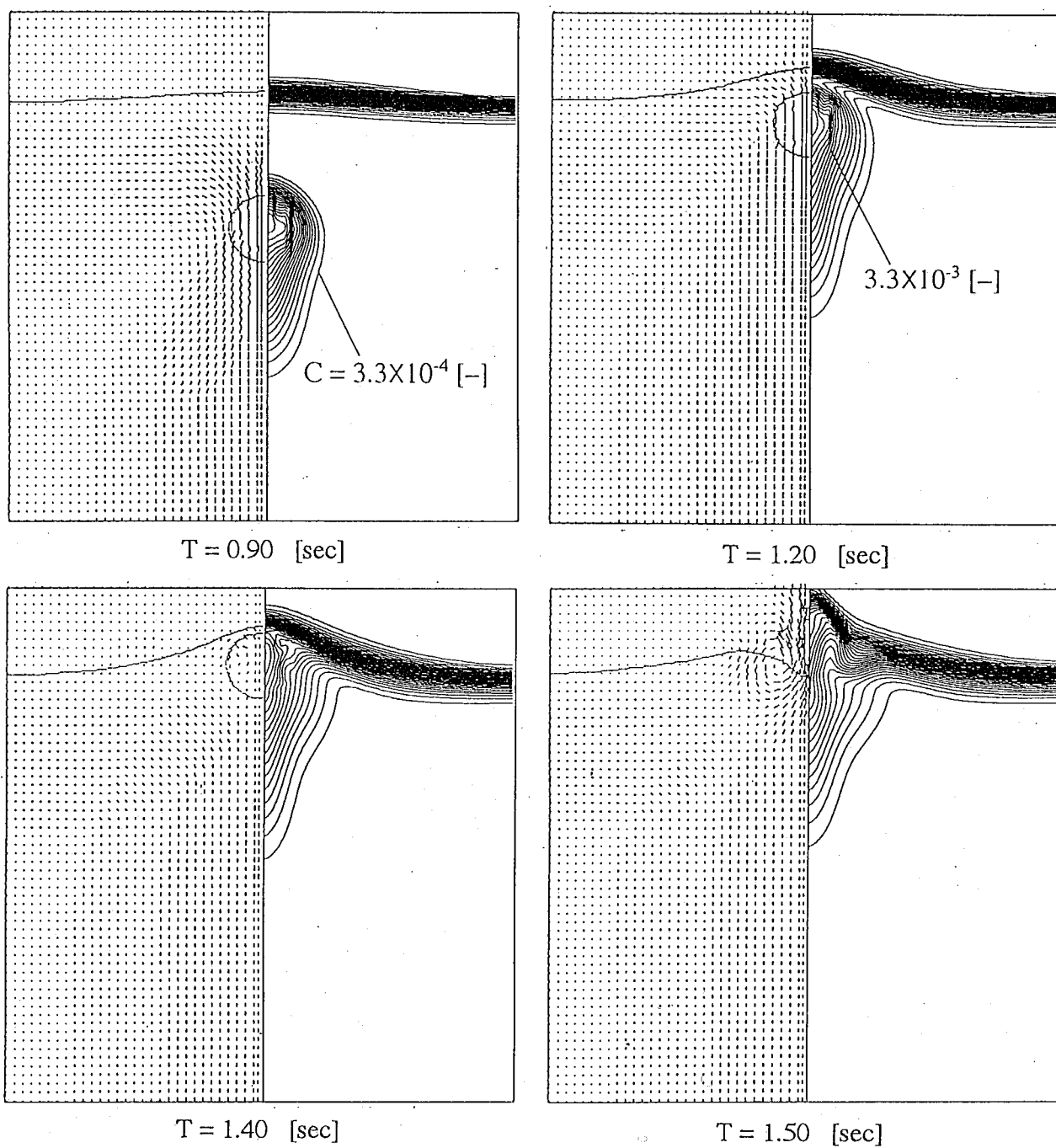
流動解析結果より、ある程度予測されたように液滴形状に依存して合一時の流動状態がそれぞれのケースで異なるために、物質移動の形態も大きく異なってくる。揺動型液滴の場合は、特に特徴的な結果である。これは、自由運動における液滴内部および液滴周りの流れの影響が合一した後も、影響を及ぼすからである。揺動型の液滴の場合は、自由運動時に液滴の背後に大きな循環流が形成され、合一時にもその循環流が分散相の層付近に暫く残るために、その循環流に乗った濃度場が形成されるのが大きな特徴である。球形液滴の場合は、その形状から液滴が受ける抵抗が小さいために、液滴が分散相の層とスムーズに合一する。そのために濃度分布に明確な特徴が観察できるのは、液滴と分散相の層が合一する付近のみとなる。この場合、合一地点では合一による鉛直方向への流れが大きいため、それらの流れに着目種が運ばれた形により濃度分布が形成される。時間 $T = 1.50$ [s] のまさに分散相同士が合一した瞬間では、合一することに生じた循環流が観察されるが、この循環流は、すぐに無くなってしまうために、濃度分布にこの流れの影響は見られない。球形液滴の合一過程では、分散相の層と連続相間の液液界面の乱れが遠くの領域にまで波及しないために、合一点より離れた位置での濃度分布は、殆ど流れの影響を受けない。液滴の形状に関わらず、合一する前での分散相の層と連続相間の界面における濃度分布が非常に密になるが、これは流れの影響を受けずに分子拡散のみで物質が移動していることを意味す

る。この様な濃度分布領域が球形液滴の場合、合一点より離れた位置では、ほぼ保たれた状態になっていることから、流れの影響が合一地点のみであると判断できる。従って、自由運動をしている間に形成された液滴下流方向の濃度分布は、合一点に残ったままになる。分散相の層と液滴が合一する前段階における自由運動時の物質移動では、流れが十分に発達し、定常的になる前に合一するために、前節において見られたような内部の循環流は観察できない。そのため、液滴内部および液滴周りの濃度分布は、流れが定常的な結果の場合に比べて流れの影響を受けないことがわかる。楕円型液滴やスカート型液滴、また揺動型液滴のような界面張力が球形液滴に比べて小さい系になると、かなり様相が異なってくる。

楕円液滴では、自由運動時には球形液滴と同様に液滴下流の流れにのった濃度場が形成されるが、この時に形成されたこの濃度場は、球形滴のように合一点に残った状態にはない。これらの合一過程では、界面付近で比較的大きな半径方向の流れが存在するために、自由運動時に形成された濃度場は、合一と同時に半径方向に滑らかに広がって界面付近の濃度場と繋がる。また、楕円液滴の場合も球形液滴と同様に、上昇速度が流体抵抗によって失速することなく合一に至るために、合一時の分散相の層内での高さ方向の流れが大きくなり、その流れに乗った濃度場が合一点において形成されるのが数値的に観察できる。この流れの影響で形成される分散相の層内での濃度場を球形液滴と比較した場合、楕円液滴の方が濃度分布の間隔が開いた状態になる。つまり、これは分散相から連続相へ物質が移動する場合を例として考えれば、楕円液滴の方が合一が激しく、楕円液滴周りの物質濃度の濃い領域の濃度を分散相の層内に運び込んだことを意味している。

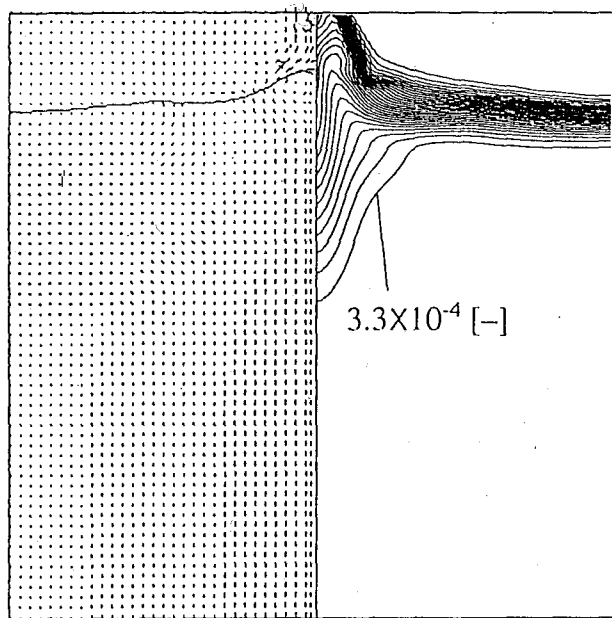
スカート型液滴の場合、球形型および楕円型のような合一時に高さ方向の大きな流れが生じないために、分散相内に合一時の影響がそれほど及ばない。スカート形状の場合、表面積が大きいので、流体抵抗を大きく受けて上昇速度が大きく失速してしまうからである。しかし、上昇速度が急激に遅くなることにより、液滴背後からの流れが、半径方向に向かって流れ出すために半径方向への物質の移動が非常に大きくなる。従って、球形や楕円液滴の場合に比べて、物質がより広い領域にまで移動することになる。また、液滴界面の変動が小さいので、時間が経過するにつれて、濃度場は分散相の層に沿った形で穏やかに形成される。

揺動形の場合、上述したように他のケースとは異なった現象が観察できる。スカート型と同様に表面積が大きいので、流体抵抗が大きく上昇する勢いが小さくなるため、高さ方向の大きな流れが生じず、分散相内に球形や楕円液滴のような影響が及ばない。揺動型液滴における合一過程は、流動解析において述べたが液滴と分散相の層が合一する際に、液滴の両端から合一し ($T =$

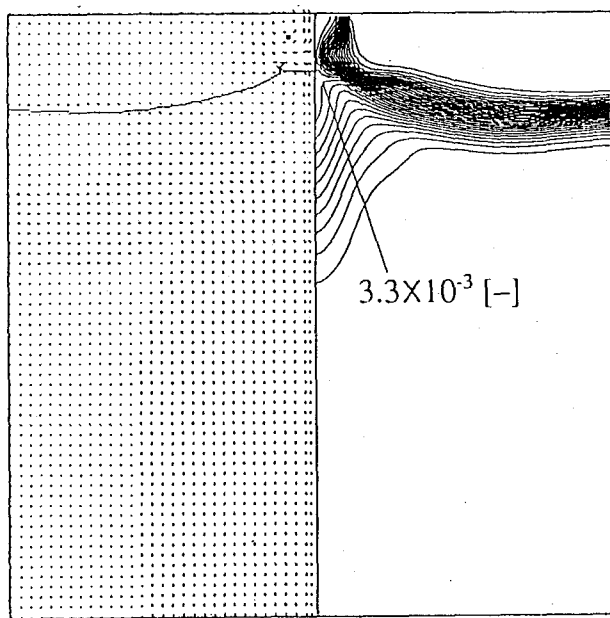


物質の移動方向 $D_D = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$
 分散相→連続相 $D_C = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$

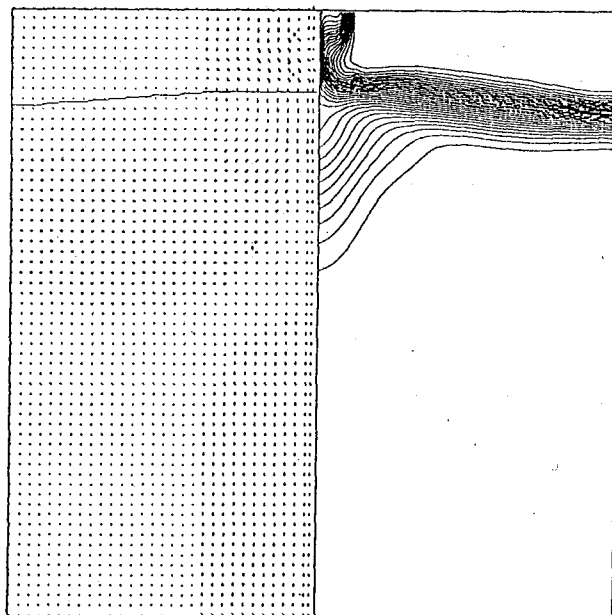
図 5-17 合一過程の物質移動解析の結果（球形） 1



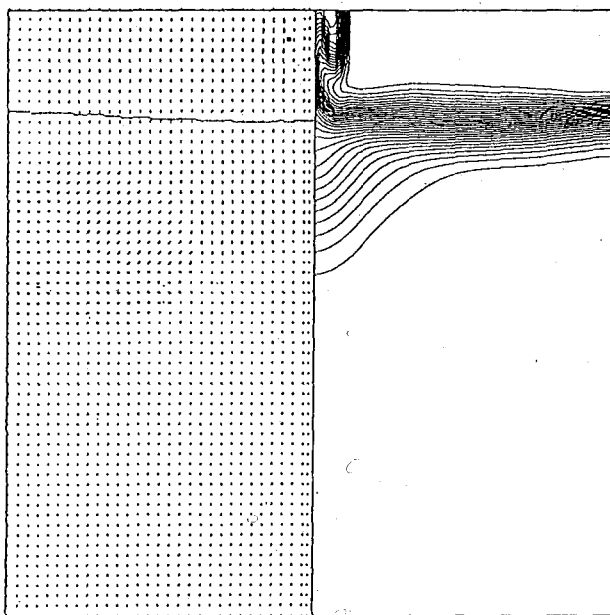
T = 1.60 [sec]



T = 1.80 [sec]



T = 2.00 [sec]



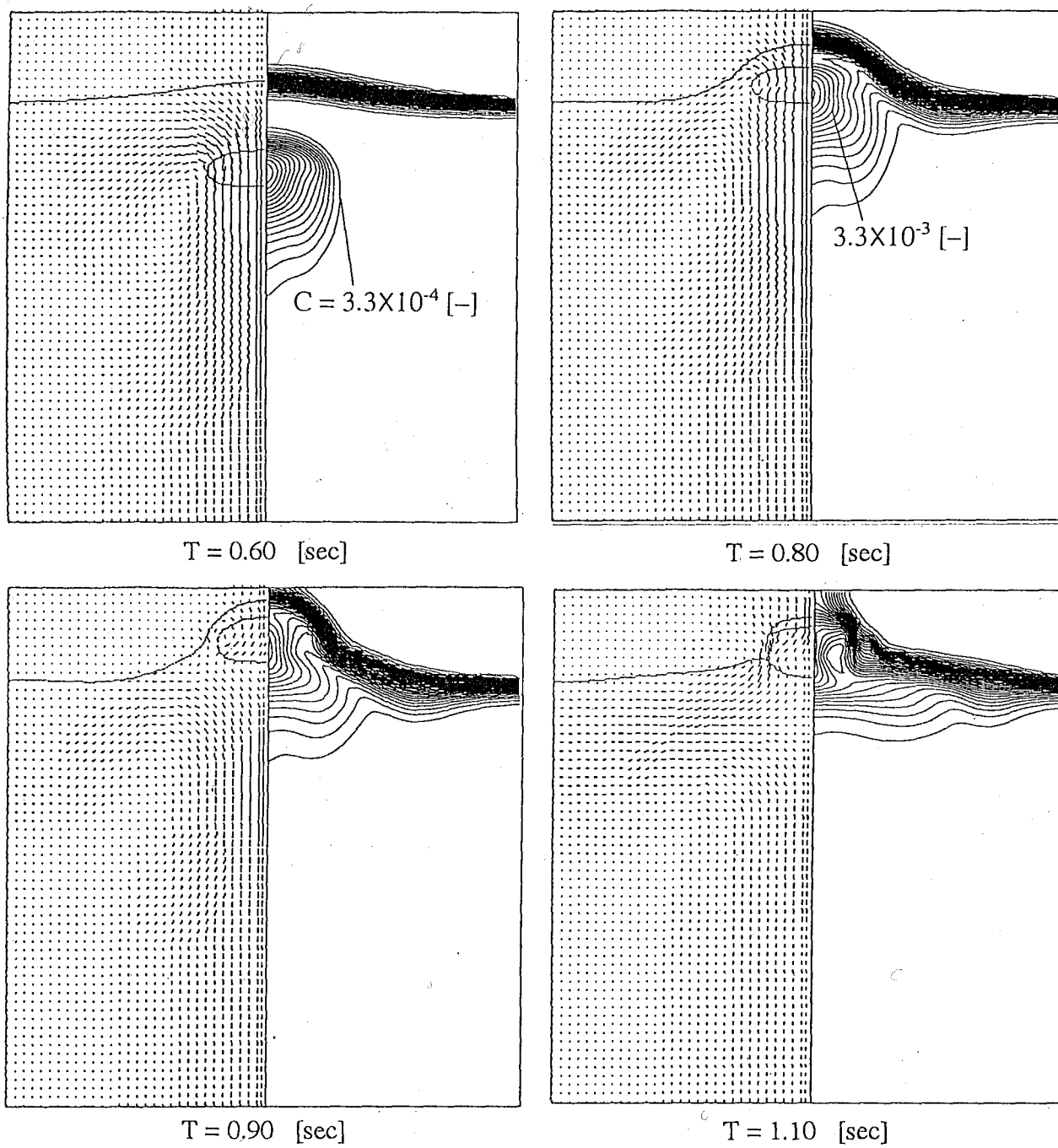
T = 2.30 [sec]

物質の移動方向
分散相→連続相

$$D_D = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

$$D_C = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

図 5-17 合一過程の物質移動解析の結果 (球形) 2

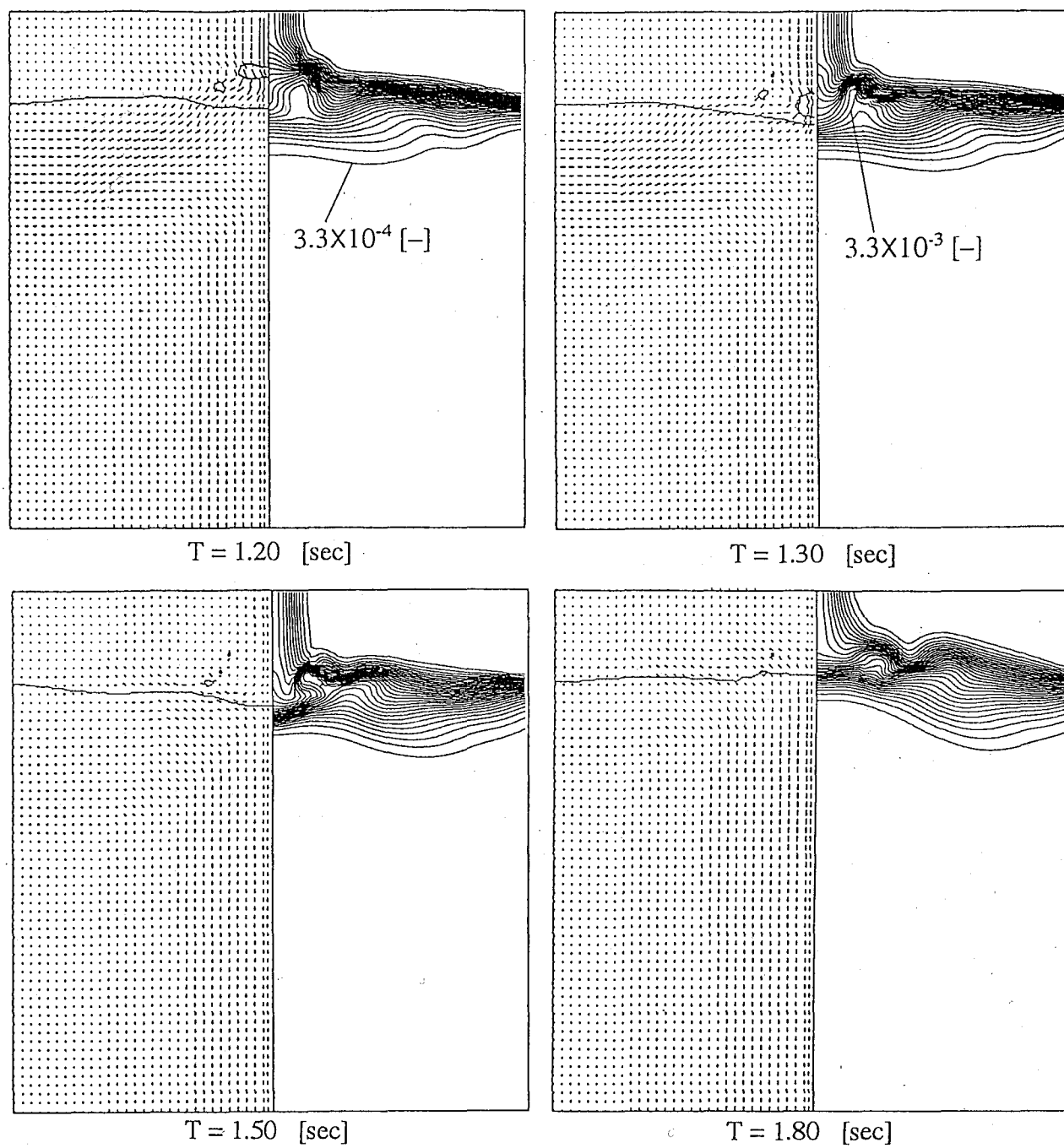


物質の移動方向
分散相→連続相

$$D_D = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

$$D_C = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

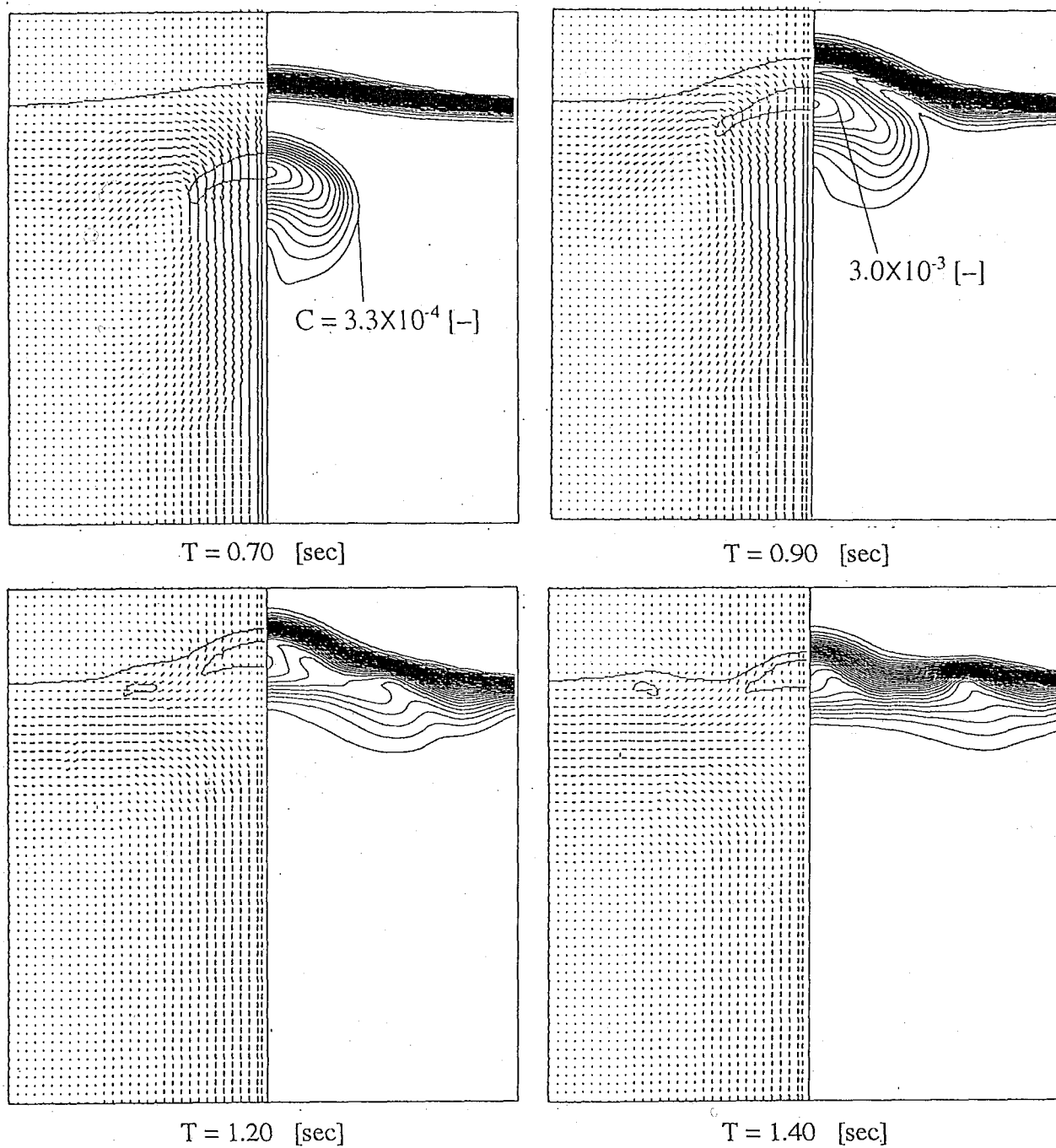
図 5-18 合一過程の物質移動解析の結果 (楕円形) 1



物質の移動方向
分散相→連続相

$D_D = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$
 $D_C = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$

図 5-18 合一過程の物質移動解析の結果（楕円形） 2

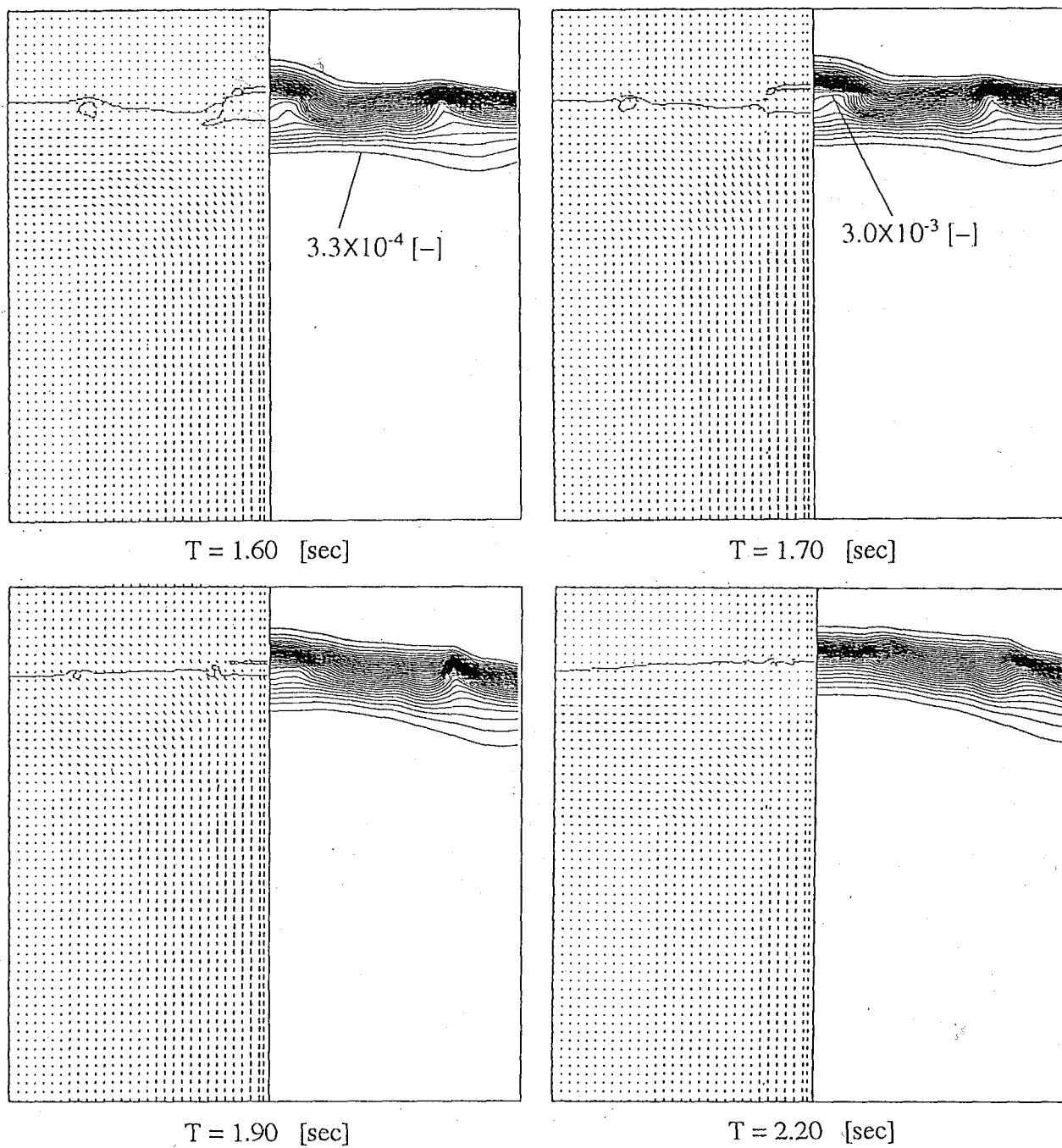


物質の移動方向
分散相→連続相

$$D_D = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

$$D_C = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

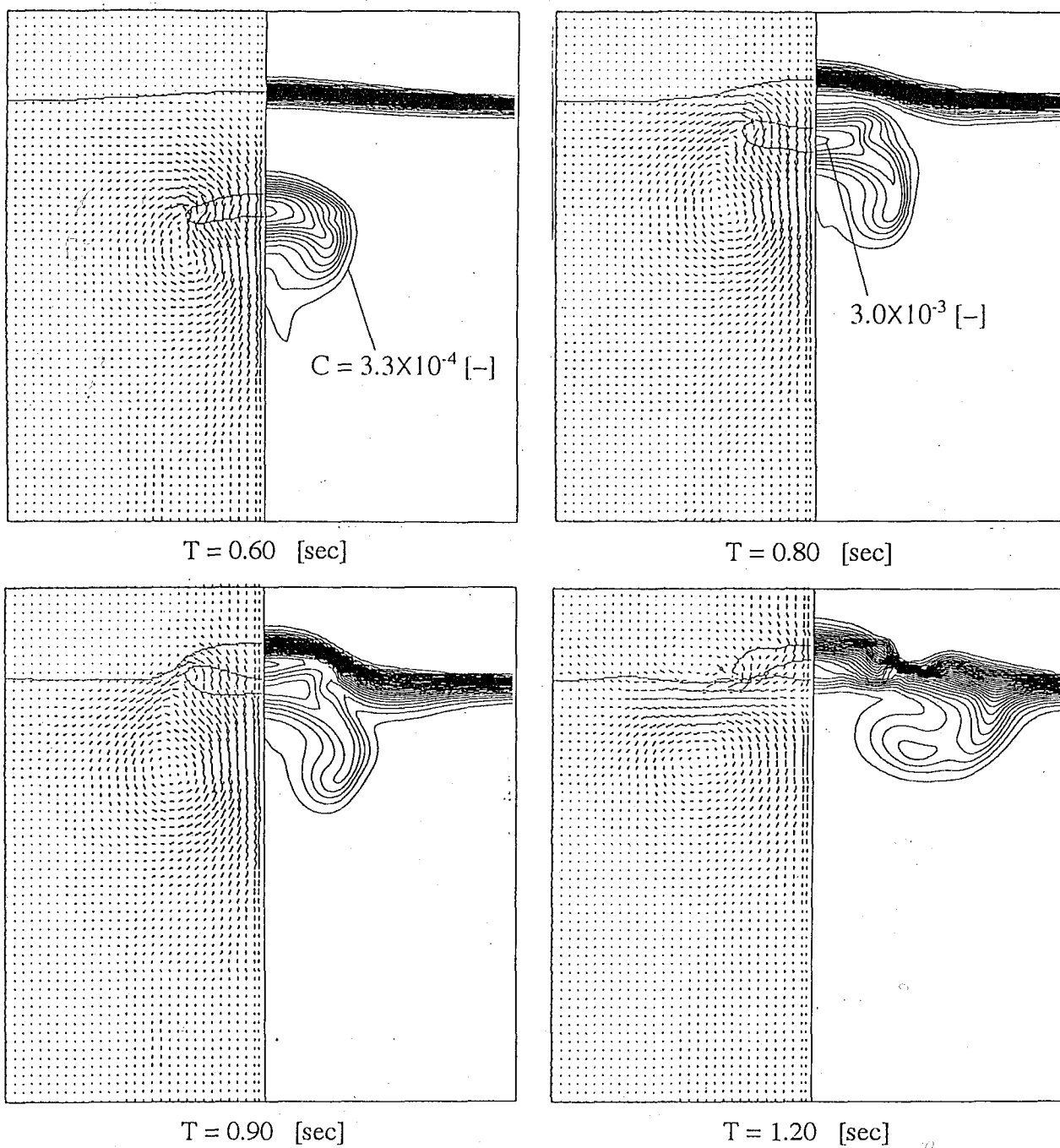
図 5-19 合一過程の物質移動解析の結果（スカート形） 1



物質の移動方向
分散相→連続相

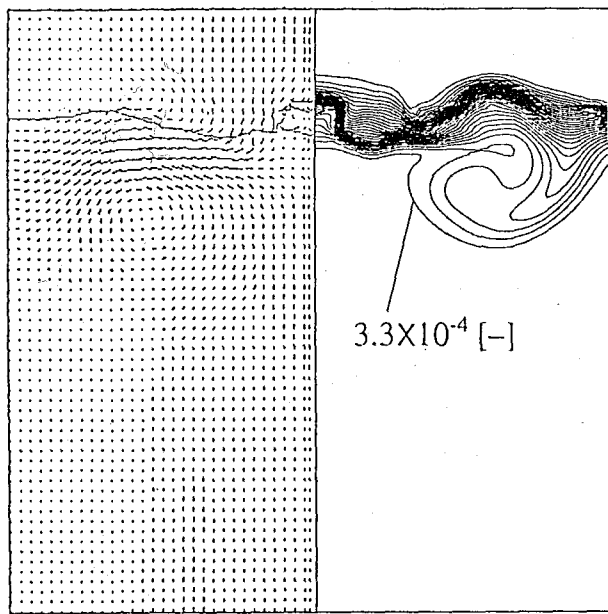
$D_D = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$
 $D_C = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$

図 5-19 合一過程の物質移動解析の結果（スカート形） 2

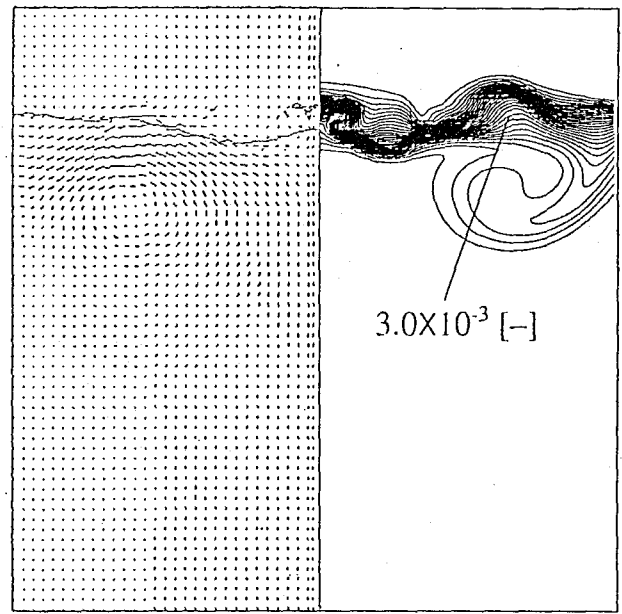


物質の移動方向 $D_D = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$
 分散相→連続相 $D_C = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s}]$

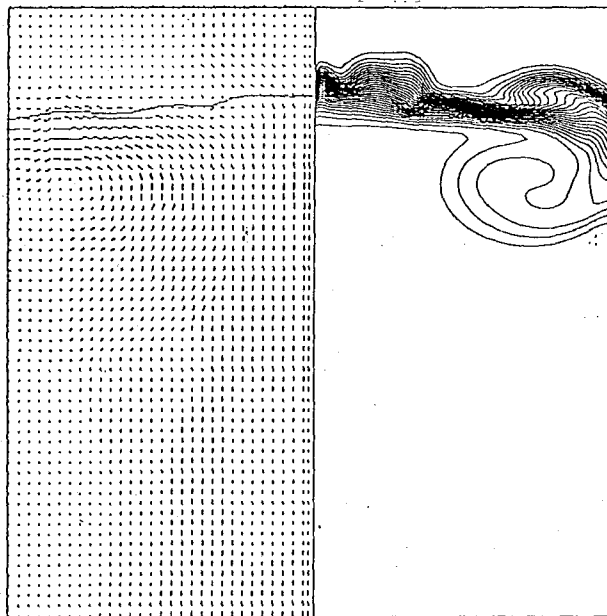
図 5-20 合一過程の物質移動解析の結果（揺動形） 1



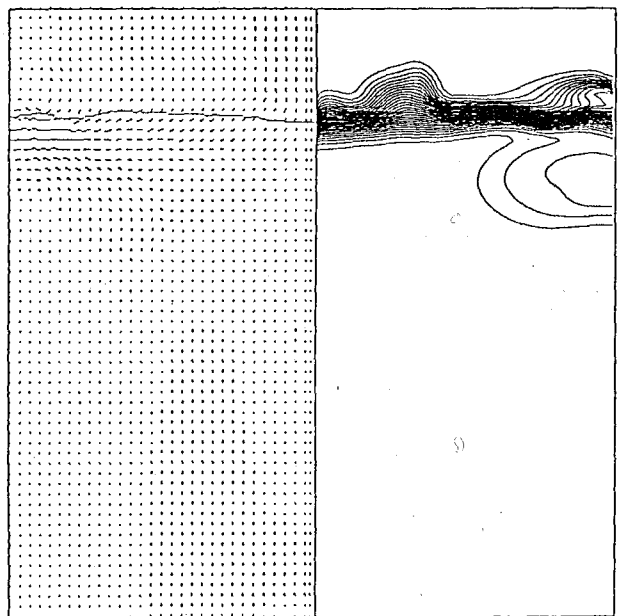
$T = 1.40$ [sec]



$T = 1.50$ [sec]



$T = 1.90$ [sec]



$T = 2.30$ [sec]

物質の移動方向
分散相→連続相

$$D_D = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

$$D_C = 1.0 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

図 5-20 合一過程の物質移動解析の結果 (揺動形) 2

1.20 [s])、それが一旦切れて分裂し、再び両者が合一する ($T = 1.40$ [s]) という複雑な挙動をする。それらの影響もあり他のケースより界面の変動が激しく、分散相の層内の濃度分布を見れば明らかであるが、濃度分布が非常に凸凹したものとなる。この形状は、時間と共に波打つように変化する。一方、連続相側には循環流の影響が大きく残った状態となり、循環流の形状に沿った形の濃度場が形成される。これら循環流は、時間が経つにつれて分散相の層に沿って半径方向に移動していくために、それに合わせて、これらの濃度場も半径方向に移動する。これは、一つの濃度の固まりが動いていくようなものとして見ることができる。

一般的に、液滴生成時および液滴合一時において物質の移動度が、大きくなると言われている。これは、液滴生成時では新鮮な流体同士が接触するためであり、液滴合一時は、合一による流れの乱れや界面が攪乱することにより、分散相が新鮮な流体と接触するためである。これらの過程は、分散相側の形状が時間と共に大きな変化をする（すなわち、表面積が時間と共に変化する）非定常物質移動現象であるために、実際に、実験的にそれらの現象を評価することは難しかった。なぜなら、これらの過程において実験的に得られる情報は、現象の時間ごとにおける情報ではなく、これらの現象が終わった後の総合的な量として得られるからである。そのため、形状が一定とした近似が可能となる球形液滴を対象とした自由運動液滴と連続間における物質移動に關しての研究が中心的に調べられてきた。しかし、液滴生成過程や合一過程における物質移動の評価は非常に重要であり、ここで示されたように時間ごとの物質移動形態は明らかに異なる。合一時には液滴形状に依存して物質移動の状態は全く異なる。従って、これらの現象を評価するのに数値解析が、非常に有用な方法の一つであることがわかる。つまり、数値的に現象を再現することにより、時間ごとの情報を得ることができる。これらの具体的な評価に関しては、後節で検討する。また、合一過程をはじめ各液滴過程における結果から明らかなように、物質の濃度場の形成には、対象領域における流れの状態が非常に強く影響を与えることがわかる。

5.7 液液平衡モデルによる解析

前節までは、液滴の形状に依存した、つまり、流体物性に依存した流れ場での物質移動の特徴を把握するために、液液界面での濃度変化が連続的であるものとして解析を行った。実際に実用上で遭遇する物質移動では、純液の蒸発などの特殊な例外を除けば、界面の両側に濃度分布が存在する場合がほとんどである。これらを解析上で実現することは難しいが、言い換えれば、実験的にもこれらのことを詳細に考慮することが困難であることを意味する。これは、界面上の濃

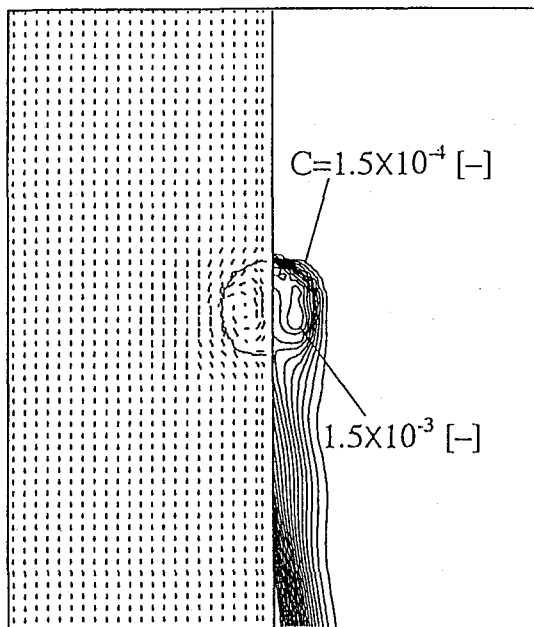
度を知ることができないからである。実際に実験結果より物質移動係数を求める場合、様々な仮定の下に導出された物質移動係数の推算式が使われ、 Sh 数等の無次元数が求められているケースが非常に多い。前節における結果より明らかなように当然、界面濃度は流れにより運ばれてきた物質の濃度により界面上で分布を有する。従って、物質移動現象に特有の界面上で濃度が不連続になると言う現象は、事実上、一般的に化学プロセスにおける物質移動現象の評価を曖昧にしていると言える。本節では、4章において展開した液液界面上の濃度平衡関係を考えるための数値的にモデルを用いた解析結果について説明する。

図 5-21 に球形液滴の自由運動時の物質移動を一例にとった解析結果を示した。図は、分散相から連続相へ物質が移動する場合の結果である。解析結果 1 が基準となる結果で、分散相側拡散係数に $D_d = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$ 、連続相側拡散係数に $D_c = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$ を設定して、濃度が連続的に変化するとしたものである。つまり、式 (4-21) により表される平衡関係における分配係数 m が $m = 1$ の場合である。これを、基準に $m = 0.01$ の場合の結果を解析結果 2 に、また、 $m = 100$ とした場合を解析結果 3 に示した。解析結果 2 および解析結果 3 における解析は、4章におけるモデルにしたがって式 (4-26) の関係の下に解析されたものである。

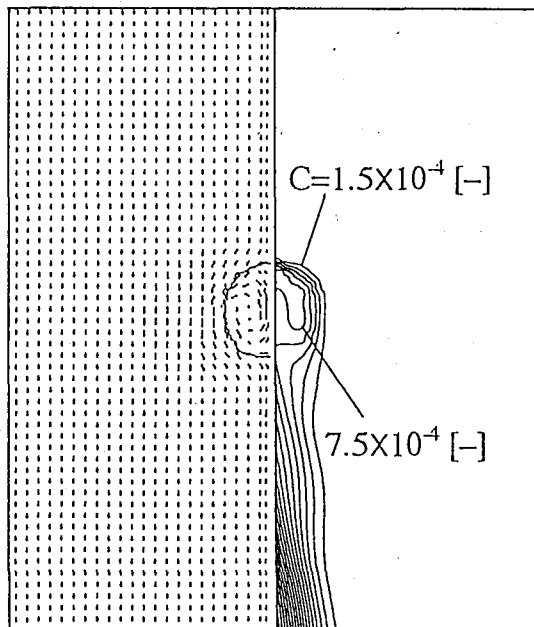
これらの濃度分布は、分配係数の大きさに対応した解析結果になってはいるが、4章において述べたような理由から、これらの結果の妥当性を判断することは、現在のところ難しい。ただ、これらの平衡モデルは、境界層の厚さを一定とした仮定を行ったものであるために、分配定数が極端に大きい（小さい）系に対しては、過大（過小）評価する可能性があるが、1に近いようなケースではある程度の妥当であると考えられる。

これらの解析モデルとは別に、これらの系に対する評価法として違った側面から考えると、物質移動を対象とした解析においてパラメータ的に扱うことができるのは拡散係数である。固体球からの物質移動解析の結果から分かるように、本研究手法を用いた物質移動解析では、界面濃度に妥当な値を設定できれば流れ場における物質移動の評価が可能である。これらのことを考えれば界面で平衡が生じる系に対する評価法として、両相における拡散係数をパラメータとして考え、界面での濃度を対象としている現象に合うように拡散係数の操作を行う方法が考えられる。このような手法により評価する方法は、一つの有用な方法として挙げられよう。

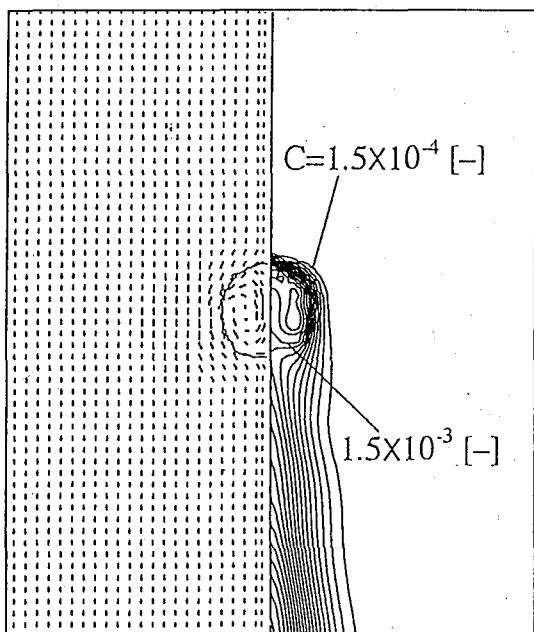
数値的に物質移動を評価する場合は、系内での局所濃度に関する情報が得られるが、実際には、液液平衡関係にあるような系に対しての界面濃度を知ることが、実験的に物質移動を評価する場合と同様に非常に難しい。しかし、実際に装置の設計やシステムの最適化に関する評価を行うことを考えた場合に必要な情報は、物質の移動量であり、物質移動係数である。実用的には界



解析結果 1 ($m = 1.0$)



解析結果 2 ($m = 0.01$)



解析結果 3 ($m = 100$)

物質の移動方向
分散相 → 連続相

拡散係数 $D_D = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$
 $D_C = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$

図 5-21 液液平衡モデルによる解析結果

面濃度が含まれた形式で定義される物質係数係数の代わりに総括物質移動係数が用いられる。これらの考え方の概念図を図 5-22 に示す。図に示された物理量によって総括物質移動係数は、次式で定義される。

$$\begin{aligned}
 N &= \rho K_I (C_{I\infty} - C_I^*) \\
 &= \rho k_I (C_{I\infty} - C_{IS}) \\
 &= \rho k_{II} (C_{IIS} - C_{II\infty}) \\
 &= \rho K_{II} (C_{II}^* - C_{II\infty})
 \end{aligned} \tag{5-7}$$

ここで、 N は物質移動流束、 K は総括物質移動係数、また、 k は物質移動係数である。総括物質移動係数の考え方は、主流濃度と平衡にある仮想的界面濃度 C_I^* 、 C_{II}^* の差を物質移動の推進力とするものである。仮想的界面濃度は、平衡線を用いて求められる。式 (5-7) より最終的に次式の関係が導き出される。

$$\frac{1}{K_I} = \frac{1}{k_I} + \frac{m}{k_{II}} \tag{5-8}$$

$$\frac{1}{K_{II}} = \frac{1}{mK_I} = \frac{1}{mk_I} + \frac{1}{k_{II}} \tag{5-9}$$

式 (5-8) は I 相基準の総括物質移動係数、また、式 (5-9) は II 相基準の総括物質移動係数である。これらの関係により、界面濃度が未知であっても各相の物質移動係数が既知ならば、総括物質移動係数を求めることができる。界面の一方の側にしか濃度分布が存在しない場合は、総括物質移動係数と物質移動係数は等しくなる。溶媒抽出過程においては、分散相および連続相の両相において濃度分布が形成されるため、両相の物質移動係数を考えた、総括物質移動係数を考える必要がある。これらの総括物質移動係数に関する式 (5-8) および式 (5-9) から明らかなように、物質移動係数が正確に評価できれば、物性パラメータである分配係数の値は、既知であるため総括物質移動係数を評価できることになる。界面での物質移動を浸透説により考えると、つまり、物質が液液界面近傍の境膜中を非定常的に分子拡散により移動するということを考えれば、液液界面での拡散流束は、界面の濃度に関わらず一定である。すなわち、連続的な濃度変化を仮定して解析することにより、その系での物質移動係数の評価が可能であることを意味する。すなわち、式 (5-8) および式 (5-9) で定義される総括物質移動係数を数値的に求めることが可能である。

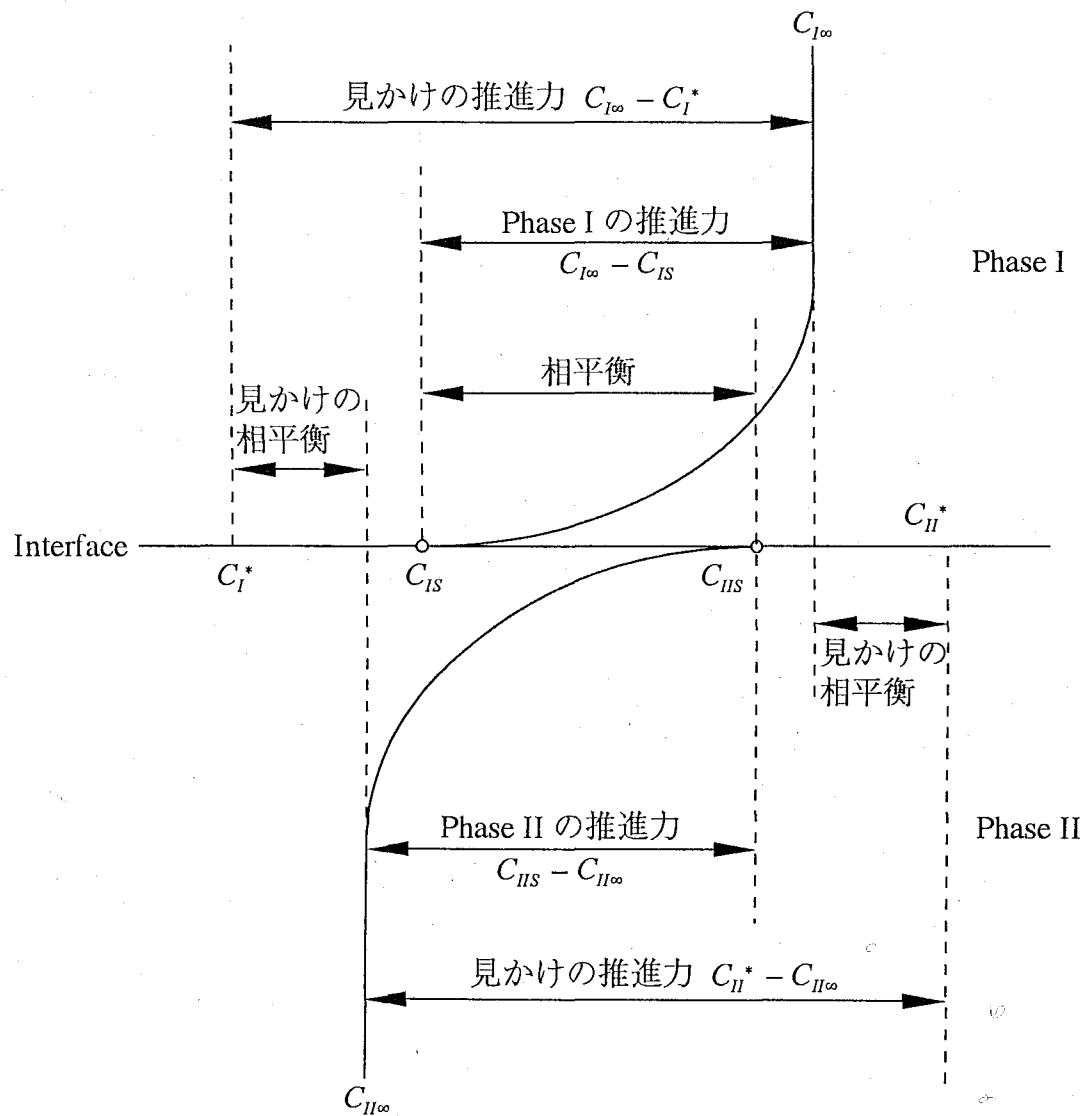


図 5-22 総括物質移動係数の考え方の概念図

このことは解析的また半実験的に求められている物質移動係数の導出式や Sh 数の評価式に、分配係数は関与しないことからわかる。従って、本解析手法により実用的に必要な物質移動に関する情報を得ることは可能である。いずれにしても、液液界面でのこれらのモデル化および評価法に関する問題は、今後の課題として残る。

5.8 物質移動の定量的評価

これまで、流動および物質移動に依存した物質の形態について検討してきた。これにより、物質移動により形成される濃度場は流れに大きく依存することが、数値的に明らかにされた。数値解析により液液系における物質移動を評価することの最大の利点は、物質移動に関する情報を各プロセスに対して時間ごとに局所적および定量的に得られることである。これまで、実験による物質移動の評価は、無次元数による実験式を求めることを中心に、精力的に行われてきたが、実際の系は、幾つかの運動プロセスを含む複雑なものであるため、実験により得られた成果が反映されにくい。これらの実験的なアプローチは、球形液滴の自由運動時におけるものが最も多いが、実用的な装置内の液滴は、球形で運動することは少なく、その形状は時間的に変化し、かつ液滴の大きさによっては内部の循環流は無視できない。形状が変化するということは流れおよび表面積が時間的に変化するということであり、特に表面積の変化は大きく物質移動の評価に大きな影響を及ぼす。

溶媒抽出装置では液液分散系を実現するために、必ず液滴生成過程が存在し、その時の物質移動の評価は非常に重要であり、その評価を無視することはできない。また、パルスカラムでは、分散相の層と液滴が合一する過程があり、これらの過程における物質移動の評価も同様に重要である。パルスカラムでは、液滴生成後に液滴が自由運動するための空間が非常に小さく、すぐに合一過程に至るため、それらの時間が非常に短い。そのために液滴内部および液滴周りの流れ場は定常的ではなく、これらの系は、物質移動を時間的に追跡する必要がある典型的なものである。

本節では、まず、液滴の表面積が大きく変化する場合の物質移動の数値的評価の一例として、自由運動過程における物質移動を考察する。これら自由運動過程の研究は多いが、球形には限られているために、液滴形状の違いによる物質移動を評価することは、非常に意義深い。次に、様々な液滴過程を有する非定常物質移動現象としてパルスカラム内の液滴生成から合一までの物質移動について検討する。評価の対象とした系では、物質は分散相から連続相へ移動するものとした。ここでの評価対象とした系は、あくまでも一例として取り上げるものである。

5.8.1 自由運動過程の定量的評価

液滴形状に依存した（体積が等しく、表面積が異なる。）物質移動を比較・評価するために、流れ場は、自由運動挙動の解析で得られたものを用いた。ここでは、運動途中に液滴が分裂しない4つの領域を取り上げる。

ここで、連続相側の拡散係数の設定の方法として

- ① 単純に同じ値の拡散係数を連続相側に設定する。
- ② これらの系を物理的に同じ尺度で測ることの出来る無次元数を用いて連続相側の拡散係数を設定する。

の2つの方法により設定し、考察を行った。解析では、この両方法に基づいて拡散係数を設定した。ここで、物理的に同じ尺度で測るための無次元数として Pe 数を考えた。 Pe 数は次式により定義される。

$$Pe = Re \cdot Sc = \frac{Vd}{D_c} = \frac{\text{Bulk mass transfer}}{\text{Diffusive mass transfer}} \quad (5-10)$$

ここで、 V は、液滴の上昇速度を表し、また、 d は液滴径である。ここで、 Pe 数を考えることは物理的な意味からも妥当であると思われる。実際、 Sh 数の相関式に Pe 数を用いている場合は多数あり、式(5-2)の Ranz-Marshall 型の式も Pe 数がベースとなっている。

図5-23～図5-25に各々の液滴に対する液滴内部の着目成分濃度の時間変化を示す。図中の分散相内部の濃度は、平均値である。分散相内部の濃度変化を着目することにより、物質の正味の移動量の大きさを比較することができる。ここで、注意することは、これらの系に対しては、物質の正味の移動量を Sh 数の大小によって比較できないということである。一般的に物質移動に関する整理をするために Sh 数が用いられるが、 Sh 数の物理的意味は、Mass diffusivity / Molecular diffusivity である。従って、 Sh 数の大小によって物質移動の大きさを比較することができるのは、例えば球形液滴のような体積形状係数と表面積形状係数が同一の場合のみである。図5-23は、連続相側に同一の拡散係数を設定した場合で、拡散係数として分散相側に $D_d = 1.0 \times 10^{-8} [\text{m}^2/\text{s}]$ 、連続相側に $D_c = 1.0 \times 10^{-6} [\text{m}^2/\text{s}]$ を設定した。図5-24は、 Pe 数が各々のケースに対して一定になるようにした場合で、 $Pe = 120$ に統一した。（ $Pe = 120$ の場合、連続相側の拡散係数は、球形型が $D_c = 1.0 \times 10^{-6} [\text{m}^2/\text{s}]$ 、楕円が $D_c = 3.76 \times 10^{-6} [\text{m}^2/\text{s}]$ 、スカート形状が $D_c = 3.33 \times 10^{-6} [\text{m}^2/\text{s}]$ 、揺

動型が $D_c = 3.33 \times 10^{-6} \text{ [m}^2/\text{s]}$ となった。) 図 5-25 は、分散相側の拡散係数の影響を見るために図 5-23 のケースにおいて分散相側の拡散係数の値を大きくしたものである。各々の図から明らかに、各液滴形状とも、対数スケールに対して分散相濃度は、ほぼ直線的に減少する。最も分散相濃度の減少が大きいのは、揺動型液滴であり、球形液滴は他のケースに比べて最も減少の度合いが小さい。従って、最も物質の移動が大きい系は、揺動型液滴であると言える。同じタイム・スケールで比較した場合、物質の正味の移動量の大きさは、拡散流束と表面積の積により決まってくる。数値的に求められた表面積の大きさは、小さいものから球形液滴、楕円液滴、スカート液滴、揺動液滴の順番であり、その大きさは球形液滴を基準に楕円が球形の 2.6 倍、スカートが 4.8 倍、揺動型が球形の 15 倍であった。従って、揺動型の場合は表面積の大きさが他のケースに比べて非常に大きいため、物質の移動量が多いと言える。また、楕円液滴は、表面積の大きさに比較して、物質の移動量が非常に多く、液滴表面に渡った平均の拡散流束が大きいと言える。拡散流束の大きさは濃度勾配に比例し、それは流れの状態と依存しているため、流れの評価が非常に重要となることが新たに確認できる。また、 Pe 数が一定になるように拡散係数を設定した場合も図 5-23 と同様の傾向がある。ただ、球形液滴と他の 3 ケースの差が小さくなった形となる。これは、 Pe 数が一定になるように設定された拡散係数が図 5-23 の場合に比べて、大きな値となるために分散相側の物質移動抵抗がより大きくなり、物質の移動が図 5-23 より少なくなるためである。また、分散相側の拡散係数を大きく設定した場合の結果である図 5-25 と図 5-23 を比べると、図 5-25 の方が濃度が減少する勾配が大きい。図 5-23 の場合は分散相側に物質移動抵抗があることになるが、分散相側の拡散係数を大きくすることにより、物質移動の抵抗が無くなるからである。従って、分散相側の拡散係数を把握しておくことは、物質の移動を評価する上で非常に重要なことであると言える。

図 5-26 ~ 図 5-28 に液液界面濃度の時間変化を示す。図中の界面濃度は、平均値で、これらの図は、それぞれ図 5-23 ~ 図 5-25 の結果と同条件で得られたものである。これらの傾向は、分散相内の濃度の時間変化と同様で、物質は液液界面を横切って連続相側に移動するため、当然、分散相内部の減少と共にこのような傾向となる。つまり、分散相内部の濃度と界面濃度が密接に影響し合っていることを示す。しかし、詳細に見るとその減少する濃度の傾向は、分散相内濃度のそれとは異なることが分かる。分散相内濃度は対数スケールにおいて、ほぼ直線的減少傾向であったが、この場合は、直線とは言えず、特に球形液滴は、その特徴が顕著である。これは、液滴の挙動が時間的に変化することに起因している。つまり、液滴内部および液滴周りの流動状態が一定であれば、ある一定の傾向を示すと考えられるが、実際には、そのようなことはない。流

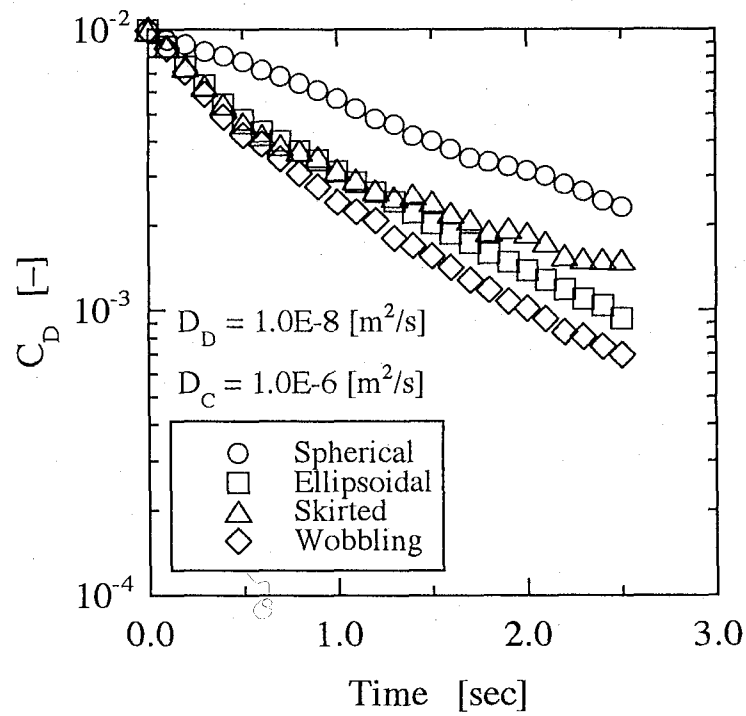


Fig. 5-23 分散相液滴内の着目成分濃度の時間変化 1

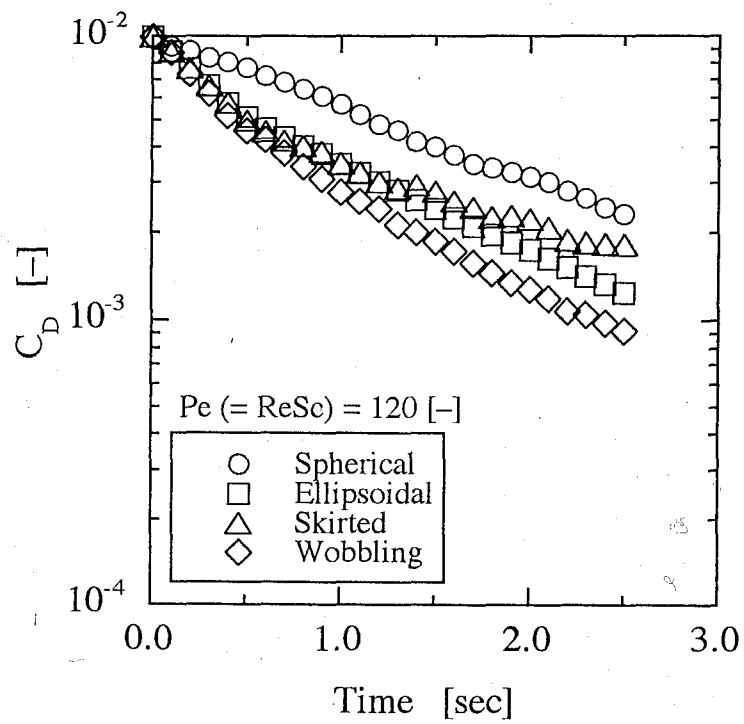


Fig. 5-24 分散相液滴内の着目成分濃度の時間変化 2

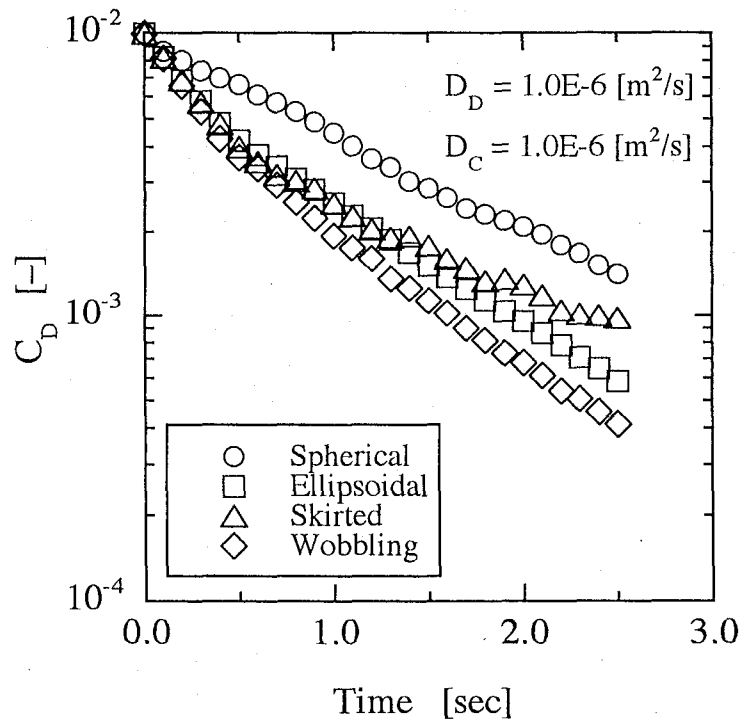


Fig. 5-25 分散相液滴内の着目成分濃度の時間変化 3

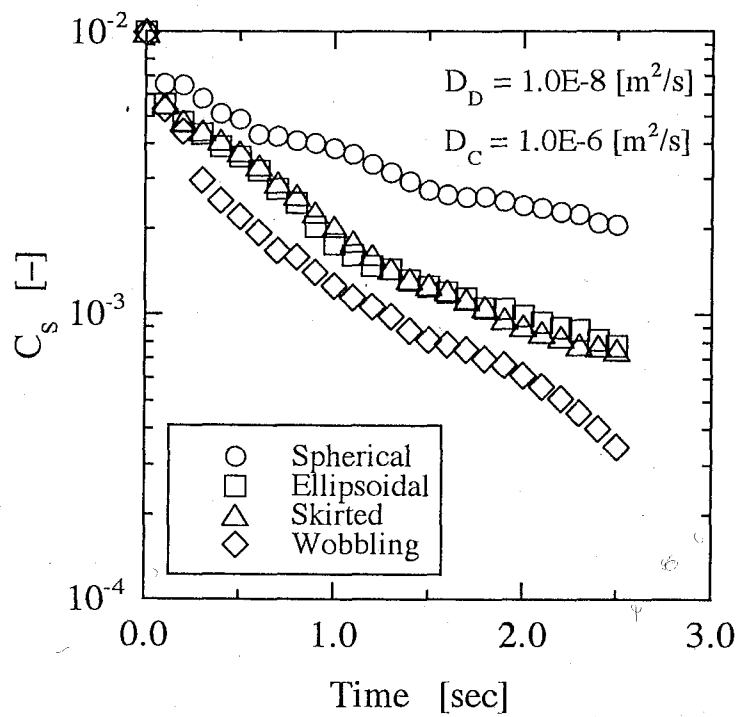


Fig. 5-26 液液界面濃度の時間変化 1

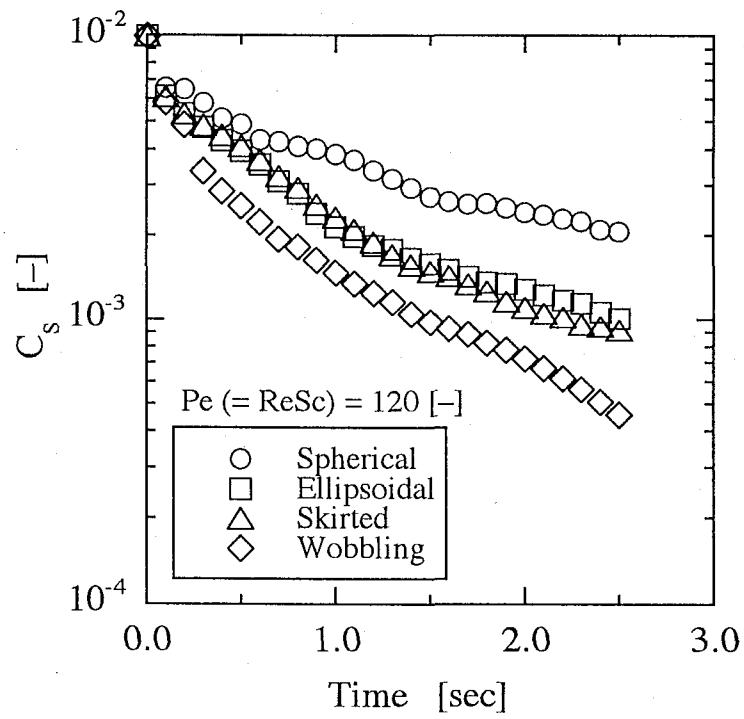


Fig. 5-27 液液界面濃度の時間変化 2

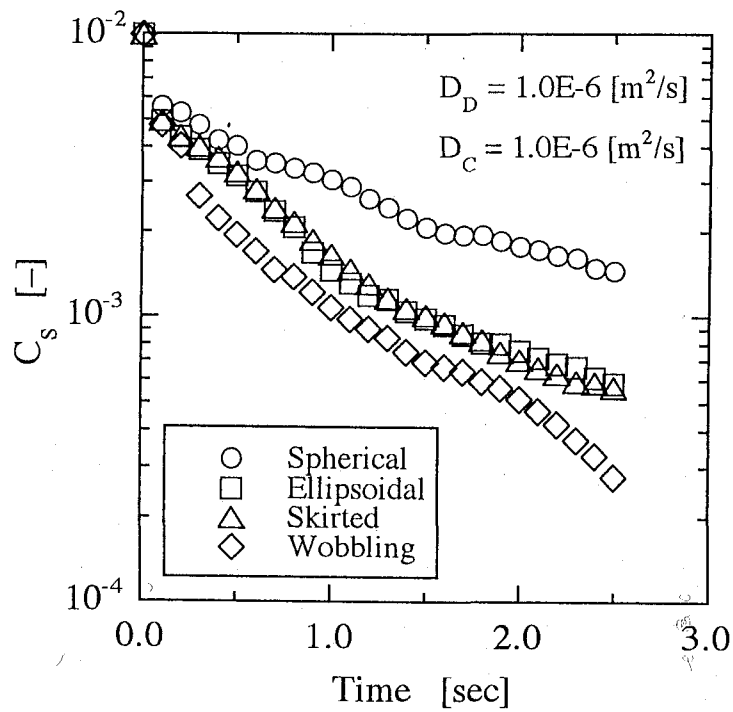


Fig. 5-28 液液界面濃度の時間変化 3

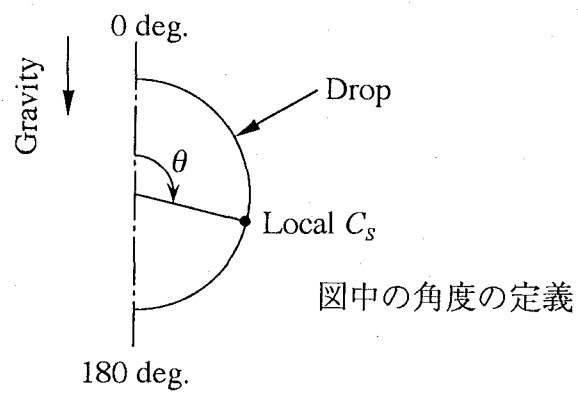
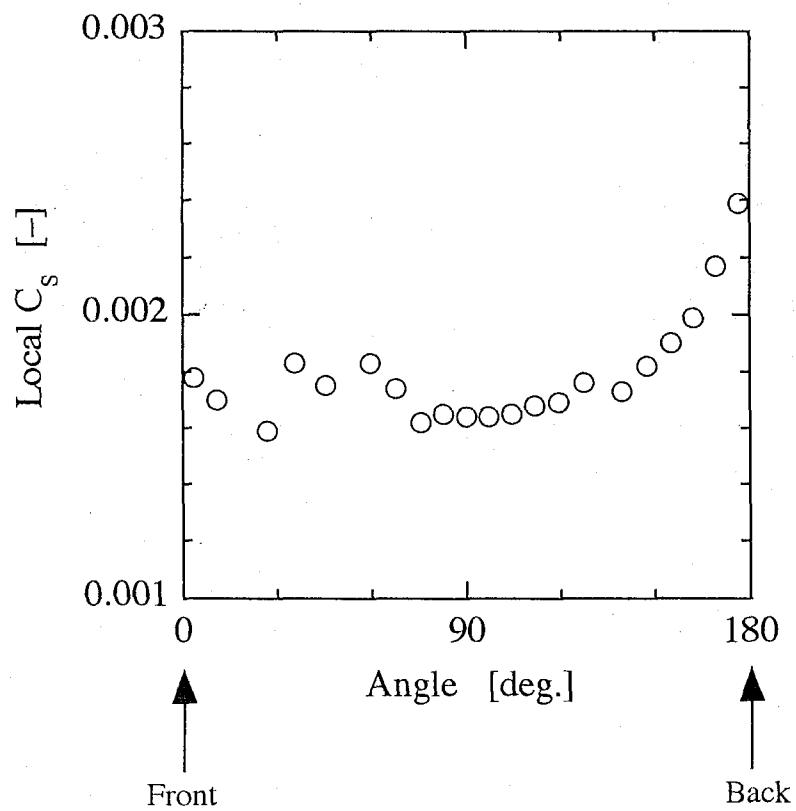


Fig. 5-29 局所界面濃度の変化（球形液滴）

動解析結果から明らかなように、球形液滴の上昇速度 (Re 数) は、他のケースに比べ時間的に微妙に変化し、揺動液滴は、ゆらゆらと揺動、振動しながら運動する。時間的に形状が安定しないと、液液界面での連続相濃度との接触状態が変わり、内部流動も運動により微妙に異なってくるために、液液界面濃度もそれらの影響により変化する。ここでは界面濃度の液滴表面に渡った平均値で示したが、実際には、界面局所により異なり、分布を持つ。その分布は、液滴形状に依存して大きく異なることは容易に想像がつくが、ここで球形液滴を例にした液滴界面上の濃度分布を図 5-29 に示す。横軸は図に示したように、液滴中心を基準に液滴中心線の前部を 0 [deg.]、液滴中心線の後部を 180 [deg.] とした角度である。これから明らかなように、界面局所において界面濃度が大きく異なっていることがわかる。球形液滴の自由運動過程における濃度場から明らかに球形液滴の場合、連続相の流れは液滴形状に合ったスムーズな流れであるため、濃度を持たない新鮮な連続相と接触している界面位置は、液滴頭部から液滴サイドにかけてである。また、液滴背後では、ある濃度を持った上流からの連続相流れと接触する。図 5-29 の界面濃度の分布を見れば、それらの傾向が明白に現れている。角度 0 [deg.] ~ 120 [deg.] の範囲までは界面濃度は小さく、液滴の背後に近づくにつれて (角度 120 [deg.] ~ 180 [deg.]) の界面濃度は大きくなる。これらの数値結果から考えると、液液分散系の界面濃度は、注意深い扱いを行う必要がある。つまり、実験的には全体の平均量を評価していることになり、液滴の形状が大きく変形する場合などは、特に局所の物質移動係数や Sh 数等は、その求める位置に応じて大きく異なることが予想できる。

図 5-30 および図 5-31 に各形状に対する Sh 数の時間変化を示す。図 5-30 は、拡散係数を固定した場合で分散相側に $D_D = 1.0 \times 10^{-8}$ [m²/s]、連続相側に $D_C = 1.0 \times 10^{-6}$ [m²/s] を設定したものである。図 5-31 は、 Pe 数を各々のケースに対して一定になるようにした場合で、 $Pe = 120$ に統一した結果である。ここで、 Sh 数は、式 (5-3) の定義により求めた。また、本ケースにおける物質移動係数 k は、次式により導出した。

$$N = \frac{\rho V (C_D^n - C_D^{n+1})}{A \Delta t} = \rho k (C_s - C_\infty) \quad (5-11)$$

の関係より、物質移動係数 k は

$$k = \frac{V (C_D^n - C_D^{n+1})}{A \Delta t (C_s - C_\infty)} \quad (5-12)$$

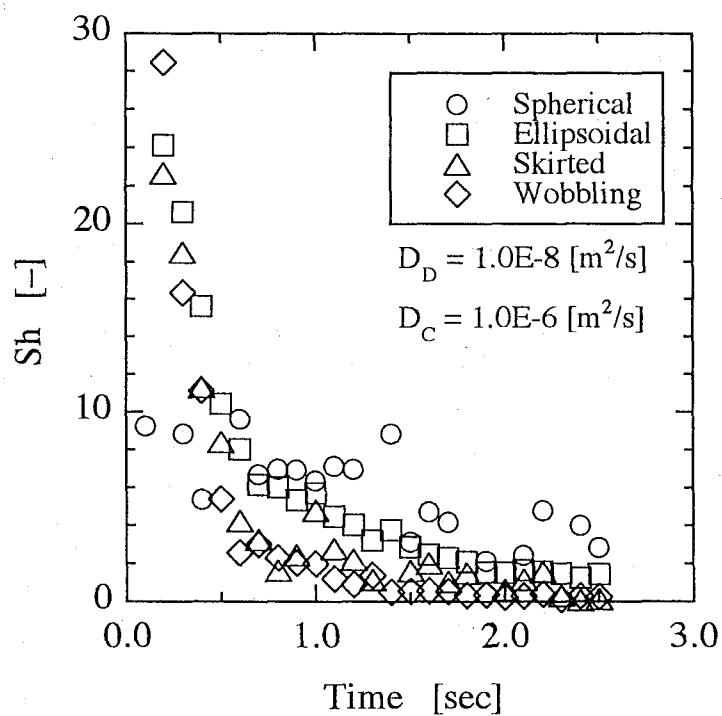


Fig. 5-30 Sh 数の時間変化 (拡散係数一定)

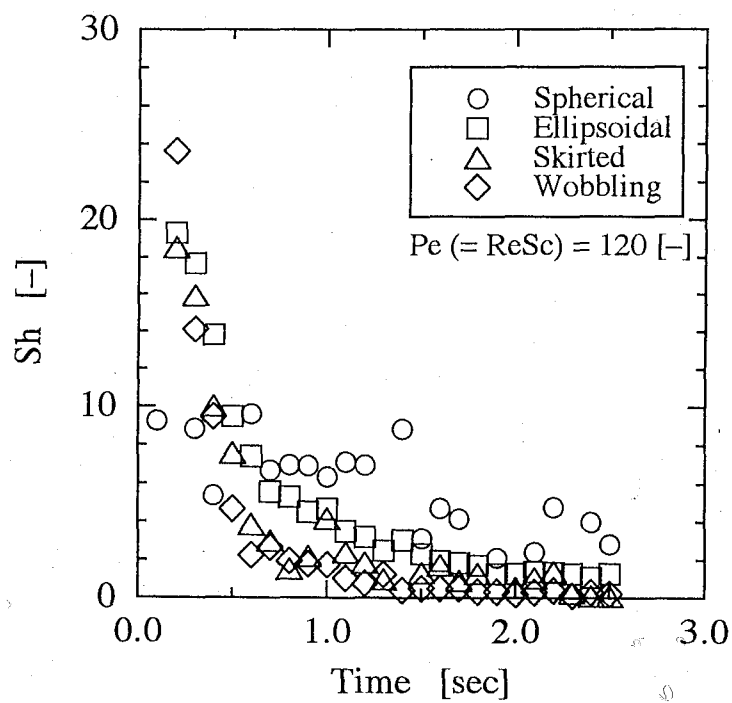


Fig. 5-31 Sh 数の時間変化 (Pe 数一定)

となる。ここで、 C_d は分散相内における物質の平均濃度、 V は液滴体積、 A は液滴の表面積である。また、 C_s は界面濃度の平均値、 C_∞ は連続相側の主流濃度を表している。添字の n は時刻 t における参照値を、 $n+1$ は時刻 $t + \Delta t$ における参照値を意味している。 Sh 数で比較した場合、 Sh 数の大きさは、球形液滴、楕円液滴、スカート液滴、揺動型液滴の順となる。これは、丁度、表面積の小さい方から大きくなっていることになる。この結果から物質移動流束は、最も球形液滴が大きくなることを意味している。物質移動流束は、単位面積あたりの物理量であるから揺動形のような非常に表面積の大きい液滴の Sh 数は小さくなる。また、 Sh 数の時間変化は、形状に応じて明らかにその傾向が異なる。球形液滴以外の3つの液滴は、傾向が同様なものであるが、球形液滴の Sh 数の変化のカーブは他に比べて穏やかで、上下に揺らぐ。残りの液滴は、時間初期における Sh 数が非常に大きく、その後、急激に滑らかな曲線を描いて減少する。これは、球形液滴の場合 Re 数の変化から分かるように、上昇速度が他のケースに比べ時間的に微妙に変化し、かつ表面積が小さいために単位面積あたりの物理量での評価において、その影響がより明確に現れたものと考えられる。スカート液滴に観察できるジグザグな変化も、上昇速度と液滴形状にリンクしたものである。

図 5-32 ～ 図 5-35 に分散相側の拡散係数の違いによる Sh 数の時間変化を各液滴ごとに示した。分散相内の濃度変化の分散相側拡散係数の依存性からある程度、予測されるように分散相側の拡散係数を大きく設定した場合の方が分散相側の物質移動抵抗が小さくなるために Sh 数が大きくなる。球形液滴の場合、表面積が小さいために、 Sh 数の差が明確に現れる。他の形状は、時間初期において明確となっているが、時間が進行するとともにほとんど差がなくなる。これは、表面積が大きいために、 Sh 数においては、はっきりとその違いがでないことと、時間が経ったことにより、かなり物質移動が進行してしまい、推進力が大きくなりえないためであることが挙げられる。従って、推進力が大きい時間初期においては、その差が明確に現れる。これらの結果から自由運動過程が時間的に長い系に対しては、球形液滴操作が実用的であることが言える。単一液滴で見た場合、物質が移動する総量は、表面積が非常に大きくなる揺動型液滴に代表されるような界面張力および連続相流体の粘性が小さいもの系が大きく、球形液滴が最も小さい。一方、物質移動流束で見た場合、表面積の小さい球形液滴が最も大きい。ある空間内に液滴を分散させて操作することを考えれば、球形液滴を最も空間内に数多く分散させることが出来ることは容易に想像できる。従って、球形液滴を空間内に多数個分散させた状態を考えれば、トータルの表面積を非常に大きくとることができる。従って、球形液滴は、物質移動流束が他の系に比べて大きいために、多数個の液滴を分散させた場合、物質の移動量をかなり大きくすることができるものと思

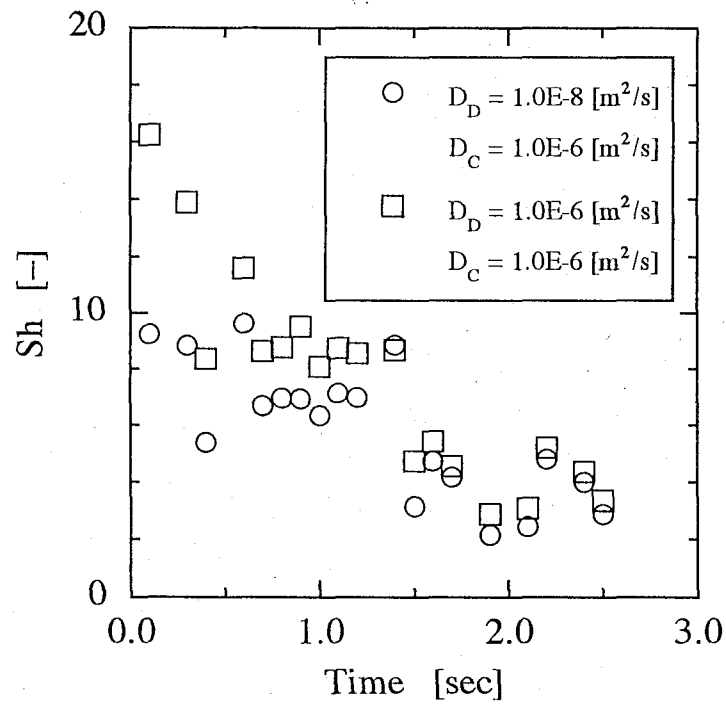


Fig. 5-32 球形液滴 Sh 数の時間変化

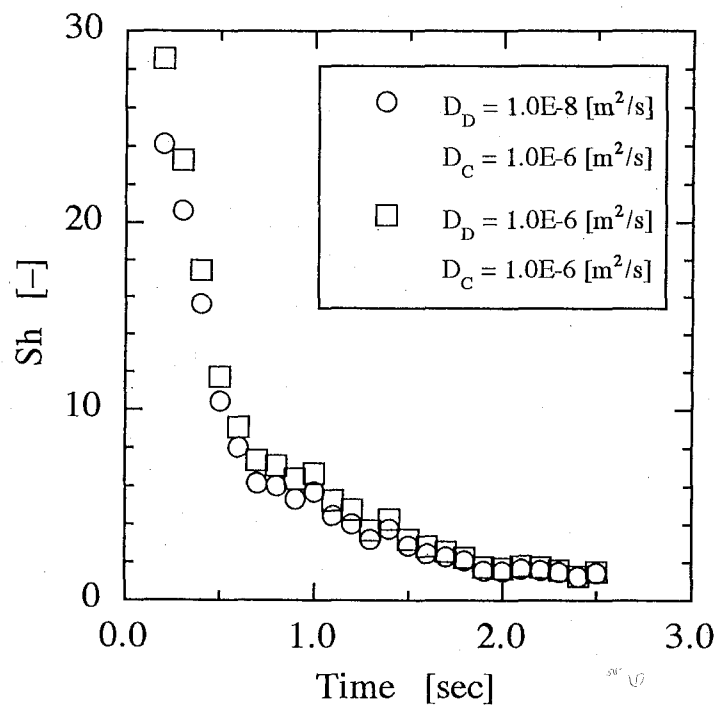


Fig. 5-33 楕円液滴 Sh 数の時間変化

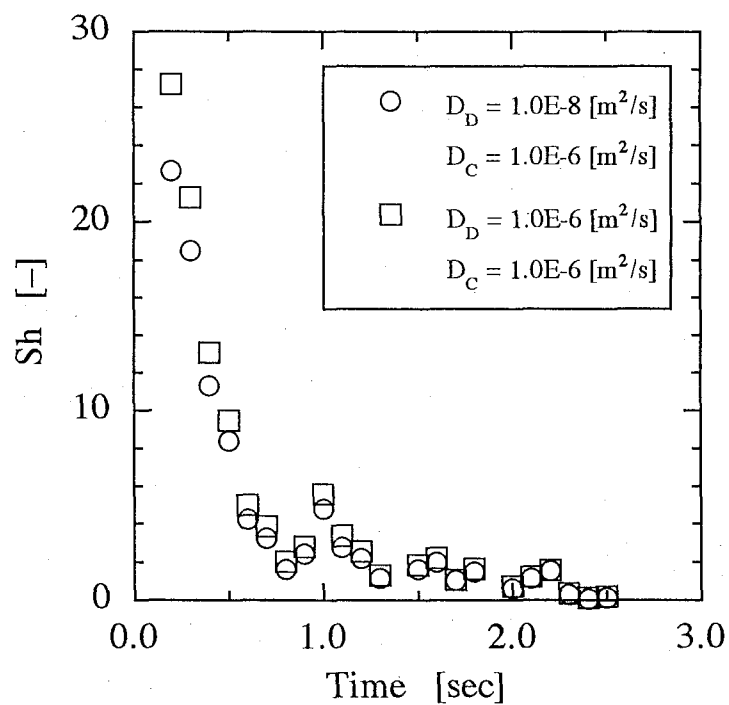


Fig. 5-34 スカート液滴 Sh 数の時間変化

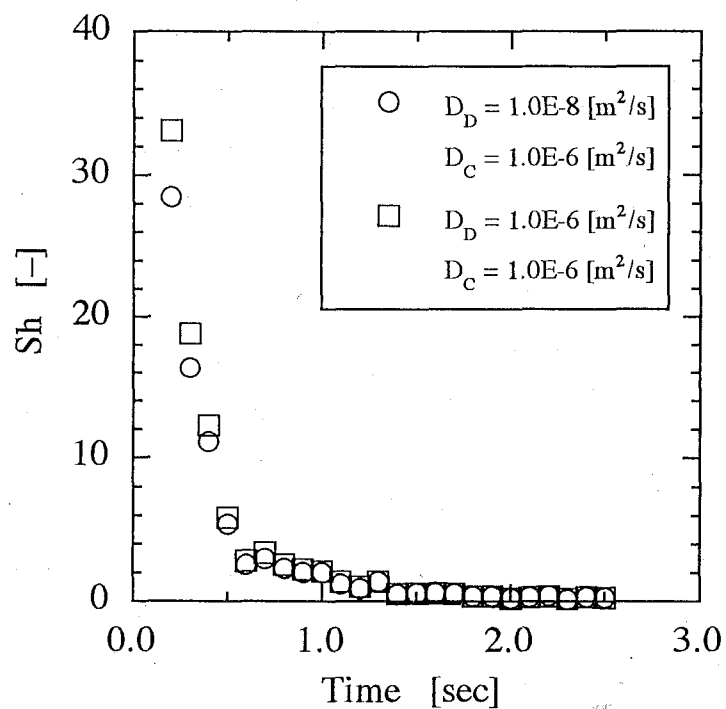


Fig. 5-35 揺動液滴 Sh 数の時間変化

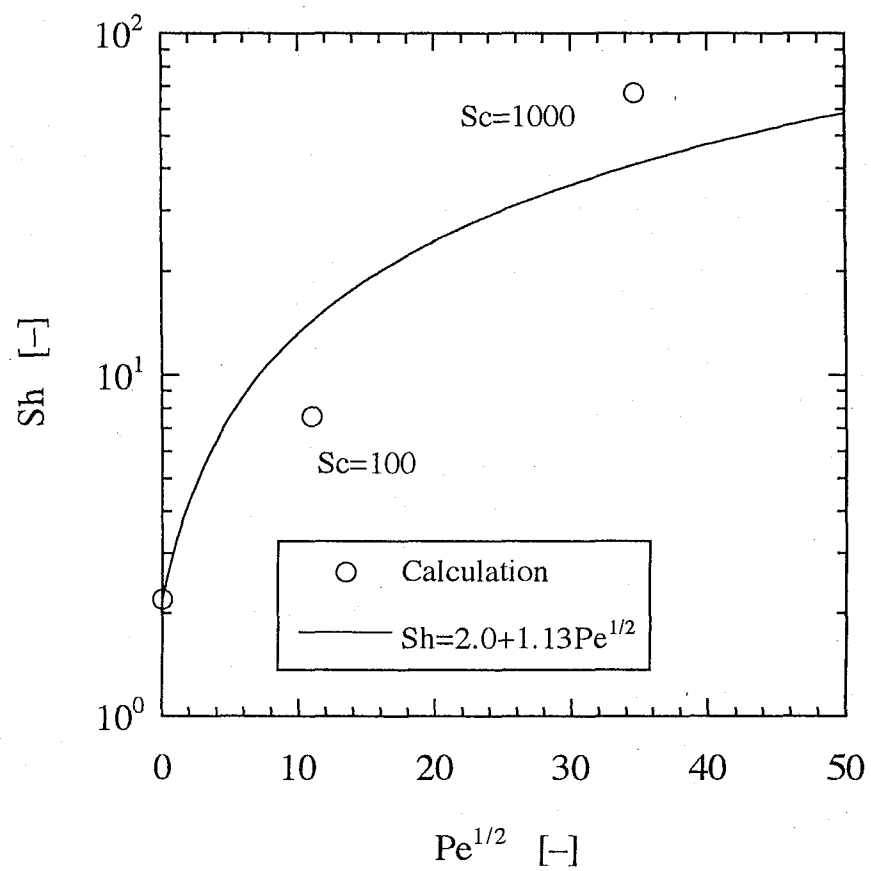


Fig. 5-36 循環流がある場合の Sh 数の変化

図 5-36 に球形液滴の内部循環流を考慮した Sh 数の変化を示す。内部循環流のある場合についても様々な実験式が提出されているが、例えば、Griffith (1960) は、実験的に次式を提出している。

$$Sh = 2.0 + 1.13Pe^{1/2}k_v^{1/2} \quad (5-13)$$

ここで、 k_v は液滴上昇速度と、 $\theta = 90$ [deg.] の位置での界面速度の比を表す。これらの式による定量的な比較は難しい。なぜなら、現実の系では完全なる球体をしている訳ではなく、また、循環流の流れの形も解析的に扱われているような理想的な形をしていないために k_v を評価できないからである。他に提出されている実験式においても、 k_v が含まれているものは、比較的多い。球形で運動する液滴を考えれば、上昇速度と $\theta = 90$ [deg.] の位置での界面速度は、ほぼ等しくなると思われるため、図では $k_v = 1$ の場合における Griffith の式を示した。

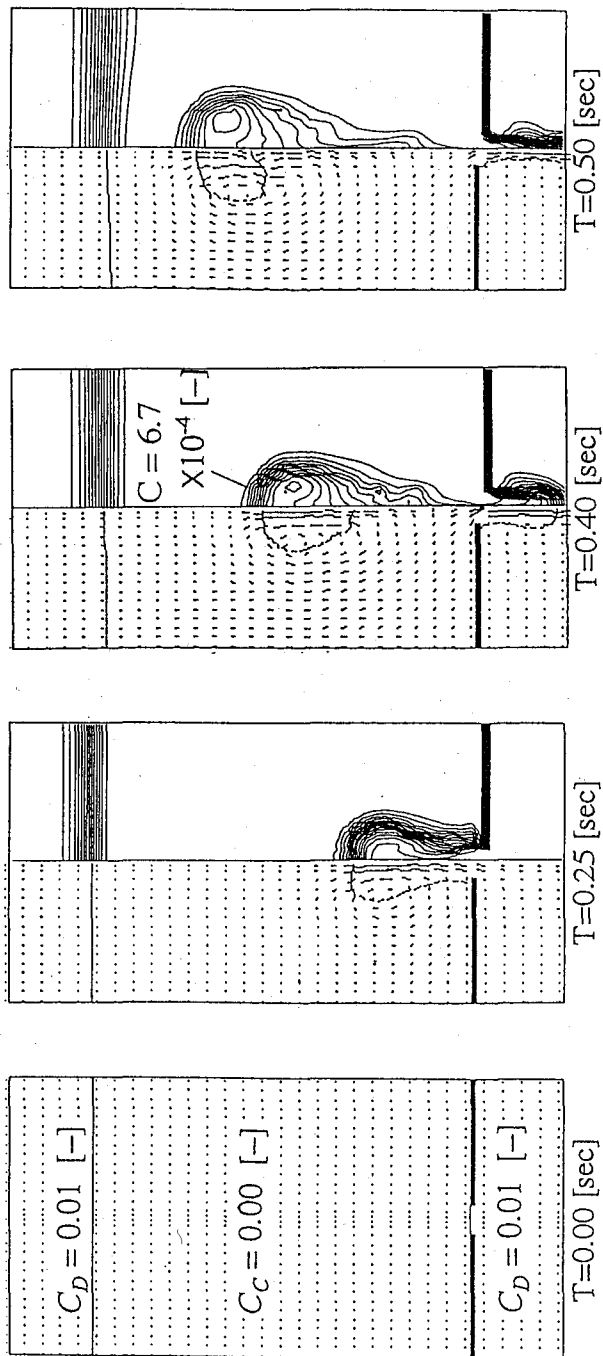
一般的な議論として循環流の存在により Sh 数が増大するのは液滴外側の境界厚みを減少させるためであると説明され、また、循環流の存在が、局所の界面濃度を大きく変化させることに起因しているものと考えられる。解析結果は、循環流がない場合の Sh 数よりは、かなり大きな値となっており、一般的な傾向は一致している。ただ、Griffith の式との完全なる一致はしていない。定量的には、比較できるような系がなく、また、分散相側の拡散係数の値によって変わってくるために実際の定量的な議論はここでは出来ない。ただ、液液抽出装置内のような系に対しては、液滴内部の循環流は無視できず、内部の流れを考慮した扱いが必要になる。また、スカート形状や揺動型のような明確に循環する流れがない場合のような系も、実際の操作では扱うことが考えられる。従って、本研究のような数値的に内部の流れを再現して、物質移動を評価することは一つの評価手法として非常に有効であると思われる。

5.8.2 液滴生成から合一まで物質移動

パルスカラムでは、圧力パルスにより液滴が生成し、その後、自由運動過程を経て、分散相の層と合一に至る。これらの現象は、液滴生成後に液滴が自由運動するための空間が非常に小さく、すぐに合一過程に至るため、非常に短い時間で生じる。そのために液滴内部および液滴周りの流れ場は、定常的ではなく、これらの系は、物質移動を時間的に追跡する必要のある典型的な系である。一般的に、液滴生成時および液滴合一時においては物質の移動量が大きくなると言われている。これは、液滴生成時では新鮮な流体同士が接触するためであり、液滴合一時は、合一

による流れの乱れや界面が攪乱することにより、分散相が新鮮な流体と接触するためである。これらの過程は、分散相側の形状が時間と共に大きな変化をする（すなわち、表面積が時間と共に変化する）非定常物質移動現象であるために、実際に、実験的にそれらの現象を評価することは難しかった。なぜなら、これらの過程において実験的に得られる情報は、現象を時間ごとに追跡したものではなく、これらの現象が終わった後の総合的な量として得られるからである。ここでは、液滴の生成から合一までの一連の現象を数値的に追跡することにより、生成から合一までの物質移動の概略を評価する。解析は、一例として液滴生成過程に対する解析系において、解析領域の上部 1.0×10^{-2} [m] の位置に分散相の層を設定することにより行った。物質は、分散相から連続相へ移動するものとし、拡散係数として分散相側に $D_d = 1.0 \times 10^{-8}$ [m²/s]、連続相側に $D_c = 1.0 \times 10^{-8}$ [m²/s] を設定した。また、初期濃度として分散相側に $C_d = 0.01$ [-] を設定した。実際には、運動液滴から連続相へ物質が移動する場合、自由運動液滴が分散相の層に達するときには、運動中における物質の移動により液滴内部の着目成分の濃度はかなり低くなる。従って、多孔板の下で形成される分散相の層における着目成分濃度は運動液滴内部の初期濃度より低くなる。厳密には、これらの関係を考慮して分散相の層における濃度を設定すべきであるが、液滴の生成から合一過程における物質移動の概略を評価・検討することを目的として簡単のため、分散相液滴と分散相の層には同じ濃度を設定した。

これらの一連の過程に対する濃度分布を図 5-37 に示す。図において左側がベクトル図、右側が濃度分布を表す。濃度分布は、濃度 0.00 [-] と 0.01 [-] との間を 15 分割して示した。液滴が生成し、合一に至るまでの様子が数値的に再現されていることがわかる。これらの系に対する流体物性としては、液滴生成過程の解析と同様に水-トルエン系を用いた。これらのトルエン-水-水系の物性値は揺動型液滴領域に対応する。また、実際のパルスカラムで使用される TBP-硝酸系も物性値は揺動型液滴領域に対応する。図 5-37 に示された系においては、Sieve-Tray から分散相の層までの距離は、 4.0×10^{-2} [m] であり、実際の装置内における 5.0×10^{-2} [m] 程度の距離とそれほど変わりはない。図から明らかなように、液滴生成後、液滴形状は変形した状態で自由運動を行い、合一に至る。液滴が変形するのは揺動型液滴領域の物性値を有しているためで、自由運動距離が短く、短時間で合一過程に至るために揺動型の形状にまで液滴形状は変化しない。この場合、液滴生成過程において圧力パルスが付加し、液滴を生成するため、その際に形成された循環流が液滴内部に存在した状態で自由運動を行う。液滴背後の下流においても循環する流れが確認できる。合一過程においては、非常に界面が乱れることが分かる。濃度場もこれらの流れや液滴形状の影響を非常に受けることが明らかである。時間が 0.50 [sec] までは、スムーズな流れに乗っ



物質の移動方向
分散相→連続相

$$D_D = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

$$D_C = 1.0 \times 10^{-8} \text{ [m}^2/\text{s]}$$

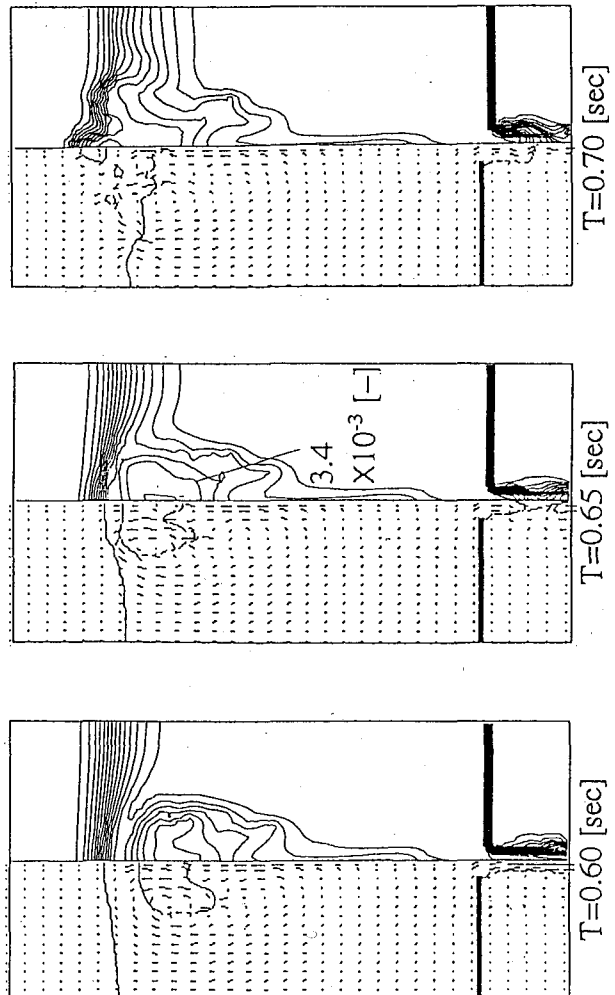


図 5-37 液滴生成過程から合—までの
物質移動解析の結果

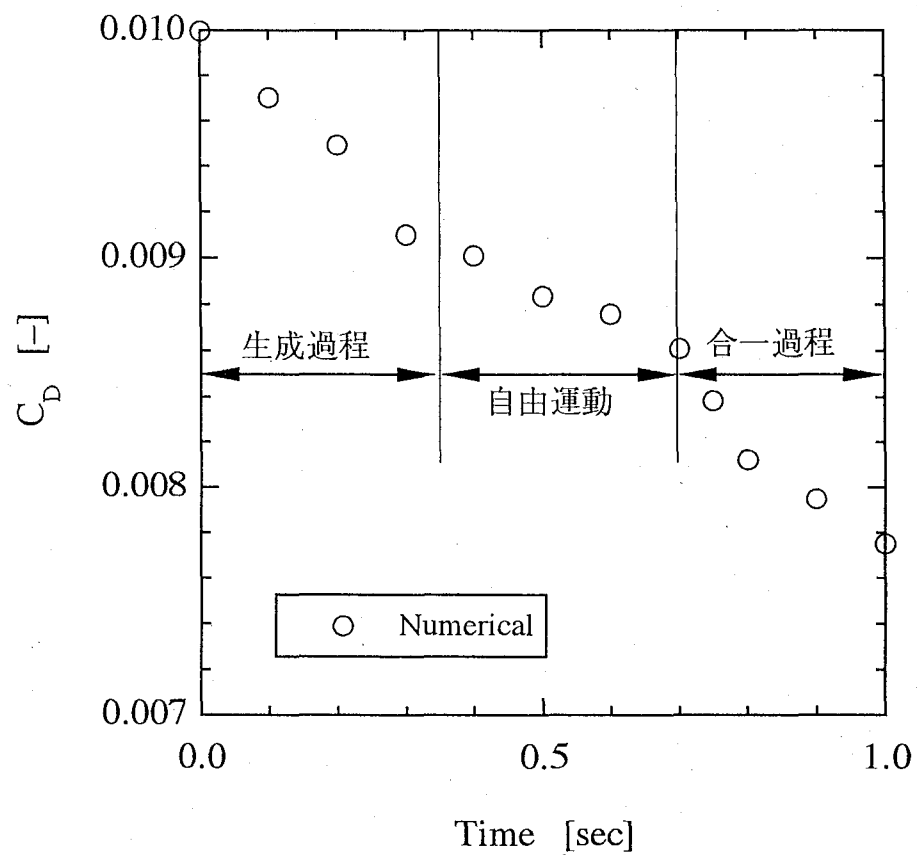


Fig. 5-38 液滴生成から合一までの分散相濃度の変化

て比較的滑らかな濃度分布が形成されるが、その後、合一過程に至るまでは、徐々に発達した流れが形成され、分散相の層の影響を受けるために非常に乱れた濃度場が形成される。これらの生成から合一までの一連の過程に対する物質移動を評価するために分散相内部の着目成分濃度の時間的变化を示したものを図 5-38 に示す。ここでは、 Sh 数により整理して検討することは行わなかった。それは、 Sh 数の定義中に現れる代表径をどのように定義し、どのように取るかということが、液滴生成時や特に合一時において非常に難しいからである。分散相内部の着目成分濃度に着目すれば物質の移動度は、分散相内の濃度減少の傾きにより判断することができる。図における分散相濃度の減少の傾きから、液滴生成過程と合一過程における物質の移動が大きいことが分かる。これは、一般的に言われている生成と合一時における物質移動が大きくなるという事実を裏付ける結果である。一方、液滴が生成して自由運動過程になると物質の移動度は小さくなる。現解析では簡単のため分散相の層に、多孔板下に設定した濃度と同じ濃度設定したが、実際は、それよりも小さい。従って、合一時における物質移動の大きさはさらに増大する可能性がある。これは、合一時におけるこれらの現象は、液液界面の乱れが非常に大きいことを意味している。これらの系に対する解析結果では、生成過程よりむしろ合一時の方が、物質の正味の移動量が多いことがわかる。しかし、合一時の液液界面の乱れは、これまでの解析で示したように、流体の物性値によりその乱れのスケールや挙動が異なるために、生成時と合一時における物質の正味の移動量はその系により変わるものと思われる。よって、そのスケールの大きさの単純な大小は言明できない。しかし、明らかにこれらの過程における物質の正味の移動量が多くなると言うことは数値解析結果により判断できる。従って、パルスカラム内における物質移動現象のような典型的な非定常物質移現象においては時間的にこれらの一連の過程に対する物質移動の評価を行う必要がある。

ここで、示した生成から合一までの 1.0 [s] の現象の解析に要した CPU 時間は、CRAY-C916/12256 で約 1500 [s] であった。実際のパルスカラムを考えた解析では、3 次元での解析が必要となり、圧力パルスを連続的に付加するために流動状態がさらに複雑になると思われるが、上記の系の計算時間から、例えば、塔高 2.0 [m]、多孔板間隔 5.0×10^{-2} [m]、塔直径 4.0×10^{-2} [m]、多孔板の空孔率 23 %、多孔板孔径 3.0×10^{-3} [m] のような塔について解析することを考えた場合に要する CPU 時間を概算する。塔高 2.0 [m] の塔を軸対称で 3 次元で解析するものとし、メッシュの大きさを 1.0 [mm] 程度とすると、メッシュ総数は、 $20 (r) \times 100 (\theta) \times 2000 (z) = 4.0 \times 10^6$ となる。先のメッシュ総数 1800 の計算で、およそ 1500 [s] であったので、単純に、概算すると 900 [hr] 程度になる。さらに、詳細にメッシュを小さくするとさらに数倍の計算時間がかかる。ベク

トル化、並列化等のスーパー・コンピュータの性能を生かすチューニングを今回は行っていないが、チューニングを施せば、計算時間は短縮できよう。しかし、この概算値から判断するに、現実的には塔全体を厳密に解析するには無理がある。従って、実用的に計算可能な塔高を考え、それらの範囲内での計算結果を基に物質移動係数に代表される設計パラメータを塔全体に渡って推測するような手法が現時点では現実的であろう。また、気泡塔内の流れのモデル化として、Lapin および Lubbert (1994) が用いた数個の気泡を一つの固まりとして考えるようなクラスターモデルも検討するに値するであろう。また、今後、将来的にコンピュータの性能が、さらに向上することが考えられ、より詳細に大きな空間に対しての解析も現実的な範囲で行えることも十分に考えられる。

5.9 まとめ

本章では、VOF 法に基づいた流れの支配方程式と着目成分の保存式を実際に解くことにより、実際に分散相と連続相間における物質移動現象を解析した。単一液滴に対して、流動状態に依存した物質移動の形態を数値的に再現することが可能であることを確認し、その特徴の概略を把握することができた。また、液滴が分裂するような結果から、複数個の液滴が存在する場合でも解析できる目安が得られた。

ただ、VOF 法に基づいた数値解析手法であるため液液界面がセル中に含まれることになるために、精度の良い結果を得るためには界面付近のメッシュは、できる限り小さく切る必要がある。実用的には、その用途に応じた解析やまた、工夫をを行う必要があるが、原理的には対象とする空間に対して解析可能である。ここでは、パルスカラム内での典型的な流れを解析対象として解析を行ったが、これらに代表されるような流れは、他の溶媒抽出装置内でも頻繁に見られるものであり、他の装置内の評価も可能であると言える。

第6章 結論

本論文では、溶媒抽出過程における分散相液滴の非定常流動挙動と非定常物質移動現象をVOF法に基づいた流れと物質移動に関する支配方程式を解くことによる数値的評価の可能性の検討を行った。

第1章では、これまでに行われてきた液滴の流動挙動および物質移動に関する研究の概要を説明し、これらの研究の現状と問題点および研究の動向に関して概説した。そして、本論文の目的と構成について述べた。

第2章では、液液二相を対象とした非定常流動解析の数値手法の現状について述べ、液液境界を有する系の流動解析を行うために用いたSOLA-VOFの概要とその特徴に関して概説した。また、本研究で改良を行った物性値の取り扱い方について論じた。

第3章では、溶媒抽出装置としてパルスカラムを考え、パルスカラム内での典型的な液滴運動過程である生成過程、自由運動過程、合一過程に対して流動解析を行い、種々の流動条件下における液滴の流動挙動に関して検討・考察を行った。

液滴生成過程では、実際に実験を行うことで液滴生成の様子を観察し、測定した圧力パルス解析条件に反映して解析することで、その妥当性を確認した。これにより圧力パルスは、正弦波によりモデル化できることを示した。また、種々の物性条件下における自由運動液滴の解析を行い、物性値に依存して大きく形状が変形し、流動状態が変化する液滴の挙動を数値的に評価できることを示した。合一過程の解析では、物性値に依存した非定常挙動を再現することにより、合一現象が数値的に再現可能であることを示し、また、その過程も大きく物性値に依存して大きく異なったものになることを数値的に明らかにした。

これらの一連の解析結果より、VOF法による液滴の分裂、液滴の合一、また液滴の大きな変形といった現象の数値的評価の可能性とその有効性を確証した。また、同時に他の溶媒抽出装置内の流れへの拡張も可能であることの指針を得た。

液滴の挙動は、物性値、特に界面張力および粘性に強くリンクしており、それらの影響は形状の変化に現れ、それは、流れ場の形成に大きく影響を与えることになる。従って、これらの両流体

の物性値を把握することは、流動状態を評価する上で非常に重要な因子である。

第4章では、物質移動解析を行うために作成した物質移動解析モジュールの概要に関して述べ、それらのプログラムを実際に SOLA-VOF に組み込み液液二相系における物質移動解析の準備を行った。また、物質移動解析における境界条件の扱い方、境界における液液平衡関係を考慮した解析を行うためのモデルに関して説明を行った。これらの物質移動解析モジュールにより解析解が得られている対流拡散問題を実際に数値的に解くことで、作成したプログラムの妥当性を検討し、その有効性を確認した。

第5章では、VOF 法に基づいた流れの支配方程式と着目成分の保存式を実際に解くことにより、実際に分散相と連続相間における物質移動現象の解析を行った。まず、固体球と見なせる液滴に対する物質移動解析を行い、液滴内部の流動が無視できる系に対する解析解および実験式と比較することで、本研究手法の有効性を確認し、境界濃度が明らかな場合は、本解析手法で評価可能であることがわかった。実際の系では、液滴内部の流れ、液滴の変形は無視できないために、パルスカラム内の液滴過程に対し流動状態に依存した物質移動の形態を両相の流れを考慮して数値的に再現した。これにより、複雑な流動状態における物質移動の特徴の概略を把握することができ、液滴分裂時の解析結果から液滴が系内に分散して、相互に干渉するような場合の物質移動に関する評価の可能性の目安を得た。これらの一連の結果から、物質の移動は、流れ場と強く結びついており、液滴内部および液滴周りにおける濃度場の形成は流動状態に、また、物質の移動量は拡散係数に依存することがわかった。特に、物質の移動方向に関わらず分散相側の拡散係数が重要な役割を果たすことを数値的に明らかにした。これにより、VOF 法に基づいた流れ場を用いた物質移動解析によって液液二相間における様々な複雑な流動状態下での非定常物質移動現象をおおよそ評価することができることを確認した。ただし、本研究で示した液液平衡モデルによる解析では、液液平衡にある場合での正確な濃度場の評価には問題があると思われ、今後の課題となるが、物質移動係数等の系全体を評価するための特性定数に関する知見は得ることができる。また、実際に物質移動に関して得られた物理的情報を定量的に比較することで考察を行い、実用的な観点から検討を行った。単一の液滴で見た場合、物質の移動量は、表面積が大きくなるような変形した液滴の場合に多くなり、一方、拡散流速は、表面積が小さい球形液滴が大きくなることを数値的に明らかにした。それらの結果から装置内の液液分散に関して、系内に多数個の液滴を分散させる実際の装置内を考えた場合、空間に最も数多く分散でき、系内での表面積を大きくと

れる球形液滴による操作が実用的であるという結論を得た。また、局所の物理量は、その位置に応じて大きく異なった値を持つため局所の評価関数とその位置に大きく依存することを界面濃度を例にして明示した。従って、厳密には局所位置での評価が必要であることが明らかになったが、数値的にこれらの評価は可能である。

液滴生成から合一までの現象を連続して再現することで、溶媒抽出過程での物質移動現象が典型的な非定常現象であり、現象を時間ごとに追跡しない限り、正確な評価を行うことはできないことを示した。また、液滴生成過程や合一過程では物質の移動が促進されるため、これらの過程における物質移動の評価が非常に重要であることを明らかにした。

また、以上のパルスカラム内の流動状態を例にとった検討を行い、これらの流動状態に対しての物質移動の評価の有効性から、他の溶媒抽出装置に対しても評価ができる見通しを得ることができた。

以上、結論をまとめると次のようになる。

- 1) VOF 法により液液分散系の物性値に依存した複雑な流動挙動を数値的に再現することが可能である。
- 2) パルスカラム内の流動を解析対象とし、数値的に再現する場合に評価する必要がある圧力パルスは、正弦波によりモデル化を行うことができる。また、液滴の挙動は、物性値に大きく依存して形状が変形し複雑なものとなるために、これらの物性値を把握することは流動状態を評価する上で非常に重要な因子である。
- 3) VOF 法に基づいた流れ場を用いた物質移動解析によって液液二相間における様々な複雑な流動状態下での非定常物質移動現象をおおよそ評価することができる。液液平衡にある場合での正確な濃度場の評価に問題は残るが、物質移動係数等の系全体を評価するための特性定数に関する知見は得ることができる。ただし、濃度場も界面に適切な濃度を設定できれば評価可能となる。
- 4) 物質の移動は、流れ場と強く結びついており、液滴内部および液滴周りにおける濃度場の形成は、流動状態に大きく依存する。また、物質の移動量は、拡散係数に依存しており、物質

の移動方向に関わらず分散相側の拡散係数が重要な役割を果たす。

- 5) 溶媒抽出過程での物質移動現象は、典型的な非定常現象であり、現象を時間ごとに追跡しない限り、正確な評価を行うことはできない。特に、液滴生成過程や合一過程では物質の移動が促進されるため、これらの過程における物質移動の評価は非常に重要である。

また、局所の物理量は、その位置に応じて大きく異なった値を持つため、局所の評価関数は、その位置に大きく依存する。従って、厳密には局所位置での評価が必要で、数値的にこれらの評価が可能である。

- 6) 単一の液滴で見た場合、物質の移動量は、表面積が大きくなるような変形した液滴の場合に多くなり、一方、拡散流速は、表面積が小さい球形液滴が大きくなる。系内に多数個の液滴を分散させる実際の装置内を考えた場合、空間に最も数多く分散させることのできる球形液滴による操作が実用的である。

また、液滴分裂時の解析結果より液滴が系内に分散して、相互に干渉するような場合の物質移動に関しても評価の目安を得ることができた。

- 7) バルスカラム内の流動状態を例にとって検討を行ったが、これらの流動状態に対しての物質移動の評価の有効性から、他の溶媒抽出装置に対しても評価ができる見通しを得ることができた。

今後の課題としては、まず、実際には、界面上で液液平衡にある系が、ほとんどであるため、液液界面での濃度平衡を考慮できるモデルを構築する必要がある。ただし、系内の特性を評価する物質移動に関する巨視的な視点からの情報は、得ることが可能であり、実用的には、これらの情報が得られれば十分である。

また、VOF法による解析では、液液境界はセル中の任意の位置において存在することになるため、メッシュの大きさが大きいと、評価が曖昧なものとなり、現象を再現する精度が下がることが挙げられる。実際に内部循環流を考慮した解析では、過小（過大）評価している可能性も考えられる。従って、液液境界付近のメッシュは、できる限り細かく取るべきであり、その分、液滴から離れた位置ではメッシュ・サイズを大きく取るような解析系の扱いが実用的であると思われる。

本解析は、物質の移動が流れに影響を及ぼさないという仮定の下に、解析を行ったが、重元

素を抽出する場合や、着目物質を多く抽出できるような系では分散相および連続相において局所的な密度変化を考慮しなければならない。これらを考慮することによって界面付近の密度対流を再現することができるため、今後、これらを考えた解析方法を確立する必要がある。

以上のことに関して、今後、検討していく必要がある。

Nomenclature

A	= experimental constant (Chap. 5)	[-]
	= measured value of pressure pulse (Chap. 3)	[Pa]
	= surface area (Chap. 5)	[m ²]
Bo	= Bond number ($= gd^2(\rho_c - \rho_d)/\sigma$)	[-]
C	= concentration	[-]
D	= criteria of convergence (Chap. 2)	[-]
	= diffusion coefficient (Chaps. 4 and 5)	[m ² /s]
d	= drop diameter (Chaps. 3 and 5)	[m]
	= distance between boundary surface and interpolation cell (Chap. 4)	[m]
F	= a function denoting rate of volume of fluid in the respective cells	[-]
f	= a function denoting concentration profile (Chap. 4)	
g	= gravitational acceleration	[m/s ²]
	= a function denoting concentration profile (Chap. 4)	
h	= height	[m]
J	= diffusion flux	[kg/m ² s]
K	= curvature (Chap. 3)	[1/m]
	= over-all mass transfer coefficient (Chap. 5)	[m/s]
k	= mass transfer coefficient	[m/s]
L	= jet length	[m]
ℓ	= distance from center line to cell center	[m]
M	= Morton number ($= g(\rho_c - \rho_d)\mu_c^4/\rho_c^2\sigma^3$)	[-]
m	= distribution coefficient	[-]
N	= mass flux	[kg/m ² s]
P	= pressure	[Pa]
Pe	= Peclet number ($= ReSc = Vd/D$)	[-]
R	= Volume fraction	[-]
r	= 1 for Cartesian coordinate, x for cylindrical coordinate (Chap. 2)	
	= radial direction (Chap. 4)	

Re	= Reynolds number ($= \rho_c V d / \mu_c$)	[-]
Sc	= Schmidt number ($= \nu_c / D$)	[-]
Sh	= Sherwood number ($= k d / D$)	[-]
T	= time	[sec]
t	= time	[sec]
U	= velocity for x-plane direction in Cartesian coordinate	[m/s]
u	= velocity for the radial direction	[m/s]
V	= volume of a drop (Chap. 5)	[m ³]
	= rising velocity of a drop (Chap. 3)	[m/s]
v	= velocity for the axial direction	[m/s]
X	= quality	[-]
x	= x direction	
y	= y direction	

<Greek letters>

α	= donor-cell parameter (Chaps. 2 and 4)	[-]
	= interfacial tension parameter (Chap. 3)	[-]
	= void of volume (Chap. 2)	[-]
Δt	= time step	[s]
Δx	= distance between cell centers in the x-direction	[m]
Δy	= distance between cell centers in the y-direction	[m]
δf	= liquid level arising from surface gradient	[m]
δP	= pressure pulse	[Pa]
η	= interpolation factor	[-]
μ	= viscosity	[Pa s]
ν	= kinematic viscosity	[m ² /s]
ρ	= density	[kg/m ³]
σ	= interfacial tension	[N/m]
ξ	= 0 for Cartesian coordinate, 1 for cylindrical coordinate	
ω	= relaxation factor	[-]

<Subscripts>

0	= reference value
I	= phase I
II	= phase II
A	= acceptor cell
B	= boundary
C	= continuous phase
c	= distance between cell centers
D	= donor cell (Chap. 2)
	= dispersed phase (Chap. 5)
F	= F function
g	= gas
I	= iteration
i	= i th cell
j	= j th cell
ℓ	= liquid
N	= interpolation cell
S	= liquid-liquid interface
t	= terminal velocity
cal	= calculated value
cyl	= azimuthal direction
exp	= experimental value
in	= inner cell
old	= last time step
out	= outer cell
xy	= x - y plane
∞	= bulk concentration

<Superscripts>

n	= n time level
-----	------------------

* = equilibrium

' = diffusion coefficient for $f(r)$ function

References

- Ahmadzadeh, J. and Harker, J. H., Evaporation from liquid droplets in free fall. *Instn Chem. Engrs* **52**, 108–111 (1974).
- Al-Hassan, T., Mumford, C. J. and Jeffrey, G. V., Flow characteristics of large oscillating drops in liquid-liquid systems. *Chem. Engng Technol.* **14**, 65–72 (1991).
- Amsden, A. A. and Harlow, F. H., The SMAC method : A numerical technique for calculating incompressible fluid flows. Los Alamos Sci. Labo. Report, LA-4370 (1970).
- Angelo, J. B., Lightfoot, E. N. and Howard, Y. W., Generalization of the penetration theory for surface stretch : Application to forming and oscillating drop. *AIChE J.* **12**, 751–760 (1966).
- Astarita, G. and Apuzzo, G., Motion of gas bubbles in non-Newtonian liquids. *AIChE J.* **11**, 815–820 (1965).
- Barnett, S. M., Humphrey, A. E. and Litt, M., Bubble motion and mass transfer in non-Newtonian fluids. *AIChE J.* **12**, 253–259 (1966).
- Basaran, O. A., Nonlinear oscillations of viscous liquid drops. *J. Fluid Mech.* **241**, 169–198 (1992).
- Baumgartner, F. and Finsterwalder, L., On the mass transfer mechanism of uranium(VI) and plutonium(IV) nitrate in the system nitric acid–water/tributylphosphate–dodecane. *J. Phys. Chem.* **74**, 108–112 (1970).
- Becker, S., Sokolichin, A. and Eigenberger, G., Gas–liquid flow in bubble columns and loop reactors Part II : Comparison of detailed experiments and flow simulations. *Chem. Engng Sci.* **49**, 5747–5762 (1994).
- Benedict, M., Pigford, T. H. and Levi, H. W., *Nuclear Chemical Engineering*, 2nd Edition, McGraw–Hill, New York (1981).
- Bhaga, G. and Weber, M. E., Bubbles in viscous liquids : Shapes, wakes and velocities. *J. Fluid Mech.* **105**, 61–85 (1981).
- Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, New York (1960).
- Brauer, H., Unsteady state mass transfer through the interface of spherical particles I : Physical and mathematical description of the mass–transfer problem. *Int. J. Heat Mass Transfer* **21**, 445–453 (1978).

- Brauer, H., Unsteady state mass transfer through the interface of spherical particles II : Discussion of results obtained by theoretical methods. *Int. J. Heat Mass Transfer* **21**, 455–465 (1978).
- Brunson, R. J. and Wellek, R. M., Mass transfer within oscillating liquid droplet. *Can. J. Chem. Engng* **48**, 267–274 (1970).
- Burkhart, L., Weathers, P. W. and Sharer, P. C., Mass transfer and internal circulation in forming drops. *AIChE J.* **22**, 1090–1096 (1976).
- Calderbank, P. H., Johnson, D. S. L. and Loudon, J., Mechanics and mass transfer of single bubbles in free rise through some Newtonian and non-Newtonian liquid. *Chem. Engng Sci.* **25**, 235–256 (1970).
- Chao, B. T. and Chen, L. S., Series solution of unsteady heat and mass transfer to a translating fluid sphere. *Int. J. Heat Mass Transfer* **13**, 359–367 (1970).
- Clift, R., Grace, J. R. and Weber, M. E., *Bubbles, Drops, and Particles*, Academic Press, New York (1978).
- Cloutman, L. D., Hirt, C. W. and Romero, N. C., SOLA-ICE : A numerical solution algorithm for transient compressible fluid flows. Los Alamos Sci. Labo. Report, LA-6236 (1976).
- Das, T. K., Formation of monosized droplets by a vibrating liquid-liquid jet. *Atomization Sprays* **2**, 37–44 (1992).
- Davidson, J. F. and Schuler, B. O. G., Bubble formation at an orifice in a viscous liquid. *Trans. Instn Chem. Engrs* **38**, 144–154 (1960).
- Davidson, J. F. and Schuler, B. O. G., Bubble formation at an orifice in an inviscid liquid. *Trans. Instn Chem. Engrs* **38**, 335–342 (1960).
- Davenport, W. G., Bradshaw, A. V. and Richardson, F. D., Behaviour of spherical cap bubbles in liquid metals. *J. Iron Steel Inst.* **205**, 1034–1042 (1967).
- Dekee, D., Carreau, P. J. and Mordarski, J., Bubble velocity and coalescence in viscoelastic liquids. *Chem. Engng Sci.* **41**, 2273–2283 (1986).
- Dukler, A. E., Moye Wicks, III. and Cleveland, R. G., Frictional pressure drop in two-phase flow B : An approach through similarity analysis. *AIChE J.* **10**, 44–51 (1958).
- Foot, G. B., A numerical method for studying liquid drop behavior : Simple oscillation. *J. Comput. Phys.* **11**, 507–530 (1973).
- Garcia-briones, M. A., Broadkey, R. S. and Chalmers, J. J., Computer simulations of the rupture of a

- gas bubble at a gas-liquid interface and its implications in animal cell damage. *Chem. Engng Sci.* **49**, 2301–2320 (1994).
- Garner, F. H. and Suckling, R. D., Mass transfer from a soluble solid sphere. *AIChE J.* **4**, 114–124 (1958).
- Gonda, K. and Matsuda, T., Solvent extraction calculation model for purex process in pulsed sieve plate column. *J. Nucl. Sci. Technol.* **23**, 883–895 (1986).
- Griffith, R. M., Mass transfer from drops and bubbles. *Chem. Engng Sci.* **12**, 198–213 (1960).
- Groothuis, H. and Kramers, H., Gas adsorption by single drops during formation. *Chem. Engng Sci.* **4**, 17–25 (1955).
- Grace, J. R., Wairegi, T. and Nguyen, T. H., Shapes and velocities of single drops and bubbles moving freely through immiscible liquids. *Trans. Instn Chem. Engrs* **54**, 167–173 (1976).
- Greenspan, D., Supercomputer simulation of liquid drop formation, fall, and collision. *Appl. Math. Modelling.* **13**, 562–567 (1989).
- Groothuis, H. and Kramers, H., Gas absorption by single drops during formation. *Chem. Engng Sci.* **4**, 17–25 (1955).
- Guedes de carvalho, J. R. F., Rocha, F. A. N., Vasconcelos, M. I., Silva, M. C. M. and Oliveira, F. A. R., Mass transfer during bubbling in single and multi-orifice absorbers. *Chem. Engng Sci.* **41**, 1987–1994 (1986).
- Guha, D. K., Vyarawalla, F. and De, P., Effect of circulation rate on mass transfer in a forming drop. *Can. J. Chem. Engng* **65**, 448–453 (1987).
- Hadamard, J., Mouvement permanent lent d'une sphere liquide et visqueuse dans un liquide visqueux. *Comp. Rend. Acad. Sci.* **152**, 1735–1738 (1911).
- Handlos, A. E. and Baron, T., Mass and heat transfer from drops in liquid-liquid extraction. *AIChE J.* **3**, 127–136 (1957).
- Harlow, F. H. and Welch, J. E., Numerical calculation of time-dependent viscous incompressible flow of fluid with free surface. *Phys. Fluids* **8**, 2182–2189 (1965).
- Harlow, F. H. and Welch, J. E., Numerical study of large-amplitude free-surface motions. *Phys. Fluids* **9**, 842–851 (1966).
- Harper, J. F., On bubbles with small immobile adsorbed films rising in liquid at low Reynolds numbers. *J. Fluid Mech.* **58**, 539–545 (1973).

- Harper, J. F., 1972, The motion of bubbles and drops through liquids. *Adv. Appl. Mech.* **12**, 59–129 (1973).
- Hartland, M. A., The coalescence of a liquid drop at a liquid–liquid interface Part I : Drop shape. *Trans. Instn Chem. Engrs* **45**, T97–T101 (1967).
- Hartland, M. A., The coalescence of a liquid drop at a liquid–liquid interface Part II : Film thickness. *Trans. Instn Chem. Engrs* **45**, T102–T108 (1967).
- Hartland, M. A., The coalescence of a liquid drop at a liquid–liquid interface Part III : Film rupture. *Trans. Instn Chem. Engrs* **45**, T109–T114 (1967).
- Hayakawa, T. and Shigeta, M., Extraction from two–phase droplets. *J. Chem. Engng Japan* **6**, 273–275 (1973).
- Hayworth, C. B. and Treybal, R. E., Drop formation in two–liquid–phase system. *Ind. Engng Chem.* **42**, 1174–1181 (1950).
- Heertjes, P. M. and Nie, L. H., The mechanism of mass transfer during formation, release and coalescence of drops Part I : Mass transfer to drops formed at a moderate speed. *Chem. Engng Sci.* **21**, 755–768 (1966).
- Heideger, W. J. and Wright, M. W., Liquid extraction during drop formation : Effect of formation time. *AIChE J.* **32**, 1372–1376 (1986).
- Himmelblau, D. M. and Burnett, J. C., The effect of surface active agents on interphase mass transfer. *AIChE J.* **16**, 185–193 (1970).
- Hirt, C. W. and Nichols, B. D., Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries. *J. Comput. Phys.* **39**, 201–225 (1981).
- Hirt, C. W., Nichols, B. D. and Romero, N. C., SOLA : A numerical solution alogorithm for transient fluid flows. Los Alamos Sci. Labo. Report, LA–5852 (1975).
- Hirt, C. W., Romero, N. C. and Torrey, M. D., SOLA–DF : A solution alogorithm for nonequilibrium two–phase flows. Los Alamos Sci. Labo. Report, LA–7725–MS (1979).
- Hoffmann, A. C. and Bogaard, H. A., A numerical investigation of bubbles rising at intermediate Reynolds and large Weber numbers. *Ind. Engng Chem. Res.* **34**, 366–372 (1995).
- Horner, D., Mailen, J., Thiel, S., Scott, T. and Yates, R., Interphase transfer kinetics of uranium using the drop method, Lewis cell, and Kenics mixer. *Ind. Engng Chem. Fundam.* **19**, 103–109 (1980).
- Hozawa, M., Tsukada, T., Kondo, T., Imaishi, N. and Fujinawa, K., An Experimental and theoretical

- study on combined effect of free and forced convections on mass transfer between two liquids. *J. Chem. Engng Japan* **18**, 318–325 (1985).
- Huang, W. S. and Kintner, R. C., Effects of surfactants on mass transfer inside drops. *AIChE J.* **15**, 735–744 (1969).
- Hughmark, G. A., Holdup in gas–liquid flow. *Chem. Engng Prog.* **58**, 62–65 (1962).
- Humphrey, J. A. C., Hummel, R. L. and Smith, J. W., Experimental study of the internal fluid dynamics of forming drops. *Can. J. Chem. Engng* **52**, 449–456 (1974).
- Humphrey, J. A. C., Hummel, R. L. and Smith, J. W., Note on the mass transfer enhancement due to circulation in growing drops. *Chem. Engng Sci.* **29**, 1496–1500 (1974).
- Jeffreys, G. V. and Lawson, G. B., Effect of mass transfer on the rate of coalescence of single drops at a plane interface. *Trans. Instn Chem. Engrs* **44**, T294–T298 (1965).
- Johns, L. E. and Beckman, R. B., Mechanism of dispersed–phase mass transfer in viscous, single–drop extraction systems. *AIChE J.* **12**, 10–16 (1966).
- Kee, D. D. and Chhabra, R. P., A photographic study of shapes of bubbles and coalescence in non–Newtonian polymer solutions. *Rheol. Acta.* **27**, 656–660 (1988).
- Koo, K. K., Jeon, Y. M. and Lee, W. K., Effects of mass transfer on drop size and interfacial tension in drop formation. *J. Chem. Engng Japan* **18**, 142–147 (1985).
- Lapin, A. and Lubbert, A., Numerical simulation of the dynamics of two–phase gas–liquid flows in bubble columns. *Chem. Engng Sci.* **49**, 3661–3674 (1994).
- Levan, M. D. and Newman, J., The effect of surfactant on the terminal and interfacial velocities of a bubble or drop. *AIChE J.* **22**, 695–701 (1976).
- McAdams, W. H., Wood, W. K. and Heroman, L. C., Vaporization inside horizontal tubes II : Benzene–oil mixtures. *Trans. ASME.* **64**, 193–200 (1942).
- Matsuda, T. and Gonda, K., Mass transfer coefficients of uranium and plutonium across aqueous/organic interfaces of solvent extraction. *J. Nucl. Sci. Technol.* **23**, 529–539 (1986).
- Matsuda, T. and Gonda, K., Motion of dispersed drop and mass transfer in pulsed column. *J. Nucl. Sci. Technol.* **23**, 633–642 (1986).
- Miyahara, T., Wang, W–E. and Takahashi, T., Bubble formation at a submerged orifice in non–Newtonian and highly viscous Newtonian liquid. *J. Chem. Engng Japan* **21**, 620–626 (1988).
- Miyahara, T. and Yamanaka, S., Mechanics of motion and deformation of a single bubble rising through

- quiescent highly viscous Newtonian and non-Newtonian media. *J. Chem. Engng Japan* **26**, 297–302 (1993).
- Mudge, L. K. and Heideger, W. J., The effect of surface active agents on liquid–Liquid mass transfer. *AIChE J.* **16**, 602–608 (1970).
- Narayakan, S., Goossens, L. H. J. and Kossen, N. W. F., Coalescence of two bubbles rising in line at low Reynolds numbers. *Chem. Engng Sci.* **29**, 2071–2082 (1974).
- Nichols, B. D., Hirt, C. W. and Hotchkiss, R. S., SOLA-VOF : A solution algorithm for transient fluid flow with multiple free boundaries. Los Alamos Sci. Labo. Report, LA-8355 (1980).
- Oolman, T. O., and Blanch, H. W., Bubble coalescence in stagnant liquids. *Chem. Engng Commun.* **43**, 237–261 (1986).
- Orr, F. M. and Scriven, L. E., Rimming flow : Numerical simulation of steady, viscous, free–surface flow with surface tension. *J. Fluid Mech.* **84**, 145–165 (1978).
- Pietzsch, W. and Blass, E., A new method for the prediction of liquid pulsed sieve–tray extractors. *Chem. Engng Technol.* **10**, 73–86 (1987).
- Rajan, S. M. and Heideger, W. J., Drop formation mass transfer. *AIChE J.* **17**, 202–206 (1971).
- Ramshaw, J. D. and Trapp, J. A., Numerical technique for low–speed homogeneous two–phase flow with sharp interfaces. *J. Comput. Phys.* **21**, 438–453 (1976).
- Ranz, W. E. and Marshall, W. R., Evaporation from drops Part I. *Chem. Engng Prog.* **48**, 141–146 (1952).
- Ranz, W. E. and Marshall, W. R., Evaporation from drops Part II. *Chem. Engng Prog.* **48**, 173–180 (1952).
- Rowe, P. N., Claxton, K. T. and Lewis, J. B., Heat and mass transfer from a single sphere in an extensive flowing fluid. *Instn Chem. Engrs* **43**, T14–T31 (1965).
- Ruckenstein, E., Mass transfer between a single drop and a continuous phase. *Int. J. Heat Mass Transfer* **10**, 1785–1792 (1967).
- Rumscheidt, F. D. and Manson, S. G., Particle motions in sheared suspensions XII : Deformation and burst of fluid drops in shear and hyperbolic flow. *J. Colloid Interface Sci.*, **16**, 238–261 (1972).
- Sawistowski, H. and Goltz, G. E., The effect of interface phenomena on mass–transfer rates in liquid–liquid extraction. *Instn Chem. Engrs* **41**, 174–181 (1963).
- Scotto, E. J., Tung, L. H. and Drickamer, H. G., Diffusion through an interface. *J. Chem. Phys.* **19**, 1075

- 1078 (1951).
- Shapira, M. and Haber, S., Low Reynolds number motion of a droplet between two parallel plates. *Int. J. Multiphase Flow* **14**, 483–506 (1988).
- Skelland, A. H. and Huang, Y-F., Dispersed phase mass transfer during drop formation under jetting conditions. *AIChE J.* **23**, 701–714 (1977).
- Skelland, A. H. and Huang, Y-F., Continuous phase mass transfer during formation of drops from jets. *AIChE J.* **25**, 80–87 (1979).
- Sokolichin, A. and Eigenberger, G., Gas-liquid flow in bubble columns and loop reactors Part I : Detailed modelling and numerical simulation. *Chem. Engng Sci.* **49**, 5735–5746 (1994).
- Steinberger, R. L. and Treybal, R. E., Mass transfer from a solid soluble sphere to a flowing liquid stream. *AIChE J.* **6**, 227–232 (1960).
- Steiner, L., Mass-transfer rate from single drops and drop swarms. *Chem. Engng Sci.* **41**, 1979–1986 (1986).
- Takahashi, D., Takeda, Y. and Takami, H., Numerical simulation of collision of liquid droplets. *Theoretical and Applied Mechanics* **36**, 3–15 (1988).
- Taniguchi, I., Kuriyama, T. and Asano, K., Simultaneous measurement of drag coefficients and mass transfer of a chain of uniform volatile drops. *J. Chem. Engng Japan* **24**, 232–237 (1991).
- Tiefenbruck, G. and Leal, L. G., A numerical study of the motion of a viscoelastic fluid past rigid spheres and soherical bubbles. *J. Non-Newt. Fluid Mech.* **10**, 115–155 (1982).
- Tobin, T., Muralidhar, R., Wright, H., and Ramkrishna, D., Determination of coalescence frequencies in liquid-liquid dispersions : Effect of drop size dependence. *Chem. Engng Sci.* **45**, 3491–3504 (1990).
- Torza, S., Cox, R. G. and Manson, S. G., Particle motions in sheared suspensions XXVII : Transient and steady deformation and burst of liquid drops. *J. Colloid Interface Sci.*, **38**, 395–411 (1972).
- Trapaga, G. and Szukely, J., Mathematical modeling of the isothermal impingement of liquid droplets in spraying process. *Metall. Trans. B* **22B**, 901–914 (1984).
- Tsamopoulos, J. A. and Brown, R. S., Nonlinear oscillations of inviscid drops and bubbles. *J. Fluid Mech.* **127**, 519–537 (1983).
- Tsukada, T., Hozawa, M., Imaishi, N. and Fujinawa, K., Computer simulations of deformation of moving drops and bubbles by use of the finite element method. *J. Chem. Engng Japan* **17**, 246–251

- (1984).
- Ueyama, K., and Hatanaka, J., Motion of a contaminated drop at low Reynolds numbers. *J. Chem. Engng Japan* **9**, 17–22 (1976).
- Ueyama, K. and Hatanaka, J., Mass transfer in the continuous phase around a single contaminated drop. *J. Chem. Engng Japan* **9**, 155–157 (1976).
- Ueyama, K., Ogawa, K. and Hatanaka, J., Mass transfer in the continuous phase around a single drop. *J. Chem. Engng Japan* **6**, 167–171 (1973).
- Ueyama, K., Saeki, M. and Matsukata, M., Development of system for measuring bubble coalescence time by using a laser. *J. Chem. Engng Japan* **26**, 308–314 (1993).
- Wairegi, T. and Grace, J. R., The behaviour of large drops in immiscible liquids. *Int. J. Multiphase Flow* **3**, 67–77 (1976).
- Walters, T. W. and Marschall, E., Drop formation in liquid–liquid systems. *Exp. Fluids* **7**, 210–213 (1989).
- Ward, D. M., Trass, O. and Johnson, A. I., Mass transfer from fluid and solid spheres at low Reynolds numbers. *Can. J. Chem. Engng* **40**, 164–168 (1962).
- Watanabe, T., Kuribayashi, I., Honda, T. and Kanzawa, A., Deformation and solidification of a droplet on a cold substrate. *Chem. Engng Sci.* **47**, 3059–3065 (1992).
- Welch, J. E., Harlow, F. H., Shannon, J. P. and Daly, B. J., The MAC method : A computing technique for solving viscous incompressible, transient fluid flow problem involving free surfaces. Los Alamos Sci. Labo. Report, LA–3425 (1966).
- Wellek, R. M., Agrawal, A. K. and Skelland, A. H., Shape of liquid drops moving in liquid media. *AIChE J.* **12**, 854–862 (1966).
- Wellek, R. M. and Gurkan, T., Mass transfer to drops moving through power law fluids in the intermediate Reynolds number region. *AIChE J.* **22**, 484–490 (1976).
- White, D. P., Ph. D. thesis, Univ. Oklahoma, Norman, Oklahoma (1954).
- Yaparpalvi, R., Das, P. K., Mukherjee, A. K., and Kumar, R., Drop formation under pulsed conditions. *Chem. Engng Sci.* **41**, 2547–2553 (1986).
- 浅野康一, 1976, 物質移動論, 共立出版, 東京.
- 化学工学会編, 化学工学便覧, 第3版, 丸善, 東京 (1968).
- 化学工学協会編, 化学工学の進歩 3, 気泡・液滴工学, 日刊工業新聞, 東京 (1969).

- 化学工学協会編, 化学工学の進歩 16, 気泡・液滴・分散工学, 槇書店, 東京 (1982).
- 勝村幸博, 橋爪秀利, 戸田三郎, 移動境界 (自由表面・相変化) を伴う流体の熱流動解析. 日本機会学会論文集 B 編 **60**, 1612-1618 (1994).
- 鎌倉勝善, 尾添紘之, 二重拡散自然対流における対流層間の物質移動. 化学工学シンポジウムシリーズ **45** - 化学工学における流れの数値シミュレーションの現状と課題 -, 31-36 (1995).
- 川野聡恭, 橋本弘之, 気-液-液系における中空液滴の形成に関する研 (第2 報, 複合噴流における界面の不安定変動). 日本機会学会論文集 B 編 **56**, 82-88 (1990).
- 河村哲也, 高見顯朗, 海老 豊, 液体ジェットの滴生成に関する数値的研究. ながれ **1**, 285-298 (1982).
- 清田正徳, 森岡 斎, 清井正則, 流下液膜波形の数値計算. 日本機会学会論文集 B 編 **60**, 4177-4184 (1994).
- 後藤典弘, 朱 宏典, 液滴・連続相流体間の物質移動速度式の検討. 化学工学 **28**, 779-789 (1964).
- 塩田和典, 橋立良夫, 野中重夫, 熔融金属の蒸発界面挙動の数値解析. 日本機会学会論文集 B 編 **56**, 3372-3377 (1990).
- 塩田和典, 橋立良夫, 野中重夫, 表面張力を伴う液滴成長過程の流れ解析. 日本機会学会論文集 B 編 **57**, 2732-2739 (1991).
- 標 宣男, 鈴木正昭, 石黒美佐子, 寺坂晴夫, 数値流体力学, 朝倉書店, 東京 (1994).
- 城塚 正, 化学技術者のための移動速度論, オーム社, 東京 (1966).
- 城塚 正, 川瀬義矩, 静止流体中の連続液滴. 化学工学論文集 **1**, 191-196 (1975).
- 城塚 正, 川瀬義矩, 連続液滴の変形について. 化学工学論文集 **1**, 539-540 (1975).
- 城塚 正, 村上昭彦, 液滴の熱および物質移動. 化学工学 **31**, 421-427 (1967).
- 高橋恵樹, 塚田毅志, 円環型パルスカラムの運転特性評価 (その2) -温度分布によるウラン抽出位置の監視に関する検討-. 電力中央研究所報告 T88005 (1988).
- 高橋恵樹, 塚田毅志, 円環型パルスカラムの運転特性評価 (その4) -非定常時における温度分布-. 電力中央研究所報告 T89021 (1990).
- 高橋大輔, 武田有介, 自由表面を伴う流体の運動の数値計算. ながれ **7**, 154-168 (1988).
- 高橋照男, 宮原敏郎, 単一円孔より形成される気泡容積-定ガス流量の場合-. 化学工学論文集 **2**, 138-142 (1976).
- 高橋亮一, 棚町芳弘, 差分法, 培風館, 東京 (1991).
- 塚田毅志, 高橋恵樹, 円環型パルスカラムの運転特性評価 (その1) -流動・分散特性試験-. 電力中

- 央研究所報告 T87034 (1987).
- 塚田毅志, 高橋恵樹, 円環型パルスカラムの運転特性評価 (その3) -パルスカラム内温度分布解析コードの検証-. 電力中央研究所報告 T88037 (1989).
- 塚田毅志, 高橋恵樹, 鍋島正宏, 小島康秀, 円環型パルスカラムの運転特性評価 (その5) -ウラン抽出試験温度分布の解析-. 電力中央研究所報告 T90012 (1991).
- 塚田毅志, 高橋恵樹, 円環型パルスカラムの運転特性評価 (その6) -パルスカラム内抽出挙動解析コードの開発-. 電力中央研究所報告 T92082 (1993).
- 富山明男, 宋 明良, 南川久人, 坂口忠司, VOF 法による単一気泡の数値解析. 日本機会学会論文集 B 編 57, 2167-2173 (1991).
- 富山明男, 宋 明良, 坂口忠司, 垂直管内静止液中単一気泡の数値解析. 日本機会学会論文集 B 編 60, 2439-2446 (1994).
- 富山明男, 宋 明良, 吉川秀雄, 坂口忠司, 垂直正方形ダクト内気泡流の三次元詳細解析. 日本機会学会論文集 B 編 60, 2678-2685 (1994).
- 富山明男, 平野雅司, SOLA 法の改良. 日本機会学会論文集 B 編 58, 2171-2176 (1992).
- 西原淳夫, 木枝茂和, 功刀能文, MAC 法による単一気泡挙動の数値解析. 日本機会学会論文集 B 編 59, 1900-1904 (1993).
- 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 2, 第 3 版, 丸善, 東京 (1984).
- 日本機械学会 熱流動部会編, 気液二相流技術ハンドブック, コロナ社, 東京 (1989).
- 日本原子力学会 熱流動部会編, 気液二相流の数値解析, 朝倉書店, 東京 (1993).
- 橋本弘之, 須藤誠一, 垂直振動液柱における液滴形成の流動機構. 東北大学高速力学研究所報告 60, 15-32 (1988).
- 早川豊彦, 重田昌友, 合一を伴う 2 相液滴からの抽出. 化学工学 38, 60-68 (1974).
- 早川豊彦, 重田昌友, 2 相液滴および気泡との合一を伴う 2 相液滴からの抽出. 化学工学 38, 445-452 (1974).
- 平野雅司, 富山明男, 改良 SOLA 法による断熱二流体モデルの数値解法 (第 1 報, 数値解法). 日本機会学会論文集 B 編 58, 3613-3628 (1992).
- 平野雅司, 富山明男, 改良 SOLA 法による断熱二流体モデルの数値解法 (第 2 報, 相遷移の取り扱い方と数値計算例). 日本機会学会論文集 B 編 58, 3619-3624 (1992).
- 富士総合研究所編, 汎用流体解析システム-FUJI-RIC/ α -FLOW-, 丸善, 東京 (1993).
- 藤縄勝彦, 丸山俊彦, 中池康夫, 液-液系における滴生成について. 化学工学 21, 194-200 (1957).

宝沢光紀, 液滴分散の基礎. 化学工学 **48**, 658-664 (1984).

宮内照勝, 山口賢治, 抽出装置および操作. 化学工学 **35**, 605-612 (1971).

山本 寛編著, 原子力化学工学, 日刊工業新聞, 東京 (1976).

謝辞

本研究を進めるにあたり、終始適切な御指導・御助言を賜り、また、叱咤激励して頂きました東京工業大学 原子炉工学研究所 鈴木 正昭 助教授に厚く御礼申し上げます。非常に興味深い研究テーマを頂き、これらの研究成果を学位論文としてまとめることができましたのも同先生のお陰であり、また、研究手法やその他の様々なことに関して議論ができ、意見を伺えたことは、今後の研究生生活の上で非常に有益なものとなりました。誠に有り難うございました。

また、実験において有益な御指導・御助言を賜りました東京工業大学 原子炉工学研究所 赤塚 洋 助教授に深く感謝の意を表します。同先生には研究面以外にも色々と御相談にのって頂き、かつ研究に対する姿勢を学ばさせて頂きました。本当に有り難うございました。

金沢大学 工学部 物質化学工学科 森 茂 助教授には、日頃から大変心配して頂き、研究をはじめ色々と御相談にのって頂きました。また、色々な面で多大なる御足労をお掛けし、御助力をお受けしました。ここに、深く謝意を表します。

研究生生活をおくる上で、鈴木研究室の諸兄には、大変お世話になりました。後藤 孝宣 氏には、数値解析に関して有益な助言を頂き、貴重な議論ができました。研究生生活を共にした梅林 正行 君、平山 将義 君、大槻 信行 君、大河原 亮 君、永岡 千明 君、また、卒業生には研究および生活全般を支えて頂きました。ここに、厚く感謝の意を表します。特に、論文の図表作成を手伝って頂いた大槻 信行 君、大河原 亮 君には多大なる労力をお掛けしました。本当に有り難うございました。

著者にとって博士課程における研究生生活は、あらゆる意味において非常に苦しいものでした。ここに挙げさせて頂いた方々の他に、友人、諸先輩方の激励は、大変大きな支えとなりました。ここに、深く感謝の意を表します。

最後に、非常に長期に渡る学生生活を全面的に援助し支えてくれた両親、あらゆる面で支えとなり支援してくれた妻 緑 に心から感謝の意を表します。

1996 年 3 月 太田 光浩