

二元的な細孔構造を有する多孔質体の等圧系有効拡散係数とそれに及ぼす希釈ガスの影響に関する理論*

近江 宗一**・碓井 建夫**・中島 敬治***

Theoretical Study on Effective Diffusivities of Bi-disperse Porous Solids at Constant Pressure

Munekazu OHMI, Tateo USUI, and Keiji NAKAJIMA

Synopsis:

For predicting effective diffusivities of bi-disperse porous media, an improved model in which tortuosity factors of the macro- and micro-pore are taken into account is proposed on the basis of the WAKAO and SMITH random pore model. The diffusion rates of binary gases at constant pressure and the effective diffusivities are derived according to the model.

By the use of the experimental data of WAKAO and SMITH and HENRY et al, tortuosity factors of their porous solids are determined approximately on the basis of the model. The theoretical effective-diffusivities calculated by using the tortuosity factors agree rather well with the experimental ones than those calculated on the basis of the random pore model over the pressure range 0.0006 to 12 atm.

In order to examine the influence of an inert gas on the diffusion process, solutions to the Stefan-Maxwell diffusion equations for equimolar counter diffusion in a ternary gas mixture through bi-disperse porous media are derived on the basis of the model: The diffusion rates and the effective diffusivities in this system are given.

The expressions for the simple one-dimensional diffusion mentioned above are extended to those for the radial diffusion in a spherical shell.

1. 緒 言

酸化鉄ペレットのガス還元における総括反応速度は、酸化鉄と還元ガスとの化学反応の他に、反応に関与する物質の移動、すなわちガス境界膜内拡散、細孔内拡散などによつても影響される。特に細孔内拡散の影響は一般に大きく、これを定量的に把握するためには、多孔質なペレット内における有効拡散係数の評価が重要である。またコークスのガス化反応や触媒ペレットを用いた反応操作などの多孔質体内の拡散過程が重要な因子となる気-固系の反応は随所に見られる。

さて一般に、多孔質体の有効拡散係数については多くの実験結果が報告され、またその推算法に関する提案も

なされている^{2)~18)}。SCOTT ら²⁾は毛細管内の拡散を分子拡散とクヌッセン拡散の両機構が関与する遷移域の拡散とし、パラレルポアー (parallel pore) モデルに基づく有効拡散係数を導いた。また WAKAO ら⁴⁾は触媒細孔の二元的な (bi-disperse) 構造を考慮し、ランダムポアー (random pore) モデルを導出した。一元的、二元的のいずれの構造を特つ多孔質体でも、パラレルポアーモデルのほうが実験結果とよく一致するとの報告⁷⁾⁸⁾があるが、それらの試料は二元的な構造ではあつてもマクロ孔のみの一元的な構造と見なせるものであり、マクロ孔における拡散の寄与とミクロ孔におけるそれとが比較的近い場合には問題があると思われる。またダスティガス (dusty gas) モデルを用いた解析^{9)~11)}も行われており、これは

* 昭和 53 年 10 月本会講演大会 昭和 54 年 4 月日本金属学会講演会にて発表
昭和 54 年 1 月 8 日受付 (Received Jan. 8, 1979)

** 大阪大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Osaka University, Yamadakami Suita 565)

*** 大阪大学大学院 (現: 住友金属工業(株)) (Graduate School, Osaka University, Now Sumitomo Metal Industries, Ltd.)

圧力勾配の影響を加味した点では優れているが、実際の多孔質体の細孔構造（気孔径分布、迷路度など）との対応関係を問題としようとするれば、明らかでない部分がある。

そこで本論文ではまず等圧系を仮定して、WAKAO⁴⁾らの理論を基に、拡散行程にマクロ孔およびマイクロ孔の形状を考慮した補正を施すことにより、改良ランダムポアモデルを設定して、二元的な細孔構造を有する多孔質体における2成分系の拡散速度と有効拡散係数を表す式を導き、従来の実験結果⁴⁾⁸⁾と比較した。つづいてこのモデルに基づいて、真すぐな毛細管における3成分系のStefan-Maxwellの式から、等圧系で等モル相互拡散する場合の試料単位断面面積当たりの拡散速度の式を求め、希釈ガスの影響を考慮して修正した有効拡散係数を導いた。

2. 二元的な細孔構造の多孔質体における有効拡散係数

Fig. 1にマイクロ孔とマクロ孔とを持ついわゆる二元的な細孔構造の多孔質体における拡散機構を表すモデルを示した。点々のある擬四角形はマイクロ孔を含んだ構成単位粒子を、またそれらの間の空間はマクロ孔を表す。また断面積占有率は体積占有率と同じであるとしておくと、拡散方向に垂直な平面におけるマクロ孔、マイクロ孔および固体の断面積占有率は、それぞれの体積占有率 ε_{ma} , ε_{mi} , ε_s で表せることになる。なおそれらの間にはつぎの関係が成立する。

$$\varepsilon_{ma} + \varepsilon_{mi} + \varepsilon_s = 1 \quad (1)$$

そこでWAKAO⁴⁾と同様に、試料を平面で切り、その二つの表面を再び接合したと考えると、1) マクロ孔-

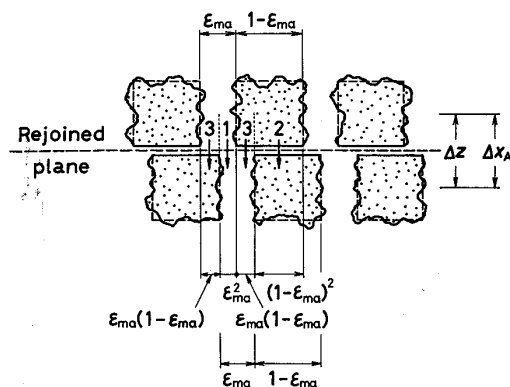


Fig. 1. Diffusion mechanisms in bi-disperse porous media.

- 1 : Diffusion through the macropores
- 2 : Diffusion through the micropores
- 3 : Diffusion through the macropores and micropores in series

マクロ孔, 2) ミクロ孔-ミクロ孔, 3) マクロ孔-ミクロ孔の三とおりの拡散が、単位面積に関してそれぞれ 1) ε_{ma}^2 , 2) $(1-\varepsilon_{ma})^2$, 3) $2\varepsilon_{ma}(1-\varepsilon_{ma})$ の断面積の部分で起こることになる。ただしミクロ孔-ミクロ孔の拡散の場合の粒子単位面積当たりの有効な空孔面積は $\varepsilon_{mi}^2/(1-\varepsilon_{ma})^2$ である。

いま後の解析でも用いられるように、一定圧力下でA, B, C 3成分系ガスが真すぐな毛細管内を一次元的に拡散する場合についてのStefan-Maxwellの式を示しておく

$$\frac{P}{RT} \frac{dx_A}{dz} = -\frac{N_A^+}{D_{KA}} + \frac{x_A N_B^+ - x_B N_A^+}{D_{AB}} + \frac{x_A N_C^+ - x_C N_A^+}{D_{AC}} \quad (2)$$

$$\frac{P}{RT} \frac{dx_B}{dz} = -\frac{N_B^+}{D_{KB}} + \frac{x_B N_A^+ - x_A N_B^+}{D_{AB}} + \frac{x_B N_C^+ - x_C N_B^+}{D_{BC}} \quad (3)$$

であり⁶⁾¹⁹⁾, ここで N^+ は毛細管単位断面面積当たりのガス拡散速度である。またモル分率の間にはつぎの関係がある。

$$x_A + x_B + x_C = 1 \quad (4)$$

したがってA, B 2成分系における成分Aの拡散速度は、(2), (4)式からつぎのように表される²⁾⁴⁾。

$$N_A^+ = -\frac{P}{RT} \frac{1}{(1-\alpha x_A)/D_{AB} + 1/D_{KA}} \frac{dx_A}{dz} \quad (5)$$

ここで

$$\alpha^+ \equiv 1 + N_B^+/N_A^+ \quad (6)$$

$$D_{KA} = (2/3) \bar{v}_A a = 9700 a \sqrt{T/M_A} \quad (7)$$

そこでマクロ孔-マクロ孔, ミクロ孔-ミクロ孔, マクロ孔-ミクロ孔の拡散のそれぞれについて、上の毛細管の場合の式を適用し、拡散面積と拡散行程すなわち迷路度 τ に関する補正を行って、それらの和から多孔質体単位断面面積当たりの拡散速度を求めるとつぎようになる(付録参照)。

$$N_A \frac{RT}{P} = -\left\{ \frac{\varepsilon_{ma}^2}{\tau_{ma}} \tilde{D}_{ma} + \frac{\varepsilon_{mi}^2}{\tau_{mi}} \tilde{D}_{mi} + \frac{4\varepsilon_{ma}(1-\varepsilon_{ma})}{\tau_{ma}/\tilde{D}_{ma} + \tau_{mi}[(1-\varepsilon_{ma})^2/\varepsilon_{mi}^2]/\tilde{D}_{mi}} \right\} \frac{dx_A}{dz} \quad (8)$$

ここで

$$\tilde{D}_{mj} \equiv [(1-\alpha x_A)/D_{AB} + 1/D_{KA,mj}]^{-1} \quad (mj=ma, mi) \quad (9)$$

$$\alpha \equiv 1 + N_B/N_A \dots\dots\dots (10)$$

(8)式を z について0から L まで積分すると次式が得られる。

$$N_A \frac{RTL\alpha}{PD_{AB}} = \sum_{mj=ma,mi,ma-mi} E_{mj} \times \ln \left\{ \frac{1 - \alpha x_{A2} + D_{AB}/D_{KA,mj}}{1 - \alpha x_{A1} + D_{AB}/D_{KA,mj}} \right\} \dots\dots\dots (11)$$

ただし

$$E_{mj} \equiv \begin{cases} \epsilon_{mj}^2/\tau_{mj} & (mj=ma,mi) \\ \frac{4\epsilon_{ma}(1-\epsilon_{ma})}{\tau_{ma} + \tau_{mi}(1-\epsilon_{ma})^2/\epsilon_{mi}^2} & (mj=ma-mi) \end{cases} \dots\dots\dots (12a)$$

$$D_{KA,ma-mi} \equiv \frac{\tau_{ma} + \tau_{mi}(1-\epsilon_{ma})^2/\epsilon_{mi}^2}{\tau_{ma}/D_{KA,ma} + \tau_{mi}[(1-\epsilon_{ma})^2/\epsilon_{mi}^2]/D_{KA,mi}} \dots\dots\dots (12b)$$

$$x_{A1} = x_A|_{z=0}, x_{A2} = x_A|_{z=L} \dots\dots\dots (13)$$

ここで $D_{KA,ma}$, $D_{KA,mi}$ はマクロ孔とミクロ孔におけるクルッセン拡散係数, $D_{KA,ma-mi}$ は上式で定義した量である。なお(11)式は $\epsilon_{ma}=0$ あるいは $\epsilon_{mi}=0$ とすれば SCOTT^らの平行ポアーモデルによる式

$$N_A \frac{RTL\alpha}{PD_{AB}} = \frac{\epsilon_{mj}}{\tau_{mj}^*} \ln \left\{ \frac{1 - \alpha x_{A2} + D_{AB}/D_{KA,mj}}{1 - \alpha x_{A1} + D_{AB}/D_{KA,mj}} \right\} \quad (mj=ma \text{ または } mi) \dots\dots\dots (14)$$

に準じた形となり、また $\tau_{ma}=\tau_{mi}=1$ とすれば、WAKAO^らのランダムポアーモデルによる式に一致する。

いつぼう、等圧系とみなせる現象について、従来より次式で定義される有効拡散係数が、実験値や解析結果の整理に用いられている[†]。

$$N_A RT/P = -D_{eff} dx_A/dz \dots\dots\dots (15)$$

上式を z について0から L まで積分した式

$$N_A RT/P = D_{eff}(x_{A1} - x_{A2})/L \dots\dots\dots (16)$$

と(11)式とから有効拡散係数 D_{eff} はつぎのように表せる。

$$D_{eff} = \frac{D_{AB}}{\alpha(x_{A1} - x_{A2})} \sum_{mj=ma,mi,ma-mi} E_{mj} \times \ln \left\{ \frac{1 - \alpha x_{A2} + D_{AB}/D_{KA,mj}}{1 - \alpha x_{A1} + D_{AB}/D_{KA,mj}} \right\} \dots\dots\dots (17)$$

† 非等モル拡散の場合、通常は次式

$$N_A \frac{RT}{P} = -\frac{D_e}{1 - \alpha x_A} \frac{dx_A}{dz} \dots\dots\dots (15a)$$

が用いられている。等圧の場合、上式を z について0から L まで積分した式を(16)式と比べると D_{eff} と D_e との間につぎの関係が成立することがわかる。

$$D_e = D_{eff} \alpha (x_{A1} - x_{A2}) \ln \left\{ \frac{1 - \alpha x_{A1}}{1 - \alpha x_{A2}} \right\} \dots\dots\dots (16a)$$

そこで上式に従って換算を行えば、非等モル拡散の場合に一般によく用いられる有効拡散係数 D_e が、本論文の結果から算出できる。ただ5章以下に述べた等モル拡散の場合とも共通して使用できる有効拡散係数の定義式として、ここでは(16)式を用いることにした。

低圧の真のクルッセン拡散域すなわち D_{AB} が $D_{KA,ma}$, $D_{KA,mi}$ と比べて非常に大きい場合には上式はつぎのようになる。

$$D_{eff} = \frac{\epsilon_{ma}^2}{\tau_{ma}} D_{KA,ma} + \frac{\epsilon_{mi}^2}{\tau_{mi}} D_{KA,mi} + \frac{4\epsilon_{ma}(1-\epsilon_{ma})}{\tau_{ma}/D_{KA,ma} + \tau_{mi}[(1-\epsilon_{ma})^2/\epsilon_{mi}^2]/D_{KA,mi}} \dots\dots\dots (18)$$

また高圧の真の分子拡散域では、 D_{AB} は $D_{KA,ma}$ および $D_{KA,mi}$ に比べて非常に小さいので(17)式はつぎのようになる。

$$D_{eff} = \frac{D_{AB}}{\alpha(x_{A1} - x_{A2})} \left\{ \sum_{mj=ma,mi,ma-mi} E_{mj} \right\} \times \ln \left\{ \frac{1 - \alpha x_{A2}}{1 - \alpha x_{A1}} \right\} \dots\dots\dots (19)$$

D_{KA} は(7)式に示したとおり圧力に依存しないので、(18)式の D_{eff} も圧力に依存しない。ところが D_{AB} は一般に圧力に反比例するので、(19)式の D_{eff} も圧力に反比例することになる。

なお平行ポアーモデルの場合には、(14)式と(16)式とから有効拡散係数に対して次式が得られる。

$$D_{eff} = \frac{D_{AB}}{\alpha(x_{A1} - x_{A2})} \frac{\epsilon_{mj}}{\tau_{mj}^*} \ln \left\{ \frac{1 - \alpha x_{A2} + D_{AB}/D_{KA,mj}}{1 - \alpha x_{A1} + D_{AB}/D_{KA,mj}} \right\} \quad (mj=ma \text{ または } mi) \dots\dots\dots (20)$$

3. マクロ孔およびミクロ孔における 迷宮度の一決定法

有効拡散係数を(17)式によつて推算する場合、マクロ孔およびミクロ孔における迷宮度 τ_{ma} , τ_{mi} があらかじめ分つていなければならないが、ここではその決定方法について述べる。

いま仮に β に任意の値を与えて

$$\tau_{ma} = \tau_{mi}/\beta = \tau_m \dots\dots\dots (21)$$

とおくと(11)式からつぎの式が得られる。

$$\tau_m = (H_{ma} + H_{mi} + H_{ma-mi}) PD_{AB} / (N_A RTL\alpha) \dots\dots\dots (22)$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} H_{ma} &= \epsilon_{ma}^2 \ln \left\{ \frac{1 - \alpha x_{A2} + D_{AB}/D_{KA,ma}}{1 - \alpha x_{A1} + D_{AB}/D_{KA,ma}} \right\} \\ H_{mi} &= \frac{\epsilon_{mi}^2}{\beta} \ln \left\{ \frac{1 - \alpha x_{A2} + D_{AB}/D_{KA,mi}}{1 - \alpha x_{A1} + D_{AB}/D_{KA,mi}} \right\} \end{aligned} \right\} \dots\dots (23)$$

$$H_{ma-mi} = \frac{4\epsilon_{ma}(1-\epsilon_{ma})}{1 + \beta(1-\epsilon_{ma})^2/\epsilon_{mi}^2}$$

$$\times \ln \left\{ \frac{1 - \alpha x_{A2} + D_{AB}/D_{KA,ma-mi}^*}{1 - \alpha x_{A1} + D_{AB}/D_{KA,ma-mi}^*} \right\} \dots \dots \dots (24)$$

$$D_{KA,ma-mi}^* = \frac{1 + \beta(1 - \varepsilon_{ma})^2/\varepsilon_{mi}^2}{1/D_{KA,ma} + \beta[(1 - \varepsilon_{ma})^2/\varepsilon_{mi}^2]D_{KA,mi}} \dots (25)$$

さて

$$I_{mj} \equiv H_{mj}/(H_{ma} + H_{mi} + H_{ma-mi}) \rightarrow 1 \quad (mj=ma, mi) \dots \dots \dots (26)$$

の時, (22)式はつぎのように近似できる.

$$\tau_m \rightarrow \frac{H_{mj}PD_{AB}}{N_ARTL\alpha} = \begin{cases} \tau_{ma} & (mj=ma) \\ \tau_{mi}/\beta & (mj=mi) \end{cases} \dots (27)$$

したがって τ_m 対 I_{mj} のプロットを描き, $I_{mj}=1$ に外挿して求めた切片より τ_{mj} が近似的に求められる.

4. 従来の実験結果に基づく検討

いま WAKAO ら⁴⁾および HENRY ら⁸⁾による主に二元的な細孔構造を持った多孔質体 (Table 1 参照) における N_2 -He 系の相互拡散フラックスの実測値を用いて, 先の改良ランダムポアモデルによる有効拡散係数の推算法の妥当性を検討してみよう.

Fig. 2 は上記の実験値について τ_m 対 I_{ma} をプロットした例で, 前節で述べた方法によつてこの図から τ_{ma} を求めた. なお β には適当な値を与えておけば, (26), (27)式の形から, $I_{mj} \rightarrow 1$ の極限では β の値に関係なく τ_{mj} の値が定まるので, ここでは $\beta = 1$ として図を描いた. ただし Table 1 に示したとおり, 一部の多孔質体の τ_{ma} とすべての多孔質体の τ_{mi} は, 手元の資料の範囲内では $I_{mj} \approx 1$ の付近にデータがなく, プロットもかなりばらついていて, この方法ではその値を定めることができなかったため, 不満足ながら, 仮にそれらの値は 1 としておいた.

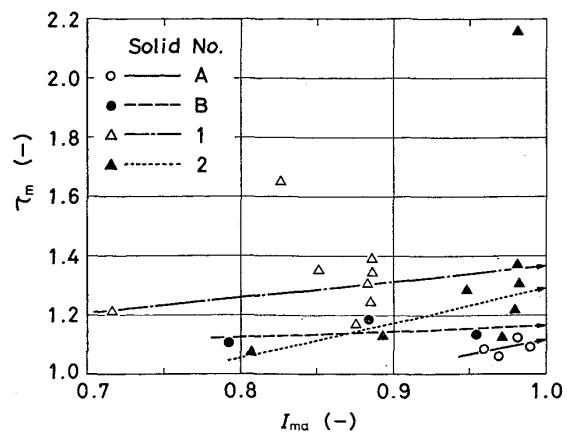


Fig. 2. Estimation of tortuosity factors of the porous solids by means of Eqs. (26) and (27).

そこでこの τ_{ma} と τ_{mi} の値を用いて, (17) 式から改良ランダムポアモデルによる有効拡散係数の理論値を算出した. また極限として, (18)式あるいは(19)式から真のクヌッセン拡散域あるいは真の分子拡散域にある場合の有効拡散係数も計算した. なお有効拡散係数の実験値は(16)式に実験条件⁴⁾⁸⁾を代入して計算した. さらに Table 1 に圧力範囲と対応させて, 有効拡散係数の値に対する各拡散過程における値の寄与の割合を, (17)式に基づいて次式で定義して示しておいた.

$$J_{mj} \equiv \frac{100}{D_{eff}} \frac{D_{AB}}{\alpha(x_{A1} - x_{A2})} E_{mj} \times \ln \left\{ \frac{1 - \alpha x_{A2} + D_{AB}/D_{KA,mj}^*}{1 - \alpha x_{A1} + D_{AB}/D_{KA,mj}^*} \right\} \quad (\%) \quad (mj=ma, mi, ma-mi) \dots \dots \dots (28)$$

パラレルポアモデルによる有効拡散係数の理論値を算出する際には, (20)式における τ_{mj}^* の値を定めておく必要があるが, この場合には, まず Table 1 に示した

Table 1. Physical properties and tortuosity factors of the porous solids used by WAKAO and SMITH⁴⁾ and HENRY, et al.⁸⁾, their experimental conditions, and J-values.

Solid No.	L (cm)	ε_{ma} (-)	ε_{mi} (-)	a_{ma} (Å)	a_{mi} (Å)	τ_{ma} (-)	P (atm)	J_{ma} (%)	J_{mi} (%)	J_{ma-mi} (%)	τ_{mj}^* (-)
A	1.26	0.63	0.17	15 000	25	1.12	1.00 ~ 4.81	98.8~95.4	0.2~ 0.6	1.1~ 4.0	1.69
B	1.26	0.45	0.27	2 300	24	1.17	1.26 ~12.0	94.7~76.5	1.3~ 5.7	4.1~17.8	2.22
C	1.30	0.34	0.33	1 100	23	1.11	1.92 ~12.4	85.8~63.5	4.7~12.3	9.5~24.2	2.49
D	1.27	0.18	0.39	460	23	1	1.05 ~11.5	62.7~36.5	20.0~34.5	17.3~29.0	2.63
E	1.26	0.09	0.42	370	23	1	1.68 ~10.9	27.2~14.1	52.4~62.3	20.4~23.6	1.38
1	1.661	0.303	0.468	4 300	85	1.36	0.00060~ 0.79	85.1~65.1	5.5~13.0	9.4~21.8	3.75
2	1.244	0.233	0.492	20 000	37	1.29	0.00066~ 0.79	97.7~76.4	1.0~10.7	1.3~12.8	4.98
3	1.816	0.223	0.444	18 000	37	1.06	0.00198~ 0.78	98.1~83.1	0.9~ 7.9	1.0~ 9.0	4.38
4	1.548	0	0.302	—	85	—	0.00069~ 0.79	0	1	0	3.22

Binary gases: A(N_2)-B(He)

A~E: WAKAO and SMITH⁴⁾ (Alumina) 24°C, $PD_{AB}=0.697 \text{ atm} \cdot \text{cm}^2/\text{s}$

1~4: HENRY, et al.⁸⁾ (1~3: Alumina, 4: Vycor) 25.8°C, $PD_{AB}=0.703 \text{ atm} \cdot \text{cm}^2/\text{s}$

J_{ma} , J_{mi} , J_{ma-mi} : macro, micro and series contribution factors calculated by Eq. (28).

$\tau_{mi}=1$, $\tau_{mj}^*=\tau_{mi}^*$ for Solid No. 4 and E, $\tau_{mj}^*=\tau_{ma}^*$ for others.

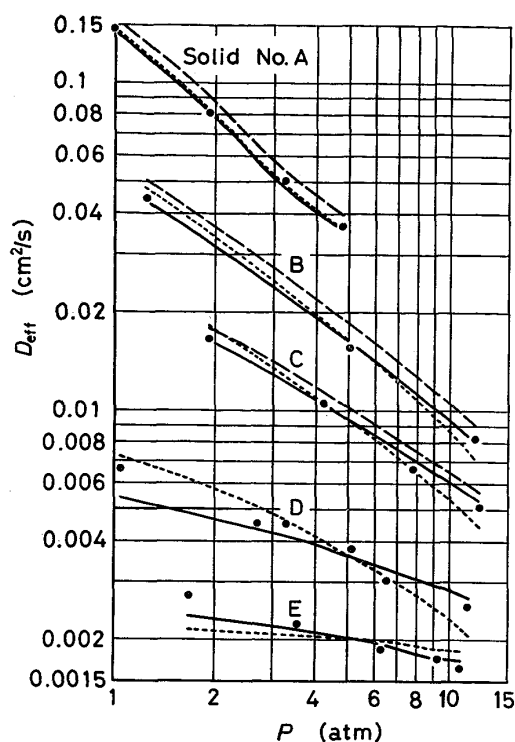


Fig. 3. Effective diffusivities as a function of pressure; comparison between theory and experimental data of WAKAO and SMITH⁴⁾.

- : Experimental data
- : Eq. (17) (Present work)
- - - : Eq. (17) with $\tau_{ma} = \tau_{mi} = 1$ (WAKAO and SMITH random pore model⁴⁾)
- · - : Eq. (20) (Parallel pore model²⁾)

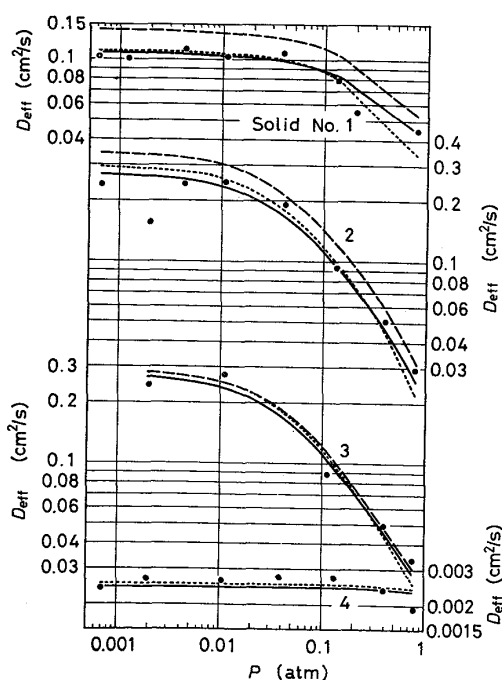


Fig. 4. Effective diffusivities as a function of pressure; comparison between theory and experimental data of HENRY, et al⁸⁾. Notations are the same as in Fig. 3.

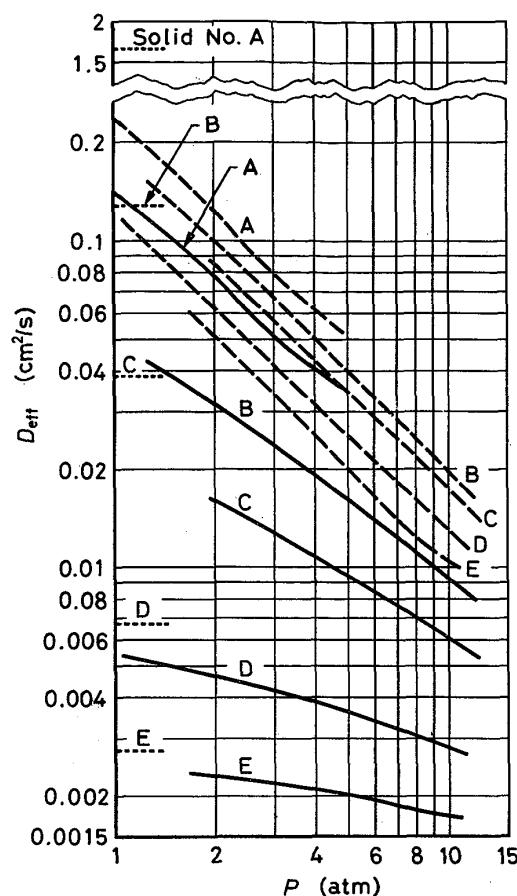


Fig. 5. Comparison of theoretical curves calculated by Eq. (17) with those calculated by Eqs. (18) and (19) under experimental conditions carried out by WAKAO and SMITH⁴⁾.

- : Eq. (17) (Present work)
- - - : Eq. (18) (Knudsen diffusion control)
- · - : Eq. (19) (Molecular diffusion control)

J_{ma} と J_{mi} の値を比べることにより、各実測値がマクロ孔支配あるいはミクロ孔支配のどちらであるかを判定した上で、その結果に基づき (20) 式から計算した理論値の D_{eff} が実験値の D_{eff} と各実験圧力でできるだけよく合うように τ_{mj}^* を決定した。このようにして求めた τ_{mj}^* の値も Table 1 に示しておいた。なお WAKAO ら⁴⁾ のランダムポアモデルによる理論値 D_{eff} は (17) 式で $\tau_{ma} = \tau_{mi} = 1$ として算出した。

Fig. 3, 4 は改良ランダムポアモデル、ランダムポアモデルおよびパラレルポアモデルによる理論値と実測値⁴⁾⁸⁾ の四とおりの有効拡散係数 D_{eff} を圧力 P に対して描いて比較したものである。改良ランダムポアモデルによる理論値は、他のモデルによる理論値に比べ全圧力範囲にわたって全般に実験値によりよく一致することが分かる。

Fig. 5 はクヌッセン拡散域と分子拡散域を仮定して (18) 式と (19) 式から算出した有効拡散係数の値を WAKAO

ら⁴⁾の実験値と比較する代りに、改良ランダムポアーモデルによる理論値と比較して示したものである。なお HENRY ら⁸⁾の実験値についても同様の図が描ける。さて Fig. 3, 4 とともに考え合わせてそれらの実験値がクヌッセン拡散域、遷移域、分子拡散域のうちどの領域にあるかを推察すると、試料 1~4 および D, E に対する実験値はクヌッセン拡散域に近い遷移域、試料 A に対する実験値は分子拡散域に近い遷移域、試料 B, C に対する実験値は遷移域のほぼ中間程度に位置していることがわかる。ちなみに HENRY ら⁸⁾による試料 1~4 に対する実験はすべて 1 atm 以下のかかなり低い圧力範囲で行われたために、また WAKAO ら⁴⁾の試料 D, E の場合は 1 atm 以上の実験にもかかわらずマクロ孔半径がかなり小さいために、ともにクヌッセン拡散域に近い遷移域になったものと思われる。また試料 A, B, C に対する実験結果についても、マクロ孔半径と圧力範囲とを考え合わせると、妥当な傾向を示しているものと思われる。

なお、どのような条件下で、ある多孔質体における拡散がクヌッセン拡散、分子拡散の単純系の式で表示できるかについては、 D_{AB} と $D_{KA,mj}$ ($mj=ma, mi$) の値の大小関係が一つの目安にはなるが、多孔質体の性質や実験条件によっても変化するので、このような図を作製することにより、図から定まるある誤差の範囲内で近似できるということが判定できる。すなわち、図には示さなかつたが、HENRY ら⁸⁾の実験値を例にとると、試料 1 では 0.01 atm 以下、試料 2, 3 では 0.003 atm 以下、また試料 4 では 0.7 atm 以下の圧力範囲で、(17)式に対して誤差約 5% 以内で、クヌッセン拡散域の(18)式が近似的に使用できることがわかる。

5. 二元的な細孔構造の多孔質体内での等モル相互拡散に及ぼす希釈ガスの影響

前節の考察から、二元的な細孔構造を持つた多孔質体における拡散は改良ランダムポアーモデルによる式でかなりよく表わせることがわかつたので、この結果に基づいてここでは等モル相互拡散に及ぼす希釈ガスの影響について解析を試みる。

A, B, C 3 成分系に対する(2)~(4)式から、いま考えている条件すなわち A, B 成分が定常等モル相互拡散し希釈ガスである C 成分が停滞する場合にはつぎの関係

$$N_C^+ = 0, \quad N_A^+ + N_B^+ = 0 \quad \dots\dots\dots (29)$$

を用いて、ペレット単位断面積当たりの拡散速度の式を以下のようにして求めることができる。

まず毛細管における式(2), (3)は、(29)式を代入す

ると、それぞれ次式のようにになる。

$$\frac{P}{RTN_A^+} \frac{dx_A}{dz} = -\frac{1}{D_{KA}} - \frac{x_A + x_B}{D_{AB}} - \frac{x_C}{D_{AC}} \quad \dots\dots\dots (30)$$

$$\frac{P}{RTN_A^+} \frac{dx_B}{dz} = \frac{1}{D_{KB}} + \frac{x_A + x_B}{D_{AB}} + \frac{x_C}{D_{BC}} \quad \dots\dots\dots (31)$$

(4), (30), (31)式より成分 A の拡散速度はつぎのようにになる。

$$N_A^+ = \frac{P}{RT} \frac{1}{(1/D_{KA} - 1/D_{KB}) + (1/D_{AC} - 1/D_{BC})x_C} \cdot \frac{dx_C}{dz} \quad \dots\dots\dots (32)$$

そこで A, B 2 成分系の場合と同様に、いま考えている 3 成分系について二元的な細孔構造を持つた多孔質体の単位断面積当たりの拡散速度を改良ランダムポアーモデルに基づいて求めるとつぎのようにになる。

$$\begin{aligned} N_A RT/P &= -N_B RT/P \\ &= \left\{ \frac{\varepsilon_{ma}^2}{\tau_{ma}} \tilde{D}'_{ma} + \frac{\varepsilon_{mi}^2}{\tau_{mi}} \tilde{D}'_{mi} \right. \\ &\quad \left. + \frac{4\varepsilon_{ma}(1-\varepsilon_{ma})}{\tau_{ma}/\tilde{D}_{ma} + \tau_{mi}[(1-\varepsilon_{ma})^2/\varepsilon_{mi}^2]/\tilde{D}'_{mi}} \right\} \frac{dx_C}{dz} \quad \dots\dots\dots (33) \end{aligned}$$

ここで

$$\begin{aligned} \tilde{D}'_{mj} &= [(1/D_{KA,mj} - 1/D_{KB,mj}) \\ &\quad + (1/D_{AC} - 1/D_{BC})x_C]^{-1} \\ &\quad (mj=ma, mi) \quad \dots\dots\dots (34) \end{aligned}$$

ここでも等圧系を仮定しているの、(33)式を z について 0 から L まで積分するとけつぎよく次式が得られる。

$$\begin{aligned} N_A (1/D_{AC} - 1/D_{BC}) RTL/P \\ &= \sum_{mj=ma, mi, ma-mi} E_{mj} \\ &\quad \times \ln \left\{ \frac{(1/D_{KA,mj} - 1/D_{KB,mj}) + (1/D_{AC} - 1/D_{BC})x_{C2}}{(1/D_{KA,mj} - 1/D_{KB,mj}) + (1/D_{AC} - 1/D_{BC})x_{C1}} \right\} \quad \dots\dots\dots (35) \end{aligned}$$

ここで $D_{KA,ma-mi}$ は(12b)式に示したとおりであり、 $D_{KB,ma-mi}$ は(12b)式で A を B に、 x_{C1} , x_{C2} は(13)式で A を C にそれぞれ置き換えたものである。停滞している不活性ガス C に濃度勾配がないと定常拡散にならないことは、分子拡散域で原ら²⁰⁾が導いているが、上式は二元的な細孔構造を有する多孔質体内で分子拡散域だけでなく遷移域においても同じことが成立することを示している。

6. 有効拡散係数に及ぼす希釈ガスの影響

いま考えている 3 成分系においても有効拡散係数を

(16)式で定義することにすれば、これと(35)式とから有効拡散係数を導けるが、4個のモル分率値 x_{A1} , x_{A2} , x_{C1} , x_{C2} を含むため、そのままでは非常に取り扱いにくいと思われるので、以下に近似式の誘導を行う。

(30), (31)式は(4)式の関係を用いてつぎのようにも表せる。

$$\frac{P}{RTN_A^+} \frac{dx_A}{dz} = -\frac{1}{D_{KA}} - \frac{1}{D_{AB}} + \left(\frac{1}{D_{AB}} - \frac{1}{D_{AC}} \right) x_C \quad (36)$$

$$\frac{P}{RTN_A^+} \left(\frac{dx_A}{dz} + \frac{dx_C}{dz} \right) = -\frac{1}{D_{KB}} - \frac{1}{D_{AB}} + \left(\frac{1}{D_{AB}} - \frac{1}{D_{BC}} \right) x_C \quad (37)$$

両式より N_A^+ に対するつぎの式が得られる。

$$N_A^+ \frac{RT}{P} = G \left\{ \left(\frac{1}{D_{AB}} - \frac{1}{D_{AC}} \right) \frac{dx_C}{dz} - \left(\frac{1}{D_{AC}} - \frac{1}{D_{BC}} \right) \frac{dx_A}{dz} \right\} \quad (38)$$

ここで

$$G \equiv \left[\frac{1}{D_{KA}} \left(\frac{1}{D_{AB}} - \frac{1}{D_{BC}} \right) - \frac{1}{D_{KB}} \left(\frac{1}{D_{AB}} - \frac{1}{D_{AC}} \right) + \frac{1}{D_{AB}} \left(\frac{1}{D_{AC}} - \frac{1}{D_{BC}} \right) \right]^{-1} \quad (39)$$

そこで(38)式から、二元的な細孔構造を持った多孔質体の単位断面積当たりの拡散速度を求め、 z について0から L まで積分するとつぎのようになる。

$$\begin{aligned} N_A RT L / P &= \left\{ \frac{\varepsilon_{ma}^2}{\tau_{ma}} G_{ma} + \frac{\varepsilon_{mi}^2}{\tau_{mi}} G_{mi} + \frac{4\varepsilon_{ma}(1-\varepsilon_{ma})}{\tau_{ma}/G_{ma} + \tau_{mi}[(1-\varepsilon_{ma})^2/\varepsilon_{mi}^2]/G_{mi}} \right\} \\ &\times \left\{ \left(\frac{1}{D_{AB}} - \frac{1}{D_{AC}} \right) (x_{C2} - x_{C1}) - \left(\frac{1}{D_{AC}} - \frac{1}{D_{BC}} \right) (x_{A2} - x_{A1}) \right\} \quad (40) \end{aligned}$$

ここで G_{mj} ($mj=ma, mi$) は(39)式において D_{KA} , D_{KB} をそれぞれ $D_{KA,mj}$, $D_{KB,mj}$ に置き換えたものである。

$$\begin{aligned} l &\equiv (dx_{C1}/dx_{A1})_{x_{C1}=x_{C2}} \\ &= \frac{1/D_{AC} - 1/D_{BC}}{\frac{\sum_{mj=ma, mi, ma-mi} \left(\frac{1}{D_{AB}} - \frac{1}{D_{AC}} \right) - \frac{\varepsilon_{ma}^2}{\tau_{ma}} G_{ma} + \frac{\varepsilon_{mi}^2}{\tau_{mi}} G_{mi} + \frac{4\varepsilon_m(1-\varepsilon_m)}{\tau_{ma}/G_{ma} + \tau_{mi}[(1-\varepsilon_m)^2/\varepsilon_{mi}^2]/G_{mi}}}{E_{mj}}} \quad (42) \end{aligned}$$

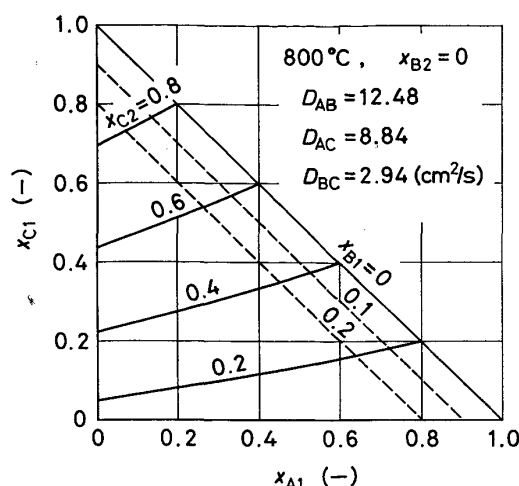


Fig. 6. Relation between x_{C1} and x_{A1} under the equimolar counter diffusion of components A (H_2) and B (H_2O) through a bi-disperse porous solid (Solid 2)⁸⁾ calculated by Eqs. (35) and (42); component C (N_2) is stagnant.

いま $800^\circ C$ の $H_2-H_2O-N_2$ 系*をとり、細孔構造は Table 1 に示した試料 2 のとおりとする。 $z=L$ の側の H_2O 濃度が零すなわち $x_{B2}=0$ で、 $z=0$ の側の値 x_{B1} が比較的小さい場合†には、 x_{A1} と x_{C1} の関係は Fig. 6 から分かるように近似的に直線

$$x_{C2} - x_{C1} = l (x_{A2} - x_{A1}) \quad (41)$$

で表すことができ、さらに勾配 l は(35)式と(40)式を等置した式を用いて(42)式のように近似的に求めることにする。

そこで(16), (40), (41)式より、いま考えている A-B-C 3 成分系における A 基準の拡散速度を表す式における有効拡散係数 D_{eff} が得られる。

$$\begin{aligned} D_{eff} &= \left\{ \frac{\varepsilon_{ma}^2}{\tau_{ma}} G_{ma} + \frac{\varepsilon_{mi}^2}{\tau_{mi}} G_{mi} + \frac{4\varepsilon_{ma}(1-\varepsilon_{ma})}{\tau_{ma}/G_{ma} + \tau_{mi}[(1-\varepsilon_{ma})^2/\varepsilon_{mi}^2]/G_{mi}} \right\} \\ &\times \left\{ (1/D_{AC} - 1/D_{BC}) - (1/D_{AB} - 1/D_{AC}) l \right\} \quad (43) \end{aligned}$$

*† 酸化鉄ペレットの還元反応を想定した。原ら²¹⁾の完全なクヌッセン拡散域における試算で $800^\circ C$ の H_2 還元とすると、反応面の圧力はペレット外表面の圧力の約 1.28 倍、CO 還元では 1.07 倍程度となるので、遷移域にあると考えられる通常の実験条件では、等圧系と近似できる場合もある。

多孔質体がマクロ孔のみの一元的な細孔構造あるいは二元的な構造でもマクロ孔のみの一元的な構造と見なせる場合には上式はつぎのように簡単になる。

$$D_{\text{eff}} = \left(\frac{\varepsilon_{\text{ma}}^2}{\tau_{\text{ma}}} \right) \left\{ \left(\frac{1}{D_{\text{AB}}} + \frac{1}{D_{\text{KA,ma}}} \right) - \left(\frac{1}{D_{\text{AB}}} - \frac{1}{D_{\text{AC}}} \right) x_{\text{C2}} \right\} \dots\dots\dots (44)$$

C成分が存在しない場合の拡散速度を規定する有効拡散係数は、いま考えているマクロ孔のみからなる多孔質体中の等モル相互拡散の場合には次式

$$D_{\text{eff}} = (\varepsilon_{\text{ma}}^2 / \tau_{\text{ma}}) / (1/D_{\text{AB}} + 1/D_{\text{KA,ma}}) \dots\dots (45)$$

で表されることが導けるが*, (44)式は上式を修正する形になっている。一元的あるいは二元的構造を有する細孔内拡散過程に及ぼす希釈ガスの影響は、等圧系の場合(44)式あるいは(43)式の有効拡散係数を用いることによって近似的に表すことができるものと思われる。

7. 球状試料の場合

以上の解析は単純な一次元拡散についてのものであったので、これらを球かく内の拡散に適用する場合について述べておく。ただし構成単位粒子は試料直径に比べて十分小さくて、Fig.1において曲率の影響を考えなくてもよいものとする。すると反応界面 r_i から試料球表面 r_o までの球かくにおける拡散速度 n_A は、多孔質体単位断面積当たりの拡散速度 N_A との間につぎの関係

$$N_A = n_A / (4\pi r^2) \dots\dots\dots (46)$$

があることから、単純な一次元拡散の場合の結果を基にして各条件における式を導ける。

まず(15)式の z を r に置き換え、(46)式を代入した後、 r について r_i から r_o まで積分すると、(16)式に対応する式として次式が得られる。

$$n_A = 4\pi D_{\text{eff}} \frac{P}{RT} \frac{x_{\text{Ai}} - x_{\text{Ao}}}{1/r_i - 1/r_o} \dots\dots\dots (47)$$

また(11)式に対応する式として、(8)式の z を r に置き換え、(46)式を代入してから同様に積分すると、二元的な細孔構造の球状試料内でのA, B 2成分系における成分Aの拡散速度 n_A を表す式が得られる。

$$\frac{n_A RT \alpha}{4\pi P D_{\text{AB}}} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o} \right) = \sum_{\text{mj}=\text{ma,mi,ma-mi}} E_{\text{mj}}$$

* (30)式で $x_o = 0$ とした式にマクロ孔についての拡散面積と拡散行程とに関する補正を行うと次式が得られる。

$$N_A \frac{RT}{P} = - \frac{\varepsilon_{\text{ma}}^2}{\tau_{\text{ma}}} \frac{1}{1/D_{\text{AB}} + 1/D_{\text{KA,ma}}} \frac{dx_A}{dz} \dots\dots\dots (33a)$$

ただしここでも試料を平面で切り、その二つの表面を再び接合したと考えることによって、式の中に $\varepsilon_{\text{ma}}^2$ の項が入ってくる。この式と(15)式から有効拡散係数として(45)式が得られる。

$$\times \ln \left\{ \frac{1 - \alpha x_{\text{Ao}} + D_{\text{AB}}/D_{\text{KA,mj}}}{1 - \alpha x_{\text{Ai}} + D_{\text{AB}}/D_{\text{KA,mj}}} \right\} \dots\dots\dots (48)$$

ところが有効拡散係数については、(48)式に(47)式を代入して算出すると、(17)式で x_{A1} を x_{Ai} , x_{A2} を x_{Ao} に置き換えただけのまったく同じ式が得られる。したがってまた真のクヌッセン拡散域あるいは真の分子拡散域における(18)式あるいは(19)式も、(19)式では同様の置き換えを行っておけば、そのまま成立する。

つぎに(35)式に対応する式として、(33)式の z を r に置き換え、(46)式を代入してから同様に積分すると、二元的な細孔構造の球状試料内でA, B成分が定常等モル相互拡散し、希釈ガスであるC成分が停滞する場合の成分Aの拡散速度を表す式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{n_A RT}{4\pi P} \left(\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_o} \right) & \left(\frac{1}{D_{\text{AC}}} - \frac{1}{D_{\text{BC}}} \right) \\ & = \sum_{\text{mj}=\text{ma,mi,ma-mi}} E_{\text{mj}} \\ & \times \ln \left\{ \frac{(1/D_{\text{KA,mj}} - 1/D_{\text{KB,mj}}) + (1/D_{\text{AC}} - 1/D_{\text{BC}}) x_{\text{Co}}}{(1/D_{\text{KA,mj}} - 1/D_{\text{KB,mj}}) + (1/D_{\text{AC}} - 1/D_{\text{BC}}) x_{\text{Ci}}} \right\} \\ & \dots\dots\dots (49) \end{aligned}$$

なおこの場合の有効拡散係数についても、(43), (44)式で x_{C2} を x_{Co} に置き換えただけのまったく同じ式が得られる。

8. 結 論

等圧系を仮定した単純な一次元拡散の場合について、二元的な細孔構造を有する多孔質体の有効拡散係数とそれに及ぼす希釈ガスの影響に関して解析を進め、以下の結果ならびに結論を得た。

(1) 二元的な細孔構造の多孔質体における有効拡散係数を推算するために、WAKAO ら⁴⁾の理論を基に、マクロ孔とミクロ孔の迷宮度を考慮した改良ランダムポアーマデルを設定して、まず2成分系における拡散速度を導き、さらに有効拡散係数を表す式を示した。またマクロ孔およびミクロ孔における迷宮度の近似的決定方法についても示した。

(2) WAKAO ら⁴⁾と HENRY ら⁸⁾の実験結果を用いて、まず上記の方法によりそれぞれの多孔質体における迷宮度を求めた。ただし一部の多孔質体の τ_{ma} とすべての多孔質体の τ_{mi} の値については、いまの場合1とした。この値と実験条件とを有効拡散係数を表す式に代入して理論値を算出し、有効拡散係数の実験値と比較したところ、広い圧力範囲で両者はかなりよく一致したので、二元的な細孔構造を持つた多孔質体における拡散は、改良ランダムポアーマデルによる式でよく表せるものと考えられる。

(3) そこでつぎに二元的な細孔構造の多孔質体内での等モル相互拡散における拡散速度と有効拡散係数とに及ぼす希釈ガスの影響を検討するため、改良ランダムポアモデルに基づいて理論を展開し、それぞれの関係式を導くとともに、有効拡散係数については近似式も示した。

(4) 以上の結果は単純な一次元拡散についてのものであるが、球状試料内の拡散に適用する場合の関係式についても示しておいた。なお有効拡散係数については、一次元拡散の場合と同様の関係式が成立する。

以上の解析によつて、多孔質酸化鉄ペレットのガス還元の際の粒内拡散において、二元的細孔構造を持つ場合の取り扱いや、希釈ガスの影響などの解明に対する一布石を与えた。

付 録

Fig. 1 においてマクロ孔からマクロ孔への拡散行程 1) については、(5) 式に拡散面積と迷宮度 τ_{ma} についての補正を行うと、次式が得られる。

$$N_{A1} \frac{RT}{P} = - \frac{\varepsilon_{ma}^2}{\tau_{ma}} \cdot \frac{1}{(1 - \alpha_1 x_A)/D_{AB} + 1/D_{KA,ma}} \frac{dx_A}{dz} \quad \dots\dots\dots (A1)$$

ミクロ孔からミクロ孔への拡散行程 2) についても、粒子単位面積当たりの有効な空孔面積を加味すれば、同様に次式が得られる。

$$N_{A2} \frac{RT}{P} = - \frac{(1 - \varepsilon_{ma})^2}{\tau_{mi}} \frac{\varepsilon_{mi}^2}{(1 - \varepsilon_{ma})^2} \cdot \frac{1}{(1 - \alpha_2 x_A)/D_{AB} + 1/D_{KA,mi}} \frac{dx_A}{dz} \quad \dots\dots\dots (A2)$$

つぎに Fig. 1 でマクロ孔からミクロ孔への拡散行程の部分については、上半分に関してその濃度差を $dx_{A,1}$ としておく

$$N_{A3,1} \frac{RT}{P} = - \frac{\varepsilon_{ma}(1 - \varepsilon_{ma})}{\tau_{ma}} \cdot \frac{1}{(1 - \alpha_{3,1} x_A)/D_{AB} + 1/D_{KA,ma}} \frac{dx_{A,1}}{dz/2} \quad \dots\dots\dots (A3)$$

が成立し、下半分に関してその濃度差を $dx_{A,2}$ としておく

$$N_{A3,2} \frac{RT}{P} = - \frac{\varepsilon_{ma}(1 - \varepsilon_{ma})}{\tau_{mi}} \frac{\varepsilon_{mi}^2}{(1 - \varepsilon_{ma})^2} \cdot \frac{1}{(1 - \alpha_{3,2} x_A)/D_{AB} + 1/D_{KA,mi}} \frac{dx_{A,2}}{dz/2} \quad \dots\dots\dots (A4)$$

が得られる。ここで濃度差の間には次式

$$dx_{A,1} + dx_{A,2} = dx_A \quad \dots\dots\dots (A5)$$

が成立し、また流束についてはミクロ孔からマクロ孔への拡散行程の部分もあるので次式

$$N_{A3,1} = N_{A3,2} = N_{A3}/2 \quad \dots\dots\dots (A6)$$

が得られる。また

$$\alpha_{3,1} = \alpha_{3,2} = \alpha_3 \quad \dots\dots\dots (A7)$$

と表せるが、いま

$$1 + N_{Bk}/N_{Ak} = \alpha_k = \alpha = 1 + N_B/N_A \quad (k = 1, 2, 3) \quad \dots\dots\dots (A8)$$

と近似しておく。すると(A3)~(A8)式および(9)式を使つて3番目の拡散行程 3) に関するつぎの関係

$$N_{A3} \frac{RT}{P} = -2\varepsilon_{ma}(1 - \varepsilon_{ma}) \cdot \frac{2}{\tau_{ma}/\tilde{D}_{ma} + \tau_{mi}[(1 - \varepsilon_{ma})^2/\varepsilon_{mi}^2]/\tilde{D}_{mi}} \frac{dx_A}{dz} \quad \dots\dots\dots (A9)$$

が得られる。(A1), (A2)式についても(A8), (9)式を用いて整理しておき、それらと(A9)式とを次式

$$N_A = N_{A1} + N_{A2} + N_{A3} \quad \dots\dots\dots (A10)$$

に代入すると、けつきよく(8)式が得られることになる。

記 号

- a : 気孔半径 (cm)
- D : 拡散係数 (cm^2/s)
- D_{eff} : 有効拡散係数 (cm^2/s)
- D_K : クヌッセン拡散係数 (cm^2/s)
- $D_{KA,ma-mi}$: (12b) 式で定義した量 (cm^2/s)
- E_{mj} : (12a) 式で定義した量 (—)
- G : (40) 式で定義した量 (cm^4/s^2)
- I : (26) 式で定義した量 (—)
- J : (28) 式で定義した量 (%)
- L : 多孔質体の厚さ (cm)
- l : (44) 式あるいは(45)式で定義した量 (—)
- M : 分子量 (g/mol)
- N : 多孔質体単位断面面積当たりのガス拡散速度 [$\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$]
- N^+ : 毛細管単位断面面積当たりのガス拡散速度 [$\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$]
- n : 球状試料の球かくにおけるガス拡散速度 (mol/s)
- P : 圧力 (atm)
- R : 気体定数 [$\text{atm} \cdot \text{cm}^3/(\text{mol} \cdot \text{K})$]
- r : 球状試料における半径方向座標 (cm)
- T : 絶対温度 (K)
- $\bar{v}$: 分子の平均速度 (cm/s)
- x : モル分率 (—)
- z : 一次元拡散における拡散方向の座標 (cm)
- α : (10) 式で定義した量 (—)
- β : (21) 式で定義した量 (—)
- ε : 体積占有率 (—)
- τ : 改良ランダムポアモデルにおける迷宮度 (—)
- τ^* : パラレルポアモデルにおける迷宮度 (—)

τ_m : (22) 式で定義した量 (一)

添字ほか

$m_j = m_a, m_i$: マクロ孔およびミクロ孔に関する量を表す.

$m_a - m_i$: マクロ孔とミクロ孔を通る拡散行程 3) に関する量を表す.

文 献

- 1) 近江宗一, 碓井建夫: 鉄と鋼, 59 (1973) 14, p. 1888
- 2) D. S. SCOTT and F. A. L. DULLIEN: AICHE J., 8 (1962) 1, p. 113
- 3) S. MASAMUNE and J. M. SMITH: AICHE J., 8 (1962) 2, p. 217
- 4) N. WAKAO and J. M. SMITH: Chem. Eng. Sci., 17 (1962) 11, p. 825
- 5) N. WAKAO, S. OTANI, and J. M. SMITH: AICHE J., 11 (1965) 3, p. 435
- 6) 若尾法昭, 山崎 徹, 山田伸郎: 化学工学, 30 (1966) 2, p. 159
- 7) 河添邦太郎, 杉山衣世子, 福田義民: 化学工学, 30 (1966) 11, p. 1007
- 8) J. P. HENRY, Jr., R. S. CUNNINGHAM, and C. J. GEANKOPLIS: Chem. Eng. Sci., 22 (1967) 1, p. 11
- 9) C. N. SATTERFIELD and P. J. CADLE: Indust. Eng. Chem., Fundamentals, 7 (1968) 2, p. 202
- 10) R. D. GUNN and C. J. KING: AICHE J., 15 (1969) 4, p. 507
- 11) 武田幹治, 後藤 広, 小林三郎, 大森康男: 日本金属学会秋期大会一般講演概要, (1978. 10), p. 332
- 12) 浜井専蔵, 三谷雅肆: 化学工学, 34 (1970) 2, p. 170
- 13) R. G. OLSSON and W. M. McKEWAN: Met. Trans., 1 (1970) 6, p. 1507
- 14) M. SHIMIZU, F. WATANABE, and S. SUGIYAMA: J. Chem. Eng. Japan, 4 (1971) 4, p. 331
- 15) 河添邦太郎, 川井利長: 化学工学, 36 (1972) 1, p. 71
- 16) J. van BRAKEL and P. M. HEERTJES: Int. J. Heat Mass Transfer, 17 (1974) 9, p. 1093
- 17) 高橋礼二郎, 可児 明, 八木順一郎, 大森康男: 東北大学選鉱製錬研究所彙報, 31 (1975) 2, p. 98
- 18) Y. NAKANO, M. ISHIDA, T. AKEHATA, and T. SHIRAI: J. Chem. Eng. Japan, 8 (1975) 5, p. 374
- 19) R. B. BIRD, W. E. STEWART, and E. N. LIGHTFOOT: Transport Phenomena, (1960), p. 570 [John Wiley & Sons]
- 20) 原 行明, 会田敏男, 近藤真一: 日本金属学会誌, 31 (1967) 8, p. 987
- 21) 原 行明, 土屋 勝, 近藤真一: 日本金属学会誌, 32 (1968) 1, p. 77