

乾燥操作の基礎理論

桐 栄 良 三 著

はじめに

乾燥操作は化学工学の主要な構成分野である分離操作の一つに分類される。複雑構造の固相をもつ多相系から含有する水分を相変換により除去して目的とする固相を得ることにある。従って乾燥操作は複合系材料内の含有水分の相変換を伴う物質・熱および運動量の同時移動現象として把握される。

乾燥操作の研究はこの移動現象の解析と合成（推算）を行う「乾燥理論」とそれを基礎とする製置の設計・製作さらにその最適運転を目的とする「装置論」の二者から構成される。

乾燥理論の研究は1921年米国の W. K. Lewis (M. I. T. 教授) にはじまり、同じく M. I. T. 教授の T. K. Sherwood について亀井三郎 (京大教授)、米国の N. H. Ceaglske と O. A. Hougen (Wisconsin 大教授)、同大学教授の W. R. Marshall あるいは D. M. Newitt (London 大教授) さらにドイツにおける F. Kneule (München 大教授)、O. Krischer (Darmstadt 工大教授) らにより 1960 年代に到る間に行われた。彼等の研究は乾燥の現象観察に基礎を置き、移動速度論に基づく解析であり、乾燥による材料内の水分分布と移動流束の検討を目指すものであった。

他方1950～1960年代に旧ソビエトで A. V. Luikov (Minsk 熱・物質移動研究所長) を中心とするグループは乾燥中の材料内の乾燥に伴う熱・物質・運動量の移動速度の相関関係を不可逆過程の熱力学に基礎を置き、三者の連立偏微分方程式を解いて統一的に論ずる研究を行った。これらの研究は体系的に整った華麗なものであるが、乾燥材料はその殆どが不均質な複合系であり、移動に関する材料特性値が含水率により著しく変化するため、乾燥事象の解析手法としては適切とは申し難い。

以上の研究について筆者は1984年の第4回国際乾燥工学会議（京都）の基調講演において、先人を賛えて「GIANTS OF DRYING」¹⁾として述べ、また

1) Ryozo Toei: Drying Technology 3, (1) 1~14 (1985)

1987年に化学工学会誌に「乾燥機構の研究の展開 (1921~1960)」²⁾として解説した。

筆者は昭和18年(1943)第2次世界大戦の最中に京大を卒業し、以後亀井三郎先生に師事して同60年(1985)京大退官に至るまで42年間乾燥工学の研究に専心した。比較的若年時には前述の諸先生の多くから直接に指導を受け、1960年代以降は我国ならびに諸外国の同学の方々と共に学び互いに啓発しあってこの道を歩んで来た。特にこの間京大で研究を共にしそして巣立ちされた優秀の人人との交わりは終生の貴い思い出である。

この42年間に筆者らの研究室で行った研究は

○熱風(過熱水蒸気を含む)による乾燥〔固定層(表面流, 通気流), 固・気流動層, 固・気混合流(気流), 滴・気混合流(噴霧), 塗布膜(表面流)]

○伝導伝熱による乾燥〔固定層, 凍結材料層, 粒粉体攪拌層]

などであり、いずれも「乾燥機構の解析」ならびに「乾燥装置の基本設計法」を目的としたものである。

筆者は「乾燥理論」の研究にあたっては現象の観察に基本を置き、乾燥中の物質(水と水蒸気)・熱・運動量の同時移動については連立微分方程式の形を持つ「乾燥基礎方程式」により表現し、材料内の物質移動流束とそれによる材料内水分分布はFickの拡散法則の形式をとる「乾燥方程式」により表現した。これらの方程式の解を求めるため、固体材料の構造モデルと水と蒸気の移動モデルを設定し、それらに含まれる移動物性値については極力その一般化に努めた。材料特有値によらざるをえない場合には乾燥の実験によらず小規模の物理化学実験から求めることに全力をあげた。

このようにしてえられた解については乾燥実験によりモデルの妥当性を検証する手法によった。

また「乾燥装置」に関しては、材料の多様性に応じて前述したように多種類の乾燥法による種々の装置が用いられるが、筆者らは各種乾燥法の特性を明らかにする実験を行い、その結果を解析して、基本設計法を示した。

本書はこの両者のうち前者の乾燥理論について述べる。後者については、同学の方々と共に昭和41年（1966）筆者編著「乾燥装置」日刊工業新聞社発行として刊行し、14版を重ねたが昭和60年に出版以降20年を経過したので絶版とした。その後の展開を含めて新版の書の出現を期待したい。

本書の出版についてはホソカワミクロン㈱ならびに㈱ホソカワ粉体工学振興財団より多大の援助をいただいた。両者のご援助なくして本書はなりえなかったことを思い深い謝意を表します。

本書がいささかでもこの方面の進歩に役立てれば、筆者としての幸いこれに過ぎるものはない。

平成6年(1994)4月

桐 栄 良 三

目 次

I. 乾燥される水の平衡特性と移動機構

II. 非親水性材料の乾燥理論

1. 解析の基礎	1
2. 粒状材料層（粒子充填層）	6
2.1 水の保有状態	6
2.2 材料内水分分布	7
2.3 定率乾燥速度期間	8
2.4 減率乾燥速度期間	17
3. 微粒子凝集材料	31
3.1 水の保有状態	31
3.2 乾燥特性と乾燥時間	32
4. 多孔質材料	35
4.1 材料特性	35
4.2 材料内の水の移動	36
4.3 材料内の蒸気の移動	44
4.4 乾燥機構（桐栄・岡崎モデル）	46
4.5 乾燥実験例とモデルの検証	49

III. 親水性材料（吸着性材料）の乾燥理論

1. 解析の基礎	61
2. 多孔質吸着性材料	64
2.1 吸着特性	64
2.2 細孔内空隙における水蒸気の拡散と流れによる移動	72

2.3	細孔内壁面吸着分子の表面拡散による移動	73
2.4	毛細管内の凝縮水の移動	78
2.5	移動特性値の測定	80
2.6	「微分脱着法」による移動特性値の測定	83
2.7	乾燥機構解析と乾燥実験によるモデルの検証	90
3.	吸着性微粒子凝集材料	102
3.1	亀井らの粘土乾燥実験	102
3.2	オスモティック吸引力の作用期間の解析	105
3.3	毛細管吸引力および吸着力の作用期間の解析	109

IV. 乾燥機構解析への我々の方法論

1.	乾燥工学	110
2.	乾燥基礎方程式	110
3.	乾燥方程式	111
4.	固体構造モデルと有効移動係数	112
5.	乾燥機構解析の手法と実験による検証	113

引用文献	113
------------	-----

索引	117
----------	-----

I. 乾燥される水の平衡特性と移動機構

乾燥操作の対象となる湿り材料の状態は多種にわたり、その乾燥特性も極めて多様に及んでいる。従ってそれらの特質を統一的に把握するためには湿り材料に保有される水の特性と材料内の水および気化した水蒸気の移動機構ならびにそれに伴う熱移動と運動量移動の解析とがその基本となる。これらをまとめて **Table 1** に示した。乾燥理論はこの表に基本をおいて展開されてきたが、今後も一層の発展が期待される。

本書ではこれらのうち非親水性および親水性（吸着性）材料と微粒子凝集材料の乾燥理論について述べる。

II. 非親水性材料の乾燥理論

1. 解析の基礎

(1.) 含まれる水の蒸気圧 p_v はその温度の飽和水蒸気圧 p_w に等しい。平衡含水率 $C_e=0$ である。

(2.) 材料内に水を保有する力は毛管吸引力 (capillary suction force) p_c で

$$p_c = 2\sigma \cos \theta / r = \rho_w gh \quad (1)$$

で示される。ただし σ : 表面張力, θ : 毛細管壁面と水との接触角, r : 毛細管半径, ρ_w : 水の密度, g : 重力加速度, h : 水柱高さである。

(3.) Krischer モデルの考え方 Krischer¹⁾ が 1938 年に提示したもので、
 a. 空隙はその大きさに分布を持つ並列毛細管構造と考える。b. これらの毛細管は相互に連通しており、相互の水の移動には抵抗はない。c. 水の蒸発が材料表面から起きるときは太い毛細管（保有力小）から順次脱水が進行し保水面の後退が起きる。d. 毛細管内の水の流れに対する曲折、拡大縮小による抵抗係数を実験値から求めるが、材料により一定の値とする。e. 毛細管の水は全量が乾燥

Table 1 乾燥される水の

		水の種類	水の蒸気圧 p_v
湿り材料 (非均質材料)		表面付着水	$p_v = p_w$ ①
	非親水性材料 (非吸着性材料)	毛管水	$p_v = p_w$ (毛管半径 $> 5 \times 10^2 \text{Å}$)
		索状水	
		懸吊水	$p_v = p_w$ (毛管半径 $> 5 \times 10^2 \text{Å}$)
	親水性材料 (吸着性材料)	吸着水	$p_v < p_w$ ④
		微細毛管表面吸着水	
		微細毛管凝縮水	$p_v < p_w$ (毛管半径 $< 5 \times 10^2 \text{Å}$)
	微粒子凝集材料	オスモティック水⑤	$p_v = p_w$
溶 液 (均質材料)	液滴, 液膜	結合水	$p_v = p_w$ (低濃度) $p_v < p_w$ (高濃度)
		溶 液	
凍結材料 (均質材料)	凍結溶液	氷	$p_v = p_w$ (氷, 氷点降下)
	(非均質材料)		
	凍結固形材料	氷	

① p_w は水 (氷) の飽和蒸気圧 ② $p_c = 2\sigma \cos \theta / r$, σ : 水の表面張力, θ : 毛係: Kelvin 式, $p_v/p_w = \exp(-2\sigma M_w / RT \rho_w r)$, M_w : 水のモル質量, R : 気体定数 $c\psi$ } C : 吸着量, C_m : 単分子層総吸着量, c : 吸着特性値, ψ : 関係湿度 ⑥ 微水, 水和水含有) により非親水性材料あるいは親水性材料の乾燥となる. ⑦ 実験

平衡特性と移動特性

水の保有力	水の移動機構	材料例
界面張力	外部への蒸発	
平衡含水率なし 毛管吸引力 p_c ③	水の移動 (p_c の勾配, (全圧勾配))	非親水性粒子充填層, 多孔質材料
界面張力	蒸気の移動 (p_v の勾配, 分子拡散と Knudsen 拡散 (全圧勾配))	
平衡含水率 $C_e = f(\psi, T)$ ③ 吸着力 吸着量 BET 式⑤ 他	吸着水分子の表面拡散 (吸着量の勾配) 蒸気の移動 (p_v の勾配, Knudsen 拡散 (全圧勾配))	親水性多孔質材料 (活性炭, 活性アルミナ) 細胞材料 (木材, 食品)
毛管吸引力 p_c	水の移動 (毛管吸引力 p_c の勾配 (全圧勾配))	
オスモティック吸引力 p_0 実験式 $p_0 = f(C)$ ⑤	水の移動 (蒸発量 = 収縮量) (p_0 の勾配)	濾滓 (軽質炭酸石灰, 粘土, 顔料)
} 材料界面と水分子間結合力 } 平衡含水率をもつものあり	} 水の移動 (蒸発量 = 収縮量) (濃度の勾配)	溶液, 高分子フィルム
	} 昇華蒸気の移動 (真空) (p_v の勾配, Knudsen 拡散)	飲料, 食品, 医薬品

管壁と水の接触角, r : 毛管半径 ③ ψ : 関係湿度, T : 温度 ④ p_v と p_w の関
 p_w : 水の密度 (常温で $r=500\text{\AA}$ で $p_v/p_w=0.98$) ⑤ $C=C_m c \psi / \{(1-\psi)(1-\phi)+$
 粒子が接触するまでの間. 粒子相互が接触後は粒子の大きさとか特性 (例えば吸着
 式の例: $p_0 = \alpha \exp(-\beta C)$ C : 含水率.

表面に流出するとするものである。Fig. 1 に含水空隙構造モデルを示した。我々はこの構造モデルを Krischer モデルと呼んで解析の基本としてきた。

(4.) 我々のモデルの考え方 1967年に最初に提示した 桐栄・岡崎モデル²⁾は Krischer の空隙構造モデルの a.~c. によるが、d. 流路の抵抗係数は材料特性以外に含水率すなわち各毛細管の太さと分布にも影響されること、e. 流れる水には限界があり、それ以下の含水率では水はその場で蒸発するとした。すなわち e. については毛管水は自由に移動できる索状水 (funicular 水) と、粒子接点のまわりに表面張力により保持される楔状水 (wedge 水) と粒子表面の付着水 (surface 水) の和である懸吊水 (pendular 水) に分けられ、後者は乾燥においてはその場で気化して材料層内を蒸気で移動するとした。d. については索状水の移動は毛細管の屈曲などによる抵抗を考えねばならないが、Kozeny は満水での流れでは抵抗係数を常数の 5 としており、Krischer は各材料について一定の値であるとした。大谷³⁾ はガラス球および砂の層において含水率の減少すなわちより細い毛管内の流れに対してはこの値は指数函数的に大きく増加するとし、我々も同様の実験^{2e)}から大きく増加することを認めているが、含水率の低い時の値の測定は極めて困難であり、精度にも乏しい。我々は後述するように乾燥実験の結果から空隙満水時のときの流れ抵抗を基準にとり、含水率の減少に逆比例して増加すると近似できる²⁷⁾²⁸⁾とした。

(5.) 水蒸気の移動 空気と水蒸気の共存のもとでの水蒸気的一方拡散であ

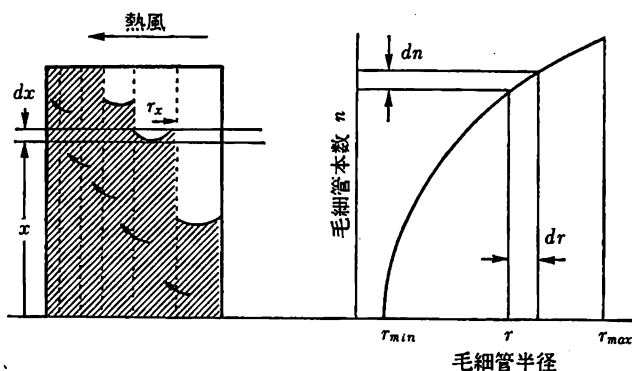


Fig. 1 含水空隙構造モデル (Krischer モデル)¹⁾

り、全圧の勾配が生じ、分子拡散、Knudsen 流れ（拡散）および全圧勾配による水蒸気の流れが生じる。ただし細孔半径が 2 nm 程度以上の吸着性材料においても水蒸気と空気の分子量があまり変わらないこともあり、全圧勾配による水蒸気流れの量は最大で 7 % 程度にとどまる（後述）。

(6.) 熱移動 乾き圏および湿り圏の存在する材料の有効熱伝導度の問題である。前者は空隙中の空気と分散固体の 2 相の存在下での有効熱伝導度値であり、多くの研究があるが、Bruggemann の簡単な式⁴⁾

$$(\lambda_e - \lambda_d) / (\lambda_e - \lambda_d) \cdot (\lambda_e / \lambda_d)^{1/3} = \epsilon_T, \lambda_d \geq \lambda_e \quad (2)$$

あるいは岡崎の図⁵⁾の使用が便利である。 λ_e, λ_d は空気相（連続相）と粒子（不連続相）の熱伝導度であり λ_e は充填層の有効熱伝導度、 ϵ_T は全空隙率である。式(2)は試行法で λ_e を求めることになる。

湿り材料層の有効熱伝導度は分散固相、空気相の他に水相の 3 相共存となり、さらに温度勾配による水蒸気のエンタルピー移動効果を伴うこととなる。この場合についても Krischer⁶⁾、岡崎ら⁵⁾⁷⁾⁸⁾の粒状材料層および多孔質材料についての報告がある。この方面の計測器の進歩は著しく、例えば迅速熱伝導率計などにより簡単に実測することが可能である。

(7.) 乾燥過程の表現 乾燥過程の解析の目的は材料含水率の減少速度とそれに伴う材料内含水率の時間的変化を求めることである。この目的のために便宜的に含水率勾配 $\partial C / \partial x$ (kg-水/kg-固体 m) を推進力とし、見掛けの水移動係数 D_i (m²/s) との積で移動流束 J_i (kg-水/m²s) を示す Fick の拡散法則の形式がとられて

$$J_i = -\rho_b D_i \partial C / \partial x \quad (3-1)$$

とされる。 ρ_b は材料の見掛け密度 (kg/m³) である。従って各場所での含水率減少速度 $\partial C / \partial t$ (kg-水/kg-固体 s) は

$$\partial C / \partial t = \partial / \partial x (D_i \partial C / \partial x) \quad (3-2)$$

で示されて、この両式を乾燥方程式とよぶ。

乾燥中の材料内の水の移動に着目すると、不規則な形状の空隙中水で満されている流路を通して材料表面へ水が流れる現象である。流れ抵抗に打ち勝って流動させる推進力は空隙内の水の毛管吸引力勾配であり、さらにこれを空隙構

造モデルを通じて含水率勾配に置きかえることができる。乾燥に伴う含水率低下により、流路面積は減少し、流れ抵抗は増加するので流れ係数は減少するが、これも含水率の関数として表現する手法がとられる。

結局式(3)の移動係数 D_i はこれらの変化を複合して表現する値であり、材料の空隙構造と含水率を主な関数とする移動係数である。水の移動を対象とする乾燥機構の研究は式(3)による表現の一般化にむけて行われてきた。

一方材料全体としての含水率減少の表現としては、材料表面からの蒸発速度が律速となる定率乾燥速度期間とそれに続く蒸発面後退による減率乾燥速度期間に区別されるが、両者共外部から蒸発面への熱移動とそれにより起きる水の蒸発と発生水蒸気の外部への物質移動の3式が連立される。減率期間ではさらに蒸発面後退距離と時間の関係が実験式で関係づけられる。これらから両期間を含む全乾燥過程の含水率減少曲線が求められる。

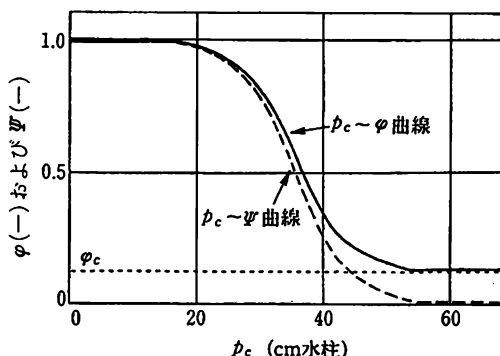
(8.) 材料形態 a. 粒状材料層 (粒子充填層) 構成毛細管半径 r は大体的に見当として、粒子径 d_p に対して、 $r \approx (1/5)d_p$ 程度と考えられ、その大きさは見当として、 $10^2 \sim 10^3 \mu\text{m}$ 程度にある。b. 微小粒子凝集材料層は含水率の高い場合は粒子はオスモティック吸引力により水中に離れ離れに存在し、乾燥により脱水されて粒子が相互に接触すると、この力は働かず、構成される毛細管により毛管吸引力が作用する。構成毛管半径は、 $10^0 \sim 10^{-1} \mu\text{m}$ の範囲にある。c. 多孔質材料 (微小粒子の焼結した材料など) では毛細管半径は主として、 $10^0 \sim 10^{-1} \mu\text{m}$ の範囲にある。なお、吸着性材料では $10^{-3} \sim 10^{-1} \mu\text{m}$ 程度である。

2. 粒状材料層 (粒子充填層)

2.1 水の保有状態

毛細管モデルに基づいて材料層内の水の保有状態を Haines の装置⁹⁾¹⁰⁾などを用いて満水から脱水して毛管吸引力 p_c (便宜上 (水柱 cm) で表示) と空隙基準含水率 ϕ ($\text{m}^3\text{-水}/\text{m}^3\text{-空隙}$) の関係を求めると、Fig. 2 の模式図のように得られる。

ϕ は空隙が満水状態で1で、脱水に従って減少して ϕ_c で脱水は停止する。

Fig. 2 $p_c \sim \phi$ と $p_c \sim \psi$ 曲線模式図

1 $\sim\phi_c$ の間の水は索状水として材料層を流れるが、 ϕ_c になると毛管水相互の連絡が切れて懸吊水となり、この値以下の水では液状水移動は起こらない。液状水の移動に注目して ϕ の代りに索状水として存在する水分量 ψ (m^3 -索状水量/ m^3 -全索状水量) を考えると、 ψ は $\phi=1$ で 1、 $\phi=\phi_c$ で 0 となる値で

$$\psi = (\phi - \phi_c) / (1 - \phi_c) \quad (4-1)$$

材料層 1 m^3 に含まれる索状水量 (m^3 -索状水/ m^3 -材料層) は全空隙率を ϵ_T とすると

$$\psi(1 - \phi_c)\epsilon_T = (\phi - \phi_c)\epsilon_T \quad (4-2)$$

である。 p_c 対 ψ の関係を Fig. 2 に破線で示した。

なお質量基準含水率 C (kg -水/ kg -乾燥固体) と ϕ とは、 $C = \epsilon_T \phi \rho_w / \rho_b$ 、 $\rho_b = \rho_s (1 - \epsilon_T)$ の関係があり、 ρ_s 、 ρ_b 、 ρ_w はそれぞれ固体、材料層および水の密度である。

2.2 材料内水分分布

満水状態の材料層を定常条件で乾燥すると、材料内の水分分布は Fig. 3 のように変化すると考えられよう。

乾燥は初めから外部条件により定められる乾燥速度一定の期間が表面含水率が懸吊水の最大値である ϕ_c となるまで継続し、 ϕ_c になった瞬間に ϕ の値は 0 となり、以降は蒸発面が後退してゆく減率期間となる。この期間においても材料内で ϕ_c 以上の水は流れ、内部の蒸発面で気化して乾き圈を通して表面へ

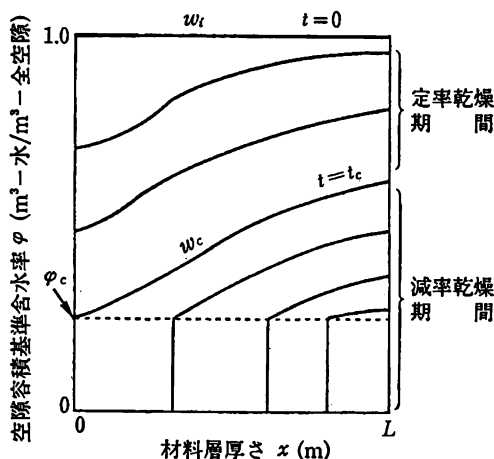


Fig. 3 含水率分布模式図

(w_i: 初期含水率, w_c: 限界含水率,

w は材料平均含水率 (kg-水/kg-固体))

移動（主として分子拡散）すると考える。これに対して Krischer は ϕ_c の存在を認めず、表面含水率が ϕ_c 以下 0 になるまで定率期間が継続するというモデルによった。また定率乾燥期間は対流のみにより受熱する場合、材料温度は熱風の湿球温度一定であり、減率期間は特有の温度上昇経過を辿る（後述）。

2.3 定率乾燥速度期間

(a.) 定率期間の水分分布 Fig. 1 に示したように x 方向における dx の幅の力のつりあいは、重力の影響のみを考えればよく

$$(dp_c/dx)dx - \rho_w g(dx) = (dp_f/dx)dx \quad (5)$$

が成立する。例えば 5 cm の砂の層（空隙率 $\epsilon_r = 0.42$ ，代表径 $350 \mu\text{m}$ ）を定率乾燥速度 $6.86 \times 10^{-4} \text{ kg-水/m}^2\text{s}$ で満水から乾燥するときの初期の水の流れによる圧力損失は Kozeny 式から最大で 0.16 Pa と計算される。これに対して毛管吸引力は最小で 1570 Pa で、前者より遙かに大きい。含水率が減少して細い毛細管のみを水が流れ、その圧力損失が数十倍になっても、 dp_c/dx に比べて $dp_f/dx \approx 0$ と置くことができる。式(5)から、 $dp_c/dx = \rho_w g$ で、 $p_c = \rho_w g x$

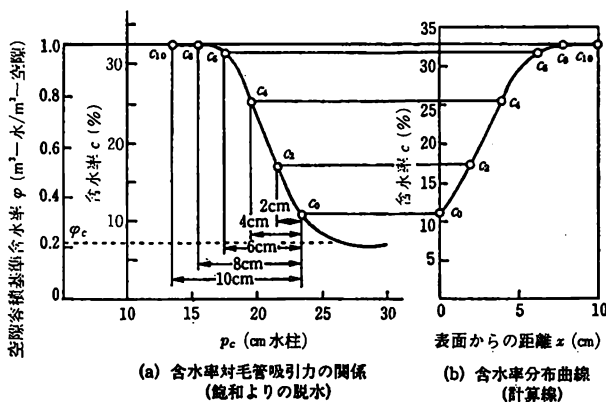


Fig. 4 試料：砂（代表径 $350\mu\text{m}$, 310K , $\varepsilon_T=0.45$ ）

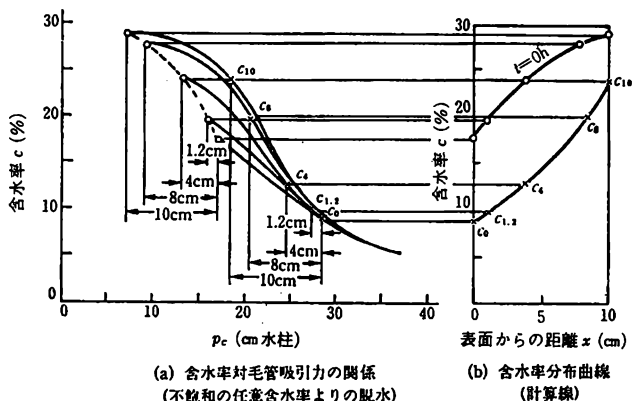


Fig. 5 試料：砂（代表径 $350\mu\text{m}$, 310K ）

の平衡の関係が成立するので表面含水率を与えると材料内の含水率分布は $p_c \sim \varphi$ の平衡関係から求められる。これを Fig. 4 に示した。

実際の乾燥においては、初期の材料内水分が不飽和であることが殆どで、この場合は最初から材料内に水分勾配を示すこととなる。例えば Fig. 5 に示したような初期水分分布（破線）を示す材料層の乾燥においては、脱水により図に示すように各場所の含水率はその初期値を起点として独自の $p_c \sim \varphi$ の曲線の変化を示すので、各初期含水率を起点にしてその変化を求めておき、材料表面含水率を定めると図的に材料内の水分分布を求めることができる。このよう

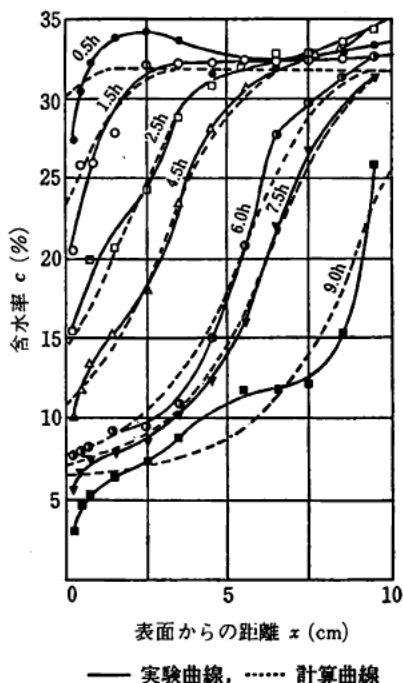


Fig. 6 砂層の水分分布曲線 (初期水分飽和均一)
 代表径 $350\mu\text{m}$, $t_a=353\text{K}$, $H_a=0.022\text{kg/kg-乾燥空気}$, $v_a=7.0\text{m/s}$, 定率乾燥速度 $8.9\times 10^{-4}\%/s$, 限界含水率 $w_c=17\%$

な不飽和の初期含水率材料とその脱水経過による変化の測定は、大谷ら⁹⁾による Haines の装置の改良型式を使用して求めることができる。

定率乾燥速度は外部条件により簡単に計算されるので、任意の水分分布状態に達するに必要な時間は、蒸発水分量の図上計算から直ちに求められる。初期の含水率の飽和ならびに不飽和の場合について、乾燥を行った場合と上記の計算を行った場合についての例を **Fig. 6** と **Fig. 7** とにあげた。両者は良好な一致を示している。

(b.) 限界含水率 w_c 極めて重要な値であり、

$$\left. \begin{aligned} w_c &= (1/L) \int_0^L C dx \\ x=0 \text{ で } C &= C_s, C=f(x) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

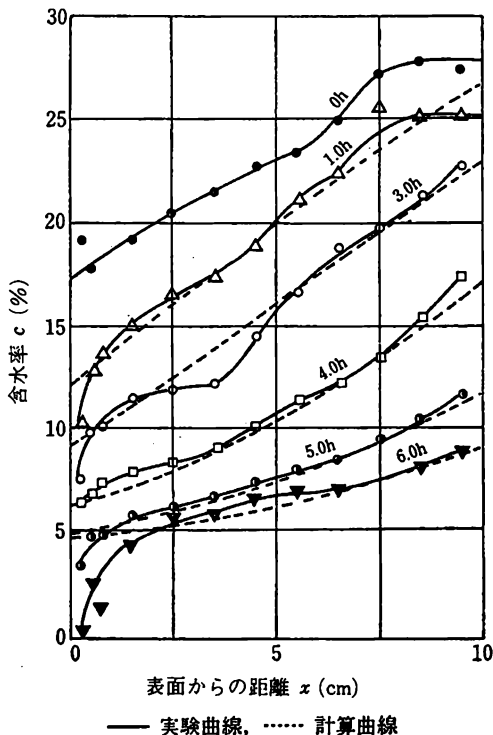


Fig. 7 砂層の水分分布曲線（初期水分不均一）
 乾燥条件は Fig. 6 と同じ，定率乾燥速度
 $9.2 \times 10^{-4} \% / s$ ，限界含水率 $w_c = 12.9\%$

で定義される。 C は局所含水率 (kg-水/kg-固体)， w は材料平均含水率である。 C_{sc} の値は我々のモデルによれば乾燥中索状水が 0 で懸吊水が最大となる表面含水率の値であり，次の瞬間から材料表面の水は 0 となって減率速度期間に移行する。この値を正確に求め，またこれを予知することが求められるが，乾燥実験の水分分布曲線から材料表面の C_{sc} を正確に決定することは現在はまだ不可能であり，精度も高いものではない。**Table 2** に我々の研究室で行った数種の粒状材料の数多くの実験から得た代表的 C_{sc} の値を空隙容積基準の含水率 φ_{sc} の値としてあげた。この表によるとこの値はほぼ 0.10 となり，粒子の大小によらない。空隙率は乾燥においてはほぼ 0.4~0.5 程度である。また

Table 2 乾燥実験から求めた表面限界含水率 φ_{sc}

材 料	ρ_s	ε_T	w_{full}	w_c	C_{sc}	φ_{sc}
● 破碎砂 I (60~80*)	2700	0.50	0.37	0.10	0.035~0.04	0.10~0.11
● 破碎砂 II (28~35*)	2700	0.52	0.40	0.106	(0.06)	(0.15)
白川砂 (60~80*)	2550	0.56	0.49	0.068	0.039	0.08
木津川砂 (32~40*)	2520	0.40	0.27	0.061	0.028	0.10
● アクリル樹脂球 I (42~60*)	1100	0.52	0.98	0.15	0.105	0.11
アクリル樹脂球 II (60~80*)	1100	0.38	0.56	0.10	0.05~0.055	0.10
ガラス球 (90~120*)	2520	0.41	0.28	0.035	0.025	0.09
ガラス球*	2520	0.43	0.30	0.033	0.025	0.08~0.09
● 軽質炭酸石灰 I	2720	0.39	0.23	0.105	0.05	0.22
軽質炭酸石灰 II	2720	0.37	0.21	0.075	0.03	0.18
アルミナ素焼 I	3925	0.30	0.112	0.15	0.024	0.21
● アルミナ素焼 II	3908	0.27	0.10	0.145	0.021	0.22

平均 0.10

平均 0.20

平均 0.22

(注) φ_{cs} : 限界含水率時材料表面含水率 (空隙容積基準) ρ_s : 真密度 kg/m^3 , ε_T : 空隙率, w_{full} : 空隙満水時含水率, w_c : 限界含水率, いずれも (kg-水/kg-固体), C_{cs} : 限界含水率時表面含水率 (kg-水/kg-固体)

* はガラス球 (30~50*) (50~90*) (90~120*) の材料の平均値で粒径による変化は小である。

● の乾燥実験結果は本文中に記述がある。破碎砂 II の φ_{sc} の値は平均より除く (2.4(f.)参照)。

この表には後述する微粒子凝集材料の例として軽質炭酸石灰と多孔質材料の例としてアルミナ素焼材料の乾燥における φ_{sc} の値をあげた。いずれも粒状材料の場合よりも大きな値となる。この他に林ら¹¹⁾は材料層内を液状で流れる水とその場で蒸発して材料層内を蒸気で拡散する水を区別するため、砂の層の乾燥と塩類水溶液を含んだ砂の層の乾燥を同時に行った。液状で移動する場合は塩類も同時に移動し、蒸気状で移動するときは塩類はその場に残ることに着目したものである。水がすべて液状で移動する限界は層内のすべての場所で $\varphi=0.15$ 程度であり、これがすべて蒸気で移行すると認められるのは $\varphi=0.08$ 程度であった。この値はある程度 φ_{sc} の上, 下限に近いものであるが実験はむづかしく精度も十分とは申せない。

Table 3 $p_c \sim \varphi$ 曲線から求めた φ_c の値⁹⁾

材 料	粒 径	φ_c
ガ ラ ス	120 μm	0.08
ガ ラ ス 球	80 μm	0.18
ガ ラ ス 球	40 μm	0.21
ガ ラ ス 球	200 μm	0.08
ガ ラ ス 球	500 μm	0.11
ガ ラ ス 球	80 μm	0.19(3°C) ~0.15(40°C)
砂	100~150*	0.25
砂	80~100*	0.23
砂	50~80*	0.19

(注) φ_c : 空隙容積基準含水率, $p_c \sim \varphi$ 曲線の p_c の
 最大値における φ の値である (満水から減水
 の実験)

一方大谷ら⁹⁾は $p_c \sim \varphi$ 曲線の終末点を正確に測定している。Table 3 にその結果を示した。結果としてこの値は、表面張力の温度依存性のため水温の高いほど低くまた粒子の大きいほど低くなっているが、乾燥時の値よりかなり高い。この φ の値も索状水がなくなり懸吊水の最大のものであるが静的状態の平衡関係であり乾燥の際の値としてよいかは疑問がある。

山口ら¹²⁾は不規則充填層の接点近傍に保留される楔状水の量を立体幾何学的に求めて、空隙率を知ってこの水の体積割合を求める式を誘導した。例えば $\varepsilon_T=0.5, 0.4$ および 0.3 で φ はそれぞれ $0.038, 0.058$ および 0.12 と求められて乾燥実験との一致はよくない。

岡崎ら⁵⁾は湿り充填層の有効熱伝導度を計算する過程において、粒子の構成する個々の空隙部についてはその中心部にできる毛細円管部分が脱水されたあとの懸吊水最大の含水率を立体幾何学的に求めた。空隙率 $\varepsilon_T=0.5, 0.4, 0.3$ の場合について $\varphi=0.15, 0.17$ および 0.21 と計算される。しかしこの値を φ_{sc} とするには問題が残る。

近年 φ_{sc} の値については、percolation process の立場から粒子集団とその集団に含まれる水の cluster が粒子層内にいくつも存在し、それへの水の導通

と途絶の面から考えるべきであるとの論がある。これらを踏まえてこの問題は今後解明されるべき重要な課題である。

限界含水率における材料内の水分分布 $C=f(x)$ に関しては、毛管吸引力と重力の平衡関係あるいは毛管吸引力と流れ抵抗の関係の解析により計算することができる(後述)。

(c.) 定率乾燥速度 定率乾燥速度 J_c は、熱風のみから受熱する場合には

$$J_c = h(T_a - T_w) / r_w = (k/R_w)(p_{vw}/T_w - p_{va}/T_a) \quad (7)$$

で与えられる。 h : 境膜伝熱係数, T_a, T_w : 熱風および材料表面温度となる熱風の湿球湿度, r_w : T_w における水の蒸発潜熱, k : 境膜物質移動係数, R_w : 水蒸気の気体定数で $462 \text{ Pa m}^3/\text{kg-K}$, p_{va}, p_{vw} は熱風の水蒸気圧と T_w での飽和水蒸気圧である。SI 単位系では J_c は通常の場合で $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ kg/m}^2\text{s}$ の値を示すのに対して従来用いられてきた ($\text{kg/m}^2\text{h}$) では $1 \sim 6$ のより直観的な値を示し、今も多く使用される。

(d.) h と k の相関 アナロジーの成立する場合には、

$$(h/k) = C_p \rho_a (Sc/Pr)^{2/3} \quad (8)$$

で示される。 C_p : 熱風の定圧比熱, ρ_a : 熱風の密度, Sc : 空気-水蒸気系で 0.60, Pr : 2 原子気体で 0.7 なので、

$$(h/k) = 0.9 C_p \rho_a \quad (9)$$

であり、これは水蒸気-空気系について知られている Lewis の関係

$$h/k_G = C_H \quad (10)$$

とほぼ近い。 k_G : 推進力を (kg-水蒸気/kg-乾燥空気) にとったときの境膜物質移動係数で $k_G = k \rho_{air}$ であり, C_H : 湿り空気の定圧比熱である。

(e.) 平面からの乾燥の場合の h の値 乾燥長さ L についての平均の h_m の値はよく知られている $Nu_m = (h_m L / \lambda_a)$ にとると

$$Nu_m = 0.037 Re_L^{0.8} Pr^{1/3} \quad (11)$$

で与えられる。 λ_a は熱風の熱伝導度である。

1960年代に、旧ソビエトの研究者を中心として、乾燥あるいは静止水面からの蒸発の際の伝熱係数は大きくなるとして、実験式が提出されたが、その後全く消滅した。平面からの乾燥の際には実験に際して周囲からの熱侵入の影響を

受け易くまた著しいことに注意すべきである。

(f.) 水蒸気と空気の混合比の h と k への影響 大気中での乾燥あるいは蒸発は、水蒸気の方拡散として扱われるが、全圧 p_t に対して水蒸気圧 p_v の大小により、これが h または k に与える影響を検討する必要がある。(i) p_v の小さい場合 一般の方拡散の式として、 k は p_t と境界膜両側における空気分圧の平均値 p_{Bm} との比に比例するとする境界膜説が取り入れられてきた。(ii) p_v が p_t に等しい場合 過熱水蒸気による乾燥の場合が相当するが、この場合には沸点が蒸発温度となり発生水蒸気は流体境界膜を流れるため拡散としては扱われず、境界膜伝熱係数の h のみが注目された。1950年代に主として米国の研究者は h が20%程度も大きくなると報告したが、現在は全く問題とされていない。これは実験に際しての容器などからの伝導の影響を受けた結果であり、注意すべきことである。(iii) p_v が p_t 中にかなりの割合を占める場合 (i) と(ii)の中間的な場合で、 (p_{Bm}/p_t) の値が 0.99~0.4 程度の場合については数多くの研究があり、境界膜説の通り (p_{Bm}/p_t) の-1乗に比例するものと、 $-(0.8\sim 2/3)$ 乗に比例するものがある。なお (p_{Bm}/p_t) の値が最低0.4までに留まっているが、これは水蒸気濃度の増加による気相組成測定精度および液滴温度の微小精度(10^{-2} K)の測定限界のためである。一方 h の場合にはそれほどの精度を要求されないため、最低0すなわち過熱水蒸気の範囲までの実験が行える。

岡崎ら¹³⁾は最も熱侵入を少なくできる水滴の対流受熱による蒸発実験を行った。水滴球と空気との熱と物質の境界膜移動係数は以下のように整理される。

熱移動係数に関しては

$$Nu = 2 + 0.65 Re^{1/2} Pr^{1/3}, (p_{Bm}/p_t) = 0 \sim 1.0 \quad (12)$$

物質移動係数に関しては

$$Sh(p_{Bm}/p_t)^{-0.2} = 2 + 0.65 Re^{1/2} Sc^{1/3}, (p_{Bm}/p_t) = 0.4 \sim 1.0 \quad (13)$$

の実験式を得た。式中0.65の値はRanz-Marshallの式¹⁴⁾の0.60より大きいですが、 Re の大きいところで実験との一致がよいのでこの値をとった。結果として、 h の値は (p_{Bm}/p_t) の値にかかわらず、式(12)により、 k の値は (p_{Bm}/p_t) の値が0.4以上では、式(13)によるとされる。 p_{Bm} に着目すると k の値は境界膜説の-1乗に比例するとするに対して、-0.8乗に比例する結果を得た。

何故こうなるかについての解析は行えていない。

(g.) アッカーマン効果¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾(Ackermann effect)

乾燥の際のぬれ表面からの蒸発あるいは冷却面への蒸気凝縮のように蒸気の移動を伴う伝熱の際に境膜を通して拡散蒸気の運ぶ顕熱量が純伝熱機構に比べて無視できない場合がある。この蒸気顕熱の効果をアッカーマン効果という。

Fig. 8 に示すように主流温度 T_g のガスによりぬれ面から速度 J_v の蒸発が起

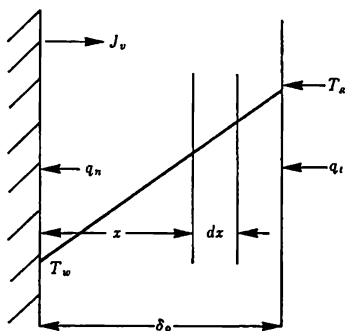


Fig. 8

きる。ぬれ面の温度は主流ガスの湿球温度 T_w にある。壁面に沿う境膜の有効厚さを δ_0 、ガスの熱伝導度を λ_g とすると、伝熱係数 $h = \lambda_g / \delta_0$ と定義される。ガス主流より境膜に流入する熱流束を q_t 、壁面に到達するそれを q_n とする。境膜内の微小幅 dx における熱量収支をとると

$$\lambda_g dx (d^2 T / dx^2) = J_v C_p dT \quad (14)$$

ただし C_p は発生蒸気の定圧比熱である。 $x=0$ で $T=T_w$ 、 $x=\delta_0$ で $T=T_g$ の条件でとくと

$$J_v = h(T_g - T_w) a / (e^a - 1) r_w, \quad a = J_v C_p / h \quad (15)$$

$$q_t - q_n = J_v C_p (T_g - T_w) \quad (16)$$

式(15)を変形すると

$$J_v = (h / C_p) \ln [\{ C_p (T_g - T_w) + r_w \} / r_w] \quad (17)$$

r_w は T_w における蒸発潜熱であり、 $q_n = J_v r_w$ である。一般には、 $a = 0.01 \sim 0.4$ であるから、近似として

$$J_v = h(T_g - T_w) / \{r_w + (C_p/2)(T_g - T_w)\} \quad (18)$$

一方、純伝熱機構の場合は $q_n = q_t$ であり、境界における蒸気加熱の効果を無視すると前出の

$$J_v = h(T_g - T_w) / r_w \quad (7)$$

である。式(18)と(7)を比べると、ガス温度が高くて $(T_g - T_w)$ が大きい水の蒸発の場合とか、 r_w の小さい有機蒸気の蒸発の場合にはこの効果を考慮する必要があり、10%近辺の影響を示すことがある。一方凝縮をおこす場合には、 $q_n > q_t$ となり

$$q_n = h(T_g - T_w) a / (1 - e^{-a}) \quad (19)$$

で与えられる。

2.4 減率乾燥速度期間

(a.) 乾燥経過 乾燥経過を示す一例として、破碎砂 I (60~80#) 代表径 $210\mu\text{m}$ の砂を層厚さ $L=3\text{cm}$ に積み、乾燥を行った場合の変化を **Fig. 9~12** に示した。この砂の密度 $\rho_s=2700\text{ kg/m}^3$ 、見掛密度 $\rho_b=1360$ 、空隙率 $\epsilon_T=0.50$ であり、乾き層の有効熱伝導度 $\lambda_s=0.128\text{ W/mK}$ と測定された。乾燥条件は熱風温度 $T_a=343\text{K}$ 、湿度 $H_a=0.008\text{ kg-水蒸気/kg-乾燥空気}$ 、風速 $v_a=5.2\text{m/s}$ である。

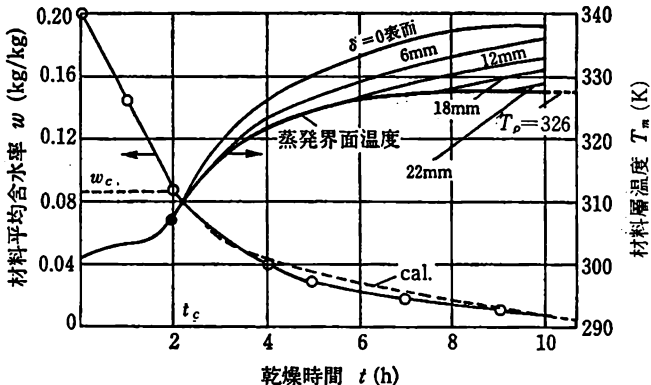


Fig. 9 乾燥中の含水率と材料温度（破碎砂 I）¹⁹⁾
（乾燥条件は本文に記す）

Fig. 9 について材料平均含水率 w は最初の 0.20 から限界値 $w_e=0.086$ までの間定率乾燥期間で材料温度は全層厚さについて等しくまたその温度もほぼ一定に近い。減率期間にはいると、材料表面から順次温度の上昇が起きるが、その上昇のし方から材料層内に乾き層と湿り層が存在して、その界面が次第に内部に後退することを示している。水分減少曲線も次第に緩やかになる。

Fig. 10 にはこの間の材料層内の水分分布曲線対乾燥時間を示した。材料表面極く近旁と含水率の極めて低い乾燥末期の層底部の含水率の測定精度は低くならざるをえない。この図から限界含水率 w_e の時の表面含水率 C_{sc} および層底での乾燥面後退時間の決定については、大体の値は求められても正確なそれはむつかしい。しかし Fig. 9 と Fig. 10 の両者から熱と物質の同時移動機構

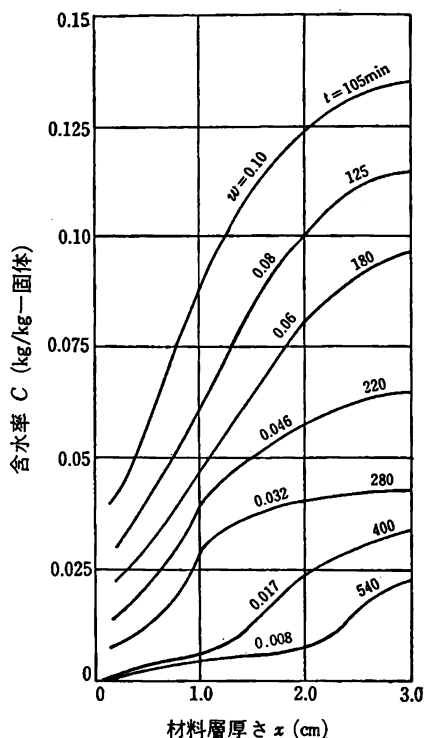


Fig. 10 乾燥中の含水率分布 (破碎砂 I)¹⁹⁾
(初期平均含水率値 0.20)

の解析を行うことができる。

Fig. 11 は、一般に用いられる乾燥特性曲線すなわち乾燥速度対材料平均含水率の曲線である。

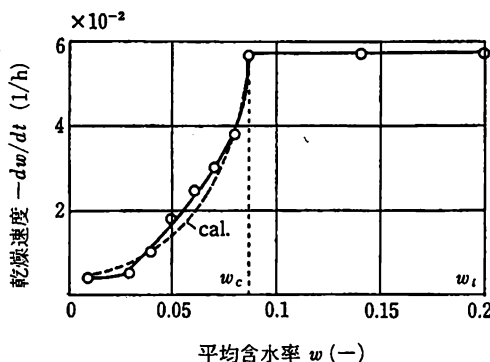


Fig. 11 乾燥特性曲線 (破碎砂 I)¹⁹⁾

Fig. 12 は Fig. 9 に示されている材料層の温度分布対時間の関係から、各深さにおける材料温度が急激に上昇を開始する時間と深さの関係を示したもので、この図の大きな特徴は、a. 深さ δ (cm) と乾燥時間 t (h) の関係が直線関係を示すこと。b. この直線を $\delta=0$ に延長して時間軸との交点を求めると、その時間は限界含水率に対応する時間 t_c になること。c. この直線が $\delta=3=L$ に達する時間 $t_L (=11.8)$ が乾燥終結の時間を示すことである。減率乾燥時間を t' とすると、実験式として

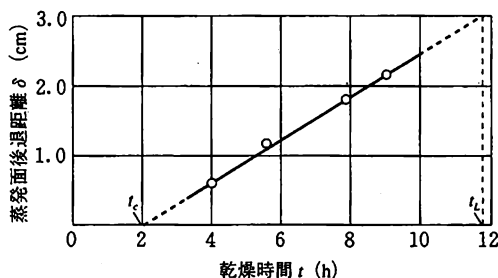


Fig. 12 蒸発面後退距離対時間 (破碎砂 I)
($t_L=11.8$)

$$\left. \begin{aligned} (\delta/L) &= (t'/t'_L) \\ t' &= t - t_e \end{aligned} \right\} \quad (20-1)$$

の関係が成立する。

(b.) 減率乾燥速度と蒸発面後退距離 Fig. 9 と Fig. 10 に基づいて、材料層内の蒸発面後退モデルを図に示したのが Fig. 13 である。蒸発面温度は

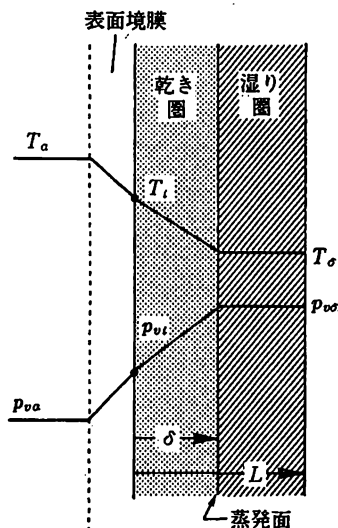


Fig. 13 蒸発面後退モデル

Fig. 9 に示すように δ が大きくなると初めは急激に上昇するが次第に緩くなりある値に漸近する様子を示す。Fig. 13 について熱移動量 q ($\text{kJ/m}^2\text{s}$) は表面境界膜を通して

$$q = h(T_a - T_i) \quad (21)$$

乾き圏については

$$q = \delta \rho_b C_s dT_m/dt + (\lambda_s/\delta) (T_i - T_e) \quad (22)$$

C_s は固体比熱、 T_m は材料温度で、右辺第 1 項は乾き圏の温度上昇による顕熱増加速度であるが、 δ の小さい場合は最大でも全伝熱量の 2~3% まで、 δ が層底部近くになっても 10% までであるのでこれを無視すると、式(21)と(22)から

$$q = (T_a - T_\delta) / (1/h + \delta/\lambda_e) \quad (23)$$

となる。一方 δ 面での蒸発による乾き圏内の水蒸気拡散流束 J_v ($\text{kg}-\text{水}/\text{m}^2\text{s}$) は等圧一方拡散として

$$J_v = (D_{vae}/\delta R_w) (p_{v\delta}/T_\delta - p_{vi}/T_i) (p_i/p_{al.m.}) \quad (24)$$

ただし $p_{al.m.} = (p_{v\delta} - p_{vi}) / \ln \left(\frac{p_i - p_{vi}}{p_i - p_{v\delta}} \right)$ で空気分圧の対数平均値

で示される。 D_{vae} は空気-水蒸気系のこの材料の有効拡散係数で

$$D_{vae} = \epsilon_T D_o (T_{av}/T_o)^{3/2} / \mu_d \quad (25)$$

ϵ_T は全空隙率, D_o は温度 T_o における拡散係数, T_{av} は T_δ と T_i の平均値, μ_d は蒸気拡散に対する材料の屈曲係数である。

ここに $p_{v\delta}$ は T_δ における水の飽和蒸気圧であり, R_w は水蒸気の気体定数 $462 \text{ Pa m}^3/\text{kg}-\text{水 K}$ である。 μ_d の値は細孔の 1 次分布の場合, 周知のように Maxwell は $\mu_d = (3 - \epsilon_T)/2$ を, Bruggemann は $\mu_d = 1/\sqrt{\epsilon_T}$ を, また浅枝ら¹⁸⁾ は球形粒子層に対して 1.4, 非球形粒子に対して 1.7 とした。

表面境膜を通しての移動流束 J_v は

$$J_v = (k/R_w) (p_{vi}/T_i - p_{va}/T_a) \quad (26)$$

で示される。 k は境膜移動係数 (m/s) であり, 実験的にも定率乾燥速度から正確に求められる。

式(24)と(26)から

$$J_v = (1/R_w) (p_{v\delta}/T_\delta - p_{va}/T_a) / (1/k + \delta p_{al.m.}/D_{vae} p_i) \quad (27)$$

$$J_v = q/r_\delta \quad (28)$$

となる。

式(23), (27), (28)から

$$\frac{(T_a - T_\delta)}{(p_{v\delta}/T_\delta - p_{va}/T_a)} = \frac{(1/h + \delta/\lambda_e) r_\delta}{(1/k + \delta p_{al.m.}/D_{vae} p_i) R_w} \quad (29)$$

任意の δ における J_v を求める手順としては, δ を定めて T_δ を仮定する。 $p_{v\delta}$ が定まり式(23)より q 従って J_v が求まる。式(21)より T_i , 式(26)より p_{vi} が求まり $p_{al.m.}$ が定まる。これらの諸値をいれて式(29)が成立するまで答試法を行う。この結果 δ 対 J_v の関係が求められる。

(c.) 漸近到達温度 (asymptotic temperature in falling-drying rate period) あるいは擬湿球温度 (pseudo wet-bulb temperature) いま δ が十分に大きくて, $\delta/\lambda_e \gg 1/h$, $\delta/D_{vae} \gg 1/k$ となる場合, 式(29)は

$$\frac{(T_a - T_p)}{(p_{vp}/T_p - p_{va}/T_v)} = \left(\frac{D_{vae}}{\lambda_e}\right) \left(\frac{r_p}{R_w}\right) \left(\frac{p_t}{p_{al.m.}}\right) \quad (30)$$

$$p_{al.m.} = (p_{vp} - p_{va}) / \ln\{(p_t - p_{va}) / (p_t - p_{vp})\}$$

の関係が成立する T_p 従って p_{vp} が一定の漸近値として存在する. 林ら¹⁹⁾はこれを漸近到達温度と定義し, Nissan ら²⁰⁾は擬湿球温度とよんだ. この温度は乾燥条件と材料の有効熱伝導度と有効拡散係数の比 (λ_e/D_{vae}) により定まる乾燥特有の値で, 湿球温度と空気温度の中間的値となる. Fig. 9 に示された $T_p=326\text{K}$ は λ_e を前記の値にとり D_{vae} を定める $\mu_d=1.47$ (前述の3氏の値の平均値をとった) の値を用いた計算結果であり, 実験値ともよい一致を示している. Fig. 14, 20, 25 (後出) にも各実験についての T_p が記入されており, 文献19) には多くの例がある.

(d.) 蒸発面後退距離と減率乾燥時間の相関 破碎砂 I について式(20-1)が成立することを示したが, その他アクリル樹脂球, 破碎砂 II (Fig. 22), 軽質炭酸石灰の微粒子の凝集材料 (Fig. 27) さらにガラス球その他の材料について, 粒子径, 材料層厚さ (5 cm まで), 乾燥条件を変えて実験を行ったがいずれも式(20-1)が成立する. 1例としてアクリル樹脂球 (42~60 μ m, $\rho_s=1100\text{kg/m}^3$, $\rho_b=530$, $\epsilon_T=0.52$, 乾き層の $\lambda_e=0.076\text{ W/mK}$ を層厚さ 3 cm に積み, $T_a=343\text{K}$, $H_a=0.013$, $v_a=1.8\text{m/s}$ の条件で乾燥した時の平均含水率および材料各深さの温度対時間の関係を Fig. 14 に, 蒸発面後退距離と乾燥時間の関係を Fig. 15に示した.

材料層の厚くなった場合の関係については, 後出のアルミナ素焼の例 (4.5, 1.(c.)) で述べるが, 結果のみを示すと

$$0 < \delta < \delta_p \text{ で} \quad (\delta/\delta_p) = (t'/t'_p) \quad (20-1)$$

$$\delta_p < \delta < L \text{ で} \quad (\delta^2 - \delta_p^2)/(L^2 - \delta_p^2) = (t' - t'_p)/(t_L' - t'_p) \quad (20-2)$$

全乾燥時間 $t = t' + t_c$

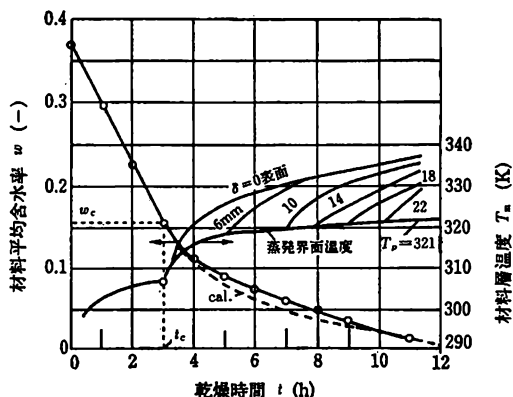


Fig. 14 乾燥中の含水率と材料温度¹⁹⁾
(アクリル樹脂球 I)

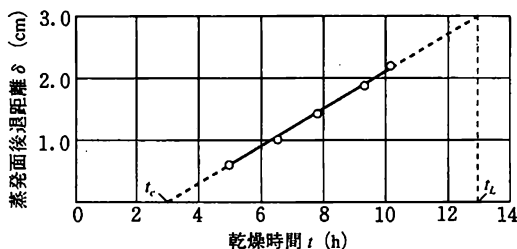


Fig. 15 蒸発面後退距離対時間 (アクリル樹脂球 I)
($t_L = 13.0$)

が成立する。 δ_p は蒸発面温度が漸近到達温度 T_p にはほぼ等しくなる距離でそれ以上の後退距離では式(20-2)となる。

球の乾燥の場合についても後出の粘土素焼球の例 (4.5, 2(a.)) で述べるが、結果として、球の半径を R_o 、蒸発面半径を R_i とし、球中心まで蒸発面が後退する減率乾燥時間を t'_{io} とすると

$$\left(\frac{R_o - R_i}{R_o}\right)^{1/2} = (t'/t'_{io}) \quad (20-3)$$

が成立する。

我々の材料内水分移動のモデルによると、Fig. 3 に示したように、蒸発面への索状水の流入流束と蒸発面後退による懸吊水量の和が乾燥量となるとしてお

り、モデルによる計算結果から求めた δ 対 t の関係 (Fig. 34(b)) も式 (20-1), (20-2) の成立することを示している。この式の直接的解析には至っていない。しかし極めて明瞭な実験結果であり今後の研究が期待される。これらの実験は周囲より材料への熱の流量と材料底面からの熱損失に敏感に影響されるので、断熱には特に注意が大切である。

(e.) 減率乾燥時間の計算 Fig. 13に模式的に示したように、減率乾燥期間は蒸発面の後退期間であり、この期間中の含水率分布はとりあげないで全体の含水率減少に着目する。(b.) により各 δ における J_e が求められるので、 $(J_e/\rho_b L) \times 3600 = (-dw/dt')$ (kg-水/kg-固体 h) が計算される。 $\delta/L=0$ では定率乾燥速度をとる。 $(-dw/dt')$ 対 δ/L の関係が $\delta/L=0 \sim 1$ の間で破碎砂 I について Fig. 16 のように得られる。式(20-1)の関係から同一横軸を t'/t'_L に置くことができる。この曲線の囲む面積は

$$(1/t'_L) \int_0^{(t'/t'_L)} (-dw/dt') dt' = (1/t'_L) \int_0^w -dw = -w/t'_L \quad (31)$$

となり、 t'_L は Fig. 12より $t'_L = 11.8 - 2.0 = 9.8$ であるから、 w_c 以下 0 までの含水率減少対減率乾燥時間の関係が求められる。得られた結果を Fig. 19

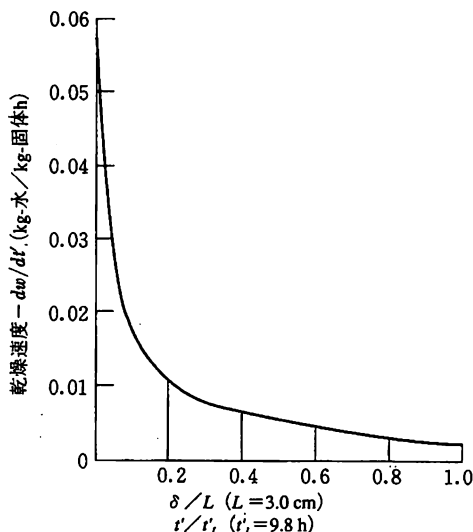


Fig. 16 乾燥時間計算図 (破碎砂 I の実験)

の含水率減少曲線と Fig. 11 の乾燥特性曲線とに cal. として記してあり、実験結果との一致もよい。またアクリル樹脂球 I の Fig. 14 においても同様の計算を行って cal. として図中に示した。蒸発界面温度 T_{δ} 対 t' の関係は式(28)、(20-1)から限界含水率に対応する $T_{\delta c}$ を起点にして求められる。この計算結果は図には示さなかったが、Fig. 9, Fig. 14 および Fig. 25 の蒸発界面温度曲線と良好な一致を示す。また乾き圏の温度分布もこれを起点として伝導伝熱の式を解いて計算できよう。

また、式(31)を $(t'/t'_L)=1$ まで図積分すると、その囲む全面積は (w_c/t'_L) となり、 w_c は限界含水率である。

(f.) 全乾燥時間の推算 これまで述べてきたことを総括すると粒状材料層の全乾燥曲線を計算から求められる。以下項目別に列記すると、

- (i) ρ_s, ρ_b の測定と ϵ_T の決定
- (ii) h および k ならびに D_{vac} の計算と λ_s の推算または測定
- (iii) p_c 対含水率 $C(\varphi)$ 曲線の測定
- (iv) 乾燥条件と(ii)から定率乾燥速度 J_c の計算
- (v) 限界表面含水率 $C_{sc}(\varphi_{sc})$ の推定と含水率分布から、あるいは実験値から限界含水率 w_c の決定
- (vi) 定率乾燥時間の計算
- (vii) $0 \sim L$ の間における各 δ に対する減率乾燥速度 J_δ の計算
- (viii) $(-dw/dt')$ 対 δ/L 従って式(20-1)により同一横軸で $(-dw/dt')$ 対 (t'/t'_L) の曲線を求める
- (ix) この曲線の囲む全面積を求めると w_c/t'_L となるから (v) により w_c が既知なので t'_L が定まる
- (x) 式(31)により t' に対する w_c 以下の減率期間の含水率減少曲線が求まる。

(xi) 定率乾燥時間 (vi) と減率乾燥時間(x)を加えて全乾燥時間と含水率減少の乾燥曲線をえる。計算結果を実験結果と比較すると、Fig. 9, Fig. 14 さらに Fig. 25 に示すように十分な精度で一致する。

(g.) 定率乾燥速度期間の継続について 我々は定率乾燥速度は限界含水率

まで継続するとし、それには a. 水分減少対時間曲線の直線から曲線への移行点 b. 材料層温度が層厚さ方向に均一で、一般には湿球温度より数度高く緩かに上昇しているのが急激に上昇を開始する時間 c. 蒸発面後退距離対時間の関係を距離 0 まで延長して時間軸との交点の時間の 3 者から定め、d. 不十分な精度ではあるが、表面含水率が懸吊水に近い値となる時間の 4 項目を決定の基準としてきた。

一方、材料表面の含水率は定率期間中漸減する。当然毛管力の小さい大きな間隙に存在する水から順次水の表面が内部に後退し、小さな間隙の水は依然として表面に留まることとなろう。乾燥に伴っての表面自体のぬれ部分と固体そのものと空隙部を含めた乾き部分の比は乾燥に従って前者が減少するにもかかわらず乾燥速度が減少しないのは何故か。また一定速度でありうるぬれ部分率の限界はあるのか。さらにそれらに影響する要素は何かなどは乾燥の本質を突く大切な課題である。

この問題の解析的研究は1968年鈴木(睦)らを中心とするグループにより²¹⁾世界で初めて行われた。材料表面の状態を **Fig. 17** のように考える。図では粒子が水中に離れて存在するように見えるが相互に接点を持ち、その空隙に毛管水を保有しているのは当然である。この状態をモデル化して、**Fig. 18** に示すように材料表面のぬれ部と固体と空隙の部分の和の乾き部とに分けて考え、その長さの和を単位代表長さ L とし、ぬれ部の分率を ϕ とする。この単位の

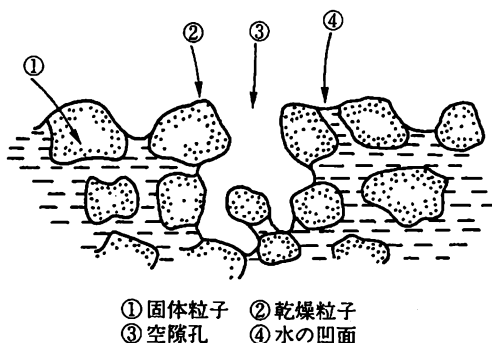
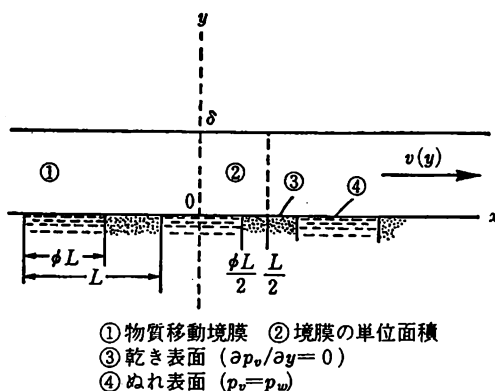


Fig. 17 定率乾燥期間における粒子層
表面の水分分布²¹⁾

Fig. 18 粒状層表面の物質移動境膜モデル²¹⁾

長さが材料の長さ方向に繰り返して存在すると考える。ぬれ部分から発生蒸気が面と垂直の y 方向に物質境膜を通して拡散すると同時に、材料表面上を流れる熱風により、乾き部分の x 方向にも移動して、この両作用により物質境膜厚さ δ の外面ではぬれ部分よりも広い部分から物質移動が行われるようになることを基本においた考え方である。物質境膜内の空気流れ速度を $v(y)$ とし、水蒸気拡散係数を D 、水蒸気濃度を p_v とすると、物質移動に関する基礎の偏微分方程式は

$$v(y)\partial p_v/\partial x - D\partial^2 p_v/\partial y^2 = 0 \quad (32)$$

となり、適切な境界条件をいれて解くこととなる。この結果、任意の ϕ における蒸気移動係数 k_g と $\phi=1$ の場合のそれの k_g^0 の比を ϕ およびパラメータ N の函数として図示できる。この結果を Fig. 19 に示した。これは乾燥の場合の物質境膜内の空気流れの分布は Sc 数が小さいことからピストン流型とにおいて求めた定常周期解であり、

$$N = DL/\delta^2 v(\delta) \quad (33)$$

δ : 物質移動境膜厚さ、 $v(\delta)$: δ における空気速度であり、図には $N=0.1$ までの曲線を示してある。1970年にこれを検証するために行われた²²⁾不連続電極を配置した電気化学反応（液相）をこの現象に模擬化した実験結果は可成の精度で理論との一致を示したが、ガラス粒子層の定常乾燥実験において N の値を 0.0029～0.091 の範囲にとって行われた実験結果と計算値との一致は見ら

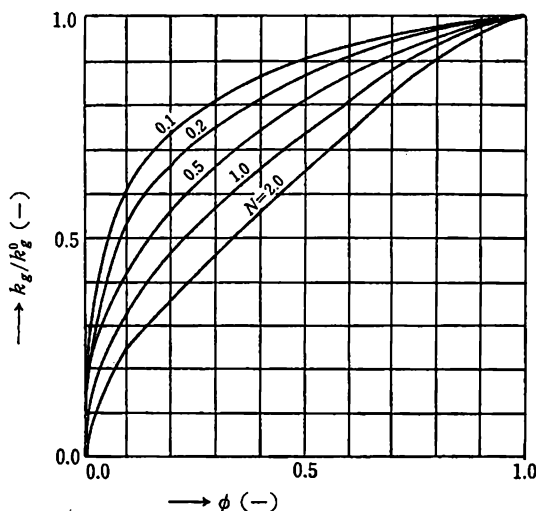


Fig. 19 物質移動係数への表面ぬれ分率の影響²¹⁾式
32の定常周期解 (ピストン流型)

れなかった。しかし粒子が大きく、空隙も大きくなると L の値が大きくなり、 ϕ のある程度の値以下では k_g/k_g^0 の値が 1 より小さくなり、材料表面まで毛管水の流れがあっても減率乾燥期間にはいる可能性のあることを示し、他方粒子が小さく、空隙が大きくない場合は、低い ϕ の値まで 1 に近いことを示している。

1988年に至り、米国の Whitaker の研究室²³⁾ では鈴木らの研究を基礎にとりいれながら、鈴木らが表面空隙からの蒸気発生はないとして扱ったのを修正して、空隙への周囲からの蒸気移動の効果を考えて、これをぬれ面積に換算して、ぬれ分率に加える計算法を提出した。一つの考え方であるが、実証にはまだ距離がある。

その他ドイツの Schlünder²⁴⁾ は同じく1988年に小さな毛管を持つ多孔質材料からの表面蒸発について、ぬれ分率が 1 より小さな場合に、毛管の先端に半球状の水滴の存在を考え、水滴より周囲の乾き部を含めた代表長さへの拡散とさらに境界層内の拡散を考えた計算を示しているが、これもまだ計算実験の域にある。

我々の行った粒径の大きな破碎砂Ⅱ (代表径 $510\mu\text{m}$) の粒子層の乾燥実験の結果は、材料表面含水率が 2.2, 2.3 さらに 2.4 に述べたように限界表面含水率 (最大懸吊値) に達した直後に材料表面にぬれ部がなくなり減率速度期間にはいるのではなく、それより高い表面含水率で表面にぬれ部が存在する場合であっても減率乾燥期間にはいることのあることを示した。これは前述の鈴木ら Whitaker らの考え方とその計算結果の一つの例証となると考えられる。以下にその結果を述べる。破碎砂Ⅱ. (28~35*), 層厚さ $L=3\text{cm}$, 砂の密度 $\rho_s=2700\text{kg/m}^3$, 見掛密度 $\rho_b=1290$, 空隙率 $\varepsilon_T=0.52$, 乾き層の有効熱伝導度 $\lambda_s=0.128\text{W/mK}$ と測定される。乾燥条件は熱風温度 $T_a=368\text{K}$, 湿度 $H_a=0.008$, 風速 $v_a=5.6\text{m/s}$ である。

Fig. 20について、限界含水率 $w_c=0.106$ で以降減率期間にはいる。材料層温度も定率期間中は全層同一で、緩やかに上昇し、減率期間にはいると共に各層別の温度上昇を示す。その上昇の状態から蒸発界面が内部に後退し、漸近到達温度 $T_p=334\text{K}$ と計算されて実験ともよくあうことを示している。**Fig. 21**には材料層内の含水率分布を示した。定性的ではあるが蒸発面後退の状況を示している。**Fig. 22**には蒸発面後退距離 δ と乾燥時間 t の関係を取り、これを $\delta=0$ まで延長してその時間を t_c'' とすると $t_c''=1.67$ となり、先の $t_c=1.25$ よりも大きい。また t_c'' の時間に対応する含水率 $w_c''=0.076$ で、 $w_c=$

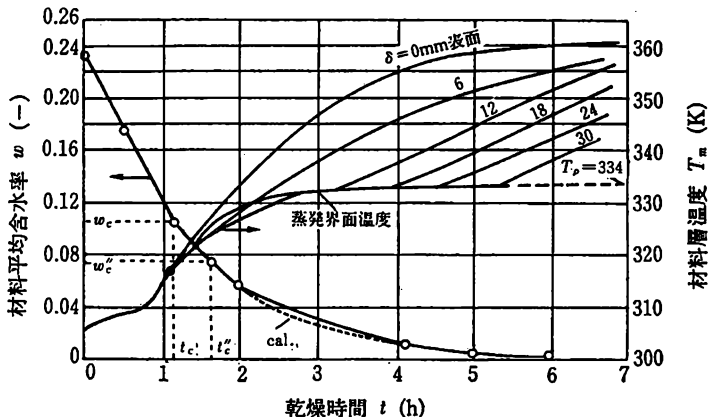


Fig. 20 乾燥中の含水率と材料層温度 (破碎砂Ⅱ)⁽¹⁹⁾

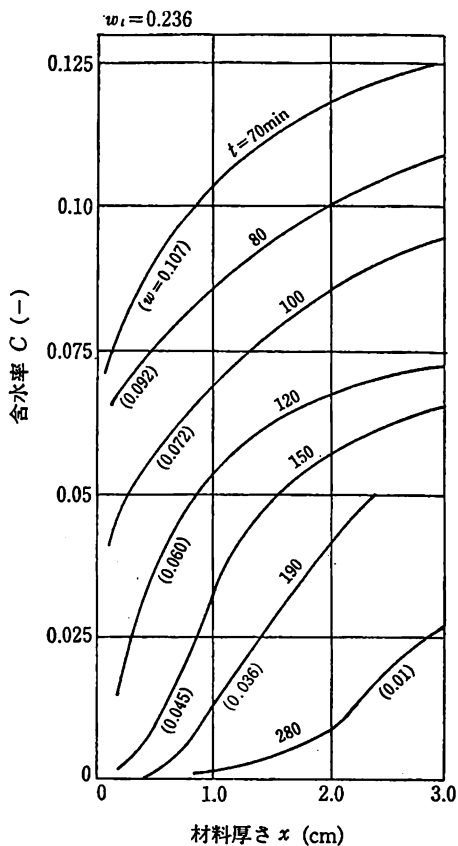


Fig. 21 乾燥中の含水率分布 (破碎砂 II)¹⁹⁾

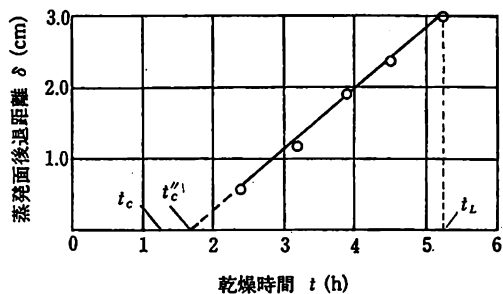


Fig. 22 蒸発面後退距離対時間 (破碎砂 II)
($t_L = 5.2$)

0.106 より小である。先に示した種々のより小粒子の場合のように、 $t_c = t_c''$, $w_c = w_c''$ とはならない。さらに t_c'' から蒸発面後退が起こるとして、Fig. 16 と全く同様の計算を行い、含水率減少曲線を求めて、Fig. 20 に cal. として破線で示したが実験と良好な一致を示す。これを t_c から始めると当然ながら全く一致しない。これから限界含水率 w_c から蒸発面後退を開始する w_c'' までの間、すなわち t_c から t_c'' の間はぬれ部が材料表面に存在しているが、減率乾燥速度にはいっている期間と考えるべきであろう。現在のところこの期間を予知する手法はない。今後この現象を定量化できる研究の展開が望まれる。

3. 微粒子凝集材料

3.1 水の保有状態

$10^{-1}\mu\text{m}$ 程度以下の微小粒子が構成する湿り微粒子凝集体は式(77)の Kelvin の式により、その示す水蒸気圧が飽和蒸気圧より低くなり吸着性材料の特性を示すが、数 μm 程度以上の微粒子、例えば長軸 $3\mu\text{m}$ 、短軸 $1\mu\text{m}$ 程度の紡錘形結晶である軽質炭酸石灰の濾滓のような微粒子凝集体は非吸着性粒子凝集体の乾燥として扱うことができる。

この種の材料は含水量の大小に従って特有の水の保有状態を示す。Fig. 23 の軽質炭酸石灰の例を模式的に示すように、含水率の高いときには粒子が水中に浮かんだ状態にあり、粒子-水間にオスモティック吸引力 (osmotic suction force) が働いて含水相の状態となる。しかし含水量が多くなるとこの力が弱

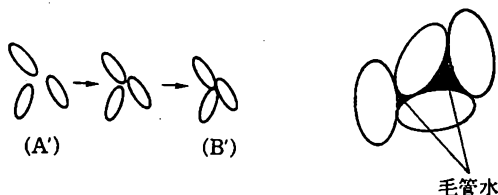


Fig. 23 オスモティック水の脱水 (A'→B') と
粒子接触時の毛管水の存在

くなり、水と材料は分離する。含水相状態から脱水が進行すると粒子は相互に接近してオスモティック吸引力は急激に強くなる。若林²⁵⁾さらには大谷ら²⁶⁾によればこの力 p_0 は粘土について

$$p_0 = \alpha \exp(-\beta C) \quad (34)$$

の形になる。 α, β は実験により定まる数、 C は含水率 (kg/kg) である。この関係は粘土に限らず一般の微小粒子について成立する。測定装置については同氏らの論文による。しかし脱水が進行して粒子が相互に接触するとこの力は働かなくなり、以後は粒子間に構成される空隙に毛細管吸引力により存在する毛管水の脱水に移行する。Fig. 24 に軽質炭酸石灰 I (乾燥時見掛密度 $\rho_b = 1660$, $\varepsilon_T = 0.39$) について、見掛密度 ρ_b の逆数と含水率 C の関係を示す。A'~B' 間はオスモティック吸引力の働く期間で、体積は収縮するが、B' でこの力は働かなくなり、B'~C' 間見掛体積は一定で含水率の減少により満水状態から次第に空隙が増大する。A'~B' 間では $1/\rho_b = 1/\rho_s + C/\rho_w$, B'~C' 間では $\rho_b =$ 一定となる (ρ_w は水の密度)。

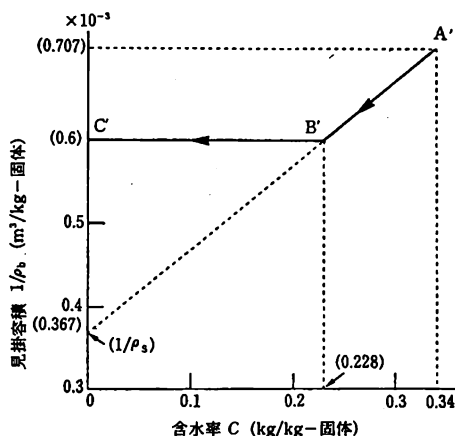


Fig. 24 含水率対見掛容積 ($1/\rho_b$)
(軽質炭酸石灰 I)

3.2 乾燥特性と乾燥時間

乾燥過程はオスモティック吸引力の働く期間とそれに続く毛管力の働くあとの

期間の乾燥について考える。

前者については表面蒸発期間が継続し、蒸発水分容積は含水材料の体積収縮量に等しく、乾燥面積もその分減少する。この期間の解析は粘土を例として III. 3. 吸着性微粒子凝集材料の 3.2 で述べる。後者に関しては粒状材料層の満水からの乾燥と同じく限界含水率まで定率乾燥速度の表面蒸発期間が継続し、ついで蒸発面の後退が起り減率乾燥速度期間に移行する。

軽質炭酸石灰の凝集材料層である軽質炭酸石灰 I の実験材料では乾燥層有効熱伝導度 $\lambda_e = 0.122 \text{ W/mK}$ であった。層厚さ、 $L = 3\text{cm}$ とし乾燥条件：熱風温度 $T_a = 363\text{K}$ 、湿度 $H_a = 0.008$ 、風速 $v_a = 5.6\text{m/s}$ で行った結果を Fig. 25, Fig. 26, および Fig. 27 に示す。Fig. 25 において、含水率 C が 0.26 から 0.23 までは材料の収縮期間であるが、乾燥速度 ($-dw/dt$) が殆ど定率であるのは材料の温度上昇と乾燥面積の縮小とが消しあっているためと考えられる。減率期間では蒸発面の後退が見られ、漸近到達温度 T_p と実験値との一致もよい。Fig. 26 の含水率分布曲線では正確に言えば含水率の 0.26 から 0.23 への減少に伴って材料厚さも最初の値より 1.6 % の減少を起こしたあと一定厚

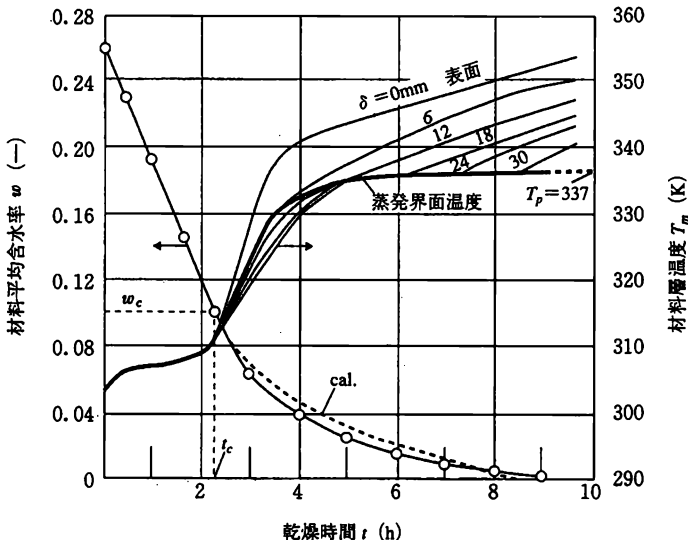


Fig. 25 乾燥中の含水率と材料温度（軽質炭酸石灰 I）

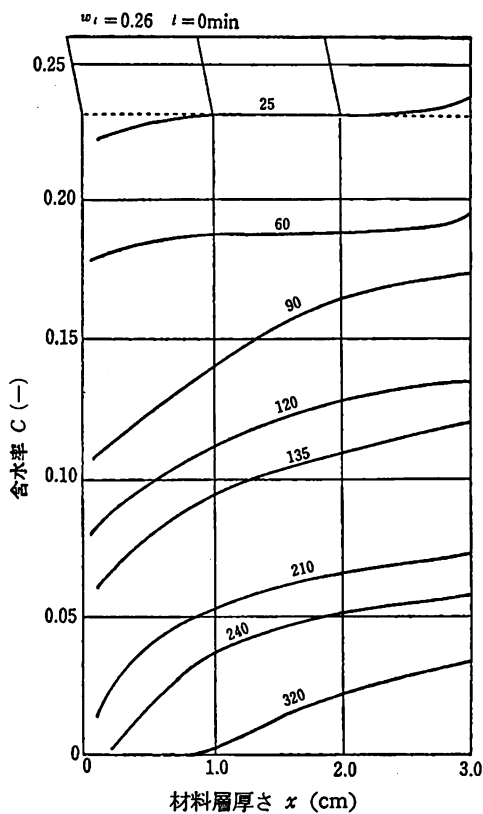


Fig. 26 乾燥中の含水率分布 (軽質炭酸石灰 I)

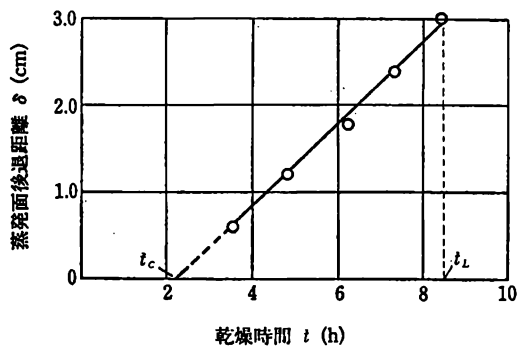


Fig. 27 蒸発面後退距離対時間 (軽質炭酸石灰 I)
($t_L = 8.5$)

さ 3 cm となるものである。限界含水率値 $w_c=0.10$ のときの表面限界含水率値は Table 2 に示すように、 C_{sc} で約 0.05, φ_{sc} 表示で約 0.20 である。

Fig. 27 はこの種の材料においても式 (20-1) が成立し、材料含水率が w_c に到達した時間から蒸発面が後退することを示している。前述した 2. 粒状材料層 2.4 減率乾燥速度期間に基づいて、内部蒸発速度を計算して減率期間の含水率減少を求める計算を行った結果は Fig. 25 の含水率減少曲線に cal. とし示してあり実験との一致もよい。

この実験においては毛細管の分布測定の実験が行われていないので水分分布についての解析まで進んでいない。定性的には Fig. 3 に示した模式図に従うものといえる。正確な解析については細孔径のより小さい次項 4. 多孔質材料で例をあげて述べる。

4. 多孔質材料

(capillary porous material)

4.1 材料特性

陶器、磁器、瓦、ガラスフィルターなどのような焼結材料で、構成粒子が相互に融着して、その間に互いに導通している毛細管空隙が構成されている材料である。このため一般には空隙容積が粒状材料層より小さく、また材料の有効熱伝導度 λ_s は固体部の熱伝導度 λ_g が水とか空気の流体の λ_f より大きいいため粒状材料層の λ_g の数倍となる⁸⁾。

この材料の細孔半径 $r=10^{-1}\sim 10^1\mu\text{m}$ 程度で毛細管内の水の蒸気圧は Kelvin 式によればほぼ飽和蒸気圧に等しい。

毛細管吸引力 p_c は $r=1.5\mu\text{m}$ で 1 atm に達するので、その分布の測定は通常使用される Haines の装置では不可能で、以前は遠心分離法が用いられたが現在は専ら水銀ポロシメーターが用いられている。これを用いて全空隙についての p_c と容積の関係が求められるが、乾燥では水の移動の切れる限界値を知る必要がある。このため原理は Haines の装置により、薄い多孔質材料の両面に最大 5 atm 程度の全圧差のつけられる装置が開発されることが望まれる。

4.2 材料内の水の移動

1. 我々のモデル (桐栄・岡崎) による解析²⁾

(1.) 基本的考え方 先に II.1. および 2.1 に述べたが要約すると, a. 材料中の水は Fig.1 に示した Krischer モデルによる毛細管構造の内に保有される. b. 毛管水は索状水と懸吊水よりなり, Fig.2 および式(4-1), (4-2) の関係がある. c. 乾燥中の水分分布は模式的に Fig.3 に示される. すなわち材料表面の含水率が φ_c になるまで水の移動が起こる表面蒸発 (定率乾燥速度) 期間と, 材料内部に蒸発界面を生じて内部の湿り圏から移動する φ_c 以上の水と界面に保有される φ_c の水とがその界面で蒸発して乾き圏を水蒸気の拡散あるいは流れて表面に移動する内部蒸発 (減率乾燥速度) 期間が存在する. さらに d. 定率期間中は材料層温度が一定で, 減率期間にはいと乾き圏の形成に従って温度上昇を起こす (2.4(a)(b)).

(2.) 材料内の水の移動 多孔質材料 (粒子充填層) の厚さ $4x$ の距離を単一流体が流れる場合にその圧力損失 $4p$ は Kozeny-Carman の式によると

$$4p/4x = kS^2\bar{u}\mu/\epsilon_T^3 \quad (35)$$

で示される. k : Kozeny 常数で多くの場合 5 にとられる. $\bar{u}$: 空塔速度, ϵ_T : 全空隙率, S : 材料層 1 m^3 当り粒子のもつ比表面積, μ : 流体の粘度である. 我々はこの式を基本において乾燥に従って式 (4-1), (4-2) で定義する ψ (m^3 -流れる水/ m^3 -流れる水の全量) の変化に伴うぬれ比表面積 S , 流れる水の量, k の変化を追跡する. 一般に用いられる材料 1 m^3 中に存在する流れる水の体積は式 (4-2) に示すように $\psi(1-\varphi_c)\epsilon_T$ であり, φ_c は水の流れる限界体積含水率で (m^3 -水/ m^3 -材料容積) である.

多孔質材料では $dp_c/dx \gg \rho_w g$ であるので, 式 (5) は

$$(dp_c/dx)dx = (dp_f/dx)dx \quad (36)$$

となる. また定率期間では材料内空隙に全圧勾配は生じないのでこれも考慮する必要はない.

満水時 $\psi=1$ から水分が減少すると Fig.1 に示したように太い毛細管から次第に脱水される. 従ってある ψ において毛細管が水で充填され水で流れう

る量 $\psi(1-\varphi_c)\varepsilon_T(\text{m}^3\text{-水}/\text{m}^3\text{-材料容積})$ もまた次第に減少し、流れに対する抵抗係数も変化する(大きくなる)。任意の ψ でのぬれ比表面積 S は以下の手順で計算される。

毛管吸引力を定める毛管半径 r_c に対して体積平均半径を r_o とし $ar_c=r_o$ とすると、 $\psi(1-\varphi_c)\varepsilon_T$ が $[\text{m}^3\text{-流れる水}/\text{m}^3\text{-材料}]$ なので、毛細管構造モデルにより

$$\psi(1-\varphi_c)\varepsilon_T = \int_{r_{\text{vmin}}}^{r_o} \pi r_o^2 (dn/dr_o) dr_o \quad (37)$$

$$\psi = \int_{r_{\text{vmin}}}^{r_o} \pi r_o^2 (dn/dr_o) dr_o / \varepsilon_T (1-\varphi_c) \quad (38)$$

$$d\psi/dr_o = \{\pi/\varepsilon_T(1-\varphi_c)\} r_o^2 dn/dr_o \quad (39)$$

$$d\psi/dr_c = \{\pi/\varepsilon_T(1-\varphi_c)\} r_o^2 dn/dr_c \quad (40)$$

$$dp_c/d\psi = (-2\sigma/r_c^2) dr_c/d\psi = [-2\sigma\varepsilon_T(1-\varphi_c)]/(r_c^2\pi r_o^2) dr_c/dn \quad (41)$$

$$dn/dr_c = \{-2\sigma\varepsilon_T(1-\varphi_c)\}/(\pi a^2 r_c^4) d\psi/dp_c \quad (42)$$

$(dn/dr):r$ のもつ毛細管本数の確率密度、 $p_c=2\sigma/r_c$ である。

毛細管内表面積基準の平均半径 r_s と r_c を $br_c=r_s$ とするとき、 r_c のもつ比表面積の確率密度は

$$dS/dr_c = 2\pi r_s dn/dr_c = \{-4\sigma\varepsilon_T(1-\varphi_c)b/a^2 r_c^3\} d\psi/dp_c \quad (43)$$

$dp_c/dr_c = -2\sigma/r_c^2$ を代入すると、

$$dS/dp_c = \{2b\varepsilon_T(1-\varphi_c)/a^2 r_c\} d\psi/dp_c = \{b\varepsilon_T(1-\varphi_c)p_c/a^2\sigma\} d\psi/dp_c \quad (44)$$

$$\begin{aligned} S &= \{b\varepsilon_T(1-\varphi_c)/a^2\sigma\} \int_{p_{c\text{max}}}^{p_c} p_c (d\psi/dp_c) dp_c \\ &= \{b\varepsilon_T(1-\varphi_c)/a^2\sigma\} \int_0^\psi p_c d\psi \end{aligned} \quad (45)$$

$\psi=1.0$ で $S=S_{\text{max}}$ となるから、

$$\begin{aligned} S_{\text{max}} &= \{b\varepsilon_T(1-\varphi_c)/a^2\sigma\} \int_{p_{c\text{max}}}^{p_{c\text{min}}} p_c (d\psi/dp_c) dp_c \\ &= \{b\varepsilon_T(1-\varphi_c)/a^2\sigma\} \int_0^{1.0} p_c d\psi \end{aligned} \quad (46)$$

式(45)と(46)の積分項は $p_c \sim \psi$ 曲線の面積積分 (Fig. 2 参照) から求められる、一方、流量 J_l は式(35) と (4-2) から

$$J_l = \bar{u}\rho_w = -\rho_w \{\varepsilon_T(1-\varphi_c)\psi\}^3 / (\mu k S^2) dp_c/dx \quad (47)$$

であるから式(45)を(47)に代入すると

$$J_I = -\rho_w \{\epsilon_T(1-\varphi_c)\psi\}^3 / [\{\mu k b^2 \epsilon_T^2(1-\varphi_c)^2 / (a^4 \sigma^2)\} (\int_0^\psi p_c d\psi)^2] dp_c/dx \quad (48)$$

満水時の流量を J_{Is} , そのときの物性値に添字 s をつけて表わすと

$$J_{Is} = -\rho_w \{\epsilon_T(1-\varphi_c)\}^3 / [\{(\mu_s k_s b^2 \epsilon_T^2(1-\varphi_c)^2 / a^4 \sigma_s^2)\} (\int_0^1 p_c d\psi)^2] (dp_c/dx) \quad (49)$$

他方, 満水時の通水実験 (あるいは無水時の通気実験) は簡単に行うことができ,

$$J_{Is} = -\rho_w K_s (dp_c/dx) \quad (50)$$

から K_s の値を求めることができる. 式(48)中の $(b^2 k/a^4) = N$ として, ψ における流路の抵抗係数とすると, 満水時は $N=N_s$, で

$$K_s = \epsilon_T(1-\varphi_c)\sigma_s^2 / N_s \mu_s S_{\max}^2 = \epsilon_T(1-\varphi_c)\sigma_s^2 / \left\{ N_s \mu_s (\int_0^1 p_c d\psi)^2 \right\} \quad (51)$$

となる. 満水時の値 J_{Is} を基準として任意の ψ における流量 J_I (kg-水/m²s) は

$$J_I = -\rho_w \psi^3 K_s (\mu_s/\mu) (\sigma/\sigma_s)^2 (N_s/N) \left[\frac{\int_0^1 p_c d\psi}{\int_0^\psi p_c d\psi} \right]^2 \frac{dp_c}{d\psi} \frac{d\psi}{dx} \quad (52)$$

から求められる.

$p_c \sim \psi$ 曲線と通水実験の他に満水時 ($\psi=1$) と ψ における流路の抵抗係数の比 (N_s/N) を知れば任意の ψ における J_I を知り, J_I が定まっていれば材料内の含水率分布が定められる. 流れ抵抗は II. 1. (4) で述べたように ψ が 0 に近づくにつれて急激に増大するが未だ一般化はできていない. 我々は細孔の極めて小さい非親水性多孔質材料および吸着性材料であるアルミナ素焼 II²⁷⁾ と活性アルミナ試料 A²⁸⁾ について行った乾燥実験の結果 (後述) を整理して, Fig. 28(a), (b) に示すように, いずれもかなりの近似ではあるが,

$$N_s/N = \psi \quad (53)$$

の関係を得た. なお, 図中の横軸における C は含水率 (kg-水/kg-固体) であり, (a) の C_c と C^* はそれぞれ Fig. 3 における $p_c \sim \varphi$ 曲線の $\varphi = \varphi_c$ および

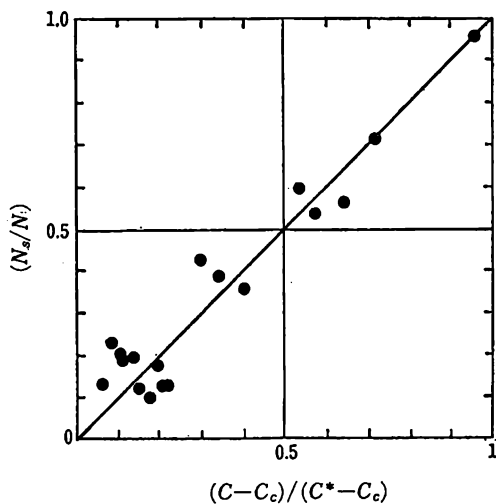


Fig. 28(a) 索状水量比 $(C-C_c)/(C^*-C_c)=\psi$
 対流れ抵抗比 (N_s/N) の相関
 (非親水性材料：アルミナ素焼Ⅱの乾燥実験より²⁷⁾)

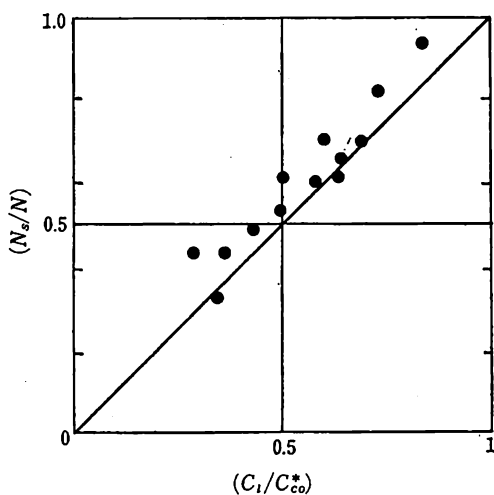


Fig. 28(b) 毛細管内凝縮水量比 (C_i/C_{co}^*) 対流れ抵抗比 (N_s/N) の相関
 (吸着性材料：活性アルミナ試料Aの乾燥実験より²⁸⁾ Fig. 41, Fig. 45参照)

$\varphi=1$ (飽和)に対応し、横軸の値は ψ (式(4-1)より) である。(b)の C_i は吸着水中毛細管中を移動できる凝縮量水分を示し、 C_{co}^* は毛管凝縮水の飽和(最大)値を示す。従って横軸の値 C_i/C_{co}^* は非親水性材料の ψ に対応する値である。式(25)と(53)より

$$J_i = -\rho_w K_s \psi^4 (\mu_s/\mu) (\sigma/\sigma_s)^2 \left[\frac{\int_0^1 p_c d\psi}{\int_0^\psi p_c d\psi} \right]^2 \frac{dp_c}{d\psi} \frac{d\psi}{dx} \\ = -\rho_w D_i d\psi/dx \quad (54)$$

をえる。毛管水の移動係数 D_i は乾燥の実験によることなく求められる物理的意義を有する値である。この D_i を用いて J_i を知れば材料内水分分布が計算できる。なお定率期間にあっては J_i は式(7)により簡単に求められ、この期間の水分分布曲線を計算できる。

多孔質材料では空隙の大きさの分布とその比表面積の分布の測定には水銀浸透法が一般に用いられる(III.2.1, 4.と5.を参照)。例えばアルミナ素焼IについてはFig. 31に示す結果を得る。この分布曲線を用いて材料内の水の移動の計算を以下のように行う。空隙体積基準体積含水率 $\varphi=1-V/V_T$ で示され、水の流れのとまる含水率 $\varphi_c=0.22$ であるから $V/V_T=0.78$ 。図からこれに対応する比表面積 $S_c/S_T=0.28$ 従って $S_c=2.62 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ 。移動する水は $\varphi=1.0$ と $\varphi_c=0.22$ の間であり、それぞれに対応するぬれ比表面積は $S_c=2.62 \times 10^5 \sim S=0$ の間にある。 $\psi=(\varphi-\varphi_c)/(1-\varphi_c)$ であるから Fig. 31 の表示によると $\psi=1.0$ では S_c が、 ψ では (S_c-S) がぬれ比表面積となる。

式(48)(49)において、ぬれ比表面積 S および $S_{\max}$ を ψ および $\psi=1$ に対する値として入れる。式(50)における K_s は

$$K_s = \{\epsilon_T(1-\varphi_c)\}^3 / \mu N_s' S_{\max} \quad (55)$$

となり、式(52)は $N_s'/N'=\psi$ の式(53)の関係を用いて

$$J_i = -\rho_w K_s \psi^4 (\mu_s/\mu) (S_{\max}/S)^2 (dp_c/d\psi) d\psi/dx \quad (56)$$

ここで $S_{\max}=S_c$, $S=S_c-S$ とおき直すと

$$J_i = -\rho_w K_s \psi^4 (\mu_s/\mu) \{S_c/(S_c-S)\}^2 (dp_c/d\psi) d\psi/dx \\ = -\rho_w D_i d\psi/dx \quad (57)$$

を得て式(54)と同様の計算を行うことができる。

2. Krischer のモデルによる解析¹⁾

Krischer は多孔性材料および粒状材料層の乾燥を行う際の液状水の移動について式(54)と同形式の

$$J_l = -\kappa \rho_w \partial \phi_v / \partial x \quad (58-1)$$

あるいは

$$\partial \phi_v / \partial t = \partial / \partial x (\kappa \partial \phi_v / \partial x) \quad (58-2)$$

とし、毛管水の移動係数 κ (m²/s) に物理的意義を与えた最初の人である。ここに ϕ_v は容積含水率 (m³-水/m³-層容積) で空隙基準容積含水率 ϕ とは $\phi_v = \phi \epsilon_T$ の関係がある。

Krischer はドイツの Darmstadt 工科大学の教授で私は親しく教えを受けた。1976年77歳で逝去されたが、同教授を偲んで肖像を **Photo. 1** に掲げる。



Photo. 1 O. Krischer 教授
(ドイツ・ダルムシュタット工科大学)

Krischer は1938年に Darcy の法則を各毛細管に適用しその集合として流量を計算する方法を示した。Fig. 1 に示し、また II. 1. に述べた Krischer モデルを用いての解析である。同モデルによると材料表面に向かってとった任意の高さにおける含水率 ϕ_v は

$$\phi_v = \int_{r_{\min}}^{r_x} r^2 \pi dn = \int_{r_{\min}}^{r_x} r^2 \pi (dn/dr) dr \quad (59)$$

$$\text{最大含水率 } \varphi_{\max} = \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r^2 \pi (dn/dr) dr = \epsilon_T \quad (60)$$

毛管吸引力 $p_c = 2\sigma/r$ であるから

$$dp_c/dx = -(2\sigma/r^2) dr_z/dx \quad (61)$$

各毛細管の内を流れる水の力のつりあいから式(5)が成立し、毛管では $p_c \gg \rho_w g$ なので式(36)から、 $(dp_c/dx) = (dp_f/dx)$ となる。毛細管を流れる水（速度 u ）が層流であり、 μ_l を水の粘度とすると

$$(dp_f/dx) = 8\mu_l u/r^2 \quad (62)$$

これらをまとめると

$$-(2\sigma/r^2) dr_z/dx = 8\mu_l u/r^2 \quad (63)$$

$$u = r^2/8\mu_l \{(-2\sigma/r^2)(dr_z/dx)\} \quad (64)$$

x 面を流れる水量 J_l は

$$J_l = \rho_w \int_{r_{\min}}^{r_z} r^2 \pi u (dn/dr) dr = (\rho_w \pi/8\mu_l) \int_{r_{\min}}^{r_z} \{(-2\sigma/r^2)(dr_z/dx)\} r^4 (dn/dr) dr \quad (65)$$

一方、式(58-1)と(59)より

$$J_l = -\rho_w \kappa \partial \varphi_v / \partial x = -\rho_w \kappa r^2 \pi (dn/dr)_{rx} (dr_z/dx) \quad (66)$$

であるから

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{(2\sigma/r^2)(dr_z/dx) \int_{r_{\min}}^{r_z} r^4 (dn/dr) dr}{8\mu_l (dr_z/dx) r_z^2 (dn/dr)_{rx}} \times [1/\mu_{lf}] \\ &= (\sigma/4\mu_l) \frac{\int_{r_{\min}}^{r_z} r^4 (dn/dr) dr}{\{r^4 (dn/dr)\}_{rx}} \times [1/\mu_{lf}] \end{aligned} \quad (67)$$

κ は毛細管分布にのみ依存し、流路の屈曲係数 μ_{lf} を知れば κ が求められる。毛細管分布から $\kappa\mu_{lf}$ が求まり、一方、乾燥実験から κ が求まるので、この両者を φ_0 に対して打点すると、各種材料について $\mu_{lf} = (\kappa\mu_l/\kappa)$ として μ_{lf} が求まり、屋根瓦 ($\rho_b = 1880 \text{ kg/m}^3$) で 250、空隙の多い素焼粘土 ($\rho_b = 650$) で 15 で含水率にかかわらず一定であるとした²⁹⁾。Fig. 29 に屋根瓦についての例を示す。毛細管に含まれる水は最小径のものまで全量表面まで流れ、それ以降蒸発面後退を起して減率期間にはいるとするものである。これらを知れば外部条件から一定の乾燥速度の定まる定率乾燥速度期間では材料内の水分分布

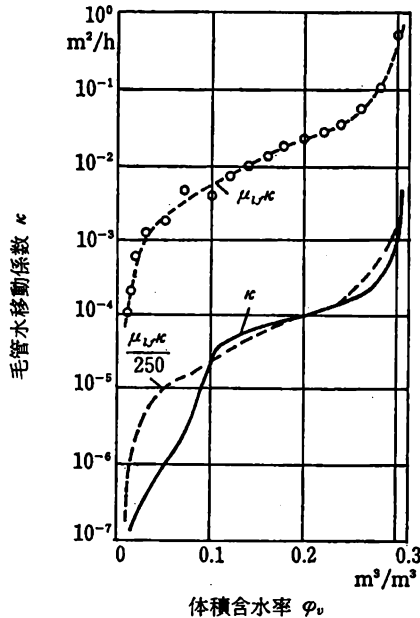


Fig. 29 屋根瓦の毛管水移動係数 $\kappa^{29)}$
(見掛け密度 $1,880\text{kg/m}^3$)

が計算される。

なお, p_c に対して重力項 $\rho_w g$ が無視できない場合には dx 間の力のつりあいから

$$\begin{aligned} (dp_c/dx)dx - \rho_w g dx &= (dp_f/dx)dx = (8\mu_l u/r^2)dx \\ -(2\sigma/r_x^2)(dr_x/dx) - \rho_w g &= 8\mu_l u/r^2 \end{aligned} \quad (68)$$

$$u = r^2/8\mu_l \{-\rho_w g - (2\sigma/r_x^2)(dr_x/dx)\} \quad (69)$$

として同様に, J_l の計算を進めればよい。

Krischer の大学は第 2 次大戦の惨禍を受けて壊滅したが研究室を再興して, 1959 年に弟子 Mahler 博士と共にその実験を完成した。この間実に 21 年の経過がある。なお Krischer は 1963 年に Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik を出版した。現在は弟子の W. Kast 教授との共著となって第 3 版が出版されている (Springer Verlag) が世界的名著の一つである。

4.3 材料内の蒸気の移動

1. 基礎的事項—蒸気の拡散と流れ

材料内で発生した蒸気が乾き層を通して一方拡散する場合の研究は1961年 Mason らにより始められ, Scott ら³¹⁾, Gunn ら³²⁾, その他多くの人により行われた. Mason ら³⁰⁾は Dusty-gas モデルに基づいて, i -成分の移動流束 j_i (mol/m²s) は式 (A-1) によるとした.

$$j_i = j_i^d + Y_i j^f \quad (\text{A-1})$$

j_i^d は等圧拡散のモル流束, Y_i は i 成分のモル分率, j^f は全体の粘性流束であり, 乾燥の場合成分は蒸気と空気であるから, それぞれについて,

$$j_v = j_v^d + Y_v j^f \quad (\text{A-2})$$

$$j_a = j_a^d + Y_a j^f \quad (\text{A-3})$$

等圧における蒸気と空気の拡散流束は

$$\frac{1}{D_{vas}} (Y_a j_v^d - Y_v j_a^d) + \frac{1}{D_{kvs}} j_v^d = -\frac{1}{RT} \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{A-4})$$

$$\frac{1}{D_{aas}} (Y_v j_a^d - Y_a j_v^d) + \frac{1}{D_{kas}} j_a^d = -\frac{1}{RT} \frac{dp_a}{dx} \quad (\text{A-5})$$

D_{vas} は水蒸気-空気の分子有効拡散係数 (m²/s), D_{kvs} は水蒸気の Knudsen 有効拡散係数 (m²/s), D_{kas} は空気のそれである. p_v , p_a は水蒸気と空気の圧力 (Pa), R はガス定数, T は温度 (K), x は移動方向距離 (m) 式(A-4) と (A-5) を加えると

$$\frac{1}{D_{kvs}} j_v^d + \frac{1}{D_{kas}} j_a^d = -\frac{1}{RT} \left(\frac{dp_v}{dx} + \frac{dp_a}{dx} \right) \quad (\text{A-6})$$

さらに粘性流束 j^f は

$$j^f = -\frac{B_0 p_t}{\mu_{mix} RT} \frac{dp_t}{dx} \quad (\text{A-7})$$

で示される. p_t は全圧, B_0 は粘性流の流れ係数 (m²), μ_{mix} は混合ガスの粘度 (Pa s) である.

乾燥においては空気流束 $j_a = 0$ とすると, 水蒸气流束 j_v は式 (A-1) (A-2) (A-7) を (A-6) にいれて式 (A-8) となる.

$$j_v = -\frac{D_{kve}}{RT} \left[1 + \left(\frac{p_v}{D_{kve}} + \frac{p_t - p_v}{D_{kae}} \right) \frac{B_0}{\mu_{mix}} \right] \frac{dp_t}{dx} = -Q \frac{dp_t}{dx} \quad (\text{A-8})$$

また式 (A-8) に (A-2) (A-3) をいれ, $j_a = 0$ とし,

$dp_v/dx = dp_t/dx - dp_a/dx$ をいれると

$$j_v = \frac{p_t D_{vae}}{RT} \left\{ \frac{1}{(p_v - p_t)} \frac{dp_v}{dx} + \left(\frac{1}{p_t} + \frac{B_0}{D_{kae} \mu_{mix}} \right) \frac{dp_t}{dx} \right\} \quad (\text{A-9})$$

ついで p_t と p_v の関係を求める.

式 (A-4) (A-5) を変形すると

$$j_v^d = -\frac{D_{ve}}{RT} \frac{dp_v}{dx} + Y_v \frac{D_{ve}}{D_{vae}} j_t^d \quad (\text{A-10})$$

$$j_a^d = -\frac{D_{ae}}{RT} \frac{dp_a}{dx} + Y_a \frac{D_{ae}}{D_{vae}} j_t^d \quad (\text{A-11})$$

ただし

$$(1/D_{ie}) = (1/D_{kie}) + (1/D_{vae})$$

これらを加えると, 拡散による全流束 j_t^d は

$$j_t^d = -\frac{1}{RT} \frac{D_{ve} \frac{dp_v}{dx} + D_{ae} \frac{dp_a}{dx}}{1 - \frac{D_{ve}}{D_{vae}} Y_v - \frac{D_{ae}}{D_{vae}} Y_a} \quad (\text{A-12})$$

式 (A-12) を (A-11) にいれると

$$j_a^d = -\frac{D_{ae}}{RT} \frac{dp_a}{dx} - \frac{Y_a}{RT} \frac{D_{ae}}{D_{vae}} \frac{D_{ve} \frac{dp_v}{dx} + D_{ae} \frac{dp_a}{dx}}{1 - \frac{D_{ve}}{D_{vae}} Y_v - \frac{D_{ae}}{D_{vae}} Y_a} \quad (\text{A-13})$$

空気の全流束 $j_a = 0$ とすると

$$j_a^d = -Y_a j_t^d \quad (\text{A-14})$$

式 (A-7) (A-13) を (A-14) にいれると, p_t と p_v の関係を式 (A-15) のように得る.

$$\frac{dp_t}{dp_v} = \frac{D_{ae} - \frac{D_{ae}(D_{ve} - D_{ae})(p_t - p_v)}{(D_{vae} - D_{ae})p_t + (D_{ae} - D_{ve})p_v}}{D_{ae} + \frac{(D_{ae})^2(p_t - p_v)}{(D_{vae} - D_{ae})p_t + (D_{ae} - D_{ve})p_v} + \frac{B_0}{\mu_{mix}}(p_t - p_v)} \quad (\text{A-15})$$

式 (A-8) (A-15) から j_v は

$$j_v = -Q \frac{dp_t}{dp_v} \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{A-16})$$

乾燥において乾き圈を移動する水蒸気の質量流束 J_v (kg-水蒸気/m²s) は

$$J_v = -M_v j_v = -M_v Q \frac{dp_t}{dx} = -M_v Q \frac{dp_t}{dp_v} \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{A-17})$$

で与えられる。(M_v : 水の分子量)

材料内の全圧勾配が無視できる場合については

式(A-6) は

$$j_a^d = -\frac{D_{kas}}{D_{kvs}} j_v^d \quad (\text{A-18})$$

となり、これを式(A-4)に代入して

$$j_v = -\frac{D_{kvs}}{RT} \frac{D_{kas}}{D_{kas} + [(p_t - p_v)/p_t] D_{kvs} + (p_v/p_t) D_{kas}} \frac{dp_v}{dx} \quad (\text{A-19})$$

この式は積分されて、表面と距離 δ の間の質量速度 J_v (kg-水蒸気/m²s) は、

$$J_v = -\frac{M_v p_t D_{kas}}{RT \alpha \delta} \ln \left\{ \frac{1 - \alpha (p_{vs}/p_t) + (D_{kas}/D_{kvs})}{1 - \alpha (p_{v\delta}/p_t) + (D_{kas}/D_{kvs})} \right\} \quad (\text{A-20})$$

$$\alpha = 1 - (M_v/M_a)^{1/2}$$

p_{vs} , $p_{v\delta}$ は表面および δ における水蒸気圧, M_v , M_a は水蒸気と空気の分子量である。

2. 移動物性値の測定

1. のなかででてくる各種移動物性値のうち, i. ガス粘性流の流れ係数 B_0 (m²) と Knudsen 有効拡散係数 D_{kie} (m²/s) の測定については定常法により田門ら³³⁾が, また擬定常法である定容量法について今駒ら³⁴⁾が装置の図と操作を丁寧に説明している. ii. 分子有効拡散係数 D_{vae} (m²/s) についてはよく知られている Wicke-Kallenbach 法³⁵⁾の他に浅枝ら³⁶⁾は極めて巧妙な方法でより簡単に測定する装置を考案して操作を説明している. 本書ではその詳細の記述は行わないで各原報に譲るが, これら物性値の正確な測定の重要性は十分に認識されるべきである。

4.4 乾燥機構 (桐栄・岡崎モデル)^{27) 2c)}

我々のモデル^{27) 2c)}による乾燥の際の水分移動機構を Fig. 30 のように考え

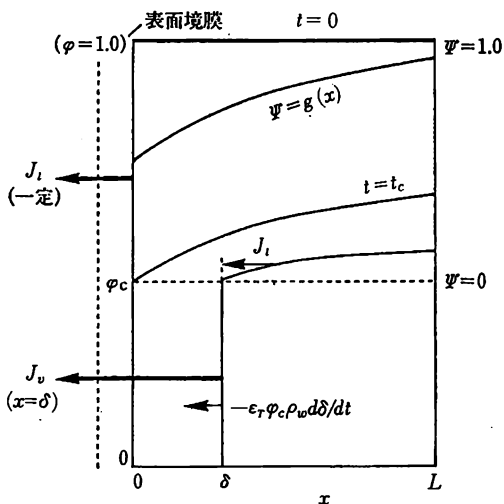


Fig. 30 乾燥機構モデル

る。

1. 定率乾燥速度期間

この期間の水分移動速度 J_l (kg-水/m²s) は式(54)に示したが再記すれば

$$J_l = -\rho_w K_s \psi^4 (\mu_s/\mu) \{S_c/(S_c-S)\}^2 \frac{dp_c}{d\psi} \frac{d\psi}{dx} = -\rho_w D_l d\psi/dx \quad (54)$$

で示される。乾燥速度が一定で表面含水率が $\psi=0$ ($\varphi=\varphi_c$) まで継続する。式(54)は次式で表現される。

$$\partial\psi/\partial t = \partial/\partial x (D_l \partial\psi/\partial x) \quad (70)$$

$$\text{I. C. } \psi=1.0; 0 \leq x \leq L, t=0$$

$$\text{B. C. } J_l = -\rho_w D_l (\partial\psi/\partial x) = k \left(\frac{p_{vs}}{R_w T_s} - \frac{p_{va}}{R_w T_a} \right) = (\text{一定}) \quad (71)$$

$$; x=0, 0 \leq t \leq t_c$$

$$D_l \partial\psi/\partial x = 0; x=L, 0 \leq t \leq t_c \quad (72)$$

p_{vs} は表面温度 T_s (一定) に対する飽和蒸気圧で熱風条件により定まる。 k は境界物質移動係数、 p_{va} は熱風中の水蒸気圧 (Pa)、 R_w は水蒸気 1 kg あたりの気体定数 ($R_w = R/M_v$) である。

2. 減率乾燥速度期間

簡単のため材料の有効熱伝導度が大きくこの期間も等温乾燥となる場合 (Fig. 33(b)) について述べる. 表面含水率が φ_c に達した瞬間に表面含水率は 0 になり, 蒸発面の後退を始める. この期間材料層は乾き圈 ($0 \leq x < \delta$) と湿り圈 ($\delta \leq x \leq L$) に 2 分され, Fig. 30 のように両圈の界面で水は気化して水蒸気は乾き圈を拡散により表面へ移動する. 等圧拡散として扱えるので δ の距離を拡散する水蒸気の質量速度 J_v (kg/m²s) は式 (A-20) で示される.

$$J_v = -\frac{M_v p_i D_{vae}}{RT\alpha\delta} \ln \left\{ \frac{1 - \alpha(p_{vs}/p_i) + (D_{vae}/D_{kve})}{1 - \alpha(p_{v\delta}/p_i) + (D_{vae}/D_{kve})} \right\}$$

$$\alpha = 1 - (M_v/M_a) \quad (73)$$

記号は式 (A-20) と同じ定義である.

この期間の材料内水の移動を定率乾燥速度期間と同じ式 (70) で表現する.

$$\partial\psi/\partial t = \partial/\partial x (D_l \partial\psi/\partial x) \quad (70)$$

I. C. $\psi_s = 0, \psi = g(x); t = t_c$

ψ_s は表面の ψ の値, $g(x)$ は限界含水率における含水率分布である.

B. C. 表面から δ の界面においては Fig. 30 に示すように

$$-J_v = -\rho_w (D_l \partial\psi/\partial x + \epsilon_T \varphi_c d\delta/dt) \quad ; x = \delta, t > t_c \quad (74)$$

また材料表面と底面では

$$J_v = -(k/R_w)(p_{vs}/T_s - p_{va}/T_a) \quad ; x = 0, t > t_c \quad (75)$$

$$D_l \partial\psi/\partial x = 0 \quad ; x = L, t > t_c \quad (76)$$

今駒ら²⁷⁾は定率および減率乾燥速度期間において, 式 (70) をそれぞれの初期条件と境界条件を用いて数値計算法 (implicit finite difference technique) により解いて, 各時間における含水率分布を求めた. 定率乾燥速度期間では各時間における表面含水率を答試法で求める. 減率期間では後退距離を時間の関数として答試法で求めるのに加えて, 式 (74) (75) (73) から J_v を求めるためにさらに答試法を行わねばならずより複雑な計算となる.

以下に実験例をあげて本モデルを検証する.

4.5 乾燥実験例とモデルの検証

1. アルミナ素焼II (角柱)^{2b)2c)27)}

(a) 実験結果 断面 43×30 長さ 100mm の角柱の上面から乾燥実験を行った。材料真密度 $\rho_s = 3910\text{kg/m}^3$, 見掛け密度 $\rho_b = 2780$, 空隙率 $\varepsilon_T = 0.29$ であり, 有効熱伝導度は極めて大きく, $\lambda_e = 4.54\text{W/mK}$ である。

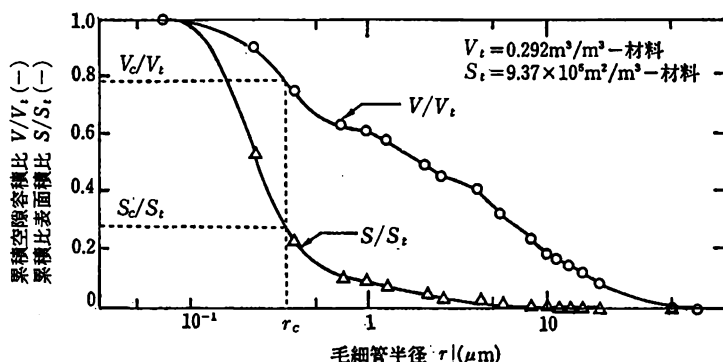


Fig. 31 空隙容積累積分布と比表面積累積分布 (アルミナ素焼II)^{2c)}

細孔容積の分布は水銀ポロシメーターを用いて測定して結果を Fig. 31 に示す。毛細管半径は主に $0.1 \sim 5\mu\text{m}$ にあり, 全比表面積は $9.37 \times 10^5\text{m}^2/\text{m}^3$ である。材料は水で飽和 ($C_s = 0.104\text{kg-水/kg-固体}$) する。

材料の含水率分布はその電気容量が含水率により大きくかつほぼ直線に近く変化することに着目して, 角柱の長軸方向に18枚の金属電極を装着し, 局所含水率の時間的变化を電気容量の変化により連続して測定^{2b)}した。乾燥条件は熱風温度 $T_a = 315\text{K}$, 空気の水蒸気分圧 $p_{va} = 7.94 \times 10^2\text{Pa}$, 上面通過の風速 $v_a = 10.5\text{m/s}$ である。

分子有効拡散係数 $D_{vae} = 1.15 \times 10^{-5} T^{1.75} p_t^{-1.0} \text{m}^2/\text{s}$ と測定され, 方法は文献34)によった。また Knudsen 有効拡散係数 $D_{kve} = 3.38 \times 10^{-6} T^{0.5} \text{m}^2/\text{s}$, 粘性流れ係数 $B_0 = 5.58 \times 10^{-14} \text{m}^2$ と測定され, 方法は文献34)によった。

含水率分布の変化を Fig. 32 に, 乾燥曲線を Fig. 33(a) に, 乾燥特性曲線と材料温度を Fig. 33(b) に示す。含水率分布は蒸発面の後退を示してい

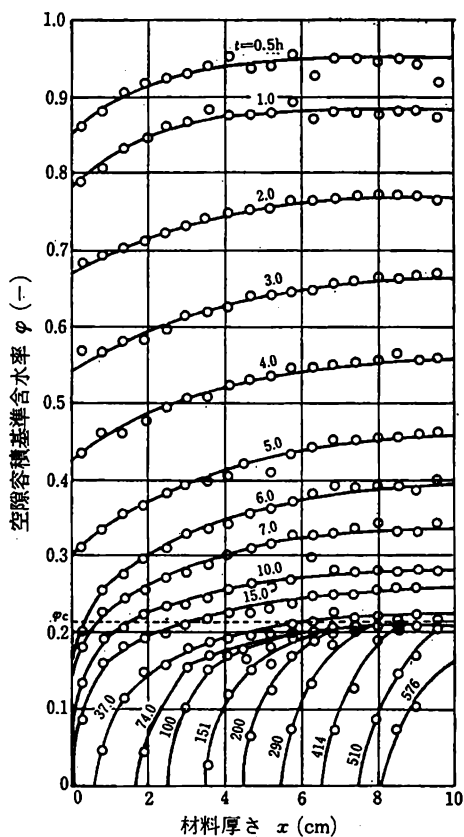


Fig. 32 アルミナ素焼Ⅱ（角柱）水分分布^{2c)}
（乾燥条件は本文に記す）

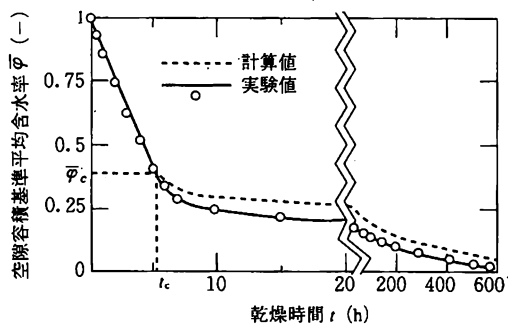


Fig. 33(a) 乾燥曲線（アルミナ素焼Ⅱ）²⁷⁾

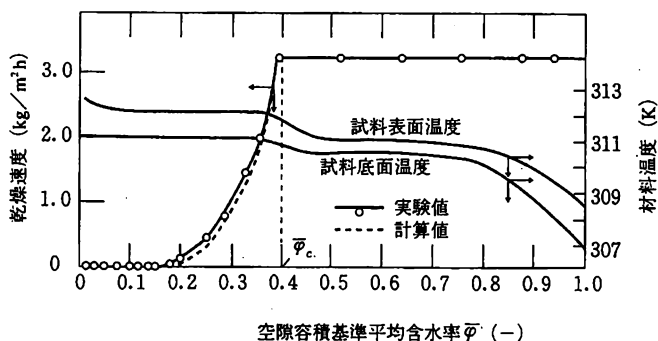


Fig. 33(b) 乾燥特性曲線と材料温度²⁷⁾
(アルミナ素焼II)

るのに対して、温度分布には後退による急激な温度上昇は全くなく、材料表面と底面の温度差は終始 1.1K 程度にあった。これは材料の深さ方向の相対する 2 面 (巾 4.4cm, 長さ 10cm) を金属電極でおおうため、伝導伝熱による流入熱量が上面からの対流伝熱量よりはるかに大きく、また λ_s が極めて大きいいため、材料は等温乾燥条件にあることとなり、定率乾燥速度も大きい。しかし $\bar{\varphi} < 0.22$ ($w < 0.023$) では乾燥速度は $10^{-4} \text{kg/m}^2\text{h}$ 程度と極めて小さくなり、これが数百時間継続する。なお、表面蒸発期間は 5.5 時間継続してそのあと減率にはいる。また含水率分布より、毛管水移動のなくなる含水率 $\varphi_c = 0.22$ ととることができる。水銀ポロシメーターを用いたことと、 λ_s の大きかったことで φ_c の値を他の方法で決定することはできなかった。

(b) 我々のモデルによる計算と実験値との比較値 この実験に対して、 φ_c 以外は全く乾燥実験によることなく、4.4 に述べた我々の方法により数値計算を行い、Fig. 34 (a) に含水率分布の計算線を示した。なお同図上に比較のため Fig. 32 の実験値を時間別に打点した。また計算水分分布曲線の各時間での平均含水率を求めて Fig. 33(a) に乾燥曲線の計算値として示し、さらにこの曲線から乾燥特性曲線を求めて Fig. 33(b) に計算値曲線として示した。限界含水率 $\bar{\varphi}_c$ 以上で計算値と実験値は極めて良好な一致をえたが、減率期間にはいると計算による方がかなり乾燥が遅くなっている。これは φ_c 以下では全く水の移動がないとするモデルに対して実際には極めて少量だが水の移動がある

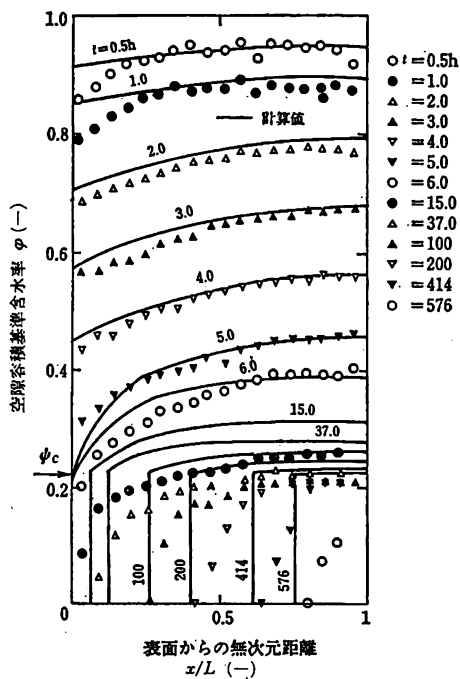


Fig. 34(a) 含水率分布曲線 (計算曲線と実験値の比較)²⁷⁾
(アルミナ素焼II)

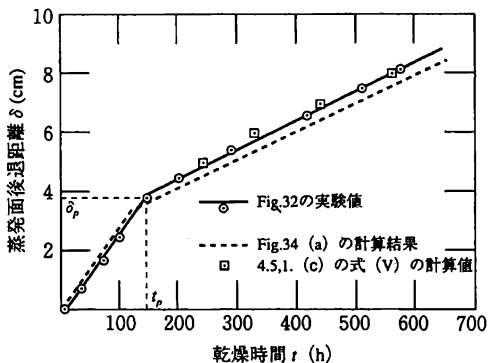


Fig. 34(b) 蒸発面後退距離と乾燥時間
(アルミナ素焼II)

ことによる。しかし Fig. 34 (b) に示すように 蒸発面後退距離 対 乾燥時間の関係は実験値と計算値は可成良好な一致を示して我々のモデルの妥当性を示している。なお、全圧の増加は最大が底面で 35Pa と計算され、材料中に生ずる全圧勾配による蒸気移動流束を含めた計算も行ったが、その影響はこの場合等圧とした式 (A-20) による計算値より約 3% 多くなるにすぎない。

(c) 蒸発面の後退と減率乾燥時間 この材料のように緻密で厚さの大きい ($L=10\text{cm}$) 材料においては減率乾燥期間における蒸発面後退距離 δ と乾燥時間 t' の関係は Fig. 34 (b) と Fig. 34 (c) に示すように、2つの区間に分れて、

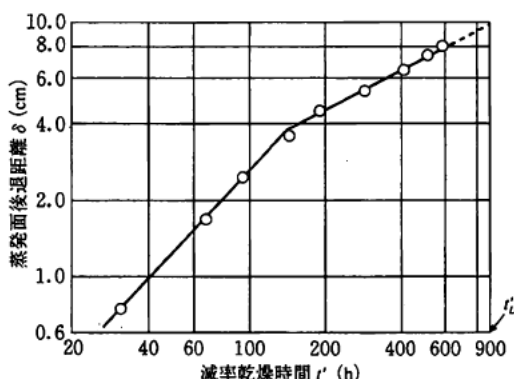


Fig. 34(c) 蒸発面後退距離と減率乾燥時間
(アルミナ素焼II, 対数表示)

$\delta_1 = \alpha_1 t_1'$ ついで、 $\delta_2 = \alpha_2 t_2'$ となる。Fig. 32 の水分分布と対照すると、前の区間では蒸発面における内部よりの索状水の流量と蒸発面後退による懸吊水量 φ_e の蒸発が同時に起こるが、後の区間では殆ど懸吊水 φ_e のみの蒸発となり、蒸発は蒸発面の短冊状後退による水分量のみとしてよい。この関係は

$$0 < \delta \leq \delta_p \quad \text{で} \quad (\delta / \delta_p) = (t' / t_p') \quad (20-1)$$

$$\delta_p \leq \delta \leq L \quad (20-2)$$

$$(\delta^2 - \delta_p^2) / (L^2 - \delta_p^2) = (t' - t_p') / (t_L' - t_p')$$

全乾燥時間 $t = t' + t_e$ で示される。

また我々のモデルに基づく計算結果による δ 対 t の関係 (Fig. 34 (b)) は実験結果と同じく式 (20-1), (20-2) の形で示される. 式 (20-1) の範囲では実験とはほぼ一致し, 式 (20-2) では平行的にずれているがこれは前述したようにモデルでは φ_c 以下の水の流れは全くないとするによる.

この実験はほぼ等温乾燥であるため, δ_p 以降含水率分布が短冊状で減少する場合には平均含水率 $w(\text{kg-}/\text{kg-固体})$ は

$$w = C_c(L - \delta)/L \quad (\text{i})$$

C_c は懸吊水で, $C_c = \varphi_c \varepsilon_T \rho_w / \rho_b$ である.

$$dw/dt' = -(C_c/L)d\delta/dt' \quad (\text{ii})$$

一方 δ_p は十分大きくて表面境界の抵抗は無視され, また等温乾燥で蒸発面温度 T_δ 従って p_{δ} は一定であるため, 乾燥速度 $-dw/dt'$ は, $T_{as} = (T_a + T_\delta)/2$ とすると, 式(27) にならって

$$-dw/dt' = (1/\rho_b L)(D_{vas} p_t / R_w T_{as} p_{al.m.} \delta)(p_{\delta} - p_{va}) \quad (\text{iii})$$

この条件では $p_t = p_{al.m.}$ であるため, (ii) と (iii) より

$$d\delta/dt' = (L/C_c)(1/\rho_b L)(D_{vas}/R_w T_{as} p_{al.m.})(p_{\delta} - p_{va})/\delta = K/\delta \quad (\text{iv})$$

式(iv)を $\delta_p \sim \delta$ の間に積分すると

$$(K/2)(\delta^2 - \delta_p^2) = (t' - t_p') \quad (\text{v})$$

となり計算からも式 (20-2) が求められる. 実験条件の各値をいれて計算した結果を Fig. 34 (b) に $\square$ で示したが実験線と良好な一致をえた.

一般に熱風乾燥のみによる場合, δ が大となると蒸発面温度は漸次到達温度 T_p に近くなるから, $\delta > \delta_p$ では

$$-dw/dt' = (1/\rho_b L)(T_a - T_p)(\lambda_s/r_p \delta) \quad (\text{vi})$$

となり, 式(ii)とともに

$$d\delta/dt' = (L/C_c)(1/\rho_b L)(T_a - T_p)(\lambda_s/r_p)/\delta \quad (\text{vii})$$

となり δ を $\delta_p \sim \delta$ の間に積分すると式(v)を得て計算から式(20-2) が求められる. δ_p の値としては蒸発温度が T_p に近くなる時の δ の値をとればよい.

(d) 全乾燥時間の推算 2.4 (e)(f) で述べたと全く同様に, δ に対する $(-dw/dt')$ を求めて, $0 \sim \delta_p$ の間は式(20-1)により $(-dw/dt')$ 対 (t'/t_p') あるいは t' に転換し, $\delta_p \sim L$ の間は式(20-2)により同様に δ' を t' に転換して,

全期間を通じて $(-dw/dt')$ 対 t' を $t'=0 \sim t_L'$ について求めるとその含む面積が限界含水率 w_e となり, t_L' を決定することができて減率期間における含水率減少曲線が求められる. これに定率期間の時間 t_e を加えて全乾燥時間が推算される.

2. 粘土素焼 I (球)³⁷⁾

(a) 実験結果 粘土に活性炭粉を混入し, 焼結したあと炭を燃焼させて作成した球を水で空隙を飽和させて熱風流中に懸吊して乾燥する. 球半径 $R_0 = 0.014\text{m}$ 見掛密度 $\rho_b = 1200\text{kg/m}^3$, 全空隙率 $\varepsilon_T = 0.552$ で, 例に示す乾燥条件は, $T_a = 373\text{K}$, $H_a = 0.0088\text{kg-水蒸気/kg-乾燥空気}$, $v_a = 0.30\text{m/s}$ である. 球の細孔分布の測定の結果, 毛細管直径は主に $0.03 \sim 2\mu\text{m}$ の間にあり, 細孔分布を Fig. 35 に示す.

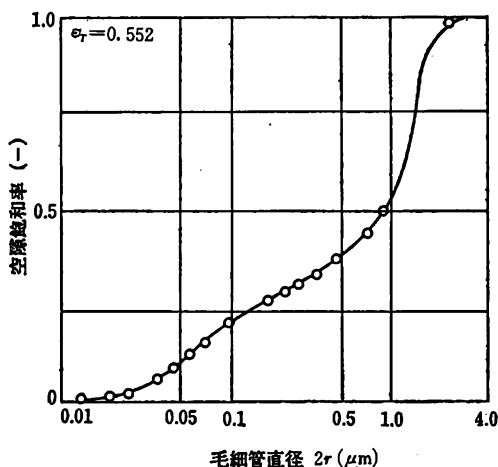


Fig. 35 粘土素焼 I の毛細管分布³⁷⁾

この球の乾燥による水分減少, 球内 3 点での材料温度変化, さらに水蒸気凝縮を最小にするように注意して, 材料内 3 点での全圧の変化を測定して Fig. 36 (a) に示した. 図中 $\bar{r}$ は中心よりの距離 r を R_0 で無次元化 ($\bar{r} = r/R_0$) したものである. 各点における圧力の上昇と下降は類似の実験を行った Sato ら³⁸⁾の結果と異なっているが, これは細孔構造の差によると考えられる. 各点の圧

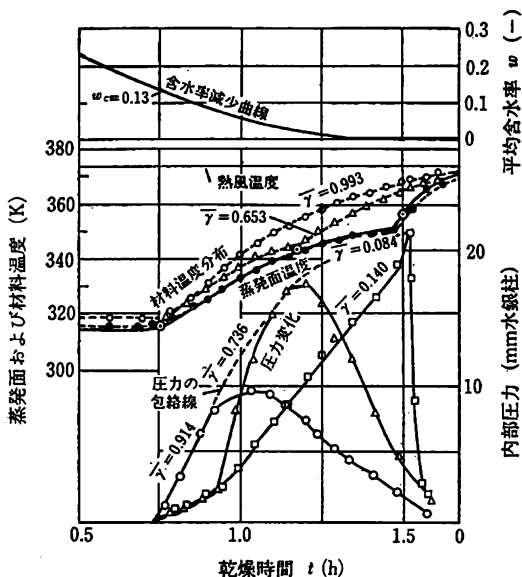


Fig. 36(a) 粘土素焼 I (球) の乾燥曲線と材料温度と材料内全圧の変化³⁷⁾

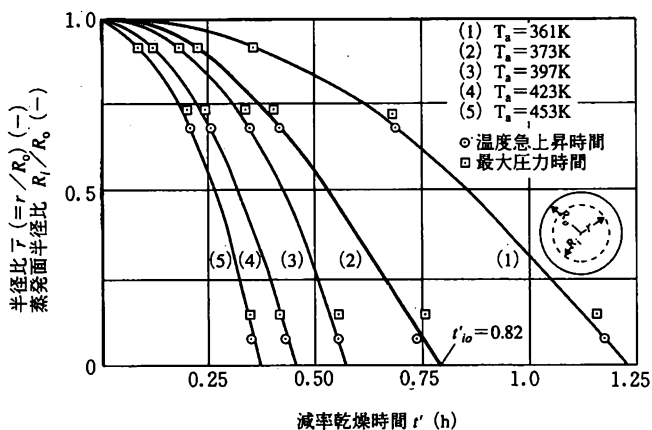


Fig. 36(b) 蒸発面後退距離比対減率乾燥時間³⁷⁾
(粘土素焼 I (球))

力値の最大値を結んだ包絡線を描き、各距離での最大値がこの線から外れる時間を蒸発面の通過時間と考える。

一方材料温度は蒸発面の通過後急激に上昇し、球中心部での蒸発面温度は後述により 357K と計算される。

各測定位置 $\bar{r}$ で全圧が最大値となる時間と材料温度が急激に上昇を開始する時間を打点すると、**Fig. 36 (b)** に示すように両者は同一の曲線にのるので、 $\bar{r}$ を蒸発面半径比 R_i/R_0 とし、この曲線は蒸発面後退距離比対減率乾燥時間 t' の関係を示すものとしてよい。同図には熱風温度 373K の外に 361~453K の間の 4 種の熱風条件の結果も示したがすべて同様である。

蒸発面が球中心に達する 減率乾燥時間を t'_{i0} としてこれらの曲線を整理すると

$$\left(\frac{R_0 - R_i}{R_0}\right)^{1/2} = \left(\frac{t'}{t'_{i0}}\right) \quad (20-3)$$

の実験式をえる。

乾燥の初期含水率 $w_i = 0.295$ で限界含水率 $w_c = 0.13$ まで定率期間で、この間材料温度は一定で、材料内圧力は大気圧に等しい。減率期間での蒸発面の圧力上昇は球中心で最大で 22mm 水銀柱であった。

減率期間では乾燥に従って蒸発面の後退するモデルが適用できる。**Fig. 37 (a)** に乾燥界面半径 R_i における(i)乾燥速度を **Fig. 36 (a)** の含水率減少曲線と **Fig. 36 (b)** とから求めて数点打点し(ii)材料温度と全圧とはその場所を蒸発面が通過するときの値を打点した。

(b) 実験結果の解析

材料の移動物性値はアルミナ 素焼のときと同様に測定した。有効熱伝導度 $\lambda_e = 0.335 \text{ W/mK}$, Knudsen 有効拡散係数 $D_{kve} = 0.37 \times 10^{-4}$, $D_{kae} = 0.287 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ (341K), ガスの粘性流れ係数 $B_0 = 8.46 \times 10^{-15} \text{ m}^2$, 分子有効拡散係数 $D_{vae} = 5.5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (343K) である。

乾き面の半径 r での球面の蒸気移動流束を $J_v (\text{kg}/\text{m}^2\text{s})$ で示し、4.3. における式 (A-8) を球座標の

$$r^2 J_v = -\frac{r^2 M_v D_{kve}}{RT} \left[1 + \left(\frac{p_v}{D_{kve}} + \frac{p_t - p_v}{D_{kae}} \right) \frac{B_0}{\mu_{mix}} \right] \frac{dp_t}{dr} \quad (i)$$

とし、式 (A-9) を

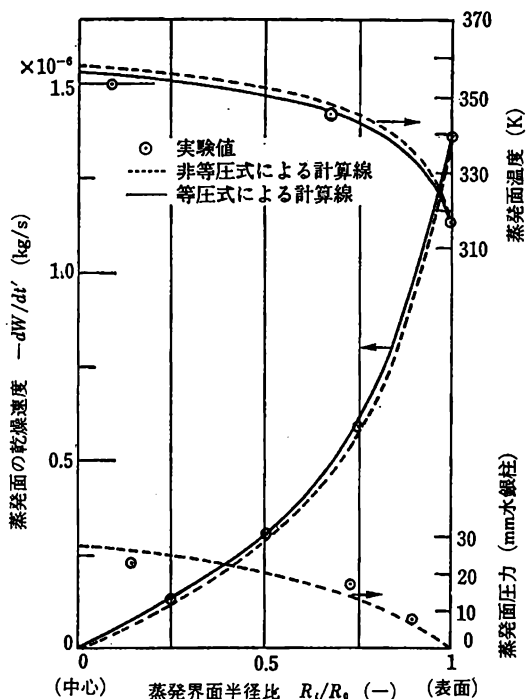


Fig. 37(a) 粘土素焼 I (球) の減率乾燥期間の蒸発界面 R_i における乾燥速度, 圧力, 材料温度の実験値と計算線の比較³⁷⁾
($T_a=373\text{K}$)

$$r^2 J_v = \frac{r^2 M_v p_i D_{vas}}{RT} \left\{ \frac{1}{(p_v - p_i)} \frac{dp_v}{dr} + \left(\frac{1}{p_i} + \frac{B_0}{D_{kas} \mu_{mix}} \right) \frac{dp_i}{dr} \right\} \quad (\text{ii})$$

$$r^2 J_v = \text{一定} \quad (\text{iii})$$

とする。 M_v ; 水蒸気の分子量, μ_{mix} ; 含水蒸気空気粘度

同じく熱移動については球内の蒸発界面の半径を R_i その場の温度を T_i とし, 球表面境膜の伝熱係数を h とすると, 熱風より蒸発界面への伝熱量 q は乾き圏の顕熱上昇量を無視すると

$$q = 4\pi(T_a - T_i) / \{1/R_0^2 h + (1/R_i - 1/R_0) / \lambda_s\} \quad (\text{iv})$$

この熱により J_v の熱発が起こるとして

$$q = 4\pi r^2 J_v r_i \quad (\text{v})$$

r_i は T_i における蒸発潜熱である。また p_o の球表面 R_o での値 p_{vs} は境膜物質移動の式

$$r^2 J_v = R_o^2 k (M_o p_{vs} / RT_{av} - M_o p_{va} / RT_a) \quad (\text{vi})$$

から与えられる。 h と k は式 (12)(13) より得られる。 T_{av} は定率期間中の表面温度 (314K) と球中心の蒸発温度 (計算値 357K) の平均値とする。

これらの式による計算手法は最初に R_i を定め、ついで $r^2 J_v$ を仮定し式 (iv) (v) より仮の T_i を求める。一方式 (i)(ii)(iii) を連立させて p_i と p_o の材料内分布を求める。 p_o の初期値は式 (vi) から計算される。 R_i における p_o を飽和蒸気圧とする T'_i が平衡関係から求まるがこれが T_i と等しくなるよう答試法を行う。この計算により **Fig. 37 (a)** の破線で示した各蒸発面での乾燥速度、全圧および材料温度を求めた。実験結果との対照も良好である。

材料内を水蒸気が等圧一方拡散すると近似する場合には式(ii)の第2項を省略した式に式(iii)の関係を導入して蒸発面全体(半径 R_i)からの蒸発量 $4\pi r^2 J_v = 4\pi R_i^2 J_v$ (kg/s) を求めると

$$4\pi r^2 J_v = \frac{4\pi M_o p_i D_{vas}}{RT_{av}(1/R_i - 1/R_o)} \ln \left(\frac{p_i - p_{vs}}{p_i - p_{vi}} \right) \quad (\text{vii})$$

添字 i は蒸発面, s は球表面の値を示し, T_{av} は表面温度 T_s と蒸発面温度 T_i の平均値である。

式(vii)と式(vi), (v)さらに p_{vi} は T_i の飽和蒸気圧であることから、前記と同様の答試法の手順により、蒸発面 (R_i) 従って (R_i/R_o) における乾燥速度と蒸発面温度を求めることができる。この結果を **Fig. 37 (a)** の実線で示した。Fig. 35 に示したこの材料の毛管分布では非等圧の解と等圧とした近似解との差は 2~3% までで殆ど一致する。

浅枝ら³⁹⁾はこの球の乾燥を熱風、過熱水蒸気および真空中で行った場合の乾燥面での乾燥速度を非等圧の場合と等圧近似のそれぞれについて計算して検討した。いずれの場合も差は僅小であるが、全圧が 20mm 水銀柱以下の真空乾燥の場合は空気分圧の存在とか無視小の場合にかかわらず等圧近似では乾燥速度が過大となること、さらに凍結乾燥では殆どの場合非等圧の扱いをしなければならないことを示した。

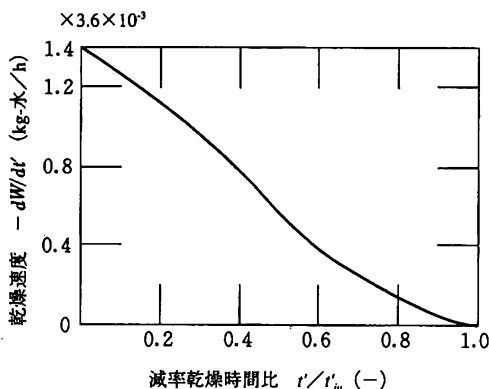


Fig. 37(b) 乾燥速度対減率乾燥時間比
(粘土素焼 I (球), $t'_{i0}=0.82\text{h}$, $T_a=373\text{K}$)

(c) 式 (20-3) を用いる減率乾燥曲線の計算および全乾燥時間の推算

(b) における乾燥速度 $-dW/dt'$ (kg-水/h) 対 (R_i/R_0) の計算結果 (Fig. 37(a)) と式 (20-3) を用いて (R_i/R_0) を (t'/t'_{i0}) に変換すると **Fig. 37 (b)** をえる。この条件では $t'_{i0}=0.82\text{ h}$ であり曲線の囲む面積から t' に対する乾燥減量 $4W$ 従って含水率 w の減少量 $4w (=34W/4\pi R_0^3 \rho_b)$ が求められる。計算結果は Fig. 36 (a) の含水率減少曲線と正確に一致する。なお全面積は限界含水率時の含水量 W_c を t'_{i0} で除した値となる。

また限界含水率 w_c 従って限界含水量 W_c が与えられて全乾燥時間の推算を行う場合は (b) で述べた手順で各蒸発面の乾燥速度を計算し、これと式 (20-3) とから Fig. 37 (b) と同様の図を求めると、その全面積が W_c/t'_{i0} となるので t'_{i0} が定まり減率期間の乾燥曲線が求められる。これに定率乾燥期間の乾燥時間を加えて全乾燥時間が推算できる。

III. 親水性材料(吸着性材料)の乾燥理論

1. 解析の基礎

(1.) 親水性材料に保有される水の蒸気圧 p_v は通常の水の蒸気圧 p_w より低く、 $p_v < p_w$ である。乾燥は保有水の脱着で定率乾燥速度期間は存在せず、最初から減率乾燥速度期間となる。外部乾燥条件の温度 T と p_v に対応する材料に特有な平衡含水率 C_e を持ち、乾燥は C_e まで行われる。 $C_e = f(T, p_v)$

(2.) 親水性材料には微細な細孔を有する無機質材料と細胞から構成される植物質および動物質材料がある。前者には活性炭、活性アルミナ、パイコールガラス、粘土などがあり、触媒担持体、気体、液体中の微量成分の分離などに用いられる。後者は食品、食糧、飼料またはその素材或いは紙、パルプ、木材として用いられる。後者の構造は極めて複雑で乾燥機構の解析も不十分であるが、食品・農産・林産工学などにおいて個々の材料利用の面を中心とする研究が多く行われている。

本書においては専ら前者についての機構を扱う。

(3.) 無機質の吸着性材料は微小な細孔(毛細管)を有し、それらが発達しているものでは内部表面積が大きく、活性炭 1g のそれは 10^3m^2 にも達して吸着への寄与が大きい。細孔は孔径分布を有し、材料の毛管半径 $4r$ に対応する空隙容積 $4V(\text{m}^3/\text{kg}-\text{固体})$ 、比表面積 $4S(\text{m}^2/\text{kg}-\text{固体})$ の分布とその累積値および全空隙率 $\epsilon_T(\text{m}^3/\text{m}^3-\text{材料容積})$ は材料の構造特性を示す重要な値である。

(4.) 活性炭や粘土などの表面には少数の酸素官能基が存在するに過ぎず、非極性表面(nonpolar surface)または疎水性表面(hydrophobic surface)と呼ばれる。従って水のような極性分子は殆ど吸着しない。これに対してシリカゲルや活性アルミナなどは表面の酸素基の双極子モーメントが大きく、極性表面(polar surface)または親水性表面(hydrophilic surface)と呼ばれ、水などの分子をよく吸着する。

(5.) 吸着は吸着性材料と被吸着物質のエネルギー的相互作用によって生ずる。相互作用の強さによって可逆吸着 (reversible adsorption) と非可逆吸着 (irreversible adsorption) あるいは物理吸着 (physical adsorption) と化学吸着 (chemical adsorption) に分類されることがある。前者は吸着ガスの物理的引力、後者は化学的引力が原因とされるが明確な区別は与えられていない。水分の吸脱着は物理的吸着として取扱われるのが一般である。

(6.) 吸着性材料に存在する細孔については、Kelvin の式 (式(77)) による蒸気圧が飽和蒸気圧の98%以下となる毛細管半径 50nm (=500Å) 以下を対象とし、乾燥の場合には最小半径は 2nm 程度までで、いわゆるメソ孔と呼ばれる範囲にある。

(7.) 我々のモデルの考え方

(7.1.) 微細毛管構造と吸着水の保有状態

無機質の親水性材料の乾燥において

(a.) 微小細孔は材料特有の分布状態を示し、相互に連絡している構造とする。また細孔の体積と比表面積の計算では円筒形モデルを採用する。

(b.) 我々の用いた活性アルミナでは 293.1~323.1K の間における吸脱着実験で、平衡吸着曲線 (C_s 対 (p_v/p_w)) が温度に関係なくすべて同一曲線で示されることに基づき、吸着点における吸着エネルギーは均一であるとできる。

(c.) 親水性表面を持つ微小細孔内においては、多分子層が形成される「BET 型吸着」が起きると、 p_v の増加につれて吸着量が増加して吸着層の平均厚さ h_0 が増加する。

(d.) 任意の細孔半径 r の細孔壁に吸着分子が平均厚さ h_0 で吸着される場合、細孔内の空隙半径 r_0 は $r_0 = r - h_0$ となる。

一般に毛細管半径 r に保有される水の示す蒸気圧 p_v はその温度 $T(K)$ における飽和蒸気圧 p_w より低く、その関係は Kelvin の式で示される。

$$(p_v/p_w) = \exp(-2\sigma M_w / RT\rho_w r) \quad (77)$$

R : ガス定数 $8.314 \times 10^7 \text{ erg/molK}$, σ : 表面張力 (dyne/cm), M_w : 水の分子質量 18g/mol, ρ_w : 水の密度 1.0 g/cm^3 , r : 毛管半径 (cm)

式(77)は $r=r_0$ でも成立し、その時に計算される蒸気圧 p_v と等しい蒸気圧

を空隙内に有する場合には r_0 の空間には水の凝縮が起こり、半径 r の毛管は水で満たされる。従ってこの p_0 の条件で半径 r 以下の毛管は水で充満し、 r より太い毛管群は毛管壁に厚さ h_0 の吸着分子層と空隙を有するものとなる。この「多分子層—毛管凝縮説」によることとする。

(e.) 疎水性表面を持つ材料(粘土など)については「BET 型吸着」量は微量になるが、式(77)をみたとす p_0 以上になると「毛管凝縮」が起こるものとする。

(7.2.) 乾燥過程の解析と乾燥方程式による表現

材料中に保有される水分の乾燥に際しての移動は

(a.) 毛管内空隙において含水率に対応して示す蒸気圧を持つ水蒸気は蒸気圧勾配を推進力として移動(拡散, 流動)する。

(b.) 空気の共存下での水蒸気の移動の場合は同時に全圧勾配を生じ、これによる流れを生じる。

(c.) 毛管内壁に吸着された水分子は吸着量勾配を推進力として表面拡散により移動する。

(d.) 毛管凝縮水は毛管吸引力勾配を推進力として、水として移動する。

(e.) {(a.) と (b.)}, (c.) と (d.) の現象はそれぞれ独立事象として同時に起こる。

(f.) 乾燥は材料中の水分減少の状態を示すのを目的とするので、非親水性材料について II. 1.(7.) で述べたと同じく、移動流束 $J(\text{kg}/\text{m}^2\text{s})$ を含水率勾配 $dC/dx(\text{kg-水}/\text{kg-固体 m})$ と移動係数 $D(\text{m}^2/\text{s})$ の積で表す乾燥方程式 (I)~(VII)を用いる。

$$\{(a.) \text{ と } (b.)\} \text{ では } J_v = -\rho_v D_v dC/dx \quad (\text{I})$$

$$(c.) \text{ では } J_s = -\rho_s D_s dC/dx \quad (\text{II})$$

$$(d.) \text{ では } J_l = -\rho_l D_l dC/dx \quad (\text{III})$$

で表現し、全体としての移動流束 J_t は

$$J_t = -\rho_t D_t dC/dx \quad (\text{IV})$$

$$J_t = J_v + J_s + J_l \quad (\text{V})$$

$$\text{であり、} D_t = D_v + D_s + D_l = D_v + D_w \quad (\text{VI})$$

で表す。 ρ_b は固体材料の見掛け密度 (kg/m^3) である。

D の移動係数はそれぞれの場合、物理的意義を持つ値として求め、極力推算により、実験によらざるをえない場合（例えば屈曲係数など）には小規模の物理化学実験により、乾燥実験にはよらない。

材料内の各場所における含水率の時間的变化については同様に

$$\partial C / \partial t = \partial / \partial x (D_r \partial C / \partial x) \quad (\text{VII})$$

で表現し、これを適切な初期および境界条件のもとに、数値計算法を用いて解き、実験結果で検証する。

(g.) 材料中の温度分布に関しては乾燥に長時間を要し、材料層厚さ方向に殆ど温度勾配はない。乾燥開始後 0.5 時間程度以降は环境温度との差は 1 K 程度までで一定と近似される。

2. 多孔質吸着性材料

2.1 吸着特性

1. 吸（脱）着等温線

対象とする材料は多分子層吸着を示す BET 型吸（脱）着等温線を示すものとする。Fig. 38 に示すように親水性表面を持つ材料と疎水性表面を持つ材料で曲線の形は大きく異なる。相対蒸気圧 ϕ 対吸着量 q (温度 T) で示され、 p_v は蒸気圧、 p_w は T における飽和蒸気圧で、 q は一般には (kg -吸着物/ kg

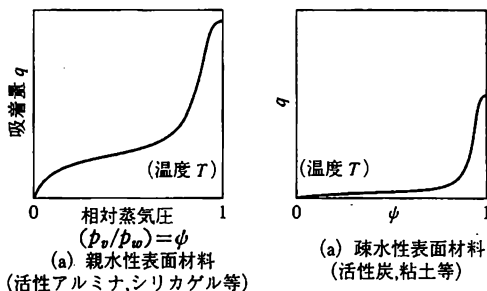


Fig. 38 BET型吸（脱）着等温線

-固体)である。

2. BET 理論⁴⁰⁾と実験値との比較

提出者の名に因んで呼ばれているこの理論は Langmuir の単分子層における吸着平衡を多分子層に拡張して吸着等温式を導いたもので、慶伊^{41a)}や近藤^{41b)}の解説がある。慶伊の示したFig. 39のモデル図に示すように多分子層の各層において外部への露出分子に対して Langmuir の吸脱着速度の動的平衡が成立するとして、 a を Langmuir 定数(吸脱着速度係数比)、 p_v を吸着ガスの蒸気圧とすると、第 i 層については

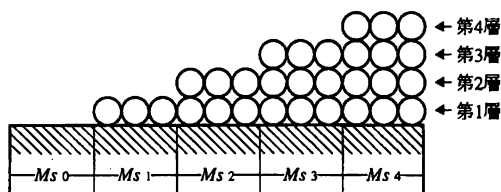


Fig. 39 BET理論のモデル図^{41a)}

$$a_i p_v = M_{si} / M_{si-1} \quad (\text{B-1})$$

で、 M_{si} は第 i 層の露出吸着分子数、 M_{si-1} は第 $i-1$ 層の露出吸着分子数で第 i 層における空のサイト(吸着分子のない場所)である。層表面での総吸着サイト数を M_s とすると

$$M_s = \sum_{i=0}^{\infty} M_{si} \quad (\text{B-2})$$

全吸着分子数 M_A は

$$M_A = \sum_{i=1}^{\infty} i M_{si} \quad (\text{B-3})$$

固体表面に直接吸着している第1層の分子は吸着熱を持って吸着し、第2層以上での吸着分子は蒸発潜熱に等しい吸着熱を持つので第1層の a_1 は別として

$$a_2 = a_3 = a_4 = \dots = a_n \quad (\text{B-4})$$

$$M_{si} = M_{si-1} a_n p_v = (a_1 / a_n) M_{s0} (a_n p_v) \quad (\text{B-5})$$

$c = a_1 / a_n$, $\phi = a_n p_v$ とおくと

$$M_s = M_{s0} + \sum_{i=1}^{\infty} M_{si} = M_{s0} + c M_{s0} \sum_{i=1}^{\infty} \phi^i = M_{s0} \{1 + c\phi / (1 - \phi)\} \quad (\text{B-6})$$

$$M_A = \sum_{i=1}^{\infty} i M_{si} = c M_{s0} \sum_{i=1}^{\infty} i (a_n p_v)^i = c M_{s0} \phi \left(d \sum_{i=1}^{\infty} \phi^i / d\phi \right) = M_{s0} c \phi / (1 - \phi)^2 \quad (\text{B-7})$$

式 (B-6) と (B-7) より M_{s0} を消去すると

$$M_A = M_s c \phi / \{(1 - \phi)(1 - \phi + c\phi)\} \quad (\text{B-8})$$

p_v が飽和蒸気圧 p_s になると凝縮が起こり，吸着分子数 M_A は無限大となるので， ϕ は相対蒸気圧 ($= p_v / p_s$) となり

$$a_n = 1/p_s \quad (\text{B-9})$$

吸着量を q_{BET} ，単分子層総吸着量を q_m とすると，式 (B-8) は

$$q_{BET} = q_m c \phi / \{(1 - \phi)(1 - \phi + c\phi)\} \quad (\text{B-10})$$

となり，これが BET 式と呼ばれる。

q 対 ϕ の実験曲線から， $\phi / \{q(1 - \phi)\}$ 対 ϕ を求めて打点すると，切片が $1/(q_m c)$ ，直線の勾配が $(c - 1)/q_m c$ となり， q_m と c が求められる。

M_{se} を外部への露出分子数とすると

$$M_{se} = M_s - M_{s0} = M_{s0} c \phi / (1 - \phi) \quad (\text{B-11})$$

表面の全吸着サイトに対して露出分子に被覆されている表面割合すなわち有効被覆率 θ_e を Fig. 40 に示すように定義すると

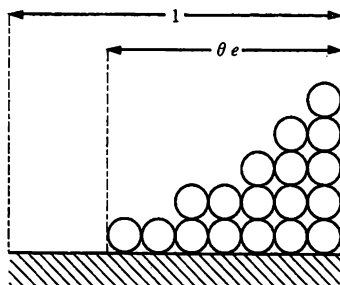


Fig. 40 有効被覆率 θ_e の説明図

$$\theta_e = M_{se} / M_s = q_e / q_m = c \phi / (1 - \phi + c\phi) \quad (\text{B-12})$$

として， θ_e と外部露出分子吸着量 q_e が定義される。また

$$\theta_e/q_e = 1/q_m \quad (\text{B-13})$$

である。また全吸着量 q_{BET} と q_e の比は式 (B-10) と (B-12) から

$$q_e/q_{BET} = 1 - \phi \quad (\text{B-14})$$

なお θ を全吸着量と単分子層総吸着量の比 q_{BET}/q_m で定義すると

$$\theta_e/\theta = 1 - \phi \quad (\text{B-15})$$

で表される。

活性アルミナ試料 A (見掛け密度 $\rho_b = 1.38 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 全空隙率 $\varepsilon_T = 0.59$) について, 303.1K で満水からの脱着実験による脱着等温曲線を求めて Fig.

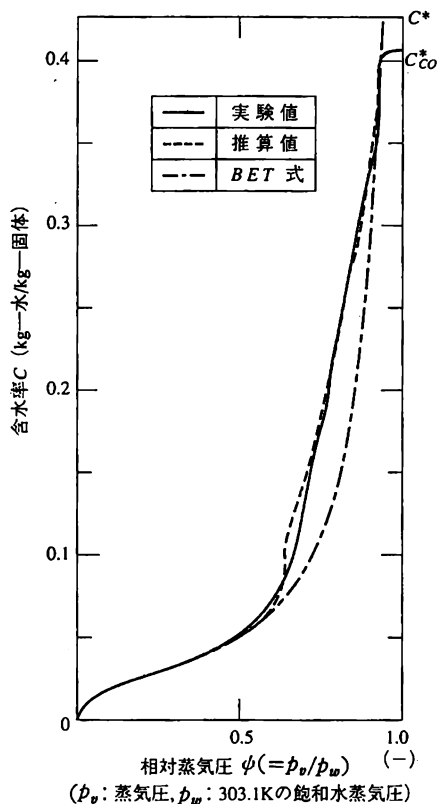


Fig. 41 脱着等温曲線⁵⁵⁾活性アルミナ試料 A (303.1K) (実験値と推算値)

41 に示し, $\phi < 0.4$ の値をもとにして, 単分子層総吸着量 C_m と吸着特性値 c を定めて BET 式により推算した値を同じく図上に示した. BET 式の値は $\phi = 0 \sim 0.5$ で極めてよい一致を示すが ϕ が大きくなると大きく外れ, ϕ が 1 に近くなると C の値は無限大に近くなる欠点がある. 従って ϕ が大きくなると毛管内の水の凝縮を考えるのが妥当である. またこの曲線は乾燥条件 (T, ϕ) に対する平衡含水率値を示すものである. なおこの試料での満水値 C^* は 0.43 であるが, 微細毛管の満水値 C_{co}^* は 0.407 で, 図中の推算値とともに後に述べる.

3. BET 型吸着と毛管凝縮水の共存

吸着性材料内には半径 r_{min} から r_{max} までの微小毛管が存在する. 脱着の際, 周囲の蒸気圧が p_0 あるいは ϕ の場合, 毛管群の保水の状態は Fig. 42 のように考える. p_0 に対応して r_2 より大きい毛管の内壁には厚さ h_0 の吸着層が存在する. この場合は BET の関係が成立して, r_2 より大きい毛管の比表面積を S_a とすると, 壁面に吸着している量 q_a は全比表面積を S_t として

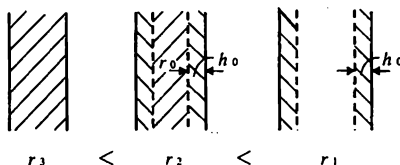


Fig. 42 蒸気圧 p_0 での毛管群の保水状態モデル

$$q_a = q_{BET} S_a / S_t \quad (B-16)$$

q_{BET} は式 (B-10) から求められる.

吸着層の厚さ h_0 は

$$h_0 = q_{BET} / \rho_w S_t \quad (B-17)$$

で計算される.

$r = r_2$ の場合, $r_0 = r_2 - h_0$ として, この値が式(77)の Kelvin の式の $r = r_0$ となる時は r_0 の空間に水の凝縮が起こり, 半径 r_2 の細孔は満水であり脱水は生じない. r_2 より小さな毛管 r_3 においては当然脱水は起きない. r_2 以下の

毛管中に保有される凝縮水量とその比表面積は

$$q_l = \rho_w (V_l - V_a), S_l = S_t - S_a \quad (\text{B-18})$$

として求められる。 V_t は全空隙容積, V_a は r_2 以上の細孔の容積である。全吸着量 q は

$$q = q_a + q_l \quad (\text{B-19})$$

また半径 r の毛細管の p_v の減少による保水状態の変化は Fig. 43 のように考える。

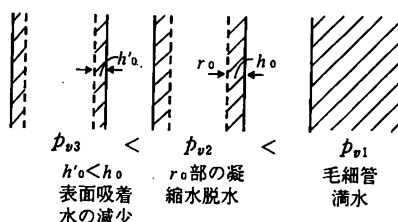


Fig. 43 半径 r の毛細管の保水状態モデル

4. 毛管径分布と空隙容積 V と比表面積 S の測定

3. で述べたように任意の蒸気圧での表面吸着量と凝縮量を求めるには毛細管分布とそれに伴う空隙容積と比表面積とそれらの累積値が必要である。

(a.) 気体吸着法: 液体窒素の温度 (77.4K) における窒素ガスの飽和状態から微小圧 Δp_v だけ減少させることを繰り返すと吸着量が Δq づつ減少して脱着等温線を得る。この減少量は前項で述べたように空隙を有する全細孔における吸着層厚さ h_0 の減少による減少量 Δq_a と, Δp_v に Kelvin 式(77)により対応する毛管半径 Δr に含まれる凝縮水量の減少量 Δq_l すなわち $\rho_w \Delta V$ の和に等しい。この考え方を基本として Δr に対する ΔV を計算して毛細管分布曲線を得る。 ΔV に対する比表面積 ΔS について円筒形モデルを用いて $\Delta V / \Delta S = r_{av} / 2$ から求める。これを最大径から累積して任意の半径までの累積曲線さらに全体の値の V_t と S_t を得る。計算法については Dollimore-Heal の方法⁴²⁾が多く用いられ、近藤^{41c)}で例をあげて説明している。この方法で相対圧が 1 に近い場合、脱(吸)着量が大きく吸着熱のため正確な実験には困難を伴うこ

とがある。

この測定と計算機を組み合わせ、 r 対 V および S の曲線を得る装置が市販されている。

(b.) 水銀浸透法：式(1) $p_c = 2\sigma \cos \theta / r$ で示される毛管吸引力を水銀に加えて毛細管内に水銀を圧入する方法である。水銀の表面張力は常温の大気中で 482 dyne/cm で材料を濡らすことなく、毛細管との接触角 θ は $138 \sim 140^\circ$ にある。加える圧力と水銀の材料内への浸透量から r と V さらに r と S の関係が求まる。圧入圧力の上限は 4000 気圧で $r=2\text{nm}$ 程度まで測定できるが、高压で材料構造をこわすことがある。ポロシメーターと計算機を組み合わせ r 対 V , r 対 S の曲線を得る装置が市販されている。この方法は吸着の現象を扱うのではなく機械的に細孔径を求めるものであるが他面気体吸着法では測れない大きな孔径までが測定可能である。

(a.)と(b.)の方法は元来別々の現象から求めるものであるが、得られる値はかなり良い一致を示す実験結果もあるが差は10~20%程度に及ぶことも多い。

また V_t とか S_t も積算値から求める他に、粉体では V_t についてはピクノメーター法とか、水銀—ヘリウム法などがある。 S_t についても BET 式から求める単分子層総吸着量に基づく方法⁴³⁾もある。このようにして求めた値と(a.), (b.)の累積値の間には当然差を生じるが違いが10~20%になることもある。

5. 実験例とモデルの検証

活性アルミナ試料A(特性値は 2.1, 2. に既述)について4.に従って細孔分布と累積空隙容積と累積比表面積を計算して Fig. 44 に示した。実験は微細細孔については窒素ガス吸着法により比較的大きな孔については水銀浸透法によるが両者の重なる孔径範囲については十分な精度で一致した。この材料は 50nm 以上 100 μm までのマクロ孔をも有しており、空隙容積の約3%でこの孔に保有される水の蒸気圧は自由水のそれに等しい。ただし比表面積には殆ど影響はない。

この計算過程から、また機器計測による場合は Fig. 44 を用いて、表面吸

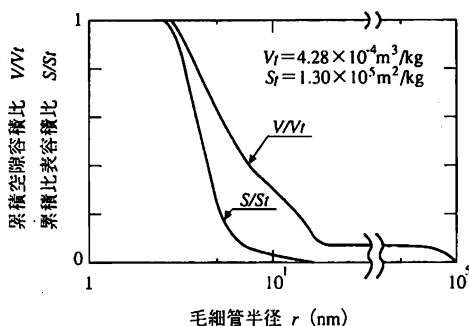


Fig. 44 累積空隙容積比と累積比表面積比⁵⁵⁾
(活性アルミナ試料A)

着量 q_a と毛管凝縮量 q_l そして両者の和の総吸着量 q を求めることができる。
 各 p_0 についての q_{BET} , h_0 , r_0 を式 (B-10) (B-17) と Kelvin の式の式(77)
 から求め, Fig. 44 の対応する $r(=r_0+h_0)$ から V_a と S_a を読みとる。次に
 式 (B-16) (B-18) により q_a と q_l を, 式 (B-19) から q を求める。求めた
 q の値を含水率 C の記号に変え Fig. 41 上に推算値として示した, 実験値と
 は極めてよく一致する。Fig. 45 に同曲線と計算から求めた C_a と C_l を同様
 に示した。 $\phi=0.5$ で凝縮がはじまりその増加に従って C_l が圧倒的に大きくな
 り C_a は急減する。また脱着等温線が $\phi>0.95$ で特異な形を示すのは, 大
 きな毛管から $\phi=1.0$ とその近傍で先ず脱水が起こり, その後 ϕ が 0.95 程
 度になって微細孔からの脱着が顕著に起こるためである。従ってこの材料の水
 で飽和された含水率 C^* は 0.43 に対し, 吸着水の最大値 C_{co}^* は 0.407 とさ
 れる。

1.(7.) 我々のモデルの考え方 (7.2) 乾燥過程の解析と乾燥方程式による表
 現に示した手法により吸着性材料の乾燥機構を, 水蒸気, 水分子, 水の 3 種の
 同時移動現象として以下に解析手法とその検証について述べる。

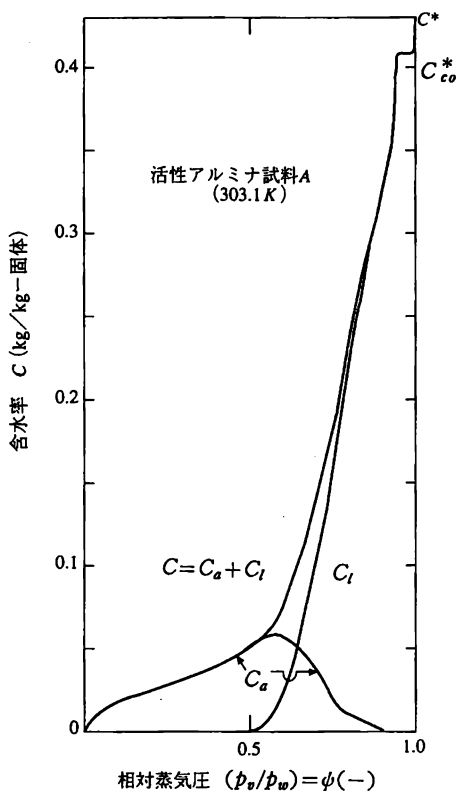


Fig. 45 細孔面吸着量 C_a と毛細管内凝縮量 C_l
 $(C^*=0.43, C_{co}^*=0.407)$

2.2 細孔内空隙における水蒸気の拡散と流れによる移動

式(A-17), (A-16) および (A-15) により蒸気の移動流束が求められるが, 凝縮水の存在する場合の空間の割合は $(1 - C/C^*)$ となるから式 (A-17) を変形して

$$J_v = -\rho_b (M_v/\rho_b) Q (1 - C/C^*) \frac{dp_t}{dp_v} \frac{dp_v}{dC} \frac{dC}{dx} = -\rho_b D_v \frac{dC}{dx} \quad (78)$$

Q は式 (A-8) で与えられるから

$$Q = \frac{D_{kve}}{RT} \left\{ 1 + \left(\frac{p_v}{D_{kve}} + \frac{p_t - p_v}{D_{kve}} \right) \frac{B_o}{\mu_{mix}} \right\} \quad (79)$$

$$D_v = \frac{M_v}{\rho_b} Q (1 - C/C^*) \frac{dp_t}{dp_v} \frac{dC}{dC} \quad (80)$$

dp_t/dp_v は式 (A-15) から, dp_v/dC は脱着等温曲線から求められる. ρ_b は材料の見掛け密度 (kg/m^3) で他の記号はすべて II. 4. 3, 1. に記したと同じである.

真空下の乾燥を考えると水蒸気のみ移動であるから移動流束は式 (A-8) において $p_t = p_v$ とすると

$$j_v = -\frac{1}{RT} \left(D_{kve} + \frac{B_o}{\mu_v} p_v \right) \frac{dp_v}{dx} = -P_g \frac{dp_v}{dx} \quad (81)$$

ただし P_g は Knudsen 拡散と粘性流れの透過係数の和である. 流束 J_v を ($\text{kg/m}^2\text{s}$) で表わし, 空隙部については前と同様にとると

$$J_v = -\rho_b \frac{M_v}{RT\rho_b} \left(D_{kve} + \frac{B_o}{\mu_v} p_v \right) \left(1 - \frac{C}{C^*} \right) \frac{dp_v}{dC} \frac{dC}{dx} = -\rho_b D_o dC/dx \quad (82)$$

$$D_o = -\frac{M_v}{RT\rho_b} \left(D_{kve} + \frac{B_o}{\mu_v} p_v \right) \left(1 - \frac{C}{C^*} \right) \frac{dp_v}{dC} \quad (83)$$

で与えられる.

脱着により毛管内の凝縮水が除かれた後も毛管内壁には吸着分子が存在しているので水蒸気の拡散できる面積はその分だけ狭くなると考えられる. 岡崎・田門ら⁴³⁾はこの計算を行った. 壁への吸着量の多い部分では拡散量の20%にも達するが, 吸着量が減ると10%以下になる. 吸着量の多い場合は空隙は少なく凝縮水の移動が圧倒的で全体の移動量に大きな影響はない. この効果 (blockage effect) についての詳細は原報による.

2.3 細孔内壁面吸着分子の表面拡散による移動

1. 表面拡散機構

(1.) Random Hopping Model 表面拡散機構の研究はまだ不十分であるがこれまでの理論モデルには

(a) Hydrodynamic Model⁴⁴⁾

(b) Mechanistic Hopping Model⁴⁵⁾(c) Random Hopping Model⁴⁶⁾

がある．ここでは(c)について岡崎・田門らの研究⁴⁷⁾⁴⁸⁾を中心にして述べる．このモデルは固体表面上に吸着点が局在化して存在し，吸着分子が吸着点から隣接の吸着点に順次 random hopping して移動するもので，Higashi ら⁴⁶⁾は表面拡散の推進力に吸着分子の表面被覆率勾配をとる．岡崎・田門らは⁴⁷⁾さらに吸着分子の吸着点における滞留時間分布を考慮するモデルによった．岡崎⁴⁸⁾は吸着分子の hopping 状態を Fig. 46 のように示した．吸着分子の吸着熱を E_a (J/mol)，吸着点間のエネルギーバリアーを E_s ，吸着分子の持つ平均のエネルギーを RT (R : 気体定数， T : 温度) とすると，これらの大小により三つの場合が存在する．

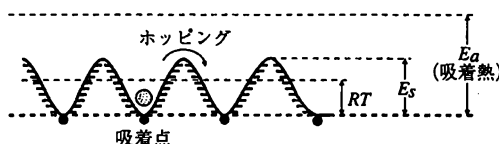


Fig. 46 吸着分子のホッピングの模式図⁴⁸⁾

- (1) $E_a < E_s$: 表面拡散は起こらない．
- (2) $E_s < RT$: “2次元気体”として挙動する．
- (3) $E_a > E_s > RT$: 吸着点間を移動して表面拡散が起こる．

この場合吸着分子のエネルギー E は $E_s < E < E_a$ の場合に限り隣接点に hop することができ， $E > E_a$ 場合には脱着が起きる．また多分子層では最上層で気体に接する分子（外部露出分子）のみが hopping 可能である．BET理論の項で述べたように第1層の分子だけが吸着熱 E_{a0} で吸着するが第2層以上の分子は自由液体の蒸発潜熱に等しい吸着熱 E_{al} を持つとする．

(2.) 露出分子の平均滞留時間

(a.) 第1層露出分子の平均滞留時間 τ_0

分子が周期 τ_{so} で熱振動するときそのエネルギー分布 $f_{so}(E)$ は

$$f_{so}(E) = (1/RT)e^{-E/RT} \quad (C-1)$$

隣接点に移るまでに滞留する平均時間 τ_o は

$$\begin{aligned}\tau_o &= \tau_{so} \int_0^{E_{ao}} f_{so}(E) dE / \int_{E_{so}}^{E_{ao}} f_{so}(E) dE \\ &= \tau_{so} (1 - e^{-E_{ao}/RT}) / (e^{-E_{so}/RT} - e^{-E_{ao}/RT})\end{aligned}\quad (C-2)$$

添字 o は第 1 層の分子のそれを示す。 E_{so} は第 1 層のバリエーエネルギーである。

(b.) 第 2 層以上の露出分子の平均滞留時間 τ_l

$\tau_{so} \rightarrow \tau_{sl}$, $f_{so} \rightarrow f_{sl} = f_{so}$, $E_{ao} \rightarrow E_{al}$ (蒸発潜熱), $E_{so} \rightarrow E_{sl}$ の対応を考えると

$$\tau_l = \tau_{sl} (1 - e^{-E_{al}/RT}) / (e^{-E_{sl}/RT} - e^{-E_{al}/RT}) \quad (C-3)$$

添字 l は第 2 層以上の分子の値を示す。

(c.) 全露出分子の平均滞留時間 τ

露出分子の hopping を分類すると Fig. 47 の 4 形式に帰着する。気相か

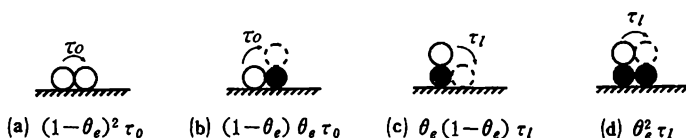


Fig. 47 吸着分子のホッピング型式⁴³⁾

ら分子が表面に飛来し吸着した時からその分子が脱着することなく隣の吸着点に移るまでの平均滞留時間を求めるので、生起確率を重みにとって全露出分子の平均滞留時間 τ を求めると

$$\begin{aligned}\tau &= (1-\theta_e)^2 \tau_o + (1-\theta_e) \theta_e \tau_o + \theta_e (1-\theta_e) \tau_l + \theta_e^2 \tau_l \\ &= \tau_o \{1 - \theta_e (1 - \tau_l / \tau_o)\}\end{aligned}\quad (C-4)$$

θ_e は Fig. 40 と式 (B-12), (B-13) に示した吸着面の有効被覆率である。

(3.) 表面拡散流束

表面拡散による移動流束 j_s (mol/m²s) は θ_e の勾配を推進力とする場合に表面拡散係数 D_s'' (m²/s) とすると, θ_e の定義から

$$j_s = -\rho_b q_m D_s'' d\theta_e / dx \quad (C-5)$$

で与えられる。 ρ_b : 固体見掛密度 (kg/m³), q_m : 単分子層総吸着量 (mol/kg-固体) である。 D_s'' は吸着分子の random walk 過程を仮定して, Einstein

関係式⁴⁶⁾

$$D_s'' = C\delta^2/\tau \quad (\text{C-6})$$

となる。C' は吸着点の幾何的配置と細孔の屈曲度とで定まる数、 δ は吸着点間距離、 τ は分子の平均滞留時間である。BETの理論が適用されると、 θ_s と q_s の間には式(B-12)と(B-13)が成立し、吸着量 $q_{BET}(=q)$ の間には式(B-14)の関係がある。推進力勾配を dq_s/dx とすると、

$$j_s = -\rho_b D_s'' dq_s/dx \quad (\text{C-7})$$

$$= -\rho_b D_s' dq/dx \quad (\text{C-8})$$

$$D_s' = D_s''(dq_s/dq) = (C'\delta^2/\tau)(dq_s/dq) \quad (\text{C-9})$$

τ に式(C-4)を、さらに τ_o に式(C-2)をいれると、

$$D_s' = (C'\delta^2/\tau_{so})(dq_s/dq) \frac{\{\exp(-E_{so}/RT) - \exp(-E_{ao}/RT)\}}{\{1 - \exp(-E_{ao}/RT)\} \{1 - \theta_s(1 - \tau_l/\tau_o)\}} \quad (\text{C-10})$$

$C'\delta^2/\tau_{so} = D_{so}$ とし、簡単化のため

$$E_{so} = aE_{ao}, \quad a = \text{定数} \quad (\text{C-11})$$

$$\tau_{so} = \tau_{sl} \quad (\text{C-12})$$

の仮定を導入する。 a は1.0以下の値をとり、式(C-12)の両者の差は大きいものではないことによる。これらから、

$$D_s' = D_{so}(dq_s/dq) \frac{\{\exp(-aE_{ao}/RT) - \exp(-E_{ao}/RT)\}}{\{1 - \exp(-E_{ao}/RT)\} \{1 - \theta_s(1 - \tau_l/\tau_o)\}} \quad (\text{C-13})$$

BETの理論が適用されると、式(B-14)から

$$dq_s/dq = (1 - \phi) - qd\phi/dq \quad (\text{C-14})$$

となり、右辺第2項は脱着等温線より求められる。 θ_s は式(B-12)から計算される。また τ_l/τ_o は式(C-2)と(C-3)から

$$\tau_l/\tau_o = \frac{\{\exp(-aE_{ao}/RT) - \exp(-E_{ao}/RT)\}}{\{\exp(-E_{sl}/RT) - \exp(-E_{al}/RT)\}} \frac{\{1 - \exp(-E_{al}/RT)\}}{\{1 - \exp(-E_{ao}/RT)\}} \quad (\text{C-15})$$

E_{sl} は吸着成分の液粘度 μ_l の温度依存性を知れば近似的に Frenkel の式で推定される。

$$\mu_l = K T \exp(E_{sl}/RT) \quad (C-16)$$

吸着熱 E_{ao} がすべての吸着点で均一であるとするから

$$E_{ao} = E_{sl} - RT \quad (C-17)$$

から求まり、 E_{sl} は等量吸着熱で Clausius-Clapeyron 式により 2 つの温度による値から求められる。なお吸着点によって E_{ao} が不均一の場合の D_s' については岡崎ら⁴⁷⁾の報告による。また E_{al} は前に述べたように液体の蒸発潜熱とする。結局 D_s' を求めるための未知数は D_{so} と a とである。式 (C-13) は D_s' の温度と蒸気圧 (吸着量) への依存性を示している。 D_{so} と a の値は現在のところ実験による他はなく、一般に推算することは不可能である。田門ら⁴⁹⁾は従来行われた多くの実験結果を整理して

$$\left. \begin{aligned} D_{so} &= 3.65 \times 10^{-6} S_t^{0.65} \\ a &= 0.49 \end{aligned} \right\} \quad (C-18)$$

をえた。 S_t : 細孔の全比表面積 (m^2/kg -固体), D_{so} : (m^2/s) で示される。この値は分散値の中央値で $\pm 50\%$ 以内に多くの測定値の主要部分が含まれている。概略値を予測するには有用である。

2. 乾燥における表面拡散流束

表面拡散の起こるのは空孔内面の吸着水量 C_a (kg -水/ kg -固体) であるから式 (B-16) を含水率 C の表示に書き直すと

$$C_a = C_{BET}(S_a/S_t) \quad (84)$$

となる。表面拡散流束 J_s ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$) は

$$\begin{aligned} J_s &= -\rho_b D_s' dC_a/dx \\ &= -\rho_b D_s' (S_a/S_t) dC_{BET}/dx \end{aligned} \quad (85)$$

S_a は蒸気圧 p_0 において空孔を有する毛細管の累積比表面積, S_t は全毛細管の比表面積である。 D_s' は式 (C-13) により, また各値の計算は式 (C-14) ~ (C-17) による。なお式 (C-14) の右辺第 2 項中の q は C_a に置きかえて計算する。一般的表現をとると

$$J_s = -\rho_b D_s' \frac{dC_a}{dC} \frac{dC}{dx} = -\rho_b D_s' (S_a/S_t) \frac{dC_{BET}}{dC} \frac{dC}{dx} = -\rho_b D_s' \frac{dC}{dx} \quad (86)$$

となる。 C_a あるいは C_{BET} が C と一致する低い相対蒸気圧 ($\phi < 0.5$ 程度)

では, dC_a/dC と $d\bar{C}_{BET}/dC$ は当然 1 となり, それ以上の ϕ でもそれぞれ計算される。

2.4 毛細管内の凝縮水の移動

毛細管内の凝縮水の移動については, 乾燥のように材料内に表面にむけて蒸気圧勾配の存在するとき, 圧の高い場所の方が Kelvin 式 (77) により凝縮を起こす毛管半径が大きい。一方この径の大きい程式 (1) により毛管吸引力は小さくなるので毛管内の水は太い毛管から細い毛管へすなわち表面にむけて移動する。毛管群における流動については非親水性材料について Ⅱ. 4.2 (1.) に述べた我々のモデルと同様に, 全毛管が満水になっていない場合にも凝縮水の存在する毛管群に対して Kozeny-Carman の式 (35) が成立するものとし, 存在する凝縮水の量とそれに対応する比表面積をとると平均流速 $\bar{u}$ (m/s) は

$$\bar{u} = - \frac{(\rho_b C_l / \rho_w)^3}{\mu_l N (\rho_b S_l)^2} \frac{dp}{dx} \quad (87)$$

とし, N は流路の抵抗係数で材料特性と含水率により変化するものとする。 C_l と S_l は式 (B-16), (B-18) で定められる凝縮水量 (kg/kg-材料) と比表面積 (m^2/kg -材料), ρ_b と ρ_w は材料の見掛け密度と水の密度, μ_l は水の粘度 (kg/ms) である。

微小毛細管なので重力の影響は毛管吸引力勾配 dp_c/dx に対して無視できるので, 材料内の水の移動に対する力のつりあいは

$$(dp_c/dx)dx - (dp_i/dx)dx = (dp_f/dx)dx \quad (88)$$

dp_i/dx は材料内全圧勾配であり, dp_f/dx は水の流れに対する圧力勾配である。

凝縮水の流束 J_l (kg/m^2s) は

$$J_l = - \left[\frac{\rho_w \{ \rho_b (C_l / \rho_w) \}^3}{\mu_l N (\rho_b S_l)^2} \right] \frac{dp_f}{dx} = -P_l \frac{dp_f}{dx} = -P_l \left(\frac{dp_c}{dx} - \frac{dp_i}{dx} \right) \quad (89)$$

Kelvin 式 (77) に式 (1) の $p_c = 2\sigma/r$ をいれて r を消し, 微分形をとると

$$\frac{dp_c}{dx} = - \frac{\rho_w RT}{M_w p_v} \frac{dp_v}{dx} \quad (90)$$

式 (89) は

$$J_l = -P_l \frac{\rho_w RT}{M_w p_v} \frac{dp_v}{dx} - P_l \frac{dp_l}{dx} = -P_l \left(\frac{\rho_w RT}{M_w P_v} \frac{dp_v}{dp_l} + 1 \right) \frac{dp_l}{dx} \quad (91)$$

第1項は毛管吸引力による流れ、第2項は全圧による流れの大きさを示している。例として373.1Kの諸値をとって計算すると

$$(\rho_w RT / M_w p_v) (dp_v / dp_l) \geq (\rho_w RT / M_w p_v^*) \approx 1600 \gg 1 \quad (92)$$

ただし p_v^* は 373.1K における水の蒸気圧であり、全圧勾配による流れは考慮しなくてよいことを示す。従って

$$dp_v / dx = dp_l / dx \quad (93)$$

となり

$$J_l = -P_l \frac{\rho_w RT}{M_w p_v} \frac{dp_v}{dx} = -\frac{RT \rho_b C_l^3}{\rho_w \mu_l N M_w p_v S_l^2} \frac{dp_v}{dx} = -\rho_b D_l' (1/p_v) \frac{dp_v}{dx} \quad (94)$$

いま全毛細管が満水の場合についての値を o をつけて示すと

$$J_{lo} = -\frac{RT \rho_b (C^*)^3}{\rho_w \mu_{lo} N_s M_w p_v S_l^2} \frac{dp_v}{dx} = -\rho_b D'_{lo} (1/p_v) \frac{dp_v}{dx} \quad (95)$$

J_{lo} を測定すれば D'_{lo} が求まる。 C^* は満水時の含水率、 S_l 全毛細管の比表面積、 N_s は満水時の流れの抵抗係数である。

J_{lo} を基準とし、任意の温度 T と含水率 C_l における流束 J_l を求めると

$$\begin{aligned} J_l &= -\rho_b D'_{lo} \left(\frac{T}{T_o} \right) \left(\frac{\mu_{lo}}{\mu_l} \right) \left(\frac{C_l}{C^*} \right)^3 \left(\frac{S_l}{S_l} \right)^2 \left(\frac{N_s}{N} \right) \left(\frac{1}{p_v} \right) \frac{dp_v}{dx} \\ &= -\rho_b D'_{lo} (1/p_v) \frac{dp_v}{dx} \end{aligned} \quad (96)$$

C_l の広い範囲に亘り実験により D_l' を求めて (N_s/N) 対 (C_l/C_{co}^*) の関係を打点すると、活性アルミナ試料Aについて可成の分散はあるが、Fig. 28 (b) に示すように

$$N_s/N = C_l/C_{co}^* \quad (97)$$

でまとめられる。この結果は非親水性材料に対してえられた関係の Fig. 28(a), 式(53)と同一である。式(97)と(53)の解析は今後の研究課題である。式(96), (97)から

$$J_l = -\rho_b \left[\frac{RT_o (C^*)^3}{\rho_w N_s M_w S_l^2 \mu_{lo}} \right] \left(\frac{T}{T_o} \right) \left(\frac{\mu_{lo}}{\mu_l} \right) \left(\frac{C_l}{C^*} \right)^4 \left(\frac{S_l}{S_l} \right)^2 \left(\frac{1}{p_v} \right) \frac{dp_v}{dC} \frac{dC}{dx} \quad (98)$$

$$\left[\frac{RT_o(C^*)^3}{\rho_w N_s M_w S_i^2 \mu_{io}} \right] = D_{io} \text{ としてまとめ, さらに満水時と任意の } C_i \text{ における ()}$$

内の諸数値を計算して, 乾燥方程式の表現をとり

$$J_i = -\rho_b D_i dC/dx \quad (99)$$

$$D_i = D_{io} \left(\frac{T}{T_o} \right) \left(\frac{\mu_{io}}{\mu_i} \right) \left(\frac{C_i}{C^*} \right)^4 \left(\frac{S_i}{S_o} \right)^2 \left(\frac{1}{p_o} \right) \frac{dp_o}{dC} \quad (100)$$

で示される。

細孔がメソ孔(2~50 nm)の範囲にあり, 飽和蒸気圧近旁で急激な吸着量の増加のない場合には, 飽和状態(満水)における一方向透水実験を行って D_{io} を求めて N_s の値を求めることができる。また非吸着ガスの同様の実験から求まる N_s を利用することもできよう。

しかし活性アルミナ試料A (Fig. 41, 44 および45参照)のように水が通常の蒸気圧を示す大きな毛細管($r > 50\text{nm}$)が小量材料中に並列モデル的に混在する材料では, 満水での通水実験においては太い毛管中の流れが主となって測定される D_{io} は意味のない値となる。また飽和蒸気圧近くで急激に吸着量の増加する材料では微小の温度変化により大きな蒸気圧変化従って大きな吸着量変動が起きて実験の困難のため正確な値をとることが難しいことがある。

これらの場合にはなるべく高い蒸気圧 p_o の実験を行って D_i を複数值求める。ついで式(100)の D_{io} を除く各値の計算を行って p_o 対 D_{io} の数値をえる。これら D_{io} の諸値のうち p_o の大きな方の値に重みをおいて前述の吸着水の飽和含水率 C_{eo}^* (Fig. 45, 41 参照)における D_{io} を定める。この近似が許されるのは Fig. 45 に示すように p_o の高い部分 ($p_o/p_w > 0.8$) では含有水の殆どが毛管凝縮水であり, 表面吸着水を問題とする必要がないことによる。またこの場合前出の式中の C^* はすべて C_{eo}^* の値をとるべきである。

2.5 移動特性値の測定

1. 遷移流域を含む気体の拡散と流動特性値

(a.) Knudsen 有効拡散係数 D_{kio} 分子運動論より半径 $\bar{r}$ の円管内の気体 i のKnudsen 拡散係数 D_{ki} は

$$D_{ki} = \frac{2}{3} \sqrt{8RT/\pi M_i} \bar{r} \quad (101)$$

で、また浅枝ら⁵⁰⁾¹⁸⁾は Maxwell 移送方程式と Two-Sided Maxwellian 速度分布関数を用いて、球（直径 d_p ）の充填層について、 ϵ を空隙率として

$$D_{hie} = \sqrt{RT/2\pi M_i} \frac{\epsilon d_p^4}{3(1-\epsilon)\phi} \left(\frac{\epsilon}{q} \right) \quad (102)$$

$$\phi = 2.18$$

を示した。 q は流路の屈曲係数である。

田門ら⁵¹⁾は凝結材料（consolidated material）にこれらを展開するため、式(101)の $\bar{r} = 2V_t/S_t$ を、式(102)に $S_t = (6/d_p)/\rho_s$, $\rho_s = \rho_b/(1-\epsilon)$ をいれ、有効値として (ϵ/q) を乗じてそれぞれ

$$D_{hie} = 4/3 \sqrt{8RT/\pi M_i} (V_t/S_t) (\epsilon/q) \quad (103)$$

$$D_{hie} = 8\epsilon^2 \sqrt{RT/2\pi M_i} / (\phi S_t \rho_b q) \quad (104)$$

に変換した。Carman と Raal の吸着材料での実験値⁵²⁾を整理すると、式(103)では $q = 2.0 \sim 2.7$ を、式(104)では $q = 1.4 \sim 1.84$ をえた。 q の値を一般的に予知することは困難で、実験による他ない。実験法としては非吸着性ガス（Ar, He など）を用いるが、(a) 1成分ガス流通法 (i. 圧力差定常維持、田門ら³³⁾、浅枝ら⁵⁰⁾と ii. 定容量法（擬定常法）今駒ら³⁴⁾などがあり、(b) 2種

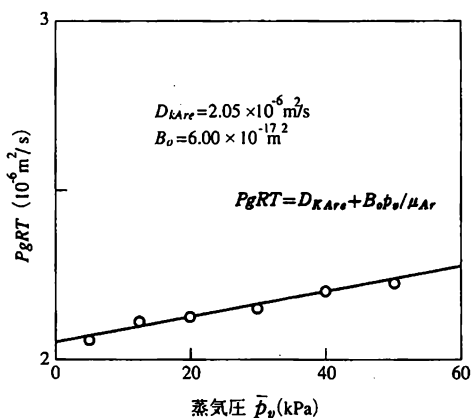


Fig. 48 活性アルミナ試料Aガス透過実験³⁴⁾
(300K, Arガス)

のガスを用いる Wicke-Kallenbach 法による岡崎ら⁵³⁾の方法があげられる。詳細は原報に譲るがその1例として、活性アルミナ試料Aに非吸着性のArガスを流通させる場合³⁴⁾、式(81)から与えられる透過係数 $P_g = (1/RT) \{D_{kAr} + (B_0/\mu_{Ar})p_0\}$ から Fig. 48 に示すように、平均圧 $\bar{p}_0 = 0$ における切片が D_{kAr} で、直線の傾斜から (B_0/μ_{Ar}) が求められる。

D_{kAr} (温度 T_0) の値から温度 T の水蒸気の値 D_{kvs} と空気の値 D_{kss} に換算するには、式(103), (104)を参照して

$$\begin{aligned} D_{kvs} &= D_{kAr} \sqrt{M_{Ar} T / M_v T_0} \\ D_{kss} &= D_{kAr} \sqrt{M_{Ar} T / M_a T_0} \end{aligned} \quad (105)$$

から求められる。

(b.) 流れ係数 B_0 . Fig. 48 に示した実験から求めるが、 B_0/μ_{Ar} から B_0/μ_v あるいは B_0/μ_a また B_0/μ_{mix} で求められる。 μ_{mix} は空気-水蒸気のガス粘度である。

(c.) 空気-水蒸気系分子拡散係数 D_{sas} . 既に II. 2. 4 (b.) に述べたところによるが、凝結(焼結)材料については浅枝ら¹⁸⁾は実験から屈曲係数の平均値として2.36を得ているが正確には実験によるとする。

2. 表面拡散の特性値

表面拡散の特性値としては拡散に関する特性値 D_{so} と吸着エネルギー比の a を求める。このため表面拡散における移動流束 j_s を実験から求めて式(C-8)の D_s' を求め、さらに式(C-13)から D_{so} と a を求める手順をとる。表面拡散の起きるのは毛細管に空隙のある場合なので、水蒸気移動が同時に起きる。実験で測定される移動量は両者の流束 j_s と式(81)で示される j_0 の和である。 j_0 は式(81)により計算されるから、 j_s が求まり結局 D_{so} と a は D_s' を数個の p_0 に対応する値として求めた後に parameter fitting の手法により求めることとする。この方法がとれるのは Fig. 45 において $\phi < 0.5$ においては毛管凝縮水は0となり、すべての毛細管が空孔を持つことを確認して、 $\phi < 0.5$ の p_0 値に対応する実験値と j_0 の計算値を求めてその差を j_s として計算することができることによる。

ちなみに活性アルミナ試料Aの303Kにおける実験値をもととして計算し

た今駒ら⁵⁵⁾によれば $D_{s0}=6.33 \times 10^{-7}$, $\alpha=0.528$ となる, 一方式 (C-18) で求められる概算値は $D_{s0}=7.7 \times 10^{-7}$, $\alpha=0.49$ と可成良好な一致をみた。

この場合の $(j_s + j_o)$ の移動量の測定法は 1. (a.) で述べたと同様の装置によるが, (a) 吸着成分ガス流通法として田門ら³⁸⁾, Carman と Raal ら⁵²⁾などがあり, (b) 1 成分吸着ガスで他の 1 成分非吸着ガスによる Wicke-Kallenbach 法によるものに岡崎ら⁵³⁾⁵⁴⁾がある。

3. 凝縮水流れの特性値

満水時の流れ係数 D'_{10} あるいは D_{10} の測定については 2.4 に詳細に記したが, 液体の一方向流れによれない場合には十分な注意を必要とする。

2.6 「微分脱着法」による移動特性値の測定

乾燥の立場から吸着性材料を扱う場合には, 水で飽和している状態から殆ど無水に亘る全範囲がその対象となる。特に含水率の高い場合には毛管凝縮水の移動が殆どで従来の測定法ではこの領域の移動測定値の精度に問題があり, 一方低含水率では定常化あるいは測定に長時間を必要とし, 特に空気洩れの問題が起こる。さらに材料の孔径範囲が広く, メソ孔の範囲にとどまらずマクロ孔の混在する材料もある。これらに対処するため, 今駒ら⁵⁵⁾は (i) 全含水率の範囲に亘り, 同一の装置を用いて水蒸気のみが存在下 (真空下) で試料大きさ (面積 $\times$ 長さ) を 3 種に変えて測定する。 (ii) 測定値の正確さを計算結果と照合し, 有効値のみを採用して全含水率範囲の移動特性値をえることを目的とし

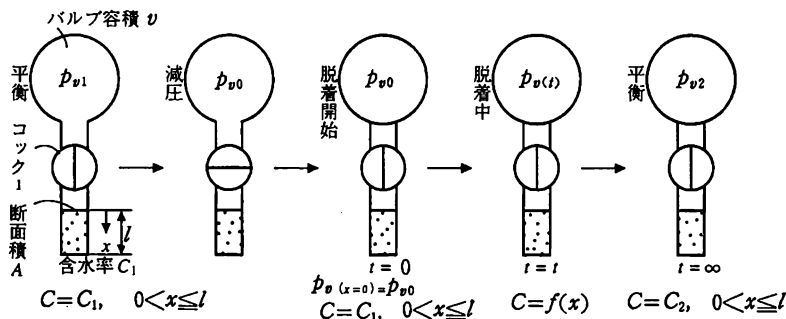


Fig. 49 「微分脱着法」原理図⁵⁵⁾

て (iii) 定容量容器内の蒸気圧の時間変化を追跡する非定常法である「微分脱着法」すなわち脱着等温曲線の微小部分の脱着操作を高含水率よりくり返して行う新しい方法によった。

1. 微分脱着法の原理と実験操作

(a.) Fig. 49 に示すように試料をコック I を経由して一定容積のバルブ (Bulb) に接続し, 材料含水率 C_1 , 平衡蒸気圧 p_{v1} の状態を出発点にして図に示す操作を行い終局的には含水率 C_2 で平衡蒸気圧 p_{v2} とし, この間におけるバルブ内の水蒸気圧 p_v の時間変化を測定する。

(b.) この間の C 対 p_v の変化を脱着等温曲線上に Fig. 50 に示すように

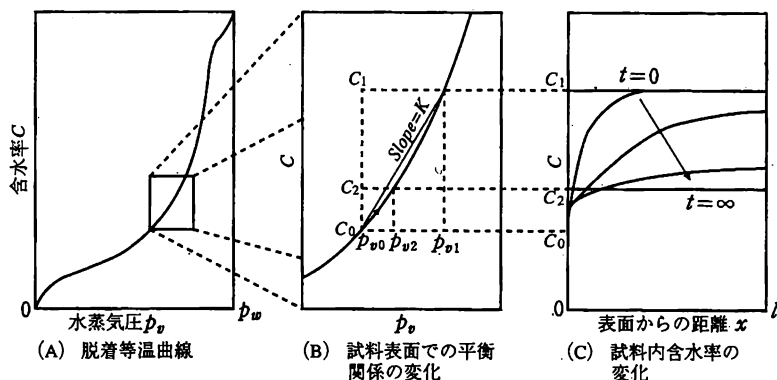


Fig. 50 実験経過による変化の模式図⁵⁵⁾ (Fig. 49 に対応, p_w : 自由水蒸気圧)

書き, これに対応する試料長さ方向での含水率変化の状態を示す。 p_v の変化は小なので C 対 p_v の変化の勾配 K は近似的に

$$K = (C_0 - C_1) / (p_{v0} - p_{v1}) \quad (106)$$

また脱着中の試料の含水率とその示す蒸気圧について平衡関係が成立するとして

$$C = K p_v + \frac{(p_{v0} C_1 - p_{v1} C_0)}{(p_{v0} - p_{v1})} \quad (107)$$

とおくことができる。

(c.) 材料は活性アルミナ試料 A を 3 種類用い, Table 4 に示した。試料 I

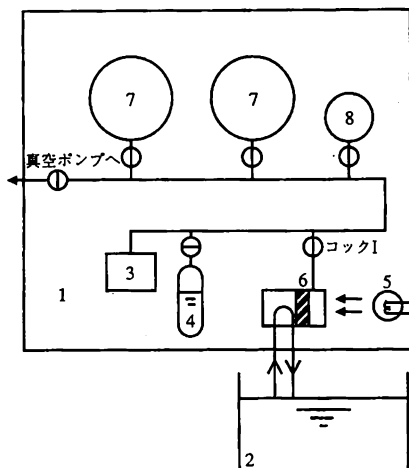


Fig. 51 「微分脱着法」装置図⁵⁵⁾

1. 空気定温槽, 2. 定温水槽, 3. 絶対圧変換器, 4. 水溜め, 5. ハロゲンランプ (表面加温用), 6. 試料部, 7. 8. ガラスバルブ

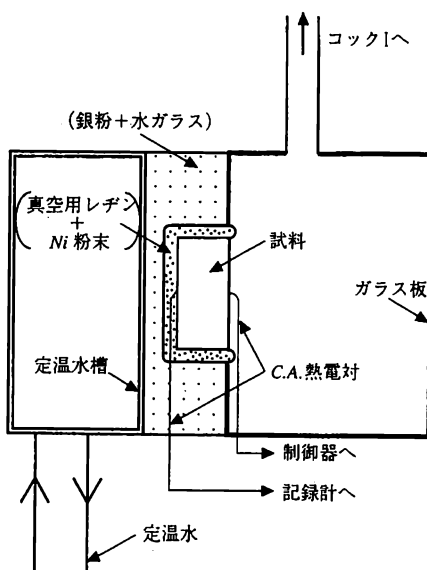


Fig. 52 試料部詳細図⁵⁵⁾

Table 4 活性アルミナ試料Aの大きさと適用含水率範囲

試料	断面積	長さ	実験含水率範囲	適用含水率範囲
	(mm×mm)	(mm)		
試料Ⅰ	1.5×1.8	10.7	0.18<C<0.41	0.18~0.41
試料Ⅱ	2.3×2.3	6.0	0.10<C<0.35	0.10~0.28
試料Ⅲ	5.7×5.8	1.2	0<C<0.15	0~0.10

は $C < 0.18$ では1日たっても極めて少量の脱着しかなく、十分に注意しても空気洩れが無視できなくなる。一方試料ⅡとⅢでは面積が大で、含水率の高い場合には脱着開始直後の脱着量が大きくて表面温度の補正が追いつかず、結果として移動係数が低くでる欠点があるので後出の Fig. 53 の実験と計算値とを照合して適用範囲を定めた。

(d.) 各1回の微分脱着量は $C > 0.18$ では $\Delta C = 0.02$ 、それ以下では $\Delta C = 0.005$ 程度として脱着を多数回くり返す。

(e.) 実験装置の概要を Fig. 51 に、試料部を Fig. 52 に示す。空気洩れと脱着初期の材料表面温度を周囲温度と同一に保つことには最大の配慮をしたがいずれも限界がある、なおこの装置は吸脱着等温曲線を得るのにも使用することができる。

2. 実験結果と移動係数値の計算

実験結果の数例を3種の試料について、バルブ内の圧力変化対時間の関係を Fig. 53 に示した。図中の実線は総括移動係数 D_t を実験の最適値としてとっ

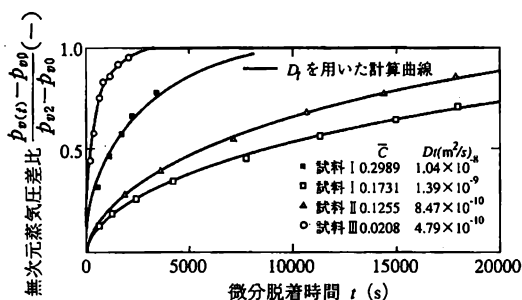


Fig. 53 微分脱着中のバルブ内圧力変化の例⁵⁵⁾
(活性アルミナ試料A, 303K)

た場合の計算曲線である。各回の微分脱着量は極めて小量であるからこの間の D_t は一定であると近似すると、移動機構が凝縮水の移動による場合 (D_l) と表面拡散による場合 (D_s) さらに細孔空間の水蒸気の拡散 (流れ) (D_v) によるにかかわらず、Ⅲ.1. (7.2.) に示したように

$$D_t = D_l + D_s + D_v = D_w + D_v \quad (108)$$

とするから

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_t \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (109)$$

C は式(107) で、 K は式(106) で定義される。

初期条件は

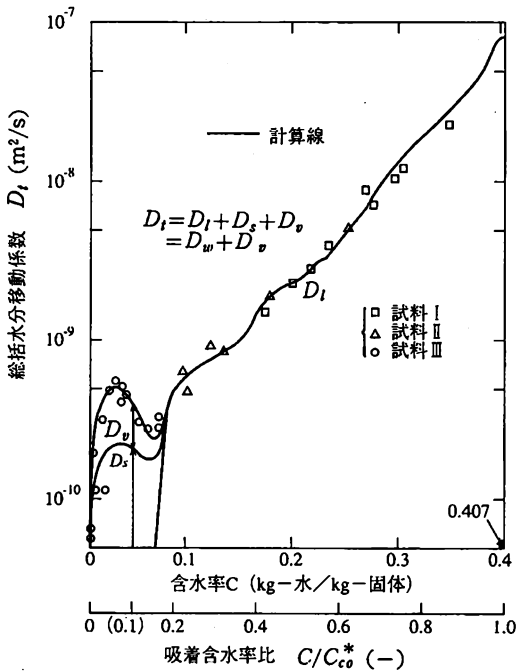


Fig. 54 活性アルミナ試料Aの総括水分移動係数 D_t (303K)⁵⁵⁾

$$\begin{cases} \text{(例)} & C/C_{co}^* = 0.10 : D_t = 4.0 \times 10^{-10}, D_v = 1.9 \times 10^{-10}, \\ & D_s = 2.1 \times 10^{-10}, D_l = 0 \\ & C/C_{co}^* < 0.16 : D_l = 0 \end{cases}$$

$$p_v = p_{v0} : x=0, t=0$$

$$C = C_1 : 0 < x < l, t=0$$

境界条件は

$$\frac{v}{A} \frac{M_v}{\rho_b RT} \frac{\partial q_v}{\partial t} = -D_r \frac{\partial C}{\partial x} : x=0, t>0 \quad (110)$$

$$D_r \frac{\partial C}{\partial x} = 0 : x=l, t>0 \quad (111)$$

v : バブル容積, A : 試料断面積, l : 試料長さ, T : 試料温度で一定である。
式(109) は初期および境界条件のもとに文献56) により解析的にとかれる。

$$\left(\frac{t \text{ 時間内の脱着量}}{\text{無限時間の間の対応する脱着量}} \right) = \frac{p_v(t) - p_{v0}}{p_{v2} - p_{v0}} \\ = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2\alpha(1+\alpha)}{1+\alpha+\alpha^2\phi_n^2} \exp(-D_r\phi_n^2 t/l^2) \quad (112)$$

$$\phi_n \text{ は } \tan \phi_n = -\alpha\phi_n \quad (113)$$

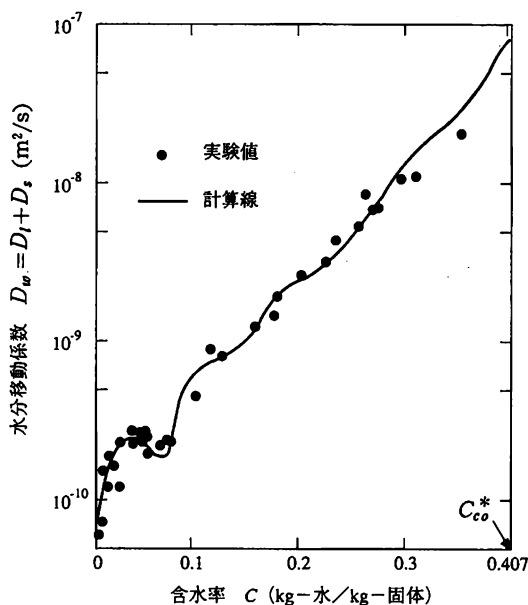


Fig. 55 水分移動係数 D_w (303K)⁵⁵⁾
(活性アルミナ試料A, Fig. 54 の実験から作成)

で与えられる n 次の正根である。ただし

$$\alpha = (vM_s)/(A\rho_s RTKI) \quad (114)$$

これから Fig. 53 の実験値に最も適合する D_i が定まる。この D_i を入れた式(112) が図中の実線である。

Fig. 54 に全含水率範囲に亘り、3種の試料より得られた D_i を示した。次に D_i , D_s , D_o の各値を求める。Fig. 45に示すように C_i は $C < 0.075$ では存在せず、 $C > 0.25$ では C_a は無視できる。(i) D_i の計算 $C > 0.25$ で $D_i = D_l$ となるので式(100)の D_l に数個の D_i の実験値をいれ、Fig. 41の数値と共に計算すると各 D_{io} を得て、それらの平均値を D_{io} とする。この D_{io} を式(100)にに入れて計算して C_i の全範囲について D_i を求める。(ii) D_o と D_s の計算 $C < 0.075$ では $D_l = 0$ となるから $D_i = D_o + D_s$ となる。2.5.1から水蒸気の拡散と流れの特性値を求め、真空脱着なので式(83)により D_o を計算する。 D_i の実験値から D_o をひくと D_s の実験値を得る。式(86)から D' が求まり、式(C-13)から数個の値の parameter fitting により D_{so} と a を得る。各 C についての D' が式(C-13)から求まり、式(86)から D_s が計算される。各 D の計算曲線を **Fig. 54**に示し、例として $C/C_{co}^* = 0.10$ における各 D 値を同図欄外に記した。 D_o と D_s の大きさはほぼ同程度であり、これらが D_i に寄与するのは $C/C_{co}^* = 0.2$ まです。それ以上では D_l が急激に1桁ないし2桁も大きな値となる。なお上述により求めた基礎移動特性値を **Table 5** に示した。

この計算法の温度変化に対する適合性を検討するため、上述の結果を D_{so} 対 C の曲線として **Fig. 55** に示し、これを式(100), (C-13), (86)を用いて、323Kにおける値に換算し、それを同温度での実験結果と比較したが両者は良好な一致を得た。

我々はこの方法の他に「動的平衡法」による移動係数の測定を試みた。濡れ材料を密閉し、左右両端を高低温(例えば 333K と 303K)の側板に密着させ真空中に引くことにより移動速度を著しく促進させる。材料内部は **Fig. 56(a)** に示すように蒸気の移動と反対方向に凝縮水ならびに表面拡散による移動が生

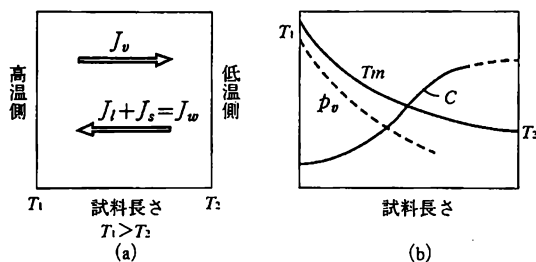


Fig. 56 「動的平衡法」原理図

ずる。これが動的平衡に達すると $J_v = J_s + J_i = J_w$ となる。この時の材料の温度 T_m と含水率 C は Fig. 56 (b) のようになり吸着平衡曲線を参照して、蒸気圧分布 p_v を求めて、各移動係数が求められることとなろう。しかしこの方法では低温側で凝縮が起こり含水率が高くなり、有効熱伝導度が大になって温度勾配が殆どつかず、含水率値もバラツキを起こして正確な値はとり難い。高温側の値はとりえても乾燥に必要な高含水率域では正確さを欠くためこの方法は採れなかった。Krischer ら⁵⁷⁾ はブナ材の平均含水率10%と少ない材料について常圧下で同様に実験して、繊維飽和点以下の水分での水分移動係数と水蒸気移動の屈曲係数を積の形で求めた。小針ら⁵⁸⁾ はたばこ繊維抄造成形材料について水分移動係数を同様に常圧下で求めているが得られた数値の精度については問題がある。

2.7 乾燥機構解析と乾燥実験によるモデルの検証

吸着性材料の乾燥機構については Ⅲ.1. (7.2) 乾燥過程の解析と乾燥方程式による表現の項に記したように細孔空隙内の水蒸気の拡散と流れ、表面拡散による水分子の移動および毛管凝縮水の毛管吸引力による移動の3者が同時にそれぞれ独立事象として起こる。それぞれの流束は乾燥方程式により

$$J_i = -\rho_b D_i dC/dx \quad (I)(II)(III)$$

とされ、全体の流束 J_s は

$$\begin{aligned} J_i &= J_v + J_s + J_i = -\rho_b (D_v + D_s + D_i) dC/dx \\ &= -\rho_b (D_v + D_w) dC/dx = -\rho_b D_i dC/dx \end{aligned} \quad (IV)(V)(VI)$$

で表現されるとき、 D_i に物理的意義を与えることを目的として論を進めてきた。さらにこれらを総合して材料内水分の乾燥中の時間と場所についての変化は、乾燥方程式

$$\partial C / \partial t = \partial / \partial x (D_i \partial C / \partial x) \quad (\text{VII})$$

により表現することとした。以下にこのモデルを乾燥実験により検証する。

1. 活性アルミナ試料Aの真空乾燥実験⁵⁹⁾³⁴⁾⁶⁰⁾

(1.) 我々のモデル (桐栄・岡崎・田門・今駒)³⁴⁾⁵⁹⁾⁶⁰⁾ による乾燥方程式の解

等温真空乾燥で試料表面での水蒸気移動抵抗は無視できる。乾燥方程式(VII)

$$\begin{aligned} \partial C / \partial t &= \partial / \partial x (D_i \partial C / \partial x) \\ &= \partial / \partial x \{ (D_v + D_s + D_l) \partial C / \partial x \} \\ &= \partial / \partial x \{ (D_v + D_w) \partial C / \partial x \} \end{aligned} \quad (115)$$

を初期条件

$$C = C_{co}^* : 0 \leq x \leq l, \quad t = 0 \quad (116)$$

境界条件

$$C = 0 : x = 0, \quad t > 0 \quad (117)$$

$$(D_v + D_w) dC/dx = 0 : x = l, \quad t > 0 \quad (118)$$

で解けばよい。

各移動係数 D_v , D_s , D_l については **Table 5** に示すように各値の基礎移動特性値を既述した各測定法により求め、 D_v (真空) は式(83), D_s は式(86), D_l は式(100)を用いて実験温度(303K)での含水率の関数として、**Fig. 54** に示すように全含水率範囲に亘り各値を計算し、それらの和の D_i あるいは D_w を得る。式(115)は implicit 法 (implicit finite differential technique) により数値解を得て、**Fig. 58** の実線のように含水率分布が計算される。

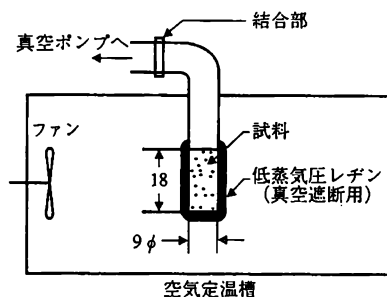
(2.) 材料構造特性値と移動物性値

活性アルミナ試料A

形状 $9^* \times 18'$, 見掛密度 $\rho_b = 1.38 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 全空隙率 $\epsilon_T = 0.59$, 飽和含水率 $C^* = 0.427 \text{ kg-水/kg-固体}$, 吸着水飽和含水率 $C_{co}^* = 0.407$, 孔径分布

Table 5 活性アルミナ試料A移動特性値

空隙内水蒸気拡散と流れ	水分子の表面拡散	凝縮水の流れ
D_{kve} $7.36 \times 10^{-8} \sqrt{T}$ (m^2/s)	D_{so} 6.33×10^{-7} (m^2/s)	D_{lo} 4.01×10^{-8} (m^2/s)
D_{kae} $5.81 \times 10^{-8} \sqrt{T}$ (")	α 0.528 (—)	(303K)
B_o 3.81×10^{-16} (m^2)		
(非吸着1成分ガス流れ法)	(微分脱着法)	(微分脱着法)
有効熱伝導度 λ_e (無水) 0.27, (水飽和) 1.23 (W/mK)		

Fig. 57 真空乾燥実験装置⁵⁹⁾
概略図(定温)

と累積空隙体積および比表面積は Fig. 44, 等温脱着曲線(303K)は Fig. 41 で, この曲線は 303~323K 間の脱着および吸着曲線とも同一である。

(3.) 乾燥実験とモデルの検証

実験装置の概略を Fig. 57 に示した。乾燥は試料上面から行われ, 試料上面の空間は全圧数 Pa, 温度は 303K 一定に維持される。試料の長さ方向の含水率分布は指定する時間後に切断, 乾燥して求め Fig. 58 に示した。同時間における水分分布の計算線を(1.)の計算により実線で示したが, 両者の一致は良好でモデルは合理的であるとされる。Fig. 59 には乾燥中の試料全体の含水率変化を○印で, さらに Fig. 58 の各時間の含水率分布の平均値を△印で図上に示した。また Fig. 58 の各時間での含水率分布の計算値の平均値を実線で示している。これら3者の一致は極めて良好で実験ならびに計算法の合理性が認められた。

Fig. 60 にはこの実験の乾燥特性曲線を示したが、毛管凝縮水の脱水に従って急激に乾燥速度が低下し、表面拡散と水蒸気の移動による領域にはいると乾燥速度は極度に低下する吸着性材料乾燥の特性を示している。

2. 活性アルミナ試料Bの対流乾燥実験³⁴⁾⁶⁰⁾

(1.) 我々のモデル³⁴⁾⁶⁰⁾による乾燥方程式の解

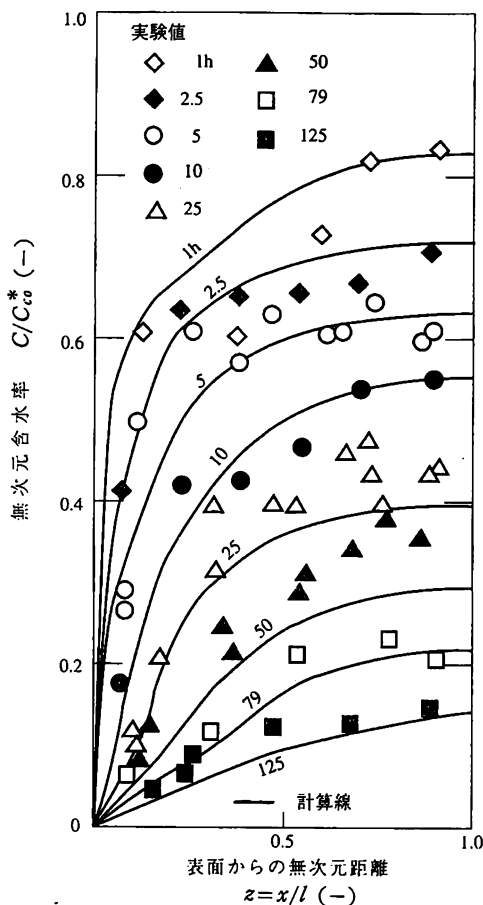


Fig. 58 活性アルミナ試料Aの含水率分布⁵⁹⁾
(真空乾燥, 乾燥温度 303K一定)

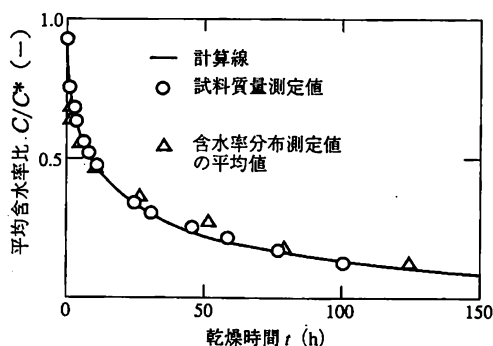


Fig. 59 活性アルミナ試料Aの真空乾燥曲線 (303K 一定)⁵⁹⁾
(Fig. 58 の実験と同一)

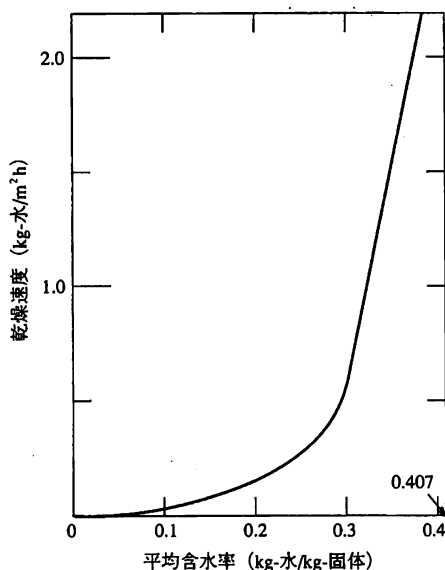


Fig. 60 活性アルミナ試料A (円柱) 真空乾燥特性曲線⁵⁹⁾
(Fig. 59 の実験値から計算)

材料温度と空気温度とは乾燥開始後30分以降は1 K以内の差で乾燥が継続し、等温乾燥として扱うことができる。乾燥方程式は 1. と同じく式(115)で表わされる。この式を、初期条件

$$C = C_{co}^* : 0 \leq x \leq l, t = 0 \quad (119)$$

境界条件

$$\partial/\partial t \left(\int_0^l \rho_b C dx \right) = k_g (p_{vz=0} - p_{vair}) : 0 < t \quad (120)$$

k_g は材料表面の物質移動係数

$$(D_v + D_s + D_l) \partial C / \partial x = 0 : x = l, 0 < t \quad (121)$$

で解く。

D_v は含水率 C , 水蒸気圧 p_v および全圧 p_t の関数であり, p_t および p_v の乾燥過程での変化を知る要がある。 p_v は脱着等温曲線から直接含水率に関係づけられる。 p_t の変化については式(A-15) によるがこれは

$$dp_t / dp_v = f(p_t, p_v) \quad (122)$$

の形で示されて, 境界条件としては

$$p_t = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa (大気圧)} : x = 0 \quad (123)$$

である。各移動係数 D_v , D_s , D_l については 1. と同様に **Table 6** に示すように各々の基礎移動特性値を既述の測定法により求め, D_v (大気圧) は式(80), D_s は式(86), D_l は式(100) を用いて実験温度 (345.5K) における全含水率範囲に亘る各値を計算し, それらの和である D_t あるいは D_w を **Fig. 65** と **Fig. 64** のように得る。式(115)は implicit 法で数値解を求める。

数値計算の結果, 材料の含水率は時間および場所の関数として後の **Fig. 67** 中の実線として示される。さらに試料全体の時間による含水率減少は **Fig. 67** の計算による水分分布の平均値として計算され, **Fig. 68** 中に実線として示した。

材料中に発生する全圧の増加については含水率変化と同時に計算されて, **Fig. 68** 上に表面から長さの $1/2 (z = x/l = 0.5)$ および材料底部 ($z = 1$) における時間的变化として実線で示した。全圧の増加は材料底部で乾燥初期に最も大きく, 時間の経過につれて次第に減少する。増加の最大値は本例では 12.3kPa であった。

全圧勾配を考慮にいれた場合の水蒸気の流束 j_v と勾配を無視する全圧均一とした時の流束 $j_{v, uni}$ については式 (A-16) と (A-19) に次項 (2.) Table

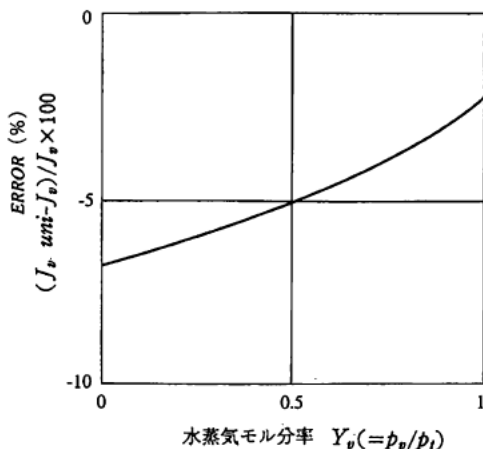


Fig. 61 等圧拡散とした場合の水蒸気流束の誤差⁶⁰⁾
(活性アルミナ試料B, 354.5K)

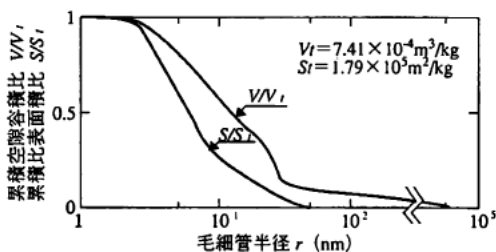


Fig. 62 累積空隙容積比と累積比表面積比⁶⁰⁾
(活性アルミナ試料B)

6に示す本試料Bの移動特性値をいれてそれぞれ水蒸気モル分率 $Y_v (=p_v/p_t)$ に対して値を計算する。求まった $j_{v, nmi}$ と j_v の値から、本実験(354.5K)における全圧均一とした時の蒸气流束の誤差を、 $(j_{v, nmi} - j_v)/j_v \times 100 = \text{ERROR}(\%)$ とすると、Fig. 61 のようになる。全圧勾配による流束増加作用のあることを示しているがその差は数パーセントに過ぎず、本試料のように孔径 2~40nm に主範囲を持つ材料の大気圧下での乾燥では等圧拡散と近似して扱え、また等圧拡散の近似式として式(A-9)の右辺第2項を0とした式もこれに近い値となり、流束の計算にはより簡単な式(A-19)の使用が許される。

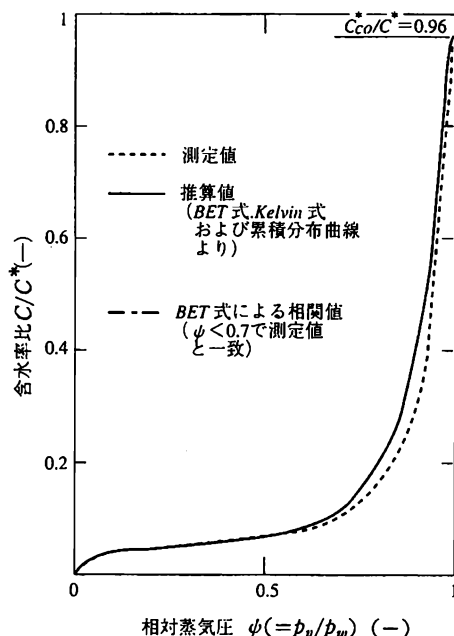


Fig. 63 脱着等温曲線⁶⁰⁾, 活性アルミナ試料B (303.1K)

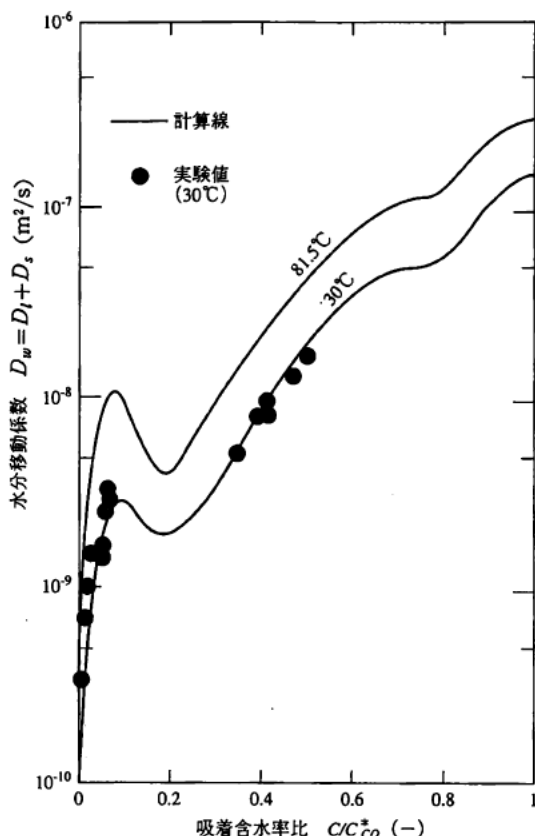
(2.) 材料構造特性値と移動物性値

活性アルミナ試料B

形状 $3 \times 3 \times 26'$, 見掛け密度 $\rho_b = 0.95 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, 全空隙率 $\epsilon_T = 0.70$, 飽和含水率 $C^* = 0.74 \text{ kg-水/kg-固体}$, 吸着水飽和含水率 $C_{co}^* = 0.71$, 孔径分布と累積空隙体積および累積比表面積は Fig. 62 に等温脱着曲線は Fig. 63 (303.1K) に示す。

実験温度 81.5°C における D_s と D_l とその和の D_w を求めるため, 30°C で微分脱着実験を行い, 2.6, 2 で述べたと同様の計算を行って Fig. 55 と同様な Fig. 64 を得る。同図中の・印は高含水率域では D_l 計算のための D_{l0} を, 低含水率域では D_s 中の D_{s0} と a を求めるために用いた実験値を示す。ついで D_l と D_s の計算式中の温度 30°C (303K) を 81.5°C (354.5K) に置きかえて計算して Fig. 64 に併せて記した。

この温度変換計算の妥当性は 2.6, 2. で述べた⁵⁵⁾。この曲線をもとにして

Fig. 64 活性アルミナ試料Bの水分移動係数 $D_w^{(60)}$

2.6, 2 に述べたと同様の計算法により, 試料Bに対する 81.5°C の D_l , D_s および対流乾燥なので式(80)を用いて別に計算した D_o とそれらの和の D_t が全含水率範囲について求められ, 試料Aに対する Fig. 54 と同様に Fig. 65 が得られる。例として D_t の値が最小となる $C/C_{co}^* = 0.20$ においては, 毛管凝縮水の流れによる D_l , 表面拡散による D_s および水蒸気の拡散と流れによる D_o の3者が共存しておりそれぞれの値を図中に示した。(C/C_{co}^*) の値がこれより大きいと D_l が圧倒的に大きくなり殆どが毛管凝縮水の移動であり, これより小さい値になると $(D_s + D_o)$ が主となって移動速度は極度に低下する。

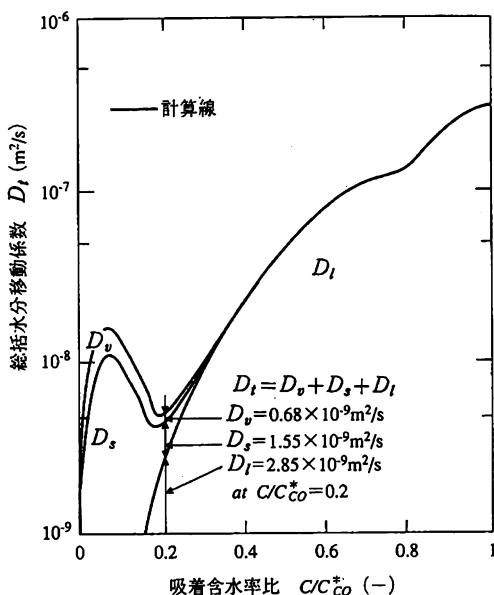


Fig. 85 活性アルミナ試料Bの総括水分移動係数 D_t (354.5K)³⁴⁾⁶⁰⁾

Table 6 活性アルミナ試料B移動特性値

空隙内水蒸気拡散と流れ	水分子の表面拡散	凝縮水の流れ
D_{hve} $1.76 \times 10^{-7} \sqrt{T}$ (m^2/s)	D_{s0} 1.78×10^{-5} (m^2/s)	D_{t0} 5.24×10^{-6} (m^2/s)
D_{has} $1.39 \times 10^{-7} \sqrt{T}$ (")	a 0.64 (—)	(303K)
B_o 6.00×10^{-17} (m^2)		
D_{vae} $6.32 \times 10^{-6} T^{1.75} p_i^{-1}$ (m^2/s)		

測定法は試料Aと同じ、 D_{vae} は文献³⁶⁾の方法による。

なお試料Bもマクロ孔が全空隙の4%存在するので、脱着機構を扱う場合の初期値としては吸着水飽和含水率 C_{co}^* をとるべきである。

(3.) 乾燥実験とモデルの検証

実験装置の概略図を Fig. 86 に示す。なお材料の全圧測定は試料中央 ($z=0.5$) と底部 ($z=1.0$) の2ヶ所で行ったが (C) の図では中央部は省略した。

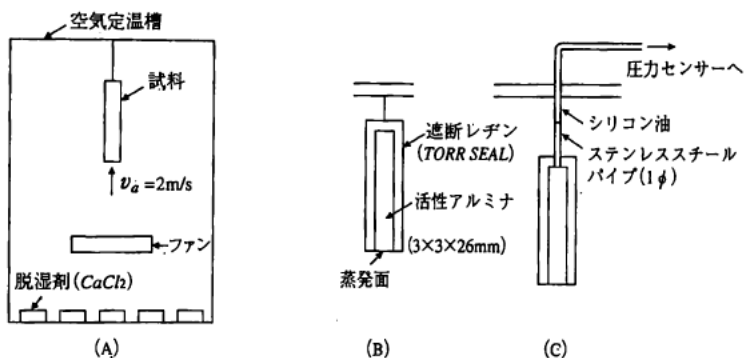


Fig. 66 (A) 対流乾燥装置概略図 (定温乾燥)³⁴⁾⁶⁰⁾
(B) 含水率分布測定用試料
(C) 発生全圧測定用装置 ($z = 1.0$)

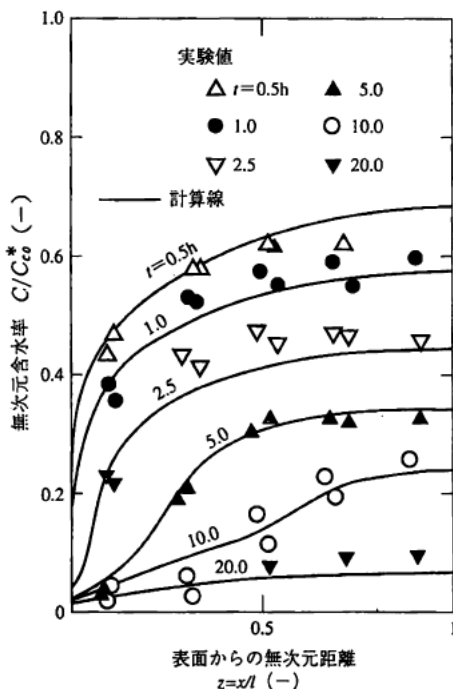


Fig. 67 活性アルミナ試料Bの含水率分布³⁴⁾⁶⁰⁾
(対流乾燥, 乾燥温度 354.5 K 一定)

また空気定温槽温度は $81.5^{\circ}\text{C}(354.5\text{K})$ 、槽内水蒸気圧 $p_{\text{air}}=0$ で材料表面に直角にあたる空気速度 $v_a=2\text{m/s}$ とする。式(120)中の k_g は非吸着性材料の定率乾燥実験から求める。Fig. 67 に試料の含水率分布を各時間に対して示した。各指定時間後試料を切断して各切片の含水率を求めた。同図上に(1.)で述べたように乾燥時間に対応する各時間の含水率分布を計算して実線で示したが両者はかなり良好な一致を得てモデルの合理性が検証された。

Fig. 68 に試料全体の含水率減少と全圧の変化の状態を示した。Fig. 67 の各時間での含水率分布の実験値の平均値を○印で示し、計算値の平均値を実線で示したが当然ながら両者の一致は良好である。発生した圧力上昇については小型の微差圧変換器を用いて測定した。ステンレスの導管 ($1\text{mm}\phi$) 中の水蒸気の凝縮を防止するためシリコン油を封入した。発生した圧力の上昇値を $z=0.5$ と $z=1.0$ について同図中に破線で示した。計算値は前述したように求められて実線で示してある。この両者の経過は一致しない。ただ圧力の最高値は一致する。この理由を明瞭にすることはできなかったが同時に一連の計算から求めた含水率変化については実験値と計算値とが良好な一致を示すことから全圧の変化が水蒸気の拡散と流れに大きな影響を及ぼさないといえる。このことは前の(2.)において、全圧勾配の発生する場合と等圧として扱う場合の流束を比較して Fig. 61 に示したようにその差が数パーセントの範囲にあることから明らかである。

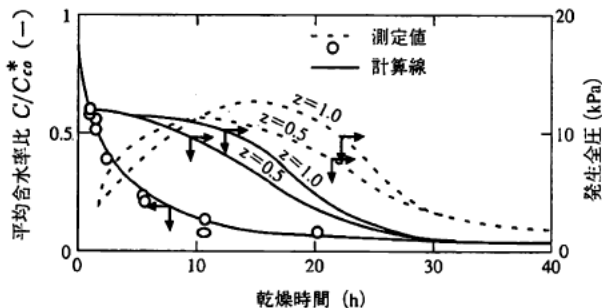


Fig. 68 活性アルミナ試料Bの対流乾燥曲線と発生全圧変化⁽³⁴⁾⁽⁶⁰⁾
 (354.5K , Fig. 67 の測定値と同一条件での実験とから)

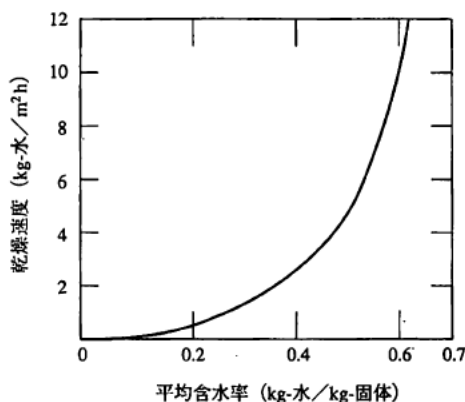


Fig. 69 活性アルミナ試料B（角柱）対流乾燥特性曲線
 (Fig. 68 の実験値から計算)

Fig. 69 にこの実験の乾燥特性曲線を示した。含水率の高い期間の D_I の大きなこととそれの急激な減少から乾燥速度は急激に減少し、含水率の低い期間では D_s と D_p の値の小さいことから極めて小さい乾燥速度となる吸着性材料の乾燥特性を表している。

3. 吸着性微粒子凝集材料

3.1 亀井⁶¹⁾らの粘土乾燥実験

亀井らは古く昭和12年（1937）に吸着性材料の美濃蛙目粘土と非親水性材料の河内長石を微粉碎した粉末の等質量混合物の乾燥実験を行った。乾燥中の含水率分布を Fig. 70 に、乾燥特性曲線を Fig. 71 に示した。また同時に行った試料の乾燥収縮の結果によると初期含水率から含水率17%まで収縮して、あとは殆ど無水まで一定容積のまま乾燥する。これらの結果にその後桐栄らが得た結果を加えると、この乾燥過程は以下のように考えてよい。

(a.) オスモティック吸引力の作用する期間 初期含水率から含水率17%までの間は粒子相互間のオスモティック吸引力の働く期間であり、材料の吸着性、非親水性の別なく全く同一に扱えて、Ⅱ.3.1 で述べたと同様に考えてよい。この期間は水の中に微粒子の浮んだ状態で定率乾燥速度 $0.95 \text{ kg/m}^2\text{h}$ を示し、乾

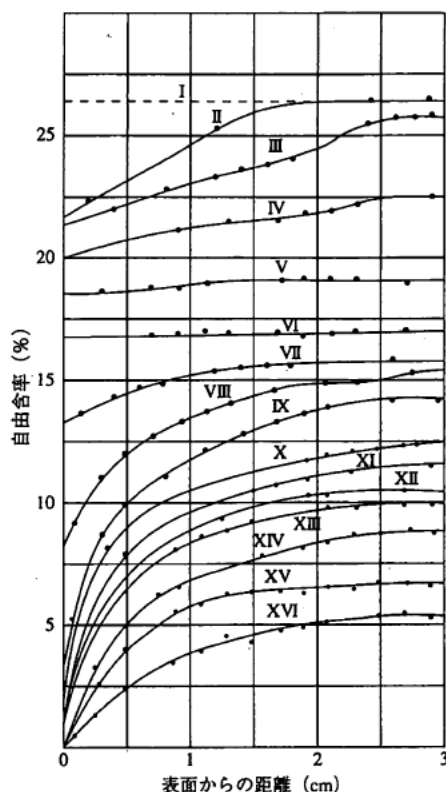


Fig. 70 材料内水分々布曲線⁶¹⁾

試料：美濃蛙目粘土と河内長石の等分混合

乾燥条件：空気温度 40°C，関係温度 20%

風速 4 m/sec

曲 線	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
時 間 [hr]	0	1	2	3	4	5	6	7
曲 線	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
時 間 [hr]	8	10	13	15	17	20	30	40

乾燥水分体積は収縮量に等しい。この期間の終了時含水率分布は再び均一になり w_e' とされる。

(b.) 毛細管吸引力および吸着力の作用する期間 微粒子が相互に接触すると、粒子間隙に存在する毛管水の脱水に移行する。

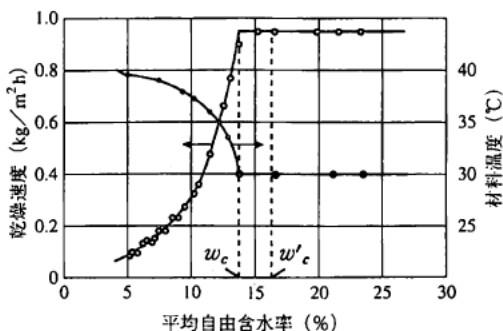


Fig. 71 乾燥特性曲線 (Fig. 70 と同一実験)⁶¹⁾

(i) 材料表面含水率の粘土粒子が飽和吸着含水率になるまでの間は定率乾燥速期間が継続し、その終末点が限界含水率 w_c となる。材料温度もこれまでは一定である。

(ii) 試料表面に自由水がなく、粘土粒子からの脱着がはじまり、それが次第に層内部に及んで乾燥速度は急激に低下する。水分分布曲線は拋物線の状態次第に減少し、乾燥面の後退は起こらない吸着性材料層乾燥に特有の状態を示す。

亀井らの乾燥機構の研究は昭和8年(1933)にはじまり12年に完了した。各



Photo. 2 亀井三郎教授
(京都大学工学部)

種吸着性材料を対象として、材料内の含水率分布の時間的変化を基本として追究した世界最初の研究である。実験の結果はその後半世紀を越えてなお生命を保ち、乾燥機構解析の各種数学モデルの検証の対象として世界中の論文に引用されている。正確な実験がいかに長い生命を保つかを示すものであろう。亀井三郎は京都大学の教授で桐栄の恩師である。昭和52年（1977）85歳の誕生日を前に世を辞されたが、先生を回顧し、尊敬をこめてその肖像を **Photo. 2** に掲げる。

3.2 オスモティック吸引力の作用期間の解析

若林ら²⁵⁾は昭和52年にいたり、この期間の解析のすぐれた研究をまとめた。用いた試料は亀井らと同じく木節粘土と長石の等量混合物である。**Fig. 72** に

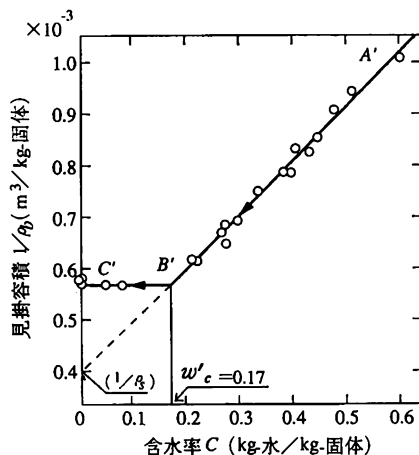


Fig. 72 含水率対見掛容積²⁵⁾
(木節粘土と長石微粉末等量混合材料)

含水率 C 対見掛容積 $1/\rho_b$ の実験値を示したがこれは Fig. 24 の軽質炭酸石灰 I に示したものと全く同様であり、 $A'B'$ 間においては

$$1/\rho_b = 1/\rho_s + C/\rho_w \quad (124)$$

ρ_s と ρ_w はそれぞれ固体と水の密度である。 E を $A'B'$ 間の各含水率におけ

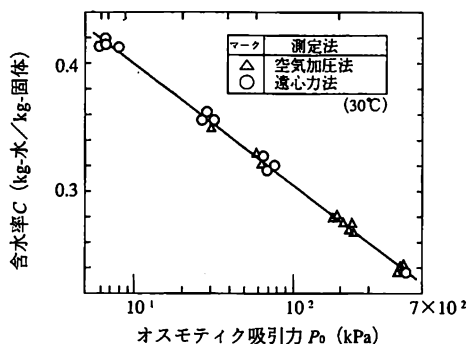


Fig. 73 含水率対オスモティック吸引力²⁵⁾
(Fig. 72 と同一材料)

る湿り材料容積 1 m^3 当りの水の体積 (m^3) とすると,

$$E = rC / (1 + rC), \quad r = \rho_s / \rho_w \quad (125)$$

で示される. 一方この期間での含水率 $C(\text{kg-水/kg-固体})$ とオスモティック吸引力 $p_0(\text{kPa})$ の関係は Fig. 73 のように式 (34) $p_0 = \alpha \exp(-\beta C)$ で示され, 空気加圧法⁶²⁾, 遠心力法の両者による結果

$$\alpha = 2.02 \times 10^5 \text{ kPa}, \quad \beta = 24.9 \text{ kg-固体/kg-水}$$

を得た. p_0 の値は $10^0 \sim 10^3 \text{ kPa}$ で通常粒子層の毛管吸引力にくらべて極めて大きい.

また微小粒子の比表面積 S を (m^2/m^3 -粒子体積) で表示すると, この値は含水率に関係なく材料について一定であり, これを乾燥後の空気流通法, 窒素ガス吸着法および満水時の水の流通法で測定すると, 平均して $S = 5.2 \times 10^5$ となる.

オスモティック水の乾燥中は材料収縮が起きるので実在座標 (xyz) では乾燥中の各位置における含水率の時間変化の計算が統一的に行えないので $E=0$ の状態すなわち固体粒子間との隙のない一枚岩の状態の層を仮想し, これを基準にとって計算を行う, 実在座標から仮想座標 (XYZ) への変換の詳細は原報に譲るが, 乾燥収縮を起こす場合の計算法の先駆として評価される. 以下に主として実在座標を用いて解析を述べる. 乾燥中の材料内の x 方向の流れによる要

素内の水分の蓄積速度 dG_x は

$$dG_x = -\rho_w \frac{\partial}{\partial x} \{ (Eu_x dy dz) dx \} \quad (126)$$

u_x は x 方向への水の流れ速度で y および z 方向も同様に dG_y と dG_z で示されるので要素全体としての収支は

$$\rho_s \frac{\partial}{\partial t} \{ (1-E)C \} = -\rho_w \left[\frac{\partial}{\partial x} (Eu_x) + \frac{\partial}{\partial y} (Eu_y) + \frac{\partial}{\partial z} (Eu_z) \right] \quad (127)$$

水の材料内の流れには Kozeny-Carman 式を用いて、

$u_x(u_y, u_z$ も同様) は

$$u_x = \frac{E^2}{k\mu_l(1-E)^2 S^2} \frac{\partial p_f}{\partial x} \quad (128)$$

k : Kozeny 常数 (=5), μ_l : 水の粘度

また流れ抵抗は大きいので重力項は無視できて

$$\partial p_f / \partial x = \partial p_0 / \partial x \quad (129)$$

とおけて、式(34)の微分形より

$$\partial p_f / \partial x = -\alpha\beta \exp(-\beta C) \partial C / \partial x \quad (130)$$

$$u_x = \frac{\alpha\beta r^2 C^2 \exp(-\beta C)}{k\mu_l S^2} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (131)$$

実在系 (xyz) の一辺の長さ dx は仮想系 (XYZ) では

$$dx = (1 + rC_{i,x,r,z})^{1/2} dX \quad (132)$$

で示されるので、座標変換を行って式 (127) を

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \Gamma \left[\frac{\partial}{\partial X} \left\{ \varrho(C) \frac{\partial C}{\partial X} \right\} + \frac{\partial}{\partial Y} \left\{ \varrho(C) \frac{\partial C}{\partial Y} \right\} + \frac{\partial}{\partial Z} \left\{ \varrho(C) \frac{\partial C}{\partial Z} \right\} \right] \quad (133)$$

とおくことができる。 $\Gamma = \alpha\beta r^2 / k\mu_l S^2$,

$\varrho(C) = C^3(1+rC)^{-1/2} \exp(-\beta C)$ である。

この式を初期条件: 含水率均一, $t=0$ と, 境界条件: 材料層底部での含水率勾配は 0, $t \geq 0$ および乾燥速度は一定で外部条件で定まる, とを用いて数値解法により水分分布曲線を与える。

若林らは木節粘土と長石微粉末の湿り混合試料を生ゴムチューブにつめて (長さ=0.1m) 1次元方向(x, X)への水の流れとし、チューブ両端面から熱風(303K)による乾燥を行い、一定時間後材料を輪切にして含水率を求めたのが Fig. 74 である。図中の実線は式(133)の右辺第1項のみを有する偏微分

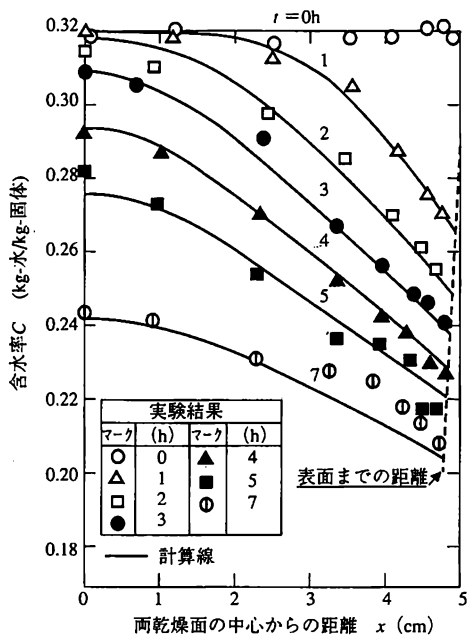


Fig. 74 材料内水分分布と乾燥時間 (303K)²⁵⁾
(実測値と計算線の比較, 材料は Fig. 72, 73と同じ)

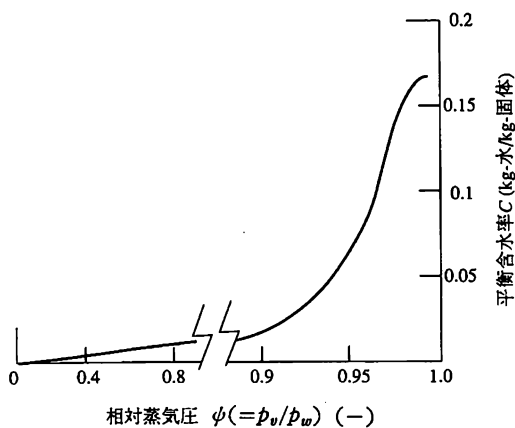


Fig. 75 木節粘土平衡吸着曲線 (303K)

方程式に前記の初期，境界条件をいれて数値解を求めた結果で実験値とは十分な精度で一致している。

3.3 毛細管吸引力および吸着力の作用期間の解析

桐米らは昭和60年代(1975~85)に木節粘土の凝集体の乾燥材料の空隙分布を測定したが，3~50nmのメソ孔が空隙の80%で50~300nmのマクロ孔が20%を占め，全空隙率は0.34であった．またメソ孔の主分散範囲は10~50nmにある．水蒸気の平衡吸着曲線を求めると Fig. 75 のようになり，細孔の内表面は疎水性が極めて強くて殆ど吸着せず，高い相対蒸気圧で微細毛管内に凝縮水を生じて含水率は急上昇し，飽和吸着含水率は0.16~0.18程度であろう．亀

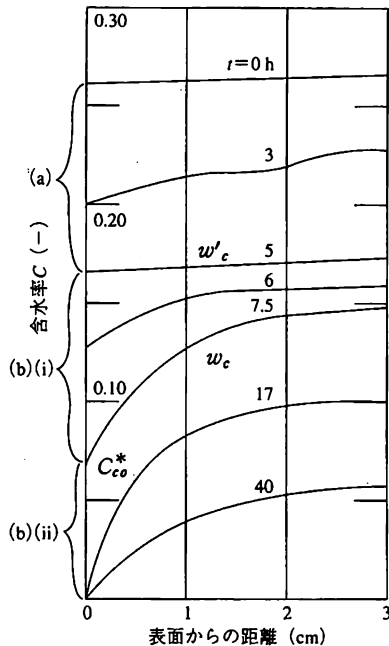


Fig. 78 Fig. 70 の水分分布曲線の乾燥機構を考慮した模式図

C_{co}^* : 吸着水飽和含水率 (≈ 0.08)

w'_c : オスモティック水限界値 ($= 0.17$)

w_c : 限界含水率 ($= 0.13$)

井らの試料は粘土が質量で 1/2 非吸着性の河内長石が 1/2 なのでこの試料の飽和吸着含水率 C_{co}^* は 0.08~0.09 程度とされよう。従って試料の表面含水率がこの含水率になるまでは毛管水の脱水が行われて定率期間が継続し、以後表面から内部にむけて脱着が次第に進行する。Fig. 70 の含水率分布曲線を上述に従い、また Fig. 71 を参照して模式図化すると **Fig. 76** のように考えられる。オスモティック水の脱水期間(a)がその下限値 $w'_c=0.17$ で終わった後、粒子間の空隙の毛管水で水の飽和蒸気圧を持つ 50nm 以上の孔径に保有される水の乾燥期間がはじまり材料表面含水率 C_s が吸着飽和含水率 $C_{co}^*=0.08$ まで継続する。この(b)(i)期間を含め定率乾燥速度期間が限界含水率 $w_c=0.13$ まで継続する。このあと減率乾燥速度期間の(b)(ii)期間移に行して内部の毛管水の移行と吸着水の脱着が同時に進行し、全含水率が C_{co}^* 以下になると脱着のみとなって乾燥速度は極めて小さくなる。(a)と(b)(i)の期間および(b)(ii)の期間ですべて含水率が C_{co}^* 以下の場合は既に述べたように解析されるが、(b)(ii)期間で毛管水の移動と吸着水の脱着の同時移動の起こる期間の解析は今後に残された課題である。

IV. 乾燥機構解析への我々の方法論

1. 乾燥工学

乾燥工学とは水分を含む材料に熱を与えて材料内の水分を気化蒸発させて固体製品を得る操作で、水の変換を伴う熱と物質の同時移動を扱う分離操作の一つである。より一般的に申せば固相を含む多相系における移動現象論とその操作と定義される。

2. 乾燥基礎方程式

○物質と運動量の移動について

$$\rho_w \epsilon_T \frac{\partial \varphi}{\partial t} - \frac{\partial J_w}{\partial x} - \frac{\partial J_v}{\partial x} - \frac{\epsilon_T (1-\varphi)}{RT} \frac{\partial p_v}{\partial t} = 0 \quad (D-1)$$

第1項は水分の減少速度(ρ_w : 水の密度, ϵ_T : 全空隙率, φ : 水の空隙飽和度), 第2項は水および水分子の移動流束. 第3項は蒸気の拡散と流れの流束. 第4項は空隙内の水蒸気の増加速度で0としてよい.

○熱移動について

$$-c_s \rho_s \frac{\partial T_m}{\partial t} - \lambda_s \frac{\partial^2 T_m}{\partial x^2} + r \left\{ \frac{-\partial J_v}{\partial x} + \frac{\epsilon_T (1-\varphi)}{RT} \frac{\partial p_v}{\partial x} \right\} + q = 0 \quad (\text{D-2})$$

第1項は材料加熱速度(c_s : 固体比熱 T_m : 材料温度, ρ_s : 固体密度). 第2項は熱伝導速度 (λ_s : 有効熱伝導度). 第3項は内部蒸発に要する熱量 (r : 蒸熱潜熱) で { } 内第2項は0としてよい. 第4項は内部発熱のある場合の発熱速度である. この2式を「乾燥基礎方程式」とよび機構解析はこの2式を連立させて適切な初期および境界条件をいれて数値解法により解くことである.

本書では非親水性材料の減率乾燥速度期間の解析および実験例(Ⅱ. 2.4 と 4.5.2.)において簡単化したこれらの2式を用いた解析結果を示した.

3. 乾燥方程式

本書で既に詳述したように非親水性材料, 親水性(吸着性)材料を通じて, 水, 水分子ならびに蒸気の移動流束である J_i , J_s ならびに J_v あるいはそれらの和である J_t を, 含水率勾配に物理的あるいは物理化学的に明確に定義される移動係数を乗じた形で表現する式を我々のモデルの基本として, 乾燥中の移動流束と材料内水分の場所と時間による変化を求めた. それぞれの流束について

$$J_i = -\rho_i D_i \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{I})(\text{II})(\text{III})$$

の表現をとり, 全移動流束 J_t は

$$J_t = -\rho_i D_i \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{IV})$$

$$D_t = D_v + D_s + D_i = D_v + D_w \quad (\text{VI})$$

とし, さらに材料内水分分布の時間的変化については

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_t \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (\text{VII})$$

の諸式を適切な初期および境界条件で数値解法により求める. これらの諸式を

「乾燥方程式」とよび物質移動の基礎式として用いる。

4. 固体構造モデルと有効移動係数

乾燥方程式をとくためには空隙を有する固体の構造ならびにその含水モデルと材料内の水と水蒸気のそれぞれの移動ポテンシャル勾配による移動流束 J を求める式がたてられる。これらの式中有効移動係数 D_i 。従って D_i の決定が最も大切である。 D_i を乾燥の実験から求めたのではその材料、その実験条件での見掛けの値しかえられない。移動係数としての一般化を行い、可能な限り従来の研究の結果により推算を行わねばならない。それが不可能な場合例えばある材料の屈曲係数の正確な値を求めるには、出来る限り小規模な物理化学実験手法を考案して実験すべきであり我々は全力をあげてこれと取り組み、一般化された有効移動係数を乾燥の実験によらずに求めた。

湿り材料の有効熱伝導度 λ_e の推算に関して本書では述べなかったが、岡崎

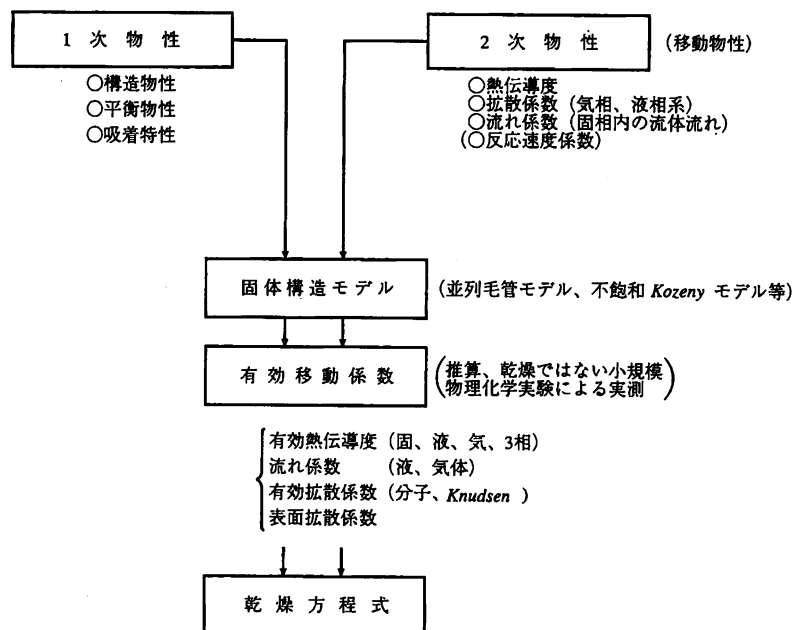


Table 7 固体構造モデルと有効移動係数の乾燥方程式への導入手順

らならびに山崎らは各種形状材料充填層⁵⁾⁷⁾および毛管多孔性材料⁸⁾を対象としてすぐれたモデルによる試算法を提出した。

有効移動係数を乾燥方程式に導入する経過を **Table 7** に示す。

5. 乾燥機構解析の手法と実験による検証

正確な乾燥実験を基本において、その材料の構造ならびにその含水モデルと水と水蒸気の移動ポテンシャルに基づく移動モデルを定める。有効移動係数は前項に従って求めて、乾燥基礎方程式に適切な初期、境界条件をいれて数値解を求め、材料内の水分、蒸気圧、全圧および材料温度の分布さらには乾燥収縮について推算値を求める。これを乾燥実験と対照してその精度を検証することとする。この経過を **Table 8** に示した。

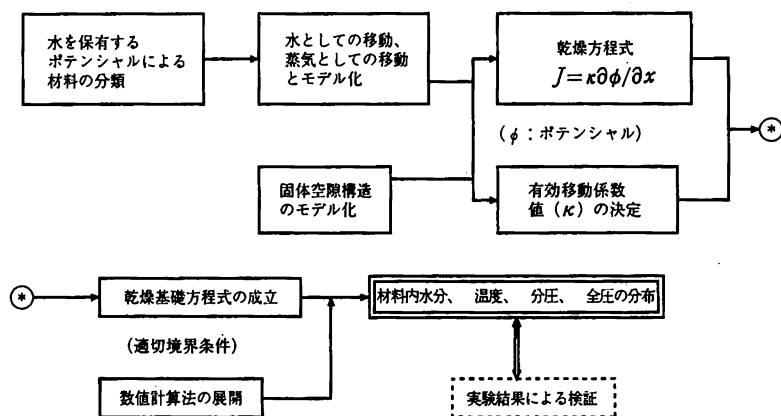


Table 8 乾燥機構解析の手法と実験結果による検証

引用文献

- 1) Krischer O.: Z. VDI Bd. 82, 373 (1938)
- 2) Toei R. and M. Okazaki: (a) Preprint of 62nd National Meeting of A. I. Ch. E. (1967), (b) J. Eng. Phys. 19, 464 (Russian) (1970), [English Edition: 19, 1123 (1970)], (c) Toei R.: "Advances in Drying vol. 2" p. 269, ed. A. S. Mujumdar Hemisphere, New York (1973)

- 3) 大谷茂盛・前田四郎：化学工学 31, (5) 463 (1967)
- 4) Bruggemann D. A. G.: Ann. Phys. 24, 636 (1935)
- 5) Okazaki M., I. Itoh and R. Toei: AIChE. Sympo. Series vol. 73, No. 163, 164 (1977)
- 6) Krischer O. and W. Kast: "Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik (Dritte Auflage)" Springer-Verlag p. 274 (1978)
- 7) Okazaki M., T. Yamasaki, S. Gotoh and R. Toei: J. Chem. Eng. Japan 14, No. 3, 183 (1981)
- 8) Okazaki M., T. Yamasaki, T. Ninomiya, H. Nakauchi and R. Toei: Heat Transfer 1982 (Proceedings of 7th Internl. Heat Transfer Conf.) vol. 6, 93 (1982)
- 9) 大谷茂盛・鈴木 陸・前田四郎：化学工学 27, (9) 638 (1963)
- 10) 化学工学辞典 (改版3版) 415 (1986) 化学工学協会編 (丸善)
- 11) 桐栄良三・林 信也・澤田周三・藤谷 義：化学工学 29, (7) 529 (1965)
- 12) 大山義年・山口賢治：理研報告 38 392 (1962) 又は粉体工学便覧 200 (1986) 粉体工学会, 日刊工業新聞社
- 13) 桐栄良三・岡崎守男・久保田克之・大橋公司・片岡邦夫・水田浩二：化学工学 30, (1) 43 (1966)
- 14) Ranz W. E. and W. R. Marshall: Chem. Eng. Progr. 49, 141, 173 (1953)
- 15) Ackermann von G.: V. D. I. Forschungsheft 382, 1 (1937)
- 16) Colburn A. P. and T. B. Drew: Trans. AIChE 33, 197 (1937)
- 17) 桐栄良三・化学工学 25, (1) 65 (1961)
- 18) Asaeda M. and R. Toei: J. Chem. Eng. Japan 12, (3) 214 (1979)
- 19) 桐栄良三・林 信也・長谷川淳・甲斐 貞・田中資俊：化学工学 28, (6) 458 (1964)
- 20) Nissan A. H. et. al. (a) Nissan A. H., W. G. Kaye and J. R. Bell: AIChE J. 5, 103 (1959), (b) Bell J.R. and A. H. Nissan: AIChE J. 5, 344 (1959), (c) Nissan A. H., H. H. George Jr. and T. V. Belles: AIChE J. 6, 406 (1960)
- 21) Suzuki M. and S. Maeda: J. Chem. Eng. Japan 1, (1) 26 (1968)
- 22) 速藤 敦・鈴木 陸・大谷茂盛：化学工学 34, (3) 299 (1970)
- 23) Maneval J. E. and S. Whitaker: Sixth Internl. Drying Sympo. Proceeding vol. 1 OP. 499 (1988)
- 24) Schlünder E. U.: Ibid vol. 1, OP. 487 (1988)
- 25) 若林嘉一郎・山口信吉・松本利達・三田哲郎：化学工学論文集 3, (2) 189 (1977)
- 26) 大谷茂盛・鈴木陸・前田四郎：化学工学27, (9) 638 (1963)
- 27) Imakoma H., M. Okazaki and R. Toei: J. Chem. Eng. Japan 18, (2) 184 (1985)
- 28) Toei R., H. Imakoma, H. Tamon and M. Okazaki: J. Chem. Eng. Japan 18,

- (5) 364 (1983)
- 29) Krischer O. and K. Mahler: VDI-Forsch.-Heft **473**, (1959)
- 30) Mason E. A. and A. P. Malinauskas: "Gas Transport in Porous Media: The Dusty Gas Model" Chem. Eng. Monographs vol. **17**, 89 Elsevier Science Pub. (1983)
- 31) Scott D. S. and F. A. L. Dullien: AIChE J. **8**, (1) 113 (1962)
- 32) Gunn R. D. and C. J. King: Ibid **15**, (4) 507 (1969)
- 33) Tamon H., S. Kyotani, H. Wada, M. Okazaki and R. Toei: J. Chem. Eng. Japan **14**, (2) 136 (1981)
- 34) Imakoma H., M. Okazaki and R. Toei: Acta Polytechnica Scandinavia, Chem. Tech. and Metallurgy Series No. **160**, (1985)
- 35) Wicke E. and R. Kallenbach: Colloid Z. **79**, 135 (1941)
- 36) Asaeda M., M. Nakano and R. Toei: J. Chem. Eng. Japan **7**, (3) 173 (1974)
- 37) 浅枝正司・山田昌治・桐原良三: 化学工学協会第43年会前刷 456 (1978)
- 38) Sato K., M. Ishida and T. Shirai: J. Chem. Eng. Japan **9**, (1) 35 (1976)
- 39) 浅枝正司・山下喜章: 化学工学協会第44年会前刷223 (1979)
- 40) Brunauer S., P. H. Emmett and E. Teller: J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938)
- 41a) 慶伊富長: 「吸着」 p. 35 (1986) 共立出版
- 41b) 近藤精一・石川達雄・安藤郁夫: 「吸着の科学」 p. 37 (1991) 丸善
- 41c) 41b) p. 66
- 42) Dollimore D. and G. R. Heal: J. Appl. Chem. **14**, 109 (1964)
- 43) Okazaki M., H. Tamon and R. Toei: AIChE J. **27**, 262 (1981)
- 44) Gilliland E. R., R. F. Bandour and J. L. Russell: AIChE J. **4**, 90 (1958)
- 45) Smith R. K. and A. B. Metzner: J. Phys. Chem. **68**, 2741 (1964)
- 46) Higashi K., H. Itoh and J. Oishi: J. Japan Atomic Energy Asso. **5**, 846 (1963)
- 47) Okazaki M., H. Tamon and R. Toei: AIChE J. **27**, 262 (1981)
- 48) 岡崎守男: 粉体工学雑誌 **24**, (6) 49 (1987)
- 49) Tamon H., M. Okazaki and R. Toei: AIChE J. **31**, 1226 (1985)
- 50) Asaeda M., S. Yoneda and R. Toei: J. Chem. Eng. Japan **7**, 93 (1974)
- 51) Tamon H., M. Okazaki and R. Toei: AIChE J. **27**, 271 (1981)
- 52) Carman P. C. and F. A. Raal: Proc. Roy. Soc. **201A** 59 (1951)
- 53) Okazaki M., H. Tamon and R. Toei: AIChE J. **27**, 262 (1981)
- 54) Okazaki M., H. Tamon, T. Hyodo and R. Toei: AIChE J. **27**, 1035 (1981)
- 55) Toei R., H. Imakoma, H. Tamon and M. Okazaki: J. Chem. Eng. Japan **16**, 364 (1983)
- 56) Crank J.: "The Mathematics of Diffusion" p. 56 2nd ed. Clarendon Press

Oxford (1975)

- 57) Krischer O. and W. Kast: "Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik" (Dritten Auflage) p. 328 Springer Verlag (1978)
- 58) 小針正夫・清水幸夫・遠藤美保子・稲積彦二: 化学工学論文集 8, (4) 521 (1982)
- 59) Toei R., H. Imakoma, H. Tamon and M. Okazaki: J. Chem. Eng. Japan 16, 431 (1983)
- 60) Imakoma H., Okazaki and R. Toei: "Advances in Drying volume 5" Chapt. 5 p. 77 edited by A. S. Mujumdar Hemisphere Publishing Corp. (1992)
- 61) 亀井三郎・塩見四郎: 工業化学雑誌 第473号, 565 (昭12), J. Soc. Chem. Ind. Japan 40, (7) 257 (1937)
- 62) Newitt D. M. and M. Coleman: Trans. Inst. Chem. Engrs. (London) 30, 28 (1952)

索引

非親水性材料については(非)と、親水性(吸着性)材料については(親)と記して区別する。

—あ 行—

Einstein 関係式	76
アッカーマン効果 (Ackermann effect)	16
アルミナの素焼柱(非)の乾燥	49
移動物性値の測定	
ガス粘性流の流れ係数	(非)46, (親)82
Knudsen 有効拡散係数	(非)46, (親)80
分子有効拡散係数	46
表面拡散係数	82
オスモティック水の移動解析	32, 102
オスモティック吸引力 (osmotic suction force)	31, 102

—か 行—

乾燥工学	110
乾燥方程式	5, 63, 111
乾燥基礎方程式	110
乾燥機構解析(非) 多孔質材料	
桐栄・岡崎モデル	46
乾燥機構解析(親) 無機吸着性材料	
桐栄・岡崎・田門・今駒モデル	90
真空乾燥	91
対流乾燥	93
乾燥時間(全)の推算(非)	
粒子充填層	25
多孔質材料層	54
球状多孔質材料	60

乾燥中の水分分布モデル(非)	
桐栄・岡崎モデル	7, 46
乾燥収縮を起こす場合の水分分布計算	105
化学吸着 (chemical adsorption)	62
可逆吸着 (reversible adsorption)	62
活性アルミナ棒(親)の乾燥	
真空乾燥	91
対流乾燥	93
含水空隙構造モデル (Krischer 構造モデル)	4
吸(脱)着等温線	64
極性表面 (polar surface)	61
擬湿球温度 (pseudo wet-bulb temperature)	22
楔状水 (wedge 水)	4
空隙容積と比表面積の測定法	
(非), (親)水銀浸透法	49, 70
(親)気体吸着法	69
Knudsen 有効拡散係数	(非)46, (親)80
Kelvin の式	62
限界含水率	10
懸吊水 (pendular 水)	4
軽質炭酸石灰凝集層(非)の乾燥	33
減率乾燥時間の計算(非)	
粒子充填層	24
多孔質柱状材料	54
多孔質球状材料	59
減率乾燥速度と蒸発面後退距離の相関(非)	
粒子充填層	20
多孔質柱状材料	53

多孔質球状材料	57
微粒子凝集材料	35
Kozeny—Carman 式	
毛管水の移動(非)	36
毛管凝縮水の移動(親)	78
オスモティック水の移動(親)	107

—さ 行—

索状水 (funicular 水)	4
蒸発面後退モデル	20
蒸発面後退距離と減率乾燥時間の相関(非)	
粒子充填層	22
多孔質柱状材料	53
多孔質球状材料	56
親水性表面 (hydrophilic surface)	61
水蒸気の材料内移動の解析	(非)44,
	(親) 72
漸近到達温度 (asymptotic temperature in falling drying rate period)	22
疎水性表面 (hydrophobic surface)	61

—た 行—

多分子層—毛管凝縮説	63, 68
単分子層総吸着量	66
Dusty—gas モデル	44
定率乾燥速度	14
定率乾燥速度期間の継続	25
「動的平衡法」による移動特性値の測定(親)	89
Dollimore—Heal の方法(親)	69

—な 行—

粘土素焼球(非)の乾燥	55
粘土・長石微粉混合物凝集層(親)の乾燥	102

—は 行—

Haines の装置 (非)	6, 10
表面付着水 (surface 水)	4
表面拡散機構(親)	73
表面拡散流束(親)	75, 77
表面拡散係数(親)	75
表面境界係数(熱と物質移動)の相関	14
表面境界係数(熱と物質移動)への水蒸気と空気の混合比の影響	15
非可逆吸着 (irreversible adsorption)	62
非極性表面 (nonpolar surface)	61
「微分脱着法」による移動特性値の測定(親)	83
表面限界含水率	12
Wicke—Kallenbach 法	
分子拡散係数の測定	46
Knudsen 拡散係数の測定	83
分子有効拡散係数	46
Fick の拡散法則	5
Frenkel の式	76
物理吸着 (physical adsorption)	62
平衡含水率(親)	61, 68
BET 式	66
BET 理論	65
BET 型吸着と毛管凝縮水の共存	68

—ま 行—

水流路の抵抗係数比	38
(桐柴・岡崎モデル)	
水流路の屈曲係数	42
(Krischer モデル)	
水の流れ係数	
毛細管水	38
毛管凝縮水	78
オスモティック水	107
水分子の表面拡散による移動解析(親)	73
毛管水の移動解析(非)	

Krischer モデル	40
桐栄・岡崎モデル	36
Kozeny—Carman モデル(満水)	36
毛管凝縮水の移動解析(親)	78
毛管吸引力 (capillary suction force)	1
毛管吸引力対含水率曲線	7
毛細管半径 (r) の分布測定法 (非) $r=10^2\sim10^0\ \mu\text{m}$: ハイネスの 装置	6
$r=10^{-2}\sim10^2\ \mu\text{m}$: 水銀ポロシメー ター	35, 70
(親) $r=2\sim50\text{nm}$: 気体吸着法	69

—や 行—

有効熱伝導度	
乾き材料	5
湿り材料	5
有効被覆率	66

—ら 行—

Langmuir 定数	65
Random Hopping Model	74
粒状層表面の物質移動境膜モデル(非)	27
Lewis の関係	14
露出吸着分子の平均滞留時間	74

著者略歴

1922 東京都に生れる

1943 京都帝国大学工学部化学機械学科卒業

1961 京都帝国大学大学院特別研究生，講師，助教授を経て京都大学教授（工学部化学工学科），工学博士

1985 京都大学名誉教授，富山工業高等専門学校校長

1989 富山工業高等専門学校名誉教授

この間京都大学工学部長，京都大学大学院工学研究科長，化学工学会長，日本学術会議会員（第12，13期）等を歴任

乾燥操作の基礎理論

平成6年5月12日 発行

著 者 桐 栄 良 三

発行所 ホソカワミクロン株式会社
大阪市中央区瓦町2丁目5番14号

印刷所 ナニワ印刷株式会社
大阪市北区天満1丁目9番19号