

液体の蒸発に関するミクロ熱力学からの考察

岸本 健*

Micro Thermodynamic Discussion on the Rate of Liquid Vaporization

Ken Kishimoto *

Abstract: On the phenomena of vaporization, the rate of evaporation is well known to be determined by the thermal energy balance and the mass diffusion rate. But, this rate can not be applied to the pulse combustion dryer which is unaccountably high rate under the intense pressure vibration. To make this rapid evaporation clear, I will present a series of the reports.

In this first report, to estimate the thickness of vapor layer just on the liquid surface attached with the gas phase which has a different temperature from liquid phase and to calculate the vapor pressure in this non equilibrium layer. we report the method for vapor pressure of non equilibrium state which is calculated by the Maxwell-Boltzmann Distribution function without the latent heat and gaseous density.

As a result, we can know that the thickness of vapor layer is very thin as the Knudsen layer and the vapor pressure in this layer is close to that in gas temperature. Using this result, consequently, it reports that presentation establishment of how to deal with the vaporizing layer used as the evaporation basics towards consistent procedures can be carried out.

Key words: evaporation, vaporization, vapor pressure

1. はじめに

蒸発現象は、既に知られている現象とされてきた。蒸発とは昇華も含めると固体もしくは液体から気体に相変化する現象である。この現象は、熱力学では熱の移動と物質の移動に蒸発潜熱が関係したマクロな扱いで説明されてきた。すなわち、クラウジウス-クラペイロンの式で表される蒸気圧が現象の支配方程式を形成することになる。すなわち、蒸発潜熱を介して自由エネルギーの差として、液相と気相が区別されている。

水を例にとると、高温の水滴は低温空気中でも蒸発し、低温の水滴は高温空気流中で蒸発する。これは熱エネルギー流と物質流の関係として説明されている。そして、物質の流れを支配するのは飽和蒸気圧分布であり、蒸発表面が飽和状態に達すると蒸発は起らない。この飽和蒸気圧は蒸発潜熱から求められる^[1]。

このようなマクロな見地からではなく蒸発潜熱を用いず、気相と液相の境界において分子の衝突エネルギーと結合エネルギーというミクロな観点から蒸気圧を求める方法を考察した。

このミクロな方法を用いると、圧力変化している場での伝熱速度を越える蒸発速度を見積る事ができ、効率よく圧力変動と温度変動を組み合わせるとパルス燃焼に見られる驚異的な乾燥速度の説明が可能であると考える。

このような熱力学上の議論は既に200年も前に議論されているが、ミクロ熱力学からマクロな熱力学法則を導出することはまだ未完了であり、この考察が架け橋になればよいと考える。

記号

$B(v)$: Maxwell-Boltzmann 速度分布
C_k	: 運動エネルギー利用率
D	: 拡散係数
L	: 代表長さ
N_A	: 物質移動フラックス
Nu	: ヌセルト数
Pr	: プラントル数
Re	: レイノルズ数
Sc	: シャーウッド数
T	: 温度
T_s	: 界面温度
V_{sx}	: 界面に平行な蒸気の流束
V_{sy}	: 界面に垂直な蒸気の流束

* 理工学部教授工博
Professor, School of Science and Engineering

ΔH_v : 蒸発潜熱
 \dot{Q} : 熱流束
 η, ψ : 無次元流れ座標
 λ : 熱伝導率
 ν : 動粘性係数
 σ : 衝突直径
 θ : 無次元温度
 θ_c : 無次元濃度
 c : 物質のモル濃度
 $f(\eta)$: 流れ係数
 l_s : 平均自由行程
 n_a, n_b : 分子 A, B の数密度
 p_s : 界面の飽和蒸気圧
 u, v : x, y 方向の流速
 v_s : 界面の移動速度
 v_x : 界面の x 方向速度
 v_y : 界面の y 方向速度
 x, y, z : 座標

2. 蒸発の解析の準備

次報に向けて、圧力変動を受ける場での蒸発の解析の準備として、ここでは、蒸発の境界層におけるいくつかのパラメータの準備を行う。

空気+水のような多成分系で蒸発が起っている液体もしくは気体の表面では、分子熱力学的考察を必要とする。通常の空気中における蒸発では、分子のエネルギーは Maxwell-Boltzmann の分布式に従うが、蒸発界面では非平衡となるために、この分布式からずれたパラメータを指定する必要がある。この非平衡の取扱の可否は後述の Knudsen の項で議論する。つづいて、界面での物質交換は蒸発潜熱を介して議論されるが、この蒸発潜熱についても単純に分子間引力であるとは言えないので、分子動力学の観点から再考する。

2.1 蒸発の熱力学

蒸発は、気体もしくは固体状態の分子が気体状態になる現象である。

液体の表面から分子が飛び出して気体になることと、気体中の液滴が分裂して気体分子となることは同じ蒸発である。気体分子が凝集して液滴になることも凝縮として蒸発の逆現象であり、凝縮熱と蒸発熱は一般に等しいとされているので凝集と蒸発は可逆的な関係にあると考えられる。

ここで、この蒸発熱は分子間の結合エネルギーであると考えられ、水では、2501kJ/kg すなわち 45kJ/mol という巨大なエネルギーをもっている。エネルギー収支の関係からみると、

1. 液相分子と気相分子とのエネルギー交換
2. 液相分子同士のエネルギー交換

がある。常温付近で大気圧に近い圧力下では、分子数密度の上で液相分子に比べ圧倒的に多い気相分子は熱平衡状態にあると仮定できる。そのため、気相分子同士のエネルギー交換は、このリストでは除いた。このエネルギー交換速度が蒸発速度を決定する事になる。

分子数の少ない希薄条件では、比較的簡単な拡散現象論から導かれた Hertz-Knudsen の潜熱と蒸発速度の関係式から蒸発速度を算出することもできるが、分子数密度が多くなると Hertz-Knudsen の式の適用限界からはずれ、必ずしも正しくはない。そのため、分子動力学を用いて再評価することが、この一連の論文となる。

2.2 濃度方程式

蒸発は液表面にある気相が拡散によって持ち去られる現象であり、液体表面は液面の蒸気を補給するために蒸発し、蒸発潜熱によって冷却される。この表面の蒸気濃度が拡散によって減少すると見掛け上、液体表面から蒸発によって蒸気は補給される。液表面では常に気相から液相への凝縮と液相から気相へ蒸発が起っているが、気相の濃度が低くなると正味として蒸発が優位になる。

ここでは Blasius の境界層での定常濃度方程式について教科書的な内容を再考する。

$$u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

では、 $\theta_c = \frac{c_s - c}{c_s - c_\infty}$ とおくと $\eta = y \sqrt{\frac{c_\infty}{\nu_x}}$,

$\psi = \sqrt{\nu x c_\infty} f(\eta)$, $Sc = \frac{\mu}{\rho D}$ を代入して、

$$\frac{d^2 \theta_c}{d\eta^2} = \frac{Sc}{2} f \frac{d\theta}{d\eta} = 0 \quad (2)$$

ただし、 $\eta=0: \theta_c=0, \eta=\infty, \theta_c=1$ である。

層流でのブラジウスの式の f に関する数値解を用いて積分することで、境界層内の濃度分布が求められる。支配方程式と境界条件が同形であるので、濃度分布は速度分布と相似形になる。Pohlhausen はこの結果から固体面上の濃度分勾配が、

$$\left. \frac{d\theta_c}{d\eta} \right|_{\eta=0} = 0.332 Sc^{1/3} \quad (3)$$

のように近似できることを示した。よって固体面からの局所の物質移動速度 N_A は境界層前縁からの距離 L を用いて

$$\begin{aligned} N_A &= -\rho D \left. \frac{\partial c}{\partial y} \right|_{y=0} = \nu D (c - c_\infty) \left. \frac{\partial \theta_c}{\partial y} \right|_{y=0} \\ &= 0.332 \left(\frac{\rho D}{L} \right) (c_s - c_\infty) Sc^{1/3} Re^{1/2} \end{aligned} \quad (4)$$

である。 $L=0$ は無限大の値を与えるが、この部分は別版

定で計算する。 C_s は水温での飽和蒸気圧から計算される絶対湿度、 C_∞ は空気流のその日の湿度である。

すると、液表面から蒸発によって奪われる熱量は蒸発潜熱を ΔH_v として、 $q=N_A\Delta H_v$ である。

熱の境界層方程式は

$$u \frac{\partial T}{\partial x} + v \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (5)$$

$$\frac{d^2\theta}{d\eta^2} + \frac{\text{Pr}}{2} f \frac{d\theta}{d\eta} = 0$$

であり、同様に $\theta = \frac{T-T_w}{T_a-T_w}$ とにおいて、

$\eta=0:\theta=0, \eta=\infty:\theta=0$ である。これを解くと

$$\dot{Q} = -\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = 0.332 \frac{\lambda}{L} (T_s - T_\infty) \text{Pr}^{1/3} \text{Re}^{1/2} \quad (6)$$

と式(4)と同じ形をとる。

そして、 ΔH_v を用いて $\dot{Q}=N_A\Delta H_v$ となるように、 T_s と $c(T_s)$ が決まることになる。これが、定常に蒸発しているときの表面平衡温度を求める方法となる。

式(4)と式(6)を用い、上の関係式に代入すると式(7)が表面の平衡温度を求める式となる。

$$\frac{T_\infty - T_s}{c_s(T_s) - c_\infty} = \left(\frac{\rho D \Delta H_v}{\lambda} \right) \left(\frac{\text{Sc}}{\text{Pr}} \right)^{1/3} \quad (7)$$

2.3 クヌーセン層

蒸発して境界面では、空気と蒸気の多成分系となる。常温常圧では蒸気は希薄成分であり、蒸気分子同士の衝突による凝縮の確率は不活性ガスの存在する場のKnudsen数を吟味する必要がある。このKnudsen数は希薄気体中でのを扱う数であるが、この様な蒸発現象を取り扱う際の壁面上の境界層を評価するために用いる。

境界層内部の水蒸気の状態は解析する上で重要な要素である。空気と接する水面において、空気は水温とあま

り差がなく、水温における飽和水蒸気圧を持つと言われている。しかし、凝縮と蒸発が起る水面は、クヌーセン層といわれ、特に凝縮が起るこの層は非常に薄い層であるが、非平衡状態にあるため、巨視的、現象論的なアプローチはできず、NS方程式が適用できない。そのため、分子気体力学的なアプローチが必要となる^[2]。この場合のクヌーセン層の厚み l_s は、平均自由行程のオーダーであり、蒸気の平均自由行程と代表長さ L の比であるクヌーセン数 Ku で状態を判断される。

$$\text{Ku} = \frac{l_s}{L} = \frac{1}{\sqrt{2n\sigma L}} \quad (8)$$

この層の中では、ボルツマン方程式で扱うことになり、クヌーセン数 Ku が非常に小さな場合でも、蒸発や凝縮が起る場合には考慮が必要とされている。

計算の対象としている条件は、1気圧、気温10℃、水温60℃である。 H_2O の平均衝突直径は $d \approx 3 \times 10^{-10} \text{m}$ 、1 m^3 中の分子数は、 $pV=nRT$ から求めると $l=3.7 \times 10^{-7} \text{m}=370 \text{nm}$ である。可視光の波長程度となる。このため、 $L=0.01 \text{m}$ のオーダーであるので、 Ku は 10^6 のオーダーにある。

凝縮や蒸発が起ると、層内は熱力学的に局所非平衡になり、この薄い層内の空気分子の運動と、蒸気分子の運動には熱力学的に平衡の差が生じる。水面を離れる蒸発分子は、界面の移動速度、温度、界面の温度に対する蒸気の飽和蒸気圧をマックスウエルの速度分布に従い、非凝縮分子である空気も界面の移動速度、温度に基づくマックスウエルの分布に従うとする。

この境界層内の輸送方程式は、ボルツマンの方程式ではなく、オイラー型方程式であるNS方程式に組み込む。NS方程式は一般的であるので、ここではその記述は控える。界面(気相側境界条件)では、蒸気の流れを V_{s_x} 、 V_{s_y} とし、

$$V_{s_x} = |v_x - v_s|, \quad V_{s_y} = |v_y| \quad (9)$$

と表わす。一方、蒸発界面(液相側境界条件)では、 $V_{s_x}=0$ とし、液体温度での蒸気分圧を $c=c(T_s)$ というよう

表1 気体の諸定数 (0℃)

分子名	化学記号	分子量 M	質量 $\times 10^{-23} \text{g}$	分子直径 $\times 10^{-10} \text{m}$	平均速度 m/s	平均自由 行程 nm
空気	AIR	28.98	4.652	3.72	446.7	234.1
アルゴン	Ar	39.94	6.411	3.67	380.5	240.5
炭酸ガス	CO ₂	44.01	7.064	4.65	362.5	149.8
水素	H ₂	2.01	0.323	2.75	1696.3	428.3
水	H ₂ O	18.01	2.891	2.94	566.7	374.8
ヘリウム	He	4.00	0.642	2.18	1202.4	681.6
窒素	N ₂	28.02	4.498	3.78	454.3	226.7
酸素	O ₂	32.00	5.136	3.64	425.1	244.5

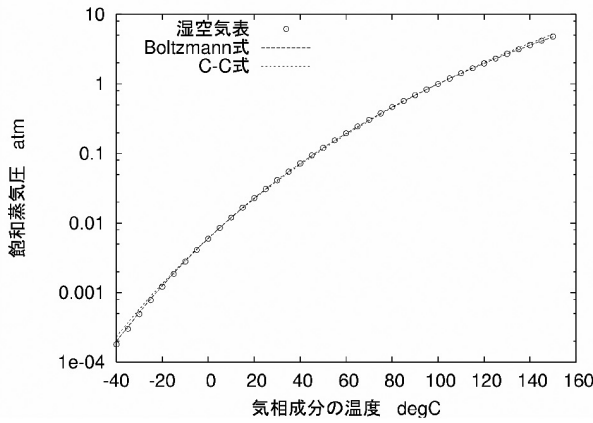


図1 飽和水蒸気分圧の求め方による差, 平衡時

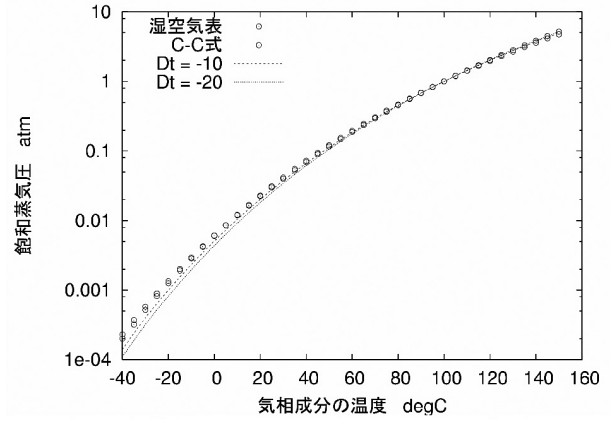


図2 飽和水蒸気分圧の求め方による差, 気液に温度差のある場

に与える^[3]。

一次元では, $v_y = 0$ であるので, 流れがないことになる。

前節で, T_s, c_s と表した壁面境界の値は Knudsen 層の気体側の状態を表している。通常は, この層の厚さを無視して扱うが, ここではこの層が温度と蒸気濃度の非平衡性をもたらすものであるため, 境界条件として, 気相側と液相側の温度を変えて, slip 型の境界条件 (ノンゼロ境界) として構成する。以上のように, 次報において示す蒸発現象のための数式記述をリストした。

2.4 湿度と境界層内の考え方

この節がこの論文での中核を成すアプローチになる。

物質の蒸気圧は通常, 熱平衡にある界面では気液それぞれの Gibbs の自由エネルギーが等しいとして通常は Clausius-Clapeyron の式を用いて,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_g - v_l)} \quad (10)$$

で求める。ここで, L : 蒸発熱 J/kg, v_g, v_l : 気液の比体積 m^3/kg であり, p : 物質の蒸気圧, T : 温度である。しかし, ミクロに見ると, 分子の凝集によって, 気相から液相になるとし, 凝集した分子に自身および第3体の衝突し, その両方の分子の運動エネルギーが, 凝集のポテンシャルを越える場合には, 凝集した分子は分離し, 気相に戻る現象である。今, 分子 A と分子 B があり, それぞれの速度で運動しているとすると, 衝突の有効エネルギーを E_{col} , 凝集のエネルギーを E_{disoc} として,

$$E_{col} = C_k \left(\frac{1}{2} m_a v_a^2 + \frac{1}{2} m_b v_b^2 \right) > E_{disoc} \quad (11)$$

である。 C_k は衝突の角度などで決まる 2 つの運動エネルギーの利用率である。凝集のエネルギーよりも有効衝突エネルギーの方が大きいと, 分子は凝集して液滴になら

ず気相のまま気体中に存在することになる。

こうすると, Maxwell-Boltzmann の速度分布 $B(v)dv$ を用いて,

$$\frac{p}{p_0} = \frac{C_k}{n_a n_b} \int_a \int_b n_a B_a(v_a) n_b B_b(v_b) \times \left(\frac{1}{2} m_a v_a^2 + \frac{1}{2} m_b v_b^2 \right) dv_a dv_b \quad (12)$$

となり, 熱平衡にあり等方的であるとすると, C_k は定数になる。これを図1で Clausius-Clapeyron の式と比較してみる。図中のプロットは計測されたものであり, 平衡で等方的であると3者は極めて良好な一致をする。低温時には C-C 式がわずかに高い値を示す。

一方, 気体温度と液体温度が 10 度と 20 度差がある場合の結果を図2に示した。

3. まとめ

全く潜熱という考え方をいわずに C_k という運動エネルギーの利用率を用いて蒸気圧を求めることができた。図に示したようにそれぞれの値の差はわずかであるが, 式(12)での結果が最も良好になった。さらに, 蒸発潜熱を用いた C-C 式では評価できなかった非平衡蒸発境界層での蒸気圧分布を求めることが可能になった。図を見てわかるように常温付近の蒸気圧の計算では C-C 式でも十分な精度をもっている。そのため, 非線形性の影響は少ないこともわかった。

参考文献

- [1] 室田武. クラウジウスの生涯とエネルギー問題, エントロピー読本, Vol. 5, pp. 57-65, 1988.
- [2] 曾根良夫, 青木一生. 分子気体力学. 朝倉書店, 1994.
- [3] Satoshi Taguchi, Kazuo Aoki, and Shigeru Takata. Vapor flows condensing at incidence onto a plane condensed phase in the presence of a non-condensable gas, i. subsonic condensation. Phys. Fluids, Vol. 15, p. 689, 2003.