

濡壁塔による石炭酸ソーダ溶液に対する炭酸ガスの吸収について

その他（別言語等）のタイトル	Studies on the Gas Absorption and Chemical Reaction in a Wetted-Wall Columns : The Absorption of Carbon Dioxide in Water and Sodium Phenolate Solutions
著者	竹内 隆男, 岳上 広光, 宮城 宏吉, 佐々木 信昭, 木村 一
雑誌名	室蘭工業大学研究報告
巻	4
号	1
ページ	317-327
発行年	1962-06-30
URL	http://hdl.handle.net/10258/3179

濡壁塔による石炭酸ソーダ溶液に対する 炭酸ガスの吸収について

竹内隆男*・岳上広光**・宮城宏吉***
佐々木信昭****・木村 一

Studies on the Gas Absorption and Chemical Reaction in a Wetted-Wall Columns

—The Absorption of Carbon Dioxide in Water and
Sodium Phenolate Solutions—

Takao Takeuchi, Hiromitsu Okaue, Kokichi Miyagi,
Nobuaki Sasaki and Hajime Kimura

Abstract

Experiments in physical and chemical absorption of carbon dioxide in water and aqueous solutions of sodium phenolate were carried out in wetted-wall column of glass tube, so as to obtain the following two objects: the generalized data at packed column treatments and industrial wetted-wall column treatments.

For the over-all coefficients, K'_0a , experimentally determined as follow:

$$K'_0a = (1.48) (10^{-6}) (R_e)L e^{1.064N - 0.0277t} G^{0.14}$$

and the liquid-film coefficients, k_L , determined by physical absorption.

The over-all coefficients, K'_0a , and the chemical reaction factor, β , were slightly different from the theoretical equations.

Consequently, the present equations as well as the Hatta's may safely be applicable to the chemical absorption in continuous equipments.

§1. 緒 言

「石炭酸ソーダ溶液分解塔の化学工学的研究」の一連の研究の中、つぎの目的のため分解塔として濡壁塔を用いて実験を行なった。すなわち、充填塔における石炭酸ソーダ—炭酸ガス系の反応吸収を取扱うための基礎的資料を得るためと、工場操作において分解塔として濡壁塔を使用する場合の基礎実験のためである。実験は炭酸ガス—水系で物理吸収を行ない、液境膜係数 k_L を求め、ついで石炭酸ソーダ—炭酸ガス系で化学吸収実験を行ない、総括物質移動係

* 北海道炭鉱汽船株式会社

** 富士セメント株式会社

*** 阿寒高校

**** 北海道溶剤工業株式会社

数 K_{Lo} を、さらに両者より反応係数 β を求める。これらの諸係数におよぼすガス流量、液流量、溶液濃度、温度などの因子の影響を調べ、比較的理論式を満足する実験式を得た。また、これらの結果を充填塔実験に適用した結果、略々良好な一致が得られた。

§2. 実験装置および方法

実験装置： 使用した装置の概略を図-1 に示す。濡壁塔は内径 0.022 m, 有効長さ 1.14 m の硝子管を使用した。塔頂は水平に研磨し、また塔底部は外部へなめらかな曲率で弯曲させ、流下液がガス送入口に流れぬようにした。液はヘッドタンクから流量計を経て塔頂に供給される。塔頂に用いた均一液分布器は図-2 に示すように、鋭敏なスプリングで支えた金網を用い、液流量の増加とともに撓み、重力により均一に管内面に沿うて流下するように調節でき、これにより管路断面変化を防止し、かつ波立ちの影響を除いた。

以上の装置で、水-炭酸ガス系で物理吸収実験を、石炭酸ソーダ-炭酸ガス系で化学吸収実験を行なった。実験方法、使用気体、液体試料、分析方法は充填塔の物理吸収実験¹⁾ および

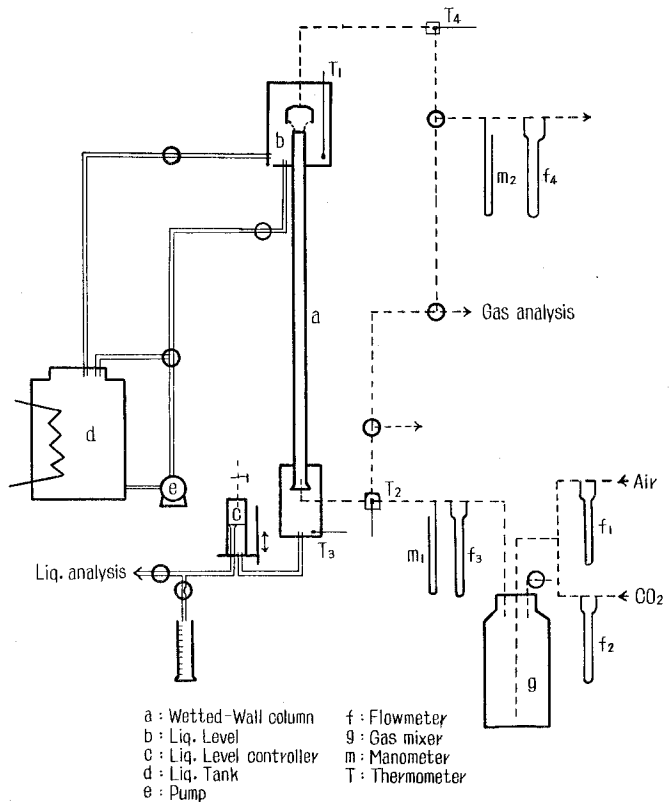


図-1

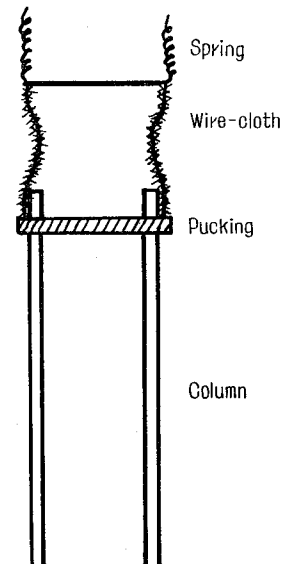


図-2

化学吸収実験²⁾と同じである。また系内の圧力を大気圧以上に保って系外からの空気の混入を防いだ。さらに、ガスおよび液の循環使用はせず、炭酸ガス濃度の変化による追求は行わず、工業操作条件³⁾の追試にとどめた。

実験条件はつぎのとおりである。

	物理吸収	化学吸収	
ガス流量	400	(28~170)×10 ⁻³	[kg/m ² hr]
ガス濃度	99.9	15~20	[%]
液流量	100~1000	200~1000	[kg/m ³ hr]
実験温度	0.5~50	0~50	[°C]
液濃度	—	0.0086~1.73	[kgmol/m ³]

§3. 理論的考察

物理吸収

濡壁塔におけるガス境膜物質移動係数 k_G に対しては Gilliland-Sherwood⁴⁾ の式

$$k_G P_{BM} \frac{D_T}{D_G} \frac{M_{av}}{\rho_G} = 0.023 (R_e)_G^{0.83} (S_c)_G^{0.44} \quad (1)$$

や Linton-Sherwood⁵⁾ の数値があり、その後層流、乱流の広範囲に実験した van Krevelen⁶⁾、藤田⁷⁾ の式があり、また直接ガス境膜係数を実測して求めた亀井ら⁸⁾ の研究がある。

一方、液境膜物質移動係数 k_L に関しては八田⁹⁾、Miller-Henley¹⁰⁾、Vyazovov¹¹⁾、藤田¹²⁾ の研究がある。液膜が完全に層流で壁面を流下すると仮定し、かつ液本体濃度が塔の入口から出口まで一定であると仮定できるような接触時間内であれば、八田⁹⁾、松山¹³⁾、吉田¹⁴⁾ その他の研究¹⁵⁾ から、 k_L に対する理論式は次のようにあらわし得る。

$$k_L = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D_{AL}}{\theta}} = \sqrt{\frac{6D_{AL}\bar{u}}{\pi z}} \quad (2)$$

式中 \bar{u} は液の平均流下速度 (表面速度の 2/3 倍) であるが、これに Nusselt の理論式を入れると

$$k_L = \sqrt{\frac{1.65}{\pi}} \left[D_L (g \nu_L)^{1/3} / z \right]^{1/2} (R_e)_L^{1/3} \quad (3)$$

ただし、 $(R_e)_L = 4\Gamma / \mu_L$ である。

しかし、上記の k_G 、 k_L と吸収速度の間には、

$$1/K_{0G} = 1/k_G + 1/Hk_L \quad (4)$$

$$N_A = (\pi D z) K_{0G} (p_G - p_L) \quad (5)$$

の関係がある。

化学吸収

濡壁塔に化学吸収の理論¹⁶⁾を応用した研究に藤田ら¹²⁾の報告がある。すなわち、充填塔で述べたごとく²⁾、八田¹⁶⁾、van Krevelen¹⁷⁾、吉田¹⁴⁾らの研究の結果、吸収速度と総括物質移動係数および反応係数の間に次の関係式が存在することが明らかにされた。

$$N'_A = (\pi D z) K'_{0G} (p_G - p_L) \quad (6)$$

$$1/K'_{0G} = 1/k_G + 1/H_0 \beta k_L \quad (7)$$

また、反応係数 β については

$$\beta = \frac{\gamma}{\tanh \gamma} \quad (\text{定常拡散に準拠した場合}) \quad (8)$$

$$\beta = \left(\gamma + \frac{\pi}{8\gamma} \right) \operatorname{erf} \left(\frac{2\gamma}{\sqrt{\pi}} \right) + \frac{1}{2} e^{-\frac{4\gamma^2}{\pi}} \quad (\text{非定常拡散に準拠した場合}) \quad (9)$$

ただし

$$\gamma = \sqrt{k_{II} C'_B D'_{AI}} / k_L \quad (10)$$

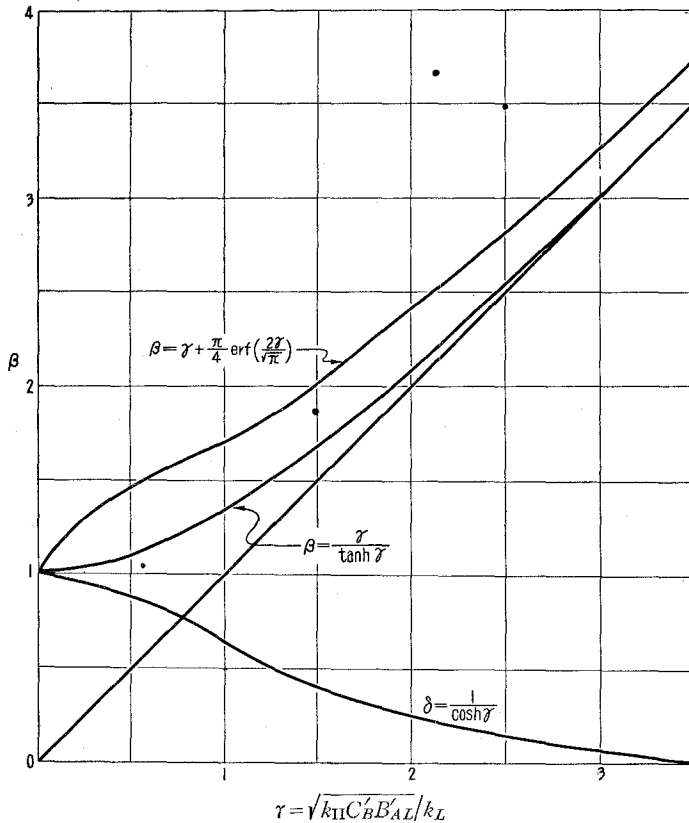


図-3

藤田はこの理論を濡壁塔に応用し、塔頂から入る液が塔底を去るまでの時間を (2) 式の θ と考え、気・液界面の C_i が塔内で一定、かつ液が塔底を去るときにも液本体中に炭酸ガスが充分拡散せず、液本体中の炭酸ガスの濃度 C [kgmol/m³]=0 が保たれているとすれば、

$$N'_{AG} = \beta k_L C_i \tag{11}$$

で表わし得、 β は r の関数で $r < 5$ でのみ差が表われる。(図-3)

§ 4. 実験結果および検討

I. 物理吸収

液、ガス分析結果より求めた吸収速度 N_A から (5) 式により総括物質移動係数 K_{0G} を計算しこれと (1) 式による k_G の計算値とから (4) 式で k_L を計算する。この k_L を用いて (3) 式にしたがって $k_L [z/D_{AZ}(g\nu_L)^{1/3}]^{1/2}$ を計算し、これを $(Re)_L$ に対して点綴したのが図-4 である。

なお、この場合、気相として純炭酸ガスを用いたから、ガス側に分圧勾配はなく、吸収に際して発生する熱量を無視できるとすれば、液境膜物質移動係数 k_L は次式で表わされる。

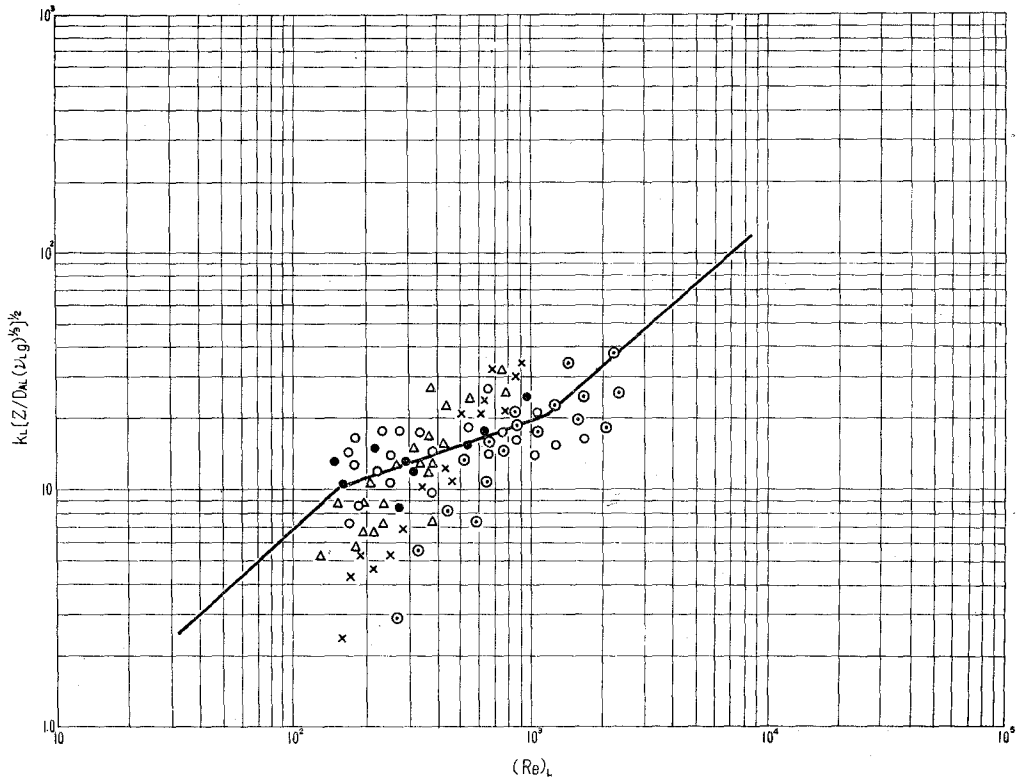


図-4

$$k_L = \frac{\Gamma}{\rho_{LZ}} \int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{C_s - C} = \frac{\Gamma}{\rho_{LZ}} \ln \frac{C_s - C_1}{C_s - C_2} \quad (12)$$

表-1

Exp. No.	Liq. Temp. (°C)	$(R_e)_L$	Liq. Conc. ($\frac{\text{kgmol}}{\text{m}^3}$)	Gas. Conc. (%)	$k_L Y$	k_L (m/hr)	N_{AG} ($\frac{\text{kgmol}}{\text{m}^2 \text{ hr}}$)	(K_{oZ}) (m/hr)	β
W 19	18.0	188.2	0.818	16.43	10.09	0.141	1.716	1.645	3.01
20	16.5	209.4		16.58	11.3	0.145	2.01	1.85	3.316
21	17.5	394.8		16.67	14.2	0.184	4.16	3.7	5.28
22	17.0	544.9		15.84	15.8	0.227	4.18	3.8	4.388
W 23	19.5	106.5	1.726	16.4	7.4	0.0709	2.15	2.065	6.811
24	19.5	140.8		16.43	10.0	0.0959	2.915	2.75	7.449
25	15.2	184.4		15.43	12.6	0.109	5.33	4.82	11.66
26	15.0	263.4		16.06	12.2	0.104	9.56	9.56	25.03
W 50	34.5	281.2	0.0528	16.79	12.5	0.212	0.705	0.81	1.236
51	29.0	581.4		17.00	16.2	0.259	1.612	1.535	1.961
52	30.0	914.7		16.29	18.7	0.306	2.91	2.75	2.957
53	33.0	1287.5		16.06	22.2	0.371	4.32	4.92	4.492
W 31	47.0	429.2	0.481	15.74	14.5	0.276	0.732	0.84	1.447
32	47.5	855.6		15.36	18.3	0.351	1.835	1.45	2.12
33	44.0	1128.5		15.81	20.0	0.375	2.765	2.30	3.08
34	45.5	1552.0		17.02	26.3	0.495	4.18	4.06	4.03
W 35	47.0	416.3	0.804	16.17	13.4	0.206	1.25	1.525	3.56
36	42.5	590.2		16.26	15.2	0.234	1.878	2.257	4.63
37	47.0	880.6		16.0	17.0	0.261	2.855	3.53	6.44
38	43.0	1040.8		16.18	18.5	0.285	3.98	5.54	9.28
W 39	45.5	203.5	1.773	16.40	11.2	0.157	1.21	1.48	4.57
40	43.0	317.9		16.40	13.2	0.184	2.1	2.25	5.96
41	43.0	484.9		16.11	15.2	0.212	3.77	4.05	9.327
42	48.5	714.2		16.25	17.2	0.251	5.73	6.88	13.89
74	6.0	154.0	0.0818	14.8	10.3	0.121	1.168	1.42	1.815
75	7.8	228.3		14.3	11.7	0.142	1.732	1.79	1.954
76	3.0	291.1		15.6	12.6	0.140	4.02	2.7	3.015
77	4.0	436.5		16.4	14.7	0.165	4.340	4.4	4.231
78	4.1	130.3	0.806	14.2	9.0	0.098	2.69	2.77	4.431
79	5.5	193.3		15.2	11.0	0.121	4.0	3.88	5.046
80	3.8	227.5		16.5	11.6	0.1213	6.86	6.12	8.20

(11) 式の k_L と (4) 式よりの k_L はほぼ満足すべき値を得た。

図-4 による結果は、必ずしも良好ではないが、前述の理論式より稍 k_L の値が大きくなっていることは、 $(Re)_L$ の小さい時は塔内壁が完全に濡れなくなるので有効接触面積が減ずるために k_L が大となるものと思われる。

また、藤田の式¹²⁾

$$k_L [z/D_{AL}(g_{VL})^{1/3}]^{1/2} = 1.90 (Re)_L^3 \quad (13)$$

と比較すると $(Re)_L > 1000$ の場合の藤田の実験と直線の傾斜が一致する。これは、Dukler¹⁸ の述べているように波立ちの影響と考えられる。

そのため、化学吸収の結果の整理に用いるの k_L 値としては、既往の藤田ら¹² の結果を平均して用いた。

II. 化学吸収

実験結果からの計算値の一部を表-1 に示す。

総括物質移動係数 K'_{OG}

吸収速度より (6) 式にしたがって総括物質移動係数 K'_{OG} を求め、それにおよぼす諸因子の影響を求めてみる。

ガス質量速度： 図-5 に示されるように、 $(Re)_G$ の大なる場合のみ次式を得た。

$$K'_{OG} = \alpha G^{0.4} \quad (14)$$

これは、 $\Gamma = 3.161 \times 10^2 \text{ kg/m}\cdot\text{hr}$ 、温度 45°C 、液濃度 0.8 kgmol/m^3 の場合で、矢木ら¹⁰ が苛性カリウム水溶液による炭酸ガス吸収での平均総括物質移動係数を安定流動区間で得た値と

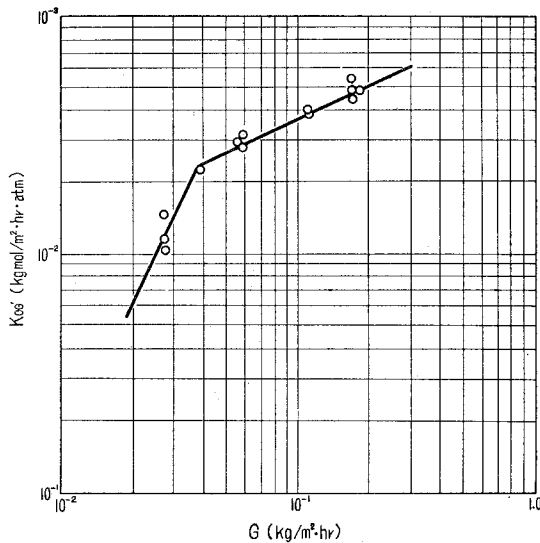


図-5

直線の傾斜が一致している。また $(Re)_G$ の低い場合は、(14)式より明らかなごとくガス境膜抵抗が波立ちなどのため無視できないゆえ、ガス流速が低くなるに従いその影響が大となり減少するものと考えられる。なお本条件のもとでのガスの限界速度は $G_G=20\sim 22$ m³/hr であり、 $(u_G)_C=2.2$ cm/sec である。また本実験結果は Whitman²⁰⁾ のプレート塔の考察を裏付けし得た。

液質量速度、溶液濃度、反応温度： K'_{OG} に対する $(Re)_L$ 、溶液濃度 N 、反応温度 t の影響を求めてみると 図-6 より N 、 t に対して直線関係が得られつぎの実験式を得る。

$$K'_{OG}=(1.48)(10^{-6})(Re)_L e^{1.064N-0.0277t} G_G^{0.14} \quad (15)$$

$(Re)_L$ の増加に対する K'_{OG} の増加はこの化学吸収の反応速度が比較的大であることを意味し、また液濃度、液温度については、反応する物質の特性に影響はあるも、濃度が大きなる程 K'_{OG} が増加し、反応温度が大きなる程或る程度まで反応速度は大になるが、同時に液の蒸気圧増加とともに反応抵抗も増加して総体的に K'_{OG} が減少する事が考えられた。

反応係数 β

$(Re)_G$ を一定にして求めた K'_{OG} と (1)式より計算した k_G (表-1 では一定) とさらにこれらの値を (9)式に代入して $H_0\beta k_L$ を計算した。一方図-4 の実線より $(Re)_L$ に対する $k_L Y$ ($Y=[z/D_{AL}(g\nu_L)^{1/3}]^{1/2}$) を求め、 Y を計算して k_L を求める。これに I 、 C 、 T より H_0 を求めて代入し

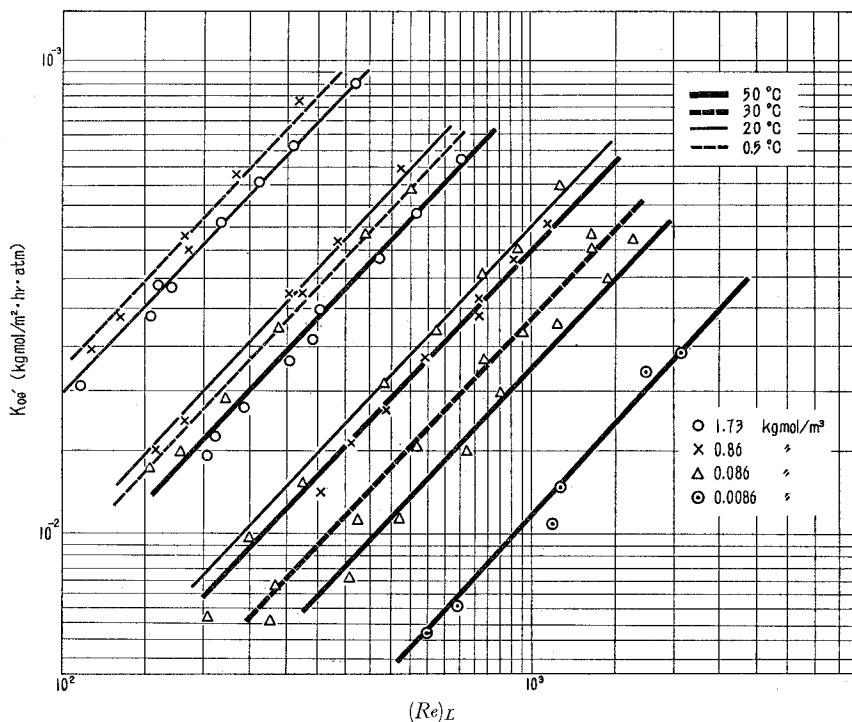


図-6

て β を求める。つぎに横軸に $\gamma = \sqrt{k_{II} C_B' D_{AL}' / k_L}$ 縦軸に β を点綴すれば 図-7 となり実験値は (3) および (10) 式にかなりよく一致する。(この場合 k_{II}^{21} , D_{AL}^{22} は文献より求めた。)

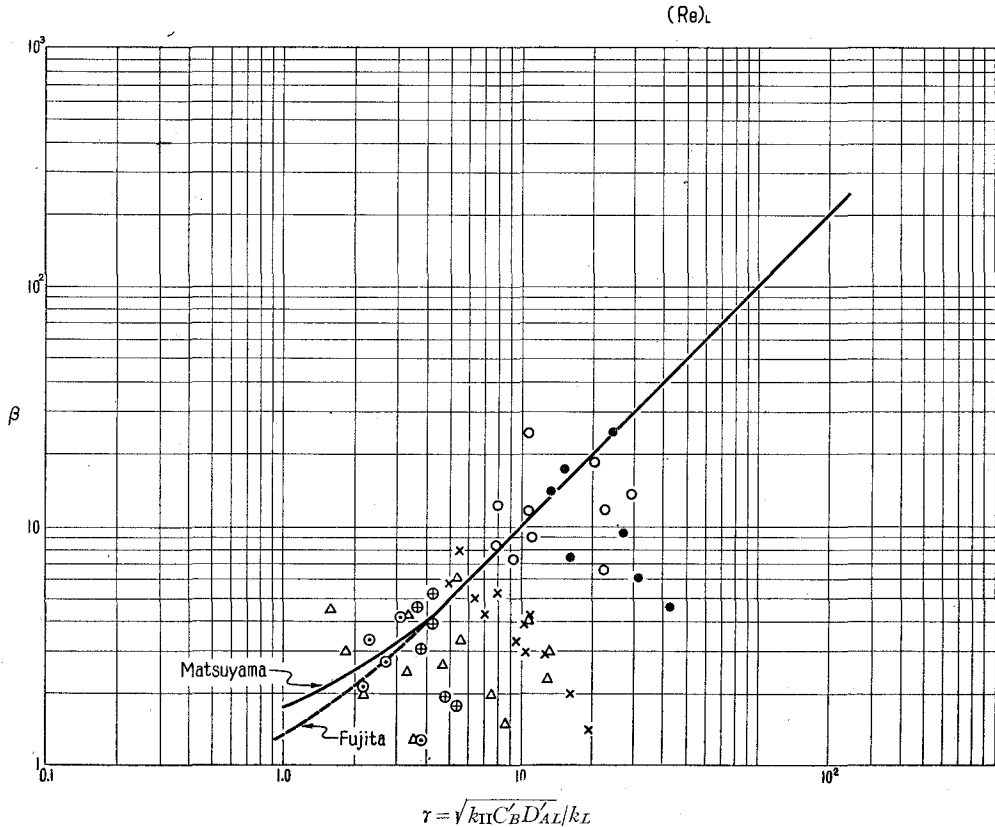


図-7

(Re)_L の大なるときは、理論曲線より小さい値が多く現われており、特に温度の高い場合にはなほだしいが、これは有効接触面積の問題より、むしろ理論式の仮定によるもの、または温度の高い場合に表面蒸発による飛沫同伴で、ガスを吸収した液の減少によるものなどに原因する。しかしながら、この程度の誤差を許せば前記の仮定が実際にもほぼ満足することが判明した。

§5. 結 言

工場操作における基礎資料を得るためと、充填塔の予備実験のために、濡壁塔を用いて水-炭酸ガス系の物理吸収、石炭酸ソーダ水溶液-炭酸ガス系の化学吸収を実験してつぎの結果を得た。

1. 物理吸収の結果、得た k_L は理論式をほぼ満足した。

2. 化学吸収実験より、総括物質移動係数 K'_{OG} に対し、ガス流量、液流量、液濃度および液温度に対して $\pm 50\%$ の誤差範囲でつぎの実験式を得た。

$$K'_{OG} = (1.48)(10^{-6})(R_e)_L e^{1.064 N - 0.0277 t} G^{0.14}$$

3. 反応係数 β を求め、ほぼ理論式に合致することを認めた。

(なお、工場装置の設計を上式で直ちに行なうことは、本実験範囲では不適当と思われるが充填塔実験、さらに工場操作充填塔実験の結果より、一応の目安となることを付記する)。

(昭和 37 年 4 月 30 日受理)

引用文字

C	: 液本体の炭酸ガスの濃度	[kgmol/m ³]
C_B	: 溶液濃度	[kgmol/m ³]
C_s	: 水中炭酸ガスの飽和濃度	[kgmol/m ³]
D_T	: 管内径	[m]
D_G	: 空気中の炭酸ガスの拡散係数	[m ² /hr]
D_{AL}	: 液中の炭酸ガスの拡散係数	[m ² /hr]
G	: ガス質量速度	[kg/m ² hr]
g	: 重力の加速度	[m/hr ²]
H_0	: 溶液中のヘンリー定数	[kgmol/m ³ ·atm]
K_{OG}	: 総括物質移動係数	[kgmol/m ² hr·atm]
k_{II}	: 反応速度定数	[m ³ /kgmol·hr]
k_G	: ガス側物質移動係数	[kgmol/m ² hr·atm]
k_L	: 液側物質移動係数	[m/hr]
L	: 液質量速度	[kg/m ² ·hr]
N_A	: 吸収速度	[kgmol/hr]
p	: ガス分圧	[atm]
$(R_e)_G$: ガスレイノルズ数 = $D_T G / \mu_G$	[-]
$(R_e)_L$: 液レイノルズ数 = $4\Gamma / \mu_L$	[-]
t	: 温度	[°C]
u	: 速度	[m/hr]
z	: 濡壁塔の高さ	[m]
ρ	: 密度	[kg/m ³]
μ	: 粘度	[kg/m·hr]
ν	: 運動粘度 = μ/ρ	[m ² /hr]
Γ	: 単位濡縁当りの流量速度	[kg/m·hr]
θ	: 反応時間	[hr]

添字 G はガス、 L は液を示し、1 は入口、2 は出口を示す。また ' 印のない場合は物理吸収を、' 印のある場合は化学吸収を示す。

文 献

- 1) 木村, et al: 室工大研報, **3**, 267 (1959)
- 2) 木村: 学位論文(京都大学)(1962), 本誌投稿中
- 3) 富士鉄化工会議資料
- 4) Gilliland & Sherwood: I. E. C., **26**, 516 (1934)

- 5) Linton & Sherwood: C. E. Progress, **46**, 258 (1950)
- 6) van Krevelen: Rec. Trav. Chim., **69**, 503 (1950)
- 7) 藤田 et al.: 化工, **16**, 399 (1952)
- 8) 亀井 et al.: 化工, **20**, 71 (1956)
- 9) 八田 et al.: 工化, **37**, 280 B (1934)
- 10) Miller & Henley: 卒業研究
- 11) Vyazovov: 卒業研究
- 12) 藤田 et al.: 化工, **18**, 73 (1954)
- 13) 松山: 化機, **14**, 245, 249 (1950)
- 14) 吉田 et al.: 化工協会東北大会発表 (於秋田) (1958)
- 15) Sherwood & Pigford: "Absorption and Extraction" 2 nd. Ed. P 84, 266 (1952)
- 16) 八田: Tech. Report, Tohoku Imp. Univ., **10**, 119 (1932)
- 17) van Krevelen & Hofstijzer: C. E. Progress, **44**, 529 (1948)
- 18) Dukler: Thesis in Chem. Eng., Univ. of Delaware, 1949.
- 19) 矢木 et al.: 化工, **18**, 479 (1954)
- 20) Whitman & Davis: I. E. C., **18**, 264 (1926)
- 21) 木村 et al.: 室工大研報, **3**, 587 (1961)
- 22) 木村: 化工, 27, 第1号 (1963).