

1. 緒言

今回の実験では、濡れ壁塔によるガス吸収を行う。ガス吸収は、溶媒への溶解度に差があるガスを溶媒に接触させることで特定成分を分離する分離手法である。

濡れ壁塔はその名の通り、壁面に流れている液膜にガスを接触させる方法である。この方法は気液の接触面積が大きいと、実験室以外で用いられることは少ない。他には充填塔・気泡塔など、効率をあげるために様々な工夫がなされている。

今回の実験では二酸化炭素＋水系で濡れ壁塔によるガス吸収を行う。実験値から液側物質移動係数を算出し、装置性能を評価する。また、既知の物質移動係数から吸収後の二酸化炭素濃度を予測する。

以上二つの解析から、各物理量がガス吸収というプロセスにどう影響するか、またどのように定義されており、どのような意味を持つかについて知る。以上のことから、ガス吸収について包括的に学ぶことが今回の実験の目的である。

2. 理論

■気液平衡について

まず、ガスと水が接触している状態において、ガスの溶解度はヘンリーの式に従うと考える。つまり、溶解させるガスの成分の分圧を $p_A[\text{Pa}]$, 飽和溶解度を $C_A[\text{mol/m}^3]$ とすると

$$p_A = HC_A \quad (1)$$

が成立する。今回は簡単のため、混合ガスではなく純粋な二酸化炭素・一気圧を吸収させる。つまり $p_A = 1[\text{MPa}]$ である。また、液相のモル密度・液相組成を x_A とすると (1) は

$$C_A = \rho_M x_A \quad (2)$$

とすると H は

$$H = \frac{K_H}{\rho_M} \quad (3)$$

と表される。 $\rho_M[\text{mol/m}^3]$ は液相のモル密度である。 $K_H[\text{Pa}]$, H はどちらもヘンリー定数とよばれ、温度 T と以下のような関係を持つ。

$$\ln \left(\frac{K_H}{165.8} \right) = A_H \left(1 - \frac{273.15}{T} \right) + B_H \ln \left(\frac{T}{273.15} \right) + C_H \left(\frac{T}{273.15} - 1 \right) \quad (4)$$

■液膜の流動について

液膜の流動状態は、流体の密度 ρ , 粘度 μ , 流速 u , 壁の直径 (代表ながさ) d によって決定される液膜 Re 数により、三種類に分類される。

$$Re = \frac{\rho_L u d}{\mu_L} = \frac{4\Gamma}{\mu_L} \quad (5)$$

Re 数は、流体にかかる粘性力と慣性力の比であるとも言える。この値によって流動状態は層流・疑層流・乱流に分類される。各状態に移り変わる時の Re 数の値を臨界 Re 数といい、疑層流と層流の遷移では以下の式で表される。

$$Re = 2.14 \times 10^{-5} \sigma^{-0.398} \rho_L^{0.398} \quad (6)$$

ここで σ は表面張力であり、温度によって異なるが物性値である。疑層流から乱流への遷移には幅があり、今回用いる水の場合は 1000~2000 の間である。 Γ は単位長さあたりの質量流量 (単位 kg/(m・s)) であり、以下の式で表される。

$$\Gamma = \frac{Q_L \rho_L}{\pi d} \quad (7)$$

液膜の厚さは流動状態によって異なる式で求めることができる。

- 層流

$$x_L = \left(\frac{3\mu_L^2}{4g\rho_L^2} \right)^{1/3} Re_L^{1/3} \quad (8)$$

- 疑層流

$$x_L = \left(\frac{3\mu_L^2}{4g\rho_L^2} \right) Re^{1/3} (1 - 31.9\sigma^{2.38} \mu_L^{-0.1} \rho_L^{0.1}) Re_L^{80\sigma^3} \quad (9)$$

- 乱流

$$x_L = 0.0735 \mu_L^{-0.68} \rho_L^{0.68} Re_L^{0.578} \quad (10)$$

■物質移動係数について

液膜の厚さ・流量から表面流速を以下の式で求めることができる。

$$v_s = \frac{3\Gamma}{2\rho_L x_L} \quad (11)$$

流速と塔の高さ L から接触時間は以下のように求められる。

$$t_c = \frac{L}{v_s} \quad (12)$$

物質移動係数 k_L は、ガスの分子が液中に移動する際の移動しやすさを示している。これは接触時間によって異なる値をとる。

接触時間 t_c	液側物質移動係数 k_L
短	$2\sqrt{\frac{D_L}{\pi t_c}} \quad (13)$
長	$3.412 \frac{D_L}{x_L} \quad (14)$

接触時間が短いと、拡散しきらない状態で流出してしまうことがあり、また液膜の表面しか影響しないため、物質移動係数に接触時間のパラメーターが含まれる。一方で、接触時間が長いとき、時間による制約がなくなるが液膜の厚さが関係する。

D_L は拡散係数である。

また、吸収の駆動力となるのは濃度勾配であり、これを表すために無次元濃度 E を以下のように定義する。ここで C_i は飽和濃度・ C_1 は入り口濃度・ C_2 は出口濃度である。

$$E = \frac{C_i - C_2}{C_i - C_1} \quad (15)$$

この値と、物質収支より導出した平均吸収速度式から、物質移動係数は以下のように表される。

$$k_L = \left(\frac{\Gamma}{\rho_L L} \right) \ln \frac{1}{E} \quad (16)$$

■HTU について

HTU とは Height of Transfer Unit の略であり、各液相移動単位 (Transfer Unit) に必要な塔の高さを表している。移動単位が大きいほどガス吸収は難しいということである。

また、HTU が大きいと各単位に必要な高さが大きいということであり、塔全体の高さを大きくとる必要がある。HTU は流動状態や液体の物性によって異なる。各流動状態における HTU (H_L) を以下の式に示す。また、この時の流動状態の判別は、(17) 式の臨界レイノルズ数 (層流→疑層流) で行う。

$$Re_{LC1} = 93.3 Sc^{-0.24} Ga^{0.08} \left(\frac{\sigma}{72} \right)^{0.3} \quad (17)$$

$$\bullet \text{ 層流 } H_L \left(\frac{\rho_L^2 g}{\mu_L^2} \right)^{1/3} = 22.8 Re_L^{0.5} Sc^{0.38} Ga^{0.04} \left(\frac{\sigma}{72} \right)^{0.15} \quad (18)$$

$$\bullet \text{ 疑層流 } H_L \left(\frac{\rho_L^2 g}{\mu_L^2} \right)^{1/3} = 2.36 Re_L^{1.0} Sc^{0.5} \quad (19)$$

$$\bullet \text{ 乱流 } H_L = 14 L Re_L^{0.3} Sc^{0.56} Ga^{-0.25} \quad (20)$$

式中の無次元数であるシュミット数 (Sc)・ガリレイ数 (Ga) はそれぞれ以下のように定義されている。

$$Sc = \frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \quad (21)$$

$$Ga = \frac{\rho_L^2 g L^3}{\mu_L^2} \quad (22)$$

シュミット数は動粘度と拡散係数の比、ガリレイ数は粘性力に対する重力の比である。

HTU と物質移動係数は以下の式で表すことができ、これらの式で出口濃度・物質移動係数・HTU を相互に算出することができる。

$$H_L = \frac{\Gamma}{\rho_L k_L} \quad (23)$$

3. 実験方法

■吸収実験

吸収実験の実験装置は以下の通りである。

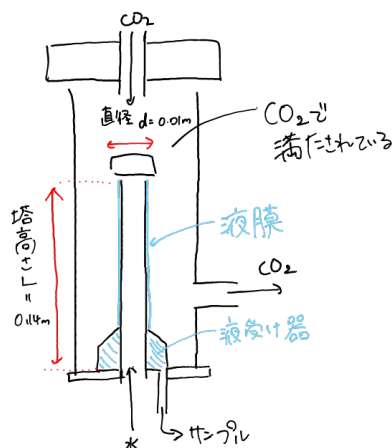


図1 実験装置図

水はいちどオーバーヘッドタンクを介して一定圧力としたあと、装置下部から供給される。この時の流入・流出それぞれの流量はバルブで調整される。円柱内部を通ったのち、キャップと円柱のつなぎ目から漏れ出す。円柱の外壁を通る間に液膜を形成し、ここでガス吸収がおこる。二酸化炭素は流量計・バブリングを介してから装置上部から供給した。バブリングを経ることで飽和水蒸気圧と同じ分圧の水蒸気を含むこととなり、液膜における水の蒸発を無くしている。

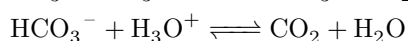
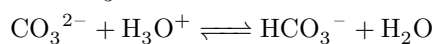
実際の実験手順を以下に示す。

1. 水道からオーバーヘッドタンクに水道水を供給した。
2. 濡れ壁塔下部のドレインコックをあけ、液入り口側のバルブを開いて液受け器のガスを排除した。
3. 流入がわバルブを開いて水道水を供給し、塔全体に液膜が形成されるようにした。
4. 流出側バルブを開き、液受け器内の液量を調節した。この時、液受けから溢れず、また接触時間が長くなりすぎないように、液面が液受けのふちよりわずかに下になるように調整した。
5. 液出口よりサンプルを 50cm³ 採集した。この時、濃度測定に用いるセル、採集用ビーカー、ピペットマンを全て流出液で共洗いした。また、採集後は即座に CO₂ 濃度を測定した。
6. 以上の操作を 4 種類の流量で行った。

■CO₂ 濃度測定

二酸化炭素濃度は CO₂ メーターによって測定したが、メーターの検定のため、NaHCO₃ を用いて濃度既知の二酸化炭素水溶液を作成し、検量線を作成した。

NaHCO₃ は水中で以下のような解離平衡にあり、炭酸イオンを発生する。



溶液を中～酸性に保つことで、下の平衡が優勢となる。さらに緩衝液としてクエン酸ナトリウム水溶液を加え

ることで pH を下げて平衡を右に移動させることで NaHCO_3 溶液には等モルの二酸化炭素が含まれているものとする。

実際の実験手順を以下に示す。

1. NaHCO_3 溶液を約 0.25[g] 秤量した。正確には 0.252[g] 使用した。
2. 500[cm³] メスフラスコにて定容し、およそ 6.0[mol/m³] の原液を調整した。
3. 原液を二倍・十倍に希釈し、三種類の濃度の標準溶液を得た。
4. CO_2 メーターの電極・セルを蒸留水で洗浄した。
5. 標準溶液 20mL をセルにうつし、クエン酸ナトリウム水溶液を 2mL 加え、スターラーチップを入れた。
6. 炭酸ガス電極をセルに挿入し、攪拌した。計測開始から 3 分後のメーターの読みを CO_2 濃度とした。
7. これを三種類の標準溶液で行い、横軸にメーターの読み、縦軸に CO_2 モル濃度を取ってプロットした。
これを線形近似し、検量線を得た。
8. 水道水について 4～7 の手順で測定を行い、検量線から CO_2 モル濃度を決定した。
9. 採取したサンプルについても 8 同様に CO_2 濃度を決定した。

4. 結果と課題

■二酸化炭素濃度測定

吸収後の二酸化炭素濃度を求めるにあたり、標準溶液濃度から検量線を求めた。各標準溶液のモル濃度、 CO_2 メーターの読みは以下の表の通りである。

モル濃度 [mol/m ³]	メーターの読み [%]
0.600	1.4
3.00	6.8
6.00	16.0

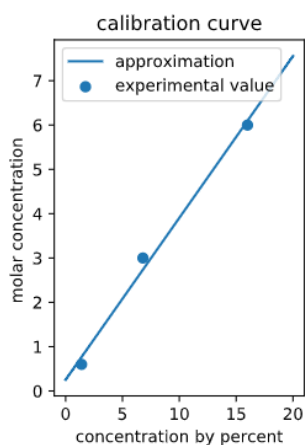


図 2 検量線

モル濃度を y 、メーターの読みを x とすると検量線は以下の式で表される直線である。

$$y = 0.365x + 0.254$$

■課題 1 水の流動状態

測定した各流量における Re 数、流動状態、液膜の厚さは以下の通りであった。臨界レイノルズ Re_{LC1} は以下の通りだったため、この値を用いて流動状態を判別した。また、流動状態より、(9) 式を用いて液膜の厚さを求めた。

$$Re_{LC1} = 40.2$$

流量 [dm ³ /min]	液膜 Re 数 [-]	流動状態	液膜の厚さ $\times 10^{-3}$ [m]
0.10	199	疑層流	0.259
0.20	399	疑層流	0.326
0.30	598	疑層流	0.373
0.40	798	疑層流	0.411

次に、各流量における接触時間、表面流速を (11),(12) 式から求めた。

流量 [dm ³ /min]	表面流速 [m/s]	接触時間 [s]
0.10	0.308	0.455
0.20	0.489	0.287
0.30	0.640	0.219
0.40	0.776	0.180

■課題 2 水への CO₂ の吸収

今回の実験における液温度、ヘンリー定数、飽和溶解度は以下の通りであった。

温度 [°C]	ヘンリー定数	飽和溶解度 [mol/m ³]
17.6	134.4	41.4

また、検量線の式から、各流量における出口 CO₂ 濃度, 入り口 CO₂ 濃度を求めた。

流量 [dm ³ /min]	モル濃度 [mol/m ³]	メーターの読み [%]
0.10	5.99	15.7
0.20	4.20	10.8
0.30	3.54	9.0
0.40	2.88	7.2
入り口	0.546	0.80

理論吸収速度式から導かれる (13), (14) 式より、接触時間を長い、短いとした時それぞれにおける物質移動係数 $k_{L_{long}}, k_{L_{short}}$ 、またそれぞれの物質移動係数と (15), (16) 式より、出口濃度 C_2 の予測値を求めた。この時、入り口濃度 C_1 、飽和濃度 C_i は上の表の値を用いた。

流量 [dm ³ /min]	$k_{L_{short}} [\times 10^{-5} \text{m/s}]$	$C_2(\text{短}) [\text{mol/m}^3]$	$k_{L_{long}} [\times 10^{-5} \text{m/s}]$	$C_2(\text{長}) [\text{mol/m}^3]$
0.10	6.71	7.15	2.12	2.75
0.20	8.45	4.84	1.68	1.44
0.30	9.67	3.86	1.46	1.06
0.40	10.6	3.30	1.33	0.89

次に、もう一つの物質移動係数の導出として移動単位高さ (HTU) を用いた。この時の物質移動係数を $k_{L_{HTU}}$ とした。17 式より臨界レイノルズ数は $Re = 16.77$ であると求められた。各流量における Re 数と (19) 式、臨界 Re 数より各流量における HTU を導出した。また、この HTU の値から (23) 式で物質移動係数を導出すると以下の通りとなった。

流量 [dm ³ /min]	液膜 Re 数 [-]	流動状態	HTU	$k_{L_{HTU}} [\times 10^{-5} \text{m/s}]$	接触時間 [s]
0.10	199.4	疑層流	0.59	8.99	0.455
0.20	398.8	疑層流	1.18	8.99	0.287
0.30	598.2	疑層流	1.77	8.99	0.218
0.40	797.6	疑層流	2.36	8.99	0.180

HTU から導出される物質移動係数は流量・接触時間によらず一定値となった。疑層流における HTU の推算式 (19) 式より、この状態での HTU はレイノルズ数、すなわち流量に比例すると言える。(23) 式より、物質移動係数と HTU は以下の関係にある。

$$H_L = \frac{\Gamma}{\rho_L k_L}$$

ここで、 Γ は流量と比例し HTU も流量に比例するため、流量に関する項が打ち消し合い k_L が一定値になると考える。

最後に、実験値から物質移動係数 $k_{L_{exp}}$ を求めた。出口濃度から (16) 式で無次元濃度 E を導出し、(17) 式より $k_{L_{exp}}$ を求めた。

流量 [dm ³ /min]	無次元濃度 [×]	$k_{L_{exp}}$ [$\times 10^{-5}$ m/s]
0.10	0.866	5.44
0.20	0.910	7.13
0.30	0.926	8.69
0.40	0.943	8.97

以上四種類の物質移動係数 $k_{L_{long}}$, $k_{L_{short}}$, $k_{L_{exp}}$, $k_{L_{HTU}}$ を接触時間に対して両対数プロットしたものを以下の図に示す。

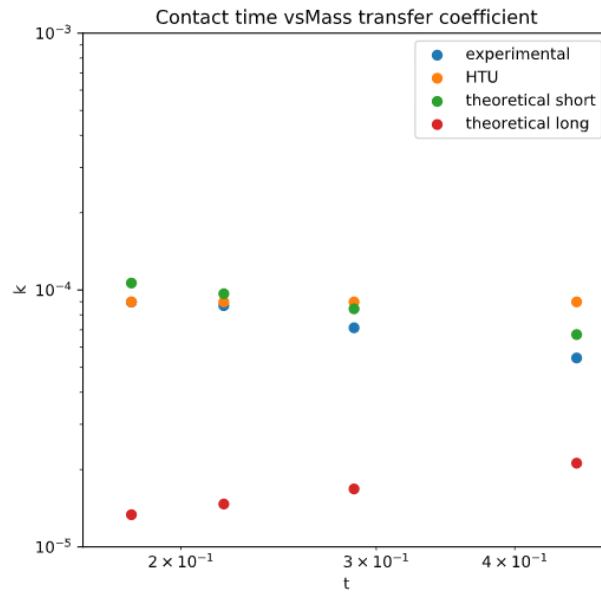


図3 物質移動係数、接触時間

接触時間に対する物質移動係数は、接触時間が短いと仮定した時の値が実験値を最もよく説明していると言える。

HTU から導出される物質移動係数は流量・接触時間によらず一定値となった。疑層流における HTU の推算式 (19) より、この状態での HTU はレイノルズ数、すなわち流量に比例すると言える。(23) 式より、物質移動係数と HTU は以下の関係にある。

$$H_L = \frac{\Gamma}{\rho_L k_L}$$

ここで、 Γ は流量に比例し HTU も流量に比例するため、流量に関する項が打ち消し合い k_L が一定値になると考える。

また、理論吸収速度式に関して以下のことが言える。接触時間が短い時、物質移動係数は接触時間の $-1/2$ 乗に比例する。両対数プロットにおいては 13 式から

$$\log k_L = -\frac{1}{2} \log t_c + \log \left(2 \sqrt{\frac{D_L}{\pi}} \right)$$

と傾き $-1/2$ の直線であると考えられる。これは、両対数プロットを線形近似した傾きからも同様のことが言えた。接触時間が長い時の物質移動係数に関しては、(14) 式より液膜の厚み x_L に反比例することがわかる。表面流

速 v_s は (11) 式の通り液膜の厚みに反比例し、(12) 式より表面流速と接触時間は反比例するため、物質移動係数は接触時間に比例すると考える。しかし、両対数プロットの線形近似の傾きは 0.5 であった。これは接触時間が十分でない時に (14) 式を用いたため式が不適当であったためと考える。

また、接触時間が短いと仮定した時、実験値においては接触時間が短いほど物質移動係数が大きくなる。これは、物質移動は濃度勾配にしたがって起こり、接触時間が短い、つまり流速が大きい時は液膜表面で CO_2 濃度が高い部分が下に流されることにより、液膜表面の CO_2 濃度が小さく、濃度勾配が大きく保たれるためであると考えられる。

また、 $k_{L_{exp}}$ を除く各物質移動係数から各流量における出口濃度を求め、実験値と共にプロットしたものを以下の図に示す。

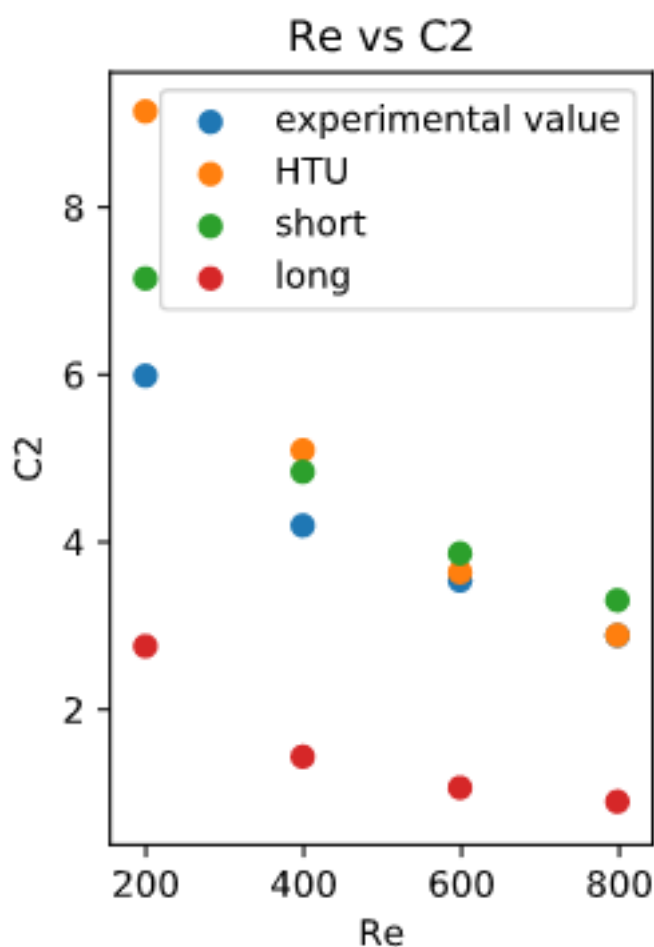


図4 レイノルズ数 対 出口濃度

どの物質移動係数を用いた時でも、出口濃度は Re 数が大きいほど小さくなり、また、変化の度合いは Re が大きくなるにつれて小さくなる、指数関数と似た傾向があった。これは (17) 式から考えても妥当である。また、二つのプロットより、同 Re 数での出口濃度の大小と同接触時間における物質移動係数の大小は一致していると言える。Re 数、接触時間はどちらも流量と関係しており、流量が大きければ Re 数は大きく、接触時間は小さくなる。

同流量において、物質移動係数が大きいモデルは塔出口濃度をより大きく予測していることが言える。

以上のことから、今回の実験結果を最も高精度で予測しているモデルは理論吸収速度式を用い、接触時間を十分短いと考えたものであると考える。

また、実験温度が低くなると密度、粘度共に増加する。密度の増加率は粘度の増加率よりも大きいいため、温度の低下により Re 数が増加したと考えることができる。同流量における Re 数の増加により、図 n のプロットは右にシフトするため、出口濃度は大きくなると考える。また、気体の飽和溶解度は (1)～(3) 式より低温ほど大きくなるため、吸収が起こりやすくなると考える。以上から、温度低下により出口濃度は大きくなると考える。

■課題 3 本実験内容の理解度および改善点などについて

- (a) 平衡論について、ヘンリーの法則の復習となった。移動現象論について、液膜表面の物質移動について理解することができた。特に、物質移動係数が何を意味し、それぞれどのような仮定の元導き出されたものか理解することで各モデルの特徴を理解することができた。
- (b) 各値を算出する際、記号と数値と意味が繋がらず、どの値を用いれば良いかがわかりにくかった。また、単位の変換がわかりにくかった。
- (c) 特になし
- (d) 特になし

5. 参考文献

- ベーシック分離工学 著：伊東章 発行：(株)化学同人 発行日：2013/3/15
- ベーシック移動現象論 著：吉川史郎 発行：(株)化学同人 発行日：2015/1/20