垂直円管内気液二相上昇流における気液間物質移動^{*} Gas-Liquid Mass Transfer in Upward Two-Phase Flow through a Vertical Tube

菊地 賢一^{**}
 KIKUCHI Kenichi

高橋 博^{**}
 TAKAHASHI Hiroshi

石田 和彦^{**}
 ISHIDA Kazuhiko

Abstract Oxygen absorption rates into water were measured to determine volumetric mass transfer coefficients, $k_L a$, in bubble and slug flow regimes of gas-liquid two-phase upflow through a 0.03m i.d. vertical tube. Axial local values of $k_L a$ decreased rapidly downstream from gas inlet. Axial averaged values of $k_L a$, which is denoted by $(\bar{k}_L a)_z$, were affected by gas velocity, u_{G0} , liquid velocity, u_{L0} , and distance from gas inlet, z , being correlated by the following equation :

$$(\bar{k}_L a)_z = 0.38 u_{G0}^{0.69} u_{L0}^{0.33} z^{-0.27}$$

Moreover, the liquid-side mass transfer coefficients, k_L , were calculated with the gas-liquid interfacial area obtained by the photographs of flow. The values of k_L were correlated well with the energy dissipation rate, which was consistent with the eddy cell model.

Keywords : Mass Transfer, Oxygen, Gas Absorption, Two-Phase Flow, Tube Reactor

1. 緒言

円管内気液二相流は、エアリフト型気泡塔や二重管式気泡塔などの気液接触装置の管内に見られるほか、単独の管型気液接触装置としても、液ガス流量比が大幅に変えられる、供給エネルギーに比して接触効率がよい、スケールアップが容易であるなどの特長を有するため、古くから多くの研究が行われてきた。それらの中で、気液間物質移動に関する研究はまず水平管を用いて行われ、1973年までの研究は、Kasturi and Stepanek[1]により紹介されている。それ以降では、Ziegler et

al.[3,4]の管型発酵器に関する研究、Zahn et al.[5]、Hatate et al.[6]らの酸素の吸収に関する研究が見られる。一方、垂直管を用いた研究は比較的新しく、Kress and Keyes[7]をはじめとして近年多く行われているが、対象としている流動領域はスラグ流[8,9]やアニュラー流[1,2,10-12]のようにガス速度の高い領域のものが多く、ガス速度の低い気泡流を含む領域を対象としたものは、Kress and Keyes[7]、Ziegler et al.[3]とToda et al.[13]のものしか見あたらない。また、それらの実験条件も限られている。今後、円管

* 1995.1.23 受付

** 秋田大学鉱山学部物質工学科 〒010 秋田市手形学園町1の1
 TEL(0188)33-5261 FAX(0188)37-0404

内気液二相流を気液接触装置として広く応用して行くためには、この領域の研究の蓄積が不可欠であろう。

本研究では、このような観点から、垂直円管内気液二相流において気泡流からスラグ流にわたる領域における酸素ガスの水への吸収速度を測定することにより気液間物質移動容量係数を求め、容量係数に与える液速度、ガス速度などの影響を調べ、容量係数の相関式を提出する。また別に写真撮影法により気液間接触面積を求めることにより液側物質移動係数を分離し、既往の相関式と比較する。

2. 実験装置及び方法

実験装置の概要をFig. 1に示す。垂直円管本体は内径3.0cm、長さ8.60mの透明アクリル樹脂製円管であり、エルボAの下流0.22mの位置にはガスの供給口が設けられている。ガス分散器は直径0.3mmφの小孔を同一円周上に等間隔で16個開けたものである。また、ガスの供給位置の下流2.00m及び5.00mには

圧力測定用タップ、0.70, 2.25, 3.75, 5.25, 8.35mの各位置には溶液採取用タップを設けてある。

気液二相流の流動状態の測定は写真撮影法により行った。すなわち、液、ガスの速度が定常に達したあと、ガス吹き込み口の下流4.14mに設けた撮影用ボックスにストロボ光を照射し、流れ軸を含む断面を写真撮影した。得られた断面に存在するすべての気泡及びスラグを回転楕円体に近似し、それぞれの気液界面積、及び体積を求めた。測定個数は、一つの実験条件について500-1000個とした。

ガス吸収の実験は、まず30℃の脱塩水を循環させコンプレッサーにより空気を吹き込み、溶液中の着目ガス成分の濃度を低く調整する。次に、ガスを純酸素に切り替え、吸収実験を開始する。ガスを切り替えた後は溶液を循環させず全量採取してその重量から液速度を計算した。また、反応管の入り口、出口、流れ方向の5点のタップから溶液を採取し、溶存酸素の濃度を求めた。溶存酸素の分析はウィンクラー・アジ化ナトリウム変法(JIS K-0101-1986)によった。

物質移動容量係数の計算は以下のようにして行った。まず、反応管内の流れは栓流であり、また気体のホールドアップは流れ方向で一定、さらにガスの吸収速度は液境膜内拡散律速と仮定し、液中の溶存酸素に関して物質収支をとると次式が得られる。

$$u_{L0}(dC/dz) = k_L a(C^* - C) \quad (1)$$

式中の飽和濃度 C^* は、管内の圧力が流れ方向に直線的に変化するとし、ヘンリーの法則が成り立つとすれば式(2)のように表される。

$$C^* = H p_1 + H(p_2 - p_1)z/z_T \quad (2)$$

実験から得られた流れ方向の濃度分布にスムースカーブを引き、それを微分して任意の位置における (dC/dz) を求め、式(1)、(2)を用いて物質移動容量係数の局所値を算出した。なお、酸素のヘンリー定数 H としては、 $11.7 \text{ mol/m}^3 \text{ MPa}(30^\circ\text{C})$ [14]を用いた。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

また、 $k_L a$ の局所値をもとに反応器入口から距離 z の位置までの平均の物質移動容量係数 $(\overline{k_L a})_z$ を算出した。

$$(\overline{k_L a})_z = (1/z) \int_0^z k_L a dz \quad (3)$$

3. 実験結果及び考察

3. 1 流動領域及び圧力損失

Fig. 2 の流動領域図中に本実験範囲を示す。図中の破線は気泡流からスラグ流への遷移を表し、空気-水系二相流に関する著者らの前報[15]で求められたものであり、本酸素-水系の場合もこの線の前後で遷移が見られた。Photo 1 には、液速度を1.0m/sとしガス速度を0.04-0.24m/sと変えた場合の流れの撮影結果の一例を示す。低ガス速度では気泡流なのに対し、0.18m/sではスラグが生じ始め、0.24m/sではスラグ流になっていることが分かる。

管内の圧力損失は全実験について圧力タップからのマンメータにより測定したが、その値は都田らの式[16]による推算値とほとんど

Fig. 2 Flow regime map and experimental conditions.

Fig. 3 Effect of gas velocity on gas-liquid interfacial area.

一致した。気体のホールドアップ e_G は、本報とはほぼ同一の実験装置を用いて締切法により測定した結果、赤川[17]の式に一致することを確認しており[20]、後に述べる種々の計算の際には赤川の式による推算値を用いた。

3. 2 気液界面積

写真撮影法により求めた気液界面積 a の例を Fig. 3 に示す。これらはガス入口から4.14 mにおける局所値である。液速度 $u_{L0} = 0.75$ m/s の場合、 a はガス速度 u_{G0} が高くなるにつれて直線的に増加して行くが、 $u_{G0} = 0.15$ m/sあたりから減少する。これはこのガス速度付近からスラグが生じるためであり、0.15 m/sは流れが気泡流からスラグ流に転じる臨界速度といえる。この臨界速度は液速度が高くなるにつれて高くなり、Fig. 2 の流動領域

Photo 1 Typical gas-liquid upward flow ($u_{L0} = 1.0$ m/s, $z = 4.14$ m).

Fig. 4 Profiles of (a) oxygen concentration and (b) volumetric mass transfer coefficients in reactor tube.

図中の破線が表す速度とはほぼ一致した。

3. 3 物質移動容量係数

Fig. 4-a)に、ガス吸収実験における液中ガス成分濃度の円管流れ方向分布を示す。溶存酸素の濃度はガス入り口から4 mほどの間に急激に増加し、それ以降は緩やかに増加している。また濃度はガス速度が高くなるにつれて高くなる。Fig. 4-b)には、これらの濃度分布をもとに算出した $k_L a$ の分布を示す。 $k_L a$ は反応管入り口から急激に減少するが、4 mほどで減少は緩やかになり、しだいにほぼ一定値に近づくように見える。流れ方向に $k_L a$ が変化する同様な傾向は、Toda et al. [13]の炭酸ガスの吸収や只木ら[29]の炭酸ガスの放散でも報告されている。これらの $k_L a$ の変化の原因としては、気泡の合体による気液界面積 a の減少、あるいは水中の微量汚染物質の気液界面への吸着による k_L の減少[29]などが考えられる。垂直円管内上昇流の助走区間で気泡の急激な合体が生じることは畠山ら[28]の流動実験により明らかにされており、また本実験のように脱塩水を用いた場合気泡の合体が進み易いことも一般的に知られている。しかしながら、汚染物質の吸着により吸

Fig. 5 Effects of gas and liquid velocities on $(k_L a)_{z_T}$ for oxygen absorption.

収速度が変化する現象についての詳細な研究は見あたらない。本実験結果はこのような因子の複合効果と考えられるが、詳細は不明である。

Fig. 4-b)の結果を用いると、ガスの入口から出口($z_T=8.35\text{m}$)までの平均の物質移動容量係数 $(k_L a)_{z_T}$ を式(3)で計算できる。Fig. 5は $(k_L a)_{z_T}$ を、液・ガス速度をパラメータとして示したものである。 $(k_L a)_{z_T}$ はガス速度あるいは液速度が高くなるにつれて増加する。Fig. 2によれば本実験条件の大半は気泡流領域であるが $u_{L0}=0.75$ あるいは 1.0m/s で、かつ $u_{G0}=0.15\text{m/s}$ 程度以上ではスラグ流領域にはいつている。しかし、 $(k_L a)_{z_T}$ にはこれらの巨視的流動状態の影響は明確には見られない。図中には既往の実験式による推算値も合わせて示してある。Tomida et al. [10]の式は次のように表されるが、

$$\overline{k_L a} = 10^{-4} (\Delta p / \Delta z)_f D_T \rho^{0.5} D^{0.5} e_G \mu^{-1.5} \times (\mu / \mu_w)^{1.7} (\sigma / \sigma_w)^{0.5} \quad (4)$$

これはスラグからアニュラー流にわたる高速度領域で得られものであり、実験値より数倍

大きい値を示しているのもこの理由によるものと考えられる。一方、Akita & Yoshida [18]の式は次のように表される。

$$\overline{k_L a} D_T^2 / D = 0.6 (\nu / D)^{0.50} (g D_T^2 \rho / \sigma)^{0.62} (g D_T^3 / \nu^2)^{0.31} e_G^{1.1} \quad (5)$$

この式は、気泡塔に関する式であるが、流動に関係するパラメータがガスホールドアップ e_G のみであることから、本実験の液・ガス速度から赤川[17]の式を用いて e_G を計算し、その値を代入することにより容量係数を求めた。ただし、 $u_{L0} = 0$ の e_G は気泡塔に関する Akita & Yoshida [18] の式により求めた。計算値は、 $u_{L0} = 0$ の場合にはほぼ実験値と一致しているが、他の値は実験値より数分の1小さい。すなわち、ガスホールドアップが同じ場合、容量係数は気液二相流より気泡塔の方が小さい。これは、気泡塔の場合は液速度がゼロのため液の逆混合が激しく気泡の合体が起こり易いのに対し、二相流の場合には Fig. 2 のように気泡流領域での実験のため気泡塔ほどの合体が起こらなかったことによるものと考えられる。

Fig. 5 には $z=0-z_T$ 間の平均物質移動容量係数を示したが、容量係数は Fig. 4-b) に見られるように流れ方向に分布を示しているから、任意の距離 z までの平均物質移動容量係数 $(\overline{k_L a})_z$ が計算できる。それを全実験値について計算し整理した結果、式(6)が得られた。

$$(\overline{k_L a})_z = 0.38 u_{G0}^{0.69} u_{L0}^{0.33} z^{-0.27} \quad (6)$$

さて、これまでの相関はいずれも、液速度・ガス速度をパラメータに用いてきたが、以下のように、管内に加えられた動力から計算されるエネルギー消散速度をパラメータとして

Fig. 6 Correlation of $(\overline{k_L a})_{z_T}$ with energy dissipation rate for oxygen absorption.

用いる相関方法も行われている。例えば、Jepsen [19] は、水平管による酸素ガスの吸収実験を行い ϵ の大きい値に対して次式を提出している。式中の ϵ は、液体単位質量当たりのエネルギー消散速度である*)。

$$\overline{k_L a} = 9.29 \epsilon^{0.79} \rho^{0.79} D^{0.50} \sigma^{0.50} \mu^{0.05} \quad (7)$$

また、Ziegler et al. [3] は水平及び垂直管からなる矩形のループ式発酵器を用いて酸素の吸収実験を行い、次式を得ている*)。

$$\overline{k_L a} = 5.87 \times 10^{-3} \epsilon^{0.4} \rho^{0.4} u_{G0}^{0.4} \quad (8)$$

本吸収実験の結果を ϵ を用いて計算し、式(7)、(8)と比較したのが Fig. 6 である。ただし、 ϵ の計算には次式(9) [20] を用いた。

$$\epsilon = u_{G0} g - e_G u_{L0} g / (1 - e_G) + (\Delta p / \Delta z)_f (u_{L0} + u_{G0}) / (1 - e_G) \rho \quad (9)$$

図によれば、ガス速度が高い場合の実験結果は Ziegler et al. [3] の式に近い値を示すが、全体的には推算値よりかなり低い値を示している。これは、文献値のガス速度が本研究よりかなり高いことと、水平管と垂直管では気

*) Jepsen [19], Ziegler et al. [3] の原著における ϵ は、液体単位体積当たりで定義されているが、近年よく用いられる液体単位質量当たりの定義に換算した。

泡の流動様式がかなり異なることによるものと考えられる。

3. 4 物質移動係数

吸収実験で得られた $z=4.14\text{m}$ の位置における物質移動容量係数 $\overline{k_L a}$ を気液界面積 a で割ることにより、物質移動係数 k_L を分離した。流動領域は気泡流領域に限定した。得られた結果をFig. 7-b)に示す。なお、Fig. 7-a)は写真撮影法で得た気泡径 D_B (Sauter diameter)である。気泡径分布の標準偏差は20-25%の範囲であり、一例として、 $u_{L0}=2.0\text{ m/s}$ の場合の偏差を図中に示した。図によれば、物質移動係数は、低ガス速度を除き、ガス速度が高くなるにつれて徐々に増加する傾向にある。また、液速度が高くなっても増加する。図中の実線は、Calderbank & Moo-Young[21]の次式による推算値である。

$$D_B \geq 2.5\text{mm}, k_L = 0.42 Sc^{-1/2} (\Delta \rho \mu g / \rho^2)^{1/3} \quad (10)$$

Fig. 7 Effects of gas and liquid velocities on (a) Sauter mean bubble diameter and (b) liquid-side mass transfer coefficient for oxygen absorption.

$$D_B \leq 1.0\text{mm}, k_L = 0.31 Sc^{-2/3} (\Delta \rho \mu g / \rho^2)^{1/3} \quad (11)$$

本実験結果は、気泡径が2.5mm以上に適用できる式(10)の値にはほぼ一致しており、気泡径の実験値もほぼこの条件を満足している。また、気泡径が小さい方が、物質移動係数が大きくなっているが、この傾向は静止流体中を上昇する単一気泡に関するMotargemi & Jameson[22]の実験結果と一致している。

気液間物質移動における液側物質移動についての理論や実験式は古くから提出されており、以降ではその代表的なものと本実験結果を比較した。まず、Fig. 7-a)の気泡径 D_B をもとに、Motargemi & Jameson[22]の結果より静止液体中の気泡の上昇速度 u_B を推算して気液の接触時間 $t_e (= D_B / u_B)$ を求め、それらの値を用いてHigbie[23]による非定常ガス吸収理論の次式から k_L を計算した。

$$k_L = 2(D / \pi t_e)^{1/2} \quad (12)$$

得られた結果は、 $\pm 30\%$ の範囲で実験値と一致した。したがって、本実験範囲における気泡からの物質移動は静止液体を上昇する気泡からの物質移動とオーダー的に同程度と考えられる。

次に、パワーグループ($\varepsilon^{1/3} D_B^{4/3} / \nu$)を用いた相関をFig. 8に示す。実線は、エディセルモデル(eddy cell model)として有名なLamont & Scott[25]によるもの(式(13))とそれを修正したRisse et al.[26]によるもの(式(14))、さらにこの相関方法では初期のものとして知られているCalderbank & Moo-Young[21]によるもの(式(15))と最近の著者ら[27]によるもの(式(16))である。

$$k_L = 0.4 (\varepsilon \nu)^{1/4} Sc^{-1/2} \quad (13)$$

$$k_L = 0.2 (\varepsilon \nu)^{1/4} Sc^{-1/2} \quad (14)$$

$$k_L = 0.13 (\varepsilon \nu)^{1/4} Sc^{-2/3} \quad (15)$$

Fig. 8 Correlations of $ShSc^{-1/2}$ with and specific power group for oxygen absorption ($Sc=286$).

$$Sh = 2 + 0.47 (\epsilon^{1/3} D_B^{4/3} / \nu)^{0.63} Sc^{1/3} \quad (16)$$

実験結果は、式(9)により ϵ を計算してプロットしたものである。図によれば、実験値は液速度によらずほぼ一致しており、その傾きから、 k_L はエネルギー消散速度のほぼ1/4乗に依存しており、エディセルモデルから予想される結果に一致した。しかしその絶対値は Lamont & Scott の式より小さく、Risse et al. の式に近い値を示した。一方、Kikuchi et al. や Calderbank & Moo-Young の式よりは大きな値を示した。これは、これらの2式が固液間の物質移動を対象としたものであり、気液界面のように物質移動界面が滑る場合の物質移動の説明には不適当なためと考えられる。

4. 結 言

垂直円管内気液二相流の気泡流及びスラグ流領域において酸素の脱塩水への吸収実験を行い、次の結果を得た。

物質移動容量係数は、ガスの入り口から下流に進むにつれて急激に減少した。流れ方向

の平均の物質移動容量係数は、ガス速度、液速度、円管の長さに影響を受け、式(6)で良好に相関づけられた。

液側物質移動係数は、低ガス速度を除き、ガス速度及び液速度が高くなるにつれて増加した。実験値はエネルギー消散速度によって相関でき、相関式の傾きは Lamont and Scott らのエディセルモデルの傾きに一致した。

謝 辞

佐藤幸保技官、学生の菅原 純、民部将二の各氏には実験の面で助力を得た。ここに記して謝意を表します。

Nomenclature

a	: gas-liquid interfacial area per unit volume of tube	[1/m]
C	: concentration	[mol/m ³]
C^*	: saturated concentration	[mol/m ³]
D	: diffusivity	[m ² /s]
D_B	: Sauter mean bubble diameter	[m]
D_T	: tube diameter	[m]
e_G	: gas holdup	[-]
g	: gravitational acceleration	[m/s ²]
H	: Henry constant	[mol/m ³ Pa]
k_L	: liquid-side mass transfer coefficient	[m/s]
k_{La}	: volumetric mass transfer coefficient	[1/s]
$(\overline{k_L a})_z$	: axially averaged ($z=0 \sim z$) value of $k_L a$	[1/s]
$(\overline{k_L a})_{z_T}$	: axially averaged ($z=0 \sim z_T$) value of $k_L a$	[1/s]
p_1	: pressure at reactor inlet ($z=0$)	[Pa]
p_2	: pressure at reactor outlet ($z=z_T$)	[Pa]
$(\Delta p / \Delta z)_f$	: pressure gradient	[Pa/m]
Re_B	: Reynolds number ($= D_B u_B / \nu$)	[-]
Sc	: Schmidt number ($= \nu / D$)	[-]
Sh	: Sherwood number ($= k_L D_B / D$)	[-]
t_c	: gas-liquid contact time	[s]
u_B	: relative velocity of bubble to liquid	[m/s]
u_{G0}	: superficial velocity of gas	[m/s]
u_{L0}	: superficial velocity of liquid	[m/s]
z	: distance from gas inlet	[m]
z_T	: distance from gas inlet to last sampling-tap ($= 8.35$ m)	[m]

(Greek letters)

ϵ	: energy dissipation rate per unit mass of liquid	[m ² /s ³]
------------	---	-----------------------------------

μ	: viscosity of liquid	[Pa s]
μ_w	: viscosity of water	[Pa s]
ν	: kinematic viscosity of liquid	[m ² /s]
ρ	: density of liquid	[kg/m ³]
$\Delta\rho$	: difference in density between liquid and gas	[kg/m ³]
σ	: surface tension of liquid	[N/m]
σ_w	: surface tension of water	[N/m]

参考文献

- [1] Kasturi, G. and J.B. Stepanek, Chem. Eng. Sci., Vol. 29, 1849-1856 (1974).
- [2] Shilimkan, R.V. and J.B. Stepanek, Chem. Eng. Sci., Vol. 32, 1397-1400 (1977).
- [3] Ziegler, H., D. Meister and I.J. Dunn, Biotech. Bioeng., Vol. 19, 507-525 (1977).
- [4] Ziegler, H., I.J. Dunn and J.R. Bourne, Biotech. Bioeng., Vol. 22, 1613-1635 (1980).
- [5] Zahn, A., et al., Coll. Czech. Chem. Commun., Vol. 50, 745-756 (1985).
- [6] Hatate, Y., et al., Proc. The Asian Conf. on Fluidized Bed and Three-Phase Reactors, Tokyo, Japan, 480-488 (1991).
- [7] Kress, T.S. and J.J. Keyes, Jr., Chem. Eng. Sci., Vol. 28, 1809-1823 (1973).
- [8] Niranjana, K., et al., Chem. Eng. Sci., Vol. 43, 1247-1252 (1988).
- [9] Sena Esteves, M.T. and J.R.F. Guedes De Carvalho, Chem. Eng. Sci., Vol. 48, 3497-3506 (1993).
- [10] Tomida, T., M. Yoshida and T. Okazaki, J. Chem. Eng. Jpn., Vol. 9, No. 6, 464-468 (1976).
- [11] Tomida, T., F. Yusa and T. Okazaki, Chem. Eng. J., Vol. 16, 81-88 (1978).
- [12] Tomida, T., Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, 1472-1475 (1987).
- [13] Toda, M., et al., Proc. The Intl. Conf. on Multiphase Flows '91-Tsukuba, 2, 225-228 (1991).
- [14] 化学工学会編、化学工学便覧第5版、丸善、東京(1988)。
- [15] 菊地賢一ほか、化学工学論文集、Vol. 21, No. 4, 832-835 (1995)。
- [16] 都田昌之ほか、化学工学論文集、Vol. 8, No. 4, 380-386 (1982)。
- [17] 赤川浩爾、日本機械学会論文集、Vol. 23, No. 128, 285-291 (1957)。
- [18] Akita, K. and F. Yoshida, Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev., Vol. 12, 76-80 (1973)。
- [19] Jepsen, J.C., A.I. Ch.E. J., Vol. 16, No. 5, 705-711 (1970)。
- [20] 菊地賢一ほか、混相流、Vol. 4, No. 1, 21-31 (1990)。
- [21] Calderbank, P.H. and M.B. Moo-Young, Chem. Eng. Sci., Vol. 16, Nos. 1&2, 39-54 (1961)。
- [22] Motarjemi, M. and G.J. Jameson, Chem. Eng. Sci., Vol. 33, 1415-1423 (1978)。
- [23] Higbie, R., Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., Vol. 31, 365-389 (1935)。
- [24] Ranz, W.E. and W.R. Marshall, Chem. Eng. Prog., Vol. 48, No. 3, 141-146, 173-180 (1952)。
- [25] Lamont, J.C. and D.S. Scott, A.I. Ch.E. J., Vol. 16, No. 4, 513-519 (1970)。
- [26] Risse, F.U., P. Weiland and U. Onken, Ger. Chem. Eng., Vol. 9, 107-117 (1986)。
- [27] Kikuchi, K., et al., J. Chem. Eng. Jpn., Vol. 20, No. 2, 134-140 (1987)。
- [28] 畠山信夫ほか、日本鉱業会誌、Vol. 100, No. 1157, 575-580 (1984)。
- [29] 只木楨力、前田四郎、化学工学、Vol. 27, 808-814 (1963)。