[ノート]

石灰水のスプレーによる二酸化炭素の吸収

谷口 泉*, 横山 拓己, 浅野 康一

東京工業大学工学部化学工学科, 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

(平成9年8月18日受理)

小型スプレー塔を用いたガス吸収に関する実験的研究が、二酸化炭素-空気-水酸化カルシウム水溶液系で噴霧液流量 $L=3\sim8\times10^{-3}$ kg/s, ガス流量 $G=0.5\sim2.0\times10^{-3}$ kg/s および供給ガス濃度 $y=0.1\sim1.0$ の範囲で行われた。二酸化炭素の無次元吸収速度の実測値は、供給ガス濃度が $y\leq0.2$ の場合、不可逆二次反応を伴う固体球浸透モデルによる理論値と良好に一致した。しかしながら、供給ガス濃度およびフーリエ数が増加するに伴い理論値からのずれが大きくなった。これは、液滴の気液界面近傍における炭酸カルシウムの沈殿の形成によるものと思われる。

1. 緒 言

火力発電所、化学工場、ゴミ焼却場などから排出される二酸化硫黄、塩化水素あるいは二酸化炭素などの酸性ガスの排出が大気汚染および地球温暖化の観点から重要な社会問題となっている。これらの酸性排ガスの回収法としては、主に吸収液を微粒化し酸性ガスと直接接触させ回収するスプレー塔によるガス回収法が用いられている。このスプレー塔による回収は、装置内の圧力損失が小さく、気液接触面積および液ガス比を容易に大きくとることができ、装置の構造が簡単のため建設コストも安いなどの多くの利点を有している。

これまでスプレー塔によるガス回収の研究は、Mehta と Sharma¹⁾, Pinilla²⁾, Herskwowits³⁾ などによって報告されているが、これらは物質移動容量係数のような装置工学的パラメーターを用いてガス回収機構の検討を行っている。しかしながら、物質移動容量係数は、液ガス比などの操作条件だけでなく噴霧ノズルやスプレー塔の形状が変われば変化するため、必ずしも吸収機構を解明する上で適切なパラメーターとは言えない。最近、著者らは、物質移動容量係数を用いるのではなく、個々の噴霧液滴の運動およびガス吸収機構に着目した手法によりスプレー塔におけるガス回収機構を解明することを目的とし、まずその基礎として自由落下する水および水酸化ナトリウム水溶液の単一液滴による二酸化炭素の吸収実験⁴⁾を行った。さらに、小型スプレー塔を用いて水および水酸化ナトリウム水溶液の噴霧による二酸化炭素の吸収実験^{5)~7)}を行うことで、その回収機構を実験的に解明した。しかしながら、吸収されたガスが反応により沈殿を生成させる場合についてはほとんど解明されていないのが現状である。そこで本研究は小型スプレー塔を用いて、石灰水のスプレーによる二酸化炭素の吸収実験を行い、反応により固体の沈殿が生成する場合の吸収機構について実験的に検討を行う。

2. 実験装置および方法

2.1. 実験装置

Fig. 1 は実験装置の概略図を示したものである。使用した

* 連絡先

Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

塔本体は内径 180 mm, 高さ 550 mm のアクリル樹脂製の円筒容器で、その中心軸上にはオリフィス径 0.78 mm の渦巻き型フルコーンノズル (Spray System 社製, 1/4TTD1-35) が鉛直下向きに取り付けられている。また塔側面には、液滴個数流束および滴径分布を測定する際に用いられるサンプリング装置を設置するために、スプレーノズル先端から鉛直下向き $z=0.167$, 0.267 および 0.367 m の位置に穴が設けられている。

二酸化炭素はガスボンベより供給されオリフィス流量計で流量を測定された後に、ブロワーにより供給された空気と充てん塔内で混合されスプレー塔内に流入する。塔内における二酸化炭素濃度は CO₂ メーター (飯島電子工業(株), LX-710) を

用いて測定した。石灰水はマグネットギヤーポンプによって供給され、ロータメーターで流量を測定された後にスプレーノズルから塔内に噴霧される。

2.2. 実験方法

2.2.1. 二酸化炭素吸収量

ノズルから噴霧された石灰水への二酸化炭素の局所吸収量 ω_r は、噴霧ノズルからの距離 $z = 0.167, 0.267$ および 0.367 m で半径方向距離 $r = 0, 0.015, 0.03, 0.045$ m の各位置で液を約 4 cc サンプリングし、二酸化炭素の吸収により生じた炭酸カルシウムの沈殿をろ過して得られた清澄液を中和滴定法により濃度分析することから求めた。測定に用いたサンプリング装置は前報⁷⁾で報告済みである。測定は各位置で 5 回行い、その平均値を用いた。なお、測定値のばらつきは局所吸収量に関して最大 8% であった。

噴霧ノズルからの距離 $z = 0.167, 0.267$, および 0.367 m までの間に吸収された二酸化炭素の全吸収量 W は、各半径方向における局所吸収量の実測値から Eq. (1) より求めた。

$$W = \int_0^{D_T/2} L_r \cdot \omega_r \cdot 2\pi r dr \quad (1)$$

2.2.2. 無次元吸収速度

無次元の吸収速度 Sh_d は Eq. (2), (3) より求めた。

$$Sh_d = \overline{N}_A \cdot \overline{D}_V / \rho_L D_A \omega_{Ai} \quad (2)$$

$$\overline{N}_A = \frac{W}{\left(\overline{N}_d \cdot \frac{\pi}{4} D_f^2 \right) \cdot \pi D_V^2 \cdot t} \quad (3)$$

なお、無次元吸収速度を求める際に必要となる塔断面平均の液滴個数流束 $\overline{N}_A$ および体積平均径 $\overline{D}_V$ は、前報⁷⁾で報告した実測値および実験式:

$$\frac{\overline{D}_V}{D_n} = 0.14 + \frac{55.9}{We} + \frac{9660}{We^2} \quad (4)$$

を用いた。また、気液の接触時間 t は、噴霧液滴群の運動に対して液滴間の干渉効果がないものとして、単一液滴の運動に関するシミュレーションより求めた。

2.3. 物性値の推算法

電解質溶液中における二酸化炭素の拡散係数は Stokes-Einstein 式を、水における二酸化炭素の拡散係数は Wilke-Chang 式⁹⁾を用いて推算した。水酸化カルシウム水溶液における二酸化炭素の飽和濃度は Eq. (5) を用いて推算した。

$$\log(c_{Ai}/c_{Ai,W}) = -hI \quad (5)$$

2.4. 実験範囲

実験は、吸収液の初期濃度 $c_{B0} = 0.03$ mol/l、噴霧液体およびガス温度が 285~291 K のほぼ一定の条件で、噴霧液流量 $L = 3 \sim 8 \times 10^{-3}$ kg/s、供給ガス流量 $G = 0.5 \sim 2.0 \times 10^{-3}$ kg/s、供給ガス濃度 $y = 0.2 \sim 1.0$ の範囲で行った。

3. 実験結果および考察

3.1. 二酸化炭素の吸収量

Fig. 2 は、噴霧液流量 $L = 6 \times 10^{-3}$ kg/s、ガス流量 $G = 5 \times 10^{-4}$ kg/s、供給ガスの入口濃度 $y = 0.2$ の条件における二酸化炭素吸収量の半径方向分布を示したものである。吸収液の初期濃度は $c_{B0} = 0.03$ mol/l である。図の縦軸は局所二酸化炭素吸収量であり、横軸はノズルの中心軸からの半径方向距離 r である。パラ

Fig. 2 Radial Distribution of Amount of Carbon Dioxide Absorbed into Lime Water Drops at $L = 6.0 \times 10^{-3}$ kg/s, $G = 5.0 \times 10^{-4}$ and $y = 0.2$

Fig. 3 Axial Distribution of Amount of Carbon Dioxide Absorbed into Lime Water Drops for Various Mass Flow Rates of Liquid at $y = 0.2$

メーターはノズルからの軸方向距離である。局所の二酸化炭素吸収量は半径方向に関してはほぼ一様な分布を示し、噴霧ノズルからの距離が増加するに伴い増加している。

Fig. 3 は、入口濃度 $y = 0.2$ 、ガス流量 $G = 5 \times 10^{-4}$ kg/s の一定の条件での噴霧ノズルからの距離までの二酸化炭素の全吸収量を示したものである。図の縦軸はノズルからの各位置における二酸化炭素の吸収量から Eq. (1) を用いて求めた全吸収量であり、横軸は噴霧ノズルからの距離である。パラメーターは噴霧液流量である。吸収量は噴霧ノズルからの距離および噴霧液流量が増加するに伴い増加する。

3.2. 無次元吸収速度に関する考察

Fig. 4 は、全吸収量 W から Eqs. (2), (3) より無次元の吸収速度を求め無次元接触時間 Fo に対して示したものである。パ

Fig. 4 Comparison of Observed Data with Solid Sphere Penetration Model for Various Liquid-Gas Ratios

Table 1 Basic Equations for Numerical Simulation

Mass balance equations:

$$\frac{\partial C_A}{\partial Fo} = \frac{4}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial C_A}{\partial R} \right) - MC_A C_B \quad (6)$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial Fo} = \frac{4R_{BA}}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial C_B}{\partial R} \right) - NC_A C_B \quad (7)$$

Initial condition

$$Fo = 0: C_A = 0, C_B = 1 \quad (8)$$

Boundary conditions

$$R = 1: C_A = 1, \frac{\partial C_B}{\partial R} = 0 \quad (9)$$

$$R = 0: \frac{\partial C_A}{\partial R} = 0, \frac{\partial C_B}{\partial R} = 0 \quad (10)$$

Dimensionless rate of absorption

$$Sh_d = -\frac{2}{Fo} \int_0^{4Fo} \left(\frac{\partial C_A}{\partial R} \right)_{R=1} dFo \quad (11)$$

Enhancement factor

$$\beta = Sh_d / [Sh_d]_0 \quad (12)$$

ラメーターはモル基準の液ガス比 L_M'/G_M' である。なお、図の縦軸における反応係数 β_{cal} は、石灰水からなる単一液滴への二酸化炭素の吸収に関して不可逆二次反応を伴う固体球浸透モデルが適用できるとして行った数値計算より求めた。数値計算に使用した基礎式および境界条件は Table 1 に示した。図中の実線は、反応がない物理吸収の場合の固体球浸透モデルの解析解⁸⁾：

$$[Sh_d]_0 = \frac{1}{Fo} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2 \pi^2} \{1 - \exp(-4n^2 \pi^2 Fo)\} \quad (13)$$

を示している。反応の影響を考慮した無次元吸収速度は、液ガス比の広い範囲にわたり固体球浸透モデルと良好に一致している。

Fig. 5 は無次元吸収速度に対する供給ガスの入口濃度の影響を示したものである。図の縦軸は無次元吸収速度の実測値を上述の数値解 $[Sh_d]_{cal}$ で規格化したものである。供給ガス濃度

Fig. 5 Effect of Feed Gas Concentrations on Dimensionless Rates of Absorption of Carbon Dioxide

が低く、無次元接触時間が小さい範囲では、実測値は数値解と良好に一致するが、接触時間および供給ガスの初期濃度が増加するに伴い数値解よりも小さな値となる。この原因としては次のことが考えられる。本実験では吸収液のアルカリ濃度が低い ($c_{B0} = 0.03 \text{ mol/l}$) ため、吸収の初期を除けば瞬間反応である。瞬間反応の場合、気液界面近傍の液相膜内に反応面が存在し、その反応面で炭酸カルシウムの沈殿が形成される。この沈殿の生成により、 OH^- イオンの反応面への拡散が阻害され、反応面で二酸化炭素が消費され難くなる。このため、液滴表面近傍の二酸化炭素の濃度が増加し、結果として気液界面での液相側二酸化炭素の濃度こう配が減少するため、実測値が数値解よりも低い値を示すと予想される。なお、二酸化炭素の溶解による炭酸カルシウムの沈殿の生成を確認するために、約 2 mm の石灰水の単一液滴を二酸化炭素中 ($y = 1.0$) に懸垂させその吸収過程を目視観察したところ、白色の沈殿が観察された。そこで、吸収された二酸化炭素がすべて炭酸カルシウムになると仮定し、無次元吸収速度に対する炭酸カルシウムの生成量の影響について検討を行った。その結果を示したのが Fig. 6 である。図の横軸は生成した炭酸カルシウムの量を、最初、溶液に含まれるカルシウムイオンが全て二酸化炭素と反応した場合に生成する炭酸カルシウムの量で規格化したものである。図から明らかなように、無次元吸収速度の実測値は炭酸カルシウムの生成量が少ない範囲では反応を考慮した固体球浸透モデルの理論値と良好に一致するが、炭酸カルシウムの生成量が大きくなるに伴い、理論値よりも小さな値を示す。これは、噴霧液流量、ガス流量、供給ガスの初期濃度に関わらず同一の傾向を示す。これより、二酸化炭素の吸収阻害は炭酸カルシウムの沈殿によるものと考えられる。

4. 結 言

小型スプレー塔を用いて、石灰水の噴霧による二酸化炭素の吸収実験を噴霧液流量、供給ガス流量、供給ガスの初期濃度を変えて行い、以下の結論を得た。

無次元の吸収速度は、供給ガス濃度が低い場合 ($y \leq 0.2$)、

Fig. 6 Effect of Calcium Carbonate Precipitate on Dimensionless Rates of Absorption of Carbon Dioxide with Lime Water Spray

不可逆二次反応を仮定した浸透モデルの数値解と良好に一致したが、供給ガス濃度および無次元時間が大きくなるに伴い数値解よりも小さな値を示した。この理由としては、二酸化炭素の吸収により炭酸カルシウムの沈殿が液滴の界面近傍に形成され、それが二酸化炭素の吸収を阻害する原因となっているのではないかと推測される。この点については、今後さらに詳細な検討が必要であると思われる。

Nomenclatures

A	: radius of sphere	[m]
C_A	: dimensionless concentration of dissolved CO_2 in liquid phase ($= c_A/c_{Ai}$)	[-]
C_B	: dimensionless concentration of OH^- in liquid phase ($= c_B/c_{B0}$)	[-]
c_{Ai}	: concentration of dissolved CO_2 at gas-liquid interface	[mol/l]
$c_{Ai,w}$	: concentration of dissolved CO_2	[mol/l]
c_B	: concentration of OH^-	[mol/l]
c_{B0}	: initial concentration of OH^-	[mol/l]
D_A	: diffusion coefficient of dissolved CO_2 in liquid phase	[m ² /s]
D_B	: diffusion coefficient of OH^- in liquid phase	[m ² /s]
D_n	: orifice diameter of spray nozzle	[m]
D_v	: volume mean diameter	[m]
D_T	: diameter of test column	[m]
Fo	: Fourier number ($= 4D_A t/A^2$)	[-]
G	: mass flow rate of carbon dioxide-air mixture	[kg/s]
G_M'	: flow rate of carrier gas	[kmol/s]
h	: solubility factor	[m ³ /mol]

I	: ionic strength	[kmol/m ³]
k	: reaction rate constant	[m ³ /(kmol·s)]
L	: mass flow rate of liquid	[kg/s]
L_M'	: flow rate of liquid	[kmol/s]
L_τ	: local mass flux of sprayed drops	[kg/(m ² ·s)]
M	: dimensionless parameter ($= kc_{B0}A^2/D_A$)	[-]
N	: dimensionless parameter ($= 2kc_{Ai}A^2/D_A$)	[-]
N_A	: mass flux of CO_2	[kg/(m ² ·s)]
N_d	: number flux of drop	[1/(m ² ·s)]
R	: dimensionless radial distance for drop ($= R'/A$)	[-]
R'	: radial distance for drop	[m]
R_{BA}	: dimensionless number ($= D_B/D_A$)	[-]
r	: radial distance for spray column	[m]
Sh_d	: Sherwood number ($= N_A \cdot D_v / \rho_L D_A \omega_{Ai}$)	[-]
$[Sh_d]_0$	: Sherwood number without chemical reaction	[-]
T	: temperature	[K]
t	: contact time	[s]
u	: velocity	[m/s]
W	: amount of carbon dioxide absorbed into drops	[kg/s]
We	: Weber number ($= \rho_L u_0^2 D_n / \sigma_L$)	[-]
y	: feed gas concentration	[-]
z	: distance from tip of nozzle exit	[m]

<Grecks>

β	: enhancement factor ($= Sh_d/[Sh_d]_0$)	[-]
ρ	: density	[kg/m ³]
σ	: surface tension	[N/m]
ω_i	: local mass fraction of dissolved CO_2	[-]
ω_{Ai}	: mass fraction of dissolved CO_2 at gas-liquid interface	[-]

<Subscripts>

A	: carbon dioxide
B	: hydroxide ion
cal	: calculated value
G	: gas phase
i	: gas-liquid interface
L	: liquid phase
w	: water
0	: initial value

<Superscript>

$-$	: averaged value
-----	------------------

References

- 1) Mehta, K. C., Sharma, M. M., *British Chem. Eng.*, **15**, (11), 1440, 1556 (1970).
- 2) Pinilla, E. A., Diaz, J. M., Coca, J., *Can. J. Chem. Eng.*, **62**, 617 (1984).
- 3) Herskowitz, D., Herskowitz, V., Steohan, K., Tamir, A., *Chem. Eng. Sci.*, **43**, (10), 2773 (1988).
- 4) Taniguchi, I., Kawabata, J., Asano, K., *Chem. Eng. Commun.*, **159**, 119 (1997).
- 5) Asano, K., Taniguchi, I., Takamura, Y., Proceedings of the 5th World Congress of Chemical Engineering, San Diego, 1996, Vol. 1, p. 383-386.
- 6) Taniguchi, I., Takamura, Y., Yokoyama, H., Asano, K., Proceedings of the 4th Japan-Korea Symposium on Separation Technology, Tokyo, 1996, Paper No. AB. 4, p.187-190.
- 7) Taniguchi, I., Takamura, Y., Asano, K., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **30**, (3), 427 (1997).
- 8) Carslaw, H. C., Jaeger, J. C., "Conduction of Heat in Solids," Clarendon Press, Oxford (1960), p. 233-234.
- 9) Wilke, C. R., Chang, P., *AIChE J.*, **1**, (2), 264 (1955).

Summary**Absorption of Carbon Dioxide by Lime Water Spray**

Izumi TANIGUCHI, Hiroki YOKOYAMA, and Koichi ASANO

Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

Experimental studies of gas absorption were carried out for carbon dioxide-air-aqueous calcium hydroxide solution system using a small spray column over a wide range of mass flow rates of liquid $L = 3-8 \times 10^{-3}$ kg/s, mass flow rates of carbon dioxide-air mixtures $G = 0.5-2.0 \times 10^{-3}$ kg/s, and feed gas concentrations $y = 0.1-1.0$. Observed data for the dimensionless rate of absorption of carbon dioxide showed

good agreement with the one predicted by a solid sphere penetration model with second order irreversible chemical reaction for feed gas concentration $y \leq 0.2$. The systematic deviation from the predicted one became considerable with increasing feed gas concentration and Fourier number. This may be due to the formation of calcium carbonate precipitate near the gas-liquid interface of the spray drops.

Keywords

Absorption, Mass transfer, Atomization, Spray column, Carbon dioxide