表面波のある流下液膜による(1,1)次反応を伴う吸収[†]

小島 博 光^{**}・稲 積 彦 二^{**}

東京工業大学工学部 化学工学科^{**}

緒 言

流下液膜による(1,1)次反応を伴うガス吸収の速度と流下液膜の流動状態との相関性を知ることは、ガス吸収操作を合理的に取り扱うために重要なことである。しかしながら従来この問題を取り扱った研究は少なく、物理吸収に対して試みた2~3の例^{2,6,18)}があるだけであり、反応を伴うガス吸収に対して試みた例は見あたらない。

本研究においては、Banerjee ら²⁾が濡れ壁塔における物理吸収速度に適用した方法と同様に、表面波の伝播速度を渦流の速度とみなし、また自由界面近傍に Levich¹⁴⁾によって提唱されている粘性層が形成されているものと想定して、ガスがこの層内を分子拡散によって移動するものと仮定したモデルに基づいて、(1,1)次反応を伴うガス吸収における吸収速度式を導くとともに、苛性ソーダ水溶液およびアンモニア水溶液の流下液膜による純炭酸ガスの吸収実験を行って吸収速度を求め、上述のモデルの妥当性を検討した。

1. 基礎的考察

1.1 表面波の伝播速度と界面近傍の粘性層

壁面上の流下液膜においては壁面に隣接して層流域が存在し、自由界面に近づくほど乱れは生じやすくなると考えられるが、Levich¹⁴⁾は近年、液本体で発生した渦流は自由界面に存在する表面張力のために減衰され、次式

$$H = (\sigma v / \rho v_w^3)^{1/2} \quad (1)$$

で示されるような厚みを有する層流域（以下これを粘性層と呼ぶことにする）が存在しているとしている。Eq. (1)に示した v_w は一般的には渦流の速度であるが、Banerjee ら²⁾が仮定したと同様に表面波の1波長ごとに渦流が付随しているものと考え、 v_w に対しては表面波の伝播速度を用いることにした。また表面波の伝播速度

v_w については既往の理論値、実験値を用いることにした。Fig. 1は、常温の水の流下液膜上の表面波の伝播速度 v_w についての既往の研究のうち代表的なもの^{5,14,20)}から引用した理論値および実験値を液側レイノルズ数 Re_L に対して点綴したものである。Fig. 1に見られるように線型安定理論に基づいた Whitaker ら²⁰⁾の数値解が Stainthorpe ら¹⁹⁾の実験式、Jones ら¹⁰⁾の実測値と最も近い値を示し、 v_w は Re_L の冪乗に比例する傾向が認められた。そこで Fig. 1に示すように Jones らの実測値を満足している Whitaker らの理論値に基づいて求めた次の近似式によって v_w を算出することにした。

$$v_w = 2.93 Re_L^{0.47} \text{ [cm/sec]} \quad (2)$$

1.2 物理吸収

Levich による流下液膜の気-液界面近傍における粘性層の仮定は、Banerjee ら²⁾が Hariott の random eddy cell model を乱流域 ($Re_L \geq 1,500$) の流下液膜への物理吸収速度解析に応用する際に用いられている。また最近、片岡ら¹¹⁾は撹拌槽による物理吸収における液側物質移動係数の解析を Levich の式に基づいて行っている。本研究においては $Re_L \leq 1,000$ のいわゆる擬層流域¹¹⁾の流下液膜に対して、次に述べるようなモデルに基づいて物理吸収の速度式を導出した。まず Fig. 2 に示したように自由界面近傍に Eq. (1) によって推算される厚さ H の粘性層を仮定する。またこの粘性層内の流体は自由界面に対して平行な速度成分を持つが、法線方向の速度成分はないと考える。吸収液の塔入口近傍の流れ、すなわち吸収の初期段階においては吸収速度 (N_{A1}) は浸透モデルに従い、被吸収ガス A の拡散浸透深さが粘性層の厚み H に達した位置 Z_0^* 以後は、粘性層内の拡散が吸収

Fig. 1 Wave velocity on falling liquid film

[†] <The Rate of Absorption Accompanied by the Second-Order Chemical Reaction in Falling Liquid Film with Ripple>

Received on January 12, 1973

^{**} 化学工学協会東北大会（仙台，1972年8月）にて研究発表

Hiromitsu Kojima（学生会員）and Hikoji Inazumi（正会員）
Dept. of Chem. Eng., Tokyo Inst. of Tech., Tokyo, Japan

^{***} 擬層流域の流下液膜には乱流的な要素が含まれていると考えられるので、この場合に対しても Levich の式が適用されるものとした（たとえば亀井ら：化学工学，18，545（1954）など）。

Fig. 2 Idealized concentration distribution of A in falling liquid film during physical absorption

Fig. 3 Idealized concentration distribution of components A and B in falling liquid film during chemical absorption

過程の律速段階になるものとする。吸収の初期段階においては、被吸収ガス A の液本体濃度 A_L は多くの場合に近似的に 0 とおくことができるので、 N_{A1} は次式のよ

$$N_{A1} = 2\sqrt{D_A/\pi t^*} A_i \quad (3)$$

また A 成分の拡散浸透深さが H に達する位置 Z_0^* においては Eq. (4) の関係が成り立ち、吸収液が t^* なる気-液接触時間を有する位置 Z_0^* は Eq. (5) で与えられる。

$$\sqrt{D_A/\pi t^*} = D_A/H \text{ または } t^* = H^2/\pi D_A \quad (4)$$

$$Z_0^* = t^* v_i \quad (5)$$

時間 t^* 以後の吸収速度 N_{AII} は前述したように Fig. 2 のような状況を考えることにより次のようになる。

$$N_{AII} = (D_A/H)(A_i - A_L) \quad (6)$$

Z_0^* は被吸収ガス A の拡散浸透深さが粘性層の厚み H に達する Y 方向の位置であるが、 Z_0^* における被吸収ガス成分 A の液本体濃度を A_L^* とおくと物質収支 $N_{AII} dY = V_L dA_L$ より、 $A_{L1} \approx 0$ 、 $Y = Z_0^*$ で $A_L = A_L^*$ であるから A_L^* は次のようになる。

$$A_L^* = N_{AII} Z_0^* a / V_L \quad (7)$$

Z_0^* より塔出口までの間の吸収速度 N_{AII} は Eq. (6) で表されるから、塔出口での A 成分の液本体濃度 A_{L1} は前記の物質収支および $Y = Z_0^*$ で $A_L = A_L^*$ 、 $Y = Z_0^*$ で A_{L1} の条件より次のようになる。

$$A_{L1} = A_i - (A_i - A_L^*) \exp\{-a'(Z_0 - Z_0^*)/V_L(H/D_A)\} \quad (8)$$

* 本実験の範囲においては、Eqs. (1) および (23) による δ/H の値は 0.1~0.9 であったが、 N_A が未知の場合には、後述の Eq. (29) によってこれを求め、Eq. (23) より δ を算出して、この条件が成立するかどうかを確かめる。

よって平均吸収速度 $\bar{N}_A$ は Eq. (8)、塔頂における A 成分の濃度 $A_{L1} \approx 0$ および Eq. (9) によって求められる。

$$\bar{N}_A = (V_L/a'Z_0)A_{L1} \quad (9)$$

1.3 反応吸収

1) 基礎式

まず物理吸収の場合と同様に気-液界面近傍に厚さ H の粘性層が存在すると仮定し、この粘性層内の流動状態も、物理吸収の場合と同様にこの層内での物質移動速度に対しては分子拡散、あるいはイオン拡散が支配的であるとする。反応吸収において反応速度がかなり速い場合には、被吸収ガス A の拡散浸透深さは浅く、H より小さいと考えられ、また被吸収ガス成分 A が液本体まで浸透しないこと、および気-液界面近傍に比べて液本体中の乱れが大きいと考えられることから、液本体中の B の濃度は、拡散方向に対してはば一定であると仮定し、また気-液界面近傍においては、B が気相中に移動しないので $\partial B/\partial X = 0$ となり、B の変化が緩やかになる傾向が予想される。すなわち成分 A および B について Fig. 3 に示したような濃度分布を仮定する。また粘性層の厚み H および A 成分の拡散浸透深さは液膜の厚みに比べて十分小さいので、粘性層の流下速度は液膜の表面速度 v_i に等しいとおく。液膜の流下速度は、定常状態に達した場合を考えており、 v_i の値は Nusselt の式に従うとする。

以上のような仮定に基づき粘性層内の微小要素についての物質収支をとると、次の Eqs. (10) および (11) のような連立非線形偏微分方程式を得る。

$$v_i(\partial A/\partial Y) = D_A(\partial^2 A/\partial X^2) - kAB \quad (10)$$

$$v_i(\partial B/\partial Y) = D_B(\partial^2 B/\partial X^2) - s kAB \quad (11)$$

また境界条件および初期条件として次の Eqs. (12) および (13) を得る。

$$\left. \begin{aligned} x=H, A=\partial A/\partial X=0 \\ X=H, \partial B/\partial Y=(D_B a'/V_L)(\partial B/\partial X)_{X=H}, B=B_L \\ X=0 (Y>0), A=A_i, \partial B/\partial Y=0 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

$$Y=0, A=0, B=B_i \quad (13)$$

さらに各変数を次の Eq. (14) のように無次元化する。

$$\left. \begin{aligned} x=X/H, y=Y/Z_0, a=A/A_i, b=B/B_i \\ \varphi_A = v_i/Z_0 k B_i, \phi_A = D_A/H^2 k B_i \\ \varphi_B = v_i/Z_0 s k A_i, \phi_B = D_B/H^2 s k A_i \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Eq. (14) で定義した変数を用いると、Eqs. (10), (11) はそれぞれ Eqs. (15), (16) のようになる。

$$\varphi_A(\partial a/\partial y) = \phi_A(\partial^2 a/\partial x^2) - ab \quad (15)$$

$$\varphi_B(\partial b/\partial y) = \phi_B(\partial^2 b/\partial x^2) - ab \quad (16)$$

また境界条件と初期条件は次のようになる。

$$\left. \begin{aligned} x=1, a=0, b=B_L/B_i \\ \partial b/\partial y = (a' D_B Z_0/V_L H)(\partial b/\partial x)_{x=1} \end{aligned} \right\}$$

Table 1 Physical properties of the NaOH-CO₂ at 30°C

B_L [mol/m ²]	A_i [mol/m ²]	μ_L [c.p.]	ρ_L [g/cc]	$\mathcal{D}_A$ [m ² /hr]	$k^{(18)}$ [m ³ /mol·hr]
125	27.3	0.800	1.00	8.00×10^{-5}	4.79×10^4
250	62.3	0.820	1.01	7.94×10^{-5}	5.22×10^4
500	24.9	0.840	1.02	7.75×10^{-5}	5.98×10^4
1,000	20.7	0.990	1.04	6.45×10^{-5}	7.66×10^4
2,000	15.0	1.300	1.07	5.04×10^{-5}	11.32×10^4

$$\left. \begin{aligned} x=0, a=1, \partial b/\partial x=0 \\ y=0, a=0, b=1 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

2) 基礎式の数値解法 基礎式 Eqs. (15), (16) および境界条件ならびに初期条件 Eqs. (17) を x 方向に粘性内を J 等分し, Crank-Nicolson 法¹⁷⁾ によって差分方程式に書き換え, Gauss の消去法によって各格子点の値を求めた。また Δx を $1/20 \sim 1/50$, $\phi_A \Delta y/2 \Delta x^2 \phi_A$, $\phi_B \Delta y/2 \Delta x^2 \phi_B$ を $2 \sim 0.5$ まで変化させ数値解の安定性を確かめた。以上に述べた方法によって, NaOH 水溶液による CO₂ ガスの吸収について Table 1 の物性値を用いて求めた N_A 対 Re_L の関係を Figs. 4 および 5 中の 1 点鎖線で示した。

3) 基礎式の近似解 被吸収ガス成分 A についての物質収支 Eq.(10) において, van Krevelen ら¹³⁾, 足田ら⁹⁾ と同様に溶質 B の濃度を塔軸方向の平均界面濃度 $\bar{B}_i$ で近似すると, 次の Eq.(18) を得る。

$$v_s(\partial A/\partial y) = \mathcal{D}_A(\partial^2 A/\partial X^2) - kA\bar{B}_i \quad (18)$$

ここで被吸収ガス成分 A の液側における拡散浸透深さを $\delta(Y)$ とおき, 境界条件を Eq. (19), 初期条件を Eq. (20) とする。

$$\left. \begin{aligned} X=\delta(Y), A=\partial A/\partial Y=0 \\ X=0, A=A_i \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

$$Y=0, \delta(Y)=0 \quad (20)$$

また Eq. (19) を満足するように A の濃度分布を Eq. (21) のように多項式近似し,

$$A/A_i = 1 - 2(X/\delta) + (X/\delta)^2 \quad (21)$$

Eq.(21) を Eq.(18) に代入して, 両辺の各項を X について $0 \sim \delta$ まで積分し, Eq. (20) の初期条件を導入すると $\delta(Y)$ は Eq.(22) のようになる。

$$\delta^2(Y) = \{1 - \exp(-2k\bar{B}_i Y/v_s)\} 6 \mathcal{D}_A / k\bar{B}_i \quad (22)$$

Eq.(22) より局所的な吸収速度 N_A は Eq.(23) のようになる。

$$\begin{aligned} N_A &= -\mathcal{D}_A(\partial A/\partial X)_{X=0} = \mathcal{D}_A 2 A_i / \delta(Y) \\ &= \sqrt{2 \mathcal{D}_A k \bar{B}_i / 3} \{1 - \exp(-2k\bar{B}_i Y/v_s)\}^{-1/2} A_i \quad (23) \end{aligned}$$

また NH₄OH-CO₂ 系, NaOH-CO₂ 系などの場合の反応速度定数は常温付近で 10^3 l/mol·sec のオーダーであり, $\exp(-2k\bar{B}_i Y/v_s) \ll 1$ とみなせるので, この項を無視すると平均吸収速度として Eq.(24) を得る。

$$\bar{N}_A = \sqrt{2 k \mathcal{D}_A \bar{B}_i / 3} A_i \quad (24)$$

次に平均界面濃度 $\bar{B}_i$ については, B 成分の粘性層 H の中での拡散速度が A 成分の拡散浸透深さ $\delta(Y)$ 内で

Fig. 4 Comparison between approximate sol. and numerical sol. of absorption rate for the system NaOH-CO₂ ($Z=1.0$ m)

Fig. 5 Comparison between approximate sol. and numerical sol. of absorption rate for the system NaOH-CO₂ ($Z=0.3$ m)

の反応速度に等しいとおくと, Eq.(25) が得られ, δ と A , Eq.(21), δ と N_A , Eq. (23) の関係を用いると Eq. (26) が得られる。

$$\int_0^{\delta} k A \bar{B}_i dx = \mathcal{D}_B (\bar{B}_L - \bar{B}_i) / (H - \delta) \quad (25)$$

$$\bar{B}_i = \bar{B}_L / \{ (2/3) s k \mathcal{D}_A A_i^2 / \mathcal{D}_B (H/\bar{N}_A - 2 \mathcal{D}_A A_i / \bar{N}_A^2 + 1) \} \quad (26)$$

次に B 成分の y 方向の平均濃度 $\bar{B}_L$ は平均吸収速度

- ① wetted-wall column (Z=1.0m)
 ② wetted-wall column (Z=0.5m)
 ③ constant head device
 ④ absorbent reservoir
 ⑤ gas reservoir
 ⑥ constant temperature water
 ⑦ soap film meter

Fig. 6 Schematic diagram of experimental apparatus

Table 2 Physical properties of the system $\text{NH}_4\text{OH}-\text{CO}_2$ at 30°C

B_L [mol/m ²]	μ_L [c.p.]	ρ_L [g/cc]	$\mathcal{D}_A$ [m ² /hr]	$\mathcal{D}_B$ [m ² /hr]	k^{10} [m ³ /mol·hr]
125	0.800	0.999	8.40×10^{-6}	1.01×10^{-5}	2,170
250	0.805	0.998	8.35×10^{-6}	1.00×10^{-5}	2,170
500	0.808	0.996	8.32×10^{-6}	0.996×10^{-5}	2,170

を用いて Eq.(27) のように表される。

$$\bar{B}_L = B_2 - s \bar{N}_A a' Y / (2 V_L) \quad (27)$$

Eqs. (24), (26) および (27) より平均吸収速度 $\bar{N}_A$ は Eq.(28) のようなパラメーターを含んだ Eq.(29) で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} f &= (2/3) k \mathcal{D}_A A_i^2 (2 H / \mathcal{D}_B + a' s Y / 2 V_L) \\ g &= (2/3) k \mathcal{D}_A A_i^2 (B_2 + 3 \mathcal{D}_A A_i / 2 \mathcal{D}_B) \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

$$\bar{N}_A = (-f + \sqrt{f^2 + 4g}) / 2 \quad (29)$$

このようにして得られた近似解 Eq.(29) によって NaOH 水溶液による CO_2 ガスの吸収について Table 1 の物性値を用い計算した $\bar{N}_A$ 対 Re_L の関係を Figs. 4 および 5 中に実線で示した。これらの図に見られるように、液側レイノルズ数 Re_L が低く、気-液接触時間が長くなると 15% 程度の誤差を生じるが、 Re_L が大きくなると近似解と数値解の差は小さくなり、両者は一致する傾向にある。したがって、Eqs.(28), (29) は Eqs. (10)~(13) の

* Fig. 6 の⑥は、系内の純炭酸ガスをポンプによって循環し、ガス側レイノルズ数を任意に変化させるようにしたものであり、吸収液の出口濃度の測定によって吸収速度を求めるものである。Fig. 6 の⑥は、ソーブフィルムメーターによって測定した塔入口、出口での純炭酸ガスの流量変化によって、吸収速度を求めるものである。Fig. 6 の⑥は主に吸収液の濃度の測定による測定が困難である $\text{NH}_4\text{OH}-\text{CO}_2$ 系の場合に対して用いた。

Fig. 7 Comparison between predicted values and experimental values of absorption rate for the system water- CO_2 (Z=1.0 m)

近似解として $Re_L \geq 200$ で 10% の精度以内で用いられると考えられる。

2. 実験装置および方法

実験装置の概略を Fig. 6 に示した。濡れ壁塔は本体として塔高 500 mm, 内径 12.1 mm のバイレックスガラス製のものと、塔高 1,000 mm, 内径 32.0 mm の真鍮製のものをを用いた。

物理吸収実験としては水-純炭酸ガス系について Fig. 6 の⑥および⑦の実験装置*を用いて行った。水にはイオン交換水と水道水を用いたが両者の場合の吸収速度に差が認められなかったため、大部分の実験は水道水を用いて行った。また吸収速度は Fig. 6 ⑥の場合、塔出口の吸収液中の炭酸ガス濃度を測定し、Fig. 6 ⑦の場合にはさらにソーブフィルムメーターによる純炭酸ガスの塔入口および出口での流量変化の測定によって正確を期した。

反応吸収実験は、苛性ソーダ水溶液 (0.125~2 N)-純炭酸ガス系、アンモニア水溶液 (0.125~0.5 N)-純炭酸ガス系について行った。液温は恒温水を濡れ壁部の外側に循環させて $30 \pm 3^\circ\text{C}$ に保った。また吸収速度の測定は正確を期するために物理吸収の場合と同じく、滴定法とソーブフィルムメーターを用いる方法によって行った。

3. 実験結果および考察

吸収速度の理論値の計算にあたって用いた諸物性値を Tables 1 および Tables 2 に示した。 CO_2 の拡散係数は Stokes-Einstein の式により、各濃度の溶液に対して補正した数値を用いた。また $\text{NaOH}-\text{CO}_2$ 系についての OH^- の拡散係数は CO_2 の拡散係数の 1.66 倍^{9,12)} とし、 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{CO}_2$ 系の場合の拡散係数は Arrhenius¹⁾ の実測値を用いた。Eqs. (8), (9) より算出した物理吸収速度の

Fig. 8 Comparison between predicted values and experimental values of absorption rate for the system water- CO_2 ($Z=0.5$ m)

Fig. 9 Comparison between predicted values and experimental values of chemical absorption rate for system $\text{NaOH}-\text{CO}_2$ ($Z=0.5$ m)

理論値と実測値との比較を Figs. 7, 8 に示し、また藤田ら³¹⁾や正田ら⁷⁾の実験式より算出した平均吸収速度も同様に示した。これらの結果から見られるように実測値と理論値はほぼ一致していると見なすことができる*。

反応吸収については Eq. (29) より算出した $\text{NaOH}-\text{CO}_2$ 系の平均吸収速度の理論値と実測値との比較を Figs. 9, 10 に示し、また $\text{NH}_4\text{OH}-\text{CO}_2$ 系の場合についての同様な比較を Fig. 11 に示した。Figs. 9~11 に見られるように、 $\text{NaOH}-\text{CO}_2$ 系、 $\text{NH}_4\text{OH}-\text{CO}_2$ 系についての平均吸収速度の実測値と理論値は最大 $\pm 20\%$ の誤差以内で一致している。

液の塔入口近くにおいては、流下する液膜上に表面波

* $ReL \geq 400$ で実験値が小さく得られているのは、流量が $\Gamma = 300 \text{ kg/m} \cdot \text{hr}$ 辺を越えると液の流動状態が変化するため、あるいは後で考察を加える Smooth entry zone の長さが給液法に依存するためと考えられる。

Fig. 10 Comparison between predicted values and experimental values of chemical absorption rate for the system $\text{NaOH}-\text{CO}_2$ ($Z=1.0$ m)

Fig. 11 Comparison between predicted values and experimental values of chemical absorption rate for the system $\text{NH}_4\text{OH}-\text{CO}_2$ ($Z=0.5$ m)

が生じない、いわゆる“Smooth entry zone”といわれる領域が存在することが実験的に確かめられており^{4,19)}、また本研究におけるガラス濡れ壁塔による実験においても、この領域が存在することが観察によって確かめられた。そこで、物理吸収速度と反応吸収速度について導出した理論式 Eqs. (8), (9) および (29) に対して、Smooth entry zone についての補正を次のようにして行った。

すなわち、物理吸収および反応吸収において、液の塔入口より Smooth entry zone の長さ L_s における吸収速度が浸透説に従うものと考え、物理吸収については Higbie 式、反応吸収については正田・浅井の近似理論式⁹⁾

が適用でき、 L_s 以下に対しては、先に本研究で導出した吸収速度式が適用できるものとする。Smooth entry zone の長さ L_s として、Stainthorp ら¹⁹⁾ の実測値を用いて算出した物理吸収速度と反応吸収速度を Figs. 7~11 に実線で示した。これらの図に見られるように、Smooth entry zone の補正を行った場合と行わない場合における差異はあまり大きくはないが、Smooth entry zone の補正を行ったほうが実験値と理論値の一致性が高くなることが認められた。

結 言

Levich の流れモデルによる自由界面近傍の粘性層を仮定した拡散モデルに基づけば、表面波を伴う流下液膜への物理吸収速度および反応吸収速度は大むね理論的に推算できることを明らかにした。このことから流下液膜の表面波の特性の一つである伝播速度と吸収速度との関

連性を推察することができた。

なお本研究における物理吸収速度の理論値が、本実験値および他の研究者の実験値とはほぼ一致していることから、本研究で提起した拡散モデルは壁面上の流下液膜における (1, 1) 次反応を伴うガス吸収速度をかなりの精度で表現できるものとする。

本研究では流下液膜の流動状態については Levich のモデルを使用し、また表面波の伝播速度については既往の研究結果を用いたが、さらに正確な定量的追求を進めることによって、より適確な拡散モデルを得ることができると考えられる。この課題についてはさらに検討を進めたいと考えている。

〔謝 辞〕 本研究を行うにあたり有益な御助言を賜った伊藤四郎教授、浅野康一助教授および鈴木孝典氏、また図表の作製に協力していただいた入野薫女史に深く感謝いたします。

Nomenclature

A = concentration of absorbed gas [mol/m ³]	t^* = gas-liquid contact time defined by Eq. (4) [hr]
A_L^* = concentration of absorbed gas in the bulk of liquid phase defined by Eq. (7) [mol/m ³]	V_L = volumetric flow rate of absorbent [m ³ /hr]
a = dimensionless concentration of A	v_s = surface velocity of falling liquid film [cm/sec]
a' = contact area of gas-liquid per unit height of column [m ² /m]	v_w = wave velocity [cm/sec]
B = concentration of reactant in liquid phase [mol/m ³]	X = coordinates normal to the axis of column [m]
$\bar{B}$ = average concentration of reactant in liquid phase [mol/m ³]	x = dimensionless coordinates defined by Eq. (14) [—]
b = dimensionless concentration of B [—]	Y = coordinates along the axis of column [m]
$\mathcal{D}$ = diffusivity [m ² /hr]	y = dimensionless coordinates defined by Eq. (14) [—]
f, g = dimensionless parameter defined by Eq. (28) [—]	Z_0 = height of column [m]
H = thickness of laminar layer adjacent to gas-liquid interface given by Eq. (1) [m]	Z_0^* = value of Z_0 defined by Eq. (5) [m]
J = number of grid point in the direction to x [—]	ϕ, φ = dimensionless parameter defined by Eq. (14) [—]
k = reaction rate constant [m ³ /mol·hr]	$\delta(Y)$ = penetration depth of A [m]
L_s = length of smooth entry zone [m]	σ = surface tension [dyne/cm]
N_{AI} = absorption rate defined by Eq. (3) [mol/m ² ·hr]	ν = kinematic viscosity [cm ² /sec]
N_{AI} = absorption rate defined by Eq. (6) [mol/m ² ·hr]	ρ = density of liquid [g/cc]
N_A = absorption rate [mol/m ² ·hr]	<Subscripts>
$\bar{N}_A$ = average absorption rate [mol/m ² ·hr]	A = absorbed gas
Re_L = Reynolds number of falling liquid film [—]	B = reactant in liquid
s = stoichiometric number [—]	i = gas-liquid interface
	L = bulk of liquid phase
	$1, 2$ = bottom and top of column, respectively

Literature cited

- 1) Arrhenius, S.: *Z. Physik. Chem.*, **10**, 51 (1892)
- 2) Banerjee, S., E. Rhodes and D. S. Scott: *Chem. Eng. Sci.*, **22**, 43 (1967)
- 3) Fujita, S., A. Tanimoto, M. Tamura and K. Yamamoto: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **18**, 474 (1954)
- 4) Fulford, G. D.: "Advances in Chemical Engineering, Vol. 5", p. 151, Academic Press (1964)
- 5) Gollan, A. and S. Sideman: *AIChE J.*, **15**, 301 (1969)
- 6) Haward, D. W. and E. N. Lightfoot: *AIChE J.*, **14**, 458 (1968)
- 7) Hikita, H., K. Nakanishi and T. Kataoka: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **23**, 459 (1959)
- 8) Hikita, H. and S. Asai: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **27**, 823 (1963)

- 9) Hikita, H. and S. Asai: *Kagaku Kōgaku (Chem. Eng., Japan)*, **28**, 1017 (1964)
- 10) Jones, L. O. and S. Whitaker: *AIChE J.*, **12**, 525 (1966)
- 11) Kataoka, H. and K. Miyauchi: *Kagaku Kōgaku*, **36**, 888 (1972)
- 12) Kojima, H., T. Imanara and H. Inazumi: Preprints of 6th Autumn Meeting of the Soc. of Chem. Engrs., Japan, p. 163, Tokyo (1972)
- 13) van Krevelen, D. W. and P. J. Hoftijzer: *Rec. Trav. Chim.*, **67**, 563 (1948)
- 14) Levich, V. G.: "Physicochemical Hydrodynamics", Prentice Hall (1962)
- 15) Pincent, B. R. W., L. Pearson and F. J. W. Roughton: *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 263 (1951)
- 16) Pincent, B. R. W., L. Pearson and F. J. W. Roughton: *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1512 (1956)
- 17) Rosenberg, D. U.: "Methods for the Numerical Solution of Partial Differential Equations", American Elsevier (1969)
- 18) Ruckenstein, E. and C. Berbente: *Chem. Eng. Sci.*, **20**, 795 (1965)
- 19) Stainthorp, G. P. and J. M. Allen: *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, **T 85** (1965)
- 20) Whitaker, S.: *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **3**, 132 (1964)

技術報告

撈拌噴流層による粒子のコーティング速度について*

鬼山和彦**・関口 勲**

東畑 平一郎**

中央大学理工学部 工業化学科

緒 言

造粒操作は食品、製鉄、製薬および肥料工業などの諸分野で広く行われ、皿型、ドラム型および流動層型などの装置形式が多く研究開発されている⁹⁾。流動層型造粒機については Lee ら¹⁰⁾、Grimett¹¹⁾、Metheny ら¹²⁾ および原田ら¹³⁾ によって研究され、これらの装置は、結合液ないしは被覆液を噴霧するノズルを流動層の自由表面上において、下向きに設置するかまたは装置の側面に取り付けた機構を主体としている。本研究の撈拌噴流層形式*** では、実際の造粒操作に関して、1) 噴霧液滴の飛散逃出、2) ノズル付近の粉体付着凝集、3) 流動化粒子群の局所的な液滴の付着、4) 粒体凝集物の異常な成長などに起因するトラブルの防止を目的とした機構を持つ。このために本装置の構造は、後述のように撈拌パドルを内蔵した流動層の形式で、かつ層上部付近に上向きの2流体ノズルを設置してコーティング噴霧液と粒子群

との一様な接触のもとで造粒を行えるようにした。

そこで本報告ではこの種の回分式造粒装置形式における粒子のコーティングの問題を取り上げ、その粒子の成長速度式について主に検討を行った。その結果、コーティング総括速度定数が噴霧領域での粒子成長速度定数と領域因子なるものの積で示された。そして、この総括速度定数とコーティング溶液の濃度、ノズルの気-液比との相関およびこの領域因子と無次元項表示による操作変数との相関式を実験的に検討し、これらの相関が本撈拌噴流層の設計指針に寄与することを認めた⁹⁾。

1. コーティング粒子の成長速度式

Fig. 1 は本装置における層内の粒子の運動状態を示す。ここで層内を、その中心部の2流体ノズルによるコーティング液の噴霧とその同伴空気流の影響を受ける部分さらにそれ以外の部分に区分し、前者を噴霧領域とし後者を流動領域と呼ぶことにする。ノズルより噴霧するコーティング液は流動領域から噴霧領域に入ってくる粒子に付着し、粒子群はある滞留時間を経て乾燥されつつ流動領域へ戻る。粒子の成長はこの過程を連続的に繰り返すことによって進行すると考える。ここで1個粒子に対するコーティング液中の固形分の付着する速度 $dm/d\theta$ はその粒子の表面積に比例する****として次式で表す。

* <Studies on Rate of Coating Particle in the Stirred Spouted Bed>

Received on November 16, 1972

化学工学協会第4回秋季大会(広島, 1970年10月)および同東北大会(仙台, 1972年8月)にて講演発表

** Kazuhiko Kiyama (学生会員), Isao Sekiguchi (正会員) and Heiichiro Tohata (正会員) Dept. of Ind. Chem., Chuo Univ., Tokyo, Japan

*** 本論文でいう撈拌噴流層とは、撈拌パドルを内蔵した流動層の一部にノズルからの噴流を付置し、粒子群を強制循環させたものをいい、ノズルの噴流がない場合を撈拌流動層として区別した。

**** ノズルからのコーティング液によって粒体が凝集する場合には、別に取り扱う必要がある。