直交流カスケード型充填塔の操作特性[†]

林 良茂・中野康英・平井英二・陰山典彦

金沢大学工学部 物質化学工学科^{††}

向流操作においては塔内の推進力をほぼ均一に保つことができるが、フラッディング現象が起こるため、気・液の操作範囲が限定される。一方直交流操作は吸収性能の面からは向流に劣るが、フラッディング現象は起らず、処理液・ガス量を向流の場合よりも大きくすることができる。しかしこの操作においてはガス量が増加すると、向流のフラッディング現象に代って液がガス出口ではげしく飛び散る現象が起こる。このように両操作はそれぞれの特性を有しているので、これらの特性を有効に利用すれば、操作範囲を広げた吸収性能の良い塔が得られるはずである。

著者らは、この点に着目して、向流充填塔に直交流操作を適用した直交流カスケード型充填塔を試作した。この充填塔は充填高さを変えずに、塔内の段数を自由に変わることができる特徴がある。また塔高が同じ向流方式のものと比較すると、塔内をカスケード式充填層にすることによって充填体積が小さくなり、他方では塔内での気・液の滞留時間が長くなるので、従来のものよりガス側圧力損失を小さくできるとともに、高い吸収効率を期待することができる。

本研究では12mm磁製ラシヒリング、12mm磁製ベルルサドルを充填した直交流カスケード型充填塔における液側の滞留時間分布をトレーサー法を用いて実測し、推算した Pe 数を向流充填塔の値と比較した。そして、炭酸ガス-空気-水系の吸収実験を行い、物質移動の面から直交流カスケード型充填塔の有効性を調べた。

実験装置および方法

実験装置の概略をFig. 1に示す。充填塔本体は内径149mm、長さ1500mmのアクリル円筒であり、その内部には880mmの高さに12mmラシヒリング及び12mmベルルサドルの各充填物を充填した。充填物は塔内にてステンレス製金網で支えられている。塔内の未充填部にはガス流路を設定するため、邪魔板をFig. 1に示したよう左右・交互に挿入し、気・液が充填部で直交流で接触するようにした。使用した充填塔の段数は4, 6, 8の3種類で

(Fig. 1では段数は8)、各段の高さはそれぞれ220, 147, 110mmである。また塔断面積に対する液流路断面積比 A_L/A_T は0.59*である。

平均滞留時間分布は食塩をトレーサーとしたインパルス応答法を用いて、塔を流出する液の電気伝導度を連続的に記録して求めた。電極は液分配器内と充填層直下の液の流出部に挿入した。

吸収実験に使用した系は炭酸ガス-空気-水であり、吸収液温度を14°Cに、炭酸ガス供給濃度を2%, 4%に設定し、 $L=6.83\sim19.8\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$, $G=0.74\sim2.90\text{kg}/(\text{m}^2\cdot\text{s})$ の範囲で実験を行った。吸収液中の炭酸ガス濃度はHClと $\text{Ba}(\text{OH})_2$ による逆滴定法で求めた。

実験結果および考察

Pe 数 直交流カスケード型充填塔内での気・液の流れ形態について観察結果を要約すると、以下の通りである。各段で充填層内を流下する液はガスの流れ方向に偏向して流れる傾向が強く認められた。そしてその一部はガスに同伴されて充填層から流出し、邪魔板上に液層を形成した。この液層の上部はガスによって攪乱されており、邪魔板上に滞留した液は下段の充填層へ再び流入した。従って定常状態においては、充填層内を流れる液量は近似的に供給液量に等しいと仮定することができる。

以上の観察結果から直交流カスケード型充填塔内での液の流れを充填部と未充填部に分け、充填部を流れる液に対しては分散栓流を、未充填部の邪魔板上の液に対しては完全混合流れを仮定した。

トレーサーのインパルス入力に対する分散栓流域での滞留時間分布関数は近似的に次式で表わされる⁶⁾。

$$E_a(\theta) = \frac{1}{2} \left(\frac{Pe_L}{\pi\theta} \right)^{0.5} \exp \left\{ -\frac{Pe_L(1-\theta)^2}{4\theta} \right\} \quad (1)$$

時間的平均および分散は

$$\bar{t}_a/\bar{t} = (1+2/Pe_L) \quad (2)$$

$$\sigma_a^2 = (2/Pe_L + 8/Pe_L^2) \bar{t}^2 \quad (3)$$

一方、未充填部の液に対しては次の関係が成立する⁷⁾。

$$E_m(\theta) = \bar{t} E_m(t) = (\bar{t}/\bar{t}_m) \exp(-\bar{t}\theta/\bar{t}_m) \quad (4)$$

Eqs. (2), (4)において、 $\bar{t}_a$ 及び $\bar{t}_m$ はそれぞれ充填部と未充填部における液の平均滞留時間を表す。塔内を流下する液の滞留時間分布関数 $E(\theta)$ は、合成積を用いると次式で表される⁷⁾。

[†] 1987年5月6日受理；化学工学協会第3回世界化学工学会議（東京，1986年9月）にて発表

^{††} 〒920 金沢市小立野2-40-20

* $A_L/A_T=1$ の場合は、向流充填塔となる。

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

$$E(\theta) = fE_a(\theta) + (1-f) \int_0^\theta E_a(\delta) E_m(\theta-\delta) d\delta \quad (5)$$

ここで f は供給流量に対する充填層のみを流れる液量の割合である。また、流れのパラメータ f と $\bar{t}_m$ は次式で関連づけられる。

$$\bar{t} = \bar{t}_a + (1-f) \bar{t}_m \quad (6)$$

Eqs. (1)~(6) におけるモデルパラメータ $\bar{t}$, Pe および f は実測の $E(\theta)$ vs. θ 曲線に基づき、Complex法²⁾を用いて求めた。計算にあたっては滞留時間分布関数が非対称であり、また長い tail 域が存在したので time-domain fitting 法を採用し、実測のデータと Eq.(5) による計算値との 2 乗平均誤差が最小になる値を求めた。

Fig. 2 は 4, 6, 8 段の直交流カスケード型充填塔に 12 mm ラシヒリング、ベルルサドルを充填した時に得られたデータに基づく液相 Pe 数を Re_L に対してプロットしたものである。本図には Carberry ら³⁾の単相流の実験結果、及び向流充填塔での 2 相流に関する Michell ら⁸⁾、その他の研究者^{1,4,9)}の実験結果も併せ示してある。図から明らかなように Pe 数は液流量の増加とともに増加しており、段数の影響はほとんど認められない。また本実験結果と向流充填塔の値を比較すると両者間にほとんど差異が認められず、塔内の気・液の流れの形態を変えても、軸方向の液混合に関しては向流充填塔の場合と実質的に同じであるという興味ある結果が得られた。

一方各段数における f の最大及び最小値はラシヒリング 8 段で 0.47, 0.25, 6 段で 0.48, 0.23, 4 段で 0.50, 0.20, またベルルサドルでは 8 段で 0.48, 0.20, 6 段で 0.46, 0.20, 4 段で 0.46, 0.22 であり、充填物及び段数が変わってもほとんど同じ値を示していた。しかし、これらの値は充填物及び段数が同じ場合でも、ある特定の気・液の流量の時に現われるのではなく、複数の組み合わせで現われており、 f と液流量あるいは f とガス流量の間に明確な相関を見出すことはできなかった。

本実験で使用した装置では、 f の値からも明らかな

Fig. 2 Relationship between Pe and Re_L for 12 mm Raschig rings and 12 mm Berl saddles

Fig. 3 Overall volumetric mass transfer coefficient in liquid phase vs. L for 12 mm Raschig rings (CO_2 -Air-Water system)

うに塔内に流入した液の一部は邪魔板上に流出している。邪魔板上の液は再び充填層に流入しているので、この液の充填塔内での挙動が軸方向の液混合を向流充填塔の場合とほとんど変わらないものにしていと考えられる。段数が少なくなり、例えば 2 段の場合を考えると実質的に軸方向の液混合に寄与する邪魔板数は 1 枚となり、本充填塔の特性が現われなくなる。しかし、他方では段数が少ないため、塔内での気・液の流れ形態は向流方式に近くなるが完全な向流接触とはいえないので、 Pe 数は本実験で求められた値よりも小さくなるものと推定される。

液側総括物質移動容量係数 Fig. 3 は炭酸ガス-水系の液側総括物質移動容量係数 $K_L a$ と L の関係を示したものである。本図には向流充填塔での Sherwood & Holloway の式¹⁰⁾からの計算値 $k_L a$ も破線で示してある。 $K_L a$ の算出にあたっては塔内の気・液の流れを栓流と仮定して対数平均濃度を用いた。図から明らかなように炭酸ガス供給濃度が 2% の場合には、8 段、6 段のいずれの充填塔とも向流充填塔での $k_L a$ とほとんど同じ値を示して

いる。しかし炭酸ガス供給濃度が4%になると8段と6段の間には明らかな差異が認められ、前者の K_La が後者よりも大きく、しかも向流充填塔による値よりも低い。ラシヒリングを充填したカスケード型充填塔では吸収は充填層のみならず、未充填部の邪魔板上に流出した液と溶質ガスとの接触によって形成される泡沫層でも行われている。充填部での物質移動は栓流の下で行われているとみなせるが、未充填部での吸収は気・液両相の混合拡散によって支配されているので、求めた液側総括移動単位数 NTU_{OL} は充填部での物質移動過程の寄与による項と未充填部での混合拡散の寄与を表わす項を同時に含んでいることになる。従って炭酸ガスが水に難溶性のガスであることから推定すると、炭酸ガス供給濃度が4%の場合には塔全体の NTU_{OL} に対する未充填部での吸収の寄与による項が炭酸ガス供給濃度が2%の場合に比べて小さくなったため、 K_La の値が低くなったものと考えられる。また炭酸ガス供給濃度が4%の時の段数による K_La の値の違いは、明らかに8段の場合よりも6段の方が塔全体の NTU_{OL} に対する未充填部での吸収の寄与が大きいことを示している。

炭酸ガス供給濃度が4%の時には塔に挿入する枠の A_L/A_T の値を0.59より大きくすれば、全吸収に対する未充填部での吸収の寄与を小さくすることができるので、段数によっては向流充填塔の場合と変らぬ K_La を期待することができる。

ガス側圧力損失 Fig. 4はラシヒリングを充填した時の圧力損失データをガス流速に対してプロットしたものである。図中の破線及び一点鎖線はそれぞれ向流充填塔の既往の実験式⁹⁾から求めた $L=3.47, 20.8 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{s)}$ の時の値であり、矢印はSherwood法¹¹⁾によって求めたそれぞれの液流速に対応した向流充填塔でのフラッディング点である。図から明らかなように直交流カスケード型充填塔内の圧力損失は向流の場合に比べて小さく、特に気・液の流量が多い時に本充填塔の有効性が顕著に認められる。この結果は、本充填塔内に挿入する枠の寸法の選定によっては、従来のものより圧力損失をかなり小さくできることを示している。また、本実験の操作条件は明らかに向流充填塔でのフラッディング点を超えているので、本充填塔を用いると気・液の操作範囲を向流の場合より拡張できることがわかる。

本充填塔は充填高さが同じでも、充填物を支える枠を入れ換えることによって段数及び液流路断面積を自由に変えることができ、また向流充填塔のフラッディング点を超えるガス流速において本充填塔の真価を発揮できる特長がある。しかし吸収効率は、吸収効率 $=1-\exp(-NTU_L)$ 、に従って増加するので、段数を多くしても吸収効率は一

Fig. 4 Relationship between $\Delta P/Z$ and G for 12 mm Raschig rings

義的に増加するわけではなく、本充填塔には充填物径、ガス側の溶質ガス濃度及び溶質ガスの液への溶解度のそれぞれの値に応じた最適の構造因子 A_L/A_T 及び段数が存在することに留意しなければならない。

結 言

直交流カスケード型充填塔の操作特性を調べた結果、以下の事実が明らかとなった。(1)軸方向の液混合は実質的に向流充填塔の場合と変わらない。(2)充填塔に挿入する枠の寸法の選定によっては、向流充填塔での総括物質移動容量係数と同じ値を得ることができる。(3)段数が2のように極端に少ない場合には、本充填塔の特性である(1)と(2)項で示した結果を期待することはできない。(4)向流充填塔におけるフラッディング点を超えるガス流速でも正常な操作が可能となり、気・液の操作範囲を従来のものより広げることができる。(5)充填塔に挿入する枠の寸法の選定によっては、ガス側圧力損失を向流の場合よりかなり小さくすることができ、特に気・液の流量が多い時にその効果が大きい。

[謝 辞] 装置の作製にあたり金沢大学工作センターの職員の方々に御協力頂いた。また本実験を行うにあたり浦入正勝(現)日東電工(株)、稲垣宏(現)小松製作所(株)両氏に御協力頂いた。併せて感謝の意を表します。

Nomenclature

A_L	= net area available for liquid flow	[m ²]
A_T	= cross sectional area of column	[m ²]
D	= axial dispersion coefficient	[m ² /s]
D_p	= nominal diameter of packing	[m]
E	= residence time distribution function of	

liquid	[-]
f = fraction of liquid flow through packed bed	[-]
G = mass velocity of gas	[kg/(m ² ·s)]
$K_L a$ = overall volumetric mass transfer coefficient in liquid phase	[s ⁻¹]
$k_L a$ = volumetric liquid-film mass transfer coefficient	[s ⁻¹]
L = mass velocity of liquid	[kg/(m ² ·s)]
NTU = number of transfer unit	[-]
Pe = Péclet number defined by uD_p/D	[-]
Pe_L = Péclet number defined by uZ/D	[-]
ΔP = pressure drop	[Pa]
Re_L = Reynolds number of liquid defined by $D_p L / \mu$	[-]
t = time	[s]
$\bar{t}$ = mean residence time	[s]
u = interstitial liquid velocity	[m/s]
y = concentration of solute gas in gas phase	[-]
Z = height of packed bed	[m]
δ = dummy variable appearing in Eq.(5)	[-]
θ = dimensionless time defined by $t/\bar{t}$	[-]
μ = viscosity of liquid	[Pa·s]
δ^2 = variance	[-]

<Subscripts>

a	= packed bed
L	= liquid phase
m	= unpacked section
o	= overall

Literature cited

- 1) Bennet, A. and F. Goodridge: *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, **48**, T 232 (1970)
- 2) Box, M.J.: *Computer J.*, **8**, 42 (1965)
- 3) Carberry, J.J. and R.H. Bretton: *AIChE J.*, **4**, 367 (1965)
- 4) Hoogendoorn, C.J. and J. Lips: *Can. J. Chem. Eng.*, **43**, 125 (1965)
- 5) Leva, M.: *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **50**, 51 (1954)
- 6) Levenspiel, O. and W. Smith: *Chem. Eng. Sci.*, **6**, 227 (1957)
- 7) Levenspiel, O.: "Chemical Reaction Engineering", 2nd ed., Chapter 9, John Wiley and Sons, New York (1972)
- 8) Michell, R.W. and I.A. Furzer: *Chem. Eng. J.*, **4**, 53 (1972)
- 9) Sater, V.E. and O. Levenspiel: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **5**, 86 (1966)
- 10) Sherwood, T.K. and F.A.L. Holloway: *Trans. AIChE*, **36**, 39 (1940)
- 11) Sherwood, T.K. and R.L. Pigford: "Absorption and Extraction", 2nd ed., p.250, McGraw-Hill, New York (1952)

Operating Characteristics in Crossflow Cascade Packed Columns

Yoshishige Hayashi, Yasuhide Nakano, Eiji Hirai
and Norihiko Kageyama

Dept. of Chemistry and Chem. Eng., Kanazawa Univ., Kanazawa 920

Key Words : Gas Absorption, Absorption Efficiency, Packed Column, Crossflow Cascade Operation, Péclet Number, Pressure Drop

A crossflow cascade packed column having characteristics of both counterflow and crossflow operations was designed, and the degree of axial dispersion in the liquid phase, the flow pattern of the liquid, the pressure drop of gas in the column, and the absorption efficiencies for the CO₂-Air-H₂O system were investigated experimentally. The following facts became clear: (1) The Péclet number of the liquid phase in the crossflow cascade column is almost the same as that in the counterflow column. (2) When the concentration of carbon dioxide in the feed gas stream is 2%, the overall volumetric mass transfer coefficients in both 8- and 6-stage cascade columns used in

the experiments are the same as those in the counterflow column. (3) The crossflow cascade operation can be performed normally even at gas velocities above the flooding point in the counterflow column. (4) The pressure drop of gas is considerably less than that in the counterflow column under the same operating conditions. In particular, the crossflow cascade column exhibits excellent performance at increasing liquid and/or gas velocities.

TOAを担体とする乳化型液体膜によるクロムの初期抽出速度[†]

安藤公二・正岡 諭・秋吉 亮・小幡英二

室蘭工業大学工学部 化学工学科^{††}

排水等に低濃度で存在する重クロム酸イオンの分離・濃縮プロセスは乳化型液体膜による抽出分離操作の工業的適用が期待される分野の一つである。

A.M.Hochhauser^ら⁶⁾はTri Dodecylamineを担体(carrier)とし、ポリブタジェンとヘキシルクロブタジェンから成る比較的高価な油相溶媒を用いて、乳化型液体膜によるクロムイオンの濃縮に成功し、クロムイオンの初期抽出速度とクロムイオン初濃度および水素イオン濃度との関係を明らかにしている。加藤^ら⁷⁾は、2相液液平界面接触攪拌槽を用い、トルエンを油相溶媒、TOA(Tri Octylamine)を担体として初期抽出速度(流束)を求め、TOA濃度、クロムイオン初濃度、水素イオン濃度の影響を検討している。しかし、加藤らの実験結果とA.M.Hochhauserらのそれとは、クロムイオンの初期抽出速度への影響が大いに異なっている。著者らは、前報¹⁾において、担体、油相溶媒、界面活性剤としてそれぞれTOA、n-ヘプタン、Span 80より成る乳化型液体膜を用いて、酸性水溶液中に低濃度で存在するクロムイオンの抽出を行い、初期抽出速度におよぼす各濃度の影響を実験的に明らかにし、A.M.Hochhauser^ら、加藤^らの濃度の指数と比較検討した。一方、江口^ら³⁾は、乳化型液体膜によるクロムの濃縮回収に関する諸工程の一連の研究の一つとして各種の担体と界面活性剤について検討を加え、TOAとSpan 80を用いた場合は安定なW/O/W エマルションが形成されないと報告している。

本報は、前報¹⁾の実験を補充発展させ、TOA濃度の低減によってクロムの抽出率の増大を試みた。また初期抽出速度を流束で表し加藤^らの結果と比較した。さらに得

られた結果を解析し反応律速であることを示した。また、W/O/W エマルションの安定性についても言及した。

実験装置および方法

用いた実験装置および実験方法は前報¹⁾と同じである。すなわち、界面活性剤Span 80(4 wt%)、所定量のTOA(濃度は油相基準)を含むn-ヘプタン400cm³と濃度0.33 kmol/m³の水酸化ナトリウム水溶液200cm³を内径12cmの攪拌槽中で25rps、20分間攪拌してW/Oエマルションを作った。

W/O/Wエマルションの調製および抽出実験には、ステンレス製井内H型攪拌羽根を2段に取りつけた内径12cmの4枚邪摩板付攪拌槽を用いた。緩衝液によってpHを調整した所定濃度の重クロム酸カリウム水溶液700cm³を所定の速度で攪拌しながら上記W/Oエマルション100cm³をホールピペットより約40秒間で注入し、外部水相中のクロムイオン濃度 $C_{Cr\text{III}}$ の経時変化を求めた。外部水相中のpHは抽出実験中ほとんど変化しなかった。

実験結果および考察

$C_{Cr\text{III}}/C_{Cr\text{III}}^0$ の経時変化の一例をFig. 1に示した。 $C_{Cr\text{III}}/C_{Cr\text{III}}^0$ はいずれのpHの場合も抽出時間 θ の経過とともに減少している。またpHが小さいほど $C_{Cr\text{III}}/C_{Cr\text{III}}^0$ の減少速度が大きくなっている。

江口^ら³⁾は、各種担体と界面活性剤を含むケロシンを油相として本実験と同様の実験を行い、TOAとSpan 80を用いた場合にはW/Oエマルション滴の内部水相がほとんど外部水相に漏れ出し、安定なW/O/Wエマルションが形成されず、濃縮分離の目的を達成出来ないと報告している。藤縄^ら⁴⁾の定義にしたがうと、Fig. 1中の実線データの $\theta=1500$ 秒における膜破壊率は、3%程度であり、小さくない^{4,5)}。しかし、pH=2.6のデータでは $\theta=1500$ 秒で $C_{Cr\text{III}}/C_{Cr\text{III}}^0$ は、ほぼ0.01に達している。江口^らと

[†] 1987年6月29日受理；日本工業用水協会第21回研究発表会（東京、1986年3月）にて一部発表

^{††} 〒050 室蘭市水元町 27-1